

DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI OKSALAMİD VE KARBAZOL
TÜREVLERİNİN MOLEKÜLER VE KRİSTAL
YAPI ANALİZİ

Duygu BARUT

Ağustos, 2010

İZMİR

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

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

Duygu BARUT

**Ağustos, 2010
İZMİR**

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

DUYGU BARUT tarafından YARD. DOÇ. DR. MUHİTTİN AYGÜN yönetiminde hazırlanan “BAZI OKSALAMİD 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 sırasında bana rehber olan, desteğini her zaman hissettiren, eleştiri ve önerileriyle beni yönlendiren değerli hocam, danışmanım Yard. Doç. Dr Muhittin AYGÜN'e,

Tez kapsamında incelenen örneklere ait tek kristal X-ışını kırınım verilerinin toplanması konusundaki yardımlarından ötürü Prof. Dr. Orhan BÜYÜKGÜNGÖR, Prof. Dr. Nüket ÖCAL ve Dr. Tony LINDEN'e,

Bilgi ve tecrübeleriyle bana yol gösteren, yakın ilgi ve yardımlarını esirgemeyen, hocalarım Yard. Doç. Dr. Aytaç Gürhan GÖKÇE, Yard. Doç. Dr. Hasan KARABIYIK, Araş. Gör. Resul SEVİNÇEK, Araş. Gör. Betül ŞEN, Araş. Gör. Sevil SARIKURT, Araş. Gör. Zeynep DEMİR'e ve arkadaşlarım Serap KÖKTAŞ ile Merve İZMİRLİ'ye,

Çalışmam boyunca bana motivasyon kaynağı olan, yakın dostluğuyla beni cesaretlendiren arkadaşım Gül ÖZKAN'a,

Son olarak bu uzun süreçte hep desteğini hissettiğim, güç aldığım canım anneme teşekkür ederim.

Duygu BARUT

BAZI OKSALAMİD VE KARBAZOL TÜREVLERİNİN MOLEKÜLER VE KRİSTAL YAPI ANALİZİ

ÖZ

`N-(1,3-diokso-1,3,3a,4,7,7a-hekzahidro-2H-4,7-metanoisindol-2-yl)-2,2 dimetilpropanamid ' ve `2-(Karbazol-9-yl) asetik asit' bileşiklerinin moleküler ve kristal yapıları, tek kristal X-ışını kırınımı yöntemiyle belirlenmiştir.

Birinci bileşik, oksalamid türevi bir yapı olup, Pca21 uzay grubunda ve ortorombik sistemde kristallenmektedir. Yapı $I > 2\sigma(I)$ koşulunu sağlayan 5227 yansıma kullanılarak direk yöntemlerle çözülmüş ve 344 atomik parametrenin artırılması sonucu $R = 0,066$ değeri elde edilmiştir. Bileşik, asimetric birimde iki moleküle sahip kiral bir bileşiktir. C1, C2, C7, C8 ve C15, C16, C21, C22 atomları ile 8 stereojenik merkeze sahiptir. C2, C3, C6, C7 atomlarının konfigürasyonları S, R, S, R dir. Aynı şekilde C16, C17, C20, C21 atomları da S, R, S, R konfigürasyonuna sahiptirler. Bileşik, N – H...O tipi hidrojen bağı ile sentrosimetrik olmayan dimerik bir yapı oluşturur. Bileşğin kristal yapısı N – H...O tipi molekül içi, N – H...O ve C – H...O tipi moleküller arası hidrojen bağları ve C – O...pi zayıf etkileşmesi ile kararlı durumdadır. Dikarboksimid ve norbornan halkaları içerisindeki bağ açıları ve bağ uzunlukları literatürle uyum içindedir.

İkinci bileşik ise bir karbazol türevidir. Bileşğin kristal sistemi monoklinik ve C2/c uzay grubunda bulunur. $I > 2\sigma(I)$ koşulunu sağlayan 1975 yansıma kullanılarak direk yöntemlerle çözülen yapı, 190 parametre ile $R = 0,046$ değerine kadar artırılmıştır. Molekülde trisiklik aromatik halka hemen hemen düzlemseldir. Maksimum sapma 0,036 (2) angström ile C3 atomuna aittir. İki benzen halkası arasındaki dihedral açı 2,4 (2) derece iken, karboksil grup ile pirol halkası arasındaki dihedral açı 87,7 (2) derecedir. Kristal yapı moleküller arası O – H...O tipi hidrojen bağı ve C – H...pi zayıf etkileşmeleri ile kararlı durumdadır.

Anahtar Kelimeler: Kristal yapı, oksalamid, karbazol

MOLECULAR AND CRYSTAL STRUCTURE ANALYSIS OF SOME OXALAMIDE AND CARBAZOL DERIVATIVES

ABSTRACT

Molecular and crystal structure of 'N-(1,3-dioxo-1,3,3a,4,7,7a-hexahydro-2H-4,7-methanoisindol-2-yl)-2,2-dimethylpropanamide' and '2-(Carbazol-9-yl)acetic acid' have been determined by single crystal X-ray diffraction study.

The first compound, which is an oxalamide derivative, crystallized in the orthorhombic system and its space group is Pca21. The structure was solved by direct methods and 344 parameters were refined to a final $R = 0,066$ for 5227 reflections with $I > 2\sigma(I)$. The compound, which has two molecules in asymmetric unit, is a chiral compound. With C1, C2, C7, C8 and C15, C16, C21, C22 atoms, it has 8 stereogenic center. The configuration of C2, C3, C6, C7 atoms are S, R, S, R. Similarly, C16, C17, C20, C21 atoms are in S, R, S, R configuration. Compound occurs non-centrosymmetric dimeric structure with N – H...O type H bond. The crystal structure of the compound is stabilized by intermolecular N – H...O type and intramolecular N – H...O, C – H...O type H-bonds, also C – O... π weak interactions. Bond angles and distances of atoms in the dicarboximide and norbornane rings are compatible with the literature.

The second compound is a derivative of carbazol. It is crystallized in the monoclinic system, its space group is C2/c. The structure was solved by direct methods and 190 parameters were refined to a final $R = 0,046$ for 1975 reflections with $I > 2\sigma(I)$. In the compound, the tricyclic aromatic ring system is almost planar. (Maximum deviation = 0, 036 (2) angstrom with C3 atom.) The dihedral angle between the two benzene rings is 2.4 (2) degree, while the carboxyl group forms a dihedral angle of 87,7 (2) degree with the pyrrole ring. Besides O – H...O intermolecular hydrogen bond, there are two C – H... π weak interactions effect the stabilized of the crystal.

Keywords: Crystal structure, oxalamide, carbazol

İÇİNDEKİLER

Sayfa

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZ	iv
ABSTRACT.....	v
BÖLÜM BİR – GİRİŞ	1
BÖLÜM İKİ - X- IŞINI KRİSTALOGRAFİSİ	4
2.1 Deneysel Yöntemler	6
2.1.1 Kristal Seçimi	6
2.1.2 STOE IPDS II Difraktometresi	7
2.2 Kırınım Şiddetlerini Etkileyen Faktörler	11
2.2.1 Skala Faktörü Düzeltmesi	12
2.2.2 Lorentz Faktörü Düzeltmesi	12
2.2.3 Kutuplanma Faktörü Düzeltmesi.....	14
2.2.4 Debye –Waller Sıcaklık Faktörü Düzeltmesi.....	15
2.2.5 Soğurma Faktörü Düzeltmesi.....	16
2.2.6 Sönüm Faktörü Düzeltmesi.....	17
2.2.7 Anormal Saçılma Faktörü	19
BÖLÜM ÜÇ -KRİSTAL YAPI ÇÖZÜMÜ	20
3.1 Faz Problemi	29
3.2 Patterson Yöntemi	30
3.3 Ağır Atom Yöntemi	31
3.4 Direk Yöntemler.....	34
3.5 Eşitsizlik İlişkileri	37

3.6 Kristal Yapı Faktörleri Arasındaki İşaret İlişkisi.....	39
3.7 Genel Faz Belirleme Yöntemleri	42
3.8 Orijin Belirleme ve Yapı Değişmezleri	45
3.9 Faz Seti Doğruluk Kriterleri	48
BÖLÜM DÖRT - KRİSTAL YAPI ARITIMI.....	51
4.1 Fark - Fourier Sentezi	54
4.2 En Küçük Kareler Yöntemi.....	58
4.2.1 Kısıtlamalar / Sınırlandırmalar.....	64
4.3 Yapı Arıtımında Doğruluk Kriterleri	69
4.4 Arıtımda Karşılaşılan Zorluklar: Düzensizlik ve İkizlenme	71
BÖLÜM BEŞ - DENEYSEL YÖNTEMLER.....	76
5.1 C ₁₄ H ₁₈ N ₂ O ₃ Bileşiği	76
5.1.1 C ₁₄ H ₁₈ N ₂ O ₃ Bileşiğinin Yapı Çözümü ve Arıtımı	76
5.1.2 C ₁₄ H ₁₈ N ₂ O ₃ Bileşiğinin Deneysel Sonuçları	77
5.1.3 C ₁₄ H ₁₈ N ₂ O ₃ Bileşiğinin Geometrik Şekilleri	87
5.2 C ₁₄ H ₁₁ NO ₂ Bileşiği	91
5.2.1 C ₁₄ H ₁₁ NO ₂ Bileşiğinin Yapı Çözümü ve Arıtımı.....	91
5.2.2 C ₁₄ H ₁₁ NO ₂ Bileşiğinin Deneysel Sonuçları	92
5.2.3 C ₁₄ H ₁₁ NO ₂ Bileşiğinin Geometrik Şekilleri	97
BÖLÜM ALTI - SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	102
KAYNAKLAR.....	106

BÖLÜM BİR

GİRİŞ

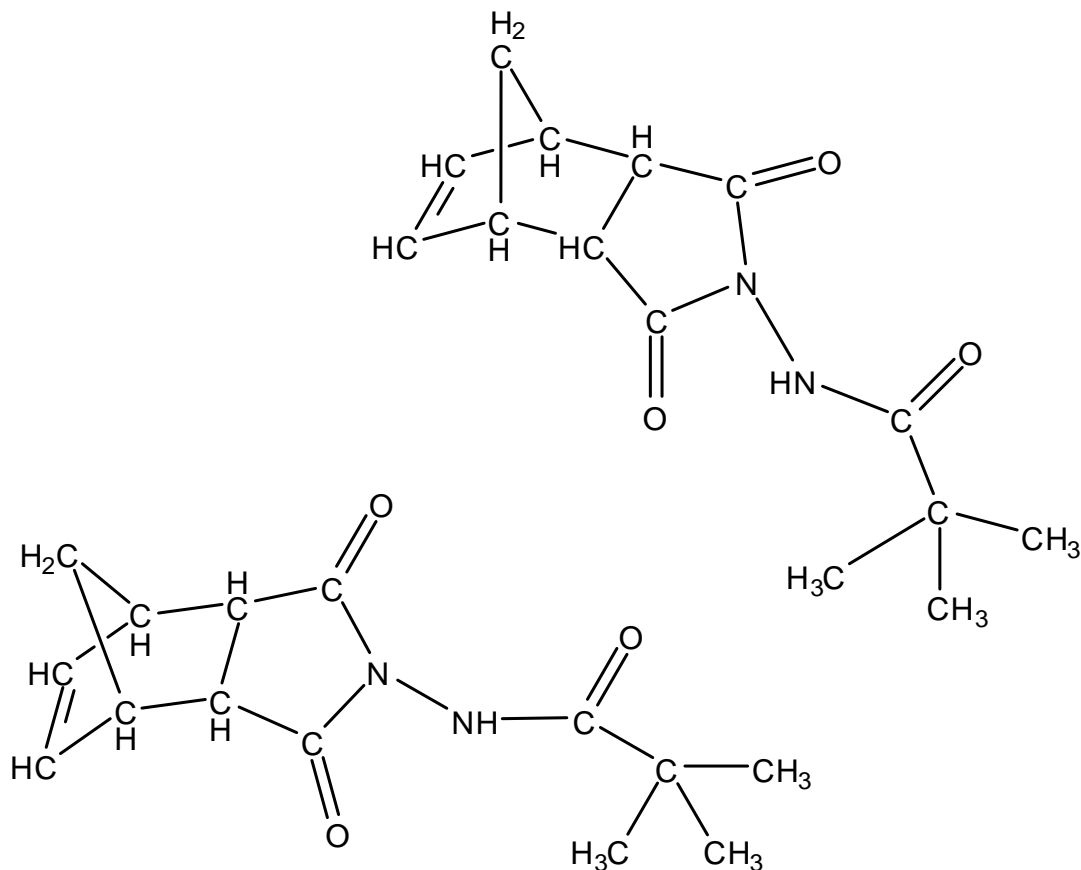
Maddelerden saçılan ışınların açısal dağılımlarının ve şiddetlerinin ölçülmesi, fizik biliminin gelişmesinde önemli rol oynamıştır. Atomların dizilişleri dikkate alındığında, katı maddeler kristaller ve amorf olmak üzere iki genel sınıfa ayrılır. 1980'lerin ilk yarısında, bu iki sınıf arasında yerleştirilebilecek üçüncü bir tür olan kristalimsilerin (quasicrystals) varlığı deneysel olarak ilk kez Shechtman (Shechtman, 1984) önderliğindeki bir araştırma grubu tarafından ortaya konmuştur. Kristalimsilerin varlığının genel kabulü üzerine Uluslararası Kristalografi Birliği (IUCr), 1992 yılında o zamana kadar kabul gören kristal tanımını değiştirme gereği duymuştur. Buna göre; ayrık (discrete) kırınım deseni üretebilen katı malzemeler kristal olarak kabul edilmiştir. Kristalimsiler ise özel bir tür kristal olarak kabul edilir. Seramik ve polimerlerin bazıları ile camlar amorf yapıya sahipken, bunların dışında kalan metal ve metalik alaşımların çoğu kristal (ya da kristalimsi) yapıdadır.

Kristallerin biçimi, yapısı ve özelliklerini inceleyen bilim dalı kristalografidir. Nicolaus Steno'nun, değişik kuvars kristallerinin karşılıklı yüzeyleri arasındaki açının değişmediğini göstermesi (1669), kristalografinin başlangıcı sayılır. Daha sonra gelişen tekniklerden Optik Kristalografi ve X-ışını Kristalografisi kristallerin yapısını açıklamada önemli başarılar elde etmiş uygulamalardır.

1960'lara kadar tek kristal X-ışını kırınımı kameralarıyla sadece küçük moleküller üzerinde çalışılabilmekteydi. Dört eksenli difraktometrelerin geliştirilmesi ve bilgisayar teknolojisinin ilerlemesi ile deneysel çalışmalar hız kazanmış, büyük moleküllerle de çalışılmaya başlanmıştır.

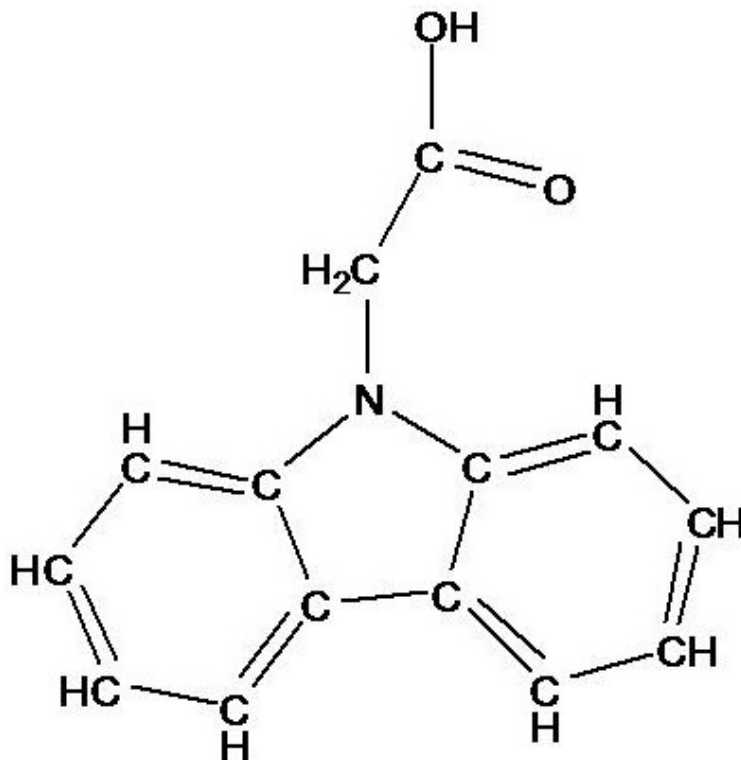
Bu tez çalışmasında 'N-(1,3-diokso-1,3,3a,4,7,7a-hekzahidro-2H-4,7 metanoizo indol-2-yl)-2,2-dimetilpropanamid' ve '2-(Karbazol-9-yl) asetik asit' bileşiklerinin moleküler ve kristal yapıları tek kristal X-ışını kırınımı yöntemiyle belirlenmiştir. Bu bileşikler yaşam biliminde ve malzeme bilimlerinde dikkat çekici özellikler gösterirler.

Oksalamid türevleri tıpta tüberküloz, tümör, HIV, hipertansiyon tedavisinde yaygın olarak kullanılmaktadırlar (Gagarina, 1994). Protein ve peptid yapılarının oluşmasında büyük önem taşırlar. Ayrıca Plazminojen aktivör inhibitörü olarak biyoaktifikleri test edilmiştir (Sartori, 2005)



Şekil 1.1 N-(1,3-diokso-1,3,3a,4,7,7a-hekzahidro-2H-4,7-metanoisindol-2-yl)-2,2 dimetilpropanamid kristalinin kimyasal diyagramı.

Karbazol türevleri ise, çoğunlukla tütün maddelerinde bulunur. Sanayide boyar madde olarak kullanılırlar. Patlayıcı maddelerde ve böcek ilaçlarında kullanımları da yaygındır. Solunum ve besin yoluyla vücuda girdiğinde kanserojen etkisi vardır.



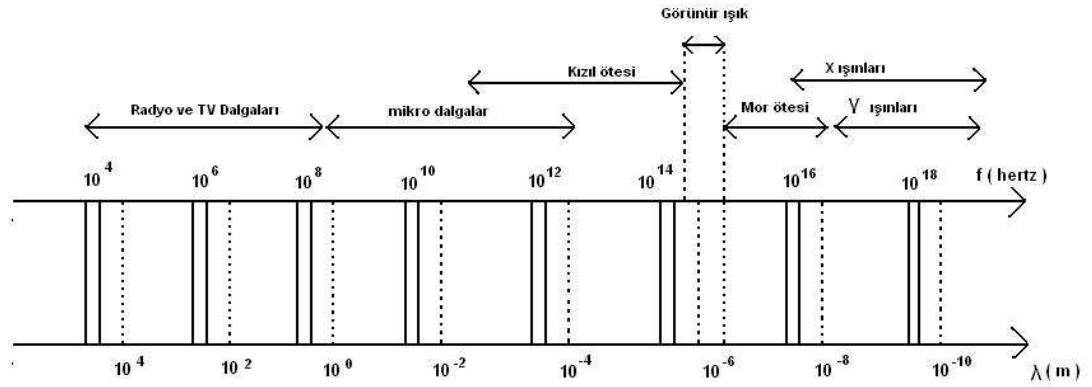
Şekil 1.2 2-(Karbazol-9-yl) asetik asit kristalinin kimyasal diyagramı.

Bu çalışmada ele alınan kristallerin X-ışını kırınım verileri Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen & Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nde bulunan STOE IPDS II Difraktometresi ve İsviçre Zürih Üniversitesi Organik Kimya Enstitüsü'nde bulunan BRUKER P4 Difraktometresi ile toplanmıştır. Toplanan veriler Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü Kristalografi Veri Analiz Laboratuvarı'nda, SHELXS-97 programı kullanılarak direk yöntemlerle çözülmüş, atomik parametreler en küçük kareler ve fark Fourier yöntemiyle SHELXL-97 programı kullanılarak artırılmıştır. Geometrik hesaplamalar ve moleküler grafikler için; WINGX (Farrugia, 1999), ORTEP3 (Farrugia, 1997), PLATON, PLUTON (Spek, 1990; Motherwell ve Cleegg, 1978) programları kullanılmıştır.

BÖLÜM İKİ

X-IŞINI KRİSTALOGRAFİSİ

Fizik biliminde yeni bir dönem başlatan X-ışınları, 1985'te Alman fizikçi W. Roentgen tarafından keşfedilmiştir. Yüksek enerjili elektronların metal hedefteki atomlarla çarpışarak yavaşlamasıyla ve/veya atomların iç yörüngelerindeki elektron geçişleri ile meydana gelen, 0,1 – 100 Å dalga boylu elektromanyetik ışınlamalar olan X-ışınları, teknolojiden tıpa kadar birçok uygulama alanına sahiptir.



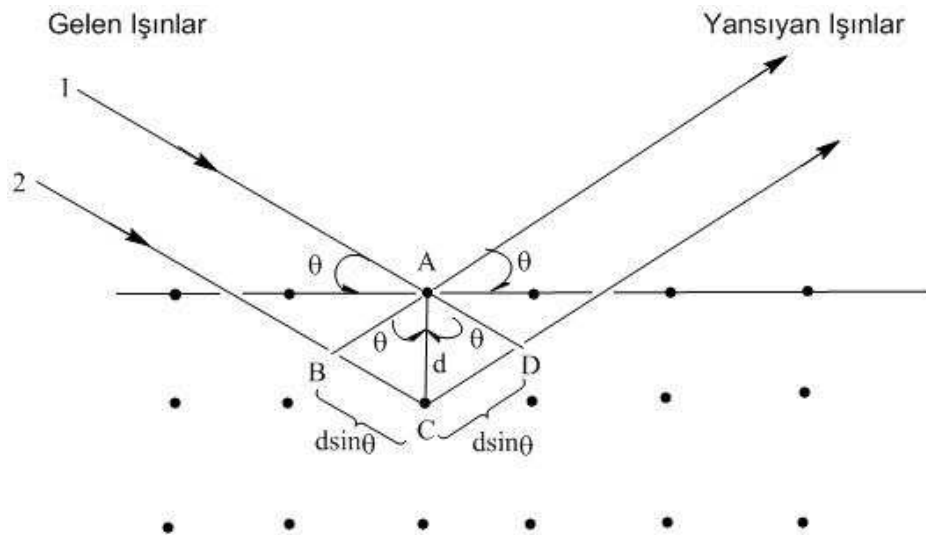
Şekil 2.1 Elektromanyetik spektrum

X-ışınlarının yapısını analiz etmek için birçok bilim adamı, ivmeli elektrik yüklerinin elektromanyetik dalga yayınlamalarından hareketle araştırmalar yapmış ve X-ışınlarının dalga özelliğinde olduğunu kanıtlayabilmenin en kolay yolunun, X-ışınlarını bir kırınım ağından geçirip, oluşan saçakları gözlemlemek olduğunu ileri sürmüşlerdir. Kırınım olayının etkin biçimde gözlenebilmesi için, kullanılan optik kırınım ağının çizgi aralıkları, X-ışınlarının dalga boyu ile aynı mertebede olmalıdır. Ancak 0,1 Å'lık bir kırınım ağı üretmek teknik olarak mümkün değildir.

1912 yılında, von Laue (Laue, 1914) ve Bragg'ın (Bragg, 1913), kristal düzlemlerinin X-ışınları için uygun bir kırınım ağı olarak kullanılabileceğini ileri sürmelerine kadar, X-ışınları ve kristallerin geometrileri üzerine çok sayıda bilimsel

çalışma yapılmıştır. Kristalleri konu alan ilk bilimsel araştırmalar, 1611'de Johannes Kepler ve 1669'da Nicolaus Steno¹ tarafından yapılanlardır.

Bu dönemde morfolojik düzeyde kalan X-ışını kristalografisi, yıllar içinde yapılan çalışmalar sayesinde etkin bir deneysel inceleme aracına dönüşmüştür. M.von Laue 1912'de ilk X-ışını kırınımını gerçekleştirmiştir (Friedrich ve diğerleri, 1913). Daha sonra W.L. Bragg, Laue'den farklı bir yöntem izleyerek kırınım olayı üzerinde ışınların dalga boylarının ve kristaldeki simetri düzenlerinin rol oynadığını ortaya koymuştur. Laue'nin kırınım desenlerini kristalden X-ışını geçirerek elde etmesine karşın Bragg, ışınların birbirine paralel ardışık ağ düzlemleri üzerinde yansımalarını esas almıştır (Şekil 2.2). Kırınım deneyi sonucu elde ettiği lekelerin şiddetleri ve konumları ile kristalin atomik kompozisyonu hakkında ayrıntılı bilgi edinilebileceği gerçeğine ulaşmıştır (Gökçe, 2008).



Şekil 2.2 X-ışınlarının bir kristalden kırınımı

Günümüzde güncelliğini koruyan X-ışını kristalografisi kısaca; X-ışınlarının kristaldeki elektronlardan saçılmasına dayanarak, kristalin yapısının tanımlanmasını ve analizini sağlayan bilim dalıdır. Bu yöntemle, kristaldeki elektronların üç boyutlu

¹ Nicolaus Steno, değişik kuvars kristallerinin karşılıklı yüzeyleri arasındaki açının değişmediğini göstermiştir.

dizilimleri (atomların yerleşimleri, kimyasal bağlar...) incelenebilir. Proteinlerin ve biyolojik makromoleküllerin yapılarının tanımlanmasında X-ışını kristalografisi çok önemli ve avantajlı bir tekniktir (Smyth ve Martin, 2000). Fizik, kimya, biyoloji, mineroloji ve malzeme bilimi gibi alanlarda bu yöntemden sıkça yararlanır.

2.1 Deneysel Yöntemler

2.1.1 Kristal Seçimi

Kristal yapının belirlenmesi aşaması, uygun bir tek kristal örneğin seçimiyle başlar. Kristal örneğin tek kristal yapıda olup olmadığını anlamak için ışığı kutuplayabilen bir mikroskoptan yararlanılmalıdır.

Doğal ışığı polarize edebilmek için, düzlemlerden sadece birindeki titreşime olanak verip, diğerlerini söndürmek gerekir. Bunun için kullanılan bir yöntem; doğal ışığı, kalsit kristallerinden yapılmış nikol prizmasından geçirmektir. Nikol prizmasından elde edilen polarize ışık demeti, ikinci bir nikol prizmasından geçirildiğinde, ışık demeti bu prizma tarafından soğrulabilir veya soğrulmaz. Eğer soğrulursa; ikinci prizmaya bakıldığında karanlık, kısmen soğrulursa yarı aydınlık, soğrulmadığı durumda da tam aydınlık bir alan gözlenir. Aydınlık ve karanlık alanlar prizmaların konumlarına bağlıdır. Prizmalar birbirlerine dik iken karanlık, paralel iken aydınlık alanlar oluşur. Bu sönümlenme 90° de bir gerçekleşiyorsa seçilen örneğin tek kristal olduğu, gerçekleşmiyor veya içerisinde kısmi aydınlıklar içerdiği görülüyorsa tek kristal olmadığı ya da ikiz kristal olabileceği söylenebilir (Massa, 2004). Optikçe izotropik olan kübik kristaller dışındaki tüm kristaller optikçe anizotropiktir ve bu kristaller kutuplanmış ışığın düzlemini değiştirirler.

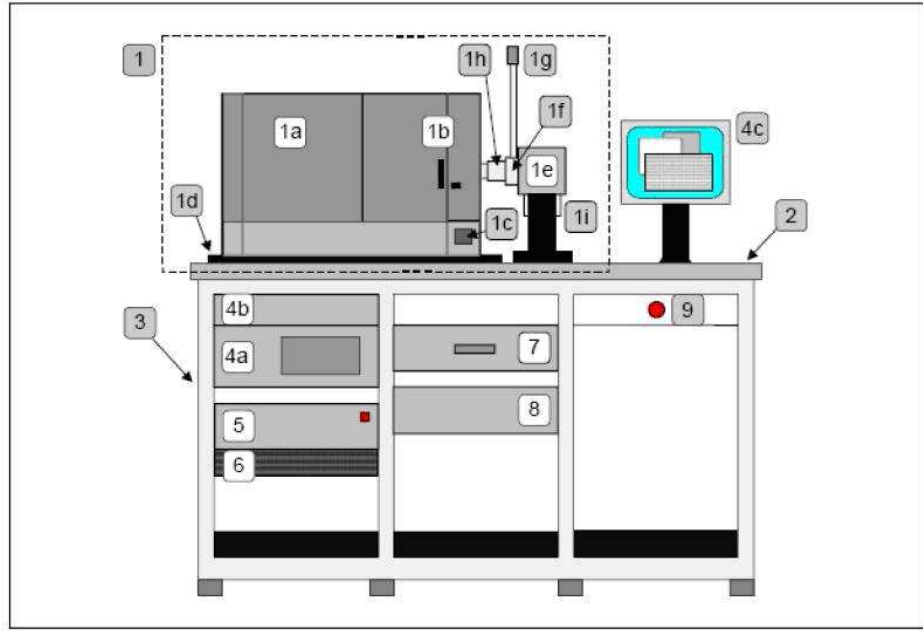
Kristalin kalitesi ve boyutları da kristal seçimi için çok önemlidir. Tek kristal örneği seçilirken, düzgün iç ve dış morfolojiye sahip, dış yüzeyinde çapaklanma (ya da uydu kristal-*satellite crystal*), içinde ise optik kusurlar (hava kabarcığı, çatlak, belirgin bölgecikler...) barındırmayan örneklerin seçilmesine özen gösterilmelidir.

Büyüklik ve şekil bakımından uygun kristalin mevcut olmaması durumunda, seçilen kristal kesilerek istenilen duruma getirilebilir.

Kristalin ideal boyutları seçilen X-ışınının dalga boyuna ve buna bağlı olarak soğrulmasına göre farklılık göstermektedir. Lambert-Beer yasasına göre; μ , çizgisel soğurma katsayısı ve t kristalin optimum boyutları olmak üzere, $\mu t \leq 2$ eşitsizliğinin geçerliliğinden bahsedilir.

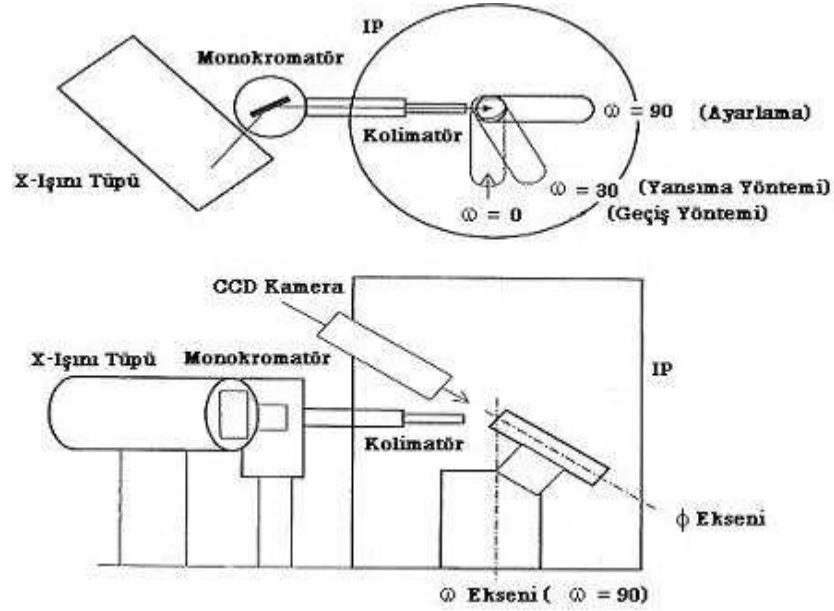
2.1.2 STOE IPDS II Difraktometresi

Stoe Imaging Plate Diffraction System II (IPDS II), kristal yapıların kırınım verilerini elde etmek için tasarlanmış otomatik bir difraktometredir (Şekil 2.3). Gonyometre başlığında bulunan kristal örnek, $0-180^\circ$ aralığında dönebilen düşey ω - eksen ve bu eksene göre 45° lik açı ile eğik olarak konumlandırılmış, $0-360^\circ$ aralığında değişen değerler alabilen ϕ eksen etrafında dönebilmektedir. Difraktometrenin iki eksene sahip olması nedeniyle toplanacak yansımalar birbirinden istenilen ölçüde bağımsız olmamaktadır. Bu nedenle üç ya da dört eksenli difraktometreler ile karşılaştırıldığında toplanacak yansıma sayısı daha fazla olacaktır. Bununla birlikte 34cm. çapında gelişmiş bir görüntüleme plakasına sahip olması, saatte 2000 yansıma toplayabilmesine ve bu özelliği ile de veri toplama süresini makul bir düzeye indirmesine olanak sağlamaktadır. Kullanılan alan detektörü görüntüleme tabakası IP (Imaging Plate) dir.



Şekil 2.3 Stoe IPDS II difraktometresinin şematik gösterimi: (1) IPDS II cihazı. (1a) Gonyometre ve tarayıcıyı içeren radyasyon koruma yuvası. (1b) Güvenli bölme (1c) Örnek aydınlatma kadranı. (1d) Hizalama için alt plaka. (1e) X-ışını tüpü ve yuvası. (1f) X-ışını panjuru. (1g) Panjur ışığı. (1h) Monokromatör. (1i) Güvenlik devresi. (2) Tezgah. (3) Sistem rafları. (4) Kırınım kontrolü için bilgisayar ve ana şalter. (4a) Bilgisayar. (4b) Tuş takımı ve fare. (4c) Monitör. (5) Ara birim ve şalter. (6) Toz filtreleri ve fanlar. (7) Çekmece. (8) Jeneratör. (9) Acil durum kapatma düğmesi.

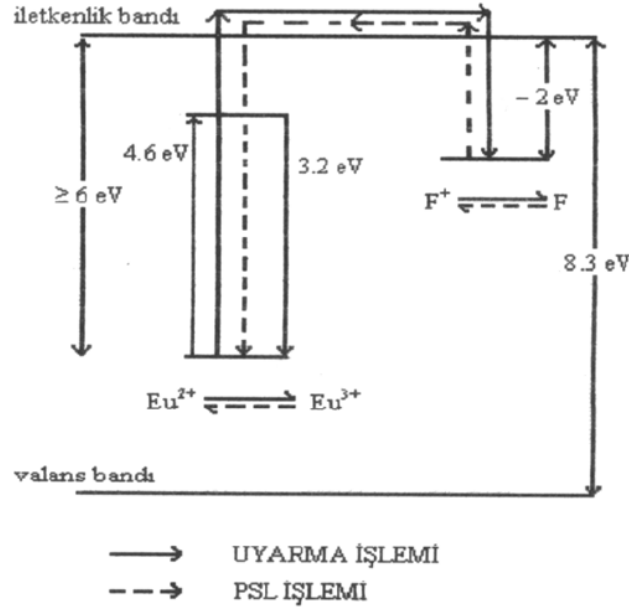
Kristalin farklı açılarda dönebilmesini sağlayan sistem gonyometredir. STOE IPDS II difraktometresinde iki eksenli gonyometre kullanılır. Şekil 2.4'te iki eksenli gonyometre sisteminin geometrisi gösterilmiştir.



Şekil 2.4 İki eksenli gonyometre sisteminin geometrisi.

Kolimatör: 0,5mm. veya 0,8mm. iç çapına sahip metal bir tüptür. Monokromatik X-ışınlarının sapmalarını azaltır. Tek kristal X-ışını kırınımında çoğunlukla 0,5mm. iç çaplı kolimatör kullanılır. Kristalin seçimi sırasında, kristal boyutlarının kullanılan kolimatörün iç çapından daha büyük olmamasına dikkat edilmelidir. İdeal kristal boyutları 0,2–0,3mm. arasındadır.

Görüntüleme Plakası (Image Plate): 340mm. Çapındaki plaka 15mm.'lik koruyucu bir tabaka ile kaplanmış ve 0,3mm. kalınlığındaki BaFBr Eu^{+2} tabakası içeren esnek polyesterden imal edilmiştir. Görüntünün oluşmasını sağlayan fiziksel olay optik uyarımlı ışıdamadır. Fotoğrafik filmlere benzer bir niteliğe sahip olmasına rağmen tamamen farklı prensipte çalışan bir alan detektörü olan görüntüleme plakası, X-ışınlarının iki boyutta konuma duyarlı olarak saptanmasını sağlar. X-ışını kristale gönderildiğinde oluşan yansımaların tabakada görüntülenmesini sağlayan madde fosfordur. Kullanılan fosfor, Eu^{+2} iyonu katkılanmış BaFBr (baryumfloridbromid) dir. Optik uyarımlı ışıdamada mekanizması Şekil 2.5'teki enerji seviye diyagramıyla açıklanabilir.



Şekil 2.1.2.3: Optik uyarımlı ışıltama mekanizması

Elektronlar, BaFBr kristallerinin hazırlanması sırasında F veya Br noktalarında oluşturulan boşluklarda tuzaklanarak geçici renk merkezleri oluştururlar (Zimmermann ve diğerleri, 2004). Böylece görüntü plakası (IP), saçılan X-ışınının düştüğü bölgelerde renk değiştirir. Tabakada oluşan görüntüler He-Ne lazeriyle taranır. Görüntü tabakası kendi eksenini etrafında dönerken, lazer okuma başlığı yukarıdan aşağı doğru tabakadaki tüm görüntüleri okur ve bunları fotoçoğaltıcı tüpe gönderir. Fotoçoğaltıcı tüpte bu veriler belli bir zamanda integre edilir. İntegre edilmiş piksel şiddetler bilgisayar sistemine aktarılır ve burada kartezyen koordinatlara dönüştürülür.

Görüntülerin tabaka üzerinden silinmesi işlemi görünür ışıkla yapılır. F merkezlerinde tutulan elektronlar, görünür ışık uyarılması ile tekrar iletkenlik bandına geçerler, Eu⁺³ iyonlarına dönüşürler ve bu durumda fazla kalamayıp, tekrar Eu⁺² iyonlarına dönüşürler. Eu⁺² iyonlarındaki elektronların 5d enerji seviyesinden 4f enerji seviyesine geçişinde ışıltama meydana gelir. Bu olaya optik uyarımlı ışıltama denir. Bir kristalin yapı analizi için difraktometre ile kristal sistemine göre ortalama 180 – 360 arasında tabakanın görüntüsü alınır.

Görüntüleme Plakası Taşıyıcısı: Okuyucu kafa, silici halojen lamba gibi tarayıcının tüm aksamını taşıyan parçadır. Stepper motor yardımıyla örnek ile IP arasındaki uzaklık hassas biçimde ayarlanabilmektedir.

Eksenleştirici: 0,5 ve 0,8mm. çapındaki ince metal bir tüptür ve monokromatik X-ışını demetinin ıraksamasını azaltarak demeti ışın haline getirir.

Okuyucu Kafa: IP üzerinde depolanan bilgiyi okuyan opto-elektronik bir araçtır. Bir foto-çoğaltıcıya bağlı olan okuyucu kafa bünyesinde bir He-Ne lazeri içerir.

Silici ışıklar: Difraktometrenin bu kısmında halojen lambalar kullanılır ve her bir kırınım desenine ait şiddetler okunup kaydedildikten sonra IP üzerinde kırınım lekelerine ait bilgiler silinir.

2.2 Kırınım Şiddetlerini Etkileyen Faktörler

Birim hücre içerisinde atomların konumlarının belirlenmesi için, X-ışını kırınım deneyi sonucunda elde edilen; kristale ait birim hücre parametreleri ($a, b, c; \alpha, \beta, \gamma$), uzay grubu ve belirli θ açılarında kırınımına uğratılan X-ışınlarının şiddet verileri kullanılır (Gökçe, 2008). Elde edilen verilerde; yansıma şiddeti çok sayıda parametre de içerir. Kristal yapı faktörü genliğinin bulunabilmesi ve yapının çözülebilmesi için bu parametrelerin tanımlanması ve etkilerinin belirlenmesi gerekmektedir. Kırınım şiddetini etkileyen faktörlerin ölçülmesi için geçen süre *veri indirgeme (data reduction)* süreci olarak bilinir. Düzeltme parametreleri olarak adlandırılan bu faktörler ve X-ışını demetinin genliğinin karesi $|F_{hkl}|^2$ ışın demetinin şiddeti ile orantılıdır.

$$I_{hkl} = K.L.p.T.A.E.|F_{hkl}|^2 \quad (2.2.1)$$

K: Skala Faktörü Düzeltmesi

L: Lorentz Faktörü Düzeltmesi

p: Kutuplanma (polarizasyon) Faktörü Düzeltmesi

T: Debye-Waller Sıcaklık Faktörü Düzeltmesi

A: Soğurma Faktörü Düzeltmesi

E: Sönüm Faktörü Düzeltmesi

Bu parametrelerden L geometrik düzeltme faktörü, E,A,T,K,p ise fiziksel düzeltme faktörleridir.

2.2.1 Skala Faktörü Düzeltmesi

DeneySEL olarak ölçülen (F_o) ve hesaplanan (F_c) kristal yapı faktörleri arasındaki orantı katsayısıdır. Wilson istatistiği yöntemi ile yaklaşık olarak belirlendikten sonra en küçük kareler arıtımı sırasında değişken bir parametre olarak işlem görür (Köktaş, 2009).

$$I_c = KI_o \quad (2.2.2)$$

$$|F_c|^2 = K|F_o|^2 \quad (2.2.3)$$

şeklinde ifade edilir (Stout ve Jensen, 1989).

2.2.2 Lorentz Faktörü Düzeltmesi

Tek kristallerde Lorentz düzeltme faktörü ilk kez Darwin tarafından ekvatorial X-ışınları için tanımlanmıştır (Darwin, 1922). Daha sonra Cox ve Shaw tarafından ekvatorial olmayan yansımalar için geliştirilmiştir (Cox ve Shaw, 1930).

Bir kristal monokromatik bir X-ışını altında döndürüldüğünde, kristaldeki çok sayıda (hkl) düzlemi, X-ışın demetini içinden geçirerek Bragg yansıma koşullarını

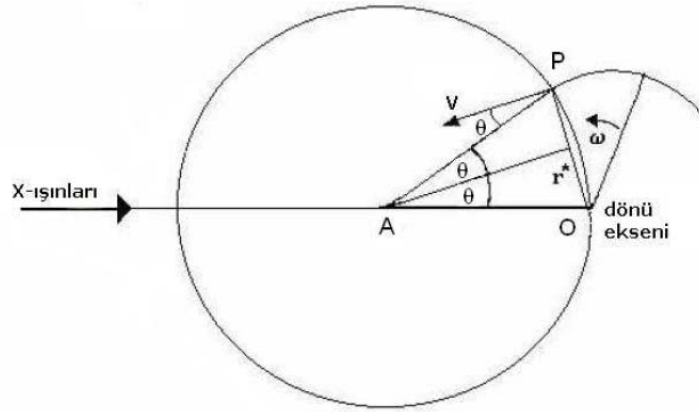
sağlar (Buerger, 1940). Her düzlemin yansıma konumunda kalma süresi, o düzleme ait Bragg açısı (2θ) ile değişim gösterir. Difraktometre ile yapılan deneysel çalışmalarda kristalin dönme hareketi sırasında ters örgü noktalarının her biri Ewald küresini farklı sürelerde geçer (Şekil 2.6). Kristalin ve bununla birlikte ters örgünün sabit bir ω açısal hızı ile döndüğü varsayıldığında, V_n yansıma küresinin yarıçapı boyunca ters örgü düğüm noktasının doğrusal hız bileşeni olmak üzere, Lorentz faktörü;

$$L = \frac{w}{V_n \lambda} \quad (2.2.4)$$

şeklindedir (Şen, 2009). P noktasının çizgisel hızı Şekil 2.6'ya göre $V = |r^*|w$ dir.

Çizgisel hızın Ewald küresinin yarıçapı boyunca bileşeni ise;

$$V = |r^*|w \cos \theta \quad (2.2.5)$$



Şekil 2.6 Ewald küresi

Bragg yasası $|r^*|$ terimiyle;

$$|r^*| = \frac{1}{d} = 2 \sin \theta / \lambda \quad (2.2.6)$$

şeklinde yazılabilir. (2.2.5) ve (2.2.6) ifadelerinden,

$$V_n = \frac{w}{\lambda} 2 \sin \theta \cos \theta \quad (2.2.7)$$

sonucu bulunur.

Lorentz düzeltme katsayısı ile her yansımanın şiddeti, yansımanın gerçekleştiği (hkl) düzleminin yansıma konumundan geçiş süresine bağlı olarak düzeltilir. Lorentz faktörü, karşıt örgü vektörünün ekvatorial düzlem ile ϕ açısı yaptığı alan detektörlü difraktometrelerde (Kabsch, 1988),

$$L = (\sin \theta)^{-1} (\cos^2 \phi - \sin^2 \theta)^{-1/2} \quad (2.2.8)$$

iken karşıt örgü noktalarının ekvatorial düzlemde olduğu ($\phi = 0$) dört eksenli difraktometrelerde,

$$L = (\sin 2\theta)^{-1} \quad (2.2.9)$$

şeklindedir (Lipson ve diğerleri, 2004). Lorentz faktörü şiddet toplama yöntemine bağlı olarak farklı değerler alır (Mcintyre ve Stansfield, 1988).

2.2.3. Kutuplanma Faktörü Düzeltmesi

X-ışınları tüpünden çıkan kutuplanmamış demet, kristal düzleminde yansıdıktan sonra, θ_{hkl} açısına bağlı olarak kutuplanır. Kutuplanma etkisi Bragg yansıma şiddetlerinin azalmasına neden olur (Leonid, 1968). Bu etkinin giderilmesi için Bragg yansıma şiddetlerine polarizasyon düzeltmesi uygulanır. Bu düzeltme faktörü,

$$p = (1 + g \cos^2 2\theta) / (1 + g) \quad (2.2.10)$$

olup, monokromatör kullanılmadıysa $g = 1$ olur (McLachlan ve Christ, 1949; Jackson, 1975) ve bu durumda p değeri,

$$p = (1 + \cos^2 2\theta)/2 \quad (2.2.11)$$

ile verilir. Monokromatör kullanıldığı durumda ise $g \neq 1$ dir.

Kutuplanma faktörü düzeltilmesi, saçılma açısına bağlı olarak 0,5 ile 1,0 arasında değerler alır (Giacavazzo, 1995).

2.2.4 Debye-Waller Sıcaklık Faktörü Düzeltmesi

Kristal yapı faktörü elde edilirken, atomlar birim hücre içerisinde durgun olarak kabul edilmiştir. Ancak gerçekte, kristal içerisindeki atomlar yerleştikleri örgü noktaları etrafında sıcaklık etkisiyle titreşim hareketi² yaparlar (Tilley, 2006). Isıl titreşimin etkisi ile her bir atomun elektronları durgun haldekenden daha büyük bir hacim işgal eder. Bu hacim genel olarak üç eksenli bir elipsoittir. Atom, titreşim genliği her doğrultuda aynı büyüklükte ise izotropik, farklı genliklerde ise anizotropik olarak tanımlanır.

Atomların örgü noktaları etrafındaki titreşim genliklerinin artması, elektron bulutunun daha geniş bir hacime yayılmasına neden olur ve atomik saçma faktörlerinde doğrusal olmayan bir azalmaya yol açar. Sonuç olarak, yapı faktörlerinin genlikleri (dolayısıyla kırınımına uğrayan X-ışınlarının şiddetleri) etkileneceğinden, sıcaklık çarpanıyla (T) düzeltilmesi gerekmektedir (Wilson, 1949a).

$$\exp(-B \sin^2 \theta / \lambda^2) \quad (2.2.12)$$

² Bu titreşim hareketleri kırınım desenindeki lekelerin konumlarının değil sadece şiddetlerinin değişmesine neden olur.

İfadede yer alan B, izotropik sıcaklık faktörü olarak tanımlanır ve atomun titreşim genliğinin (denge konumundan itibaren yer değiştirmesinin) karesinin ortalaması ile orantılıdır (Aygün, 1997).

$$B = 8\pi^2 \bar{u}^2 \quad (2.2.13)$$

Oda sıcaklığında B'nin tipik değeri 0,2-0,8 Å aralığındadır. Eksponansiyel faktör $(\sin^2 \theta / \lambda^2)$ ye bağlıdır ve düşük açılarda hemen hemen aynıdır. Dolayısıyla küçük açı saçılımı ısıl titreşime duyarsızdır. Büyük kırınım açılarında ise eksponansiyel faktör önemli ölçüde azalır (Tunç, 2004).

2.2.5 Soğurma Faktörü Düzeltmesi

Lambert-Beer yasasına göre, bir malzeme içinde yol alan X-ışınları demetinin şiddeti, maddenin yoğunluğuna, kalınlığına ve demetin dalga boyuna bağlı olarak azalır. Şiddet azalmasına neden olan, soğurma ve saçılmadır. Bu nedenle elde edilen kırınım şiddetlerine soğurma düzeltmesi uygulanır. Malzeme tarafından soğrulan X-ışınlarının şiddeti;

$$I = I_0 e^{-\mu t} \quad (2.2.14)$$

I : t kalınlığını geçen X-ışınlarının şiddeti

I₀ : I Gelen X-ışınlarının şiddeti

μ : Çizgisel soğurma katsayısı

t : X-ışınlarının madde içinde katettiği yol

Ağır atom bulundurmayan birçok organik kristalde çizgisel soğurma katsayısı 10 cm^{-1} 'den küçük olduğundan soğurma düzeltmesi yapılmaz, ancak ağır atom içeren ya da plaka, iğne şeklindeki kristallerde veri kalitesi sağlamak için soğurma düzeltmesi yapılması gerekebilir (Sevinçek, 2006).

2.2.6 Sönüm Faktörü Düzeltmesi

Sönüm faktörü; kristalde bulunan paralel mozaik bloklardan geçen X-ışını demetinin şiddetinde meydana gelen değişim olarak nitelendirilebilir. Birincil ve ikincil sönümleme olmak üzere iki bileşene sahiptir ancak deneysel olarak bunları birbirinden ayırmak mümkün değildir.

Birincil sönümlemede; kristal bloğa gelen X-ışın demeti şiddetinin bir kısmı yansır, böylece alttaki düzlemlere gelen ışın demetinden daha azı düşer (Şekil 2.7a).

Sönüm düzeltmesinin $[E(2\theta)]$ analitik formunun açısal bağımlılığı;

$$E(2\theta) = E_L \cos^2 \theta + E_B \sin^2 \theta \quad (2.2.15)$$

biçiminde ifade edilir (Sabine, 2004). Burada E_L ve E_B sırasıyla θ kırınım açısının 0 (*Laue*) ve $\frac{\pi}{2}$ (*Bragg*) değerlerine karşılık gelen düzeltmeleri belirtirler ve aşağıdaki ifadelerle tanımlanırlar:

$$E_L = \begin{cases} \exp(-y) \left(1 - \frac{x}{2} + \frac{x^2}{4} - 5\frac{x^3}{48} + 7\frac{x^4}{192} \right) & x \leq 1 \text{ için} \\ \sqrt{\frac{2}{\pi x}} \exp(-y) \left(1 - \frac{1}{8x} - \frac{3}{128x^2} - \frac{15}{1024x^3} \right) & x > 1 \text{ için} \end{cases} \quad (2.2.16)$$

ve

$$E_B = \frac{\exp(-y) \sinh y}{y(\sqrt{1+Bx})} \quad (2.2.17)$$

Bu eşitliklerde kullanılan kısaltmalar ise D kırınım ışının kristal içerisinde aldığı mesafe, $\Omega = \frac{\tanh(\mu D/2)}{\mu D/2}$, $B = \frac{1}{y} - \frac{\exp(-y)}{\sinh y}$, kırınım düzlemine dik örneğin

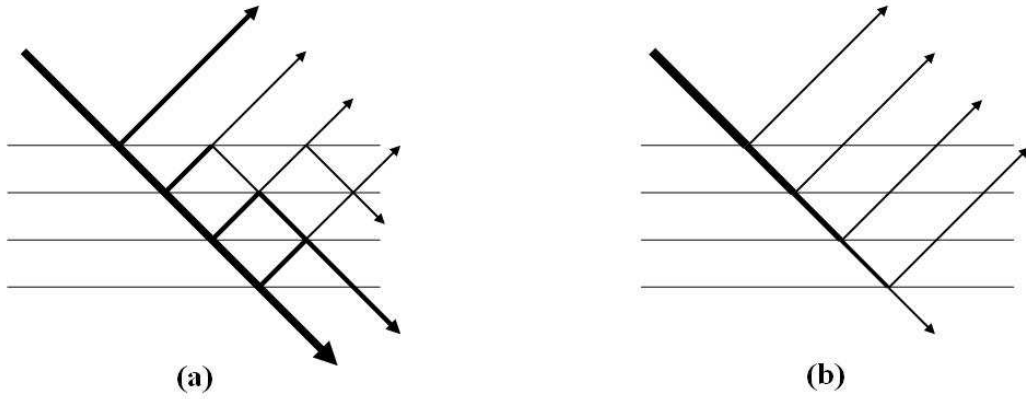
kalınlığı T ve $Q = (NC\lambda F)^2 / \sin \theta$ olmak üzere, $x = QTCD$ ve $y = \mu D$ olarak ifade edilir (Wilson, 1949b).

İkincil sönümlemede ise; kristal bloğun dış yüzeyine gelen X-ışınlarının büyük bir kısmı, birinci örgü düzlemi tarafından yansıtılır. Dolayısıyla altlardaki örgü düzlemlerinden alınan kırınım şiddetleri daha az olur (Şekil 2.7b). Sönüm katsayısı ile bu şiddet azalmaları düzeltilir.

SHELXL-97 yazılımında sönüm düzeltmesi yapılırken, F_c değeri;

$$k \left[1 + 0.001 \times F_c^2 \lambda^3 / \sin(2\theta) \right]^{-1/4} \quad (2.2.18)$$

ifadesiyle çarpılır. Burada k , genel ölçek çarpanıdır (*overall scale factor*). Bu deneysel eşitlik ile hem birincil hem de ikincil sönümden kaynaklı düzeltmeler gerçekleştirildiği düşünülür (Sheldrick, 1998). Literatürde böyle bir eşitliğin varlığına dair bir çalışma henüz rapor edilmemiştir ancak, Larson'un çalışması bu konuda başvurulabilecek geçerli bir kaynak olarak görülebilir (Larson, 1970).



Şekil 2.7 Birincil (a) ve İkincil (b) sönümleme

2.2.7 Anormal Saçılma Faktörü

1930 yılında, Coster, Knol ve Prins, çinko sülfür ile yaptıkları bir deneyde; faz kaymalarına neden olan rezonans farklarını ve bu etkinin anormal saçılmaya yol açtığını göstermişlerdir (Coster, Knol ve Prins, 1930).

Elektronlar çekirdekler etrafında belirli kuantum durumlarında bulunurlar ve kendi doğal titreşim frekanslarına sahiptirler. Kristale gelen X-ışın demetinin frekansı, elektronların bu öz titreşim frekansı ile aynı bölgede ise rezonans oluşur. Bu durumda Friedel yasası geçerliliğini kaybeder. $F(hkl)$ ile $F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ değerleri birbirlerinden çok farklı olur, buna anormal fark denir. Bu değişim sentrosimetrik olmayan yapılarda daha belirgin şekilde gözlenir. f_0 atomik saçılma faktörü olmak üzere, anormal saçılma faktörü;

$$f = f_0 + \Delta f' + i f'' = f' + i f'' \quad (2.2.19)$$

Şeklinde bulunur. İfadede $\Delta f'$ saçılma düzeltmesinin gerçel kısmı, f'' ise sanal kısımdır (Caticha - Ellis, 2001).

Anormal saçılma etkilerini engellemek için; kullanılan X-ışınlarının frekansları, elektronların doğal frekans aralığı dışında seçilmelidir. Kristal yapı çözümü ve arıtımı aşamasında, yapı faktörleri hesaplanırken anormal saçılma düzeltmesinin gerek olup olmadığına karar verilir (Cromer ve Liberman, 1970).

BÖLÜM ÜÇ

KRİSTAL YAPI ÇÖZÜMÜ

Kristalografi; tek kristal bir örnekten kırınımına uğrayan X-ışınlarının genlik ve faz bilgilerinin elde edilmesinin ardından, elektronların birim hücredeki atomlar etrafında dağılımı olan elektron yoğunluğu dağılımının, Fourier dönüşümü yardımıyla üç boyutlu haritasının (E-map) elde edilebileceği düşüncesine dayanır (Bragg, 1929). Fourier dönüşümü kullanılmasının nedeni; kristallerde elektron dağılımı üç boyutlu periyodik bir yapıdadır, dolayısıyla periyodik elektron yoğunluğunu temsil etmekte kullanılan yoğunluk fonksiyonunun da periyodik olması gerekir. Periyodik bir fonksiyon da Fourier serileri ile ifade edilebilir.

Elektronların birim hücre içindeki dizilişlerine bağlı olarak, bir kristalden kırınımına uğrayan X-ışınları demetleri arasında faz farkı oluşur. N atomlu bir yapıda kırınımına uğrayan x-ışınları için her bir atomun saçılmaya katkısı;

$$F_i = f_1 \exp(i\Phi_1) + f_2 \exp(i\Phi_2) + \dots + f_i \exp(i\Phi_i) + \dots + f_N \exp(i\Phi_N) \quad (3.0.20)$$

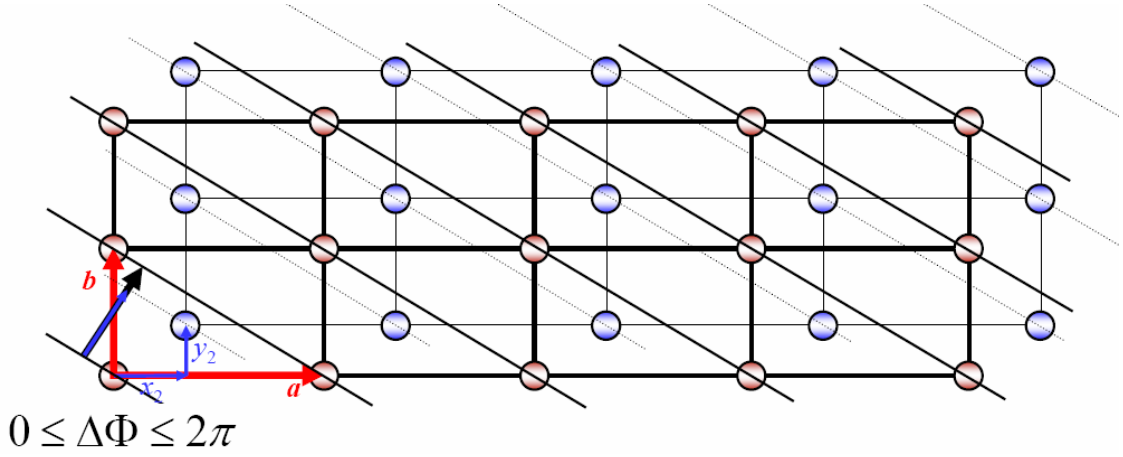
$$F_i = \sum_i^N f_i \exp(i\Phi_i) \quad (3.0.21)$$

ile verilir. Burada f , atomik saçılma faktörü olup, bir atom tarafından saçılan ışınların genliğinin, bir elektronun saçtığı ışınların genliğine oranı olarak tanımlanır (Kittel, 1986). Atomik saçılma faktörü; elektronların sayısına ve dağılımına, gelen X-ışınının dalga boyuna ve saçılma açısına bağlıdır. Birim hücredeki elektron sayısına (Z) eşit iken en büyük değerini alır.

$$F_{hkl}(000) = f_i \quad (3.0.22)$$

Φ_i ise faz açısıdır ve saçılan dalgaların yol farkından kaynaklanır (Ladd ve Palmer, 1988).

$$\Phi_i = \Delta\Phi_{i(a)} + \Delta\Phi_{i(b)} + \Delta\Phi_{i(c)} = 2\pi(hx_i + ky_i + lz_i) \quad (3.0.23)$$

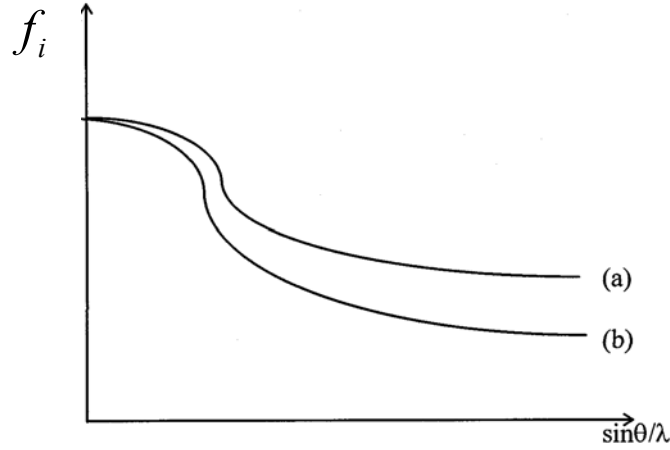


Şekil 3.1 Saçılan dalgaların yol farkından kaynaklanan faz açıları.

Isısal titreşimler ile atomik saçılma faktörünün eksponansiyel değişimi (2.2.12) ifadesinde de belirtildiği üzere;

$$\exp(-B \sin^2 \theta / \lambda^2) \quad (3.0.24)$$

biçimindedir. Saçılma açısı (θ)'nin artması veya gelen ışınların dalgaboyunun (λ) azalması durumunda girişim artar ve atomik saçılma faktörü f_i azalır. $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ 'ya bağlı olarak değişen atomik saçılma faktörü Şekil 3.2'de gösterilmiştir.



Şekil 3.2 Atomik saçılma faktörünün $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ ile değişimi. (a) Sıcaklık etkisinin dikkate alınmadığı durum. (b) ısısal titreşimlerin etkisi ile değişen durum.

Bir atomdan saçılma elektronların dağılımına bağlı iken, birim hücrede saçılma da atomların konumlarına bağlıdır. Bragg koşuluna uygun olarak birim hücrenin bütün atomlarından kırınıma uğrayan X-ışınları demetinin şiddeti, bu atomlardan saçılan dalgaların toplamalarının karesi ile orantılıdır (Omar,1975).

$$I \approx |F_{hkl}|^2 \quad (3.0.25)$$

Bragg yasasına uygun olarak, kristal bir yapının birim hücresinden herhangi bir doğrultuda saçılan X-ışını şiddeti, genlikler ve fazların özel bir kombinasyonu şeklinde kristal yapı faktörünü oluşturur. Kristal yapı faktörü (F_{hkl}) birim hücredeki bütün atomlardan saçılan toplam dalga genliğinin, bir elektrondan saçılan dalga genliğine oranı olarak tanımlanır (Wallwork, 1980). F_{hkl} tek bir elektronun saçılmasına bağlı olarak ölçülür ve (hkl) ters örgü noktasındaki saçma yoğunluğunun Fourier dönüşümüdür.

$$F_{hkl} = \sum_{i=1}^N f_i \exp[2\pi i(hx_i + ky_i + lz_i)] \quad (3.0.26)$$

Kristal yapı faktörü kompleks bir niceliktir. A ve B sırasıyla reel ve sanal bileşenler olmak üzere, yapı faktörü vektör gösterimiyle şu şekilde ifade edilir;

$$F_{hkl} = A_{hkl} + iB_{hkl} \quad (3.0.27)$$

Burada;

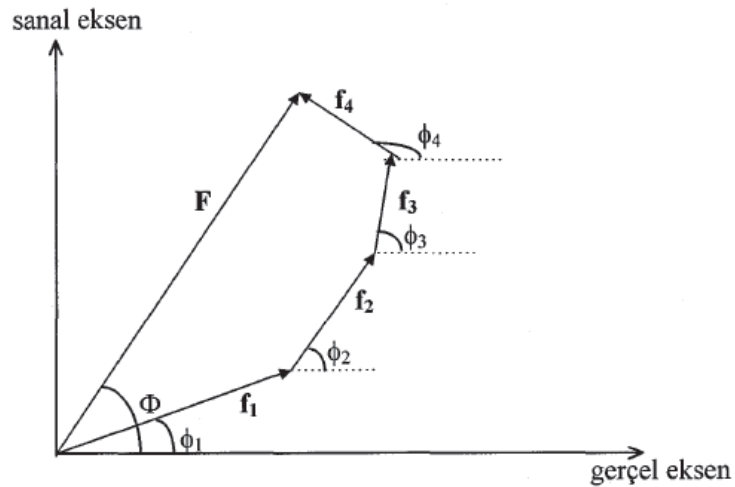
$$A_{hkl} = \sum_{i=1}^N f_i \cos \Phi_i \quad (3.0.28)$$

$$B_{hkl} = \sum_{i=1}^N f_i \sin \Phi_i \quad (3.0.29)$$

Kristal yapı faktörüne karşılık gelen faz açısı ise;

$$\Phi_{hkl} = \tan^{-1} \left(\frac{B_{hkl}}{A_{hkl}} \right) \quad (3.0.30)$$

ile verilir.



Şekil 3.3 Yapı faktörlerinin vektörel faz diyagramı ile gösterimi

Kristalden kırınıma uğrayan X-ışınlarının şiddeti, genliğin dolayısıyla kristal yapı faktörünün karesi ile orantılıdır.

$$I_{hkl} = |F_{hkl}|^2 = A_{hkl}^2 + B_{hkl}^2 \quad (3.0.31)$$

Kristal yapının birim hücresinde N tane atom bulunuyorsa, bu atomların her biri, dolayısıyla çevresindeki elektron bulutu birer saçıcı merkez oluşturur. Elektronların atomlar etrafındaki dağılımı elektron yoğunluğu fonksiyonu ile tanımlanır.

Kristal yapı analizi için, kristalin birim hücresindeki elektron yoğunlukları hesaplanmalıdır. Yapı faktörleri, elektron yoğunluğu dağılım fonksiyonunun Fourier dönüşümleri olduğundan, üç boyutlu periyodik yapıdaki elektron yoğunluğu fonksiyonu, yapı faktörü ifadesiyle elde edilebilir.

Kristal içindeki herhangi bir (x, y, z) noktasında $\rho(x, y, z)$ elektron yoğunluğu fonksiyonu şu şekilde gösterilir (Hauptman, 1986);

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F_{hkl} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (3.0.32)$$

(3.0.27) eşitliğinde kristal yapı faktörü reel ve sanal bileşenler cinsinden verilmişti. Bu eşitlikten yola çıkarak kırınım desenlerinin simetri merkezli olduğunu gösteren Friedel yasasına göre;

$$|F_{hkl}| = |F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}| \quad (3.0.33)$$

faz açıları ise;

$$\Phi(hkl) = -\Phi(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) \quad (3.0.34)$$

şeklindedir (Friedel, 1913). (3.0.28) ve (3.0.29) eşitliklerindeki A_{hkl} ve B_{hkl} değerleri (3.0.27) eşitliğinde yerlerine yazıldığında;

$$F_{hkl} = |F_{hkl}| (\cos \Phi_{hkl} + i \sin \Phi_{hkl}) = |F_{hkl}| e^{i\Phi_{hkl}} \quad (3.0.35)$$

eşitliği ile kristal yapı faktörü trigonometrik fonksiyonlar cinsinden elde edilmiş olur. Bu sonuç (3.0.32) ifadesinde yerine yazıldığında ise;

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F_{hkl} \exp[2\pi i(hx + ky + lz) + \Phi_{hkl}] \quad (3.0.36)$$

sonucuna ulaşılır. Kristal yapı faktörü denklemden yerine yazıldıktan sonra Friedel yasasına göre sinüslü terimler birbirini yok edecek ve sonuç olarak elektron yoğunluğu fonksiyonu;

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} |F_{hkl}| \cos[2\pi(hx + ky + lz) - \Phi_{hkl}] \quad (3.0.37)$$

olarak elde edilecektir. Son denklemden anlaşılacağı üzere elektron yoğunluğu fonksiyonu daima pozitifdir. Yine denkleme göre kristal yapı faktörleri bilindiği takdirde elektron yoğunlukları hesaplanabilir. Elektron yoğunluğu haritasındaki pik şiddetleri ile atomların konumları tanımlanabilir.

Birimsel Yapı Faktörü;

Pratikte faz tayini için kullanılan analitik metotlarda artan 2θ 'ya bağlı olarak atomik saçma faktöründeki azalmayı ortadan kaldırmak için düzeltilmiş yapı faktörlerine ihtiyaç vardır. Bu yüzden yaygın olarak *birimsel yapı faktörü (U)* veya

normalize yapı faktörü (E) kullanılır. Birimsel saçılma faktörü $n_i = \frac{f_i}{\sum_{i=1}^N f_i}$ olmak

üzere, birimsel yapı faktörü;

$$U(hkl) = \frac{F(hkl)}{\sum_{i=1}^N f_i} = \sum_{i=1}^N n_i \exp\{2\pi i(hx + ky + lz)\} \quad (3.0.38)$$

şeklinde yazılır. Burada birimsel saçılma faktörü $\sum_{i=1}^N n_i = 1$ eşitliğini sağlamaktadır.

$$|F(hkl)| \leq \sum_{i=1}^N f_i = Z \quad (3.0.39)$$

olduğundan,

$$|U(hkl)| \leq 1 \quad (3.0.40)$$

olur. Gerçek bir kristalde $-1 \leq U(hkl) \leq 1$ yazılabilir. Ayrıca (3.0.38) eşitliğindeki birimsel yapı faktörü tanımından;

$$U(hkl) = \frac{F(hkl)}{\sum_{i=1}^N f_i} = \frac{F(hkl)}{Z} \quad (3.0.41)$$

sonucuna ulaşılır. Burada Z , birim hücredeki toplam elektron sayısıdır. (3.0.40) ve (3.0.41) denklemlerinden;

$$|F(hkl)|^2 \leq Z^2 \quad (3.0.42)$$

sonucu çıkar ki bunun anlamı, *hiçbir kristal yapı faktörü değerinin, birim hücredeki toplam elektron sayısından (Z değerinden) büyük olamayacağıdır.*

Harker ve Kasper, *Eşitsizlik İlişkileri* bölümünde anlatılacak olan Cauchy eşitsizliğini kullanarak yapı faktörleri arasında birtakım eşitsizlik bağıntıları elde etmiş ve bu bağıntıları uzay grubu hakkında bilgi içeren yapı faktörü eşitlikleri ile kullanmışlardır (Harker ve Kasper, 1948).

Normalize Yapı Faktörü;

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

$$|E(hkl)|^2 = \frac{|F(hkl)|^2}{\varepsilon \sum_{i=1}^N f_i^2} \quad (3.0.43)$$

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, 1997).

Yapının kırınım deseninden elde edilen E değerleri incelenerek yapının sentrosimetrik³ olup olmadığı belirlenir. Normalize yapı faktörlerinin dağılımı sentrosimetrik olan ve olmayan kristaller için farklı şekillerdedir. Simetri merkezi olmayan yapılarda zayıf yansımalar dağılımda daha büyük pay alırlar.

Sentrosimetrik yapılar için;

$$P_i(|E|) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \exp(-|E|^2/2) \quad (3.0.44)$$

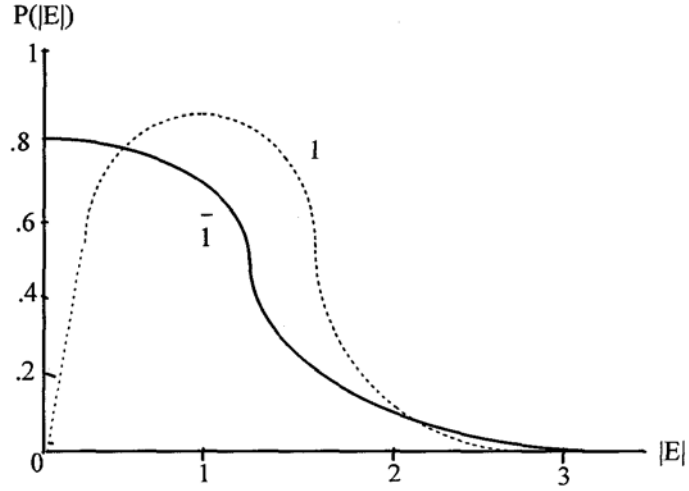
Sentrosimetrik olmayan⁴ yapılar için;

$$P_i(|E|) = 2|E| \exp(-|E|^2) \quad (3.0.45)$$

³ Sentrosimetrik ya da diğer adıyla sentrik bir yapı, simetri elemanlarından birinin inversiyon merkezi olduğu bir uzay grubuna sahiptir.

⁴ Sentrosimetrik olmayan ya da diğer adıyla asentrik yapıların uzay grupları, sentrik yapıların aksine inversiyon merkezi içermezler. Asentrik uzay grupları polar ve kiral olmak üzere iki gruba ayrılabilir.

eşitlikleri normalize yapı faktörünün olasılık dağılımını verir (Şekil 3.4).



Şekil 3.4 Sentrik ve asentrik dağılımlar için normalize yapı genliğinin olasılık dağılımları (Düz çizgi sentrosimetrik, kesikli çizgi sentrosimetrik olmayan dağılımı göstermektedir).

Normalize ve Birimsel yapı faktörleri arasındaki ilişki ise şu şekildedir;

$$E(hkl) = \frac{U \sum_{i=1}^N f_i}{\sqrt{\sum_{i=1}^N f_i^2}} \quad (3.0.46)$$

Hauptman ve Karle, normalize yapı faktörlerinin dağılımının, yapının kompleksliğinden bağımsız olduğunu ileri sürerek *sigma bağıntılarını* oluşturmuşlardır. \sum bağıntılarının kullanılması direk yöntemlerin teori ve uygulamasında büyük ölçüde kolaylıklar sağlar (Tunç, 2004).

3.1 Faz Problemi

Üç boyutlu bir elektron yoğunluğu haritası (E-map) elde etmek için saçılan dalgaların genliklerinin yanı sıra faz bilgisine de ihtiyaç duyulmaktadır. $|F_{hkl}|$ kristal yapı genliği, difraktometreden doğrudan elde edilebildiği halde faz bilgileri deneysel olarak hesaplanamamaktadır (Shen, 1998). Faz problemi olarak bilinen bu sorunun çözümüne yönelik çalışmalar, 1900'lerin ortalarından itibaren pek çok bilim adamı tarafından yapılmış ve tanjant formülü (Karle ve Hauptman, 1956), maksimum entropi (Bricogne, 1984), *Shake and Bake* yaklaşımı (Miller ve diğerleri, 1993) gibi birçok method geliştirilmiştir.

Faz problemi, yapı belirleme deneyini dolaylı olarak kristal modelleme süreci haline sokar. Saçılan atomların konum bilgisi yardımıyla bir başlangıç modeli oluşturularak deneysel olarak gözlenen sonuçlarla karşılaştırılır ve modellenen yapı, deneysel verilerle örtüşürse, modelin doğru olduğu kabul edilir (Karabıyık, 2003).

Sentrosimetrik bir kristal yapıda, her yansıma için faz açısı ϕ_{hkl} 0° veya 180° olmalıdır. Bu durumda yapı faktörü;

$$F_{hkl} = |F_{hkl}| \cos \phi_{hkl} = \pm |F_{hkl}| \quad (3.1.1)$$

olur ve ölçülen binlerce yapı faktörü genliği arasından doğru işareti bulmak çok zorlaşır. Çünkü n tane bağımsız yansıma için 2^n tane olası faz kombinasyonu vardır.

Sentrosimetrik olmayan yapılar için ise faz açısı tüm değerleri alabilir ve n bağımsız yansıma için olası faz kombinasyonu sayısı 4^n dir (Gökçe, 2002).

Faz sorununun çözümü için, 1935'te Arthur Lindo Patterson tarafından geliştirilmiş ve 1960'lara kadar kullanılmış *Patterson Yöntemi*, daha sonra yerini büyük ölçüde *Direk Yöntemler*'e bırakmıştır. Günümüzde, Direk Yöntemlerin dışında *Çoklu Eş-Biçimli Değiştirme* (multiple isomorphous replacement) ve

Anormal Saçılma (anomalous dispersion) gibi deneysel faz belirleme teknikleri de kullanılmaktadır.

3.2 Patterson Yöntemi

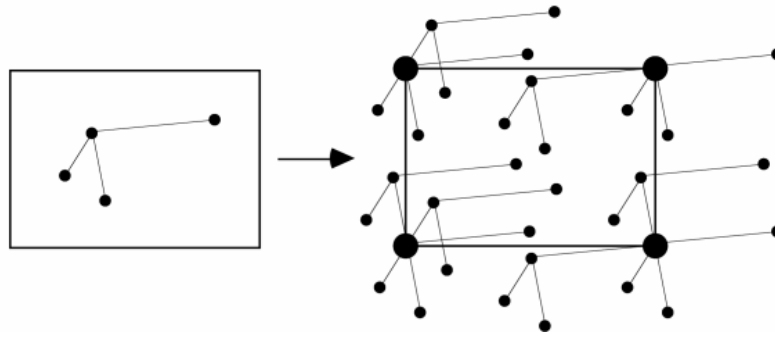
Yapı çözümüne yönelik ilk sistematik yaklaşım 1935 yılında, ölçülen şiddetlerin Fourier dönüşümü olan bir harita (Patterson haritası) tanımlayan Arthur Lindo Patterson tarafından ortaya konmuştur (Patterson, 1934; 1935a; 1935b). Yöntemde; faz bilgisine gerek duyulmadan, atomlar birer saçıcı olarak kabul edilerek Patterson haritası çıkarılır. (x) ve $(x+u)$ noktalarındaki elektron yoğunluğunu gösteren tek boyuttaki Patterson fonksiyonu;

$$P(u) = \int_0^1 \rho(x)\rho(x+u)dx \quad (3.2.1)$$

şeklindedir. Bu noktalardaki elektron yoğunlukları fazla ise, fonksiyonun değeri de büyük olur. Birim hücre içinde iki atom arasındaki uzaklık, $P(u)$ fonksiyonunun maksimum değerine karşılık gelir. Patterson fonksiyonu, Fourier katsayıları $F(hkl)$ yerine $F(hkl)^2$ olan bir Fourier dönüşümüdür (Şahin, 2006). Üç boyutlu uzayda $\rho(x, y, z)$ ve $\rho(x+u, y+v, z+w)$ sırasıyla (x, y, z) ve $(x+u, y+v, z+w)$ noktalarındaki elektron yoğunluklarını göstermek üzere, (3.5) eşitliği birim hücre hacmi üzerinden integre edildiğinde;

$$P(u, v, w) = \frac{2}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} |F(hkl)|^2 \cos(hu + kv + lw) \quad (3.2.2)$$

üç boyutlu Patterson fonksiyonu elde edilir.



Şekil 3.2.1: Birim hücre ve Patterson birim hücresi

Bazı kompleks yapıların ve özellikle ağır atom bulunduran yapıların çözümünde Patterson yöntemi yaygın olarak kullanılır. Patterson haritasında gözlenen pik şiddetleri, atomların atom numaraları ile orantılıdır. Birim hücresinde N tane atom bulunan bir yapı için Patterson haritası, $N(N-1)$ sayıda pik içerir. Kristal uzayında iki atoma Patterson uzayında bir pik karşılık gelir. İçerisinde ağır atom bulunan kristallerin yapı çözümünde ağırlıklı olarak Patterson fonksiyonu kullanılır. Çünkü Patterson uzayında ağır atom pikleri net bir şekilde görülür (Sevinçek, 2006).

1960'lara kadar kullanılan Patterson yöntemi aynı zamanda X-ışınlarının sıvılardan saçılmasına dayanan Debye teorisinin ortaya çıkmasına da öncülük etmiştir (Ladd ve Palmer, 1985). Patterson yöntemi ile ağır atomların elektron yoğunluğu haritaları çıkarılabilmesine rağmen, atomların koordinatları kesin olarak belirlenememektedir.

3.3 Ağır Atom Yöntemi

Ağır atom yöntemi ile Patterson fonksiyonu kullanılarak, yapıdaki atom numaraları yüksek olan atomların yerleri, faz bilgisine gerek duyulmadan belirlenebilir. Yapıda ne kadar az atom varsa, araştırma sonuçları o derece iyi olur. Ağır atom sayısının fazla olduğu durumda ise piklerin genişlikleri artacağından, üst üste binmeler meydana gelir. Bu da pik yoğunluklarının niteliklerini kaybetmelerine

sebepler olur. Buna çözüm olarak $|F|^2$ yerine, normalize yapı faktörünün karesi olan $|E|^2$ değeri kullanılarak piklerde keskinleştirme (*sharpening*) yapılır.

Her bir birim hücrede n tane ağır atom bulunan bir kristal yapıda, birim hücredeki toplam atom sayısı N ise, yapı $(N-n)$ tane hafif atom içerir. Ağır atomların kristal yapı faktörüne katkısı C_{hkl} ve hafif atomların katkısı K_{hkl} ise;

$$F_{hkl} = C_{hkl} + \sum_{i=1}^{N-n} f_i \cos 2\pi(hx + ky + lz) = C_{hkl} + K_{hkl} \quad (3.3.1)$$

olur. Kimi zaman ağır atomların kristal yapı faktörüne katkısı daha fazladır. Bu durumda, kristal yapı faktörlerinin işareti C ile aynı olur. Aynı zamanda hafif atomlar da birbirleriyle zıt fazda olabilirler. Buna göre sadece ağır atomların işaretleri dikkate alınarak Fourier sentezi yapılır. Ağır atomların atom numaraları çok küçük ise, yapı faktörlerinin işaretlerini belirlemek, dolayısıyla yapıyı çözmek zorlaşır. En uygun durum; ağır ve hafif atomların şiddete olan katkılarının eşit olması durumudur (Güneş, 1996).

$$\sum_{A.Atom} f^2 = \sum_{H.Atom} f^2 \quad (3.3.2)$$

Eğer F_{hkl} ile C_{hkl} aynı işarete sahipler ise;

$$|K_{hkl}| = |F_{hkl}| - |C_{hkl}| \quad (3.3.3)$$

F_{hkl} ile C_{hkl} zıt işarete sahipler ise;

$$|K_{hkl}| = |F_{hkl}| + |C_{hkl}| \quad (3.3.4)$$

eşitlikleri, kristal yapı faktörünün işaretini doğru bulma olasılığını verir.

Sentrosimetrik bir yapı için K_{hkl} 'nin dağılım olasılığı;

$$P(K) = \left(2\pi \sum' \right)^{-1/2} \exp\left(-K^2 / 2\sum' \right) \quad (3.3.5)$$

şeklindedir. Burada $\sum' = \sum_{i=1}^{N-n} f_i^2$ ile tanımlanmıştır.

F_{hkl} ve C_{hkl} 'nin aynı işarete sahip olma olasılığı P_+ ve zıt işarete sahip olma olasılığı P_- ise;

$$\frac{P_+}{P_-} = \frac{\exp\left\{-\left(|F_{hkl}| - |C_{hkl}|\right)^2 / 2\sum' \right\}}{\exp\left\{-\left(|F_{hkl}| + |C_{hkl}|\right)^2 / 2\sum' \right\}} = \exp\left(2|F_{hkl}||C_{hkl}| / \sum' \right) \quad (3.3.6)$$

Ayrıca $P_+ + P_- = 1$ ilişkisi de kullanılarak;

$$P_+ = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \tanh\left(|F_{hkl}||C_{hkl}| / \sum' \right) \quad (3.3.7)$$

sonucuna ulaşılır.

Woolfson, kristal yapı faktörlerinin ağırlık fonksiyonları ile Fourier sentezi yapılabileceğini göstermiştir (Woolfson, 1956).

$$F_w = |F_{hkl}|(2P_+ - 1)sC_{hkl} \quad (3.3.8)$$

sC_{hkl} , C_{hkl} 'nin işaretini göstermektedir.

Ağır atom modeli sentrosimetrik olmayan yapılar için de kullanılır.

3.4 Direk Yöntemler

Kristal yapı faktörü;

$$F(hkl) = |F(hkl)|e^{i\phi_{hkl}} \quad (3.3.9)$$

biçiminde kompleks bir nicelik olup genlik ve faz bileşenlerine ayrılabilceğinden, elektron yoğunluğu haritası elde etmek amacıyla ölçülen yapı faktörleri genliklerinin yanı sıra ϕ_{hkl} fazlarının da bilinmesi gerekir. Yapı faktörlerine ait fazların deneysel olarak belirlenmesi mümkün olmadığından, *Direk Yöntemler* ile genlik bilgisinden yararlanarak fazlar belirlenebilir.

Genlik bilgisi kullanılarak faz probleminin çözümüne yönelik ilk çalışmalar 1940'ların sonlarında başlamıştır (Gillis, 1948; Harker ve Kasper, 1948; Goedkoop, 1950; Okaya ve Nitta, 1952a; Sakurai, 1952). Harker ve Kasper, 1948'de yayınladıkları makalede, kristal yapı faktörleri ile faz bilgisi arasında kesin bir ilişkinin var olduğunu ve faz bilgisinin doğrudan kristal yapı faktörlerinden türetilebileceğini göstermişlerdir. Ayrıca, basit sentrosimetrik yapılar için bazı güçlü yapı faktörlerinin işaretlerinin eşitsizlik ilişkileri ile açıkça belirlenebileceğini öngörmüşlerdir.

Daha sonra Sayre ve Cochran 1952'de, daha büyük moleküllerin yapılarının analizi amacıyla, olası işaretlerin işaret ilişkilerinden bulunabileceği düşüncesine dayanan çalışmalar yapmışlardır. Sayre, benzer atomlardan oluşan yapıların yapı faktörleri için kesin bir denklem (Sayre denklemi) geliştirmiş (Sayre, 1952), Cochran ise, elektron yoğunluğunun atom merkezleri etrafında yoğunlaşması gerçeğinden yola çıkarak, işaret ilişkilerini matematiksel olarak türetmiştir (Cochran, 1952). Yine aynı yıl Zachariasen de bilinmeyen fazların sembollerle temsil edilebileceği fikrini ileri sürmüştür (Zachariasen, 1952).

Geleneksel Direk Yöntemler; Cochran ve Douglas tarafından geliştirilen bilgisayar programı EDSAC'ın (Cochran ve Douglas, 1955) yapısı bilinen salisilik asit için işaret ilişkilerini çözmesinin ardından, Cochran triplet ilişkisini tanımlayarak Direk Yöntemleri sentrosimetrik yapılara genişletmiştir (Cochran, 1955). Cochran, güçlü üç yapı faktörüne ait fazların toplamının olasılık dağılımının sıfırda yoğunlaştığını ve bir kez temel faz bilgisinin elde edilmesiyle triplet ilişkisinin bilinmeyen fazların tahmin edilmesinde kullanılabileceğini ortaya koymuştur. Karle ve Hauptman daha sonra faz genişletmesi ve arıtımı için çok önemli bir eşitlik olan tanjant formülünü geliştirmişlerdir (Karle ve Hauptman, 1956). 1985 yılında, bilimsel başarılarından ötürü Karle ve Hauptman Nobel Kimya Ödülü'ne layık görülmüşlerdir. Bütün bu çalışmalar, bilgisayar teknolojisinin de gelişmesiyle birlikte, çok sayıda yapı çözümü programının oluşturulmasına ışık tutmuştur (Sheldrick, 1975; Yao, 1981; Debaerdemaeker ve diğerleri, 1985; Debaerdemaeker ve Woolfson, 1989; Bhat, 1990; Woolfson ve Yao, 1990). Bu gelişmeler sayesinde de küçük moleküler yapılar için faz sorunu 1980'lerin sonunda çözülmüştür (Gökçe, 2008).

Modern Direk Yöntemler; 1990'larda ortaya çıkan yeni bir method, Direk yöntemlere büyük katkı sağlamıştır. *Shake and Bake (SnB)* methodu olarak bilinen bu yaklaşım, çeşitli uzay gruplarında yer alan çok sayıda yapıyı çözmeye oldukça başarılıdır (Miller ve diğerleri, 1994). *SnB* yaklaşımı, gerçek ve ters uzay arasında dönüşüm yapan bir faz algoritmasıdır (Weeks ve diğerleri, 1993; Miller ve diğerleri, 1993; Weeks ve diğerleri, 1994). Fourier haritasından büyük pikler seçilerek şartlara bağlı olmaksızın karşıt uzay faz arıtımının (*shake*) ardından gerçek uzay filtrelemesi (*bake*) yapılır.

Direk yöntemlerin dayandığı en önemli iki koşul;

1) *Elektron yoğunluğu hiçbir zaman negatif olamaz;* Birim hücreye ait elektron yoğunluğu birim hücre içindeki her noktada pozitif tanımlı olmalıdır.

$$\rho(r) \geq 0 \quad (3.4.2)$$

Bu özellik birim hücrede Fourier dönüşümünün tanımlanabilmesi için gereklidir, çünkü bilindiği üzere, yapı faktörleri ile elektron yoğunluğu birbirlerinden Fourier dönüşümüyle elde edilebilir büyüklüklerdir. Bu düşünce pozitif tanımlı Fourier serileri üzerine yapılan bir incelemeye dayanır (Bricogne, 2001).

1950 yılında Karle ve Hauptman, kristalin birim hücresindeki elektron yoğunluğunun pozitif tanımlı olması düşüncesini faz seti genişletme⁵ sürecinde kullanarak, elemanları yapı faktörleri olan bir determinant elde etmişlerdir (Karle ve Hauptman, 1950; Hauptman ve Karle, 1950). Bu determinantsal eşitsizlikler bilgisayar programları yardımıyla kolayca işlenebilir olduklarından, şiddetli olmayan yansımaları da içerecek tarzda faz seti genişletme sürecinin yürütülmesini kolaylaştırmaktadır.

2) *Atomiklik*; Atomik merkez civarında elektron yoğunluğu maksimumdur ve küresel simetrik dağılım gösteren pikler şeklindedir. Merkezden uzaklaştıkça sıfıra yakın değerler alır.

Sentrosimetrik yapılarda kristal yapı faktörlerinin faz açısı 0° veya 180° olacağından, faz açısını belirlemek daha kolaydır. Kristal yapı faktörü $F(hkl) = |F(hkl)| \cos \phi$ ile verildiğinden, $F(hkl) = |F(hkl)|$ ya da $-|F(hkl)|$ değerine sahip olacaktır. Yapı için N tane yansıma gözlenmiş ise elektron yoğunluğu haritası sayısı 2^N tane olur.

Sentrosimetrik olmayan yapılarda ise kristal yapı faktörlerinin faz açısında herhangi bir sınırlama yoktur. $(0^\circ - 360^\circ)$ arasında herhangi bir değere sahip olabilirler. Bu nedenle faz belirleme işlemi daha zor ve karmaşık olur.

Faz belirlemede, eşitsizlikler ve işaret belirleme yöntemleri, oldukça doğru sonuçlar elde edilmesini sağlamaktadır.

⁵ *Faz seti genişletmesi*, fazları bilinen az sayıdaki yansımadan yola çıkarak fazları bilinmeyen diğer yansımaların fazlarının elde edilmesi işlemidir

3.5 Eşitsizlik İlişkileri

Harker ve Kasper Eşitsizlikleri

1948 yılında Harker ve Kasper, kristal yapı faktörleri arasındaki eşitsizlik ilişkilerinden, faz bilgisinin türetilbileceğini öngörmüşler ve Cauchy eşitsizliği olarak bilinen;

$$\left| \sum_{i=1}^N a_i b_i \right|^2 \leq \left(\sum_{i=1}^N |a_i|^2 \right) \left(\sum_{i=1}^N |b_i|^2 \right) \quad (3.5.1)$$

Eşitsizliğini kristal yapı faktörüne uygulayarak, eğer $|U_{hkl}|$ ve $|U_{2hkl}|$ yeterince şiddetli yansımalar ise $|U_{2hkl}|$ birimsel yapı faktörünün işaretinin büyük olasılıkla pozitif olacağını matematiksel ifadesini elde etmişlerdir.

(3.0.38) eşitliği ile verilen birimsel yapı faktörü ifadesinden, Cauchy eşitsizliği yardımıyla;

$$|U_{hkl}|^2 \leq \frac{1}{2} [1 + U_{2hkl}] \quad (3.42)$$

bulunur, ve buradan;

$$U_{2hkl} \geq 2U_{hkl}^2 - 1 \quad (3.43)$$

elde edilir ki bu ifade yapı genliklerinin işaretlerinin belirlenmesinde önemli bilgiler verir (Sakurai, 1952; Dutta ve Woolfson, 1961).

Harker ve Kasper'in geliştirdikleri bu eşitsizlik ilişkilerinin farklı formları da çeşitli bilim adamlarınca elde edilmiştir (Gillis, 1948; Goedkoop, 1950; Okaya ve Nitta, 1952; de Wolff ve Bouman, 1954; Bouman, 1956; Oda ve diğerleri, 1961).

Karle ve Hauptman Eşitsizlikleri

Harker-Kasper eşitsizlikleri, kristal yapının simetri durumları dikkate alınarak, yapı faktöründen faz belirlemeyi mümkün kılıyordu. Ancak, bu eşitsizlikler, kullanılacak olan birimsel yapı faktörlerinin büyük genliğe sahip olma şartı yüzünden pratikte pek kullanışlı değildirler. Gerçekte bu şartı sağlayan çok az sayıda birimsel yapı faktörü vardır. . Bu konu üzerine Gillis, Karle-Hauptman, Goedkoop ve MacGillavry, Okaya-Nita, Wolff, Bouman ve Löfgren gibi bilim adamları çok sayıda araştırma yapmış (Naya, 1962), bunlardan Karle ve Hauptman, 1950 yılında, kristal yapının simetri durumuna bağlı kalmaksızın, sadece $\rho(r) \geq 0$ gerçeğinden yola çıkarak daha kullanışlı bir determinant eşitsizliği türetmişlerdir. Buna göre birimsel yapı faktörleri;

$$\begin{vmatrix} 1 & U(h_1) & U(h_2) & \dots & U(h_n) \\ U(-h_1) & 1 & U(h_2-h_1) & \dots & U(h_n-h_1) \\ U(-h_2) & U(h_1-h_2) & 1 & \dots & U(h_n-h_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ U(-h_n) & U(h_1-h_n) & U(h_2-h_n) & \dots & 1 \end{vmatrix} \geq 0 \quad (3.5.4)$$

şeklinde bir Hermitian matrix biçiminde gösterilebilirler. Determinantın derecesine bakılmaksızın eşitsizlik her zaman doğrudur. Bu determinantın sıfırdan büyük olmasının şartı, elektron yoğunluğu fonksiyonunun sıfırdan farklı olmasıdır ($\rho(r) \geq 0$).

Sentrosimetrik bir yapı için $n = 2$ ve $h_2 = 2h_1$ değerleri yerlerine yazılarak (3.5.4) determinantı ile (3.5.2) eşitsizliği elde edilir.

$n = 2$ ve $h_2 \neq h_1$ durumu ele alındığında determinant;

$$U(h_1)U(h_2)U(h_1 - h_2) \geq \frac{1}{2} \left[|U(h_1)|^2 + |U(h_2)|^2 + |U(h_1 - h_2)|^2 - 1 \right] \quad (3.5.5)$$

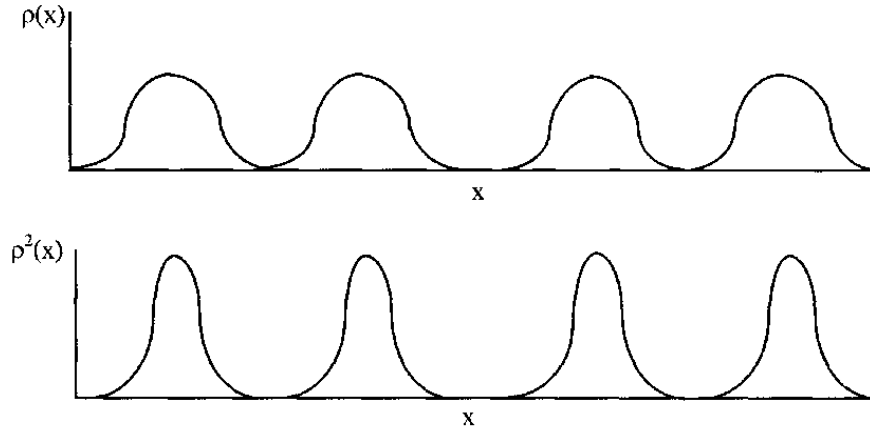
eşitsizliğine indirgenir. Sentrosimetrik olmayan bir yapı için de;

$$\cos[\phi(h_1) - \phi(h_2) - \phi(h_1 - h_2)] \geq \frac{|U(h_1)|^2 + |U(h_2)|^2 + |U(h_1 - h_2)|^2 - 1}{2|U(h_1)U(h_2)U(h_1 - h_2)|} \quad (3.5.6)$$

şeklinde yazılır. Karle - Hauptman eşitsizlikleri, simetri durumuna bakılmaksızın türetilir ve Harker - Kasper eşitsizliklerini de kapsayan genel bir ifadedir (Goedkoop 1950; Pepinsky, 1951).

3.6 Kristal Yapı Faktörleri Arasındaki İşaret İlişkisi

Harker - Kasper ve Karle - Hauptman eşitsizliklerinden yararlanılarak yapı faktörlerinin belirlenebilmesi için, kristal yapı faktörlerinin belirli değerlerden büyük olması gibi bazı koşullar vardır. Sayre, Cochran ve Zachariasen'in 1952 yılında birbirlerinden bağımsız olarak geliştirdikleri yöntemler, fazların kristal yapı faktörlerinden direk olarak elde edilmesine yönelik önemli ipuçları vermektedir. Bu yöntemlerden en temel olanı Sayre'nin ileri sürdüğü işaret bulma yöntemidir. Sayre, atomların ayrık olma şartından yola çıkarak kendi adıyla anılan bir bağıntı türetmiştir (Sayre, 1952). Özdeş, birbiriyle etkileşmeyen atomlardan oluşmuş ve iyi çözülmüş bir yapıyı analizinde, tek boyutta $\rho(x)$ ve $\rho^2(x)$ fonksiyonlarının oldukça benzer olduğunu ve aynı konumlarda maksimuma sahip olduklarını göstermiştir (Şekil 3.6)



Şekil 3.6 Bir boyutlu yapı için $\rho(x)$ ve $\rho^2(x)$ fonksiyonlarının kıyaslanması

$\rho(x)$ ve $\rho^2(x)$ 'ye karşılık gelen kristal yapı faktörleri $F(hkl)$ ve $G(hkl)$ olmak üzere;

$$F(hkl) = f(hkl) \sum_{i=1}^N \exp\{2\pi(hx + ky + lz)\} \quad (3.6.1)$$

$$G(hkl) = g(hkl) \sum_{i=1}^N \exp\{2\pi(hx + ky + lz)\}$$

şeklindedir. Burada $g(hkl)$; kare atomların saçılma faktörüdür. Tek boyutta elektron yoğunluğu fonksiyonları ise;

$$\rho(x) = \frac{1}{V} \sum_h F(hkl) e^{-2\pi hx} \quad (3.6.2)$$

$$\rho^2(x) = \frac{1}{V} \sum_h G(hkl) e^{-2\pi hx} \quad (3.6.3)$$

$\rho(r)$ fonksiyonunun Fourier katsayıları $\frac{1}{V} F(hkl)$ ve $\rho^2(r)$ fonksiyonunun Fourier katsayıları $\frac{1}{V} G(hkl)$ şeklindedir. Buradan

$$F(hkl) = \frac{f(hkl)}{g(hkl)} G(hkl) = \theta(hkl) G(hkl) \quad (3.6.4)$$

şeklinde bir bağıntı yazılabilir.

$$\begin{aligned}\rho^2(x) &= \rho(x) \cdot \rho(x) = \left(\frac{1}{V} \sum_h F(hkl) e^{-2\pi i h x} \right) \left(\frac{1}{V} \sum_h F(hkl) e^{-2\pi i h x} \right) \\ &= \frac{1}{V} \sum_{h_1} \left[\frac{1}{V} \sum_{h_2} F(h_1) F(h_2) \right] e^{-2\pi i (h_1 + h_2) x}\end{aligned}\quad (3.6.5)$$

olarak yoğunluk fonksiyonunun karesi yazılabilir.

$h_1 + h_2 = (hkl) = h$ ve $h_1 = (h'k'l') = h'$ olduğu varsayılırsa;

$$\rho^2(x) = \frac{1}{V} \sum_h \left[\frac{1}{V} \sum_{h'} F_h F_{h-h'} \right] e^{-2\pi i h x} \quad (3.6.6)$$

(3.6.3), (3.6.4) ve (3.6.6) eşitlikleri karşılaştırıldığında;

$$G_h = \frac{1}{V} \sum_{h'} F_h F_{h-h'} = \frac{1}{\theta_h} F_h \quad (3.6.7)$$

ve;

$$F_h = \frac{\theta_h}{V} \sum_{h'} F_h F_{h-h'} \quad (3.6.8)$$

sonucuna ulaşılır. Bu eşitlik *Sayre Eşitliği*dir.

F_h 'nin işareti $s(h)$ ile, $F_{h-h'}$ nin işareti de $s(h-h')$ ile gösterildiğinde; sentrosimetrik kristaller için üçlü (triplet) yansımaların işaretleri (fazları) arasında;

$$s(h) \approx s(h')s(h-h') \quad (3.6.9)$$

veya

$$s(h)s(h')s(h-h') \approx 1 \quad (3.6.10)$$

ilişkisi bulunur. Bağıntılarda \approx kullanılmasının nedeni, öngörülen işaret ilişkisinin matematiksel kesinliği olmaması ve istatistikî doğasının vurgulanmak istenmesidir.

Özdeş atomlar dikkate alındığında, bu işaret ilişkisinin doğru olma olasılığı Cochran ve Woolfson tarafından 1955'te bulunmuştur (Cochran ve Woolfson, 1955). Bu olasılık birim ve normalize kristal yapı faktörleri cinsinden şu şekilde yazılır;

$$P_+(h, h') = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \tanh(N|U_h U_{h'} U_{h-h'}|) \quad (3.6.11)$$

$$P_+(h, h') = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \tanh\left(\frac{\varepsilon_3}{\varepsilon_2^3} |E_h E_{h'} E_{h-h'}|\right) \quad (3.6.12)$$

Burada, $P_+(h, h')$ değeri; $s(h)s(h')s(h-h')$ işaretinin pozitif olma olasılığıdır. (3.6.11) eşitliğindeki N ise birim hücre içinde birbirleriyle etkileşmeyen özdeş atomların sayısıdır.

(3.6.12) eşitliğinde ise, $\varepsilon_m = \sum_{i=1}^N n^m_j$ ve $n_j = \frac{f_i}{\sum_{i=1}^N f_i}$ olarak tanımlıdır. Yukarıdaki

eşitliklere göre; özdeş atomlar varsayımı altında (3.6.9) eşitliği şeklinde yazılan bir işaret ilişkisinin doğru olma olasılığı, birim hücredeki atom sayısı (N) arttıkça azalırken, üçlü normalize yapı faktörü şiddetleri arttıkça artar. Başlangıçta az sayıdaki şiddetli yansımaların işaretleri bu eşitlikler yardımıyla büyük ölçüde doğru olarak belirlenebilir (Woolfson, 1954).

3.7 Genel Faz Belirleme Yöntemleri

Sayre eşitliği olan (3.54) eşitliğine göre, sentrik ve asentrik yapılar için kristal yapı faktörü;

$$\begin{aligned}
|F_h| \exp(i\phi_h) &= \frac{\theta_h}{V} \sum_{h'} |F_{h'}| |F_{h-h'}| \exp(i\phi_{h'}) \exp(i\phi_{h-h'}) \\
&= \frac{\theta_h}{V} \sum_{h'} |F_{h'}| |F_{h-h'}| \exp\{i(\phi_{h'} + \phi_{h-h'})\}
\end{aligned} \tag{3.7.1}$$

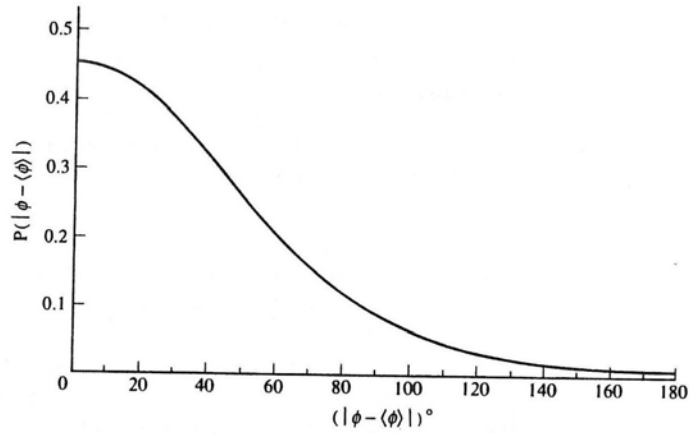
şeklindedir. Eşitliğin sağ tarafındaki terimlerden sadece biri veya birkaç tanesi biliniyor ise ϕ_h faz açısının en olası değeri $\langle \phi_h \rangle$ şöyle gösterilir;

$$\langle \phi_h \rangle = \phi_{h'} + \phi_{h-h'} \tag{3.7.2}$$

Eğer terimlerin çoğu biliniyor ise en genel yaklaşımın hangisi olacağı problemi ile karşılaşılır. Bu durumda eşitliğin sağ tarafındaki sanal ve reel bileşenlerin oranı, $\tan \phi_h$ değerinin en olası değeri olan $\langle \tan \phi_h \rangle$ yi verir;

$$\langle \tan \phi_h \rangle = \frac{\sum_{h'} |U_{h'}| |U_{h-h'}| \sin(\phi_{h'} + \phi_{h-h'})}{\sum_{h'} |U_{h'}| |U_{h-h'}| \cos(\phi_{h'} + \phi_{h-h'})} \tag{3.7.3}$$

Bu ifadeye *tanjant formülü* denir ve kristal yapı çözümünde kullanılan direk yöntemlerin gelişmesinde çok önemli rol oynamıştır. Bu formül ilk kez Karle ve Hauptman tarafından birimsel yapı faktörü yerine normalize yapı faktörü (E) alınarak oluşturulmuştur (Karle ve Hauptman, 1956). ϕ_h faz açısının dağılım olasılığının en genel ifadesi Cochran tarafından verilmiş olup, olasılık eğrisi şeklindeki gibidir (Cochran, 1955).



Şekil 3.7 Faz açısı dağılımının olasılığı

$$P(\phi_h) = \frac{\exp\left[-2X \sin^2 \frac{1}{2}(\phi_h - \langle \phi_h \rangle)\right]}{2\pi e^{-X} I_0(X)} \quad (3.7.4)$$

Burada;

$$\langle \phi_h \rangle = \phi_{h'} + \phi_{h-h'} \quad (3.7.5)$$

ve

$$X = 2N \left| U_h \sum_{h'} U_{h'} U_{h-h'} \right| \quad (3.7.6)$$

ile tanımlıdır.

Tanjant formülünün diğer bir formu da ağırlıklı tanjant formülü olup, çoklu çözüm yöntemleri için fazın olası değerinin daha hızlı şekilde hesaplanmasını sağlar;

$$\langle \tan \phi_h \rangle = \frac{\sum_{h'} w(h') w(h-h') |U_{h'}| |U_{h-h'}| \sin(\phi_{h'} + \phi_{h-h'})}{\sum_{h'} w(h') w(h-h') |U_{h'}| |U_{h-h'}| \cos(\phi_{h'} + \phi_{h-h'})} = \frac{T_h^w}{B_h^w} \quad (3.7.7)$$

Burada $w(h)$, $\left\{ \left(T_h^w \right)^2 + \left(B_h^w \right)^2 \right\}^{1/2}$ ile orantılı olup, ağırlık katsayısı olarak adlandırılır (Germain ve diğerleri, 1970).

3.8 Orijin Belirleme ve Yapı Değişmezleri

Kristal yapıyı tanımlayabilmek için bazı referans noktalarına göre atom konumlarının tanımlanması gereklidir. Bunun yapılabilmesi için de bir eksen takımı, birim hücrede orijin olarak tanımlanan bir noktaya yerleştirilir. Birim hücrede aynı çevreye sahip birden fazla orijin belirlemek mümkündür. Tek bir orijinin iyi belirlenmesi ile yapı faktörlerinin fazları doğru şekilde hesaplanabilir. Bu konular farklı uzay grupları için *International Tables, Vol. IV* (1968, 1974)'de verilmiştir.

Orijin simetri merkezinde ise yapı faktörü fazlarının tamamı 0 ya da π değerlerini alır. Fazlar bu değerlere sınırlanarak orijinin, simetri merkezlerinden birinde bulunması sağlanabilir.

Orijin konumu bir simetri merkezinden diğerine kaydırıldığında bu durum yapı faktörlerinin fazlarını da etkilemektedir. Orijin değişiminden etkilenmeyen fazlara ve bu fazların doğrusal kombinasyonlarına *yapı değişmezleri*; orijin değişiminden bağımsız fakat orijin ötelenmelerinden etkilenen fazlara ve bu fazlar arasındaki lineer kombinasyonlara ise *yapı-yarı değişmezleri* denir.

Orijininin R kadar ötelenmesi ile yeni yapı faktörü genlikleri $(|F'(\mathbf{h})|)$ ve fazları $(\phi'(\mathbf{h}))$ olmak üzere;

$$\begin{aligned} (|F'(\mathbf{h})|) &= |F(\mathbf{h})| \\ \phi'(\mathbf{h}) &= \phi(\mathbf{h}) - 2\pi \mathbf{h} \cdot \mathbf{R} \end{aligned} \quad (3.8.1)$$

ile verilir. Burada $|F(\mathbf{h})|$ bir yapı değişmezi, $\phi(\mathbf{h})$ ise ancak $\mathbf{h} = 0$ özel durumu için bir yapı değişmezidir. Yapı faktörlerinin çarpımı ise, orijininin aynı şekilde R kadar ötelenmesi ile yeni yapı faktörleri için;

$$F'(\mathbf{h}_1)F'(\mathbf{h}_2)\dots F'(\mathbf{h}_n) = F(\mathbf{h}_1)F(\mathbf{h}_2)\dots F(\mathbf{h}_n) \times \exp[-2\pi i(\mathbf{h}_1 + \mathbf{h}_2 + \dots + \mathbf{h}_n) \cdot \mathbf{R}] \quad (3.8.2)$$

eşitliği yazılabilir. Eşitlikten anlaşıldığı üzere;

$$\mathbf{h}_1 + \mathbf{h}_2 + \dots + \mathbf{h}_n = 0 \quad (3.8.3)$$

şartının sağlanması durumunda yapı faktörlerinin çarpımı da bir yapı değişmezidir.

Simetri merkezli yapılarda (0,0,0) noktası orijin noktası olarak seçildiğinde, yapı faktörü ifadesi;

$$F(hkl)_{0,0,0} = \sum_{i=1} f_i \cos 2\pi(hx_i + ky_i + lz_i) \quad (3.8.4)$$

olur. Orijin (0,0,0) noktasından (1/2,1/2,0) noktasına kaydırıldığında, bir noktanın koordinatları;

$$x_i, y_i, z_i \rightarrow x_i - \frac{1}{2}, y_i - \frac{1}{2}, z_i \quad (3.8.5)$$

biçiminde değişir. Bu durumda yapı faktörü ifadesi;

$$F(hkl)_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0} = \sum_{i=1} f_i \cos 2\pi \left(hx_i + ky_i + lz_i - \left(\frac{h+k}{2} \right) \right) \quad (3.8.6)$$

veya;

$$F(hkl)_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0} = (-1)^{h+k} F(hkl)_{0,0,0} \quad (3.8.7)$$

şeklindedir. Görüldüğü üzere, $F(hkl)$ orijin değişimi ile değişmez kalmasına rağmen yapı faktörünün ifadesi h ve k 'nin tek veya çift olmasına yani pariteye bağlıdır ve faz değişimi söz konusudur. Bu uzay grubunda orijinin koordinatları sadece 0 veya 1/2

ve fazlar da (+) veya (-) olduğundan, hkl indislerinin sekiz parite grubuna göre sekiz çeşit yansımanın incelenmesi yeterlidir. Çizelge 1’de orijin değişimiyle bu yansımaların bağıl şiddetlerinin nasıl değiştiği görülmektedir.

Çizelge.1 Orijin değişimiyle yansımaların bağıl işaretlerinin değişimi.

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	+	-	-	+	-	+	+	-

Çizelgede görüldüğü gibi, yapı değişmezleri olarak adlandırılan (ççç) yansımalarının işaretleri orijin değişiminden etkilenmedikleri için orijin seçiminde kullanılmazlar.

Herhangi bir uzay grubu için orijin belirleyen yansımaların seçiminde aşağıdaki yol izlenebilir;

- 1) İncelenen uzay grubunun öngördüğü orijin konumlarının değişmesinden fazları etkilenen yansımalar gruplara ayrılır.
- 2) Bu gruplar, indirgenmiş ters örgüde işaretlenir.
- 3) İndirgenmiş ters örgüde, basit birim hücre oluşturacak şekilde doğrusal bağımlı olmayan bir vektör seti seçilir.
- 4) Bu vektörler, orijin belirleyen yansımaların seçilebileceği yansıma sınıflarını gösterir.

En basit yapı değişmezleri şu şekilde sıralanır;

$$1) F_{000} = \sum_{i=1}^N Z_i, \text{ birim hücredeki elektron sayısını verir ve fazı her zaman sıfırdır.}$$

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

3) $\phi_{-h} + \phi_k + \phi_{h-k}$ fazlı $F_{-h} F_k F_{h-k}$ çarpımı *triplet değişmezi* olarak adlandırılır ve bu değişmezler yapı çözümünde önemli ve öncelikli rol oynarlar.

4) $\phi_{-h} + \phi_k + \phi_l + \phi_{h-k-l}$ fazlı $F_{-h} F_k F_l F_{h-k-l}$ çarpımı *quartet değişmezi* olarak adlandırılır. Son yıllarda quartet değişmezinin önemi anlaşılmaya başlanmıştır.

5) Benzer şekilde; quintet, sextet gibi değişmezler de tanımlanabilir.

Ancak bu bağlantıların pratik kullanımı hala tartışılmaktadır.

3.9 Faz Seti Doğruluk Kriterleri

Faz tanımlama işleminde çoğu zaman birden fazla sonuç elde edilir. Bu faz setlerine karşılık gelen elektron yoğunluğu haritalarını elde etmek, yorumlamak ta zaman alır. FOM (Figures of Merit) denilen faz seti doğruluk kriterleri ile her bir faz setinin doğruluğu önceden ve daha kısa sürede tahmin edilebilir. FOM değerleri, faz setinin Sayre eşitliğini ve tanjant formülünü ne kadar iyi sağladığını belirtir (Fiske ve diğerleri, 1980). En fazla kullanılan FOM fonksiyonları; *MABS*, *NQUAL*, R_α , *CPHASE*, Ψ_0 'dır.

1) *MABS (Mutlak Form)*

$$ABSFOM = \frac{\sum_h \alpha_h - \sum_h (\alpha_h)_r}{\sum_h \langle \alpha_h \rangle - \sum_h (\alpha_h)_r} \quad (3.9.1)$$

şeklinde tanımlı olan fonksiyon,

$$MABS = \frac{\sum_h \alpha_h}{\sum_h \langle \alpha_h \rangle} = \frac{A}{A_e} \quad (3.9.2)$$

değerine indirgenerek kullanılır (Casarano ve Giacobazzo, 1987). Faz belirlemede çalışılan triplet ilişkilerin birbirleriyle olan bağlılığını ifade eder. Doğru bir yapı elde edebilmek için A ve A_e (teorik olarak tahmin edilen) birbirlerine yaklaşır ve MABS $\sim 1,0$ olur. Doğru faz setine yaklaşım için $A > A_e$ ve $0,9 < \text{MABS} < 1,3$ arasında olmalıdır.

2) *NQUAL*

$$NQUAL = \frac{\sum [\sum (E_1 E_2) \sum (E_3 E_4 E_5)]}{\sum [\sum (E_1 E_2) \sum (E_3 E_4 E_5)]} \quad (3.9.3)$$

ile ifade edilir ve doğru bir yapı çözümü için bu değer -1'e yakın olmalıdır. Rastgele fazlar için bu değer sıfırdır.

3) R_α

$$R_\alpha = \frac{100}{A_e} (\sum |\alpha_h - \langle \alpha_h \rangle|) \quad (3.9.4)$$

şeklinde tanımlı olan R_α değeri, beklenen istatistiksel dağılımdan sapan tripletlerin sayısının bir ölçüsüdür. Doğru bir faz seti için bu değer minimum olmalıdır.

4) $\Psi_0 FOM$

$$\Psi_0 = \frac{\sum_h \left(\sum_{h'} E_{h'} E_{h-h'} \right)}{\sum_h \left(\left| \sum_{h'} E_{h'} E_{h-h'} \right|^2 \right)^{1/2}} \quad (3.9.5)$$

Cochran ve Douges tarafından tanımlanan fonksiyonda (Cochran ve Douglas, 1957) Sayre eşitliğindeki toplam ile aynı değerde olan h' üzerinden alınan toplamlar fazları belirlenen şiddetli yansımaları, h üzerinden alınan toplamlar ise küçük $E(h)$ değerlerine sahip kullanılmayan zayıf yansımaları içermektedir. İdeal durumda,

tanjant eşitliğinden hesaplanan $E(h')$ ve $E(h-h')$ nin fazları doğru ise h' küçük değerler almaya eğilimli olacaktır.

Böylece, Ψ_0 ın fazların doğru bir seti için küçük değerler alması beklenir.

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.

BÖLÜM DÖRT

KRİSTAL YAPI ARITIMI

Kristal yapı çözümü için geliştirilmiş çok sayıdaki yöntem sayesinde, deneme (model, örnek) yapı ve faz setleriyle ilgili önemli bilgiler elde edilir. Deneme yapı için belirlenen atomların yaklaşık konumları ile gerçek yapının uyuşmasına çalışılır. Yapının doğruluğunu test etmek için kristal yapı faktörleri (F_c) hesaplanarak, gerçek yapının kristal yapı faktörü (F_o) ile karşılaştırılır. Hesaplanan ve deneysel yapı faktörlerine karşılık gelen elektron yoğunlukları birbirleriyle uyumlu olmalıdır. Bu nedenle, hesaplanan yapı modeline karşılık gelen parametreler değiştirilir ve gerçek yapıya en iyi yaklaşım sağlanarak, çözüm aşamasındaki hatalar en aza indirilir. Yapının aydınlatılmasındaki bu sürece “*arıtım*” denir. Arıtım sürecinde göz önüne alınan kristalografik parametreler, ilgilenilen moleküler ve kristal yapıya bağlıdır.

Kırınım verileri elde edilirken, kristalografılar için en önemli sorunlardan biri; bütün dataların aynı skalada olup olmadığıdır. Difraktometreden toplanan yansıma verileri öncelikle aynı skalaya konular ve polarizasyon, Lorentz, soğurma faktörü gibi düzeltmeler yapılır. Yansımadan dolayı bir (hkl) düzleminde ölçülen şiddet;

$$I_{hkl} = K |F(hkl)_r|^2 e^{\left(\frac{-2B \sin^2 \theta}{\lambda^2}\right)} \quad (4.0.1)$$

ile gösterilir. Burada K , mutlak skala faktörüdür. $F(hkl)_r$, durgun atomlar için saçılma faktörlerine karşılık gelen kristal yapı faktörü, eksponansiyel terim ise Debye-Waller faktörüdür (Woolfson, 1997). Hesaplamalar sırasında, sıcaklık faktörü olan B değeri her atom için aynı ve izotropik kabul edilir. K ve B değerlerini tanımlamak için, kristal yapı faktörünün ortalama değeri;

$$\langle |F_r|^2 \rangle = \sum_{i=1}^N f_i^2 = \sum \quad (4.0.2)$$

olarak alınır. Deneysel şiddet verileri; dar bir $\sin \theta$ aralığındaki şiddetler ile birlikte değerlendirildiğinde, (4.0.1) ve (4.0.2) denklemlerinden;

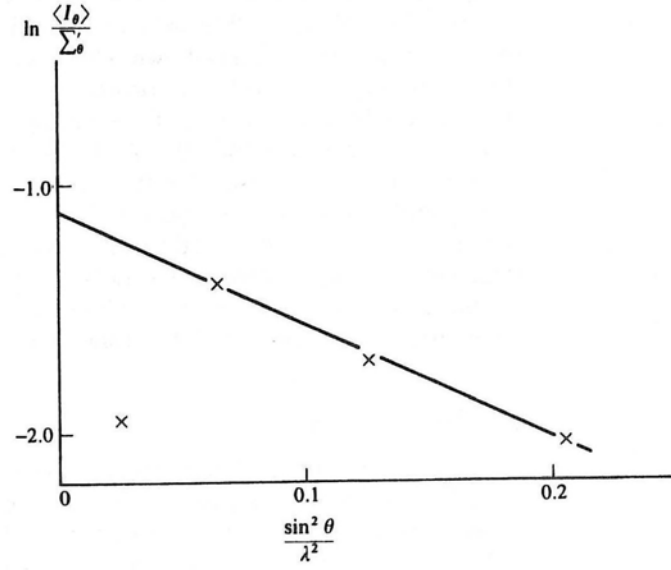
$$\begin{aligned}\langle I_{\theta} \rangle &= K \langle |F_r|^2 \rangle e^{\left(\frac{-2B \sin^2 \theta}{\lambda^2} \right)} \\ &= K \sum_{\theta} e^{\left(\frac{-2B \sin^2 \theta}{\lambda^2} \right)}\end{aligned}\quad (4.0.3)$$

şeklinde yazılabilir. Burada $\langle I_{\theta} \rangle$; dar bir $\sin \theta$ aralığındaki ortalama şiddeti belirtir. (4.0.3) denkleminde,

$$\ln \left\{ \frac{\langle I_{\theta} \rangle}{\sum_{\theta}} \right\} = \ln K - \frac{2B \sin^2 \theta}{\lambda^2}\quad (4.0.4)$$

elde edilir.

Şiddet verileri $\sin \theta$ aralıklarına bölünüp $\ln \left\{ \frac{\langle I_{\theta} \rangle}{\sum_{\theta}} \right\}$ değerlerinin $\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}$ değerlerine göre değişen grafiği çizildiğinde şekildeki gibi bir doğru elde edilir.



Şekil 4.1 $\ln \left[\frac{\langle I_\theta \rangle}{\sum_\theta} \right]$ 'nın $\sin^2 \theta / \lambda^2$ 'ye göre değişim grafiği.

Şekilde gösterildiği üzere, doğrunun eğimi $-2B$ olup kesişim noktası $\ln K$ üzerindedir.

$$\frac{\ln \left[\frac{\langle I_\theta \rangle}{\sum_\theta} \right]}{\sin^2 \theta / \lambda^2} = -2B \quad (4.0.5)$$

ve $\frac{\sin \theta}{\lambda} = 0$ olmak üzere,

$$\ln \left(\frac{\langle I_\theta \rangle}{\sum_\theta} \right) = \ln K \quad (4.0.6)$$

denklemleriyle sıcaklık ve skala faktörü hesaplanabilir. Yapı çözümü aşamasında her atom için B sıcaklık faktörü yaklaşık olarak 4,0 ve K mutlak skala faktörü de 0,40 olmalıdır.

Bu yöntem ilk kez 1942 yılında Wilson tarafından ileri sürülmüş olup, şekildeki grafikte Wilson grafiği olarak bilinir (Wilson, 1942).

Patterson, Direk Yöntemler veya diğer çözüm yöntemleri ile kristal yapı çözüldüğünde, atomik pozisyonların doğru olup olmadığına ve arıtım aşamasına geçilip geçilemeyeceğine karar vermek için, yapının güvenilirlik faktörü hesaplanmalıdır. Bunun için de deneysel ve hesaplanan kristal yapı faktörlerine ihtiyaç vardır. Sıcaklık faktörü B ve mutlak skala faktörü K, (4.0.5) ve (4.0.6) eşitlikleriyle hesaplandıktan sonra, gözlenen yapı faktörleri $K^{-1/2}$ ile çarpılır, böylece mutlak skalada yer alabilirler. Aynı şekilde hesaplanan yapı faktörleri de sıcaklık

nedeniyle titreşim terimleri içermesi için $e^{-\frac{B \sin^2 \theta}{\lambda^2}}$ faktörüyle çarpılır.

Kristal yapı arıtımı sürecinde, yapıdaki eksiklikler ortaya çıkarılabilir. Yapı çözümü sırasında bulunamayan atomlar ve hidrojen atomlarının konumları belirlenebilir. Isısal titreşimlerin büyüklükleri ve yönelimleri de yapı arıtımı sayesinde belirlenir.

Arıtım aşamasında kullanılan iki yöntem *Fark – Fourier Sentezi* ve *En Küçük Kareler* yöntemleridir.

4.1 Fark-Fourier Sentezi

Kristal yapı çözümü sonunda elde edilen *E*-haritaları üzerine yerleştirilen atomik modelde, hidrojen gibi eksik kalan atomların konumlarını belirlemek amacıyla yararlanılan bir yöntemdir. X-ışınları için hidrojen elementinin atomik saçma faktörünün diğer elementlerinkilerle kıyaslandığında ihmal edilebilir olması nedeniyle (Brown ve diğerleri, 2004) hafif atomlar içeren organik moleküllerde bile,

hidrojen atomlarının varlığı zaman zaman diğer elementlerin atomları tarafından perdelenabilir.

Fourier sentezi ile deneysel ve hesaplanan elektron yoğunlukları arasındaki fark incelenir. $\rho_o, \rho_c, \Delta\rho$ sırasıyla, gerçek yapının elektron yoğunluğu, deneme yapının elektron yoğunluğu ve iki yapı arasındaki elektron yoğunlukları farkı olmak üzere;

$$\rho_o = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F_o(hkl) e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} + S_o \quad (4.1.1)$$

$$\rho_c = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F_c(hkl) e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} + S_c \quad (4.1.2)$$

şeklindedir ve ideal Fark Fourier sentezi;

$$\begin{aligned} \Delta\rho &= \rho_o - \rho_c \\ &= \frac{1}{V} \sum_{hkl} (F_o(hkl) - F_c(hkl)) e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \end{aligned} \quad (4.1.3)$$

olarak tanımlanır. S_o ve S_c , Fourier serilerindeki eksik kısımları belirten artık terimlerdir. Ölçülen Fourier sentezinde kullanılan fazların $\phi_c(hkl)$ hesaplananlara eşit olduğu varsayımı ile;

$$\Delta\rho = \frac{1}{V} \sum_{hkl} (|F_o(hkl)| - |F_c(hkl)|) e^{\{-2\pi i(hx+ky+lz) + i\phi_c(hkl)\}} \quad (4.1.4)$$

sonucuna ulaşılır. Burada (4.1.1) ve (4.1.2) eşitliklerindeki artık terimlerin birbirlerine yaklaşık olarak eşit olduğu kabul edilerek ölçülen Fourier sentezinde kullanılan fazların, hesaplananlara eşit olduğu varsayılır (Karabıyık, 2008).

Fark-Fourier sentezi ile elde edilen elektron yoğunluğu haritasında ρ_o ve ρ_c eşitse, bu durumda ρ her yerde pozitiftir. $[F_o(hkl) - F_c(hkl)] = 0$ olur ve Fark-Fourier haritasında herhangi bir pik gözlenmez. Eğer atomlar yanlış konumlandırılmış ise, deneysel olarak elde edilen pikler pozitif olmasına rağmen hesaplanan pikler negatif olur. Faz açısı değerleri hesaplanamadığı için, ideal yapı faktörleri farkı da bilinmemektedir.

$$F = F_o - F_c = |F_o|e^{i\phi_o} - |F_c|e^{i\phi_c} = |F|e^{i\phi} \quad (4.1.5)$$

Yapı faktörleri farkını kullanarak Fark-Fourier sentezi yapmak için, olasılık fonksiyonu dağılımı yoluyla (Luzzati, 1952);

$$\langle F \rangle = \langle F_o \rangle - \langle F_c \rangle \quad (4.1.6)$$

ortalama değerleri tanımlanır (Caliandro ve diğerleri, 2008).

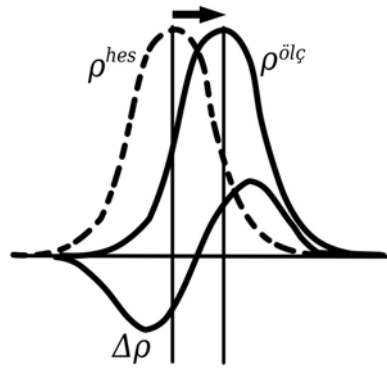
Fark-Fourier sentezi sonucunda elde edilen haritadaki pozitif bölgeler deneme yapıda ilgili yerlere eksik elektron yoğunluğu atandığını, negatif bölgeler ise fazla elektron yoğunluğu atandığını gösterir. Bu açıdan, Fark-Fourier sentezi sayesinde, deneme yapıdaki hatalar açıkça ortaya çıkarılabilir. Gözlenen yapı faktörlerine göre yerleştirilen atomlar ile hesaplanan yapı faktörlerine göre önerilen atomlar arasındaki uyumsuzluklar, atomik konumlardan ve ısısal titreşim parametrelerinden kaynaklanan hatalar olmak üzere iki grupta ele alınabilir.

Atomik konumlardaki hatalar Fark Fourier haritalarında elektron yoğunluğu gradiyentinin oluşmasına neden olur.

Eksik atom; Gerçek yapıda var olan, ancak deneme yapıda konumlandırılmamış atomlar olabilir. Bu durumda, ilgili konumda ρ_c değeri sıfır olurken ρ_o maksimum değere sahip olacaktır. Deneme yapıda eksik atomun doğru yerleştirilmesi ile

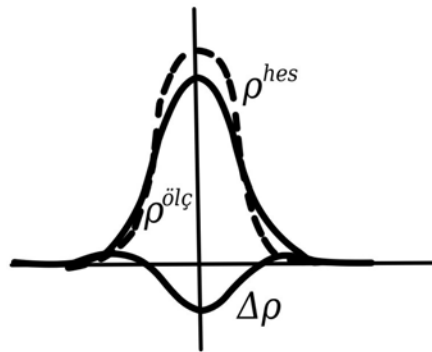
$\rho_o \approx \rho_c$ ve dolayısıyla $\Delta\rho \approx 0$ olur. Sonuç olarak Fark - Fourier haritasında ilgili atomun konumunda herhangi bir pik gözlenmeyecek, böylece hata giderilmiş olacaktır.

Konum Hatası; Atomların olmaları gereken konumlarından sapmış olabilirler. Bu durumda ρ_o ve ρ_c 'yi uyumlu hale getirmek için atomik konum, gradiyentin pozitif olduğu bölgeye doğru ötelenerek gradiyent olabildiğince küçültülmeye çalışılır.



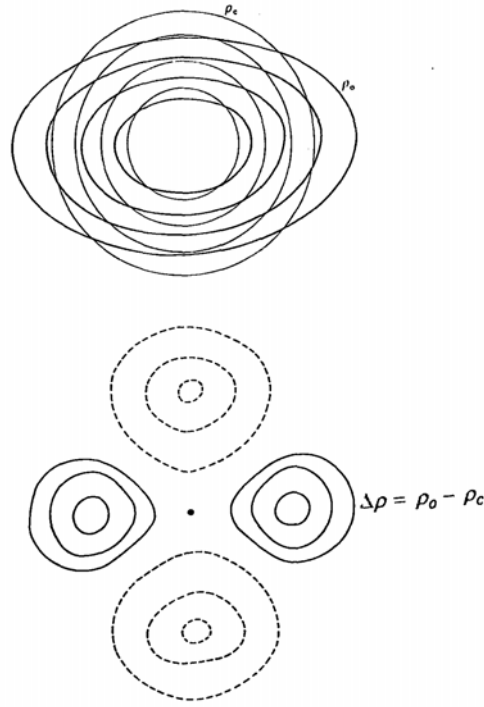
Şekil 4.2 Atomik konumlardan kaynaklanan hatalar.

İzotropik sıcaklık faktörü; F_c değerlerini hesaplamak için kullanılır. İzotropik sıcaklık faktörünün çok büyük olduğu durumda ρ_c değerleri de ρ_o değerlerine oranla daha yaygın görülür. Bu durumda, atomik merkezde $\Delta\rho$ pozitif iken, merkezden uzaklaştıkça negatif olacaktır. Sıcaklık faktörü çok küçük olduğunda da tersi söz konusudur.



Şekil 4.3 Isıl titreşim parametrelerinden kaynaklanan hatalar.

Anizotropik sıcaklık faktörü; Normalde arıtımda bütün atomlara izotropik sıcaklık faktörü uygulanır. Bu sebeple deneysel elektron yoğunluğu ρ_o küreseldir. Ancak, anizotropik etki nedeniyle ρ_o 'lar elipsoid şeklini alır. Bu durumda da, ρ_o ve ρ_c elektron yoğunlukları farkı haritada dört kutuplu görünüm yaratır (Şekil 4.4). Sıcaklık faktörü düzeltilmesi ile bu durum düzeltilir.



Şekil 4.4 Anizotropik sıcaklık faktörü dikkate alınmadığı durumda elektron yoğunlukları farkı.

4.2 En Küçük Kareler Yöntemi

1795 yılında, ünlü matematikçi C. F. Gauss tarafından ortaya atılan en küçük kareler yöntemi (Bühler, 1981), kristal yapılar için ilk kez 1941'de Hughes tarafından melaminin kristal yapısının araştırılması sırasında geliştirilmiştir (Hughes, 1941). Yönteme göre; bir fiziksel büyüklüğün çok sayıda ölçümü yapılmış ise

ölçülen büyüklüklerin en olası değerleri, büyüklüklerdeki hataların kareleri toplamını minimum yapan değerdir. Bu ifadenin kristal yapı analizindeki karşılığı; atomik parametrelerin duyarlılığını arttırmak için, deneysel ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki farkın karesinin minimum olmasıdır.

Değişkenlerin en doğru değerlerinin bulunması işleminde, s gözlenebilir bir büyüklük olarak seçildiğinde, x, y, z değişkenlerinin lineer bir fonksiyonu olarak;

$$s = ax + by + zc + \dots \quad (4.2.1)$$

şeklinde yazılır. s gibi n tane farklı büyüklük için n tane de denklem olacağından, n bilinmeyenli denklemden bu büyüklükler belirlenebilir, ancak kristal yapı faktörlerini ölçerken oluşabilecek gözlem hataları için, eşitliklerden elde edilecek sonuçlar aynı olmaz. Gözlem hataları E olarak kabul edilirse, en küçük kareler yöntemine göre bu gözlem hataları, E 'nin kareleri toplamını minimum yapan değer olacaktır. s 'ye karşılık gelen hata E ise;

$$s + E = ax + by + zc + \dots \quad (4.2.2)$$

yazılır ve her bir büyüklüğün gözlenmesindeki hata,

$$E = ax + by + zc + \dots - s \quad (4.2.3)$$

olur. Gözlenen büyüklüklerin sayısı m olmak üzere hatalar;

$$\begin{aligned} E_1 &= a_1x + b_1y + c_1z + \dots - s_1 \\ E_2 &= a_2x + b_2y + c_2z + \dots - s_2 \\ &\vdots \\ E_m &= a_mx + b_my + c_mz + \dots - s_m \end{aligned} \quad (4.2.4)$$

ve hataların kareleri toplamı;

$$E_1^2 + E_2^2 + E_3^2 + \dots + E_m^2 = \sum_{i=1}^m E_i^2 \quad (4.2.5)$$

şeklinde yazılır. O zaman;

$$\sum_{i=1}^m E_i^2 = \sum_{i=1}^m (a_i x + b_i y + c_i z + \dots - s_i)^2 \quad (4.2.6)$$

olur. (4.2.6) eşitliğinin değerinin minimum olması için her değişkene göre kısmi türevlerinin sıfıra eşit olması gerekir.

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} \left(\sum_{i=1}^m E_i^2 \right) &= 2 \sum_{i=1}^m (a_i x + b_i y + c_i z + \dots - s_i) a_i = 0 \\ \frac{\partial}{\partial y} \left(\sum_{i=1}^m E_i^2 \right) &= 2 \sum_{i=1}^m (a_i x + b_i y + c_i z + \dots - s_i) b_i = 0 \\ \frac{\partial}{\partial z} \left(\sum_{i=1}^m E_i^2 \right) &= 2 \sum_{i=1}^m (a_i x + b_i y + c_i z + \dots - s_i) c_i = 0 \end{aligned} \quad (4.2.7)$$

Buradan;

$$\begin{aligned} 2 \left(\sum_{i=1}^m a_i^2 \right) x + 2 \left(\sum_{i=1}^m a_i b_i \right) y + 2 \left(\sum_{i=1}^m a_i c_i \right) z + \dots &= 2 \left(\sum_{i=1}^m a_i s_i \right) \\ 2 \left(\sum_{i=1}^m b_i a_i \right) x + 2 \left(\sum_{i=1}^m b_i^2 \right) y + 2 \left(\sum_{i=1}^m b_i c_i \right) z + \dots &= 2 \left(\sum_{i=1}^m b_i s_i \right) \\ 2 \left(\sum_{i=1}^m c_i a_i \right) x + 2 \left(\sum_{i=1}^m c_i b_i \right) y + 2 \left(\sum_{i=1}^m c_i^2 \right) z + \dots &= 2 \left(\sum_{i=1}^m c_i s_i \right) \end{aligned} \quad (4.2.8)$$

Sonuç olarak;

$$\begin{aligned} \left(\sum a_i^2 \right) x + \left(\sum a_i b_i \right) y + \left(\sum a_i c_i \right) z + \dots &= \sum_i a_i s_i \\ \left(\sum b_i a_i \right) x + \left(\sum b_i^2 \right) y + \left(\sum b_i c_i \right) z + \dots &= \sum_i b_i s_i \\ \left(\sum c_i a_i \right) x + \left(\sum c_i b_i \right) y + \left(\sum c_i^2 \right) z + \dots &= \sum_i c_i s_i \end{aligned} \quad (4.2.9)$$

(4.2.9) eşitlikleri *Normal Eşitlikler* olarak adlandırılır.

En küçük kareler yöntemi kristal yapı analizinde uygulanırsa;

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

$$F_c(hkl) = \sum_{i=1}^{N/2} 2f_i \exp\left(-B_i \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) \cos\{2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)\} \quad (4.2.10)$$

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

$$(B_i + \Delta B_i, x_i + \Delta x_i, y_i + \Delta y_i, z_i + \Delta z_i) \quad (4.2.11)$$

ve bu durumda deneysel yapı faktörü ifadesi;

$$F_o(hkl) = \sum_{i=1}^{N/2} 2f_i \exp\left\{- (B_i + \Delta B_i) \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right\} \times \cos[2\pi\{h(x_i + \Delta x_i) + k(y_i + \Delta y_i) + l(z_i + \Delta z_i)\}] \quad (4.2.12)$$

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

$$F_o(hkl) - F_c(hkl) = \Delta F(hkl) \quad (4.2.13)$$

ve

$$\Delta F(hkl) = \sum_{i=1}^{N/2} \left(\frac{\partial \{F_c(hkl)\}}{\partial B_i} \Delta B_i + \frac{\partial \{F_c(hkl)\}}{\partial x_i} \Delta x_i + \frac{\partial \{F_c(hkl)\}}{\partial y_i} \Delta y_i + \frac{\partial \{F_c(hkl)\}}{\partial z_i} \Delta z_i \right) \quad (4.2.14)$$

sonucu elde edilir. Bu eşitlik her yansıma için üretilebilir ve genelde denklem sayısı, parametre sayısından daha fazladır. Örneğin birim hücresinde 40 atom bulunan $P\bar{1}$ 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;

$$R = \sum_{hkl} \left\{ F_o(hkl) - F'_c(hkl) \right\}^2 \approx 0 \quad (4.2.15)$$

Burada $F'_c(hkl)$ hesaplanan yapı faktörünün düzeltilmiş halidir. Eğer n . parametre Δn kadar hatalıysa (i. atom için B, x, y, veya z) F_c , $\frac{\partial F_c(hkl)}{\partial n} n$ ile değiştirilerek düzeltilir. Buna göre;

$$F'_c(hkl) = F_c(hkl) + \sum_{i=1}^{N/2} \left(\frac{\partial F_c(hkl)}{\partial B_i} \Delta B_i + \frac{\partial F_c(hkl)}{\partial x_i} \Delta x_i + \frac{\partial F_c(hkl)}{\partial y_i} \Delta y_i + \frac{\partial F_c(hkl)}{\partial z_i} \Delta z_i \right) \quad (4.2.16)$$

bulunur ve R değeri de böylece;

$$R = F_o(hkl) - F_c(hkl) = \Delta F(hkl) - \sum_{i=1}^{N/2} \left(\frac{\partial F_c(hkl)}{\partial B_i} \Delta B_i + \frac{\partial F_c(hkl)}{\partial x_i} \Delta x_i + \frac{\partial F_c(hkl)}{\partial y_i} \Delta y_i + \frac{\partial F_c(hkl)}{\partial z_i} \Delta z_i \right) \quad (4.2.17)$$

elde edilir. Δn , en iyi değeri minimize edilmiş $\sum_{hkl} (F_o - F_c)^2$ lardan 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;

$$w = \left(a + |F_o| + c|F_o|^2 \right)^{-1} \quad (4.2.18)$$

şeklindedir (Cruickshank ve diğerleri, 1961). 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. (4.2.1) eşitliğinin her iki tarafı ağırlık fonksiyonu ile çapılarak, eşitlik minimize edilmiş olur.

Buna göre;

$$R_w = \sum_{hkl} w \{ F_o(hkl) - F_c(hkl) \}^2 \quad (4.2.19)$$

minimize fonksiyonu elde edilir.

Kristalografide en küçük kareler arıtımındaki genel işleyiş şu şekildedir;

- 1) Arıtım başlarken, Patterson yöntemi veya direk yöntemler ile bulunan konum ve izotropik yer değiştirme parametre sayıları minimuma indirilir.
- 2) Hidrojen atomu dışındaki atomlar, elektron yoğunluğu haritasından bulunarak arıtımda kullanılır.
- 3) Hidrojen atomları dışındaki atomlara anizotropik yer değiştirme parametreleri eklenir. H atomları (atom numaraları küçük olduğundan) haritada elde edilemeyebilir. Bu durumda dışarıdan eklenir.
- 4) Standart sapma ve arıtılan parametreler için katsayı düzeltmeleri yapılır.

En küçük kareler yöntemi, Fark-Fourier yönteminden daha avantajlıdır. Arıtım işlemi sırasında tüm kristal yapı faktörlerinin bir kısmı ile arıtım yapılabilir. Ayrıca bu yöntemle sıcaklık faktörü ve skala faktörünün de arıtılması mümkündür. Anizotropik termal hareketler elipsoid şeklindedir ve 6 bağımsız değişken ile tanımlanır;

$$(U_{11}, U_{22}, U_{33}, U_{12}, U_{23}, U_{13}) \quad (4.2.20)$$

İlk üç değişken, birbirine dik üç elipsoid eksen boyunca titreşim miktarını; son üçü ise elipsoid ekseninin kristal eksenine göre sapma miktarını gösterir. Her bir atomun birbirinden farklı ve anizotropik termal hareketi dikkate alındığında (4.2.14) eşitliğindeki F_c değeri, her bir atomun katkısı olarak;

$$\exp\left\{- (U_{11}h^2 + U_{22}k^2 + U_{33}l^2 + U_{12}hk + U_{23}kl + U_{31}lh)\right\} \quad (4.2.21)$$

katsayısı ile çarpılır.

4.2.1 Kısıtlamalar / Sınırlandırmalar

Kristalografların, 1960'larda yaptıkları çalışmalarda karşılaştıkları en önemli sorunlardan biri; kırınım verileriyle en küçük kareler arıtımının nasıl yapılacağı ve arıtımda *kısıtlamaların* mı yoksa *sınırlandırmaların* mı kullanılacağı idi (Immirzi, 2009).

Difraktometreden alınan kırınım verileri tam doğru, güvenilir bir model elde etmek için yeterli değildir. Yapıyı tanımlamak için atomik parametrelerden yararlanıldığı gibi diğer parametrelere de ihtiyaç vardır ki bu parametreler molekülün kristaldeki konumunu ve yönelimini belirler. Ek bilgilere ihtiyaç duyulmasının sebebi, atomik parametrelerin fazlalığıdır⁶. Moleküler yapıdaki belirli bağ

⁶ Moleküler bir yapıdaki parametre sayısı, bağımsız atom sayısının yaklaşık 10 katı kadardır (Müler, 2006)

uzunlukları, bağ açılarının değerleri ve aromatik halkaların düzlemselliği⁷ gibi ekstra bilgiler için, arıtım sürecine dahil edilen parametreler üzerinde *kısıtlamalar (constraints)* ve *sınırlandırmalar (restraints)* yapılması gerekmektedir.

Kısıtlamalar değiştirilemeyen matematiksel ifadelerdir, sınırlandırmalar ise belirli limitlerde değiştirilebilir.

Kısıtlamalar (Constraints);

Kristal yapı, geometrileri tam olarak bilinen atom gruplarından (fenil halkası gibi) oluşuyorsa bu atom gruplarının bağ uzunlukları ve açı değerleri sabitlenerek katı (*rigid*) gruplar olarak arıtıma dâhil edilir. Bu sayede, arıtılan parametreler üzerinde gerekli görülen kısıtlamalar yapılarak en küçük kareler denklemlerine eklenebilir. Moleküler bir kristalde, simetri hariç 6 adet katı cisim parametresi vardır. Her bir atom için parametrelerin ayrı ayrı arıtılması yerine, atom grubu içerisinde bir merkez atom (pivot atom) seçilerek, üç konumsal parametresinin ve atom grubunun eksensel doğrultularda dönmesini tanımlayan üç yönelim parametresinin arıtılması ile parametre sayısında önemli bir azalma sağlanır⁸ ve daha sağlıklı sonuçlar elde edilir (Massa, 2004).

(4.2.14) denkleminde hareketle,

$$\frac{\partial F_c}{\partial x_1} \delta x_1 + \frac{\partial F_c}{\partial x_2} \delta x_2 + \dots + \frac{\partial F_c}{\partial x_m} \delta x_m + \dots = F_o - F_c \quad (4.2.22)$$

yazılabilir. Burada x_1, x_2, \dots arıtılmış parametrelerdir. n parametre sayısı ve m gözlenen büyüklük sayısı olmak üzere bu eşitlik aşağıdaki gibi matrix formuna dönüştürülebilir;

⁷ Protein kristalografisinde çoğu moleküler yapı bu ekstra bilgiler sayesinde oluşturulmaktadır.

⁸ Bu avantaj özellikle, kırınım şiddetlerinin zayıf, önemli yansımaların sayısının az ya da asimmetrik birimde atom sayısının çok fazla olduğu yapılarda ön plana çıkmaktadır.

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial F_{1c}}{\partial x_1} & \vdots & \frac{\partial F_{1c}}{\partial x_n} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \frac{\partial F_{mc}}{\partial x_1} & \vdots & \frac{\partial F_{mc}}{\partial x_n} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \delta x_1 \\ \vdots \\ \delta x_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} F_{1o} - F_{1c} \\ \vdots \\ F_{mo} - F_{mc} \end{bmatrix} \quad (4.2.23)$$

Burada türev ifadesinden oluşan ilk ifade A matrixidir. Gözlem sırasındaki hataları gidermek amacıyla kullanılan ağırlık fonksiyonu da (eğer biliniyorsa) W ağırlık matrixi şeklinde (4.2.23) eşitliğinde yer alır;

$$\begin{bmatrix} w_{11} & w_{12} & \vdots & w_{1m} \\ w_{21} & w_{22} & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ w_{m1} & \vdots & \vdots & w_{mm} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \frac{\partial F_{1c}}{\partial x_1} & \vdots & \frac{\partial F_{1c}}{\partial x_n} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \frac{\partial F_{mc}}{\partial x_1} & \vdots & \frac{\partial F_{mc}}{\partial x_n} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \delta x_1 \\ \vdots \\ \delta x_n \end{bmatrix} \quad (4.2.24)$$

$$= \begin{bmatrix} w_{11} & w_{12} & \vdots & w_{1m} \\ w_{21} & w_{22} & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ w_{m1} & \vdots & \vdots & w_{mm} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} F_{1o} - F_{1c} \\ \vdots \\ \vdots \\ F_{mo} - F_{mc} \end{bmatrix}$$

Bu eşitlik daha kısa şekilde;

$$W \cdot A \cdot \delta x = W \cdot \Delta F \quad (4.2.25)$$

olarak yazılır. Aynı şekilde kısıtlamalar da matrix formunda yazılabilir. Kısıtlamaların sayısı (j), parametre sayısından (n) küçük olmak koşulu ile (x_1, x_2, \dots, x_n) parametrelerine kapalı olarak $x' = x'(q_1, q_2, q_3, \dots, q_j)$ şeklinde bağlıdır.

$$x = M'x' + c \quad (4.2.26)$$

şeklindedir. Burada c, sabitlerin oluşturduğu matrix ve M ise türevlerin oluşturduğu matrixtir. δx ise,

$$\delta x = M \cdot \delta x' \quad (4.2.27)$$

olarak bulunur. (4.2.26) eşitliği (4.2.24) ifadesinde yerine yazılırsa;

$$\begin{bmatrix} w_{11} & w_{12} & \vdots & w_{1m} \\ w_{21} & w_{22} & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ w_{m1} & \vdots & \vdots & w_{mm} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \frac{\partial F_{lc}}{\partial x_1} & \vdots & \frac{\partial F_{lc}}{\partial x_n} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \frac{\partial F_{mc}}{\partial x_1} & \vdots & \frac{\partial F_{mc}}{\partial x_n} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \frac{\partial x_1}{\partial x_1'} & \vdots & \frac{\partial x_1}{\partial x_q'} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \frac{\partial x_n}{\partial x_1'} & \vdots & \frac{\partial x_n}{\partial x_q'} \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} \delta x_1' \\ \vdots \\ \vdots \\ \delta x_q' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} w_{11} & w_{12} & \vdots & w_{1m} \\ w_{21} & w_{22} & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ w_{m1} & \vdots & \vdots & w_{mm} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} F_{lo} - F_{lc} \\ \vdots \\ \vdots \\ F_{mo} - F_{mc} \end{bmatrix} \quad (4.2.28)$$

sonucuna ulaşılır. q_j parametreleriyle temsil edilen kısıtlamalar bu şekilde arıtım sürecine dâhil edilerek en küçük kareler denklemleri çözülür.

Kısıtlamalar, uzay-grup simetri ilişkilerinden oluşurlar ve modern bilgisayar programları ile otomatik olarak türetilbilirler (Rollett, 1970). Genellikle hidrojen

atomlarının konumlarının ve yer değiştirme parametrelerinin kararlaştırılmasında kullanılırlar. H atomlarının konumları elektron yoğunluğu haritasında çok zor belirlenebildiği için genellikle bağlı olacakları atoma uygun uzaklıklara ve bağlı buldukları atomlardan hesaplanacak olan izotropik yer değiştirme parametrelerine sahip olacak şekilde kısıtlanarak arıtılırlar.

Kısıtlamalar, düzensizlikleri arıtmak için de kullanılırlar. Arıtılan parametre sayısını dşurerek datayı geliştirirler. SHELXL yazılımında kullanılan EXYZ (*equal xyz*) kısıtlaması ile bazı yer değiştirmeyle ilgili düzensizlikler düzeltilebilir. EADP (*equal anisotropic displacement parameter*) komutu da aynı işlevi görür.

Sınırlandırmalar (Restraints);

Fiziksel modeldeki parametreler arasında fonksiyonel bir eşitlik varsa, kısıtlamalar bu bilgiyi arıtımda kullanmak için doğru bir uygulamadır. Arıtımda ele alınan moleküler modele kimyasal bilgi dayatmanın bir diğer yolu da sınırlandırmalardır (Waser, 1963). Bu teknik ile parametre sayısı azaltılmak yerine, yeni gözlemsel nicelikler türetilerek en kk kareler denklemlerine eklenir.

$R_w = \sum w(F_o - F_c)^2$ eşitliği bütün gözlemler üzerinden toplam alınarak türetilmiş bir fonksiyon belirtir. Sınırlandırmaları da içeren fonksiyon eklenerek bu eşitlik tekrar yazıldığında;

$$R_w = \sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 + \sum w(T_o - T_c)^2 \quad (4.2.29)$$

T ifadeleri, yapı parametrelerinden hesaplanan hedef fonksiyon değerleridir (Watkin, 2008).

Kısıtlamaların aksine, sınırlandırmalara atanan ağrlıkların değeri değiştirilebilir veya sınırlandırmaların değerinin değişeceği aralık bir standart sapma yardımıyla belirlenerek sınırlandırmaların arıtıma katılma oranları değiştirilebilir.

4.3 Yapı Arıtımında Doğruluk Kriterleri

Arıtım işlemi yapılmadan önce atomlarının konumları belirlenen deneme yapısı için güvenilirlik faktörü hesaplanmaz ancak, bu aşamada da arıtım işlemine geçilip geçilemeyeceğine karar vermek için R_1 değeri hesaplanır.

Wilson bu değer için, sentrosimetrik yapılar için;

$$R_1 = 2(\sqrt{2} - 1) \cong 0,828 \quad (4.3.1)$$

$$R_1 = 2 - \sqrt{2} \cong 0,586 \quad (4.3.2)$$

olacağını istatistiksel olarak göstermiştir (Wilson, 1950). (4.3.1) ve (4.3.2) eşitliklerinden;

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

sonucu çıkarılır. Bu veriler ışığında, arıtım aşamasından önce, deneme yapıları için güvenilirlik faktörüne bakılır. Eğer;

Sentrosimetrik yapılar için $R_1 < 0,40$

Sentrosimetrik olmayan yapılar için $R_1 < 0,30$

ise, atomların yaklaşık doğru olarak konumlandırıldıklarına karar verilerek arıtım aşamasına geçilir.

Eğer arıtım işlemi başarı ile sonuçlandıysa, deneysel verilerle hesaplanan veriler arasındaki uyumu gösteren ve kristalografide R indisiyle gösterilen “Güvenirlik Faktörü”nün oldukça küçük bir değerde olması beklenir.

$$R = \frac{\sum \|F_o(hkl) - F_c(hkl)\|}{\sum |F_o(hkl)|} \quad (4.3.4)$$

R değeri, model yapının uygunluğuna ve toplanan verilerin kalitesine bağlıdır.

Deneme yapının doğruluğunu niteleyen diğer residual faktör de, *Ağırlıklı Güvenilirlik Faktörüdür*. wR ile sembolize edilen bu faktör, en küçük kareler yönteminde minimize edilen nicelikle doğrudan ilişkili olup, gözlenen ve hesaplanan yapı faktörlerine ait genliklerin kareleri farkına dayanır. İyi veri setine sahip bir yapıda R değerinin 0,07'den, wR değerinin ise 0,15'ten küçük olması beklenir. Bu sayede; güvenilirliği düşük düzeyde olan yansımaların arıtım aşamasındaki etkilerinin azaltılmasına çalışılır. Ağırlıklı R faktörü;

$$wR = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w \left(|F_o(hkl)|^2 - |F_c(hkl)|^2 \right)^2}{\sum_{hkl} w \left(|F_o(hkl)|^2 \right)^2}} \quad (4.3.5)$$

şeklinde tanımlanır. wR değeri, R 'den daha büyük değerler alabilir.

SHELXL-97 arıtım programında, w ağırlık faktörünün ifadesi;

$$w = 1 / \left\{ \sigma^2 (F_o^2) + (aP)^2 + bP \right\} \quad (4.3.6)$$

ile verilir. Burada P ;

$$P = \frac{F_o^2 + 2F_c^2}{3} \quad (4.3.7)$$

olan bir sabittir. σ , gözlenen ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki standart sapmalardır ve aşağıdaki bağıntı ile verilir (Buerger, 1960);

$$\sigma(F_{hkl}) = \sigma(\Delta F_{hkl}) = F_o - F_c \quad (4.3.8)$$

Ağırlıklı artık faktör wR_2 ile de gösterilebilir.

Bu iki güvenilirlik faktörüne ek olarak, arıtım aşamasının kalitesine ölçüt olan diğer faktör de *Yerleştirme Faktörü*⁹ olarak bilinen S faktörüdür.

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w \left(|F_o(hkl)|^2 - |F_c(hkl)|^2 \right)^2}{(m - n)}} \quad (4.3.9)$$

Burada m ve n sırasıyla, arıtımda kullanılan yansımaların ve arıtılan parametrelerin sayısını göstermektedir. Arıtım sonunda, S 'nin sayısal değerinin ≈ 1 olması beklenir.

Bu faktörlerin dışında, elektron yoğunluğu haritasındaki artık yük değerlerinin küçük değerlerde olması da arıtım işleminin başarılı şekilde sonuçlandığını gösterir. E-haritadaki yüksek şiddetli pikler, X-ışınlarının elektronlardan saçılmasından dolayı, elektron sayısı daha fazla dolayısıyla atom numarası daha büyük atomlara karşılık gelir. Koordinatlarda 0,001 Å, bağ uzunluklarında 0,01 Å ve açılarda 1° den daha küçük standart sapmalar, yapının duyarlı biçimde çözüldüğünün göstergesidir. Çözülen yapının geçerliliği atomların konum parametreleri (x_i, y_i, z_i) sıcaklık parametreleri $(U_{11}, U_{22}, U_{33}, U_{12}, U_{23}, U_{13})$ ve K skala faktörü olmak üzere toplam $9N+1$ parametrenin arıtılması sonucu kontrol edilir. Burada sıcaklık parametreleri, N atom için anizotropik arıtım şeklindedir. İzotropik arıtım durumunda ise sıcaklık parametresinden her bir atom için yalnızca tek katkı gelir. Bu durumda $4N+1$ parametrenin arıtımı söz konusudur (Şahin, 2006).

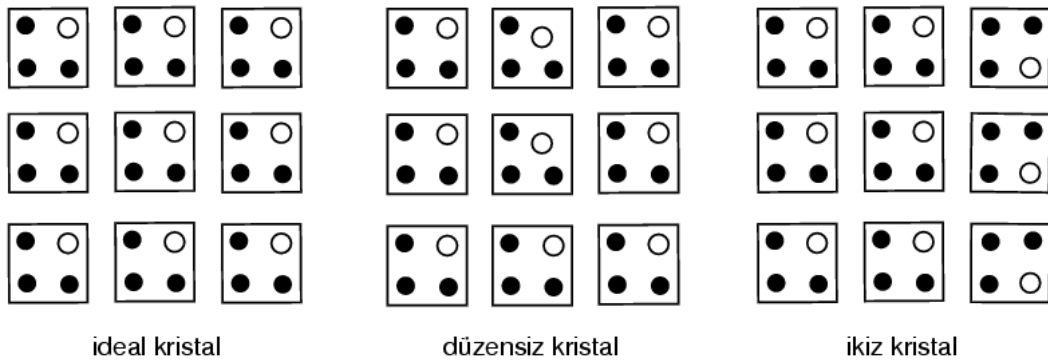
4.4 Arıtımda Karşılaşılan Zorluklar

İdeal bir kristalde; atom, iyon veya moleküller sürekli bir periyodiklik arz ederler. Bu periyodiklikten ötürü atomlar üç boyutlu uzayda düzenli olarak tekrar ederler ve

⁹ S faktörü; *Goodness of Fit* ismiyle bilinir ve *GooF*, *GoF*, *Goff* gibi kısaltmalara sahiptir.

her bir birim hücre aynı konformasyon içinde, aynı yönelime sahiptir. Ancak gerçekte ideal bir kristal yoktur. Moleküller genellikle, uzay grup simetrileri nedeniyle (P1 uzay grubu hariç) birden fazla kristalografik bağımsız yönelim içinde bulunurlar (Müller, 2006).

Veri toplamak için seçilen tek kristal örnekleri, mozaik bloklar denilen mikro yapılar içerirler (Bragg ve diğerleri, 1926). Bu yapıların atomik kompozisyonları birbirlerinin tamamen aynısı olmakla birlikte, yapılardan bazıları konumsal anlamda farklı yönelimlerde bulunabilirler. Bu durum da örneğin analizi sırasında bazı güçlükler doğurur. Özellikle arıtım aşamasından ulaşılan doğruluk kriterlerinde kendini belli eden bu aykırılıklar *düzensizlik (disorder)* ve *ikizlenme (twinning)* olarak iki genel sınıfa ayrılır (Şekil 4.5).



Şekil 4.5 Düzensiz ve ikiz kristal örgülerin şematik gösterimi.

Şekilde görüldüğü üzere, düzensiz kristal örgülerde mozaik blokların (küçük kareler) atomik kompozisyonu konumsal olarak birbirinin tamamen aynısı değildir. İkizlenmiş kristallerde ise blokların içerikleri tamamen birbirinin aynısı olmakla birlikte yönelimleri üzerinde tanımlı bir simetri işleminin varlığı söz konusudur.

Düzensizlik (Disorder)

Düzensizliğe sahip yapılarda, tamamına yakını aynı doğrultuda olan mozaik bloklarda, bazı birim hücrelerin içeriği diğerlerinden farklıdır. Yapı arıtımı

sonucunda bu düzensizlik, atomik yer değiştirme parametrelerinin beklenenden daha büyük çıkmasıyla kendini gösterir.

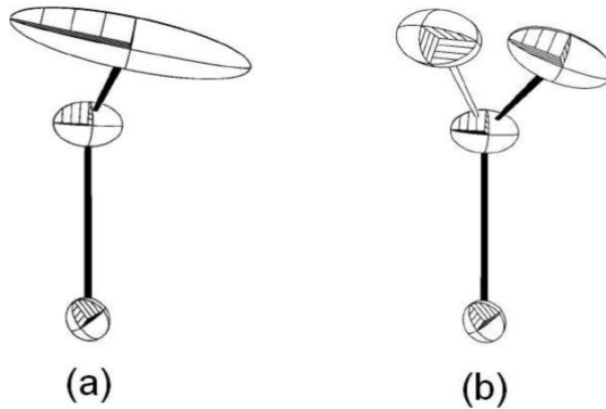
1) Yer değiştirmeyle ilgili düzensizlikler

Farklı atom tipleri, birim hücrede aynı konuma yerleşmiş olabilirler. Böyle düzensizlikler genellikle mineraller ve tuz benzeri kristallerde ortaya çıkar.

2) Konumsal düzensizlikler

Bir atom, birden fazla konumu işgal etmiş olabilir. Bu durum tek bir birim hücre içinde olabileceği gibi farklı birim hücreler arasında da görülebilir.

Bu sorunu çözmek için, büyük bir hacim içerisinde yerleşmiş olan elektron yoğunluğu, iki farklı atomik konum arasında paylaşılır (Sheldrick, 2008). SHELXL programında *PART* komutu ile düzensizlikler atom gruplarına ayrılarak artırılır. Her grup düzensizliğin bir bileşenini temsil eder ve bu bileşenlerin oranları göz önüne alınarak çözüme ulaşılmaya çalışılır. Ancak *PART* komutu, yapıdaki bu düzensiz atomların konumları doldurma oranlarını aynı oranda böler. Bu sebeple, *PART* komutu yerine *SUMP* komutu kullanılarak, düzensiz atomların bölünmüş kısımlarına farklı doluluk oranı atamalarının yapılması sağlanır (Karabıyık, 2008).



Şekil 4.6 Konumsal düzensizlik çözülmeden önce (a) ve çözüldükten sonra (b).

İkizlenme (Twinning)

İkizlenme olayı ilk kez 1600'lü yıllarda Steno'nun morfolojik gözlemleriyle ortaya çıkarılmasına rağmen (Steno, 1669) tanımı 1964 yılında fotoğrafik yöntemlerle şiddet verilerinden yararlanılarak yapılabilmektedir (Dunitz, 1964). Ancak daha sonra difraktometreler fotoğraf filmlerinin yerini almış ve ikizlenme olayı uzun bir süre göz ardı edilmiştir. Son zamanlarda alan detektörleri sayesinde tekrar ikiz kristaller ile çalışılmaya başlanmıştır (Müler, 2006). Donnay ve Donnay 1974'te ikiz kristalleri konu alan bir kristalografi dalı olarak *geminography* terimini tanımlamıştır (Donnay ve Donnay, 1974).

İkiz kristaller, iç içe geçmiş ters örgülere sahip, iki parçadan oluşan kristaller gibi düşünülebilirler. Bazı kırınım lekeleri üst üste binmiştir (*overlap*) ve ölçülen şiddetler, örneğin her iki kısımdan gelen verileri içermektedir. Bu iki parçanın kırınım etkileri koherent olmadığı için, gözlenen şiddet bu iki şiddet bileşeninin toplamı şeklinde olacaktır (Watkin, 2008)

$$F_o^2 = t_1 F_1^2 + t_2 F_2^2 \quad (4.4.1)$$

Burada t_1 ve t_2 , her bir bileşene karşı gelen kesri temsil eden parametrelerdir ve arıtmada kullanılırlar. (2.2.18) eşitliğinde belirtilen k genel ölçek çarpanı (*overall scale factor*) arıtılacak ise; $t_1 + t_2 = 1,0$ kısıtlaması uygulanmalıdır.

İkizlenme; aynı birim hücrelere sahip mozaik bloklardan bir veya daha fazlasının, geri kalan kısımdakilerden farklı bir yönelime sahip olmasıyla meydana gelir ve kristal yapıların çözüm ve arıtımı üzerinde önemli bir engel teşkil eder. (Nespolo ve Ferraris, 2004). Kristal büyütmesinde karşılaşılabilecek çeşitli deneysel aksaklıkların veya termal (ya da ışı) uyarılma yoluyla moleküler yapıda meydana gelebilecek biçimlenimsel dönüşümlerin bir sonucu olarak ortaya çıkabilir.

İkizlenmiş kristaller *merohedral*, *merohedral-olmayan* ve *sanki-merohedral* (*pseudo merohedral*) olarak üç gruba ayrılırlar¹⁰. Bazı durumlarda kırınım deseninden elde edilebilecek bilgiler ikizlenmenin belirlenmesi için yeterli olmayabilir. Bu durumda, tek kristal örnekten alınan şiddet verilerinin istatistikî dağılımına bakmak gerekir. Ancak kimi zaman da ikizlenme, veri toplama aşamasında fark edilemeyip, arıtım sürecinde ortaya çıkabilmektedir.

Bilindiği gibi, normalize yapı faktörü genliklerinin karelerinin topluluk ortalaması (beklenen değeri) $\langle |E^2| \rangle$ sentrik ya da asentrik kristal yapılar için 1'e eşittir. Buna karşın, teorik olarak elde edilen $\langle |E^2 - 1| \rangle$ değerleri sentrik kristaller için 0,968; asentrik kristaller için ise 0,736'dır (Giacovazzo, 2001). İkiz kristaller için $\langle |E^2 - 1| \rangle$ ortalama değeri beklenenin çok altında kalır (Herbst - Irmer, 2006). $|E^2 - 1|$ testi kullanışlı ve basit bir test olmakla birlikte, ilgili literatürde ikizlenme sorununun tespitine yönelik geliştirilmiş ve yapı faktörü şiddetlerinin istatistikî dağılımına dayanan pek çok test bulunmaktadır (Rees, 1980; Kahlenberg, 1999; Kahlenberg ve Messner, 2001).

¹⁰ İkiz bileşenlerden elde edilen kırınım lekeleri (*diffraction spots*) ters uzayda tam olarak çakışıyorsa (overlap) "merohedral" ikizlenme, kısmen çakışıyorsa "merohedral-olmayan" ikizlenmeden bahsedilir. Bunların dışında üçüncü bir ikizlenme sınıfı "sanki-merohedral" olarak tanımlanmıştır. Bu ikizlenme türü birim hücre parametreleri üzerinden tanımlanan yüksek mertebeden simetri işlemlerinin varlığına işaretler.

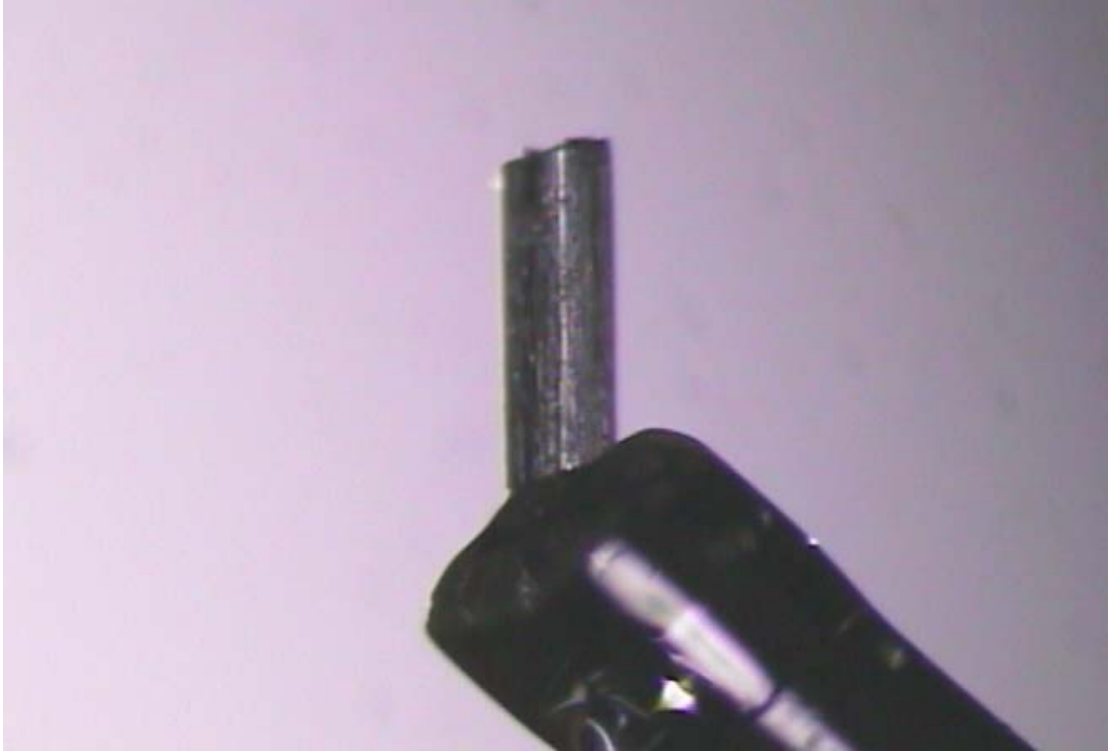
BÖLÜM BEŞ

DENEYSEL YÖNTEMLER

5.1 C₁₄H₁₈N₂O₃ Bileşiği

5.1.1 C₁₄H₁₈N₂O₃ Bileşiğinin Yapı Çözümü Ve Arıtımı

X-ışını kırınımı deneyi için, N-(1,3-diokso-1,3,3a,4,7,7a-hekzahidro-2H-4,7 metanoisindol-2-yl)-2,2-dimetilpropanamid bileşiği sentezlendikten sonra, tek kristal X-ışını kırınımına uygun büyüklükte renksiz kristaller elde edilmiştir. Bileşiğe ait $0,76 \times 0,37 \times 0,10 \text{ mm}^3$ boyutlarında kristal örnek seçilerek difraktometrenin gonyometre başlığına yerleştirilmiştir.



Şekil 5.1 STOE IPDS II cihazında X-ışını kırınım verisi alınan tek kristalin görüntüsü. (Kristalin odaklanması optik olarak yapılır).

Kırınım şiddet verileri STOE IPDS II difraktometresinde $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$) X-ışınları kullanılarak ölçülmüştür. Bileşik ortorombik Pca21 (No: 29) uzay grubunda kristallenmiştir. Toplanan 25470 yansımadan, 5227 tanesi bağımsız yansıma olarak belirlenmiş, $I > 2\sigma(I)$ koşulunu sağlayan 2310 yansıma gözlenmiştir. Yapı, direk yöntemler kullanılarak WinGX (Farrugia, 1999) programı dahilinde bulunan SHELXS-97 yazılımı aracılığıyla çözülmüştür (Sheldrick, 1998). Yapı çözümü sırasında elde edilen en iyi faz setine ait FOM değerleri Tablo 5.1'de verilmiştir.

Tablo 5.1. $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$ bileşiğine ait FOM değerleri.

Set Kodu	R_α	NQUAL	MABS	CFOM
2055245	0,148	-0,438	0,998	0,148

Hidrojen dışındaki atomların konumları belirlendikten sonra, 344 kristalografik parametre üzerinden tam matris en küçük kareler yöntemi ve SHELXL-97 yazılımı ile yapı arıtımına başlanmıştır. Arıtımın ilk aşamasında izotropik arıtım yapılmış ve hidrojen atomları dışında eksik atom olmadığı belirlendikten sonra anizotropik arıtıma geçilmiştir. Yapıdaki bütün hidrojen atomları, C-H bağ uzunlukları aromatik gruplar, metilen ($-\text{CH}_2-$), metil ($-\text{CH}_3-$) ve metin ($-\text{CH}-$) grupları için sırasıyla 0,93Å, 0,97Å, 0,96Å ve 0,98Å değerlerine, N-H bağ uzunluğu için de 0,86Å değerine (*riding model*) sabitlenerek, izotropik şekilde arıtılmışlardır.

5.1.2 $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$ Bileşiğinin Deneysel Sonuçları

Bileşiğe ait kristal verileri, veri toplama ve arıtım bilgileri Tablo 5.2'de, atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri Tablo 5.3'te, atomların anizotropik sıcaklık parametreleri Tablo 5.4'te, bağ uzunlukları Tablo 5.5'te, bağ açıları Tablo 5.6'da, torsiyon açıları Tablo 5.7'de ve hidrojen bağ geometrisi de Tablo 5.8'de verilmiştir. Tablo 5.9 ise moleküle ait belirlenen düzlemleri içermektedir.

Tablo 5.2 C₁₄H₁₈N₂O₃ bileşiğine ait kristalografik veriler, veri toplama ve arıtım sürecine ilişkin ayrıntılar.

Kristal Verileri:	
Kimyasal formülü	C ₁₄ H ₁₈ N ₂ O ₃
Formül ağırlığı (a.k.b)	262,30
F(000)	1120
Kristal sistemi	Ortorombik
Uzay grubu	Pca21
a,b,c (Å)	24,0382 (17) ; 9,3387 (7) ; 12,3004 (9)
α,β,γ (°)	90 ; 90 ; 90
Birim hücre hacmi V (Å ³)	2761,3 (3)
Birim hücredeki molekül sayısı (Z)	8
Hesaplanan yoğunluk, D _x (gcm ⁻³)	1,262
Çizgisel soğurma katsayısı (μ)	0,090
θ _{max} / θ _{min} (°)	25,77 / 2,18
Kristal boyutları (mm)	0,76 × 0,37 × 0,10
Renk / Şekil	Renksiz / Prizmatik

Veri Toplanması:	
Difraktometre	STOE IPDS II Difraktometresi
Sıcaklık (K)	293 (2)
Kırınım toplama yöntemi	w taraması
Kullanılan ışınım / Dalgaboyu (Å)	MoKα / 0,71073
Toplam yansıma sayısı	25470
Bağımsız yansıma sayısı	5227
Gözlenen yansıma sayısı (I > 2σ(I))	2310
h,k,l aralığı	-28 → 29 ; -11 → 11 ; -15 → 15

Arıtım Değişkenleri:	
Yansıma / Sınırlama / Parametre sayıları	5227 / 0 / 344
Sönüm katsayısı	0,0014 (3)
R indisi	R : 0,066 ; ωR : 0,1165
R indisi (tüm yansımalar için)	R : 0,169 ; ωR : 0,1502
Goof (F ²)	0,952
Δρ _{min} /Δρ _{max} (e/Å ⁻³)	-0,159 / 0,144
Ağırlık fonksiyonu	$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0,0507P)^2 + 0,0000P]$ $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

Tablo 5.3 C₁₄H₁₈N₂O₃ kristalindeki atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri (Å²)

Atom	x	y	z	U_{eq}
O1	0,2002 (2)	0,1462 (4)	0,3502 (4)	0,097 (2)
O2	0,1563 (2)	-0,0979 (4)	0,0427 (4)	0,105 (2)
O3	0,0837 (2)	0,1942 (3)	0,2017 (4)	0,081 (2)
N1	0,1689 (2)	0,0175 (4)	0,2053 (5)	0,076 (2)
N2	0,1175 (2)	-0,0178 (3)	0,2479 (5)	0,086 (2)
C1	0,2082 (3)	0,1028 (5)	0,2592 (7)	0,078 (3)
C2	0,2561 (2)	0,1175 (4)	0,1857 (5)	0,068 (2)
C3	0,3114 (3)	0,0459 (5)	0,2253 (6)	0,092 (3)
C4	0,2958 (3)	-0,1018 (6)	0,2609 (6)	0,089 (3)
C5	0,2827 (3)	-0,1761 (6)	0,1741 (6)	0,085 (3)
C6	0,2895 (2)	-0,0804 (5)	0,0758 (5)	0,076 (2)
C7	0,2412 (2)	0,0317 (4)	0,0816 (5)	0,066 (2)
C8	0,1845 (3)	-0,0253 (6)	0,1011 (7)	0,078 (3)
C9	0,3379 (3)	0,0137 (6)	0,1130 (6)	0,094 (3)
C10	0,0752 (2)	0,0756 (4)	0,2400 (5)	0,070 (2)
C11	0,0190 (2)	0,0257 (4)	0,2819 (5)	0,072 (2)
C12	0,0023 (2)	-0,1134 (5)	0,2254 (6)	0,095 (3)
C13	0,0232 (3)	0,0019 (6)	0,4044 (7)	0,103 (3)
C14	-0,0243 (2)	0,1414 (5)	0,2589 (6)	0,109 (3)
O4	0,2113 (2)	0,4669 (4)	0,1433 (4)	0,106 (2)
O5	0,0283 (2)	0,5775 (4)	0,1113 (5)	0,117 (2)
O6	0,1320 (2)	0,6989 (3)	0,3163 (4)	0,094 (2)
N3	0,1184 (2)	0,5203 (4)	0,1478 (4)	0,068 (2)
N4	0,1107 (2)	0,4818 (4)	0,2535 (5)	0,077 (2)
C15	0,1694 (3)	0,5089 (5)	0,0964 (6)	0,081 (3)
C16	0,1617 (3)	0,5471 (6)	-0,0197 (6)	0,087 (3)
C17	0,1685 (3)	0,4197 (7)	-0,1019 (7)	0,101 (3)
C18	0,1340 (3)	0,3006 (5)	-0,0588 (6)	0,093 (3)
C19	0,0820 (3)	0,3357 (5)	-0,0674 (6)	0,088 (3)
C20	0,0788 (3)	0,4788 (5)	-0,1181 (6)	0,096 (3)
C21	0,1004 (3)	0,5868 (5)	-0,0297 (6)	0,088 (3)
C22	0,0755 (3)	0,5650 (5)	0,0794 (7)	0,090 (3)
C23	0,1292 (3)	0,4760 (6)	-0,1910 (6)	0,107 (3)
C24	0,1203 (2)	0,5735 (5)	0,3366 (5)	0,066 (2)
C25	0,1178 (2)	0,5155 (4)	0,4519 (5)	0,066 (2)
C26	0,0883 (2)	0,3710 (4)	0,4599 (5)	0,083 (2)
C27	0,0878 (2)	0,6257 (4)	0,5211 (6)	0,092 (3)
C28	0,1784 (2)	0,4982 (5)	0,4869 (6)	0,090 (3)

Tablo 5.4 C₁₄H₁₈N₂O₃ kristaline ait atomların anizotropik sıcaklık

<i>Atom</i>	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
O1	0,0983 (3)	0,088 (3)	0,106 (4)	-0,003 (3)	0,009 (3)	0,022 (2)
O2	0,084 (3)	0,089 (2)	0,143 (5)	-0,019 (3)	-0,008 (3)	-0,014 (2)
O3	0,078 (3)	0,045 (2)	0,120 (4)	0,002 (2)	0,003 (3)	-0,002 (2)
N1	0,062 (3)	0,050 (2)	0,115 (5)	0,004 (3)	0,013 (3)	-0,004 (2)
N2	0,072 (3)	0,047 (2)	0,140 (5)	0,020 (3)	0,020 (3)	0,005 (2)
C1	0,072 (4)	0,048 (3)	0,115 (6)	0,008 (3)	0,004 (5)	0,012 (3)
C2	0,065 (4)	0,043 (2)	0,097 (5)	0,003 (3)	0,005 (4)	-0,004 (2)
C3	0,070 (4)	0,073 (3)	0,133 (7)	-0,017 (4)	-0,007 (4)	0,008 (3)
C4	0,099 (5)	0,084 (3)	0,084 (5)	0,006 (4)	0,001 (4)	0,039 (3)
C5	0,086 (4)	0,062 (3)	0,107 (6)	-0,001 (4)	0,009 (4)	0,023 (3)
C6	0,074 (4)	0,071 (3)	0,082 (5)	-0,007 (3)	-0,001 (4)	0,010 (3)
C7	0,063 (4)	0,051 (2)	0,085 (4)	-0,003 (3)	0,002 (3)	0,006 (2)
C8	0,066 (4)	0,059 (3)	0,108 (6)	0,010 (4)	-0,006 (4)	0,001 (3)
C9	0,070 (4)	0,073 (3)	0,139 (7)	-0,001 (4)	0,004 (5)	0,004 (3)
C10	0,076 (4)	0,034 (2)	0,100 (5)	-0,007 (3)	0,004 (4)	-0,001 (2)
C11	0,058 (4)	0,047 (2)	0,111 (5)	0,002 (3)	-0,008 (4)	-0,003 (2)
C12	0,087 (4)	0,063 (3)	0,136 (6)	-0,018 (3)	0,007 (4)	-0,024 (3)
C13	0,086 (5)	0,102 (4)	0,122 (5)	-0,001 (5)	0,009 (5)	-0,025 (3)
C14	0,065 (4)	0,083 (3)	0,178 (8)	-0,003 (4)	0,015 (5)	0,013 (3)
O4	0,075 (3)	0,121 (3)	0,123 (4)	0,013 (3)	-0,011 (3)	0,003 (2)
O5	0,076 (3)	0,124 (3)	0,152 (5)	-0,049 (3)	-0,024 (4)	0,033 (3)
O6	0,118 (3)	0,037 (2)	0,127 (4)	0,003 (2)	-0,004 (3)	-0,009 (2)
N3	0,067 (4)	0,054 (2)	0,084 (4)	-0,007 (2)	0,004 (3)	-0,003 (2)
N4	0,088 (4)	0,052 (2)	0,090 (4)	-0,003 (3)	0,011 (3)	-0,015 (2)
C15	0,082 (5)	0,056 (3)	0,105 (6)	-0,004 (4)	-0,005 (5)	-0,010 (3)
C16	0,075 (5)	0,083 (3)	0,104 (6)	0,012 (4)	-0,009 (5)	-0,032 (3)
C17	0,081 (5)	0,113 (5)	0,108 (6)	-0,015 (5)	0,000 (5)	0,002 (4)
C18	0,109 (5)	0,053 (3)	0,116 (6)	-0,010 (3)	-0,005 (5)	0,011 (3)
C19	0,090 (5)	0,052 (3)	0,121 (6)	-0,012 (3)	-0,002 (5)	-0,006 (3)
C20	0,089 (5)	0,068 (3)	0,132 (7)	-0,012 (4)	-0,024 (5)	0,010 (3)
C21	0,118 (6)	0,047 (2)	0,100 (6)	0,007 (3)	-0,031 (5)	0,006 (3)
C22	0,085 (6)	0,046 (3)	0,139 (8)	-0,011 (3)	-0,035 (6)	0,021 (3)
C23	0,139 (7)	0,098 (4)	0,085 (5)	0,002 (4)	-0,010 (6)	-0,027 (4)
C24	0,054 (3)	0,048 (2)	0,097 (5)	-0,022 (3)	-0,005 (3)	0,002 (2)
C25	0,063 (4)	0,050 (2)	0,086 (5)	-0,005 (3)	-0,006 (3)	0,009 (2)
C26	0,081 (4)	0,055 (2)	0,113 (6)	0,006 (3)	0,021 (4)	-0,009 (3)
C27	0,090 (5)	0,065 (3)	0,120 (6)	-0,006 (4)	0,007 (4)	0,015 (3)
C28	0,063 (4)	0,090 (4)	0,118 (6)	0,006 (4)	-0,016 (4)	0,013 (3)

Tablo 5.5 C₁₄H₁₈N₂O₃ kristaline ait bağ uzunlukları (Å).

<i>Atomlar</i>	<i>Bağ uzunluğu</i>	<i>Atomlar</i>	<i>Bağ uzunluğu</i>
O1-C1	1,210 (2)	C11-C12	1,527 (7)
O2-C8	1,198 (9)	C11-C14	1,527 (7)
O3-C10	1,221 (5)	O4-C15	1,225 (8)
O5-C22	1,206 (9)	O6-C24	1,230 (6)
N1-C1	1,402 (8)	N1-N2	1,381 (7)
N1-C8	1,390 (2)	N2-C10	1,344 (6)
N3-N4	1,362 (8)	N3-C15	1,384 (9)
N3-C22	1,395 (9)	N4 - C24	1,353(8)
C1-C2	1,470 (9)	C2-C3	1,566 (8)
C2-C7	1,552 (8)	C3-C4	1,495 (8)
C15-C16	1,480 (2)	C3-C9	1,550 (2)
C16-C21	1,520 (2)	C4-C5	1,310 (2)
C16-C17	1,570 (2)	C5-C6	1,512 (9)
C17-C18	1,485 (9)	C6-C7	1,565 (6)
C17-C23	1,540 (2)	C6-C9	1,528 (8)
C18-C19	1,300 (2)	C7-C8	1,483 (9)
C19-C20	1,477 (7)	C10-C11	1,519 (7)
C20-C23	1,510 (2)	C11-C13	1,53 (2)
C20-C21	1,571 (9)	C21-C22	1,48 (2)
C24-C25	1,519 (8)	C25-C27	1,518 (7)
C25-C28	1,528 (7)	C25-C26	1,528 (6)

Tablo 5.6 C₁₄H₁₈N₂O₃ kristaline ait bağ açıları (°).

<i>Atomlar</i>	<i>Bağ Açıları</i>	<i>Atomlar</i>	<i>Bağ Açıları</i>	<i>Atomlar</i>	<i>Bağ Açıları</i>
N2-N1-C1	123,9 (6)	C2-C7-C6	102,2 (4)	N2-N1-C8	121,4 (5)
O2-C8-N1	124,2 (6)	C1-N1-C8	114,6 (5)	O2-C8-C7	128,7 (7)
N1-N2-C10	119,7 (4)	N1-C8-C7	107,0 (6)	C3-C9-C6	93,8 (5)
O3-C10-N2	119,4 (4)	N4-N3-C22	123,7 (5)	N2-C10-C11	116,7 (4)
C15-N3-C22	113,7 (6)	O3-C10-C11	123,9 (4)	N4-N3-C15	122,5 (5)
C10-C11-C12	109,9 (4)	N3-N4-C24	122,1 (4)	C12-C11-C13	110,1 (4)
C10-C11-C14	109,1 (4)	C12-C11-C14	109,8 (4)	O1-C1-N1	121,5 (6)
C10-C11-C13	108,7 (5)	N1-C1-C2	106,8 (6)	C13-C11-C14	109,3 (5)
O1-C1-C2	131,6 (6)	C1-C2-C3	115,7 (5)	C1-C2-C7	106,2 (4)
C3-C2-C7	103,4 (4)	C2-C3-C9	98,9 (5)	C2-C3-C4	105,8 (5)
C4-C3-C9	100,7 (5)	C3-C4-C5	108,1 (6)	C4-C5-C6	108,2 (5)
C5-C6-C7	106,2 (5)	C7-C6-C9	99,6 (4)	C5-C6-C9	100,5 (5)
C6-C7-C8	116,7 (4)	C2-C7-C8	105,3 (5)	C15-C16-C21	104,9 (6)
C15-C16-C17	115,1 (5)	C17-C16-C21	103,5 (5)	C16-C17-C23	97,8 (5)
C16-C17-C18	106,2 (6)	C18-C17-C23	99,6 (6)	C17-C18-C19	108,7 (5)
C18-C19-C20	108,3 (6)	C19-C20-C21	105,8 (6)	C19-C20-C23	101,2 (5)
C21-C20-C23	99,0 (5)	C16-C21-C20	102,7 (5)	C20-C21-C22	113,9 (5)
C16-C21-C22	106,5 (6)	O5-C22-C21	131,3 (7)	N3-C22-C21	106,8 (6)
O5-C22-N3	121,9 (7)	C17-C23-C20	94,3 (6)	O6-C24-C25	122,6 (5)
O6-C24-N4	119,2 (6)	N4-C24-C25	118,2 (4)	C24-C25-C27	107,5 (4)
C24-C25-C28	105,3 (4)	C26-C25-C28	109,3 (4)	C27-C25-C28	111,5 (5)
N3-C15-C16	108,1 (6)	C26-C25-C27	110,0 (4)	O4-C15-N3	122,5 (6)
C24-C25-C26	113,2 (5)	O4-C15-C16	129,3 (7)		

Tablo 5.7 C₁₄H₁₈N₂O₃ kristaline ait torsiyon açıları (°).

<i>Atomlar</i>	<i>Torsiyon Açıları</i>	<i>Atomlar</i>	<i>Torsiyon Açıları</i>
C1 - N1 - N2 - C10	82,0 (8)	N1 - N2 - C10 - O3	-4,8 (9)
C8 - N1 - N2 - C10	-95,1 (6)	N4 - N3 - C22 - O5	2,8 (7)
N2 - N1 - C1 - O1	3,4 (8)	C22 - N3 - N4 - C24	-98,0 (6)
C8 - N1 - C1 - O1	-179,4 (5)	N4 - N3 - C15 - O4	-1,9 (7)
N2 - N1 - C1 - C2	-178,6 (4)	C15 - N3 - C22 - C21	-0,3 (6)
C8 - N1 - C1 - C2	-1,4 (6)	C15 - N3 - N4 - C24	86,6 (6)
N2 - N1 - C8 - C7	179,4 (4)	C22 - N3 - C15 - C16	-0,9 (6)
C1 - N1 - C8 - C7	2,1 (6)	C15 - N3 - C22 - O5	178,5 (5)
C1 - N1 - C8 - O2	-179,7 (6)	N4 - N3 - C22 - C21	-176,1 (4)
N2 - N1 - C8 - O2	-2,4 (9)	C22 - N3 - C15 - O4	-177,7 (5)
N1 - N2 - C10 - C11	176,1 (5)	N4 - N3 - C15 - C16	174,9 (4)
N3 - N4 - C24 - O6	6,1 (7)	C4 - C5 - C6 - C9	32,5 (7)
N3 - N4 - C24 - C25	-172,2 (4)	C4 - C5 - C6 - C7	-70,8 (6)
N1 - C1 - C2 - C3	-114,0 (5)	C5 - C6 - C7 - C2	65,6 (5)
O1 - C1 - C2 - C7	177,8 (6)	C9 - C6 - C7 - C8	-152,7 (6)
O1 - C1 - C2 - C3	63,7 (7)	C5 - C6 - C7 - C8	-48,7 (7)
N1 - C1 - C2 - C7	0,1 (5)	C5 - C6 - C9 - C3	-48,2 (5)
C7 - C2 - C3 - C4	-67,7 (6)	C9 - C6 - C7 - C2	-38,5 (5)
C7 - C2 - C3 - C9	36,2 (5)	C7 - C6 - C9 - C3	60,4 (5)
C1 - C2 - C7 - C8	1,1 (5)	C6 - C7 - C8 - N1	110,7 (6)
C1 - C2 - C3 - C9	151,8 (5)	C6 - C7 - C8 - O2	-67,4 (9)
C3 - C2 - C7 - C8	123,3 (5)	C2 - C7 - C8 - O2	-179,9 (6)
C3 - C2 - C7 - C6	0,9 (5)	C2 - C7 - C8 - N1	-1,9 (6)
C1 - C2 - C7 - C6	-121,3 (4)	O3 - C10 - C11 - C14	4,9 (8)

C1 - C2 - C3 - C4	48,0 (7)	N2 - C10 - C11 - C12	-55,7 (7)
C2 - C3 - C4 - C5	69,8 (7)	O3 - C10 - C11 - C13	-114,3 (6)
C4 - C3 - C9 - C6	48,8 (6)	O3 - C10 - C11 - C12	125,2 (6)
C9 - C3 - C4 - C5	-32,7 (7)	N2 - C10 - C11 - C14	-176,1 (5)
C2 - C3 - C9 - C6	-59,3 (4)	N2 - C10 - C11 - C13	64,8 (6)
C3 - C4 - C5 - C6	0,4 (8)	O4 - C15 - C16 - C17	65,2 (8)
N3 - C15 - C16 - C21	1,7 (5)	C19 - C20 - C21 - C22	-47,5 (7)
N3 - C15 - C16 - C17	-111,3 (6)	C19 - C20 - C21 - C16	67,2 (6)
O4 - C15 - C16 - C21	178,2 (5)	C21 - C20 - C23 - C17	60,3 (5)
C21 - C16 - C17 - C18	-65,1 (7)	C23 - C20 - C21 - C22	-151,9 (5)
C15 - C16 - C17 - C23	151,2 (6)	C19 - C20 - C23 - C17	-47,9 (6)
C15 - C16 - C17 - C18	48,8 (8)	C20 - C21 - C22 - N3	113,8 (6)
C15 - C16 - C21 - C22	-1,9 (5)	C16 - C21 - C22 - O5	-177,3 (6)
C21 - C16 - C17 - C23	37,4 (6)	C16 - C21 - C22 - N3	1,4 (5)
C15 - C16 - C21 - C20	-121,8 (5)	C20 - C21 - C22 - O5	-64,9 (7)
C17 - C16 - C21 - C20	-0,8 (6)	O6 - C24 - C25 - C26	165,0 (4)
C17 - C16 - C21 - C22	119,2 (5)	O6 - C24 - C25 - C27	43,3 (6)
C23 - C17 - C18 - C19	-32,3 (8)	O6 - C24 - C25 - C28	-75,7 (6)
C16 - C17 - C18 - C19	68,8 (8)	N4 - C24 - C25 - C26	-16,8 (6)
C18 - C17 - C23 - C20	47,8 (5)	N4 - C24 - C25 - C27	-138,5 (4)
C16 - C17 - C23 - C20	-60,3 (5)	N4 - C24 - C25 - C28	102,5 (5)
C17 - C18 - C19 - C20	0,9 (8)	C23 - C20 - C21 - C16	-37,2 (6)
C18 - C19 - C20 - C23	31,9 (7)	C18 - C19 - C20 - C21	-71,0 (7)

Tablo 5.8 C₁₄H₁₈N₂O₃ kristaline ait molekül içi ve moleküller arası zayıf etkileşmeler, (Å,°). Burada

D:donör, A: akseptör atomlarını betimlemektedir.

D – H ... A	D – H	H...A	D...A	D – H ...A
N2 – H10...O6 ⁱ	0,86	1,99	2,7978	155
N4 – H24...O3	0,86	2,09	2,8365	144
C7 – H7...O1 ⁱⁱ	0,98	2,54	3,3517	141

Simetri kodları i: x, -1+y, z ; ii: ½-x, y, -½+z

Tablo 5.9 C₁₄H₁₈N₂O₃ kristaline ait belirlenen düzlemler. Burada † ile belirtilen atomlar düzlemi oluşturmaktadır.

<i>Düzlem I</i>		<i>Düzlem II</i>		<i>Düzlem III</i>	
Atomlar	Sapma (Å)	Atomlar	Sapma (Å)	Atomlar	Sapma (Å)
N1 †	-0,010 (4)	N1 †	-0,721 (5)	O1 †	-0,013 (4)
C1 †	0,003 (6)	C1 †	-0,155 (6)	O2 †	-0,004 (4)
C2 †	0,004 (4)	C2 †	0,862 (5)	N1 †	-0,011 (4)
C7 †	-0,009 (4)	C3 †	0,564 (6)	N2 †	0,009 (4)
C8 †	0,012 (6)	C4 †	-0,848 (6)	C1 †	0,010 (6)
N2	0,014 (4)	C5 †	-0,888 (6)	C2 †	0,012 (4)
O1	-0,024 (4)	C6 †	0,514 (5)	C7 †	-0,009 (4)
O2	0,010 (4)	C7 †	0,845 (5)	C8 †	0,006 (6)
		C8 †	-0,174 (7)	C10	1,180 (4)
		O1	-0,541 (4)	C11	1,138 (4)
		O2	-0,525 (4)	C12	0,494 (5)
		C9	1,334 (6)	C13	0,326 (6)

<i>Düzlem IV</i>		<i>Düzlem V</i>		<i>Düzlem VI</i>	
Atomlar	Sapma (Å)	Atomlar	Sapma (Å)	Atomlar	Sapma (Å)
N3 [†]	-0,002 (4)	N3 [†]	-0,717 (4)	O4 [†]	-0,004 (4)
C15 [†]	0,008 (5)	C15 [†]	-0,170 (6)	O5 [†]	-0,008 (4)
C16 [†]	-0,011 (6)	C16 [†]	0,857 (6)	N3 [†]	0,032 (4)
C21 [†]	0,010 (5)	C17 [†]	0,496 (7)	N4 [†]	-0,028 (4)
C22 [†]	-0,006 (5)	C18 [†]	-0,881 (6)	C15 [†]	0,023 (5)
N4	-0,090 (4)	C19 [†]	-0,851 (6)	C16 [†]	-0,026 (6)
O4	-0,028 (4)	C20 [†]	0,547 (6)	C21 [†]	-0,002 (5)
O5	-0,041 (4)	C21 [†]	0,880 (6)	C22 [†]	0,014 (5)
		C22 [†]	-0,160 (6)	C24	1,082 (5)
		O4	-0,567 (4)	C25	0,904 (4)
		O5	-0,546 (5)	C26	-0,494 (4)
		C23	1,300 (6)	C28	1,150 (5)

Tablo 5.9'da verilen düzlemlerin denklemleri;

$$\text{Düzlem I} : - 9,77 (5) x + 7,710 (2) y - 4,83 (3) z = - 2,500 (2)$$

$$\text{Düzlem II} : 8,58 (7) x + 7,01 (3) y - 6,84 (6) z = 0,89 (2)$$

$$\text{Düzlem III} : - 9,69 (3) x + 7,735 (6) y - 4,79 (2) z = - 2,473 (6)$$

$$\text{Düzlem IV} : 4,96 (6) x + 8,894 (7) y + 2,76 (3) z = 5,625 (5)$$

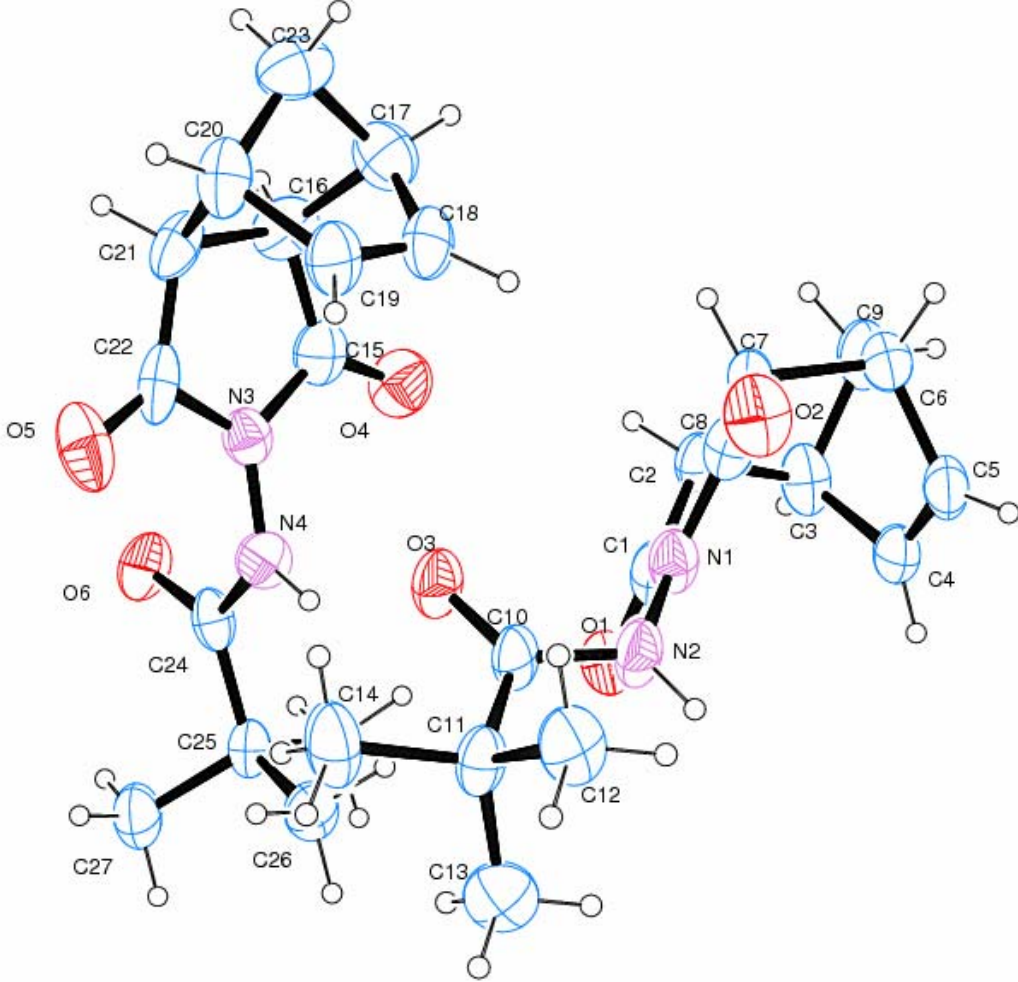
$$\text{Düzlem V} : 5,60 (2) x + 7,50 (2) y - 6,76 (3) z = 4,28 (2)$$

$$\text{Düzlem VI} : 4,85 (3) x + 8,856 (4) y + 3,02 (2) z = 5,595 (3)$$

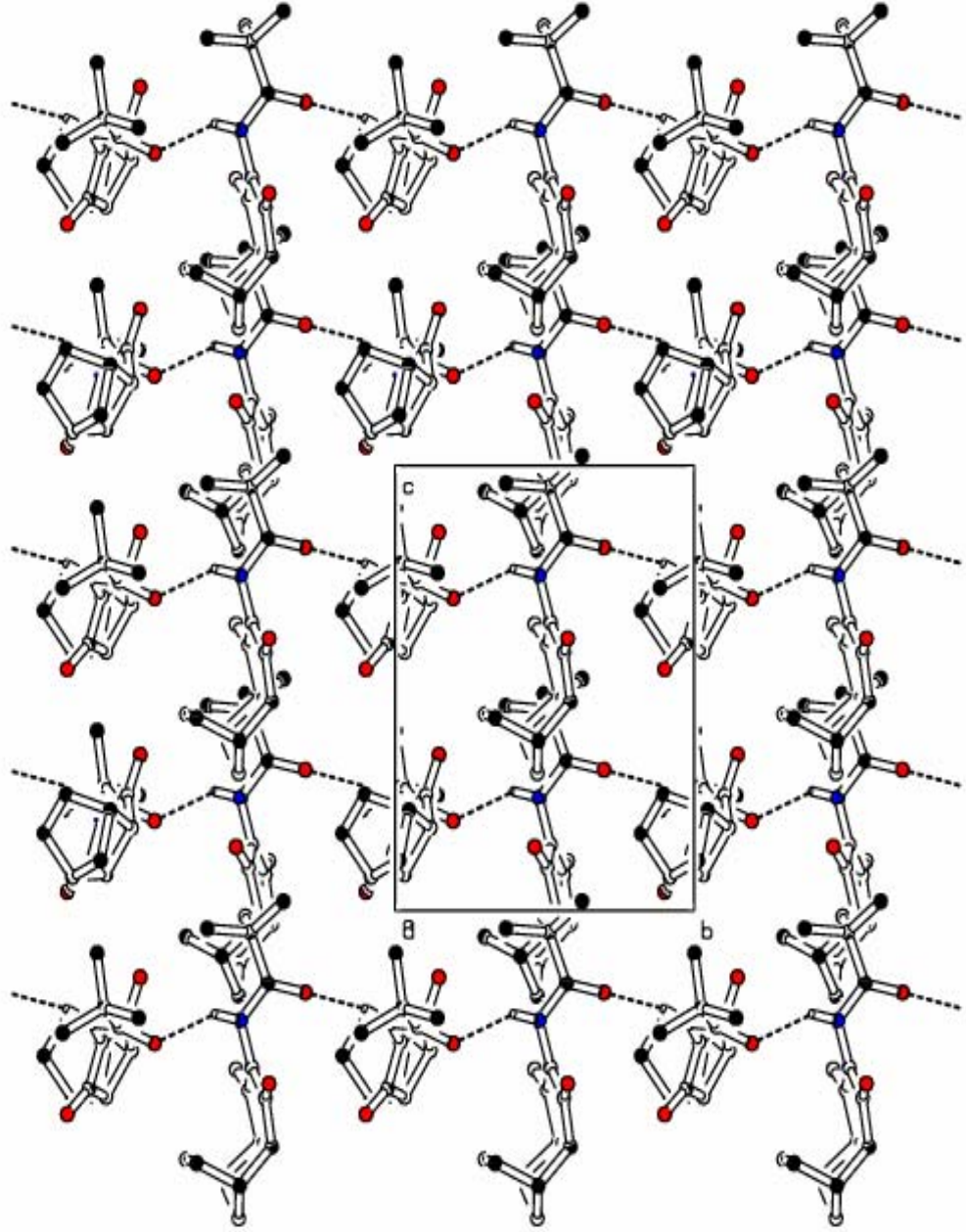
Düzlemler arasındaki dihedral açı değerleri (°);

$$\begin{array}{lll} \text{I} - \text{II} : 46,2 (4) & \text{II} - \text{III} : 46,0 (4) & \text{III} - \text{V} : 38,3 (4) \\ \text{I} - \text{III} : 0,3 (2) & \text{II} - \text{IV} : 48,4 (4) & \text{III} - \text{VI} : 52,5 (2) \\ \text{I} - \text{IV} : 52,2 (3) & \text{II} - \text{V} : 7,7 (6) & \text{IV} - \text{V} : 46,4 (5) \\ \text{I} - \text{V} : 38,4 (5) & \text{II} - \text{VI} : 49,7 (4) & \text{IV} - \text{VI} : 1,2 (2) \\ \text{I} - \text{VI} : 52,8 (2) & \text{III} - \text{IV} : 51,8 (2) & \text{V} - \text{VI} : 47,7 (4) \end{array}$$

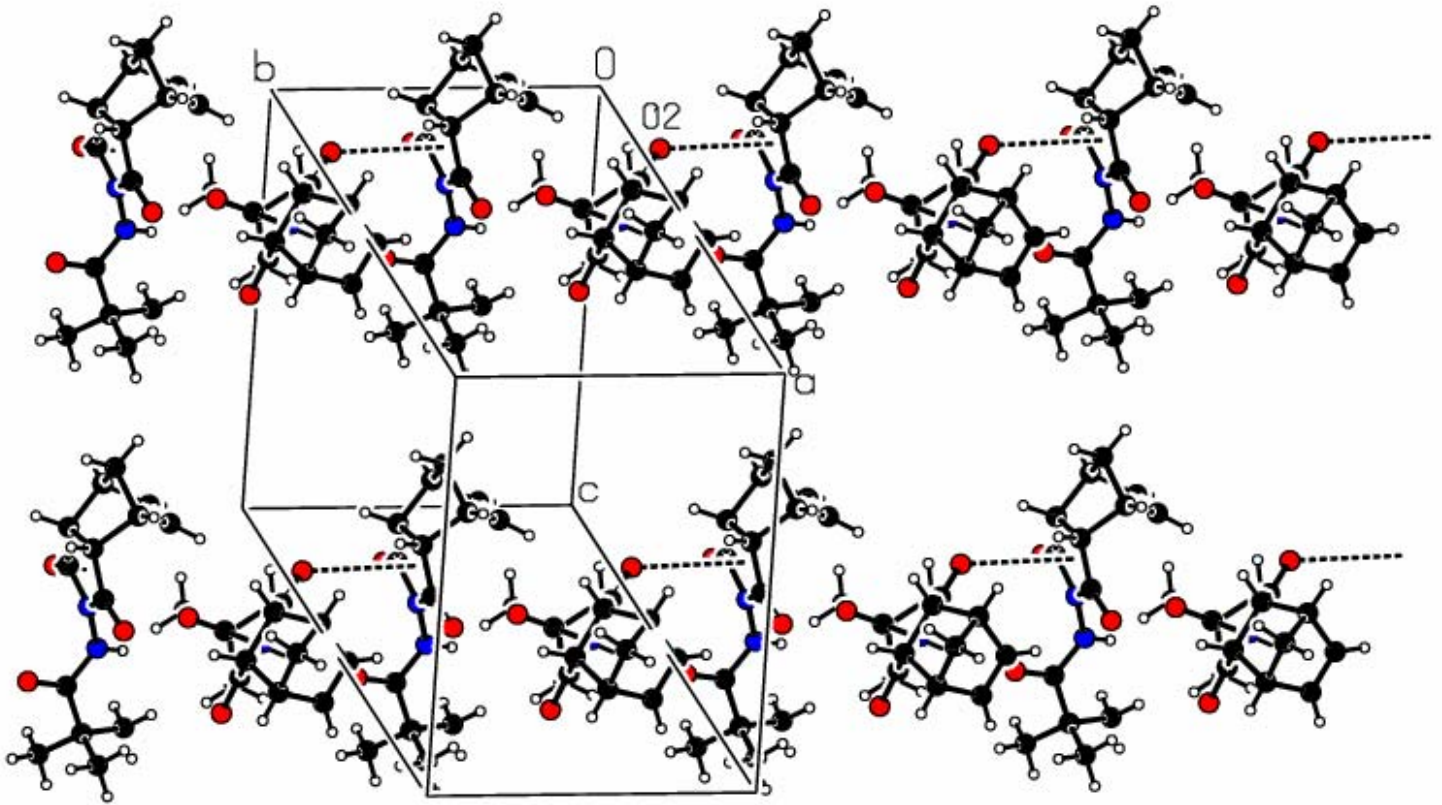
5.1.3 $C_{14}H_{18}N_2O_3$ Bileşiğinin Geometrik Şekilleri



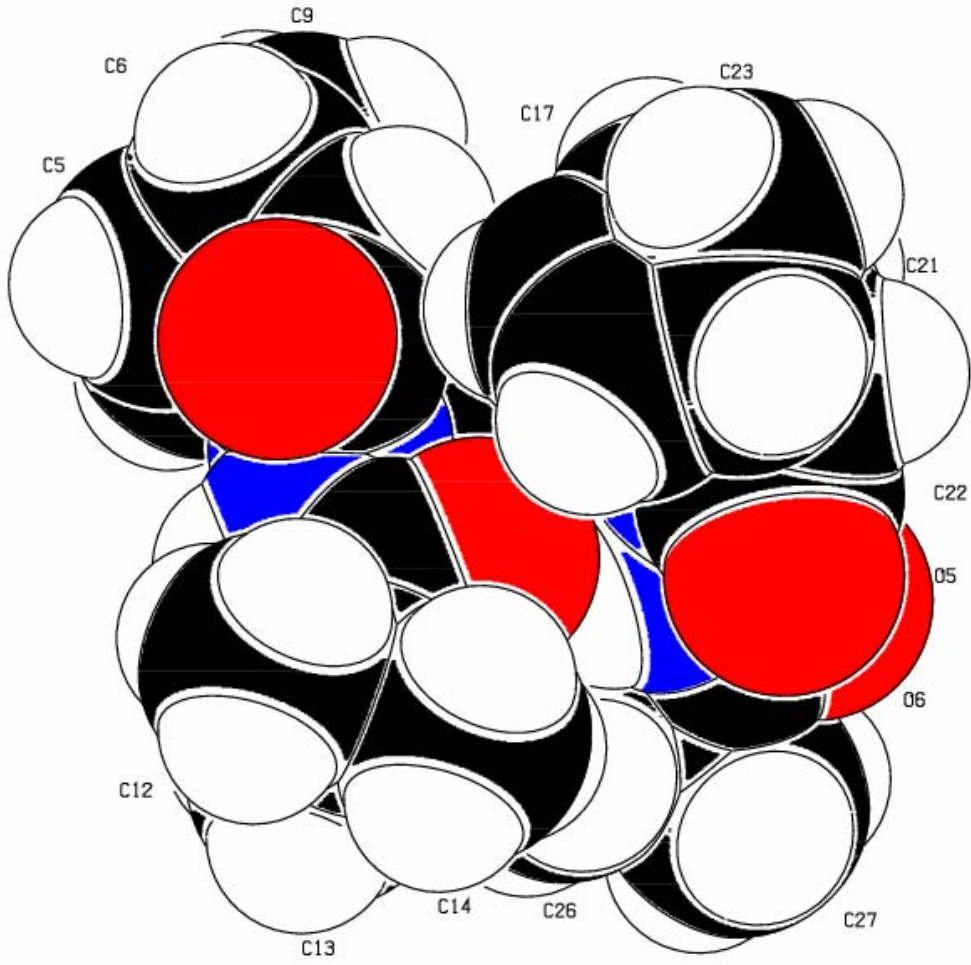
Şekil 5.2 $C_{14}H_{18}N_2O_3$ kristalinin %25 olasılıkla çizilmiş termal elipsoid görünümü.



Şekil 5.3 $C_{14}H_{18}N_2O_3$ kristalinin molekül içi ve moleküller arası etkileşmelerle oluşturduğu supramoleküler yapısının paketlenme düzeninin görünümü.



Şekil 5.4 $C_{14}H_{18}N_2O_3$ kristalinin C – O... π etkileşmesi sonucu oluşan moleküler paketlenme düzeninin görünümü (molekül için simetri kodu: $x, -1+y, z$).



Şekil 5.5 $C_{14}H_{18}N_2O_3$ kristalinin atomlarının uzay boşluklarını dolduran CPK çizimi.

5.2 C₁₄H₁₁NO₂ Bileşiği

5.2.1 C₁₄H₁₁NO₂ Bileşiğinin Yapı Çözümü Ve Arıtımı

C₁₄H₁₁NO₂ molekülü literatürde anlatıldığı gibi sentezlenmiştir (Xie ve diğerleri, 2009). Bileşiğin şiddet verileri BRUKER P4 difraktometresinde MoK α ($\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$) X-ışınları kullanılarak ölçülmüştür. Bileşik monoklinik C2/c uzay grubunda kristallenmiştir. Toplanan 1975 yansımadan, 1975 tanesi bağımsız yansıma olarak belirlenmiş, $I > 2\sigma(I)$ koşulunu sağlayan 1662 yansıma gözlenmiştir. Yapı, direk yöntemler kullanılarak WinGX programı içinde kontrol edilebilen SHELXS-97 yazılımı aracılığıyla çözülmüştür. Yapı çözümü sırasında elde edilen en iyi faz setine ait FOM değerleri Tablo 5.10'da verilmiştir.

Tablo 5.10 C₁₄H₁₁NO₂ bileşiğine ait FOM değerleri

Set Kodu	R $_{\alpha}$	NQUAL	MABS	CFOM
1036817	0,045	-0,977	1,132	0,045

Hidrojen dışındaki atomların konumları belirlendikten sonra, 190 kristalografik parametre üzerinden tam matris en küçük kareler yöntemi ve SHELXL-97 yazılımı ile yapı arıtımına başlanmıştır. Arıtımın ilk aşamasında izotropik arıtım yapılmış ve hidrojen atomları dışında eksik atom olmadığı belirlendikten sonra anizotropik arıtıma geçilmiştir. Bağ uzunlukları metilen grubu için 0,97Å değerine sabitlenmiş, diğer bütün hidrojen atomları piklerden gözlenerek konumlandırılmıştır.

5.2.2 $C_{14}H_{11}NO_2$ Bileşiğinin Deneysel Sonuçları

Tablo 5.11 $C_{14}H_{11}NO_2$ bileşiğine ait kristalografik veriler, veri toplama ve arıtım sürecine ilişkin ayrıntılar.

Kristal Verileri:	
Kimyasal formülü	$C_{14}H_{11}NO_2$
Formül ağırlığı (a.k.b)	225,24
F(000)	944
Kristal sistemi	Monoklinik
Uzay grubu	C2/c
a,b,c (Å)	32,133 (6) ; 5,3511 (11) ; 13,184 (3)
α, β, γ (°)	90 ; 97,60 (3) ; 90
Birim hücre hacmi V (Å ³)	2247,0 (8)
Birim hücredeki molekül sayısı (Z)	8
Hesaplanan yoğunluk, D_x (gcm ⁻³)	1,332
Çizgisel soğurma katsayısı (μ)	0,090
$\theta_{max} / \theta_{min}$ (°)	25,01 / 3,12
Kristal boyutları (mm)	0,40 × 0,35 × 0,15
Renk	Renksiz / Plaka

Veri Toplanması:	
Difraktometre	BRUKER P4
Sıcaklık (K)	293 (2)
Kırınım toplama yöntemi	w taraması
Kullanılan ışınım / Dalgaboyu (Å)	MoK α / 0,71073
Toplam yansıma sayısı	1975
Bağımsız yansıma sayısı	1975
Gözlenen yansıma sayısı ($I > 2\sigma(I)$)	1662
h,k,l aralığı	0 → 38 ; 0 → 6 ; -15 → 15

Arıtım Değişkenleri:	
Yansıma / Sınırlama / Parametre sayıları	1975 / 0 / 190
Sönüm katsayısı	0
R indisi	$R : 0,046$; $\omega R : 0,109$
R indisi (tüm yansımalar için)	$R : 0,059$; $\omega R : 0,123$
Goof (F^2)	1,093
$\Delta\rho_{min} / \Delta\rho_{max}$ (e/Å ⁻³)	-0,242 / 0,223
Ağırlık fonksiyonu	$w = 1 / \left[\sigma^2(F_o^2) + (0,0500P)^2 + 2,7756P \right]$ $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

Tablo 5.12 C₁₄H₁₁NO₂ kristalindeki atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri U_{eq} (Å²)

Atom	x	y	z	U_{eq}
O1	0,04460 (4)	0,3881 (3)	0,06212 (2)	0,0344 (5)
O2	0,01307 (4)	0,7498 (3)	0,0895 (2)	0,0384 (5)
N1	0,11045 (5)	0,4951 (3)	0,21442 (2)	0,0279 (5)
C1	0,10753 (6)	0,3109 (3)	0,28703 (2)	0,0259 (6)
C2	0,07575 (7)	0,2653 (4)	0,3463 (2)	0,0333 (6)
C3	0,08075 (7)	0,0652 (4)	0,41352 (2)	0,0366 (7)
C4	0,11626 (7)	-0,0851 (4)	0,42235 (2)	0,0363 (7)
C5	0,14808 (7)	-0,0398 (4)	0,3633 (2)	0,0322 (7)
C6	0,14372 (6)	0,1591 (4)	0,2942 (2)	0,0262 (6)
C7	0,16918 (6)	0,2554 (4)	0,22025 (2)	0,0270 (6)
C8	0,20740 (6)	0,1833 (4)	0,18972 (2)	0,0342 (7)
C9	0,22278 (7)	0,3170 (5)	0,11373 (2)	0,0417 (8)
C10	0,20107 (7)	0,5218 (5)	0,06775 (2)	0,0427 (8)
C11	0,16325 (7)	0,5978 (4)	0,09581 (2)	0,0361 (7)
C12	0,14752 (6)	0,4619 (4)	0,1726 (2)	0,0270 (6)
C13	0,07888 (6)	0,6802 (4)	0,1844 (2)	0,0315 (6)
C14	0,04377 (6)	0,5884 (4)	0,1057 (2)	0,0264 (6)

Tablo 5.13 C₁₄H₁₁N O₂ kristaline ait atomların anizotropik sıcaklık parametreleri (Å²).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
O1	0,0322 (8)	0,0334 (9)	0,0343 (8)	-0,0092 (7)	-0,0080 (6)	0,0049 (6)
O2	0,0318 (8)	0,0382 (9)	0,0412 (9)	-0,0133 (7)	-0,0104 (6)	0,0110 (7)
N1	0,0281 (9)	0,0276 (9)	0,0257 (8)	-0,0018 (7)	-0,0047 (6)	0,0026 (7)
C1	0,029 (2)	0,026 (2)	0,0207 (9)	-0,0065 (8)	-0,0049 (7)	-0,0015 (8)
C2	0,032 (2)	0,038 (2)	0,029 (2)	-0,0104 (9)	0,0002 (8)	-0,0039 (9)
C3	0,045 (2)	0,040 (2)	0,026 (2)	-0,0084 (9)	0,0058 (9)	-0,013 (2)
C4	0,051 (2)	0,033 (2)	0,023 (2)	-0,0006 (9)	-0,0036 (9)	-0,009 (2)
C5	0,037 (2)	0,031 (2)	0,025 (2)	-0,0049 (9)	-0,0082 (8)	0,0005 (9)
C6	0,027 (2)	0,027 (2)	0,0210 (9)	-0,0053 (8)	-0,0074 (7)	0,0002 (8)
C7	0,0253 (9)	0,030 (2)	0,0227 (9)	-0,0055 (8)	-0,0070 (7)	-0,0005 (8)
C8	0,025 (2)	0,044 (2)	0,032 (2)	-0,007 (2)	-0,0031 (8)	0,0018 (9)
C9	0,028 (2)	0,061 (2)	0,035 (2)	-0,011 (2)	0,0018 (9)	-0,005 (2)
C10	0,042 (2)	0,055 (2)	0,030 (2)	-0,002 (2)	0,002 (2)	-0,016 (2)
C11	0,041 (2)	0,037 (2)	0,028 (2)	0,0024 (9)	-0,0060 (9)	-0,008 (2)
C12	0,027 (2)	0,030 (2)	0,0221 (9)	-0,0041 (8)	-0,0053 (7)	-0,0031 (8)
C13	0,032 (2)	0,028 (2)	0,031 (2)	-0,0045 (9)	-0,0088 (8)	0,0041 (8)
C14	0,026 (2)	0,028 (2)	0,025 (2)	-0,0025 (8)	0,0001 (7)	0,0016 (8)

Tablo 5.14 C₁₄H₁₁NO₂ kristaline ait bağ uzunlukları (Å)

<i>Atomlar</i>	<i>Bağ uzunluğu</i>	<i>Atomlar</i>	<i>Bağ uzunluğu</i>
O1-C14	1,218 (3)	O2-C14	1,307 (3)
N1-C1	1,386 (2)	N1-C12	1,389 (3)
N1-C13	1,436 (3)	C1-C2	1,387 (3)
C1-C6	1,411 (3)	C2-C3	1,386 (3)
C3-C4	1,388 (3)	C4-C5	1,386 (3)
C5-C6	1,396 (3)	C6-C7	1,448 (3)
C7-C8	1,396 (3)	C7-C12	1,409 (3)
C8-C9	1,375 (3)	C9-C10	1,394 (4)
C10-C11	1,378 (3)	C11-C12	1,394 (3)
C13-C14	1,510 (3)		

Tablo 5.15 C₁₄H₁₁NO₂ kristaline ait bağ açıları (°).

<i>Atomlar</i>	<i>Bağ Açıları</i>	<i>Atomlar</i>	<i>Bağ Açıları</i>
C1 - N1 - C12	108,9 (2)	C1 - N1 - C13	125,0 (2)
C12 - N1 - C13	126 (2)	N1 - C1 - C2	129 (2)
N1 - C1 - C6	109,0 (2)	C2 - C1 - C6	121 (2)
C1 - C2 - C3	117, (2)	C2 - C3 - C4	121, (2)
C3 - C4 - C5	120, (2)	C4 - C5 - C6	118, (2)
C1 - C6 - C5	120,0 (2)	C1 - C6 - C7	106 (2)
C5 - C6 - C7	134,0 (2)	C6 - C7 - C8	133 (2)
C6 - C7 - C12	107,0 (2)	C8 - C7 - C12	119 (2)
C7 - C8 - C9	118, (2)	C8 - C9 - C10	121, (2)
C9 - C10 - C11	121, (2)	C10 - C11 - C12	117, (2)
N1 - C12 - C7	109,0 (2)	N1 - C12 - C11	130 (2)
C7 - C12 - C11	122,0 (2)	N1 - C13 - C14	114 (2)
O1 - C14 - O2	124 (2)	O1 - C14 - C13	123 (2)
O2 - C14 - C13	112 (2)		

Tablo 5.16 C₁₄H₁₁NO₂ kristaline ait torsiyon açıları (°).

<i>Atomlar</i>	<i>Torsiyon Açılıarı</i>	<i>Atomlar</i>	<i>Torsiyon Açılıarı</i>
C12 - N1 - C1 - C2	-178,13 (19)	C13 - N1 - C1 - C2	-1,3 (3)
C12 - N1 - C1 - C6	1,4 (2)	C13 - N1 - C1 - C6	178,24 (17)
C12 - N1 - C13 - C14	93,9 (2)	C1 - N1 - C13 - C14	-82,4 (2)
C13 - N1 - C12 - C7	-177,83 (18)	C1 - N1 - C12 - C11	178,5 (2)
C1 - N1 - C12 - C7	-1,0 (2)	C13 - N1 - C12 - C11	1,7 (3)
N1 - C1 - C6 - C5	179,60 (17)	N1 - C1 - C6 - C7	-1,2 (2)
C6 - C1 - C2 - C3	0,3 (3)	N1 - C1 - C2 - C3	179,7 (2)
C2 - C1 - C6 - C5	-0,9 (3)	C2 - C1 - C6 - C7	178,4 (2)
C1 - C2 - C3 - C4	0,3 (3)	C2 - C3 - C4 - C5	-0,3 (3)
C3 - C4 - C5 - C6	-0,4 (3)	C4 - C5 - C6 - C7	-178,1 (2)
C4 - C5 - C6 - C1	0,9 (3)	C1 - C6 - C7 - C12	0,6 (2)
C5 - C6 - C7 - C8	0,9 (4)	C1 - C6 - C7 - C8	-178,2 (2)
C5 - C6 - C7 - C12	179,6 (2)	C6 - C7 - C12 - N1	0,3 (2)
C6 - C7 - C12 - C11	-179,3 (2)	C6 - C7 - C8 - C9	178,7 (2)
C12 - C7 - C8 - C9	0,1 (3)	C8 - C7 - C12 - N1	179,22 (18)
C8 - C7 - C12 - C11	-0,3 (3)	C7 - C8 - C9 - C10	0,3 (3)
C8 - C9 - C10 - C11	-0,5 (4)	C9 - C10 - C11 - C12	0,2 (3)
C10 - C11 - C12 - C7	0,2 (3)	C10 - C11 - C12 - N1	-179,3 (2)
N1 - C13 - C14 - O1	-8,8 (3)	N1 - C13 - C14 - O2	172,03 (16)

Tablo 5.17 C₁₄H₁₁NO₂ kristaline ait molekül içi ve moleküller arası zayıf etkileşmeler, (Å, °).

Burada D:donör, A: akseptör atomlarını betimlemektedir.

D – H ... A	D – H	H...A	D...A	D – H ...A
O2 – H12...O1 ⁽ⁱⁱⁱ⁾	0,99	1,66	2,644 (2)	176

simetri kodu (iii) : -x, 1-y, -z dir.

Tablo 5.18 C₁₄H₁₁NO₂ molekülüne ait belirlenen düzlemler. Burada † ile belirtilen atomlar düzlemi oluşturmaktadır.

<i>Düzlem I</i>		<i>Düzlem II</i>		<i>Düzlem III</i>	
Atomlar	Sapma (Å)	Atomlar	Sapma (Å)	Atomlar	Sapma (Å)
C1 †	0,003 (2)	N1 †	0,007 (2)	C7 †	0,002 (2)
C2 †	0,001 (2)	C1 †	-0,007 (2)	C8 †	0,001 (2)
C3 †	-0,003 (2)	C6 †	0,005 (2)	C9 †	-0,003 (2)
C4 †	0,001 (2)	C7 †	-0,001 (2)	C10 †	0,002 (2)
C5 †	0,004 (2)	C12 †	-0,003 (2)	C11 †	0,000 (2)
C6 †	-0,005 (2)	C13	-0,036 (2)	C12 †	-0,002 (2)
		C14	-1,430 (2)		
		O2	-1,421 (1)		

Tablo 5.18'de verilen düzlemlerin denklemleri;

$$\text{Düzlem I} : 11,60 (3) x + 3,225 (4) y + 8,673 (8) z = 4,736 (2)$$

$$\text{Düzlem II} : 12,21 (3) x + 3,231(4) y + 8,495 (9) z = 4,763 (2)$$

$$\text{Düzlem III} : 12,74 (3) x + 3,242 (4) y + 8,323 (9) z = 4,815 (4)$$

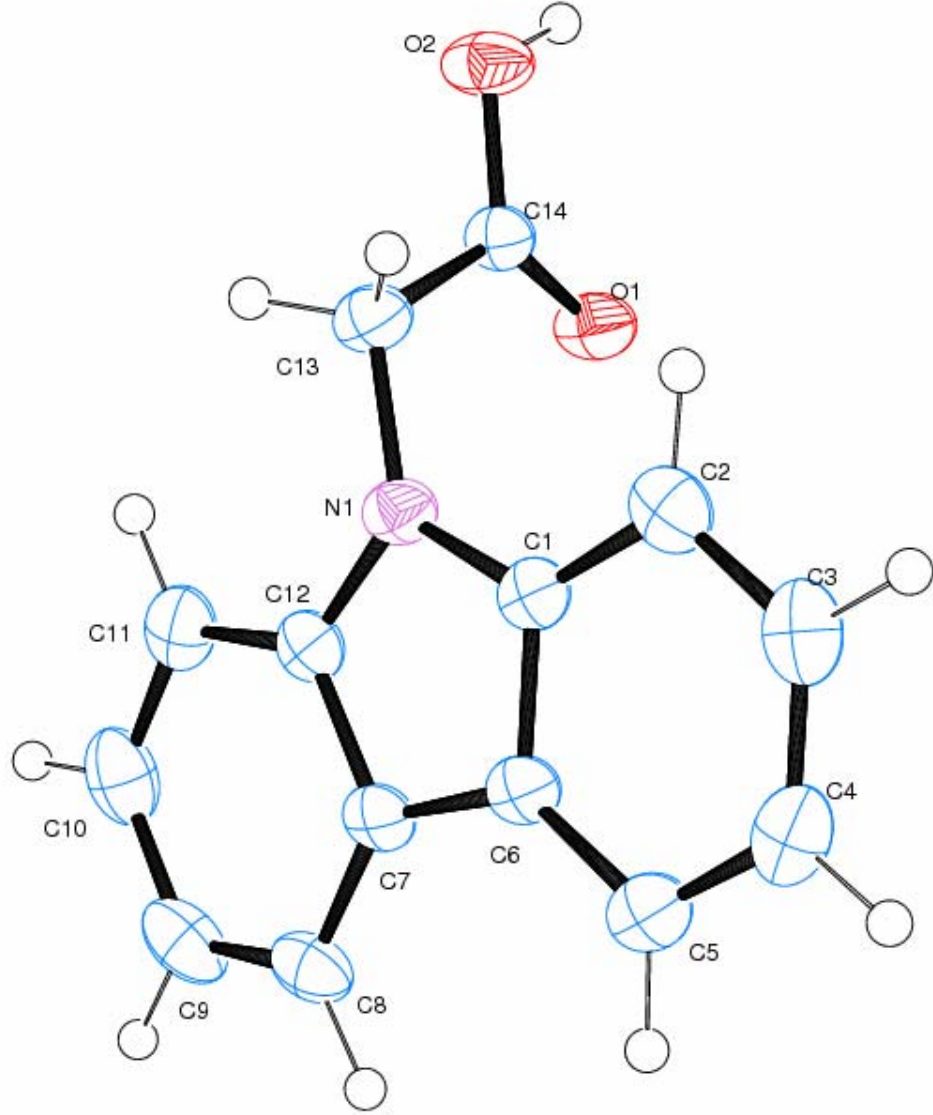
Düzlemler arasındaki dihedral açı değerleri (°);

$$\text{I} - \text{II} : 1,3 (2)$$

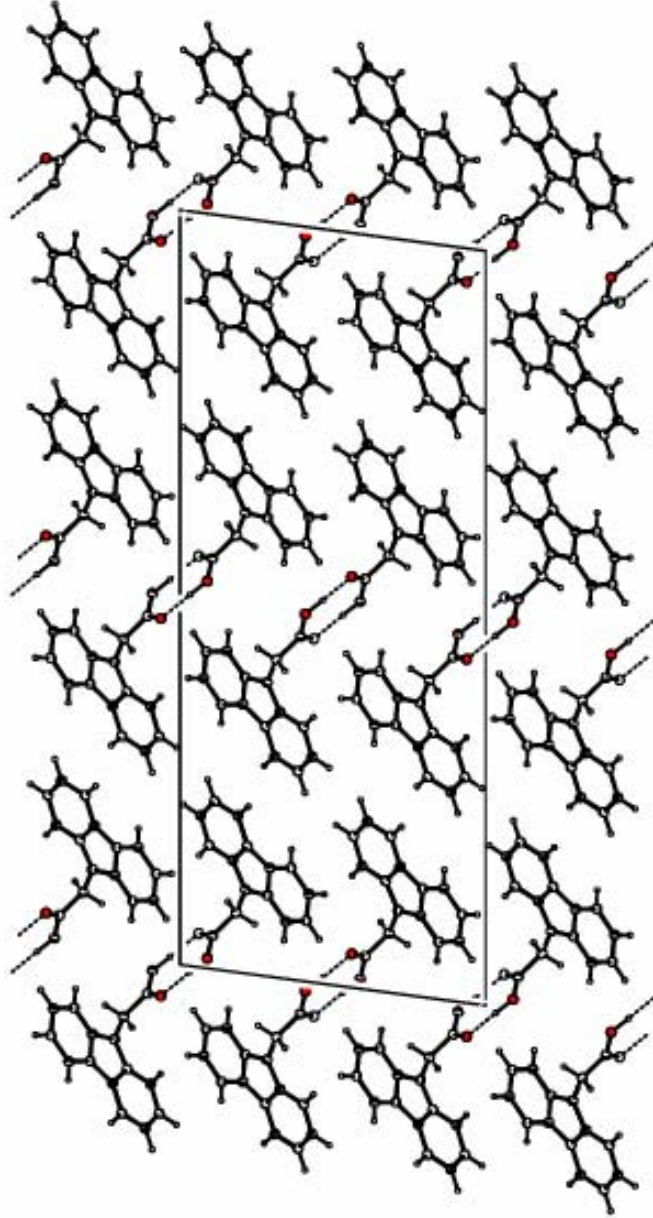
$$\text{I} - \text{III} : 2,4 (2)$$

$$\text{II} - \text{III} : 1,1 (2)$$

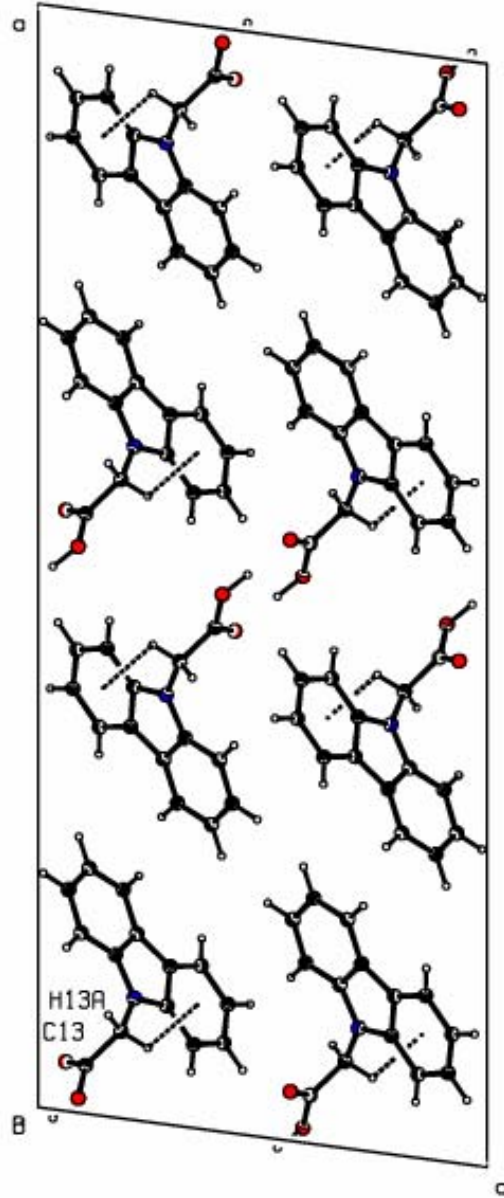
5.2.3 $C_{14}H_{11}NO_2$ Bileşiminin Geometrik Şekilleri



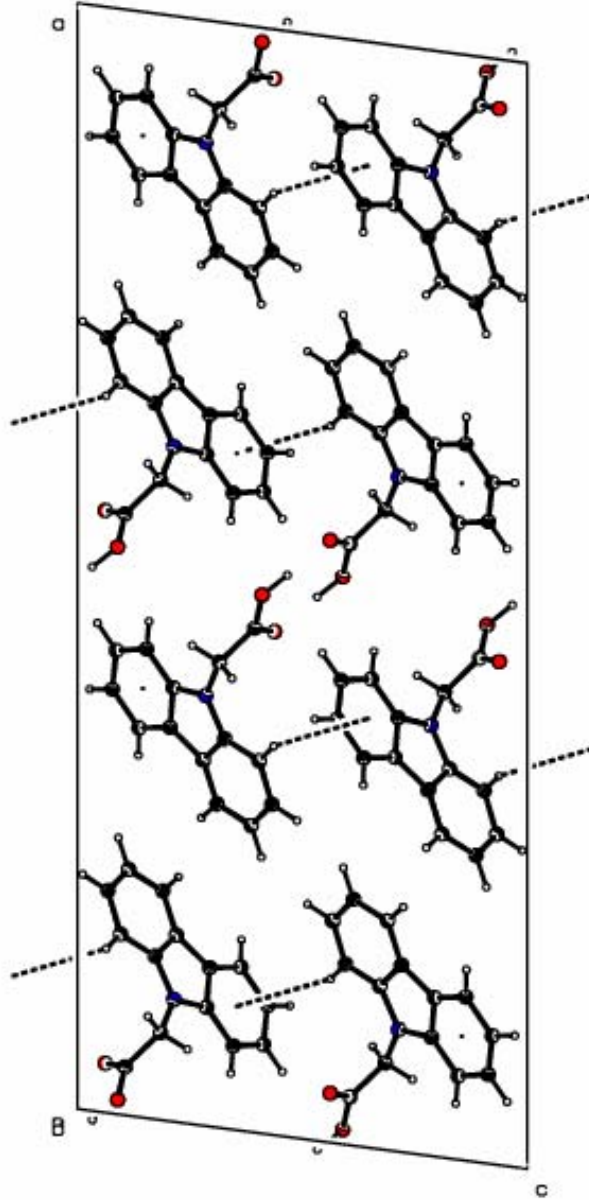
Şekil 5.6 $C_{14}H_{11}NO_2$ kristalinin %50 olasılıkla çizilmiş termal elipsoid görünümü.



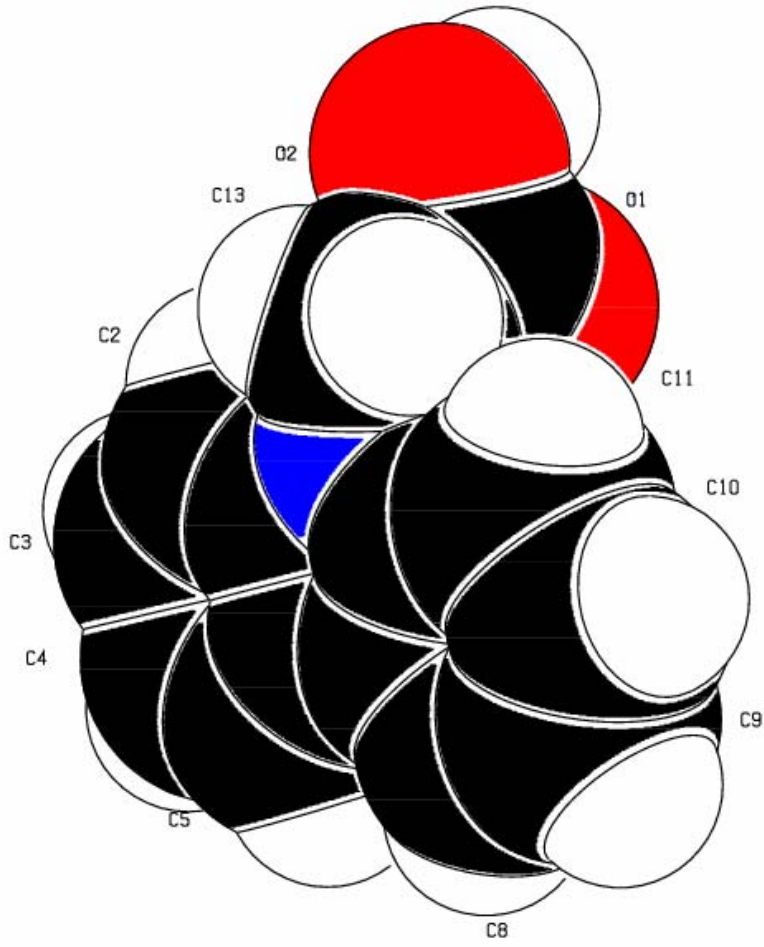
Şekil 5.7 $C_{14}H_{11}NO_2$ kristalinin O – H...O hidrojen bağı ile birim hücre içinde b eksenine doğrultusunda paketlenmiş çizimi (molekül için simetri kodu: -x, 1-y, -z).



Şekil 5.8 $C_{14}H_{11}NO_2$ kristali için C13 ve benzen halkası arasındaki C – H... π etkileşmesi sonucu oluşan moleküler yapının görünümü (Molekül için simetri kodu: $x, 1+y, z$).



Şekil 5.9 $C_{14}H_{11}NO_2$ kristalinin C11 ve benzen halkası arasındaki C – H... π etkileşmesi sonucu oluşan moleküler yapının görünümü (Molekül için simetri kodu: $x, 1-y, \frac{1}{2}+z$).



Şekil 5.10 $C_{14}H_{11}NO_2$ kristalinin atomlarının uzay boşluklarını dolduran CPK çizimi.

BÖLÜM ALTI

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada N-(1,3-diokso-1,3,3a,4,7,7a-hekzahidro-2H-4,7-metanoisindol-2-yl)-2,2-dimetilpropanamid ve 2-(Karbazol-9-yl) asetik asit bileşiklerinin moleküler ve kristal yapıları, tek kristal X-ışını kırınımı yöntemiyle belirlenmiştir.

Şekil 5.2'de ORTEP3 şekli gösterilen $C_{14}H_{18}N_2O_3$ bileşiği asimetrik birimde iki moleküle sahiptir. N – H...O tipi hidrojen bağı ile sentrosimetrik olmayan dimerik bir yapı oluşturur. Kristal kiral bir bileşik olup, C1,C2, C7, C8 ve C15, C16, C21, C22 atomlarından ötürü 8 stereojenik merkeze sahiptir. C2, C3, C6, C7 atomlarının konfigürasyonları S, R, S, R dir. Aynı şekilde C16, C17, C20, C21 atomları da S, R, S, R konfigürasyonundadırlar.

Bileşiğin oksalamid kısımları *trans* biçimlenimine sahiptir. O3 = C10 ve O6 = C24 çift bağlarının uzunlukları sırasıyla 1,221 (5) Å ve 1,230 (6) Å olarak belirlenmiştir. Bu bağ uzunlukları literatürdeki benzer yapıda 1,221 (2) Å değerindedir (Wen ve diğerleri, 2006). Dikarboksimid halkalarındaki C1/N1/C8 ve C15/N3/C22 bağ açıları, literatürde 113,1 (3)° olup (Adailton ve diğerleri, 2004), bu tez çalışmasında 114,6 (5)° ve 113,7 (6)° olarak hesaplanmıştır. Bağ uzunluk değerleri de literatürdeki benzer yapılarla hemen hemen uyum içindedir (Yoshihara ve diğerleri, 1999) ve Tablo 6.1'de verilmiştir.

Tablo 6.1 C₁₄H₁₈N₂O₃ molekülünde dikarboksimid halkalarındaki bağ uzunluklarının (Å) literatürdeki verilerle karşılaştırılması.

<i>Bağ uzunlukları</i>	<i>Bu tez çalışmasındaki değerler</i>	<i>Yoshihara ve diğerleri (1999)</i>
N1-C8 N3-C22	1,39 (2) 1,395 (9)	1,390 (3)
N1-C1 N3-C15	1,402 (8) 1,384 (9)	1,390 (3)
O1-C1 O4-C15	1,21 (2) 1,225 (8)	1,213 (2)
O2-C8 O5-C22	1,198 (9) 1,206 (9)	1,222 (3)

Kristalin norbornan halkaları *endo* formundadır. Metilen köprüleri, bağ açıları ve bağ uzunlukları açısından, halkalardaki diğer atomlarla uyum içindedir. C3/C9/C6 bağ açısı 93,8 (5)° ve C17/C23/C20 bağ açısı 94,3 (6)° olarak belirlenmiştir. Norbornan halkalarındaki atomların bağ açılarının literatürdeki benzer yapılarla karşılaştırılması Tablo 6.2’de verilmiştir.

Tablo 6.2 C₁₄H₁₈N₂O₃ molekülünde norbornane halkasındaki atomların bağ açılarının (°) literatürdeki benzerleriyle karşılaştırılması.

<i>Bağ açıları</i>	<i>Tez Çalışması</i>	<i>Tarabara ve diğerleri, (2001)</i>	<i>Bunuel ve diğerleri, (2000)</i>
C2 – C3 – C9	98,9 (5)	101,0 (1)	99,2 (4)
C16-C17-C23	97,8 (5)		
C4 – C3 – C9	100,7 (5)	100,6(3)	101,5 (3)
C18-C17-C23	99,6 (6)		

Norbornan halkalarındaki iki 5 üyeli halka zarf biçimleniminde olup, halkanın tamamı kayak konformasyonuna sahiptir. Halka için buruşma (puckering) parametreleri: [C2/C3/C9/C6/C7 için; $Q(2) = 0,637(6) \text{ \AA}$, $\phi(2) = 253,0(6)^\circ$, C3/C4/C5/C6/C9 için; $Q(2) = 0,533(7) \text{ \AA}$, $\phi(2) = 324,3(8)^\circ$, C2/C3/C4/C5/C6/C7 için; $Q(2) = 0,955(6) \text{ \AA}$, $Q(3) = 0,001(6) \text{ \AA}$, $\phi(2) = 59,3(4)^\circ$, $Q_T = 0,955(6) \text{ \AA}$, $\theta = 90,0(4)^\circ$ ve C16/C17/C23/C20/C21 için; $Q(2) = 0,637(7) \text{ \AA}$, $\phi(2) = 251,3(7)^\circ$, C17/C18/C19/C20/C23 için; $Q(2) = 0,520(8) \text{ \AA}$, $\phi(2) = 324,8(8)^\circ$, C16/C17/C18/C19/C20/C21 için; $Q(2) = 0,945(7) \text{ \AA}$, $Q(3) = -0,008(7) \text{ \AA}$, $\phi(2) = 0,945(7)^\circ$ ve $\theta = 90,5(4)^\circ$] dir.

Bileşiğin moleküler yapısı, molekül içi N4 – H24...O3, moleküller arası N2–H10...O6 ve C7–H7...O1 hidrojen bağları ile kararlı durumdadır. Bunların dışında dikarboksimid halkaları {(N1/C1/C2/C7/C8) [halka merkezi kesirsel koordinatları: 0,2119(2); 0,0489(3); 0,1666(3), Cg(1)] ve (N3/C15/C16/C21/C22) [halka merkezi kesirsel koordinatları: 0,1252(2); 0,5456(3); 0,0546(3), Cg(7)]} Cg(1)-Cg(7) arasında halka etkileşmesi ve C8 – O2...Cg7^(iv) (simetri kodu (iv): x, -1+y, z) arasında da C–O... π zayıf etkileşmesi mevcuttur.

Şekil 5.6'da ORTEP3 şekli gösterilen C₁₄H₁₁NO₂ kristali hemen hemen düzlemseldir. Trisiklik aromatik halkada C3 atomu 0,036 (2) Å ile halka düzleminden en büyük sapmaya sahiptir. (Halka1 = C1/C2/C3/C4/C5/C6) ve (Halka2 = C7/C8/C9/C10/C11/C12) atomlarından oluşan iki benzen halkası arasındaki dihedral açı 2,4 (2)° iken, (Halka3 = O1/O2/C13/C14) atomlarının oluşturduğu karboksil grup ile (Halka4 = N1/C1/C6/C7/C12) atomlarından oluşan pirol halkası arasındaki dihedral açı değeri 87,7 (2)° olup literatürdeki benzer yapı ile uyum içindedir (Xie,2009). Ayrıntılar Tablo 6.3'te verilmiştir.

Tablo 6.3 C₁₄H₁₁NO₂ kristalinde benzen halkaları arasındaki dihedral açı değerleri ile karboksil grup ve pirol halkası arasındaki dihedral açı değerlerinin (°) literatürdeki verilerle karşılaştırılması.

		<i>Bu tez çalışmasındaki değerler</i>	<i>Xie ve diğerleri, 2009</i>
Halka 1	Halka 2	2,4(2)	2,8(5)
Halka 3	Halka 4	87,7(2)	88,5(1)

Pirol halkası ile benzen halkaları arasındaki dihedral açılar literatürde 1,5 (5)^o ve 1,3 (5)^o olup, bu çalışmadaki değerleri 1,3 (2)^o ve 1,1 (2)^o dir.

Bileşiğin karboksil kısmında O1 = C14 çift bağının uzunluğu 1,218 (3) Å, O1 – C14 – O2 bağ açısı da 124,5 (2)^o olarak belirlenmiştir. Seijas ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada bu değerler 1,215 (3) Å ve 124,0 (3)^o olup bu tez çalışmasındaki değerlerle uyum göstermektedir (Seijas ve diğerleri, 2007).

Moleküller arası O2 – H12...O1 hidrojen bağı dışında C – H...π etkileşmeleri de, moleküler yapının kararlılığı üzerinde önemli etkiye sahiptirler (Tablo 6.4)

Tablo 6.4 C₁₄H₁₁NO₂ Bileşiğinin kristal yapısında gözlenen etkileşmelerinin geometrik ayrıntıları (Å°). Burada Cg2, C1/C2/C3/C4/C5/C6 atomlarından oluşan aromatik halkanın kütle merkezini göstermektedir. D: donör, A: akseptör. Eşdeğer atomik konumları üretmekte kullanılan simetri işlemleri:(iv) x,1-y, 1-/2+z ; (v) x, 1+y, z dir.}

C – H...Cg	C-H	H...Cg	C...Cg	C – H...Cg
C11 – H11...Cg2	0,98	2,95 (2)	3,722 (2)	136,3
C13 – H13A...Cg2	0,97	2,78	3,299 (2)	114

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.
- 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, A. J., Andrade, A.S. and Nunes, R.J. (2004). “4-(3,4-Dichlorophenyl)-9-(4-methylphenylsulfonyl)-4,9-diazatetracyclo[5.3.1.0^{2,6}.0^{8,10}] undecane-3,5-dione and 4-(4-chlorophenyl)-9-(4methylphenylsulfonyl) 4,9diazatetracyclo [5.3.1.0^{2,6}.0^{8,10}]undecane-3,5-dione.” *Acta Cryst. C60*, o614 o616.
- Bragg, W.L., (1913). “The analysis of crystals by the X-ray spectrometer.” *Proc. Roy. Soc. A*, 89, 468.
- 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. (1984). “Maximum entropy and the foundations of direct methods.” *Acta Cryst. A40*, 410–445.

- 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. baskı) içinde (554–595). Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.
- Buerger, M.J.,(1940) “The Correction of X-Ray Diffraction Intensities for Lorentz and Polarization Factors”, *Proc Natl Acad Sci U S A*, 15; 26(11): 637-642.
- Buerger, M.J.,(1960), "Crystal Structure Analysis", *John Wiley and Sons Inc.*,NewYork 130-135.
- Bühler, W.K., (1981). “Gauss: A Biographical Study.” *New York: Springer – Verlag*.
- Caliandro, R., Carrozzini, B., Cascarano, G. L., De Caro, L., Giacovazzo, C. and Siliqi, D. (2008). “The (Fo - Fc) Fourier synthesis: a probabilistic study.” *Acta Cryst. A64*, 519–528.
- Cascarano, G., and Giacovazzo, C. (1987). “Figures of Merit in Direct Methods: a New Point of View”, *Acta Cryst. A43*, 22–29
- 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 Crystallographica*, 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.
- Cromer, T. and Liberman, D., (1970). "Relativistic Calculation of Anomalous Scattering Factors for X-Rays." *J. Chem. Phys.* 53, 1981
- 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.
- Coster, D., Knol, K. S. and Prins, J. A. (1930). "Unterschiede in der intensität der Röntgenstrahlenreflexion an den bieder III – Flächen der Zinkblende." *Z. f. Phys.* 63, 345–369.
- 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 Crystallographica 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.
- Donnay, G. and Donnay, J.D.H. (1974). “Classification of Triperiodic Twins.” *Can. Mineral.* 12, 422-425.
- Dunitz, J.D. (1964). *Acta Cryst.* 17, 1299–1304.
- Dutta, S.N., Woolfson, M.M. (1961). *Acta Cryst.* 14, 178–185,
- Farrugia, L. J. (1997). “Ortep3 for Windows.” *Journal of Applied Crystallography* 30, 565.
- Farrugia, L. J. (1999), WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography *Journal of Applied Crystallography*, 32 (4), 837–838.
- Fiske, P., S.J., Hull, S.E., Lessinger, L., Germain, G., Declercq, J.P. and Woolfson, M.M. (1980). *MULTAN-80: A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. of York, England and Louvain, Belgium.
- Friedel G., (1913). “Sur les symétries cristallines que peut révéler la diffraction des rayons X.” *C.R. Acad. Sci. Paris*, 157, 1533–1536.
- Friedrich, W., Knipping, P. ve von Laue, M. (1913). “Interferenzerscheinungen bei Röntgen strahlen.” *Annalen der Physik*, 346 (10), 971–988.
- Gagarina, M. I.; Polynskaya, I. V.; Pastushenkov, L. V.; Anisimova, N. A.; Ivin, B. A.; Kuklin, V. N. (1994). “Antihyper-tensive N,N-diisobutyl-N (p-methoxythiobenzoyl)oxalamide.” *Leningradskij Khimiko-Farmatsevticheskij Institut*.

- Germain, G., Main, P., Woolfson, M.M. (1971). *Acta Cryst.* A27. 368–376,
- 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. baskı) içinde (210–234). Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.
- Gillis, J. (1948). “Structure factor relations and phase determination.” *Acta Crystallographica*, 1 (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.* İzmir: 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. İzmir: Doktora Tezi.
- Güneş, B. (1996). *Aminoetilaminyum Tartarat ve Bis(1,2-bis(4 pridil)etan)kadmiyum(II) etrasiyanonikelat(II) M-Ksilen Kristallerinin Yapı Analizi*, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Harker, D. and Kasper, J.S.A., " Phases of fouries coefficient directly from crystal diffraction data", *Acta Cryst.*, 1, 70-75 (1948).
- 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.
- Herbst-Irmer, R. (2006). Twinning. Müller, P. (Ed.). *Crystal structure refinement içinde* (106–149). Oxford: Oxford University Press.
- Hughes, E. W. (1941). The crystal structure of melamine. *Journal of the American Chemical Society*, 63 (6), 1737–1752.
- Immirzi, A. (2009). "Constraints and restraints in crystal structure analysis", *J. Appl. Cryst.* 42, 362–364.
- Iwasaki, H., and Ito. T. (1977). " Values of ϵ for obtaining normalized structure factors", *Acta Cryst.* A33, 227-229 .
- Jackson, J. D. (1975). "Classical electrodynamics" (2. baskı). *New York: John Wiley and Sons.*
- Kabsch, W. (1988). "Evaluation of single-crystal x-ray diffraction data from position-sensitive detector." *Journal of Applied Crystallography*, 21 (6), 916–924.
- Kahlenberg, V. (1999). "Application and comparison of different tests on twinning by merohedry." *Acta Crystallographica B* 55 (5), 745–751.
- Kahlenberg, V. ve Messner, T. (2001). "Twin3.0 -a program for testing twinning by merohedry." *Journal of Applied Crystallography* 34 (3), 405–405.
- Karabıyık, H. (2003). *Conformational study and crystal structure of C₂₉H₂₅N₃O₃* Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü 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 İzmir: Doktora Tezi.

- Karle, J. ve Hauptman, H. (1950). The phases and magnitudes of the structure factors. *Acta Crystallographica*, 3 (3), 181–187.
- Karle, J. & Hauptman, H. (1956). *Acta Cryst.* 9, 635–651.
- Kittel, C., (1986). “Introduction to Solid State Physics”, 6th Edition, *John Willey & Sons, Inc.*
- Köktaş, S., (2009), *Bazı Organik Bileşiklerin Kristalografik ve Biçimlenimsel İncelenmesi*, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü İzmir: Yüksek Lisans Tezi.
- Ladd, M. F. & Palmer, R. A. (1985). “Structures Determination By X-Ray Crystallography.” *New York: Plenum 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* içinde (291-294). Copenhagen: Munksgaard.
- Laue, M. (1914). “ Die Interferenzerscheinungen an Röntgenstrahlen, hervorgerufen durch das Ruamgiller der Kristalle.” *Jahrb. Radioakt. Elektron.*, 11, 308-345.
- Leonid V. Azaroff (1948). “Elements of X-Ray Crystallography”, *Mc. Graw-Hill Book Comp., Inc.*
- Lipson, H., Langford, J. I. ve Hu, H.-C. (2004) Trigonometric intensity factors. Prince, E. (Ed.). *International tables for crystallography (vol. C): Mathematical, physical and chemical tables* (3. baskı) içinde (596–599). Dordrecht: Kluwe Academic Publishers.
- Luzzati, V. (1952). “Traitement statistique des erreurs dans la determination des structures cristallines” *Acta Cryst.* 5, 802–810.

- Massa, W. (2004). "Crystal structure determination" (2. Baskı). *Heidelberg: Springer Verlag*.
- McIntyre, G.J., & Stansfield, R.F.D. (1988). "A general Lorentz correction for single-crystal diffractometers", *Acta Cryst. A44*, 257–262.
- 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., DeTitta, G. T., Jones, R., Langs, D. A., Weeks, C. M. & Hauptman, H. (1993). "On the Application of the minimal principle to solve unknown structures." *Science*, 259, 1430–1433.
- 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
- Motherwell, W. D. S. & Cleegg, W. (1978). *PLUTO. Program for Plotting Molecular and Crystal Structures*. University of Cambridge, England.
- Müller, P. (2006). SHELXL. Müller, P. (Ed.). *Crystal structure refinement içinde* (1–6). Oxford: Oxford University Press.
- Naya, S. (1962). "A general theory of inequalities based on a matrix of Karle and Hauptman's type *Acta Cryst.* 15, 69–77
- Nespolo, M. and Ferraris, G. (2004). "Applied geminography - symmetry analysis of twinned crystals and definition of twinning by reticular polyhohedry", *Acta Cryst. A60*, 89–95.
- Oda, T., Naya, S. ve Taguchi, I. (1961). "Matrix theoretical derivation of inequalities II." *Acta Crystallographica*, 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 S. Magdoff's paper on 'forbidden reflections in the Harker-Kasper inequalities'." *Acta Crystallographica*, 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.
- Patterson, A. L. (1935b). "Tabulated data for the seventeen plane groups." *Zeitschrift für Kristallographie*, 90 (6), 543–554.
- Pepinsky, R. (1951). "Phase-limiting relations following from a known maximum value of the electron density." *Acta Cryst.* 4, 284.
- Rees, D. C. (1980). "The influence of twinning by merohedry on intensity statistics." *Acta Crystallographica A*, 36 (4), 578–581.

- Rollett, J.S. (1970). "Crystallographic Computing", edited by F.R. Ahmed, pp. 169–175. *Copenhagen: Munksgaard*.
- Sabine, T. M. (2004). "The flow of radiation in a real crystal." Prince, E. (Ed.). *International tables for crystallography (vol. C): Mathematical, physical and chemical tables* (3. baskı) içinde (609–616). Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.
- 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.
- Sartori, E., Maillet, M., Paugam, M. F., Nicolai, E., Lawrence, M., Atwal, K. S (2005). "A preparation of oxalamide derivatives, useful as inhibitors of plasminogen activator inhibitor-1 (PAI-1)." 27 pp *U.S. Pat. Appl. Publ.*
- Sayre, D. (1952). "The squaring method: A new method for phase determination." *Acta Crystallographica*, 5 (1), 60–65.
- Seijas , L. E., Delgado, G. E., Mora, A. J. Bahsas, A., Briceno, A. (2007). "(2S)-1-Carbamoylpyrrolidine-2-carboxylic acid", *Acta Cryst. C63*, o303-o305.
- D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, ve J.W. Cahn (1984). *Phys. Rev. Lett.*, 53 1951.
- 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.

- Sheldrick, G. M. (1998). “*SHELX-97 A program for crystal structure refinement.*” University of Göttingen, Germany.
- Sheldrick, G. M. (2008). “A history of SHELX.” *Acta Crystallographica A*, 64 (1), 112–122.
- Shen, Q. (1998). “Solving the phase problem using reference beam x-ray diffraction”, *Physical Review Letters*.
- Smyth, M.S. , Martin, J.H.J., (2000), “X Ray Crystallography”, *J Clin Pathol: Mol Pathol* 53: 8–14
- Spek, A. L. (1990). “PLATON: Multi-purpose Crystallographic Tool.” *Acta Crystallographica, A* 46, C34.
- Steno, N. (1669). “De solido intra solidum naturaliter contento dissertationis prodromus.” Firenze: Typographia sub signo Stellæ.
- 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 Samsun: Yüksek Lisans Tezi.
- Şen, B. (2009). *Bazı Organik Moleküllerin Yapısal ve Biçimlenimsel Analizi*, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü İzmir: Yüksek Lisans Tezi.
- Tilley, R.J.D.(2006). “Crystals and crystal structures”, *John Wiley & Sons Ltd*.

- Tunç, T. (2004). *Bazı Hidrazon ve Formazan Komplekslerinin X-ışınları Kırınım Yöntemi, Teorik Yöntem ve Yarı Deneysel Yöntemler ile Yapı Analizi*, Gazi Üniversitesi Ankara: Doktora Tezi.
- Wallwork, S. C. (1980). "Teaching pamphlets 3: introduction to the calculation of structure factors." *Cardiff: University College Cardiff Press*.
- Watkin, D. (2008). "Structure refinement: some background theory and practical strategies", *J.Appl. Cryst.* 41, 491–522
- Waser, J. (1963). "Least-squares refinement with subsidiary conditions.", *Acta Cryst.* 16, 1091–1094
- Weeks, C. M., Detitta, G. T., Miller, R. & Hauptman, H. A. (1993). "Application of the minimal principle to peptide structures.", *Acta Cryst.* D49, 179–181.
- Weeks, C. M., Detitta, G. T., Hauptman, H. A., Thuman, P.& Miller, R. (1994). "Structure solution by minimal-function phase refinement and Fourier filtering. II. Implementation and applications", *Acta Cryst.* A50, 210–220.
- Wen, Y. H., Li, X. M., Wang, L. Zhang, S. S. (2006). "N,N'-Diphenyloxalamide" *Acta Cryst.* E62, o2185-o2186.
- Wilson, A.J.C., (1942), "Determination of absolute from relative X-ray intensity data", *Nature*, 150, 152
- Wilson, A. J. C. (1949a). "The probability distribution of x-ray intensities." *Acta Crystallographica*, 2 (5), 318–321.
- Wilson, A. J. C. (1949b). "X-ray optics." *London: Methuen*.
- Wilson, A.J.C (1950). "Largest likely values for the reliability index", *Acta Cryst.* 3. 397–398.

- Wolff, P. M. de ve Bouman, J. (1954). "A fundamental set of structure factor inequalities." *Acta Crystallographica*, 7 (4), 328–333.
- Woolfson, M. M. (1954). "The statistical theory of sign relationships." *Acta Crystallographica*, 7 (1), 61–64.
- Woolfson, M.M. (1956). "An improvement of the 'heavy-atom' method of solving crystal structures.", *Acta Cryst.* 9, 804–810.
- 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 Crystallographica A*, 46 (5), 409–413.
- Woolfson, M. M., (1997). "*An Introduction to X-Ray Crystallography.*" 2nd Edition, Cambridge University.
- 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. and Ohba, S. (1999). "N (Isopropyl)norbornane-endo-2,3-dicarboximide.", *Acta Cryst.* C55, 960–962.
- Xie, M., Zou, P., He, Y.J., Liu, Y. and Huang, B. (2009). "2-(Carbazol-9-yl)acetic acid.", *Acta Cryst.* E65, o2860.
- Zachariasen, W. H. (1952). A new analytical method for solving complex crystal structures. *Acta Crystallographica*, 5 (1), 68–73.
- Zimmermann, J., Kolb, R., Hesse, S., Schlapp, M., Schmechel, R. ve von Seggern, H. (2004). "Preparation-induced F-centre transformation in BaFBr:Eu²⁺." *Journal of Physics D: Applied Physics*, 37 (17), 2352–2357.