

**DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BAZI ORGANİK BİLEŞİKLERİN**  
**KRİSTALOGRAFİK VE BİÇİMLENİMSEL**  
**İNCELENMESİ**

**Serap KÖKTAŞ**

**Ocak, 2009**

**İZMİR**

**BAZI ORGANİK BİLEŞİKLERİN  
KRİSTALOGRAFİK VE BİÇİMLENİMSEL  
İNCELENMESİ**

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

**Serap KÖKTAŞ**

**Ocak, 2009  
İZMİR**

## YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

SERAP KÖKTAŞ tarafından YRD. DOÇ. DR. MUHİTTİN AYGÜN yönetiminde hazırlanan “BAZI ORGANİK BİLEŞİKLERİN KRİSTALOGRAFİK VE BİÇİMLENİMSEL İNCELENMESİ” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Yrd . Doç. Dr. Muhittin AYGÜN

Danışman

Prof . Dr. Kemal KOCABAŞ

Jüri Üyesi

Prof . Dr. Mustafa EROL

Jüri Üyesi

Prof .Dr. Cahit HELVACI

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca bilgi ve tecrübesiyle beni yönlendiren, sıcak ilgisiyle bilimsel çalışma şevki kazandıran, karşılaştığım sorunları aşmamda büyük bir sabırla bana yardımcı olan değerli hocam Yrd . Doç. Dr. Muhittin AYGÜN'e ,

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

The Zurich School of Crystallography 2008 University of Zurich programına katılmam için burs sağlayan International Union of Crystallography (IUCR) 'ye

The Zurich School of Crystallography 2008 University of Zurich programındaki tüm hocalara içtenlikleri ve hoşgörülerini için,

Tez çalışmamın son aşamasında, eğitimim için bana her türlü desteği veren Omega Kalibrasyon Şirketi yöneticilerine özellikle Fizik ve Fizikçiye verdiği değerden dolayı Salih AYVAZ'a

Anlaşırları ve destekleri için canım aileme,

Teşekkürü borç bilirim.

**Serap KÖKTAŞ**

## BAZI ORGANİK BİLEŞİKLERİN KRİSTALOGRAFİK VE BİÇİMLENİMSEL İNCELENMESİ

### ÖZ

'4-(2-furilmetilen)-2-(4-metilfenil)-5-oksazolon' ve '*N,N*'-Bis-(3,5-diokso-4-azatrisiklo [5.2.1.0<sup>2,6</sup>] dec-8-en-4-il) oksalamid' bileşiklerinin moleküler ve kristal yapıları tek kristal X-ışını kırınımı yöntemiyle belirlenmiştir.

Monoklinik sistemde kristallenen oksazolon bileşiğinin yapısı, 950 yansıma kullanılarak direk yöntemlerle çözülmüştür. En küçük kareler ve fark fourier yöntemi kullanılarak 204 atomik parametrenin artırılması sonucu R=0,048 değerine ulaşılmıştır. Oksazolon halkası içindeki bağ uzunlukları ve bağ açılarının literatürle uyum içinde olduğu gözlenmiştir. Oksazolon ve furil ringleri arasındaki C atomu bozulmuş trigonal bağ geometrisine sahiptir. Molekül hemen hemen düzlemsel olup, Z biçimleniminde ortaya çıkmaktadır. Bu ayrıca PM3 yarı deneysel yöntemiyle de doğrulanmış ve molekülün T(N1-C9-C10-C11) torsiyon açısının değişimine göre enerji dağılımı oluşturulmuştur. Kristal yapının C-H...O tipi moleküller arası, pi-pi ve C-O...pi zayıf etkileşimler ile kararlı durumda olduğu gözlenmiştir.

Triklirik sistemde kristallenen oksalamid bileşiğinin uzay grubu P-1 'dir. Moleküler yapı 3428 yansıma kullanılarak direk yöntemlerle çözülmüştür. En küçük kareler ve fark fourier yöntemi kullanılarak 234 atomik parametrenin artırılması sonucu R=0.041 değerine ulaşılmıştır. Asimetrik birim içinde oksalamid molekülünün yarısı bir çözücü dimetilformamid ile birlikte ortaya çıkmaktadır. Molekülün orta noktasında bir terslenme merkezi mevcuttur. C=O grupları C10-C10i bağına göre zıt yönelimde olup, molekül trans biçimlenimine sahiptir. Molekülün bisiklohepten kısmı kayak biçimlenimine sahiptir. Kristal yapı N-H...O ve C-H...O tipi moleküller arası etkileşimlerle kararlı haldedir.

**Anahtar Sözcükler:** Kristal yapı, moleküler yapı, oksazolon, oksalamid, PM3.

# CRYSTALLOGRAPHIC AND CONFORMATIONAL INVESTIGATIONS OF SOME ORGANIC COMPOUNDS

## ABSTRACT

Molecular and crystal structure of 4-(2-furylmethylene)-2-(4-methylphenyl)-5-oxazolone and *N,N'*-Bis-(3,5-dioxo-4-azatricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]dec-8-en-4-yl) oxalamide have been determined by single crystal X-ray diffraction study.

The oxazolone compound which was crystallized in monoclinic crystal system and solved by direct methods with using a total of 950 reflections. Structure was refined by least-square and difference-Fourier methods to a conventional  $R=0,048$  for 204 parameters. The bond lengths and angles of the oxazolone ring are comparable in the literature. The C atom between the furyl and oxazolone rings displays a distorted trigonal bonding geometry. The molecule is almost planar and adopts the *Z* configuration. Besides, this result proved by PM3 semi-empirical method and according as the selected torsion angle  $T(N1-C9-C10-C11)$  in the molecule, energy profile is calculated. The crystal structure stabilized C-H...O type intermolecular, pi-pi and C-O...pi weak interactions.

The oxalamide compound which was crystallized in triclinic system is related to P-1 space group. The molecular structure was solved by direct methods with using a total of 3428 reflections. The structure was refined by least-square and difference-Fourier methods to a conventional  $R=0.041$  for 234 parameters. The half oxalamide molecule is in the asymmetric unit together with one dimethylformamide solvent molecule. The molecule has an inversion centre on the middle point of the molecule. The two C=O groups lie on opposite sides of the bond C10-C10i and the molecule adopts the trans conformation. The bicycloheptene ring adopts a boat conformation. The crystal structure stabilized by N-H...O and C-H...O type intermolecular interactions.

**Key words:** Crystal structure, molecular structure, oxazolone, oxalamide, PM3.

## İÇİNDEKİLER

Sayfa

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU .....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZ .....	iv
ABSTRACT .....	v
<b>BİRİNCİ BÖLÜM - GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
1.1 Giriş.....	1
<b>İKİNCİ BÖLÜM - X- IŞINI KIRINIMI.....</b>	<b>3</b>
2. 1 X-Işınları .....	3
2. 2 Sürekli ve Kesikli X-Işınları .....	5
2. 3 X-Işınlarının Bir Kristalden Saçılması.....	6
2. 4 Bragg Kırınımı .....	8
2. 5 Kırınım Şiddetlerinin Toplanması ve Verilerin Düzeltilmesi.....	10
2. 5. 1 Skala Faktörü.....	11
2. 5. 2 Lorentz Faktörü .....	11
2. 5. 3 Kutuplanma Faktörü.....	11
2. 5. 4 Debye Faktörü .....	12
2. 5. 5 Soğurma Faktörü .....	12
2. 5. 6 Sönüm Faktörü .....	13
2. 5. 7 Anormal Saçılma Faktörü .....	13
<b>ÜÇÜNCÜ BÖLÜM-KRİSTAL YAPILARIN ÇÖZÜMÜ .....</b>	<b>14</b>
3. 1 Elektron Yoğunluğu Fonksiyonu .....	14
3. 2 Faz Sorunu .....	15
3. 3 Direk Yöntemler.....	16

3.3.1 Normalize Yapı Faktörü.....	17
3.3.2 Birimsel Yapı Faktörü.....	18
3.4 Faz Seti Doğruluk Kriterleri .....	19
3.4.1 Mabs.....	19
3.4.2 $R_{\alpha}$ FOM.....	19
3.4.3 Nqual.....	20
<b>DÖRDÜNCÜ BÖLÜM- KRİSTAL YAPI ARITIMI .....</b>	<b>21</b>
4.1 Arıtım Yöntemleri.....	21
4.1.1 En Küçük Kareler Yöntem.....	21
4.1.2 Fark Fourier Yöntemi.....	24
4.2 Yapı Çözümünde Doğruluk Kriterleri .....	25
4.2.1 R (Güvenirlilik Faktörü) .....	25
4.2.2 Yerleştirme Faktörü .....	26
4.2.3 Fark Fourier Haritası.....	26
4.2.4 Tahmini Standart Sapmalar.....	26
<b>BEŞİNCİ BÖLÜM- KRİSTALOGRAFİK HESAPLAMALAR.....</b>	<b>27</b>
5.1 Metrik Matris .....	27
5.2 Ters Örgü .....	29
5.3 Temel Dönüşümler.....	32
5.4 Triklirik'ten Ortanormal Eksene Dönüşüm.....	34
5.5 Kartezyen Sistemde Dönü.....	36
5.6 Basit Kristalografik Hesaplamalar .....	38
5.6.1 Torsiyon Açısı.....	38
5.6.2 Nokta Takımlarından Geçen En İyi Düzlem.....	38
5.7 Niggli İndirgeme Hücresi.....	39



<b>ALTINCI BÖLÜM -KUANTUM MEKANİKSEL YARI DENEYSEL YÖNTEMLER .....</b>	<b>40</b>
6.1 Ab Initio Yöntemleri .....	40
6.1.1 Born-Oppenheimer Yaklaşımı .....	42
6.1.2 Öz uyumlu Alan ( self consistent field scf) Yaklaşımı .....	42
6.2 Yarı Deneysel Yöntemler.....	42
6.2.1 Hartree-Fock Alan, HF-SCF Yöntemi .....	43
6.2.2 Austin Model 1 ve Parametrize Model 3 .....	44
<b>YEDİNCİ BÖLÜM- DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....</b>	<b>46</b>
7. 1 C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>3</sub> Kristali.....	46
7. 1. 1 C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>3</sub> Kristalinin Deneysel Sonuçları.....	46
7. 1. 2 C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>3</sub> Kristalinin Geometrik Şekilleri .....	54
7. 2 C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> ·2(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO) Kristali .....	58
7. 2. 1 C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> ·2(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO) Kristalinin Deneysel Sonuçları.....	58
7. 2. 2 C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> ·2(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO) Kristalinin Geometrik Şekilleri .....	66
<b>SEKİZİNCİ BÖLÜM - SONUÇLAR</b>	
8.1 Sonuç ve Tartışma.....	69
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>72</b>

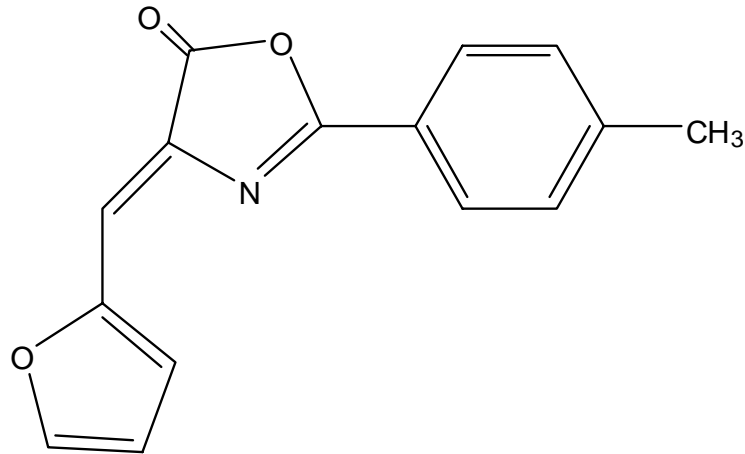
# BİRİNCİ BÖLÜM

## GİRİŞ

Kristal halindeki maddelerin fiziksel ve kimyasal yapılarını inceleyen bilim dalına kristalografi denir. Kristalin yapısının nasıl bir düzende olduğunu, bu düzen ile maddenin özellikleri ve atomun yapısı arasındaki ilişkiyi anlamlandırır. Kristalografi kimya, jeoloji, biyoloji, malzeme bilimleri, metalurji ve fizik gibi birçok bilim dalıyla iç içedir. Geniş bir alanı etkilediği içinde günümüzde büyük önem taşımaktadır.

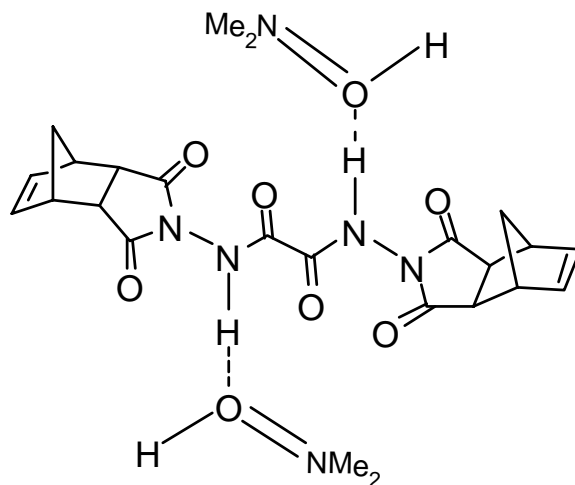
Kristal yapının belirlenmesinde en etkin yöntem tek kristal X-ışınları kırınımı tekniğidir. Bu teknik birim hücredeki atomların konumlarını, bağ açılarını, bağ uzunluklarını, örgüdeki atomların ısıt titreşim değişkenlerini ve elektron yoğunluğunu belirlemede kullanılır.

Bu tez çalışmasında '4-(2-furilmetilen)-2-(4-metilfenil)-5-oksazolon' ve '*N,N*-Bis-(3,5-diokso-4 azatrisiklo [5.2.1.0<sup>2,6</sup>] dec-8-en-4-il) oksalamid dimetilformamid disolvate' bileşiklerinin moleküler ve kristal yapıları tek kristal X-ışını kırınımı yöntemiyle belirlenmiştir.



Şekil 1.1 '4-(2-furilmetilen)-2-(4-metilfenil)-5-oksazolon' kristalinin kimyasal diyagramı

Oksazolon türevleri obezite, şeker hastalığı, kanser, depresyon, ağrı ve ateş durumlarında biyoaktif madde olarak kullanılmaktadır. Buna ek olarak mantar ev bakterilere karşı da etkilidir. Bazı oksazolon türevleri ilaç sanayinin yanı sıra, boyar madde olarak da kullanılmaktadır.



Şekil 1.2 '*N,N'*-Bis-(3,5-diokso-4 azatrisiklo [5.2.1.0<sup>2,6</sup>] dec-8-en-4-il) oksalamid dimetilformamid disolvate' kristalinin kimyasal diyagramı

Oksalamid türevleri tıpta tüberkuloz, tümör, HIV, hipertansiyon tedavisinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Gagarina ve diğerleri, 1994) Ayrıca Plazminojen aktivör inhibitörü olarak biyoaktifliği test edilmiştir (Sartori ve diğerleri, 2005)

Bu çalışmada ele alınan oksazolon X-ışını kırınım verileri, İspanya Oviedo Asturias Üniversitesi Kimya Fakültesi X ışını laboratuvarlarında, Nonius Kapa CCD difraktometresiyle, oksalamide X-ışını kırınım verileri, İsviçre Zürih Üniversitesi Organik Kimya Enstitüsünde Diffraction Xcalibur CCD difraktometresiyle toplanmıştır. Toplanan veriler Dokuz Eylül Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Kristalografi Veri Analizi Laboratuvarı'nda, SHELXS-97 (Sheldrick, 1998) programıyla çözülmüş, atomik parametreler en küçük kareler ve fark fourier yöntemleriyle SHELXL-97 (Sheldrick, 1998) programı kullanılarak artırılmıştır. Geometrik hesaplamalar ve moleküler grafikler için WINGX (Farrugia, 1999), ORTEP-III (Farrugia, 1997), PLUTON (Spek, 1990) ve PLATON (Spek, 1990) programları kullanılmıştır.

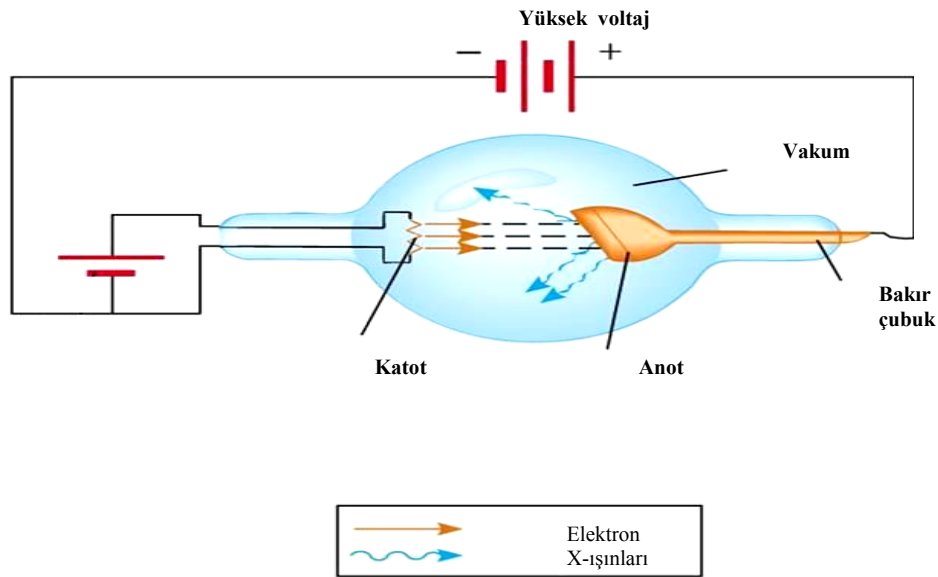
## İKİNCİ BÖLÜM

### X- IŞINI KIRINIMI

#### 2.1 X-Işınları

X-ışınları, Alman fizikçi Wilhelm Conrad Röntgen tarafından 8 Kasım 1895'de keşfedilmiştir. Bu tarihte Würzburg'da fizik profesörü olan W.C.Röntgen (1845-1923) tümüyle havası boşaltılmış vakum tüp kullanarak gazlarda elektriğin iletilmesi konusunda deneyler yaparken rastlantı sonucu; Baryum platin siyanür kaplı bir kağıt yaprağının, yakınında duran tamamen siyah karton kaplı bir katot ışını tüpünü açtığı anda ışıdamaya başladığını fark etmiş, bu tür ışıdamaya neden olan ışınlara, "X-ışınları" adını vermiştir (Özyetiş, 2005). Bir hafta sonra, eşinin parmağında takılı olan nikah yüzüğünü ve parmak kemiklerini çok açık bir şekilde açıklayan bir X-ışını fotoğrafını çekti. Bu fotoğraf, bilim çevrelerinde ve geniş halk kitlelerinde büyük heyecan yarattı. Röntgen'in, "X-ışınları" olarak isimlendirdiği ışınlara arkadaşları Röntgen ışınımları ismini önerdiler. Almanca konuşulan ülkelerde bu ışınlar Röntgen ışınımı olarak referans edilmektedir.

X-ışınları çok hızlı elektronların bir metale çarptığında madde içinde ivmelenmeleri sonucu oluşurlar. Metal hedef üzerine çarpan serbest elektronlar enerjisinin tamamını veya bir kısmını metal atomlarına aktararak, atomların denge durumlarını bozar. Böylece çok küçük dalga boylu elektromanyetik ışınımlar salınmasına neden olur. Elektronlar anoda çarpınca enerjilerinin % 98-99 kadarını ısı enerjisine, % 1-2 kadarını X-ışınlarına dönüştür.



Şekil 2.1 Sürekli X-ışınları

Elektronlar enerjilerini anot ile katot arasına uygulanan yüksek voltajdan alırlar. Oluşan X-ışınlarının dalga boyu ve şiddeti, anot ile katot arasına uygulanan voltajın büyüklüğüne bağlıdır.

X-ışınlarının Temel Özellikleri:

1. X-ışınlarının dalga boyları çok küçüktür. ( $0,1\text{\AA} - 100\text{\AA}$ )
2. Enerjileri dolayısıyla girginlikleri çok büyük elektromanyetik dalgalardır.
3. Kırınım, girişim ve kutuplanma gibi özellikleri vardır.
4. Elektrik ve manyetik alanlardan etkilenmezler.
5. Floresans etki gösterirler ve fotoelektrik olay oluştururlar.
6. İnsan vücudundan, kalın metal parçalardan, tahtadan ve diğer saydam olmayan cisimlerden geçebilirler. Kurşun levhalarca tutulabilirler.
7. Canlı hücrelerde mutasyona ve doku yapısının bozulmasına sebep olurlar.
8. Duyu organlarımız tarafından hissedilmezler.
9. Görünür bölgedeki ışınlar gibi doğrusal olarak yayılırlar (Yılmaz, 1997) .

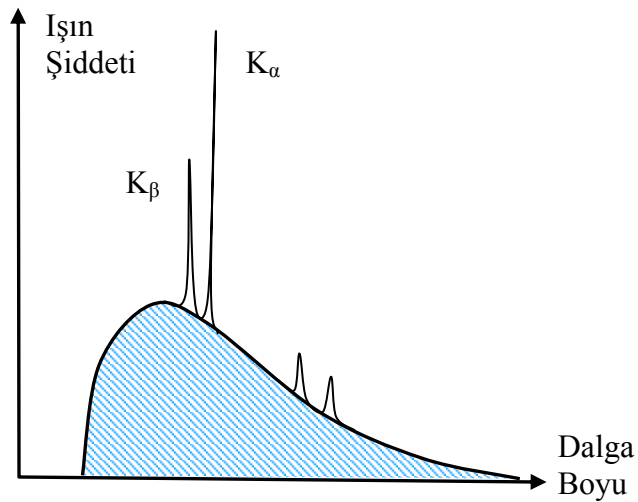
X-ışınları sürekli ve kesikli olacak şekilde ortaya çıkar.

## 2.2 Sürekli ve Kesikli X ışınları;

Anoda çarpan elektronlar enerjilerini çok sayıda çarpışma sonunda bitirirlerse çok farklı dalga boylarında X-ışınlarının oluştuğu görülür. Bu ışınlara sürekli X-ışınları denir, bir çok dalga boyunu içinde barındırdığı için Beyaz X-ışınları olarak da adlandırılır (Kuzucu, 2004).

$$E = eV = \frac{hc}{\lambda_1} + \frac{hc}{\lambda_2} + \frac{hc}{\lambda_3} + \dots \quad (2.2.1)$$

Bir atomda üst tabakalardan en iç tabakalara elektron geçişleri sırasında açığa çıkan ışınlarda X-ışınlarıdır. Bu ışınlar atomların yapısı hakkında bilgi verir. Bir atomdan yayılan X-ışınında hem sürekli hem de kesikli X-ışınları vardır.



Şekil 2.2 Kesikli X-ışınları

Burada  $K_\alpha$  ve  $K_\beta$  çizgileri moniplen atomunun karakteristik X ışını çizgileri, geri kalanı ise sürekli X-ışını spektrumunu vermektedir. Karakteristik X-ışınları  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  ve  $\delta$  gibi bir seri olarak adlandırılırlar. Karakteristik X-ışınının oluşabilmesi için en içteki kabukta elektron boşluklarının olması ve bu boşluklara elektron geçişlerinin olması önemlidir (Kolsuz, 2004).

### 2.3 X-Işınlarnın Bir Kristalden Saçılması

Elektron sayısı  $Z$  olan bir atomda  $Z$  tane saçılma olması beklenir. Atomdaki elektronlar arasındaki uzaklık ile X-ışını dalga boyu birbiriyle orantılıdır. Elektronların her biri dalgalara engel olur ve saçılma gözlenir. Bir atomun, X-ışını belli bir yönde saçma yeteneği atomik saçılma faktörü olarak bilinir ve bir atomun saçtığı dalga genliğinin  $E_a$ , bir elektronun saçtığı dalga genliği  $E_e$  oranına eşittir (Azarof, 1968).

$$f = \frac{E_a}{E_e} \quad (2.3.1)$$

Saçılma faktörünün maksimum değeri  $Z$  elektron sayısına eşittir. Bu durumda tüm elektronlar aynı fazdadır. Atomik saçılma faktörünün değeri; atomik elektronların sayısına ve dağılımına, gelen ışının dalga boyuna ve saçılma açısına bağlıdır (Kittle, 1996).

Bir vektörel faz diyagramı yardımı ile saçılan dalgaların toplamını gösterebiliriz. X-ışınlarının  $N$  atomlu bir yapıda kırınımına uğradığını düşünelim. Saçılan dalgaların toplamı;

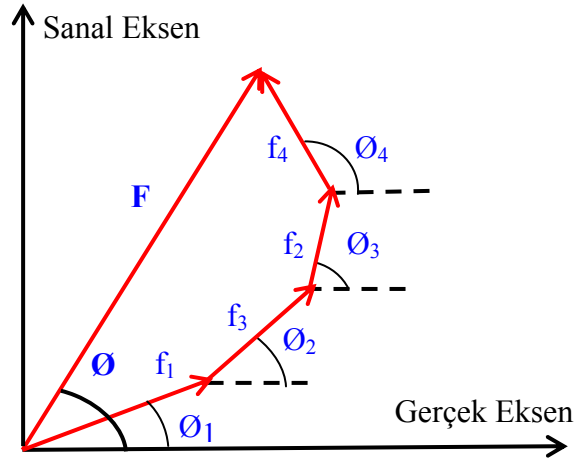
$$F = f_1 \cdot e^{i\phi_1} + f_2 \cdot e^{i\phi_2} + \dots + f_j \cdot e^{i\phi_j} + \dots + f_N \cdot e^{i\phi_N} \quad (2.3.2)$$

olacaktır. Buradan  $f_j$ , atomik saçılma faktörüdür.

Bu toplamın vektörel faz diyagramı üzerindeki gösterimi Şekil 2.3 da verilmiştir. Vektörel faz diyagramında toplam;

$$F = |F_0| \cdot e^{i\phi} \quad (2.3.3)$$

olarak ifade edilir.



Şekil 2.3 Yapı faktörlerinin vektörel faz diyagramı üzerindeki gösterimi

Yapı faktörünün büyüklüğü;

$$|F|^2 = F^* F = F_0^2 e^{i\phi} e^{-i\phi} \quad (2.3.4)$$

$$|F|^2 = F_0^2 \quad (2.3.5)$$

ile ifade edilir.

A ve B sırasıyla yapı faktörünün gerçel ve sanal bileşenleri ve  $\phi$  faz açısı olmak üzere;

$$|F| = (A^2 + B^2)^{1/2} \quad (2.3.6)$$

$$A = \sum_{j=1}^N f_j \cos \phi_j \text{ ve } B = \sum_{j=1}^N f_j \sin \phi_j \quad (2.3.7)$$

yazılabilir. Buradan  $\tan \phi = \frac{B}{A}$  ifadesi elde edilir.

Birim hücre içinde, kesirsel koordinatları  $x_j, y_j, z_j$  ( $j=1,2,3,\dots,N$ ) olan genel bir yapı göz önüne alındığında,  $j$ . atomdan saçılan dalgaların toplam yol farkı,



$$S_j = \lambda(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (2.3.8)$$

ile ifade edilir.

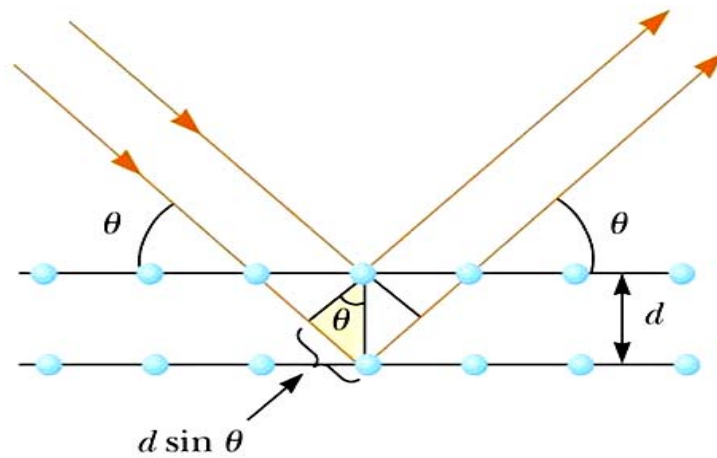
Faz farkı ise;

$$\phi_j = \left( \frac{2\pi}{\lambda} \right) S_j \quad \text{veya} \quad \phi_j = 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (2.3.9)$$

olur. (Altinkulp, 2006)

## 2.4 Bragg Kırınım Yasası

X-ışınlarının bulunmasından sonra, 1912 yılında Max Von Laue tarafından X-ışını kırınımı keşfedilmiştir. Max Von Laue, periyodik bir kristale atomlar arası uzaklık mertebesinde dalga boyuna sahip X-ışını göndermiştir. Kristal X-ışınlarına bir ağ gibi davranmış ve X-ışınlarını kırınıma uğratmıştır. Böylelikle X-ışınlarının dalgalı yapıda olduğu ispatlanmıştır. X-ışını kırınımında kristallerin kullanımı İngiliz Fizikçi Bragg tarafından geliştirildiği için Bragg Kırınımı olarak bilinir. Bu yöntem X-ışınlarının tanımlanmasında önemli olduğu kadar kristal yapıların incelenmesinde önemli yer tutar.



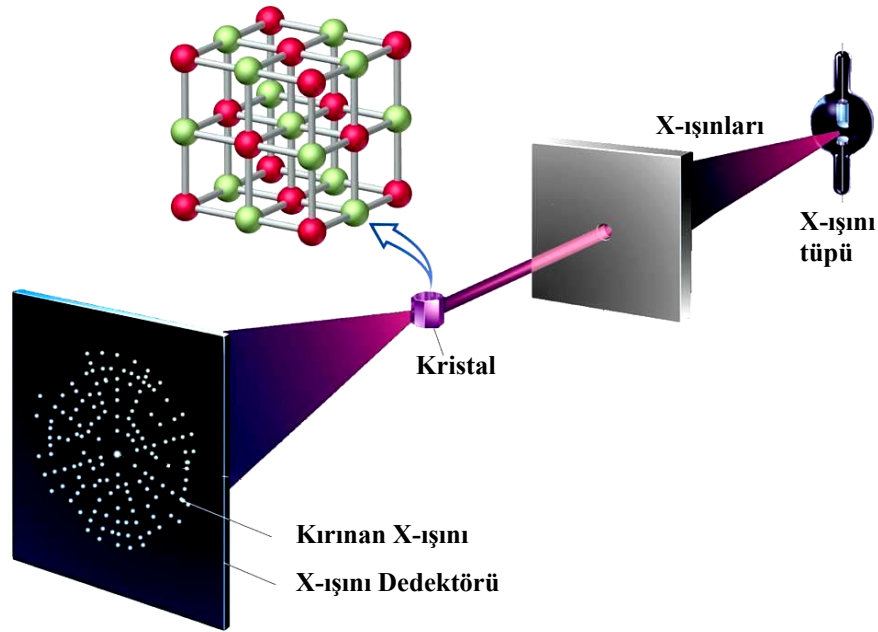
Şekil 2.4 X-ışınlarının bir düzlemden yansıması

Kristale belli bir açıyla gelen elektromanyetik dalga kristale çarptığında her atomda ışımın bir kısmı saçılır. Şekildeki iki ardışık düzlemden yansıyan iki dalga arası yol farkı;  $2d\sin\theta$  'dır. Kırınan dalgaların aynı fazda olabilmesi için yol farkı  $\lambda$  dalga boyunun, tam katları olmalıdır.

$$n\lambda=2d\sin\theta \text{ (Bragg yasası)} \quad (2.4.1)$$

İncelenen kristaldeki düzlemlere gelen X-ışınlarının kırınımına uğrayabilmesi için  $\sin\theta$  birden daha büyük olamayacağı için kullanılacak ışığın dalga boyu, kristalin düzlemler arası mesafesinin 2 katından daha küçük olması gerekir. O halde  $\lambda \leq 2d$  şartı sağlanmalıdır. Bu şart bize görünür ışığın kırınım olayında neden kullanılmadığını açıklar (Yılmaz, 1997).

Düzlem aralığı bilinen bir kristal üzerine monokromatik X-ışınları gönderildiğinde, kırınım saçakları incelenerek dalga boyu bulunabilir. X-ışınlarının dalga boyu bilindikten sonra Bragg yasası yardımıyla yapısı bilinmeyen kristaller incelenir. Buna X-ışını kristalografisi denir. X-ışını kristalografisi sayesinde DNA molekülünün yapısı belirlenmiştir.



Şekil 2.5 X-ışınlarının bir kristalden geçtikten sonra oluşturduğu kırınım deseni

## 2.5 Kırınım Şiddetlerinin Toplanması ve Verilerin Düzeltilmesi

Kristalden kırınıma uğrayan X-ışınlarının şiddetini etkileyen fiziksel ve geometrik faktörler vardır. Kristalin herhangi bir ( $hkl$ ) indisli düzleminden kırınıma uğrayan X-ışınlarının şiddeti;

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

ifadesi ile verilir.

K=Skala faktörü

L= Lorentz faktörü

P= Polarizasyon (Kutuplama) faktörü

T= Debye – Waller Sıcaklık faktörü

A= Soğurma faktörü

E= Sönüm katsayısı

olarak gösterilir.

### 2.5.1 Skala Faktörü ( K )

Deneysel olarak ölçülen bağıl şiddetle, hesaplanan mutlak şiddet değerlerini aynı skalaya getirmek için skala faktörü kullanılmaktadır.

$$I_{hes} = KI_{ölç} \quad (2.5.1.1)$$

$$|F_{hes}|^2 = K|F_{ölç}|^2 \quad (2.5.1.2)$$

Skala faktörü Wilson istatistiği yöntemi ile yaklaşık olarak belirlendikten sonra en küçük kareler artımı sırasında değişken bir parametre olarak işlem görür.

### 2.5.2 Lorentz Faktörü

X-Işını demetine maruz kalan kristalin herhangi bir ( $hkl$ ) düzleminin konumu sabit olmayıp,  $w$  açılal hızı ile değişir. Bu nedenle ölçülen herbir Bragg yansımasının şiddeti yansımanın olduğu ( $hkl$ ) düzleminin yansıma konumundaki kalma süresi dikkate alınarak düzeltilir. Bu düzeltme katsayısına Lorentz faktörü denir. Lorentz faktörü şiddet toplama yöntemine bağlı olarak değişik değerler alır.

$$L = (\sin 2\theta)^{-1} \quad (2.5.2.1)$$

### 2.5.3 Polarizasyon (Kutuplanma) Faktörü

Bir X-ışını kaynağından çıkan x-ışınları polarize olmayıp, ışının yayılma doğrultusuna dik bütün yönlerde elektrik ve manyetik alan vektörüne sahiptir. Polarize olmamış x-ışınları kristalden difraksiyona uğrayıp Bragg saçılması yaptıktan sonra polarize olurlar, polarize olan bu ışınların şiddetlerinde ise bir azalma görülür.

$$p = \frac{1}{2}(1 + \cos^2 2\theta) \quad (2.5.3.1)$$

### 2.5.4 Debye – Waller Sıcaklık faktörü

Kristal yapı faktörü ifadesi türetilirken atomlar birim hücre içerisinde durgun olarak kabul edilmiştir. Oysa gerçekte, mutlak sıfır sıcaklığının üstündeki tüm sıcaklık değerlerinde, atomlar, sahip oldukları termal enerji nedeni ile denge konumu etrafında, titreşim hareketi yaparlar. Atomların titreşim genlikleri kristalin içinde bulunduğu ortamın sıcaklığı ile orantılı bir şekilde artar. Bu titreşimler atomların bağlı koordinatlarını, dolayısı ile kırınım desenini, etkiler. Atomların termal hareketleri onların atomik saçılma faktörünü etkileyeceğinden, T sıcaklığında bir atomun atomik saçılma faktörü için,

$$T = e^{-B(\sin^2 \theta) / \lambda^2} \quad (2.5.4.1)$$

B izotropik sıcaklık faktörü olarak bilinir.

$$B = 8\pi^2 \overline{u^2} \quad (2.5.4.2)$$

$\overline{u^2}$  atomun denge konumundan itibaren yer değiştirmesinin karesinin ortalamasıdır.

### 2.5.5 Soğurma Faktörü

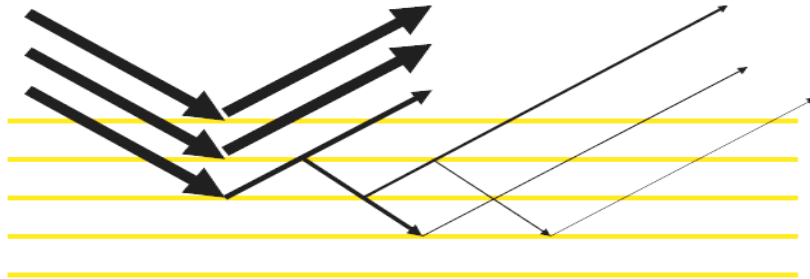
$I_0$  şiddetindeki bir X-ışınları demeti  $x$  kalınlığındaki bir kristali geçtiğinde şiddetinde bir azalma olur. Şiddetin azalmasına neden olan soğurma ve saçılmadır. Soğurma durumunda elektromanyetik enerji termal enerjiye dönüşür. X-Işının kristali geçtikten sonraki şiddeti,

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (2.5.5.1)$$

ile gösterilir. Burada  $\mu$  ; çizgisel soğurma katsayısı,  $x$  ; ışınların kristal içinde aldığı yoldur. (Güneş, 2008)

### 2.5.6 Sönüm Faktörü

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



Şekil 2.6 Işınların örgü düzlemlerden çoklu yansımaları

### 2.5.7 Anormal Saçılma Faktörü

Bilindiği gibi elektronlar çekirdeğin çevresinde belirli kuantum durumlarında bulunmakta ve doğal frekanslarında titreşmektedirler. Gelen ışının frekansı bu elektronların frekansına yakın olduğu durumlarda rezonans olayı meydana gelir. Bu durumdaki saçılma anormal saçılma olarak adlandırılır. Yeni saçılma faktörü  $f_a$ , şöyle ifade edilir:

$$f = f_a + \Delta f' + i f'' = f' + i f'' \quad (2.5.7.1)$$

$\Delta f'$  ve  $f''$  saçılma düzeltmelerinin gerçel ve sanal kısımları olarak adlandırılır (Sevinçek, 2006).

## ÜÇÜNCÜ BÖLÜM

### KRİSTAL YAPILARIN ÇÖZÜMÜ

#### 3.1 Elektron Yoğunluğu

Bir kristal yapı analizinin amacı, kırınım verilerinden hareket ederek o yapıya ait atomik konumları bir başka deyişle elektron yoğunluğu dağılımını elde etmektir (Türtekin, 2000). Kristal içerisinde bulunan atomlar periyodik bir düzen içerisinde. Atomik konumların bir göstergesi olan elektron yoğunluğu fonksiyonu,  $\rho(\vec{r})$ , yine periyodik bir fonksiyon olan Fourier serisi ile üç boyutta denklem 3.1.1 deki gibi gösterilir.

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F_{hkl} e^{-2\pi i \vec{s} \vec{r}} \quad (3.1.1)$$

Burada  $V$  birim hücrenin hacmini,  $\vec{r}$  gerçek örgü baz vektörü,  $\vec{s}$  ters örgü baz vektörünü belirtir.

$$\begin{aligned} \vec{r} &= x\vec{a} + y\vec{b} + z\vec{c} \\ \vec{s} &= h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \end{aligned} \quad (3.1.2)$$

ile temsil edilir.  $F_{hkl}$  kristal yapı faktörüdür.

$$\begin{aligned} F_{hkl} &= A_{hkl} + iB_{hkl} \\ A_{hkl} &= \sum_{j=1}^N f_j \cos 2\pi \vec{r}_j \cdot \vec{s} = \sum_{j=1}^N f_j \cos 2\pi (hx_j + ky_j + lz_j) \\ B_{hkl} &= \sum_{j=1}^N f_j \sin 2\pi \vec{r}_j \cdot \vec{s} = \sum_{j=1}^N f_j \sin 2\pi (hx_j + ky_j + lz_j) \end{aligned} \quad (3.1.3)$$

ile temsil edilir

Herhangi bir  $F_{hkl}$  kristal yapı faktörünün faz açısı  $\phi_{hkl}$  'dir.

$$\phi_{hkl} = \tan^{-1} \left( \frac{B_{hkl}}{A_{hkl}} \right) \quad (3.1.4)$$

ile temsil edilir.  $A_{hkl}$  ve  $B_{hkl}$ 'yi  $\phi_{hkl}$  cinsinden yazarsak;

$$A_{hkl} = |F_{hkl}| \cos \phi_{hkl} \quad B_{hkl} = |F_{hkl}| \sin \phi_{hkl} \text{ elde edilir.}$$

Böylece yapı faktörü;

$F_{hkl} = |F_{hkl}| (\cos \phi_{hkl} + i \sin \phi_{hkl}) = |F_{hkl}| e^{i\phi_{hkl}}$  şeklinde yazılabilir.  $\phi_{hkl}$  cinsinden elektron yoğunluğu;

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F_{hkl} e^{-[2\pi i(hx+ky+lz)-\phi_{hkl}]} \quad (3.1.5)$$

Bu ifade elektron yoğunluğu fonksiyonunun pozitif olacağının bir göstergesidir (Güneş, 2008).

### 3.2 Faz Sorunu

Bir kristalin elektron yoğunluğu fonksiyonunu belirleyebilmek için o yapıya ait kristal yapı faktörleri ve faz açılarına ihtiyaç vardır. Yapı faktörü X-ışınları şiddetlerinden elde edilmesine rağmen, faz açıları değerlerini doğrudan bulabilmek mümkün değildir. Deneysel metotlarla belirlenemeyen faz açılarının çeşitli metotlarla tespit edilmesi gerekir. Bu durum kristalografide 'faz sorunu' olarak bilinir (Türtekin, 2000).

$$\begin{aligned} F &= F_0 e^{i\phi} \\ |F|^2 &= F^* F = F_0^2 e^{i\phi} e^{-i\phi} \\ |F|^2 &= F_0^2 \end{aligned} \quad (3.2.1)$$

Faz açılarını belirleyip kristal yapıya ulaşabilmek için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemlerden direkt yöntemleri inceleyelim.



### 3.3 Direk Yöntemler;

Direk yöntemlerin dışındaki bir çok yöntemlerde, elektron yoğunluğu haritasını elde etmek için, faz bilgisinin ayıklanarak sonuca gidilmesi hedeflenmiştir. Harker ve Kasper, 1948 yılında yayınladıkları makale ile, kristal yapı faktörleri ile faz bilgisi arasında kesin bir ilişkinin var olduğunu ve faz bilgisinin direk olarak kristal yapı faktörlerinden türetilebileceğini gösterdiler. Kristal yapı çözümünde devrim niteliğinde olan bu buluştan sonra geliştirilen, faz bilgisini direk olarak kristal yapı faktöründen bulmaya yönelik, yöntemlere direk yöntemler denilmektedir. Faz bilgileri kristal yapı faktörlerinden (veya yansıma şiddetlerinden) direk olarak bulunurken şu iki fiziksel gerçekten yararlanılır:

a) Elektron yoğunluğu asla negatif olamaz.

b) Elektron yoğunluğu, atomik konumlar civarında birbirinden izole edilmiş küresel simetrik dağılım gösteren pikler şeklinde olup diğer bölgelerde sıfıra yakın değerler alır.

Elektron yoğunluğunun sıfır ya da pozitif bir değer alma sınırlaması Jerome Karle ve Herbert Hauptman tarafından 1952 yılında ifade edilmiş olan yapı faktörleri arasında eşitsizlik ilişkilerine sebep olur. Karle–Hauptman eşitsizlikleri sadece elektron yoğunluğu fonksiyonunun pozitif olmasından yola çıkılarak elde edilmiştir.

$$\begin{vmatrix} U_0 & U_{\bar{h}_1} & U_{\bar{h}_2} & \dots & U_{\bar{h}_n} \\ U_{h_1} & U_0 & U_{h_1-h_2} & \dots & U_{h_1-h_n} \\ U_{h_2} & U_{h_2-h_1} & U_0 & \dots & U_{h_2-h_n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ U_{h_n} & U_{h_n-h_1} & U_{h_n-h_2} & \dots & U_0 \end{vmatrix} \geq 0 \quad (3.3.1)$$

Burada  $\vec{h}_i$  biçiminde gösterilen vektörler, (hkl) yi betimlemektedir. Bunun hermityen bir matrise ait bir determinant olduğunu,  $F^*(\vec{h}) = F(-\vec{h})$  eşitliğinden yararlanarak kolayca bulabiliriz. Bu eşitsizlikler, yansımaların şiddetli olup olmamasına bakılmaksızın deneysel olarak toplanan genlik bilgileriyle birleştirildiğinde bize bu yansımaların fazlarını bulma olanağı sunan, keyfi büyüklükteki n sayısına bağlı olan en genel eşitsizliklerdir. Bu eşitsizlikleri daha kullanışlı hale getirebilmek için “birimsel yapı faktörü” veya “normalize yapı faktörü” gibi yeni niceliklerin tanımlanmasına gereksinim duyulmuştur.

Direkt yöntemler, matematiksel bağıntılar yardımıyla, deneysel olarak elde edilen şiddet verilerinden fazların hesaplanmasını sağlar. Bu yöntemde, şiddetli yansımaların yapı faktörleri kullanılarak elde edilen bağıntılar yardımıyla faz farkları arasında bazı bağıntılar elde edilir. Genel olarak bir dalganın genliği ve fazı birbirinden farklı nicelikler olup, direkt yöntemlerle bu nicelikler ilişkilendirilebilir.

Direkt yöntemlerde öncelikle güçlü yansımalar göz önüne alınarak yapı faktörlerinin yardımı ile faz farkları arasında çeşitli bağıntılar elde edilir. Bu bağıntıların sayısının çok olması sonuca gitmeyi kolaylaştırır (Güneş 2008, Türtekin, 2000, Sevinçek, 2006).

### 3.3.1 Normalize Yapı Faktörü

Direk yöntemlerde kullanılan tanımlardan birisi olan normalize yapı faktörü, Karle ve Hauptman tarafından şu şekilde tanımlanmıştır.

$$E(\mathbf{h}) = \frac{F(\mathbf{h})}{(\varepsilon\Sigma)^{1/2}} \quad (3.3.1.1)$$

Normalize yapı faktörü  $E(\mathbf{h})$ , yapı faktörünün içerdiği özellikleri bozmadan, bütün yansımaların normalizasyonuna izin vererek,  $\theta'$  ya bağımlılığın kaldırılmasını sağlar. normalize yapı faktörü, sadece atomların düzenlenişine ve atom sayılarına bağlıdır.

Burada  $\Sigma = \sum_{j=1}^N f_j^2$  ile tanımlanır. h indisine uygun saçılma açıları için  $|F|^2$ 'nin ortalama değeri olarak düşünülebilir. Burada  $\varepsilon$ , uzay grubuna ait sistematik sönümlere bağlı olarak değişen düzeltme faktörüdür.  $\varepsilon$  faktörü genellikle 1'e eşittir. Ancak uzay grubuna ve yansımanın tipine bağlı olarak 1'den farklı küçük bir tamsayı da olabilir ve  $|E|=1$  tipindeki tüm yansımalar için etkilidir.

Simetri merkezi olan kristallerin normalize yapı faktörlerinin dağılımı, simetri merkezi olmayan kristallerinkinden farklıdır. Bu nedenle normalize yapı faktörü değerlerinin dağılımı incelenerek kristalin simetri merkezinin bulunup bulunmadığı belirlenebilir (Güneş 2008, Türtekin, 2000, Sevinçek, 2006).

### 3.3.2 Birimsel Yapı Faktörü

Saçılma açısı sıfır olduğunda, atomik saçılma faktörünün değeri maksimuma ulaşarak  $Z=F(000)$  atom numarasına eşit olur. Böylece saçılan hiçbir dalganın genliği  $Z$ 'den büyük olamaz. Cauchy-Schwarz eşitsizliğinden giderek ulaşılan matematiksel ifade;

$$|F(hkl)|^2 \leq Z^2 \quad (3.3.2.1)$$

şeklinde yazılır. Direk yöntemlerde  $F(hkl)$  yapı faktörü yerine kullanımı daha uygun olan  $U(hkl)$  birimsel yapı faktörü tanımlanmıştır. Bu tanım;

$$U(hkl) = \frac{F(hkl)}{Z} \quad (3.3.2.2)$$

şeklindedir.  $|F(hkl)|^2 \leq Z^2$  denkleminde faydalanarak birimsel yapı faktörünün

$$|U(hkl)|^2 \leq 1 \quad (3.3.2.3)$$

şartını sağladığı görülür (Sevinçek, 2006).

### 3.4 Faz Seti Doğruluğu Kriterleri

Fazların verilen birkaç seti için, bunlara karşılık gelen elektron yoğunluğu haritalarını hesaplamak ve yorumlamak zaman alan bir işlemdir. Faz seti doğruluğu kriterleri ile bazı uygun fonksiyonları hesaplamak daha kolaydır. FOM (Figure of Merit), her bir faz setinin doğruluğunun öncelikli tahminine izin verir. En çok kullanılan fonksiyonlar:

#### 3.4.1 Mabs (Mutlak FOM)

Faz tahmininde çalışan triplet bağıntıların, kendi içindeki bağılılığın (tutarlılığın) bir ölçüsü olarak,

$$MABS = \frac{\sum_h \alpha_h}{\sum_h \langle \alpha_h \rangle} = \frac{A}{A_e} \quad (3.4.1.1)$$

ile tanımlanır. Doğru bir yapı için, A ve teorik olarak tahmin edilen  $A_e$  birbirine yaklaşıyor,  $MABS \approx 1$  olur. Pratikte doğru faz setine yaklaşım için,  $A > A_e$  ve MABS değerlerinin 0,9 ile 1,3 arasında olması beklenir.

#### 3.4.2 $R_\alpha$ Fom

Bu FOM ne kadar tripletin, onların beklenen istatistiksel dağılımından saptığının bir ölçüsü olup,

$$R_\alpha = 100 \left( \sum_h |\alpha_h - \langle \alpha_h \rangle| \right) / A_e \quad (3.4.2.1)$$

ile tanımlar. Bu değer minimum olmalıdır.

### 3.4.3 *Nqual*

Bu eşitlik;

$$NQUAL = \frac{\Sigma[\Sigma(E_1E_2)\Sigma(E_3E_4E_5)]}{\Sigma[\Sigma(E_1E_2) \parallel \Sigma(E_3E_4E_5) \parallel]} \quad (3.4.3.1)$$

ile ifade edilir.

Doğru yapı çözümü için bu değer  $-1$ 'e yakın olmalıdır. Rastgele fazlar için, bu eşitlik sıfırdır (Aygün, 1997).

## DÖRDÜNCÜ BÖLÜM

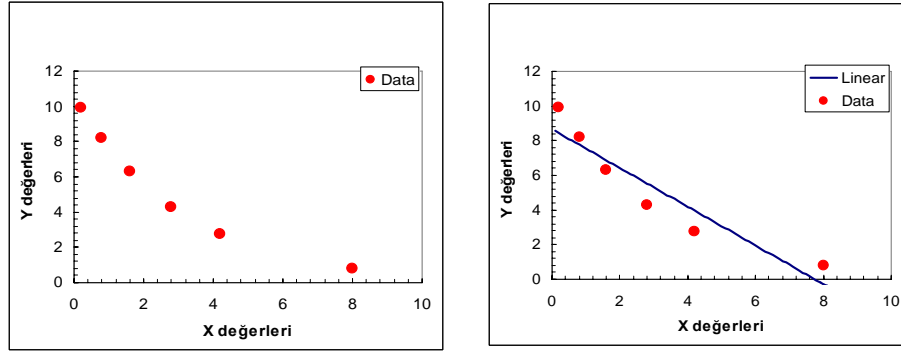
### KRİSTAL YAPI ARITIMI

#### 4.1 Arıtım Yöntemleri

Kristali oluşturan atomların birim hücredeki konumları belirlenerek yapı çözümünün tamamlanmasından sonra koordinatların ve sıcaklık faktörünün en iyi değerlerinin hesaplanarak, hataların en aza indirilmesi işlemlerine arıtım denir (Güneş, 2008).

##### 4.1.1 En Küçük Kareler Yöntemi

İlk olarak en küçük kareler yöntemini matematiksel biçimde ele alalım.



Şekil 4.1 Noktalar kümesinden geçen en iyi doğru parçası

Soldaki şekildeki gibi noktalar kümesi ele alalım ve bu noktalar kümesinden geçen en iyi doğruyu çizmeye çalışalım. Noktalar kümesini belirten fonksiyon  $f(x_i) = y_i$ , noktalar kümesinden geçen en iyi doğru ise  $P(x) = ax + b$  olsun.  $|P(x) - f(x)| = E$  'dir. Burada E hata vektörüdür.  $|E|^2$  'nin minimum olduğu yerde hata vektörü minimum değer alır ve noktalar kümesinden geçen en iyi doğruyu çizilir.

$$\begin{aligned}
|E|^2 &= e_1^2 + e_2^2 + \dots + e_N^2 = \sum_{i=1}^N e_i^2 = \sum_{i=1}^N (P(x_i) - y_i)^2 \\
&= \sum_{i=1}^N (y_i - P(x_i))^2
\end{aligned} \tag{4.1.1.1}$$

Burada  $P(x) = ax + b$  eşitliği kullanılırsa;

$$\begin{aligned}
f(a, b) &= \sum_{i=1}^N (y_i - y(a, b))^2 \\
f(a, b) &= \sum_{i=1}^N (y_i - ax_i - b)^2
\end{aligned} \tag{4.1.1.2}$$

eşitliği elde edilir.  $f(a, b)$  fonksiyonunun hem  $a$ ' ya hem de  $b$ ' ye göre birinci türevi alınır;

$$\begin{aligned}
\frac{\partial f}{\partial a} &= -2 \sum_{i=1}^N x_i (y_i - ax_i - b) = 0 \Leftrightarrow a \sum_{i=1}^N x_i^2 + b \sum_{i=1}^N x_i = - \sum_{i=1}^N x_i y_i \\
\frac{\partial f}{\partial b} &= -2 \sum_{i=1}^N (y_i - ax_i - b) = 0 \Leftrightarrow a \sum_{i=1}^N x_i + Nb = - \sum_{i=1}^N y_i
\end{aligned} \tag{4.1.1.3}$$

$P(x) = ax + b$  denklemindeki  $a$  ve  $b$  katsayıları hesaplanır (Somalı, 2007)

Bir fiziksel büyüklüğün çok sayıda ölçümü yapılmış ise en küçük kareler yöntemine göre “Ölçülen büyüklüklerin en olası değerleri büyüklüklerdeki hataların kareleri toplamını minimum yapan değerdir.” Bundan yararlanarak ölçümlerdeki hataların en aza indirilmesi için yapılan arıtım işlemine “En Küçük Kareler Yöntemi” denir. Yapı arıtımı sırasında atom parametrelerinde, sıcaklık ve mutlak ölçek faktörlerinde küçük değişiklikler yapılarak, hesaplanan kristal yapı faktörleri değerlerinin gözlenen kristal yapı faktörleri değerlerine yaklaştırılmaya çalışılır (Güneş, 2008).

Hesaplanan yapı faktörünü, atomik koordinatların ve sıcaklık faktörlerinin doğru bir seti için, simetri merkezli bir yapı ve sıcaklık faktörünün izotropik alındığı durumda,

$$F_{hes(hkl)} = \sum_{j=1}^{N/2} 2f_j \exp\left(-B_j \frac{\sin^2 \theta}{\lambda}\right) \cos(2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)) \quad (4.1.1.4)$$

şeklinde yazabiliriz.

j. atom için parametrelerin doğru değerleri,

$$(B_j + \Delta B_j, x_j + \Delta x_j, y_j + \Delta y_j, z_j + \Delta z_j) \quad (4.1.1.5)$$

ise, deneysel (gözlenen) yapı faktörü ifadesi,

$$F_{den(hkl)} = \sum_{j=1}^{N/2} 2f_j \exp\left(-\frac{(B_j + \Delta B_j) \sin^2 \theta}{\lambda}\right) * \cos\left\{2\pi\left[h(x_j + \Delta x_j) + k(y_j + \Delta y_j) + l(z_j + \Delta z_j)\right]\right\} \quad (4.1.1.6)$$

şeklinde yazılabilir. Bu iki ifade arasındaki fark,

$$\begin{aligned} \Delta F_{(hkl)} &= F_{den(hkl)} - F_{hes(hkl)} \\ \Delta F_{(hkl)} &= \sum_{j=1}^{N/2} \left\{ \frac{\partial F_{hes}(hkl)}{\partial B_j} \Delta B_j + \frac{\partial F_{hes}(hkl)}{\partial x_j} \Delta x_j \right. \\ &\quad \left. + \frac{\partial F_{hes}(hkl)}{\partial y_j} \Delta y_j + \frac{\partial F_{hes}(hkl)}{\partial z_j} \Delta z_j \right\} \quad (4.1.1.7) \end{aligned}$$

olarak yazılabilir. Böylece iyi bir kristal yapı için;

$$R_s = \sum_h \left[ F_{den}(\vec{h}) - F_{hes}(\vec{h}) \right]^2 \approx 0 \quad (4.1.1.8)$$

olmalıdır (Woolfsoon, 1997).



En küçük kareler yöntemi kristalografide; difraksiyon açılarından gelen birim hücre değerlerinin arıtımında ve termal hareket analizinde kullanılır. En küçük kareler yöntemiyle arıtım yapmanın birçok avantajı vardır. Arıtım sırasında tüm kristal yapı faktörlerinin, bir kısmı ile arıtım yapmak mümkündür. Bu sayede şüpheli görülen herhangi bir kristal yapı faktörü değeri ihmal edilebilir. Gözlenen değişkenlerle, hesaplanan değişkenlerin küçük olması doğruluk derecesini artırır. Ağır atom değişkenlerindeki küçük bir hata, küçük atom değişkenlerinde büyük bir hatanın ortaya çıkmasına sebep olabilir (Giacovazzo, 2002).

#### 4.1.2 Fark Fourier Yöntemi

Fark Fourier Yöntemiyle hesaplanan ve deneysel elektron yoğunlukları arasındaki fark incelenir. Fourier sentezi yardımıyla hesaplanan elektron yoğunluğu,

$$\rho_{hes}(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hes} \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \quad (4.1.2.1)$$

ve deneysel elektron yoğunluğu,

$$\rho_{den}(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{den} \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \quad (4.1.2.2)$$

eşitliğiyle verilmiştir.

Bu iki elektron yoğunlu ifadesinin farkı;

$$\begin{aligned} \Delta\rho(x, y, z) &= (\rho_{den} - \rho_{hes}) \\ &= \frac{1}{V} \sum_{hkl} [F_{den} - F_{hes}] \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \end{aligned} \quad (4.1.2.3)$$

şeklinde yazılabilir. Eğer ölçülen ve hesaplanan elektron yoğunlukları birbirine eşit ise  $\Delta\rho(r)$ ' nin o konumlardaki değerleri sıfırdır. Bu durumda Fark-Fourier haritasında herhangi bir pik gözlenmez. Çözülen yapıda bulunamayan herhangi bir

atom ve hidrojen atomları ise  $\Delta\rho(r)$  Fark-Fourier yöntemiyle yapıda bulunamayan atomların yanı sıra, atomik konum ve titreşim gibi parametreler de artırılarak daha duyarlı hale getirilebilir.

## 4.2 Yapı Çözümünde Doğruluk Kriterleri

### 4.2.1 R Faktörleri (Güvenirlilik)

Kristalografideki en önemli faktör güvenilirlik faktörü olarak bilinir. Bu faktör hesaplanan modelin, elde edilen veriye ne kadar iyi uyduğunu belirtir ve şöyle yazılabilir:

$$R = \frac{\sum_{hkl} (|F_{den}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)|)}{\sum_{hkl} (|F_{den}(hkl)|)} \quad (4.2.1.1)$$

Hesaplanan yapıda yer alabilecek R ne kadar küçükse güvenilirlik o kadar artar. R faktörünün artırımının başlangıcında 0,4, 0,5 gibi büyük değerler almasına rağmen R faktörü artırımının sonunda 0,06 dan küçük değerler alır. Kristalografideki bir diğer faktör ağırlıklı R faktörü olarak bilinir. Bu faktörde bazı büyük yanlış yansımalar artırılır ve en iyi gerçek yapıya yaklaşılır. Ağırlıklı R faktörü

$$R_w = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} \omega (|F_{den}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)|)^2}{\sum_{hkl} \omega (|F_{den}(hkl)|)^2}} \quad (4.2.1.2)$$

şeklinde verilir. Bu eşitlikte  $w$  ağırlık fonksiyonudur.  $w=1$  için, bütün yansımalar eşit ağırlıktadır. Yapı çözme işleminde çeşitli ağırlık fonksiyonları kullanılır. Ağırlıklı R faktörü ( $R_w$ ), güvenilirlik (R) faktöründen çok az büyük bir değer olabilir.

#### 4.2.2 Yerleştirme Faktörü

En küçük kareler arıtımından elde edilen diğler bir gösterge de “yerleştirme faktörü” dür ve S ile gösterilir. Bir birimde gözlenen standart sapma olarak da adlandırılır. Gözlenen yapı faktörleriyle hesaplanan yapı faktörleri arasındaki farkın bir ölçütüdür.

$$GOOF = S = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} \omega (F_{den}^2(hkl) - F_{hes}^2(hkl))^2}{(n - m)}} \quad (4.2.2.1)$$

n, arıtım periyodundaki yansıma sayısını ve m toplam parametre sayısını göstermektedir. S değeri yaklaşık 1,0 olmalıdır (Stout, Jensen).

#### 4.2.3 Fark-Fourier Haritası

Fark-Fourier haritası, arıtılmış modelin deneysel veriye ne kadar uyum gösterdiğini kontrol etmek için, bir karşıt uzay ölçümü olan R faktörünü tanımlar. Bu değerin,  $1 \text{ e}/ \text{Å}^3$  ten küçük olması istenir.

#### 4.2.4 Tahmini Standart Sapmalar

Yapı çözümü sonunda atomik parametrelerin hassaslığını araştırırız. Yapının hassas çözümü için, koordinatları 0,001'den, bağ uzunluğu 0,01 Å' dan ve açılar için  $1^\circ$  'den küçük standart sapmalar olmalıdır. (Aygün, 1997)

## BEŞİNCİ BÖLÜM

### KRİSTALOGRAFİK HESAPLAMALAR

#### 5.1 Metrik Matris

Üç boyutlu uzayda  $\vec{r}_1$  ve  $\vec{r}_2$  olmak üzere iki vektör ele alalım

$$\begin{aligned}\vec{r}_1 &= x_1\vec{a} + y_1\vec{b} + z_1\vec{c} \\ \vec{r}_2 &= x_2\vec{a} + y_2\vec{b} + z_2\vec{c}\end{aligned}\quad (5.1.1)$$

Bu iki vektörün skaler çarpımını;

$$\begin{aligned}\vec{r}_1 \cdot \vec{r}_2 &= (x_1\vec{a} + y_1\vec{b} + z_1\vec{c}) \cdot (x_2\vec{a} + y_2\vec{b} + z_2\vec{c}) \\ &= x_1x_2a^2 + y_1y_2b^2 + z_1z_2c^2 + (x_1y_2 + x_2y_1)ab \cos \gamma \\ &\quad + (x_1z_2 + x_2z_1)ac \cos \beta + (y_1z_2 + y_2z_1)bc \cos \alpha\end{aligned}\quad (5.1.2)$$

şeklinde hesaplayabiliriz.

Matris gösterimi ise;

$$\vec{r}_1 \cdot \vec{r}_2 = (x_1 \ y_1 \ z_1) \begin{pmatrix} a.a & a.b & a.c \\ b.a & b.b & b.c \\ c.a & c.b & c.c \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_2 \\ y_2 \\ z_2 \end{pmatrix} = \bar{\mathbf{X}}_1 \mathbf{G} \mathbf{X}_2 \quad (5.1.3)$$

şeklindedir.

G metrik matristir. a,b,c vektörleri ve bu vektörler arasındaki açı ile temsil edilir. Metrik matrisin determinantını alırsak, metrik matrisin büyüklüğünü elde ederiz. Metrik matrisin büyüklüğü

$$G = a^2b^2c^2(1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \gamma \cos \beta \cos \alpha) \quad (5.1.4)$$

ile ifade edilir.

Eğer vektörler birbirine eşitse skaler çarpım;

$r^2 = \bar{\mathbf{X}}\mathbf{G}\mathbf{X} = x^2a^2 + y^2b^2 + z^2c^2 + 2xyab \cos \gamma + 2xzac \cos \beta + 2yzbc \cos \alpha$  haline gelir. İki vektör arasındaki açı; vektörlerin skaler çarpımının, vektörlerin büyüklükleri çarpımına oranı aracılığıyla elde edilir.

$$\cos \Theta = \bar{\mathbf{X}}_1\mathbf{G}\mathbf{X}_2 / r_1r_2 \quad (5.1.5)$$

Vektörlerin vektörel çarpımını;

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_1 \wedge \mathbf{r}_2 &= (x_1\vec{a} + y_1\vec{b} + z_1\vec{c}) \wedge (x_2\vec{a} + y_2\vec{b} + z_2\vec{c}) \\ \mathbf{r}_1 \wedge \mathbf{r}_2 &= (x_1y_2 - x_2y_1)\mathbf{a} \wedge \mathbf{b} + (x_1z_2 - x_2z_1)\mathbf{a} \wedge \mathbf{c} + (y_1z_2 - y_2z_1)\mathbf{b} \wedge \mathbf{c} \end{aligned} \quad (5.1.6)$$

şeklinde gösterebiliriz.

$$\mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_2 \wedge \mathbf{r}_3 = V \det \begin{pmatrix} x_1 & y_1 & z_1 \\ x_2 & y_2 & z_2 \\ x_3 & y_3 & z_3 \end{pmatrix} \quad (5.1.7)$$

Burada  $V$  kristalografide birim hücrenin hacmi olarak tanımlanır ve aşağıdaki gibi üç değişik şekilde gösterir.

$$\mathbf{V} = \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \wedge \mathbf{c} = \mathbf{b} \cdot \mathbf{c} \wedge \mathbf{a} = \mathbf{c} \cdot \mathbf{a} \wedge \mathbf{b} \quad (5.1.8)$$

**Simetri işlemi dönü bileşeni  $\mathbf{R}$  'nin bazı özellikleri;**

$r$  uzay vektöründen  $r'$  uzay vektörüne geçiş  $\mathbf{X}' = \mathbf{R}\mathbf{X}$  denklemi ile gerçekleşir.  $\mathbf{R}$  tamsayıdır. Simetri işlemcisi vektörlerin katsayısını ve vektörler arasındaki açığı değiştirmez.

$$\mathbf{r}'_1 \cdot \mathbf{r}'_2 = \mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_2 \quad (5.1.9)$$

ile temsil edilir. Yukarıdaki denklemi metrik matris cinsinden ifadesi;

$$\bar{\mathbf{X}}_1' \mathbf{G} \mathbf{X}_2' = \bar{\mathbf{X}}_1 \bar{\mathbf{R}} \mathbf{G} \mathbf{R} \mathbf{X}_2 = \bar{\mathbf{X}}_1 \mathbf{G} \mathbf{X}_2 \quad (5.1.10)$$

Metrik matrisin simetri işlemleri dönü bileşeni cinsinden ifadesi;

$$\mathbf{G} = \bar{\mathbf{R}} \mathbf{G} \mathbf{R} \text{ yada } \mathbf{G} = \bar{\mathbf{R}}^{-1} \mathbf{G} \mathbf{R}^{-1} \quad (5.1.11)$$

## 5.2 Ters Örgü

$\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  gerçek örgü baz vektörleri,  $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$ ,  $\mathbf{c}^*$  ters örgü baz vektörleri olmak üzere;

$$\begin{aligned} \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b} &= \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{c} = \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{a} = \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{c} = \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{a} = \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{b} = 0 \\ \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{a} &= \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{b} = \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{c} = 1 \end{aligned} \quad (5.2.1)$$

Ters örgü baz vektörleri birim hücrenin hacmi cinsinden ifadesi;

$$\begin{aligned} \mathbf{a}^* &= \frac{1}{V} (\mathbf{b} \wedge \mathbf{c}), \quad \mathbf{b}^* = \frac{1}{V} (\mathbf{c} \wedge \mathbf{a}), \quad \mathbf{c}^* = \frac{1}{V} (\mathbf{a} \wedge \mathbf{b}) \\ a^* &= \frac{1}{V} bc \sin \alpha, \quad b^* = \frac{1}{V} ca \sin \beta, \quad c^* = \frac{1}{V} ab \sin \gamma \end{aligned} \quad (5.2.2)$$

Gerçek örgü baz vektörlerinin birim hücrenin hacmi cinsinden ifadesi ise;

$$\mathbf{a} = \frac{1}{V^*} (\mathbf{b}^* \wedge \mathbf{c}^*), \quad \mathbf{b} = \frac{1}{V^*} (\mathbf{c}^* \wedge \mathbf{a}^*), \quad \mathbf{c} = \frac{1}{V^*} (\mathbf{a}^* \wedge \mathbf{b}^*) \quad (5.2.3)$$

ile temsil edilir.

Tablo 5.1 Ters örgü değişkenlerinin gerçek örgü değişkenleri cinsinden ifadesi

$$a^* = \frac{bc \sin \alpha}{V} \quad b^* = \frac{ac \sin \beta}{V} \quad c^* = \frac{ab \sin \gamma}{V}$$

$$\sin \alpha^* = \frac{V}{abc \sin \beta \sin \gamma} \quad \cos \alpha^* = \frac{\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha}{\sin \beta \sin \gamma}$$

$$\sin \beta^* = \frac{V}{abc \sin \alpha \sin \gamma} \quad \cos \beta^* = \frac{\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta}{\sin \alpha \sin \gamma}$$

$$\sin \gamma^* = \frac{V}{abc \sin \alpha \sin \beta} \quad \cos \gamma^* = \frac{\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma}{\sin \alpha \sin \beta}$$

$$V = abc(1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)^{1/2}$$

$$= abc \sin \beta \sin \gamma \sin \alpha^* = abc \sin \alpha \sin \gamma \sin \beta^*$$

$$= abc \sin \alpha \sin \beta \sin \gamma^*$$

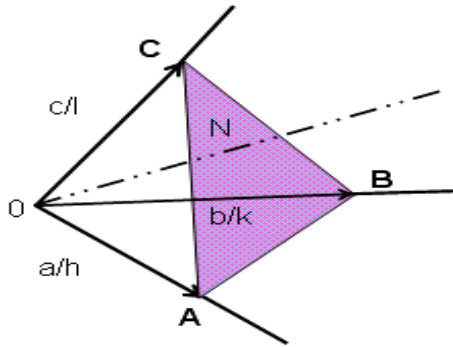
$$V^* = 1/V$$

### Ters örgünün bazı önemli özellikleri;

Bir ters örgü vektörü ile gerçek örgü vektörünün skaler çarpımı;

$$\mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_2^* = (x_1 \mathbf{a} + y_1 \mathbf{b} + z_1 \mathbf{c})(x_2^* \mathbf{a}^* + y_2^* \mathbf{b}^* + z_2^* \mathbf{c}^*)$$

$$= x_2^* x_1 + y_2^* y_1 + z_2^* z_1 = \bar{\mathbf{X}}_1 \mathbf{X}_2^* \quad (5.2.4)$$



Şekil 5.1 a, b, c eksenlerinden geçen hkl düzlemi

Yukarıdaki şekildeki gibi  $a/h$  büyüklüğünde  $\mathbf{A}$  vektörü,  $b/h$  büyüklüğünde  $\mathbf{B}$  vektörü,  $c/h$  büyüklüğünde  $\mathbf{C}$  vektörü ele alalım. ABC (hkl düzlemi) düzlemi  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  eksenlerini  $a/h$ ,  $b/k$ ,  $c/l$  noktalarında keser.

$$\begin{aligned}(\mathbf{B} - \mathbf{A}) &= \mathbf{b}/k - \mathbf{a}/h, \quad (\mathbf{C} - \mathbf{A}) = \mathbf{c}/l - \mathbf{a}/h \\ (\mathbf{C} - \mathbf{B}) &= \mathbf{c}/l - \mathbf{b}/k\end{aligned}\quad (5.2.5)$$

$\mathbf{r}_H^* = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$  şeklinde tanımlanan bir ters örgü vektörü, bu vektörlere diktir.

$$\begin{aligned}\mathbf{r}_H^* \cdot (\mathbf{B} - \mathbf{A}) &= (h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*) \cdot (\mathbf{b}/k - \mathbf{a}/h) = 0 \\ \mathbf{r}_H^* \cdot (\mathbf{C} - \mathbf{A}) &= \mathbf{r}_H^* \cdot (\mathbf{C} - \mathbf{B}) = 0\end{aligned}\quad (5.2.6)$$

$$r_H^* = 1/d_H \quad d_H \text{ hkl düzlemleri arasındaki uzaklıktır.}$$

Ters örgü içinde metrik matris tanımlayabiliriz.

$$\mathbf{G}^* = \begin{pmatrix} \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{a}^* & \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b}^* & \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{c}^* \\ \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{a}^* & \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{b}^* & \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{c}^* \\ \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{a}^* & \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{b}^* & \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{c}^* \end{pmatrix}, \quad G^* = G^{-1}\quad (5.2.7)$$

Gerçek örgüde yaptığımız işlemleri ters örgü içinde tekrarlırsak;

$$\mathbf{r}_1^* \cdot \mathbf{r}_2^* = \bar{\mathbf{X}}_1^* \mathbf{G}^* \mathbf{X}_2^*, \quad \mathbf{r}^{*2} = \bar{\mathbf{X}}^* \mathbf{G}^* \mathbf{X}^*$$

$$d_H = (h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hka^* b^* \cos \gamma^* + 2hla^* c^* \cos \beta^* + 2klb^* c^* \cos \alpha^*)^{-1/2}\quad (5.2.8)$$

eşitlikleri elde edilir.



**Tablo 5.2** Kristal sistemlerinin kesirsel koordinatlar cinsinden ifadesi

Sistem	$1/d_{hkl}^2$
<b>Kübik</b> $\rangle$	$(h^2 + k^2 + l^2) / a^2$
<b>Tetragonal</b> $\rangle$	$\frac{(h^2 + k^2)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$
<b>Ortorombik</b> $\rangle$	$\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$
<b>Hegzagonal</b> $\rangle$	$\frac{4}{3a^2}(h^2 + k^2 + hk) + \frac{l^2}{c^2}$
<b>Trigonal</b> $\rangle$	$\frac{1}{a^2} \left( \frac{(h^2 + k^2 + l^2) \sin^2 \alpha + 2(hk + hl + kl)(\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}{1 + 2 \cos^3 \alpha - 3 \cos^2 \alpha} \right)$
<b>Monoklinik</b> $\rangle$	$\frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2hl \cos \beta}{ac \sin^2 \beta}$
<b>Triklinik</b> $\rangle$	$\left[ \begin{aligned} &(1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \gamma \cos \beta \cos \alpha)^{-1} \\ &\left( \frac{h^2}{a^2} \sin^2 \alpha + \frac{k^2}{b^2} \sin^2 \beta + \frac{l^2}{c^2} \sin^2 \gamma + \frac{2kl}{bc} (\cos \gamma \cos \beta - \cos \alpha) \right) \\ &+ \frac{2lh}{ca} (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta) + \frac{2hk}{ab} (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) \end{aligned} \right]$

### 5.3 Temel Dönüşümler

Şimdiye kadar **a, b, c** eksen takımını ele aldık. Artık  $m_{ij}$  katsayılarına ve **a, b, c** eksen takımına bağlı olan **a', b', c'** eksen takımını ele alalım.

$$\begin{aligned} \mathbf{a}' &= m_{11}\mathbf{a} + m_{12}\mathbf{b} + m_{13}\mathbf{c} \\ \mathbf{b}' &= m_{21}\mathbf{a} + m_{22}\mathbf{b} + m_{23}\mathbf{c} \\ \mathbf{c}' &= m_{31}\mathbf{a} + m_{32}\mathbf{b} + m_{33}\mathbf{c} \end{aligned} \quad \mathbf{A}' = \begin{pmatrix} \mathbf{a}' \\ \mathbf{b}' \\ \mathbf{c}' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} & m_{13} \\ m_{21} & m_{22} & m_{23} \\ m_{31} & m_{32} & m_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \\ \mathbf{c} \end{pmatrix} = \mathbf{MA}$$

(5.3.1)

$$\begin{aligned}
X = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} m_{11}x' & m_{21}y' & m_{31}z' \\ m_{12}x' & m_{22}y' & m_{32}z' \\ m_{13}x' & m_{23}y' & m_{33}z' \end{pmatrix} \\
&= \begin{pmatrix} m_{11} & m_{21} & m_{31} \\ m_{12} & m_{22} & m_{32} \\ m_{13} & m_{23} & m_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \bar{M}X' \quad (5.3.2)
\end{aligned}$$

A' aracılığıyla ;  $V' = \mathbf{a}' \wedge \mathbf{b}' \cdot \mathbf{c}'$  ve  $V' = VM$  elde edilir.

Özel dönüşümler yapılırsa; ( $A' = A^*$ )

$$\mathbf{a}' = \mathbf{a}^* \quad \mathbf{b}' = \mathbf{b}^* \quad \mathbf{c}' = \mathbf{c}^*$$

$$r = xa + yb + zc$$

$$x = r \cdot \mathbf{a}^* \quad y = r \cdot \mathbf{b}^* \quad z = r \cdot \mathbf{c}^* \quad (5.3.3)$$

$$r = (r \cdot \mathbf{a}^*)a + (r \cdot \mathbf{b}^*)b + (r \cdot \mathbf{c}^*)c$$

elde edilir.

Benzer işlemler ters örgü vektörüne uygulandığında;

$$r^* \equiv r' = x'a^* + y'b^* + z'c^*$$

$$r^* = (r^* \cdot \mathbf{a})a^* + (r^* \cdot \mathbf{b})b^* + (r^* \cdot \mathbf{c})c^* \quad (5.3.4)$$

elde edilir.

$\mathbf{r}^* = \mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$  için yazılırsa;

$$a^* = (a^* \cdot \mathbf{a}^*)a + (a^* \cdot \mathbf{b}^*)b + (a^* \cdot \mathbf{c}^*)c$$

$$b^* = (b^* \cdot \mathbf{a})a^* + (b^* \cdot \mathbf{b})b^* + (b^* \cdot \mathbf{c})c^*$$

$$c^* = (c^* \cdot \mathbf{a})a^* + (c^* \cdot \mathbf{b})b^* + (c^* \cdot \mathbf{c})c^*$$

(5.3.5)

indirgenmiş matris gösterimi;

$$A^* = G^* A \quad (5.3.6)$$

Benzer işlemleri X için yaparsak;  $X=G^*X^*$  özel durumunu elde ederiz. Bu ifadeler bize gerçek örgüde tanımlanan bileşenlerin içinde ters örgü, ters örgüde tanımlanan bileşenlerin içinde gerçek örgü bileşenlerinin olduğunu gösterir.

$r_1 \cdot r_2$  skaler çarpımını tekrarlayacak olursak;

$$\begin{aligned} r_1 \cdot r_2 &= \bar{X}_1 G X_2 = \bar{X}_1 X_2^* = \bar{X}_2 X_1^* \\ r^2 \cdot r^{*2} &= \bar{X} X^* \end{aligned} \quad (5.3.7)$$

#### 5.4 Triklirik'ten Ortanormal Eksene Dönüşüm

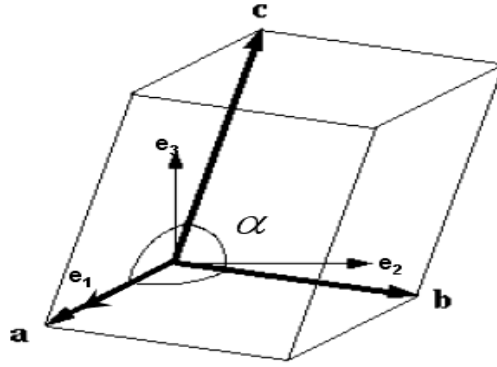
Kristalografide geometrik hesaplamalar ortanormal hale dönüştürülerek yapılır.

$$A = \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix} \text{ ve } E = \begin{pmatrix} e_1 \\ e_2 \\ e_3 \end{pmatrix} \quad (5.4.1)$$

Burada A kristalografik ve E ortanormal bazlardır. Kristalografik sistem ile ortanormal sistem arasındaki dönüşüm;

$$\begin{pmatrix} \mathbf{a}/a \\ \mathbf{b}/b \\ \mathbf{c}/c \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \\ n_1 & n_2 & n_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e_1 \\ e_2 \\ e_3 \end{pmatrix} \quad (5.4.2)$$

ifadesi ile verilir. Burada l, m, n katsayılarıdır verilen kristalografik sistem yardımıyla hesaplanırlar.



Şekil 5.2 Kristalografik sistemden ortanormal eksene dönüşüm

Yukarıdaki kristalografik sisteme göre l,m,n katsayıları;

$$\sum_i l_i^2 = \sum_i m_i^2 = \sum_i n_i^2 = 1$$

$$l_1 = 1, l_2 = 0, l_3 = 0, m_1 = \cos \gamma, m_2 = \sin \gamma, m_3 = 0, n_1 = \cos \beta$$

(5.4.3)

$$\cos \alpha = \frac{b}{b} \cdot \frac{c}{c} = \sum_i m_i n_i = \cos \gamma \cos \beta + n_2 \sin \gamma$$

$$n_2 = (\cos \alpha - \cos \gamma \cos \beta) / \sin \gamma = -\sin \beta \cos \alpha^*$$

$$\sum_i n_i^2 = 1 \rightarrow n_3 = -\sin \beta \sin \alpha^* \quad (5.4.4)$$

şeklinde hesaplanır ve

$$\begin{pmatrix} \mathbf{a}/a \\ \mathbf{b}/b \\ \mathbf{c}/c \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ \cos \gamma & \sin \gamma & 0 \\ \cos \beta & -\sin \beta \cos \alpha^* & -\sin \beta \sin \alpha^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e_1 \\ e_2 \\ e_3 \end{pmatrix} \quad (5.4.5)$$

Buradan

$$\begin{pmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \\ \mathbf{c} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ b \cos \gamma & b \sin \gamma & 0 \\ c \cos \beta & -c \sin \beta \cos \alpha^* & -c \sin \beta \sin \alpha^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e_1 \\ e_2 \\ e_3 \end{pmatrix} = M^{-1} E \quad (5.4.6)$$

$$M^{-1}(\bar{M})^{-1} = G$$

### 5.5 Kartezyen Sistemde Dönü;

$e_1$  civarında  $\alpha_1$ ,  $e_2$  civarında  $\alpha_2$ ,  $e_3$  civarında  $\alpha_3$  açılarıyla saat yönünün tersine dönen  $r$  vektörü;  $r' = R_s r$  vektörünü oluşturur. ( $s = x, y, z$ )

$$R_x(\theta_1) = \begin{pmatrix} c\theta_1 & s\theta_1 & 0 \\ -s\theta_1 & c\theta_1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad R_y(\theta_2) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & c\theta_2 & s\theta_2 \\ 0 & -s\theta_2 & c\theta_2 \end{pmatrix} \quad R_z(\theta_3) = \begin{pmatrix} c\theta_3 & s\theta_3 & 0 \\ -s\theta_3 & c\theta_3 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (5.5.1)$$

Burada  $R_x, R_y, R_z$  dönü matrisleridir.  $\theta_1, \theta_2, \theta_3$  Euler açılarıdır.

Ortogonal matrisler için;

$$R(\alpha) = \bar{R}^{-1}(\alpha) = R^{-1}(-\alpha) = \bar{R}(\alpha) \quad (5.5.2)$$

Dönme yönümüz saat yönü olsaydı :  $\alpha_i \rightarrow -\alpha_i$

Dönü + yansıma olsaydı:  $1 \rightarrow -1$

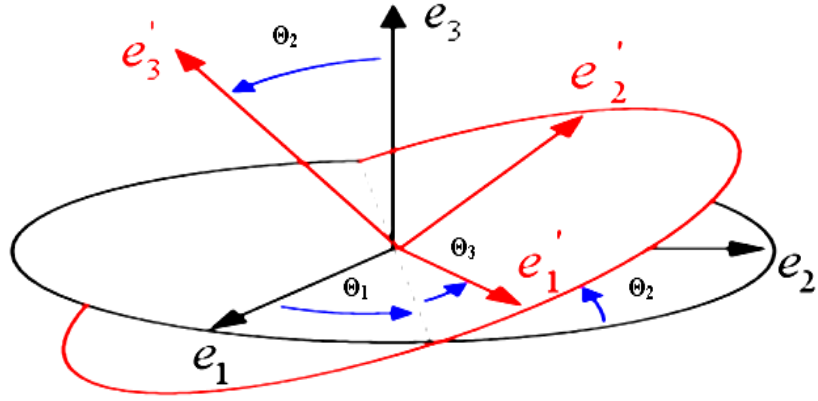
Dönü + terslenme olsaydı: Tüm işaretler değişecekti.

Matris izleri:

Dönü:  $1 + 2 \cos \alpha$

Dönü + yansıma:  $2 \cos \alpha - 1$

Dönü + terslenme:  $-2 \cos \alpha - 1$



Şekil 5.3 Bir eksen takımının  $\theta$  kadarlık dönmesiyle oluşan yeni eksen takımı

Yukarıdaki sistemde  $e_1$ 'in  $\theta_1$ ,  $e_2$ 'nin  $\theta_2$ ,  $e_3$ 'ün  $\theta_3$  kadarlık dönmesiyle  $e'_1$ ,  $e'_2$ ,  $e'_3$  yeni eksen takımları oluşur.

$$X' = R_{Eu} X \quad (5.5.3)$$

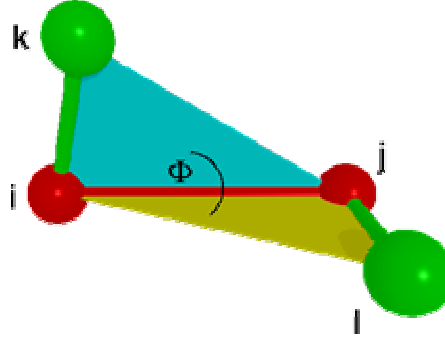
$$\begin{aligned} R_{Eu} &= R_z(\theta_3)R_y(\theta_2)R_x(\theta_1) \\ &= \begin{pmatrix} c\theta_3 & s\theta_3 & 0 \\ -s\theta_3 & c\theta_3 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & c\theta_2 & s\theta_2 \\ 0 & -s\theta_2 & c\theta_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c\theta_1 & s\theta_1 & 0 \\ -s\theta_1 & c\theta_1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} c\theta_1 c\theta_3 - s\theta_1 c\theta_2 s\theta_3 & s\theta_1 c\theta_3 + c\theta_1 c\theta_2 s\theta_3 & s\theta_2 s\theta_3 \\ -s\theta_1 c\theta_2 c\theta_3 - c\theta_1 s\theta_3 & -s\theta_1 s\theta_3 + c\theta_1 c\theta_2 c\theta_3 & s\theta_2 c\theta_3 \\ s\theta_1 s\theta_2 & -c\theta_1 s\theta_2 & c\theta_2 \end{pmatrix} \quad (5.5.4) \end{aligned}$$

Eularian açıları A kristalografik sisteminde istenilen dönü için gerekli olan uygun dönü fonksiyonunun hesaplanmasında kullanılır.

$$0 \leq \theta_1 < \pi \quad 0 \leq \theta_2 < 2\pi \quad 0 \leq \theta_3 < 2\pi$$

## 5.6 Kristalografik Hesaplamalar

### 5.6.1 Torsiyon Açısı



Şekil 5.3 Torsiyon açısı

$i, j, l, k$  atom  $ijk$  ve  $ijl$  düzlem olmak üzere;  $ijk$  ve  $ijl$  düzlemleri arasındaki açı torsiyon açısıdır.

$$\cos \phi = \frac{(\mathbf{a} \wedge \mathbf{b}) \cdot (\mathbf{b} \wedge \mathbf{c})}{ab^2c \sin \alpha \sin \gamma}, \quad \frac{\mathbf{b}}{b} \sin \phi = \frac{(\mathbf{a} \wedge \mathbf{b}) \wedge (\mathbf{b} \wedge \mathbf{c})}{ab^2c \sin \alpha \sin \gamma} \quad (5.6.1.1)$$

ifadeleri

$$\begin{aligned} (u \wedge v) \cdot (w \wedge z) &= (u \cdot w)(v \cdot z) - (u \cdot z)(v \cdot w) \\ (u \wedge v) \wedge (w \wedge z) &= (u \cdot v \wedge z)w - (u \cdot v \wedge w)z \end{aligned} \quad (5.6.1.2)$$

ifadeleri yardımıyla

$$\cos \phi = \frac{\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta}{\sin \alpha \sin \beta}, \quad \sin \phi = \frac{Vb}{ab^2c \sin \alpha \sin \gamma} \quad (5.6.1.3)$$

haline getirilerek torsiyon açısı hesaplanır.

### 5.6.2 Nokta Takımlarından Geçen En İyi Düzlem

$r_1, r_2, \dots, r_p$  konumlarında  $p$  tane atom ele alalım. ( $r_j = \bar{A}X_j$ ) atomların konumunu belirleyen fonksiyon olmak üzere, düzlemi belirleyen  $Q$  fonksiyonunun minimum olması gerekir.

$$Q = \sum_j \omega_j (\bar{N}^* X_j - d)^2 \quad (5.6.2.1)$$

$\omega_j$  atom ağırlığı,  $(\bar{N}^* X_j - d)$ : düzlemdeki atomların uzaklıkları, d orijin ile düzlem arasındaki uzaklıktır.

### 5.7 Niggli İndirgeme Hücreleri;

Birim hücre örü tarafından belirlenir. Bazı özel hücreler Niggli indirgeme hücresi olarak adlandırılır. Niggli indirgeme hücresi ilkeldir. Aynı düzlemde olmayan, en kısa üç tane örgünün ötelenmesiyle oluşmuştur. Aynı düzlemde olmayan, en kısa üç tane örgünün ötelenmesiyle tanımlanan birim hücre Buerger hücresi olarak adlandırılır.

$g_{ij}$  metrik matris olmak üzere Niggli hücresi için gerekli koşullar;

1. Pozitif indirgeme hücresi: tüm açılar  $< 90^\circ$

$$g_{11} \leq g_{22} \leq g_{33} , g_{23} \leq 1/2 g_{22} , g_{13} \leq 1/2 g_{11} , g_{12} \leq 1/2 g_{11} \quad (5.7.1)$$

2. Negatif indirgeme hücresi: tüm açılar  $\geq 90^\circ$

$$g_{11} \leq g_{22} \leq g_{33} , |g_{23}| \leq 1/2 g_{22} , |g_{13}| \leq 1/2 g_{11} , |g_{12}| \leq 1/2 g_{11} \quad (5.7.2)$$

$$|g_{23}| + |g_{13}| + |g_{12}| \leq 1/2 |g_{11}|$$

Niggli indirgeme hücresi uzay gruplarının doğru belirlenmesinde, laue simetri analizinde, örgü simetri analizinde ve kristalin kimliğinin saptanmasında etkilidir.

Niggli indirgeme hücresinin bazı geometrik özellikleri;

1. a+b+c örgünün tüm ilkel hücreleri için minimum olmalı.

$$|\pi/2 - \alpha| + |\pi/2 - \beta| + |\pi/2 - \gamma|$$

2.  $|\cos \alpha| + |\cos \beta| + |\cos \gamma|$  aynı hücre için max olmalıdır (Giacovazzo, 2002).

$$|\cos \alpha \cos \beta \cos \gamma|$$



## ALTINCI BÖLÜM

### KUANTUM MEKANİKSEL YÖNTEMLER

Oldukça fazla zaman ve üst düzeyde bilgisayar teknolojisine gereksinim duyan kuantum mekaniksel hesaplamalar, moleküler orbital kavramını ele almakta ve bundan yararlanarak molekülün bir çok geometrik ve elektronik özelliklerini açıklamaktadır. Moleküler orbital hesapları ikiye ayrılır (Sevinçek, 2006).

1. Ab Initio Yöntemleri
2. Yarı Deneysel Yöntemler

#### 6.1 Ab Initio Yöntemleri

Ab initio yöntemleri oluşum ısılarını hesaplama ve optimize moleküler geometrileri bulmak bakımından deneysel çalışma sonuçları kadar hassas ve doğru sonuçlar verir. Bu sonuçlar yardımıyla geçiş konumları ve uyarılmış haller de hesaplanır. Terim olarak ab initio hesaplamalarda sadece kuantum mekaniği kurallarını, ışık hızı ( $c=2.99 \times 10^8$  m/s), Planck sabiti ( $h=6,626 \times 10^{-34}$  j.s) gibi temel sabitlerin değerlerini, elektronların ve atomik çekirdeğin kütesini ve yükünü içerir. Moleküler orbital metotlar kimyasal sistemler için baz setini kullanarak Schrödinger eşitliğini çözer.

Moleküler sistemdeki her elektronu temsil eden dalga fonksiyonlarının belirlenmesi için, sistemin Schrödinger denkleminin çözülmesi gerekir. Ancak çok elektronlu sistemlerde Schrödinger denklemi tam olarak çözülmemektedir. Bu nedenle denklemin çözümü için bilgisayar programlarından yararlanılmaktadır. Bu hesaplamalar çok fazla sayıda integral içerir.

$$H\psi = E\psi \quad (6.1.1)$$

Ab initio yöntemi, bu integralleri hesaplarırken, tek elektron integrallerini yaklaşım yaparak, çift elektron integrallerini ise yok sayarak hesaplama yapar. Bu yöntemler ile yapılan moleküler orbital hesaplamalar, molekül sistemindeki elektron dağılımlarını moleküler orbitallerin enerji düzeylerini, modeldeki bağ enerjilerini elde etmemizi sağlar.

Çok elektronlu sistemler için herhangi bir yaklaşım yapmaksızın Schrödinger denklemi tam olarak çözmek zordur. Bu nedenle Ab initio yöntemi Born – Oppenheimer ve Öz Uyumlu Alan (SCF) yaklaşımını yaparak çözer (Karabıyık, 2005 ve Çelik, 1999).

Ab initio yönteminin kapasitesi;

- Herhangi bir elektron konfigürasyonu ve herhangi bir element kullanılabilir.
- Dengedeki yapılarda, geçiş yapılarında nötral ve yüklü örnekler için geometriler ve enerjiler hesaplanabilir.
- Periyodik sistemlerin elektronik yapısı hesaplanabilir.
- Öz uyumlu (SCF) dalga fonksiyonları hesaplanabilir.
- Moleküler geometri optimize edilir.
- Normal modlar, titreşim frekansları, IR ve Raman şiddetleri, NMR kimyasal kaymaları hesaplanır.
- Temel ve uyarılmış enerji düzeyleri hesaplanır.
- İyonizasyon enerjileri ve elektron çekicilikleri hesaplanabilir.
- Moleküler özellikler
- Atomik yükler,
- Multipolden hegzadepole kadar momentler,
- Elektriksel alan ve elektriksel alan granyenti,
- Elektron yoğunluğu ve spin yoğunluğu hesaplanabilir.
- Radyoaktif geçiş olasılıkları, kutuplanabilirlik özellikleri incelenebilir.
- Spin-orbit çiftlenim dalga fonksiyonları hesaplanabilir (Kaynak, 2003).

### **6.1.1 Born-Oppenheimer Yaklaşımı**

Kuantum mekaniği prensipleri ile molekül yapısı açıklanırken, molekülü oluşturan atomların enerjileri ayrı ayrı hesaplanır. Daha sonra molekülün enerjisi bulunur. Molekülün enerjisi, atomların enerjisinden küçükse molekül kararlıdır. İki enerji arasındaki fark moleküldeki bağ kuvvetinin bir ölçütüdür. Fakat moleküller için bu hesapların yapılması zordur. Bu nedenle moleküler eşitliklerin yazılışında “Born Oppenheimer” yaklaşımı kullanılır. Çekirdekler elektronlardan daha ağır olduğu için, bu yaklaşıma göre, çekirdeğin konumu sabit alınır ve elektronları, çekirdeğin sabit alanında hareket ettiği düşünülür.

### **6.1.2 Öz uyumlu alan (Self Consistent Field SCF) Yaklaşımı**

Öz uyumlu alan yaklaşımında her atomik elektronun, çekirdek ve geri kalan elektronların oluşturdukları etkin bir küresel simetrik potansiyel içerisinde hareket ettikleri düşünülür. Bu yaklaşımda molekül sisteminin içerisinde hareket ettikleri düşünülür. Bu yaklaşımda molekül sisteminin hamiltonyeninde yalnızca çekirdeğin Coulomb alanında, elektronların kinetik ve potansiyel enerji terimleriyle, elektronlar arasındaki elektrostatik itme terimleri dikkate alınır. Bu hamiltonyen, tek ve çift elektron kısımlarına ayrılarak “kapalı kabuk sistemi” için schrödinger denklemi çözülür. Öz uyumlu alan yöntemi üçe ayrılır. Bu yöntemlerin hepsi temelde aynı olup sadece molekülün dalga fonksiyonunun seçiminde farklılık gösterir (Karabıyık, 2005).

## **6.2 Yarı Deneysel Yöntemler**

Yarı deneysel yöntemlerde deneysel olarak belirlenmiş değişkenler kullanılır. Esas olarak kuantum mekaniksel bir yöntemdir. Yarı deneysel yöntemlerle ab initio yöntemleri arasındaki fark; yarı deneysel yöntemlerde büyük ölçüde yaklaşımların yapılmış olmasıdır. Bu yaklaşımlar sonucu yarı deneysel yöntemlerde çok büyük sayıdaki terimin hesaplanmasına gerek olmaz. Yaklaşımlarda kullanılması gereken

değişkenler, deneysel bilgiye dayanarak kullanılıyor olması yöntemin kimyasal açıdan hassas ve güvenilir olmasını sağlar (Çelik, 1999) .

Yarı deneysel yöntemler bazı yaklaşımlara ve deney sonuçlarına dayalı olan bazı değişkenlere ihtiyaç duyar. Bu yöntemler, Hartree-Fock SCF hesaplama yöntemi temeline dayanır. Yöntemlerin güvenilirliği her şeyden önce değişkenlerin doğru olmasına bağlıdır. Günümüzde yarı deneysel yöntemler yaygın olarak kullanılan yöntemlerdir. Fakat değişkenlerin optimizasyonu çok fazla zaman almakta, birden fazla değişkenin aynı anda optimize edilmesi bazı zorluklar çıkarmaktadır. Çünkü bazı değişkenler birbirine bağlıdır. Biri optimize edilirken yapılan değişiklik diğer değişkenlerinde değişmesine neden olur (Hatipoğlu, 1998) .

Yarı deneysel yöntemlerin kapasitesi;

- Atomların ve moleküllerin elektronik özellikleri incelenebilir.
- Atomik yükler, dipol momentler hesaplanabilir,
- Oluşum ısı hesaplanabilir,
- Moleküller, radikaller, iyonlar ve polimerler için;
- Titreşim spektrumları,
- Termodinamik nicelikler,
- Kuvvet sabitleri hesaplanabilir.
- Statik enerji hesaplanabilir.
- İyonlaşma enerjisi hesaplanabilir (Kaynak, 2003).

### **6.2.1 Hartree-Fock Alan, HF-SCF Yöntemi**

Ab initio yöntemlerinin ve yarı deneysel kuantum mekaniksel yöntemlerin çoğunun başlangıç noktası Hartree-Fock Alan yöntemidir. Yöntem ilk olarak D.R Hartree tarafından ortaya atılmış ve daha sonraları V. Fock ve J.C. Slater tarafından geliştirilmiştir.

Moleküler orbital hesaplarını en karmaşık hale getiren elektron-elektron itme enerjisinin varlığıdır. Bu enerji elektronlar arasındaki uzaklığa bağlıdır. Hartree-Fock

Alan teorisinin dayandığı yaklaşıma göre, moleküldeki bir elektron, diğer elektronların ve çekirdeklerin etkilerinden doğan enerjinin ortalaması kadar ortalama bir enerjiye sahip, küresel bir alan içinde hareket eder. Bu yaklaşım kullanılarak schrödinger denklemi sadece bu elektron ve ortalama potansiyel enerji için çözülür. Bu çözümde, kürenin içindeki toplam elektrik yükünün elektronun yerine bağlı olduğu, elektron ile çekirdek arasındaki uzaklık değiştikçe bu yükünde değişeceği kabul edilir. Bu yaklaşım diğer elektronların dalga fonksiyonlarının bilindiğini kabul eder. Gerçekte bu doğru olmadığından hesaplamalar dalga fonksiyonlarının yaklaşık şekillerinden başlar. Schrödinger denklemi bu elektron için çözülür ve hesaplamalar atom veya moleküldeki tüm elektronlar için tekrarlanır. Birinci hesaplama aşamasının sonunda moleküldeki tüm elektronlar için geliştirilmiş dalga fonksiyonları elde edilir. Bu fonksiyonlar kullanılarak ortalama potansiyel enerji hesaplanır ve hemen ardından ikinci hesaplama aşamasına geçilir. Hesaplamalara, bir aşama sonunda elde edilen geliştirilmiş dalga fonksiyonları, aşamanın başlangıcındaki dalga fonksiyonları ile aynı kalıncaya kadar devam edilir (Hatipoğlu, 1998).

### ***6.2.2 Austin Model 1 ve Parametrize Model 3***

AM1 (Austin Model 1) yöntemi M.S.J. Dewar ve çalışma arkadaşları tarafından 1985 yılında geliştirilmiştir. AM 1 yöntemi, bir yarı deneysel kuantum mekaniksel yöntemdir. Moleküllerin bağ uzunluğu, bağ açısı ve dihedral açıları gibi optimum geometrik değişkenleri, enerji yüzeyi, moleküler yük dağılımı, dipol moment ve oluşum ısı gibi özelliklerini hesaplamak amacıyla kullanılır. Yarı deneysel bir yöntem olduğundan hesaplamalarda moleküldeki her atom için deneysel verilerden elde edilen bazı değişkenler kullanılmaktadır.

PM3 (Parametrize Model 3) yöntemi J.J.P Stewart tarafından 1989 yılında geliştirilmiştir. Bu yöntem moleküller üzerinde atomik yüklerin belirlenmesi için hesaplama yapar. Bu hesaplamalar ile molekülün geometrisi çok hızlı bir şekilde optimize edilebilir. Yüklerin hesaplanmasının yanında molekülü tanımlayan bir çok parametre de elde edilebilir

Hesaplamalarda sadece valans atomik orbitaller dikkate alınır, kor elektronlar ise etkin nükleer yük hesaplanırken göz önünde bulundurulur ve bir çok farklı çakışan terimler ihmal edilir. AM1 ve PM3 yöntemlerinin her ikisinde de aşağıdaki bağıntı kullanılır. Tek fark, atom başına hesaplanan Gaussian sayısında ortaya çıkmaktadır.

$$E_{AB}^{kor} = Z_A Z_B \langle S^A S^A | S^B S^B \rangle [1 + \exp(-\alpha_A R_{AB})] + \left[ \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \right] \chi \left[ \sum_i K_{Ai} \exp[-L_{Ai} (R_{AB} - M_{Ai})^2] + \sum_j K_{Bj} \exp[-L_{Bj} (R_{AB} - M_{Bj})^2] \right] \quad (6.2.2.1)$$

$\langle S^A S^A | S^B S^B \rangle$ : iki merkez itme integrali

$Z_i$ : i. Atomun kor yükü

$R_{AB}$ : atomlar arası uzaklık diğerleri optimize edilir parametrelerdir (Çelik, 1999 ve Tunç, 2004).

## YEDİNCİ BÖLÜM

### DENEYSEL ÇALIŞMALAR

#### 7.1 C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>3</sub> Kristali

##### 7.1.1 C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>3</sub> Kristalinin DeneySEL Sonuçları

Tablo 7.1.1 C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>3</sub> bileşiğinin kristalografik verileri.

#### Kristal Verileri

Kimyasal Formülü	C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>3</sub>
Formül Ağırlığı (a.k.b)	253,3
F(000)	528
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	P 2 <sub>1</sub> /n
a,b,c (Å)	3,943(1), 19,9580(18), 15,7450(15)
$\alpha,\beta,\gamma$ (°)	90,00(0), 92,33(20), 90,00(0)
Birim Hücre Hacmi V (Å <sup>3</sup> )	1238,02(4)
Birim Hücredeki Molekül Sayısı(Z)	4
Hesaplanan Yoğunluk, D <sub>x</sub> (gcm <sup>-3</sup> )	1,3587(4)
Çizgisel Soğurma Katsayısı, $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0,096
$\theta_{\min} - \theta_{\max}$ (°)	2,4 – 25,5
Renk	Sarı
Kristal Boyutları (mm)	0,040 x 0,197 x 0,307

#### Veri Toplama

Difraktometre	Nonius Kappa CCD
Sıcaklık (K)	293
Kırınım Toplama Yöntemi	w taraması
Kullanılan Işıma / Dalgaboyu (Å)	MoK <sub><math>\alpha</math></sub> / 0,71073
Toplam Yansıma Sayısı	13795
Bağımsız Yansıma Sayısı	2338
Gözlenen Yansıma Sayısı I > 2 $\sigma$ (I)	950
R <sub>int</sub>	0,108
h, k, l Aralığı	-4 < h < 4, -23 < k < 24, -19 < l < 19

#### Arıtım Değişkenleri

Yansıma/ Sınırlama/ Parametre Sayıları	2338/0/204
R indisi	R <sub>1</sub> =0,047, wR <sub>2</sub> =0,056
R indisi (tüm yansımalar için)	R <sub>1</sub> =0,163, wR <sub>2</sub> =0,073
GooF (F <sup>2</sup> )	0,862
$\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}$ e/Å <sup>-3</sup>	-0,122 /0,110
Ağırlık Fonksiyonu	$\omega = 1/\left[s^2(F_0^2) + (0.0230P)^2\right]$ $P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$

Tablo 7.1.2 C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>3</sub> bileşiğinde H atomları dışındaki atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri ( Å<sup>2</sup>)

Atom	x	y	z	U(es) (Å <sup>2</sup> )
O1	0.8298(4)	0.33816(7)	0.22755(11)	0.0607(7)
O2	0.6853(4)	0.57112(9)	0.45467(11)	0.0687(8)
O3	1.1044(5)	0.33532(8)	0.35721(12)	0.0773(8)
N1	0.5937(5)	0.44214(9)	0.22841(14)	0.0559(8)
C1	0.5386(7)	0.30750(14)	0.06776(19)	0.0571(11)
C2	0.4110(7)	0.29338(15)	-0.01303(19)	0.0615(12)
C3	0.2525(7)	0.34189(15)	-0.06291(17)	0.0567(11)
C4	0.2253(8)	0.40542(15)	-0.0295(2)	0.0659(12)
C5	0.3502(7)	0.42039(15)	0.05169(19)	0.0613(11)
C6	0.5074(6)	0.37143(13)	0.10121(16)	0.0479(10)
C7	0.6392(6)	0.38764(13)	0.18649(16)	0.0500(11)
C8	0.9243(7)	0.36591(13)	0.30689(18)	0.0600(12)
C9	0.7660(6)	0.43202(13)	0.30685(19)	0.0553(11)
C10	0.7839(7)	0.47363(14)	0.3739(2)	0.0579(11)
C11	0.6370(7)	0.53834(13)	0.37802(18)	0.0554(11)
C12	0.4583(7)	0.57856(15)	0.3237(2)	0.0649(12)
C13	0.3951(8)	0.63873(17)	0.3668(3)	0.0744(14)
C14	0.5323(8)	0.63188(16)	0.4453(3)	0.0708(14)
C15	0.1112(7)	0.32560(12)	-0.15164(16)	0.0802(12)

Burada  $U_{es} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j a_i a_j a_i^* a_j^*$  olarak tanımlanır.

U(es) oranı U tensörünün ortagonalize olmuş halidir.



Tablo 7.1.3 C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>3</sub> bileşiginde H atomlarının kesirsel koordinatları ve izotropik yerdeğiştirme değişkenleri.

Atom	x	y	z	U(es) (Å <sup>2</sup> )
H1	0.648(5)	0.2737(10)	0.1016(13)	0.071(9)
H2	0.426(5)	0.2480(10)	-0.0369(12)	0.069(8)
H4	0.121(6)	0.4396(10)	-0.0623(14)	0.070(9)
H5	0.316(5)	0.4651(9)	0.0776(12)	0.058(7)
H10	0.918(5)	0.4592(9)	0.4236(14)	0.065(9)
H12	0.385(5)	0.5691(10)	0.2680(13)	0.065(9)
H13	0.276(6)	0.6758(11)	0.3459(15)	0.092(11)
H14	0.547(6)	0.6607(11)	0.4935(16)	0.091(10)
*H15A	0.01015	0.36505	-0.17671	0.1204
*H15B	0.29149	0.31033	-0.18596	0.1204
*H15C	-0.05752	0.29111	-0.14836	0.1204
*H15D	0.15260	0.27928	-0.16398	0.1204
*H15E	-0.12875	0.33399	-0.15472	0.1204
*H15F	0.22026	0.35321	-0.19233	0.1204

Tablo 7.1.4 C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>3</sub> bileşiginde H dışındaki atomların anizotropik sıcaklık değişkenler

Atom	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
O1	0.0725(13)	0.0545(10)	0.0547(13)	0.0076(10)	-0.0016(10)	0.0056(9)
O2	0.0853(14)	0.0625(12)	0.0578(13)	-0.0076(11)	-0.0015(10)	-0.0017(12)
O3	0.0930(16)	0.0683(12)	0.0694(14)	0.0133(10)	-0.0107(12)	0.0078(11)
N1	0.0632(16)	0.0507(13)	0.0535(15)	-0.0024(12)	-0.0025(12)	0.0018(11)
C1	0.066(2)	0.0518(19)	0.054(2)	0.0047(18)	0.0082(17)	0.0077(15)
C2	0.073(2)	0.057(2)	0.055(2)	-0.0063(18)	0.0073(17)	-0.0025(17)
C3	0.0502(19)	0.0707(19)	0.050(2)	0.0002(18)	0.0134(15)	-0.0060(16)
C4	0.070(2)	0.065(2)	0.062(2)	0.009(2)	-0.0047(18)	0.0065(18)
C5	0.067(2)	0.0557(19)	0.061(2)	-0.0064(19)	0.0011(17)	0.0063(17)
C6	0.0502(18)	0.0482(16)	0.0457(18)	0.0016(16)	0.0078(14)	0.0055(15)
C7	0.052(2)	0.0504(17)	0.0483(19)	0.0090(16)	0.0099(15)	-0.0044(15)
C8	0.061(2)	0.065(2)	0.054(2)	0.0091(18)	0.0039(17)	-0.0051(18)
C9	0.0573(19)	0.0526(18)	0.056(2)	0.0046(17)	0.0029(16)	-0.0023(15)
C10	0.061(2)	0.0586(19)	0.054(2)	0.0029(18)	0.0013(17)	-0.0081(16)
C11	0.061(2)	0.0565(19)	0.049(2)	-0.0082(17)	0.0044(16)	-0.0075(16)
C12	0.066(2)	0.067(2)	0.061(2)	-0.005(2)	-0.0064(18)	0.0006(17)
C13	0.072(2)	0.068(2)	0.083(3)	-0.002(2)	0.001(2)	0.008(2)
C14	0.075(2)	0.062(2)	0.076(3)	-0.013(2)	0.010(2)	-0.0024(18)
C15	0.075(2)	0.105(2)	0.060(2)	-0.0056(17)	-0.0026(17)	-0.0035(17)

Tablo 7.1.5 C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>3</sub> molekülüne ait bağ uzunlukları ( Å ).

O1-C7	1.385(3)	C11 -C12	1.350(4)
O1-C8	1.403(3)	C12 -C13	1.407(5)
O2-C11	1.379(3)	C13 -C14	1.336(6)
O2-C14	1.360(4)	C1-H1	0.95(2)
O3-C8	1.208(3)	C2-H2	0.98(2)
N1-C7	1.289(3)	C4-H4	0.94(2)
N1-C9	1.400(4)	C5-H5	0.993(18)
C1-C2	1.378(4)	C10 -H10	0.97(2)
C1-C6	1.388(4)	C12 -H12	0.93(2)
C2-C3	1.380(4)	C13-H13	0.93(2)
C3-C4	1.379(4)	C14 -H14	0.95(2)
C3-C15	1.518(4)	C15 -H15A	0.9600
C4-C5	1.384(4)	C15-H15B	0.9600
C5-C6	1.381(4)	C15-H15C	0.9600
C6-C7	1.456(4)	C15-H15D	0.9600
C8-C9	1.460(4)	C15 -H15E	0.9600
C9-C10	1.343(4)	C15-H15F	0.9600
C10-C11	1.418(4)		

Tablo 7.1.6 C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>3</sub> molekülüne ait bağ açıları (°).

C7-O1-C8	104.69(18)	O2-C14-C13	110.7(3)
C11-O2-C14	106.5(3)	C2-C1-H1	120.8(12)
C7-N1-C9	104.9(2)	C6-C1-H1	119.0(13)
C2-C1-C6	120.3(3)	C1-C2-H2	121.1(12)
C1-C2-C3	121.5(3)	C3-C2-H2	117.5(12)
C2-C3-C4	117.9(3)	C3-C4-H4	119.8(13)
C2-C3-C15	120.9(3)	C5-C4-H4	118.8(13)
C4-C3-C15	121.1(3)	C4-C5-H5	121.6(11)
C3-C4-C5	121.4(3)	C6-C5-H5	118.0(11)
C4-C5-C6	120.2(3)	C9-C10-H10	117.4(12)
C1-C6-C5	118.7(2)	C11-C10-H10	116.3(12)
C1-C6-C7	121.4(2)	C1-C12-H12	127.6(13)
C5-C6-C7	119.9(2)	C13-C12-H12	125.0(13)
O1-C7-N1	116.6(2)	C12-C13-H13	127.3(15)
O1-C7-C6	116.0(2)	C14-C13-H13	126.1(15)
N1-C7-C6	127.4(2)	O2-C14-H14	116.1(14)
O1-C8-O3	120.8(2)	C13-C14-H14	133.2(14)
O1-C8-C9	105.0(2)	C3-C15-H15A	109.00
O3-C8-C9	134.2(3)	C3-C15-H15B	109.00
N1-C9-C8	108.9(2)	C3-C15-H15C	109.00
N1-C9-C10	127.8(2)	C3-C15-H15D	109.00
C8-C9-C10	123.4(3)	C3-C15-H15E	109.00
C9-C10-C11	126.2(3)	C3-C15-H15F	109.00
O2-C11-C10	115.5(2)	H15A-C15-H15B	109.00
O2-C1-C12	108.8(2)	H15A-C15-H15C	109.00
C10-C11-C12	135.7(3)	H15A-C15-H15D	141.00
C11-C12-C13	107.5(3)	H15A-C15-H15E	56.00
C12-C13-C14	106.6(3)	H15A-C15-H15F	56.00
H15B-C15-H15C	109.00	H15C-C15-H15E	56.00
H15B-C15-H15D	56.00	H15C-C15-H15F	141.00
H15B-C15-H15E	141.00	H15D-C15-H15E	109.00
H15B-C15-H15F	56.00	H15D-C15-H15F	109.00
H15C-C15-H15D	56.00	H15E-C15-H15F	109.00

Tablo 7.1.7 C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>3</sub> molekülüne ait torsiyon açıları ( ° ).

C8-O1-C7-N1	-1.2(3)
C8-O1-C7-C6	-180.0(2)
C7-O1-C8-O3	-177.6(2)
C7-O1-C8-C9	1.6(2)
C14-O2-C1 -C10	179.0(2)
C14 -O2-C11-C12	-0.1(3)
C11-O2-C14 -C13	-0.6(3)
C9-N1-C7-O1	0.2(3)
C9-N1-C7-C6	178.9(2)
C7-N1-C9-C8	0.9(3)
C7-N1-C9-C10	-177.5(3)
C6-C1-C2-C3	0.5(4)
C2-C1-C6-C5	-0.7(4)
C2-C1-C6-C7	179.8(2)
C1-C2-C3-C4	0.1(4)
C1-C2-C3-C15	-179.7(3)
C2-C3-C4-C5	-0.5(4)
C15-C3-C4-C5	179.3(3)
C3-C4-C5-C6	0.2(5)
C4-C5-C6-C1	0.4(4)
C4-C5-C6-C7	179.8(3)
C1-C6-C7-O1	7.3(3)
C1-C6-C7-N1	-171.4(3)
C5-C6-C7-O1	-172.2(2)
C5-C6-C7-N1	9.1(4)
O1-C8-C9-N1	-1.6(3)
O1-C8-C9-C10	176.9(2)
O3-C8-C9-N1	177.4(3)
O3-C8-C9-C10	-4.2(5)
N1-C9-C10 -C11	-2.0(5)
C8-C9-C10-C11	179.9(3)
C9-C10-C11-O2	178.9(3)
C9-C10-C11-C12	-2.4(5)
O2-C11-C12-C13	0.7(3)
C10-C11-C12 -C13	-178.1(3)
C11-C12 -C13 -C14	-1.1(4)
C12-C13-C14-O2	1.1(4)

Tablo 7.1.8 C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>3</sub> molekülüne ait hidrojen bağları ve etkileşimleri ( Å ).

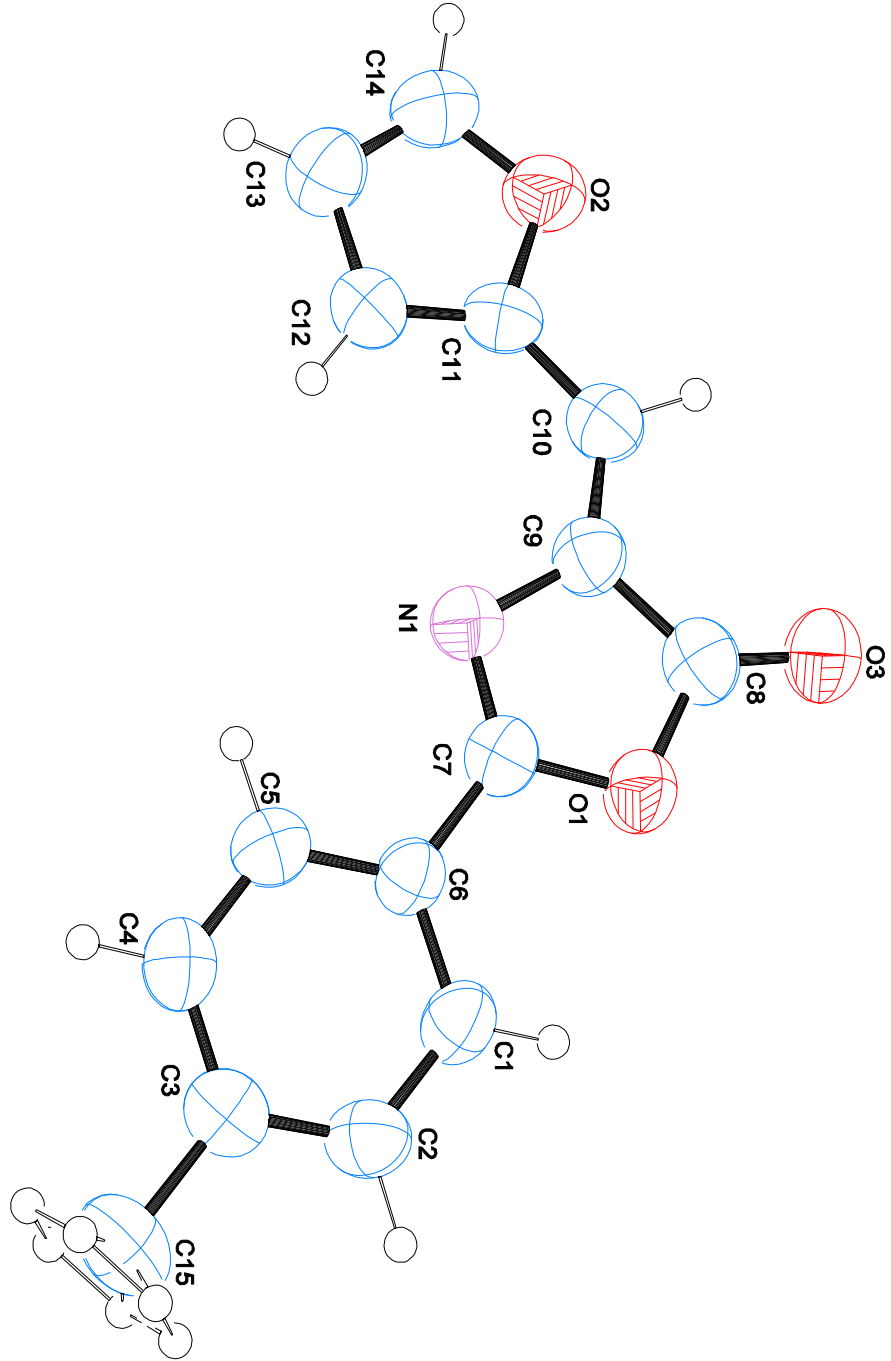
<b>D</b>	<b>H</b>	<b>A</b>	<b>D-H</b>	<b>H...A</b>	<b>D...A</b>	<b>D-H...A</b>
C1	-- H1	.. O1	0.95(2)	2.45(2)	2.791(3)	101.1(14)
C2	-- H2	.. O3 <sup>(a)</sup>	0.98(2)	2.48(2)	3.388(4)	154.0(15)
C10	-- H10	.. O2 <sup>(b)</sup>	0.97(2)	2.50(2)	3.465(4)	173.9(16)

C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>3</sub> kristaline ait molekül içi ve moleküller arası zayıf etkileşimler, (Å, °).  
Burada D: donör, A: akseptör atomlarını betimlemektedir.

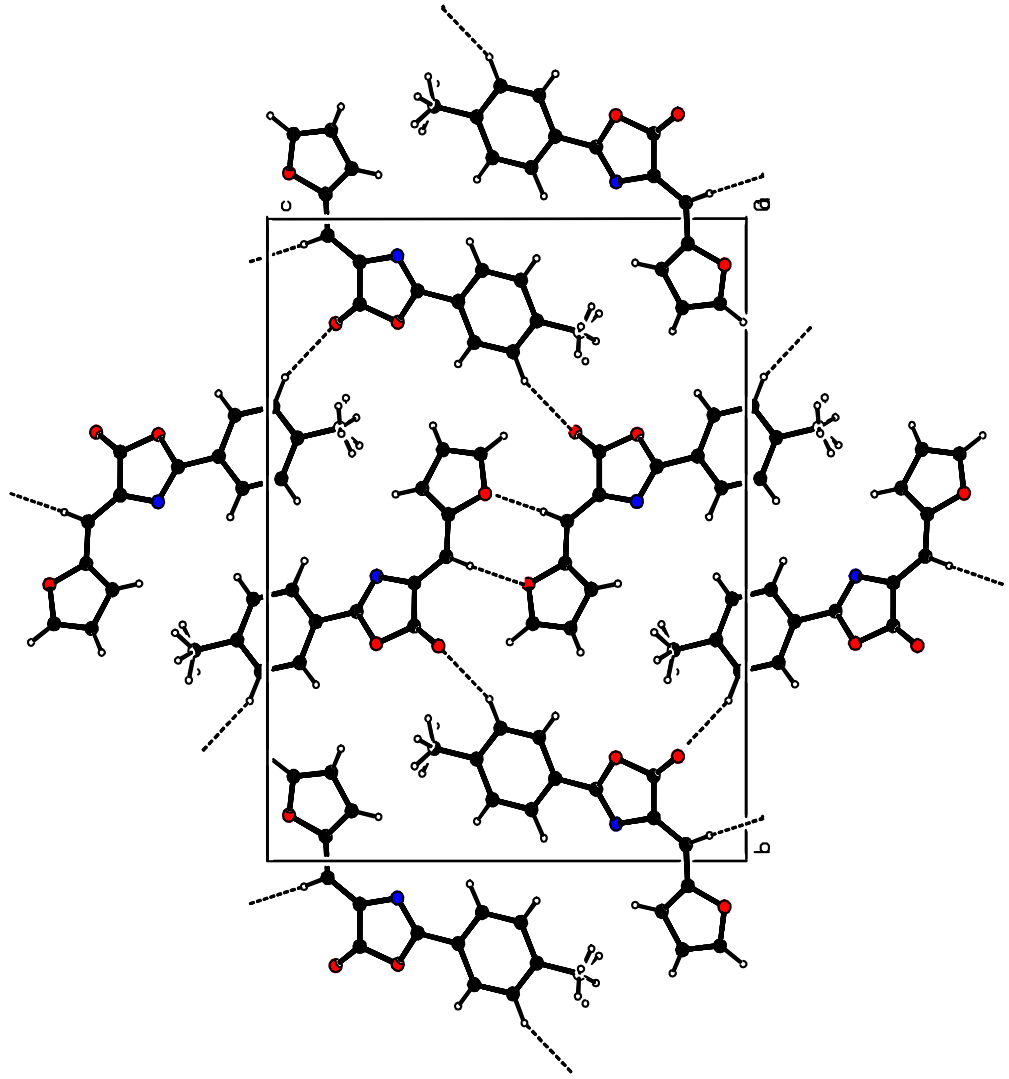
<sup>(a)</sup> ile belirtilen atom için simetri kodu : [4454] = -1/2+x, 1/2-y, -1/2+z

<sup>(b)</sup> ile belirtilen atom için simetri kodu : [3766] = 2-x, 1-y, 1-z

### 7. 1. 2 $C_{15}H_{11}NO_3$ Kristalinin Geometrik Şekilleri

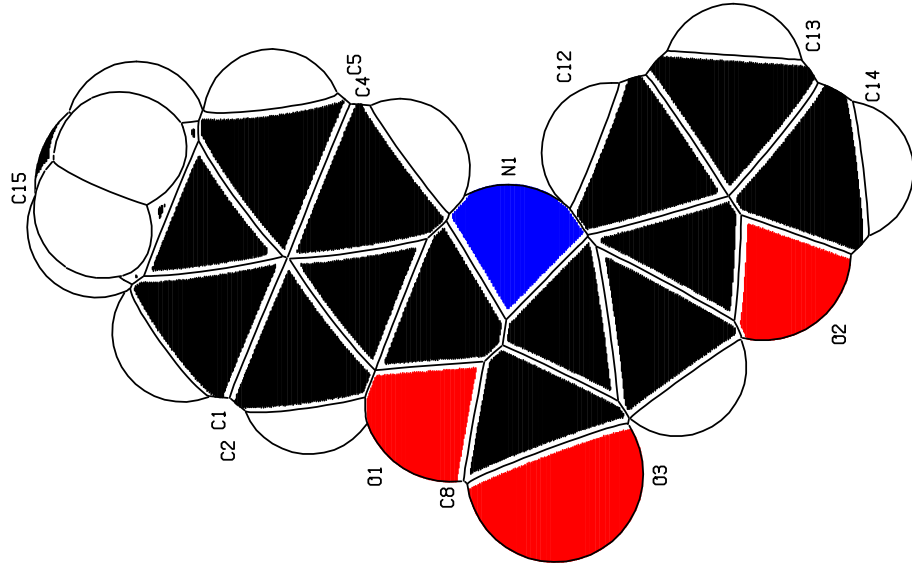


Şekil 7.1  $C_{15}H_{11}NO_3$  molekülünün % 50 olasılıklı ORTEP çizimi.



Şekil 7.2 C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>3</sub> molekülünün hidrojen bağlarının sıkı paket yapı çizimi

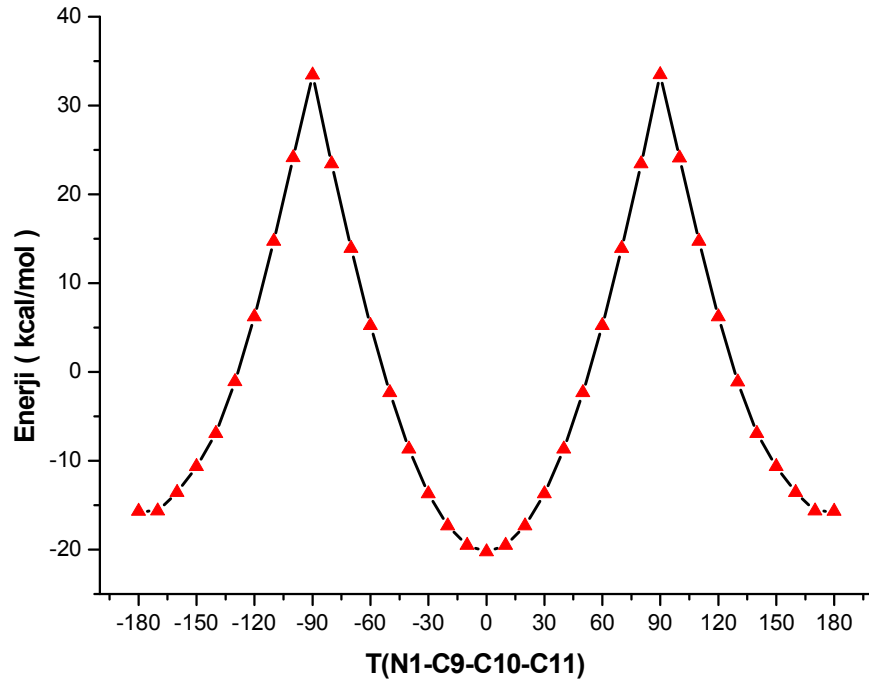




Şekil 7.3  $C_{15}H_{11}NO_3$  molekülünün uzay boşluklarını dolduran çizimi (CPK)

Tablo 7.9  $C_{15}H_{11}NO_3$  molekülünün T(N1-C9-C10-C11) torsiyon açısına göre enerji değişimi. Enerji Kcal/mol olarak verilmiştir.

Açı	Enerji değeri	Açı	Enerji değeri
-180	-0.024989913706	10	-0.031114713550
-170	-0.024951287622	20	-0.027630557582
-160	-0.021627574560	30	-0.021855743417
-150	-0.016968684561	40	-0.013855504292
-140	-0.011067814705	50	-0.003736845586
-130	-0.001768614235	60	0.008344072474
-120	0.009903009645	70	0.022158451990
-110	0.023447445152	80	0.037354609971
-100	0.038421514830	90	0.053314184531
-90	0.053294539702	100	0.038407506246
-80	0.037335533599	110	0.023433708591
-70	0.022140718928	120	0.009890344509
-60	0.008328138955	130	-0.001779652850
-50	-0.003750636321	140	-0.011077067798
-40	-0.013866874798	150	-0.016976014532
-30	-0.021864469400	160	-0.021630941465
-20	-0.027636469714	170	-0.024953393416
-10	-0.031117698206	180	-0.024989913706
0	-0.032279319689		



Şekil 7.4  $C_{15}H_{11}NO_3$  molekülünün PM3 yarı deneysel yöntemle T(N1-C9-C10-C11) torsiyon açısına göre hesaplanan enerji profili

## 7. 2 C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>.2(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO) Kristali

### 7. 2. 1 C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>.2(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO) Kristalinin Deneysel Sonuçları

Tablo 7.2.1 C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>.2(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO) bileşiğinin kristalografik verileri

#### Kristal Verileri

Kimyasal Formülü	C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> .2(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO)
Formül Ağırlığı (a.k.b)	556.58
F(000)	294
Kristal Sistemi	Triklinik
Uzay Grubu	P-1
a,b,c (Å)	7.0218 (19), 9.2645 (2), 11.0962 (3)
$\alpha, \beta, \gamma$ (°)	79.180 (2), 76.688 (2), $\gamma = 89.399$ (2)
Birim Hücre Hacmi V (Å <sup>3</sup> )	689.56 (19)
Birim Hücredeki Molekül Sayısı(Z)	1
Hesaplanan Yoğunluk, D <sub>x</sub> (gcm <sup>-3</sup> )	1.34
Çizgisel Soğurma Katsayısı, $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.101
$\theta_{\min} - \theta_{\max}$ (°)	3.0-30.0
Renk	Renksiz
Kristal Boyutları (mm)	0.65 × 0.48 × 0.21 mm

#### Veri Toplama

Difraktometre	Oxford Diffraction Xcalibur CCD
Sıcaklık (K)	183
Kırınım Toplama Yöntemi	w taraması
Kullanılan Işıma / Dalgaboyu (Å)	MoK $\alpha$ / 0,71073
Toplam Yansıma Sayısı	18430
Bağımsız Yansıma Sayısı	4022
Gözlenen Yansıma Sayısı I > 2 $\sigma$ (I)	3428
R <sub>int</sub>	0.020
h, k, l Aralığı	-9 < h < 9, -13 < k < 13, -15 < l < 15

#### Arıtım Değişkenleri

Yansıma/ Sınırlama/ Parametre Sayıları	4022 / 0 / 234
R indisi	R <sub>1</sub> =0,041, wR <sub>2</sub> =0,115
R indisi (tüm yansımalar için)	R <sub>1</sub> =0,048, wR <sub>2</sub> =0,119
GooF (F <sup>2</sup> )	1.07
$\Delta\rho_{\min} / \Delta\rho_{\max}$ e/Å <sup>-3</sup>	-0.30 / 0.39
Ağırlık Fonksiyonu	$\omega = 1 / \left[ s^2 (F_0^2) + (0.0652P)^2 + 0.1095P \right]$ $P = (F_0^2 + 2F_c^2) / 3$

Tablo 7.2.2 C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>.2(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO) bileşiginde H atomları dışındaki atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri ( Å<sup>2</sup>)

Atom	x	y	z	U(es) (Å <sup>2</sup> )
O1	0.35883(17)	0.29276(11)	0.01110(9)	0.0594(3)
O2	-0.24508(12)	0.24053(12)	0.27691(10)	0.0516(3)
O3	-0.02151(15)	0.17738(8)	-0.08215(8)	0.0449(3)
N1	0.04767(13)	0.24459(8)	0.13247(7)	0.0290(2)
N2	0.03136(14)	0.10250(9)	0.11447(8)	0.0292(2)
C1	0.21878(19)	0.33158(11)	0.08018(9)	0.0367(3)
C2	0.1877(2)	0.47255(11)	0.12959(9)	0.0399(3)
C3	0.3219(2)	0.49399(13)	0.22030(10)	0.0418(3)
C4	0.30769(16)	0.35123(12)	0.31436(10)	0.0330(3)
C5	0.13090(15)	0.33899(11)	0.38983(9)	0.0285(3)
C6	0.02041(17)	0.47280(12)	0.34760(10)	0.0347(3)
C7	-0.01849(19)	0.45617(11)	0.21716(11)	0.0371(3)
C8	-0.09529(16)	0.30496(12)	0.21669(10)	0.0331(3)
C9	0.1884(2)	0.58902(12)	0.30100(11)	0.0457(4)
C10	0.00152(15)	0.08175(10)	0.00361(9)	0.0285(3)
O4	0.89388(12)	0.03582(9)	0.66229(7)	0.0375(2)
N3	0.57215(15)	0.08447(11)	0.67747(10)	0.0393(3)
C11	0.4208(3)	0.1376(3)	0.6122(2)	0.0707(7)
C12	0.5161(2)	0.04884(19)	0.81434(13)	0.0540(5)
C13	0.75522(17)	0.07353(12)	0.61535(10)	0.0355(3)

Burada  $U_{es} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j a_i a_j a_i^* a_j^*$  olarak tanımlanır.

U(es) oranı U tensörünün ortagonalize olmuş halidir.

Tablo 7.2.3  $C_{20}H_{18}N_4O_6 \cdot 2(C_3H_7NO)$  bileşiginde H atomlarının kesirsel koordinatları ve izotropik yerdeğiştirme değişkenleri.

Atom	x	y	z	U(es) ( $\text{\AA}^2$ )
H2	0.203(2)	0.5557(18)	0.0605(15)	0.051(4)
H3	0.457(2)	0.5328(18)	0.1746(15)	0.054(4)
H4	0.404(2)	0.2782(17)	0.3103(14)	0.044(4)
H5	0.0756(19)	0.2543(15)	0.4541(13)	0.036(3)
H6	-0.098(2)	0.4957(16)	0.4052(14)	0.045(4)
H7	-0.107(2)	0.5304(17)	0.1895(14)	0.045(4)
H9A	0.154(2)	0.6790(19)	0.2517(15)	0.052(4)
H9B	0.243(2)	0.6090(17)	0.3730(14)	0.048(4)
H22	0.055(2)	0.0328(15)	0.1773(13)	0.036(3)
H11A	0.375(3)	0.228(3)	0.640(2)	0.094(7)
H11B	0.477(3)	0.157(3)	0.518(2)	0.096(7)
H11C	0.322(3)	0.058(2)	0.6347(19)	0.079(6)
H12A	0.44654	-0.04711	0.84123	0.0809
H12B	0.43034	0.12424	0.84602	0.0809
H12C	0.63372	0.04535	0.84810	0.0809
H13	0.772(2)	0.1071(18)	0.5228(16)	0.055(4)

Tablo 7.2.4  $C_{20}H_{18}N_4O_6 \cdot 2(C_3H_7NO)$ , bileşiginde H dışındaki atomların anizotropik sıcaklık değişkenleri

Atom	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
O1	0.0741(7)	0.0496(5)	0.0405(5)	-0.0163(4)	0.0223(4)	-0.0179(5)
O2	0.0288(4)	0.0641(6)	0.0695(6)	-0.0309(5)	-0.0120(4)	0.0058(4)
O3	0.0841(7)	0.0234(3)	0.0367(4)	-0.0064(3)	-0.0331(4)	0.0080(4)
N1	0.0431(5)	0.0211(3)	0.0259(4)	-0.0092(3)	-0.0107(3)	0.0016(3)
N2	0.0468(5)	0.0190(3)	0.0257(4)	-0.0072(3)	-0.0139(3)	0.0016(3)
C1	0.0599(7)	0.0268(4)	0.0196(4)	-0.0034(3)	-0.0021(4)	-0.0079(4)
C2	0.0757(8)	0.0212(4)	0.0230(4)	-0.0015(3)	-0.0138(5)	-0.0075(4)
C3	0.0553(7)	0.0364(5)	0.0303(5)	-0.0034(4)	-0.0048(5)	-0.0201(5)
C4	0.0310(5)	0.0354(5)	0.0337(5)	-0.0064(4)	-0.0098(4)	-0.0021(4)
C5	0.0348(5)	0.0283(4)	0.0231(4)	-0.0038(3)	-0.0091(3)	-0.0016(3)
C6	0.0459(6)	0.0335(5)	0.0317(5)	-0.0170(4)	-0.0149(4)	0.0111(4)
C7	0.0570(7)	0.0277(5)	0.0380(5)	-0.0155(4)	-0.0274(5)	0.0166(4)
C8	0.0355(5)	0.0354(5)	0.0376(5)	-0.0165(4)	-0.0198(4)	0.0121(4)
C9	0.0843(9)	0.0249(5)	0.0352(5)	-0.0079(4)	-0.0264(6)	-0.0048(5)
C10	0.0414(5)	0.0208(4)	0.0271(4)	-0.0078(3)	-0.0133(4)	0.0036(3)
O4	0.0404(4)	0.0439(4)	0.0282(3)	-0.0046(3)	-0.0099(3)	0.0009(3)
N3	0.0413(5)	0.0365(5)	0.0430(5)	-0.0043(4)	-0.0183(4)	-0.0019(4)
C11	0.0551(9)	0.0784(12)	0.0838(13)	0.0017(10)	-0.0404(9)	0.0029(9)
C12	0.0432(7)	0.0752(10)	0.0444(7)	-0.0196(6)	-0.0056(5)	0.0098(6)
C13	0.0442(6)	0.0334(5)	0.0289(5)	0.0006(4)	-0.0135(4)	-0.0101(4)

Tablo 7.2.5 C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>.2(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO) molekülüne ait bağ uzunlukları ( Å ).

O1-C1	1.1971(16)	C6-C9	1.5346(18)
O2-C8	1.2037(15)	C6-C7	1.5684(17)
O3-C10	1.2116(13)	C7-C8	1.5077(16)
O4-C13	1.2245(15)	C10-C10 <sub>a</sub>	1.5324(14)
N1-N2	1.3778(12)	C2-H2	0.967(16)
N1-C1	1.3977(15)	C3-H3	1.002(15)
N1-C8	1.3951(14)	C4-H4	0.951(15)
N2-C10	1.3425(14)	C5-H5	0.972(14)
N2-H22	0.901(14)	C6-H6	0.973(15)
N3-C12	1.4525(18)	C7-H7	0.976(15)
N3-C11	1.451(2)	C9-H9A	0.969(17)
N3-C13	1.3241(16)	C9-H9B	1.009(15)
C1-C2	1.5039(15)	C11-H11A	0.97(3)
C2-C7	1.5378(19)	C11-H11B	1.01(2)
C2-C3	1.5673(18)	C11-H11C	0.97(2)
C3-C4	1.5117(16)	C12-H12A	0.9800
C3-C9	1.5323(18)	C12-H12B	0.9800
C4-C5	1.3205(16)	C12-H12C	0.9800
C5-C6	1.5124(16)	C13-H13	0.995(17)

Tablo 7.2.6 C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>.2(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO) molekülüne ait bağ açıları (°).

N2-N1-C1	122.23(8)	O2-C8-N1	123.68(11)
N2-N1-C8	122.23(9)	C3-C9-C6	94.15(9)
C1-N1-C8	115.06(8)	O3-C10 -C10_a	122.41(9)
N1-N2-C10	118.38(8)	O3-C10 -N2	125.91(9)
C10-N2-H22	126.7(9)	N2-C10 -C10_a	111.69(8)
N1-N2-H22	114.6(9)	C7-C2-H2	113.3(9)
C11-N3-C12	117.20(13)	C1-C2-H2	110.3(10)
C1-N3-C13	121.52(12)	C3-C2-H2	110.6(9)
C12-N3-C13	121.24(11)	C2-C3-H3	113.2(9)
N1-C1-C2	106.82(9)	C4-C3-H3	116.6(9)
O1-C1-N1	123.36(10)	C9-C3-H3	118.8(10)
O1-C1-C2	129.81(12)	C5-C4-H4	126.9(9)
C3-C2-C7	102.90(8)	C3-C4-H4	124.5(9)
C1-C2-C7	105.60(9)	C4-C5-H5	126.4(8)
C1-C2-C3	113.87(10)	C6-C5-H5	125.6(8)
C2-C3-C4	106.50(10)	C5-C6-H6	118.5(9)
C2-C3-C9	99.02(10)	C7-C6-H6	111.9(9)
C4-C3-C9	100.44(9)	C9-C6-H6	118.3(9)
C3-C4-C5	108.02(10)	C2-C7-H7	112.9(9)
C4-C5-C6	107.61(9)	C6-C7-H7	111.3(9)
C7-C6-C9	99.15(9)	C8-C7-H7	110.0(9)
C5-C6-C9	100.39(9)	C3-C9-H9B	112.5(9)
C5-C6-C7	106.20(9)	H9A-C9-H9B	111.6(13)
C2-C7-C6	103.19(10)	C6-C9-H9A	113.5(9)
C6-C7-C8	113.33(9)	C6-C9-H9B	111.2(9)
C2-C7-C8	105.92(9)	C3-C9-H9A	112.9(10)
N1-C8-C7	106.48(9)	O4-C13-N3	126.18(10)
O2-C8-C7	129.81(11)	N3-C11-H11A	107.0(13)
N3-C1-H11B	109.7(13)	N3-C12-H12C	109.00
N3-C1-H11C	105.4(12)	H12A-C12-H12B	109.00
H11A-C11-H11B	111(2)	H12A-C12-H12C	109.00
H11A-C11-H11C	114.5(18)	H12B-C12-H12C	109.00
H11B-C11-H11C	109.5(19)	O4-C13-H13	121.9(9)
N3-C12-H12A	109.00	N3-C13-H13	111.8(9)
N3-C12-H12B	109.00		



Tablo 7.2.7  $C_{20}H_{18}N_4O_6 \cdot 2(C_3H_7NO)$  molekülüne ait torsiyon açıları ( $^{\circ}$ ).

C1-N1-N2-C10	-77.55(13)
C8-N1-N2-C10	110.79(11)
N2-N1-C1-O1	4.10(16)
N2-N1-C1-C2	-174.99(9)
C8-N1-C1-O1	176.31(11)
C8-N1-C1-C2	-2.78(12)
N2-N1-C8-O2	-2.25(17)
N2-N1-C8-C7	175.82(9)
C1-N1-C8-O2	-174.46(11)
C1-N1-C8-C7	3.61(12)
N1-N2-C10 -O3	-3.49(17)
N1-N2-C10 -C10 <sub>a</sub>	176.77(9)
C12-N3-C13 -O4	-0.9(2)
C11-N3-C13 -O4	176.82(16)
O1-C1-C2-C7	-178.28(12)
O1-C1-C2-C3	-66.13(15)
N1-C1-C2-C7	0.73(12)
N1-C1-C2-C3	112.88(11)
C7-C2-C3-C4	65.94(11)
C7-C2-C3-C9	-37.85(10)
C1-C2-C3-C9	-151.62(9)
C1-C2-C7-C8	1.28(12)
C3-C2-C7-C6	0.94(10)
C1-C2-C7-C6	120.61(9)
C1-C2-C3-C4	-47.83(12)
C3-C2-C7-C8	-118.38(10)
C9-C3-C4-C5	32.30(12)
C2-C3-C9-C6	59.83(9)
C2-C3-C4-C5	-70.46(12)
C4-C3-C9-C6	-48.94(11)
C3-C4-C5-C6	0.58(12)
C4-C5-C6-C7	69.62(11)
C4-C5-C6-C9	-33.19(11)
C9-C6-C7-C2	36.21(10)
C9-C6-C7-C8	150.29(10)
C5-C6-C7-C8	46.58(13)
C7-C6-C9-C3	-59.15(10)
C5-C6-C9-C3	49.31(10)
C5-C6-C7-C2	-67.50(10)
C2-C7-C8-O2	175.07(12)
C6-C7-C8-N1	-115.26(10)
C2-C7-C8-N1	-2.84(12)
C6-C7-C8-O2	62.65(17)
O3-C10 -C10 <sub>a</sub> O3 <sub>a</sub>	180.00(11)
N2-C10-C10 <sub>a</sub> -N2 <sub>a</sub>	180.00(10)
O3-C10 -C10 <sub>a</sub> -N2 <sub>a</sub>	0.26(15)
N2-C10 -C10 <sub>a</sub> -O3 <sub>a</sub>	-0.26(15)

Tablo 7.2.8 C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>.2(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO) molekülüne ait hidrojen bağları ve etkileşimleri ( Å ).

<b>D</b>	<b>H</b>	<b>A</b>	<b>D-H</b>	<b>H...A</b>	<b>D...A</b>	<b>D-H...A</b>
N2 -- H22 .. O4 <sup>(a)</sup>			0.901(14)	1.888(14)	2.7289(14)	154.3(13)
C3 -- H3 .. O1 <sup>(b)</sup>			1.002(15)	2.469(16)	3.3256(18)	143.2(12)
C4 -- H4 .. O2 <sup>(c)</sup>			0.951(15)	2.437(15)	3.2524(17)	143.6(13)
C9 -- H9A .. O3 <sup>(d)</sup>			0.969(17)	2.453(16)	3.3524(18)	154.4(14)
C1 -- H12B .. O1 <sup>(e)</sup>			0.9800	2.5800	3.433(2)	145.00
C12-- H12C .. O4			0.9800	2.4300	2.8119(18)	102.00

C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>.2(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO) kristaline ait molekül içi ve moleküller arası zayıf etkileşimler, (Å, °). Burada D: donör, A: akseptör atomlarını betimlemektedir.

<sup>(a)</sup> ile belirtilen atom için simetri kodu : a=[2656] = 1-x,-y,1-z

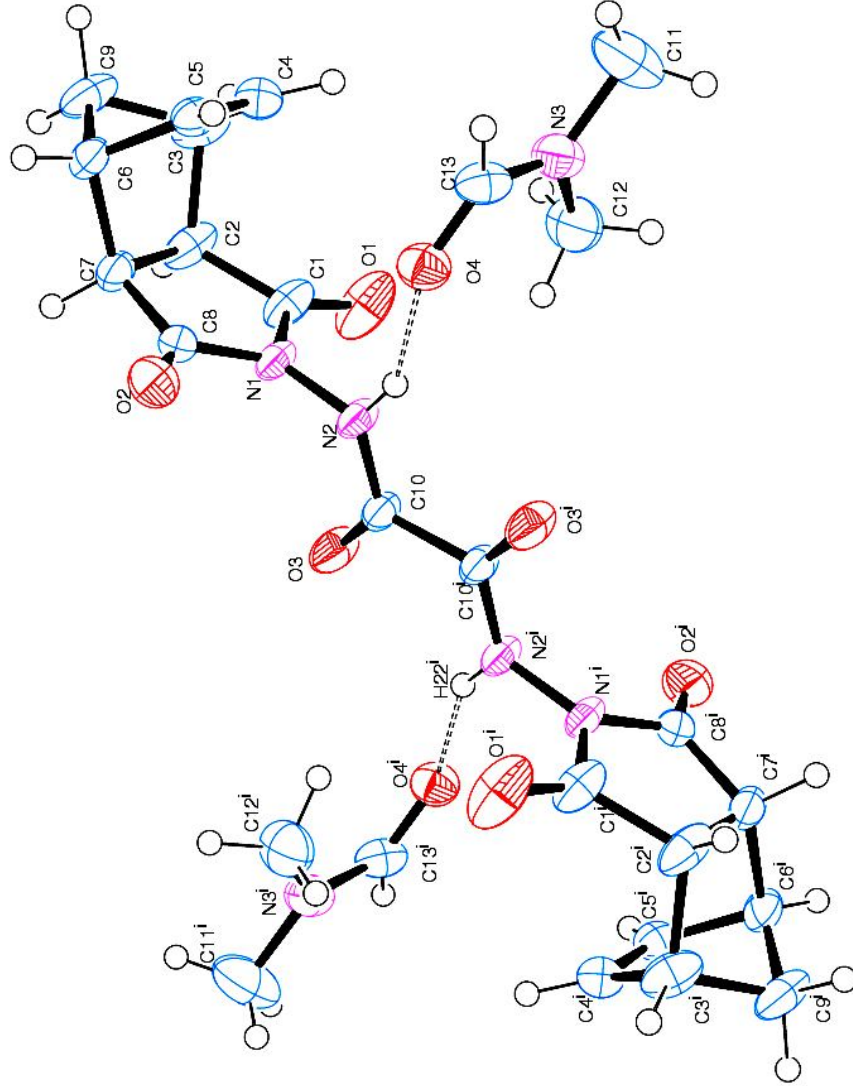
<sup>(b)</sup> ile belirtilen atom için simetri kodu : b=[2665] = 1-x,1-y,-z

<sup>(c)</sup> ile belirtilen atom için simetri kodu : c=[1655] = 1+x,y,z

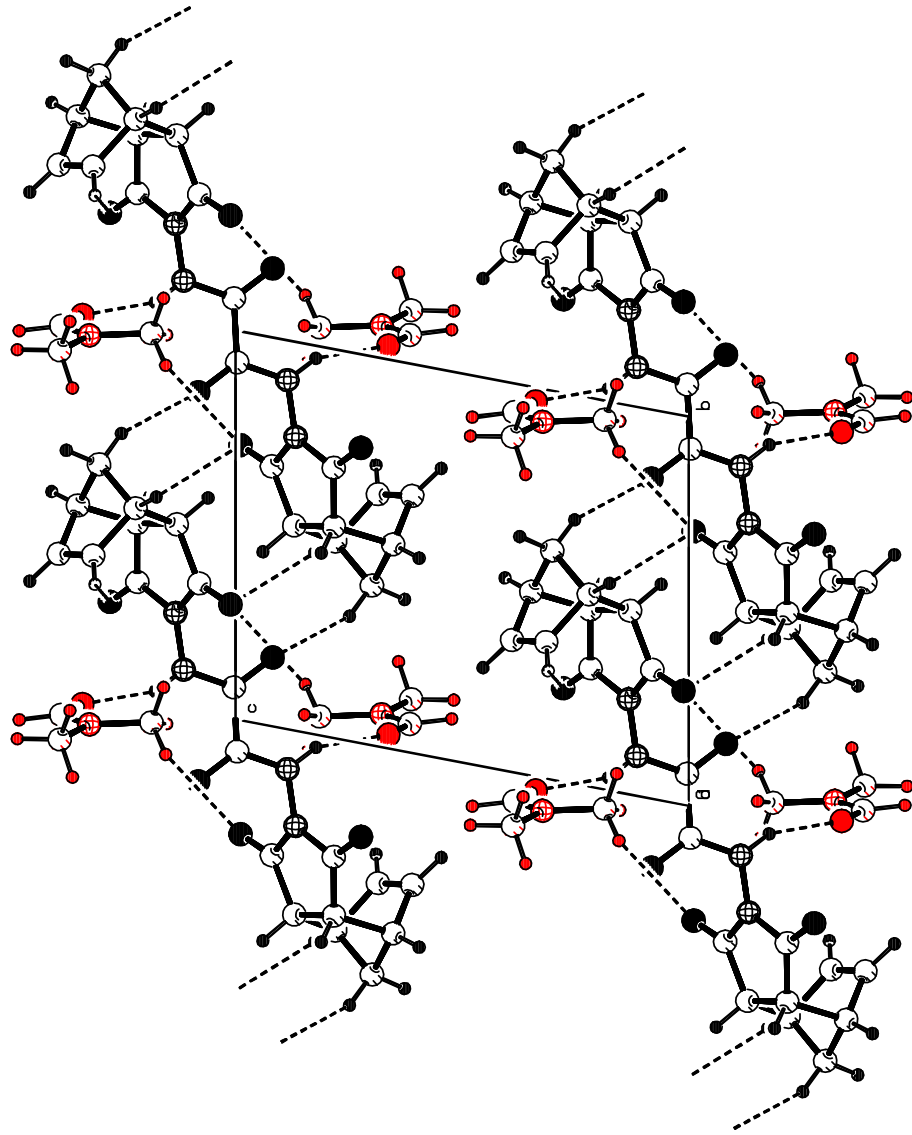
<sup>(d)</sup> ile belirtilen atom için simetri kodu : d=[2565] = -x,1-y,-z

<sup>(e)</sup> ile belirtilen atom için simetri kodu : e=[1556] = x,y,1+z

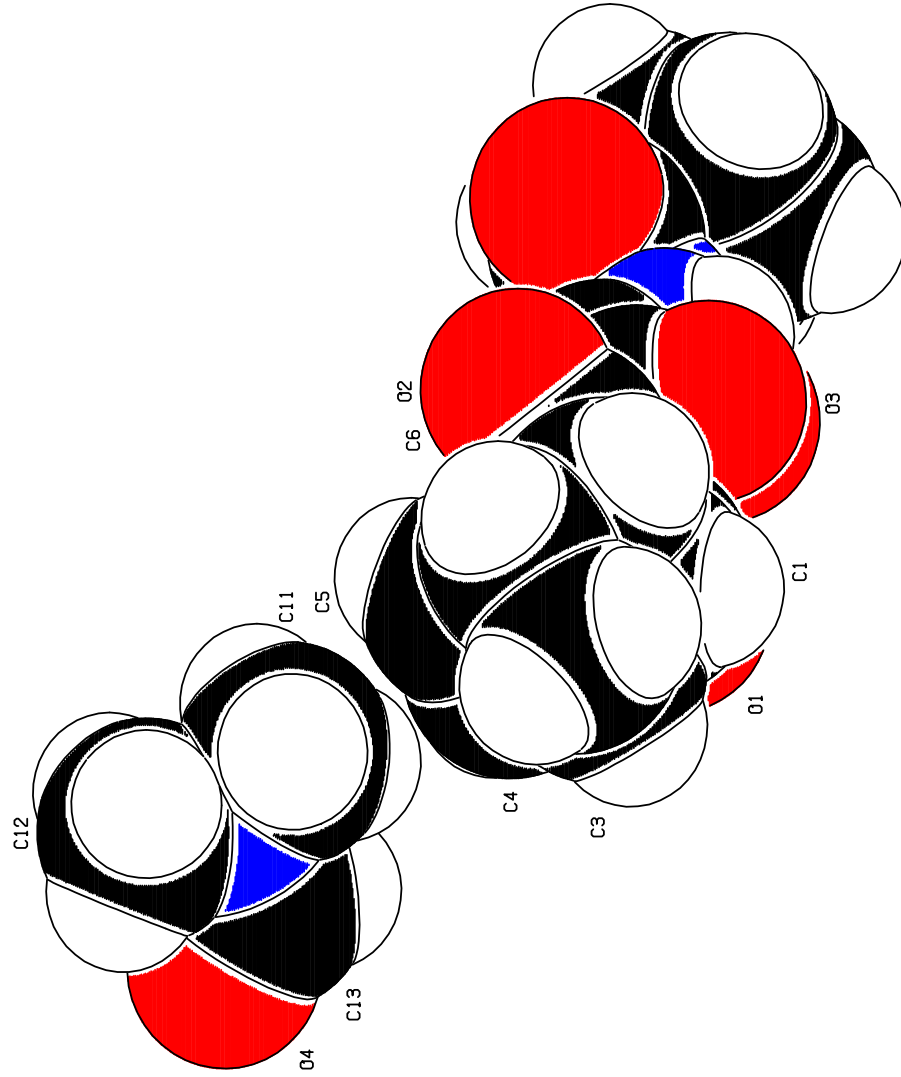
7. 2. 2  $C_{20}H_{18}N_4O_6 \cdot 2(C_3H_7NO)$  Kristalinin Geometrik Şekilleri



Şekil 7.5  $C_{20}H_{18}N_4O_6 \cdot 2(C_3H_7NO)$  molekülünün % 50 olasılıklı ORTEP çizimi.



Şekil 7.6  $C_{20}H_{18}N_4O_6 \cdot 2(C_3H_7NO)$  molekülünün hidrojen bağlarının sıkı paket yapı çizimi



Şekil 7.7  $C_{20}H_{18}N_4O_6 \cdot 2(C_3H_7NO)$  molekülünün uzay boşluklarını dolduran çizimi (CPK)

## SEKİZİNCİ BÖLÜM

### SONUÇ-TARTIŞMA

Bu çalışmada 4-(2-furilmetilen)-2-(4-metilfenil)-5-oksazolon,  $C_{15}H_{11}NO_3$  ve '*N,N'*-Bis-(3,5-diokso-4 azatrisiklo [5.2.1.0<sup>2,6</sup>] dec-8-en-4-il) oksalamid dimetilformamid bileşiklerinin, moleküler ve kristal yapıları tek kristal X- ışını kırınımı yöntemiyle belirlenmiştir.

Şekil 7.1'de ORTEP3 şekli gösterilen  $C_{15}H_{11}NO_3$  molekülünün halkalarının her biri hemen hemen düzlemseldir. Oksazolon ve fenil halkası arasındaki dihedral açı [8.48 (15)°], bu değer literatüde [8.2(3)°] olarak bulunmuştur (Wang ve diğerleri, 2005). Fenil halkasına bağlı metil gurubunda dönü kaynaklı bozulma (disorder) vardır. Oksazolon ve furil halkası ise hemen hemen aynı düzlemdir.

Oksazolon halkasındaki, O1—C7 tek bağı 1.385(3)Å, N1=C7 çift bağı 1.289(3)Å ve O1—C8—C9 bağı açısı ise 105.0(2)° lik değerleri, daha önce yapıları belirlenen oksazolon türevleriyle uyum içindedir (Sun ve diğerleri, 2007; Şen ve diğerleri, 2007; Imhof ve diğerleri, 2005). C9—C10 bağı 1.343(4)Å değeriyle C10—C11 1.418(4) Å bağına göre oldukça kısadır. C9—C10—C11 [126.3(2)°] açısı ideal  $sp^2$  hibritleşme açısından dolayısıyla trigonal bağı geometrisinden önemli miktarda sapmıştır. Trigonal bağı geometrisinin bozulduğu yapılar literatürde mevcuttur. (Aygün ve diğerleri, 2003; Naveen ve diğerleri, 2007; Mojzych ve diğerleri, 2007). Oksazolon halka düzleminden en büyük sapmayı gösteren atom ise 0.009(3)Å değeriyle C8 atomudur. Furil halkasındaki bağı açıları ve bağı uzunlukları da, diğer çalışmalarla uyum içerisindedir. Özellikle O2-C14 [1.360(4)Å] bağı uzunluğu ve C11-O2-C14 [106.5(3)°] bağı açısının değerleri literatürdeki değerlerle uyumludur (Özbey ve diğerleri, 1999). Furil halkasının ortalama düzleminden en büyük sapmayı 0.006(3) Å değeriyle C13 atomu göstermektedir.

Moleküler yapının kararlı durumu Z biçimleniminde oluşmaktadır. Molekül de bir tane molekül içi C—H...O tipi zayıf etkileşme vardır. Kristal yapının kararlı durumu ise, C—H...O tipi moleküller arası zayıf etkileşimlerin yanı sıra,  $\pi-\pi$  ve

C—O... $\pi$  etkileşmeleriyle oluşmaktadır. Bu etkileşmeler Tablo-7.1.8’de verilmiştir. Şekil-7.2’de molekül içi ve moleküller arası zayıf etkileşimler gösterilmiştir. T(N1-C9-C10-C11) torsiyon açısı  $-2.0(5)^\circ$  olarak gözlenmiştir.

Yapısını çözdüğümüz diğer bileşik ORTEP3 çizimi Şekil-7.5’de verilen, üç halkalı oksalamid  $[C_{20}H_{18}N_4O_6 \cdot 2(C_3H_7NO)]$  bileşiğidir. Asimetrik birimde oksalamide molekülünün yarısı bir çözücü dimetilformamid molekülü ile birlikte ortaya çıkmaktadır. Molekülün tamamı ise, molekülün orta noktasında bulunan simetri merkezine göre terslenme işlemiyle oluşmaktadır. C=O grupları C10-C10i bağına göre zıt yönelimde olup, molekül trans biçimlenimine sahiptir.

C4—C5 tekli bağı  $1.3205(16)\text{Å}$  değeriyle, tipik C—C tekli bağ uzunluğundan ( $1.53 \text{ Å}$ ) daha kısadır. Bisiklohepten halkasındaki diğer karbon bağ uzunlukları ise C—C tekli bağ uzunluğuyla büyük ölçüde uyumludur. Moleküldeki C4—C3—C9 ve C2—C3—C9 bağ açıları sırasıyla  $100.44(9)^\circ$  ve  $99.02(10)^\circ$  değerleriyle literatürdeki benzer bağ açılarıyla uyum içerisindedir (Tarabara ve diğer., 2001). Bisiklohepten halkasındaki diğer bağ uzunlukları ve bağ açıları da literatürdeki diğer çalışmalarda değerlere göre sapma göstermemiştir. (Bunuel ve diğer., 1996; Bunuel ve diğer., 2000; Ustabaş ve diğer., 2006)

N2—C10—O3 ve N2i—C10i—O3i oksalamid atomları neredeyse aynı düzlemedir. C7—C8 [ $1.549(7)\text{Å}$ ] bağ uzunluğu  $C_{sp2}—C_{sp2}$  tekli bağ uzunluğundan ( $1.460 \text{ Å}$ ) daha büyüktür ve *N,N*-Bis(3-methoxyphenyl) oxamide [ $1.540 \text{ Å}$ ; Wen ve diğer., 2006] çalışmasıyla uyumludur. Molekülünün beş üyeli kısmı hemen hemen düzlemseldir. Beş üyeli halka ile bisiklohepten halkası arasındaki dihedral açı  $88.11(7)^\circ$  ‘dir. Molekülün bisiklohepten kısmı, kayık biçimlenimine sahiptir.

Dimetilformamid çözücü molekülü, oksalamid molekülü ile N—H...O tipi bir etkileşimde bulunmaktadır. Molekül N—H...O ve C—H...O tipi moleküller arası etkileşime sahiptir. Fakat C—H...O tipindeki moleküller arası etkileşim oldukça zayıftır. Elde edilen bu sonuç diğer oksalamid çalışmalarıyla da desteklenmektedir.

(Wen ve diğer., 2006; Armelin ve diğer., 2001). . Üç boyutlu yapı içinde ortaya çıkan kanallar, çözücü dimetilformamid molekülleriyle doldurulmuştur



## KAYNAKLAR

- Altinkulp, D. (2006). *Diokso (2,2-(1,2-Fenilenbis (Nitrilometilodin )) Bis-(Metoksi Fenelot) (2-)-N , N,N,O,O ) Uranyum Ve 4-(2,4,6 Trimetoksi Benziliden)-2-Feniloksazol -5-On Bileşiklerinin Yapı Analizi*. İzmir: Yüksek Lisans Tezi
- Armelin, E., Urpí, L., Solansb, X. & Puiggala, J. (2001). *Acta Cryst.* C57, 932–933.
- Aygün, M., Akkuş N., Güven K., Akgüngör, K. (2003). *Analytical Sciences* Vol. 19 23.
- Aygün, M., Karabıyık, H., Coşkun, N. (2004). *Spectroscopy Letters* 37:6, 553-564
- Aygün, M. (1997). *Tek Kristal X-Işınları Kırınımı Yöntemi ile  $C_{12}H_{14}O_4N_4S$ ,  $C_{16}H_{18}ClO_2PS$  ve  $C_{17}H_{15}ClO_3$  Moleküllerinin Kristal Yapı Çözümü*. Samsun: Doktora Tezi.
- Buñuel, E., Cativiela, C., Díaz-de-Villegas, M. D. & Gálvez, J. A. (2000). *Acta Cryst.* C56, 587–591
- Buñuel, E., Cativiela, C., Díaz-de-Villegas, M. D. & Gálvez, J. A. (1996). *Acta Cryst.* C52, 1252–1254.
- Cambridge Soft Chemoffice Ultra 2006.
- Çelik, M.A. (1999). *Kuantum Mekaniksel ve Yarı Ampirik Yöntemlerle Aminopolienlerin Geometrik ve Elektronik yapılarının Belirlenmesi*. İstanbul: Yüksek Lisans Tezi
- Ertuğrul, A. (2004). *Pamukkale Üniversitesi X-ışınları Ders Notları*
- Farrugia, L.J. (1997). Ortep3 for Windows. *Journal of Applied Crystallography*, 30, 565

- Farrugia, L.J. (1999). WinGX. *Journal of Applied Crystallography*, 32, 837-838
- Giacovazzo, C., Monaco, H. L., Viterbo, D., Scordari, F., Gilli, G., Zanotti, G. & Catti, M. (2002). *Fundamentals of Crystallography*. Oxford: Oxford University Press.
- Gagarina, M. I.; Polynskaya, I. V.; Pastushenkov, L. V.; Anisimova, N. A.; Ivin, B. A.; Kuklin, V. N. (1994). *Antihypertensive N,N-diisobutyl-N'-(p-methoxythiobenzoyl) oxalamide*. Leningradskij Khimiko-Farmatsevticheskij Institut
- Güneş, B. *Kristalografi Ders Notları*.(2008) <http://bilalgunes.com>
- Hatipoğlu, A. (1998). *Kuantum Mekaniksel ve Yapı Enerji Hesaplamaları*. İstanbul: Doktora Tezi
- Karabıyık, E. (2005). *'3,9-Dimetil-1,11-Difenil-4,8-Diaza-Undekan-1,11-Dion Dihidrat Schiff Baz Ligandının Kristal Yapısının ve Moleküler Şekillenim Özelliklerinin Ab-İnito Yöntemiyle Belirlenmesi*. İzmir: Yüksek Lisans Tezi
- Kaynak, F.B. (2003). *Bazı Organik Kristallerin Moleküller Yapılarının ve Moleküler Özelliklerinin X-Işınları Kırınımı ve Kuantum Mekaniksel Hesaplama Yöntemleriyle İncelenmesi*. Ankara: Doktora Tezi
- Kittle, C. (1996). *Katıhal Fiziğine Giriş* (6. basım)
- Kolsuz, N. (2004). *Atom Molekül Fiziği Ders Notları: Denizli Pamukkale Üniversitesi*
- Kuzucu, V. (2004). *Katıhal Fiziği Ders Notları*. Denizli: Pamukkale Üniversitesi
- Leonid, V. (1968). *Azarof Elements of X-ray Crystallography*

- Low, J. N., Cobo, J., Sánchez, A., Trilleras, J. & Glidewell, C. (2007). *Acta Cryst.* C63, o287– o291
- Naveen, S., Devaiah, V.T., Manuprasad, B.K., Shashikanth, S., Anandalwar, S.M and Prasad, J. S 2007 *X-ray Structure Analysis Online* Vol. 23 179.
- Özbey, S., Ulusoy, N., Kendi, E. (1999). *Acta Cryst.* C56 222.
- Özyetiş, A. (2005). *X-Işınları Toz Difraksiyon Metod ile Bazı Organik Bileşiklerin Kristal Yapılarının İncelenmesi*. Kayseri: Yüksek Lisans Tezi
- 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.*.
- Sevinçek, R. (2006). *Bazı azlakton türevlerinin Biçimlenimsel ve Kristalografik İncelemeleri*. İzmir: Yüksek Lisans Tezi
- Sheldrick, G.M. (1998). SHELXL-97 University of Göttingen, Germany
- Sheldrick, G.M. (1998). SHELXS-97 Universty of Göttingen, Germany
- Somalı, Ş. (2006). *Nümerik Analiz Ders Notları*. İzmir: Dokuz Eylül Üniversitesi
- Spek, A.L. (1990). Platon-Pluton. *Acta Crystallographica* A45, C34
- Stout, G.H., Jensen, L.H. *X-Ray Structure Determination a Pratical Guide*
- Tarabara, I. N., Kas'yan, A. O., Krishchik, O. V., Shishkina, S. V., Shishkin, O. V. & Kas'yan, L. I. (2002). *Russian Journ. of Organic Chem.* 38 No. 9

Tunç, T. (2004). *Bazı Hidrazon ve Formazan Komplekslerinin X-Işınları Kırınım Yöntemi, Teorik Yöntem ve Yarı Deneysel Yöntemler ile Yapı Analizi*. Ankara: Doktora Tezi

Türtekin, S. (2000). *Metoprolol Tartarat'ın X-Işınları Kırınımı ile Kristal Yapısının İncelenmesi ve Böbrek Taşlarının Nitel Analizi*

Türtekin, S. (2000). *Metoprolol Tartarat'ın X-Işınları Kırınımı ile Kristal Yapısının İncelenmesi ve Böbrek Taşlarının Nitel Analizi*. Kayseri: Yüksek Lisans Tezi.

Ustabaş, R., Çoruh, U., Yavuz, M., Salamci, E. & Vázquez-López, E. M. (2006). *Acta Cryst.* E62, o1149–o1150.

Wang, X., Zhang, M., Qi, Z., and Ma, S. 2005 *Acta Cryst.* E61 o1265.

Wen, Y. H., Li, X. M., Wang, L. & Zhang, S. S. (2006). *Acta Cryst.* E62, o2185–o2186.

Woolfsoon, M.M. (1997). *An introduction to X-Ray Crystallography*

Yılmaz, S. (1997). *X-ışını difraksiyonu ile C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>O<sub>7</sub>N'nin Kristal Yapısının Araştırılması*. Kayseri: Yüksek Lisans Tezi