

DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI İSOKSAZOLİN VE KARBAZOL
TÜREVLERİNİN MOLEKÜLER VE KRİSTAL
YAPI ANALİZİ

Gül ÖZKAN

Ağustos, 2010

İZMİR

**BAZI İSOKSAZOLİN VE KARBAZOL
TÜREVLERİNİN MOLEKÜLER VE KRİSTAL
YAPI ANALİZİ**

**Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Yüksek Lisans Tezi
Fizik Anabilim Dalı**

Gül ÖZKAN

**Ağustos, 2010
İZMİR**

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

GÜL ÖZKAN, tarafından YARD. DOÇ. DR. MUHİTTİN AYGÜN yönetiminde hazırlanan “BAZI İSOKSAZOLİN VE KARBAZOL TÜREVLERİNİN MOLEKÜLER VE KRİSTAL YAPI ANALİZİ” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Yard. Doç. Dr. Muhittin AYGÜN

Danışman

Prof. Dr. Kemal KOCABAŞ

Prof. Dr. Mustafa EROL

Jüri Üyesi

Jüri Üyesi

Prof.Dr. Mustafa SABUNCU

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince bilimsel desteğini esirgemeyen, her zaman yapıcı eleştiri ve önerileriyle bana yol gösteren, desteğini sürekli hissettiğim tez danışmanım değerli hocam Yrd. Doç. Dr Muhittin Aygün'e,

Desteklerini, yardımlarını, yakın ilgilerini hiçbir zaman esirgemeyen ve her zaman sabırlı davranan sayın hocalarım Yard. Doç. Dr. Hasan Karabıyık, Yard. Doç. Dr. Aytaç Gürhan Gökçe, Araş. Gör. Resul Sevinçek, Araş. Gör. Betül Şen, Serap Köktaş ve Araş. Gör. Sevil Sarıkurt'a

Çalışmalarım sırasında beni teşvik eden, yakın dostluğunu sürekli hissettiğim Duygu Barut'a ve teknik desteklerinden dolayı Araş. Gör. Zeynep Demir'e,

Tez verilerinin toplanması süresince yardımcı olan İspanya Oviedo Asturias Üniversitesi hocalarından Prof. Dr. Garcia Granda SANTIAGO ya,

Son olarak hayatım boyunca her zaman yanımda olan canım aileme teşekkür etmeyi borç bilirim.

Gül ÖZKAN

BAZI İSOKSAZOLİN VE KARBAZOL TÜREVLERİNİN MOLEKÜLER VE KRİSTAL YAPI ANALİZİ

ÖZ

4,8-Metano-3-(2,5-dimetoksifenil)-6-(metilamino)-4,4a,8,exo-8a- tetrahidro-exo-3aH-isoksazolo[5,4-f]isoindol-5,7 (6H, 7aH)-endo-diyon ve 9-Butil-9H-karbazol bileşiklerinin moleküler ve kristal yapıları, tek kristal X-ışını kırınımı yöntemiyle belirlenmiştir.

Monoklinik sistemde kristallenen $C_{19}H_{20}N_2O_5$ bileşiğinin uzay grubu, P21/n (No. 14)' dir. Yapı $I > 2\sigma(I)$ koşulunu sağlayan 3239 yansıma kullanılarak direk yöntemler ile çözülmüş ve $R=0.0366$ gibi oldukça iyi bir değere kadar artırılmıştır. Z konfigürasyonuna sahip olan bileşiğin dimetoksifenil, dikarboksiimid ve isoksazolin halkaları hemen hemen düzlemseldir. Kristal yapıdaki beş üyeli isoksazolin halkasının norbornan birimi ile birleşmesi exo yapısında iken altı üyeli dikarboksiimid halkasının norbornan birimi ile birleşmesi endo yapıdadır. Molekül, isoksazolin halkası ve dikarboksiimid halkasının norbornan birimi ile kaynaşmasından oluşmuştur. (C6-C7-C10)ve (C1-C2-C10) iç köprü açıları sırasıyla $99.9(2)^{\circ}$ ve $99.7(2)^{\circ}$ olup tetrahedral açı değerine göre küçük bir değerdir. Norbornan birimindeki C10 atomunun pückerin (buruşma) parametresi $Q = 0.952(2)\text{Å}$, $\theta = 89.6(2)^{\circ}$ ve $\phi = 359.6(2)^{\circ}$ dir. Bu atomun (C7-C8-C9-C1) ve (C1-C2-C6-C7) en küçük kareler düzlemlerinden sapma değeri sırasıyla $0.851(3)\text{Å}$ ve $-0.853(3)\text{Å}$ değerindedir. Benzer sapma değerleri ($0.86(1)\text{Å}$ ve $0.84(1)\text{Å}$) 6,6-dimethyl-1-phenyl-7-thiatricyclo[3.2.1.1³8]nonane 7,7-dioxide bileşiğindeki norbornan birimi için verilmiştir (Estienne ve diğer., 1992). Norbornan yapısının konformasyonu kayık şeklindedir. Bu konformasyon zarf konformasyonuna sahip iki beş üyeli halkanın katlanmasıyla oluşmuştur. Yapıdaki isoksazolin halkası ise zarf konformasyonundadır. C4 karbon atomuna bağlı metil grubunda dönmeden kaynaklanan bir disorter (bozukluk) bulunmaktadır. Bileşiğin kristal yapısı $C - H \cdots O$ tipi molekül içi, $C - H \cdots N$ ve $C - H \cdots O$ tipi moleküller arası etkileşmelerle kararlı durumdadır. $C - H \cdots N$ ve $C - H \cdots O$ tipi moleküller arası hidrojen bağları ile kristal yapı içinde moleküller, sonsuz bir boyutlu polimerik zincir oluşturarak b eksenini doğrultusunda istiflenirler.

Kristal sistemi orthorombik olan $C_{16}H_{17}N$ bileşiminin uzay grubu P212121 dir. Yapı $I > 2\sigma(I)$ koşulunu sağlayan 1234 yansıma kullanılarak direk yöntemler ile çözülmüş ve $R=0.0749$ değerine kadar arıtılmıştır. Molekülünün trisiklik aromatik halka sistemi hemen hemen düzlemseldir. Trisiklik aromatik halka sistemindeki iki dış benzen halkası arasındaki dihedral açı $4.6(2)^\circ$ dir. Yapıda azot atomunu içeren halka pirol halkasıdır. Pirol halkasının bulunduğu düzlem (N1-C1-C6-C7-C7-C12) ile bütül grubunun (C_4H_9) atomlarının oluşturduğu düzlem arasındaki dihedral açı $74.0(4)^\circ$ dir. Kristal yapıda moleküller arası ve molekül içi hidrojen bağı gözlenmemiştir. Ancak moleküller arası π - π halka etkileşimleri ve C-H... π etkileşimleri vardır.

Anahtar sözcükler: Kristal yapı, isoksazolin, imid, tetrasiklik, norbornan, karbazol, pirol.

MOLECULAR AND CRYSTAL STRUCTURE ANALYSIS OF SOME ISOXAZOLINE AND CARBOZOL DERIVATIVES

ABSTRACT

Molecular and crystal structure of '4,8-Methano-3-(2,5-dimethoxyphenyl)-6-(methylamino)-4,4a,8,exo-8a-tetrahydro-exo-3aH-isoxazolo[5,4-f]isoindole-5,7(6H,7aH)-endo-dione ($C_{19}H_{20}N_2O_5$) and 9-Butyl-9H-carbazole ($C_{16}H_{17}N$)' have been determined by single crystal X-ray diffraction study.

The compound $C_{19}H_{20}N_2O_5$ which was crystallized in monoclinic system is related to P21/n (No. 14) space group. The structure was solved by direct methods and refined to a final $R=0.0366$ for 3404 reflections with $I > 2\sigma(I)$. The molecule adopts Z-configuration. The isoxazoline ring, dimethoxyphenyl and dicarboximide rings are approximately coplanar with. As the conformation of the five-membered isoxazole ring's fusion onto the norbornane moiety is exo fashion, the conformation of the six-membered dicarboximid ring's fusion onto the norbornane moiety is endo fashion. Molecule occurs the fusion of the isoxazoline ring and dicarboximide onto norbornane unit. The inter-bridgehead angles (C6-C7-C10) and (C1-C2-C10) of $99.88(12)^\circ$ and $99.67(13)^\circ$, respectively, are contracted with respect to the tetrahedral value. C10 atom which norbornane unit has it has Puckering parameters which are $Q = 0.953(2)\text{\AA}$, $\theta = 89.6(2)^\circ$ and $\phi = 359.59(9)^\circ$. This atom deviates $-0.851(3)$ and $-0.853(3)$ A from the leastsquares planes of (C7-C8-C9-C1) and (C1-C2-C6-C7) respectively. Similar values of this deviation [$0.86(1)$ and $0.84(1)\text{\AA}$] have been reported for the norbornane moiety in 6,6-dimethyl-1-phenyl-7-thiatricyclo[3.2.1.1^{3,8}]nonane 7,7-dioxide (Estienne and others.,1992). The isoxazoline ring adopts an envelope conformation while the norbornane unit has a rowboat conformation. This conformation occurs flap of five members of two rings which are possible envelope conformation. The methyl group which is bounded C4 atom has disorder of rotation. The crystal structure is stabilized by $C - H \cdots O$ and type intra-molecular, $C - H \cdots N$ and $C - H \cdots O$ type inter-molecular interactions. In the crystal structure intermolecular $N - H \cdots N$ and $C - H \cdots O$ hydrogen

bonds link the molecules to form an infinite one dimensional polymeric chain along b-axis.

The compound $C_{16}H_{17}N$ which was crystallized in orthorhombic system is related to P212121. The structure was solved by direct methods and refined to a final $R=0.0749$ for 1234 reflections with $I > 2\sigma(I)$. The tricyclic aromatic ring system is essentially planar, the two outer rings making a dihedral angle of $4.6(2)^\circ$. The ring which consists of N atom is pyrrole ring. The plane which consists of pyrrole ring (N1-C1-C6-C7-C12) makes dihedral angles of $74.0(4)^\circ$ with butyle groups. (C_4H_9) In the crystal structure intermolecular and intra molecular type hydrogen bonds not observed. But there is inter-molecular π - π ring interaction and C-H.. π type inter action in the crystal structure.

Key Words: Crystal structure, isoxazoline, imide, tetracyclic, norbornane, carbazol, pyrrole.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU	ii
TEŞEKKÜR	iii
ÖZ	iv
ABSTRACT	vi
BÖLÜM BİR – GİRİŞ	1
BÖLÜM İKİ - X- IŞINI KRİSTALOGRAFİSİ	5
2.1 X-Işını Kırınımı	5
2.2 X-Işınlarnın Bir Kristalden Saçılması ve Kristal Yapı Faktörü	7
2.3 Fourier Sentezi ve Elektron Yoğunluğu Fonksiyonu	11
2.4 Deneysel Yöntemler	13
2.4.1 Kristal Seçimi	13
2.4.2 Oxford Difraktometresi	14
2.5 Kırınım Şiddetlerini Etkileyen Faktörler	17
2.5.1 Skala Faktörü Düzeltmesi.....	18
2.5.2 Lorentz Faktörü Düzeltmesi	19
2.5.3 Kutuplanma Faktörü Düzeltmesi.....	22
2.5.4 Soğurma Faktörü Düzeltmesi	25
2.5.5 Debye-Waller Sıcaklık Faktörü Düzeltmesi.....	26
2.5.6 Sönüm Faktörü Düzeltmesi	30
2.5.7 Anormal Saçılma Etkisi.....	33
BÖLÜM ÜÇ -KRİSTAL YAPI ÇÖZÜMÜ	35
3.1 Kristal Yapı Çözümünde Faz Problemi	35
3.2 Patterson Yöntemi	37
3.2.1 Patterson Fonksiyonu ve Özellikleri.....	37
3.2.2 Patterson Haritasının Yorumlanması ve Harker Bölümleri.....	40
3.3 Direk Yöntemler	41
3.4 Eşitsizlik İlişkileri	44
3.4.1 Harker Karsper Eşitsizlikleri.....	44
3.4.2 Karle Hauptman Eşitsizlikleri	49

3.5	Sayre Eşitliği.....	53
3.6	Orijin Seçimi ve Yapı Değişmezleri	56
3.7	Fazlar Arasında Triplet Değişmezi	60
3.8	Olasılık Yöntemler ve Tanjant Formülü	61
3.9	Faz Belirleme Süreci İşlemleri	67
3.10	Faz Seti Doğruluk Kriterleri	68
3.10.1	MABS (Mutlak Fom)	68
3.10.2	R_{α} fom.....	69
3.10.3	ψ_0 fom.....	69
3.10.4	NQUAL	69
3.10.5	CFOM (Combined Figures of Merit)	71
BÖLÜM DÖRT -KRİSTAL YAPI ARITIMI		72
4.1	Fourier Sentezi İle Arıtım İşlemi	72
4.2	En Küçük Kareler Yöntemi İle Arıtım	77
4.3	Yapı Arıtımında Doğruluk Kriterleri	81
BÖLÜM BEŞ –DENEYSEL ÇALIŞMALAR		84
5.1	$C_{19}H_{20}N_2O_5$ Bileşiği	84
5.1.1	$C_{19}H_{20}N_2O_5$ Bileşiğinin Elde Edilişi.....	84
5.1.2	$C_{19}H_{20}N_2O_5$ Bileşiğinin Yapı Çözümü ve Arıtımı	84
5.1.3	$C_{19}H_{20}N_2O_5$ Bileşiğinin Deneysel Sonuçları	86
5.1.4	$C_{19}H_{20}N_2O_5$ Bileşiğinin Moleküler Grafikleri	94
5.2	$C_{16}H_{17}N$ Bileşiği.....	97
5.2.1	$C_{16}H_{17}N$ Bileşiğinin Yapı Çözümü ve Arıtımı	98
5.2.2	$C_{16}H_{17}N$ Bileşiğinin Deneysel Sonuçları.....	99
5.2.3	$C_{16}H_{17}N$ Bileşiğinin Moleküler Grafikleri	105
BÖLÜM ALTI – TARTIŞMA ve SONUÇ		109
6.1	X-Işını Kristalografi Çalışmalarına İlişkin Sonuçlar.....	109

KAYNAKLAR	111
------------------------	-----

BÖLÜM BİR

GİRİŞ

X-ışını kristalografisi, X-ışınlarının kristaldeki elektronlardan saçılmasına dayanarak, yapı analizi yöntemiyle kristal halindeki maddelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini inceleyen bir bilim dalıdır. Madde kristal halde olduğu zaman yapının fiziksel ve kimyasal özellikleri çok iyi belirlenebilmektedir.

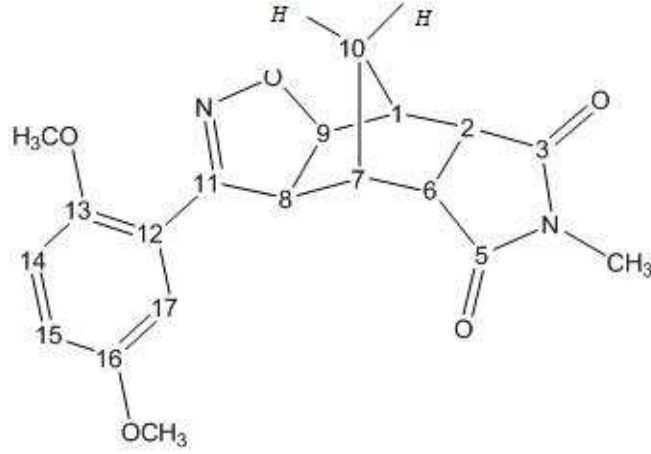
X-ışını yapı analizi, kristalin birim hücresindeki atom konumlarının elektron yoğunluğu dağılımını, ısı titreşim parametrelerini, bağ uzunluklarını ve bağ açılarını duyarlı bir şekilde verir. Ayrıca moleküler paketlenme ve molekül içi etkileşimlere de ışık tutar. Bu nedenle kristalografik yöntemlerden özellikle X-ışını kırınımı analizi malzeme bilimine, moleküler fiziğe ve kimyaya, hatta bilimin diğer kollarına yayılmıştır.

Yapı analizinde kullanılan bir çok yöntemler kırınım teknikleri ve kırınım desenlerine uygulanan analitik hesaplamaları içerir.

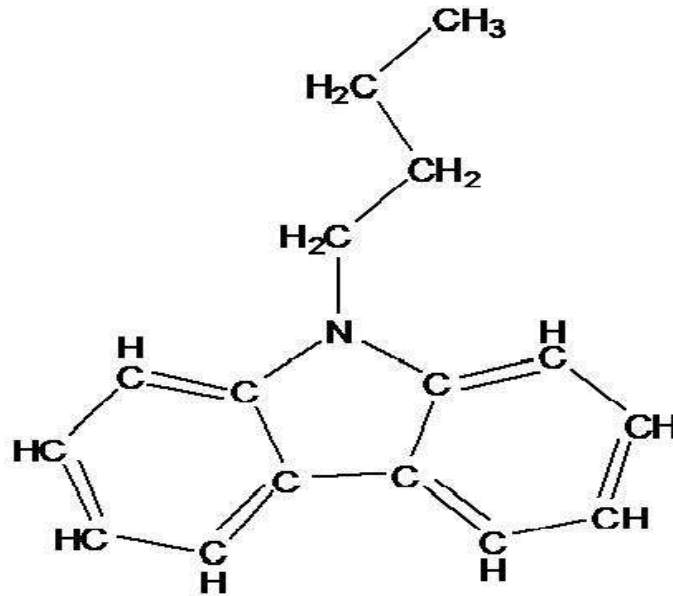
Madde kristal halinde olduğu zaman atomlar arası mertebede dalga boyuna sahip olan X-ışını fotonlarının kullanılmasıyla kristalin moleküler yapısını tayin etmek için ölçülen nicelikler vardır. Bunlardan birincisi Bragg açıları olup kristali oluşturan en küçük birim hücrenin geometrisi ve boyutları hakkında bilgi sağlar. İkincisi ise Bragg yansıma şiddet değerleri olup, uzay grubu bilgileri ve birim hücre içindeki atomların yer değiştirme koordinatları ile deneyin yapıldığı sıcaklıktaki atom titreşimlerinin genlikleri hakkında bilgi verir.

Bu tez çalışmasında isoxazoline türevi olan 4,8-Metano-3-(2,5-dimetoksifenil)-6-(metilamino)-4,4a,8,ekso-8a-tetrahidro-ekso-3aH-isoksazolo[5,4-f] isoindol-5,7 (6H, 7aH)-endo-diyon ve bir karbazol türevi olan 9-Butil-9H-karbazol bileşiklerinin kristal yapıları tek kristal X-ışını kırınımı yöntemiyle belirlenmiştir. Moleküllerin

kimyasal diyagramı Şekil 1.1 ve Şekil 1.2 de verilmiştir.



Şekil 1.1 $C_{19}H_{20}N_2O_5$ molekülünün kimyasal diyagramı.



Şekil 1.2 $C_{16}H_{17}N$ molekülünün kimyasal diyagramı.

Siklokatılma reaksiyonları halka oluşumu için en güçlü yöntemler arasında yer almaktadır. Alkenlere nitril oksitlerin 1,3-dipolar siklo katılma reaksiyonları, isoksazolin sentezi için en yaygın ve etkin kullanılan bir yöntemdir.

Beş üyeli heterosiklikler arasında olan isoksazolinler biyolojik önem taşıyan bileşiklerin bir sınıfını temsil ederler. Böcek öldürücü, antibakteriyel, antibiyotik, antitümör ve antifungal gibi biyolojik aktivitelerde geniş bir kullanım alanına sahiptirler (Kiss. ve diğerleri, 2002).

İsoxazoline türevleri bir çok doğal ürün sentezi olarak kullanılmakta ve ayrıca γ -amino alkoller, β -hidroksi ketonlar, vb gibi birçok sentetik ara ürünler için, etkili ön madde görevi görmektedirler (Kozikowski, 1984; Kanemasa ve Tsuge, 1990).

Karbozol ve türevleri elektroaktifliklerinden dolayı oldukça çekici bileşikler olup farmakoloji ve moleküler elektronik uygulama alanında kullanılmaktadır. Antitumor, antioksidatif, antiinflamatuvar ve genetik mutasyonu önleyici gibi çeşitli biyolojik aktivitelere sahiptir. Ayrıca limünüsans özelliklerinden dolayı organik yarıiletken lazerler ve güneş hücrelerinde potansiyel elektronik alet olarak kullanılabilirler.

Tetrahidrokarbozol türevleri biyolojik olarak ilgi duyulan indol tipi alkaloidlerin çalışma alanını oluştururlar (Phillipson, 1980; Saxton, 1983; Abraham, 1975). Son zamanlarda karbozol türevleri yapı-aktivitesi üzerine birçok detayı elde etmek üzere sentezlenmektedir.

Bu çalışmada ele alınan isoksazolon türevi olan molekülün X-ışını kırınım verileri, İspanya Oviedo Asturias Üniversitesi Kimya Fakültesi X-ışını laboratuvarlarında, Oxford X-Kalibur difraktometresiyle, karbozol türevi olan molekülün X-ışını kırınım verileri, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen & Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nde bulunan STOE IPDS 2 difraktometresiyle toplanmıştır. Toplanan veriler Dokuz Eylül Üniversitesi Fen & Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Kristalografi Veri Analizi Laboratuvarı'nda, SHELXS-97 (Sheldrick, 1998) programıyla direk yöntemlerle çözülmüş, atomik parametreler en küçük

kareler ve fark Fourier yöntemiyle SHELXL-97 (Sheldrick, 1998) programı kullanılarak arıtılmıştır. Tezin farklı kısımlarında geometrik hesaplamalar ve moleküler grafikler için kullanılan programlar; WINGX (Farrugia, 1999), ORTEP3 (Farrugia, 1997), PLATON (Spek, 1990), PLUTON (Spek, 1990, Motherwell and Cleegg, 1978).

BÖLÜM İKİ

X-IŞINI KRİSTALOGRAFİSİ

2.1 X-Işını Kırınımı

Atomların veya atom gruplarının bir hacim içerisinde belirli bir düzene sahip olarak dizilmesi sonucunda ortaya çıkan kristal yapıların mikroskopik yapısı, yani atom ve moleküllerin uzaydaki konumları, aralarındaki uzaklıklar ve açılar kırınım teknikleriyle belirlenir. Bu tekniklerde kullanılan fotonun dalga boyunun, atomlar arası uzaklık mertebesinde olması gerekir. Bu mertebedeki foton enerjileri, karakteristik x-ışını enerjileridir.

X-ışınları, ivmeli yüksek enerjili elektronların metal hedefteki atomlarla çarpışarak yavaşlamasıyla veya bu çarpışmalarla atomların iç yörüngedeki elektronlarının elektronik geçişleriyle oluşan kısa dalgaboylu elektromanyetik ışınlardır. X-ışınlarının dalgaboyu 0,1 Å-100 Å aralığında olup elektromanyetik spektrumda γ ışınları ile morötesi bölge arasında kalırlar (Sevincek,2006).

Bu x-ışınları, yüksek enerjileri nedeniyle kristalin çok içlerine kadar girebilir ve oradaki atomlara ait elektronlarla etkileşirler. Etkileşme sonunda elektron-dan saçılan x-ışınının kırınım deseninin incelenmesi yoluyla kristalin mikroskopik yapısı elde edilir.

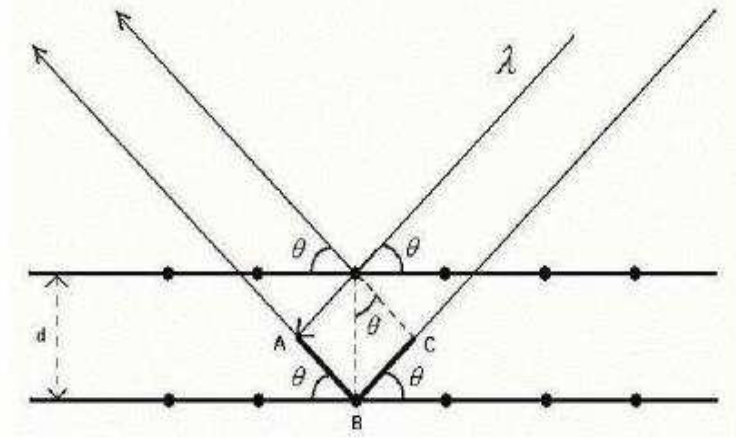
X-ışını kırınımı ile ağır atomların konumları çok iyi belirlenirken hidrojen gibi hafif atomların konumları belirlenemez. Bu da X-ışını kırınımının bir dezavantajıdır.

1913 yılında W.H. Bragg, W.L. Bragg, kristallerden yansıyan x-ışınlarının kristalin kendisine özgü karakteristik desenler meydana getirdiğini buldu. W.L.

Bragg, bunu açıklayabilmek için kristali birbirine paralel ve aralarında d uzaklığı bulunan birçok atom düzleminde meydana geldiğini kabul etti. Monokromatik X-ışını demeti kristal üzerine gönderildiğinde düzlemlerdeki atomların elektronlarıyla etkileşir. X-ışınları yüksek enerjileri nedeniyle çok girgin olduğu için büyük ölçüde kristalden geçip gider. Çok küçük bir miktarının yansımaları beklenir. Beklenir diyoruz çünkü; bazı θ gelme açılarında kristalden hiçbir X-ışını yansımaz. Bu durumda kristal düzlemlerden yansıyan dalgaların birbirlerine göre aynı fazda olmadığı görülür. Bu dalgaların toplamıyla elde edilen bileşke yansıyan dalganın genliği sıfır olur. Yani kristalden yansıyan X-ışını yoktur. Bu durum *yıkıcı girişim* olarak bilinir.

Bazı özel θ gelme açılarında ise yani $\sin \theta = n\lambda/2d$ $n = 1, 2, 3, \dots$ koşulunu sağlayan açılarda Şekil 2.1 deki gibi ardışık atom düzlemlerinden yansıyan X-ışınları aynı fazlı olup bu dalgaların toplamı net bir bileşke dalga verir. Bu durumda *yapıcı girişim* meydana gelmiştir. Bu şekilde meydana gelen yansımaya *bragg yansıması* denir (Bragg,1913).

Bragg yasası, örgünün periyodik oluşunun bir sonucudur. Bunu gösterebilmek için Şekil 2.1 deki gibi aralarında d uzaklığı bulunan ardışık iki kristal düzlemi düşünelim ve bu düzlemlere iki paralel demet gönderelim. Ardışık iki düzlemden yansıyan ışınlar arasındaki yol farkı $2d\sin\theta$ 'dir. Bu yol farkı dalga boyunun tam katlarına eşit olduğunda ardışık düzlemlerden yansıyan dalgalar aynı fazda olur. Dolayısıyla *yapıcı girişim* ve *bragg yansıması* meydana gelir.



Şekil 2.1 Bragg yansıması.

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.1.1)$$

eşitliği bragg kırınım yasası olarak bilinir. Burada; λ , gelen ışının dalgaboyunu, d düzlemler arası uzaklığı, θ ise gönderilen demetin kristal yüzeyine gelme açısını göstermektedir. $\sin \theta \leq 1$ olduğundan bragg ifadesi $2d \geq n\lambda$ olur. $n = 1$ için bu ifade $2d \geq \lambda$ haline gelir. Bu durumda, kırınımda görünür ışığın kullanılmamasının neden uygun olmadığını, aksine kullanılacak fotonun dalga boyunun atomlar arası mesafeler mertebesinde olması gerektiğini göstermektedir.

2.2 X-Işınlarnın Bir Kristalden Saçılması ve Kristal Yapı Faktörü

Bir kristal üzerine gelen x-ışınları, birim hücre içerisinde periyodik bir şekilde dizilmiş bulunan atomların elektronları tarafından bragg yansıma şartını sağlayan belirli doğrultularda saçılırlar. Buna bağlı olarak elektron sayısı Z olan bir atomda, Z tane saçılma olması beklenir.

X-ışınlarının N atomlu bir yapıda kırınımına uğradığını düşünelim. Kristalden saçılan toplam dalgayı bulabilmek için ilk olarak tek bir atomun saçılmaya olan

katkısını göz önünde bulunduralım. Herhangi bir atomun saçılmaya olan katkısı;

$$F(hkl)_1 = f_1 e^{i\phi_1} \quad (2.2.1)$$

olacaktır. Burada; f_1 , (1) nolu atomun x-ışınını belirli bir yönde saçma yeteneği olan atomik saçılma faktörüdür. Atomik saçılma faktörü; atomun cinsine, saçılma doğrultusuna, kullanılan x-ışınının dalgaboyuna ve atomun termal titreşimine bağlıdır. F_{hkl} ise birim hücredeki atomlar tarafından saçılan ışınların genliğinin, bir tek elektron tarafından saçılan ışınların genliğine oranı olup *kristal yapı faktörü* olarak adlandırılır (Kittle,1996). Kristal yapı faktörünü oluşturan bileşenler Şekil 2.3 deki gibi bir faz vektörü diyagramında açıkça görülebilir.

N atomlu bir kristal için saçılan dalgaların toplamını yazarsak;

$$F(hkl) = f_1 e^{i\phi_1} + f_2 e^{i\phi_2} + f_3 e^{i\phi_3} \dots f_N e^{i\phi_N} \quad (2.2.2)$$

ifadesi elde edilir. Denklem 2.2.2'yi toplam şeklinde yazmak istersek;

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j \exp(i\phi_j) \quad (2.2.3)$$

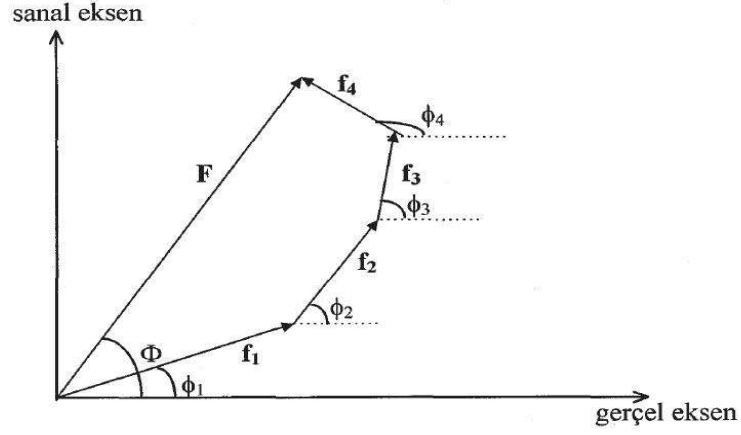
olacaktır.

Kristal yapı faktörünü reel ve sanal kısımlarına ayırarak yazabiliriz;

$$F(hkl) = A_{hkl} + iB_{hkl} \quad (2.2.4)$$

Burada;

$$A_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \cos \phi_j \quad (2.2.5)$$



Şekil 2.2 Yapı faktörlerinin vektörel faz diyagramı üzerindeki gösterimi.

$$B_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \sin \phi_j \quad (2.2.6)$$

dir.

$$|F(hkl)| = (A_{hkl}^2 + B_{hkl}^2)^{1/2} \quad (2.2.7)$$

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

$$\phi_{hkl} = \tan^{-1} \frac{B_{hkl}}{A_{hkl}} \quad (2.2.8)$$

ifadesi ile verilir. j . atomdan saçılan dalgaların toplam yol farkı;

$$\delta_j = \lambda(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (2.2.9)$$

olur. Bu yol farkından kaynaklanan faz farkı ise;

$$\phi_j = \frac{2\pi}{\lambda} \delta_j = 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (2.2.10)$$

olacaktır. Bu açıklamalardan sonra F_{hkl} kristal yapı faktörünü \vec{r} kristal gerçek

örgü vektörü ve \vec{k} ters örgü vektörü cinsinden yazalım;

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (2.2.11)$$

Burada $\vec{r} = x\vec{a} + y\vec{b} + z\vec{c}$, $\vec{k} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ ve (hkl) miller indisleri olmak üzere buradan kristal yapı faktörü ifadesi;

$$|F(hkl)| = \left\{ \left[\sum_{j=1}^N f_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \right]^2 + \left[\sum_{j=1}^N f_j \sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \right]^2 \right\}^{1/2} \quad (2.2.12)$$

olur. Toplam dalganın fazı;

$$\phi_{hkl} = \tan^{-1} \frac{B_{hkl}}{A_{hkl}} = \frac{\sum_{j=1}^N f_j \sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)}{\sum_{j=1}^N f_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (2.2.13)$$

şeklinde gösterilir. Bu durumda kristal yapı faktörü;

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j \exp [2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \quad (2.2.14)$$

şeklinde dir. hkl \rightarrow 000 da yapı faktörünün değeri,

$$F(000) = \sum_{j=1}^N Z_j \quad (2.2.15)$$

olup kristalin birim hücreindeki elektron sayısına eşit olacaktır. Bu sonuç j. atom için maksimum değerdir (Ladd, Palmer,1988).

Birim hücreden saçılan dalgaların genlik ve fazları toplamının kristal yapı

faktörünü vereceği gerçeğinden yola çıkarak bir kristalin birim hücreesindeki tüm atomlarının bragg yansıma koşulunu sağladığı doğrultuda kırınımına uğrattığı demetin şiddetini bulabiliriz. Bu şiddet birim hücre içindeki atomlardan saçılan dalgaların toplamının karesi yani kristal yapı faktörünün karesi ile orantılıdır.

$$I \approx |F(hkl)|^2 = A_{hkl}^2 + B_{hkl}^2 \quad (2.2.16)$$

olur. Denklem 2.2.6 ve 2.2.7 eşitlikleri dikkate alındığında şiddet ifadesi için,

$$I(hkl) = \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^N f_i f_j \cos 2\pi(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \cdot \vec{k} \quad (2.2.17)$$

sonucu elde edilir. Bu sonuca göre şiddetin sadece atomlar arası uzaklılara bağlı olup keyfi orijin seçiminden etkilenmediği söylenebilir.

2.3 Fourier Sentezi ve Elektron Yoğunluğu Fonksiyon

Elektron dağılımı, atomların etrafında bulunan ve yapı çözümü aşamasında atomik konumları belirlemede göz önünde bulundurulan elektron bulutlarıdır. Elektron bulutlarından yola çıkarak atomik konumları doğru olarak belirleyebiliriz. Her bir atom civarındaki elektron dağılımı pikler şeklindedir ve bu piklerin şiddeti atom numarasıyla doğru orantılıdır (Matta, 2002).

Elektron dağılımı, elektron yoğunluğu fonksiyonu ile ifade edilir. Kristal yapılar, üç boyutlu periyodik bir dağılım gösterdiğinden dolayı, (x,y,z) noktasındaki bir elektron yoğunluğu, $\rho(x, y, z)$ fonksiyonu olarak bir fourier serisiyle ifade edilebilir. Fourier serisiyle ifade edilmesinin nedeni, fourier serisinin periyodik bir fonksiyon olmasından kaynaklanmaktadır.

Kristal içindeki herhangi bir (x,y,z) noktasında $\rho(x, y, z)$ elektron yoğunluğu

fonksiyonu şu şekilde gösterilir (Hauptman,1986).

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F(hkl) \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \quad (2.3.1)$$

Denklem 2.2.4 de kristal yapı faktörü reel ve sanal bileşenler cinsinden verilmişti. Bu eşitlikten yola çıkarak kırınım desenlerinin simetri merkezli olduğunu gösteren Friedel yasasına göre,

$$|F(hkl)| = |F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})| \quad (2.3.2)$$

faz açıları ise;

$$\phi(hkl) = -\phi(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) \quad (2.3.3)$$

şeklindedir (Friedel, 1913).

Denklem 2.2.5 ve 2.2.6 daki A_{hkl} ve B_{hkl} değerleri 2.2.4 eşitliğinde yerlerine yazıldığında;

$$F(hkl) = |F(hkl)|(\cos \phi_{hkl} + i \sin \phi_{hkl}) = |F_{hkl}|e^{i\phi_{hkl}} \quad (2.3.4)$$

eşitliği ile kristal yapı faktörü trigonometrik fonksiyonlar cinsinden elde edilmiş olur. Bu sonuç denklem 2.3.1 de yerine yazıldığında ise;

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} |F(hkl)| \cos[2\pi(hx + ky + lz) + \phi_{hkl}] \quad (2.3.5)$$

sonucuna ulaşılır (Harker ve Karsper, 1948). Kristal yapı faktörü ifadesini Denklem 2.3.5 de kullanırsak, Friedel yasasına göre sinüslü terimler birbirini yok edecek ve sonuç olarak elektron yoğunluğu fonksiyonu;

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} |F_{hkl}| \cos[2\pi(hx + ky + lz) - \phi_{hkl}] \quad (2.3.6)$$

olarak elde edilecektir. Bu eşitlikten anlaşılacağı üzere elektron yoğunluğu fonksiyonu daima pozitiftir. Bu son ifade ayrıca elektron yoğunluğu ile kristal yapı faktörü arasındaki ilişkiyi göstermekte ve kristal yapı faktörleri bilindiği takdirde elektron yoğunluklarını hesaplanabileceğini ifade etmektedir.

Friedel yasası ileriki kısımlarda faz problemine çözüm getirmek için geliştirilen Patterson Methodu tekniğinde kullanışlı bir bilgi olacaktır.

2.4 Deneysel Yöntemler

2.4.1 *Kristal Seçimi*

X-ışını kırınımı yöntemiyle kristal yapıyı tayin etme işleminde ilk yapılacak iş uygun tek kristal numunenin seçilmesidir. Bu numuneyi seçmek için kullanılacak olan mikroskopun ışığı kutuplayıcı özelliğe sahip olması gerekir. Optikçe izotropik olan kübik kristaller dışındaki yani optikçe tek eksene sahip olan tetragonal, trigonal ve hegzagonal kristalleri içermeyen tüm kristaller optikçe anizotropiktir ve bu kristaller kutuplanmış ışığın düzlemini değiştirirler.

Başka bir deyişle, seçilmiş olan örnek kutuplayıcı mikroskop altında döndürüldükçe örneğin karardığı, daha sonra tekrar aydınlandığı görülür. Bu sönümlenme $90\pm'$ de bir gerçekleşiyorsa seçilen örneğin tek kristal olduğu, gerçekleşmiyor veya içerisinde kısmi aydınlıklar içerdiği görülüyorsa tek kristal olmadığı ya da ikiz kristal (iki ayrı kristalin örü noktalarının bazılarını simetrik olarak paylaşması) olabileceği söylenebilir (Massa, 2004).

Kristalin ideal boyutları, seçilen x-ışınının dalga boyuna ve buna bağlı olarak soğurulmasına göre farklılık göstermektedir. Işının bir kristal tarafından soğurulma ilişkisini açıklayan Lambert-Beer yasasında μ çizgisel soğurma katsayısı olmak üzere göre kristalin ideal boyutlarının $2 \setminus \mu$ olduğu söylenebilir. Genel olarak, boyutları 0.5 mm den büyük olan kristallerin, x-ışını demetinin değişmez bölgesinin bu değerden yüksek olmaması nedeniyle seçilmemesine dikkat edilmelidir. Ayrıca, düzgün iç ve dış morfolojiye sahip, dış yüzeyinde çapaklanma, içinde ise optik kusurlar (hava kabarcığı, çatlak, belirgin bölgecikler, ...) barındırmayan örneklerin seçilmesine özen gösterilmelidir. Büyüklük ve şekil bakımından uygun kristalin mevcut olmaması durumunda seçilen kristal kesilerek istenilen duruma getirilebilir.

Uygun kristal seçildikten sonra gonyometre başlığı üzerine takılır. Bu süreç, gelen x-ışınlarının tamamının örnek üzerine düşmesini sağlamak amacıyla yapılan merkezlenme aşaması ile devam eder (Karabiyik,2008).

2.4.2 Oxford Difraktometresi

Difraktometreler, moleküllerin ve kristallerin yapılarını aydınlatabilmek için gerekli x-ışını kırınım verilerini toplamaya yarayan aygıtlardır. Kırınıma uğrayan x-ışınlarının şiddet verilerinin işlenerek değerlendirilmesiyle moleküllerin yapıları aydınlatılabilir. Yani kristal yapıya ait birim hücre parametreleri, atomların konumları, bağ uzunlukları, bağ açıları, torsiyon açıları ve atomların ısıl titreşim hareketleri belirlenir.

Bu şekilde kristal yapıların belirlenmesi amacıyla çeşitli difraktometre cihazları geliştirilmiştir. X-ışını kırınım difraktometreleri genel olarak; x-ışını kaynağı, gonyometre ve x-ışını dedektörlerinden oluşmaktadır.

Bu çalışmada kırınım şiddet verilerini toplamak için kullanılan difraktometre çeşidi Oxford difraktometresidir. Bu difraktometrenin küçük moleküllü yapılar ve büyük moleküllü yapılar için çeşitleri vardır.

Küçük moleküllü yapılarda; *X – CaliburTM* , *GeminiTM* , *SupernovaTM* gibi Oxford difraktometre çeşitleri kullanılmaktadır.

Protein gibi büyük moleküllü yapılarda kullanılan Oxford difraktometre çeşitleri *PXScannerTM* , *SupernovaTM* difraktometreleridir.

Bu araştırmada kristalin kırınım şiddet verilerinin toplandığı difraktometre çeşidi *X – CaliburTM* difraktometresidir.



Şekil 2.3 X – Calibur™ difraktometresi.

X – Calibur™ difraktometresinin Özellikleri:

- 1) 4 eksenli Kappa gonyometresi içerir.
- 2) Tek dalgaboylu x-ışını arttırıcı kaynağa sahiptir. Genellikle molibden karakteristik x- ışını kullanılır ancak bakır x-ışını da kullanılabilir. Bu çalışmada karakteristik x-ışını arttırıcı kaynak olarak CuK_{α} ışınları kullanılmıştır.
- 3) Oxford difraktometresi Atlas ve Eos olmak üzere iki çeşit CCD detektörüne sahiptir. Bu difraktometre çeşidinde Eos CCD detektörü kullanılmıştır.
- 4) Veri toplama ve veri işleme bilgisayar yazılımı Crysalis PRO ile yapılır.
- 5) *AutoChem™* tam otomatik yapı çözüm ve arıtma yazılımı kullanımı mevcuttur.
- 6) Cryojet veya Helijet dondurucu cihazı kullanılabilir.

X-Calibur kristal yapı çözümünde ve yüksek çözünürlüklü elektron yoğunluğu çalışmalarında en iyi difraktometre seçimidir. Xcalibur 'un bu özellikleri yüksek

yoğunluklu bir X -ışını arttırıcı kaynağının eklenmesiyle çift dalga boylu sisteme genişletilebilir.

2.5 Kırınım Şiddetlerini Etkileyen Faktörler

Kristalin birim hücreesindeki atomların konumlarını belirleyebilmek için; bragg yansıma koşulunu sağlayan mümkün olduğunca fazla θ açılarında kristal tarafından kırınıma uğratan X-ışınlarının şiddetlerinin ölçülmesi gerekir. Bu şiddetlerin ölçülmesi için geçen süre *veri toplama* veya *indirgeme* süreci olarak bilinir.

Bragg yansıma koşulu olan $\lambda = 2d \sin \theta$ ifadesine göre söz konusu olan bragg yansıma açıları kristal örgü noktalarına yerleşmiş atomları içeren birbirlerine paralel düzlemler arasındaki mesafeye ve kullanılan x-ışınının dalga boyuna bağlıdır (Bragg ve Bragg,1913; Bragg,1914).

Bragg şartı sağlanarak elde edilmiş olan şiddet verileri, kristalin fiziksel ve kimyasal özelliklerine, kristalin boyutlarına ve deneysel yöntemlerle ilgili geometrik ve fiziksel faktörlere bağlıdır. Kırınıma uğratan x-ışınlarının ölçülen şiddetleri;

$$I \cong |F_{hkl}|^2$$

şeklindedir (Bragg,1923).

Bu orantıyı bir eşitliğe dönüştürmek için, bazı geometrik ve fiziksel düzeltmeler yapmak gerekir. Bu düzeltmeler Lorentz, sıcaklık, kutuplanma, skala ve soğurma terimleridir. Bu durumda düzeltme terimlerini de kapsayan bir kristalin birim hücresinin (hkl) düzleminden yansıyan bragg yansıma şiddetlerini veren ifade;

$$I(hkl) = K.L.p.T.A.E.|F(hkl)|^2 \quad (2.5.1)$$

biçiminde olur.

Bu ifadede;

K: Skala faktörü

L: Lorentz faktörü

p: Kutuplanma (polarizasyon) faktörü

T: Debye-Waller sıcaklık faktörü

A: Soğurma faktörü

E: Sönüm faktörü

2.5.1 Skala Faktörü Düzeltmesi

Deneysel olarak gözlenen X-ışını kırınım şiddetleriyle hesaplanan mutlak şiddet birbirinden farklıdır. Bu fark skala faktörü ile giderilerek ölçülen bağıl şiddet ile hesaplanan mutlak şiddet aynı skalaya getirilir. Deneysel olarak elde edilen şiddet I_{den} , hesaplanan şiddet I_{hesap} , ve skala faktörü K ile gösterilirse;

$$I_{den} = KI_{hesap} \quad (2.5.2)$$

$$|F_{den}|^2 = K|F_{hesap}|^2 \quad (2.5.3)$$

şeklinde ifade edilir (Stout ve Jensen, 1989).

Tez çalışması kapsamında kullanılan SHELXL-97 yazılımı ölçek çarpanını hesaplarken, tüm veri seti üzerinden hesaplanan ölçülen yapı faktörü genliklerinin karelerinin ortalamasının hesaplanan yapı faktörü genliklerinin karelerinin

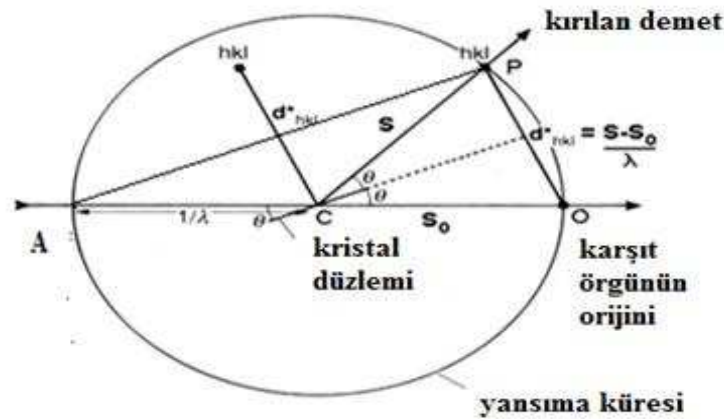
ortalamasına oranını dikkate alır (Karabıyık, 2008).

$$\langle |F_{den}|^2 \rangle = K \langle |F_{hesap}|^2 \rangle \quad (2.5.4)$$

2.5.2 Lorentz Faktörü Düzeltmesi

Herhangi bir ters örgü noktasının bragg yansıma koşulunu sağlaması için yansıma küresi adını verdiğimiz ewald küresi üzerinde bulunması gerekir. Bragg koşulu kristal döndürülürken sadece bir karşıt örgü noktası ewald küresinin yüzeyiyle çakışırsa sağlanır ve kırınım meydana gelir (Giacovazza, 1972). X-ışını demetine maruz kalan bu kristalin konumu ω açısal hızı ile değişir. Kristal ω açısal hızıyla dönerken her bir karşıt örgü noktasının ewald küresinde ki yansıma konumunda kalma süresi o düzleme ait bragg açısı olan 2θ ile değişir ve her bir karşıt örgü noktası için farklıdır (Kabsch, 1988).

Kırınımın geometrisine bağlı olarak geometrik bir düzeltme olan Lorentz faktörü düzeltmesi, her bragg yansıma şiddetinin, yansımanın olduğu (hkl) düzleminin yansıma konumundan geçiş süresinin düzeltilmesini sağlar.



Şekil 2.4 Ewald küresi.

Şekil 2.4 de $d_{hkl}^* = 1/d_{hkl}$ şeklindedir. Aralarında d_{hkl} uzaklığı bulunan (hkl) düzlemlerinden kırılmanın gerçekleşebilmesi için gerekli bragg şartı $2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$ 'dır. $n = 1$ · mertebeden yansımalar için bu ifade;

$$2d_{hkl}\theta = \lambda \quad (2.5.5)$$

olur. 2.5.5 denklemini;

$$\sin \theta = \frac{\lambda/2}{d_{hkl}} = \frac{1/d_{hkl}}{2/\lambda} \quad (2.5.6)$$

şeklinde yazmak mümkündür. $2/\lambda$ çaplı bir daire içine çizilmiş Şekil 2.5 deki gibi bir dik üçgen göz önüne alalım. Kenarlarından birinin uzunluğu d_{hkl}^* olan dik üçgenin hipotenüsü dairenin çapı ile çakışık olsun. Bu durumda Denklem 2.5.6 da verilen θ açısı uzunluğu $1/d_{hkl}$ olan kenarın karşısındaki açıdır.

$1/d_{hkl} = K_{hkl}$ olduğundan geometriksel gösterim fiziksel bir anlam kazanır. AO çizgisini kristale gelen x-ışınının yönü olarak alalım. AP çizgisi kristale gelen x-ışını ile θ açısı yaptığında x-ışınını yansıtacak konumdaki bir düzlemin eğimini gösterir. Düzlemin kendisi AP'ye paralel olup dairenin C merkezindedir. OP çizgisi AP'ye dolayısıyla kristal düzlemine diktir. Bu nedenle karşıt örgünün orijininin x-ışınını yansıtan düzleme ait karşıt örgü noktasına \vec{K}_{hkl} karşıt örgü vektörünü gösterir.

\widehat{OCP} açısı 2θ dir. Bundan dolayı dairenin merkezinden P karşıt örgüsüne çizilen \overline{CP} çizgisi yansıyan demetin yönünü gösterir. Şekilden görüldüğü gibi sadece bir karşıt örgü noktası dairenin üzerinde (3 boyutlu ewald küresinin yüzeyinde) bulunduğu zaman yansıyan demet elde edilir.

Şekil 2.5 deki gibi kristal O noktasında şekil düzlemine dik bir eksen etrafında sabit ω açısal hızıyla döndürülürse ters örgünün P noktasının yansıma küresine

gelmesi ile Bragg yansıma şartı sağlandığından yansıma olur. Dönme ekseninden $d^* = 1/d$ uzaklığında bulunan P ters örgü noktasının küreye yaklaştığında çizgisel hızı;

$$v = \frac{\omega}{d} = \frac{2\omega}{\lambda} \sin \theta \quad (2.5.7)$$

olur. Her bir örgü noktası farklı çizgisel hızlara sahiptir. Bundan dolayı daha hızlı olan karşıt örgü noktalarından alınan kırınım şiddetleri daha yavaş olanlara nazaran küçük olacaktır. Hızın küreye dik bileşeni v_n ise PC doğrultusunda olup değeri;

$$v_n = v \cos \theta = \frac{2\omega}{\lambda} \sin \theta \cos \theta = \frac{\omega}{\lambda} \sin 2\theta \quad (2.5.8)$$

şeklini alır. P ters örgü noktasının yansıma konumundan geçiş süresi çizgisel hızı ile ters orantılı olacağından;

$$t \propto \frac{1}{v_n} \quad (2.5.9)$$

$$t = \text{sabit} \frac{1}{\omega \sin 2\theta} \quad (2.5.10)$$

olur.

Kristal sabit bir ω açısal hızı ile döndürüldüğünden herhangi bir ters örgü noktasının P yansıma konumundan geçiş süresi $1/\sin 2\theta$ ile orantılıdır (Lipson, Langford ve Hu, 2004).

$$L = \frac{1}{\sin 2\theta} \quad (2.5.11)$$

olup Lorentz düzeltme faktörü elde edilir. Bu faktör karşıt örgü vektörünün ekvatorial düzlemle yaptığı açısının sıfır olduğu durumda geçerlidir. Karşıt örgü vektörünün ekvatorial düzlem ile ϕ açısını yaptığı alan detektörlü difraktometrelerde ise Lorentz düzeltme terimi;

$$L = (\sin \theta)^{-1} (\cos^2 \theta - \sin^2 \theta) \quad (2.5.12)$$

şeklinde verilir (Kabsch, 1988).

Lorentz faktörü şiddet toplama yöntemine bağlı olarak farklı değerler alır (Mcintyre ve Stansfield, 1988).

2.5.3 Kutuplanma Faktörü Düzeltmesi

Bir X-ışını kaynağından çıkan x-ışınları ışının yayılma doğrultusuna dik bütün yönlerde elektrik ve manyetik alan vektörüne sahiptir. Bu haliyle X-ışınları kutuplanmamıştır. X-ışını demeti kristal üzerine geldiği zaman, kristalin elektronlarının titreşim hareketinden dolayı gelen ışınların çoğu kendi titreşim doğrultusuna dik olarak yayılırken, bir kısmı da asimetric şekilde yayılır. Bu durumda kristalden yansıyan bu x-ışınları bragg yansıma açısına bağlı olarak kutuplanırlar ve şiddetlerinde bir azalma gözlenir (Azaroff, 1955).

Thomsan'a göre bir elektrondan saçılan X ışınları şiddetinin elektrondan r uzaklığında bir noktada değeri;

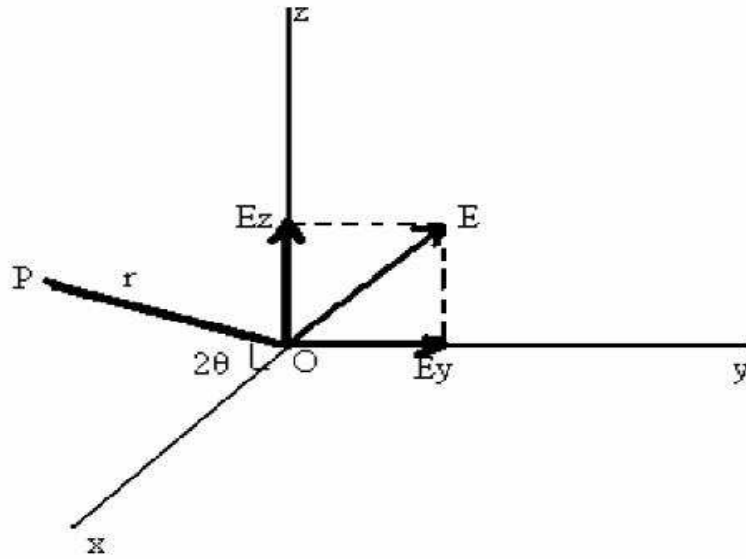
$$I = I_0 \frac{e^4}{m^2 r^2 c^2} \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta_{hkl}}{2} \right) \quad (2.5.13)$$

ifadesiyle verilmiştir. Bu ifade kutuplanmış bir x-ışınının saçıldıktan sonraki şiddetidir. Burada I; kristalden yansıyan ışınların şiddeti, I_0 ; kristale gelen ışınların şiddeti ve θ_{hkl} ; elektronun ivmelenme doğrultusu ile saçılan ışın doğrultusu arasındaki açıdır. Bu ifadeyi başka bir şekilde yazmak istersek;

$$I = I_0 \left(\frac{e^2}{mrc} \right)^2 \sin^2 \theta_{hkl} \quad (2.5.14)$$

elde ederiz.

Kutuplanmamış bir x-ışını demetinin elektronlar tarafından saçıldıktan sonra elektrondan r kadar uzaktaki şiddetini şekilden inceleyerek ifade etmeye çalışalım;



Şekil 2.5 X-ışınlarının bir elektron tarafından saçılması.

Kristal üzerine gelen x-ışınlarının elektriksel alan vektörü E , gelen ve saçılan ışınların oluşturduğu düzleme paralel E_y ve düzleme dik E_z olmak üzere iki bileşene ayrılırlar.

$$E^2 = E_y^2 + E_z^2 \quad (2.5.15)$$

Bu bileşenlerin titreşim frekansları ve şiddetlerinin ortalaması birbirine eşit olacaktır. E 'nin doğrultusu tamamen keyfi olduğundan bileşenlerinin ortalama değerleri;

$$\frac{1}{2}E^2 = E_y^2 = E_z^2 \quad (2.5.16)$$

şeklinde olur. Ayrıca bir dalganın şiddeti genliğinin karesi ile orantılı olduğundan;

$$\frac{1}{2}I_0^2 = I_y^2 = I_z^2 \quad (2.5.17)$$

ifadesini yazabiliriz. Her bir şiddet bileşeninin elektronlar tarafından saçıldıktan sonraki değeri;

$$I_y = \frac{1}{2}I_0 \left(\frac{e^2}{mrc} \right)^2 \sin^2 \theta_y \quad (2.5.18)$$

$$I_z = \frac{1}{2} I_0 \left(\frac{e^2}{mrc} \right)^2 \sin^2 \theta_y \quad (2.5.19)$$

halini alır. Şekle göre,

$$I_y = \frac{1}{2} I_0 \left(\frac{e^2}{mrc} \right)^2 \quad (2.5.20)$$

$$I_z = \frac{1}{2} I_0 \left(\frac{e^2}{mrc} \right)^2 \cos^2 \theta \quad (2.5.21)$$

$$I = I_y + I_z = I_0 \left(\frac{e^2}{mrc} \right)^2 \frac{1}{2} (1 + \cos^2 \theta) \quad (2.5.22)$$

sonucu elde edilir. Son ifadeden $I = I_0 \left(\frac{e^2}{mrc} \right)^2 P$ yazılırsa,

$$P = \frac{1}{2} (1 + \cos^2 \theta) \quad (2.5.23)$$

değerine kutuplanma faktörü denir. Bu faktör, lorentz faktöründen farklı olarak kırınımın geometrisine değil bragg yansıma açısına bağlı olduğu için her (hkl) düzlemi için farklı bir kutuplanma faktörü etkisi olacaktır.

Kutuplanma faktörü ifadesini;

$$P = (1 + g \cos^2 \theta) / (1 + g) \quad (2.5.24)$$

şeklinde de yazabiliriz.

Veri toplama sırasında monokromatör kullanılmadıysa $g = 1$ iken (McLachlan ve Christ, 1949; Jackson, 1975), monokromatör kullanılması durumunda $g \neq 1$ 'dir.

Lorentz faktörü ile polarizasyon faktörünü içeren bir eşitlik yazmak istersek;

$$\frac{1}{LP} = \sin \gamma \frac{2}{1 + \cos^2 2\theta} \quad (2.5.25)$$

elde edilir.

Kutuplanma faktörü gelen x-ışını doğrultusuna göre simetrik bir dağılım göstermekte olup $0.5 \leq p \leq 1$ rasında değerler alır (Kaan ve Cole, 1948).

2.5.4 Soğurma Faktörü Düzeltmesi

X-ışınları bir kristalden geçerken bir kısmı kristal atomları tarafından soğurulurken bir kısmı hiçbir etkileşmeye maruz kalmadan kristalden doğrudan çıkarlar. Işınlardan soğurulma miktarı ışınların kristal içinde aldığı yola (t) ve çizgisel soğurma katsayısına (μ) bağlı olup Lambert Beer yasası ile,

$$I = I_0 \exp(-\mu t) \quad (2.5.26)$$

şeklinde verilir. Burada I_0 kristale gelen, I kristalden çıkan x-ışını şiddeti, t , x-ışınlarının içinden geçtiği maddenin kalınlığı, μ ise maddenin çizgisel soğurma katsayısıdır.

Denklem 2.5.26 ya göre kristalin kalınlığının artması demek x-ışınlarının kristal içinde daha fazla yol alması demek olduğu için kristalden geçerken o yol ne kadar uzunsa o kadar fazla soğurulacak ve yansıyan şiddet azalacak demektir. Soğurma faktörünü A ile gösterirsek;

$$I = AI_0 \quad (2.5.27)$$

ifadesini elde ederiz.

$$A_{hkl} = \int_{\nu} \frac{\exp(-\mu t) d\nu}{V} \quad (2.5.28)$$

yazabiliriz. Burada; V , kristal hacmidir.

Kristalden saçılan x-ışınlarının toplam şiddetini bulmak için kristali mümkün olduğu kadar küçük bölgelere ayırarak ($d\nu$) bu bölgelerden saçılan ışınların şiddetlerinin toplamını alarak soğurma düzeltmesi yapılması gerekir (Howells, 1950).

Bu son ifadede μ çizgisel soğurma katsayısı yeterince büyük olduğunda soğurma ile birlikte şiddetteki azalma oranı da artacağı için soğurma düzeltmesi yapma gerekliliği ortaya çıkar. μ çizgisel soğurma katsayısı, moleküldeki atomların kütle soğurma katsayısına (μ/ρ), kristalin yoğunluğuna (d), atomların moleküler ağırlık yüzdelerine bağlı olmak üzere;

$$\mu = d \sum_n P_n(\mu/\rho)_n \quad (2.5.29)$$

ifadesiyle verilebilir. Bu ifadeye göre çizgisel soğurma katsayısını bilirsek; bragg yansıma şiddetlerine soğurma düzeltmesi yapıp yapmamız gerektiğine karar verebiliriz. Maksimum bir yansıma elde etmek için optimum kalınlık $t = 2/\mu$ olmalıdır.

Ağır atom bulandırmayan yapılarda çizgisel soğurma katsayısı 10cm^{-1} 'den küçükse soğurma düzeltmesi uygulanmayabilir.

2.5.5 Debye- Waller Sıcaklık Faktörü Düzeltmesi

Bir kristal içerisindeki her bir atom farklı türden bağlanma kuvveti ile diğer atomlara bağlıdır ve durgun kabul edilirler. Bu hal kristalin minimum enerjili durumdur. Gerçekte ise kristal içerisindeki atomlar durgun olmayıp, yerleştikleri örgü noktaları etrafında sıcaklığın etkisiyle titreşim hareketi yaparlar (Tilley, 2006). Sıcaklık arttıkça atomların titreşim genlikleri artarken buldukları koordinatları da değişmekte ve bundan dolayı kırınım desenleri de farklı olmaktadır. Titreşimin büyüklüğü, sıcaklığa, atomun kütlesine ve çevresindeki atomlarla olan etkileşim kuvvetlerine bağlıdır.

Kristaldeki atomlar sıcaklıktan dolayı titreşim hareketi yaptığı zaman elektron bulutu daha büyük bir hacme yayılır ve bu durumda atomların atomik saçılma

faktörü, mutlak sıfırdaki atomik saçılma faktöründen farklı olur. Yani gerçek atomun yapı faktörü hızlı bir şekilde azalır. Bu durumu formülle göstermeye çalışalım;

Birim hücrede N tane atom bulunan bir kristal yapıda atomların koordinatı x_j iken titreşimden dolayı denge konumundan mutlak yer değiştirme u_j olsun. Tek boyuttaki kristal yapı faktörü;

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i h \left(\frac{u_j}{a} + x_j \right)} = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i h \frac{u_j}{a}} e^{2\pi i h x_j} \quad (2.5.30)$$

olur. Isısal hareketler atomik saçılma faktörünü de etkileyeceği için;

$$f = f_0 e^{2\pi i h x_j} e^{2\pi i \frac{u_j}{a}} \quad (2.5.31)$$

ifadesini yazabiliriz.

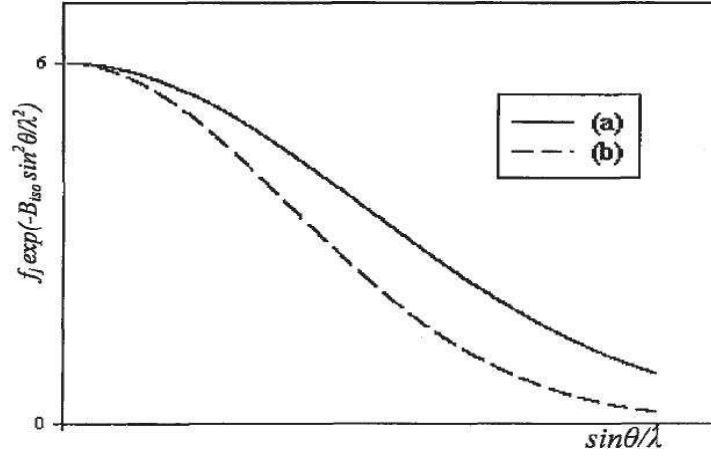
Bu ifadeden de görüldüğü gibi atomik saçılma faktörlerinde ısısal hareketten dolayı exponansiyel bir azalma gözlenir. u_j değeri bir birim hücreden diğerine farklı olacağı gibi her birim hücre içerisinde de zamanla değişir. Bu yüzden atomik saçılma faktörü ifadesinin gerçek değeri bu eşitliğin uzay ve zaman ortalaması şeklinde olup;

$$f = f_0 e^{-B(\sin^2 \theta / \lambda^2)} \quad (2.5.32)$$

ifadesiyle gösterilir (Paskin,1957). Burada; B, izotropik sıcaklık faktörü olarak bilinir ve $B = 8\pi^2 \bar{u}^2$ ile verilir. f_0 , mutlak sıfırdaki saçılma genliği, f ise deneyin yapıldığı saçılma genliğidir.

Birim hücrede N atom bulunan bir atom için teorik ortalama şiddet;

$$\overline{I_{hes}} = \sum_{i=1}^N f_i^2 \quad (2.5.33)$$



Şekil 2.6 Atomik saçılma faktörleri: (a) durgun atom, (b) ısısız titreşim yapan atom.

ile verilir.

Lorentz- polarizasyon düzeltmesi yaptıktan sonra gözlenen ortalama şiddet;

$$\overline{I_{olc}} = \langle |F_{olc}|^2 \rangle_{ort} \quad (2.5.34)$$

ile tanımlanır. Buradan;

$$I_{olc} = \sum_{i=1}^N f_i^2 e^{-2B(\sin^2 \theta / \lambda^2)} \quad (2.5.35)$$

elde edilir. B hesaplanan bir sabittir ve eğer bütün atomlar için aynı olduğu varsayılırsa üstel terim bütün f_i değerleri için aynı olacak ve,

$$I_{olc} = \exp[-2B(\sin^2 \theta / \lambda^2)] \sum_{i=1}^N f_i^2 \quad (2.5.36)$$

elde edilecektir (Wilson, 1949a). Ayrıca $I_{hes} = CI_{olc}$ olup,

$$\frac{I_{hes}}{\sum_{i=1}^N f_i^2} = C \exp[-2B(\sin^2 \theta) / \lambda^2] \quad (2.5.37)$$

olur. Her iki tarafın logaritması alınırsa;

$$\ln \frac{I_{hes}}{\sum_{i=1}^N f_i^2} = \ln C - [2B(\sin^2 \theta)/\lambda^2] \quad (2.5.38)$$

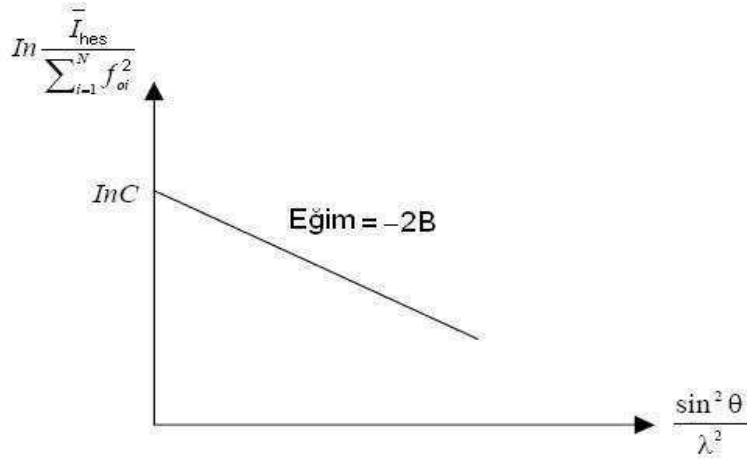
sonucu elde edilir. Bu denklemin sol tarafındaki f sabiti kabukların her biri için değerlendirilip $(\sin^2 \theta / \lambda^2)$ 'ye göre grafiği çizilirse, şekilde görüldüğü gibi $(\sin^2 \theta / \lambda^2) = 0$ için düşey eksen $\ln C$ de kesen ve eğimi $-2B$ olan bir doğru elde edilir. Böylece izotropik sıcaklık faktörü B, eğimden doğrudan elde edilebilir. C ise $|F_{den}|$ 'i $|F_{hes}|$ 'a çevirmek için gerekli olan skala sabitine bağlı olup;

$$k = \frac{1}{\sqrt{C}} \quad (2.5.39)$$

şeklinde ifade edilir.

$$|F_{den}| = k|F_{hes}| \quad (2.5.40)$$

yazılabilir (Stout ve Jensen, 1988).



Şekil 2.7 Skala ve ısıl parametrelerin hesaplanması için Wilson çizimi.

Atomların denge konumları etrafında yaptıkları ısıl titreşim hareketleri anizotropik ve izotropik titreşim hareketleridir. Genellikle, ısıl titreşimlerden dolayı zaman ortalaması alınmış elektron yoğunluğu yüzeyleri elipsoide benzer. Bu durum atomların anizotropik titreşim yapmasından kaynaklanır. Anizotropik titreşim hareketinde oluşan elipsoid şekli üç farklı eksene ve açığa sahip olabilir. Anizotropik sıcaklık faktörü katsayısından temel eksenlerin hesaplanması için izlenen yöntem Waser (1955) tarafından geliştirilmiştir (Busing, 1958). Bu elipsoidi belirleyen parametreler her bir atom için ayrı ayrı bulunarak daha sonra açıklanacak olan kristal yapı arıtımında kullanılabilir (Holmes, 1953).

2.5.6 Sönüm Faktörü Düzeltmesi

Sönüm faktörü düzeltmesi, kristalin iç düzlemlerinden yansıyarak kırınıma uğrayan ışınların şiddetlerinde meydana gelen azalmayı düzeltmek amacıyla uygulanır. Bu düzeltme faktörü kristalin mozaik yapısına bağlı olarak birincil ve ikincil olmak üzere iki tür sönüm düzeltme faktörüne sahiptir.

Kristal yapısı, mozaik bloklarına benzemektedir ve ikinci tür sönüm düzeltmesi mozaik blokların birbirlerine paralel olmasından kaynaklanmaktadır (Darwin, 1922). Kristale gelen ışın demeti, örgü düzlemlerinden ilkinde çarparak kırınıma uğrayan ışınların bir kısmı yansır diğer bir kısmı da alttaki örgü düzlemine gelir. Bu durumda bu düzleme gelen ışın ilk düzleme çarpan ışından daha az olacaktır. Bazı durumlarda da her mozaik bloğun yönelimi birbirinden farklılık gösterebilir. Bu nedenden dolayı kristalin en üst yüzeyinden kırınıma uğrayan ışınların bir kısmı iç tabakalardan kırınıma uğramayarak kristali terk edebilir.

İkinci sönüm düzeltmesini matematiksel bir ifadeyle açıklayalım;

$W(\Delta)$ kristal numunesindeki mozaik blokların düzlemden sapmasını gösteren

dağılım fonksiyonudur. Δ düzlemden sapma açısıdır. W 'nın genişliği tek mozaik blok için kırınım piklerinin genişliğiyle karşılaştırılabilecek derecede büyüktür. Örgü düzleminin düzlemden sapma açısı θ için ideal bragg yansıma açısı θ_B olsun. Bir hacim elemanındaki kırınım şiddetinin beklenen değeri;

$$dP(\theta, \varphi) = I_0(\varphi)\varrho(\varphi, \theta)dV \quad (2.5.41)$$

şeklinde ifade edilir.

$$\sigma(\theta, \varphi) = W(\theta_B - \theta)Q(\varphi) \quad (2.5.42)$$

Burada φ polarize olmuş bir ışının elektrik alan vektörü ile normalini arasındaki açıdır. Q ; toplam kırınım şiddetidir. P ve I_0 hacim elemanında ölçülebilirler (Zachariasen, 1963).

Zachariasen tarafından türetilen yapı faktörü düzeltmesi;

$$F_{düz} = F_0[1 + KI_0\beta(2\theta)] \quad (2.5.43)$$

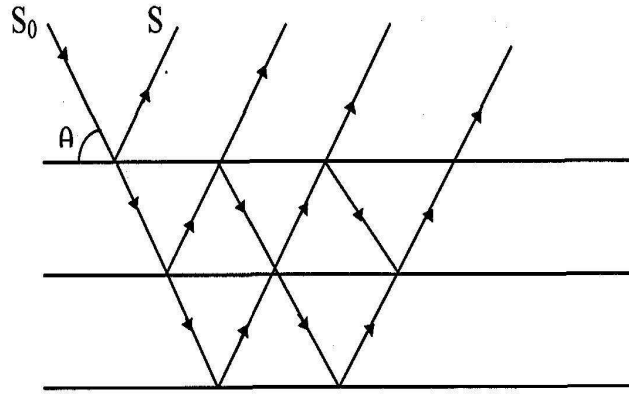
ifadesiyle verilir.

$$\beta(2\theta) = \frac{2(1 + \cos^4 2\theta)^2}{(1 + \cos^2 2\theta)} \quad (2.5.44)$$

şeklindedir. Burada F_0 , gözlenen yapı faktörü ve $F_{düz}$ yapı faktörünün ikinci sönüm düzeltmesi formudur. I_0 , rastgele skalada gözlenen toplam şiddet, K ; skala faktörü, $A^* = 1/A$ soğurma faktörü ve $(A^*)' = \frac{dA}{d\mu}$, μ çizgisel soğurma katsayısıdır (Absink ve Werner, 1965).

Sönüm katsayısının diğer bir türü olan birincil sönüm her bir mozaik blok içindeki dinamik etkilerden dolayı şiddet kaybının düzeltilmesini sağlar. Bragg yansıma açısında gelen her dalga farklı örgü düzlemlerinde birçok yansımaya uğrar (Şekil2.8). Tek sayılı yansımalarından sonra dalganın yönü kırılan demetle aynı olurken, çift sayılı yansımalarından sonra ilk demetle aynı olur. Her saçılma $\lambda/4$ 'lük bir faz farkı doğurur. Bu faz farkından dolayı gelen ve kırılan demetlerin

her ikisinin de şiddetleri dinamik etkilerden dolayı zayıflar. Birinci düzlemden yansıyan ışınlarla iç düzlemlerden yansıyan ışınlar arasındaki bu şiddet kaybı, ölçülen şiddet yanında çok küçüktür (Giacovazzo, 1992).



Şekil 2.8 Örgü düzlemlerinin bir ailesinden çoklu yansımalar.

2.5.7 Anormal Saçılma Etkisi

Elektronlar çekirdek etrafında belirli kuantum durumlarında bulunmakta ve doğal frekanslarında titreşmektedirler. Bir kristal üzerine düşen x-ışınları demetinin frekansı bu doğal frekans bölgesindeyse rezonans oluşacak ve buna bağlı olarak x-ışınları demetinin dalga boyu kristal içinde bulunan atomlardan herhangi birinin, rezonans seviyesi olan soğurma dalga kenarı değerinden çok az bir miktar kısa olduğu durumda ise atomdan saçılan x-ışınlarının fazı ve genliği normal durumdan farklı olup anormal saçılma meydana gelecektir (Okaya ve diğer., 1955).

Anormal saçılmanın normal saçılmadan farkı; Friedel Yasası olarak bilinen eşitsizliğin geçersiz ($F_{hkl} = (F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}})$) kalmasıdır.

Normal saçılma durumunda Friedel yasasının gösterelim;

$$F_{hkl} = |F_{hkl}|e^{i\phi} \quad (2.5.45)$$

$$F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}} = |F_{hkl}|e^{-i\phi} \quad (2.5.46)$$

$$|F_{hkl}|^2 = |F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}|^2 = |F_{hkl}|^2 e^{i\phi-i\phi} = |F_{hkl}|^2 \quad (2.5.47)$$

Anormal saçılmada ise durum böyle değildir. Daha önceden tanımlanan atomik saçılma faktörüne f_a dersek kompleks bir niceliğin hesaba katılmasıyla;

$$f = f_a + \Delta f' + if'' = f' + if'' \quad (2.5.48)$$

analitik olarak ifade edilebilir. f' ve f'' anormal saçılmadan dolayı atomik saçılma faktöründe meydana gelen değişimin reel ve sanal kısımlarıdır. Bu ifadede i teriminden dolayı anormal saçılma faz kaymasına neden olacağı için atomik saçılma faktörünün değerini değiştirecektir (Ibers ve Hamilton, 1964).

Anormal saçılma etkilerini engellemek için; deneyde kullanılan x-ışınlarının frekanslarını elektronların doğal frekans aralığı dışında seçmek gerekir. Ayrıca yapı çözümü ve arıtımı aşamasında, kristal yapı faktörleri hesaplanırken anormal saçılma düzeltmesinin gerek olup olmadığına karar verilir (Cromer ve Liberman, 1970).

BÖLÜM ÜÇ

KRİSTAL YAPI ÇÖZÜMÜ

3.1 Kristal Yapı Çözümünde Faz Problemi

Bir kristal yapı analizinin amacı; kırınım şiddet verilerinden yola çıkarak o yapıya ait atomik konumları yani elektron yoğunluğu haritasını elde etmektir. Mevcut şiddet bilgileri genellikle kristal yapıyı belirlemede ihtiyaç duyulan parametrelerin sayısını aşar. Bu şiddetlerden normalize yapı faktörleri olan $E(h)$ 'ların sayısının bir seti türetilbilir ve her biri bir şiddete karşılık gelir.

Bununla birlikte kristal yapıların çözümünde kompleks normalize yapı faktörleriyle de ilgili bir bilgi gerekir. Ancak; x-ışını kırınım deneyinden elde edilen verilerden normalize yapı faktörlerinin yalnızca şiddetlerini elde edebilir, fazları hakkında bilgi edinemeyiz. Fazlar deney esnasında kaybolur. Bu durum kristalografide *temel faz problemi* olarak ortaya çıkar (Shen, 1998).

Atomik konumları elde edebilmemiz için gerekli olan kristalin birim hücredeki elektron yoğunluğunu, faz problemini çözmek için geliştirilen yöntemlerle hesaplayabiliriz (Brown ve diğer, 1991).

Birim hücre içindeki elektron yoğunluğu tamamen düzensiz olursa kristalografik faz problemi çözülmeyebilir. Elektron yoğunluğunun bilinen özellikleri, sadece mümkün faz setleri üzerinde sınırlama getirmemize izin verir.

Tek kristal bir örnekten kırınıma uğrayan X-ışınlarının genlik ve faz bilgilerinin elde edilmesi, elektronların birim hücredeki atomlar etrafındaki dağılımı olan elektron yoğunluğu dağılımının, Fourier dönüşümü yardımıyla üç boyutlu haritasının (E-map) oluşturulmasıyla mümkündür (Bragg, 1929). Elektron

yoğunluğu ile kristal yapı faktörü arasında,

$$\rho(r) = \frac{1}{V} \sum_{hkl=-\infty}^{+\infty} F_{hkl} \exp(-2\pi i h r) \quad (3.1.1)$$

bağıntısı bulunmaktadır (Hauptmant, 1986). Burada (hkl) kırınım deneyinde şiddet verisi toplanan herhangi bir düzleminin Miller indislerini, r birim hücre içindeki herhangi bir konumu, V ise birim hücrenin hacmini göstermektedir. Kompleks bir nicelik olan kristal yapı faktörü, $F_{hkl} = |F_{hkl} \exp(i\varphi(h))$ şeklinde genlik ve faz bileşenlerine ayrılabilir. Kristal yapı faktörlerinin karesi, X-ışını kırınım şiddetini vereceği gerçeğinden yola çıkarak;

$$I = F_{hkl} \times F_{hkl}^* \times \exp(i\varphi(h)) \exp(-i\varphi(h)) = |F_{hkl}|^2 \quad (3.1.2)$$

ifadesinden görüldüğü gibi kırınım şiddetlerinden yalnızca genliği elde edebiliyor, faz hakkında hiçbir bilgiye sahip olamıyoruz.

Şiddet ve fazın bilinmesi veya kristalin elektron yoğunluğunun bilinmesi, kristal yapının bir modelini oluşturmak için başlangıç noktasıdır. Bu ilk model " *başlangıç yapı modeli*" olarak adlandırılır. Bu model daha sonra deneysel verilerle en uyumlu hale gelinceye kadar arıtılabilir (En küçük kareler yöntemi veya fourier yöntemi) (Zürich Crystallography, 2009).

Yapı çözümünde faz probleminin çözmek için kullanılan iki önemli yöntem vardır: Bunlardan biri atom çiftleri arasındaki vektörlerin piklerini gösteren patterson haritasının yorumlanması temeline dayanan patterson yöntemi, ikincisi ise faz bilgisinin doğrudan kristal yapı faktörlerinden türetilebileceğini matematiksel işlemlerle gösteren direkt yöntemlerdir. Geleneksel olasılık methodları da bu problemin çözümünde önemli bir rol oynar. Tanjant formülü olarak adlandırılan yöntemin faz probleminin çözümünde geliştirilen yöntemlerde merkezi bir önemi vardır (Wolf, 2009).

Tek dalga boylu anormal saçılma dataları mevcut olduğu durumda olasılık yöntemiyle fazların lineer kombinasyonları hesaplanır. Bunlar yapı değişmezleri olarak adlandırılır. Yapı değişmezleri yöntemi her bir fazın değerini belirler (Glasgow ve Allen, 1991)

3.2 Patterson Yöntemi

3.2.1 Patterson Fonksiyonu ve Özellikleri

Elektron yoğunluğu haritasını belirlemek için yapı çözümüne yönelik ilk sistematik yaklaşım ölçülen şiddetlerin fourier dönüşümü olan bir harita tanımlayan Patterson tarafından ortaya konmuştur. Bu yöntemde Patterson, elektron yoğunluğu haritasından yola çıkarak patterson fonksiyonunu türetmiş ve bu fonksiyonunun Friedel yasasından dolayı faz bilgisi içermediğini göstermiştir. Yani; patterson yönteminde yapı çözümü için faz bilgisine gerek duyulmamaktadır (Friedel, 1913). Bu yöntem bir kristal yapıda atom koordinatlarını doğrudan vermemekle birlikte atomlar arası uzaklıkları doğrudan vermektedir.

Elektron yoğunluğu haritasını belirlemek için gerekli olan kristal yapı faktörü fazlarının doğrudan ölçülememesi nedeniyle orataya çıkan sorunu çözmek için patterson kendi adıyla anılan ;

$$P(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_h |F_h|^2 e^{-2\pi h r} \quad (3.2.1)$$

fonksiyonunu önerdi (Hauptman ve Karle, 1962).

Bu durumdan yola çıkarak patterson haritasını elde etmek için elektron yoğunluğunun harmanlama özelliğini inceleyelim; f(r) ve g(r) fonksiyonlarının

harmanlanması $f(r) \otimes g(r)$ olarak gösterilir ve harmanlama fonksiyonu;

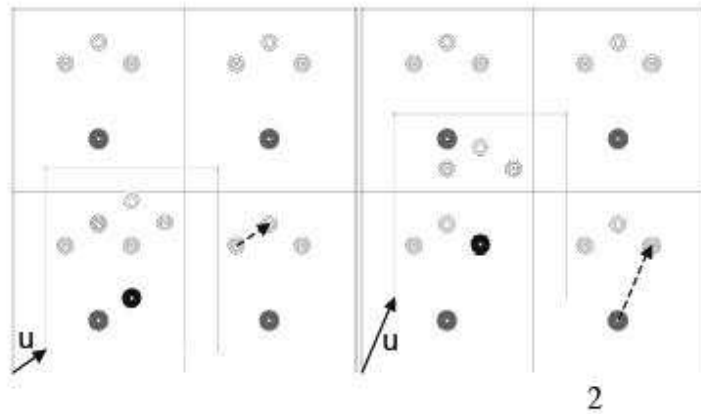
$$c(u) = f(r) \otimes g(r) = \int f(r)g(u-r)d^3r \quad (3.2.2)$$

şeklinde verilir. Burada; u iç atomik vektörü göstermektedir.

Şimdi $f(r) = \rho(r)$ ve $g(r) = \rho(-r)$ alırsak $\rho(r)$ 'nin ters görüntüsü ile bir harmanlama fonksiyonu elde ederiz.

$$P(u) = \rho(r) \otimes \rho(-r) = \int \rho(r)\rho(u+r)d^3r \quad (3.2.3)$$

Eğer $\rho(r)$ keskin pikleri olan bir fonksiyon ise, $P(u)$ fonksiyonu $\rho(u+r)$ de ki pik ile $\rho(r)$ deki pikin örtüştüğü her yerde piklere sahip olacaktır. Bu durum her iç atomik vektörü u için gerçekleşir. Yani $P(u)$ fonksiyonu yapının bütün iç atomik vektörlerdeki piklerde görülecektir. Kristalografide P patterson fonksiyonu olarak adlandırılır fakat genellikle 'autocorrelation fonksiyonu' olarak da bilinir (Brunger, Kunstleve, 1999).



Şekil 3.1 Paterson fonksiyonunun oluşumu.

Patterson fonksiyonu $\rho(r)$ elektron yoğunluğu daki bir pikin siyah okla gösterildiği gibi bir u vektörü ile yer değiştirdiğinde $\rho(u+r)$ deki diğer piklerle

örtülecektir. Bu olay yapıdaki bütün iç atomik vektörler için gerçekleşir.

Convolution (harmanlama) teoremi; iki fonksiyonun harmanlanmasının fourier dönüşümünün her bir fonksiyonun fourier dönüşümünün çarpımına eşit olduğunu söyler.

$$F(P(u)) = F(\rho(r)) \otimes F(\rho(-r)) = F(\rho(r)) \otimes F(\rho(-r)) = F_h F_h^* = |F_h|^2 \quad (3.2.4)$$

elde ederiz. Burada F_h^* , F_h 'ın kompleks konjugesini gösterir ve F fourier dönüşümü ifadesini temsil eder. Görüyoruzki; patterson fonksiyonunun fourier dönüşümü yapı faktörü şiddetinin karesidir ve bu kırınım şiddeti ile orantılı bir niceliktir. Ayrıca patterson fonksiyonu kırınım şiddetinin ters fourier dönüşümü olarak elde edilebilir.

$$P(u) = F((F_h^2)) \quad (3.2.5)$$

Yani; kırınım şiddetinin fourier transformunu alarak ve patterson haritasının sonuçlarında kesinleşmiş pikler ile iç atomik vektörlerinin uzunluğu ve yönü hakkında doğrudan bilgi edinebiliriz.

Patterson fonksiyonunda pikin yüksekliği pikleri oluşturan atomların atomik numaralarının çarpımı ile orantılıdır. Bu yüzden iki ağır atomun üst üste gelmesinden kaynaklanan pikler, iki hafif atomun oluşturduğu piklerden daha yüksek olacaktır.

N tane atomdan oluşan bir yapı N^2 tane iç atomik vektörü içerir. Bu N^2 vektörlerinin dışında kalan N tane iç atomik vektör $\vec{r} = 0$ vektörüne karşılık gelen pikin orijinindeki şiddetli piki oluştururlar. Bu atomların piklerinin yüksekliği $\sum_{i=1}^N Z_i^2$ ile orantılı olacaktır. geriye kalan $N(N-1)$ pikde orijin etrafında ki $\vec{r}_i - \vec{r}_j$ ve $\vec{r}_j - \vec{r}_i$ vektör çiftlerinden oluşan simetrik konumlarda oluşacaktır (Zürich Crystallography, 2009).

r_{AB} , A'dan B'ye bir vektör olursa burada daima $r_{BA} = -r_{AB}$ olup ve patterson fonksiyonundaki her pikin -r de bir karşılığı olacaktır. Yani patterson fonksiyonu kristal simetrisinde sentrosimetrik bir fonksiyondur (Germain ve Woolfson, 1966). Elektron yoğunluğu haritasındaki pikler arasındaki uzaklık patterson fonksiyonunda pikin ortak orijine olan uzaklığına karşılık gelir (Germain ve Woolfson 1966, Tollin ve Cochran 1940). Buerger 230 uzay grubu için mümkün olan patterson simetrisi sayısının sadece 24 tane olduğunu göstermiştir (Buerger,1950).

3.2.2 Patterson Haritasının Yorumlanması ve Harker Bölümleri

Bir kristal yapıdaki atomların sayıları çok büyük olursa Patterson fonksiyonu haritası karmaşık bir hale dönüşür. Çünkü; patterson piklerinin sayısı, atomların sayısının karesi ile artar. Eğer yapı bir ya da birkaç ağır atom içerirse bu durum daha basit bir hale gelir. En yüksek patterson pikleri, atomların konumları ve bu atomların örtüşmesini saptayabilmek için belirlenebilir. Yapı çözümündeki bu işlem genellikle *ağır atom metodu* olarak bilinir (Woolfson, 1956)

Hücre içinde ağır atomlardan bağımsız sentrosimetrik yapının basit bir durumunu dikkate alalım (Uzay grubu P1). Yüksek patterson piki, (x,y,z) koordinatlarındaki atomlar ile bunların karşılı olan (-x,-y,-z) koordinatlarındaki atomların üst üste gelmesine karşılık olacaktır. Yani patterson pikinin durumu (2x,2y,2z) olup, ağır atomların koordinatları doğrudan piklerin konumundan türetilir.

Yüksek simetrik yapılarda yorumlama daha karmaşık olur fakat genel düşünce aynıdır. Simetri ile ilgili atomların iç atomik vektörlerinin karşılığı olan pikleri belirlemek daha karmaşıktır. Fakat bu işlem yapıda simetri işlemlerine bağlı özel çizgiler ve düzlemlerle ilgili olarak paterson haritası içinde piklerin eğilimi ile daha

da basitleştirilir. (x,y,z) ' deki bir atom $(x+1/2,y,-z)$ deki bir simetri karşılığına sahiptir. Bunların konumları arasındaki farklılık (iç atomik vektörler) $(1/2,0,2z)$ dir. Görüyoruz ki patterson fonksiyonu haritası atomun x ve y koordinatlarından bağımsız olarak $(1/2,0,2z)$ çizgisi üzerine düşecektir. Bu yapıdaki her atom için doğrudur. Sonuç olarak, $(1/2,0,z)$ kayma yansıması ile ilişkilendirilen bütün atomik parçacıkların patterson pikleri tarafından ele geçirilir.

Patterson fonksiyonu elektron yoğunluğu fonksiyonunun simetrik olup olmamasına bağlı olmadan daima simetrik bir dağılım gösterir. Bu özelliği ile patterson haritasının özel bölümü *harker bölümleri* olarak adlandırılır. Bunlar bütün simetri işlemlerinde kullanılır ve analizleri patterson fonksiyonu yorumlamasına etkili bir yaklaşım getirir (Schenk, 2010).

Patterson fonksiyonu günümüzde hala kullanılmaktadır. Patterson yönteminin etkin biçimde kullanılıp kullanılmayacağına karar verebilmek için yapıdaki ağır ve hafif atomların atom numaraları üzerinden tanımlı;

$$r = \frac{\sum_{ağır} Z^2}{\sum_{hafif} Z^2} \quad (3.2.6)$$

oranına bakılır. Pratik bir kullanım alanına sahip r-kuralına göre, $r > 1$ durumunda ağır atom konumlarını belirlemeye yönelik makul bir Patterson haritasının elde edilebileceği söylenir (Luzzati, 1953; Woolfson, 1956). Bu oranın 1'den küçük değerleri için yorumlanabilecek makul bir Patterson haritası elde edilemez (Rossmann ve Arnold, 2001).

3.3 Direk Yöntemler

Patterson yöntemi gibi diğer birçok kristal yapı çözümü yöntemlerinde, elektron yoğunluğu haritasını elde ederken faz bilgisi dikkate alınmadan sonuca gidilmesi hedeflenmişti. Ancak direkt yöntemlerde, kristal yapı faktörleri ile faz bilgisi arasında kesin bir ilişkinin var olduğu ve faz bilgisinin doğrudan kristal yapı faktörlerinden türetilebileceği gerçeği dikkate alınmıştır (Harker ve Karsper, 1948).

Patterson yönteminde kristal yapının simetri merkezli olduğu dikkate alınarak kristal yapı faktörlerinin faz açısının yalnızca 0° ve 180° olması gerektiğini söyleyebiliriz. Bu durumda kristal yapı faktörü; $F_{\bar{h}} = |F_h| \cos \phi$ ile verildiğinden F_h değeri ya $|F_h|$ ya da $-|F_h|$ değerine sahip olacaktır. Simetri merkezine sahip olmayan kristal yapı durumlarında ise kristal yapı faktörlerinin faz açısında herhangi bir sınırlama olamayacağı için faz açısını belirlemek bu kadar basit olmayacaktır. Patterson yönteminden sonra geliştirilen direkt yöntemlerde, yapının simetri merkezine sahip olup olmadığına bakılmaksızın tüm kristal yapıların kristal yapı faktörlerinin belirlenmesini sağlamıştır (Woolfson,1987).

Gerçek bir kristal yapıda, elektron yoğunluğunun en önemli özellikleri; onun hiçbir yerde negatif olamayacağı ve atomik konumlar civarında birbirinden izole edilmiş küresel simetrik dağılım gösteren pikler şeklinde olup diğer bölgelerde sifıra yakın olması yani elektron yoğunluğu fonksiyonunun ayırık atomlardan oluşmuş olmasıdır. Elektron yoğunluğunun bu iki özelliği sırasıyla kristalografide *positivity* (toplanabilirlik) ve *atomicity* (ayırık atom olma durumu olarak adlandırılır.

Elektron yoğunluğunun positivity özelliğinden dolayı birim hücre içindeki her yerde pozitif değerler alması, kristal yapı faktörleriyle elektron yoğunluğu arasında fourier fonksiyonlarıyla ilişki olmasından dolayı elektron yoğunluğunun her zaman

pozitif bir değere sahip olan fourier fonksiyonu dönüşümüyle temsil edilebilmesindedir (Zhou,2004).

1948 yılında Harker ve Karsper kristal yapı faktörleri ile faz bilgisi arasında kesin bir ilişki olduğunu ve kristal yapı faktörlerinden doğrudan fazların türetebileceğini, çok basit sentrik yapılar için bazı güçlü yapı faktörlerinin işaretlerinin matematiksel eşitsizlikleri ile formüle edileceği önerisini getirmişlerdir. Bu eşitsizlikler *Harker Kasper Eşitsizlikleri* olarak bilinmektedir.

Faz bilgisini elde etmek için bir başka yöntem, Karle Hauptman'ın elektron yoğunluğunun pozitif olmasından yola çıkarak, kristal yapı faktörlerinin hermiyen bir matris şeklinde gösterilebileceğini söylemesiyle gelişmiştir. Elde edilen bu matris fazları bilinen en az sayıdaki yansımadan hareketle fazları bilinmeyen diğer fazları oluşturarak faz seti genişletme sürecinde kullanılmıştır (Karle ve Hauptmant, 1956)

Faz bilgisinin doğrudan kristal yapı faktörlerinden bulunmasında yararlanılan önemli fiziksel gerçekten bir diğeri de elektron yoğunluğu haritalarının ayrık fakat küresel şekle sahip atomlardan meydana gelmesidir. Bu düşünceden yola çıkarak Sayre (1952) de kendi adıyla anılan Sayre işaret ilişkisi bağıntısını türetmiştir (Woolfson, 1954). Daha sonra Cochran (1952), elektron yoğunluğunun atom merkezleri etrafında yoğunlaştığını ileri sürmüş ve belirli matematiksel faz işareti ilişkileri türetmiştir. Son olarak Zacharisen (1952) bilinmeyen fazların sembollerle temsil edilebileceği düşüncesini ileri sürmüştür.

Faz problemini çözmede karşılaşılan zorluklardan birisi de, simetri elemanları ve hücrenin tüm içeriğine göre birim hücrenin orijinini tam olarak belirlemektir. Orijinin keyfi olarak kaydırılması yapı genliklerini etkilemez fakat fazları değiştirebilir. Sonuç olarak fazların seçimi orijinin seçimine bağlıdır (Stout Jensen, 1989).

Direk yöntemler geleneksel direk yöntemler ve modern direk yöntemler olarak ikiye ayrılmaktadır. Direkt yöntemlerle yapı çözümünde Karle Hauptman, Sayre, Harker Karsper, Cochran ve Zacharisan'ın ileri sürdüğü yöntemler geleneksel direkt yöntemler olup buna karşın Shake Bake yöntemi modern direkt yöntemlerdendir. Bu yöntemde, gerçek uzayda kısmi çözümlerin optimizasyonu yalnızca faz ilişkisi tarafından başarılabilen fazların bir gelişmesini sağlar (Miller ve diğer., 1993).

Direkt Yöntemler küçük moleküllü kristal yapıların (asimetrik biriminde hidrojen dışında 100 atom bulunduran) çözümünde 1980'lerde başarı sağlarken, proteinler gibi kompleks yapıların çözümü içinde yeterli değildir.

Bütün bu çalışmalar, bilgisayar teknolojisinin de gelişmesiyle birlikte, çok sayıda yapı çözümü programının oluşturulmasına ışık tutmuştur (Germain ve Woolfson, 1968; Sheldrick, 1975; Yao, 1981; Debaerdemaeker, Tate ve Woolfson, 1985; Debaerdemaeker ve Woolfson, 1989; Bhat, 1990; Woolfson ve Yao, 1990).

3.4 Eşitsizlik İlişkileri

3.4.1 *Harker Karsper Eşitsizlikleri*

Harker ve Kasper faz bilgisinin doğrudan kristal yapı faktörlerinden elde edilebileceğini gösteren eşitsizlikler türetmek amacıyla matematikte bilinen Cauchy Schwartz eşitsizliğini kullanmış ve bu yöntemle elde ettikleri eşitsizliklere Harker Karsper eşitsizlikleri adını vermişlerdir.

Cauchy eşitsizliği;

$$\left| \sum_{j=1}^N a_j b_j \right|^2 \leq \sum_{j=1}^N |a_j|^2 \sum_{j=1}^N |b_j|^2 \quad (3.4.1)$$

ifadesiyle verilir. Sentrosimetrik ve sentrosimetrik olmayan yapıların her ikisi içinde gerçek yapı faktörlerinin işaretleri arasındaki ilişkiyi belirlemek için bu yöntem kullanılmıştır (Okaya, Nitta, 1952). Kristal yapı faktörü eşitliğini yazalım;

$$F_{hkl} = V \int \int \int_0^1 \rho(x, y, z) e^{-2\pi i(h_x + k_y + l_z)} dx dy dz \quad (3.4.2)$$

olarak verilir. Kristal yapı faktörüne cauchy eşitsizliğine uygulayalım;

$$a_j = \sum_{j=1}^N \rho(x, y, z), b_j = \sum_{j=1}^N \rho(x, y, z) \quad (3.4.3)$$

diyebiliriz. Toplam ifadesinin integrale dönüştürürsek;

$$\begin{aligned} |F_{hkl}|^2 &\leq V^2 [\int \int \int_0^1 \rho(x, y, z) dx dy dz] \\ &\times [\int \int \int_0^1 \rho(x, y, z) |e^{-2\pi i(h_x + k_y + l_z)}|^2 dx dy dz] \end{aligned} \quad (3.4.4)$$

ya da

$$|F_{hkl}|^2 \leq [\int \int \int_0^1 \rho(x, y, z) dx dy dz]^2 \quad (3.4.5)$$

olur. Burada $V dx dy dz$ birim hücredeki elektron sayısıdır ve bu durumda,

$$F_{hkl}^2 \leq Z^2 \quad (3.4.6)$$

yazılabilir. Bu son eşitlikte bizi hiçbir kristal yapı faktörünün değeri, birim hücredeki toplam elektron sayısı Z değerinden büyük olamaz gerçeğine götürür.

Simetri merkezine sahip bir kristal için Schwartz eşitsizliğini uygulaması, F_{hkl} bazı fazları hakkında bize bilgi verir. Örneğin; $(0, 0, 0)$ noktasında bir kristalin inversiyon merkezine sahip olduğunu düşünelim;

$$\rho(x, y, z) = \rho(-x, -y - z) \quad (3.4.7)$$

elektron yoğunluğu için eşitliğini elde ederiz.

Kristal yapı simetri merkezine sahip ise Friedel yasasını kullanabiliriz. Bu yasa;

$$|F_{hkl}| = |F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}| \quad (3.4.8)$$

şeklinde verilir. F_{hkl} reel olduğundan sinüslü terimler birbirini götürüleceği için kristal yapı faktörü eşitliği;

$$F_{hkl} = V \int \int \int_0^1 \rho(x, y, z) \cos 2\pi(hx + ky + lz) dx dy dz \quad (3.4.9)$$

halini alır. Bu ifadeye tekrar Schwartz eşitsizliğini uygularsak;

$$\begin{aligned} F_{hkl}^2 &= V^2 \left[\int \int \int_0^1 \frac{1}{2} \rho(x, y, z) dx dy dz \right] \\ &\times \int \int \int_0^1 \frac{1}{2} \rho(x, y, z) [1 + \cos 2\pi(2hx + 2ky + 2lz)] dx dy dz \end{aligned} \quad (3.4.10)$$

ya da;

$$F_{hkl}^2 = Z \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2} F_{2h,2k,2l} \right) \quad (3.4.11)$$

olur (Harker ve Kasper, 1947).

Kristal yapı faktöründen birimsel kristal yapı faktörüne geçmek istersek;

$$U_{hkl} = F_{hkl} / f_{hkl} \quad (3.4.12)$$

ya da;

$$U_{hkl} = F_{hkl} / \sum_{j=1}^N f_j \quad (3.4.13)$$

eşitliğine ulaşırız. Bu durumda $\sum_{j=1}^N f_j = Z$ olduğu için $F_{hkl} / Z U_{hkl}$ dersek;

$$U_{hkl}^2 \leq \frac{1}{2} + \frac{1}{2} U_{2h,2k,2l} \quad (3.4.14)$$

olur (Sakurai, 1952, Dutta ve Woolfson, 1961). F_{hkl} değerlerini biliyorsak, U_{hkl} değerlerini kolaylıkla hesaplayabiliriz.

Denklem 3.4.14 $F_{2h,2k,2l}$ ' nin bazı işaretlerini bulmamızda kullanışlı olmuştur. Yani; eğer $|F_h|$ ve $|F_{2h}|$ büyüklükleri şiddetli yansımalar ise F_{2h} kristal yapı faktörünün işaretinin büyük bir olasılıkla pozitif olacağının matematiksel bir gösterimi elde edilmiştir. Simetri merkezli yapılar için türetilen bu ifade de U_h ve U_{2h} birimsel kristal yapı faktörleri yeterince büyükse, U_{2h} ' in işaretinin pozitif olma olasılığı oldukça yüksektir.

Bunu bir örnek ile açıklamak gerekirse; $|U_h| = 0.5$ ise 3.3.14 denkleminde $U_{2h} \geq -0.28$ elde edilir. Görüldüğü gibi U_{2h} , -0.5 olsaydı bu eşitlik sağlanamayacaktı. Buradan U_{2h} 'in pozitif olmak zorunda olduğu sonucu çıkar. Böylece simetri merkezine sahip bazı kristal yapı faktörü fazlarının işaretleri + ve - olarak belirlenebilir. Bu işaretlerden yola çıkarak faz açılarında belirleyebiliriz. Simetri merkezli yapılarda, yapı faktörlerinin faz açıları 0° veya 180° olmaktadır.

Fridel yasasından kristal yapı faktörü $F_h = |F_h| \cos \theta$ ile verildiği için F_h değeri ya $|F_h|$ ya da $-|F_h|$ değerine sahip olacaktır. $\theta = 0^\circ$ durumunda F_h pozitif, $\theta = 180^\circ$ durumunda F_h negatiftir. Bu sonuçtan yola çıkarak; U_{2h} kristal yapı faktörünün fazının işareti - olduğu için faz açısının da 0° olduğunu kolaylıkla söyleyebiliriz (Giacovazzo,1992)

Denklem 3.4.14 eşitliği için yaptığımız açıklamayı elektron yoğunluğundan yola çıkarak işaret sembolleriyle açıklayalım:

Sentrosimetrik bir kristal yapıdan bahsetmek demek sentrosimetrik bir elektron yoğunluğundan bahsetmek demektir. Yoğunluk sentrosimetrik olduğu durumda;

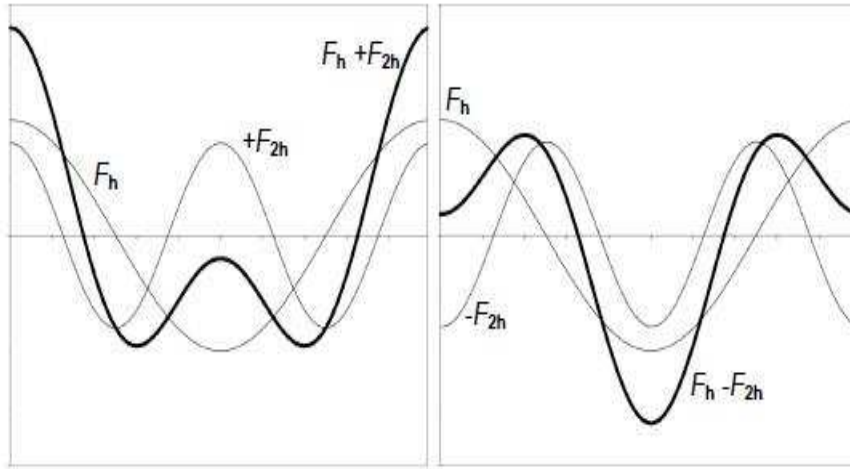
$$\rho(r) = S_h |F_h| \cos 2\pi hr \quad (3.4.15)$$

ifadesiyle verilir.

Burada S_h ve F_h ' in değeridir ve -1 ya da +1 olabilir. Şimdi F_h ve F_{2h} olarak iki yapı faktörü alalım. Bunların elektron yoğunluğuna olan katkısı büyük olacaktır ve Şekil.3 de görölmektedir. Elektron yoğunluğu pozitif olmak zorunda olduğu için F_{2h} ' in değeri de F_h ' in değerinden bağımsız olarak pozitif olmalıdır. Bu görüő 3 boyutlularda da geçerlidir ve sentrosimetrik yapılarda temel faz iliőkisinin basit durumunu gösterir. Eğer F_h, F_k, F_{h-k} değerleri çok büyük ise;

$$S_h S_k S_{h-k} \approx +1 \quad (3.4.16)$$

durumu elde edilir. Bu da genel eşitsizlikleri Harker ve Kasper tarafından türetilen özel bir durumdur. Faz- Şiddet ilişkisi olarak ilk bilinen Harker-Kasper eőitsizlięidir ve yapı çözümünde kullanılır. Fakat bunların kullanımı basit yapılarda sınırlı kalmıőtır (Gillis, 1958)



Şekil 3.2 F_h ve F_{2h} ' in bir boyutlu elektron yoğunluğuna katkısının Őematik gösterimi.

Sentrosimetrik kristal yapılar için Harker ve Kasper, 3.4.14 denklemiyle birlikte aşağıdaki,

$$(a) U_{hkl}^2 \leq \frac{1}{2} + \frac{1}{2} U_{2h,2k,2l}$$

$$(b)(U_h + U_{h'})^2 \leq (1 + U_{h+h'})(1 + U_{h-h'})$$

$$(c)(U_h - U_{h'})^2 \leq (1 - U_{h+h'})(1 - U_{h-h'})$$

$$(d)U_{0kl}^2 \leq \frac{1}{4}(1 \pm U_{0,2k,0} \pm U_{0,0,2l} \pm U_{0,2k,2l})$$

eşitsizlikleri türetmişlerdir. Harker ve Kasper tarafından türetilen bu eşitsizlikler Gillis (1948) tarafından matematiksel ifadelerin uygulanmasıyla genişletilmiştir. Bu eşitsizlikler;

$$(a)|U_{3h} + 3U_h| \leq \frac{1}{2}(1 + U_{2h})(3 + 4U_{2h} + U_{4h})^2$$

$$(b)|U_{3h} + 3U_h| \leq 2(1 + U_{2h})$$

ifadeleriyle verilir (Wolff ve Bouman, 1953).

Bu çalışmalarda ortaya konan eşitsizlikler, özellikle simetri merkezli yapılar için şiddetli yansımaların genlik bilgilerinden yararlanarak, fazları bilinmeyen yansımaların fazlarının bulunmasına yardımcı olmalarına karşın sınırlı bir kullanım alanına sahip olmaları nedeniyle faz sorununa doyurucu yanıtlar sunmaktan uzaktılar.

3.4.2 Karle Hauptman Eşitsizlikleri

Harker ve Kasper kristal yapı faktörleri arasında eşitsizlikleri türettiğinden bu yana, Gillis (1948), MacGillavry (1950), KarleHauptman (1950), GoedKoop (1950, 1952), Nita (1952), VonEller (1955), Bouman (1956) ve Löfgren (1960) tarafından bu problem genişletilmeye çalışılmıştır (Naya, 1961). Bunlardan Karle ve Hauptman determinantsal eşitsizlikler üzerine önemli bir çalışma

geliştirmişlerdir.

Karle Hauptman kristalin simetri durumuna bağlı kalmaksızın sadece elektron yoğunluğu fonksiyonunun her yerde pozitif olması fiziksel gerçeğinden yola çıkarak kristal yapı faktörlerinin $(n+1)$. dereceden hermiyen bir matris şeklinde gösterileceğini ifade etmiş ve yapı faktörleri arasında en genel eşitsizlikleri türetmiştir. Eşitsizliklerin temel sistemi pozitif bir fonksiyon olan fourier serilerinin katsayıları arasında oluşturulmuştur. Yapı faktörleri fourier serisi ile verilen pozitif elektron yoğunluğu dağılımı içinde katsayıları oluştururlar.

Atomların yapıları üzerine yapılan araştırmada atomlar civarında elektron yoğunluğunun pozitif olduğu deneysel datalarla sınırlandırılarak belirlenmiş ve pozitiflik özelliği kabulünden elde edilen eşitsizlikler kristallerin yapı faktörlerinin şiddetlerini ve fazlarını sınırlandırmıştır.

$$\rho(r) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} F_h e^{-2\pi i h r} \quad (3.4.17)$$

Elektron yoğunluğu fonksiyonu fourier serilerinden oluşmuş pozitif bir fonksiyon olduğu için bu fonksiyonunun katsayıları olan kristal yapı faktörleri de pozitif değerler alırlar. Bu nedenle elde edilen hermiyen matrisinin elemanlarını yapı faktörleri oluşturduğu için bu matrisde sıfırdan büyük olma koşulunu sağlamalıdır. Bu sayede elde edilen determinantsal eşitsizlikler bilgisayar programları yardımıyla kolayca işlenebilir olduklarından şiddetli olmayan yansımaları da içerecek tarzda kristal yapı faktörlerinin fazlarını bulma sürecini kolaylaştırır. Bu yöntem simetri merkezli olsun ya da olmasın bütün kristal yapılara uygulanabilmektedir. Halbuki; Harker Kasper eşitsizlikleri sadece simetrik yapılara uygulanabilmekteydir (Goedkop, 1950; Pepinsky, 1951).

Fourier katsayısı F_{hkl} bir kristal için elektron yoğunluğu fonksiyonu açısından,

$$F_{hkl} = V \int \int \int_0^1 \rho(x, y, z) \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] dx dy dz \quad (3.4.18)$$

şeklinde ifade edileceğini biliyoruz. 3.4.18 denklemini negatif olmayan bir hermisyen matris formuna dönüştürebiliriz. Bu form;

$$\begin{aligned} \sum_{hkl} \sum_{h'k'l'} X_{hkl} X_{h'k'l'} F_{h-h', k-k', l-l'} &= V \int \int \int_0^1 \rho(x, y, z) \sum_{hkl} \sum_{h'k'l'} X_{hkl} X_{h'k'l'} \\ &\times \exp[-2\pi i[(h-h')x + (k-k')y + (l-l')z]] dx dy dz \end{aligned} \quad (3.4.19)$$

X_{hkl} bağımsız değişkendir ve $\bar{X}_{h'k'l'}$, X'_{hkl} nin kompleks konjügesidir. $\rho(x, y, z)$ reel ise $F_{hkl} = \bar{F}_{hkl}$ dir.

Denklem 3.4.19'un sağındaki toplam, üçlü toplamlarının ve onların kompleks konjügelere çarpımı olarak belirlenebilir. Sağ tarafı tekrar yazmak istersek;

$$V \int \int \int_0^1 \rho(x, y, z) \left| \sum_{hkl} X_{hkl} \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \right|^2 dx dy dz \quad (3.4.20)$$

eşitliğini elde ederiz.

3.4.15 denkleminde görüldüğü gibi; $\rho(x, y, z)$ pozitif bir fonksiyon olduğu için bu eşitlikte pozitif bir fonksiyondur. 3.4.19 eşitliğinin sağ tarafının pozitif hermisyen formu

$$\sum_{hkl} \sum_{h'k'l'} X_{hkl} X_{h'k'l'} F_{h-h', k-k', l-l'} \geq 0 \quad (3.4.21)$$

ifdasiyle gösterilir. Bu son ifadeden yola çıkarak birimsel yapı faktörleri cinsinden hermisyen bir matris elde edebiliriz. Elektron yoğunluğunun her yerde pozitif olması fiziksel gerçeğini kullanan Kauptman elde edilen hermisyen matrisinde Herglotz teoremine göre sıfırdan büyük olma koşulunu ileri sürmüştür (Bouman,1956).

$$\begin{vmatrix}
1 & U_{h_1} & U_{h_2} & \cdot & \cdot & \cdot & U_{h_n} \\
U_{-h_1} & 1 & U_{h_2-h_1} & \cdot & \cdot & \cdot & U_{h_n-h_1} \\
U_{-h_2} & U_{h_1-h_2} & 1 & \cdot & \cdot & \cdot & U_{h_n-h_2} \\
\cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\
\cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\
\cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\
U_{-h_n} & U_{h_1-h_n} & U_{h_2-h_n} & \cdot & \cdot & \cdot & 1
\end{vmatrix} \geq 0 \quad (3.4.22)$$

Burada h_i biçiminde gösterilen vektörler, (hkl)'yi betimlemektedir. Bunun her-misyen bir matrise ait bir determinant olduğunu $U_h^* = U_{-h}$ yararlanarak kolayca bulabiliriz.

Bu son matris eşitsizliğinde $n=2$ ve $h_2 = 2h_1$ yerine yazılırsa Harker Karsper eşitsizliğine dönüşeceği kolaylıkla görülür.

Sentrik bir yapı için bu kez $n=2$ ve h_{21} durumu ele alınırsa determinant;

$$U_{h_1}U_{h_2}U_{h_1-h_2} \geq \frac{1}{2}[|U_{h_1}|^2 + |U_{h_2}|^2 + |U_{h_1-h_2}|^2 - 1] \quad (3.4.23)$$

eşitsizliğine basitleştirilir. Asentrik bir yapı için ise bu eşitsizlik;

$$|U_{h_2}||U_{h_1-h_2}| \cos[\phi_{h_1} - \phi_{h_2} - \phi_{h_1h_2}] \geq \frac{[|U_{h_1}|^2 + |U_{h_2}|^2 + |U_{h_1-h_2}|^2 - 1]}{2|U_{h_1}||U_{h_2}||U_{h_1-h_2}|} \quad (3.4.24)$$

şeklini alır. Bu bağıntı üç fazın kombinasyonunun üzerinde bir sınırlama olduğunu söyler (Gökçe, 2009)

Bu teorinin önemi elde edilen algoritmik düzenlemeye uygun determinantsal eşitliklerin bilgisayar programlarıyla kolayca işlenilebilir olması ve simetri durumuna bakılmaksızın şiddetli olmayan yansımaları da içerek şekilde deneysel olarak elde edilen genlik bilgilerinden şiddetlerin nasıl elde edileceğini göstermek

amacıyla genel anlamda türetilen Karle Hauptman eşitsizliklerinin, Harker Karsper eşitsizliklerini de içinde barındıran genel bir ifade olmasında yatmaktadır (Sevinçek, 2006).

3.5 Sayre Eşitliği

Kristal yapıların direkt yöntemlerle çözülmesinde iki önemli varsayımdan bahsetmiştik. Bunlardan birincisi elektron yoğunluğunun her yerde pozitif olma koşulu ve koşul Karle Hauptman tarafından kullanılarak kristal yapı faktörlerini hermiyen bir matris şeklinde gösterildi. Harker Karsper ise türettiği eşitsizliklerle kristal yapı faktörlerinin işaretlerini belirlemek için yapı faktörlerinin belirli değerlerden büyük olması gibi sınırlamalar getiriyordu. Harker Kasper eşitsizliği de sadece sentrosimetrik yapılar için doğru sonuç veriyordu. İkinci önemli varsayım ise atomiklik olarak adlandırılmıştı. Bu varsayım fazların kristal yapı faktörlerinden belirlenmesi yolunda Sayre, Cochran ve Zacharisan tarafından geliştirilerek faz setleri hakkında çok önemli ipuçları sağlanmıştır.

Bunların en temeli Sayre'nin işaret bulma yöntemidir. Atomiklik varsayımı kristal yapıdaki atomları, birbirlerinden ayrık küresel nesnelere olarak betimler. Bu düşünceden yola çıkan Sayre, benzer atomlardan oluşan kristallerde elektron yoğunluğu ile elektron yoğunluğunun karesi arasında benzerlik olduğunu öne sürmüştü ve kristal yapı faktörlerinden fazların belirlenebilmesi için çok önemli bağıntılar türetmiştir. Elektron yoğunluğunun atomiklik olması, birim hücredeki elektron yoğunluğu haritasında, yoğunluğun karesi ile orijinal yoğunluğun oldukça benzer olması sonucunu getirir. Gözlenen maksimumların şiddetleriyle değil konumlarının belirlenmesine odaklanır. $\rho(r)$ ve $\rho^2(r)$ fonksiyonları aynı konumlarda piklere sahip olacaklar tek fark $\rho^2 r$ fonksiyonu $\rho(r)$ fonksiyonuna göre daha keskin piklere sahip olacaktır; yani piklerin biçimi farklı olacaktır. Bu kavramı kullanarak ve yapının eşit atomlardan oluştuğu farz edilerek Sayre (1952)

Sayre eşitliği denilen önemli bir eşitlik türetmiştir (Sayre, 1952)

$$F_h = \theta_h \sum_k F_k F_{h-k} \quad (3.5.1)$$

$\rho(r)$ ' nin fourier dönüşümü $(1/V)F_h$ olup eşit atomlar durumunda kristal yapı faktörü;

$$F_h = f_h \sum_{j=1}^N \exp(2\pi i h r_j) \quad (3.5.2)$$

olacaktır. Ayrıca $\rho^2(r)$ ye karşılık gelen yapı faktöründe;

$$G_h = g_h \sum_{j=1}^N \exp(2\pi i h r_j) \quad (3.5.3)$$

dir. Burada g_h karesi alınmış bir pikin saçılma faktörüdür.

Tek boyutta $\rho(x)$ ve $\rho(x)^2$ için elektron yoğunluğu fonksiyonlarını yazalım;

$$\rho(x) = \frac{1}{V} \sum_h F_h e^{-2\pi i x} \quad (3.5.4)$$

$$\rho^2(x) = \frac{1}{V} \sum_h G_h e^{-2\pi i x} \quad (3.5.5)$$

$\rho(r)$ fonksiyonunun fourier katsayıları $1/V F_h$ iken, $\rho^2(r)$ fonksiyonunun fourier katsayıları $1/V G_h$ şeklindedir. Buradan $F_h = \frac{f_h}{g_h} G_h = \theta_h G_h$ şeklinde bir bağıllık yazılabilir.

Elektron yoğunluğunun karesini yazalım;

$$\begin{aligned}
\rho(x)^2 &= \rho(x)\rho(x) = \left(\frac{1}{V} \sum_h F_h e^{-2\pi i h x}\right) \left(\frac{1}{V} \sum_h F_h e^{-2\pi i h x}\right) \\
&= \frac{1}{V} \sum_{h_1} \left[\frac{1}{V} \sum_{h_2} F_{h_1} F_{h_2} \right] e^{-2\pi i (h_1 + h_2) x}
\end{aligned} \tag{3.5.6}$$

$h_1 + h_2 = h$, $h_1 = h'$ olsun;

$$\rho(x)^2 = \frac{1}{V} \sum_h [F_h F_{h-h'}] = \frac{1}{\theta_h} F_h \tag{3.5.7}$$

olur.

$$G_h = \frac{1}{V} \sum_{h'} F_h F_{h-h'} \tag{3.5.8}$$

Buradan da;

$$F_h = \frac{\theta_h}{V} \sum_h F_h F_{h-h'} \tag{3.5.9}$$

sonucu elde edilir. Bu eşitliğe *sayre eşitliği* denir. Bu eşitlik kristalin simetri merkezine sahip olup olmadığına bakılmaksızın bütün yapılara uygulanabilir. Burada θ_h , $\rho(r)$ ve $\rho^2(r)$ pik şekillerinin farklılığını açıklar. Her iki tarafı $F_{h'}$ ile çarpalım;

$$|F_h|^2 = \theta_h \sum_k |F_h F_{h'} F_{h-h'}| \exp[2\pi i (-\varphi_h + \varphi_{h'} + \varphi_{h-h'})] \tag{3.5.10}$$

elde edilir.

Eğer $|F_h|^2$ büyük ise eşitliğin sağ tarafı büyük ve pozitif olmak zorundadır. Sırasıyla F_h , $F_{h'}$ ve $F_{h-h'}$ 'nin büyük olması eşitlikteki exponansiyel faktörünün sıfıra gideceğini gösterir.

$$\varphi_h - \varphi_k - \varphi_{h-k} \approx 0 \tag{3.5.11}$$

Bu durumda sentrosimetrik yapılarda faz 0 (F_h pozitif) ya da 1/2 (F_h negatif) olur. Denklem 3.5.11'e göre; F_h 'ın işareti $S(h)$ ile, $F_{h-h'}$ 'nin işareti $S(h - h')$ ile

gösterilirse;

$$S(h)S(h')S(h-h') \cong 1 \quad (3.5.12)$$

$$S(h)S(h')S(h-h') \cong + \quad (3.5.13)$$

haline dönüşür (Woolfson, 1954). Bu işaretlere ise son eşitlikteki \cong işaretinden dolayı Sayre'nin olası işaret bağıntıları denir. Bunların güvenilirliğini elde etmek için olasılık bağıntılarının uygulanması gerekir. Uygulanan olasılık bağıntıları özdeş atomlar için uygulanmış ve daha sonra benzer bağıntılar özdeş olmayan atomlara da uygulanmıştır (Cochran 1955; Klug, 1958).

3.6 Orijin Seçimi ve Yapı Değişmezleri

Yapı değişmezlerini tanımlamadan önce orijin seçiminden bahsetmek yapı faktörlerinin hangi durumda değişmez hangi durumda da değişebilir olduğuna anlamamıza yardımcı olacaktır. Bir kristal yapının tümüyle tanımlanabilmesi için, atom konumlarını bazı referans noktalarına göre belirtmek gerekir. Bu da kristalde iyi belirlenmiş bir orijin ve eksenler sistemini gerektirir. Kristal simetrisi genellikle eksenlerin mutlak konumlarını değil, doğrultularını belirler.

Herhangi bir uzay grubu için tanımlanan yapı faktörünün açık ifadesi, eşdeğer konumların koordinatlarına, yani seçilen orijine bağlıdır. Yüksek simetrik bir nokta orijin olarak seçildiğinde eşdeğer konumların koordinatları simetrik bir durum gösterir ve yapı faktörünün ifadesi basitleşir. Bu yüzden orijin genellikle bir simetri elemanının üzerinde seçilir. Bunun dışında bir uzay grubu için mümkün orijin konumlarından biri, diğerine vektörü kadar kaydırıldığında, yapı faktörü,

$$F_{h'} = \sum_j f_j \exp[2\pi i[(x_j - \Delta x)h + (y_j - \Delta y)k + (z_j - \Delta z)l]] \quad (3.6.1)$$

veya,

$$F_{h'} = F_h \exp | - 2\pi i(h\Delta x + k\Delta y + l\Delta z) | \quad (3.6.2)$$

kadar değişir. Bu yapı faktörünün fazında $-2\pi h\Delta x$ radyanlık değişme,

$$\Delta\phi_{hkl} = -2\pi(h + k + l) \quad (3.6.3)$$

faz kaymasına neden olur.

Yapı faktörlerinin fazlarının hesaplanmasında en önemli nokta iyi bir orijin noktası belirlemektir. Orijin seçimi her bir uzay grubu için değişiklik gösterir. Simetri merkezli yapılarda yapı faktörü ifadesi $(0,0,0)$ noktası orijin noktası olarak seçildiğinde,

$$(F_{hkl})_{0,0,0} = \sum_{j=1} f_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (3.6.4)$$

şeklindedir. $x_j, y_j, z_j \rightarrow x_{j-1/2}, y_{j-1/2}, z_j$ şeklinde değişir. Bu durumda yapı faktörü ifadesi;

$$(F_{hkl})_{1/2,1/2,0} = \sum_{j=1} f_j \cos 2\pi|(hx_j + ky_j + lz_j) - (\frac{h-k}{2})| \quad (3.6.5)$$

ve ya,

$$(F_{hkl})_{1/2,1/2,0} = (-1)^{h+k}(F_{hkl})_{0,0,0} \quad (3.6.6)$$

olur.

Görüldüğü gibi F_{hkl} orijin değişmesiyle değişmez kalmasına karşın, yapı faktörünün ifadesi h ve k 'nin tek veya çift olmasına yani pariteye bağlıdır ve faz değişimi söz konusudur. Bu uzay grubunda orijin koordinatları yalnız 0 veya 1/2 fazlarda (+) ve ya (-) olduğundan (hkl) indislerinin sekiz parite grubuna göre sekiz çeşit yansımanın incelenmesi yeterlidir. Şekilde orijin değişimiyle bu yansımaların bağıl şiddetlerinin nasıl değiştiği görülmektedir.

Parite grubu			1	2	3	4	5	6	7	8
Orijin konumu			Yansıma tipi(ç-çift,t-tek)							
			ççç	ççt	çtç	çtt	tçç	tçt	ttç	ttt
0	0	0	+	+	+	+	+	+	+	+
0	0	1/2	+	-	+	-	+	-	+	-
0	1/2	0	+	+	-	-	+	+	-	-
0	1/2	1/2	+	-	-	+	+	-	-	+
1/2	0	0	+	+	+	+	-	-	-	-
1/2	0	1/2	+	-	+	-	-	+	-	+
1/2	1/2	0	+	+	-	-	-	-	+	+
1/2	1/2	1/2	+	-	-	+	-	+	+	-

Şekil 3.3 Orijin değişimiyle yansımaların bağlı işaretlerinin değişimi.

Buna göre, yapı faktörlerinin fazlarının hesaplanmasındaki doğruluk tek olarak seçilmiş ve iyi belirlenmiş bir orijin gerektirir. Keyfi orijin seçimlerinden etkilenmeyen fazlara ve bu fazların doğrusal kombinasyonlarına *yapı değişmezleri*, sadece izinli orijin değişimlerinden etkilenmeyen fazlara ve bu fazların doğrusal kombinasyonlarına ise *yapı yarı değişmezleri* denir (Giacovazzo, 1992).

Şekil 3.3 den görüldüğü gibi ççç yansımalarının işaretleri orijin değişiminden etkilenmediği için bu yansımalar yapı değişmezleri olarak adlandırılırlar yani orijin seçiminden etkilenemezler.

En genel yapı değişmezi,

$$F_{h_1} F_{h_2} \dots F_{h_m} = |F_{h_1} F_{h_2} \dots F_{h_m}| \exp[i(\varphi_{h_1} + \varphi_{h_2} + \dots + \varphi_{h_m})] \quad (3.6.7)$$

bağıntısıyla verilir. Burada $h_1 + h_2 + \dots + h_m = 0$ dır.

Şimdi yapı değişmezinin, orijininin genel bir r_0 vektörünün hareketiyle

değişmeyeceğini gösterelim. Yeni orijin olarak söylenen, h indisinin yapı faktörü;

$$F_{h'} = \sum_{j=1}^N f_j \exp[2\pi i h(r_j - r_0)] = F_h \exp[-2\pi i h r_0] = F_h \exp[i(\varphi_h - 2\pi h r_0)] \quad (3.6.8)$$

Faz $\Delta\varphi = 2\pi h r_0$ kadar değişirken, büyüklük değişmeyecektir. Aynı orijin kayması nedeniyle Denklem 3.6.8 deki çarpımın faz değişimi,

$$\Delta\varphi = 2\pi h r_0 \sum_{i=1}^m h_i = 0 \quad (3.6.9)$$

olacaktır. Bu durumda yapı faktörlerinin çarpımının da bir yapı değişmezi olduğu görülmektedir. Şekil 3.3'e göre; eğer h , k ve $h-k$ vektörleri tçç ve ttç gruplarına ait yansımalara karşılık geliyorsa $h-k$ vektörü bir çtç yansımasına karşılık gelmelidir. ($\zeta + \zeta = t + t = \zeta$, $t + \zeta = \zeta + t = t$)

En basit yapı değişmezleri;

1. $(hkl)=(0,0,0)$ için $F_{000} = \sum_{j=1}^N Z_j$, birim hücredeki elektron sayısını verir ve bunun daima fazı sıfırdır.

2. $F_h F_{-h} = |F_h|^2$, faz açısı kaybolduğu için hiçbir zaman faz bilgisi içermez.

3. $h_1 + h_2 + h_3 = 0$ durumunda $\varphi_{-h} + \varphi_k + \varphi_{h-k}$ fazlı $F_{-h} F_k F_{h-k}$ çarpımı triplet değişmezi olarak adlandırılır. Budeğişmezler yapı çözümünde öncelikli olarak rol oynar.

4. $h_1 + h_2 + h_3 + h_4 = 0$ durumunda $\varphi_{-h} + \varphi_k + \varphi_l + \varphi_{h-k-l}$ fazlı $F_{-h} F_k F_l F_{h-k-l}$ çarpımı, quartet değişmezi olarak adlandırılır. Bu değişmezin önemi son yıllarda

fark edilmiştir.

5. Benzer şekilde; quintet, sextet gibi değişmezler de tanımlanabilir (Siligi ve Karro, 2002). Bu bağıntıların pratik kullanımını hala tartışılmaktadır.

Aynı nokta simetrisine sahip hücredeki noktalara sınırlandırılmış orijinlerin (izin verilebilir orijinlerin) konumlarını sağlayan ve orijin kaymasına göre değişmeyen yapı yarı değişmezleri tekli fazlarda ve fazların doğrusal kombinasyonlarından oluşur. Bir yapı yarı değişmezinin temel özelliği; bir veya daha fazla simetri eşdeğer faz çiftlerinin bir yapı değişmezinin dönüşebilmesidir.

Örneğin; $C \equiv (R, T)$ simetri işlemine sahip bir uzay grubunda aşağıdaki gibi bir h yansıması varsa φ_h fazı bir yapı değişmezidir.

$$\psi = \varphi_H - \varphi_h + \varphi_{hR} \quad (3.6.10)$$

ifadesi bir yapı yarı değişmezidir. Burada T öteleme vektörüdür. ψ orijin seçiminden bağımsızken, φ_H ve T orijin seçimine bağlı olacaktır. Son eşitliğe göre bu bağıllık yüzünden φ_h 'ın değeri T vektörlerinin değişmediği (özdeş nokta simetrisi) noktalar içerisinde orijini ötelerseniz değişmeyecektir.

3.7 Fazlar Arasında Triplet Değişmezi

Bir tek yapı faktörünün fazı orijine bağlıdır. Triplet değişmezinin değerinin elde etmek için elektron yoğunluğu fonksiyonunun pozitiflik özelliğini kullanalım. Eğer elektron yoğunluğu bir r_0 vektörü tarafından değiştirilirse yapı faktörü fazı $F_h \varphi'_h = \varphi_h + hr_0$ 'a dönüşür. Şimdi F_{h1}, F_{h2}, F_{h3} yapı faktörlerinin çarpımını

analiz edelim.

$$F_{h_1}F_{h_2}F_{h_3} = |F_{h_1}F_{h_2}F_{h_3}| \exp[2\pi i(\varphi_{h_1} + h_1r_0 + \varphi_{h_2} + h_2r_0 + \varphi_{h_3} + h_3r_0)] \quad (3.7.1)$$

Görüyoruz ki çarpımın fazı $\varphi_{h_1} + h_1r_0 + \varphi_{h_2} + h_2r_0 + \varphi_{h_3} + h_3r_0$ 'a eşittir. Eğer $h_3 = -(h_1 + h_2)$ ise fazların toplamı orijin değişiminden bağımsız olacaktır. Diğer bir deyişle $\varphi_h + \varphi_k + \varphi_{-h-k}$ fazlarının her üçlüsü bir triplet değişmez olarak adlandırılacak ve bu ifade orijinden bağımsız olacaktır. Bu sonuç quartet (dörtlü), quintet (beşli) değişmezlik olarak genelleştirilebilir.

3.8 Olasılık Yöntemler ve Tanjant Formülü

Önceki bölümlerde bahsedilen değer ve faz ilişkisi bir olasılıktır. Yani; bir istatistiksel analiz onların olasılık katkılarını hesaplamak için gereklidir. Burada yapı faktörlerinin değer ve faz ilişkilerini belirleyebilmek için normalize yapı faktörlerini kullanacağız. Normalize yapı faktörlerini ifade etmeye çalışalım;

$E(hkl)$ ile sembolize edilen normalize yapı faktörü, kristal yapı faktörünü bozmadan bütün yansıma sınıflarının normalizasyonuna izin vererek, θ 'ya bağımlılığın ortadan kaldırılmasını sağlar.

$$|E(hkl)|^2 = \frac{|F(hkl)|^2}{\varepsilon \sum_{i=1}^N f_i^2} \quad (3.8.1)$$

Denklemdaki ε değeri çeşitli uzay gruplarına bağlı olarak değişen bir düzeltme çarpanıdır. Bütün nokta grupları için bu değerler, Iwasaki ve Ito tarafından verilen tablolar yardımıyla belirlenebilir (Iwasaki ve Ito, 1977). Yapının kırınım

deseninden elde edilen E değerleri incelenerek yapının sentrosimetrik olup olmadığı belirlenir.

Şimdi değer ve faz ilişkisini olasılık yöntemlerle ifade edelim; Üçlü bir değişmezlik ele alırsak $\phi_{hk} = \varphi_h - \varphi_k - \varphi_{h-k}$ bağıntısı;

$$P(\phi_{hk}) = \alpha(K_{hk} \cos \phi_{hk}) \quad (3.8.2)$$

ifadesiyle gösterilebilir (Viterbo, 1992).

Sentrosimetrik olmayan bir yapı için;

$$P(\phi_{hk}) = \frac{1}{L} \exp(K_{hk} \cos \phi_{hk}) \quad (3.8.3)$$

olur. Sayrenin eşit atomlar kabulü durumunda K_{hk} ;

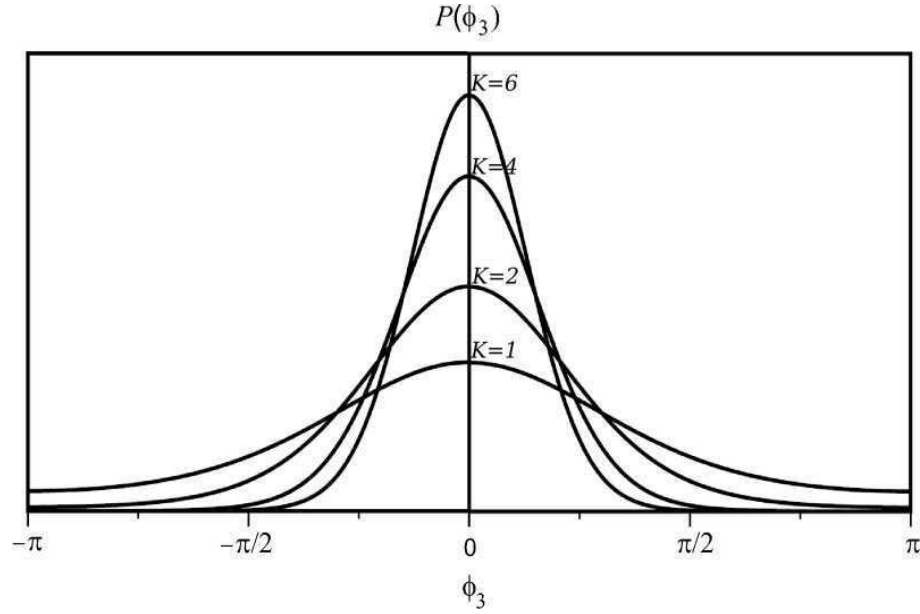
$$K_{hk} = (2/\sqrt{N})|E_h E_k E_{h-k}| \quad (3.8.4)$$

Eşit olmayan atom durumunda;

$$K_{hk} = 2\sigma_3 2^{-3/2} |E_h E_k E_{h-k}| \quad (3.8.5)$$

ifadesine eşittir. Burada $\sigma_n = \sum_{j=1}^N Z_j^n$ ve Z_j , j. atomun atom numarasıdır. L ise K_{hk} 'ya bağlı bir normalizasyon terimidir.

P , ϕ_{hk} 'nin olasılıklı katkısıdır ve katkının bu tipi Von mises katkısı olarak adlandırılır. K_{hk} , E_h, E_k, E_{h-k} normalize yapı faktörü şiddetinin bir fonksiyonudur. Normalize yapı faktörleri ne kadar büyükse K_{hk} o kadar büyüktür ve keskin katkılar maksimum $\phi_{hk} = 0$ etrafında pik oluştururlar.



Şekil 3.4 K_{hk} 'nın farklı değerleri için Von Mises dağılımı.

Denklem 3.8.5 de N ' nin azalmasıyla normalize yapı faktörü genliklerinin değeri artacak, böylece $P(\varphi_3)$ 'ün maksimumu artarak daha iyi bir yaklaşım elde edilmiş olacaktır. Olasılık dağılımının farklı K_{hk} değerlerine göre değişimini gösteren Şekil 3.4 den, büyük K_{hk} değerlerinde dağılımın tam olarak keskinleştiği görülebilir.

Cochran dağılımı, her ne kadar direk yöntemler ile faz belirleme sürecinin başlangıç dönemlerinde kritik bir rol oynasa da, dağılımın N ye bağımlı olması atom sayısı fazla olan yapılar için iyi bir yaklaşım elde edilememesine neden olmaktadır. Sonraki aşamalarda, Shmueli, Rabinovich ve Weiss (1989) tarafından triplet değişmezi için herhangi bir kabule ya da yaklaşıma gereksinim duyulmayan kesin bir olasılık dağılımı elde edilmiştir.

Eğer φ_k ve φ_{h-k} fazlarının bilindiği varsayılırsa Denklem 3.8.3 $\varphi_h = \varphi_k + \varphi_{(h-k)}$ da pikleri ile φ_h için olasılık katsayısı gibi anlaşılabilir. Eğer $k_i, (h-k)_i$ ($i=1,2,3\dots r$) yansımalarının bir çiftinden daha fazlası bilinen fazlar ise,

φ_h 'ın olasılık katkısı katkıların kısmi çarpımı ile verilecektir.

$$P(\varphi_h) = \prod_{i=1}^N P_i(\varphi_h) = A \exp\left(\sum_{i=1}^N K_{hk_i} \cos(\varphi_h - \varphi_{k_i} - \varphi_{h-k_i})\right) \quad (3.8.6)$$

Burada A bir normalizasyon sabitidir. Denklem 3.8.6 üstel bir ifade olduğu için;

$$\begin{aligned} \cos \varphi_h \sum_{j=1}^N K_{hk_i} \cos(\varphi_{hk_i} + \varphi_{(h-k)_i}) + \sin \varphi_h \sum_{j=1}^N K_{hk_i} \sin(\varphi_{hk_i} + \varphi_{(h-k)_i}) \\ = \alpha_h \cos(\varphi_h - \beta_h) \end{aligned} \quad (3.8.7)$$

yazılabilir. Bu çarpım yapının tekrar bir Von Misses katkısı olacaktır.

$$P(\varphi_h) \alpha \exp(\alpha_h \cos(\varphi_h - \beta_h)) \quad (3.8.8)$$

Burada α_h ve β_h ifadelerinin her ikisinde k_i , $(h - k)_i$ bütün yansımaların bir fonksiyonudur ve şu hali alır;

$$\alpha_h = \sqrt{\left(\sum_i G_{hk_i} \cos(\varphi_{k_i} - \varphi_{h-k_i})\right)^2 + \left(\sum_i G_{hk_i} \sin(\varphi_{k_i} - \varphi_{h-k_i})\right)^2} \quad (3.8.9)$$

$$\tan \beta_h = \frac{\sum_i G_{hk_i} \sin(\varphi_{k_i} - \varphi_{h-k_i})}{\sum_i G_{hk_i} \cos(\varphi_{k_i} - \varphi_{h-k_i})} \quad (3.8.10)$$

β_h için ifade *tanjant formülü* olarak bilinir ve direk yöntemlerle yapı çözümünde faz tayini için temel eşitliktir. Çünkü β_h , φ_h 'ın en olası değerini verir. Tanjant formülü direk yöntem ile yapı çözümü için bugünkü bilgisayar yazılımının en önemli kalbidir.

Son ifade Sayre denkleminin reel ve sanal kısımlarının birbirlerine oranlanmasıyla elde edilmiş olup asentrik (simetri merkezi olmayan) kristal

yapıların fazların yapılarını belirlemede kullanılan eşitliktir (Cochran,1955).

Özdeş atomlar dikkate alınarak (3.3.30) ifadesininin doğru olma olasılığını gösteren ifade Woolfson tarafından bulunmuştur. Bu olasılık birimsel yapı faktörleri cinsinden;

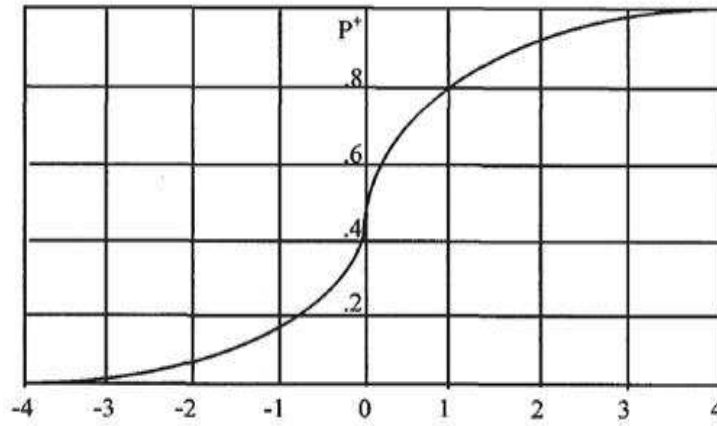
$$P_+(h, k) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \tanh(N|U_h U_k U_{h-k}|) \quad (3.8.11)$$

elde edilir. Burada $P_+(h, k)$ değeri $S(h)S(k)S(h - k)$ işaretinin pozitif olma olasılığıdır.

Faz işaretinin negatif olma olasılığı ise;

$$P_-(h, k) = 1 - P_+(h, k) \quad (3.8.12)$$

olur.



Şekil 3.5 x'in bir fonksiyonu olarak $P_+ = 1/2 + 1/2 \tanh(x)$ ifadesinin x'e göre değişimi.

Denklem 3.8.11 ifadesinde ki N birim hücrede birbirleri ile etkileşmeyen özdeş atomların sayısıdır.

Özdeş olmayan atomlar için olasılık değerleri daha sonra hesaplanmıştır

(Woolfson, Cochran, 1955, Klug, 1958). Bunlar içinde en çok kullanılan Cochran Wollfson olasılığı olan,

$$P_{+}U_{\vec{h}} = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \tanh\left(\left(\frac{\varepsilon_3}{\varepsilon_2^{3/2}}\right) ||U_h|U_kU_{h-k}|\right) \quad (3.8.13)$$

ifadesidir.

ε değeri ise;

a) Atomlar farklı ise,

$$\varepsilon_m = \sum_{j=1}^N n_j^m \quad (3.8.14)$$

b) Atomlar özdeş ise,

$$\varepsilon_m = N_{1-m} \quad (3.8.15)$$

ile verilir (Lavine,1952; Karle ve Karle, 1964)

Son yıllarda olasılık yöntemler yeni önemli gelişmeler göstermiştir. Sadece tripletlerin tahminini düzeltmenin değil, aynı zamanda yapı yarı değişmezleri ve yapı değişmezlerinin her ikisinin de, diğer faz bağıntılarıyla güvenilir tahminini türetmeyi de mümkün kılmıştır.

Yeni yaklaşımların temelinde yatan ilke; normalize veya birimsel yapı faktör büyüklükleri verilen uygun bir set için, yapı ve yapı yarı değişmezlerinin iyi bir tahminin elde edilebilmesidir. Bu set verilen yapı ve yapı yarı değişmezini değerlerinin tanımlamada istatistiksel olarak çok etkindir.

3.9 Faz Belirleme Süreci İşlemleri

- 1) Normalize yapı faktörleri hesaplanır.
- 2) Yapı değişmezlerinin olasılık olarak tahmini yapılır ve simetri merkezli yapılar için elde edilen olasılık dağılımlarına göre fazlara işaret atanır.
- 3) Triplet değişmezleri araştırılarak her bir h yansıması için büyük $|E|$ değerlerine sahip tüm k ve h - k yansıma çiftleri araştırılır. Her bir triplet için $K_{h,k}$ niceliği hesaplanarak güvenilirliği kontrol edilir.
- 4) Orijin belirlenir ve bu belirleme yapılırken şiddetli olan yansımalar kullanılır. Orijine bağlı olmayan yapı değişmezleri belirlenir ve bunlar başlangıç faz seti olarak adlandırılır.
- 5) Tripletler yardımıyla fazlara sembolik değerler atanır. Yani, bu üç fazdan ikisi biliniyorsa üçüncü fazın değeri araştırılmaya çalışılır. Bu semboller sentrik durumlar için + ve - işaretleri, asentrik durumlar için $\pi/4, 3\pi/4, 5\pi/4$ gibi sayısal değerlerdir. Bu şekilde daha sonraki faz aşamalarına yardımcı olacak başlangıç faz setleri belirlenmiş olur.
- 6) Tanjant eşitliğinin sadece hesaplamada kullanılan fazlar için doğru olduğu göz önünde bulundurulursa eşitliğin bazı ağırlık terimleri ile düzeltilmesi gerektiği ortaya çıkar, bu amaçla ağırlıklı tanjant formülü eşitliği türetilmiştir (Germain ve diğer., 1971; Hull ve Irwin,1978; Debaerdemaeker ve Woolfson,1985)

$$\langle \tan \beta_h \rangle = \frac{\sum_i w(h)w(k_i)G_{hk_i} \sin(\varphi_{k_i} + \varphi_{h-k_i})}{\sum_i w(h)w(k_i)G_{hk_i} \cos(\varphi_{k_i} + \varphi_{h-k_i})} \quad (3.9.1)$$

Bu ifade ağırlıklı tanjant formülü olarak bilinir.

3.10 Faz Seti Doğruluk Kriterleri

Yapı çözümünde faz setlerinin belirlenmesi için genellikle birden fazla çözüm bulunur. Belirlenen faz setlerinin her biri için onlara karşılık gelen elektron yoğunluğu haritalarını ayrı ayrı hesaplamak ve bu hesaplanan yoğunluk haritasının beklenen haritaya uygun olup olmadığını karşılaştırmak için yapılan işlem oldukça zaman alıcı bir işlemdir. Bunun yerine her bir faz setinin doğruluğunun öncelikli bir tahminine izin veren ve faz seti doğruluk kriterleri olarak adlandırılan bazı uygun fonksiyonları hesaplamak daha kolay olacaktır. Diğer bir adı figures of merit (FOM) olan bu fonksiyonların doğru bir faz seti için maksimum yada minimum değeri alması beklenir. Bu amaçla en çok yaygın kullanılan birkaç fonksiyonları yazalım: (Fiske ve diğer., 1980)

3.10.1 MABS (Mutlak Fom)

Bu fonksiyon tahmin edilen triplet ilişkilerinin arasındaki tutarlılığı temsil eder. MABS fonksiyonu,

$$MABS = \frac{\sum_h \alpha_h}{\sum_h \langle \alpha_h \rangle} \quad (3.10.1)$$

şeklinde tanımlanır (Germain ve Woolfson, 1970). Burada α_h ,

$$\alpha_h = \frac{2}{\sqrt{N}} |E(h)| \sum_k E(k) E(h - k) \quad (3.10.2)$$

eşitliği ile tanımlanır. Doğru bir yapı için; A'nın ve teorik olarak tahmin edilen A_e 'ye yaklaşmasıyla $MABS \approx 1$ olması beklenir. MABS değerinin 0.9-1.3 arasında değerler alması ve $A > A_e$ olması, pratikte faz setinin doğru olduğunu işaret eder (Viterbo, 2002)

3.10.2 R_α fom

R_α , fom her bir tripletin beklenen istatistiksel dağılımdan ne kadar saptığını gösterir ve

$$R_\alpha = 100 \frac{(\sum_h |\alpha_h - \langle \alpha_h \rangle|)}{A_e} \quad (3.10.3)$$

ile tanımlanır (Roberts ve diğer., 1973). Doğru bir faz seti için bu değerin minimum olması beklenir.

3.10.3 ψ_o fom

Bu fom, Cochran ve Douglas (1957) tarafından tanımlanmış olup,

$$\psi_o = \frac{\sum_h (|\sum_k E_k E_{h-k}|)}{\sum_h (|\sum_k E_k E_{l-k}|^2)^{1/2}} \quad (3.10.4)$$

eşitliği ile verilir (Cochran ve Douglas, 1957). Burada, 3.5.9 Sayre denklemindeki toplam ile aynı değerde olan k üzerinden alınan toplamlar fazları belirlenen şiddetli yansımaları, h üzerinden alınan toplamlar ise küçük E(h) değerlerine sahip kullanılmayan zayıf yansımaları içermektedir. ideal durumda, tanjant eşitliğinden hesaplanan E(k) ve E(h - k)'nın fazları doğru ise k küçük değerler almaya eğilimli olacaktır. Böylece, ψ_o 'ın fazların doğru bir seti için küçük değerler alması beklenir.

3.10.4 $NQUAL$

Bu fom,

$$NQUAL = \frac{\sum_h |\alpha(h)\eta(h)|}{\sum_h |\alpha(h)||\eta(h)|} \quad (3.10.5)$$

eşitliği ile tanımlanır. Burada;

$$\eta(h) = \frac{1}{N} |E(h) \sum_{k,l} E(k)E(l)E(h-k)| \quad (3.10.6)$$

şeklindedir. NQUAL fomun -1'e yakın değerler alması faz setinin doğru olduğunu işaret eder (Clegg, 2001).

3.10.5 CFOM (Combined Figures of Merit)

Faz belirleme işlemi sırasında, her bir faz seti için hesaplanan FOM fonksiyonlarını değerlendirmek yerine, farklı FOM fonksiyonlarının çeşitli ağırlık katsayıları yardımıyla harmanlanarak elde edilen CFOM (combined figures of merit) fonksiyonları ile doğru faz seti belirlenmeye çalışılır. CFOM fonksiyonları yapı çözümünde kullanılan yazılıma göre değişiklik gösterir (Sheldrick, 1990).

BÖLÜM DÖRT

KRİSTAL YAPI ARITIMI

Bir kristal yapı, yapı çözümü aşamasında çeşitli yöntemlerle (patterson yöntemi, direkt yöntemler ve diğerleri...) çözümlenerek yapıdaki atomların birim hücre içerisindeki konumları yaklaşık olarak belirlenir ve bir model yapı oluşturulur. Bu model yapı oluşturulduktan sonra, gözlenen yapı faktörleri ile yapı çözümü sırasında örnek modele ait atomik parametrelerden hesaplanan yapı faktörleri arasındaki farkı en aza indirmek için atomik parametrelerin daha duyarlı hale getirilmesi işlemine *yapı arıtımı* denir. Yani; deneysel olarak elde edilen yapı faktörlerine karşılık gelen elektron yoğunlukları ile örnek modele karşılık gelen elektron yoğunluklarının en iyi uyumunu sağlanmaya çalışılır. Yapı arıtımı sürecinde dikkate alınan atomik parametreler, koordinatlar ve sıcaklık faktörleri olup ilgilenilen moleküler ve kristal yapıya bağlıdır.

Arıtım işleminde en küçük kareler ve fark -Fourier sentezi en çok kullanılan yapı arıtım yöntemleridir.

4.1 Fourier Sentezi İle Arıtım İşlemi

Fourier sentezi ile arıtım işlemi, gözlenen ve hesaplanan kristal yapı faktörlerinden elektron yoğunluğunun ayrı ayrı hesaplanarak, bu hesapların karşılaştırılması esasına dayanır. Elektron yoğunlukları hesaplandığında, gözlenen verilere göre atomların bulunduğu konumları içeren piklerin atomların bulunması gereken konumdaki piklere ne kadar yakınsadığı dikkate alınır. Başka bir deyişle; yapı çözümü sonunda elde edilen elektron haritalarının, deneysel gözlemlerden elde edilen elektron haritasına ne kadar yakın olduğu gözlemlenir. Gözlenen

kristal yapı faktörü için elektron yoğunlu fonksiyonu;

$$\rho_{ölç}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_h (F_{ölç})_{\vec{h}} e^{-2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}} = \frac{1}{V} \sum_h |(F_{ölç})_{\vec{h}}| e^{-2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r} + i\phi_{\vec{h}}} \quad (4.1.1)$$

Hesaplanan kristal yapı faktörleri için elektron yoğunluğu fonksiyonu;

$$\rho_{hes}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_h (F_{hes})_{\vec{h}} e^{-2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}} = \frac{1}{V} \sum_h |(F_{ölç})_{\vec{h}}| e^{-2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r} + i\phi_c \vec{h}} \quad (4.1.2)$$

şeklinde yazarız. Bu iki elektron yoğunluğu ifadesinin farkı alındığında;

$$\rho_{ölç}(\vec{r}) - \rho_{hes}(\vec{r}) = \Delta\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_h [(F_{ölç})_{\vec{h}} - (F_{hes})_{\vec{h}}] e^{-2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}} \quad (4.1.3)$$

elde edilir.

Bu ifade katsayıları $[(F_{ölç})_{\vec{h}} - (F_{hes})_{\vec{h}}] e^{-2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}}$, şeklinde kristal yapı faktörlerinin farkı olan bir fourier serisidir. Bu eşitlik dikkate alınarak yapılan arıtım işlemine "*Fark Fourier Sentez Yöntemi*" denir.

Bu yöntem genellikle yapı çözümü sonunda elde edilen elektron haritaları üzerine yerleştirilen atomik modelde çoğu kez hidrojen gibi eksik kalan atomların konumlarını belirlemek amacıyla kullanılır. Hidrojen atomlarının X-ışınları için atomik saçılma faktörleri küçük olduğu için, elektron yoğunluğu haritasında pik şeklindeki gözlemlemek zorluk teşkil edebilir. Bu durum hidrojenin hafif bir atom olmasından kaynaklanmaktadır. Çünkü; elektron yoğunluğu haritasında gözlemlediğimiz pik şiddetleri atom numarasıyla doğru orantılı olduğu için hafif atom içeren organik moleküllerde bile hidrojen atomlarını gözlemlemek sorun olabilmektedir (Brown ve diğer.,2004).

Fark fourier sentez yönteminde elde edilecek elektron yoğunluğu haritasında

eğer atomlar doğru konumlarında yerleşmişler ise;

$$[(F_{olc})_{\vec{h}} - (F_{hes})_{\vec{h}}] = 0 \quad (4.1.4)$$

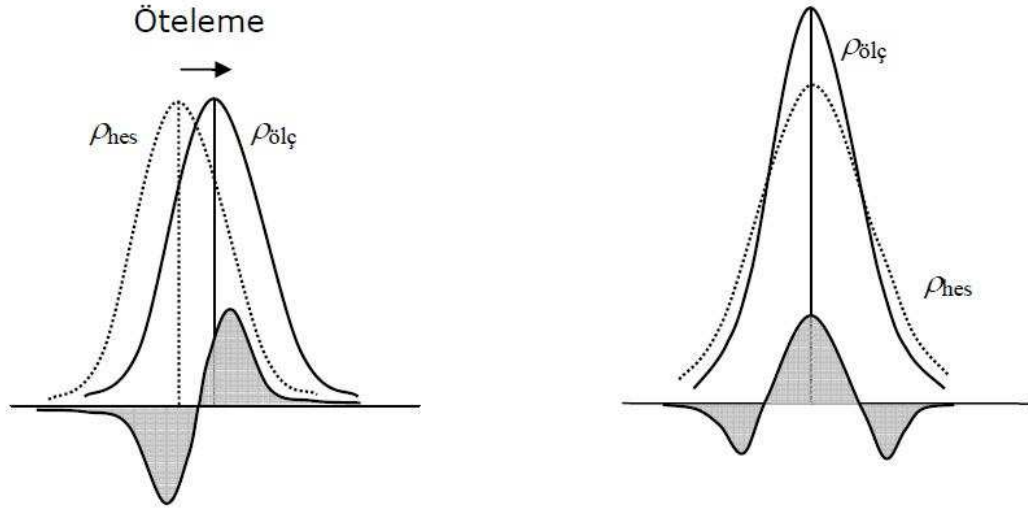
olacaktır (Luzzati, 1952; Read, 1986; Caliendo ve diğer., 2005).

Gözlenen kristal yapı faktörlerine göre yerleşen atomlar ile hesaplanan kristal yapı faktörlerine göre önerilen atomlar arasındaki uyumsuzluklar değişik şekillerde olabilir:

Son eşitliğe bağlı olarak $\rho_{olc}(\vec{r}) \approx \rho_{hes}(\vec{r})$ olacaktır. Bu durumda $\Delta\rho(\vec{r}) \approx 0$ olduğunda $\Delta\rho$ haritasında ilgili atomun konumunda herhangi bir pik gözlenmeyecektir. Sentez sonucunda elektron yoğunluğu haritasının incelenmesiyle gerçek yapıda olup da model yapıda olmayan eksik atom olarak adlandırdığımız atomlar fark edilir ve bu eksiklikler giderilmeye çalışılır. Eğer model yapı olarak adlandırdığımız yapıda eksik atom varsa $\rho_{hes}(r)$ değeri sıfır olurken, $\rho_{olc}(r)$ değeri maksimum değere sahip olacaktır. Bu durumda Şekil 4.1a daki gibi $\Delta\rho(r)$ elektron yoğunluğu haritasında bir pik gözlenecektir (Şekil 3.9a).

İkinci bir durum olarak, atomlar doğru olarak yerleşmemişlerse yani yanlış konumlandırılmış iseler; gözlenen atomlara ait pozitif pikler gözlenirken, hesaplanan atomlara ait negatif pikler gözlenecektir. Bunun nedeni; pozitif bölgeler model yapıdaki ilgili yerlere eksik elektron yoğunluğu atamış, negatif bölgeler ise fazla elektron yoğunluğu atamıştır. Başka bir deyişle, doğru konum $\rho_{olc}(r)$, hatalı konum $\rho_{hes}(r)$ ile temsil edilmek üzere $\Delta\rho(r)$ elektron yoğunluğu haritasında $\rho_{olc}(r)$ 'in pozitif maksimum $\rho_{hes}(r)$ 'nin ise hemen yakınında negatif bir minimuma sahip olacağı ortaya çıkar. Bu durum Şekil 4.1b deki gibi gözlenen kristal yapı faktörlerinin çok küçük olması anlamına gelmektedir.

Sonuç olarak $\Delta\rho(r) = \rho_{olc}(r) - \rho_{hes}(r)$ değeri negatif olacaktır ve bunun



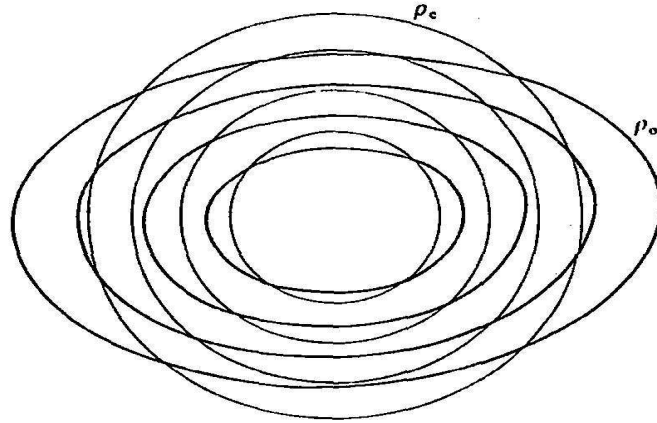
Şekil 4.1 (a) Atomik konumlardaki hatalar (b) Yer değiştirme parametresinin değerindeki hatalar.

anlamı atom konumlarının çoğunun $\Delta\rho(r)$ 'nin negatif bölgesine düşmesi demektir. Aynı şekilde önerilen atomlar $\Delta\rho(r) = \rho_{olc}(r) - \rho_{hes}(r)$ 'nin pozitif bölgesinde yer almışlar ise o zaman gözlenen yapı faktörü küçük bir değer olacaktır. Buna bağlı olarak $\rho_{olc}(r)$ değeri negatif bir minimuma ve $\rho_{hes}(r)$ ise hemen yakınında pozitif bir maksimuma sahip olacaktır. Yani atom konumlarının çoğu $\Delta\rho(r)$ 'nin pozitif bölgesine düşmüş demektir. Bu durumda bir elektron yoğunluğu gradyenti oluşur. Bu nedenle atomik konum gradyentin pozitif olduğu bölgeye doğru ötelenerek gradiyent olabildiğince küçültülmeye çalışılır (Karabıyık, 2009)

Üçüncü bir durum olarak, fark fourier sentezi sonucunda hesaplanan kristal yapı faktörü ile gözlenen kristal yapı arasındaki uyumsuzluğun nedeni atomların ısısal hareketlerinden kaynaklanmaktadır. Model yapı fourier sentezi ile arıtıma başlatıldığında bütün atomlarda izotropik sıcaklık faktörü olduğu kabul edilir. İzotropik sıcaklık faktörü F_{hes} değerlerini hesaplamakta kullanıldığı için F_{hes} değeri F_{olc} değerine göre daha büyük olacağı için bu durumda gözlenen elektron yoğunluğu ile hesaplanan elektron yoğunluğu arasında bir eşitlik olmayacaktır.

ρ_{hes} değerleri $\rho_{olc}(r)$, değerlerine göre daha büyük olacak ve elektron yoğunluğu haritasında daha yaygın görülecektir. Bunun etkisi sonucu atomik merkezde $\Delta\rho$ değerleri pozitif olurken, merkezden belirli bir uzaklıkta ise negatif olacaktır. F_{hes} hesaplanırken eğer sıcaklık faktörleri çok küçük yapılmış ise bunun tersi bir durum görülür.

Yapı arıtımında anizotropik etkiyi dikkate aldığımızda bu etki kendini ρ_{olc} gözlenen elektron yoğunluğunda kendini gösterecektir. Anizotropik etki elektron yoğunluğu halkalarının elipsoid şeklinde görünmesine neden olur. İzotropik etkide ise elektron yoğunlukları dairesel şeklinde görülecektir. Her iki yoğunluğun arasındaki bu farktan dolayı elektron yoğunluğu haritası $\Delta\rho(r) = \rho_{olc}(r) - \rho_{hes}(r)$ quatrapol bir görünüme sahip olacaktır (Bokhoven ve diğer., 1954).



şekil 4.2 Anizotropik sıcaklık faktörü dikkate alınmadığı durumda elektron yoğunlukları farkı.

4.2 En Küçük Kareler Yöntemi İle Arıtım

Bir fiziksel büyüklüğün çok sayıda ölçümü yapılmış ise en küçük kareler yöntemine göre '*ölçülen büyüklüklerin en olası değerleri büyüklüklerdeki hataların kareleri toplamını minimum yapan değerdir.*' Örneğin; çok sayıdaki veriyi bir doğru denklemine uyumlandırmak istersek verileri temsil eden noktaların çizilecek doğruya olan uzaklıklarının kareleri toplamının en küçük olması sağlanır. Ayrıca eldeki verilerden bazılarının daha doğru olduğu düşünülüyorsa veri noktalarına belirli ağırlık atamalarının yapılması da mümkündür. Bu yöntemden yararlanarak ölçümdeki hataların en aza indirilmesi için yapılan arıtım işlemine '*En Küçük Kareler Yöntemi*' denir.

Yapı arıtımı sırasında atomik parametrelerin duyarlılığını artırmak için atom parametrelerinde sıcaklık ve mutlak ölçek faktörlerinde küçük değişiklikler yapılarak hesaplanan kristal yapı faktörleri değerlerinin gözlenen kristal yapı faktörü değerlerine yaklaştırılmaya çalışılmasıyla hesaplanan kristal yapı faktörleri arasındaki farkın karesinin minimum olması için uğraşılır.

En küçük kareler yöntemini yapı arıtım işlemine nasıl uygulayacağımıza bakalım; Kristal yapı faktörü hesaplanırken her bir kristal yapı faktörü şu şekilde yazılır:

$$F_{hes} = \sum_r f_r e^{2\pi i(h_{x_r} + k_{y_r} + l_{z_r})} \quad (4.2.1)$$

Bu eşitliği Taylor serisine açalım ve serinin ilk iki terim haricindeki diğer terimlerinin ihmal edelim. Bu durumda üstel olan x,y,z değişkenleri lineer formda

yazılabilir. Taylor serisinden;

$$f(x + \varepsilon_x, y + \varepsilon_y, z + \varepsilon_z) = f(x, y, z) + \varepsilon_x \frac{\partial}{\partial x} f(x, y, z) + \varepsilon_y \frac{\partial}{\partial y} f(x, y, z) + \varepsilon_z \frac{\partial}{\partial z} f(x, y, z) \quad (4.2.2)$$

yazabiliriz.

Burada ki $f(x, y, z)$ fonksiyonu, oluşturulan modelin her atomunun doğru konumundan biraz sapmış x, y ve z konumunu gösterir. Yukarıdaki denklemde bu fonksiyona ε terimini eklememizin amacı oluşturulan modeldeki atomların doğru konumlarını bulmaktır. Öyleyse bu eşitlikte $f(x + \varepsilon_x, y + \varepsilon_y, z + \varepsilon_z)$ gözlenen kristal yapı faktörü olan $F_{ölç}$ 'a, $f(x, y, z)$ ise hesaplanan kristal yapı faktörü olan F_{hes} ' ye karşılık gelir. Gözlenen kristal yapı faktörü ile hesaplanan kristal yapı faktörü arasındaki farkı alırsak;

$$\Delta F = F_{ölç} - F_{hes} = \sum_r \varepsilon_x \frac{\partial}{\partial x_r} F_{hes} + \varepsilon_y \frac{\partial}{\partial y_r} F_{hes} + \varepsilon_z \frac{\partial}{\partial z_r} F_{hes} \quad (4.2.3)$$

oluşur.

Atomik koordinatların ve sıcaklık faktörlerinin doğru bir seti için, yapı sentrosimetrik ve sıcaklık faktörü de izotropik alındığında, hesaplanan yapı faktörü;

$$F_{hes}(hkl) = \sum_{i=1}^{N/2} 2f_i \exp / (-B_i \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}) \cos 2\pi(hx_i + ky_i + lz_i) \quad (4.2.4)$$

şeklinde elde edilir. i. atom için doğru parametre değerleri;

$$(B_i + \Delta B_i, x_i + \Delta x_i, y_i + \Delta y_i, z_i + \Delta z_i) \quad (4.2.5)$$

ve bu durumda deneysel yapı faktörü ifadesi;

$$F_{hes}(hkl) = \sum_{i=1}^{N/2} 2f_i \exp(-B_i \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}) \cos[2\pi h(x_i + \Delta x_i) + k(y_i + \Delta y_i) + l(z_i + \Delta z_i)] \quad (4.2.6)$$

olarak yazılabilir. Parametrelerdeki hatalar küçük olduğu sürece, yapı faktörleri arasındaki fark kolayca elde edilebilir;

$$F_{ölç}(hkl) - F_{hes}(hkl) = \Delta F(hkl) \quad (4.2.7)$$

ve bu ifadenin Denklem 4.2.3 deki gibi taylor serisine açılmış hali;

$$\Delta F(hkl) = \sum_{i=1}^{N/2} \left(\frac{\partial F_{hes}(hkl)}{\partial B_i} \Delta B_i + \frac{\partial F_{hes}(hkl)}{\partial x_i} \Delta x_i + \frac{\partial F_{hes}(hkl)}{\partial y_i} \Delta y_i + \frac{\partial F_{hes}(hkl)}{\partial z_i} \Delta z_i \right) \quad (4.2.8)$$

sonucu elde edilir.

4.2.8 eşitliği her yansıma için üretilebilir ve genelde denklem sayısı, parametre sayısından daha fazladır. Örneğin birim hücresinde 40 atom bulunan uzay grubu için 160 parametre olmasına rağmen, 2000'den fazla bağımsız yansıma elde edilebilir (Woolfson, 1970). Deneysel yapı faktörleri pratikte hatasız kabul edildiğinden, buna en iyi yaklaşımın sağlanması için; yapı faktörleri arasındaki farkın karesinin minimum olması gerekmektedir;

$$R_s = \sum_{hkl} F_{ölç}(hkl) - F'_{hes}(hkl)^2 \approx 0 \quad (4.2.9)$$

Burada $F'_{hes}(hkl)$ hesaplanan yapı faktörünün düzeltilmiş halidir. Eğer n.parametre Δn kadar hatalıysa (i. atom için B, x, y, veya z) $F_{hes}, \frac{\partial F_{hes}(hkl)}{\partial n} n$ ile değiştirilerek

düzeltilir. Buna göre;

$$\begin{aligned}
F'_{hes}(hkl) &= F_{hes}(hkl) + \sum_{i=1}^{N/2} \left(\frac{\partial F_{hes}(hkl)}{\partial B_i} \Delta B_i \right. \\
&+ \frac{\partial F_{hes}(hkl)}{\partial x_i} \Delta x_i + \frac{\partial F_{hes}(hkl)}{\partial y_i} \Delta y_i + \left. \frac{\partial F_{hes}(hkl)}{\partial z_i} \Delta z_i \right)
\end{aligned} \tag{4.2.10}$$

bulunur ve R_s değeri de böylece;

$$\begin{aligned}
R_s &= F_{ölç}(hkl) - F_{hes}(hkl) = \Delta F(hkl) \\
&- \sum_{i=1}^{N/2} \left(\frac{\partial F_{hes}(hkl)}{\partial B_i} \Delta B_i + \frac{\partial F_{hes}(hkl)}{\partial x_i} \Delta x_i \right. \\
&+ \left. \frac{\partial F_{hes}(hkl)}{\partial y_i} \Delta y_i + \frac{\partial F_{hes}(hkl)}{\partial z_i} \Delta z_i \right)
\end{aligned} \tag{4.2.11}$$

elde edilir.

Δn , en iyi değeri minimize edilmiş $\sum_{hkl} (F_{ölç} - F_{hes})^2$ lerden seçilerek tespit edilir. Gözlem sırasında, bazı hatalar diğerlerinden fazla olabilir. Veri kümesini oluşturan çeşitli yansımaların aynı doğrulukla ölçülememesinden kaynaklanan bu hataları gidermek amacıyla w Ağırlık Fonksiyonu kullanılır. 1961'de Cruickshank tarafından önerilen fonksiyon;

$$w = (a + |F_{ölç}| + c|F_{ölç}|^2)^{-1} \tag{4.2.12}$$

şeklindedir (Cruickshank ,1952). Burada a ve c, kırınım açısı ve şiddetinin farklı aralıklarındaki yansımalar için değişimdeki farklılıkları minimize edecek şekilde seçilen uygun parametrelerdir. $a \approx 2F_{min}$ ve $c \approx \frac{2}{F_{max}}$, F_{min} ve F_{max} ; gözlenen minimum ve maksimum şiddetlerdir. 4.2.12 denkleminin her iki tarafı ağırlık fonksiyonu ile çapılarak, eşitlik minimize edilmiş olur. Buna göre,

$$R_{sw} = \sum_{hkl} w F_{ölç}(hkl) - F_{hes}(hkl)^2 \tag{4.2.13}$$

minimize fonksiyonu elde edilir.

4.3 Yapı Arıtımında Doğruluk Kriterleri

Yapı çözümü aşamasında elektron yoğunluğu haritasında atomların konumlarını belirlediğimiz yapıya model yapı denmekteydi. Oluşturulan bu model yapının gerçek yapıya ne kadar yaklaştığına karar verebilmemiz için yapı arıtım aşamasında kriter olarak göz önünde bulundurmamız gereken bazı parametreler vardır. Bu parametreler; güvenilirlik faktörü, ağırlıklı güvenilirlik faktörü ve yerleştirme faktörü olarak en yaygın şekilde kullanılan üç parametredir.

Güvenilirlik faktörü; hesaplanan kristal yapı faktörleri ile gözlenen kristal yapı faktörleri arasındaki uyumu yani birbirlerine ne kadar yaklaştığını gösteren kristalografide R indisi ile belirtilen parametredir. Bu iki faktör arasındaki fark ne kadar küçük olursa model yapı gerçek yapıya o kadar yaklaşmış olacak ve buna bağlı olarak güvenilirlik faktörü küçük değerler alacaktır. Güvenilirlik faktörü,

$$R = \frac{\sum_{hkl} (|F_{den}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)|)}{\sum_{hkl} (|F_{den}(hkl)|)} \quad (4.3.1)$$

ifadesiyle verilir. R indisinin arıtım sonunda 0.06'dan küçük değerler alması gerçek modele iyi bir şekilde yaklaştığımızı gösterir. Ancak yapıda herhangi bir uyumsuzluk veya veri kalitesinin kötü olması R değerinin biraz büyük çıkmasına neden olabilir. Bu nedenle bu parametre model yapının uygunluğu yanında toplanan verinin kalitesine bağlıdır.

Simetri merkezli yapılar için R güvenilirlik faktörü değeri;

$$R_{\bar{1}} = 2(\sqrt{2} - 1) \cong 0.828 \quad (4.3.2)$$

Simetri merkezine sahip olmayan yapılar için bu değer;

$$R_1 = 2 - \sqrt{2} \cong 0.586 \quad (4.3.3)$$

olacaktır. Bu ifadelerden,

$$R_{\bar{1}} = \sqrt{2}R_1 \quad (4.3.4)$$

sonucu çıkar.

Bu sonuçlar yoluyla denem yapıya arıtım işleminin uygulanıp uygulanmayacağına karar verilir. Eğer simetri merkezli yapılar için; $R_{\bar{1}} \leq 0.40$ ve simetri merkezine sahip olmayan yapılar için $R_1 < 0.30$ oluyorsa atomların yaklaşık olarak yerleştiklerine karar vererek arıtım işlemine geçilebilir (Müller, 2006). Yapıların arıtım aşamasında doğruluğunu test etmek için kullanılan bir diğer parametre R_w indisi ile gösterilen ağırlıklı güvenilirlik parametresidir. Ağırlıklı güvenilirlik faktörü ile amaçlanan, hatası fazla olan yansımaların arıtımda daha az kullanılması ve böylece gerçek yapıya daha iyi bir yakınsama sağlanmasıdır. Ağırlıklı güvenilirlik faktörü;

$$R_w = \frac{\sum_{hkl} \omega (|F_{ölç}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)|)^2}{\sum_{hkl} \omega (|F_{ölç}(hkl)|)^2} \quad (4.3.5)$$

Burada ω ağırlık fonksiyonudur. $\omega = 1$ için tüm yansımalar eşit alınmıştır. Bu faktör en küçük kareler yönteminde minimize edilen nicelikler doğrudan ilişkilidir arıtım sonunda değerinin 0.15'den küçük olması beklenir. SHELXL-97 arıtım programında, w ağırlık faktörünün ifadesi;

$$\omega = \frac{1}{[\sigma^2(F_{ölç}^2) + (aP)^2 + bP]} \quad (4.3.6)$$

ifadesiyle verilir. Burada P;

$$P = \frac{F_{ölç}^2 + 2F_{hes}^2}{3} \quad (4.3.7)$$

ile gösterilir. σ gözlenen ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki standart sapmalardır ve aşağıdaki bağıntı ile verilir (Buerger, 1960) Bu standart sapma;

$$\sigma(F_{hkl}) = \sigma_{(hkl)} = F_{ölç} - F_{hes} \quad (4.3.8)$$

şeklindedir.

$$Goof = S = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} (F_{ölç}^2(hkl) - F_{hes}^2(hkl))^2}{(n - p)}} \quad (4.3.9)$$

Burada, n arıttındaki yansıma sayısı, p toplam parametre sayısıdır. Arıtım sonunda S değerinin, 1 civarında olması istenir. Bu değerden olan sapmalar yapıdaki uyumsuzluğu gösterir. Ayrıca yapı çözümü sonunda atomik parametrelerin duyarlılığı incelenir. Koordinatlarda 0.001, bağ uzunluklarında 0.01 ve açılarda 1°'den daha küçük standart sapmalar, yapının duyarlı bir biçimde çözüldüğünün göstergesidir.

BÖLÜM BEŞ

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1 $C_{19}H_{20}N_2O_5$ Bileşiği

5.1.1 $C_{19}H_{20}N_2O_5$ Bileşiğinin Elde Edilişi

0° 'de CH_2Cl_2 içinde karışım haline getirilen 1mmol aldoksim ve 1mmol olefin çözeltisi %11 oranındaki NaOCl bileşiğine damlatılarak eklenmiştir. İki fazlı karışım oda sıcaklığında ısınmaya bırakılmış ve kısa sürede karışmıştır. Daha sonra karışıma su eklenmiş ve tabakalar ayrılmıştır. Sıvı tabakalar CH_2Cl_2 ile üç kez çekilip birleşik organik tabakalar $MgSO_4$ ile kurutulmuştur. Buharlaştırma ve kromatografi ile safsızlaştırılarak ürün elde edilmiştir.

5.1.2 $C_{19}H_{20}N_2O_5$ Bileşiğinin Yapı Çözümü ve Arıtma

$C_{19}H_{20}N_2O_5$ kristalinin şiddet verileri 4 eksenli Oxford-Xcalibur difraktometresinde oda sıcaklığında (293K) dalga boyu 1.5418 olan CuK_α X-ışınları kullanılarak ölçülmüştür. Toplam 10674 yansıma toplanmış ve bunlardan 3239 yansımanın bağımsız olduğu belirlenmiştir. Molekülün uzay grubu P21/n (No. 14) ve kristal sistemi Monoklinik olarak belirlenmiştir. $I \geq \sigma(2I)$ koşulunu sağlayan 2459 gözlenen yansıma alınarak SHELXS 97 (Sheldrick,1998) yapı çözümleme programı ile direk yöntemler kullanılarak yapı çözülmüştür. Yapı çözümü aşamasında en iyi faz setine ait FOM değerleri; Tablo 5.1'de belirtilmiştir.

Tablo 5.1 $C_{19}H_{20}N_2O_5$ kristaline ait FOM değerleri.

Set kodu	R_α	NQUAL	MABS	CFOM
1423089	0,052	-0,876	1,024	0,058

SHELXS 97 programı ile yapılan çözüm işleminde hidrojen atomlarının pik şiddetlerini uygun bir şekilde gözlemleyemediğimiz için hidrojen atomu dışındaki atomların konumları bulunmuştur. Çözüm işleminden sonra hidrojen atomlarının konumlarının belirlenmesi ve tespit edilen atom konumlarının daha duyarlı hale gelmesi için SHELXL 97 programı ile yapı arıtım aşamasına başlanmıştır. Arıtım aşamasında full matris en küçük kareler yöntemiyle ilk aşamada izotropik arıtım yapılmıştır. Yapıda C4 karbon atomuna bağlı metil grubunda dönü simetrisinden kaynaklanan bir disorter (bozukluk) bulunmasından dolayı hidrojen atomları geometrik olarak yerleştirilmiştir. Bu gruba bağlı hidrojen atomları dışındaki hidrojen atomlarının konumları piklerden kolaylıkla gözlenebildiği için bu atomlar geometrik olarak yerleştirme gereği duyulmamış, elektron yoğunluğu haritasından belirlenmiştir.

Dönüden kaynaklanan bu bozukluk karbon atomu civarındaki elektron yoğunluklarının her iki hidrojen atomu tarafından paylaşılması anlamına gelmektedir; yani karbon atomuna altı tane hidrojen atomu bağlanmış olarak görülmektedir. Bu hidrojen atomlarının arıtımında CH bağ uzunluğu 0,96Å olarak sabitlenirken Uiso değerleri 0,0925Å olarak belirlenmiştir. Diğer hidrojen atomlarının arıtımında ise CH bağ uzunluğu 0,944(18)Å ile 1,03(2)Å aralığında iken Uiso değerleri 0,035(4)Å ile 0,1003Å aralığındadır. Arıtım sonucunda eksik atom olmadığı görülmüş ve hidrojen atomu dışındaki atomlara anizotropik arıtım yapılmıştır.

Arıtım işlemi tamamlandığında güvenilirlik faktörü gözlenen yansımalar için $R = 0,0366$, ağırlıklı güvenilirlik faktörü $wR = 0,1020$ ve yerleştirme faktörü $S = 1,0410$ olarak bulunmuştur. Fark Fourier Sentezi'nden elde edilen son haritadan maksimum artık elektron yoğunluğu $\Delta\rho = 0,036(e/3)$ olarak hesaplanmıştır. Bu değer gerçek ve hesaplanan atom koordinatlarının uyum içinde olduğunu ve geride bulunması gereken herhangi bir atom kalmadığının bir göstergesidir.

5.1.3 $C_{19}H_{20}N_2O_5$ Bileşiminin Deneysel Sonuçları

$C_{19}H_{20}N_2O_5$ bileşimine ait kristalografik veriler veri toplama ve arıtım bilgileri Tablo 5.2 de; atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri Tablo 5.3 de; atomların anizotropik sıcaklık parametreleri Tablo 5.4 de; bağ uzunlukları Tablo 5.5 de; bağ açıları Tablo 5.6 ve Tablo 5.7 de ; torsiyon açıları Tablo 5.8 de; ve hidrojen bağ geometriside Tablo 5.9 da verilmiştir. Tablo 5.10 da ise moleküle ait belirlenen düzlemler ve bu düzlemlerden atomların sapma miktarları belirtilmiştir.

Tablo 5.2 $C_{19}H_{20}N_2O_5$ kristaline ait kristalografik veriler.

Kristal Verisi	
Kimyasal Formül	$C_{19}H_{20}N_2O_5$
Renk / Şekil	Renksiz / İğne
Formül ağırlığı (a.k.b.)	356,37
Uzay Grubu	$P21/n$ (No:14)
Kristal sistemi	Monoklinik
$a; b; c$ (Å)	9, 7183(1); 13, 1735(2); 13, 2880(2)
α, β, γ (°)	90; 94, 058(1); 90
Birim hücre hacmi (Å ³)	1696, 92(4)
Birim hücredeki molekül sayısı (Z)	4
Hesaplanan yoğunluk, D_x (gcm ⁻³)	1,395
F_{000}	752
Çizgisel soğurma katsayısı, μ (mm ⁻¹)	0,846
Kristal boyutları (mm ³)	0,025 x 0,171 x 0,217
Veri Toplanması	
Difraktometre	Oxford- Xcalibur, Ruby, Gemini
Sıcaklık (K)	293(2)
Kırınım toplama yöntemi	ω taraması
Kullanılan radyasyon / Dalgaboyu (Å)	CuK_α / 1,54180
Toplam yansıma sayısı	10674
Bağımsız yansıma sayısı	3239
Gözlenen yansıma sayısı ($I > 2\sigma(I)$)	2459
h, k, l aralığı	-11 → 11, -15 → 16, -13 → 16
Aritim	
Yansıma/Sınırlama/Parametre sayıları	3239 / 0 / 280
Sönüm katsayısı	0,0022(3)
Son R indisi ($I > 2\sigma(I)$)	0,0366
R indisi (tüm yansımalar için)	0,0490
Goof (F^2)	1,0410
$\Delta\rho_{min}/\Delta\rho_{max}$ e/Å ³	-0,143/0,202
Ağırlık fonksiyonu	$\omega = 1/[\sigma^2(F_0^2) + (0,0989P)^2]$, $P = \frac{1}{3}(F_0^2 + 2F_c^2)$

Tablo 5.3 $C_{19}H_{20}N_2O_5$ molekülüne ait atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri (\AA^2). Burada $U_{es} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j a_i a_j a_i^* a_j^*$ olarak tanımlanır.

Atom	x	y	z	U_{es}
O1	0,0529(2)	0,2353(2)	0,5049(2)	0,0801(6)
O2	0,5119(2)	0,2270(2)	0,5958(2)	0,0614(5)
O3	0,2468(2)	0,45280(9)	0,27530(8)	0,0550(4)
O4	0,8288(2)	0,5266(2)	0,07777(9)	0,0621(4)
O5	0,6863(2)	0,4278(2)	0,46050(7)	0,0536(4)
N1	0,2776(2)	0,2393(2)	0,56988(9)	0,0431(4)
N2	0,3771(2)	0,4911(2)	0,25374(9)	0,0493(4)
C1	0,2326(2)	0,2685(2)	0,3105(2)	0,0499(5)
C2	0,2415(2)	0,1922(2)	0,4001(2)	0,0457(5)
C3	0,1749(2)	0,2238(2)	0,4940(2)	0,0490(5)
C4	0,2507(2)	0,2723(2)	0,6713(2)	0,0617(6)
C5	0,4088(2)	0,2189(2)	0,5407(2)	0,0409(4)
C6	0,3965(2)	0,1874(2)	0,4317(2)	0,0395(4)
C7	0,4608(2)	0,2617(2)	0,3575(2)	0,0385(4)
C8	0,4197(2)	0,3714(2)	0,38288(9)	0,0356(4)
C9	0,2646(2)	0,3746(2)	0,3528(2)	0,0425(4)
C10	0,3664(2)	0,2413(2)	0,2620(2)	0,0516(5)
C11	0,4722(2)	0,4482(2)	0,3106(2)	0,0386(4)
C12	0,6180(2)	0,4655(2)	0,2914(2)	0,0377(4)
C13	0,6520(2)	0,4938(2)	0,1944(2)	0,0410(4)
C14	0,7875(2)	0,5013(2)	0,1712(2)	0,0445(5)
C15	0,8931(2)	0,4789(2)	0,2441(2)	0,0505(5)
C16	0,8612(2)	0,4527(2)	0,3406(2)	0,0488(5)
C17	0,7249(2)	0,4475(2)	0,3655(2)	0,0414(4)
C18	0,7807(2)	0,3771(2)	0,5296(2)	0,0607(6)
C19	0,7299(2)	0,5695(2)	0,0073(2)	0,0670(2)

Tablo 5.4 $C_{19}H_{20}N_2O_5$ molekülüne ait atomların anizotropik sıcaklık parametreleri (\AA^2).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
O1	0,0409(7)	0,104(2)	0,097(2)	0,0107(9)	0,0185(7)	0,0012(6)
O2	0,0529(7)	0,087(2)	0,0426(6)	0,0080(6)	-0,0090(5)	-0,0069(6)
O3	0,0343(5)	0,0661(8)	0,0637(7)	0,0248(6)	-0,0021(5)	0,0061(5)
O4	0,0541(7)	0,0743(9)	0,0598(7)	0,0169(6)	0,0173(5)	0,0007(6)
O5	0,0464(6)	0,0748(8)	0,0382(5)	0,0061(5)	-0,0063(4)	0,0079(5)
N1	0,0499(7)	0,0406(7)	0,0397(6)	-0,0006(5)	0,0118(5)	-0,0002(5)
N2	0,0366(7)	0,0572(8)	0,0536(7)	0,0155(6)	-0,0003(5)	0,0045(5)
C1	0,0435(8)	0,062(2)	0,0428(8)	0,0008(7)	-0,0112(6)	-0,0066(7)
C2	0,0442(8)	0,0437(9)	0,0481(8)	-0,0035(7)	-0,0036(6)	-0,0081(6)
C3	0,0399(8)	0,0461(9)	0,0616(9)	0,0061(7)	0,0082(7)	-0,0035(6)
C4	0,091(2)	0,050(2)	0,0468(9)	-0,0035(7)	0,0275(9)	0,0014(9)
C5	0,0427(8)	0,0419(8)	0,0380(7)	0,0048(6)	0,0021(6)	-0,0019(6)
C6	0,0425(7)	0,0378(8)	0,0385(7)	-0,0024(6)	0,0046(5)	0,0022(6)
C7	0,0397(7)	0,0434(8)	0,0327(6)	-0,0011(6)	0,0050(5)	0,0045(6)
C8	0,0330(7)	0,0426(8)	0,0311(6)	0,0004(5)	0,0007(5)	0,0019(5)
C9	0,0351(7)	0,0493(9)	0,0427(7)	0,0083(6)	0,0006(6)	0,0051(6)
C10	0,064(2)	0,057(2)	0,0329(7)	-0,0058(7)	-0,0010(6)	-0,0040(8)
C11	0,0370(7)	0,0415(8)	0,0366(7)	0,0027(6)	-0,0015(5)	0,0031(6)
C12	0,0368(7)	0,0348(7)	0,0408(7)	0,0004(6)	-0,0011(5)	0,0003(5)
C13	0,0404(8)	0,0398(8)	0,0423(7)	0,0019(6)	-0,0008(6)	-0,0008(6)
C14	0,0445(8)	0,0403(8)	0,0492(8)	0,0018(6)	0,0068(6)	-0,0030(6)
C15	0,0365(8)	0,0499(9)	0,065(2)	0,0010(8)	0,0053(7)	-0,0015(6)
C16	0,0370(8)	0,0514(9)	0,0565(9)	0,0006(7)	-0,0076(7)	0,0008(6)
C17	0,0399(7)	0,0403(8)	0,0430(7)	-0,0007(6)	-0,0037(6)	0,0004(6)
C18	0,058(2)	0,069(2)	0,0522(9)	0,0101(8)	-0,0140(7)	0,0074(8)
C19	0,0718(2)	0,074(2)	0,055(2)	0,0188(9)	0,0106(8)	0,0013(9)

Tablo 5.5 $C_{19}H_{20}N_2O_5$ molekülüne ait bağ uzunlukları (Å).

Atomlar	Bağ uzunluğu	Atomlar	Bağ uzunluğu
O1 - C3	1,213(2)	C2 - C3	1,504(2)
O2 - C5	1,203(2)	C2 - C6	1,535(2)
O3 - N2	1,412(2)	C5 - C6	1,5034(2)
O3 - C9	1,459(2)	C6 - C7	1,551(2)
O4 - C14	1,373(2)	C7 - C8	1,544(2)
O4 - C19	1,412(2)	C7 - C10	1,535(2)
O5 - C17	1,368(2)	C8 - C9	1,533(2)
O5 - C18	1,419(2)	C8 - C11	1,509(2)
N1 - C3	1,383(2)	C11 - C12	1,476(2)
N1 - C4	1,458(2)	C12 - C13	1,402(2)
N1 - C5	1,386(2)	C12 - C17	1,40(2)
N2 - C11	1,283(2)	C13 - C14	1,377(2)
C1 - C2	1,556(2)	C14 - C15	1,391(2)
C1 - C9	1,530(2)	C15 - C16	1,383(2)
C1 - C10	1,533(2)	C16 - C17	1,390(2)

Tablo 5.6 $C_{19}H_{20}N_2O_5$ molekülüne ait bağ açıları (Å).

Atomlar	Bağ açısı	Atomlar	Bağ açısı
N2 - O3 - C9	109,40(2)	C8 - C7 - C10	101,3(2)
C14 - O4 - C19	118,00(2)	C7 - C8 - C9	103,5(2)
C6 - C7 - C8	109,2(2)	C7 - C8 - C11	112,6(2)
C17 - O5 - C18	118,7(2)	C9 - C8 - C11	100,7(2)
C3 - N1 - C4	123,5(2)	O3 - C9 - C1	112,0(2)
C3 - N1 - C5	113,5(2)	O3 - C9 - C8	105,6(2)
C4 - N1 - C5	123,1(2)	C1 - C9 - C8	103,9(2)
O3 - N2 - C11	110,0(2)	C1 - C10 - C7	95,0(2)
C2 - C1 - C9	108,1(2)	N2 - C11 - C8	114,1(2)
C9 - O3 - N2 - C11	-2,00(2)	N1 - C5 - C6 - C2	0,2(2)
N2 - O3 - C9 - C8	3,2(2)	O2 - C5 - C6 - C2	-179,2(2)
N2 - O3 - C9 - C1	-109,3(2)	C2 - C6 - C7 - C10	-36,00(2)
C2 - C1 - C1	099,7(2)	N2 - C11 - C12	119,3(2)
C9 - C1 - C10	102,2(2)	C11 - C12 - C13	119,5(2)

Tablo 5.7 $C_{19}H_{20}N_2O_5$ molekülüne ait bağ açıları (Å).

Atomlar	Bağ açısı	Atomlar	Bağ açısı
C1 - C2 - C3	116,9(2)	C11 - C12 - C17	121,7(2)
C1 - C2 - C6	103,7(2)	C13 - C12 - C17	118,7(2)
C3 - C2 - C6	104,9(2)	C12 - C13 - C14	121,0(2)
O1 - C3 - N1	123,8(2)	O4 - C14 - C13	124,4(2)
O1 - C3 - C2	128,0(2)	O4 - C14 - C15	115,7(2)
N1 - C3 - C2	108,3(2)	C13 - C14 - C15	119,9(2)
O2 - C5 - N1	123,8(2)	C14 - C15 - C16	119,7(2)
O2 - C5 - C6	128,1(2)	C15 - C16 - C17	120,8(2)
N1 - C5 - C6	108,1(2)	O5 - C17 - C12	116,3(2)
C2 - C6 - C5	105,2(2)	O5 - C17 - C16	123,9(2)
C2 - C6 - C7	103,4(2)	C12 - C17 - C16	119,7(2)
C5 - C6 - C7	115,5(2)	C6 - C7 - C10	99,9(2)
N1 -C4 -H4D	109,00(2)	O3 -C9 -H9	105,7(9)
N1 -C4 -H4E	110,00(2)	C1 -C9 -H9	114,4(9)
N1 -C4 -H4F	109,00(2)	C8 -C9 -H9	115,1(8)
H4A -C4 -H4B	56,00(2)	C1 -C10 -H10A	112,0(2)
H4A -C4 -H4C	109,00(2)	C1 -C10 -H10B	109,9(9)
H4A -C4 -H4D	141,00(2)	C7 -C10 -H10A	113,3(2)
H4A -C4 -H4E	109,00(2)	C7 -C10 -H10B	112,9(2)
H4A -C4 -H4F	56,00(2)	H10A -C10-H10B	112,8(2)
H4B -C4 -H4C	56,00(2)	C12 -C13 -H13	118,5(9)

Tablo 5.8 $C_{19}H_{20}N_2O_5$ molekülüne ait torsiyon açıları ($^{\circ}$).

Atomlar	Torsiyon açısı	Atomlar	Torsiyon açısı
C19 - O4 - C14 - C13	14,9(2)	C5 - C6 - C7 - C8	-44,6(2)
C19 - O4 - C14 - C15	-167,4(2)	C5 - C6 - C7 - C10	-150,3(2)
C18 - O5 - C17 - C16	-22,1(2)	C2 - C6 - C7 - C8	69,7(2)
C18 - O5 - C17 - C12	159,4(2)	C6 - C7 - C10 - C1	57,6(2)
C3 - N1 - C5 - O2	-179,5(2)	C1 - C7 - C8 - C11	-72,3(2)
C5 - N1 - C3 - O1	178,4(2)	C10 - C7 - C8 - C9	35,6(2)
C4 - N1 - C3 - C2	178,9(2)	C8 - C7 - C10 - C1	-54,5(2)
C5 - N1 - C3 - C2	-1,9(2)	C6 - C7 - C8 - C11	-177,1(2)
C4 - N1 - C5 - O2	-0,4(2)	C6 - C7 - C8 - C9	-69,2(2)
C4 - N1 - C5 - C6	-179,8(2)	C9 - C8 - C11 - N2	2,1(2)
C4 - N1 - C3 - O1	-0,8(3)	C11 - C8 - C9 - O3	-3,1(2)
C3 - N1 - C5 - C6	1,1(2)	C9 - C8 - C11 - C12	-168,7(2)
O3 - N2 - C11 - C12	171,3(2)	C7 - C8 - C11 - C12	-59,0(2)
O3 - N2 - C11 - C8	-0,2(2)	C7 - C8 - C11 - N2	111,8(2)
C10 - C1 - C2 - C6	35,6(2)	C7 - C8 - C9 - O3	-119,7(2)
C9 - C1 - C2 - C3	44,08(2)	C11 - C8 - C9 - C1	115,0(2)
C10 - C1 - C9 - C8	-33,04(2)	C7 - C8 - C9 - C1	-1,6(2)
C9 - C1 - C2 - C6	-70,7(2)	N2 - C11 - C12 - C17	160,5(2)
C2 - C1 - C9 - O3	-174,9(2)	C8 - C11 - C12 - C13	146,3(2)
C9 - C1 - C10 - C7	53,9(2)	N2 - C11 - C12 - C13	-24,1(2)
C10 - C1 - C9 - O3	80,5(2)	C8 - C11 - C12 - C17	-29,1(2)
C2 - C1 - C10 - C7	-57,2(2)	C11 - C12 - C17 - C16	172,1(2)
C2 - C1 - C9 - C8	71,5(2)	C13 - C12 - C17 - O5	175,2(2)
C10 - C1 - C2 - C3	150,4(2)	C11 - C12 - C17 - O5	-9,4(2)
C3 - C2 - C6 - C5	-1,3(2)	C17 - C12 - C13 - C14	1,7(2)
C6 - C2 - C3 - N1	1,9(2)	C13 - C12 - C17 - C16	-3,3(2)
C1 - C2 - C3 - N1	-112,2(2)	C11 - C12 - C13 - C14	-173,8(2)
C1 - C2 - C6 - C7	0,2(2)	C12 - C13 - C14 - C15	1,1(2)
C6 - C2 - C3 - O1	-178,4(2)	C12 - C13 - C14 - O4	178,7(2)
C3 - C2 - C6 - C7	-122,8(2)	C13 - C14 - C15 - C16	-2,3(2)
C1 - C2 - C6 - C5	121,8(2)	O4 - C14 - C15 - C16	179,9(2)
C1 - C2 - C3 - O1	67,5(2)	C14 - C15 - C16 - C17	0,6(3)
N1 - C5 - C6 - C7	113,5(2)	C15 - C16 - C17 - C12	2,2(2)
O2 - C5 - C6 - C7	-65,9(2)	C15 - C16 - C17 - O5	-176,2(2)

Tablo 5.9 $C_{19}H_{20}N_2O_5$ kristaline ait molekülü ve moleküller arası zayıf etkileşimler, (\AA , $^\circ$). Burada D: donör, A: akseptör atomlarını betimlemektedir. Simetri kodları (*) $-1/2+x$, $1/2-y, -1/2+z$, (b) $1/2-x, -1/2+y, 1/2-z$, (#) $3/2-x, -1/2+y, 1/2-z$, (‡) $1+x, y, z$

$D-H \cdots A$	$D-H$	$H \cdots A$	$D \cdots A$	$D-H \cdots A$
$C(1) - H(1) \cdots O(2)^*$	0,96(2)	2,56(2)	3,446(2)	152,0(2)
$C(2) - H(2) \cdots N(2)^b$	0,99(2)	2,56(2)	3,493(2)	157,0(2)
$C(4) - H(4B) \cdots O(1)$	0,9600	2,4800	2,868(2)	104,00
$C(4) - H(4E) \cdots O(2)$	0,9600	2,4700	2,857(2)	104,00
$C(6) - H(6) \cdots O(4)^\#$	1,02(2)	2,58(2)	3,418(2)	139,8(2)
$C(8) - H(8) \cdots O(5)$	1,00(2)	2,40(2)	2,82(2)	104,0(2)
$C(15) - H(15) \cdots O(3)^\ddagger$	1,02(2)	2,55(2)	3,450(2)	147,0(2)

Tablo 5.10 $C_{19}H_{20}N_2O_5$ molekülüne ait belirlenen düzlemler. Burada † ile belirtilen atomlar düzlemi oluşturmaktadır.

Düzlem1		Düzlem2		Düzlem3	
Atomlar	Sapma(\AA)	Atomlar	Sapma(\AA)	Atomlar	Sapma(\AA)
O3 †	0,017(1)	N1 †	0,009(1)	O1 †	-0.021(2)
N2 †	-0,005(1)	C2 †	0,010(2)	O2 †	-0.010(1)
C8 †	0,016(1)	C3 †	-0,012(2)	N1 †	0.008(1)
C9 †	-0,020(2)	C5 †	-0,002(1)	C2 †	0.021(2)
C11 †	-0,008(1)	C6 †	-0,005(1)	C3 †	-0.002(2)
		O1	-0,036(2)	C4 †	0.015(2)
		O2	0,004(1)	C5	-0.007(1)
		C4	0,019(2)	C6	-0.004(1)

Tablo 5.10 da verilen düzlemlerin denklemleri şöyledir;

$$\text{Düzlem 1: } -0.1411(7)x + 0.7097(5)y + 0.6902(5)z = 6.434(3)$$

$$\text{Düzlem 2: } 0.1082(8)x + 0.9559(2)y - 0.2730(7)z = 1.176(6)$$

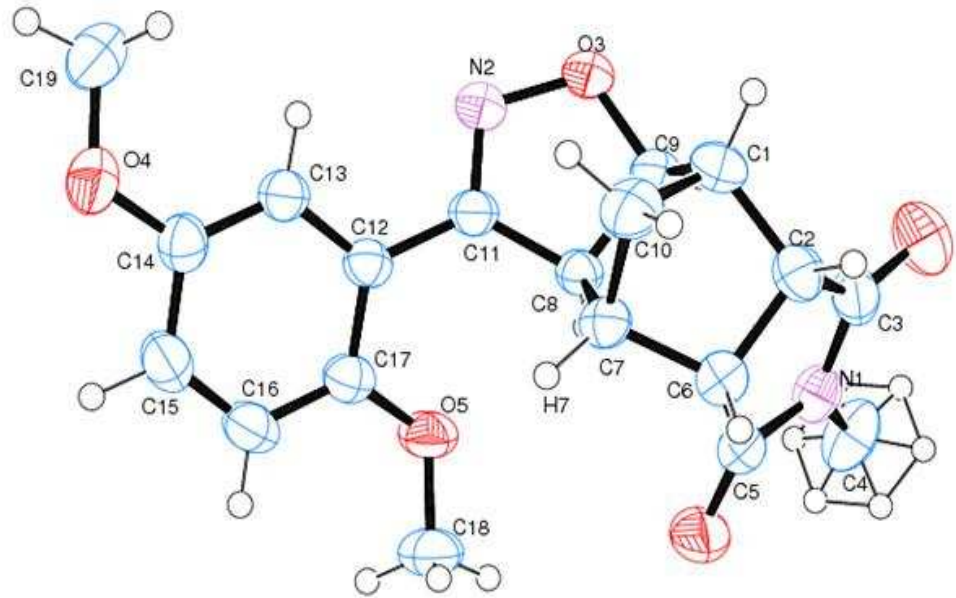
$$\text{Düzlem 3: } 0.1027(4)x + 0.9553(2)y + -0.2774(5)z = 1.129(4)$$

Düzlemler arasındaki açılar:

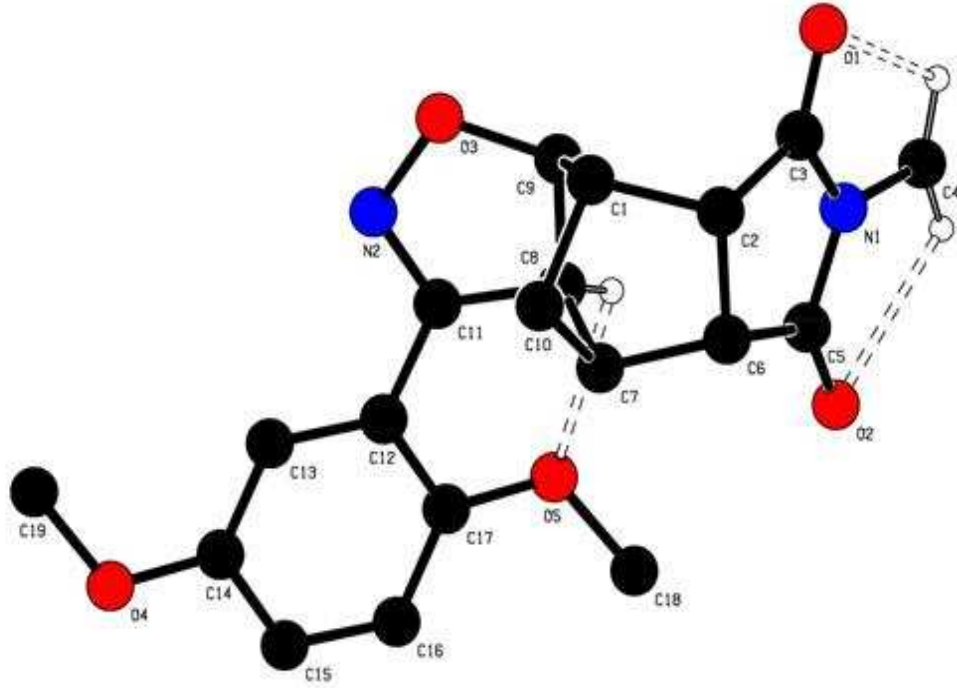
$$1 - 2 : 61.65(8)^\circ, 1 - 3 : 61.83(7)^\circ, 2 - 3 : 0.40(7)^\circ,$$

5.1.4 $C_{19}H_{20}N_2O_5$ Bileşiğinin Moleküler Grafikleri

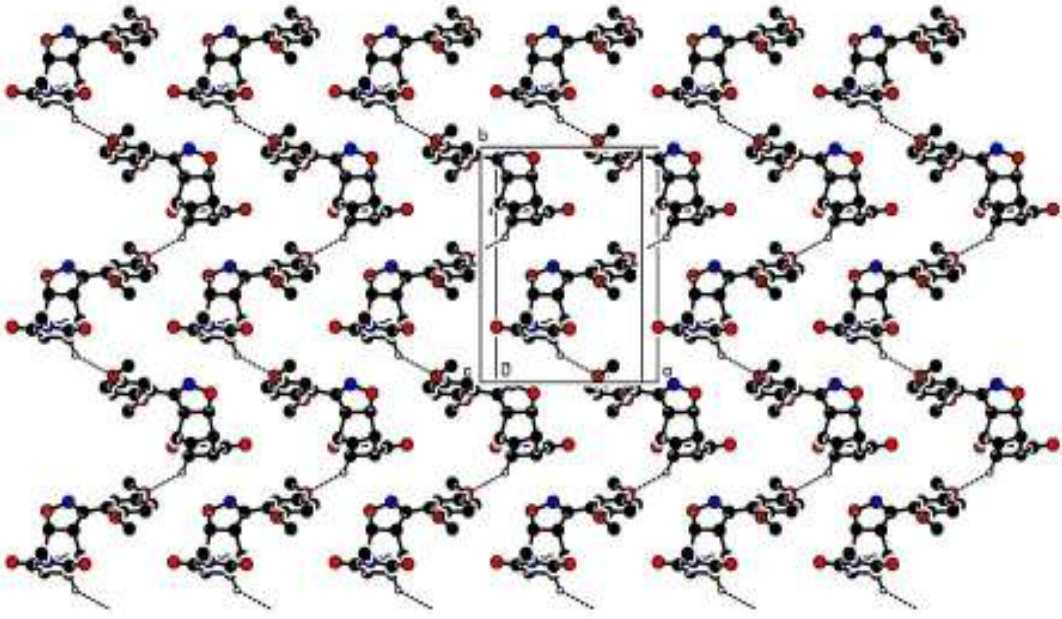
$C_{19}H_{20}N_2O_5$ molekülünün H dışındaki atomlarının yüzde elli olasılıklı elipsoidlerle oluşturulan ORTEP3V2 çizimi Şekil 5.1 de verilmiştir. Şekil 5.2 de molekül içi zayıf C-H...O tipi etkileşmeler gösterilmiştir. Şekil 5.3 de molekülün b-ekseni doğrultusunda birim hücre içinde sıkıştırılmış çizimi görülmektedir. Şekil 5.4 de dikarboksiimid [(Cg1); N1-C2-C3-C5-C6] ve dimetoksifenil [(Cg2); C12-C13-C14-C15-C16-C17] halkalar arası birim hücre içerisinde $\pi - \pi$ etkileşmeleri verilmiştir. Şekil 5.5 de molekülün molekül içi C-H... π etkileşmeleri görülmektedir.



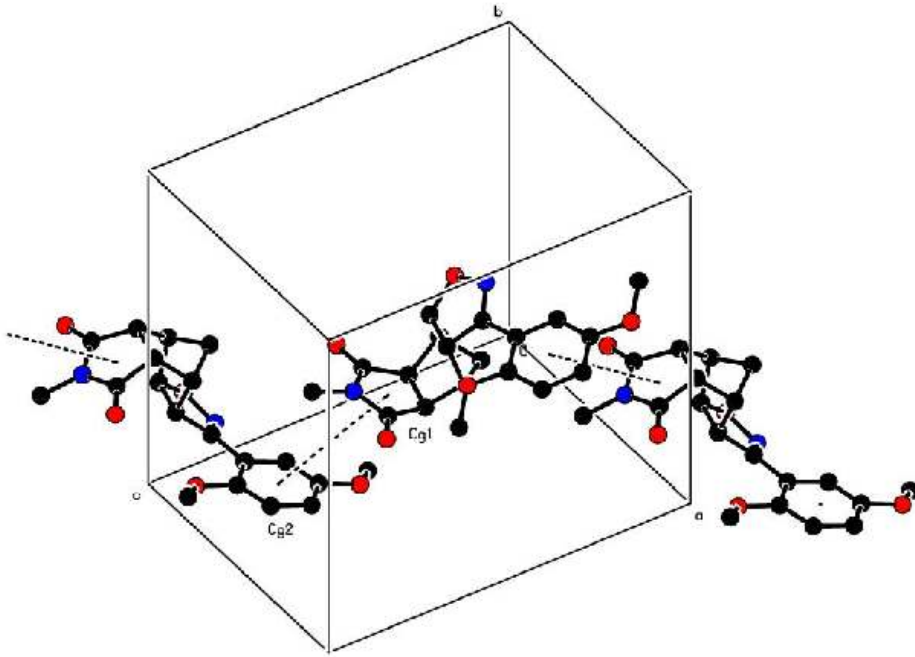
Şekil 5.1 $C_{19}H_{20}N_2O_5$ molekülünün ORTEP3 çizimi. H dışındaki atomların elipsoid yerdeğiştirmeleri yüzde elli olasılıkla gösterilmiştir.



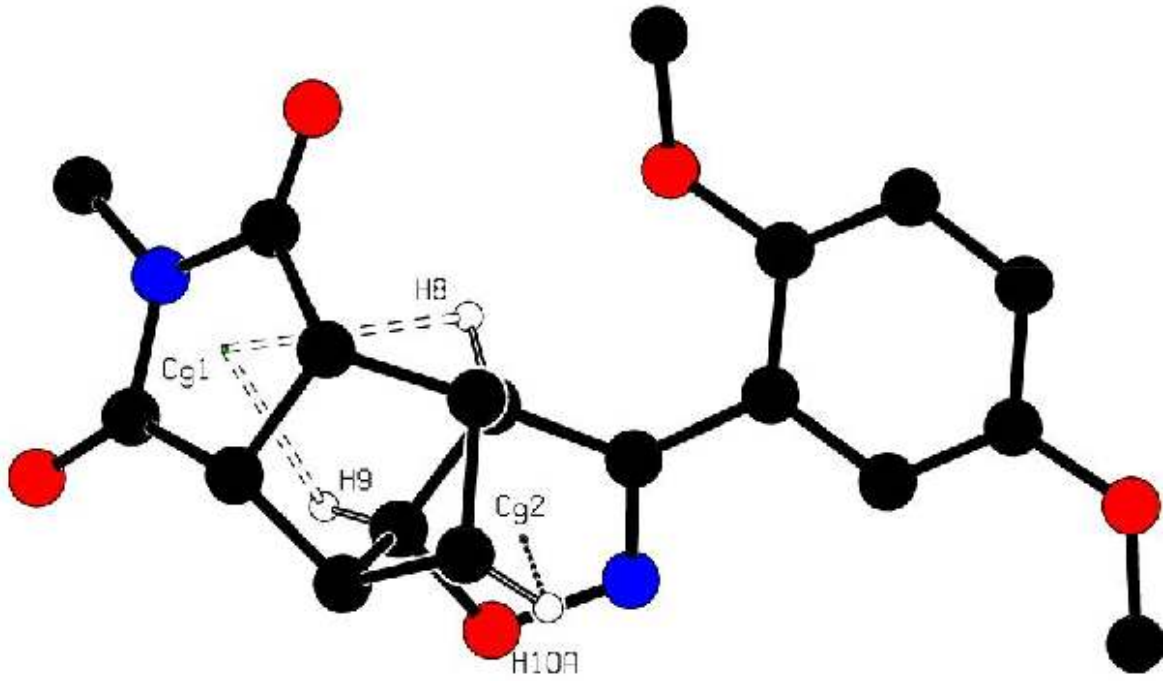
Şekil 5.2 $C_{19}H_{20}N_2O_5$ molekülünün molekül içi C-H...O tipi zayıf etkileşmelerinin gösterimi.



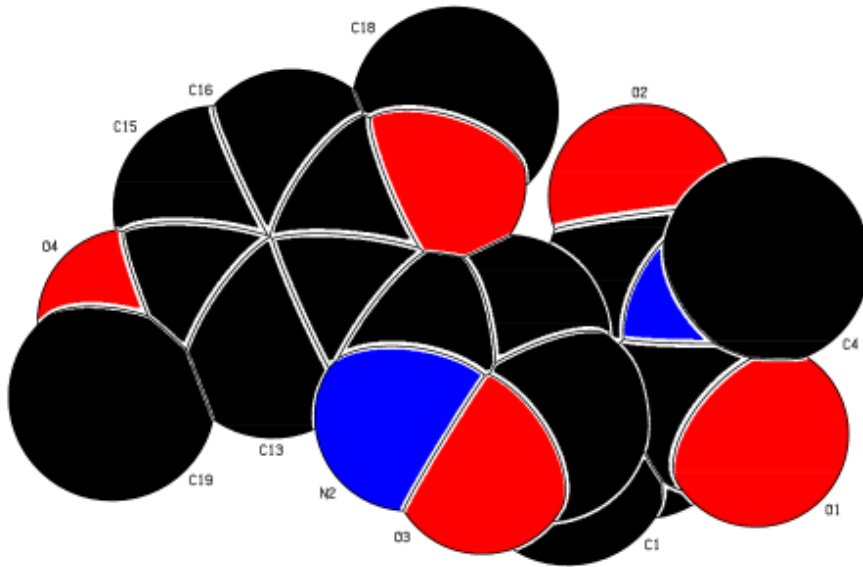
Şekil 5.3 $C_{19}H_{20}N_2O_5$ molekülünün b-ekseni doğrultusunda birim hücre içerisinde sıkıştırılmış çizimi.



Şekil 5.4 $C_{19}H_{20}N_2O_5$ molekülünün moleküller arası π - π etkileşimleri gösterimi.



Şekil 5.5 $C_{19}H_{20}N_2O_5$ molekülünün molekül içi $C_8-H_8-\pi$, $C_9-H_9-\pi$, $C_{10}-H_{10A}-\pi$ etkileşimleri gösterimi.



Şekil 5.6 $C_{19}H_{20}N_2O_5$ molekülünün CPK gösterimi.

5.2 C₁₆H₁₇N Bileşiği

5.2.1 C₁₆H₁₇N Bileşiğinin Yapı Çözümü ve Arıtımı

C₁₆H₁₇N kristalinin STOE IPDS 2 difraktometresinde oda sıcaklığında (293K) dalga boyu 0.7107 olan MoK_α X-ışınları kullanılarak şiddet verileri ölçülmüştür. Toplam 8893 yansıma toplanmış ve bunlardan 2716 yansımanın bağımsız olduğu belirlenmiştir. Molekülün uzay grubu P212121 ve kristal sistemi Ortorombik olarak belirlenmiştir. $I \geq \sigma(2I)$ koşulunu sağlayan 1234 gözlenen yansıma alınarak SHELXS 97 (Sheldrick, 1998) yapı çözümüleme programı ile direk yöntemler kullanılarak yapı çözülmüştür. Yapı çözümü aşamasında en iyi faz setine ait FOM değerleri Tablo 5.11 de belirtilmiştir.

Tablo 5.11 C₁₆H₁₇N kristaline ait FOM değerleri.

Set Kodu	R _α	NQUAL	MABS	CFOM
1030645	0,050	-0,424	0,998	0,156

SHELXS 97 programı ile yapılan çözüm işleminde hidrojen atomlarının pik şiddetlerini uygun bir şekilde gözlemleyemediğimiz için hidrojen atomu dışındaki atomların konumları bulunmuştur. Çözüm işleminden sonra hidrojen atomlarının konumlarının belirlenmesi ve tespit edilen atom konumlarının daha duyarlı hale gelmesi için SHELXL 97 (Sheldrick, 1998) programı ile yapı arıtım aşamasına başlanmıştır. Arıtım aşamasında tam matris en küçük kareler yöntemiyle ilk aşamada izotropik arıtım yapılmıştır. Arıtım sonucunda hidrojen atomları dışında eksik atom olmadığı görülmüştür ve hidrojen atomu dışındaki atomlara anizotropik arıtım yapılmıştır.

Yapı çözümünde gözlenemeyen hidrojen atomları bu aşamada geometrik olarak yerleştirilmiş ve izotropik arıtım yapılmıştır. Hidrojen atomlarının arıtımında riding model kullanılarak, aromatik C-H uzunluğu 0,93Å , metile bağlı hidrojenlerdeki C-H uzunluğu 0,97Å olarak sabitlenirken U_{iso} değerleri sırasıyla 1,2Å ve 1,5Å olarak belirlenmiştir.

5.2.2 $C_{16}H_{17}N$ Bileşiminin Deneysel Sonuçları

Tablo 5.12 de, kristalografik veriler, veri toplama ve arıtım bilgileri, Tablo 5.13 de atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri, Tablo 5.14 de atomların anizotropik sıcaklık parametreleri, Tablo 5.15, 5.16, 5.17 ve Tablo 5.18 de sırasıyla bağ uzunlukları,bağ açıları torsiyon açıları ve moleküle ait belirlenen düzlemler ve bu düzlemlerden sapan atomların sapma miktarları verilmiştir.

Tablo 5.12 $C_{16}H_{17}N$ kristaline ait kristalografik veriler.

Kristal Verisi	
Kimyasal Formül	$C_{16}H_{17}N$
Renk / Şekil	Renksiz / Prizmatik
Formül ağırlığı (a.k.b.)	223,3
Uzay Grubu	$P2_12_12_1$ (acentric)
Kristal sistemi	Orthorhombik m m m
$a; b; c$ (Å)	5, 5577(4); 11, 3054(8); 20, 434(2)
α, β, γ ($^\circ$)	90; 90; 90
Birim hücre hacmi (Å ³)	1283, 9(2)
Birim hücredeki molekül sayısı (Z)	4
Hesaplanan yoğunluk, D_x (gcm ⁻³)	1,16
F_{000}	480
Çizgisel soğurma katsayısı, μ (mm ⁻¹)	0,067
Kristal boyutları (mm ³)	0,100 x 0,327 x 0,720
Veri Toplanması	
Difraktometre	STOE IPDS 2 difraktometresi
Sıcaklık (K)	293(2)
Kırınım toplama yöntemi	rotation method
Kullanılan radyasyon / Dalgaboyu (Å)	MoK_α / 0,71073
Toplam yansıma sayısı	8893
Bağımsız yansıma sayısı	2716
Gözlenen yansıma sayısı ($I > 2\sigma(I)$)	1234
h, k, l aralığı	-12 → 12, -7 → 7, -14 → 14
Aritim	
Yansıma/Sınırlama/Parametre sayıları	2716 / 0 / 155
Sönüm katsayısı	0,025(4)
Son R indisi ($I > 2\sigma(I)$)	0,0749
R indisi (tüm yansımalar için)	0,1642
GooF (F^2)	0,944
$\Delta\rho_{min}/\Delta\rho_{max}$ e/Å ³	-0,159/0,130
Ağırlık fonksiyonu	$\omega = 1/[\sigma^2(F_0^2) + (0,0563P)^2]$, $P = \frac{1}{3}(F_0^2 + 2F_c^2)$

Tablo 5.13 $C_{16}H_{17}N$ molekülüne ait atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri (\AA^2). Burada $U_{es} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j a_i a_j a_i^* a_j^*$ olarak tanımlanır.

atom	x	y	z	U_{es}
N1	1,1133(5)	0,3436(3)	0,3399(2)	0,062(2)
C1	1,1144(7)	0,2489(3)	0,3819(2)	0,059(2)
C2	1,2707(8)	0,2218(4)	0,4326(2)	0,074(2)
C3	1,236(2)	0,1183(5)	0,4656(3)	0,089(2)
C4	1,048(2)	0,0421(5)	0,4498(3)	0,090(2)
C5	0,8918(9)	0,0695(4)	0,4002(2)	0,076(2)
C6	0,9223(7)	0,1730(3)	0,3654(2)	0,060(2)
C7	0,8042(7)	0,2255(3)	0,3105(2)	0,060(2)
C8	0,6057(8)	0,1956(4)	0,2713(3)	0,079(2)
C9	0,5431(9)	0,2659(5)	0,2195(3)	0,093(2)
C10	0,674(2)	0,3663(5)	0,2036(3)	0,092(2)
C11	0,8669(8)	0,4004(4)	0,2423(2)	0,073(2)
C12	0,9292(6)	0,3304(4)	0,2942(2)	0,056(2)
C13	1,2831(7)	0,4430(4)	0,3429(2)	0,075(2)
C14	1,2175(7)	0,5324(4)	0,3943(2)	0,075(2)
C15	0,9851(7)	0,5987(4)	0,3813(3)	0,076(2)
C16	0,929(2)	0,6902(4)	0,4330(3)	0,4330(3)

Tablo 5.14 $C_{16}H_{17}N$ molekülüne ait atomların anizotropik sıcaklık parametreleri (\AA^2).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
N1	0,054(2)	0,047(2)	0,083(2)	0,005(2)	0,008(2)	-0,004(2)
C1	0,053(2)	0,050(2)	0,074(3)	-0,008(2)	0,011(2)	0,006(2)
C2	0,067(3)	0,067(3)	0,088(4)	0,000(3)	-0,004(3)	0,001(2)
C3	0,108(4)	0,080(4)	0,079(3)	0,000(3)	0,000(3)	0,031(3)
C4	0,121(4)	0,059(3)	0,091(4)	0,001(3)	0,033(4)	0,007(3)
C5	0,077(3)	0,063(3)	0,089(4)	-0,005(3)	0,027(3)	-0,006(2)
C6	0,060(2)	0,046(2)	0,074(3)	-0,007(2)	0,019(2)	-0,001(2)
C7	0,053(2)	0,057(3)	0,071(3)	-0,028(2)	0,015(2)	-0,004(2)
C8	0,076(3)	0,070(3)	0,090(4)	-0,031(3)	0,009(3)	-0,006(3)
C9	0,079(3)	0,101(4)	0,099(4)	-0,030(4)	-0,016(3)	0,012(3)
C10	0,098(4)	0,099(4)	0,080(4)	-0,016(3)	-0,012(3)	0,035(3)
C11	0,074(3)	0,079(3)	0,065(3)	-0,003(3)	0,014(3)	0,011(3)
C12	0,051(2)	0,059(3)	0,057(3)	-0,009(2)	0,008(2)	0,006(2)
C13	0,052(2)	0,054(3)	0,120(4)	0,009(3)	0,011(2)	-0,007(2)
C14	0,056(2)	0,055(3)	0,115(4)	-0,001(3)	-0,005(3)	-0,012(2)
C15	0,066(3)	0,067(3)	0,096(3)	-0,008(3)	0,002(3)	-0,003(2)
C16	0,112(4)	0,079(4)	0,117(5)	-0,028(3)	0,002(4)	0,015(3)

Tablo 5.15 $C_{16}H_{17}N$ molekülüne ait bağ uzunlukları (Å).

Atomlar	Bağ uzunluğu	Atomlar	Bağ uzunluğu
N1 - C1	1,372(5)	C6 - C7	1,429(6)
N1 - C12	1,394(5)	C7 - C8	1,405(6)
N1 - C13	1,469(5)	C7 - C12	1,414(6)
C1 - C2	1,386(6)	C8 - C9	1,369(8)
C1 - C6	1,411(5)	C9 - C10	1,386(8)
C2 - C3	1,365(7)	C10 - C11	1,388(7)
C3 - C4	1,391(8)	C11 - C12	1,367(6)
C4 - C5	1,370(8)	C13 - C14	1,503(6)
C5 - C6	1,380(6)	C14 - C15	1,517(6)
		C15 - C16	1,511(8)

Tablo 5.16 $C_{16}H_{17}N$ molekülüne ait bağ açıları (Å).

Atomlar	Bağ açısı	Atomlar	Bağ açısı
C1 - N1 - C12	109,8(3)	C6 - C7 - C8	135,1(4)
C1 - N1 - C13	124,6(3)	C6 - C7 - C12	107,9(3)
C12 - N1 - C13	125,6(3)	C8 - C7 - C12	116,9(4)
N1 - C1 - C2	130,0(4)	C7 - C8 - C9	120,1(4)
N1 - C1 - C6	108,8(3)	C8 - C9 - C10	121,6(5)
C2 - C1 - C6	121,2(4)	C9 - C10 - C11	119,9(5)
C1 - C2 - C3	118,0(4)	C10 - C11 - C12	118,5(4)
C2 - C3 - C4	121,6(5)	N1 - C12 - C7	107,0(3)
C3 - C4 - C5	120,4(5)	N1 - C12 - C11	130,1(4)
C4 - C5 - C6	119,7(5)	C7 - C12 - C11	123,0(4)
C1 - C6 - C5	119,1(4)	N1 - C13 - C14	112,8(3)
C1 - C6 - C7	106,4(3)	C13 - C14 - C15	114,6(4)
C5 - C6 - C7	134,5(4)	C14 - C15 - C16	113,0(4)

Tablo 5.17 $C_{16}H_{17}N$ molekülüne ait torsiyon açıları ($^{\circ}$).

Atomlar	Torsiyon açısı	Atomlar	Torsiyon açısı
C12 - N1 - C1 - C2	176,6(4)	C2 - C1 - C6 - C5	-0,6(6)
C13 - N1 - C1 - C2	-2,9(7)	C2 - C1 - C6 - C7	-178,3(4)
C12 - N1 - C1 - C6	-2,1(4)	C1 - C2 - C3 - C4	-0,6(8)
C13 - N1 - C1 - C6	178,4(3)	C2 - C3 - C4 - C5	-0,1(9)
C12 - N1 - C13-C14	100,5(4)	C3 - C4 - C5 - C6	0,5(8)
C1 - N1 - C13-C14	-80,0(5)	C4 - C5 - C6 - C7	176,7(5)
C13 - N1 - C12 - C7	-177,8(3)	C4 - C5 - C6 - C1	-0,2(7)
C1 - N1 - C12 - C11	-177,6(4)	C1 - C6 - C7- C12	1,1(4)
C1 - N1 - C12 - C7	2,7(4)	C5 - C6 - C7 - C8	2,7(8)
C13 - N1 - C12 - C11	2,0(7)	C1 - C6 - C7 - C8	179,8(5)
N1 - C1 - C6 - C5	178,3(4)	C5 - C6 - C7 - C12	-176,1(5)
N1 - C1 - C6 - C7	0,6(4)	C6 - C7 - C12 -N1	-2,3(4)
C6 - C1 - C2 - C3	1,0(6)	C6 - C7 - C12 - C11	177,9(4)
N1 - C1 - C2 - C3	-177,6(4)	C6 - C7 - C8 - C9	-177,8(5)
C12- C7 - C8 - C9	0,9(7)	C8 - C7 - C12 - C11	-1,1(6)
C8 - C7 - C12 - N1	178,7(4)	C8 - C9 - C10 - C11	-2,9(9)
C7 - C8 - C9 - C10	1,1(8)	C9 - C10- C11- C12	2,6(8)
C10 - C11 - C12 - C7	-0,7(7)	N1 - C13 - C14 - C15	-66,2(5)
C10 - C11 - C12 - N1	179,7(4)	C13 - C14 - C15 - C16	-178,3(4)

Tablo 5.18 $C_{16}H_{17}N$ molekülüne ait belirlenen düzlemler. Burada * ile belirtilen atomlar düzlemi oluşturmaktadır.

Düzlem1		Düzlem2	
Atomlar	Sapma(\AA)	Atomlar	Sapma(\AA)
N1*	-0,014(3)	C13*	0,010(4)
C1*	0,007(4)	C14*	-0,011(4)
C6*	0,002(4)	C15*	-0,010(5)
C7*	-0,010(4)	C16*	0,010(5)
C12*	0,014(4)	N1	-1,216(3)
C13	-0,049(4)		
C14	-1,426(4)		
C14	-1,426(4)		

Tablo 5.18 da verilen düzlemlerin denklemleri ve düzlemler arasındaki açılar:

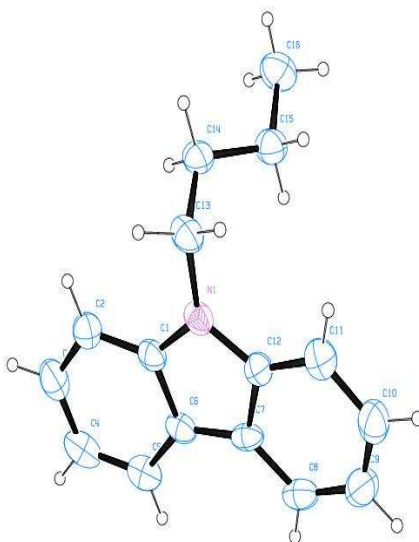
$$\text{Düzlem 1: } 0,6062(16)x - 0,5072(17)y - 0,6126(16)z = -2,461(18)$$

$$\text{Düzlem 2: } 0,507(4)x + 0,6936(13)y - 0,512(5)z = 3,50(7)$$

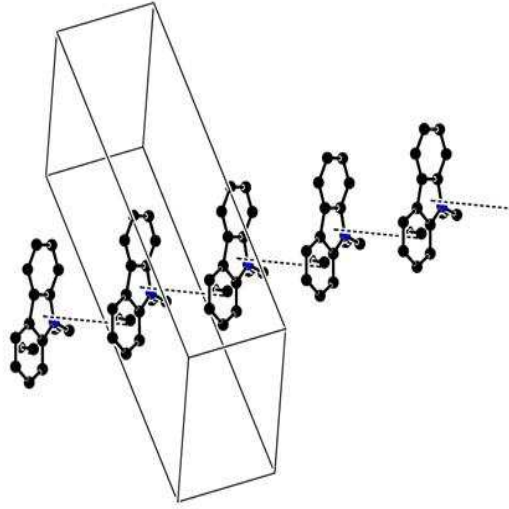
$$1 - 2 : 74,4(4)^\circ$$

5.2.3 $C_{16}H_{17}N$ Bileşiğinin Moleküler Grafikleri

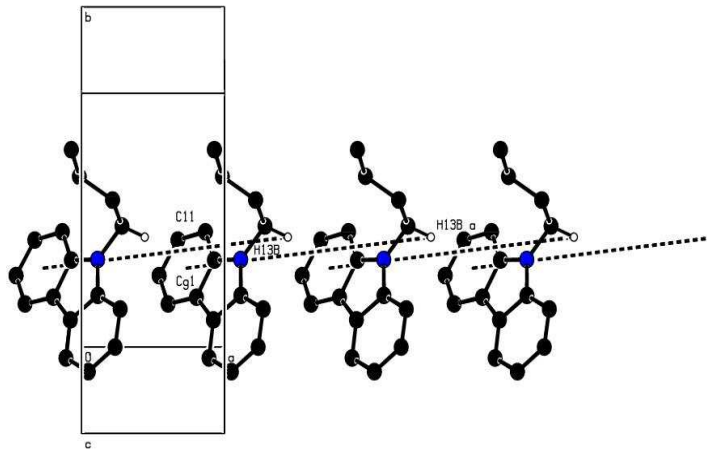
$C_{16}H_{17}N$ molekülünün H dışındaki atomlarının yüzde elli olasılıklı elipsoidlerle oluşturulan ORTEP3V2 çizimi Şekil 5.7 de verilmiştir. Şekil 5.8 de pirol [(Cg1); N1-C1-C6-C7-C12] ve benzen [(Cg2); C1-C2-C3-C4-C5-C6] halkalarında moleküller arası birim hücre içerisinde $\pi - \pi$ etkileşimleri verilmiştir. Şekil 5.9 da moleküller arası C-H... π tipi etkileşimler gösterilmiştir. Şekil 5.10 da molekülün b-ekseni doğrultusunda birim hücre içinde paketlenmiş şekli görülmektedir. Şekil 5.11 de ise molekülün CPK gösterimi verilmiştir.



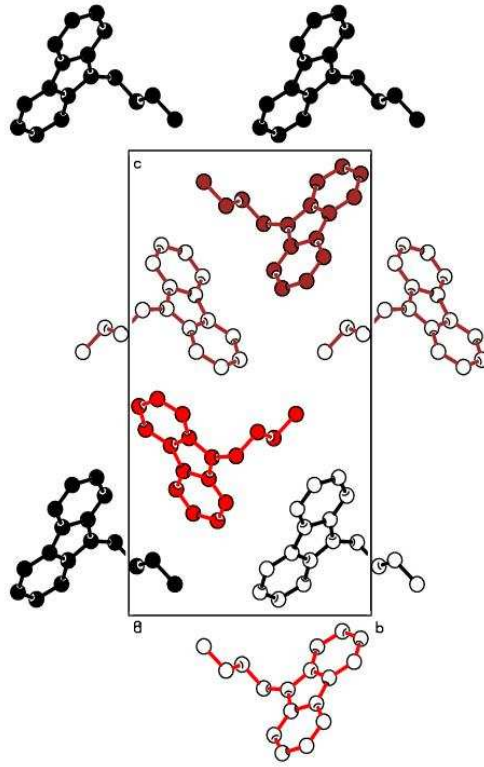
Şekil 5.7 $C_{16}H_{17}N$ molekülünün molekülünün ORTEP3 çizimi. H dışındaki atomların elipsoid yerdeğiştirmeleri yüzde elli olasılıkla gösterilmiştir.



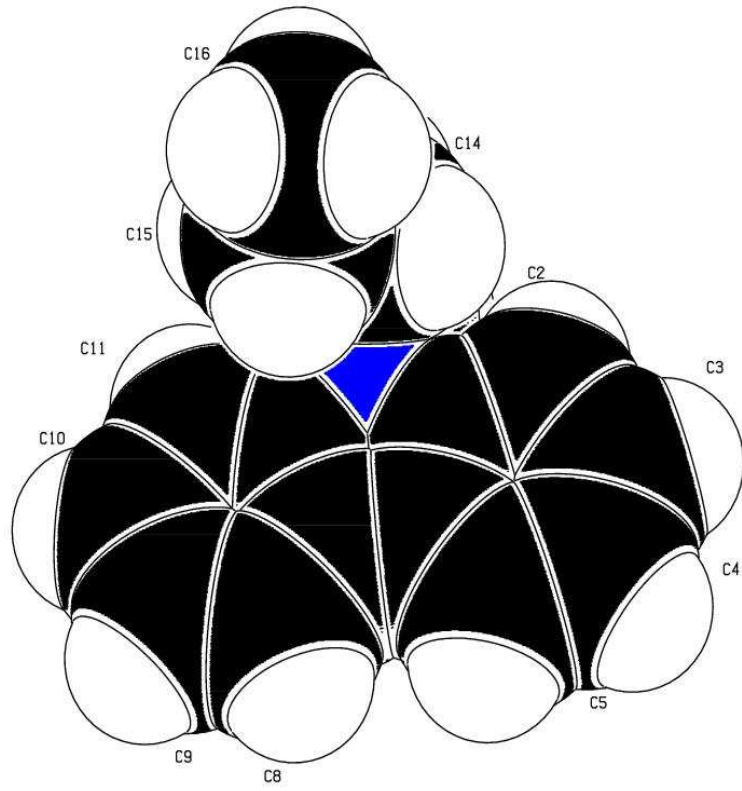
Şekil 5.8 $C_{16}H_{17}N$ molekülünün moleküller arası $\pi - \pi$ etkileşimleri gösterimi.



Şekil 5.9 $C_{16}H_{17}N$ molekülünün moleküller arası $C13 - H13B \dots \pi^i$ etkileşimi gösterimi (i):1+x,y,z



Şekil 5.10 $C_{16}H_{17}N$ molekülünün b-ekseni doğrultusunda paketlenmiş gösterimi.



Şekil 5.11 $C_{16}H_{17}N$ molekülünün CPK gösterimi.

BÖLÜM ALTI

TARTIŞMA VE SONUÇ

6.1 X-ışını Kristalografi Çalışmalarına İlişkin Sonuçlar

Bu çalışmada 4,8-Metano-3-(2,5-dimetoksifenil)-6-(metilamino)-4,4a,8, ekso-8a-tetrahidro- ekso-3aH-isoksazolo[5,4-f]isoindol-5,7(6H, 7aH)-endo-dion ($C_{19}H_{20}N_2O_5$) ve 9-Butil-9H-karbazol ($C_{16}H_{17}N$) bileşiklerinin moleküler ve kristal yapıları, tek kristal x-ışını kırınımı yöntemiyle belirlenmiştir. Şekil 5.1 de ortep3v2 şekli gösterilen $C_{19}H_{20}N_2O_5$ molekülü, isoksazolin (C8-C9-C11-N2-O3) halkası ve dikarboksiimid (N1-C2-C3-C5-C6) halkalarının norbornan birimi (C1-C2-C6-C7-C8-C9-C10) ile kaynaşmasından oluşmuştur. H8-C8-C9-H6 arasındaki dihedral açı $-1.1(14)^\circ$ olduğundan dolayı beş üyeli isoksazolin halkasıyla norbornan kısmının birleşmesi exo yapısında olup literatürdeki değerle uyumludur (Thiruvalluvar ve diğer.,1994). Kristal yapıdaki altı üyeli dikarboksiimid halkasının norbornan birimi ile birleşmesi endo yapıdadır. (C6-C7-C10)ve (C1-C2-C10) iç köprü açıları sırasıyla $99.9(2)^\circ$ ve $99.7(2)^\circ$ olup tetrahedral açı değerine göre küçük bir değerdir. Norbornan birimindeki C10 atomunun pückerin (buruşma) parametresi $Q = 0.952(2)\text{Å}$, $\theta = 89.6(2)^\circ$ ve $\phi = 359.6(2)^\circ$ dir. Yapıda isoksazolin, dimetoksifenil ve dikarboksiimid halkaları hemen hemen düzlemseldir. İsoxazoline halkasında atomları halka düzleminden O_3 ve C_9 en büyük sapmaya sahip olup sırasıyla; $0.020(1)\text{Å}$ $-0.020(2)\text{Å}$ 'dir. Dimetoksifenil grubunda halka düzleminden maksimum sapma miktarı $0.018(1)\text{Å}$ 'dir. İsoksazolin halkasının konformasyonu zarf şeklinde olup, dimetoksifenil halkası ve norbornayn birimi ile arasındaki dihedral açı sırasıyla $29.8(2)^\circ$ ve $29.39(8)^\circ$ dir.

Norbornan birimini meydana getiren (C1-C7-C8-C9-C10) ve (C1-C2-C6-C7-C10) halkaları arasındaki dihedral açı $82.47(10)^\circ$ olup norbornan

yapısının dikarboksiimid halkası arasındaki dihedral açı ise $89.01(19)^\circ$ dir.

İsoxazoline halkasındaki bağ uzunları ve bağ açıları literatürdeki benzer yapılarla uyum içindedir(Thiruvalluvar ve diğer., 1994; Pandi ve diğer.,2001) ve ayrıntılar Tablo 6.1 de verilmiştir.

Dicarboksimid halkasındaki bağ uzunları literatürdeki benzer yapılarla uyum içindedir(Yoshihara ve diğer., 1999; Howie ve diğer.,2001) ve ayrıntılar Tablo 6.3 de verilmiştir. Bu halkadaki C4-N1-C5 arasındaki bağ açısı $123.46(14)^\circ$ olup literatürdeki bağ açısıyla uyumludur (Howie ve diğer.,2001).

Norbornan birimindeki C10 atomunun C1-C7-C8-C9 düzlemi ve C1-C2-C6-C7 düzleminden sapma değeri sırasıyla $-0.847(2)^\circ$ ve $-0.885(2)^\circ$ dir. Bu düzlemler katlanmış zarf konformasyonu ile norbornayn birimi oluştururlar. Bu değerler literatürdeki benzer yapılarla uyum içindedir (Thiruvalluvar ve diğer., 1994; Estienne ve diğer.1992).

Tablo 6.1 $C_{19}H_{20}N_2O_5$ molekülünde isoksazolin halkasının literatürdeki verilerle karşılaştırılması.

	Bu tez çalışmasındaki değerler	Thiruvalluvar (1994)	Pandi (2001)
O3-N2	1,412(2) Å	1,405(4) Å	1,407(3) Å
N2=C11	1,283(2) Å	1,283(4) Å	1,281(4) Å
C8-C11	1,508(2) Å	1,487(4) Å	
O3-C9	1,459(2) Å	1,457(4) Å	1,459(4) Å
N2-O3-C9	109,4(2) $^\circ$	109,7(2) $^\circ$	108,8(2) Å
C11-N2-O3	110,0(2) $^\circ$	109,4(2) $^\circ$	110,0(2) Å
N2-C11-C8	114,1(2) $^\circ$	114,7(3) $^\circ$	114,0(3) Å
N2-C11-C12	119,3(2) $^\circ$	119,8(2) $^\circ$	119,7(3) Å

Tablo 6.2 $C_{19}H_{20}N_2O_5$ molekülünde norbornayn yapısındaki C10 atomunun sapma değerinin literatürdeki verilerle karşılaştırılması.

	Tez çalışmadaki değerler	Thiruvalluvar (1994)	Estienne (2001)
C10	-0,847(2) Å	-0,851(3) Å	-0,86(1) Å
C10	-0,885(2) Å	-0,853(3) Å	-0,84(1) Å

Tablo 6.3 $C_{19}H_{20}N_2O_5$ molekülünde dikarboksiimid halkasının literatürdeki verilerle karşılaştırılması.

	Bu tez çalışmadaki değerler	Yoshihara (1994)	Howie (2001)
O1=C3	1,213(2) Å	1,213(2) Å	1,2199(14) Å
O2=C5	1,203(2) Å	1,222(3) Å	1,2133(13) Å
N1-C3	1,38(2) Å	1,39(3) ^o	1,3843(13) ^o
N1-C5	1,386(2) Å	1,39(3) ^o	1,3886(14) ^o

van der Waals etkileşimlerinin dışında kristal yapı molekül içi ve molekül arası etkileşimlerle (Tablo 5.8) kararlı haldedir. Tabloda belirtilenlerin yanında isoksazolin halkası (N2-O3-C11-C8-C9) [halka merkezi kesirsel koordinatları: 0.35606(6); 0.42759(5); 0.31507(4), Cg(1)], dikarboksiimid halkası (N2-C2-C3-C5-C6) [halka merkezi kesirsel koordinatları: 0.29985(7); 0.21229(5); 0.48728(5), Cg(2)] ve dimetoksifenil halkası (C12 C13 C14 C15 C16 C17) [halka merkezi kesirsel koordinatları:0.75612(6); 0.47329(5); 0.26786(5), Cg(3)] olmak üzere Cg(1)-Cg(1)^b [5.8030(8)Å]; ve Cg(1)-Cg(3)[‡] [5.8705(8)Å]; Cg(2)-Cg(1)[‡] ; Cg(2)-Cg(3)[†] [5.3188(9)Å] arasında zayıf π - π istiflenme etkileşimi vardır. Burada ^b, [‡], [‡], [†], belirtilen halkaların simetri kodları sırasıyla 1-x, 1-y, 1-z; 1-x, 1-y, 1-z; x, y, z; 1/2+x, 1/2-y, 1/2+z dir. Ayrıca yapıda $C(8) - H(8)...Cg(2)^i$, $C(9) - H(9)...Cg(2)^i$, $C(10) - H(10A)...Cg(1)^i$ tipi molekül içi etkileşmelerde vardır. Simetri kodu i: x,y,z, şeklindedir.

Şekil 5.7 de ortep3v2 şekli gösterilen $C_{16}H_{17}N$ molekülünün trisiklik aromatik halka sistemi(C1-C2-C3-C4-C5-C6-C7-C8-C9-C10-C11-C12) hemen hemen düzlemseldir. İki dış benzen halkası arasındaki dihedral açı $4.6(2)^\circ$ olup literatürdeki değerle uyum sağlamaktadır (Chen ve diğer.,2009). C10 atomu trisiklik aromatik halka düzleminden maksimum sapmaya sahip olan atomdur ve yer değiştirme miktarı 0.075Å değerindedir. Yapıda azot atomunu içeren halka pirol halkasıdır. Pirol halkasının bulunduğu düzlem (N1-C11) ile bütıl grubunun (C_4H_9) atomlarının oluşturduğu düzlem arasındaki dihedral açı $74.0(4)^\circ$ dir. Bütıl grubundaki halka düzleminden en büyük sapma ise $-1.361(4)\text{Å}$ değerindedir.

Tablo 6.4 $C_{16}H_{17}N$ molekülündeki önemli bağ açılarının benzer literatürdeki verilerle karşılaştırılması.

	Bu tez çalışmasındaki değerler	He. (2009)	Chen (2009)
N1-C1-C13	$124,6(3)^\circ$	$124,4(2)^\circ$	$126,2(3)^\circ$
N1-C1-C12	$109,8^\circ$	$108,52^\circ$	$109,1^\circ$

Kristal yapıda klasik hidrojen bağı gözlenmemesine rağmen halka etkileşimleri vardır. R1 (N1...C12) halkası [halka merkezi kesirsel koordinatları: $0.9767(3)$; $0.26428(14)$; $0.33837(9)$, Cg(1)], R2 (C1-C6) halkası [halka merkezi kesirsel koordinatları: $1.0804(4)$; $0.14560(17)$; $0.41592(10)$, Cg(2)] ve R3 (C7...C12) halkası [halka merkezi kesirsel koordinatları: $0.7372(3)$; $0.29735(17)$; $0.25689(10)$, Cg(3)] olmak üzere Cg(1)-Cg(2)^b [$5.397(3)\text{Å}$]; ve Cg(1)-Cg(3)[†] [$5.847(3)\text{Å}$]; Cg(2)-Cg(3)[‡] [$5.179(3)\text{Å}$] arasında zayıf π - π istiflenme etkileşimi vardır. Burada ^b, [†], [‡], belirtilen halkaların simetri kodları sırasıyla $-1+x$, y , z ; $2-x$, $-1/2+y$, $1/2-z$; $1+x$, y,z dir.

KAYNAKLAR

- Aygün, M. (1997). Tek kristal X-ışını kırınımı yöntemiyle $C_{12}H_{10}N_4O_4S$, $C_{16}H_{18}ClO_2PS$ ve $C_{17}H_{15}ClO_3$ moleküllerinin kristal yapı çözümü. Samsun: Doktora Tezi.
- Azaroff, V., L., (1955). Polarization Correction for Crystal-Monochromatized X-radiation. *Acta Cryst.* 8, 701.
- Bhat, T. N. (1990). A Metropolis-like algorithm to improve phases: some preliminary results. *Acta Crystallographica A*, 46 (9), 735-742.
- Bouman, J. (1956). A general theory of inequalities. *Acta Crystallographica*, 9 (10), 777-780.
- Bortoluzzi, J., Evilazio S. Andrade ve Ricardo J., (2004). 4-(3,4-Dichlorophenyl)-9-(4-methyl-phenylsulfonyl)-4,9-diazatetracyclo-[5.3.1.0^{2,6}.0^{8,10}]undecane-3,5-dione and 4-(4-chlorophenyl)-9-(4-methyl-phenylsulfonyl)-4,9-diazatetracyclo [5.3.1.0^{2,6}.0^{8,10}]undecane-3,5-dione. *Acta Cryst C6*, 614-616.
- Bragg, W. L., Darwin, C. G. ve James, R. W. (1926). The intensity of reflection of X-rays by crystals. *Philosophical Magazine*, 1, 897-922.
- Bragg, W. L. (1929). Determination of parameters in crystal structures by means of Fourier series. *Proceedings of the Royal Society of London Series A*, 123 (792), 537-559.
- Bricogne, G. (2001). Fourier transforms in crystallography: Theory, algorithms and applications. Shmueli, U. (Ed.). *International tables for crystallography (vol. B): reciprocal space* (2. baskı) içinde (25-98). Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.

- Brown, P. J., Fox, A. G., Maslen, E. N., O'Keefe ve Willis, T. M. (2004). Intensity of diffracted intensities. Prince, E. (Ed.). *International tables for crystallography (vol. C): Mathematical, physical and chemical tables* (3. bask_) içinde (554-595). Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.
- Buerger, M.J., "Crystal Structure Analysis", *John Wiley and Sons Inc.*, New York, 130-135 (1960).
- Buerger, M.J., "The Correction of X-Ray Diffraction Intensities for Lorentz and Polarization Factors", Vol:26, 1940.
- Caramella, P., Gruenanger, P., (1984). 1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry. *Vol. 1, Padwa, A., Ed.; Wiley Interscience: New York* .
- Cascarano, G., and Giacovazzo, C., *Figures of Merit in Direct Methods: a New Point of View, Acta Cryst.*(1987), *A43*, 22-29.
- Chen, L., Cheng, W., Song, G., Zhu, H., (2009). 9-Butyl-9H-carbazole. *Acta Cryst.*, *E65*, 574.
- Cochran, W. (1952). A relation between the signs of structure factors. *Acta Crystallographica*, *5* (1), 65-67.
- Cochran, W. (1955). Relations between the phases of structure factors. *Acta Cryst.*, *8* (8), 473-478.
- Cochran, W. ve Douglas, A. S. (1955). The use of a high-speed digital computer for the direct determination of crystal structures. I. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, *227* (1171), 486-500.
- Cochran, W. ve Woolfson, M. M. (1955). The theory of sign relations between structure factors. *Acta Crystallographica*, *8* (1), 1-12.

- Cochran, W. ve Douglas, A. S. (1957). The use of a high-speed digital computer for the direct determination of crystal structures. II. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, 243 (1233), 281-288.
- Cox, E. G., and Shaw, W. F. B., (1930). Correction Factors in the Photographic Measurement of X-Ray Intensities in Crystal Analysis, *Proc. Roy. Soc., (A)* 127, 71-88.
- Cruickshank, D.W.J., Pilling, D.E., Bujosa, A., Lovell, F.M. & Truter, M.R. (1961), *Computing Methods and the Phase Problem in X-Ray Crystal Analysis*. Oxford: Pergamon
- Cullity, B. D. (1966). *X-Işınlarının Difraksiyonu*. (A. Sümer, Çev.). Gümüşsuyu: Teknik Üniversite Matbaası.
- Darwin, C. G., (1922). The Reflection of X-Rays from Imperfect Crystals, *Phil. Mag.*, 43, 808
- Debaerdemaeker, T., Tate, C. ve Woolfson, M. M. (1985). On the application of Phase relationships to complex structures. XXIV. The Sayre tangent formula. *Acta Cryst. A*, 41 (3), 286-290.
- Debaerdemaeker, T. ve Woolfson, M. M. (1989). On the application of phase relationships to complex structures. XXVIII. XMY as a random approach to the phase problem. *Acta Crystallographica A*, 45 (6), 349-353.
- Deborah G., Evans ve Jan C., Boevens A., (1989). Conformational Analysis of Ring Pucker. *Acta Cryst. B*45. 581-590.
- Farrugia, L. J. (1997). Ortep3 for Windows. *Journal of Applied Crystallography*, 30, 565.

- Farrugia, L. J. (1999). WinGX. *Journal of Applied Crystallography*, 32, 837-838.
- Friedel G., 1913, Sur les symétries cristallines que peut révéler la diffraction des rayons X., C.R. Acad. Sci. Paris, 157, 1533-1536.
- Giacovazzo, C. (Ed.) (1995). *Fundamentals of Crystallography* (2nd ed.). International Union of Crystallography Oxford University Press.
- Giacovazzo, C. (2001). Direct methods. Shmueli, U. (Ed.). *International tables for crystallography (vol. B): reciprocal space* (2. bask_) içinde (210-234). Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.
- Gillis, J. (1948). Structure factor relations and phase determination. *Acta Crystallographica*, (2), 76-80.
- Goedkoop, J. A. (1950). Remarks on the theory of phase limiting inequalities and equalities. *Acta Crystallographica*, 3 (5), 374-378.
- Gökçe, A. G. (2002). *The crystal structure analysis of C₂₈H₂₄N₂O₄ and C₂₃H₃₂N₄Se Single crystal X-ray diffraction technique*. Izmir: Yüksek Lisans Tezi.
- Gökçe, A.G., (2008) *Bazı Palladyum(II) N-Heterosiklik Karben Komplekslerinin Kristalografik ve Kuantum Mekaniksel Yöntemlerle İncelenmesi*, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Harker, D. and Kasper, .J.S.A., (1948). Phases of fouries coefficient directly from crystal diffraction data", *Acta Cryst.*, 1, 70-75.
- Hauptman, H. ve Karle, J. (1950). Relations among the crystal structure factors. *Physical Review*, 80 (2), 244-248.

- Hauptman, H. (1986). The direct methods of X-ray crystallography. *Science*, 233 (4760), 178- 183.
- Iwasaki, H., and Ito. T., (1977). Values of ϵ for obtaining normalized structure factors. *Acta Cryst.*, A33, 227-229.
- Jayashankara, B. and Lokanatha Rai, K. M., (2008). Synthesis and evaluation of Antimicrobial activity of a new series of bis(isoxazoline) derivatives. *Department of studies in chemistry, University of Mysore, Manasagangothri, Mysore-570006, India.* 75-85.
- Kabsch, W. (1988). Evaluation of single-crystal x-ray diffraction data from a position-sensitive detector. *Journal of Applied Crystallography*, 21 (6), 916-924.
- Karabıyık, H. (2003). *Conformational study and crystal structure of C₂₉H₂₅N₃O₃* . İzmir:Yüksek Lisans Tezi.
- Karabıyık, H., (2008), *Bazı Rodyum(I) N-Heterosiklik Karben Komplekslerinin Kristalografik ve Kuantum Mekaniksel Yöntemlerle İncelenmesi*, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Karle, J. and Hauptman, H. (1950). The phases and magnitudes of the structure factors. *Acta Crystallographica*, 3 (3), 181-187.
- Kiss, L., Nonn, M., Forro E., Sillanpaa R., Fülöp, F., (2009). Synthesis of novel isoxazoline-fused cispentacin stereoisomers. *Tetrahedron Lett.*, 50, 2605-2608.
- Kittel, C., 1986. *Introduction to Solid State Physics*, 6th Edition, John Willey & Sons, Inc. Kubicki, M., Prukata, W., Marciniak, B., (2007). Three 9-[(E)-2-(4-halogenophenyl)-vinyl]-9H-carbazoles. *Acta Cryst. C*63, o754±o757

- Ladd, M. F. & Palmer, R. A. (1985). *Structures Determination By X-Ray Crystallography*. New York: Planum Press.
- Larson, A. C. (1970). The inclusion of secondary extinction in least-squares refinement of crystal structures. Ahmed, F. R., Hall, S. R. ve Huber, C. P. (Ed.). *Crystallographic computing* (291-294). Copenhagen: Munksgaard.
- Massa, W. (2004). *Crystal structure determination* (2. Baskı). Heidelberg: Springer-Verlag.
- Matta, F., C., (2002). Applications of the quantum theory of atoms in molecules to Chemical and biochemical problems. *A Thesis Submitted to the School of Graduate Studies in Partial Fulfilment of the Requirements for the Degree Doctor of Philosophy*, 1-2.
- 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.
- Miller, R., Gallo, S. M., Khalak, H.G., Weeks, C.M., (1994). SnB: Crystal Structure Determination via Shake-and-Bake, *J. Appl. Cryst.* 27, 613-621.
- Ming-Chang P., Jou, C., Yeh W., Chiu D. and Ravi Kumar Reddy, N., (2005). Intramolecular 1,3-dipolar cycloaddition of cyclo-1,3-diene-tethered nitrile oxides. *Science Direct, Tetrahedron*(61). 493-500.
- Müller, P. (2006). SHELXL. Müller, P. (Ed.). *Crystal structure refinement içinde* (1-6). Oxford: Oxford University Press.
- Oda, T., Naya, S. ve Taguchi, I. (1961). Matrix theoretical derivation of inequalities. II. *Acta Cryst.*, 14 (5), 456-458.

- Okaya, Y. ve Nitta, I. (1952a). Linear structure-factor inequalities and their application to the structure determination of tetragonal ethylenediamine sulphate. *Acta Crystallographica*, 5 (5), 564-570.
- Okaya, Y. ve Nitta, I. (1952b). On an application of inequality methods to centrosymmetric crystals with partly known structures. *Acta Crystallographica*, 5 (5), 687.
- Okaya, Y. ve Nitta, I. (1952c). Application of our linear inequalities and some remarks on structure. Magdoff's paper on 'forbidden reflections in the Harker-Kasper inequalities'. *Acta Cryst.*, 5 (5), 687-688.
- Omar, M. A. (1975). *Elementary Solid State Physics: Principles and Applications*. Massachusetts: Addison-Wesley Press.
- 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.
- Rocco Caliandro, Benedetta Carrozzini, Giovanni Luca Cascarano, Liberato De Caro, Carmelo Giacovazzo and Dritan Siliqi, (2008). *The (Fo - Fc) Fourier synthesis: a probabilistic study*, *Acta Cryst. A64*, 519-528.
- S. Caticha-Ellis, (2001). *Anomalous dispersion of X-rays in crystallography*, *Instituto de Fisica 'Gleb Wataghin' Universidade Estadual de Campinas C.P. 1170 - Campinas - S.P. Brasil*.
- Sakurai, K. (1952). A graphical method for applying Harker-Kasper inequalities to structure determination. *Acta Crystallographica*, 5 (4), 546-548.

- Sayre, D. (1952). The squaring method: A new method for phase determination. *Acta Crystallographica*, 5 (1), 60-65.
- Sevinçek, R., (2006). *Bazı Azlakton Türevlerinin Biçimlenimsel ve Kristalografik İncelemeleri*, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir: Yüksek Lisans Tezi
- Sheldrick, G. M. (1975). SHELX: Program for Crystal Structure Determination. University of Cambridge.
- Spek, A. L. (1990). PLATON: Multi-purpose Crystallographic Tool. *Acta Crystallographica*, A46, C34.
- Sheldrick, G. M. (1998). *SHELXS-97, A program for crystal structure solution*. University of Göttingen, Germany.
- Sheldrick, G. M. (2008). A history of SHELX. *Acta Crystallographica A*, 64 (1), 112–122.
- Shen, Q., *Solving the phase problem using reference beam x-ray diffraction*, Physical Review Letters, (1998).
- Subbiah Pandi, A., Banumathi, S., Velmurugan, D., Shanmuga Sundara Raj, S., Hoong-Kun F. And Manikandanc, S. (2001). 3-(p-Chlorophenyl)-4-phenyl-4,5-di-hydroisoxazole-5-spiro-2'-1',2',3',4'-tetrahydronaphthalen-1'-one. *Acta Cryst.* C57, 819-820.
- Stout, G. H. & Jensen, L. H. (1989). *X-Ray Structure Determination*. John Wiley and Sons.
- Şahin, O., 2006, *X-Işınları Kırınımı ile o-Vanilin Türevi Azo ve Azometin Bileşiklerinin Yapı Analizleri*, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

- Şen, B. (2009), *Bazı Organik Moleküllerin Yapısal ve Biçimlenimsel Analizi*, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Tilley, R.J.D., (2006), *Crystals and crystal structures*, John Wiley & Sons Ltd.
- Thiruvalluvar, A., Parthasarathi, Nagarajan, A., Krishna Pillay, M., (1994). 5-Phenyl-3-oxa-4-azatricyclo[5.2.1.0^{2,6}]dec-4-ene. *Acta Cryst C50*. 1812-1814.
- Thiruvalluvar, A., Parthasarathi, V., Kabaleeswaran, V., Rajan, S., Nagaraj, A. and Krishn Pillayd M., (2001). 5-(4-Chlorophenyl)-3-oxa-4-azatricyclo[5.2.1.0^{2,6}]dec-4-ene. *Acta Cryst. E(57)*, o1240-o1241.
- Wallwork, S. C. (1980). *Teaching pamphlets 3: introduction to the calculation of structure factors*. Cardiff: University College Cardiff Press.
- Wilson, A. J. C. (1949a). The probability distribution of x-ray intensities. *Acta Cryst.*, 2 (5), 318-321.
- Wolff, P. M. de ve Bouman, J. (1954). A fundamental set of structure factor inequalities. *Acta Cryst.*, 7 (4), 328-333.
- Woolfson, M. M. (1954). The statistical theory of sign relationships. *Acta Crystallographica*, 7 (1), 61-64.
- Woolfson, M. M. ve Yao, J.-X. (1990). On the application of phase relationships to complex structures. XXX. Ab initio solution of a small protein by SAYTAN. *Acta Cryst. A*, 46 (5), 409-413.

- Woolfson, M. M., (1997) *An Introduction to X-Ray Crystallography*, 2nd Edition, Cambridge University.
- Xie, M., Zou, P., He, Y., Liu Y., Huang, B., (2009). 2-(Carbazol-9-yl)acetic acid. *Acta Cryst. E65*, 2860.
- Yao, J.-X. (1981). On the application of phase relationships to complex structures. XVIII. RANTAN-random MULTAN. *Acta Crystallographica A*, 37 (5), 642-644.
- Yoshihara, R., Hosomi, H., Aoyama H., Ohba, S., (1999). N-(Isopropyl)norbornaneendo 2,3-dicarboximide. *Acta Cryst. C55*, 960-962.
- Zachariasen, W. H. (1952). A new analytical method for solving complex crystal structures. *Acta Cryst.*, 5 (1), 68-73.