



**BAZI ELEMET VE ORGANİK MOLEKÜLLERİN
X-IŞINLARI KİRİNİMİ YÖNTEMİYLE TEK KRİSTAL
YAPI ANALİZİ VE HIRSHFELD YÜZEY ANALİZİ**

Ebrar Nur ŞAHİN

**Yüksek Lisans Tezi
Kriminalistik Anabilim Dalı
Prof. Dr. Ertan ŞAHİN**

2019

Her hakkı saklıdır

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**BAZI ELEMET VE ORGANİK MOLEKÜLLERİN X-IŞINLARI
KIRINIMI YÖNTEMİYLE TEK KRİSTAL YAPI ANALİZİ VE
HIRSHFELD YÜZEY ANALİZİ**

Ebrar Nur ŞAHİN

KRİMİNALİSTİK ANABİLİM DALI

**ERZURUM
2019**

Her hakkı saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

**BAZI ELEMET VE ORGANİK MOLEKÜLLERİN X IŞINLARI KIRINIMI
YÖNTEMİYLE TEK KRİSTAL YAPI ANALİZİ VE HIRSHFELD YÜZEY ANALİZİ**

Prof. Dr. Ertan ŞAHİN danışmanlığında, Ebrar Nur ŞAHİN tarafından hazırlanan bu çalışma, 11/01/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kriminalistik Anabilim Dalı – Kriminalistik Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak **oybirliği** ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Ertan ŞAHİN

İmza :

Üye : Doç. Dr. Özkan AKSAKAL

İmza :

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Bünyamin ÖZGERİŞ

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu ...17/01/2019 tarih ve ...03/...35..... no'lu kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Mehmet KARAKAN
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BAZI ELEMET VE ORGANİK MOLEKÜLLERİN X-IŞINLARI KIRINIMI YÖNTEMİYLE TEK KRİSTAL YAPI ANALİZİ VE HIRSHFELD YÜZEY ANALİZİ

Ebrar Nur ŞAHİN

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kriminalistik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ertan ŞAHİN

Bu çalışmada yedi adet element ve organik molekülden oluşan kristal yapı incelenmiştir. Bu organik moleküllerin Kristalografik ve moleküler yapısı X-ışınları tek kristal kırınım yöntemiyle belirlenmiştir. Yapısı çözülen kristallerin x-ışını kırınım verileri Rigaku R-axis rapid-S difraktometresi ile elde edilmiş, yapı faktörü verileri analiz edilerek, moleküllerin geometrik ve termal parametreleri ile molekül içi ve moleküller arası etkileşimler belirlenmiştir. DL-4,5-Dibromo-4,5-Dideoksi-3,6-o-Metil-chiro-inositol ($C_{12}H_{18}Br_2O_6$) bileşiği monoklinik $P2_1/c$ uzay grubunda çözülmüş ve birim hücre parametreleri $a=6.819(4)Å$, $b=13.207(8)Å$, $c=18.275(12)Å$ ve $\alpha=\gamma=90^\circ$ ve $\beta=93.590^\circ(19)$, Siklooktasülfür (α -Ortorombik Sülfür) (S_8) elementi ortorombik Fddd uzay grubunda çözülmüş ve birim hücre değişkenleri $a=10.4645(9)Å$, $b=12.8664(9)Å$, $c=24.496(2)Å$ ve $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, 1-(2-etoksi-2-metil-2H-kromen-3-il)-etanon ($C_{28}H_{32}O_6$) bileşiği monoklinik $C2/c$ uzay grubunda çözülmüş ve birim hücre parametreleri $a=20.1989(17)Å$, $b=7.3837(6)Å$, $c=18.8593(17)Å$ ve $\alpha=\gamma=90^\circ$ ve $\beta=120.887^\circ(3)$, [(E)-4 - {[2-(4-hidroksibenzoil) hidrazin-1-il-iden] metil} Piridin-1-ium nitrat ($C_{20}H_{20}N_4O_5$) bileşiği monoklinik $P2_1/n$ uzay grubunda çözülmüş birim hücre parametreleri $a=8.335(3)Å$, $b=13.929(5)Å$, $c=12.184(4)Å$ ve $\alpha=\gamma=90^\circ$ ve $\beta=95.902^\circ(10)$, 3-hidroksi-2-fenil-2,3,3a,4,7,7a-hekzahidro-1H-izindol-1-on ($C_{14}H_{15}NO_2$) kristali P-1 triklinik uzay grubunda çözülmüş birim hücre parametreleri $a=6.5380(2)Å$, $b=7.2161(2)Å$, $c=12.8184(4)Å$ ve $\alpha=95.944^\circ(2)$, $\beta=99.446^\circ(10)$ ve $\gamma=101.486^\circ(10)$, 6-bromo-3-(4-metoksifenil)-3a,4,7a-tetrahidro-4,7-methanobenzo[d]izoksazol ($C_{15}H_{14}BrNO_2$) bileşiği $P2_1/c$ monoklinik uzay grubunda çözülmüş ve birim hücre parametreleri ise $a=20.490(4)Å$, $b=6.8976(15)Å$, $c=9.7335(15)Å$ ve $\alpha=\gamma=90^\circ$ ve $\beta=102.532^\circ(9)$ ve son olarak N-((3-amino-1,4-diokso-1,2,3,4-tetrahidro naftalen-2-il) karbomotiöl)-2,6-diflorobenzamid ($C_{18}H_{11}F_2N_3O_3S$) kristali $P2_1/n$ monoklinik uzay grubunda çözülmüş ve birim hücre parametreleri ise $a=6.2281(7) Å$, $b=13.7328(17)Å$, $c=19.485(3)Å$ ve $\alpha=\gamma=90^\circ$ ve $\beta=96.771^\circ(5)$ olarak belirlenmiştir.

Kristallere ait tek kristal kırınım verileri Olex2-2017 paket programı ile analiz edilmiş ve yapıların grafik sunumları için Mercury 3.1 programı kullanılmıştır. Crystal Explorer programı yardımıyla tüm yapıların Hirshfeld yüzeyi belirlenerek kristal örgü incelenmiş, molekül içi ve moleküller arası etkileşimler görüntülenerek parmak izi haritaları elde edilmiştir.

2019, 168 sayfa

Anahtar Kelimeler; X-ışınları kırınımı, Hirshfeld yüzey analizi, Olex2, Moleküler modelleme, Parmak izi haritası.

ABSTRACT

Master Thesis

SINGLE CRYSTAL STRUCTURE ANALYSIS AND HIRSHFELD SURFACE ANALYSIS OF SOME ELEMENT AND ORGANIC MOLECULES BY X-RAY DIFFRACTION

Ebrar Nur ŞAHİN

Ataturk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Criminalistic

Supervisor: Prof. Dr. Ertan ŞAHİN

In this study, crystal structure consisting of seven elements and organic molecules were investigated. Crystallographic and molecular structures of these organic molecules were determined by X-ray single crystal diffraction method. X-ray diffraction data of the crystals dissolving obtained by Rigaku R-axis rapid-S diffractometer, by analyzing structure factor data, the intermolecular and intermolecular interactions between the geometric and thermal parameters of the molecules were determined. The compound DL-4,5-dibromo-4,5-dideoxy-3,6-*o*-methyl-chiro-inositol ($C_{12}H_{18}Br_2O_6$) was dissolved in the monoclinic $P2_1/c$ space group and the unit cell parameters $a=6.819(4)\text{Å}$, $b=13.207(8)\text{Å}$, $c=18.275(12)\text{Å}$ ve $\alpha=\gamma=90^\circ$ ve $\beta=93.590^\circ(19)$, Cyclooctasulfide (α -Orthorombic Sulfide) (S_8) compound dissolved in the orthorhombic $Fddd$ space group, unit cell parameters $a=10.4645(9)\text{Å}$, $b=12.8664(9)\text{Å}$, $c=24.496(2)\text{Å}$ ve $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, 1- (2-Ethoxy-2-methyl-2H-chromen-3-yl)-ethanone ($C_{28}H_{32}O_6$) compound dissolved in the monoclinic $C2/c$ space group and the unit cell parameters $a=20.1989(17)\text{Å}$, $b=7.3837(6)\text{Å}$, $c=18.8593(17)\text{Å}$ ve $\alpha=\gamma=90^\circ$ ve $\beta=120.887^\circ(3)$, [(E)-4-[[2-(4-hydroxybenzoyl) hydrazin-1-yl-yl-idene] methyl]Pyridin-1-yl nitrate ($C_{20}H_{20}N_4O_5$) compound dissolved in a monoclinic $P2_1/n$ space group unit cell parameters $a=8.335(3)\text{Å}$, $b=13.929(5)\text{Å}$, $c=12.184(4)\text{Å}$ ve $\alpha=\gamma=90^\circ$ ve $\beta=95.902^\circ(10)$, 3-Hiroxy-2-phenyl-2,3,3a, 4,7,7a-hexahydro-1H-isoindol-1-one ($C_{14}H_{15}NO_2$) crystal dissolved in P-1 triclinic space group, unit cell parameters $a=6.5380(2)\text{Å}$, $b=7.2161(2)\text{Å}$, $c=12.8184(4)\text{Å}$ ve $\alpha=95.944^\circ(2)$, $\beta=99.4460^\circ(10)$ ve $\gamma=101.4860^\circ(10)$, 6-bromo-3-(4-methoxyphenyl)-3a,4,7a-tetrahydro-4,7-methanobenzo [d] isoxazole ($C_{15}H_{14}BrNO_2$) is dissolved in the $P2_1/c$ monoclinic space group and the unit cell parameters $a=20.490(4)\text{Å}$, $b=6.8976(15)\text{Å}$, $c=9.7335(15)\text{Å}$ ve $\alpha=\gamma=90^\circ$ ve $\beta=102.532^\circ(9)$ and finally N-((3-amino-1,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalen-2-yl) carbamoyl)-2,6-difluorobenzamide ($C_{18}H_{11}F_2N_3O_3S$) crystal in the $P2_1/n$ monoclinic space group dissolved and unit cell parameters were determined as $a=6.2281(7)\text{Å}$, $b=13.7328(17)\text{Å}$, $c=19.485(3)\text{Å}$ ve $\alpha=\gamma=90^\circ$ ve $\beta=96.771^\circ(5)$.

The single crystal diffraction data of the crystals were analyzed by the Olex2-2017 package program and the Mercury 3.1 program was used for the graphical presentation of the structures. With the help of the Crystal Explorer program, the Hirshfeld surface of all structures was determined, and the crystal lattice was examined.

2019, 168 Pages

Keywords; X-ray diffraction, Hirshfeld surface analysis, Olex2, Molecular modeling, Fingerprint map.

TEŞEKKÜR

Lisansüstü çalışmalarım boyunca her zaman bana destek olan, yanında çalışmaktan onur duyduğum tecrübe ve düşüncelerini benden esirgemeyen, bana kendimi geliştirmem konusunda cesaret veren, bilgisiyle yoluma ışık tutan, bana göstermiş olduğu sabır ve hoşgörüsünden dolayı çok değerli Sayın Prof. Dr. Ertan ŞAHİN hocama teşekkür ediyorum.

Üniversite hayatım boyunca yanımda olup bu yoğun süreçte de sabrı ve hoşgörüsüyle desteğini esirgemeyen eşim Enver ŞAHİN'e teşekkür ediyorum.

Yine bu süreçte bana destek olan Adana Fatıma Zehra Kız Anadolu İmam Hatip Lisesi idaresi ve meslektaşlarıma da teşekkür ediyorum.

Beni büyüten, maddi ve manevi desteğini benden esirgemeyen, dualarıyla hep yanımda olan babam ve kardeşlerime sonsuz sevgi ve teşekkürlerimi sunuyorum.

Bana her zaman güvenen ve destek olan, çok kıymetli, hayatımın mimarı annem Nurcan ÖZKAN'a ayrıca çok teşekkür ediyorum.

Ebrar Nur ŞAHİN

Ocak, 2019

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	4
2.1. Bazı Tanımlar.....	4
2.1.1. Kristal (tek – kristal, toz kristal, poli kristal, kırınım ve yansıma).....	4
2.1.2. Simetri.....	5
2.1.3. Baz ve birim hücre.....	9
2.1.4. Sağ ve sol şekiller.....	10
2.2. Kristal Sistemleri.....	11
2.2.1. Sınıflandırma.....	11
2.2.2. Kristallerin dış simetrileri.....	12
2.2.3. Kristalografide kullanılan koordinat sistemleri.....	14
2.2.4. Örgü.....	14
2.2.5. Doğrultu ve düzlemler.....	16
2.2.6. Bravais örgüleri.....	17
2.2.7. Nokta grupları.....	17
2.3. X–Işınlının Özellikleri ve Elde Edilmesi.....	18
2.3.1. X – Işınları.....	19
2.3.2. X – ışınlarının soğurulması.....	26
2.3.3. X–ışınının seçimi.....	27
2.3.4. X–ışınlarının difraksiyonu ve yansıması.....	27
2.3.5. Bragg kanunu.....	30
2.4. Difraksiyon Demetlerinin Şiddetleri.....	32
2.4.1. Bir elektron tarafından saçılma.....	32

2.4.2. Bir atom tarafından saçılma	34
2.4.3. Bir birim hücre tarafından saçılma	35
2.4.4. Multiplisite faktörü	37
2.4.5. Lorentz faktörü	38
2.4.6. Absorbsiyon faktörü	38
2.4.7. Skala faktörü	38
2.4.8. Debye-Waller sıcaklık faktörü	39
2.5. Kristal Yapı Çözümü	40
2.5.1. Elektron yoğunluğu fonksiyonu	40
2.5.2. Patterson yöntemi	42
2.5.3. Ağır atom yöntemi	44
2.5.4. Direkt yöntemler	47
2.6. Kristal Yapı Arıtımı	48
2.6.1. Kristal yapıların doğruluk derecesi	48
2.6.2. Fark Fourier yöntemi	50
2.6.3. En küçük kareler yöntemi	51
3. MATERYAL ve YÖNTEM	56
3.1. Kristal Yapı Arıtımı ve Çözümü	56
3.2. OLEX2	56
3.2.1. Çözme ve arıtma	56
3.2.2. Yapının bileşenleri	62
3.2.3. Yapıyı kontrol etme	64
3.2.4. Kristal yapısını görüntüleme	67
3.3. Hirshfeld Yüzeyi Nedir?	67
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	76
4.1. EBR-1 _{DL} -4,5-Dibromo-4,5-Dideoksi-3,6- <i>O</i> -Metil-chiro-inositol (C ₁₂ H ₁₈ Br ₂ O ₆) Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı	76
4.2. EBR-2 Siklooktasülfür (α -Ortorombik Sülfür) (S ₈) Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı	88
4.3. EBR-3 1-(2-Etoksi-2-metil-2H-kromen-3-il)-etanon (C ₂₈ H ₃₂ O ₆) Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı	100

4.4. EBR-4 [(E) -4 - {[2- (4-hidroksibenzoil) hidrazin-1-il-iden] metil} Piridin-1-ium nitrat (C ₂₀ H ₂₀ N ₄ O ₅) Kristalin Yapı Çözümü ve Arıtımı	112
4.5. EBR-5 3-Hiroksi-2-fenil-2,3,3a,4,7,7a-hekzahidro-1H-izoindol-1-on (C ₁₄ H ₁₅ NO ₂) Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı.....	125
4.6. EBR-6 6-bromo-3-(4-metoksifenil) -3a, 4,7a-tetrahidro-4,7-methanobenzo [d] izoksazol (C ₁₅ H ₁₄ BrNO ₂) kristalinin yapı çözümü ve arıtımı.....	136
5. SONUÇLAR.....	160
KAYNAKLAR	167
ÖZGEÇMİŞ	169

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

θ	X-ışınları Bragg gelme ve yansıma açısı
$\rho(xyz)$	Birim hacimdeki elektron sayısı veya herhangi bir x, y, z noktasındaki elektron yoğunluğu
A	Soğurma faktörü
a, b, c, α , β , γ	Birim hücre parametreleri
E	Sönüm faktörü
f	Atomik saçılma faktörü
F(hkl)	Yapı faktörü
h,k,l	Miller indisleri
K	Skala faktörü
L	Lorentz faktörü
P	Kutuplanma faktörü
R	Güvenirlilik faktörü
Rint	Toplanan verilerin kalitesini gösteren bir indis
S	Yerleştirme faktörü
T	Sıcaklık faktörü
Tmin,max	Minimum veya maksimum geçirgenlik
V	Birim hücre hacmi (Å^3)
wR	Ağırlıklı güvenirlilik faktörü
Z	Birim hücredeki asimetrik birimdeki molekül sayısı
μ	Çizgisel soğurma katsayısı (mm^{-1})
ϕ	Yapı faktörünün fazı

Kisaltmalar

EBR	Ebrar
HS	Hirshfeld Surface
VdW	Van der Waals Yarıçapı



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Kristaller	5
Şekil 2.2. Öteleme simetrisi	6
Şekil 2.3. Bir üçlü eksen etrafında dönmeler. A eksenini bir üçlü dönme eksenidir.....	7
Şekil 2.4. Öteleme + Üçlü dönme.....	8
Şekil 2.5. a) m düzleminde yansıma, b) art arda yansımalar.....	8
Şekil 2.6. a) Simetri merkezi (o) b) Simetri merkezi + öteleme.....	9
Şekil 2.7. Baz ve birim hücre.....	10
Şekil 2.8. Baz ve bunların ayna düzlemi ile yansıması.....	11
Şekil 2.9. Bir küpün simetri öğeleri.....	12
Şekil 2.10. Birim hücrelerle oluşan kristal sistemi	15
Şekil 2.11. Şekil 2.10'da gösterilen kristalin örgüsü	15
Şekil 2.12. P düzleminin Miller indisleri (326) dır.....	17
Şekil 2.13. Elektromanyetik spektrum.....	19
Şekil 2.14. a) Sürekli X-ışını spektrumu, b) Karakteristik X-ışını spektrumu.....	20
Şekil 2.15. Elektronun yavaşlaması ile X – ışınının elde edilmesi.....	21
Şekil 2.16. Değişik emisyon çizgileri için atomik geçişler.....	21
Şekil 2.17. Karakteristik X-ışınları	22
Şekil 2.18. X – ışınları kaynağı.....	23
Şekil 2.19. X-ışınları şiddetinin frekansı bağıllığı	23
Şekil 2.20. X-ışınları tüpü	24
Şekil 2.21. Monokromatik X-ışını elde etmek için beta filtresinin kullanılması	25
Şekil 2.22. Yol farkının bağıl faz üzerine etkisi	28
Şekil 2.23. X-ışınlarının bir kristal tarafından difraksiyonu	30
Şekil 3.1. Olex2 çözme ve arıtma	57
Şekil 3.2. Q pikleri	58
Şekil 3.3. Olex2 işlem menüsü	63
Şekil 3.4. Eşlenen yapı görünümü	64
Şekil 3.5. Yapı kontrolü için şematik gösterim.....	66
Şekil 3.6. d_{norm} renkleri.....	69

Şekil 3.7. d_e ile haritalanmış β -oxalic asidin Hirshfeld yüzeyi (sol) ve d_{norm} özelliği (sağ).....	70
Şekil 3.8. d_e ile haritalanmış α -TTF'nin Hirshfeld yüzeyi (sol) ve d_{norm} (sağ)	70
Şekil 3.9. β -oksalik asidin d_{norm} yüzeyi üzerinde $O\cdots H$ ve $H\cdots O$ temaslarının seçici olarak vurgulanması	70
Şekil 3.10. β -oksalik asit için parmak izi çizelgeleri	71
Şekil 3.11. Benzin, naftalin ve antrasendeki çeşitli yakın moleküler arası temasların Hirshfeld yüzey alanına yüzdece katkıları.	72
Şekil 3.12. $C\cdots H$ temaslarına ayrıştırılmış benzin, naftalin ve antrasene ait parmak izi çizimleri.....	73
Şekil 3.13. Parasetamolün I ve II formlarındaki büyük molekül içi temasların Hirshfeld yüzeyine katkıları	73
Şekil 3.14. Parasetemoldeki $C\cdots H$ temaslarına ayrıştırılmış parmak izi çizimleri	73
Şekil 3.15. Hidrojen motifleri vurgulanarak, I (sol) ve II (sağ) formundaki parasetemol moleküllerinin d_{norm} yüzeyleri. İçindeki moleküler yüzeylerinin yönü aynıdır.....	74
Şekil 4.1. EBR-1 Kristalinin molekül yapısı.....	77
Şekil 4.2. EBR-1 Molekülünün d_e ile haritalanmış Hirshfeld yüzeyi (a) ve d_{norm} (b)	79
Şekil 4.3. EBR-1 kristalinin Hirshfeld yüzeyi d_{norm} üzerinde moleküler arası temasların çizimi	80
Şekil 4.4. EBR-1 kristalinin d_{norm} yüzeyi üzerinde $O\cdots H$ ve $H\cdots O$ temaslarının seçici olarak vurgulanması	81
Şekil 4.5. EBR-1 molekülün iki boyutlu parmak izi grafikleri.....	82
Şekil 4.6. EBR-1 Molekülün Hirshfeld Yüzey Şekil İndeksi çizimi	82
Şekil 4.7. Hirshfeld yüzeyi -0.0506 ila $+0.0422$ au aralığında elektrostatik potansiyel üzerine haritalanmıştır.....	83
Şekil 4.8. EBR-1 Bileşiğinin b -ekseni boyunca birim hücre örgüsü	87
Şekil 4.9. EBR-1 Bileşiğine ait simetri elemanları	88
Şekil 4.10. EBR-2 elemetinin molekül yapısı.....	90
Şekil 4.11. EBR-2 bileşiğinin d_e ve d_{norm} ile haritalanmış Hirshfeld yüzeyi (a) ve d_{norm} (b).....	93

Şekil 4.12. EBR-2 bileşiğine ait S··S kısa temasının d_{norm} Hirshfeld yüzeyinde vurgulanması	94
Şekil 4.13. EBR-2 bileşiğinin kristal paketlenmesinin b -ekseni boyunca birim hücre örgüsü.....	95
Şekil 4.14. EBR-2 Bileşiğin kristal paketlenmesinin b -ekseni boyunca birim hücre örgüsü.....	96
Şekil 4.15. EBR-2 (S_8) alfa-sulfürün diyagonal eksen boyunca “crankshaft” görüntüsü.....	96
Şekil 4.16. EBR-2 Bileşiğine ait simetri elemanları	97
Şekil 4.17. EBR-2 bileşiğine ait simetri elemanları.....	97
Şekil 4.18. EBR-3 Kristalinin moleküler yapısı.	101
Şekil 4.19. EBR-3 Kristalinin Polimer zincir yapısı ($C3-O3···H3=2.663\text{Å}$)	101
Şekil 4.20. EBR-3 bileşiğinin d_e ile haritalanmış Hirshfeld yüzeyi (a) ve d_{norm} (b)..	103
Şekil 4.21. d_{norm} yüzeyi üzerinde $O··H$ ve $H··O$ temaslarının seçici olarak vurgulanması	104
Şekil 4.22. EBR-3 kristalinin hirshfeld yüzey şekil indeksi çizimi	105
Şekil 4.23. EBR-3 bileşiğinin iki boyutlu parmak izi grafikleri	106
Şekil 4.24. EBR-3 Bileşiğinin kristal paketlenmesinin c -ekseni boyunca birim hücre görüntüsü	110
Şekil 4.25. Hirshfeld yüzeyi (d_{norm}), kırmızı noktalar verici-alıcı etkileşim bölgelerini göstermektedir.....	110
Şekil 4.26. EBR-3 Bileşiğine ait simetri elemanları	111
Şekil 4.27. EBR-4 Kristalinin molekül yapısı	113
Şekil 4.28. EBR-4 Kristalinin %50 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş Olex 2 diyagramı.....	113
Şekil 4.29. EBR-4 bileşiğinin d_e ile haritalanmış Hirshfeld yüzeyi (a) ve d_{norm} (b).....	116
Şekil 4.30. EBR-4 Kristalinin hirshfeld yüzeyi şekil indeksi üzerinden çizilişi.....	117
Şekil 4.31. EBR-4 ($C_{20}H_{20}N_4O_5$) bileşiğinin π (halka) etkileşimi	118
Şekil 4.32. EBR-4 kristalinin d_{norm} yüzeyi üzerinde $O··H$ ve $H··O$ temaslarının seçici olarak vurgulanması	119
Şekil 4.33. EBR-4 Kristalinin iki boyutlu parmak izi grafikleri.....	120
Şekil 4.34. EBR-4 Bileşiğinin kristal paketlenmesinin birim hücre örgüsü	124

Şekil 4.35. Hirshfeld yüzeyi (d_{norm}), kırmızı noktalar verici-alıcı etkileşim bölgelerini göstermektedir.....	124
Şekil 4.36. EBR-4 Bileşiğine ait simetri elemanları	125
Şekil 4.37. EBR-5 kristalinin molekül yapısı	127
Şekil 4.38. EBR-5 kristalinin d_e ile haritalanmış Hirshfeld yüzeyi (a) ve d_{norm} (b).....	128
Şekil 4.39. EBR-5 Kristalinin Hirshfeld Yüzeyi Şekil İndeksi Üzerinde çizilişi.	129
Şekil 4.40. EBR-5 bileşiğinin d_{norm} yüzeyi üzerinde $O\cdots H$ ve $H\cdots O$ temaslarının seçici olarak vurgulanması	130
Şekil 4.41. EBR-5 Bileşiğinin İki Boyutlu Parmak İzi Grafikleri	131
Şekil 4.42. EBR-5 bileşiğinin kristal paketlenmesinin c -ekseni boyunca birim hücre örgüsü.	132
Şekil 4.43. EBR-5 bileşiğine ait simetri elemanları.....	135
Şekil 4.44. EBR-6 kristalinin molekül yapısı	137
Şekil 4.45. EBR-6 Kristalinde $Br\cdots Br$ etkileşimleri	137
Şekil 4.46. EBR-6 kristalinin d_e ile haritalanmış Hirshfeld yüzeyi (a) ve d_{norm} (b).....	138
Şekil 4.47. EBR-6 bileşiğinin d_{norm} yüzeyi üzerinde $O\cdots H$ ve $H\cdots O$ temaslarının seçici olarak vurgulanması	139
Şekil 4.48. EBR-6 kristalinin iki boyutlu parmak izi grafikleri.....	140
Şekil 4.49. EBR-6 Kristalinin hirshfeld yüzeyi şekil indeksi üzerinde çizilişi.....	141
Şekil 4.50. EBR-6 Bileşiğinin kristal paketlenmesinin birim hücre örgüsü	142
Şekil 4.51. Hirshfeld yüzeyi (d_{norm}), kırmızı noktalar verici-alıcı etkileşim bölgelerini göstermektedir.....	142
Şekil 4.52. EBR-6 Bileşiğine ait simetri elemanları	146
Şekil 4.53. EBR-7 Kristalinin Kimyasal diyagramı.....	148
Şekil 4.54. EBR-7 Kristalinin %50 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş Olex 2 diyagramı(Kesikli çizgiler hidrojen bağlarını gösterir).....	148
Şekil 4.55. EBR-7 kristalinin d_e ile haritalanmış Hirshfeld yüzeyi (a) ve d_{norm} (b).....	150
Şekil 4.56. EBR-7 bileşiğnin d_{norm} yüzeyi üzerinde $O\cdots H$ ve $H\cdots O$ temaslarının seçici olarak vurgulanması.	151
Şekil 4.57. EBR-7 bileşiğinin İki boyutlu parmak izi grafikleri.....	152
Şekil 4.58. EBR-7 kristalinin hirshfeld yüzeyi şekil indeksi üzerinde çizilişi	153

Şekil 4.59. EBR-7 Bileşiğinin kristal paketlenmesinin a -ekseni boyunca birim hücre örgüsü	154
Şekil 4.60. Hirshfeld yüzeyi (d_{norm}), kırmızı noktalar verici-alıcı etkileşim bölgelerini göstermektedir.....	154
Şekil 4.61. EBR-7 Bileşiğine ait simetri elemanları	157



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Dönme eksenlerine ait açılar	7
Çizelge 2.2. Kristal sistemleri	13
Çizelge 2.3. Çeşitli metal hedefler, oluşturulan dalga boyları ve filtreler	25
Çizelge 2.4. Çizgisel soğurma katsayısının $C_6H_{12}O_6$ için hesaplanması ($(Mo K_{\alpha})\lambda=0.71069\text{\AA}$)	27
Çizelge 4.1. EBR-1 ($C_{12}H_{18}Br_2O_6$) kristaline ait kristal verileri, veri toplama ve yapı arıtım bilgileri	76
Çizelge 4.2. EBR-1 ($C_{12}H_{18}Br_2O_6$) kristaline ait atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri (\AA^2).	83
Çizelge 4.3. EBR-1 ($C_{12}H_{18}Br_2O_6$) kristaline ait atomların anizotropik sıcaklık parametreleri (\AA^2)	84
Çizelge 4.4. EBR-1 ($C_{12}H_{18}Br_2O_6$) kristaline ait seçilen bağ uzunlukları (\AA).....	85
Çizelge 4.5. EBR-1 ($C_{12}H_{18}Br_2O_6$) kristaline ait seçilen torsiyon açıları ($^{\circ}$).....	86
Çizelge 4.6. EBR-1 ($C_{12}H_{18}Br_2O_6$) kristaline ait hidrojen bağları geometrisi (\AA).	87
Çizelge 4.7. EBR-2 (S_8) kristaline ait kristal verileri, veri toplama ve yapı arıtım bilgileri.....	89
Çizelge 4.8. EBR-2 (S_8) kristaline ait atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri (\AA^2).	94
Çizelge 4.9. EBR-2 (S_8) kristaline ait atomların anizotropik sıcaklık parametreleri (\AA^2).....	94
Çizelge 4.10. EBR-2 (S_8) kristaline ait seçilen bağ uzunlukları (\AA)	95
Çizelge 4.11. EBR-2 (S_8) kristaline ait seçilen torsiyon açıları ($^{\circ}$).....	95
Çizelge 4.12. EBR-2 bileşiğine ait simetri elemanları.....	98
Çizelge 4.13. EBR-3 ($C_{28}H_{32}O_6$) kristaline ait kristal verileri, veri toplama ve yapı arıtım bilgileri	100
Çizelge 4.14. EBR-3 ($C_{28}H_{32}O_6$) kristaline ait atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri (\AA^2).	107
Çizelge 4.15. EBR-3 ($C_{28}H_{32}O_6$) kristaline ait atomların anizotropik sıcaklık parametreleri (\AA^2)	108

Çizelge 4.16. EBR-3 (C ₂₈ H ₃₂ O ₆) kristaline ait seçilen bağ uzunlukları (Å).....	108
Çizelge 4.17. EBR-3 (C ₂₈ H ₃₂ O ₆) kristaline ait seçilen torsiyon açıları (°).....	109
Çizelge 4.18. EBR-3 bileşiğine ait simetri elemanları.....	111
Çizelge 4.19. EBR-4 (C ₂₀ H ₂₀ N ₄ O ₅) kristaline ait kristal verileri, veri toplama ve yapı arıtım bilgileri.....	112
Çizelge 4.20. EBR-4 (C ₂₀ H ₂₀ N ₄ O ₅) kristaline ait atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri (Å ²)......	121
Çizelge 4.21. EBR-4 (C ₂₀ H ₂₀ N ₄ O ₅) kristaline ait atomların anizotropik sıcaklık parametreleri (Å ²).....	122
Çizelge 4.22. EBR-4 (C ₂₀ H ₂₀ N ₄ O ₅) kristaline ait seçilen bağ uzunlukları (Å).....	122
Çizelge 4.23. EBR-4 (C ₂₀ H ₂₀ N ₄ O ₅) kristaline ait seçilen torsiyon açıları (°).....	123
Çizelge 4.24. EBR-4 (C ₂₀ H ₂₀ O ₄ N ₅) kristaline ait hidrojen bağları geometrisi (Å).	123
Çizelge 4.25. EBR-4 Kristaline ait simetri elemanları	125
Çizelge 4.26. EBR-5 (C ₁₄ H ₁₅ NO ₂) kristaline ait kristal verileri, veri toplama ve yapı arıtım bilgileri.....	126
Çizelge 4.27. EBR-5 (C ₁₅ H ₁₄ NO ₂) kristaline ait atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri (Å ²).....	132
Çizelge 4.28. EBR-5 (C ₁₅ H ₁₄ NO ₂) kristaline ait atomların anizotropik sıcaklık parametreleri (Å ²).....	133
Çizelge 4.29. EBR-5 (C ₁₅ H ₁₄ NO ₂) kristaline ait seçilen bağ uzunlukları (Å).....	134
Çizelge 4.30. EBR-5 (C ₁₅ H ₁₄ NO ₂) kristaline ait seçilen torsiyon açıları (°).....	134
Çizelge 4.31. EBR-5 (C ₁₅ H ₁₄ NO ₂) kristaline ait hidrojen bağları geometrisi (Å).....	135
Çizelge 4.32. EBR-5 Bileşiğine ait simetri elemanları	136
Çizelge 4.33. EBR-6 (C ₁₅ H ₁₄ BrNO ₂) kristaline ait kristal verileri, veri toplama ve yapı arıtım bilgileri.....	136
Çizelge 4.34. EBR-6 (C ₁₄ H ₁₅ BrNO ₂) kristaline ait atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri (Å ²)......	143
Çizelge 4.35. EBR-6 (C ₁₄ H ₁₅ BrNO ₂) kristaline ait atomların anizotropik sıcaklık parametreleri (Å ²).....	144
Çizelge 4.36. EBR-6 (C ₁₄ H ₁₅ BrNO ₂)kristaline ait seçilen bağ uzunlukları (Å).....	144
Çizelge 4.37. EBR-6 (C ₁₄ H ₁₅ BrNO ₂) kristaline ait seçilen torsiyon açıları (°).....	145
Çizelge 4.38. EBR-6 Bileşiğine ait simetri nokta grupları	146

Çizelge 4.39. EBR-7 (C ₁₈ H ₁₁ F ₂ N ₃ O ₃ S) kristaline ait kristal verileri, veri toplama ve yapı arıtım bilgileri	147
Çizelge 4.40. EBR-7 (C ₁₈ H ₁₁ F ₂ N ₃ O ₃ S) kristaline ait atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri (Å ²)	155
Çizelge 4.41. EBR-7 (C ₁₈ H ₁₁ F ₂ N ₃ O ₃ S) kristaline ait atomların anizotropik sıcaklık parametreleri (Å ²)	156
Çizelge 4.42. EBR-7 (C ₁₈ H ₁₁ F ₂ N ₃ O ₃ S) kristaline ait seçilen bağ uzunlukları (Å)	156
Çizelge 4.43. EBR-7 Bileşiğine ait simetri elemanları	157
Çizelge 4.44. EBR-7 (C ₁₈ H ₁₁ F ₂ N ₃ O ₃ S) kristaline ait seçilen torsiyon açıları (°)	158
Çizelge 4.45. EBR-7 (C ₁₈ H ₁₁ F ₂ N ₃ O ₃ S) kristaline ait hidrojen bağları geometrisi (Å)	159

1. GİRİŞ

Katı cisimler doğada iki şekilde bulunurlar: Amorf ve kristal. Atom, molekül veya atom ve molekül gruplarının uzayda üç boyutta periyodik olarak düzenlenerek birikmiş hallerine kristal denir. Eğer katı madde içinde böyle periyodik bir dizilme yoksa ona amorf denir.

Cisimlerin kristal yapısı ilkin kar tanelerinde ve buzda görüldüğünde Yunanlılarca buza kristal (crystal) adı verilmiştir. Daha sonra kristal sözcüğü kuvars için kullanılmıştır. Elmas gibi düzgün yüzeyli maddelerin kullanılışı arttıkça bunların ortak yanları dikkati çekmiş, hepsine kristal denmiştir. Kristallerin düzgün ve belli açılarla birbirine bağlı dış yüzeyleri vardır. Tuğlalar gibi birtakım yapı birimlerinin düzenli bir şekilde yığılmaları sonucunda kristalin dışında gördüğümüz düzgün yüzeylerin meydana geldiğini 1784'de Abbe Haüy bulmuştur. Haüy, kristalleri belli geometrik şekillere göre matematiksel olarak sınıflandırmıştır. Christian Westfeld (1780–1823) birim hücre kavramını ortaya koymuştur. Christian Weiss (1780–1856) kristaller bugün hala kullanılmakta olan farklı kristal sistemlerine ayırmıştır. Bu kristal yapı birimlerinin ne olduğu 20. yy'in başına kadar anlaşılamamıştır. 1895'de Röntgen ışınlarının keşfi ile kristallerin incelenmesinde yeni bir yöntem kazanılmıştır. 1912'de Von Laue kristallerin X ışını demeti karşısında üç boyutlu bir optik ağ gibi davrandığını önce teorik sonra da deneysel olarak göstermiştir. Bu sayede, bir yandan bir optik ağın üç doğrultudaki ağ sabitlerini diğer yandan örgü parametreleri dediğimiz bu sabitlerle teşkil edilen birim hücre içerisindeki atomların konumlarını bulma olanağı doğmuştur. (Sümer,1966)

Su, organik canlılar ve canlı artıkları dışında yer kabuğunda gördüğümüz minerallerin çok büyük bir kısmı kristal yapıdadır. Kristaller sıcaklığa bağlı olarak şekillenir. Doğada, önce eriyik halindeki kütleler yer kabuğunun üst taraflarına doğru yavaşça soğuyarak atomların düzenli bir şekilde sıralanmalarından oluşur. Odamızın duvarları, bahçedeki taş toprak çoğunluğu ile kristaldir. Pencere camları ve benzeri bazı camsı maddeler kristal değil amorfudur. Bütünü ile amorf olan sıvılarında kristal özellikleri vardır. (Kabak, 2004)

Bir kristal madde birçok kez çözümlenip yeniden kristalleşse içyapısında bir değişiklik olmaz; yani moleküllerin diziliş düzenini sağlayan simetri öğelerin ve bu öğelerin birbirine göre durumları değişmez. Moleküllerin birbirine göre konum, yönelme ve aralıkları aynı kalır. Bu yığılma düzeni için o kristalde harcanan enerji minimumdur. Başka türlü düzenlenişler daha fazla enerji gerektirir; doğa gerekmedikçe fazla enerji harcamaz. Bu bir tabiat kanunudur. (Kabak, 2004)

Kristalleşmiş numunenin kimyasal ve fiziksel özellikleri, kristal ve moleküler yapı ile yakından ilişkili olduğundan, kristal yapı tayini önemlidir. Bir maddenin tanımlanması, atomik düzeyde yapısının belirlenmesiyle yapılmaktadır. Kristal yapının belirlenmesinde en etkili yöntem, x-ışını kırınımı teknikleridir.

Kristalografi, kristal halindeki maddelerin fiziksel ve kimyasal yapılarını inceleyen bilim dalıdır. Kristal yapı tayininde kullanılan önemli ışın türleri; x-ışınları, nötron ve elektronlardır. Optik dalga boylarında, bir kristalin belirli atomları tarafından esnek olarak saçılan dalgaların üst üste gelmesi, optik yansımaya neden olur.

Işının dalga boyu, kristalin örgü sabitine eşit veya ondan daha kısa olduğunda, gelen ışının doğrultusundan tamamen farklı doğrultularda kırınıma uğramış demetler elde edilir. Bu yüzden, yapısı tayin edilmek istenen kristalin örgü sabitine bağlı olarak uygun dalga boyunda ışının seçimi önemlidir. (Düzgün, 2009)

X-ışını kırınımı yöntemi ile kristal ve moleküler yapı tayininde deneysel olarak ölçülen nicelikler; a) Bragg yansımalarının açısal dağılımı, b) Bragg yansımalarının bağlı şiddetleridir. Ölçülen Bragg açıları kristali oluşturan en küçük birim hücrenin geometrisi ve boyutları hakkında bilgi sağlar. Ölçülen Bragg yansıması şiddet değerlerinin içinde de, uzay grubu bilgileri ve birim hücre içindeki atomların yer koordinatları ile deneyin yapıldığı sıcaklıktaki atom titreşimlerinin genlikleri saklıdır. Toplanan verilerle çeşitli metotlar uygulanarak, kristaldeki atomların koordinatları, sıcaklık parametreleri, elektron yoğunluk dağılımları, bağ uzunlukları ve açıları öğrenilebilir.

X-ışını kırınımı bilinmeyen kristal hakkında bilgi vermektedir. Amaç molekül içerisindeki atom türlerini ve konumlarını belirlemektir. Kristal yapıdaki bir molekülün diğeriyle olan ilişkisi, molekül içerisindeki atomların diğeri atomlara göre konumları ve titreşim parametreleri belirlemektir.

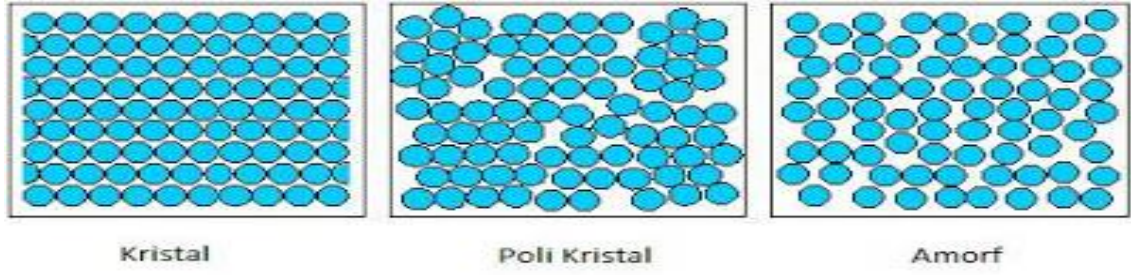


2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Bazı Tanımlar

2.1.1. Kristal (tek – kristal, toz kristal, poli kristal, kırınım ve yansıma)

İdeal olarak bir kristal, kendisini üç boyutta periyodik olarak tekrar eden (yineleyen) atom veya atom gruplarının düzenlenişine denir. Bu atom grubuna yapı birimi ya da baz denir. Yapı birimi gerçekte kendisini sonsuz kez yinelemez. Sınırlı sayıdan sonra çeşitli fiziksel etkenlerden dolayı kristalin büyümesi (genişlemesi) durur. Çok küçük (x-ışınları ile kırınımını etkilemeyecek kadar) deformasyonlar göz önüne alınmazsa yukarıdaki ideal tanıma uyan sonlu büyüklükteki bir kristale “Tek – kristal” (single crystal) denir. Bütün bir tek - kristal içerisinde bazların diziliş düzeni (yani iç simetri) bozulmadan devam eder. Elmas, yemek tuzu taneleri, kuvars, şeker tanecikleri tek – kristal meydana getirir. Tek – kristallerin düzensiz yığılımı ile elde edilen katı maddeye “Poli – kristal” (poly crystal) denir. Poli – kristalde birbirine gelişigüzel yapılmış bulunan tek - kristallerin büyüklüğü optik mikroskopta görülemeyecek kadar küçük (kil kristalinde 3 – 5 mikronmetre) olabileceği gibi büyüteçle hatta çıplak gözle de görülebilir. Kaya, taş, toprak, metal parçaları (kapı kolları, demir çubuklar) gibi günlük yaşamımızda çok rastladığımız maddeler poli – kristaldir. Bir tek - kristali ya da poli – kristali öğütürerek elde edilen kristale “toz – kristal” (powder crystal) denir. Toz – kristali meydana getiren tek kristallerin büyüklüğü 10^{-3} cm'dir. Daha küçük kristallerde kırınım çizgileri genişler, kristal daha büyük olunca da kırınım deseninde tek – kristaller görülmeye başlar. Kırınım, ilerleyen bir dalganın yönünün veya doğrultusun değiştirilmesidir. Yansıma, gelen dalganın yansıma yaptığı düzlemin normali ile yaptığı açının yansıyan dalga düzlemi arasındaki açıdır.

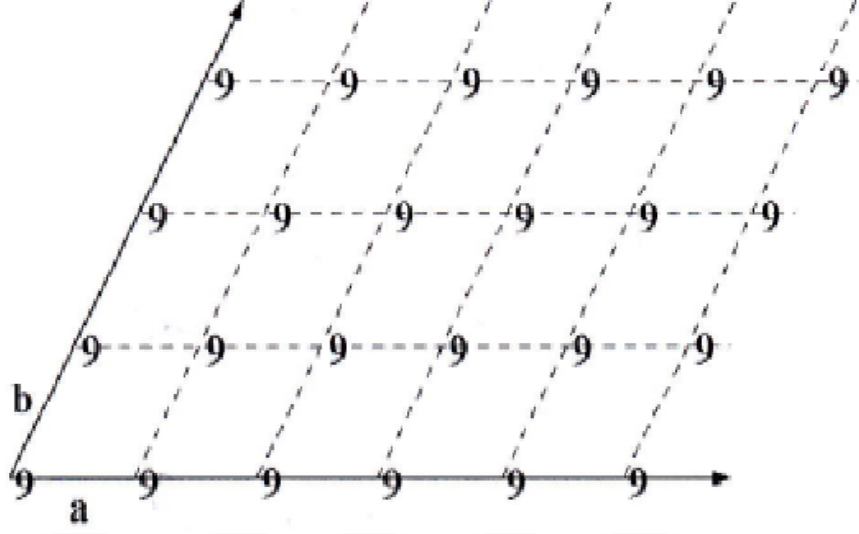


Şekil 2.1. Kristaller

2.1.2. Simetri

İki şekil herhangi bir yöle birbiri üzerinde çakışıyorrsa bu şekillere simetriktir denir. Bir şekle belirli bir noktadan bakıldığında, bu noktanın her iki tarafındaki birimlerin veya şekli 2 veya 3'e vs. ayırınca veya şekli bir düzlemlle ayırınca ayrılan parçalar arasında benzerlikler olması şekillerin birbiri ile çakışması durumunda bu parçalar arasında simetrinin olduğu söylenir. Simetrik şekille sanatla iç içedir ve göze hoş görünürler(Kabak, 2004). Günlük yaşamda bir cismin aynadaki görüntüsü kendisi ile çakışır. Bu cisim ile görüntüsü birbirinin simetriğidir. Bir atomun grubunu kendisi ile çakıştırmak için başka yollar da vardır. Bunlar öteleme (translation), dönme (rotation), noktaya göre simetri alma (inversion), yansıma (mirror), yansıma – öteleme/ kayma (glide) ve dönme – öteleme / vida (screw) simetri işlemcileridir. Bu işlemlerle bir atom grubu uzayda çok sayıda yinelenir ve böylece makroskopik kristal elde edilir.

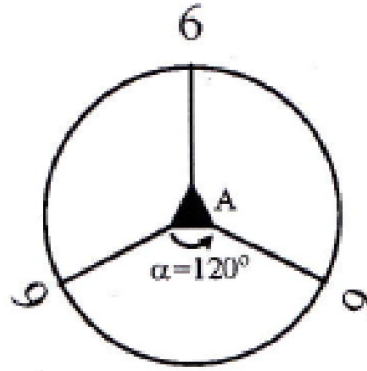
a) Öteleme: Bir şeklin bir doğrultuda bir t_1 vektörü kadar ötelenmesi işlemidir. Bir şekil uzayda değişik doğrultulardaki t_1 , t_2 ve t_3 vektörleri ile tekrarlanarak uzayı doldurabilir. Bu simetri işlemleri sonunda elde edilen makroskopik cisim bir tek kristaldir.



Şekil 2.2. Öteleme simetrisi

Şekil 2.2'de $t_1=a$ ve $t_2=b$ ötelemeleri ile bir atom grubunu temsil eden 9 şeklinin düzlemi nasıl doldurduğunu görüyoruz. Katı maddeyi oluşturan moleküllerin biçimleri yani moleküldeki atomları birbirine bağlayan vektör uzunlukları ve bu bağlar arasındaki açılar değişmez (Sıcaklık ve basınç gibi fiziksel etkilerin geçici değişikliklerini göz önüne almıyoruz). Bu nedenle kristalin yapı birimi 9 gibi bir şekil (baz) ile temsil edilebilir.

b) Dönme: Bir şeklin bir eksen etrafında bir α açısı kadar dönmesi ile o şeklin simetrikleri elde edilir. α açısı n her zaman bir tam sayı olmak üzere $n\alpha=360^\circ$ bağıntısına uymak zorundadır. Ancak bu koşulla aynı şekle α dönmesi n kere uygulanınca o şekil ilk konumuna gelir. Şekil 2.3'de yapı birimi kâğıt düzlemine dik üçlü dönme eksenini etrafında 120° dönmelerle tekrarlanması görülmektedir.



Şekil 2.3. Bir üçlü eksen etrafında dönmeler. A eksenini bir üçlü dönme eksenidir.

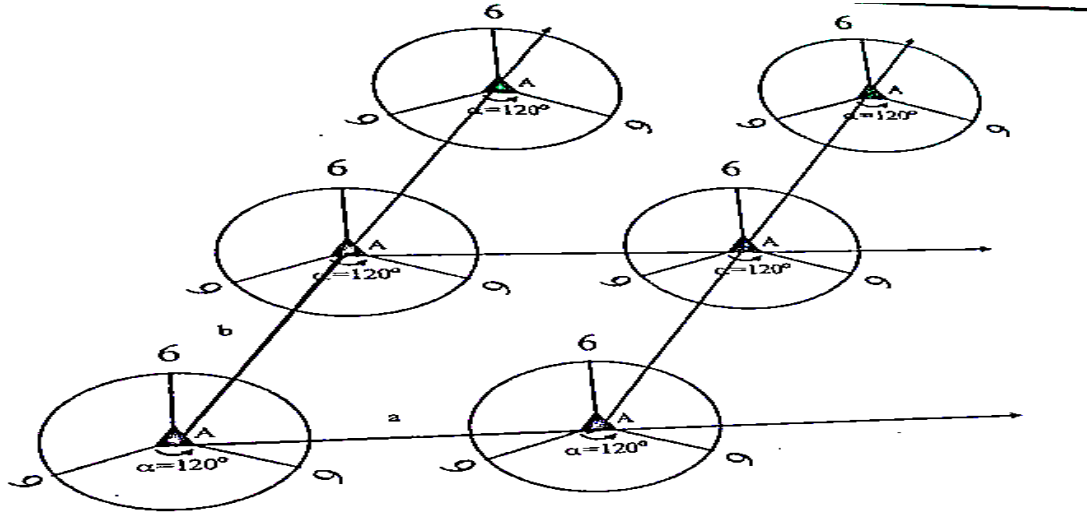
Kristallerde beş çeşit dönme eksenini bulunabilir. Bunlar n 'nin 1, 2, 3, 4 ve 6 değerlerine karşılık gelir.

Çizelge 2.1. Dönme eksenlerine ait açılar

n	1	2	3	4	6
α	360°	180°	120°	90°	60°

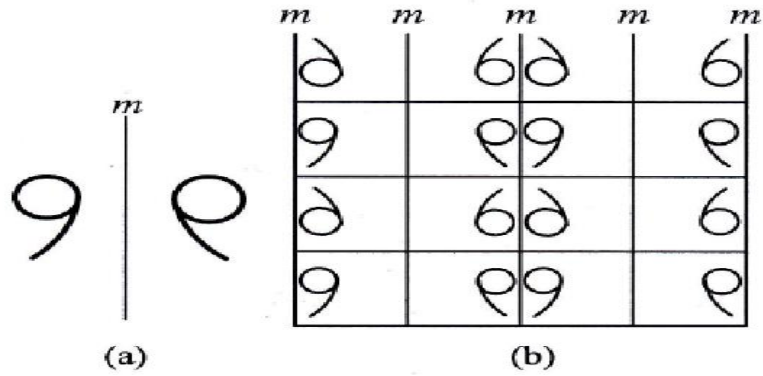
Dönme eksenleri 1, 2, 3, 4 ve 6 rakamları ile simgelenir ve "1" li eksen, "2" li eksen... vb. adları ile okunurlar. 4 lü eksen, bir şekli 90° döndürerek ilk konumuna getirir. Diğerleri de benzer işlemleri yaparlar.

Şekil 2.4'de 3 lü dönmelerle birbirine bağlı üç molekülün dönme merkezine t_1 , t_2 ve t_3 öteleme simetri işlemleri uygulanarak uzayı nasıl doldurdukları görülür. Böylece üç boyutlu bir hacim içinde moleküllerin hem dönme hem de öteleme ile tekrarlanarak bir tek kristal meydana getireceği anlaşılır. Elde edilen makro kristalin dışında da bu dönme simetrisi görülür, ama öteleme vektörleri görülmez. Öteleme başlangıcı olarak herhangi bir nokta seçilebilir.



Şekil 2.4. Öteleme + Üçlü dönme

c) **Yansıma:** Bir m düzlemine göre simetri alma işlemidir. Kristalin bir, iki veya üç simetri düzlemi bulunabilir. Şekil 2.5a'da m simetri düzleminin işlevi, Şekil 2.5b'de ise temel şekli art arda çoğalttığı görülmektedir. Simetri düzlemleri m (mirror) harfi ile gösterilir.

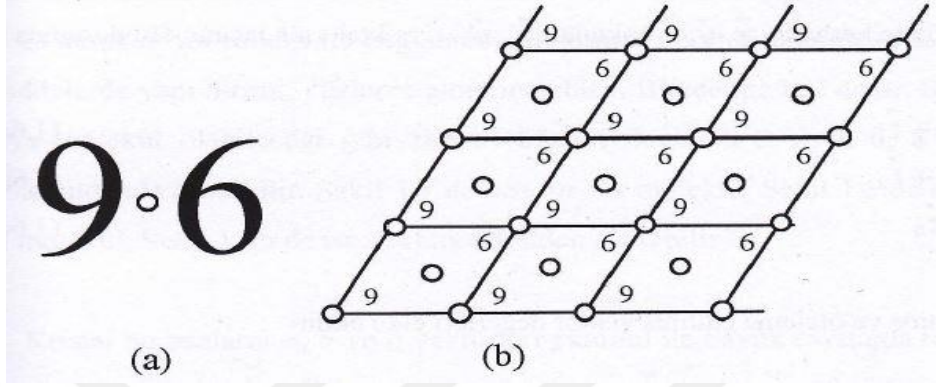


Şekil 2.5. a) m düzleminde yansıma

b) art arda yansımalar

d) **Simetri merkezi:** Şekil 2.6a da simetri merkezinin işlevi, Şekil 2.6b de ise ötelemeler ile simetri merkezinin ortaklaşa, bir bazın düzlemde tekrarlamaları görülmektedir. Simetri merkezi i , C veya E ile gösterilir. Bazlar (atom, atom grupları

veya moleküller) birbirine simetri merkezi ile bağılı iseler kusursuz olarak büyümüş bir makro kristalin yüzleri de birbirine simetri merkezi ile bağılıdır.



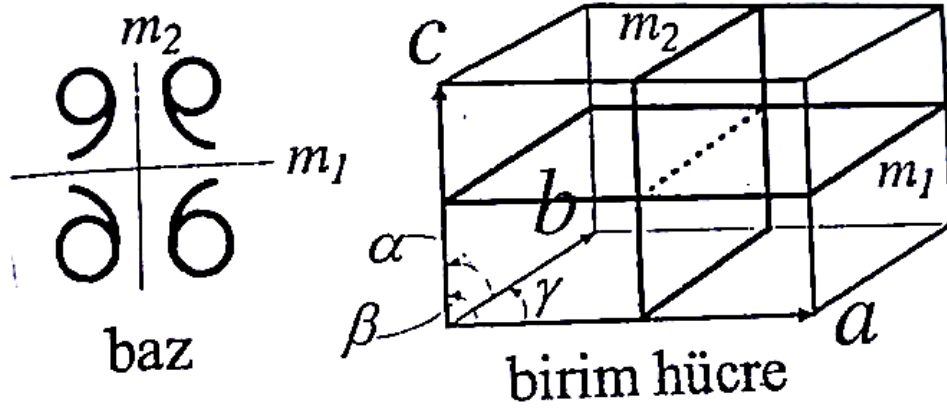
Şekil 2.6. a) Simetri merkezi (o) b) Simetri merkezi + öteleme

e) **Öteleme + dönme:** Öteleme ve dönme işlemlerinin bileşimidir. Bu işleme vida eksenini de denir. Bunlar makro kristalin dışından görünmezler.

2.1.3. Baz ve birim hücre

Kristalin, yapı birimlerinin üç boyutta periyodik olarak tekrarlanmaları sonunda meydana geldiğini biliyoruz. Yapı birimi bakır kristalinde dört atom, tuz kristalinde (Na ve Cl atomlarının simetri ile bağlanması ile oluşan) dört çift atomdan ibarettir. Organik maddelerde yapı birimi, yüzlerce atom içerebilir. Bu içeriğe baz denir.

Kristal bu bazların a, b ve c vektörleri yardımı ile büyük sayılarda tekrarlanması ile meydana çıkmaktadır. Bir noktadan başlayan a, b ve c vektörleri paralel yüz oluştururlar. Bu paralel yüze birim hücre denir.

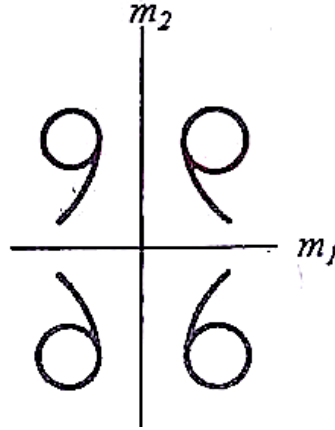


Şekil 2.7. Baz ve birim hücre

Birim hücre kenar uzunlukları 2 \AA ($1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ cm}$) den başlayarak 100 \AA ve daha yüksek değerlere de çıkabilir. Birim hücre sayısı çok büyük olduğunda kristal, x-ışınlarının uygun dalga boyları için mükemmel optik ağ görevi yapar ve bir doğrultuda şiddetli ve yarı genişliği çok küçük esas maksimumlar verir, ikinci derece maksimumların değerleri bunun yanında sıfır alınacak kadar küçüktür.

2.1.4. Sağ ve sol şekiller

Dönme ve öteleme ile üst üste gelen şekillere sağ şekiller veya kongrüant şekiller denir. Yansıma ve nokta simetrisi ile üst üste gelebilen şekillere sol veya enantiyomorf şekiller denir. 6 ile 9 sağ şekillerdir. 6 ile 6 sol şekillerdir. Ayakkabı ters giyilmez çünkü iki ayakkabı enantiyomorf şekillerdir. İki kere (daha genel olarak çift kere) yansıma ile elde edilen şekiller kongrüant olurlar.



Şekil 2.8. Baz ve bunların ayna düzlemi ile yansıması

Aynı maddenin kristalleri bazen sol bazen sağ şekilli olabilir. Kuvartz en çok görülen örneklerden biridir. Kristalin bazı fiziksel özellikleri bu yüzden yön değiştirir. Örneğin çizgisel kutuplaşmış bir ışığın kutuplaşma düzlemini sağ ve sol kristalden geçerken biri sağa diğeri sola döndürülür.

2.2. Kristal Sistemleri

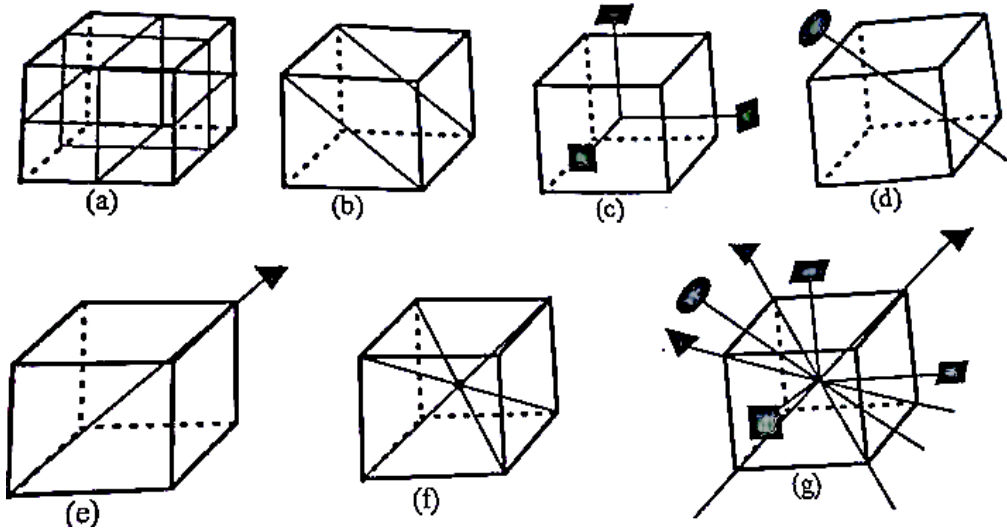
2.2.1. Sınıflandırma

Her maddenin kendine özgü kristalleri vardır. Yani bir maddenin kristallerinin birim hücreleri ne olursa olsun kristallerinin iç ve dış simetri öğeleri değişmez. Kristalin sahip olduğu simetri onun bir karakteristiğidir. Kristaller sahip oldukları simetriye göre önce yedi gruba ayrılır. Bunlara kristal sistemleri denir. Sistemlerde sınıflara ayrılır. Bu sınıflara nokta grupları da denir. Toplam 32 sınıf veya nokta grubu vardır. Nokta grupları da uzay gruplarına ayrılır. Toplam olarak 230 çeşit uzay grubu vardır.

2.2.2. Kristallerin dış simetrileri

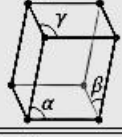
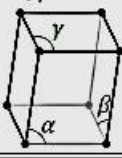
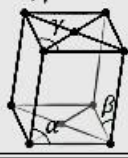
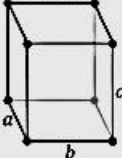
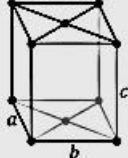
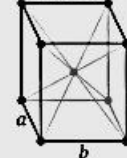
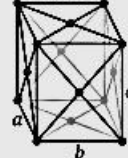
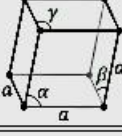
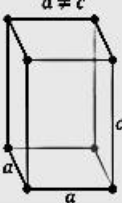
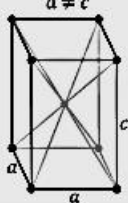
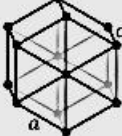
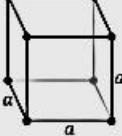
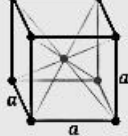
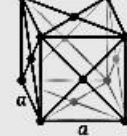
Düzgün geometrik şekilli bir kristal dışından incelendiğinde bunu simetri merkezi, yansıma düzlemi ve dönme eksenini öğelerine sahip olup olmadığı yüzler arasındaki açılar ölçülerek anlaşılabilir. Kayma düzlemi ve vida eksenini dıştan görünmez.

Şekil 2.9’da bir küpün sahip olduğu simetri öğeleri: (a) küpün dış yüzlerine paralel ve kenarların ortalarından geçen üç simetri düzlemi, (b) karşılıklı iki yüz köşegeninin meydana getirdiği bir simetri düzlemi (Bunun gibi 6 yansıma düzlemi), (c) karşılıklı yüzlerin ortasından geçen dörtdü simetri eksenleri, (d) sol üst ve sağ alt kenarların ortasından geçen bir ikili eksenini (bunun gibi 6 adet ikili eksen vardır), (e) karşılıklı iki köşeden geçen uzay köşegenini doğrultusunda bir üçlü eksenini, (f) ise küpün merkezinde bir simetri eksenini görülmektedir. Küpün 1 simetri merkez, 3 dış yüzlere paralel simetri düzlemi, 6 köşegenel simetri düzlemi, 3 dörtdü eksenini, 4 üçlü eksenini, 6 ikili eksenini vardır. Şekil 2.9(g)’de bütün simetri eksenleri bir arada gösterilmiştir.



Şekil 2.9. Bir küpün simetri öğeleri

Çizelge 2.2. Kristal sistemleri

Kristal sistemi (7 Adet) (En az simetrikten en çok simetriğe)	Bravais kafesi (14 Adet)			
1. Triklirik	$\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$ 			
2. Monoklinik	Basit	Basit, taban merkezli		
	$\beta \neq 90^\circ$ $\alpha, \gamma = 90^\circ$ 	$\beta \neq 90^\circ$ $\alpha, \gamma = 90^\circ$ 		
3. Ortorombik	Basit	Taban merkezli	Hacim merkezli	Yüzey merkezli
	$a \neq b \neq c$	$a \neq b \neq c$	$a \neq b \neq c$	$a \neq b \neq c$
				
4. Rombohedral	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ 			
5. Tetragonal	Basit	Hacim merkezli		
	$a \neq c$	$a \neq c$		
				
6. Hegzagonal				
7. Kübik	Basit kübik (BK)	hacim merkezli (HMK)	yüzey merkezli (YMK)	
	a	a	a	
				

2.2.3. Kristalografide kullanılan koordinat sistemleri

Birim hücre içinde bulunan noktaların (atom merkezlerinin) koordinatlarını belirlemek için bir koordinat sistemi seçmek gerekir. Kübik, tetragonal ve ortorombik sistemler için Kartezyen koordinatları kullanmak uygundur. Diğer sistemlerde kristal eksenlerinin üçü de birbirine dik değildir. Bu yüzden her kristal sistemi için açıları ile uyuşan bir koordinat takımı seçmek uygundur.

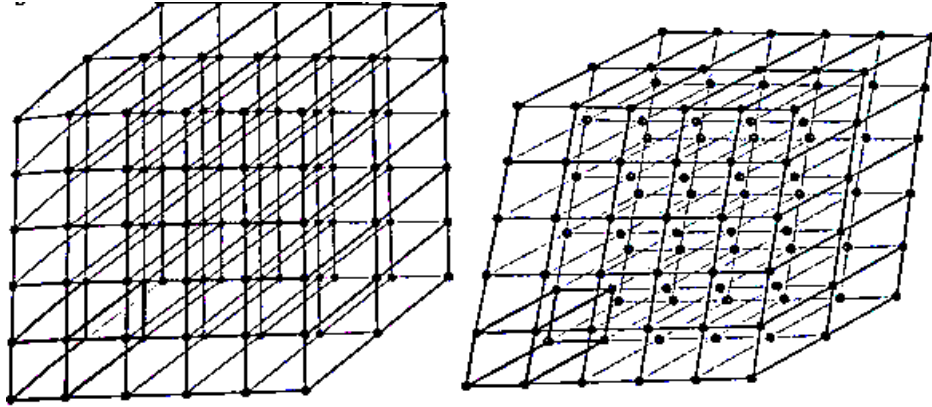
Kristalografide sağ koordinat takımı kullanılır. X ekseninin pozitif kısmı z eksenini etrafında b sabit kalacak şekilde sağ vida kuralına (saatin ters yönünde) uygun olarak döndürüldüğünde y ekseninin pozitif kısmı üzerine geliyorsa z nin pozitif yönü vidanın ilerleme yönüdür. Buna göre karşımızda duran bir birim hücrenin sol – alt – arka köşesi başlangıç olarak seçilirse (kristalografide uluslararası anlaşma gereği bu seçim geçerlidir) x eksenini bize doğru, y eksenini sağa doğru, z eksenini de yukarı doğrudur.

Birim hücrenin başlangıç noktası, varsa simetri merkezinde alınır yoksa simetri elemanlarının en çok sayıda kesiştiği noktada alınır.

Kristal yapı analizlerinde amaç birim hücre içindeki simetri öğelerini arkasından da atomların birim hücre içindeki koordinatlarını bulmaktır.

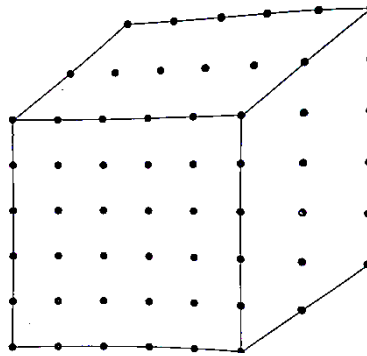
2.2.4. Örgü

Kristalin geometrik yapısını açıklamak ve onu gerçek durumuna indirmek için bir an kristali gerçekte var olan bazlarından soyutlandırıldığında geriye Şekil 3.1’de görülen noktalar elde edilir. Aynı yönelimde aynı görünüme sahip olan bu noktalar topluluğuna kristalin örgüsü denir. Her bir nokta gerçek atomlardan birkaç yüzölçüm gruplarından herhangi birine tekabül eder. Kristal örgü, temel alınan bir baz önce çizgisel örgüye, daha sonra çizgisel örgü yüzeysel örgüye, yüzeysel örgü de uzaysal örgüye dönüştürülerek elde edilir. Uzaysal örgüyü elde etmek için (a) simetri elemanları; (b) ötelemeler; (c) kayma düzlemleri; (d) vida eksenleri işlemcilerinden yararlanılır.



Şekil 2.10. Birim hücrelerle oluşan kristal sistemi

Her kristal, ona eşlik eden iki ayrı örgüye sahiptir. Bunlar kristal örgü ve ters örgüdür. Bir yapı için birden fazla örgü, bir örgü için de birden fazla eksen takımı seçme imkânı vardır. Kristal örgüleri öteleme ve diğer simetri işlemleri ile kendi üzerlerine tekrar dönüştürülebilirler fakat örgüler üzerine uygulanacak simetri işlemleri kısıtlıdır. Örneğin hiçbir kristal 5 katlı bir dönme simetrisi eksenine sahip olamaz ve bunun en basit açıklaması uzayın aralarda boşluk kalmadan beşgenlerle doldurulamaması ve bu nedenle de simetrisinin bozulmasıdır. Kristal örgü, bir kristalin mikroskop altındaki görüntüsüdür. Ters örgü ise kristalin verdiği kırınım deseni görüntüsüdür. Bir kristali döndürdüğümüzde, hem kristal örgüyü hem de ters örgüyü döndürmüş oluruz. Kristal örgü, reel uzayda veya keyfi bir uzaydaki bir örgüdür. Ters örgü, Fourier uzayındaki bir örgüdür. Kristal örgüdeki vektörler uzunluk boyutunda, ters örgüdeki vektörler ise (uzunluk)⁻¹ boyutundadır.



Şekil 2.11. Şekil 2.10'da gösterilen kristalin örgüsü

Örgünün bütün noktaları eşleniktir. Herhangi bir tanesini başlangıç olarak seçilirse diğer örgü noktaları $R = ua+vb+wc$ vektörünün sonucudur. Burada u , v ve w ye bütün tam değerleri (örgü içinde kalmak koşulu ile) vererek R vektörü yardımı ile bütün noktalar tanımlanmış olur. Herhangi bir örgü noktası u , v , w üçlüsü ile gösterilir.

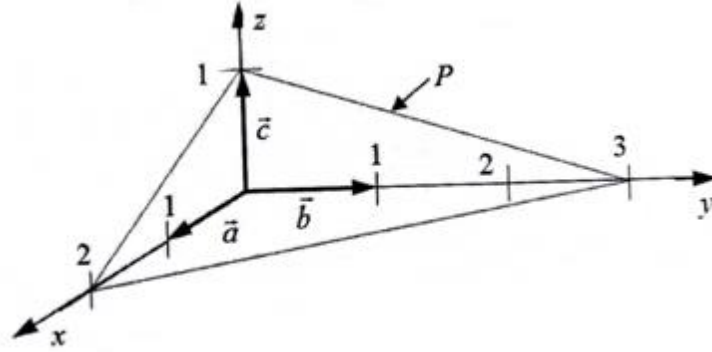
2.2.5. Doğrultu ve düzlemler

Genellikle iki amaç için bir kristal boyunca uzanan latis noktalarının düzlemlerini tek tek düzlemler şeklinde değil de, hepsi bir diğerine paralel olan düzlem takımları şeklinde düşünülür.

Birincisi, atom düzlemleri, çeşitli radyasyonları, özellikle kristalin araştırılmasında kullanılan elektronları, X-ışınlarını veya nötronları yansıtmaya uğrattır. Radyasyon demetinin hem yönü hem de düzlemlerle ilgilenilir.

İkincisi, kristallerin plastik bir şekilde nasıl deforme olduklarını tanımlamaktır. Atomların düzlemleri komşu düzlemler üzerinde kayar ve adlandırıldıkları şekliyle “kayan düzlemleri” ve kaymanın meydana geldiği doğrultu tanımlanmalıdır.

Düzlemler Miller indisleri olan h , k ve l tamsayıları ile ve doğrultular u , v ve w indisleri ile bilinir. Miller indisleri düzlemin eksenleri kestiği noktaların orijine olan kesirsel mesafelerinin tersidir. Örneğin, bir düzlemim Miller indisleri $(h\ k\ l)$ ise, ki daima parantez içinde yazılır, düzlem eksenleri $1/h$, $1/k$, $1/l$ kesirsel mesafeler keser ve eksen uzunlukları a , b , c ise düzlem eksenleri gerçekte Şekil 2.12’de görüldüğü gibi a/h , b/k , c/l mesafelerinde keser.



Şekil 2.12. P düzleminin Miller indisleri (326) dır.

2.2.6. Bravais örgüleri

Kristallerde mümkün olan tüm simetri işlemleri ile elde edilen üç boyutta 7 kristal sistemi ve 14 örgü tipi vardır (Çizelge 2.2). Bu örgü tipleri Bravais örgüleri olarak adlandırılırlar. Bravais örgüleri birim hücrenin kenar uzunlukları, bu kenarlar arasındaki açılar ve birim hücre içinde atomların konumlanmalarına (basit, cisim merkezli, yüz merkezli, taban merkezli) göre çeşitlenir. Çizelge 2.2’de Kristal sistemleri ve Bravais örgüleri gösterilmiştir.

Basit veya primitif hücre (P veya R) ile primitif olmayan (diğer sembollerden biri) hücre arasındaki fark, primitif hücrenin bir hücresinde yalnız bir latis noktası vardır, primitif olmayan hücreninkinde birden fazla latis noktası vardır.

2.2.7. Nokta grupları

Verilebilen örgüye uygulanabilen bütün simetri işlemlerine nokta grubu denir. Nokta grubu işlemleri;

- Noktadan geçen n–katlı bir dönme eksenini etrafında dönme
- Bir düzlemde yansıma
- Bir noktada inversiyon

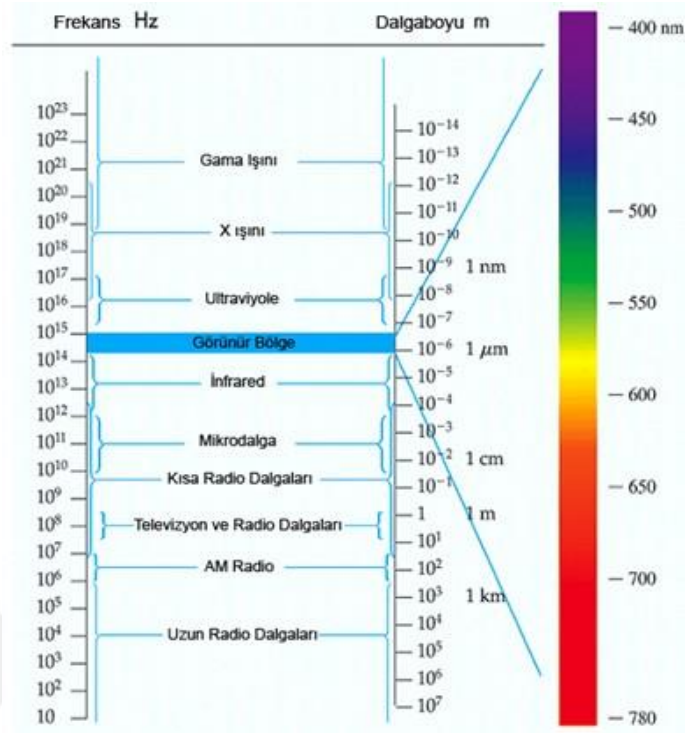
- Kayma
- Vida

2.3. X–ışınlarının Özellikleri ve Elde Edilmesi

X–ışınları 1895’de Alman fizikçisi Wilhelm Röntgen tarafından keşfedilmiştir. Basit ışıktan farklı olarak, bu ışınlar gözle görülmez, doğru çizgiler boyunca yayılır ve fotoğraf plağını ışığın etkilediği şekilde etkiler. Işıktan çok daha fazla nüfuz edici olan bu ışınlar ve insan vücudu, tahta, kalın metal parçaları ve diğer saydam olamayan cisimler içinden kolayca geçebilmektedir.

X–ışınları ilk keşfedildikleri dönemlerde saydam olmayan cisimlerin içyapısını incelemek isteyen fizikçiler ve mühendisler tarafından kullanılmaya başlamıştır. Cismin bir tarafına x–ışınları kaynağı ve diğer tarafına da fotoğraf filmi koyarak, cismin daha az yoğun kısımları daha yoğun kısımlarına göre daha çok x–ışınları geçmesine izin verdiğinden bir gölge fotoğraf ya da radyograf elde edilmektedir. Böylece kırılan bir kemikteki kırık veya bir metal dökümündeki çatlakın yeri tespit edilebildi.

1912’ye kadar x–ışınlarının gerçek doğası belirlenememiştir ve radyografi kullanılan radyasyonun ne olduğu anlaşılmadan kullanılmaya başlanmıştır. 1912’de x–ışınlarının kristallerden difraksiyonu keşfedilmiştir ve bu keşifle hem x–ışınlarının dalga özelliğinde olduğunu hem de maddenin ince yapısını incelemek için uygun olduğu belirlenmiştir. Her ne kadar radyografinin kendisi çok önemli bir araç olup geniş bir uygulama alanı olsa da açıklayabildiği veya ayırabildiği iç ayrıntı sınırlıdır ve genellikle mertebesi 10^{-1} cm’dir. Oysa difraksiyon büyüklüğü 10^{-8} cm mertebesinde olan içyapının detaylarını dolaylı olarak ortaya çıkarır.



Şekil 2.13. Elektromanyetik spektrum

2.3.1. X – Işınları

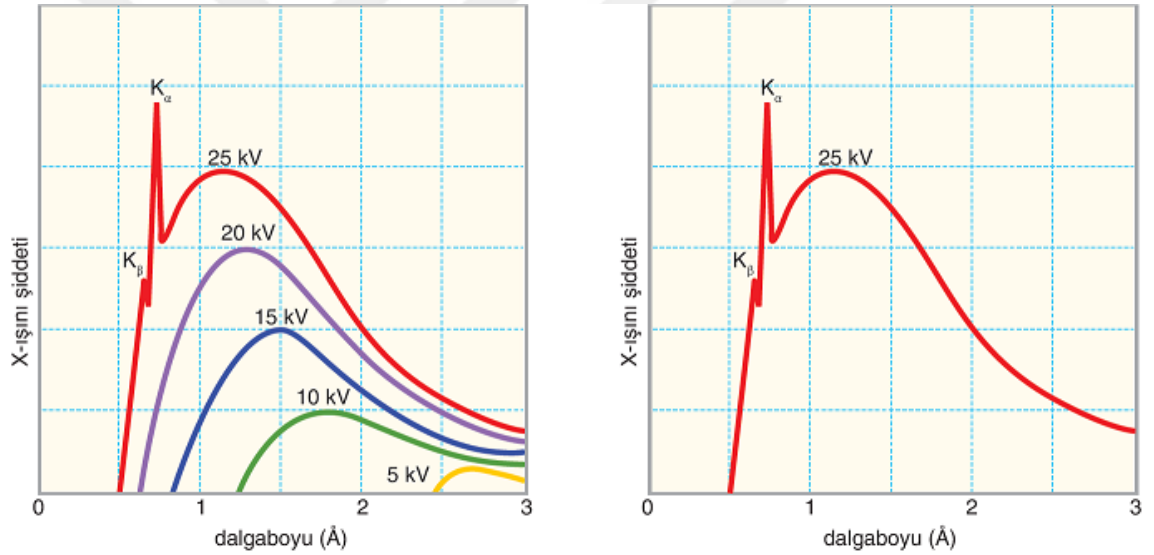
Bu ışınlar kısa dalga boylu elektromanyetik dalgalardır. X-ışınları, ivmeli yüksek enerjili elektronların metal hedefteki atomlarla çarpışarak yavaşlamasıyla veya bu çarpışmalarla atomların iç yörüngelerindeki elektronların elektronik geçişleriyle oluşan kısa dalga boylu elektromanyetik ışınlardır. X-ışınlarının dalga boyu $0.1\text{Å} < \lambda < 100\text{Å}$ aralığındadır ve γ -ışınları ile ultraviyole (mor ötesi) bölge arasında kalırlar. X-ışınları, az girici yani yumuşak (dalga boyu büyük) ve çok girici yani sert (dalga boyu küçük) olmak üzere iki gruba ayrılabilir. Ancak klasik x-ışınları spektroskopisi yaklaşık 0.1Å ile 25Å arasındaki bölgeyi kapsar. Hedef metale çarpan elektronlar ilk çarpışmada durdurulamaz, metal hedef içinde ardışık birçok çarpışma yapabilirler. Bunu çarpışma sonucunda beyaz ışınım (White radiation) denilen sürekli spektrum ortaya çıkar. Bu tür ışınımın minimum dalga boyu aşağıdaki denklemlerdeki gibi hesaplanabilir:

$$\lambda_{\min} = \frac{hc}{eV} = \frac{(6.626 \times 10^{-34} \text{ Joule.s}) \cdot (2.9979 \times 10^8 \text{ m/s})}{(1.6022 \times 10^{-19} \text{ Coulomb}) \cdot (V.Volt)} = \frac{12.398 \times 10^{-7}}{V}$$

$$\lambda_{\min} = \frac{12.398 \times 10^{-10}}{V} \text{ metre} = \frac{12398 \times 10^{-8}}{V} = \frac{12398}{V} \text{ Angstroem}$$

$$\lambda_{\min} = \frac{12.398}{kV} \text{ Angstroem}$$

Şekil 2.14'de hedefe çarpan elektronları hızlandırma gerilimine bağlı olarak sürekli spektrumun dalga boyuna göre değişimi verilmektedir.

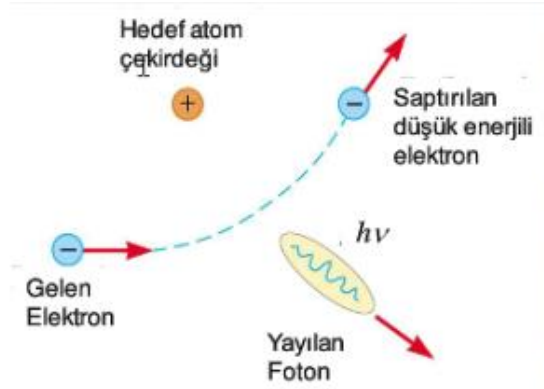


Şekil 2.14. a) Sürekli X-ışını spektrumu

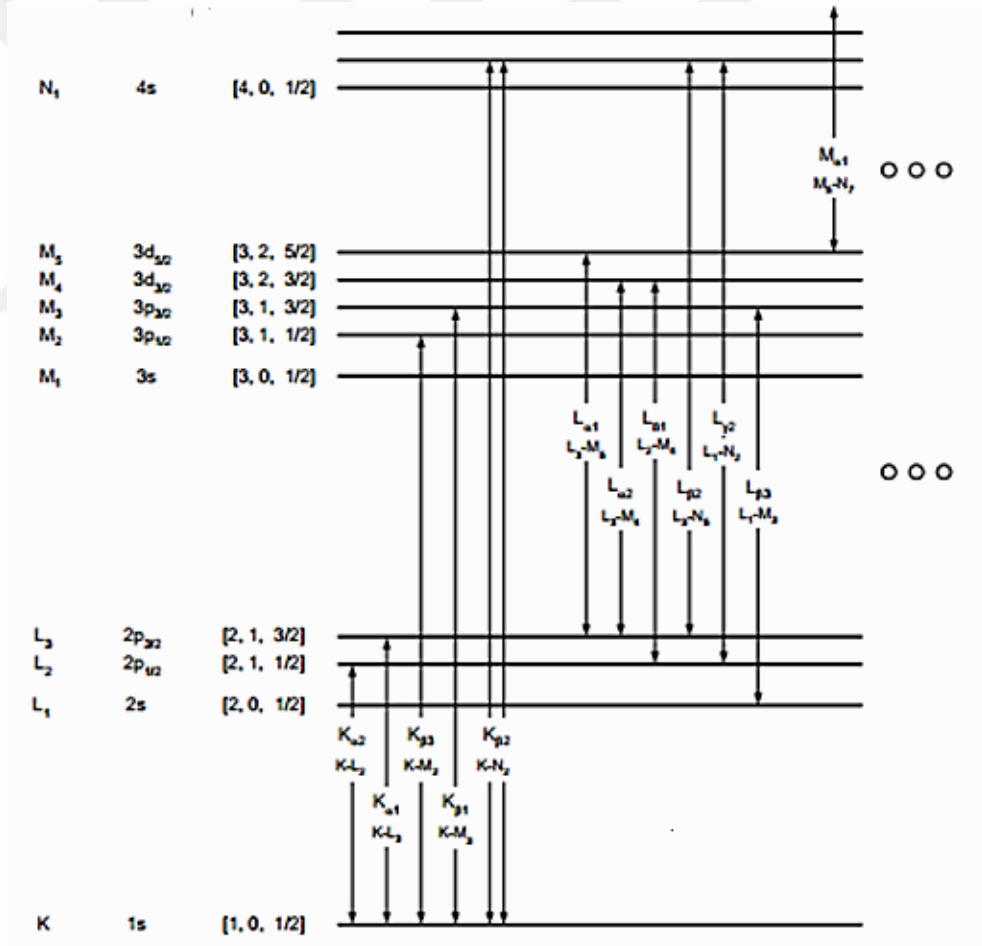
b) Karakteristik X-ışını spektrumu

X-ışını, hızlandırılmış elektronların, ağır atom çekirdekleri yanından geçerken yavaşlayarak enerjisinin önemli bir kısmını x-ışınına dönüştürmesi ile oluşur. X-ışınlarının elde edilmesi aşağıdaki gibi gruplandırılabilir:

1. Bir metal hedefe (Cu, Mo, Fe, Cr, ...) yüksek enerjili elektronların çarptırılması,
2. İkincil x-ışını floresansı için bir maddenin birincil X-ışınına maruz bırakılması,
3. X-ışınları emisyonu oluşturan bir radyoaktif kaynağın kullanılması,
4. Bir sinkrotron radyoaktif kaynağın kullanılması.



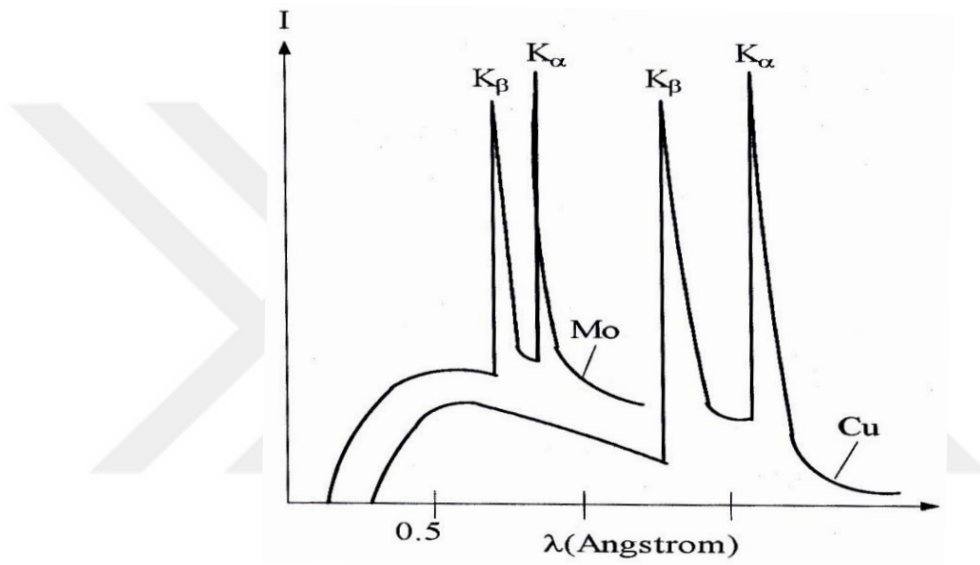
Şekil 2.15. Elektronun yavaşlaması ile X – ışınının elde edilmesi



Şekil 2.16. Değişik emisyon çizgileri için atomik geçişler

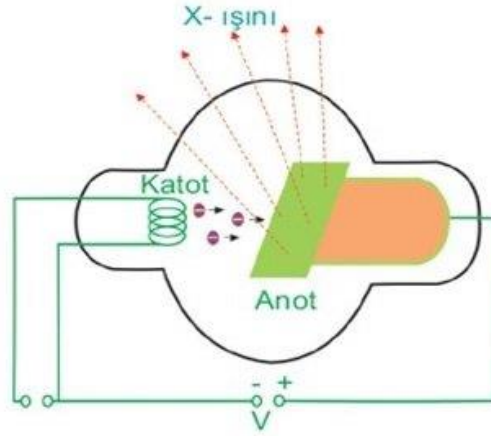
X-ışınının elde edilişi ve atomun enerji seviyeleri arasındaki geçişler Şekil 2.15 ve Şekil 2.16'da gösterilmektedir. Burada hızlandırılmış bir elektron Ze yüklü atomdan

saçılmaktadır. Ze atomunun bir enerji seviyeleri bu elektronun yaklaşmasından dolayı değişmektedir. (Şekil 2.15 ve Şekil 2.16) ve ortaya elektronların değişik enerji tabakalarına geçişlerinden dolayı x-ışınları çıkmaktadır. Karakteristik X-ışınları ise Şekil 2.17’de olduğu gibidir. K_{α} ve K_{β} x-ışınları ise atomların elektronlarının uyarılmış oldukları L tabakasından K tabakasına ve M tabakasından K tabakasına geçişlerinde ortaya çıkar (Şekil 2.17).



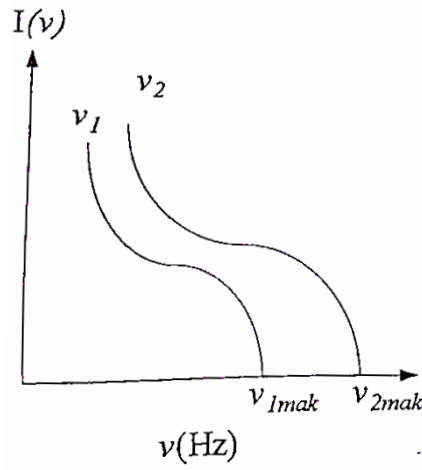
Şekil 2.17. Karakteristik X-ışınları

X-ışınları ya da diğer adı ile Röntgen ışınları bilim ve teknolojinin birçok dalında örneğin hasarsız muayene, kristal yapı çözümlenmesi, sağlık alanında ve daha birçok alanda kullanılmaktadır. X-ışını tüpleri, içinde bir tungsten, krom, bakır, molibden, radyum, skandiyum, gümüş, demir, kobalt gibi metaller kullanılır. Teli yani anodu ısıtmak ve ısınan telden serbest kalan elektronları hedefe doğru hızlandırmak için ayrı elektronik devreleri kullanılır. Hızlandırıcı potansiyel, ışınların enerjilerini veya dalga boylarını belirlerken, ısıtıcı devre yayınlanan x-ışınlarının şiddetini kontrol eder. Kantitatif çalışmalarda her iki devre, akım veya potansiyelin %0.1 yaklaşımla kontrol edildiği kararlı güç kaynaklarıyla çalıştırılmalıdır. Bir X-ışını üretim düzeneği aşağıda Şekil 2.18’de gösterilmektedir.



Şekil 2.18. X – ışınları kaynağı

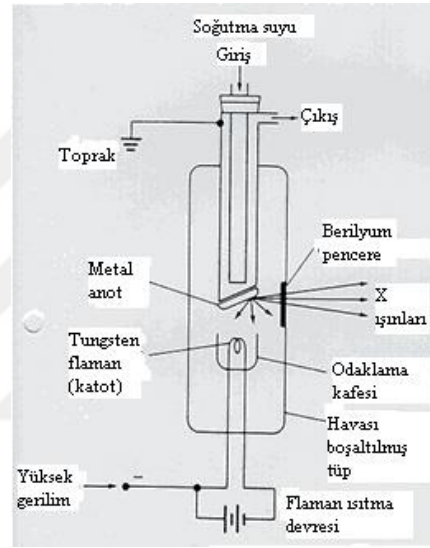
X-ışınları üretiminde elektronları yeterince hızlandırabilmek için oldukça yüksek gerilim kaynağına ihtiyaç vardır. Şekil 2.18’de anot ile katot arasında uygulanan gerilimler genellikle 20 kiloVolt değerinin üzerindedir. Uygulanan gerilim sabit kalmak şartıyla X-ışını tüpünden çıkan X-ışınları şiddetinin çıkan ışının frekansına bağımlılığı Şekil 2.19’da verildiği gibidir.



Şekil 2.19. X-ışınları şiddetinin frekansı bağılılığı

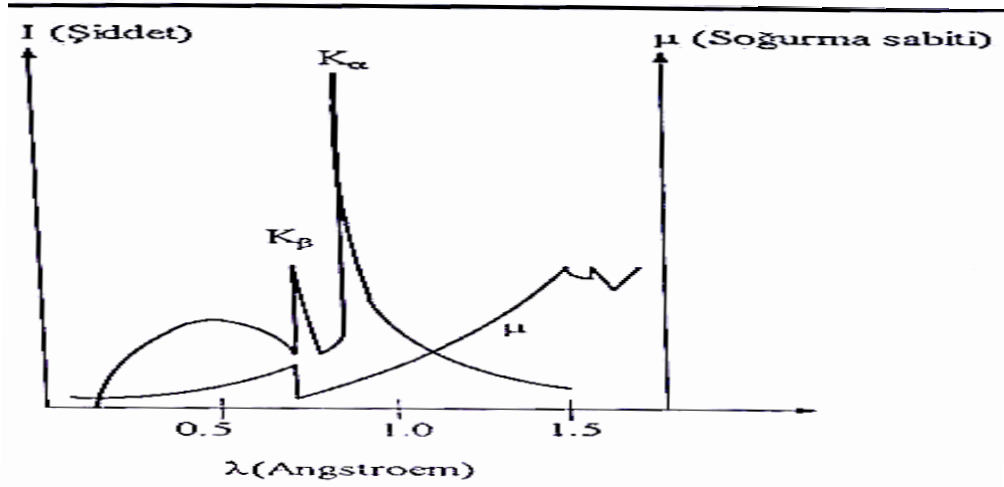
Metal hedefe elektron çarpıtılması ile x-ışınları oluşturulması çok verimsiz bir süreçtir. Elektrik gücünün %1’den daha azı kullanılabilir x-ışınına dönüştürülür. Elektrik gücünün geriye kalan kısmı ise ısı olarak ortaya çıkar. Bunun sonucu olarak X-ışını

tüplerinde anotların suyla soğutulması gerekir. Ancak son zamanlardaki elektronikte ve teknolojidaki gelişmelere paralel olarak modern cihazlarda, x-ışını tüpleri eskiye göre çok daha düşük güçte çalıştırılabilmektedir. Şekil 2.20’de bir x-ışınları tüpü gösterilmektedir. Hedef metalin arkası su ile soğutulmakta ve ısınan su diğer taraftan boşaltılmaktadır. Elde edilen x-ışınları berilyum kaplı pencereden çıkarak kırınım veya inceleme yapılacak malzeme üzerine demet halinde yollar. Hedeften çıkan x-ışınları nokta veya çizgi şeklinde üretilir.



Şekil 2.20. X-ışınları tüpü

Elde edilen x-ışınının monokromatik yani tek dalga boylu olabilmesi için çeşitli soğurucu filtreler kullanılır. Bu filtrelerin etkisi Şekil 2.21’de görülmektedir.



Şekil 2.21. Monokromatik X-ışını elde etmek için beta filtresinin kullanılması

X-ışını tüpünün pencere kısmı, x-ışını soğurmaya saydam bir malzemeden olmalıdır. X-ışını soğurmeyen malzeme atom numarası düşük bir malzemedir. Ayrıca bu işlenebilir bir malzeme olmalıdır. Bunun için berilyum çok uygun bir malzemedir. Bu nedenle x-ışını tüpünün pencere kısmı berilyum malzeme ile korunur. Şekil 2.20'dekine benzer bir x-ışını tüpü için molibden hedeften ortaya çıkan K_{β} x-ışınlarını filtre etmek için yani monokromatik MoK_{α} x-ışınlarını elde etmek için 0.025 mm lik Nb filtre kullanılmıştır. Çizelge 2.3'de β filtreleri için değerler verilmektedir.

Çizelge 2.3. Çeşitli metal hedefler, oluşturulan dalga boyları ve filtreler

	Cr	Fe	Cu	Mo
Z (Atom numarası)	24	26	29	42
K_{α_1} , Å	2.2896	1.9360	1.5405	0.70926
K_{α_2} , Å	2.2935	1.9399	1.5443	0.71354
K_{β_1} , Å	2.0848	1.7565	1.3922	0.63225
β filtresi	V(0.01mm)	Mn(0.01mm)	Ni(0.015mm)	Nb(0.075mm)
α filtresi	Ti	Cr	Co	Y
Kritik Gerilim (kVolt)	5.99	7.11	8.98	20.0
Çalışma Gerilimi (kVolt)	30 – 40	35 – 45	35 – 45	50 – 55

2.3.2. X – ışınlarının soğurulması

Kristal üzerine gelen x-ışınları, kristal tarafından soğrulur. X-ışınlarının kristaldeki atomlar tarafından soğrulması sonucu yansıyan x-ışınlarının şiddetinde azalma olur. X-ışınları şiddetlerinin soğrulma miktarları, kristalin boyutlarına, gelen ve yansıyan x-ışınları arasındaki açıya bağlıdır. Kristaldeki farklı (hkl) düzlemlerinden saçılan x-ışınları, kristal içinde farklı yollar alırlar ve kristal tarafından farklı şekilde soğrulurlar. Bu nedenle, farklı düzlemlerden saçılan x-ışını şiddetlerine farklı soğurma düzeltmesi uygulanmalıdır. Kristalden geçen x-ışınlarının şiddeti, kalınlığı x olan bir madde içinden geçerken aşağıdaki denklemdeki gibi değişir:

$$I=I_0e^{-\mu_1 x}$$

Denklemdeki I_0 kristale gelen x-ışınlarının şiddeti, I kristali geçen x-ışınları şiddeti, atomlara ait μ_1 çizgisel soğurma katsayısı, x x-ışınlarının kristal içinde aldığı yoldur.

Denklemdeki çizgisel soğurma katsayısı, kristal yapı çözümlenmesinde çok önemlidir. Çizgisel soğurma katsayısının değeri x-ışını kırınımı şiddet verilerine soğurma düzeltmesinin yapılıp yapılmayacağını belirler. Optimum kalınlık olarak da adlandırılan kalınlık kristalden yansıyan ve kristale gelen x-ışınların şiddetlerinin oranı olan $I/I_0=1/2$ olduğunda elde edilen kristal kalınlığıdır. ($t \cong 1/\mu_1$). Çizgisel soğurma katsayısı, kristalin yoğunluğundan, x-ışını dalga boyundan ve kristali oluşturan atomların kullanılan x-ışını için tanımlanan kütle soğurma katsayılarından yararlanılarak hesaplanır.

$$\frac{\mu_1}{d} = \sum_{i=1} P_i \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i$$

Denklemdeki μ_1 çizgisel soğurma katsayısı, d kristalin yoğunluğu, P_i i. atomun moleküldeki yüzdesi, $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i$ i. atomun kütle soğurma katsayısıdır. Çizelge 2.4'deki atomların kütle soğurma katsayıları “International Crystallographic Tables” dan alınmıştır. Çizgisel

soğurma katsayısının değerine bakılarak yansıyan şiddet üzerinde soğurma düzeltmesinin yapıp yapılmayacağına karar verilebilir.

Çizelge 2.4. Çizgisel soğurma katsayısının $C_6H_{12}O_6$ için hesaplanması ((Mo K_α) $\lambda=0.71069\text{\AA}$)

	6C	12H	6N		
m_i	72.066	12.96	88.042	$\sum_{i=1}^3 m_i = 169.07$ akb	
P_i	0.4263	0.0767	0.4971	$\sum_{i=1}^3 P_i = 1.0$	
$(\frac{\mu}{\rho})_i$	0.625	0.380	0.916		
$P_i(\frac{\mu}{\rho})_i$	0.266	0.029	0.455	$\sum_{i=1}^3 P_i(\frac{\mu}{\rho})_i = 0.751$	$\mu_1 = 0.9686 \text{ cm}^{-1}$

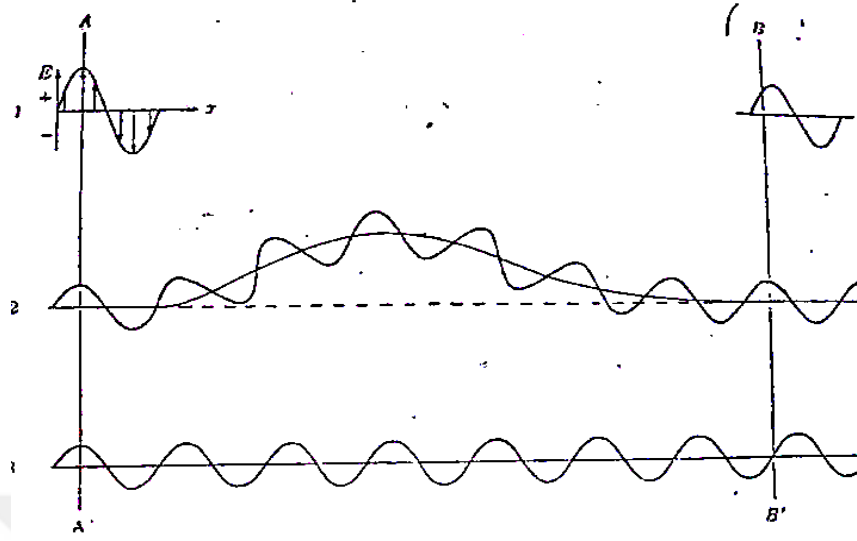
2.3.3. X-ışınının seçimi

Kırınım verisi toplarken kullanılacak ışımının seçimi birçok etkene dayanır. Bakır K_α (CuK_α) organik moleküllerin incelenmesinde uzun zamandır yaygın kullanıma sahip bir ışımadır ve foto grafik olarak kaydedilen kırınım verileri için hala en kullanışlı olandır.

İkinci yaygın ışıma seçimi ise Molibden K_α (MoK_α)'dır. Bu oldukça girgin bir ışımadır ve foto grafik film yöntemine uyarlanması mümkün olduğu gibi, genellikle difraktometrelerde kullanılan ışıma türüdür (Omar 1975).

2.3.4. X-ışınlarının difraksiyonu ve yansıması

Kristallerin yapısı birim hücrelerin büyüklük ve şekilleri ve bunların içindeki atomların durumları ile ilgili hemen bütün bilgiler kristallerden geçirilen x-ışınlarının difraksiyonunun gözlenmesinden elde edilmiştir. Bir kristal yapısını belirleme büyük bir girişimdir.



Şekil 2.22. Yol farkının bağıl faz üzerine etkisi

Difraksiyon iki veya daha fazla dalga arasındaki faz ilişkisidir. Şekil 3.14'deki **1** demeti gibi, soldan sağa doğru ilerleyen x – ışınları demetinin polarize olduğu düşünüldüğünde **E** elektrik alan vektörü daima bir düzlem içine çizilebilir. Bu demetin **2** ve **3** ışını gibi her birinin genliği **1** in genliğinin yarısı olan iki eşit kısımdan meydana gelir. Bu iki ışın AA' dalga cephesinde tamamen aynı fazdadır. Yani bunların elektrik alan vektörlerinin yön ve şiddeti dalganın yayılma doğrultusunda ölçülen herhangi bir x noktasında aynı anda aynıdır. Bir dalga cephesi bu yayılma doğrultusuna dik bir yüzeydir.

BB' dalga cephesindeki durum ise **3** ışınının doğru boyunca ilerlediği fakat **2** ışınının **3** ile tekrar birleşmeden önce herhangi bir yolla eğri bir yola saptırıldığında **2** ışınının elektrik vektörü gösterilen anda maksimum değerindedir fakat **3** ışınınınki sıfırdır. Bu iki ışın aynı fazda değildir. Eğer demetin bu bileşenleri birbirine ilave edilirse **1** ışınının şeklin sağ üst kısmındaki gibi olur.

Eğer **2** ve **3** ışınlarının her birinin genliği 1 birim ise **1** ışınının soldaki genliği 2 birim, **1** ışınının sağdaki genliği de, **E** nin x ile sinüsoidal olarak değiştiği kabul edilerek 1.4 birimdir.

Buna göre sonuç:

1. Alınan yolların uzunluklarındaki fark faz farkı meydana getirir.
2. Fazda meydana gelen değişmeler genlikte bir değişmeye sebep olur.

Dalga boyu ile ölçülen yol farkı aynı biçimde dalga boyu ile ölçülen faz farkına tamamen eşit olduğundan yol farkı ne kadar büyük ise faz farkı da o kadar büyük olur. Eğer 2 ışının yolu görünenden çeyrek dalga boyu daha uzun olsaydı faz farkı yarı dalga boyu olurdu. Bu halde iki ışın BB' dalga cephesinde ve daha ileride tamamen zıt fazda ve herhangi bir noktada ya her ikisinin elektrik vektörü sıfır veya eşit şiddetle fakat zıt işarette olacaklarından birbirlerini yok ederler. Eğer yol uzunlukları farkı görünenden üççeyrek dalga boyu daha büyük olsaydı iki ışın arasında bir tam dalga boyu kadar faz farkı olurdu. Bu durum aynı fazda olmaktan farksızdır. Çünkü bu iki dalga bileşince ilk halde olduğu gibi genliği 2 birim olan bir demet oluşur. İki ışının yol uzunlukları farkının sıfır veya dalga boyunun tam katı kadar olması aynı fazda olduklarını gösterir.

Aynı fazdaki ışık dalgalarının sonucu, ışık şiddetinin artmasına yapıcı girişim, zıt fazdaki ışık dalgalarının birleşimi sonucu karanlık saçakların oluşumuna da yıkıcı girişim denir.

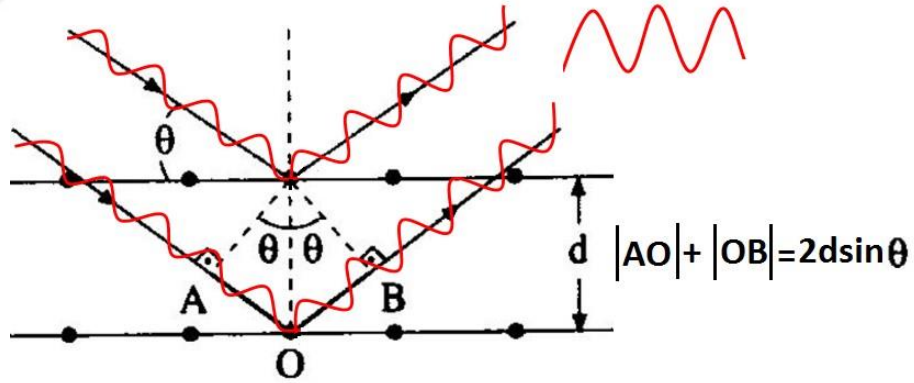
Difraksiyon uğramış bir demeti birbirlerini kuvvetlendiren çok sayıda saçılmış ışıklardan meydana gelmiş bir demet olarak tanımlanabilir. Bu sebeple difraksiyon x-ışınları ile atomlar arasında karşılıklı bir etki içeren bir olay değil tamamen bir saçılma olayıdır.

X – ışınlarının kristallerden difraksiyonu ile görünür ışığın aynalardan yansımaları çok benzer görünür, çünkü her iki olayda da geliş açısı yansıma açısına eşittir. Atomların düzlemlerine x- ışınlarını yansıtan küçük aynalar gibi bakılabilir. Fakat difraksiyon ve yansıma üç temel esas bakımından birbirinden ayrılır:

1. Bir kristalin verdiği difraksiyon demeti gelen demetin üzerinde bulunan bütün kristal atomlarının saçtığı ışınlar tarafından oluşturulur. Görünür ışığın yansımaları sadece ince bir yüzey tabakasında olur.
2. Monokromatik x-ışınlarının difraksiyonu yalnız Bragg kanununu gerçekleştiren özel açılarda meydana gelir. Görünür ışığın yansımaları herhangi bir geliş açısında olur.
3. Görünür bir ışığın iyi bir aynadan yansımaları hemen hemen yüzde yüz verimle olur. Difraksiyona uğramış bir x-ışını demetinin şiddeti gelen demetin şiddetine kıyasla son derece zayıftır.

Özetle difraksiyon çok sayıda atomun katıldığı saçılma olayıdır. İki temel öge, girişim meydana getiren dalga hareketi (x-ışınları) ve periyodik olarak yerleşmiş saçıcı merkezlerdir (kristalin atomları).

2.3.5. Bragg kanunu



Şekil 2.23. X-ışınlarının bir kristal tarafından difraksiyonu

Difraksiyon için iki geometrik gerçek aşağıdaki gibidir:

1. Gelen demet, yansıtan düzlemin normali ve difraksiyon demeti daima aynı düzlemdedir.
2. Difraksiyon demeti ile geçirilen demet arasındaki açı daima 2θ dır. Bu açı difraksiyon açısı olarak bilinir ve bu açı deneysel olarak ölçülmüştür.

Difraksiyon genel olarak dalga hareketinin dalga boyu saçıcı merkezler arasındaki tekrarlanma mesafeleri ile aynı büyüklükte olduğu zaman meydana gelir. Bu şart Bragg kanunundan gelir, $\sin\theta$ birden büyük olamayacağına göre;

$$\frac{n\lambda}{2d'} = \sin\theta < 1$$

Yazılır. Bu sebeple $n\lambda$ uzunluğu $2d'$ den daha küçük olmalıdır. Difraksiyon için n nin en küçük değeri 1 dir. ($n=0$ geçirilen demet doğrusundaki difraksiyon demetine karşılık gelir ve gözlenmez). Buna göre gözlenebilen herhangi bir 2θ açısındaki difraksiyon şartı için

$$\lambda < 2d'$$

Bulunur. Kristal düzlemleri takımının çoğu için d' mesafesi 3 Å veya daha küçük bir mertebededir ki λ nin aşağı yukarı 500 Å olan mor ötesi radyasyonun difraksiyona uğratamaz. Diğer taraftan eğer λ çok küçük olursa difraksiyon açısı ölçülemeyecek kadar küçük olur.

Bragg kanunu

$$\lambda = 2 \frac{d'}{n} \sin\theta$$

Şeklinde yazılabilir.

Herhangi bir mertebeden yansımayı, mertebesi önceki mesafenin $1/n$ katı olan düzlemlerden birinci mertebe yansıma olarak kabul edilirse

$$d = \frac{d'}{n}$$

Bragg kanunu $\lambda = 2d\sin\theta$ şeklinde yazılır.

2.4. Difraksiyon Demetlerinin Şiddetleri

Atomların birim hücre içindeki konumları difraksiyon demetlerinin şiddetlerine etki eder doğrultularına etki etmez. Kristal sistem ve birim hücrenin büyüklüğü; kırınım demetlerinin doğrultularından elde edilir. Atomların konumları ise kırınım demetleri şiddetlerinden bulunmaktadır.

Kırınımdan elde edilen x – ışını şiddeti ve bu şiddete etki eden faktörler

$$I_{hkl} = |F_{hkl}|^2 \times \text{şiddeti etkileyen faktörler}$$

Denklemler ile verilebilir. Denklemden I_{hkl} aynı (hkl) düzlemlerinden yansıyan x-ışının şiddeti, F_{hkl} yapı faktörü, x-ışınlarının kristalden yansımından sonra kutuplanması, atomların buldukları ortamın sıcaklığından dolayı oluşturdukları titreşim hareketi, kristalde soğurulmaları ve diğer faktörler şiddeti etkileyen faktörlerdir. X-ışınlarının toz kristallerinden kırınımına uğraması işlemlerinde x-ışını kırınım şiddetlerine bahsedilen faktörler dikkate alınarak düzeltme işlemleri uygulanır.

2.4.1. Bir elektron tarafından saçılma

Bir elektrik alan elektron gibi yüklü bir parçacığa bir kuvvet uyguladığında bir x-ışını demetinin salınan elektrik alanı çarptığı elektrona otalama konumu etrafında bir salınım hareketi yaptırır. X-ışını demeti vasıtasıyla salınım koyulmuş olan bir elektron hareketi esnasında sürekli olarak hızlanmakta ve yavaşlamaktadır; hızlanan veya yavaşlayan bir elektron bir elektromanyetik dalga oluşturur. Bir elektron x-ışınlarını saçar. Saçılan demet kısaca gelen demetin etkisi altında elektronun yaydığı demettir. Saçılan demet gelen demetle aynı dalga boyu ve frekansa sahiptir yani gelen demetle

saçılan demet koherenttir. Çünkü saçılan demetle onu oluşturan gelen demetin fazları arasında belirli bir bağıntı vardır.

X-ışınları bir elektron tarafından bütün doğrultularda saçılır, saçılan demetin şiddeti saçılma açısına ilk defa J. J. Thomson tarafından bulunmuş olan bir bağıntıya göre yükü e ve kütlesi m olan bir tek elektronun saçtığı demetin I şiddetinin elektrondan r kadar mesafede

$$I = I_0 \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \sin^2 \alpha$$

Bağıntısı ile hesaplanır. Burada I_0 =gelen demetin şiddeti, c =ışık hızı ve α saçılma doğrultusu ile elektronun ivmesi doğrultusu arasındaki açıdır.

Bir tek elektronun X-ışınlarını saçma denklemi

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

Eğer e , r , m ve c sabitlerinin değerleri denklemde yerlerine konulursa saçılan demetin şiddetinin gelen demetin şiddetinin çok küçük bir kesri olduğu görülür. Aynı zamanda denklem saçılan şiddetin saçıcı elektrondan olan mesafenin karesiyle ters orantılı olarak azaldığını gösterir ve saçılan demet, gelen demetin ileri ve geri yönlerinde gelen demete dik doğrultulardakinden daha kuvvetlidir. Denklemdeki son çarpan hariç diğerleri birer sabittir. $1/2(1 + \cos^2 2\theta)$ çarpanına polarizasyon faktörü denir. Kristale gelen x-ışınları başlangıçta polarize olmadığı halde kristalden saçıldıktan sonra kısmen kutuplaşır. Şiddetin azalmasına neden olur. Şiddetteki azalmayı polarizasyon faktörü ile düzeltebiliriz.

Bir elektronun x-ışınlarını saçabildiği başka bir olay Compton olayıdır. A. H. Compton tarafından 1923 de keşfedilmiş bu olay, x-ışınları serbest elektronlara çarptığı zaman

meydana gelir ve gelen demet bir dalga hareketi değil her birinin enerjisi $h\nu_1$ olan foton veya x-ışını kuantumu demetidir. Foton serbest bir elektrona çarpınca bu çarpışma esnek bir çarpışmadır. Elektron saçılır ve foton 2θ kadar sapar. Gelen fotonun enerjisinin bir kısmı elektrona kinetik enerji olarak aktarılır. Çarpışmadan sonra ki fotonun enerjisi $h\nu_2$ enerjisi çarpışmadan önceki $h\nu_1$ enerjisinden küçüktür. Bu nedenle saçılan radyasyonun λ_2 dalga boyu gelen demetin λ_1 dalga boyundan büyüktür.

$$\Delta\lambda(\text{\AA}) = \lambda_2 - \lambda_1 = 0,0243(1 - \cos 2\theta)$$

Denklemler ile verilir. Dalga boyundaki artma sadece saçılma açısına bağlıdır ve ileri yöndeki ($2\theta = 0$) değerinden geri yöndeki ($2\theta = 180^\circ$) $0,05\text{\AA}$ değerine kadar değişir. Bu şekilde saçılan radyasyona Compton olayı denir. Dalga boyunun artmış olmasından başka fazının gelen demetin fazı ile sabit bir bağıntıya sahip olmaması gibi önemli bir özelliği vardır. Bu olaya koharent olmayan radyasyon da denir. Bu nedenle difraksiyonda rol oynamaz ve bir girişim olayı meydana getirmez. Ancak Compton olayının oluşumu engellenemez ve difraksiyon piklerinin arka planını siyahlatmak gibi bir etkisi vardır.

2.4.2. Bir atom tarafından saçılma

Bir x-ışını demeti bir atom üzerine düşünce atomun elektronlarının her biri ışının bir kısmını Thomson denklemine göre saçar. Çekirdeğin de bir yükü olduğundan gelen demetin etkisi altında salınım yapabileceği için koharent saçılma da meydana gelir. Ama çekirdek bir elektrona göre çok büyük bir kütleyle sahiptir ve önemli bir titreşim yapamaz; Thomson denklemleri koharent saçılma şiddetinin saçıcı parçacığın kütlesinin karesi ile ters orantılı olduğunu gösterir. Bir atomun koharent saçmasını sadece bu atomun elektronları meydana getirir.

Bir atomun saçtığı dalga, saçılma ileriye doğru ise ($2\theta = 0$) atomun elektronlarının hepsinin saçtığı dalgalar aynı fazdadırlar ve saçılan dalgaların genliklerinin toplamıdır.

Verilen bir atomun verilen bir doğrultudaki saçmasının verimi **f atomik saçma faktörü** genliklerin oranına eşittir.

$$f = \frac{\text{bir atomun saçtığı dalğanın genliği}}{\text{bir elektronun saçtığı dalğanın genliği}}$$

İleri yönde saçan bir atom için $f=Z$ 'dir. Fakat θ arttıkça elektronların teker teker saçıkları dalgalar arasındaki faz farkı artar ve f azalır. Atomik saçma faktörü gelen demetin dalga boyuna da bağlıdır: θ 'nın sabit bir değerinde, dalga boyu ne kadar kısa ise f de o kadar küçüktür. Çünkü yol farkı dalga boyuna göre büyük olur ve saçılan demetler arasında daha büyük bir girişime sebep olur. f sadece θ ya değil $\sin\theta$ 'ya da bağlıdır. $(\sin\theta)/\lambda$ miktarı artınca f azalır. Genliği atomik saçma faktörü cinsinden ifade edilen saçılma koharent saçılmadır ve ancak bu saçılma difraksiyon meydana getirir. Koharent olmayan Compton saçılması aynı zamanda meydana gelir. Compton saçılması fotonun serbest elektronlarla çarpışması sonucu olduğundan koharent saçılmaya göre bağlı şiddeti serbest elektronlara bağlı olarak artar. Compton radyasyonunun şiddeti Z atom numarası azaldıkça artar. Bu nedenle karbonu oksijen ve hidrojen gibi hafif elementler içeren organik cisimlerin iyi difraksiyon fotoğraflarını elde etmek güçtür, çünkü bu cisimlerden meydana gelen kuvvetli Compton saçılması fotoğrafın arka planını siyahlatır ve koharent saçılmanın oluşturduğu difraksiyon çizgilerini görmeyi güçleştirir. Koharent olmayan saçılmada radyasyonun şiddeti $(\sin\theta)/\lambda$ miktarı arttıkça artar.

2.4.3. Bir birim hücre tarafından saçılma

Difraksiyon demetinin şiddeti için bir ifade bulmak amacıyla koharent saçılmanın ayrılmış bir atomdan değil bir kristali oluşturan bütün atomlardan nasıl meydana geldiğine bakılmalıdır. Atomların periyodik olarak uzayda düzenlenmiş olması gerçeği başı başına, saçılmanın kesin olarak bazı belirli doğrultulara sahip olmasına sebep olmuş ve bu doğrultudaki demetlere difraksiyon demetleri denmiştir. Bu demetlerin doğrultularını Bragg kanunu belirler ve bir bakıma bu kanun negatif bir kanundur.

Eğer Bragg kanunu gerçekleşmezse difraksiyon demeti meydana gelmez; bazı atomik düzlem takımları için Bragg kanunu gerçekleşir, bazı atomların birim hücre içinde özel şekilde düzenlenmesi sebebiyle difraksiyon mevcut olmayabilir.

Bragg kanununun gerçekleştiği kabul ederek bir kristalin difraksiyona uğrattığı demetin atom konumlarının bir fonksiyonu olarak şiddeti bulunabilir. Kristal temel birim hücrenin bir tekrarı başka bir şey olmadığından atomların bir tek birim hücre içindeki düzenlenmesinin difraksiyon şiddetine nasıl etki ettiğini incelemek yeterlidir.

Kalitatif bakımdan olay bir atom tarafından saçılmaya benzer. Bir atom tarafından saçılmada elektronların her birinin saçtığı dalgalar arasında, tamamen öne doğru olan yön hariç diğer doğrultularda faz farkı vardır. Benzer şekilde bir birim hücrenin atomlarının her birinin saçtığı dalgalar öne doğru olan yön hariç diğer doğrultularda aynı fazda olmak zorunda değildir ve faz farkının atomların düzenlenmesine nasıl bağlı olduğu gösterilebilir.

Faz farkları dalga boyu ve açı ölçeği ile ifade edilirse: yol farkları bir dalga boyu olan iki ışının fazlarının 360° veya 2π radyan olduğu söylenir. Eğer yol farkı δ ise faz farkı radyan cinsinden

$$\phi = \frac{\delta}{\lambda}(2\pi)$$

Bir atomun koordinatları üç boyutta x, y, z ve kesirsel koordinatları u, v, w ye eşit olan $x/a, y/b, z/c$ dir. Atomların saçtığı dalgalar arasındaki faz farkı için hkl yansımasına ait bağıntı

$$\phi = 2\pi(hu + kv + lw)$$

Bu bağıntı geneldir ve herhangi bir şekildeki bir birim hücreye uygulanabilir. Birim hücrenin bütün atomları tarafından saçılan dalgaların bileşkesine strüktür faktörü denir

ve F sembolü ile gösterilir. Bu kısaca atomların saçtığı dalga boyları toplayarak bulunur. Eğer bir birim hücre kesirsel koordinatları $u_1v_1w_1, u_2v_2w_2, u_3v_3w_3 \dots$ ve atomik saçma faktörleri $f_1, f_2, f_3 \dots$ olan 1, 2, 3, N atomlarını içeriyorsa hkl yansımalarına ait strüktür faktörü:

$$F_{hkl} = \sum_i^N f_n e^{(hu_n+kv_n+lw_n)}$$

şeklinde yazılır ve toplam birim hücrenin bütün atomlarını kapsar. Genel olarak F kompleks bir sayıdır ve bileşke dalganın hem genliğini hem de fazını ifade eder. F nin mutlak değeri $|F|$ bir tek elektronun saçtığı dalganın genliği cinsinden bileşke dalganın şiddetini verir. $|F|$ de f atomik saçma faktörü gibi genliklerin oranı olarak tanımlanmıştır:

$$|F| = \frac{\text{birim hücredeki bütün atomların saçtığı dalgaların genliği}}{\text{bir elektronun saçtığı dalganın genliği}}$$

Bir birim hücrenin bütün atomlarının Bragg kanununun tahmin ettiği bir doğrultuda difraksiyona uğrattığı demetin şiddeti bileşke demetin genliğinin karesi olan $|F|^2$ ile orantılıdır.

2.4.4. Multiplisite faktörü

Aynı yansıma katkıda bulunan düzlemlerin değişken sayısı şiddet formülüne multiplisite faktörü denilen p miktarı ile girer ve bir form içinde aynı mesafeli farklı düzlemlerin sayısı olarak tanımlanır. Faktörün değeri kristal sistemine bağlı olarak değişir.

2.4.5. Lorentz faktörü

Kristal, ışınlanma süresince sabit açısal hızla dönerken, çeşitli ters örgü noktalarının, orijinden farklı uzaklıklarda olması nedeniyle, her birinin yansıma konumunda kalış süresi farklı olacaktır. Bunun sonucu olarak ortaya çıkan şiddet farklılıkları, Lorentz faktörü (L) ile düzeltilir. Bir (hkl) düzleminden yansıyan x-ışını için $L = 1/\sin^2 2\theta$ olarak verilir. Lorentz faktörü kullanılan deneysel yöntemlere ve saçılma açısına bağlıdır. Bu geometrik faktörlerin genel etkisi yansımaların şiddetini orta açılarda ileri ve geri doğrultulara göre azaltmaktadır.

2.4.6. Absorbsiyon faktörü

X-ışını demeti, x kalınlığındaki bir kristalden geçerken şiddetinde bir azalma oluşur. I_0 gelen ışının şiddeti, I geçen ışının şiddetidir. Bu şiddetlerin arasında

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

Bağıntısı vardır.

$$-\mu = \rho k \sum p_i (\mu/p)_j$$

Burada

ρk : Kristal yoğunluğu

P_i : Atomların molekül içindeki ağırlık yüzdeleri

(μ/p) : Kütle soğurma katsayısı

2.4.7. Skala faktörü

Hesaplanan mutlak şiddet ölçüm değerleriyle, kristalin hkl düzlemlerinden elde edilen deneysel şiddet ölçüm değerlerini aynı skalaya getirmek amacıyla kullanılır.

$$I_{\text{hes}} = K \cdot I_{\text{ölç}}$$

Veya

$$|F_{\text{hes}}|^2 = K \cdot |F_{\text{ölç}}|^2$$

2.4.8. Debye-Waller sıcaklık faktörü

Fiziksel düzeltme faktörlerinden Debye-Waller sıcaklık faktörü, kristali oluşturan atomların sıcaklık nedeniyle ortalama konumları etrafında titreşim hareketi yapmalarından dolayı sürekli dikkate alınması gerekir. Isısal titreşim hareketleri x, y, z koordinat sisteminde her doğrultuda gerçekleşmektedir. Üç doğrultuda farklı miktarda titreşim hareketi olduğunda, atom elipsoid şeklinde gözlenir. Atom, titreşim genliği her doğrultuda aynı büyüklükte ise izotropik, farklı genliklerde olduğunda ise anizotropik olarak tanımlanır. Isısal titreşim hareketinin şiddet ölçümlerine etkisi sıcaklık faktörü ile düzeltilir. İzotropik termal titreşimlerde atomik saçılma faktörü;

$$F = f_0 e^{-B \sin^2 \theta / \lambda^2}$$

Şeklinde olup sıcaklık faktörü:

$$B = B_{\text{izo}} = 8\pi^2 \langle U^2 \rangle$$

Şeklinde yazılır. Burada U; atomların denge konumlarından yansıma düzlemine dik yer değiştirmesidir.

2.5. Kristal Yapı Çözümü

2.5.1. Elektron yoğunluğu fonksiyonu

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 şu şekilde gösterilebilir:

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

Burada x, y, z kesirsel koordinatlardır. Eşitliğin sağ tarafında sanal değerler bulunmasına rağmen elektron yoğunluğunun değeri daima pozitiftir. Kristal yapı faktörü sanal ve reel bileşenlerine ayrıldığında

$$F_{hkl} = A_{hkl} + iB_{hkl}$$

olup,

$$A_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)$$

$$B_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)$$

dir. Herhangi bir F_{hkl} kristal yapı faktörünün faz açısı, ϕ_{hkl} , ise

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

olur.

$$|F_{hkl}| = |F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}|$$

olduğundan,

$$\phi_{hkl} = -\phi_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$$

Sonucu elde edilir.

$$A_{hkl} = |F_{hkl}| \cos \phi_{hkl}$$

$$B_{hkl} = |F_{hkl}| \sin \phi_{hkl}$$

olduğundan bu değerler

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

Sonucu elde edilir.

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

elde edilir. Bu ifadeyi geometrik fonksiyonlar cinsinden yazıp, Friedel yasası uygulandığında, sinüslü terimler birbirini yok edeceğinden, elektron yoğunluğu fonksiyonu için,

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

sonucu elde edilir. Bu eşitlikten elektron yoğunluğunun daima pozitif olacağı daha açık olarak görülmektedir. Bir yapıya ait elektron yoğunluğu haritalarını elde etmek için kristal yapı faktörü ve ilgili kristal yapı faktörüne ait faz açısına ihtiyaç vardır.

Bu ifadedeki F_{hkl} yapı genliği değeri difraktometre çıktısından doğrudan elde edilmesine rağmen, faz açısı değerini doğrudan ölçmek mümkün olmamaktadır.

Elektron yoğunluğu haritaları hesaplanırken, hesap kolaylığı ve zaman kazancı açısından, genellikle bir eksen sabit tutularak bu eksen üzerine iz düşülen düzlem dikkate alınır. c-ekseni üzerine iz düşürülen elektron yoğunluğu fonksiyonu,

$$\rho(x, y) \frac{1}{A} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} |F_{hk0}| \cos[2\pi(hx + ky) - \phi_{hk0}]$$

şeklinde olur, burada A, birim hücredeki xy düzleminin alanıdır.

2.5.2. Patterson yöntemi

Elektron yoğunluğu haritasını belirlemek için gerekli olan kristal yapı faktörü fazlarının doğrudan ölçülememesi nedeni ile ortaya çıkan sorunu çözmek için Patterson kendi adı ile anılan,

$$P(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_h |F_{\vec{h}}|^2 e^{-2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}}$$

Fonksiyonunu önerdi. Elektron yoğunluğu fonksiyonunda faz bilgisi olmasına rağmen, Patterson fonksiyonu için faz bilgisi gerekmemektedir. Patterson fonksiyonu da reel olduğundan, $|F_h|^2 = |F_{\vec{h}}|^2$ şeklindeki Friedel yasası eşitliğe uygulandığında, çok kullanılan, Patterson fonksiyonu şekli elde edilir. Normal şartlarda, $F_{\vec{h}}$ ve $|F_{\vec{h}}|^2$

değerleri sadece ters örgü noktalarında sonlu değere sahiptirler. Elektron yoğunluğu fonksiyonu ve Patterson fonksiyonu karşılaştırıldığında

$$\frac{1}{V} F_{\vec{h}} \Rightarrow \rho(\vec{r}) \text{ ve}$$

$$\frac{1}{V} F_{-\vec{h}} \Rightarrow \rho(-\vec{r}) = \psi(\vec{r}) \text{ alınabileceği görülür. Buradan,}$$

$$P(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_h |F_{\vec{h}}|^2 e^{-2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}} = V \int_V \rho(\vec{u}) \psi(\vec{r} - \vec{u}) dV$$

sonucu elde edilir. $\psi(\vec{r}) = \rho(-\vec{r})$ olarak tanımlandığından

$\psi(\vec{r} - \vec{u}) = \rho(\vec{u} - \vec{r})$ yazılabilir. Patterson fonksiyonu simetrik olduğundan,

$\psi(\vec{r} - \vec{u}) = \rho(\vec{u} - \vec{r}) = \rho(\vec{u} + \vec{r})$ yazılabilir ve Patterson fonksiyonunu elektron yoğunluğu fonksiyonuna bağlayan ifade,

$$P(\vec{r}) = P(-\vec{r}) = V \int_V \rho(\vec{u})$$

şeklinde olur.

Patterson fonksiyonu birim hücre içerisindeki atom çiftlerinin oluşturacağı piklerin üst üste gelmesi durumunu gösterir. Eğer üst üste binen Patterson pikleri yoksa bu durumda Patterson fonksiyonu birim hücredeki atomlar arası tüm vektörlerin konumlarını gösterecektir. Eğer bir elektron yoğunluğu haritasında N tane pik varsa, Patterson fonksiyonu toplam N^2 tane pik gösterecektir.

Bunlardan; N tanesi, $\vec{r} = 0$ vektörüne karşılık gelen, pikin orijinindeki şiddetli piki oluştururken, geriye kalan $N^2 - N = N(N-1)$ tane pik de orijin etrafındaki $\vec{r}_i - \vec{r}_j$ ve $\vec{r}_j - \vec{r}_i$ vektör çiftlerinden oluşan simetrik konumlarda oluşacaktır. Orijinde oluşan pikin değerini bulmak için $\vec{r} = 0$ değeri yerine yazılırsa,

$$P(0) = \frac{1}{V} \sum_h |F_{\vec{h}}|^2$$

sonucu elde edilir.

Elektron yoğunluğu fonksiyonu atomların birim hücredeki koordinatlarına bağlı iken, Patterson fonksiyonu atomların koordinatlarından bağımsız olup sadece atomlar arası uzaklığa bağlıdır. Elektron yoğunluğu fonksiyonu simetrik olsun veya olmasın, Patterson fonksiyonu daima simetrik bir dağılım gösterir. Elektron yoğunluğu haritasındaki pikler arasındaki uzaklık, Patterson fonksiyonunda pikin ortak orijine olan uzaklığına karşılık gelir. Buerger 230 uzay grubu için mümkün olan Patterson simetrisi sayısının sadece 24 tane olduğunu göstermiştir.

2.5.3. Ağır atom yöntemi

Ağır atom yöntemi kullanılırken kristal yapıdaki ağır atomların yerlerinin belirlenmesi amaçlanır. Bu nedenle Patterson fonksiyonu kullanılarak, elektron yoğunluğu fonksiyonundaki faz bilgisine gerek kalmadan, yapı araştırması yapılır. Bu yöntem yapıdaki ağır atom sayısı ne kadar az ise o derece iyi sonuç verir, eğer yapıdaki ağır atom sayısı çok ise Patterson piklerinden hangisinin hangi atoma karşılık geldiğini kestirmek zorlaşacaktır.

Her bir birim hücresinde konumları Patterson fonksiyonu kullanılarak belirlenebilen n tane ağır atom içeren bir yapı düşünüldüğünde, birim hücredeki toplam atom sayısı N iken, hafif atom sayısı ise N-n olacaktır. Yapıdaki ağır atomların kristal yapı faktörüne olan katkısı $C_{\vec{h}}$ olsun, bu durumda kristal yapı faktörü,

$F_{\vec{h}} = C_{\vec{h}} + \sum_{j=1}^{N-n} f_j \cos 2\pi \vec{h} \vec{r}_j = C_{\vec{h}} + K_{\vec{h}}$ olur, $K_{\vec{h}}$ kristal yapı faktörüne hafif atomların katkısını göstermektedir.

Ağır atomların kristal yapı faktörüne olan katkısı daha çok ise bu durumda kristal yapı faktörlerinden çoğunun işareti ağır atomlara ait kristal yapı faktörlerinin işareti ile aynı olacağından ve ayrıca hafif atomların bir kısmı birbirleri ile zıt fazda olabileceklerinden, sadece ağır atomların işaretleri dikkate alınarak Fourier sentezi yapılabilir. Eğer ağır atomlar çok ağır değil ise kristal yapı faktörlerinin işaretlerini belirlemek zorlaşacağından yapı çözümü zorlaşır. Ağır atomların çok ağır olması durumunda ise ağır atomların şiddete olan katkıları hafif atomların katkıları ile karşılaştırılabilir düzeye gelir.

Ağır atom yönteminin uygulanabilmesi için en ideal durum; ağır atomların toplamının ve hafif atomların toplamının şiddete olan katkılarının eşit olmasıdır. Bu ise ağır atomların atomik saçılma faktörlerinin kareleri toplamının hafif atomların atomik saçılma faktörlerinin kareleri toplamına eşit olması ile mümkündür.

$$\sum_{\text{Ağır Atom}} f^2 = \sum_{\text{Hafif Atom}} f^2$$

Ağır atom yöntemi ile kristal yapı faktörünün işaretinin doğru olarak belirlenme olasılığı:

a) $F_{\vec{h}}$ ile $C_{\vec{h}}$ aynı işarete sahip iseler,

$$|K_{\vec{h}}| = |F_{\vec{h}}| - |C_{\vec{h}}|$$

b) $F_{\vec{h}}$ ile $C_{\vec{h}}$ zıt işarete sahip iseler,

$$|K_{\vec{h}}| = |F_{\vec{h}}| + |C_{\vec{h}}|$$

hafif atomların kristal yapı faktörüne katkısı olan $K_{\bar{h}}$ dağılım olasılığı, simetri merkezli bir yapı için,

$$P(K) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \Sigma'}} e^{-\frac{K^2}{2\Sigma'}}$$

şeklinde olacaktır, burada,

$$\Sigma' = \sum_{j=1}^{N-n} f_j^2$$

olarak tanımlıdır. $F_{\bar{h}}$ ile $C_{\bar{h}}$ 'nın aynı işarete sahip olma olasılığı P_+ , zıt işarete sahip olma olasılığı ise P_- olsun, bu durumda,

$$\frac{P_+}{P_-} = \frac{e^{-\frac{(|F_{\bar{h}}| - |C_{\bar{h}}|)^2}{2\Sigma'}}}{e^{-\frac{(|F_{\bar{h}}| + |C_{\bar{h}}|)^2}{2\Sigma'}}} = e^{-2\frac{|F_{\bar{h}}||C_{\bar{h}}|}{\Sigma'}}$$

ile verilir, ayrıca,

$$P_+ + P_- = 1$$

olacağından son iki denklemden,

$$P_+ = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \tanh\left(\frac{|F_{\bar{h}}||C_{\bar{h}}|}{\Sigma'}\right)$$

sonucu elde edilir. Bu eşitlikten de görülebileceği gibi ağır atom yöntemi ile bir kristalin yapı faktörünün işaretinin doğru olarak belirlenebilme olasılığının artması ağır atomların kristal yapı faktörüne olan katkısının artmasına bağlıdır.

Woolfson, Fourier katsayılarını,

$$F_w = |F_{\vec{h}}| \cdot (2P_+ - 1) \cdot s(C_{\vec{h}})$$

şeklinde kullanarak ağır atom yöntemi ile Fourier sentezinin yapılabileceğini göstermiştir.

2.5.4. Direkt yöntemler

Ağır atom yöntemi ve diğer birçok 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 direkt olarak kristal yapı faktörlerinden türetilebileceğini gösterdiler. Kristal yapı çözümünde devrim niteliğinde olan bu buluştan sonra geliştirilen, faz bilgisini direkt olarak kristal yapı faktöründen bulmaya yönelik, yöntemlere direkt yöntemler denilmektedir. Faz bilgileri kristal yapı faktörlerinden (veya yansıma şiddetlerinden) direkt 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.

Simetri merkezli kristal yapılarda, kristal yapı faktörlerinin faz açısı 0° veya 180° olacağından, faz açısını belirlemek daha kolaydır. Bu nedenle kristal yapı faktörü,

$F_{\vec{h}} = |F_{\vec{h}}| \cos \phi$ ile verildiğinden, $F_{\vec{h}}$ değeri ya $|F_{\vec{h}}|$ ya da $-|F_{\vec{h}}|$ değerine sahip olacaktır. Yapı için N tane yansıma gözlenmiş ise elektron yoğunluğu haritası sayısı 2^N tane olup, bunlardan sadece bir tanesi gerçek atoma ait olacaktır. Simetri merkezine sahip olmayan yapılarda ise durum çok daha karmaşık olacaktır, çünkü kristal yapı faktörlerinin faz

açısında herhangi bir sınırlama yoktur. Bununla birlikte faz belirlemede, eşitsizlikler ve işaret belirleme yöntemleri, oldukça isabetli sonuçların ortaya çıkmasına katkıda bulunmuştur

2.6. Kristal Yapı Arıtımı

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.

2.6.1. Kristal yapıların doğruluk derecesi

Kristal yapıdaki atomların birim hücre içerisinde buldukları konumları belirleme işlemi olan yapı çözümü aşamasından sonra, atomların konumlarının ve termal parametrelerinin en iyi değerlerini bulma işlemi olan arıtım aşamasına geçilir. Bazen yapı çözümü aşamasında birim hücre içerisindeki atomların tamamının konumları belirlenemese bile arıtım işlemine geçilebilir. Yapı çözümü aşamasında yerleri belirlenemeyen atomların konumları arıtım aşamasının ilk evrelerinde fark Fourier arıtımı sonucunda bulunabilir. Yapı çözümünde atomların tümünün yerleri belirlenemese bile arıtım işlemine geçilip geçilemeyeceğine karar vermek için, kristal yapı faktörleri hesaplanarak deneysel olarak gözlenen değerlerle uyumlu olup olmadığına bakılır. Gözlenen ve hesaplanan kristal yapı faktörleri arasındaki uyum “Güvenilirlik Faktörü” denilen bir oran ile gösterilir. Bu,

$$R_1 = \frac{\sum |F_0| - |F_c|}{\sum |F_0|}$$

ifadesi ile verilir.

Arıtım işlemi yapılmamış fakat atomların konumlarının belirlendiği düşünülen yapıya “Deneme Yapı” denir. Genellikle deneme yapıları için güvenilirlik faktörü değerleri

hesaplanmaz, ancak bu aşamada hesaplanan R_1 değerleri aslında deneme yapısının doğruluk derecesi ve arıtım işlemine geçilmesinin gerekip gerekmediği hakkında yararlı ipuçları verir. Wilson, doğru sayı ve türdeki atomların birim hücre içerisinde rastgele koordinatlara yerleşmesi durumunda güvenilirlik faktörünün olası değerlerinin;

a) Simetri Merkezli Kristaller İçin,

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

b) Simetri Merkezine Sahip Olmayan Kristaller İçin,

$$R_1 = 2 - \sqrt{2} \cong 0.586$$

olacağını istatistiksel olarak göstermiştir. Bu iki eşitlikten,

$$R_{\bar{1}} = \sqrt{2}R_1$$

sonucuna varılır. Bu sonuçlardan yola çıkarak deneme yapıları için, arıtım işlemine geçmeden önce, güvenilirlik faktörüne bakılır. Eğer;

a) Simetri Merkezli Kristaller İçin,

$$R_{\bar{1}} < 0.40$$

b) Simetri Merkezine Sahip Olmayan Kristaller İçin,

$$R_1 < 0.30$$

şartları sağlanıyorsa atomların yaklaşık olarak yerleştiklerine karar verilerek arıtım işlemine başlanabilir.

Yapıların, arıtım aşamasında, doğruluğunu test etmek için birde “Ağırlıklı Güvenilirlik Faktörü” kullanılır. Bu ise,

$$\omega R_2 = \sqrt{\frac{\sum[\omega(F_0^2 - F_c^2)^2]}{\sum[\omega(F_0^2)^2]}}$$

şeklinde tanımlanır. Burada w, ağırlık faktörü olup değeri yapı çözümüne bağlı olarak değişir.

Bu iki güvenilirlik faktörüne ilaveten yapıların doğruluk derecesini belirlemede kriter olarak alınan üçüncü faktör ise,

$$Goof = S = \sqrt{\frac{\sum[\omega(F_0^2 - F_c^2)^2]}{(n - p)}}$$

şeklinde tanımlanan “Yerleştirme Faktörü” ’dür. Bu ifadede, n: Arıtım işleminde kullanılan toplam yansıma sayısı, p: arıtılmakta olan toplam parametre sayısıdır. Bu faktörün değerinin bir olması beklenir, bir değerindeki sapmalar ise yapının uyumsuzluğunun bir göstergesi olmaktadır.

2.6.2. Fark Fourier yöntemi

Fark Fourier yönteminde, hesaplanan ve deneysel elektron yoğunlukları arasındaki fark ele alınır.

Fourier sentezi yardımıyla hesaplanan elektron yoğunluğu

$$\rho_{hes} = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hes} \exp(-2\pi i h \cdot r)$$

deneysel elektron yoğunluğu ise;

$$\rho_{den} = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hes} \exp(-2\pi i h \cdot r)$$

eşitlikleriyle verilmiştir.

Bu iki elektron yoğunluğu ifadesinin farkı;

$$\begin{aligned} \Delta\rho(x,y,z) &= (\rho_{den} - \rho_{hes}) \\ &= \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l (F_{den}(hkl) - F_{hes}(hkl)) e^{-2\pi i h \cdot r} \end{aligned}$$

şeklinde yazılabilir. Eğer ölçülen ve hesaplanan elektron yoğunlukları birbirine eşit ise $\Delta\rho$ 'nun o konumlardaki değerleri sıfırdır ve fark-Fourier haritasında herhangi bir pik gözlenmez. Çözülen yapıda bulunamayan herhangi bir atom $\Delta\rho(r)$ fark-Fourier haritasında gözlenebilir (Stout ve Jensen 1989). Fark-Fourier yöntemiyle yapıda bulunamayan atomların yanı sıra, atomik parametreler de artırılarak yapıya ait kristalografik parametreler daha duyarlı hale getirilebilir.

2.6.3. En küçük kareler yöntemi

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.

Kristal yapı faktörü gibi uygun değişkenlerin en iyi değerlerinin bulunması işleminde şu yöntem izlenir: Gözlenebilir bir q büyüklüğü x , y , z değişkenlerinin lineer bir fonksiyonu ise,

$$q=ax+by+cz+\dots$$

olur, gözlem hataları olmasa idi q gibi n tane farklı büyüklük için n tane de denklem olacağından n bilinmeyenli denklemden bu büyüklükler belirlenecekti, fakat kristal yapı faktörlerinin ölçümünde E gibi farklı gözlem hataları olsun. Gözlenen büyüklüklerin sayısı, m , değişkenlerin sayısı, n , 'den fazla olursa bir anda dikkate alınan eşitlikler aynı çözümü vermez. En kabul edilebilir çözüm ise, en küçük kareler yönteminden, gözlem hataları, E 'nin kareleri toplamını minimum yapan değer olacaktır. q 'ya karşılık gelen hata E ise,

$$q+E=ax+by+cz+\dots$$

şeklinde yazılır ve her bir büyüklüğün gözlenmesindeki hata,

$$E=ax+by+cz+\dots-q$$

olur. Gözlenebilir değişkenlerin sayısı m ise, hatalar,

$$E_1=a_1x+b_1y+c_1z+\dots-q_1$$

$$E_2=a_2x+b_2y+c_2z+\dots-q_2$$

$$E_3=a_3x+b_3y+c_3z+\dots-q_3$$

$$E_m = a_m x + b_m y + c_m z + \dots - q_m$$

olurken, hataların kareleri toplamı ise,

$$E_1^2 + E_2^2 + E_3^2 + \dots + E_m^2 = \sum_{j=1}^m E_j^2$$

şeklinde yazılabilecektir. O halde,

$$\sum_{j=1}^m E_j^2 = \sum_{j=1}^m (a_j x + b_j y + c_j z + \dots - q_j)^2$$

olup, bu eşitliğin değeri, en küçük kareler yöntemine göre minimum olmalıdır. Bu eşitliğin, değerinin minimum olması için her değişkene göre kısmi türevlerinin sıfıra eşit olması gerekir. Bu durumda,

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\sum_{j=1}^m E_j^2 \right) = 2 \sum_{j=1}^m (a_j x + b_j y + c_j z + \dots - q_j) a_j = 0$$

$$\frac{\partial}{\partial y} \left(\sum_{j=1}^m E_j^2 \right) = 2 \sum_{j=1}^m (a_j x + b_j y + c_j z + \dots - q_j) b_j = 0$$

$$|E^2 - 1| = 0.738$$

olur. Buradan,

$$\left(\sum a_j^2 \right) x + \left(\sum a_j b_j \right) y + \left(\sum a_j c_j \right) z + \dots = \sum a_j q_j$$

$$\left(\sum b_j a_j\right)x + \left(\sum b_j^2\right)y + \left(\sum b_j c_j\right)z + \dots = \sum_j b_j q_j$$

$$\left(\sum c_j a_j\right)x + \left(\sum c_j b_j\right)y + \left(\sum c_j^2\right)z + \dots = \sum_j c_j q_j$$

yazılabilir, bu eşitliklere n bilinmeyenli n eşitlikten oluşan “Normal Eşitlikler” denir. Gözlemler yapılırken, bazı gözlemlerde yapılan hatalar diğerlerine göre daha fazla olabilir. Bu durumda değişik q_j gözlemleri w_j ağırlıkları ile verilebilir, w_j ağırlıkları ise bağıl doğruluk tahminlerini gösterir. Bu durumda, eşitliğinin her iki tarafı w_j ile çarpılır.

En küçük kareler yöntemi kristal yapı faktörlerine şu şekilde uygulanır: Kristal yapı faktörü hesaplanırken her bir kristal yapı faktörü şu şekilde yazılır,

$$F_c = \sum_r f_r e^{2\pi i(hx_r + ky_r + lz_r)}$$

Taylor serisinin ilk iki terimi kullanılarak, üstel olan x, y, z değişkenleri lineer formda yazılabilir. Taylor serisinden,

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

yazılabilir. Bu uygulamada $f(x, y, z)$ fonksiyonu aşağıdaki gibi dikkate alınır: önerilen yapıdaki her atom az miktarda yanlış olan x, y, z konumunda kabul edilir. Doğru konumu bulmak için bu koordinatlara e düzeltmesi eklenebilirler.

$$\rho(\vec{r})$$

eşleştirmesi yapıldığında,

$$\Delta F = F_0 - F_c = \sum_r \left(\varepsilon_x \frac{\partial}{\partial x_r} F_c + \varepsilon_y \frac{\partial}{\partial y_r} F_c + \varepsilon_z \frac{\partial}{\partial z_r} F_c \right)$$

şeklini alır. Yapıdaki, toplama işlemi toplam atom sayısı, R, üzerinden alınır.

En küçük kareler yöntemi ile arıtımın birçok avantajı vardır. Fourier yönteminin karakteristiği olan seri-sonu hatalarından bağımsızdır. Arıtım işlemi sırasında tüm kristal yapı faktörlerinin bir kısmı ile arıtım yapmak mümkün iken, bu durum Fourier arıtımı ile mümkün olmamaktadır. Bu nedenle şüpheli görülen herhangi bir kristal yapı faktörü değeri ihmal edilebilir. En küçük kareler yöntemi ile sıcaklık faktörü ve ölçek faktörünün de arıtılması mümkündür. Genel olarak, her bir atomun birbirinden farklı ve anizotropik termal hareketi dikkate alındığında F_c değeri, her atomun katkısı olarak,

$$t = e^{-(b_{11}h^2 + b_{22}k^2 + b_{33}l^2 + b_{12}hk + b_{23}kl + b_{31}lh)}$$

katsayısı ile çarpılır.

Anizotropik termal hareket elipsoidler şeklinde olup altı bağımsız değişken ile tanımlanır ($b_{11}, b_{22}, b_{33}, b_{12}, b_{23}, b_{31}$). Bu altı parametreden ilk üç tanesi birbirine dik üç elipsoid eksenini boyunca titreşim miktarını gösterirken son üç parametre ise elipsoid ekseninin, kristal eksenine göre, sapma miktarının göstergesidir. Eğer w gibi ağırlık fonksiyonu kullanılırsa, en küçük kareler yöntemi,

$$\sum \omega (|F_0| - |F_c|)^2$$

ifadesinin minimum değeri için uygulanır.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Kristal Yapı Arıtımı ve Çözümü

Kristal yapıyı çözmek için SHELXS, SIR, MULTAN, WINGX, OLEX gibi yazılımları sıklıkla kullanılır. Bu çalışmada yer alan tek kristaller OLEX 2 version 1.2.9 2004-2107 paket programı SHELXS-97 (Sheldrick 1990) ve SHELXL-97 programları ile incelenmiştir. Bu programlardan OLEX² SOLVE programı, elde edilmiş olan düzeltilmiş verilerden kristal yapıyı Direkt ya da Patterson yöntemleriyle çözmek için, SHELXL-97 programı ise, SHELXS-97 programından elde edilen konumsal parametrelerin fark Fourier ve en küçük kareler yöntemi ile arıtılması için yazılmış FORTRAN-77 programlarıdır.

Bu programlar 'hkl' dosyası ve 'ins' dosyası olarak adlandırılan iki dosyayla çalıştırılır. 'hkl' dosyası düzlemlere ait Miller indisleri, yapı faktörü genlikleri ve standart sapmalarını içeren bir dosyadır. 'ins' dosyası ise 'hkl' dosyasını çalıştıracak komutların yazıldığı dosyadır.

3.2. OLEX2

3.2.1. Çözme ve arıtma

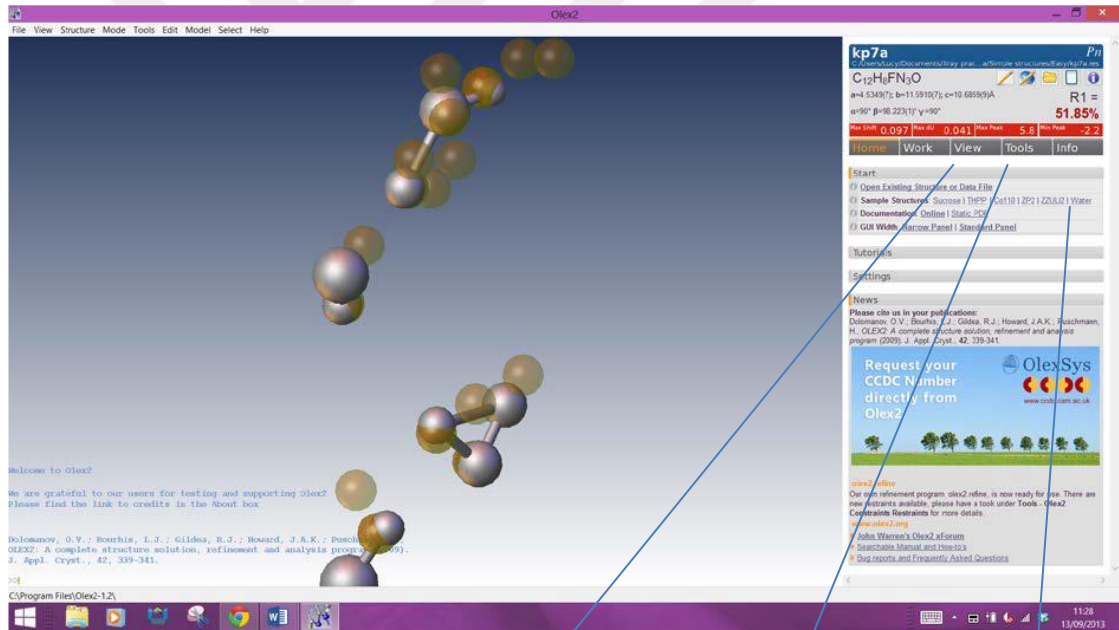
Difraktometre verilerini düzelttikten sonra temel sıra şöyledir:

- Yapı çözme
- Hidrojen dışında tüm atom tiplerini atama
- İzotropik atama
- Anizotropik atama
- Hidrojen atomlarını atama
- Yapı düzenleme

- Yakınsayana kadar arıtım
- Sunum

Bu, aşağıdaki adım adım ayrıntılı olarak ele alınmıştır. Bunun yinelemeli bir süreç olduğunu ve ilk kez atanan her şey veya atamalar doğru olmayabilir. Nihai modele benzer bir şey elde etmeden önce birtakım iyileştirme döngüleri tamamlanır.

Olex2 yazılımını açılır. Sağ taraftaki “Home” sekmesi tıklanır ve “Start” sekmesi altında daha önceki adımda Xplain’den yazılmış *.ins* dosyasına yönlendirilerek gerekli dosya açılır.



Home tab

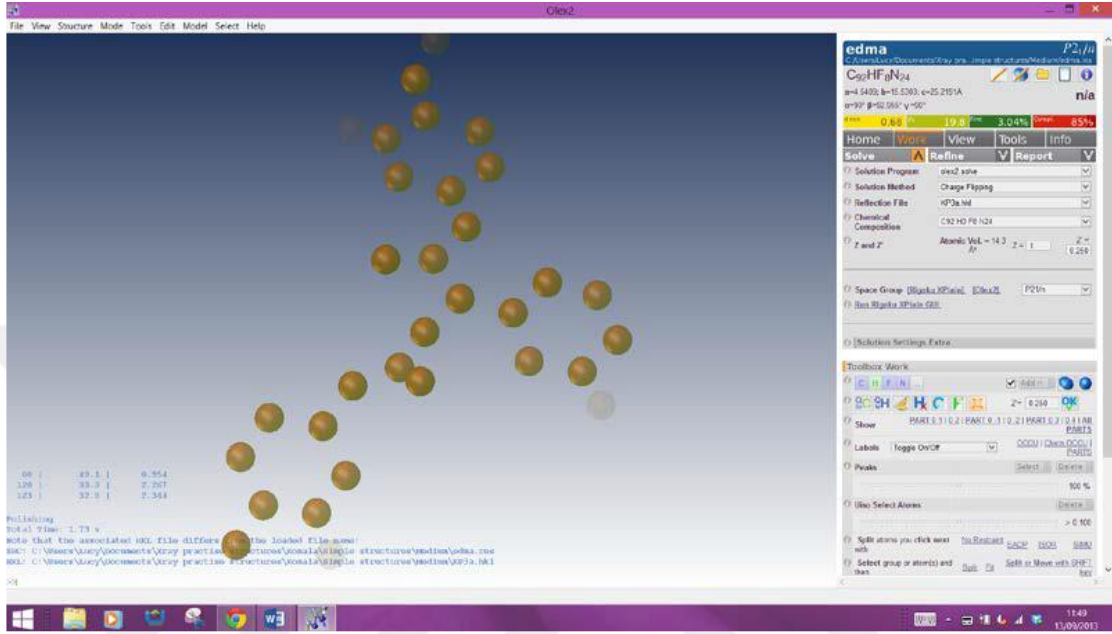
Work Tab

Open data file

Şekil 3.1. Olex2 çözme ve arıtma

.ins dosyası açıldığı zaman (görüntü ekranı (mavi arka plan) boş olacak) “Work” sekmesine tıklanır sonra çözme seçeneklerini göstermek için “solve” sekmesine tıklanır.

“Solve” sekmesine tıklanır ve sonra aşağıda görüldüğü gibi elektron yoğunluğu zirvelerini gösteren kahverengi küreler (Q pikleri) gösterilecektir.




Şekil 3.2. Q pikleri

Her pikin en yüksek pik seviyesini, ya fare işaretçisini küre üzerine getirerek ya da “info” sekmesini kullanarak ve elektron yoğunluğunu zirvelerini seçerek görülebilir. Pik yüksekliği atomik kütle ile ilgilidir. Örneğin; daha büyük pik kütlesi daha büyük atom ile ilgilidir.

Bu menüde diğerlerini filtreleyerek yalnızca en güçlü ve en zayıf pikleri görüntülemek için ayrıca kaydırıcılar kullanılabilir. (Sol kaydırıcı en yoğun pikleri, sağ kaydırıcı en zayıf pikleri filtreler). Komutlar sadece seçilenlere uygulanabilir. Örneğin; \$Q C tüm C atomlarını seçer ve siler.


Q piklerinin yoğunluğunu görüntülemek için “Work” sekmesinin altında “Toolbox work” sekmesini kullanarak etiketler açılır listesinden “ Q pik yoğunluklarını” seçilir.

“Toolbox Work” alanında da “Q” sembolü  yok olan Q pikleri ve bağlı Q pikleri, Q pikleri arasındaki görüntüyü değiştirmek için kullanılır. (ya da Ctrl+Q basılır).

Not: Tüm Q pikleri mutlaka gerçek atom değildir, bu nedenle kimyasal anlamda bazı bağlar görünmüyorsa endişelenilmemelidir. Eğer Q tepeleri tam bir yapıyı oluşturmazsa bazıları izole edilir ya da mantıklı bir şekilde bağlı dağildir, “compaq –a” yazılır ya da sağ paneldeki  sembolü ile yazılır.


Daha sonra Q doruklarına atom türlerinin atamasının yapılması gerekir. Aynı atomdan olduğuna inanılan atomlar seçilir ve sonra ya “ name C” (Karbon için) yazılır ya da sağ taraftaki C/H/F/N... düğmelerine tıklanır. Mümkün olduğunca çok atom türleri atamaya çalışılır. Q piklerinin yoğunluklarına odaklanmak yerine genel şekillerine bakılmalı, tüm C ve O atomlarının yerini tespit etmek mümkündür. Ayrıca veride küçük olabilecek hatalar da unutulmamalı. Bunlar yapı çözümü boyunca kalacaktır ve herhangi bir atom türüne atanmamalıdır. Kimyasal yargısına ve içgüdüsüne güvenin.

İlk atamaları yaptıktan sonra atamanın verilere ne kadar uygun olduğunu görmek ve modeli geliştirmek için arıtılır. Seçenekleri göstermek için “Refine” düğmesinin yanındaki ok tıklanır sonra memnun olunduysa “Refine” düğmesine tıklanır. Arıtma, yapısal faktörleri mevcut yapısal modele göre hesaplar ve bunları deneysel olarak ölçülen değerlerle karşılaştırır. Yapı güncelleştirildiğinde (bir belge kaydetmek gibi) bir değişiklik yapıldığında arıtılmalı, bu en güncel model ile çalışılmasını sağlar.

Eğer arıtma işleminden sonra bir pik nispeten diğerlerinden daha büyük görünüyorsa bu gerçek değildir ve silinebilir. Fark haritasında ~3 birimden büyük olan herhangi bir pikte C ya da O atomları eksiktir. Bunlar atanır ve tekrar arıtılır. Daha büyük Q piki kalmayınca kadar bu işlem devam ettirilir. Tüm atomlar bir atom türüne atandığı zaman (büyük Q pikleri işaretlenmezse), Q pikleri Ctrl+Q veya  pik simgesi kullanılarak gizlenebilir. Bu yapıdaki tüm ağır atomların yerini bulmak nispeten kolaydır. Unutulmamalıdır ki, R faktörü yapı kalitesinin tek göstergesi değildir. Yapının kimyasal anlamda olması gerekir, diğer bir deyişle konfigürasyon ve bağlantı, makul geometriyle (bağ açıları ve uzunlukları) kimyasal açıdan doğru olmalıdır (atom değerlik vb.).

Yapı döndürülür ve atomlar için kürelerin boyutu karşılaştırılır. Hepsi yaklaşık olarak aynı boyutta olmalı, aksi halde yanlış bir atom tipi atanmış olabilir. Bunlar şimdilik deplasman parametresini tanımlayan tek bir parametreden izotropik olarak modellenmiştir. Atom küreleri istisnalar olmasına rağmen yaklaşık olarak eşit olmalı, örneğin bütil gibi uzun alkil zincirlerinde küre boyutu genellikle zincir boyunca artacaktır. Ayrıca bozukluk da küre boyutlarını etkileyecektir.



Bir küre yapıdaki diğer atomlara göre kıyasla çok küçük görünüyorsa daha ağır atomdur (daha fazla elektron yoğunluğu) (örneğin bir C atomu olarak atanan O atomu) ve eğer bir küre çok büyük görünüyorsa bunun tam tersi doğrudur, atanan atom aslında mevcut atom için çok ağırdır. Eğer küreler görünemeyecek kadar küçük olursa (Shift+left mouse) seçmek için atomun etrafına bir kutu çizilir. Atom türlerini değiştirme döngüleri tekrarlanır ve tüm küreler benzer bir boyuta gelene kadar artırılır. Bu noktada R1 faktörü (sağ üst) yaklaşık %8-9, wR2 %25, fark haritası max~0.7 eÅ⁻³ ve min~0.6 eÅ⁻³ olmalıdır. Veriler bu değerlerden daha yüksekse en iyi kalitede değildir, fakat bu bir sorun değildir, aynı zamanda iyi kalitede verilere sahipseniz daha düşük olabilir. Bütün atom türlerinin doğru olduğundan emin olunup devam edilmelidir.

Bu aşamaya gelindiğinde atomları anizotropik olarak modellenmesi gerekir. (İzotropik olarak değil). Bu atomik yer değiştirmeler için küreleri “rugby topu kürelerine” dönüştürecek ve bir atom konumlanması yerine altı parametre verilecek. Bu R faktörünü daha da azaltır ve modelin doğruluğunu artırır. Sağ taraftaki rugby topu şeklindeki  simge tıklanır Olex atomları otomatik olarak anizotropik olarak modelleyecektir.

Rugby topları (daha önceki küreler gibi) eşit boyut ve şekle sahip olmalıdır. Herhangi bir yanlış atom atanması varsa, atom atanmış atomdan daha ağır ise dört yüzlü şekilli atomlar, daha hafif ise büyük elipsoidler olarak görüntülenir. Yeniden atama gerekliyse, izotropik atomları tekrar vermek (Rugby top simgesinin yanındaki küre seçilir) küreleri sıfırlamak en iyisidir, anizotropik rugby toplarına dönüştürmeden önce ayarlar yapılır ve artırılır. Bundan sonra R1~%7-8 (iyi bir veri seti için daha düşük olabilir), wR2 %20–21 ve fark haritası max~0.7 eÅ⁻³, min~0,4 eÅ⁻³ olmalıdır. Bunlar rehber değerlerdir ve her

veri seti için farklıdır. Değerler ne kadar düşük olursa o kadar iyi olur ve arıtmanın her adımında azalmaya devam ettiği sürece doğru pozisyondaymış demektir.

Daha sonra H atomları, anizotropik ve izotropik simgelerinin yanındaki “H ekle” üzerine tıklayarak eklenmelidir. H atomları otomatik olarak eklenecek ve sonraki arıtmalarda dahil edilecektir.

 düğmesi H atomları hariç ve H bağlarına sahip (kırmızı kesikli çizgi) H atomlarını göstermek için H atomları arasında geçişi yapmak için kullanılabilir. Ekstra H atomlarının eklenmediğinden emin olunmalıdır. Eğer ekstra atom varsa, atomları seçip ve “sil” ile ana atom üzerindeki H atomlarını silinip yapı tekrar arıtılır. Bazı H atomları seçilirse ve tüm H atomlarını sil düğmesi  veya “kill \$H” komutu yazılır, yalnızca seçilen H atomları silinecektir. Daha önce olduğu gibi H atomu eklemek tekrar edilir ve yalnızca H atomları eklenecektir. H ekleme komutunu kullandıktan sonra, hala sorunlar var ya da H atomları eksikse bunlar manuel olarak eklenmelidir.

Bazı H atomları doğru yerleştirilmeyebilir (özellikle OH grupları) ve bu yüzden elektron yoğunluğunun nerede bulunduğunu görmek için Q doruklarına bakmak gerekir. Konumları optimize etmek için çoklu arıtma döngüleri yürütülebilir ve H atomları Q tepeleri üzerinde dönebilir. Alternatif olarak, söz konusu H seçilebilir sonra Toolbox Work → grup ya da atomlar seçilir ve sonra → Fit. “Fit” modundayken Shift down basılı tutun bu sol fare düğmesini kullanarak H atomlarını istenilen konumlara sürüklemeye izin verir. İşiniz bittiğinde “Fit” modundan ayrılmak için “Esc” butonuna basılır. Bundan sonra geometrik kısıtlamaları korumak için H atom konumlarını ayarlayacağından yapı tekrar arıtılır. H atomlarının konumlarını kontrol etmek için tüm yapıların makul görünmesini sağlamak için yapı her açıdan döndürülebilir ve görüntülenebilir.

Ardından, arıtma seçeneklerinin altında “Weights” seçeneği kullanılır.(Arıtmanın seçeneklerinin görülebilmesi için “refine” işaretinin turuncu renkte olmalı ve yukarı

doğru işaretlenmeli). “Auto update weights” butonu işaretlenir ve ağırlıkları değişmeyinceye kadar birkaç kez artırılır ve yeşile dđnüřtürmelisiniz. Bu çözülmüş ve düzenlenmiş bir yapıdır.

Arıtma ekran menüsünün üst kısmında “CONF, MORE – 1, Bond \$H, ACTA” kutusu seçili olmalı. Böylece sonunda .cif dosyası üretilecek.

Bir yok olma düzeltmesi gerekebilir. (Arıtma döngülerindeki metin satırları bunu gösterebilir). Bunu yapmak için arıtma menüsünün üst bölümünde (ağırlıklar altında), yok olma düzeltmesinin yanındaki kutuyu işaretlenir, daha sonra bir iyileştirme döngüsü yapılır.

NOT: Her arıtma ve ayarlama yaptığımızda, yapının kalitesi ve doğruluğu arıtmalı ve R faktörü azalmalıdır. Yukarıdaki döngülerin sonunda R faktörü %4-5 arasında (ya iyi bir yapı için aşağı), wR2 yaklaşık %10 ve fark haritasında en büyük Q tepe noktası yaklaşık 0.3 birim olmalıdır. Ancak veriler yeterince iyi değilse bu değerler mümkün olmayacaktır. Son R faktörü bilgisayar tarafından veri işlemesindeki R_{merge} aracılığıyla belirlenecektir. Araç çubuğunun sağ üst köşesindeki her şey, iyi bir yapı çözümlü ve iyileştirmenin sonunda yeşil renkte olmalıdır. Her arıtmada döngü sayısının artırılması bunu hızlandırılabilir ve yapıyı tamamlamadan önce her şeyin doğru konuma ve değerlere ayarlandığından emin olabilirsiniz. (Sarjeant *et al.* 2013)

3.2.2. Yapının bileşenleri

Bileşiğin en iyi yapı ve en doğru gösterimini elde etmek için belirli değerler çözümlü ve arıtma süreci boyunca izlenmelidir. Bu değerler “info” sekmesi ve “refinement” göstergeleri başlığı altında bulunabilir;

Bunlar:

R1

wR2

Fark haritası max ve min

GooF

Hooft y

Flack x

R1 ve wR2, gözlemlenen ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki anlaşmanın bir göstergesidir. (F_0 ve F_c). Bu iyileşme ilerledikçe ve anlaşma geliştikçe bunlar azalacaktır. Yüksek değerler (sırasıyla >40/70), çözümün yanlış olduğunu gösterir. Fark haritası max/min elektron yoğunluğu haritasındaki en yüksek ve en düşük tepeler ve boşluklar hakkında bilgi verir.

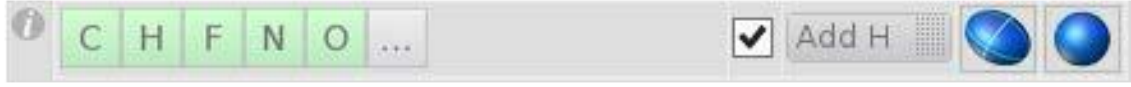
GooF uygunluğun iyiliği (Goodness of Fit) artımın sonunda 1'e yakınsamalıdır. Son iki Hooft y ve Flack x sadece simetri merkezli uzay grubu yapıları için geçerlidir. (İnversiyon merkezi olmayan). Bunlar bir hata ile görüntülenir ve çözüm doğruysa 0'a yakın olmalıdır. ~1 değeri yapının ters çevrilmesi gerektiğini ve 0 veya 1 arasındaki bu çok fark rasemik bir ikizi gösterir.

Kimyasal bileşimi eksik atom ya da fazla atoma sahip doğru olup olmadığı kontrol edilir. Kimyasal formülü değiştirmek için bununla beraber görüntülenen yapıda "OK" simgesine tıklanıp, tekrar arıtım yapılmalıdır.



Şekil 3.3. Olex2 işlem menüsü

Yapı ve kimyasal formül eşleştiğinde atom tipi düğmeleri yeşile dönüşecek.



Şekil 3.4. Eşlenen yapı görünümü

Ardından “info” sekmesine ve “Bad reflections” başlık sekmesine gidilir. Herhangi bir yansıma büyük $|F_c^2 - F_0^2| / \text{esd}$ değerlerine sahipse atlamak gerekebilir ve geri kalan değerlerin çok farklı olacağı açıkça gözlemlenecektir. Birden fazla değeri atlama ihtiyacı varsa araştırma gerekebilir.

3.2.3. Yapıyı kontrol etme

Yapılması gereken genel kontroller şunlardır;

Elipsoitlerin benzer boyut ve oranlarda olup olmadığı gözle kontrol edilir.

Genele olarak her ana atomda bulunan hidrojen atomlarının sayısı kontrol edilir.

“info” sekmesinin altında “Refinement indicators” başlığına gidilir ve parametrelerdeki hatalar turuncu veya kırmızı olarak gösterilir (Önem derecesine bağlı olarak).

Bağ uzunluklarını ve açıların geçerliliği kontrol edilir.

Bağ uzunluklarını ve açılarını kontrol etme:

Bağ uzunluklarını görüntülemek için,

- 1) Fare imleci bir bağın üzerine tıklanır ve uzunluk gösterilir veya bağ seçilirse sonrasında özellikleri görüntülemek için sağ tıklanır.

- 2) İlgili atomlar seçilir (iki tanesi bağ uzunluğu, üç tanesi bağ açısı veya 4 tanesi burulma açısı) görüntülemek için “wiew” sekmesi ve “geometry” başlık sekmesi kullanılır.
- 3) Molekül üzerine sağ tıklanır,

Fragment→ Moleküldeki tüm bağları seçerek bağlar seçilir.

“Seçilen atomları etiketle” seçmek için “Tools” sekmesini ve “images” başlığı kullanılır. Etiketleri ortadan kaldırmak için Tools→images kullanılır.

Bütün atomları seçmek için Ctrl+A kullanılır ve sonra silinir. Eğer atomlar seçilmişse, Ctrl+I seçimi tersine çevirir ve daha sonra etiketler silinebilir. Bağ uzunlukları ve açılarının karşılaştırılması, beklenen açılarla birlikte geçerli değerler sağlamak için Cambridge Structural veri tabanı kullanılarak yapılabilir.


Açılan rapor menüsünde (başlığın yanındaki ok) “merge CIF” kaldırılır. İş bittiğinde *.cif* dosyasını kontrol etmek, herhangi bir bölümde göze çarpan hatalar olmadığından emin olmak gerekir. Bunu yapmak için <http://checkcif.iucr.org/> sitesine gidilir ve kontrol etmek için *cif* dosyası yüklenmelidir.

“Validation of CIF only (no structure factors)” seçilir. Alternatif olarak, Olex2’deki “checkcif raporu” tıklanabilir (menüdeki basılan rapor) ve bu otomatik olarak CIF’i checkcif’e göndermektedir.

checkCIF

A service of the
International Union of Crystallography

checkCIF reports on the consistency and integrity of crystal structure determinations reported in CIF format.

Please upload your CIF using the form below. 

File name:
 No file chosen

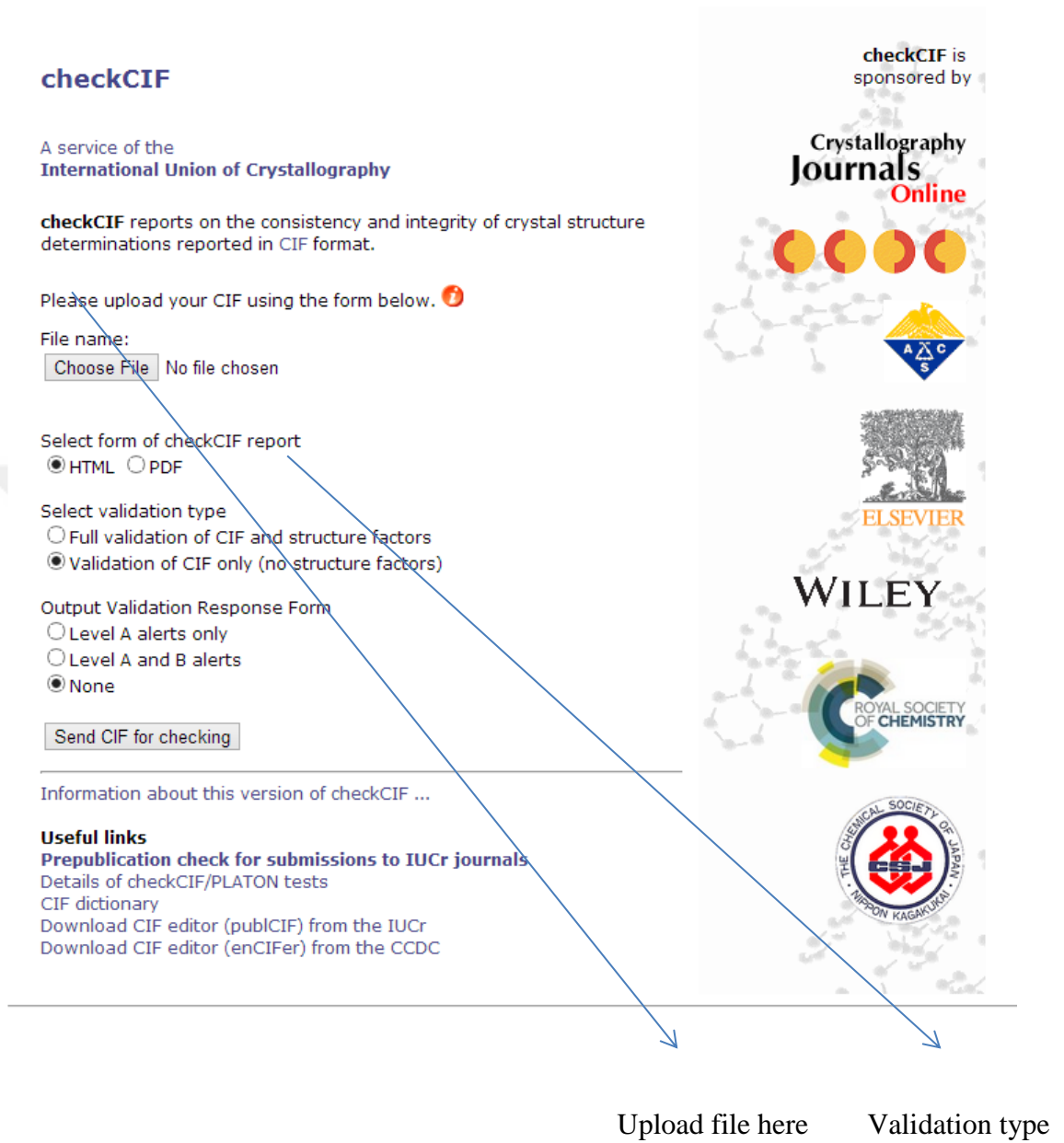
Select form of checkCIF report
 HTML PDF

Select validation type
 Full validation of CIF and structure factors
 Validation of CIF only (no structure factors)

Output Validation Response Form
 Level A alerts only
 Level A and B alerts
 None

Information about this version of checkCIF ...

Useful links
[Prepublication check for submissions to IUCr journals](#)
[Details of checkCIF/PLATON tests](#)
[CIF dictionary](#)
[Download CIF editor \(pubCIF\) from the IUCr](#)
[Download CIF editor \(enCIFer\) from the CCDC](#)



Upload file here Validation type

Şekil 3.5. Yapı kontrolü için şematik gösterim

Mümkünse B ve C (Alert B ve C) seviyesindeki uyarılar da çözülmelidir. Sonunda checkcif raporu bir pdf dosyası olarak indirilebilir. Ve LabTrove'e yüklenebilir.

3.2.4. Kristal yapısını görüntüleme

Mercury² grafik programı, kristali görüntülemek, karşılaştırmak ve analiz yapmak (moleküller arası etkileşimler) için yeterlidir (.cif dosyasını açar). Yapıların üst üste binmesi, moleküllerin paketlenmesi ve benzeri özellikler için Mercury² kullanılabilir. Bir kristal yapıdaki etkileşimler, mesafelerin ve bağ uzunluklarının ölçülmesinin yanı sıra kristal yapıdan hesaplanmış bir toz kırınım deseni de elde edilebilir.

3.3. Hirshfeld Yüzeyi Nedir?

Hirshfeld yüzeyi, kristalin elektron yoğunluğunu moleküler parçalara ayırmak amacıyla, bir molekülün kristal içinde bulunduğu alanı tanımlama girişimi sonucunda ortaya çıkmıştır. Hirshfeld yüzeylerine dayanan özelliklerde yapılan geliştirmeler, çeşitli moleküller arası temas türlerinden kristal paketlemeye katkılar arasında kantitatif karşılaştırmalar sağlar. Aynı molekülü içeren yapılar bile nadiren anlaşılır ve yayınlanan yapı sayısındaki hızlı büyüme moleküler kristal yapılarını hızlıca karşılaştırma ve kontrast oluşturma ve böylece benzerlikleri ve farklılıkları ölçme ihtiyacına ivme verdi. Moleküler kristal yapılar karşılaştırılırken benzerlikleri ve farklılıkları belirlenebilir. Bu karşılaştırmalar çeşitli düzeylerde gerçekleştirilebilir, ancak amaç kristal ambalajın nerede yapılacağına anlaşılmasıdır, doğasında var olan önyargılardan arınmış, molekülün tamamına yakın bir yaklaşımdır. Kısa atom atom temasına odaklanmanın önemli olduğu varsayılmıştır. Bu konu Desiraju tarafından on yıl önce vurgulandı, Naftalinin yapısı benzenin yapısından daha fazla anthrasene benzemektedir. Öyleyse bu nicelik, model uyuşması anlamına gelir ve önem kazanır, çünkü benzer yapılar aynı zamanda benzer özelliklere sahiptir. Hirshfeld yüzeyi bir molekülün tamamı yaklaşımını korurken molekül içi etkileşimlerin analizi için değerli bir araç haline gelmektedir. Hirshfeld yüzey üretimi ve iki boyutlu parmak izi alanları kullanılarak yapılan analiz, kristal yapıda zayıf molekül içi etkileşimlerin dağılımını araştırır.

Hirshfeld yüzeyleri, bir kristal içindeki molekülün prokristal elektron yoğunluğuna oranının 0,5'e eşit olduğu yerde boşlukların bölünmesi yoluyla üretilir ve moleküler

ambalajlamadaki zayıf etkileşimlerin önemini görselleştirmek ve incelemek için yaygın olarak kullanılan sürekli, örtüşmeyen yüzeyler üretir. Ağırlık fonksiyonu $w(r)$ 0,5 izoyüzey ile tanımlanır (eşitlik 1), ilgili molekülden küresel atom elektron yoğunluklarının toplamı (promolekül) kristal için aynı toplama bölünür (prokristal). Hirshfeld yüzeyinde promolekülün elektron yoğunluğu prokristale hakimdir. Yüzeydeki noktalar için, dıştaki atomlara en yakın uzaklıklar, d_e ve içeride d_i ile tanımlanmıştır. Ve bir moleküler kristal içinde moleküller arası temasın yanı sıra bu atomların kimliğiyle birlikte, (C – H \cdots π , O – H \cdots O, H \cdots H vb.) türlerini keşfetmek için bu özellikler kullanılır.

Burada, moleküller kristallerde moleküler arası etkileşimler arasındaki nicel karşılaştırmayı etkinleştirmek amacı ile hirshfeld yüzey araç takımına uzantılar tanımlanır.

$$w(r) = \rho_{promolecule}(r) / \rho_{procrystal}(r) =$$

$$\sum_{A=molecule} \rho_A(r) / \sum_{A=crystal} \rho_A(r)$$

Hirshfeld yüzeyinde eşlenen d_e ve d_i mesafeleri, bir kristalde moleküller arası yakın temasların üç boyutlu bir resmini sağlar. Ayrıca bir parmak izi çizimi oluşturmak içinde kullanılırlar, kristalde molekül içi etkileşimlerinin özetinin iki boyutta bir özüdür. Ancak, d_e ve d_i yüzeyde eşlendiğinde atomların göreceli boyutlarını hesaba katmadıkları için sınırlamalara sahiptir. Bu yüzden büyük atomların arasındaki yakın temaslar çoğu zaman etkili bir şekilde vurgulanmış değildir.

Bunun üstesinden gelmek için temas mesafesi normalize (d_{norm}) tanımlanmıştır, d_{norm} , r^{vdW} yüzey için içteki ve dıştaki uygun atomun van der Waals (vdW) yarıçapıdır. vdW'den daha kısa temaslarda d_{norm} negatiftir, ayrılmalar meydana gelir, vdW'den daha uzun mesafeler için pozitifdir, ayrılmalar, kırmızı – beyaz – mavi renk kullanılarak görüntülenir. Burada kırmızı kısa temasları vurgular, beyaz ise vdW ayırma çevresindeki temaslar için kullanılır ve mavi daha uzun mesafeler içindir.

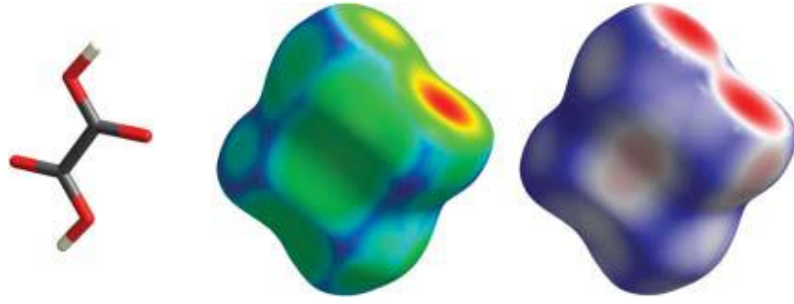


Şekil 3.6. d_{norm} renkleri

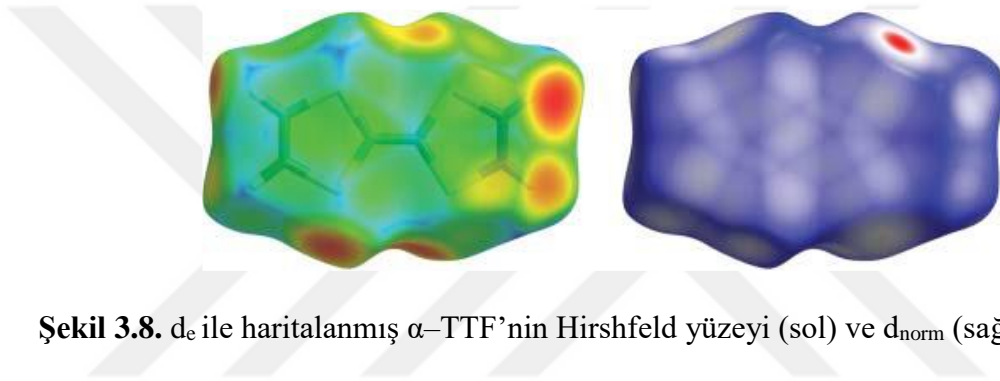
Odak noktası tabii ki daha kısa temaslarda, çekirdek arası ayrılmaları azaltarak daha parlak ve daha büyük kırmızı lekeler haline gelmesidir. Ayrıca d_{norm} , d_e ve d_i 'de simetrik olduğu için, herhangi bir moleküler arası yakın temas aynı molekül üzerinde olmasa da iki özdeş kırmızı bölgeler aracılığıyla karakterize olur.

$$d_{norm} = \frac{d_i - r_i^{vdW}}{r_i^{vdW}} + \frac{d_e - r_e^{vdW}}{r_e}$$

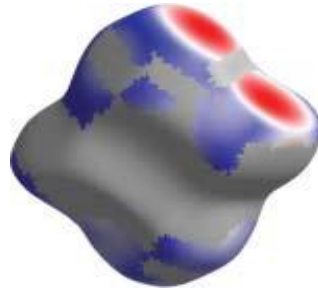
β – oxalic asit için d_e yüzeyindeki kırmızı bölgeler (Şekil 3.7), hidrojen bağ alıcılarını vurgular, d_e kısadır (yüzey, yüzeyin dışındaki hidrojen çekirdeğine yakındır). Fakat hidrojen bağ donörü çok daha az belirgindir (yüzey, yüzeyin dışındaki daha büyük oksijen atomunun çekirdeğinden daha uzaktadır). Daha az belirgin $C=O \cdots \pi$ temasının (soluk kırmızı bölgeler) yanı sıra, d_{norm} yüzeyi (Şekil 3.7) hem verici hem alıcıyı (iki büyük kırmızı lekenin) eşit olarak vurgular, d_e yüzeyinde hiç vurgulanmamıştır. α -TTF için d_e ve d_{norm} yüzeyleri arasındaki fark daha dramatiktir. Kükürt ile yakın temas yerleri hidrojene temaslara göre daha büyük mesafelerinden dolayı asla yüzeyde vurgulanmamıştır. Bu durumda d_{norm} , d_e yüzeyi üzerinde belirgin olmayan tek bir kısa $S \cdots S$ teması üzerine odaklanır. Yüzeyde vurgulanan en belirgin temaslara daha az önemlidir.



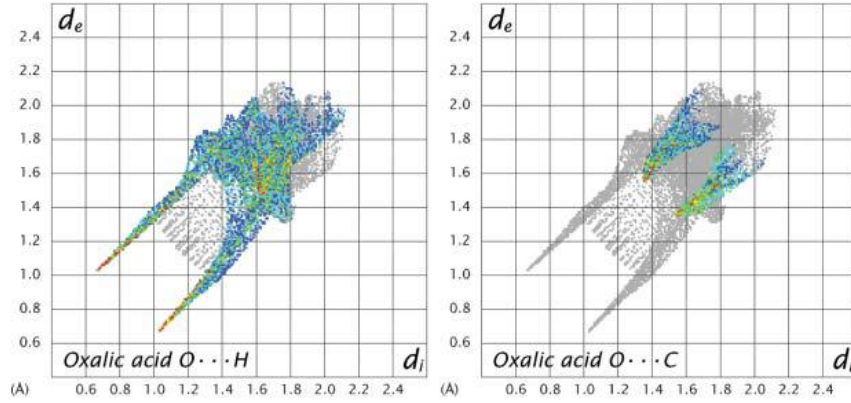
Şekil 3.7. d_e ile haritalanmış β -oxalic asidin Hirshfeld yüzeyi (sol) ve d_{norm} özelliği (sağ)



Şekil 3.8. d_e ile haritalanmış α -TTF'nin Hirshfeld yüzeyi (sol) ve d_{norm} (sağ)



Şekil 3.9. β -oksalik asidin d_{norm} yüzeyi üzerinde $\text{O}\cdots\text{H}$ ve $\text{H}\cdots\text{O}$ temaslarının seçici olarak vurgulanması

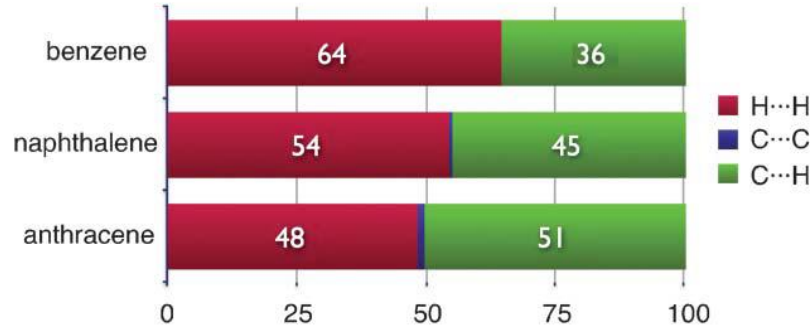


Şekil 3.10. β -oksalik asit için parmak izi çizelgeleri

O...H(solda) ve O...C temasları (sağda). Her birinin altında tam parmak izi görünmektedir, bozulmuş bölge gri olarak gösterilmiştir.

Hirshfeld yüzeyi ve onun tarafından tanımlanan özellikler moleküller arası etkileşimlerin anlaşılmasına yönelik molekülün bir bütün olduğu yaklaşımını vurgular. Ayrıca bir moleküler kristal içindeki önemli etkileşimlerin daha kapsamlı değerlendirilmesi için atom–atom tabanlı yaklaşımıyla birlikte kullanılabilirler. d_{norm} HS'ni görüntülemek için her bir yüzey noktası için yeniden hem içteki ve dıştaki en yakın atomların uzaklığı ve kimliği gerekir.

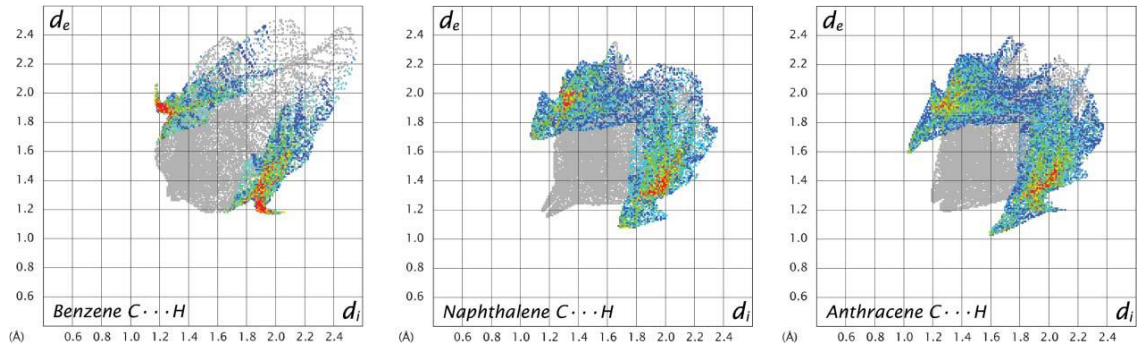
Bu bilgiyi kullanarak moleküller arası temasın belirli bir türlerinde ilgili yüzeyin bölgelerini vurgulamak grafiksel olarak mümkündür. Şekil 3.9.'daki d_{norm} yüzeyi β -oxalic asidin, yalnız O...H ve H...O moleküler arası temasları gösterir. Sadece, hidrojenin yüzeyin içinde en yakın atom olduğu ve yüzeyin dışındaki en yakın atomu oksijenin olduğu veya bunun tersi olduğu yüzeyin bölümleri renklendirilir. En önemlisi, O...H ve H...O temaslarının (yani hidrojen bağı) bu molekül için toplam Hirshfeld yüzey alanının %50'sini oluşturduğunu belirlemek için bu vurgulanan yüzey yamalarının alanını toplamak artık çok kolaydır. Aynı şekilde, belirli yakın temasları vurgulamak için parmak izi alanlarını parçalayabiliriz.



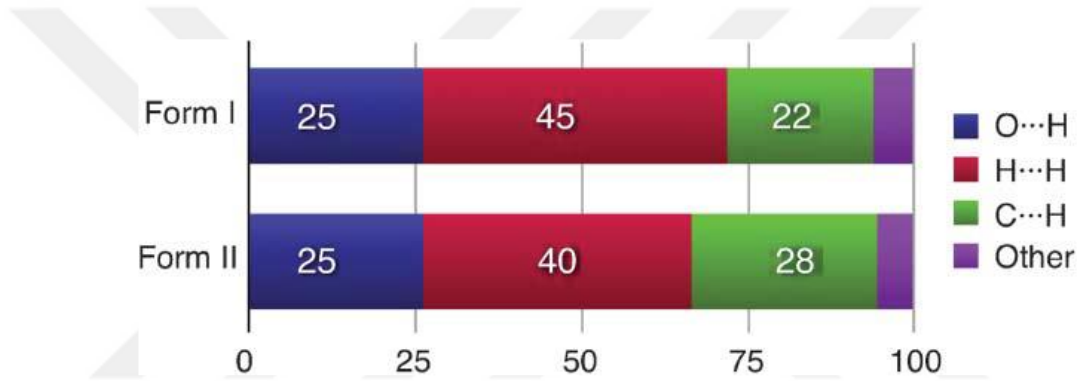
Şekil 3.11. Benzin, naftalin ve antrasendeki çeşitli yakın moleküler arası temasların Hirshfeld yüzey alanına yüzdece katkıları.

Şekil 3.10'da β -oxalic asit için $C\cdots O$ ve $O\cdots H$ molekül içi temasları ayrı ayrı vurgulayarak, tam parmak izinin taslağı gri çizilir. Bu ayrışma, katkı maddelerinin, tam olarak parmak izi ile örtüşen farklı etkileşim türlerinden ayrılmasını sağlar. Ayrıca aynı ya da farklı kristallerde ilgili moleküller arasındaki karşılaştırmayı kolaylaştırır.

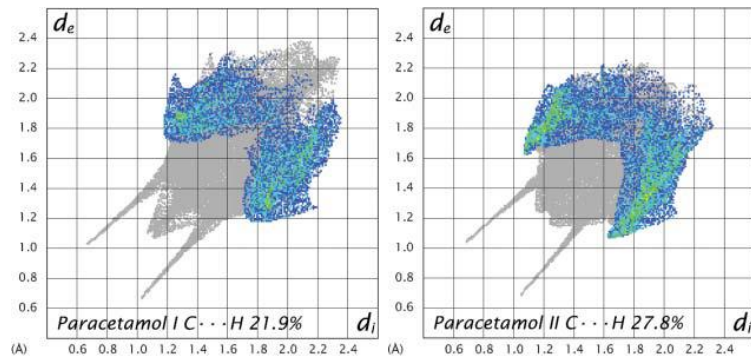
(Örneğin; benzin, naftalin ve antrasen arasındaki ilişki). Şekil 3.11'de benzin, naftalin ve antrasen yakın temaslar $C\cdots H$ 'den dolayı (Örneğin $C-H\cdots\pi$), $H\cdots H$ ve $C\cdots C$ (örneğin; $\pi\cdots\pi$) Hirshfeld yüzeyine katkılarını gösterir. Bu basit analizde, naftalinde (%45 $C\cdots H$ alanı, küçük $C\cdots C$ alanı), antrasen (%51 $C\cdots H$ alanı, küçük $C-C$ alanı), benzin (%36 $C\cdots H$ alanı, $C\cdots C$ alanı yok) hemen ortaya çıkmaktadır. Bu üç yapı arasındaki görsel karşılaştırma daha açıklayıcı olmaktadır. Şekil 3.12. üç moleküler kristaldeki yalnızca $C\cdots H$ temaslarının parmak izi bölgelerini gösterir. Açık ki naftalin ve antrasene ait $C\cdots H$ temaslarının doğası çarpıcı biçimde birbirine benziyorsa, $C-H$ temasları deseni benzen için de belirgin olarak farklıdır.



Şekil 3.12. $C \cdots H$ temaslarına ayrıştırmış benzin, naftalin ve antrasene ait parmak izi çizimleri



Şekil 3.13. Parasetamolün I ve II formlarındaki büyük molekül içi temasların Hirshfeld yüzeyine katkıları



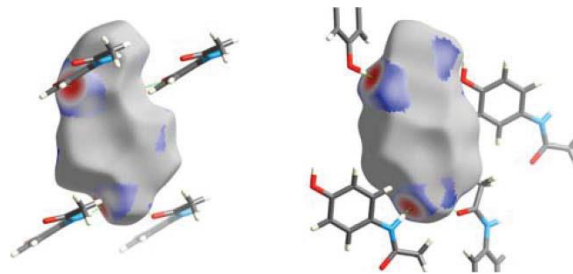
Şekil 3.14. Parasetemoldeki $C \cdots H$ temaslarına ayrıştırmış parmak izi çizimleri

Polimorfik kristallerde, aynı moleküllerin kimyasal ortamları arasındaki farkları anlamak, yapının bir bütün olarak anlaşılmasında anahtardır. Bu anlayış incelenen yapısal farklılıkların çoğu zaman çok ince olması gerçeği ile işimizi önemli ölçüde

zorlaştırabilir. Alternatif olarak, yapısal farklılıkların daha önemli olduğu durumlarda, belirli moleküller arası etkileşimlerin doğrudan karşılaştırılması daha az anlamlıdır. Örnek olarak, parasetemolde (p-hidroksiasetanilit) polimorfizme uygulanmış, bunun için I ve II formlarının kristal yapıları arasında detaylı bir karşılaştırma yapılmıştır.

Şekil 3.14 Her iki polimorf için moleküller arası temasın her tip için hishfeld yüzey alanına katkıyı gösterir. H...C temasları II. formülde yüzey alanının sadece %28'ini oluşturur ve I. formda yüzeyin %22'sini oluşturur. Parmak izi çizimleri iki polimorf içindeki H...C temasları miktarı hakkında bilgi verir ve her durumda kristal paketleme için bu etkileşimin önemini ileri sürmektedir. Bununla birlikte, ayrılmış parmak izi alanlarının, iki polimorf (Şekil 3.30.) için incelenmesinden daha fazla şey öğrenilebilir, bu da, II formunun, C...H temaslarının daha kısa temas özellikleri gösterdiğini ortaya çıkarır. Aslında, form II C (fenil)-H...C temasları, benzen halkasının her iki tarafında, 2.70 Å ve 2.74 Å 'da meydana gelirken, form I, 2.93 Å'da tek bir C (metil)-H...C temasını içerir.

Son olarak, Şekil 3.15, O...H temasları vurgulanmış hidrojen bağında rol alan çevre moleküller ile birlikte iki parasetemol formunun d_{norm} yüzeylerini göstermektedir. Bu açıkça göstermektedir ki, farklı kristal paketleme düzenlemelerine rağmen, Parasetemol molekülü, iki kristalli formda, aynı zamanda hem donör hem de alıcı olan hidrojen bağlanma temas desenine bağlanır ve parasetemol molekülü aynı kalıp ile etkileşime girer.



Şekil 3.15. Hidrojen motifleri vurgulanarak, I (sol) ve II (sağ) formundaki parasetemol moleküllerinin d_{norm} yüzeyleri. İçindeki moleküler yüzeylerinin yönü aynıdır

Yeni d_{norm} yüzey ve sahip olduğumuz parmak izi dokümanları burada belgelenen Hirshfeld yüzeyine dayalı mevcut teknikleri ve araçları Crystal Explorer geliştirmiştir. Bununla birlikte, moleküler kristallerdeki molekül içi etkileşimlerin miktar tayini, görselleştirme, analiz etmek için güçlü bir kaynak oluşturmuştur (Mckinnon *et al.* 2007).



4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. EBR-1 DL-4,5-Dibromo-4,5-Dideoksi-3,6-O-Metil-chiro-inositol (C₁₂H₁₈Br₂O₆) Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı

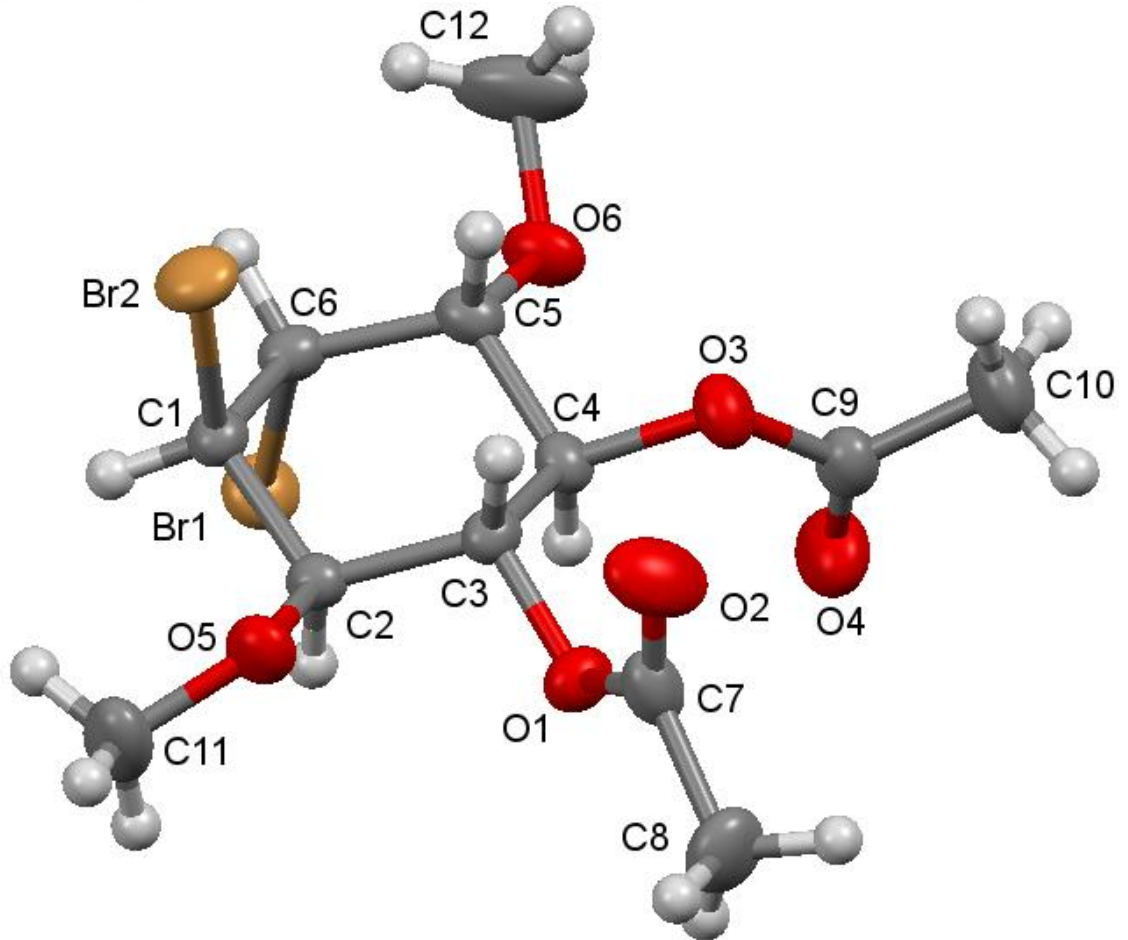
EBR-1 kristali monoklinik P₂₁/c uzay grubunda çözülmüştür. Birim hücre içerisinde (Z=4) dört molekül bulunmaktadır. Birim hücre parametreleri ise a= 6.819(4)Å, b=13.207(8)Å, c=18.275(12)Å olarak bulunmuştur. Birim hücre parametreleri ise a= 6.819(4)Å, b=13.207(8)Å, c=18.275(12)Å ve $\alpha=\gamma=90^\circ$ ve $\beta=93.590^\circ(19)$ olarak bulunmuştur. 0.71073 Å dalga boylu MoK_α ışınları kullanılarak 29177 yansıma toplanmış ve bu yansımaların 4803 tanesinin bağımsız yansımalar olduğu belirlenmiştir. Lorentz ve kutuplanma düzeltmesi uygulanan verilerden, $I \geq 2\sigma(I)$ koşulunu sağlayan 2749 yansıma, gözlenen yansıma olarak alınmıştır. C₁₂H₁₈Br₂O₆ kristaline ait bilgiler Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. EBR-1 (C₁₂H₁₈Br₂O₆) kristaline ait kristal verileri, veri toplama ve yapı arıtım bilgileri

Kimyasal Formül	C ₁₂ H ₁₈ Br ₂ O ₆
Moleküler Ağırlık	418.08
Sıcaklık	293(2)K
Dalga Boyu	0.71073 Å
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	P ₂ ₁ /c
Birim Hücre Parametreleri	a=6.819(4)Å, b=13.207(8)Å, c=18.275(12)Å $\alpha=\gamma=90^\circ$ ve $\beta=93.590^\circ(19)$
Birim Hücrenin Hacmi	1642.6(17) Å ³
Birim Hücredeki Molekül Sayısı (Z)	4
Hesaplanan Yoğunluk	1.691 g cm ⁻¹
Çizgisel Soğurma Katsayısı (μ)	4.954 mm ⁻¹
θ Aralığı	2.993°/28.444°
h, k, l Aralığı	-9 ≤ h ≤ 8; -17 ≤ k ≤ 17; -24 ≤ l ≤ 24
Toplam Yansıma Sayısı	29177

Çizelge 4.1. (devam)

Bağımsız Yansımaya Sayısı	4803
Gözlenen Yansımaya Sayısı ($I > 2\sigma$)	2749
GooF(S)	1.083
R ($I > 2\sigma$)	0.0407
wR ($I > 2\sigma$)	0.0724
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}$ ($e \text{ \AA}^{-3}$)	0.382, -0.546



Şekil 4.1. EBR-1 Kristalinin molekül yapısı.

DL-4,5-dibromo-4,5-dideoksi-3,6-*o*-metil-chiro-inositolün regio ve stereospesifik sentezi Q-benzokuinonun brominasyonu ve ardından karbonil gruplarının NaBH_4 ile indirgenmesi, uygun bir trans-dibromodiol bileşiğini vermiştir; bu, dimetoksi konditrol -

B üretmek üzere sodyum metoksit ile reaksiyona sokulmuştur. Alken kısmının yeniden-spesifik olarak brominasyonu, istenen chiro-inos-itol türevini vermiştir.

İnositol 1 ve türevleri, biyolojik olarak aktif doğal ürünlerin önemli bir sınıfıdır. Teorik olarak mümkün olan dokuz inositol arasında, doğada altı tane olduğu bilinmektedir. İlginç olarak, bir veya daha fazla metil eteri içeren inositoller, bitkilerden izole edilmiştir ve bu metil inositollerin, bitki biyolojisinde önemli fonksiyonlara sahip olduğu varsayılmaktadır. Doğal olarak ortaya çıkan inositol olan *o*-chiro-inositol 2, polikistik over sendromunun tedavisi için klinik olarak kullanılmaktadır.

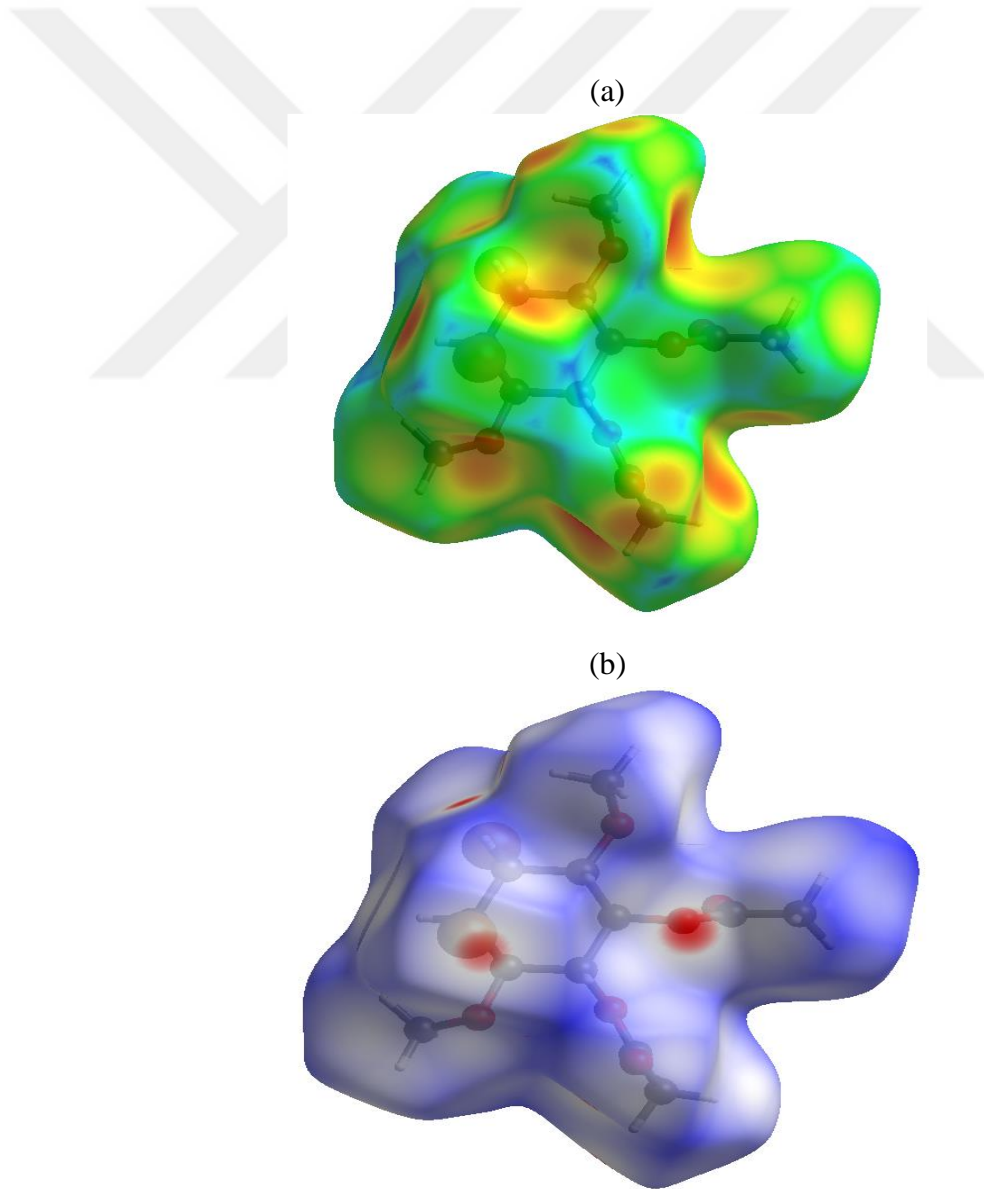
Ek olarak, miyo-inositol ve *o*-chiro-inositolün, insülin hücre içi yolunda ikincil haberciler olarak işlev gören insülin-mimetik özelliklere sahip olduğu gösterilmiştir.

Son zamanlarda, bunların metil-inositol veya metoksi-inositol türevleri (pinitol, 1,4-di-*o*-metil-chiro-inositol 3,1,2-di-*o*-metil-chiro-inositol) da sentezlenmiştir. Ayrıca halo-ikameli inositoller (dimetoksidikloro 4, metoksidibromo 5, metoksifloro 6) da son on yıla göre önem kazanmıştır.

Çok sayıda hidroksi taşıyan stereo-merkeze bağlı olarak, siklektörlerin ve bunların analoglarının hazırlanması zorludur. Son zamanlarda, polihidroksile bileşiklerin stereospesifik sentezini rapor edilmiştir. Sonuç olarak, bu sonuçlara dayanarak, metil grupları içeren yeni halojene edilmiş deoksiinositollerini sentezlemesi amaçlanmıştır. Metoksiinositollerin önemli biyolojik aktiviteleri ve halojenli deoksiinositollerin ilginç yapısal özellikleri nedeniyle, bir dimetoksidibromo deoksinositol, yani dl-4,5-dibromo-4,5dideoksi-3,6-*o*-metil-chiro-inositol sentezine odaklanılmıştır.

$C_{12}H_{18}Br_2O_6$ molekülünde hidrojen atomları geometrik konumlandırılırken C-H bağ uzunlukları 0.93 Å, metil C-H₃ bağ uzunlukları 0.96 Å olarak sabitlendi. Yapıya ait bazı önemli bağ uzunlukları, O1-C7 bağı için 1.360 (4)Å, olarak gözlenmiştir ve bu yapıda bulunan literatürde C-O = 1.353 (19)Å bağ uzunluğu benzer yapı olarak belirtilen bileşik değerleri ile uygun olduğu görülmüştür. Tabloya bakıldığında, O4-C9, O2-C7,

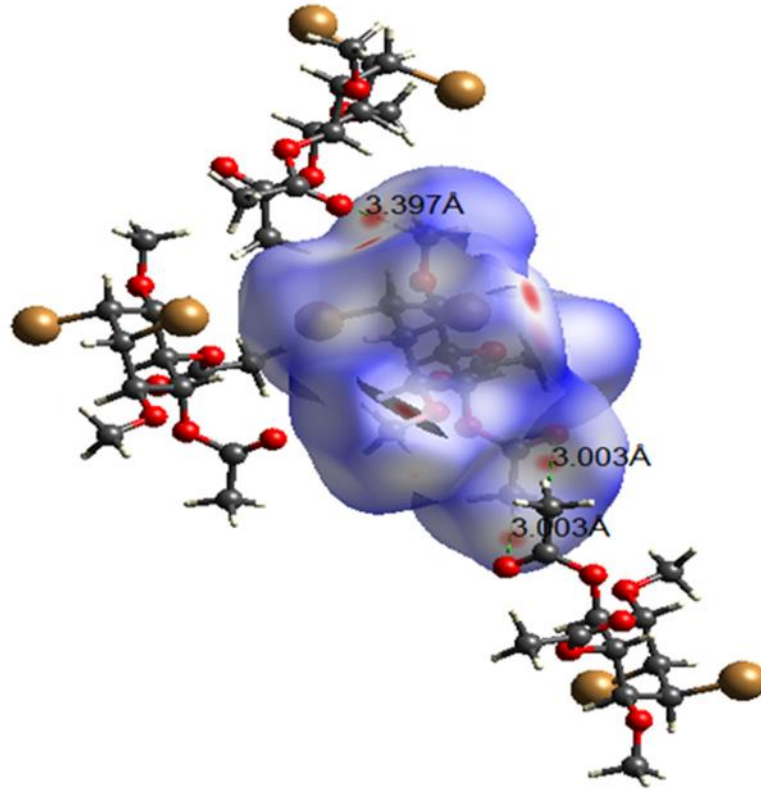
Br2-C1 ve Br1-C6 bağ uzunlukları sırasıyla 1.193(4)Å, 1.200(4)Å, 1.975(3)Å ve 1.979(3)Å olduğu görülmektedir. X-ışını sonuçlarına bakıldığında, O4-C9 ve C7-O2 çift bağ, C1-Br2 ve Br1-C6 ise tek bağ karakterine sahip olduğu gözlenmektedir. Bu yapıda bulunan C=O bağ uzunluğu literatürde benzer yapı olarak belirtilen bileşiklerle karşılaştırıldığında [1.2213Å,1.292(7)Å] uyum içerisinde olduğu görülür.(SARI, 2016).Sikloheksen biriminin C-C bağ uzunlukları, 1.516 (3)-1,534(3)Å aralığındadır. Bu döngüsel ünite, brom ve asetat grupları, birbirlerine trans-trans edilmektedir. Yapı altı asimetrik karbon atomu içerir ve hepsi (R) stereojenik merkezlere sahiptir (Kelebekli *et. al.* 2018)



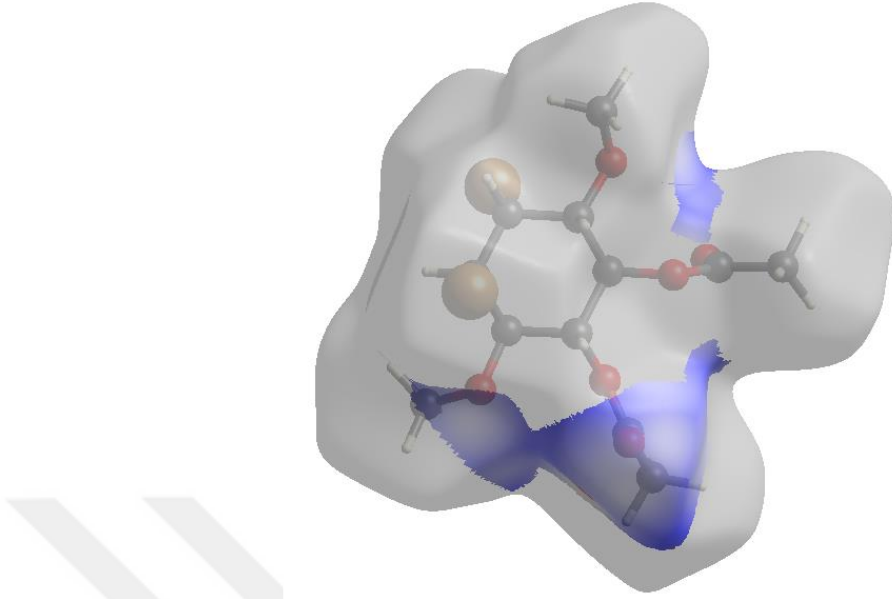
Şekil 4.2. EBR-1 Molekülünün d_e ile haritalanmış Hirshfeld yüzeyi (a) ve d_{norm} (b)

d_{norm} atomlarının yakınında bulunan parlak kırmızı lekeler, onların baskın hidrojen bağlarındaki vericiler ve alıcılar olarak rollerini gösterir. Bu O ve H atomları, sırasıyla Şekil 4.7’de gösterildiği gibi, Hirshfeld yüzeyi elektrostatik potansiyel üzerinde pozitif ve negatif potansiyellere karşılık gelen mavi ve kırmızı bölgeler olarak görünürler.

Kırmızı bölgeler negatif elektrostatik potansiyeli (hidrojen bağı alıcıları) gösterirken, mavi bölgeler, pozitif elektrostatik potansiyeli (hidrojen bağı vericileri) göstermektedir. Toplam iki boyutlu parmak izi çizimi ve bunların $\text{H}\cdots\text{H}$, $\text{H}\cdots\text{C}/\text{C}\cdots\text{H}$, $\text{H}\cdots\text{O}/\text{O}\cdots\text{H}$, $\text{H}\cdots\text{Br}/\text{Br}\cdots\text{H}$, $\text{C}\cdots\text{C}$, $\text{O}\cdots\text{C}/\text{C}\cdots\text{O}$, $\text{O}\cdots\text{Br}/\text{Br}\cdots\text{O}$ ve $\text{O}\cdots\text{O}$ bağlantıları sırasıyla Şekil 4.5a’da Hirshfeld yüzeyine katkıları ile birlikte gösterilmektedir.

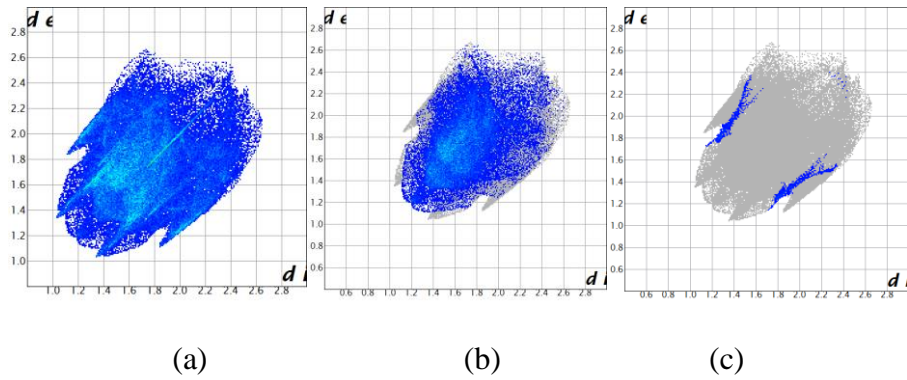


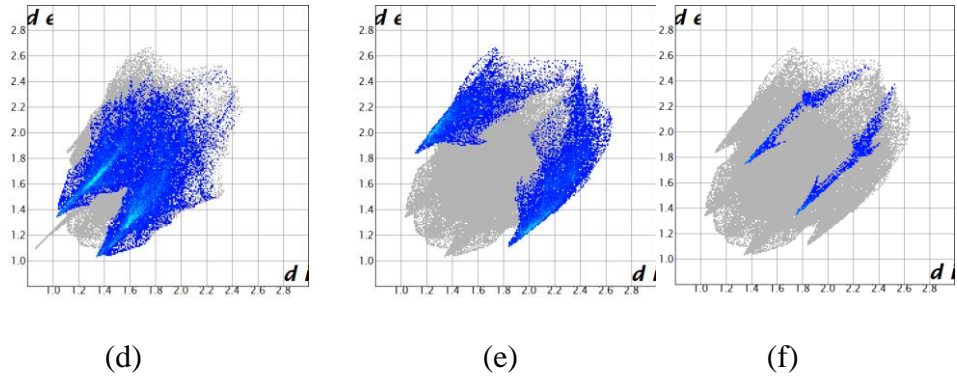
Şekil 4.3. EBR-1 kristalinin Hirshfeld yüzeyi d_{norm} üzerinde moleküler arası temasların çizimi



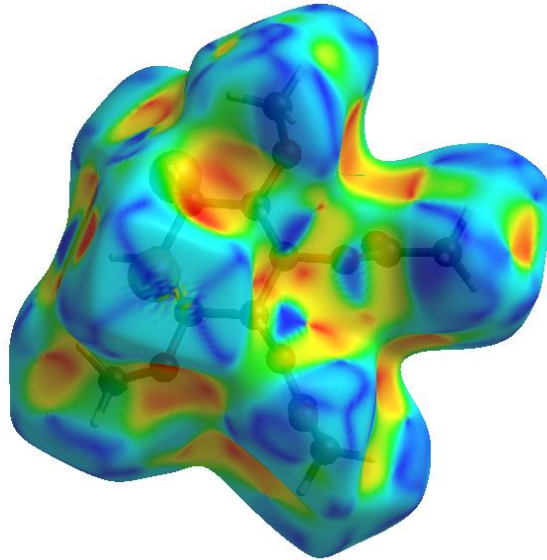
Şekil 4.4. EBR-1 kristalinin d_{nom} yüzeyi üzerinde O...H ve H...O temalarının seçici olarak vurgulanması

En önemli etkileşim, H...H'nin %44.8'lik katkıda bulunduğu genel kristal küme Şekil 4.5b'de yaygın şekilde yansıtılır. Bu şekilde molekülün büyük hidrojen içeriği nedeniyle yüksek yoğunlukta dağılmış noktalar görülmektedir. Şekil 4.5c'de kristaldeki C-H... π yokluğunda H...C/C...H temalarında Hirshfeld yüzeyine %1,4'lük katkısı bulunan parmak izi çiziminde karakteristik kanat çiftleri ve $d_e + d_i$ 2.9Å'de kısa atomlararası H...C/C...H temaları sonucu ince kenar çifti tasvir olunur (Şekil 4.5).





Şekil 4.5. EBR-1 molekülün iki boyutlu parmak izi grafikleri
 (a) Tüm Etkileşimleri ve (b) H...H %44.8, (c) H...C/C...H %1.4, (d) H...O/O...H %28.9, (e) H...Br/Br...H %20.3 (f) O...Br/Br...O %2.9 Etkileşimleri

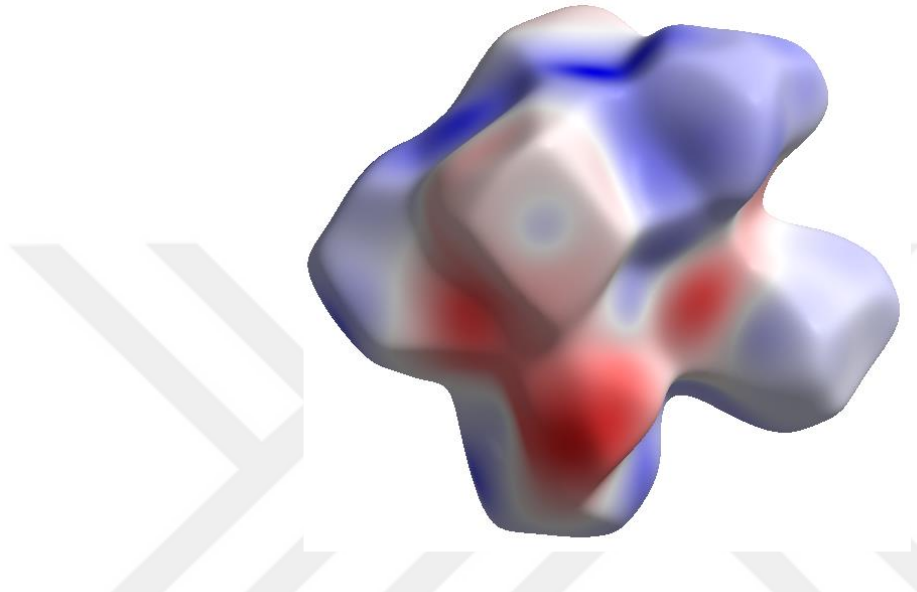


Şekil 4.6. EBR-1 Molekülün Hirshfeld Yüzey Şekil İndeksi çizimi

Hirshfeld yüzeyinin şekil indeksi, bitişik kırmızı ve mavi üçgenlerin varlığı ile π - π kümelenmesini görselleştirmek için kullanılan bir araçtır, eğer yüzey üzerinde bitişik kırmızı ve/veya mavi üçgen yoksa, π - π etkileşimi yoktur. Şekil 4.6 açıkça π - π etkileşiminin olmadığını gösterir.

Çizelge 4.1’de kristale ait kristal verileri, veri toplama ve arıtım bilgileri, Çizelge 4.2’de atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri, Çizelge 4.3’te atomların anizotropik sıcaklık parametreleri Çizelge 4.4’te seçilen bağ

uzunlukları, Çizelge 4.5’de bağ açıları ve torsiyon açıları Çizelge 4.6 hidrojen bağları geometrisi verilmiştir. Şekil 4.1’de yapıya ait molekül yapısının çizimi ve Şekil 4.8’de molekülünün paketlenmesi verilmiştir.



Şekil 4.7. Hirshfeld yüzeyi -0.0506 ila $+0.0422$ au aralığında elektrostatik potansiyel üzerine haritalanmıştır

Bu etkileşimlere katılan verici ve alıcı atomlar sırasıyla pozitif (mavi bölgeler) ve negatif elektrostatik potansiyeller (kırmızı bölgeler) olarak gösterilmiştir.

Çizelge 4.2. EBR-1 ($C_{12}H_{18}Br_2O_6$) kristaline ait atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri (\AA^2).

		x/a	y/b	z/c	U_{iso}
Br2	Br	0.24965(5)	0.85771(3)	0.31104(2)	0.05560(13)
Br1	Br	0.77147(5)	0.94849(3)	0.47105(2)	0.05260(12)
O1	O	0.8659(3)	0.74780(17)	0.25180(11)	0.0423(5)
O3	O	0.7790(3)	0.62209(16)	0.37134(13)	0.0469(6)
O5	O	0.6171(3)	0.90779(18)	0.22171(12)	0.0475(6)
O6	O	0.6634(3)	0.72001(19)	0.49643(12)	0.0522(6)
O4	O	1.0862(4)	0.6250(2)	0.42391(17)	0.0706(8)
O2	O	0.6787(5)	0.6443(2)	0.17907(15)	0.0758(9)
C2	C	0.6663(4)	0.8812(2)	0.29559(16)	0.0343(7)
H2	H	0.7886	0.9159	0.3116	0.041
C1	C	0.5083(4)	0.9104(2)	0.34781(17)	0.0373(7)

Çizelge 4.2. (devam)

H1	H	0.5011	0.9844	0.3505	0.045
C6	C	0.5515(4)	0.8690(2)	0.42451(17)	0.0389(7)
H6	H	0.4353	0.8795	0.4525	0.047
C3	C	0.7043(4)	0.7674(2)	0.29708(16)	0.0340(7)
H3	H	0.5869	0.7312	0.2776	0.041
C4	C	0.7620(4)	0.7309(2)	0.37447(17)	0.0365(7)
H4	H	0.8871	0.7612	0.3924	0.044
C5	C	0.6015(4)	0.7557(2)	0.42582(17)	0.0397(7)
H5	H	0.483	0.7183	0.4091	0.48
C7	C	0.8328(6)	0.6862(3)	0.19267(17)	0.0463(8)
C9	C	0.9473(5)	0.5785(3)	0.39926(19)	0.0482(8)
C8	C	1.0099(6)	0.6815(3)	0.1482(2)	0.0661(11)
H8A	H	1.1129	0.7222	0.1711	0.099
H8B	H	0.9764	0.7066	0.0997	0.099
H8C	H	1.0537	0.6126	0.1453	0.099
C11	C	0.6323(7)	1.0128(3)	0.2076(2)	0.0712(12)
H11A	H	0.5972	1.0257	0.1568	0.107
H11B	H	0.765	1.0347	0.2191	0.107
H11C	H	0.5452	1.0493	0.2374	0.107
C10	C	0.9323(7)	0.4657(3)	0.3946(3)	0.0732(12)
H10A	H	0.8058	0.4472	0.3725	0.11
H10B	H	0.948	0.4372	0.4429	0.11
H10C	H	1.0333	0.4401	0.3653	0.11
C12	C	0.5088(7)	0.6974(5)	0.5410(2)	0.1017(19)
H12A	H	0.5616	0.6787	0.589	0.153
H12B	H	0.4331	0.6422	0.5199	0.153
H12C	H	0.4261	0.7558	0.5445	0.153

Çizelge 4.3. EBR-1 ($C_{12}H_{18}Br_2O_6$) kristaline ait atomların anizotropik sıcaklık parametreleri (\AA^2)

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Br2	0.02975(17)	0.0776(3)	0.0586(2)	0.00158(19)	- 0.00430(14)	-0.00506(16)
Br1	0.0548(2)	0.0537(2)	0.0480(2)	0.01353(17)	- 0.00657(15)	-0.01144(17)
O1	0.0397(12)	0.0488(13)	0.0383(13)	-0.0132(10)	0.0024(9)	-0.0017(10)
O3	0.0518(13)	0.0345(12)	0.0529(14)	-0.0011(10)	-0.0083(11)	-0.0014(10)
O5	0.0561(14)	0.0506(14)	0.0356(12)	0.0085(11)	0.0015(10)	0.0019(11)
O6	0.0562(14)	0.0633(16)	0.0366(13)	0.0104(12)	-0.0012(11)	-0.0114(12)

Çizelge 4.3. (devam)

O4	0.0535(16)	0.0634(18)	0.092(2)	0.0044(16)	-0.0164(14)	0.0055(14)
O2	0.095(2)	0.075(2)	0.0579(17)	-0.0260(15)	0.0085(15)	-0.0389(17)
C2	0.0322(15)	0.0385(17)	0.0319(16)	0.0003(13)	0.0002(12)	-0.0024(12)
C1	0.0309(15)	0.0398(17)	0.0409(18)	-0.0025(14)	0.0004(12)	-0.0018(13)
C6	0.0326(16)	0.0482(19)	0.0359(17)	-0.0068(14)	0.0025(12)	-0.0060(14)
C3	0.0305(14)	0.0369(17)	0.0344(16)	-0.0080(13)	0.0010(12)	-0.0035(12)
C4	0.0391(16)	0.0309(16)	0.0389(17)	-0.0010(13)	-0.0025(13)	-0.0045(13)
C5	0.0397(16)	0.0436(18)	0.0352(18)	0.0006(14)	-0.0018(13)	-0.0100(14)
C7	0.068(2)	0.0361(18)	0.0345(18)	-0.0016(14)	0.0013(16)	0.0021(17)
C9	0.056(2)	0.047(2)	0.0413(19)	0.0056(16)	0.0040(16)	0.0076(17)
C8	0.075(3)	0.072(3)	0.053(2)	-0.018(2)	0.015(2)	0.014(2)
C11	0.098(3)	0.059(3)	0.058(3)	0.021(2)	0.021(2)	0.021(2)
C10	0.087(3)	0.047(2)	0.085(3)	0.014(2)	0.004(2)	0.010(2)
C12	0.084(3)	0.169(6)	0.052(3)	0.036(3)	0.003(2)	-0.045(4)

Çizelge 4.4. EBR-1 ($C_{12}H_{18}Br_2O_6$) kristaline ait seçilen bağ uzunlukları (Å)

Br2 - C1	1.975(3)	Br1 - C6	1.979(3)
O1 - C7	1.360(4)	O1 - C3	1.442(4)
O3 - C9	1.355(4)	O3 - C4	1.443(4)
O5 - C2	1.415(4)	O5 - C11	1.416(5)
O6 - C12	1.404(5)	O6 - C5	1.413(4)
O4 - C9	1.193(4)	O2 - C7	1.200(4)
C2 - C3	1.524(4)	C2 - C1	1.533(4)
C2 - H2	0.98	C1 - C6	1.516(4)
C1 - H1	0.98	C6 - C5	1.534(5)
C6 - H6	0.98	C3 - C4	1.523(4)
C3 - H3	0.98	C4 - C5	1.522(4)
C4 - H4	0.98	C5 - H5	0.98
C7 - C8	1.498	C9 - C10	1.496(5)
C8 - H8A	0.96	C8 - H8B	0.96
C8 - H8C	0.96	C11 - H11A	0.96
C11 - H11B	0.96	C11 - H11C	0.96
C10 - H10A	0.96	C10 - H10B	0.96
C10 - H10C	0.96	C12 - H12A	0.96
C12 - H12B	0.96	C12 - H12C	0.96

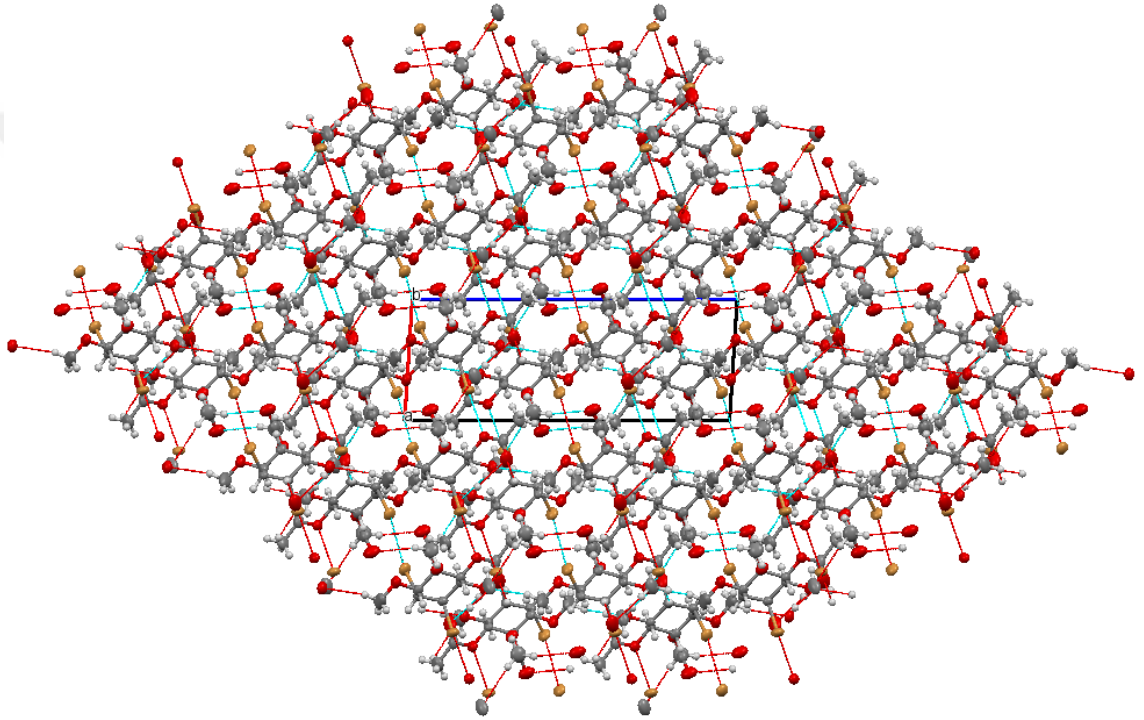
Çizelge 4.5. EBR-1 (C₁₂H₁₈Br₂O₆) kristaline ait seçilen torsiyon açıları (°)

C7 O1 C3	118.0(2)	C9 O3 C4	118.4(3)	C2 O5 C11	113.7(3)
C12 O6 C5	114.1(3)	O5 C2 C3	107.0(2)	O5 C2 C1	113.4(2)
C3 C2 C1	111.2(2)	O5 C2 H2	108.3	C3 C2 H2	108.3
C1 C2 H2	108.3	C6 C1 C2	112.4(2)	C6 C1 Br2	107.8(2)
C2 C1 Br2	110.3(2)	C6 C1 H1	108.8	C2 C1 H1	108.8
Br2 C1 H1	108.8	C1 C6 C5	113.3(3)	C1 C6 Br1	107.7(2)
C5 C6 Br1	110.4(2)	C1 C6 H6	108.4	C5 C6 H6	108.4
Br1 C6 H6	108.4	O1 C3 C4	108.3(2)	O1 C3 C2	107.6(2)
C4 C3 C2	111.3(2)	O1 C3 H3	109.9	C4 C3 H3	109.9
C2 C3 H3	109.9	O3 C4 C5	107.6(2)	O3 C4 C3	107.2(2)
C5 C4 C3	110.5(2)	O3 C4 H4	110.5	C5 C4 H4	110.5
C3 C4 H4	110.5	O6 C5 C4	107.8(3)	O6 C5 C6	113.2(3)
C4 C5 C6	111.6(3)	O6 C5 H5	108	C4 C5 H5	108
C6 C5 H5	108	O2 C7 O1	122.7(3)	O2 C7 C8	126.4(3)
O1 C7 C8	110.9(3)	O4 C9 O3	123.9(3)	O4 C9 C10	125.8(4)
O3 C9 C10	110.4(3)	C7 C8 H8A	109.5	C7 C8 H8B	109.5
H8A C8 H8B	109.5	C7 C8 H8C	109.5	H8A C8 H8C	109.5
H8B C8 H8C	109.5	O5 C11 H11A	109.5	O5 C11 H11B	109.5
H11A C11 H11B	109.5	O5 C11 H11C	109.5	H11A C11 H11C	109.5
H11B C11 H11C	109.5	C9 C10 H10A	109.5	C9 C10 H10B	109.5
H10A C10 H10B	109.5	C9 C10 H10C	109.5	H10A C10 H10C	109.5
H10B C10 H10C	109.5	O6 C12 H12A	109.5	O6 C12 H12B	109.5
H12A C12 H12B	109.5	O6 C12 H12C	109.5	H12A C12 H12C	109.5
H12B C12 H12C	109.5				
C11 O5 C2 C3	-162.9(3)	C11 O5 C2 C1	74.1(3)	O5 C2 C1 C6	172.4(2)
C3 C2 C1 C6	51.8(3)	O5 C2 C1 Br2	52.1(3)	C3 C2 C1 Br2	-68.6(3)
C2 C1 C6 C5	-49.5(3)	Br2 C1 C6 C5	72.3(3)	C2 C1 C6 Br1	72.9(3)
Br2 C1 C6 Br	-165.27(13)	C7 O1 C3 C4	120.2(3)	C7 O1 C3 C2	-119.5(3)
O5 C2 C3 O1	60.6(3)	C1 C2 C3 O1	-175.0(2)	O5 C2 C3 C4	179.1(2)
C1 C2 C3 C4	-56.5(3)	C9 O3 C4 C	-114.0(3)	C9 O3 C4 C3	127.1(3)
O1 C3 C4 O3	-66.6(3)	C2 C3 C4 O3	175.4(2)	O1 C3 C4 C5	176.5(2)
C2 C3 C4 C5	58.4(3)	C12 O6 C5 C4	154.2(4)	C12 O6 C5 C6	81.9(4)
O3 C4 C5 O6	63.2(3)	C3 C4 C5 O6	180.0(2)	O3 C4 C5 C6	-171.9(2)
C3 C4 C5 C6	-55.2(3)	C1 C6 C5 O6	73.2(2)	Br1 C6 C5 O6	52.2(3)
C1 C6 C5 C4	51.4(3)	Br1 C6 C5 C	-69.6(3)	C3 O1 C7 O2	-3.6(5)
C3 O1 C7 C8	174.9(3)	C4 O3 C9 O4	-3.0(5)	C4 O3 C9 C10	176.9(3)

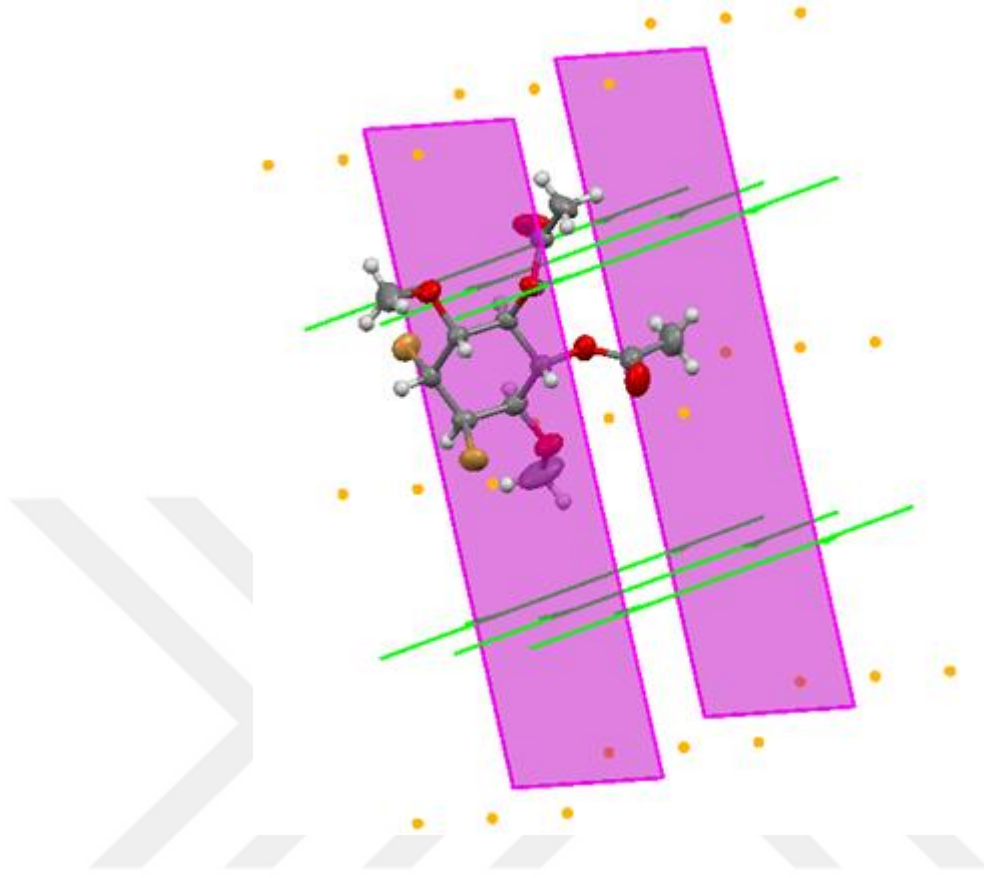
Çizelge 4.6. EBR-1 ($C_{12}H_{18}Br_2O_6$) kristaline ait hidrojen bağları geometrisi (Å).

D - H...A	D - H	H - A	D - A	D - H...A	
C1 H1 O2 ¹	0.98	2.48	3.367(5)	149.6	2_655
C6 H6 Br1 ²	0.98	3.06	3.851(3)	139	3_676
C11 H11C O2 ³	0.96	2.56	3.515(5)	177.8	2_655
C10 H10B O4 ⁴	0.96	2.59	3.537(6)	167.6	3_766

Simetri Kodları (1: x, y, z; 2: -x, y+1/2, -z+1/2; 3: -x, -y, -z; 4: x, -y-1/2, z-1/2)



Şekil 4.8. EBR-1 Bileşiğinin *b*-ekseni boyunca birim hücre örgüsü



Şekil 4.9. EBR-1 Bileşiğine ait simetri elemanları

	$-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$	Vida eksenini (2-kat)	$[0, \frac{1}{2}, 0]$ vida bileşeni ile $0, y, \frac{1}{4}$ konumunda $[0, 1, 0]$ yönü ile 2-katlı vida eksenini
	$-x, -y, -z$	Simetri merkezi	$[0,0,0]$ da tersine çevirme
	$x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$	Kayma düzlemi	$[0, 0, \frac{1}{2}]$ kayma düzlemi bileşeni ile $[0, 1, 0]$ 'a dik olan kayma düzlemi

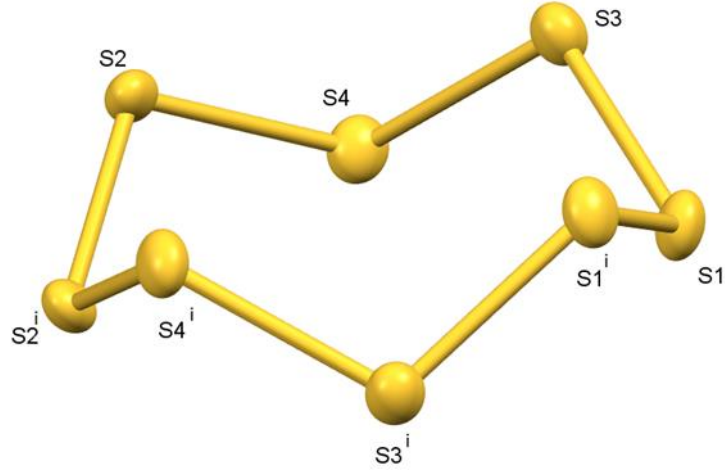
4.2. EBR-2 Siklooktasülür (α -Ortorombik Sülfür) (S_8) Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı

EBR-2 kristali ortorombik $Fddd$ uzay grubunda çözülmüştür. Birim hücre içerisinde ($Z=4$) dört molekül bulunmaktadır. Birim hücre parametreleri ise $a=10.4645(9)\text{Å}$, $b=12.8664(9)\text{Å}$, $c=24.496(2)\text{Å}$ ve $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ olarak bulunmuştur. 0.71073 Å dalga boylu MoK_α ışınları kullanılarak 13246 yansıma toplanmış ve bu yansımaların 833

tanisi bağımsız yansımalar olduğu tespit edilmiştir. Lorentz ve kutuplanma düzeltmesi uygulanan verilerden $I \geq 2\sigma(I)$ koşulunu sağlayan 743 yansıma, gözlenen yansıma olarak alınmıştır. S_8 kristaline ait kristal verileri veri toplama ve arıtım işlerine ait bilgiler Çizelge 4.7’de verilmiştir.

Çizelge 4.7. EBR-2 (S_8) kristaline ait kristal verileri, veri toplama ve yapı arıtım bilgileri.

Kimyasal Formül	S_8
Moleküler Ağırlık	1025.92
Sıcaklık	293(2)K
Dalga Boyu	0.71073 Å
Kristal Sistemi	Ortorombik
Uzay Grubu	Fddd
Birim Hücre Parametreleri	$a=10.4645(9)\text{Å}$ $b=12.8664(9)\text{Å}$ $c=24.496(2)\text{Å}$ ve $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
Birim Hücresinin Hacmi	$3298.2(5)\text{Å}^3$
Birim Hücredeki Molekül Sayısı (Z)	4
Hesaplanan Yoğunluk	2.066 g cm^{-3}
Çizgisel Soğurma Katsayısı (μ)	2.065 mm^{-1}
θ Aralığı	$3.327^\circ/28.357^\circ$
h, k, l Aralığı	$-13 \leq h \leq 13; -17 \leq k \leq 17; -32 \leq l \leq 32$
Toplam Yansıma Sayısı	13246
Bağımsız Yansıma Sayısı	833
Gözlenen Yansıma Sayısı ($I > 2\sigma$)	743
Goof(S)	1.101
R ($I > 2\sigma$)	0.0649
wR ($I > 2\sigma$)	0.2037
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}$ ($e\text{ Å}^{-3}$)	0.584, -0.542



Şekil 4.10. EBR-2 elemetinin molekül yapısı

Kükürt atomu, doğada saf element halinde veya sülfid ve sülfat mineralleri halinde bulunabilir. Yaşam için hayati bir elementtir. Sistein ve metiyonin isimli iki aminoasidin yapısında bulunmaktadır. Ticari olarak öncelikle gübre üretiminde, bunun yanında barut, kibrit, insektisit (böcek öldürücü) ve fungusit (mantar öldürücü) maddelerin yapımında kullanılmaktadır. Kükürt, mikroorganizmalardan insanlara kadar bütün canlıların yaşamlarında ve büyümelerinde rol oynayan temel bir atomdur. Bitkiler ve mikroorganizmalar, inorganik kükürten yararlanabilme yeteneğine sahiptir; bunlar yükseltgenmiş halde bulunan kükürdü indirgeyerek kükürtlü aminoasitlere dönüştürebilirler. Memelilerse, inorganik kükürten yararlanamazlar ve bu nedenle kükürtlü aminoasitleri bitkisel kaynaklardan almak zorundadırlar. Glutatyon, koenzim A gibi proteinler, biyotin ve tiyamin gibi vitaminler, lipoik asit ve penisilin gibi bitki ve mantar metabolitleri canlı organizmalar için hayati öneme sahip kükürtlü bileşiklerdir. Oda sıcaklığında kükürt, yumuşak, parlak sarı, polihedron kristal yapıda bir maddedir. Kokusu, H_2S 'den kaynaklanan çürük yumurta kokusuyla bağdaştırılır. Organik kükürt bileşikleri elementel kükürten daha fazla oranda bulunur. Kükürt, mavi bir alevle yanar ve SO_2 oluşur, suda çözünmez, fakat CS_2 içinde çözünür. Daha az oranlarda da benzen ve toluen gibi apolar çözücüler içerisinde çözünebilir. 0, -2, +2, +4 ve +6 değerlikli halleri vardır. Asal gazlar dışındaki tüm elementlerle kararlı bileşikler oluştururlar. Kükürt, katı haldeyken genellikle siklik taç şekilli S_8 molekülleri halinde bulunur (Güneş 2010).

Bu şekilde gevşek tutulan elektronlar daha fazla polarize olabilirler, elektrofilik maddelerle, hafif elementlere göre daha kolay ve hızlı bir şekilde etkileşirler.

Kükürt, periyodik tablonun VIA grubunda, oksijenin hemen altında bulunduğundan, organik kükürtlü bileşiklerin kimyası oksijen analoglarına benzemektedir. Aslında alkoller, tiyoller, eterler ve sülfidler arasında pek çok benzerlik bulunmaktadır. Çünkü iki elementin de dış yörüngedeki elektronik konfigürasyonu aynıdır (s^2p^4). Ancak kükürdün oksijenden farklı davranmasına yol açacak pek çok faktör vardır.

1) Kükürt atomu (elektronegativite 2.44), oksijenden (3.5) daha az elektronegatifdir. Bu da oksijenli analoglarıyla karşılaştırıldığında organik kükürtlü bileşiklerin iyonik karakterini ve hidrojene bağlanma etkinliğini azaltır.

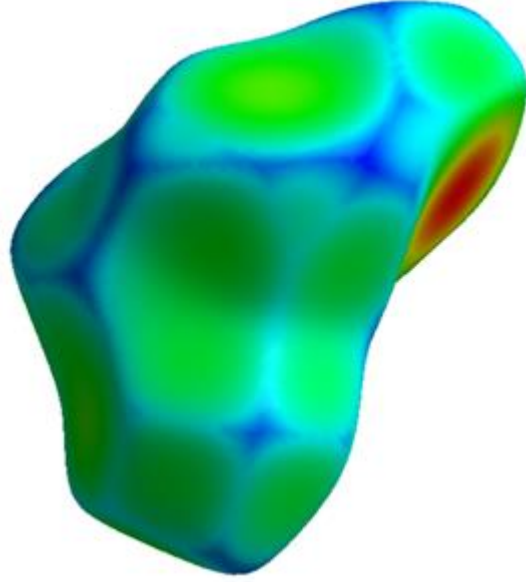
2) Kükürt, periyodik tablonun 2. ve daha üstündeki periyotlarında bulunan pek çok element gibi normal π çifte bağı oluşturmaya isteksizdir. Bu nedenle tiyokarbonil bileşikler ($C=S$) daha nadir bulunur, kararsız ve polimerize olmaya eğilimlidirler. Bu, 3p orbitallerinin üst üste gelmesinden kaynaklanan p π -d π bağlanmasının düşük etkinliği ve kükürt atomunun karbona göre daha geniş olmasının bir sonucudur. Yine oksijenden farklı olarak, diatomik S_2 molekülü göreceli olarak daha kararsızdır. Kükürdün en kararlı formu siklooktasülfür olarak bilinen siklik S_8 molekülüdür (Güneş 2010).

3) Kükürt atomu oksijenden daha geniştir ve son yörünge elektronları, çekirdeğin pozitif çekim gücüne karşı daha fazla korunmaktadır. Bunun sonucu olarak kükürt, oksijene göre daha fazla polarize olabilmektedir. Ortaklanmamış elektron çiftleri daha iyi bir nükleofil olmasını sağlar, ancak asitle reaksiyonlarında daha zayıf bazdır. Kükürdün son yörüngesindeki elektron kabuğu yalnızca s- ve p- elektronlarını değil aynı zamanda boş d- elektronlarını da bağ yaparken kullanır. Bu nedenle kükürdün değerliği oksijenden farklı olarak 2 değildir. Kükürt oktetini genişletebilir ve çok sayıda yüksek oksidasyon sayılarına sahip hipervalent bileşikler oluşturabilir: SO_2 , SO_3 , SF_4 , SF_6 , organik sülfoksidler, sülfonlar ve sülfonik asitler.

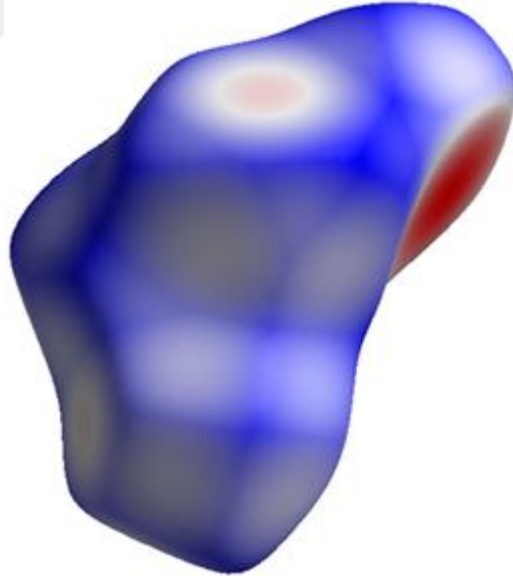
Tiyoller, disülfidler, polisülfidler, tiyoeterler, tiyoesterler, tiyoasetaller, tiyokarboniller, sülfonik asitler, sülfonik esterler, sülfonamidler gibi çok çeşitli organik kükürtlü bileşik türleri bulunmaktadır.

Kükürt, yapısal çeşitliliği nedeniyle en çok çalışılan elementlerden biri olmuştur. Tarihsel olarak, ortorombik kükürt (yani, ortam koşullarındaki kararlı biçim), X-ışını yöntemleriyle karakterize edilen ilk kristal yapılardan biridir. O zamandan beri 50 kükürt allotropu tanımlanmıştır. Bunlardan Hem α -ortombik hem de β -monoklinik kükürt S_8 moleküler birimlerine dayanmaktadır (Crapanzano, 2006). Her iki yapıda molekülün geometrisi, aynı uzunluklarda, bağ açıları ve burulma açıları farklı paketleme ortamları tarafından etkilense de hemen hemen aynıdır. α – ortorombik sülfür bağ uzunluğu 2.048 (3)Å, β – monoklinik sülfür bağ uzunluğu 2.05 (2)Å olup yaklaşık değerlerdir (Rettig *et al.* 1987). S_8 molekülü taç şeklinde, büzülmüş bir konformasyona sahiptir; Dihedral açılar işaret olarak değişir, böylece nokta simetrisi D_{4d} ile bir zig-zag halkası elde edilir. Primitif hücre, C_2 simetri bölgelerinde dört molekül içerir (Rettig *et al.* 1987).

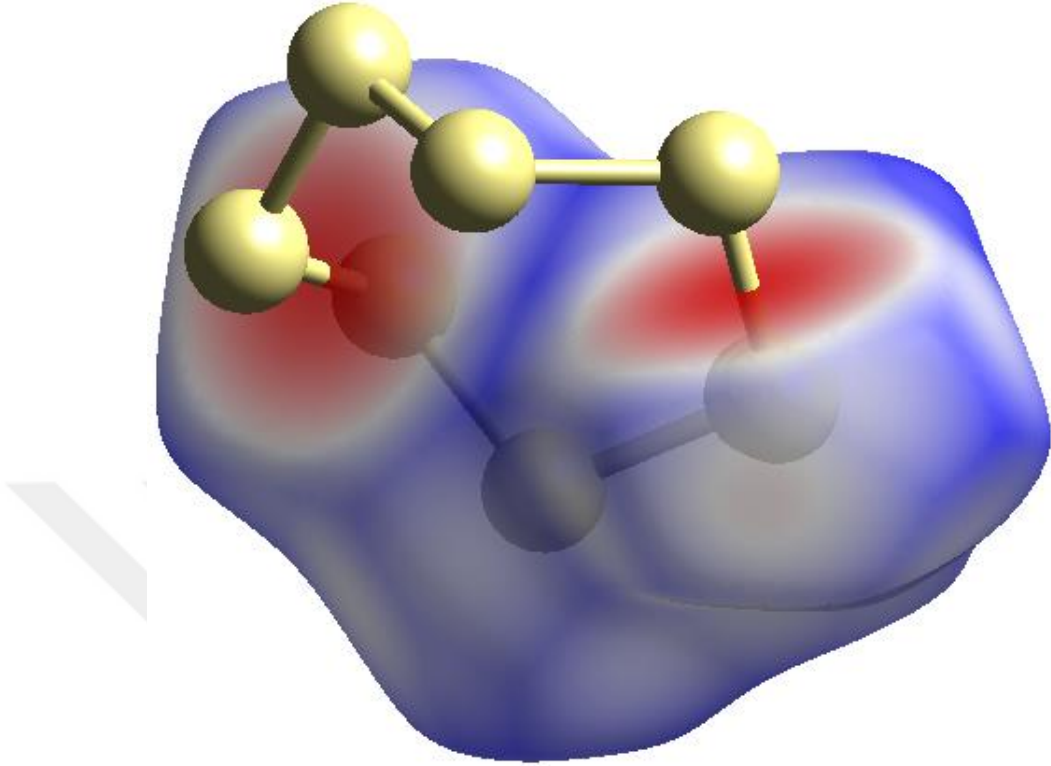
(a)



(b)



Şekil 4.11. EBR-2 bileşğinin d_e ve d_{norm} ile haritalanmış Hirshfeld yüzeyi (a) ve d_{norm} (b).



Şekil 4.12. EBR-2 bileşiğine ait S...S kısa temasının d_{norm} Hirshfeld yüzeyinde vurgulanması

Çizelge 4.8. EBR-2 (S_8) kristaline ait atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri (Å^2).

		x/a	y/b	z/c	U
S1	S	0.1059(2)	0.20289(15)	0.54861(7)	0.0442(6)
S2	S	0.03578(17)	0.15772(16)	0.37047(7)	0.0422(6)
S3	S	0.04277(18)	0.22968(16)	0.49593(8)	0.0441(6)
S4	S	0.0341(2)	0.28045(14)	0.42369(8)	0.0449(6)

Çizelge 4.9. EBR-2 (S_8) kristaline ait atomların anizotropik sıcaklık parametreleri (Å^2)

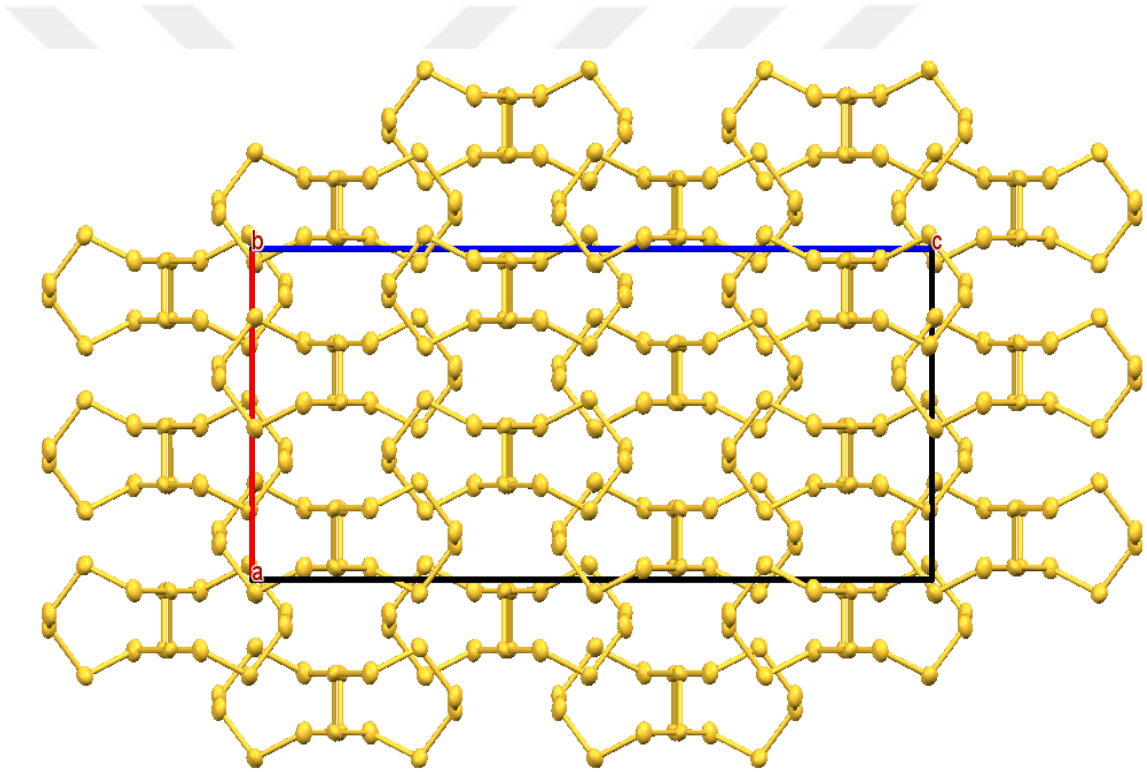
	U11	U22	U33	U23	U13	U12
S1	0.0597(12)	0.0399(10)	0.0329(9)	-0.0082(6)	-0.0045(7)	0.0031(7)
S2	0.0334(9)	0.0616(12)	0.0318(9)	-0.0037(7)	-0.0062(6)	-0.0013(6)
S3	0.0432(10)	0.0482(11)	0.0408(10)	-0.0008(7)	0.0049(7)	0.0089(7)
S4	0.0574(12)	0.0376(9)	0.0396(10)	0.0090(7)	-0.0039(7)	0.0007(7)

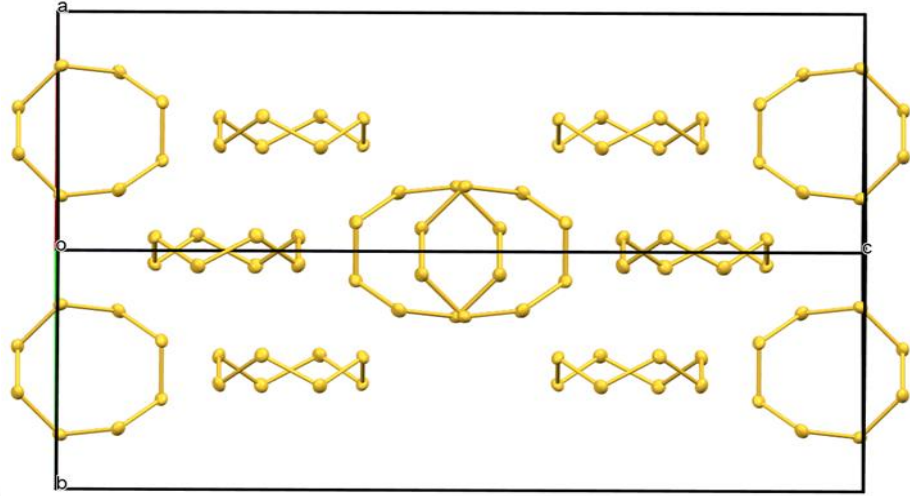
Çizelge 4.10. EBR-2 (S_8) kristaline ait seçilen bağ uzunlukları (Å)

S1 S1	2.044(4)	S1 S3	2.050(3)
S2 S4	2.048(3)	S2 S2	2.048(4)
S3 S4	2.051(3)		

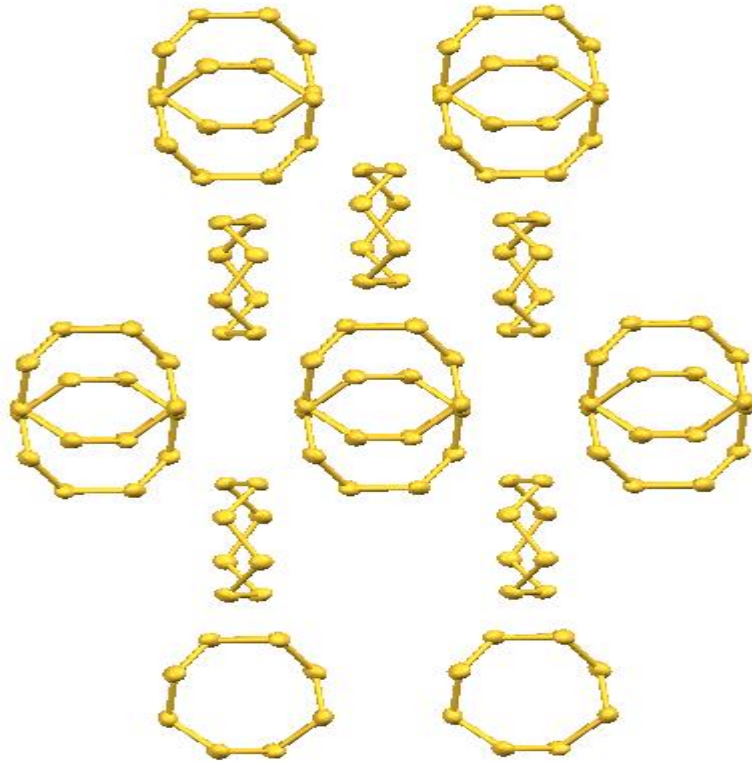
Çizelge 4.11. EBR-2 (S_8) kristaline ait seçilen torsiyon açıları ($^\circ$)

S1 S1 S3	108.27(13)	S4 S2 S2	108.94(12)
S1 S3 S4	107.39(12)	S2 S4 S3	107.88(12)

**Şekil 4.13.** EBR-2 bileşiğinin kristal paketlenmesinin b -ekseni boyunca birim hücre örgüsü.

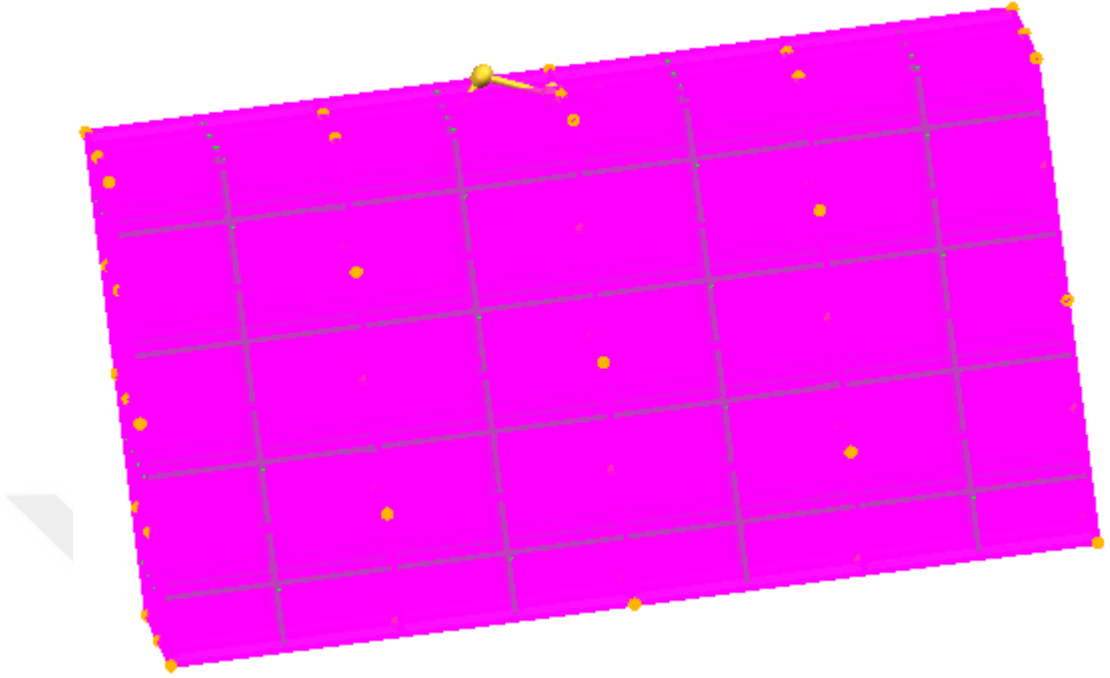


Şekil 4.14. EBR-2 Bileşiğın kristal paketlenmesinin *b*-ekseni boyunca birim hücre örgüsü.

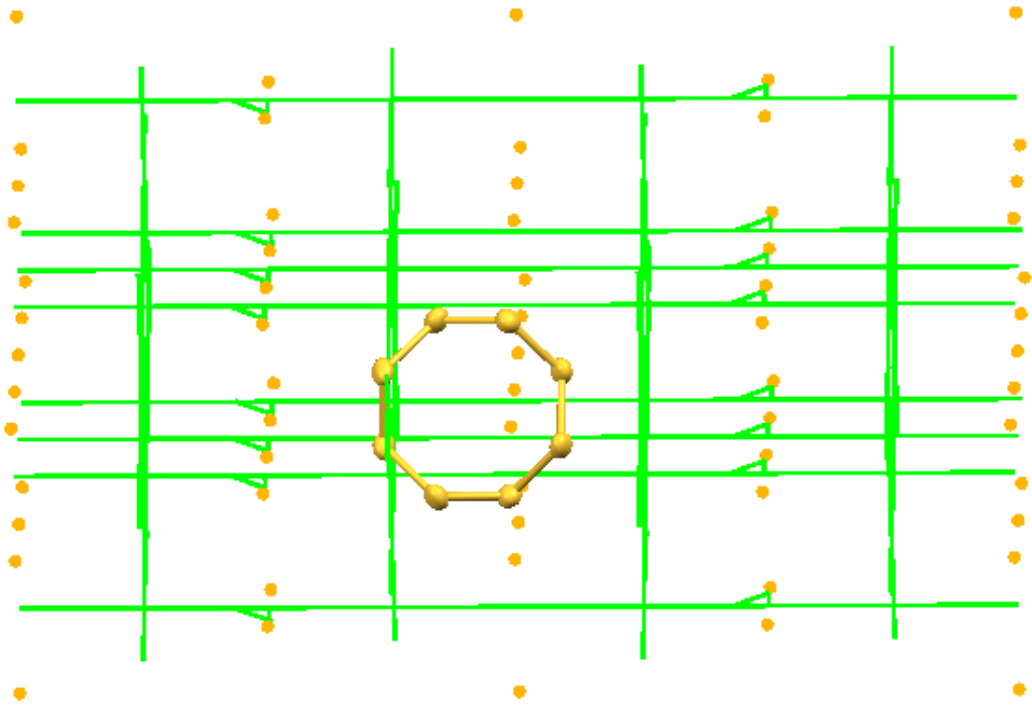


Şekil 4.15. EBR-2 (S_8) alfa-sulfürün diyagonal eksen boyunca "crankshaft" görüntüsü.

Ortorombik allotropta halkalar, her biri "crankshaft" olarak adlandırılan kristal *c*-eksenine dik olarak iki katman halinde düzenlenmiştir.



Şekil 4.16. EBR-2 Bileşiğine ait simetri elemanları



Şekil 4.17. EBR-2 bileşiğine ait simetri elemanları
(Vida eksenleri (yeşil), Nokta simetrisi (turuncu), Kayma düzlemi (mor))

Çizelge 4.12. EBR-2 bileşiğine ait simetri elemanları

$1/4-x, 1/4-y, z$	Dönme ekseni (2-kat)	$1/8, 1/8, 1/8$ de $[1, 0, 0]$ yönü ile 2 katlı dönme ekseni
$x, 1/4-y, 1/4-z$	Dönme ekseni (2-kat)	$X, 1/8, 1/8$ de $[1, 0, 0]$ yönü ile 2 katlı dönme ekseni
$1/4-x, y, 1/4-z$	Dönme ekseni (2-kat)	$1/8, y, 1/8$ de $[0, 1, 0]$ yönü ile 2 katlı dönme ekseni
$x, 1/2+y, 1/2+z$	Merkezleme vektörü	$[0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}]$ merkezleme vektörü
$1/4-x, 3/4-y, 1/2+z$	Vida ekseni (2-kat)	$[0, 0, 1/2]$ vida bileşeni ile $1/8, 3/8, z$ 'de $[0, 0, 1]$ yönü ile 2 katlı vida ekseni
$x, 3/4-y, 3/4-z$	Dönme ekseni (2-kat)	$X, 3/8, 3/8$ 'de $[1, 0, 0]$ yönü ile 2 katlı dönme ekseni
$1/4-x, 1/2+y, 3/4-z$	Vida ekseni (2-kat)	$[0, \frac{1}{2}, 0]$ vida bileşeni ile $1/8, y, 3/8$ de $[0, 1, 0]$ yönü ile 2 katlı vida ekseni
$1/2+x, y, 1/2+z$	Merkezleme vektörü	$[1/2, 0, \frac{1}{2}]$ merkezleme vektörü
$3/4-x, 1/4-y, 1/2+z$	Vida ekseni (2-kat)	$[0, 0, \frac{1}{2}]$ de vida bileşeni ile $3/8, 1/8, z$ 'de $[0, 0, 1]$ yönü ile 2 katlı vida ekseni
$1/2+x, 1/4-y, 3/4-z$	Vida ekseni (2-kat)	$[1/2, 0, 0]$ vida bileşeni ile $x, 1/8, 3/8$ 'de $[1, 0, 0]$ yönü ile 2 katlı vida ekseni
$3/4-x, y, 3/4-z$	Dönme ekseni (2-kat)	$3/8, y, 3/8$ 'de $[0, 1, 0]$ yönü ile 2 katlı dönme ekseni
$1/2+x, 1/2+y, z$	Merkezleme vektörü	$[1/2, \frac{1}{2}, 0]$ merkezleme vektörü
$3/4-x, 3/4-y, z$	Dönme ekseni (2-kat)	$3/8, 3/8, z$ 'de $[0, 0, 1]$ yönü ile 2 katlı dönme ekseni
$1/2+x, 3/4-y, 1/4-z$	Vida ekseni (2-kat)	$[1/2, 0, 0]$ vida bileşeni ile $x, 3/8, 1/8$ 'de $[1, 0, 0]$ yönü ile 2 katlı vida ekseni
$3/4-x, 1/2+y, 1/4-z$	Vida ekseni (2-kat)	$[0, \frac{1}{2}, 0]$ vida bileşeni ile $3/8, y, 1/8$ 'de $[0, 1, 0]$ yönü ile 2 katlı vida ekseni
$-x, -y, -z$	Simetri merkezi	$[0, 0, 0]$ 'da tersine çevirme
$3/4+x, 3/4+y, -z$	Kayma düzlemi	$[3/4, \frac{3}{4}, 0]$ kayma bileşeni ile $[0, 0, 1]$ 'e dik kayma düzlemi
$-x, 3/4+y, 3/4+z$	Kayma düzlemi	$[0, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}]$ kayma bileşeni ile $[1, 0, 0]$ 'a dik kayma düzlemi

Çizelge 4.12. (devam)

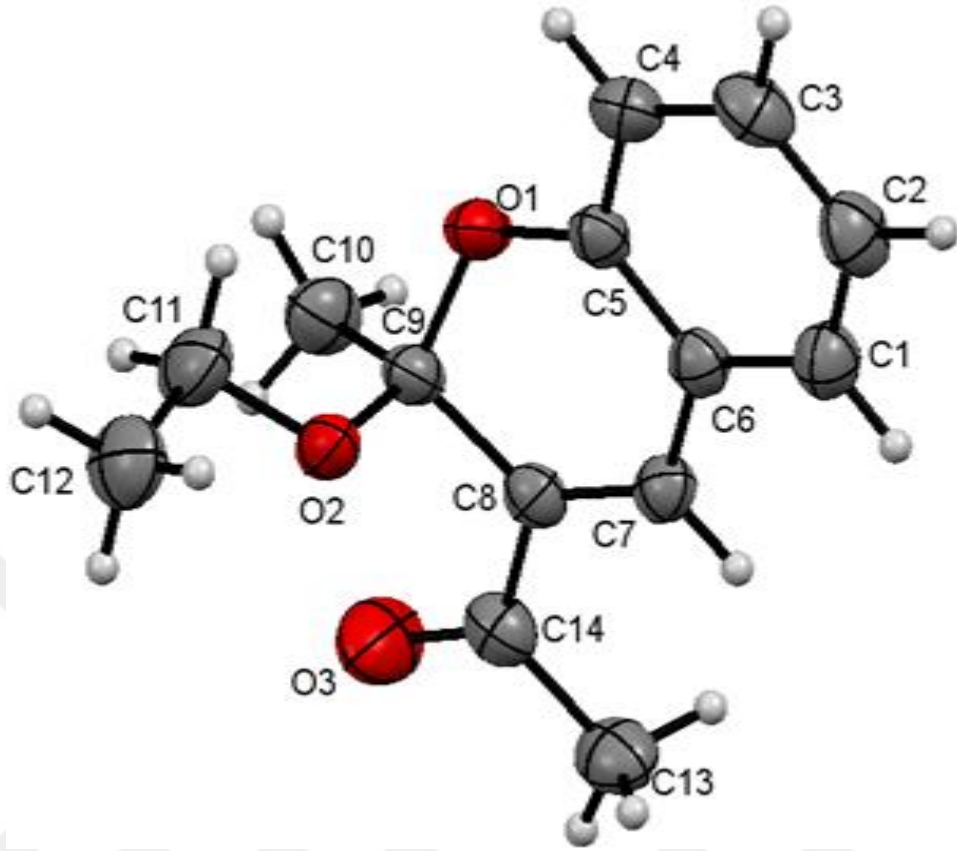
$3/4+x, -y, 3/4+z$	Kayma düzlemi	$[3/4, 0, 3/4]$ kayma bileşeni ile $[0, 1, 0]$ 'a dik kayma düzlemi
$-x, 1/2-y, 1/2-z$	Simetri merkezi	$[0, 1/4, 1/4]$ 'de tersine çevirme
$3/4+x, 1/4+y, 1/2-z$	Kayma düzlemi	$[3/4, 1/4, 0]$ kayma bileşeni ile $[0, 0, 1]$ 'e dik kayma düzlemi
$-x, 1/4+y, 1/4+z$	Kayma düzlemi	$[0, 1/4, 1/4]$ kayma bileşeni ile $[1, 0, 0]$ 'a dik kayma düzlemi
$3/4+x, 1/2-y, 1/4+z$	Kayma düzlemi	$[3/4, 0, 1/4]$ kayma bileşeni ile $[0, 1, 0]$ 'a dik kayma düzlemi
$1/2-x, -y, 1/2-z$	Simetri merkezi	$[1/4, 0, 1/4]$ 'de tersine çevirme
$1/4+x, 3/4+y, 1/2-z$	Kayma düzlemi	$[1/4, 3/4, 0]$ kayma bileşeni ile $[0, 0, 1]$ 'e dik kayma düzlemi
$1/2-x, 3/4+y, 1/4+z$	Kayma düzlemi	$[0, 3/4, 1/4]$ kayma bileşeni ile $[1, 0, 0]$ 'a dik kayma düzlemi
$1/4+x, -y, 1/4+z$	Kayma düzlemi	$[1/4, 0, 1/4]$ kayma bileşeni ile $[0, 1, 0]$ 'a dik kayma düzlemi
$1/2-x, 1/2-y, -z$	Simetri merkezi	$[1/4, 1/4, 0]$ 'de tersine çevirme
$1/4+x, 1/4+y, -z$	Kayma düzlemi	$[1/4, 1/4, 0]$ kayma bileşeni ile $[0, 0, 1]$ 'e dik kayma düzlemi
$1/2-x, 1/4+y, 3/4+z$	Kayma düzlemi	$[0, 1/4, 3/4]$ kayma bileşeni ile $[1, 0, 0]$ 'a dik kayma düzlemi
$1/4+x, 1/2-y, 3/4+z$	Kayma düzlemi	$[1/4, 0, 3/4]$ kayma bileşeni ile $[0, 1, 0]$ 'a dik kayma düzlemi

4.3. EBR-3 1-(2-Etoksi-2-metil-2H-kromen-3-il)-etanon ($C_{28}H_{32}O_6$) Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı

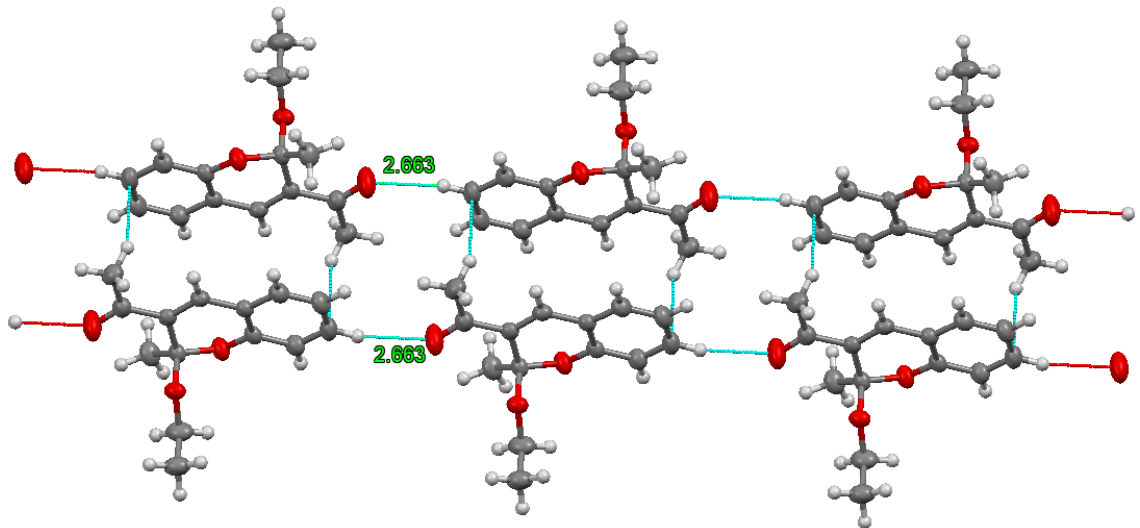
EB-3 kristalinin yapısı monoklinik $C2/c$ uzay grubunda Olex2 solve programı ile çözülmüş, arıtım işlemleri shelxl programı ile yapılmıştır. Birim hücre içerisinde 4 molekül ($Z=4$) olacak şekilde yerleşmiştir. Birim hücre parametreleri ise $a=20.1989(17)\text{Å}$, $b=7.3837(6)\text{Å}$, $c=18.8593(17)\text{Å}$ ve $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta=120.887^\circ(3)$ olarak bulunmuştur. $0,71073 \text{ Å}$ dalga boylu MoK_α ışınları kullanılarak 5987 yansıma toplanmış ve bu yansımaların 2693 tanesi bağımsız yansımalar olduğu tespit edilmiştir. Lorentz ve kutuplanma düzeltmesi uygulanan verilerden $I \geq \sigma(I)$ koşulunu sağlayan 1724 yansıma, gözlenen yansıma olarak alınmıştır. $C_{28}H_{32}O_6$ kristaline ait veri toplama ve arıtım işlemlerine ait bilgiler Çizelge 4.13’de verilmiştir.

Çizelge 4.13. EBR-3 ($C_{28}H_{32}O_6$) kristaline ait kristal verileri, veri toplama ve yapı arıtım bilgileri

Kimyasal Formül	$C_{28}H_{32}O_6$
Moleküler Ağırlık	464.53
Sıcaklık	-273.15(2)K
Dalga Boyu	0.71073 Å
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	$C2/c$
Birim Hücre Parametreleri	$a=20.1989(17)\text{Å}$, $b=7.3837(6)\text{Å}$, $c=18.8593(17)\text{Å}$ ve $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta=120.887^\circ(3)$
Birim Hücresinin Hacmi	$2413.8(4) \text{ Å}^3$
Birim Hücredeki Molekül Sayısı (Z)	4
Hesaplanan Yoğunluk	1.278 g cm^{-3}
Çizgisel Soğurma Katsayısı (μ)	0.089 mm^{-1}
θ Aralığı	$2.999^\circ/28.309^\circ$
h, k, l Aralığı	$-25 \leq h \leq 26$; $-7 \leq k \leq 9$; $-25 \leq l \leq 19$
Toplam Yansıma Sayısı	5987
Bağımsız Yansıma Sayısı	2693
Gözlenen Yansıma Sayısı ($I > 2\sigma$)	1724
GooF(S)	1.038
R ($I > 2\sigma$)	0.0538
wR ($I > 2\sigma$)	0.1166
$\Delta\rho_{\max}$, $\Delta\rho_{\min}$ ($e \text{ Å}^{-3}$)	0.187, -0.160



Şekil 4.18. EBR-3 Kristalinin moleküler yapısı.

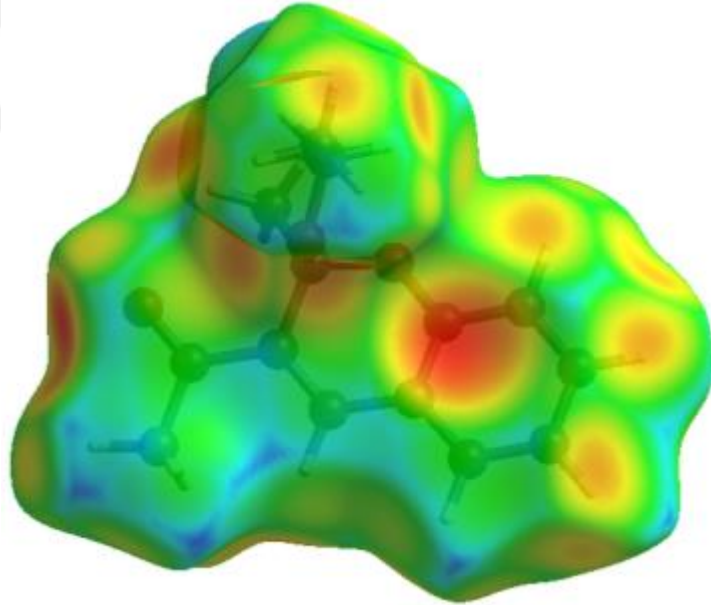


Şekil 4.19. EBR-3 Kristalinin Polimer zincir yapısı (C3-O3...H3=2.663Å)

Polimerik yapı özelliğine sahip ($C-O\cdots H=2.663\text{\AA}$) bileşik, $C_{28}H_{32}O_6$ 'teki kromenil kaynaşmış halka sisteminin Csp^3 atomu, diğer atomların düzleminde $0.407(2) \text{ \AA}$ ile sapmaktadır (r.m.s sapma= 0.041 \AA) (Zonouzi *et al.* 2009). Etoksi sübstituent bir yalancı aksel pozisyon işgal etmektedir. Piran halkasının C9'daki metil grubu ise bir - anti-periplanar konformasyon [$C5-O1-C9-C10=-161.10(14)^\circ$].

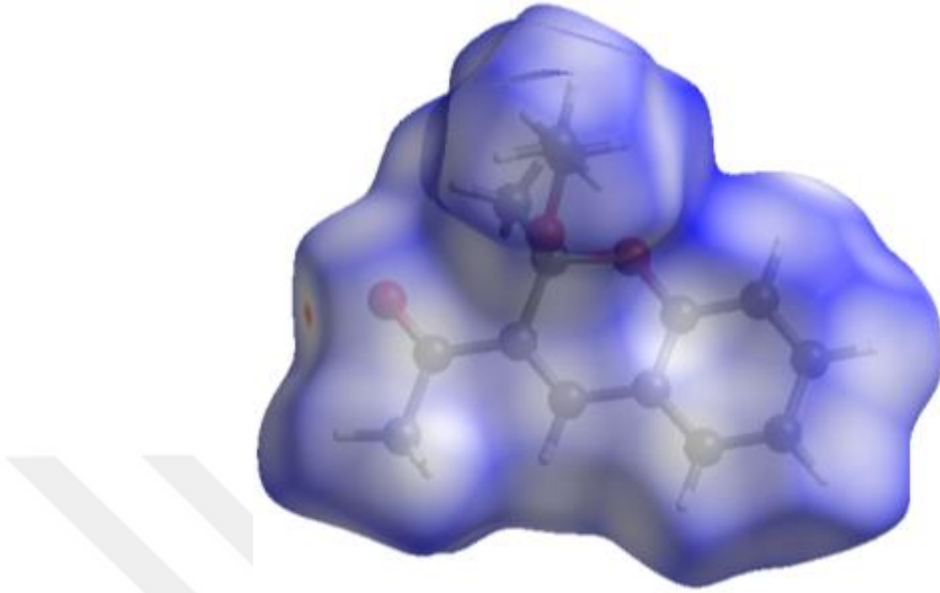
$C_{28}H_{32}O_6$ molekülünde hidrojen atomları geometrik konumlandırılırken C-H bağ uzunlukları 0.93 \AA , metil C-H₃ bağ uzunlukları 0.96 \AA olarak sabitlendi. Yapıya ait bazı önemli bağ uzunlukları, O1-C5 bağı için $1.360(2) \text{ \AA}$, olarak gözlenmiştir ve bu yapıda bulunan literatürde C-O= $1.360(4) \text{ \AA}$ bağ uzunluğu benzer olarak belirtilen bileşik değerleri ile uygun olduğu görülmüştür (Deveci 2006).

(a)



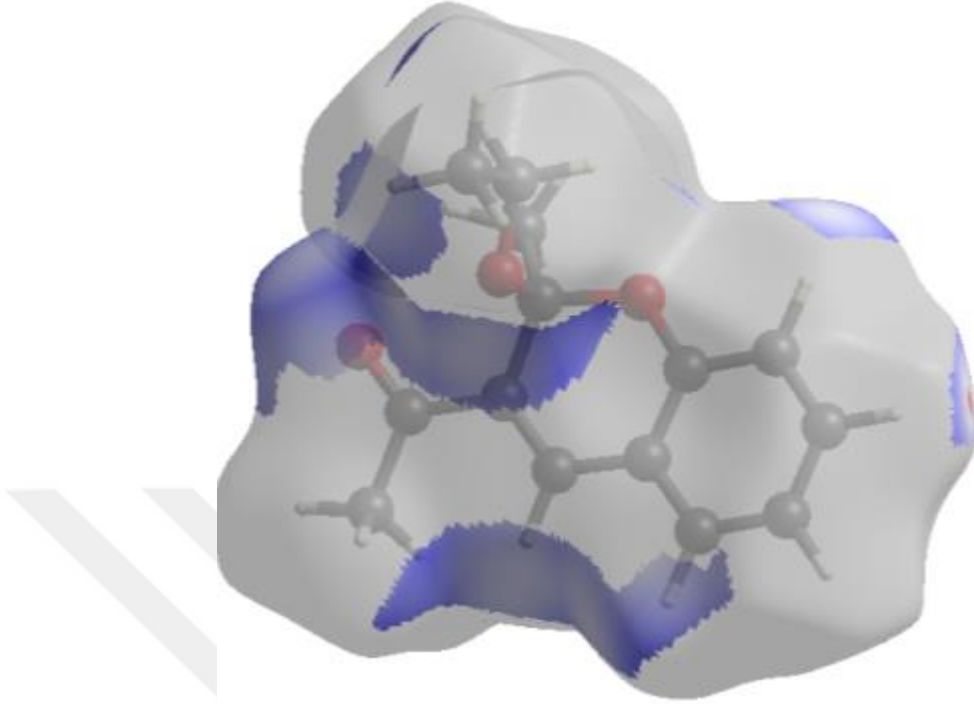
Şekil 4.20. (devam)

(b)



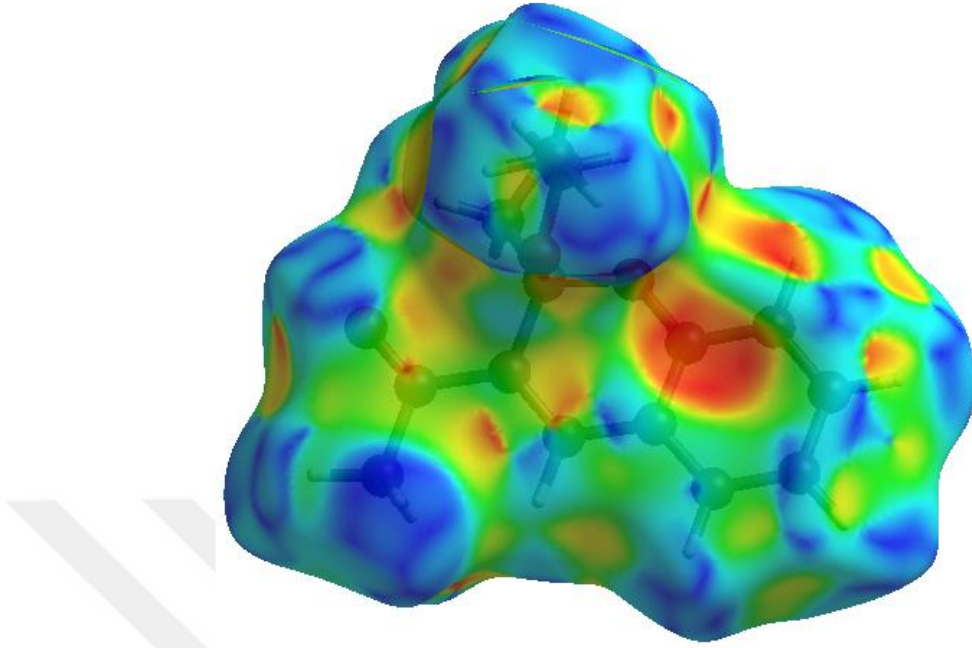
Şekil 4.20. EBR-3 bileşiğinin de ile haritalanmış Hirshfeld yüzeyi (a) ve dnorm (b)

En önemli etkileşim, $H\cdots H$ 'nin %61.7'lik katkıda bulunduğu genel kristal küme Şekil 4.23b'de yaygın şekilde yansıtılır. Bu şekilde molekülün büyük hidrojen içeriği nedeniyle yüksek yoğunlukta dağılmış noktalar görülmektedir. Şekil 4.23c'de kristaldeki $C-H\cdots\pi$ yokluğunda $H\cdots C/C\cdots H$ temaslarında Hirshfeld yüzeyine %15.5'lik katkısı bulunan parmak izi çiziminde karakteristik kanat çiftleri ve de + di 2.9Å 'de kısa atomlararası $H\cdots C/C\cdots H$ temasları sonucu ince kenar çifti tasvir olunur (Şekil 4.23).



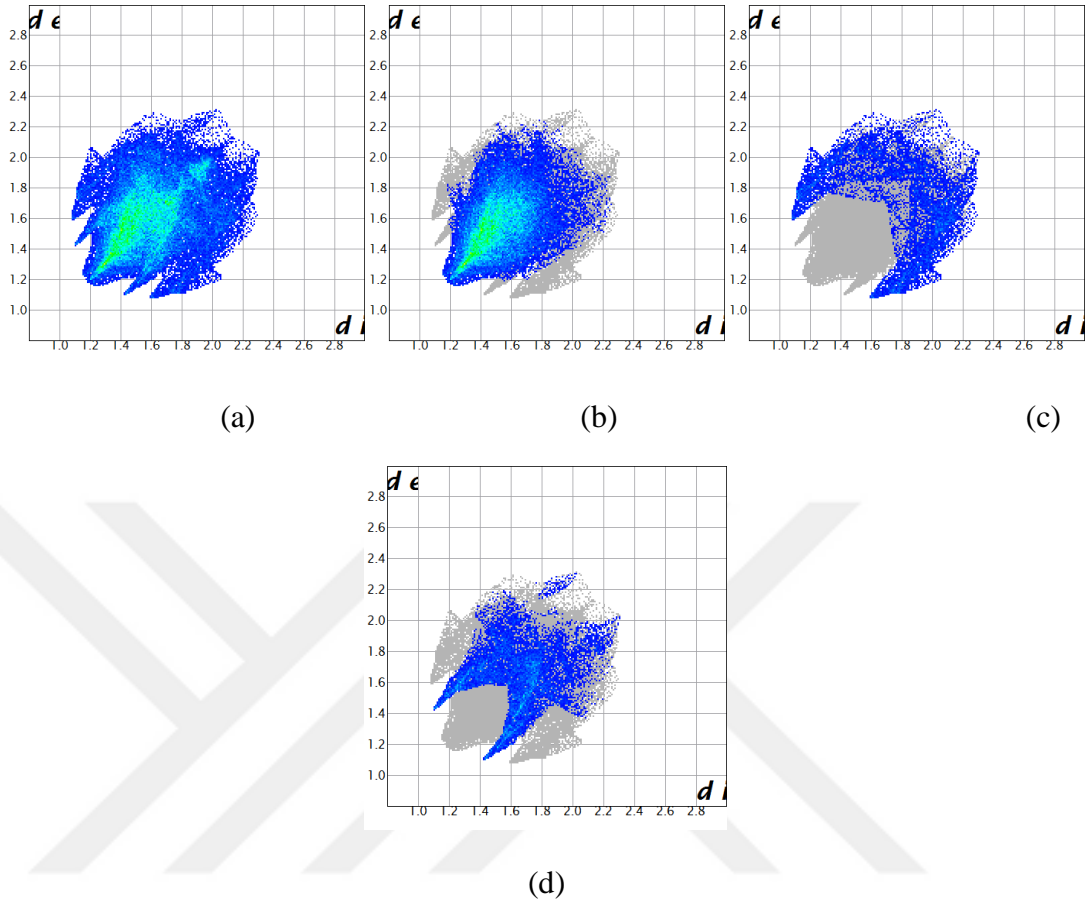
Şekil 4.21. d_{norm} yüzeyi üzerinde $\text{O}\cdots\text{H}$ ve $\text{H}\cdots\text{O}$ temaslarının seçici olarak vurgulanması

d_{norm} şekil üzerinde bulunan parlak kırmızı lekeler, onların baskın hidrojen bağlarındaki vericiler ve alıcılar olarak rollerini gösterir. Bu O ve H atomları, sırasıyla Şekil 4.21’de gösterildiği gibi, Hirshfeld yüzeyi elektrostatik potansiyel üzerinde pozitif ve negatif potansiyellere karşılık gelen mavi ve kırmızı bölgeler olarak görünürler. Kırmızı bölgeler negatif elektrostatik potansiyeli (hidrojen bağı alıcıları) gösterirken, mavi bölgeler pozitif elektrostatik potansiyeli (hidrojen bağı vericileri) göstermektedir. Toplam iki boyutlu parmak izi çizimi ve bunların $\text{H}\cdots\text{H}$, $\text{H}\cdots\text{C}/\text{C}\cdots\text{H}$, $\text{H}\cdots\text{O}/\text{O}\cdots\text{H}$, $\text{C}\cdots\text{C}$, $\text{O}\cdots\text{C}/\text{C}\cdots\text{O}$, ve $\text{O}\cdots\text{O}$ bağlantıları sırasıyla Şekil 4.23’de Hirshfeld yüzeyine katkıları ile birlikte gösterilmektedir.



Şekil 4.22. EBR-3 kristalinin hirshfeld yüzey şekil indeksi çizimi

Hirshfeld yüzeyinin şekil indeksi, bitişik kırmızı ve mavi üçgenlerin varlığı ile π - π kümelenmesini görselleştirmek için kullanılan bir araçtır, eğer orada bitişik kırmızı ve/veya mavi üçgen yoksa, π - π etkileşimi yoktur. Şekil 4.22 açıkça π - π etkileşiminin olmadığını gösterir.



Şekil 4.23. EBR-3 bileşiğinin iki boyutlu parmak izi grafikleri

(a) Tüm Etkileşimleri ve (b) H...H %61.7, (c) H...C/C...H %15.5, (d) H...O/O...H %18.5, (e) C...C %3.9, (f) O...C/C...O %0.3

Çizelge 4.13’de kristale ait kristal verileri, veri toplama ve arıtım bilgileri, Çizelge 4.14’de atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri, Çizelge 4.15’te atomların anizotropik sıcaklık parametreleri Çizelge 4.16’da seçilen bağ uzunlukları, Çizelge 4.17’de bağ açıları ve torsiyon açıları verilmiştir. Şekil 4.18’de yapıya ait molekül yapısı çizimi ve Şekil 4.24’de molekülünün paket çizimi verilmiştir.

Çizelge 4.14. EBR-3 ($C_{28}H_{32}O_6$) kristaline ait atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri (\AA^2).

		x/a	y/b	z/c	U_{iso}
O2	O	0.40247(7)	0.48979(15)	0.32796(7)	0.0389(3)
O1	O	0.44545(7)	0.19561(16)	0.33031(7)	0.0410(3)
O3	O	0.28018(8)	0.3973(2)	0.38797(10)	0.0728(5)
C8	C	0.40587(10)	0.3002(2)	0.42707(11)	0.0335(4)
C6	C	0.53907(10)	0.2158(2)	0.47478(10)	0.0339(4)
C7	C	0.47699(10)	0.2632(2)	0.48879(11)	0.0360(4)
H7	H	0.4874	0.2681	0.5439	0.043
C9	C	0.39019(10)	0.3064(2)	0.33881(11)	0.0346(4)
C5	C	0.52003(10)	0.1866(2)	0.39349(10)	0.0332(4)
C4	C	0.57615(11)	0.1365(2)	0.37541(12)	0.0422(5)
H4	H	0.5628	0.1172	0.3198	0.051
C14	C	0.34400(11)	0.3552(3)	0.44344(12)	0.0433(5)
C1	C	0.61533(11)	0.1940(3)	0.53785(12)	0.0436(5)
H1	H	0.6292	0.2140	0.5936	0.052
C10	C	0.31357(11)	0.2303(3)	0.27245(13)	0.0496(5)
H10A	H	0.2723	0.3157	0.2616	0.074
H10B	H	0.3040	0.1145	0.2911	0.074
H10C	H	0.3148	0.2113	0.2217	0.074
C3	C	0.65119(11)	0.1153(3)	0.43891(13)	0.0479(5)
H3	H	0.6897	0.0808	0.4269	0.058
C13	C	0.36195(13)	0.3635(3)	0.53128(13)	0.0533(5)
H13A	H	0.4001	0.4589	0.5610	0.080
H13B	H	0.3828	0.2467	0.5583	0.080
H13C	H	0.3147	0.3902	0.5318	0.080
C2	C	0.67122(11)	0.1434(3)	0.52020(13)	0.0488(5)
H2	H	0.7232	0.1281	0.5636	0.059
C11	C	0.38644(14)	0.5453(3)	0.24757(12)	0.0571(6)
H11A	H	0.3313	0.5252	0.2061	0.069
H11B	H	0.4180	0.4739	0.2312	0.069
C12	C	0.40550(14)	0.7407(3)	0.25189(14)	0.0616(6)
H12A	H	0.3742	0.8100	0.2684	0.092
H12B	H	0.3946	0.7821	0.1975	0.092
H12C	H	0.4603	0.7589	0.2926	0.092

Çizelge 4.15. EBR-3 ($C_{28}H_{32}O_6$) kristaline ait atomların anizotropik sıcaklık parametreleri (\AA^2)

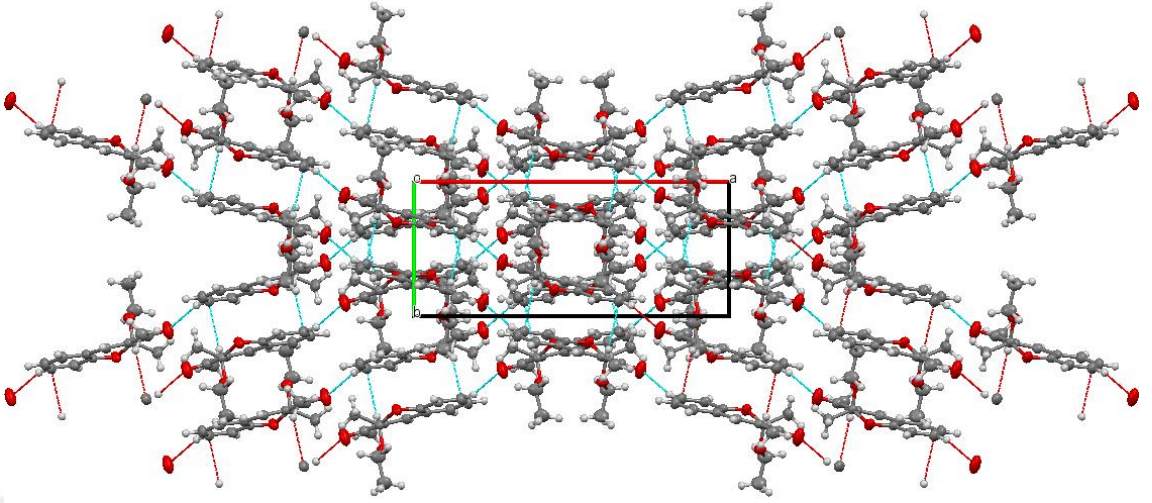
	U11	U22	U33	U23	U13	U12
O2	0.0500(8)	0.0335(7)	0.0335(7)	0.0002(5)	0.0216(6)	0.0004(6)
O1	0.0363(7)	0.0440(7)	0.0361(7)	-0.0091(5)	0.0139(6)	0.0072(6)
O3	0.0438(9)	0.1089(14)	0.0609(10)	-0.0052(9)	0.0236(9)	0.0213(9)
C8	0.0350(10)	0.0271(8)	0.0386(10)	0.0000(7)	0.0190(9)	-0.0013(7)
C6	0.0344(9)	0.0286(8)	0.0364(10)	0.0015(7)	0.0166(8)	0.0000(7)
C7	0.0417(10)	0.0341(9)	0.0338(9)	0.0022(7)	0.0205(9)	-0.0008(8)
C9	0.0329(9)	0.0320(9)	0.0362(9)	-0.0033(7)	0.0157(8)	0.0033(7)
C5	0.0327(9)	0.0262(8)	0.0356(10)	-0.0027(7)	0.0138(8)	0.0010(7)
C4	0.0469(11)	0.0371(10)	0.0447(11)	-0.0042(8)	0.0251(10)	0.0042(9)
C14	0.0426(12)	0.0396(10)	0.0513(12)	0.0009(8)	0.0267(10)	0.0026(9)
C1	0.0401(11)	0.0443(11)	0.0397(11)	0.0016(8)	0.0157(9)	0.0007(9)
C10	0.0390(11)	0.0510(12)	0.0466(11)	-0.0104(9)	0.0132(9)	-0.0031(9)
C3	0.0387(11)	0.0447(11)	0.0636(14)	-0.0019(10)	0.0286(11)	0.0043(9)
C13	0.0639(14)	0.0533(12)	0.0599(13)	0.0042(10)	0.0441(12)	0.0046(10)
C2	0.0329(10)	0.0504(12)	0.0513(12)	0.0014(9)	0.0131(9)	0.0035(9)
C11	0.0798(16)	0.0549(13)	0.0405(12)	0.0039(9)	0.0336(12)	0.0011(11)
C12	0.0786(16)	0.0562(13)	0.0569(13)	0.0126(10)	0.0398(13)	0.0000(12)

Çizelge 4.16. EBR-3 ($C_{28}H_{32}O_6$) kristaline ait seçilen bağ uzunlukları (\AA)

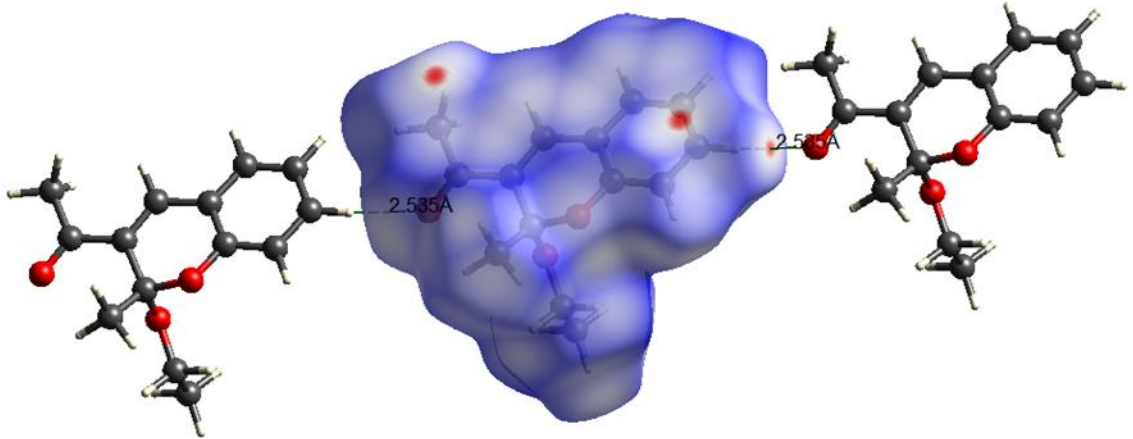
O2 C9	1.410(2)	O2 C11	1.438(2)	O1 C5	1.360(2)
O1 C9	1.4575(19)	O3 C14	1.212(2)	C8 C7	1.333(2)
C8 C14	1.489(2)	C8 C9	1.527(2)	C6 C1	1.390(2)
C6 C5	1.393(2)	C6 C7	1.451(2)	C7 H7	0.9500
C9 C10	1.513(2)	C5 C4	1.391(2)	C4 C3	1.376(3)
C4 H4	0.9500	C14 C13	1.504(3)	C1 C2	1.382(3)
C1 H1	0.9500	C10 H10A	0.9800	C10 H10B	0.9800
C10 H10C	0.9800	C3 C2	1.386(3)	C3 H3	0.9500
C13 H13A	0.9800	C13 H13B	0.9800	C13 H13C	0.9800
C2 H2	0.9500	C11 C12	1.484(3)	C11 H11A	0.9900
C11 H11B	0.9900	C12 H12A	0.9800	C12 H12B	0.9800
C12 H12C	0.9800				

Çizelge 4.17. EBR-3 (C₂₈H₃₂O₆) kristaline ait seçilen torsiyon açıları (°)

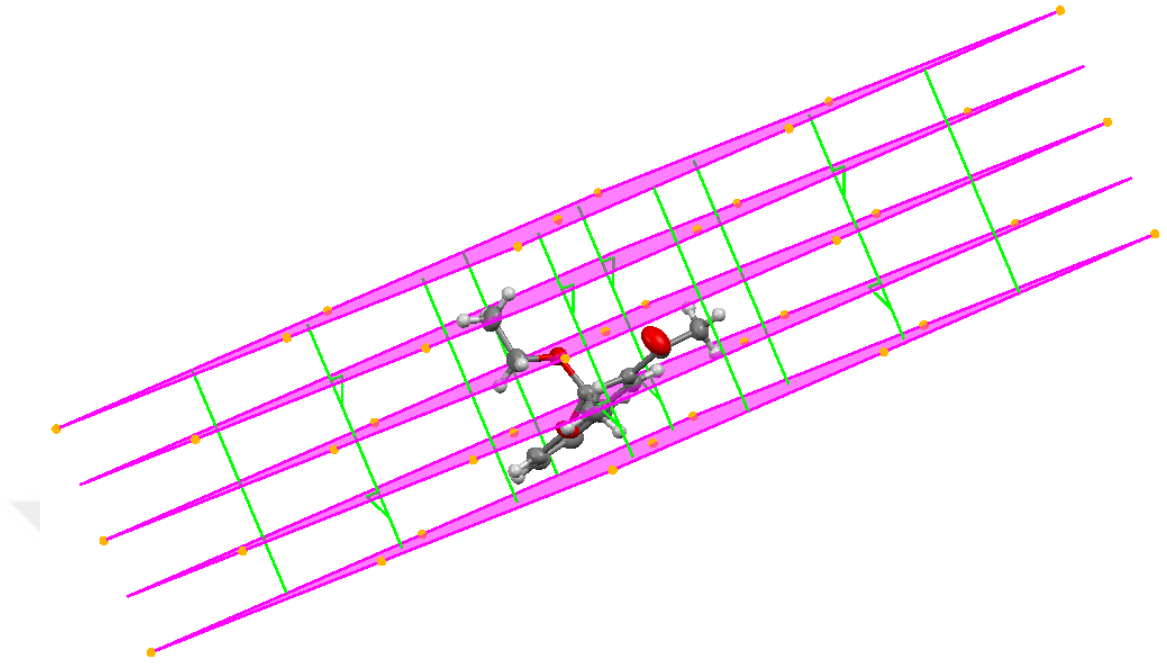
C9 O2 C11	117.74(13)	C5 O1 C9	119.82(12)	C7 C8 C14	121.19(16)
C7 C8 C9	119.04(15)	C14 C8 C9	119.42(16)	C1 C6 C5	118.86(15)
C1 C6 C7	123.63(16)	C5 C6 C7	117.50(16)	C8 C7 C6	122.37(16)
C8 C7 H7	118.8	C6 C7 H7	118.8	O2 C9 O1	108.74(13)
O2 C9 C10	114.71(15)	O1 C9 C10	102.51(13)	O2 C9 C8	103.48(13)
O1 C9 C8	111.17(14)	C10 C9 C8	116.25(15)	O1 C5 C4	118.27(15)
O1 C5 C6	120.84(14)	C4 C5 C6	120.77(17)	C3 C4 C5	119.29(17)
C3 C4 H4	120.4	C5 C4 H4	120.4	O3 C14 C8	121.67(17)
O3 C14 C13	119.25(17)	C8 C14 C13	119.06(18)	C2 C1 C6	120.56(18)
C2 C1 H1	119.7	C6 C1 H1	119.7	C9 C10 H10A	109.5
C9C10 H10B	109.5	H10A C10 H10B	109.5	C9 C10 H10C	109.5
H10AC10H10C	109.5	H10B C10 H10C	109.5	C4 C3 C2	120.76(17)
C4 C3 H3	119.6	C2 C3 H3	119.6	C14 C13 H13A	109.5
C14 C13 H13B	109.5	H13A C13 H13B	109.5	C14 C13 H13C	109.5
H13A C13 H13C	109.5	H13B C13 H13C	109.5	C1 C2 C3	119.76(19)
C1 C2 H2	120.1	C3 C2 H2	120.1	O2 C11 C12	107.90(16)
O2C11H11A	110.1	C12C11H11A	110.1	O2 C11 H11B	110.1
C12C11H11B	110.1	H11A C11 H11B	108.4	C11 C12 H12A	109.5
C11C12H12B	109.5	H12A C12 H12B	109.5	C11 C12 H12C	109.5
H12A C12 H12C	109.5	H12B C12 H12C	109.5	C14 C8 C7 C6	-177.72(16)
C9 C8 C7 C6	-4.5(2)	C1 C6 C7 C8	173.42(17)	C5 C6 C7 C8	-8.1(2)
C11 O2 C9 O1	66.45(19)	C11 O2 C9 C10	-47.6(2)	C11 O2 C9 C8	-175.29(16)
C5 O1 C9 O2	77.06(17)	C5 O1 C9 C1	-161.10(14)	C5 O1 C9 C8	-36.23(19)
C7 C8 C9 O2	-91.31(17)	C14 C8 C9 O2	82.03(18)	C7 C8 C9 O1	25.3(2)
C14 C8 C9 O	-161.40(14)	C7 C8 C9 C10	141.99(17)	C14 C8 C9 C10	-44.7(2)
C9 O1 C5 C4	-157.73(15)	C9 O1 C5 C6	26.2(2)	C1 C6 C5 O1	175.97(14)
C7 C6 C5 O1	-2.5(2)	C1 C6 C5 C4	0.0(2)	C7 C6 C5 C4	-178.50(15)
O1 C5 C4 C3	-175.86(16)	C6 C5 C4 C3	0.2(3)	C7 C8 C14 O3	176.50(19)
C9C8C14 O3	3.3(3)	C7 C8 C14 C13	-1.8(3)	C9 C8 C14 C13	-175.01(16)
C5 C6 C1 C2	-0.3(3)	C7 C6 C1 C2	178.11(17)	C5 C4 C3 C2	-0.1(3)
C6 C1 C2 C3	0.4(3)	C4 C3 C2 C1	-0.2(3)	C9 O2 C11 C12	-178.52(16)



Şekil 4.24. EBR-3 Bileşiğinin kristal paketlenmesinin *c*-ekseni boyunca birim hücre görüntüsü



Şekil 4.25. Hirshfeld yüzeyi (d_{norm}), kırmızı noktalar verici-alıcı etkileşim bölgelerini göstermektedir.



Şekil 4.26. EBR-3 Bileşğine ait simetri elemanları
(Vida eksenleri (yeşil), Nokta simetrisi (turuncu), Kayma düzlemleri (mor))

Çizelge 4.18. EBR-3 bileşğine ait simetri elemanları

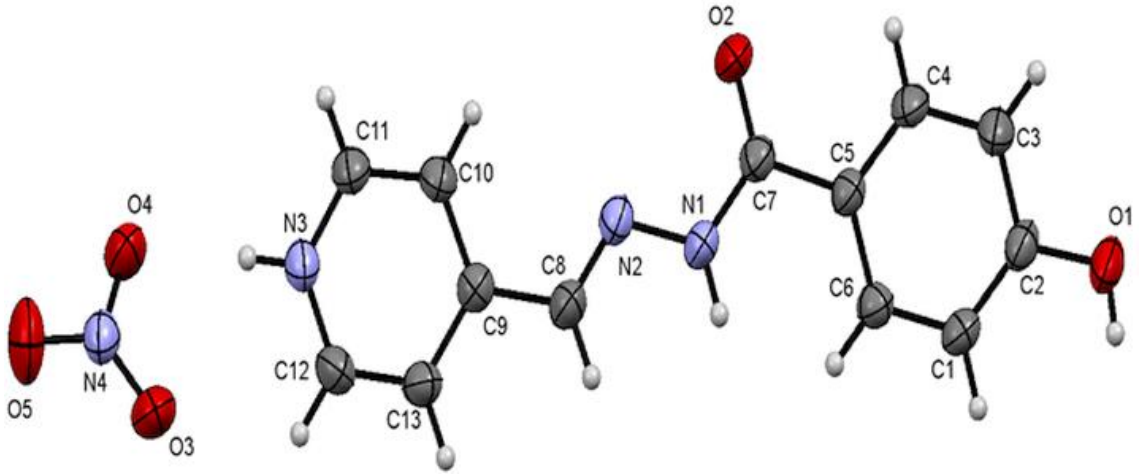
$-x, y, 1/2-z$	Dönme eksenleri (2-kat)	$0, y, 1/4$ 'de $[0, 1, 0]$ yönü ile 2 katlı dönme eksenleri
$1/2+x, 1/2+y, z$	Merkezleme vektörü	$[1/2, 1/2, 0]$ merkezleme vektörü
$1/2-x, 1/2+y, 1/2-z$	Vida eksenleri	$[0, 1/2, 0]$ vida bileşeni ile $1/4$, $y, 1/4$ 'de $[0, 1, 0]$ yönü ile 2 katlı vida eksenleri
$-x, -y, -z$	Simetri merkezi	$[0, 0, 0]$ 'da tersine çevirme
$x, -y, 1/2+z$	Kayma düzlemleri	$[0, 0, 1/2]$ kayma bileşeni ile $[0, 1, 0]$ 'a dik kayma düzlemleri
$1/2-x, 1/2-y, -z$	Simetri merkezi	$[1/4, 1/4, 0]$ 'da tersine çevirme
$1/2+x, 1/2-y, 1/2+z$	Kayma düzlemleri	$[1/2, 0, 1/2]$ kayma bileşeni ile $[0, 1, 0]$ 'a dik kayma düzlemleri

4.4. EBR-4 [(E) -4 - {[2- (4-hidroksibenzoil) hidrazin-1-il-iden] metil} Piridin-1-ium nitrat (C₂₀H₂₀N₄O₅) Kristalin Yapı Çözümü ve Arıtımı

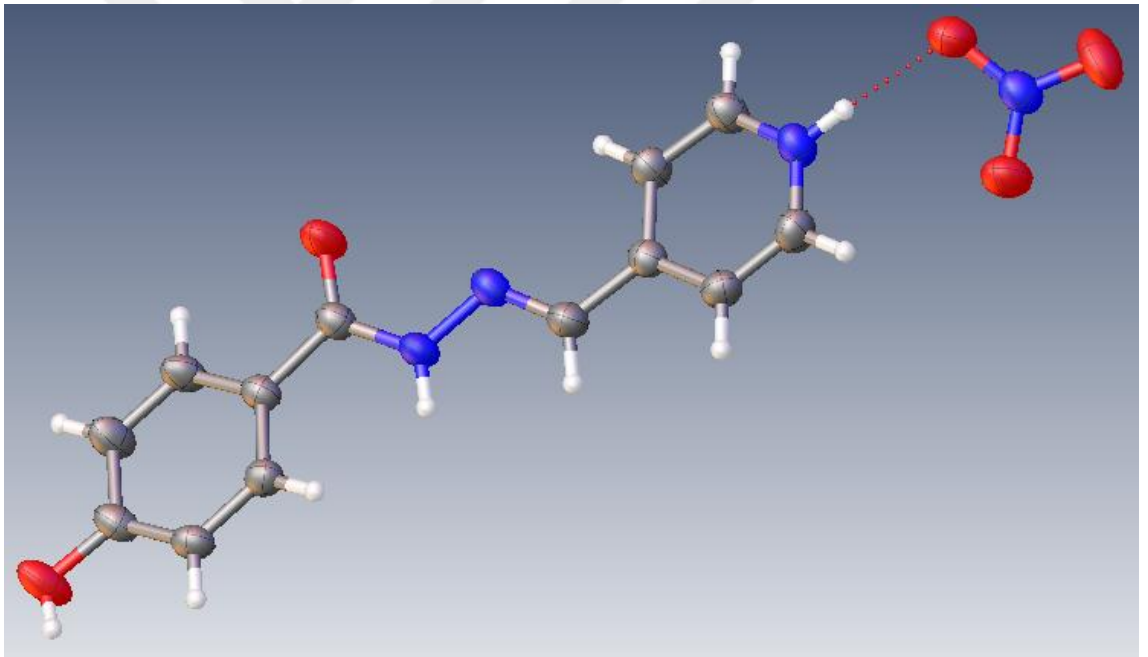
Kristalin P₂₁/n monoklinik uzay grubuna ait olduğu saptanmış ve birim hücre içerisindeki molekül sayısı Z=4 olacak şekilde yerleştiği bulunmuştur. Birim hücre parametreleri ise a=8.335(3)Å, b=13.929(5)Å, c=12.184(4)Å ve α=γ=90°, β=95.902°(10) olarak bulunmuştur. 0,71073 Å dalga boylu MoK_α ışınları kullanılarak 44410 yansıma toplanmış ve bu yansımaların 3499 tanesi bağımsız yansımalar olduğu tespit edilmiştir. Lorentz ve kutuplanma düzeltmesi uygulanan verilerden I ≥ σ(I) koşulunu sağlayan 2508 yansıma, gözlenen yansıma olarak alınmıştır. C₂₀H₂₀N₄O₅ kristaline ait veri toplama ve arıtım işlemlerine ait bilgiler Çizelge 4.19’da verilmiştir.

Çizelge 4.19. EBR-4 (C₂₀H₂₀N₄O₅) kristaline ait kristal verileri, veri toplama ve yapı arıtım bilgileri.

Kimyasal Formül	C ₂₀ H ₂₀ N ₄ O ₅
Moleküler Ağırlık	445.77
Sıcaklık	293 (2) K
Dalga Boyu	0.71073 Å
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	P 2 ₁ /n
Birim Hücre Parametreleri	a=8.335(3)Å, b=13.929(5)Å, c=12.184(4)Å α=γ=90° ve β=95.902°(10)
Birim Hücresinin Hacmi	1407.1(8) Å ³
Birim Hücredeki Molekül Sayısı (Z)	4
Hesaplanan Yoğunluk	2.104 g cm ⁻¹
Çizgisel Soğurma Katsayısı (μ)	1.794 mm ⁻¹
θ Aralığı	2.859°/28.375°
h, k, l Aralığı	-11 ≤ h ≤ 10; -18 ≤ k ≤ 18; -16 ≤ l ≤ 16
Toplam Yansıma Sayısı	44410
Bağımsız Yansıma Sayısı	3499
Gözlenen Yansıma Sayısı (I > 2σ)	2508
GooF(S)	0.996
R (I > 2σ)	0.0489
wR (I > 2σ)	0.1315
Δρ _{max} , Δρ _{min} (e Å ⁻³)	0.751, -0.243



Şekil 4.27. EBR-4 Kristalinin molekül yapısı



Şekil 4.28. EBR-4 Kristalinin %50 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş Olex 2 diyagramı
(Kesikli çizgiler hidrojen bağlarını gösterir.)

$C_{20}H_{20}N_4O_5$ molekülünde hidrojen atomları geometrik konumlandırılırken C-H bağ uzunlukları 0.93 Å, metil C-H₃ bağ uzunlukları 0.96 Å olarak sabitlendi. Aroil hidrazon Schiff baz tuzu, $C_{13}H_{12}N_3O_2^+$. NO_3 'ün asimetrik birimi, azometin bağına göre bir E konfigürasyonu ve bir nitrat anyonu benimsenerek, keto totomerik formda bir moleküler kationdan oluşur. İki birim bir N-H---O hidrojen bağı ile bağlanır. Genel molekül

düzlemsel olmayan, piridinyum ve benzen halkaları birbirine 4.21° (4) ile eğimlidir. Kristalde, katyonlar ve anyonlar, moleküller arası O-H --- O ve bifurkasyonlu N-H---O hidrojen bağları ile birbirine bağlanır ve (101) 'e paralel iki boyutlu bir ağ oluştururlar. Bu ağlar ayrıca C—H---O hidrojen bağları, (101) 'e paralel plakalar oluşturur. Levhalar, üç boyutlu bir yapı oluşturan bitişik plakaların benzen ve piridinyum halkalarını [intercentroid mesafesi = 3.610 (2) Å] içeren ofset-interaksiyonları ile bağlantılıdır.

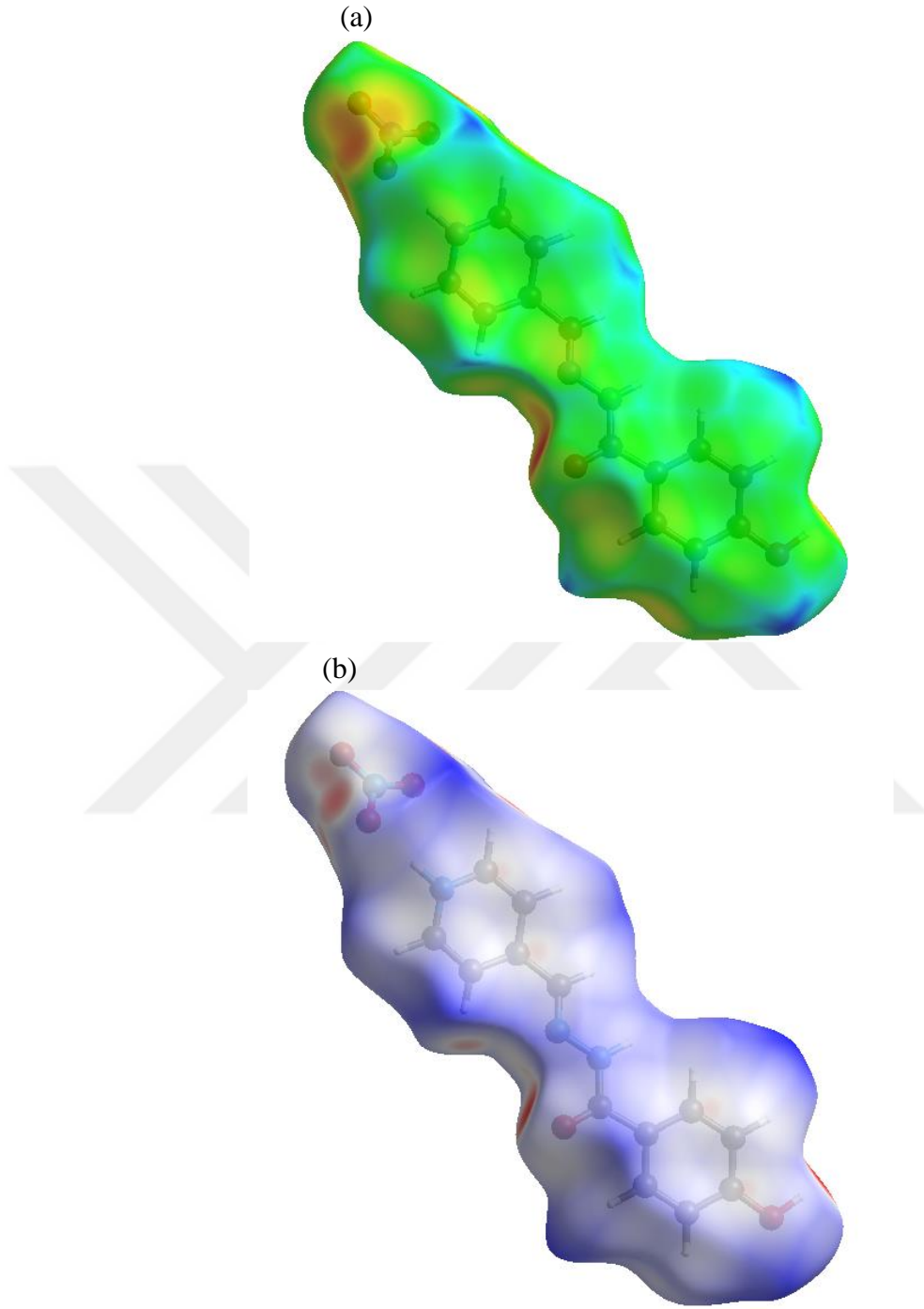
Hidrazon Schiff bazları ve bunların koordinasyon bileşikleri son zamanlarda biyolojik, analitik ve antimikrobiyal sistemlerde model olarak uygulanması ve ayrıca antikanser, antibakteriyel yanı sıra antifungal faaliyetler nedeniyle önem kazanmıştır (Ruben *et al.* 2003). Aroil hidrazonlar, hidrazit-ke-ton / aldehit yoğunlaşması yoluyla elde edilebilir, keto-enol tautomerizm ve olası geri dönüşümlü deprotonasyon vasıtasıyla esnek metal-şelatlama yetenekleri sergilerler. Aroil hidrazonların boş N, O-donörü şelatlı cepleri çerçeveler içine dahil edilebilir, bunları potansiyel olarak post-sentetik metalasyona uygun hale getirirler (Evans *et al.* 2014). Yapı tayini önceden bildirilenlerle elde edilen sonuçları karşılaştırmak için başlıktaki aroyl hidrazone Schiff baz tuzu kullanılmıştır.

Aroil hidrazon Schiff baz tuzunun asimetric birimi, $\text{N}^+\text{-H---O}$ hidrojen bağı ile bağlanan bir moleküler katyon ve bir nitrat anyonu içerir. Organik katyon, C=O ve C-NH bağından doğrulanabilen keto tautomerik formdadır. Amid biriminin uzunlukları: O2=C7, 1.228 (2) Å ve N1-C7, 1.359 (2) Å 'dur. Aroil hidrazonlar için amid ünite bağ uzunlukları C = O bağı için $1.218\text{--}1.292$ Å ve Keto tautomerik formdaki C-N bağı için $1.313\text{--}1.365$ Å ve C=O bağı için $1.284\text{--}1.314$ Å ve enol tautomerik formdaki C-N bağları için $1.291\text{--}1.331$ Å aralığındadır. (Hosseini-Monfared *et al.* 2013). C7 atomu etrafındaki üç bağ açısı, O2-C7-N1 [121.65 (15) $^\circ$], O2-C7-C5 [122.00 (15) $^\circ$] ve N1-C7-C5 [116.35 (14) $^\circ$], muhtemelen atomlar N1 ve O2 üzerinde bulunan yalnız çiftler arasındaki itmeyi azaltmak için 120° 'den farklıdır (Naziri *et al.* 2018).

N2 = C8 [1.276 (2) Å] bağındaki konfigürasyon E'dir, burada burulma açısı N1-N2-C8-C9 177.58 (14) $^\circ$ dir. Öte yandan, burulma açıları N2-N1-C7-C5 ve C8-N2-N1-C7 sırasıyla 179.66 (13) $^\circ$ ve 178.09 (15) $^\circ$ ve muhtemelen hidrojen atomları arasındaki

sterik etkileşimler nedeniyle benzen (C1-C6) ve piridinyum (N3 / C9-C13) halkaları 4.21 (4)° 'lik bir dihedral açıda yönlendirilmiştir. Böylece molekül bir bütün olarak düzlemsel değildir. Moleküler katyonun merkezi C9-C8 = N2-N1-C7 = O2 parçası, genişletilmiş çift bağlı bir yapıya sahiptir ve sırasıyla ortalama düzlemden, C8 atomu için 0.0331 (18) Å'nin maksimum sapmasına sahiptir (Naziri *et al.* 2018). Tabloya bakıldığında N2=C8, N1-C7 ve N3-C11 bağ uzunluklarının sırasıyla 1.276(2)Å, 1.359(2)Å ve 1.342(2)Å olduğu görülmektedir. Bu bağlar molekül içi proton transferinde en çok etkilenen bağlardır. X- ışını sonuçlarına bakıldığında, C7-N1 ve C11-N3 tek bağ, C8=N2 çift bağ karakterine sahip olduğu gözlenmiştir. Bu değerlere bakıldığında molekülün yapısının tipik Schiff bazı yapısına benzediği görülmektedir..

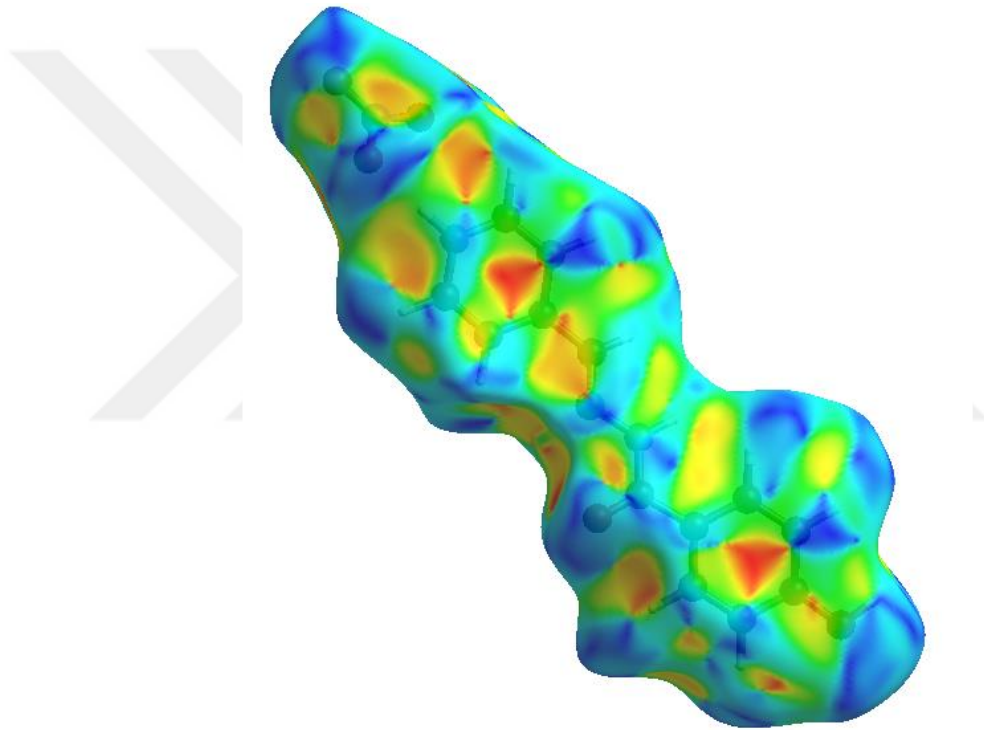
Bu bileşikteki C=N bağ uzunluğu literatürde benzer Schiff bazı olarak belirtilen bileşiklerle karşılaştırıldığında, C=N bağ uzunluğu literatür ile [1.293 (17) Å; 1.2757 (15) Å] uyumlu olduğu görülmektedir (Emiroğlu 2014).



Şekil 4.29. EBR-4 bileşiğinin d_e ile haritalanmış Hirshfeld yüzeyi (a) ve d_{norm} (b)

d_{norm} üzerinden çizilen HS'de beyaz yüzey, van der Waals yarıçapının toplamına eşit mesafelere sahip kontakları gösterir ve kırmızı ve mavi renkler, van der Waals yarıçaplarına göre mesafelerin daha kısa (yakın temas içinde) veya daha uzun (farklı

temasta) olduğunu gösterir. En önemli etkileşim, H \cdots H'nin %19.3'lük katkıda bulunduğu genel kristal küme Şekil 4.33b'de yaygın şekilde yansıtılır. Bu şekilde molekülün büyük hidrojen içeriği nedeniyle yüksek yoğunlukta dağılmış noktalar görülmektedir. Şekil 4.33c'de kristaldeki C-H \cdots π yokluğunda H \cdots C/C \cdots H temaslarında Hirshfeld yüzeyine %14.5'lik katkısı bulunan parmak izi çiziminde karakteristik kanat çiftleri ve de+di 2.9Å'de kısa atomlar arası H \cdots C/C \cdots H temasları sonucu ince kenar çifti tasvir olunur (Şekil 4.33).

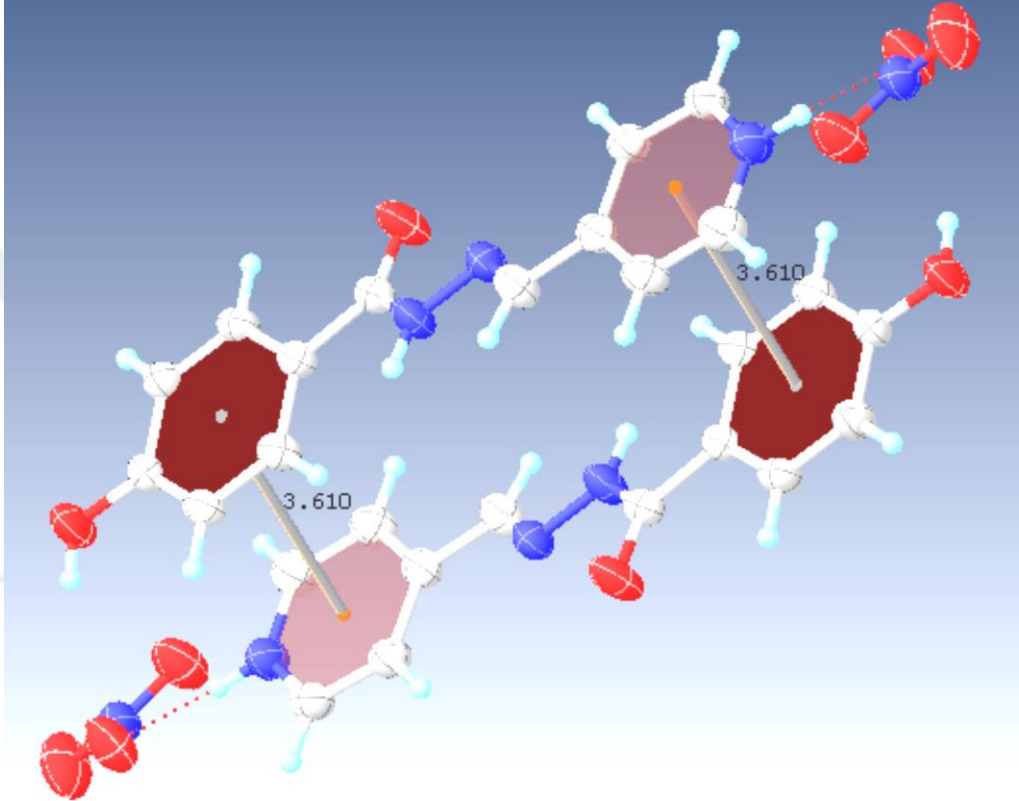


Şekil 4.30. EBR-4 Kristalinin hirshfeld yüzeyi şekil indeksi üzerinden çizilişi

Hirshfeld yüzeyinin şekil indeksi, bitişik kırmızı ve mavi üçgenlerin varlığı ile π - π kümelenmesini görselleştirmek için kullanılan bir araçtır, eğer orada bitişik kırmızı ve/veya mavi üçgen yoksa, π - π etkileşimi yoktur. Şekil açıkça görülen bitişik kırmızı ve/veya mavi üçgenlerin görülmesi kristalde π - π etkileşiminin varlığını ispatlamaktadır.

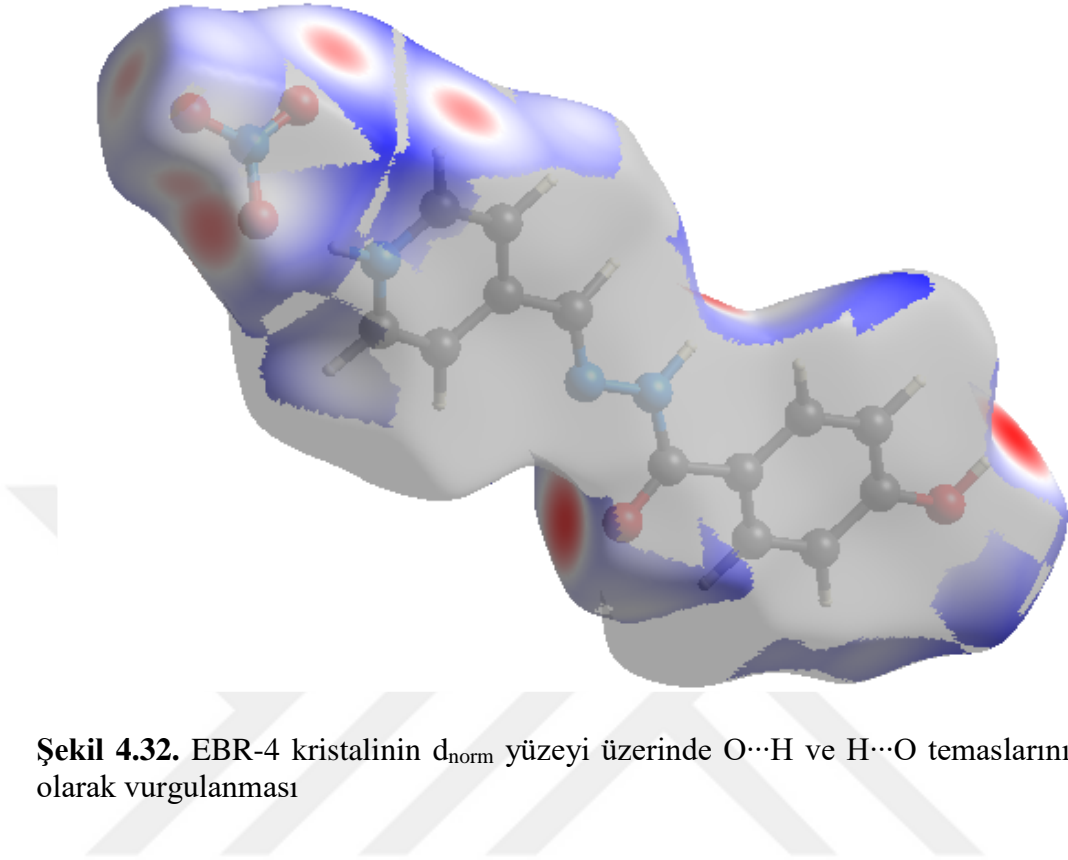
π \cdots π etkileşimleri; π sistemlerinin birbirine yakın ve paralel olması durumunda gözlenen zayıf etkileşimlerdir ve çoğunlukla paketlenme etkileşmesi olarak kabul edilir.

Bağ enerjisi sadece birkaç Kcal/mol'dür. $\pi \cdots \pi$ etkileşmelerinin en güçlü olduğu durum π sistemlerinin karşılıklı olduğu durumdur. Fakat bu etkileşmeler genellikle birkaç derecelik açılarla meydana gelir. Gaz sensorlarında aromatik bileşiklerin teşhisinde bu etkileşimden yararlanır.



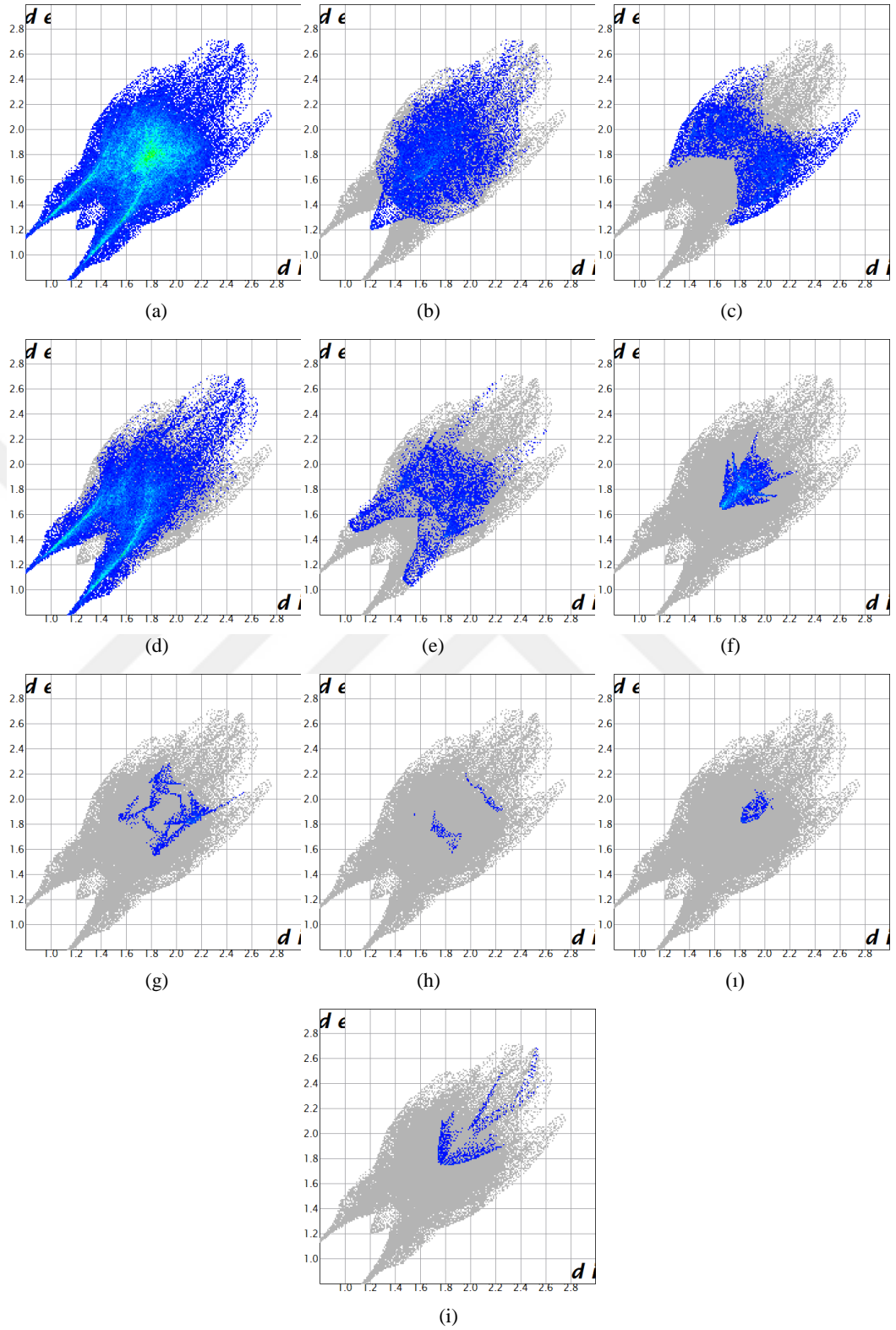
Şekil 4.31. EBR-4 ($C_{20}H_{20}N_4O_5$) bileşiğinin π (halka) etkileşimi

π - π etkileşimi literatürde benzer yapılarla karşılaştırıldığında π - π = 3.687(2)Å uyumlu olduğu görülmüştür (Rajeeu *et al.* 2017).



Şekil 4.32. EBR-4 kristalinin d_{norm} yüzeyi üzerinde $O\cdots H$ ve $H\cdots O$ temaslarının seçici olarak vurgulanması

d_{norm} atomlarının yakınında bulunan parlak kırmızı lekeler, onların baskın hidrojen bağlarındaki vericiler ve alıcılar olarak rollerini gösterir. Bu O ve H atomları, sırasıyla Şekil 4.32’de gösterilen Hirshfeld yüzeyi, elektrostatik potansiyel üzerinde pozitif ve negatif potansiyellere karşılık gelen mavi ve kırmızı bölgeler olarak görünürler. Kırmızı bölgeler negatif elektrostatik potansiyeli (hidrojen bağı alıcıları) gösterirken, mavi bölgeler, pozitif elektrostatik potansiyeli (hidrojen bağı vericileri) göstermektedir. Toplam iki boyutlu parmak izi çizimi ve bunların $H\cdots H$, $H\cdots C/C\cdots H$, $H\cdots O/O\cdots H$, $H\cdots N/N\cdots H$, $C\cdots C$, $O\cdots C/C\cdots O$, $O\cdots N/N\cdots O$, $N\cdots N$ ve $O\cdots O$ bağlantıları sırasıyla Şekil 4.33’de Hirshfeld yüzeyine katkıları ile birlikte gösterilmektedir.



Şekil 4.33. EBR-4 Kristalinin iki boyutlu parmak izi grafikleri

(a) Tüm Etkileşimleri (b) H...H %19.3, (c) H...C/C...H %14.5, (d) H...O/O...H %45.1, (e) H...N/N...H %8.1, (f) C...C %6.0, (g) O...C/C...O %1.9, (h)O...N/N...O %0.3, (i)N...N %0.8 ve (j)O...O %1.1 Etkileşimleri

Çizelge 4.19’da kristale ait kristal verileri, veri toplama ve arıtım bilgileri, Çizelge 4.20’de atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri, Çizelge 4.21’de atomların anizotropik sıcaklık parametreleri Çizelge 4.22’de seçilen bağ uzunlukları, Çizelge 4.23’de bağ açıları ve torsiyon açıları verilmiştir. Şekil 4.27’de yapıya ait molekül yapısı çizimi ve Şekil 4.28’de Olex2 çizimi, Şekil 4.34’de molekülünün paket çizimi verilmiştir.

Çizelge 4.20. EBR-4 ($C_{20}H_{20}N_4O_5$) kristaline ait atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri (\AA^2).

		x/a	y/b	z/c	U
O2	O	0.82327(18)	0.32292(9)	0.59283(11)	0.0547(4)
O1	O	1.15679(19)	0.08047(9)	0.24142(12)	0.0579(4)
H1	H	1.1990	0.1063	0.1912	0.087
N2	N	0.74048(16)	0.49880(10)	0.51883(11)	0.0368(3)
O3	O	0.3316(2)	0.99296(10)	0.57664(12)	0.0617(4)
O4	O	0.37386(19)	0.95570(11)	0.74820(11)	0.0593(4)
N1	N	0.81557(17)	0.43410(10)	0.45735(12)	0.0391(3)
H1	H	0.8378	0.4488	0.3920	0.047
N4	N	0.30840(19)	1.00913(10)	0.67255(13)	0.0437(4)
N3	N	0.50134(17)	0.80164(10)	0.64323(12)	0.0408(4)
H3	H	0.4615	0.8480	0.6784	0.049
O5	O	0.2220(2)	1.07559(11)	0.69845(15)	0.0729(5)
C9	C	0.62794(19)	0.65446(12)	0.53249(13)	0.0346(4)
C5	C	0.93718(18)	0.27992(11)	0.42900(13)	0.0333(3)
C7	C	0.85496(19)	0.34612(11)	0.50027(13)	0.0351(4)
C10	C	0.5633(2)	0.63739(12)	0.63171(14)	0.0376(4)
H10	H	0.5629	0.5758	0.6610	0.045
C6	C	1.00882(18)	0.30968(12)	0.33643(13)	0.0352(4)
H6	H	1.0072	0.3744	0.3175	0.042
C8	C	0.7030(2)	0.57895(13)	0.47234(14)	0.0416(4)
H8	H	0.7237	0.5893	0.3997	0.050
C2	C	1.0865(2)	0.14802(12)	0.30033(14)	0.0385(4)
C1	C	1.08207(19)	0.24463(12)	0.27240(13)	0.0367(4)
H1A	H	1.1286	0.2655	0.2104	0.044
C13	C	0.6257(2)	0.74793(12)	0.49145(14)	0.0400(4)
H13	H	0.6673	0.7610	0.4251	0.048
C11	C	0.5004(2)	0.71263(12)	0.68524(15)	0.0402(4)
H11	H	0.4565	0.7020	0.7514	0.048
C4	C	0.9438(2)	0.18262(12)	0.45670(14)	0.0409(4)
H4	H	0.8979	0.1616	0.5188	0.049
C3	C	1.0174(2)	0.11745(13)	0.39338(16)	0.0452(4)
H3	H	1.0209	0.0529	0.4128	0.054
C12	C	0.5620(2)	0.82022(13)	0.54907(15)	0.0440(4)
H12	H	0.5612	0.8827	0.5222	0.053

Çizelge 4.21. EBR-4 ($C_{20}H_{20}N_4O_5$) kristaline ait atomların anizotropik sıcaklık parametreleri (\AA^2)

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
O2	0.0500(8)	0.0335(7)	0.0335(7)	0.0002(5)	0.0216(6)	0.0004(6)
O1	0.0363(7)	0.0440(7)	0.0361(7)	-0.0091(5)	0.0139(6)	0.0072(6)
O3	0.0438(9)	0.1089(14)	0.0609(10)	-0.0052(9)	0.0236(9)	0.0213(9)
C8	0.0350(10)	0.0271(8)	0.0386(10)	0.0000(7)	0.0190(9)	-0.0013(7)
C6	0.0344(9)	0.0286(8)	0.0364(10)	0.0015(7)	0.0166(8)	0.0000(7)
C7	0.0417(10)	0.0341(9)	0.0338(9)	0.0022(7)	0.0205(9)	-0.0008(8)
C9	0.0329(9)	0.0320(9)	0.0362(9)	-0.0033(7)	0.0157(8)	0.0033(7)
C5	0.0327(9)	0.0262(8)	0.0356(10)	-0.0027(7)	0.0138(8)	0.0010(7)
C4	0.0469(11)	0.0371(10)	0.0447(11)	-0.0042(8)	0.0251(10)	0.0042(9)
C14	0.0426(12)	0.0396(10)	0.0513(12)	0.0009(8)	0.0267(10)	0.0026(9)
C1	0.0401(11)	0.0443(11)	0.0397(11)	0.0016(8)	0.0157(9)	0.0007(9)
C10	0.0390(11)	0.0510(12)	0.0466(11)	-0.0104(9)	0.0132(9)	-0.0031(9)
C3	0.0387(11)	0.0447(11)	0.0636(14)	-0.0019(10)	0.0286(11)	0.0043(9)
C13	0.0639(14)	0.0533(12)	0.0599(13)	0.0042(10)	0.0441(12)	0.0046(10)
C2	0.0329(10)	0.0504(12)	0.0513(12)	0.0014(9)	0.0131(9)	0.0035(9)
C11	0.0798(16)	0.0549(13)	0.0405(12)	0.0039(9)	0.0336(12)	0.0011(11)
C12	0.0786(16)	0.0562(13)	0.0569(13)	0.0126(10)	0.0398(13)	0.0000(12)

Çizelge 4.22. EBR-4 ($C_{20}H_{20}N_4O_5$) kristaline ait seçilen bağ uzunlukları (\AA)

O2 C7 1.228(2)	O1 C2 1.353(2)	O1 H1 0.8200
N2 C8 1.276(2)	N2 N1 1.3644(18)	O3 N4 1.225(2)
O4 N4 1.264(2)	N1 C7 1.359(2)	N1 H1 0.8600
N4 O5 1.234(2)	N3 C12 1.326(2)	N3 C11 1.342(2)
N3 H3 0.8600	C9 C13 1.394(2)	C9 C10 1.394(2)
C9 C8 1.459(2)	C5 C6 1.393(2)	C5 C4 1.396(2)
C5 C7 1.482(2)	C10 C11 1.367(2)	C10 H10 0.9300
C6 C1 1.379(2)	C6 H6 0.9300	C8 H8 0.9300
C2 C1 1.388(2)	C2 C3 1.390(2)	C1 H1A 0.9300
C13 C12 1.366(2)	C13 H13 0.9300	C11 H11 0.9300
C4 C3 1.376(2)	C4 H4 0.9300	C3 H3 0.9300
C12 H12 0.9300		

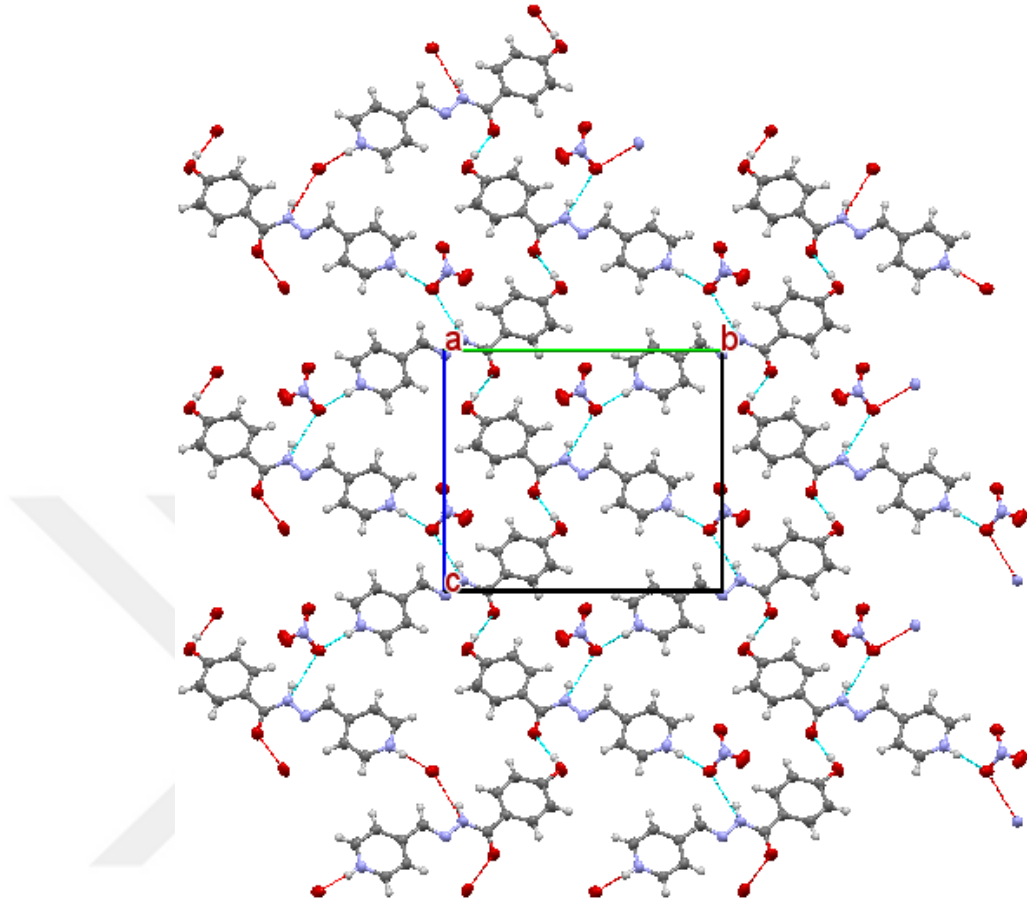
Çizelge 4.23. EBR-4 (C₂₀H₂₀N₄O₅) kristaline ait seçilen torsiyon açıları (°)

C8 N2 N1 C7 -178.14(15)	N2 N1 C7 O2 0.7(2)	N2 N1 C7 C5 -179.61(13)
C6 C5 C7 O2 -164.23(16)	C4 C5 C7 O2 15.4(2)	C6 C5 C7 N1 16.1(2)
C4 C5 C7 N1 -164.29(15)	C13 C9 C10 C11 -0.1(2)	C8 C9 C10 C11 177.56(16)
C4 C5 C6 C1 1.1(2)	C7 C5 C6 C1 -179.24(15)	N1 N2 C8 C9 -177.64(14)
C13C9C8 N2 163.88(16)	C10 C9 C8 N2 -13.8(3)	C5 C6 C1 C2 -0.6(2)
O1 C2 C1 C6 -179.75(16)	C3 C2 C1 C6 -0.3(3)	C10 C9 C13 C12 0.5(3)
C8 C9 C13 C12 -177.24(16)	C12 N3 C11 C10 0.2(3)	C9 C10 C11 N -0.3(3)
C6 C5 C4 C3 -0.9(3)	C7C5C4C3 179.51(16)	C5 C4 C3 C2 0.0(3)
O1 C2 C3 C4 -179.93(17)	C1 C2 C3 C4 0.6(3)	C11 N3 C12 C13 0.2(3)
C9 C13 C12 N3 -0.6(3)		

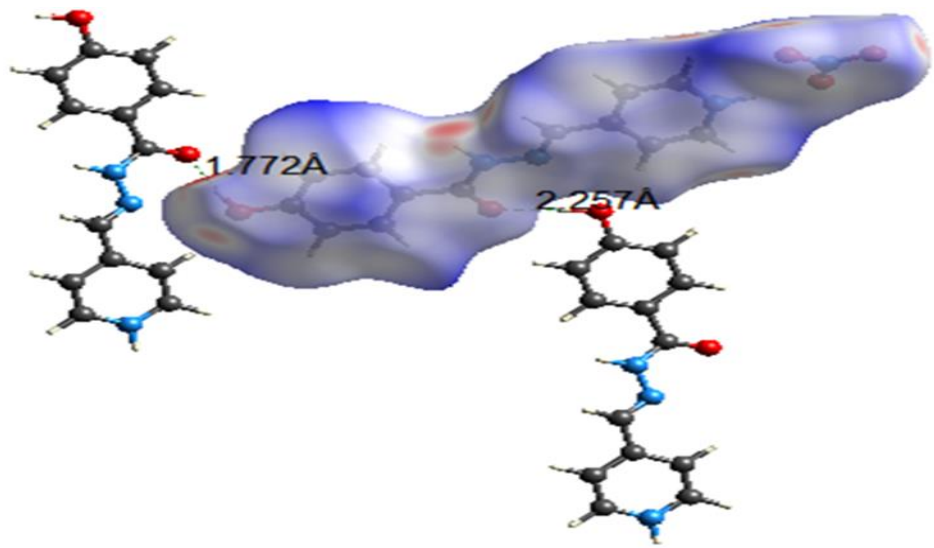
Çizelge 4.24. EBR-4 (C₂₀H₂₀O₄N₅) kristaline ait hidrojen bağları geometrisi (Å).

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
O1-H1A---O2 ¹	0.96 (2)	1.79 (2)	2.742 (2)	170 (2)
N1-H1B---O4 ²	0.84 (2)	2.25 (2)	3.057 (2)	161 (2)
N1-H1B---O5 ³	0.84 (2)	2.47 (2)	3.174 (2)	141 (2)
N3-H3A---O4	0.97 (2)	1.80 (2)	2.763 (2)	178 (2)
C1-H1---O2 ¹	0.93	2.58	3.258 (2)	130
C8-H8---O4 ³	0.93	2.42	3.243 (2)	148
C10-H10---O1 ²	0.93	2.48	3.375 (2)	162
C11-H11---O5 ⁴	0.93	2.42	3.104 (3)	130
C12-H12---O3 ⁵	0.93	2.34	3.191 (2)	152

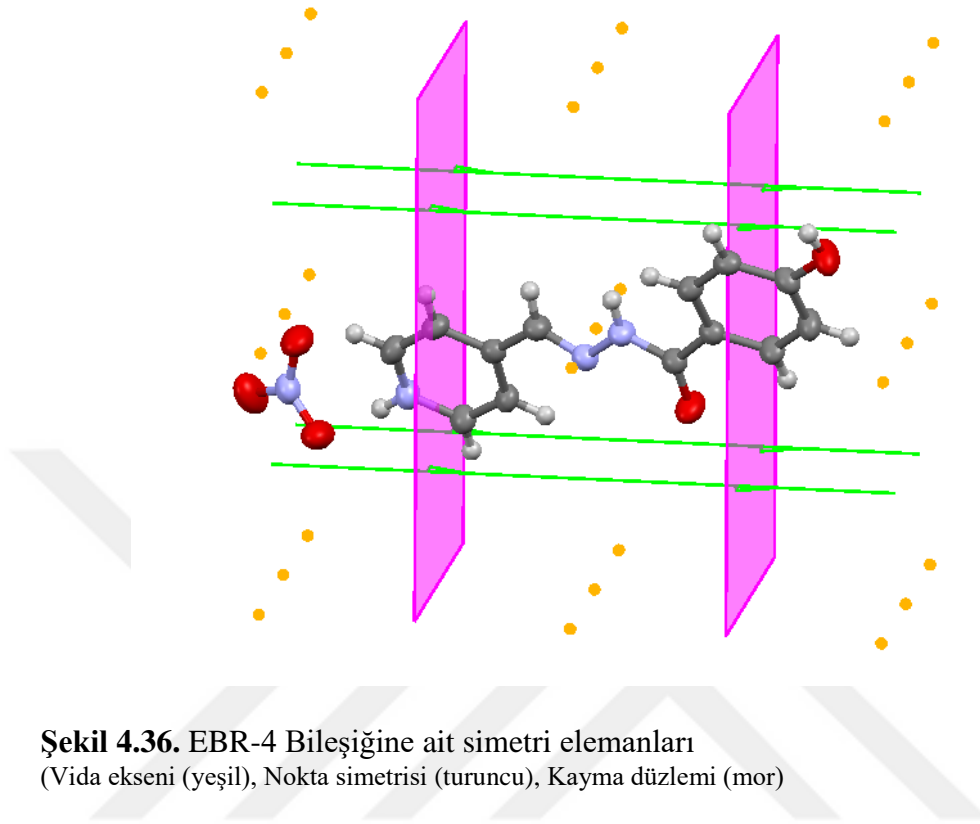
Simetri kodları: (1) $x + 1/2, -y + 1/2, z - 1/2$; (2) $x - 1/2, -y + 1/2, z + 1/2$; (3) $x + 1/2, -y + 3/2, z - 1/2$; (4) $-x + 1/2, y - 1/2, -z + 3/2$; (5) $-x + 1, -y + 2, -z + 1$.



Şekil 4.34. EBR-4 Bileşiğinin kristal paketlenmesinin birim hücre örgüsü



Şekil 4.35. Hirshfeld yüzeyi (d_{norm}), kırmızı noktalar verici-alıcı etkileşim bölgelerini göstermektedir.



Şekil 4.36. EBR-4 Bileşiğine ait simetri elemanları
(Vida eksenini (yeşil), Nokta simetrisi (turuncu), Kayma düzlemi (mor))

Çizelge 4.25. EBR-4 Kristaline ait simetri elemanları

$1/2-x, 1/2+y, 1/2-z$	Vida eksenini (2-kat)	$[0, \frac{1}{2}, 0]$ vida bileşeni ile $\frac{1}{4}, y, \frac{1}{4}$ 'de $[0, 1, 0]$ yönü ile 2 katlı vida eksenini
$-x, -y, -z$	Simetri merkezi	$[0, 0, 0]$ 'da tersine çevirme
$1/2+x, 1/2-y, 1/2+z$	Kayma düzlemi	$[1/2, 0, \frac{1}{2}]$ vida bileşeni ile $[0, 1, 0]$ 'a dik kayma düzlemi

4.5. EBR-5 3-Hiroksi-2-fenil-2,3,3a,4,7,7a-hekzahidro-1H-izoindol-1-on

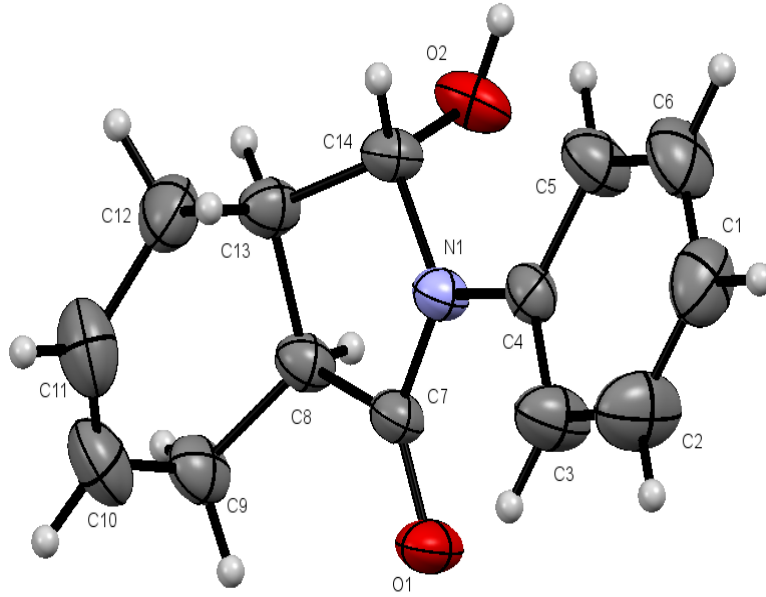
($C_{14}H_{15}NO_2$) Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı

Kristalin P-1 triklinik uzay grubuna ait olduğu saptanmış ve birim hücre içerisindeki molekül sayısı $Z=2$ olacak şekilde yerleştiği bulunmuştur. Birim hücre parametreleri ise $a=6.5380(2)\text{Å}$, $b=7.2161(2)\text{Å}$, $c=12.8184(4)\text{Å}$ ve $\alpha=95.944^\circ(2)$, $\beta=99.4460^\circ(10)$, $\gamma=101.4860^\circ(10)$ olarak bulunmuştur. $0,71073 \text{ Å}$ dalga boylu $MoK\alpha$ ışınları

kullanılarak 16813 yansıma toplanmış ve bu yansımaların 4439 tanesi bağımsız yansımalar olduğu tespit edilmiştir. Lorentz ve kutuplanma düzeltmesi uygulanan verilerden $I \geq \sigma(I)$ koşulunu sağlayan 3552 yansıma, gözlenen yansıma olarak alınmıştır. $C_{14}H_{15}NO_2$ kristaline ait veri toplama ve arıtım işlemlerine ait bilgiler Çizelge 4.26'da verilmiştir.

Çizelge 4.26. EBR-5 ($C_{14}H_{15}NO_2$) kristaline ait kristal verileri, veri toplama ve yapı arıtım bilgileri

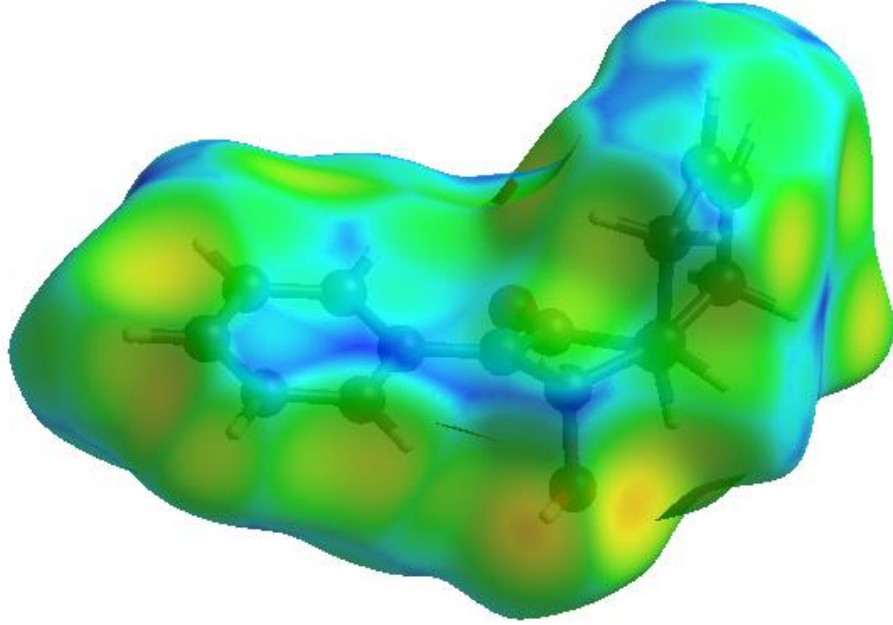
Kimyasal Formül	$C_{15}H_{14}NO_2$
Moleküler Ağırlık	229.27
Sıcaklık	296 K (2)
Dalga Boyu	0.71073 Å MoK α
Kristal Sistemi	Triklinik
Uzay Grubu	P-1
Birim Hücre Parametreleri	$a=6.5380(2)\text{Å}, b=7.2161(2)\text{Å}, c=12.8184(4)\text{Å}$ ve $\alpha=95.944^\circ(2), \beta=99.4460^\circ(10), \gamma=101.4860^\circ(10)$
Birim Hücresinin Hacmi	$578.78(3)\text{Å}^3$
Birim Hücredeki Molekül Sayısı (Z)	2
Hesaplanan Yoğunluk	1.316 g cm^{-3}
Çizgisel Soğurma Katsayısı (μ)	0.088 mm^{-1}
θ Aralığı	$1.627^\circ/33.399^\circ$
h, k, l Aralığı	$-9 \leq h \leq 9; -10 \leq k \leq 11; -19 \leq l \leq 19$
Toplam Yansıma Sayısı	16813
Bağımsız Yansıma Sayısı	4439
Gözlenen Yansıma Sayısı ($I > 2\sigma$)	3552
GooF(S)	1.056
R ($I > 2\sigma$)	0.0506
wR ($I > 2\sigma$)	0.1447
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}$ (e A-3)	0.284, -0.222



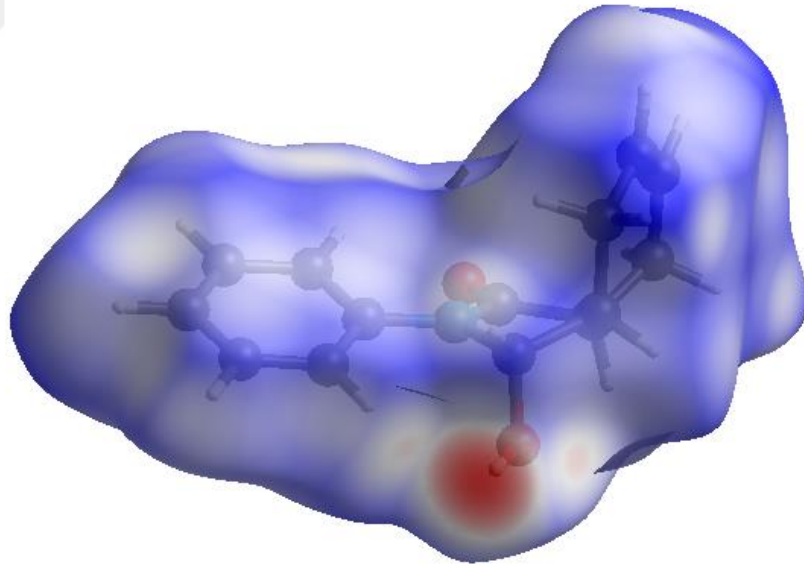
Şekil 4.37. EBR-5 kristalinin molekül yapısı

Polimerik yapı özelliğine sahip ($C-O\cdots H=2.663\text{\AA}$) bu bileşikteki Sikloheksen halkası bir koltuk konformasyonunu benimser. Ayrıca bu tip moleküler geometri Gawronski *et al.* (1998). tarafından rapor edilmiştir. Kristal yapılarda sikloheksen halkalarının ekvatorial yönelimde ftalimid halkaları ile sandalye uyumlarını benimsediği bulunabilir. (Li *et al.* 2011). Tabloya bakıldığında $C1-C2=1.366(2)$, $C3-C4=1.379(4)$, $C5-C6=1.386(15)$, $C11-C10=1.323(2)$ ve $O1=C7$, $N1-C14$ ve $N1-C4$ bağ uzunluklarının sırasıyla $1.2260(11)\text{\AA}$, $1.4254(11)\text{\AA}$ ve $1.4713(11)\text{\AA}$ olduğu görülmektedir. X-ışını sonuçlarına bakıldığında, $C14-N1$ ve $C4-N1$ tek bağ, $C1-C2$, $C3-C4$, $C5-C6$, $C11-C10$, $C7-O1$ çift bağ karakterine sahip olduğu gözlenmiştir.

(a)



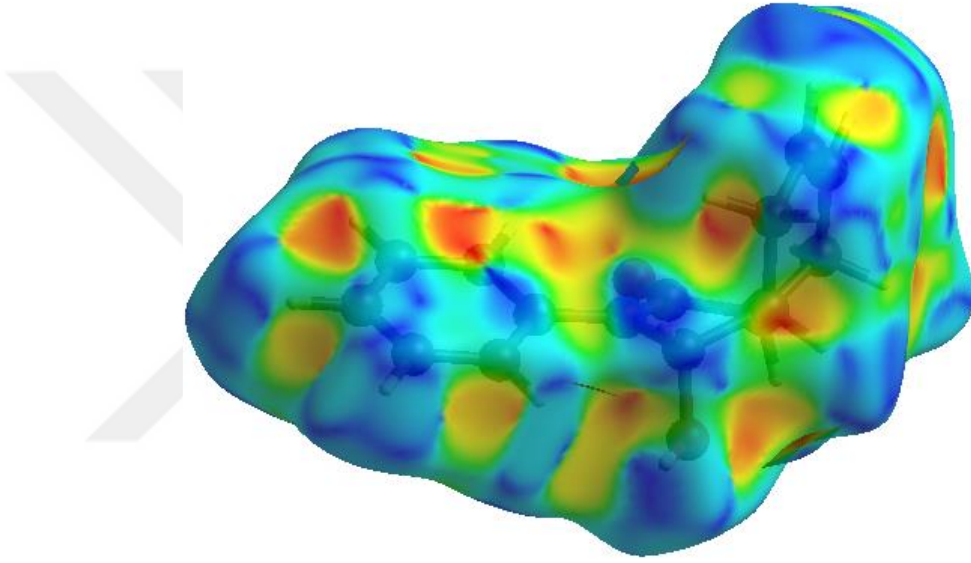
(b)



Şekil 4.38. EBR-5 kristalinin d_e ile haritalanmış Hirshfeld yüzeyi (a) ve d_{norm} (b)

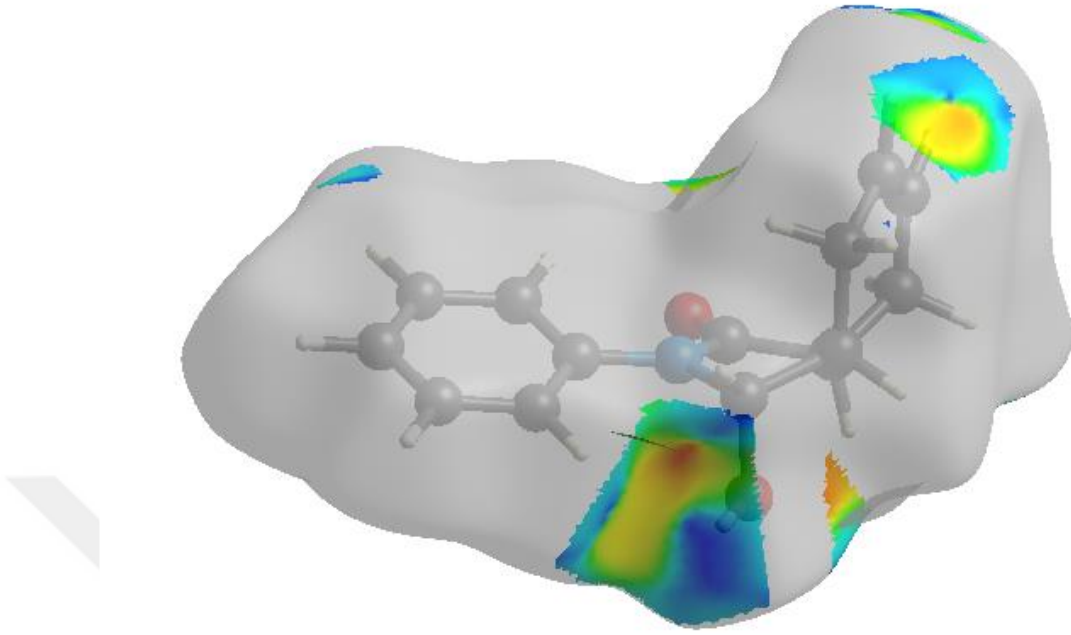
d_{norm} üzerinden çizilen HS'de beyaz yüzey, van der Waals yarıçapının toplamına eşit mesafelere sahip kontakları gösterir ve kırmızı ve mavi renkler, van der Waals yarıçaplarına göre mesafelerin daha kısa (yakın temas içinde) veya daha uzun (farklı temasta) olduğunu gösterir.

En önemli etkileşim, H··H'nin %61.7'lik katkıda bulunduğu genel kristal küme Şekil 4.41b'de yaygın şekilde yansıtılır. Bu şekilde molekülün büyük hidrojen içeriği nedeniyle yüksek yoğunlukta dağılmış noktalar görülmektedir. Şekil 4.41c'de kristaldeki C-H·· π yokluğunda H··C/C··H temaslarında Hirshfeld yüzeyine %17.5'lik katkısı bulunan parmak izi çiziminde karakteristik kanat çiftleri ve de + di 2.9Å'de kısa atomlar arası H··C/C··H temasları sonucu ince kenar çifti tasvir olunur (Şekil 4.41).



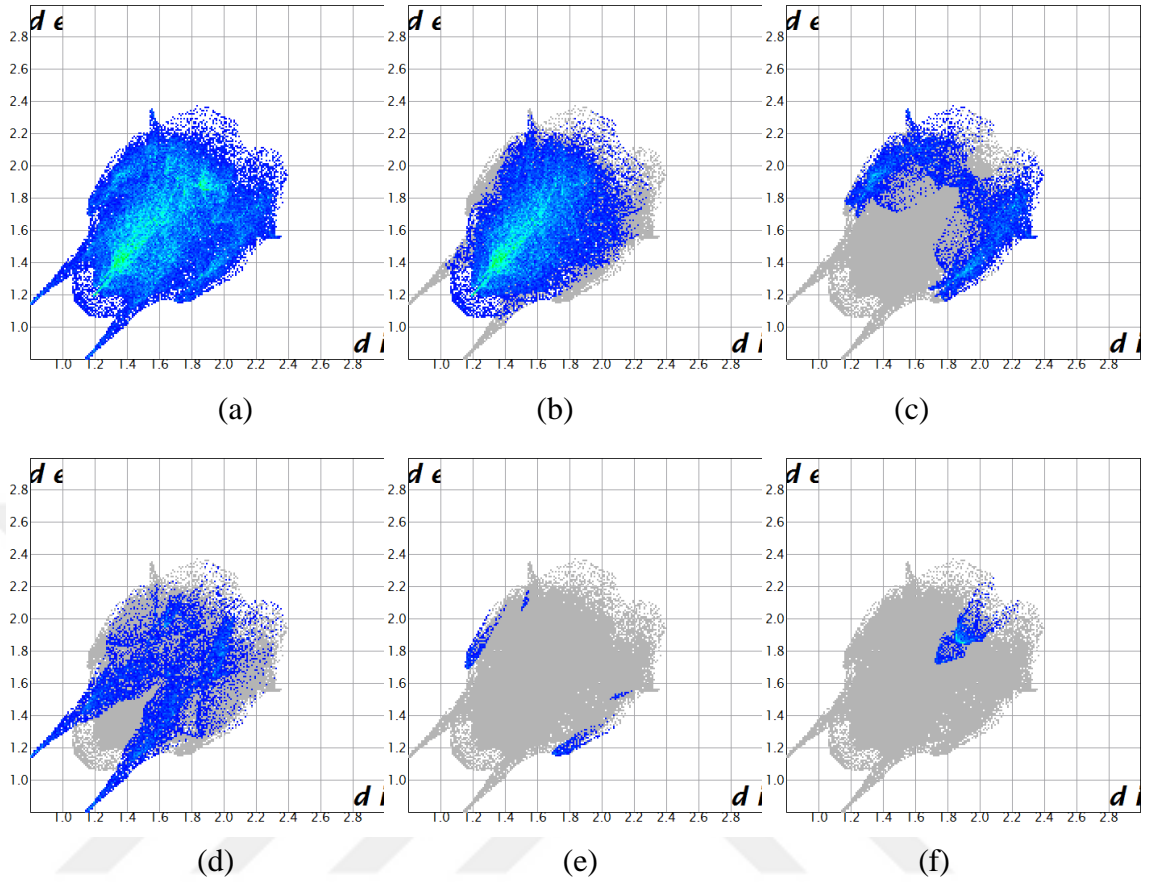
Şekil 4.39. EBR-5 Kristalinin Hirshfeld Yüzeyi Şekil İndeksi Üzerinde çizilişi.

Hirshfeld yüzeyinin şekil indeksi, bitişik kırmızı ve mavi üçgenlerin varlığı ile π - π kümelenmesini görselleştirmek için kullanılan bir araçtır, eğer orada bitişik kırmızı ve/veya mavi üçgen yoksa, π - π etkileşimi yoktur. Şekil 4.39 açıkça görülen bitişik kırmızı ve/veya mavi üçgenlerin görülmesi kristalde π - π etkileşiminin varlığını ispatlamaktadır.



Şekil 4.40. EBR-5 bileşiğinin d_{norm} yüzeyi üzerinde $O\cdots H$ ve $H\cdots O$ temaslarının seçici olarak vurgulanması

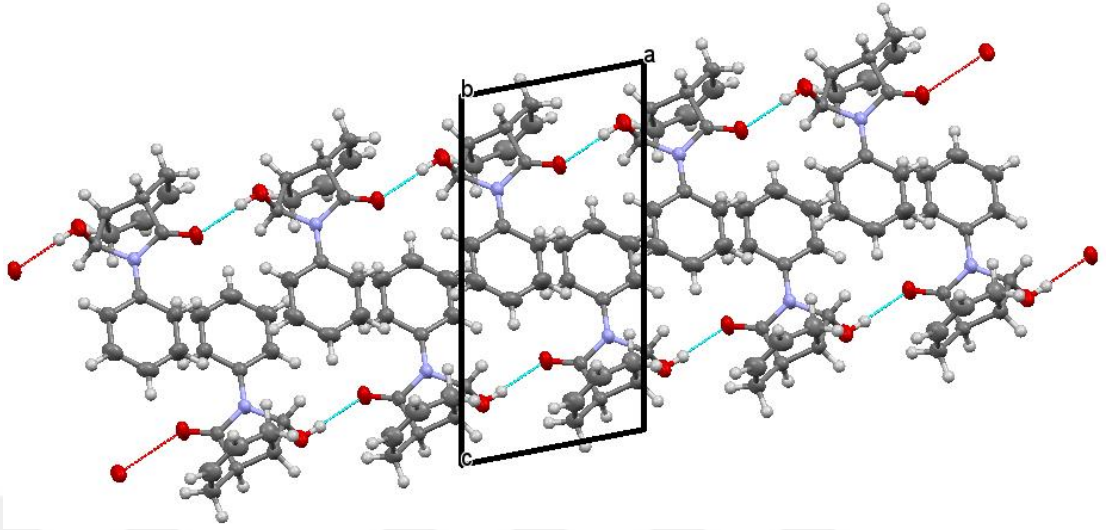
d_{norm} atomlarının yakınında bulunan parlak kırmızı lekeler, onların baskın hidrojen bağlarındaki vericiler ve alıcılar olarak rollerini gösterir. Bu O ve H atomları, sırasıyla Şekil 4.39'da gösterildiği gibi, Hirshfeld yüzeyi elektrostatik potansiyel üzerinde pozitif ve negatif potansiyellere karşılık gelen mavi ve kırmızı bölgeler olarak görünürler. Kırmızı bölgeler negatif elektrostatik potansiyeli (hidrojen bağı alıcıları) gösterirken, mavi bölgeler, pozitif elektrostatik potansiyeli (hidrojen bağı vericileri) göstermektedir. Toplam iki boyutlu parmak izi çizimi ve bunların $H\cdots H$, $H\cdots C/C\cdots H$, $H\cdots O/O\cdots H$, $H\cdots N/N\cdots H$, $C\cdots C$, $O\cdots C/C\cdots O$, $O\cdots N/N\cdots O$, $N\cdots N$ ve $O\cdots O$ bağlantıları sırasıyla Şekil 4.41a'da Hirshfeld yüzeyine katkıları ile birlikte gösterilmektedir.



Şekil 4.41. EBR-5 Bileşiğinin İki Boyutlu Parmak İzi Grafikleri

(a) Tüm Etkileşimleri (b) H...H %61.7, (c) H...C/C...H %17.5, (d) H...O/O...H %17.4, (e) H...N/N...H %1.1, (f) C...C %2.3 Etkileşimleri

Çizelge 4.26'da kristale ait kristal verileri, veri toplama ve arıtım bilgileri, Çizelge 4.27'de atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri, Çizelge 4.28'de atomların anizotropik sıcaklık parametreleri Çizelge 4.29'da seçilen bağ uzunlukları, Çizelge 4.30'da bağ açıları ve torsiyon açıları Çizelge 4.31'de hidrojen bağları geometrisi verilmiştir. Şekil 4.37'de yapıya ait molekül yapısı çizimi ve Şekil 4.42'de molekülünün paket çizimi verilmiştir.



Şekil 4.42. EBR-5 bileşiğinin kristal paketlenmesinin *c*-ekseni boyunca birim hücre örgüsü.

Çizelge 4.27. EBR-5 ($C_{15}H_{14}NO_2$) kristaline ait atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri (\AA^2)

		x/a	y/b	z/c	U_{iso}
O1	O	0.53648(11)	0.59248(12)	0.23858(7)	0.0473(2)
O2	O	-0.10965(11)	0.56571(13)	0.15565(6)	0.0474(2)
H2	H	-0.2175	0.5788	0.1777	0.071
N1	N	0.19504(11)	0.52957(11)	0.27161(6)	0.03252(16)
C1	C	0.2705(2)	0.83586(18)	0.57835(9)	0.0556(3)
H1	H	0.2866	0.9031	0.6462	0.067
C2	C	0.4399(2)	0.7821(3)	0.54404(10)	0.0692(4)
H2	H	0.5717	0.8124	0.5896	0.083
C3	C	0.41944(18)	0.6831(2)	0.44268(9)	0.0543(3)
H3	H	0.5366	0.6474	0.4208	0.065
C4	C	0.22444(14)	0.63780(12)	0.37455(7)	0.03264(17)
C7	C	0.34769(13)	0.51415(13)	0.21220(7)	0.03288(18)
C8	C	0.24107(14)	0.39011(14)	0.10696(7)	0.03575(19)
H8	H	0.2041	0.4747	0.0552	0.043
C9	C	0.37732(18)	0.26776(17)	0.05991(8)	0.0454(2)
H9A	H	0.3211	0.2299	-0.0159	0.055
H9B	H	0.5208	0.3432	0.0678	0.055
C10	C	0.3841(2)	0.0937(2)	0.11215(11)	0.0596(3)
H10	H	0.4934	0.0313	0.1044	0.071
C11	C	0.2432(3)	0.02307(19)	0.16896(12)	0.0622(3)
H11	H	0.2592	-0.0870	0.1983	0.075
C12	C	0.0609(2)	0.10705(16)	0.18931(11)	0.0531(3)
H12A	H	0.0773	0.1435	0.2657	0.064

Çizelge 4.27. (devam)

H12B	H	-0.0686	0.0089	0.1666	0.064
C13	C	0.03410(15)	0.28207(15)	0.13367(8)	0.0395(2)
H13	H	-0.0773	0.2450	0.0694	0.047
C6	C	0.0772(2)	0.78919(19)	0.51126(10)	0.0564(3)
H6	H	-0.0396	0.8231	0.5344	0.068
C5	C	0.05194(18)	0.69212(19)	0.40918(9)	0.0500(3)
H5	H	-0.0803	0.6635	0.3640	0.060
C14	C	-0.01750(13)	0.43470(14)	0.21061(7)	0.03520(19)
H14	H	-0.1087	0.3767	0.2574	0.042

Çizelge 4.28. EBR-5 ($C_{15}H_{14}NO_2$) kristaline ait atomların anizotropik sıcaklık parametreleri (Å^2)

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
O1	0.0259(3)	0.0628(5)	0.0498(4)	-0.0073(3)	0.0113(3)	0.0060(3)
O2	0.0328(3)	0.0739(5)	0.0450(4)	0.0185(4)	0.0122(3)	0.0244(3)
N1	0.0247(3)	0.0426(4)	0.0306(3)	0.0008(3)	0.0072(2)	0.0087(3)
C1	0.0691(8)	0.0564(6)	0.0380(5)	-0.0049(4)	0.0190(5)	0.0047(6)
C2	0.0511(7)	0.1034(11)	0.0401(6)	-0.0168(7)	0.0029(5)	0.0050(7)
C3	0.0370(5)	0.0825(8)	0.0385(5)	-0.0091(5)	0.0040(4)	0.0134(5)
C4	0.0338(4)	0.0355(4)	0.0306(4)	0.0043(3)	0.0093(3)	0.0100(3)
C7	0.0268(4)	0.0402(4)	0.0338(4)	0.0032(3)	0.0091(3)	0.0109(3)
C8	0.0311(4)	0.0479(5)	0.0295(4)	0.0026(3)	0.0076(3)	0.0116(3)
C9	0.0424(5)	0.0582(6)	0.0363(5)	-0.0063(4)	0.0121(4)	0.0153(4)
C10	0.0682(8)	0.0646(7)	0.0544(7)	-0.0006(5)	0.0157(6)	0.0358(6)
C11	0.0843(10)	0.0500(6)	0.0593(7)	0.0067(5)	0.0194(7)	0.0272(6)
C12	0.0547(7)	0.0439(5)	0.0581(7)	0.0025(5)	0.0167(5)	0.0027(5)
C13	0.0296(4)	0.0518(5)	0.0327(4)	-0.0029(4)	0.0037(3)	0.0049(3)
C6	0.0622(7)	0.0660(7)	0.0472(6)	-0.0026(5)	0.0237(5)	0.0233(6)
C5	0.0421(5)	0.0697(7)	0.0417(5)	-0.0028(5)	0.0116(4)	0.0230(5)
C14	0.0244(3)	0.0492(5)	0.0324(4)	0.0052(3)	0.0067(3)	0.0080(3)

Çizelge 4.29. EBR-5 (C₁₅H₁₄NO₂) kristaline ait seçilen bağ uzunlukları (Å)

O1 C7 1.2260(11)	O2 C14 1.4065(12)	O2 H2 0.8200
N1 C7 1.3654(11)	N1 C4 1.4254(11)	N1 C14 1.4713(11)
C1 C2 1.366(2)	C1 C6 1.366(2)	C1 H1 0.9300
C2 C3 1.3891(16)	C2 H2 0.9300	C3 C4 1.3799(14)
C3 H3 0.9300	C4 C5 1.3881(13)	C7 C8 1.5165(13)
C8 C9 1.5218(13)	C8 C13 1.5308(13)	C8 H8 0.9800
C9 C10 1.4879(18)	C9 H9A 0.9700	C9 H9B 0.9700
C10 C11 1.323(2)	C10 H10 0.9300	C11 C12 1.4876(19)
C11 H11 0.9300	C12 C13 1.5389(17)	C12 H12A 0.9700
C12 H12B 0.9700	C13 C14 1.5271(13)	C13 H13 0.9800
C6 C5 1.3868(15)	C6 H6 0.9300	C5 H5 0.9300
C14 H14 0.9800		

Çizelge 4.30. EBR-5 (C₁₅H₁₄NO₂) kristaline ait seçilen torsiyon açıları (°)

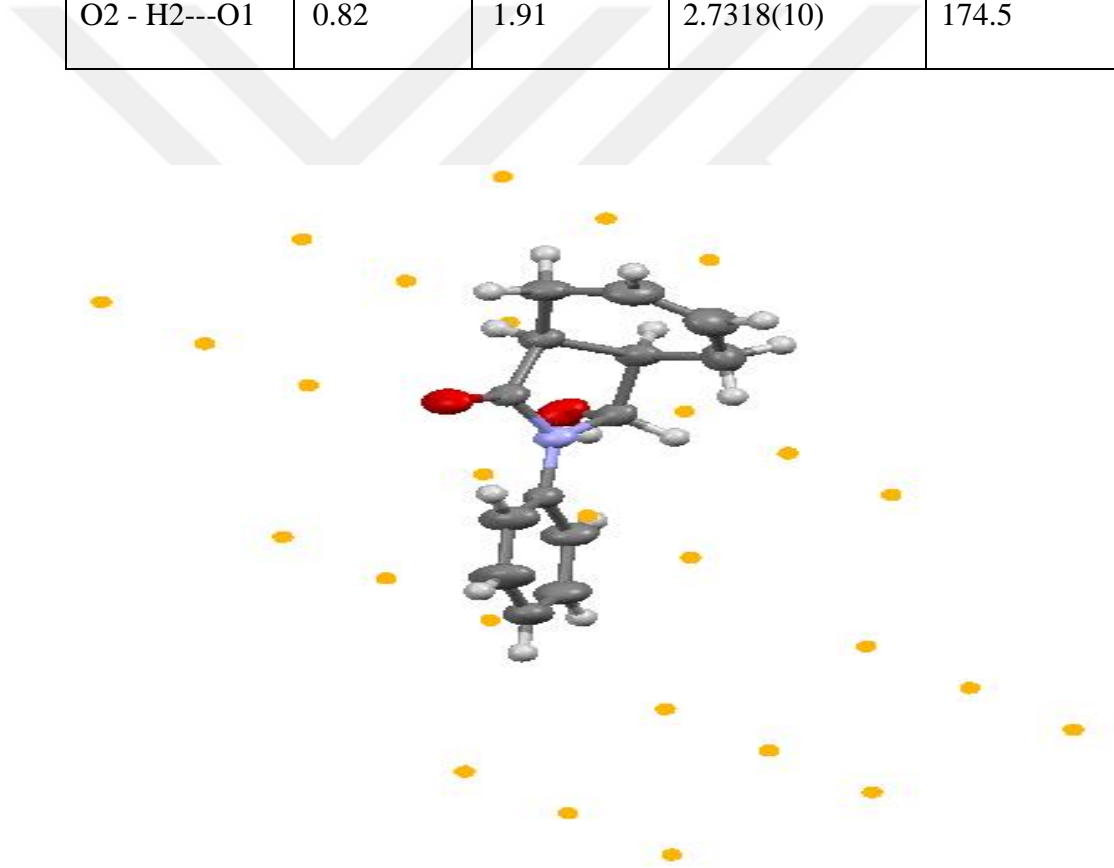
C14 O2 H2	109.5	C7 N1 C4	126.81(7)
C7 N1 C14	110.96(7)	C4 N1 C14	121.92(7)
C2 C1 C6	118.82(10)	C2 C1 H1	120.6
C6 C1 H1	120.6	C1 C2 C3	121.45(12)
C1 C2 H2	119.3	C3 C2 H2	119.3
C4 C3 C2	119.66(11)	C4 C3 H3	120.2
C2 C3 H3	120.2	C3 C4 C5	119.05(9)
C3 C4 N1	121.33(8)	C5 C4 N1	119.56(8)
O1 C7 N1	125.58(8)	O1 C7 C8	126.34(8)
N1 C7 C8	108.04(7)	C7 C8 C9	114.80(8)
C7 C8 C13	102.24(7)	C9 C8 C13	116.09(9)
C7 C8 H8	107.7	C9 C8 H8	107.7
C13 C8 H8	107.7	C10 C9 C8	112.44(9)
C10 C9 H9A	109.1	C8 C9 H9A	109.1
C10 C9 H9B	109.1	C8 C9 H9B	109.1
H9A C9 H9B	107.8	C11 C10 C9	123.53(11)
C11 C10 H10	118.2	C9 C10 H10	118.2
C10 C11 C12	124.67(12)	C10 C11 H11	117.7
C12 C11 H11	117.7	C11 C12 C13	115.56(11)
C11 C12 H12A	108.4	C13 C12 H12A	108.4
C11 C12 H12B	108.4	C13 C12 H12B	108.4
H12A C12 H12B	107.5	C14 C13 C8	101.31(7)
C14 C13 C12	110.19(8)	C8 C13 C12	113.24(9)
C14 C13 H13	110.6	C8 C13 H13	110.6
C12 C13 H13	110.6	C1 C6 C5	121.15(11)
C1 C6 H6	119.4	C5 C6 H6	119.4
C6 C5 C4	119.86(11)	C6 C5 H5	120.1
C4 C5 H5	120.102	C14 N1	110.04(8)

Çizelge 4.30. (devam)

O2 C14 C13	111.51(8)	N1 C14 C13	101.73(7)
O2 C14 H14	111.1	N1 C14 H14	111.1
C13 C14 H14	111.1		

Çizelge 4.31. EBR-5 (C₁₅H₁₄NO₂) kristaline ait hidrojen bağları geometrisi (Å)

D-H···A	D-H	H-A	D-A	D-H···A
C3 - H3---O1	0.93	2.33	2.8913(14)	118.6
O2 - H2---O1	0.82	1.91	2.7318(10)	174.5

**Şekil 4.43.** EBR-5 bileşiğine ait simetri elemanları
(Vida eksenini (yeşil), Nokta simetrisi (turuncu), Kayma düzlemi (mor))

Çizelge 4.32. EBR-5 Bileşiğine ait simetri elemanları

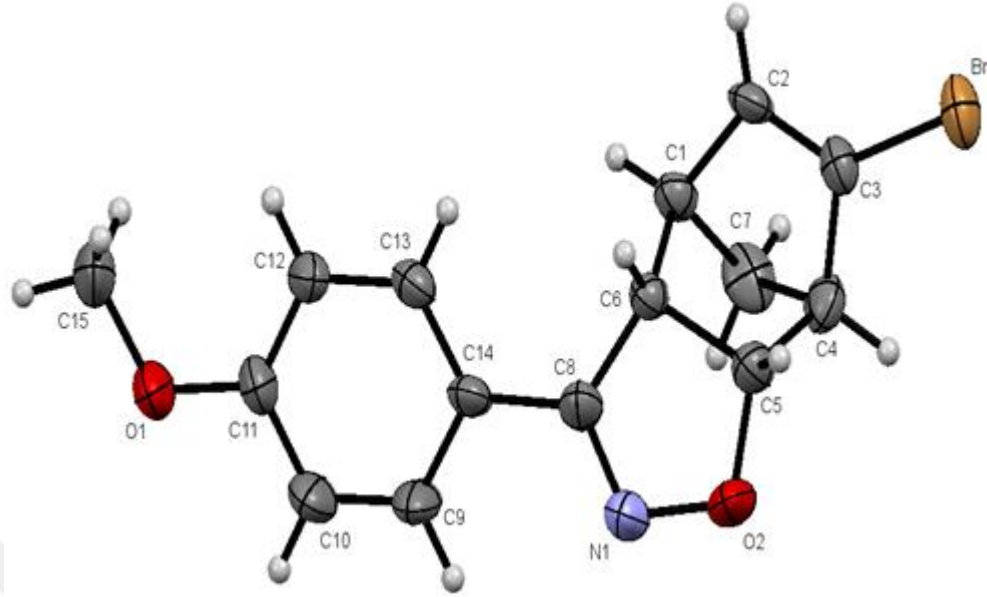
-x,-y,-z	Simetri merkezi	[0, 0, 0]'da tersine çevirme
----------	-----------------	------------------------------

4.6. EBR-6 6-bromo-3-(4-metoksifenil) -3a, 4,7a-tetrahidro-4,7-methanobenzo [d] izoksazol (C₁₅H₁₄BrNO₂) kristalinin yapı çözümü ve arıtımı

EBR-6 Kristalinin P₂₁/c monoklinik uzay grubuna ait olduğu belirlenmiş ve birim hücre içerisindeki molekül sayısı Z=4 olacak şekilde yerleştiği bulunmuştur. Birim hücre parametreleri ise a=20.490(4)Å, b=6.8976(15)Å, c=9.7335(15)Å ve α=γ=90° ve β=102.532°(9) olarak bulunmuştur. 0,71073 Å dalga boylu MoKα ışınları kullanılarak 25866 yansıma toplanmış ve bu yansımaların 1862 tanesi bağımsız yansımalar olduğu tespit edilmiştir. Lorentz ve kutuplanma düzeltmesi uygulanan verilerden I ≥ σ(I) koşulunu sağlayan 2631 yansıma, gözlenen yansıma olarak alınmıştır. C₁₅H₁₄BrNO₂ kristaline ait veri toplama ve arıtım işlemlerine ait bilgiler Çizelge 4.33'de verilmiştir.

Çizelge 4.33. EBR-6 (C₁₅H₁₄BrNO₂) kristaline ait kristal verileri, veri toplama ve yapı arıtım bilgileri.

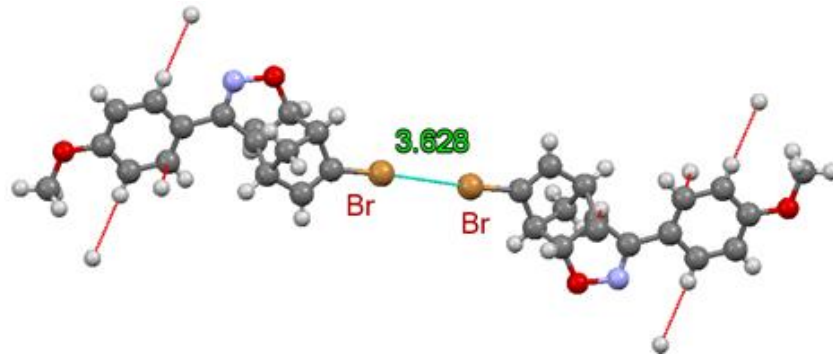
Kimyasal Formül	C ₁₅ H ₁₄ BrNO ₂
Moleküler Ağırlık	320.18
Sıcaklık	293 K (2)
Dalga Boyu	0.71073 Å MoKα
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	P ₂ ₁ /c
Birim Hücre Parametreleri	a = 20.490(4)Å, b = 6.8976(15)Å, c=9.7335(15)Å ve α=γ=90° ve β=102.532°(9)
Birim Hücrenin Hacmi	1342.8(4)Å ³
Birim Hücredeki Molekül Sayısı (Z)	4
Hesaplanan Yoğunluk	1.584 g cm ⁻¹
Çizgisel Soğurma Katsayısı (μ)	3.058 mm ⁻¹
θ Aralığı	3.055°/25.998°
h, k, l Aralığı	-25 ≤ h ≤ 25; -8 ≤ k ≤ 8; -12 ≤ l ≤ 12
Toplam Yansıma Sayısı	25866
Bağımsız Yansıma Sayısı	2631
Gözlenen Yansıma Sayısı (I > 2σ)	1862
GooF(S)	1.062
R (I > 2σ)	0.0614
wR (I > 2σ)	0.1199
Δρ _{max} , Δρ _{min} (e Å ⁻³)	0.490 / -0.449



Şekil 4.44. EBR-6 kristalinin molekül yapısı

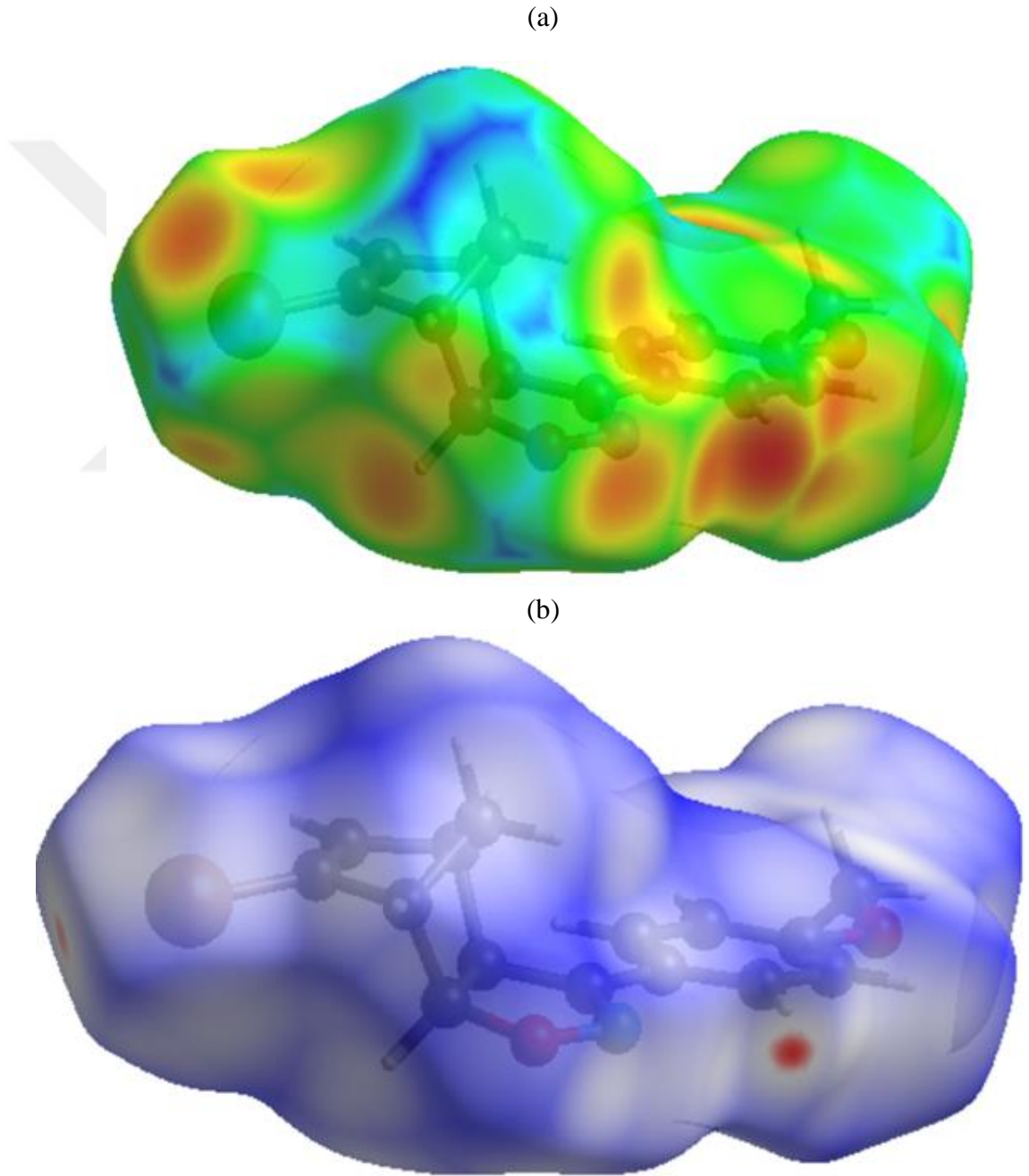
Cambridge Yapısal Veritabanındaki benzer bileşikler için bulunan ortalama değerlerden biraz daha düşük olan iki aromatik halka arasındaki açılarla bir “endo” konformasyon sergiler. Kristalde, kısa $\text{Br}\cdots\text{Br}$ halojen bağları [3.628 (1) Å] gözlenir. Tabloya bakıldığında $\text{N1}=\text{C8}$ bağ uzunluğu 1.276(7)Å, olduğu görülmektedir. X-ışını sonuçlarına bakıldığında, $\text{C8}=\text{N1}$ çift bağ karakterine sahip olduğu gözlenmiştir.

Bu bileşikteki $\text{C}=\text{N}$ bağ uzunluğu literatürde benzer olarak belirtilen bileşiklerle karşılaştırıldığında, $\text{C}=\text{N}$ bağ uzunluğu literatür ile [1.288(7) Å] uyum içerisinde olduğu görülmektedir (Khalaji *et al.* 2009).



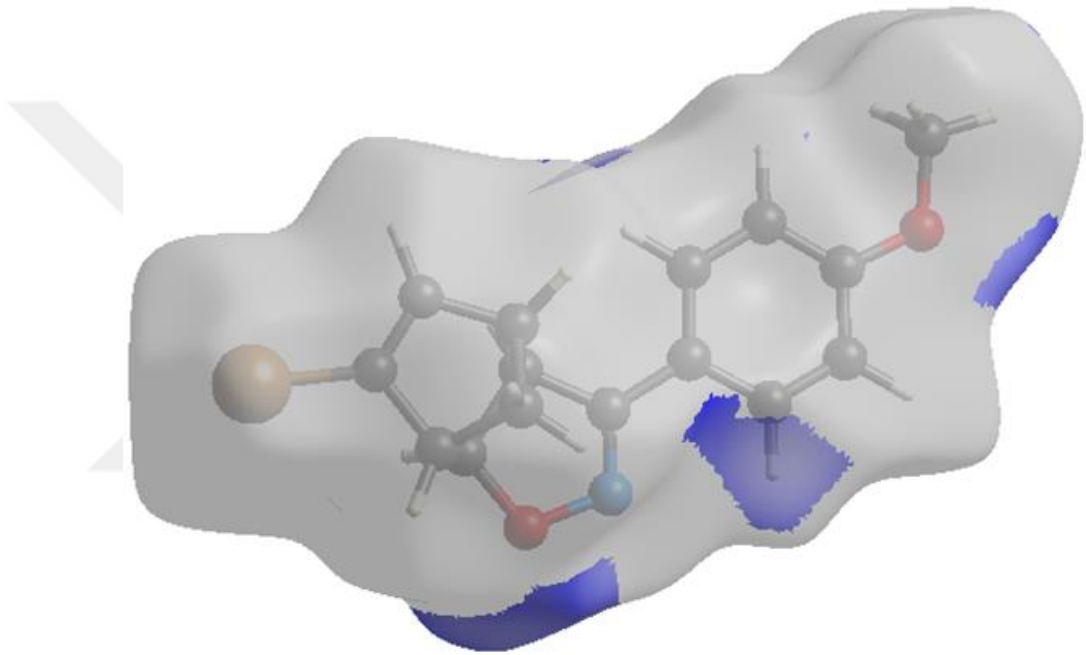
Şekil 4.45. EBR-6 Kristalinde $\text{Br}\cdots\text{Br}$ etkileşimleri

C–Br···Br–C etkileşimi (Şekil 4.46). Br···Br mesafesi [3.628 Å] oldukça zayıf olan bu etkileşimi gösterir. Cambridge Yapısal Veritabanında benzer bileşiklerle yapılan bir anket (CSD; 2009 Versiyon; Allen 2002) rapor edilen 511 olayda, ortalama 3.62 Å'de (maksimum olay) 3.30 ila 3.70 Å arasında bir aralığı kapsadığını göstermiştir (Cukuernik *et al.* 2009).



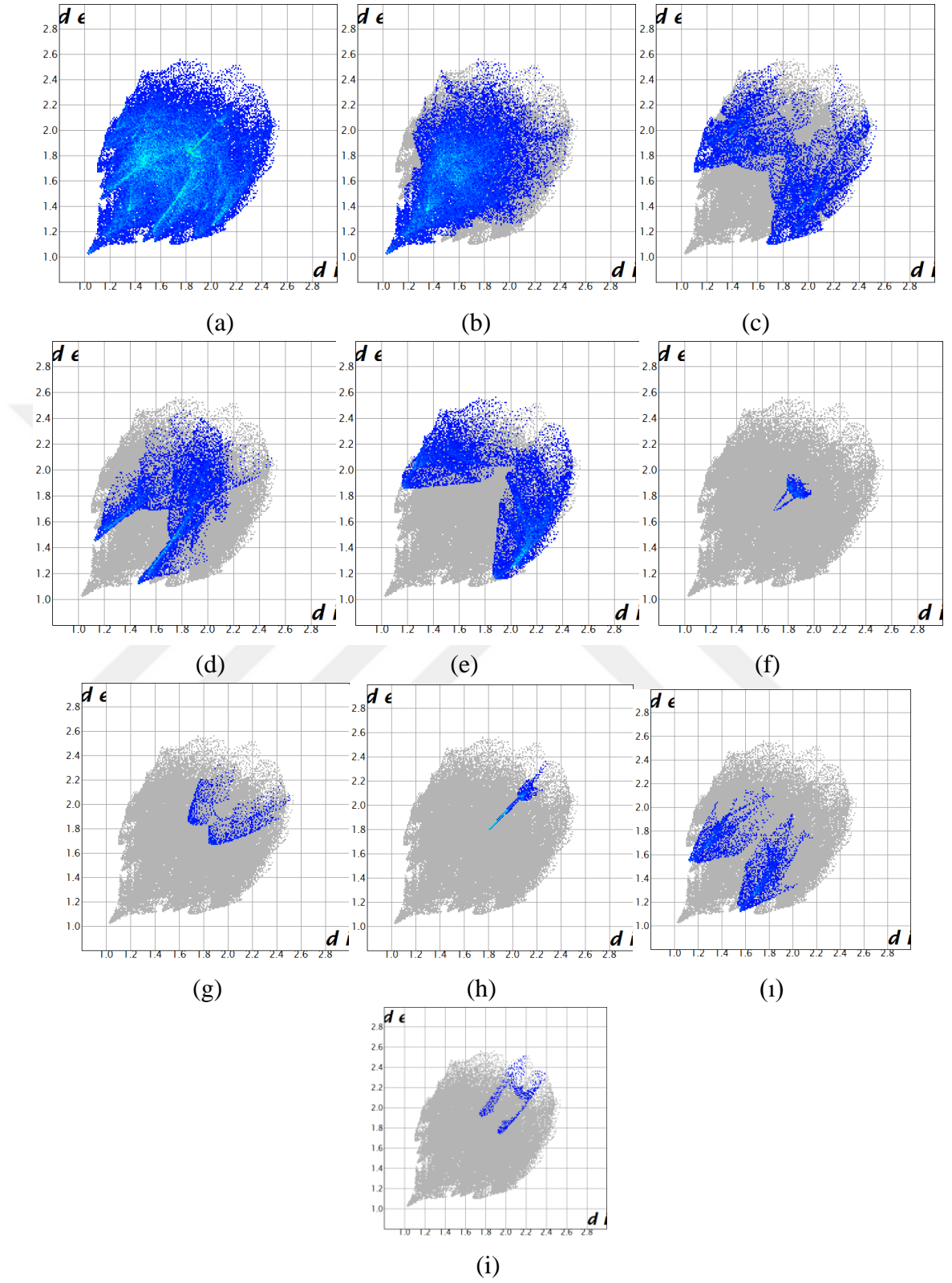
Şekil 4.46. EBR-6 kristalinin d_e ile haritalanmış Hirshfeld yüzeyi (a) ve d_{norm} (b)

En önemli etkileşim, H...H'nin %43.5'lik katkıda bulunduğu genel kristal küme Şekil 4.49b'de yaygın şekilde yansıtılır. Bu şekilde molekülün büyük hidrojen içeriği nedeniyle yüksek yoğunlukta dağılmış noktalar görülmektedir. Şekil 4.49c'de kristaldeki C-H... π yokluğunda H...C/C...H temaslarında Hirshfeld yüzeyine %15.3'lük katkısı bulunan parmak izi çiziminde karakteristik kanat çiftleri ve de + di 2.9Å'de kısa atomlar arası H...C/C...H temasları sonucu ince kenar çifti tasvir olunur (Şekil 4.48).



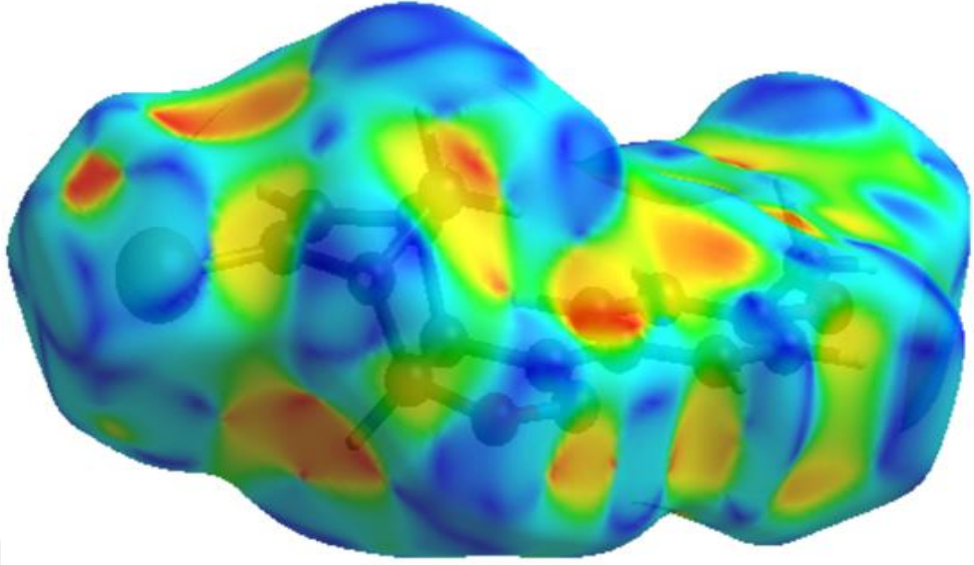
Şekil 4.47. EBR-6 bileşiğinin d_{norm} yüzeyi üzerinde O...H ve H...O temaslarının seçici olarak vurgulanması

d_{norm} atomlarının yakınında bulunan parlak kırmızı lekeler, onların baskın hidrojen bağlarındaki vericiler ve alıcılar olarak rollerini gösterir. Bu O ve H atomları, sırasıyla Şekil 4.46'da gösterilen Hirshfeld yüzeyi elektrostatik potansiyel üzerinde pozitif ve negatif potansiyellere karşılık gelen mavi ve kırmızı bölgeler olarak görünürler. Kırmızı bölgeler negatif elektrostatik potansiyeli (hidrojen bağı alıcıları) gösterirken, mavi bölgeler, pozitif elektrostatik potansiyeli (hidrojen bağı vericileri) göstermektedir. Toplam iki boyutlu parmak izi çizimi ve bunların H...H, H...C/C...H, H...O/O...H, H...Br/Br...H, C...C, O...C/C...O, Br...Br, N...H ve Br...C/C...Br bağlantıları sırasıyla Şekil 4.48'de Hirshfeld yüzeyine katkıları ile birlikte gösterilmektedir.



Şekil 4.48. EBR-6 kristalinin iki boyutlu parmak izi grafikleri

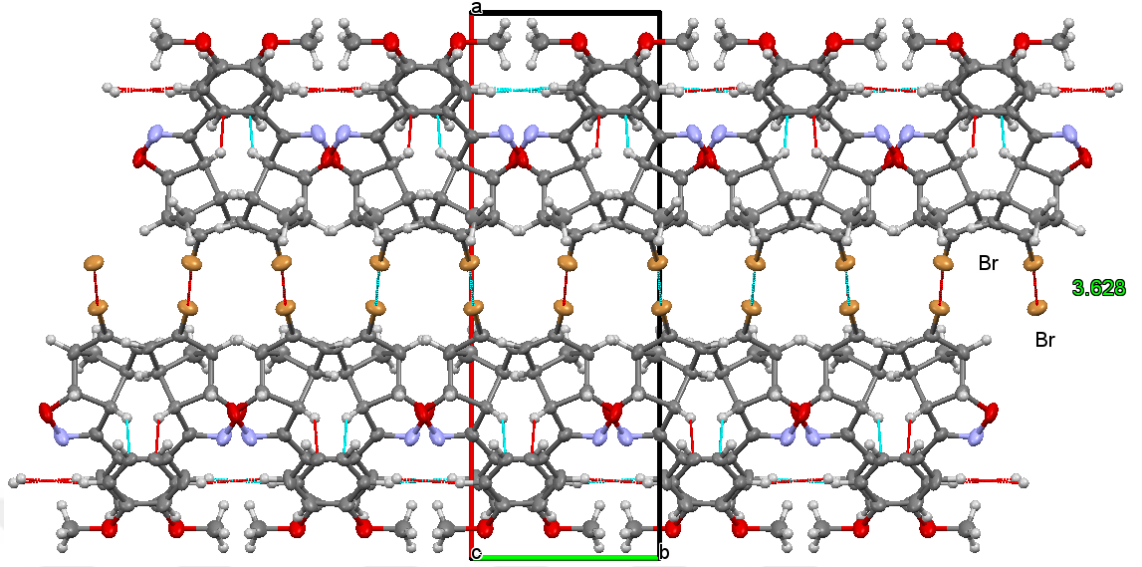
(a) Tüm Etkileşimleri (b) $H\cdots H$ %43.5, (c) $H\cdots C/C\cdots H$ %15.3, (d) $H\cdots O/O\cdots H$ %13.3, (e) $H\cdots Br/Br\cdots H$ %16.8, (f) $C\cdots C$ %1, (g) $O\cdots C/C\cdots O$ %1.8, (h) $Br\cdots Br$ %0.7, (i) $N\cdots H/H\cdots N$ %6.2 ve (i) $Br\cdots C/C\cdots Br$ %1.4 Etkileşimleri



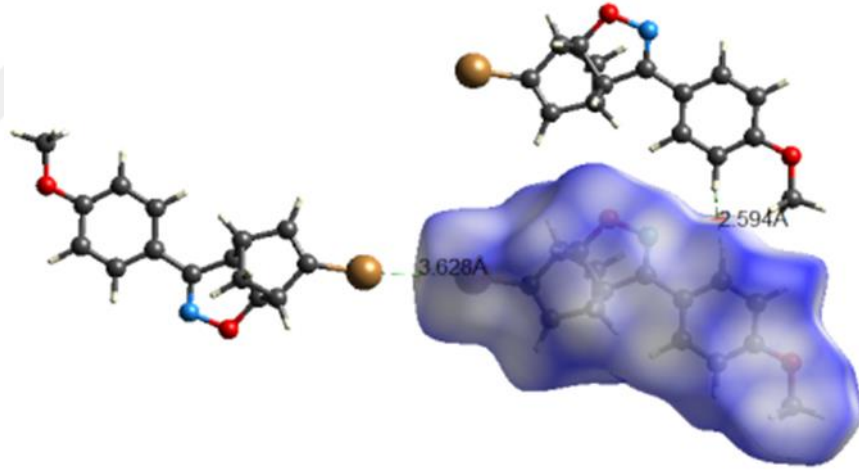
Şekil 4.49. EBR-6 Kristalinin hirshfeld yüzeyi şekil indeksi üzerinde çizilişi

Hirshfeld yüzeyinin şekil indeksi, bitişik kırmızı ve mavi üçgenlerin varlığı ile π - π kümelenmesini görselleştirmek için kullanılan bir araçtır, eğer orada bitişik kırmızı ve/veya mavi üçgen yoksa, π - π etkileşimi yoktur. Şekil açıkça görülen bitişik kırmızı ve/veya mavi üçgenlerin görülmesi kristalde π - π etkileşiminin varlığını ispatlamaktadır.

Çizelge 4.33'de kristale ait kristal verileri, veri toplama ve arıtım bilgileri, Çizelge 4.34 de atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri, Çizelge 4.35'de atomların anizotropik sıcaklık parametreleri Çizelge 4.36'da seçilen bağ uzunlukları, Çizelge 4.37'de bağ açıları ve torsiyon açıları verilmiştir. Şekil 4.44'de yapıya ait molekül yapısı çizimi ve Şekil 4.50'de molekülünün paket çizimi verilmiştir.



Şekil 4.50. EBR-6 Bileşiğinin kristal paketlenmesinin birim hücre örgüsü



Şekil 4.51. Hirshfeld yüzeyi (d_{norm}), kırmızı noktalar verici-alıcı etkileşim bölgelerini göstermektedir.

Çizelge 4.34. EBR-6 (C₁₄H₁₅BrNO₂) kristaline ait atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri (Å²).

		x/a	y/b	z/c	U
Br	Br	0.45917(3)	0.48945(9)	0.14760(5)	0.0477(2)
O2	O	0.2663(2)	0.7661(5)	0.3272(5)	0.0581(12)
O1	O	0.0541(2)	0.0717(6)	0.6649(4)	0.0553(11)
C6	C	0.2766(2)	0.4223(7)	0.3253(5)	0.0283(10)
H6	H	0.2568	0.3354	0.2478	0.034
N1	N	0.2220(2)	0.6834(7)	0.4037(5)	0.0518(13)
C3	C	0.4080(2)	0.4482(7)	0.2828(5)	0.0328(12)
C1	C	0.3408(2)	0.3364(7)	0.4220(5)	0.0322(11)
H1	H	0.3335	0.2336	0.4864	0.039
C2	C	0.3855(2)	0.2841(7)	0.3227(5)	0.0331(11)
H2	H	0.3951	0.1601	0.2952	0.040
C9	C	0.1836(2)	0.3805(7)	0.4725(5)	0.0326(11)
C14	C	0.1807(2)	0.1812(7)	0.4610(5)	0.0341(11)
H14	H	0.2078	0.1184	0.4099	0.041
C8	C	0.2263(2)	0.4988(8)	0.4018(5)	0.0362(11)
C5	C	0.3030(2)	0.6121(7)	0.2741(5)	0.0364(12)
H5	H	0.2968	0.6162	0.1715	0.044
C13	C	0.1386(2)	0.0725(7)	0.5232(5)	0.0362(12)
H13	H	0.1374	-0.0618	0.5141	0.043
C4	C	0.3771(3)	0.6141(8)	0.3486(5)	0.0385(12)
H4	H	0.4000	0.7394	0.3526	0.046
C12	C	0.0984(2)	0.1647(8)	0.5991(6)	0.0397(13)
C11	C	0.1016(3)	0.3628(8)	0.6157(6)	0.0525(16)
H11	H	0.0754	0.4247	0.6693	0.063
C7	C	0.3747(3)	0.5201(8)	0.4914(5)	0.0457(14)
H7A	H	0.4187	0.4961	0.5498	0.055
H7B	H	0.3473	0.5915	0.5435	0.055
C10	C	0.1435(3)	0.4679(8)	0.5530(7)	0.0533(16)
H10	H	0.1453	0.6018	0.5645	0.064
C15	C	0.0535(3)	-0.1345(9)	0.6671(7)	0.0595(18)
H15A	H	0.0448	-0.1829	0.5724	0.089
H15B	H	0.0192	-0.1786	0.7129	0.089
H15C	H	0.0961	-0.1812	0.7176	0.089

Çizelge 4.35. EBR-6 ($C_{14}H_{15}BrNO_2$) kristaline ait atomların anizotropik sıcaklık parametreleri (\AA^2)

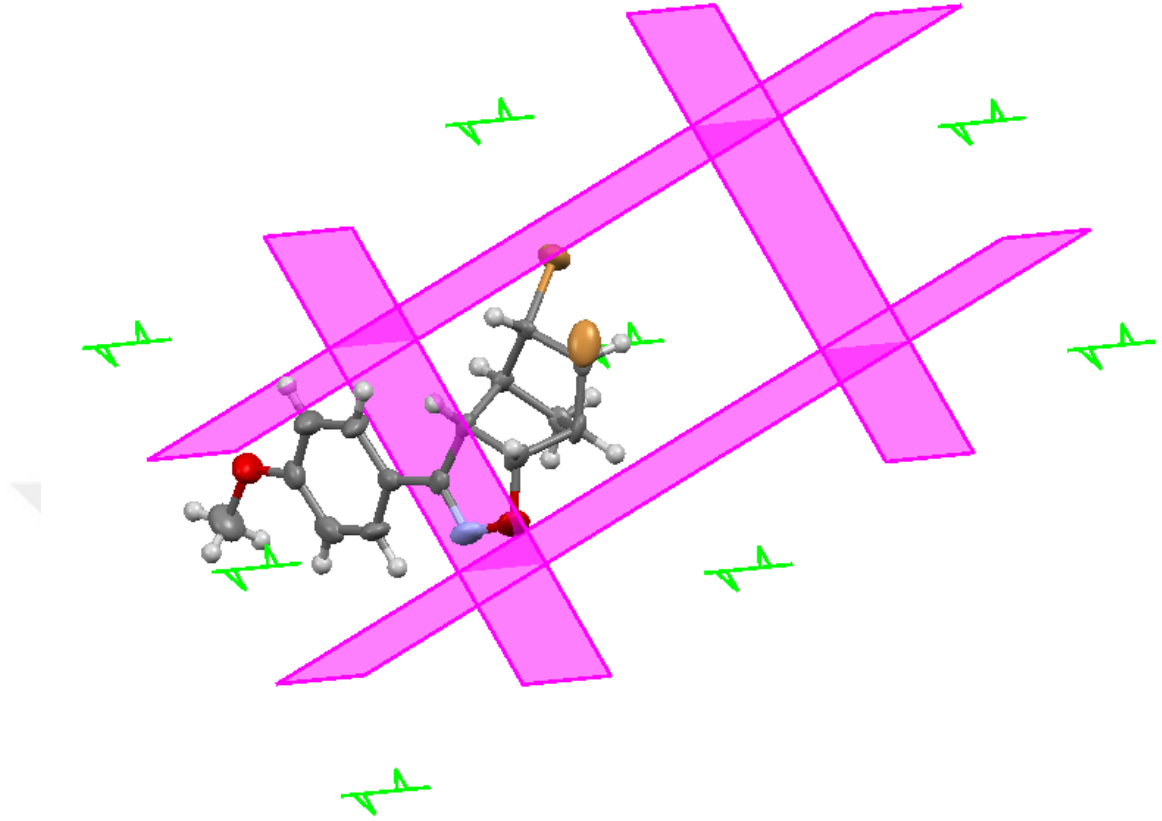
	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Br	0.0394(3)	0.0610(4)	0.0477(3)	0.0001(3)	0.0207(2)	-0.0105(3)
O2	0.064(3)	0.028(2)	0.095(3)	0.017(2)	0.044(2)	0.0144(19)
O1	0.056(3)	0.040(2)	0.084(3)	0.004(2)	0.046(2)	0.0013(19)
C6	0.030(2)	0.028(3)	0.029(2)	0.0023(19)	0.011(2)	0.004(2)
N1	0.050(3)	0.035(3)	0.081(4)	0.012(2)	0.038(3)	0.012(2)
C3	0.028(2)	0.040(3)	0.032(2)	-0.002(2)	0.011(2)	-0.003(2)
C1	0.032(3)	0.034(3)	0.032(3)	0.007(2)	0.010(2)	0.007(2)
C2	0.029(2)	0.033(3)	0.040(3)	0.002(2)	0.013(2)	0.013(2)
C9	0.031(3)	0.029(3)	0.040(3)	0.004(2)	0.012(2)	0.012(2)
C14	0.028(3)	0.037(3)	0.039(3)	-0.003(2)	0.011(2)	0.006(2)
C8	0.031(2)	0.033(3)	0.046(3)	0.010(3)	0.011(2)	0.007(2)
C5	0.039(3)	0.033(3)	0.041(3)	0.008(2)	0.016(2)	0.006(2)
C13	0.032(3)	0.029(3)	0.050(3)	-0.002(2)	0.014(2)	0.000(2)
C4	0.043(3)	0.030(3)	0.045(3)	-0.004(2)	0.014(2)	-0.010(2)
C12	0.035(3)	0.040(3)	0.049(3)	0.002(3)	0.022(2)	-0.002(2)
C11	0.058(4)	0.040(4)	0.072(4)	0.000(3)	0.042(3)	0.011(3)
C7	0.051(3)	0.062(4)	0.025(2)	-0.010(3)	0.011(2)	-0.003(3)
C10	0.068(4)	0.026(3)	0.080(4)	-0.002(3)	0.047(3)	0.009(3)
C15	0.046(4)	0.046(4)	0.094(5)	0.014(3)	0.033(4)	-0.003(3)

Çizelge 4.36. EBR-6 ($C_{14}H_{15}BrNO_2$) kristaline ait seçilen bağ uzunlukları (\AA)

Br C3 1.874(4)	O2 N1 1.414(5)	O2 C5 1.458(6)
O1 C12 1.376(6)	O1 C15 1.423(7)	C6 C8 1.492(6)
C6 C5 1.540(7)	C6 C1 1.559(6)	C6 H6 0.9800
N1 C8 1.276(7)	C3 C2 1.312(7)	C3 C4 1.515(7)
C1 C2 1.512(6)	C1 C7 1.529(7)	C1 H1 0.9800
C2 H2 0.9300	C9 C14 1.380(7)	C9 C10 1.390(7)
C9 C8 1.472(7)	C14 C13 1.378(7)	C14 H14 0.9300
C5 C4 1.535(7)	C5 H5 0.9800	C13 C12 1.377(7)
C13 H13 0.9300	C4 C7 1.544(7)	C4 H4 0.9800
C12 C11 1.376(8)	C11 C10 1.365(7)	C11 H11 0.9300
C7 H7A 0.9700	C7 H7B 0.9700	C10 H10 0.9300
C15 H15A 0.9600	C15 H15B 0.9600	C15 H15C 0.9600

Çizelge 4.37. EBR-6 (C₁₄H₁₅BrNO₂) kristaline ait seçilen torsiyon açıları (°)

C5 O2 N1 C8 -1.0(6)	C8 C6 C1 C2 -175.7(4)
C5 C6 C1 C2 -67.6(5)	C8 C6 C1 C7 -70.4(5)
C5 C6 C1 C7 37.7(4)	C4 C3 C2 C1 -2.4(5)
Br C3 C2 C1 -173.7(3)	C7 C1 C2 C3 -32.1(5)
C6 C1 C2 C3 72.9(5)	C10 C9 C14 C13 1.7(8)
C8 C9 C14 C13 -177.4(5)	O2 N1 C8 C9 -178.8(4)
O2 N1 C8 C6 1.5(7)	C14 C9 C8 N1 172.7(5)
C10 C9 C8 N1 -6.4(8)	C14 C9 C8 C6 -7.7(8)
C10 C9 C8 C6 173.2(5)	C5 C6 C8 N1 -1.3(6)
C1 C6 C8 N1 107.5(5)	C5 C6 C8 C9 179.0(4)
C1 C6 C8 C9 -72.2(6)	N1 O2 C5 C4 -111.3(5)
N1 O2 C5 C6 0.2(5)	C8 C6 C5 O2 0.6(5)
C1 C6 C5 O2 -117.8(4)	C8 C6 C5 C4 117.2(4)
C1 C6 C5 C4 -1.2(5)	C9 C14 C13 C12 0.0(8)
C2 C3 C4 C5 -69.2(5)	Br C3 C4 C5 102.8(4)
C2 C3 C4 C7 35.4(5)	Br C3 C4 C7 -152.6(4)
O2 C5 C4 C3 180.0(4)	C6 C5 C4 C3 67.6(5)
O2 C5 C4 C7 77.1(5)	C6 C5 C4 C7 -35.3(5)
C15 O1 C12 C11 -172.6(6)	C15 O1 C12 C13 6.1(8)
C14 C13 C12 C11 -1.8(8)	C14 C13 C12 O1 179.5(5)
O1 C12 C11 C10 -179.3(6)	C13 C12 C11 C10 2.0(10)
C2 C1 C7 C4 50.1(4)	C6 C1 C7 C4 -57.6(4)
C3 C4 C7 C1 -50.3(4)	C5 C4 C7 C1 56.9(4)
C12 C11 C10 C9 -0.2(10)	C14 C9 C10 C11 -1.6(9)
C8 C9 C10 C11 177.6(6)	



Şekil 4.52. EBR-6 Bileşiğine ait simetri elemanları
(Vida eksenleri (yeşil), Nokta simetrisi (turuncu), Kayma düzlemleri (mor))

Çizelge 4.38. EBR-6 Bileşiğine ait simetri nokta grupları

$-x, -y, 1/2+z$	Vida eksenleri (2-kat)	$[0, 0, 1/2]$ vida bileşeni ile $0, 0, z$ 'de $[0, 0, 1]$ yönü ile 2 katlı vida eksenleri
$1/2+x, 1/2-y, z$	Kayma düzlemleri	$[1/2, 0, 0]$ kayma bileşeni ile $[0, 1, 0]$ 'a dik kayma düzlemleri
$1/2-x, 1/2+y, 1/2+z$	Kayma düzlemleri	$[0, 1/2, 1/2]$ kayma bileşeni ile $[1, 0, 0]$ 'a dik kayma düzlemleri

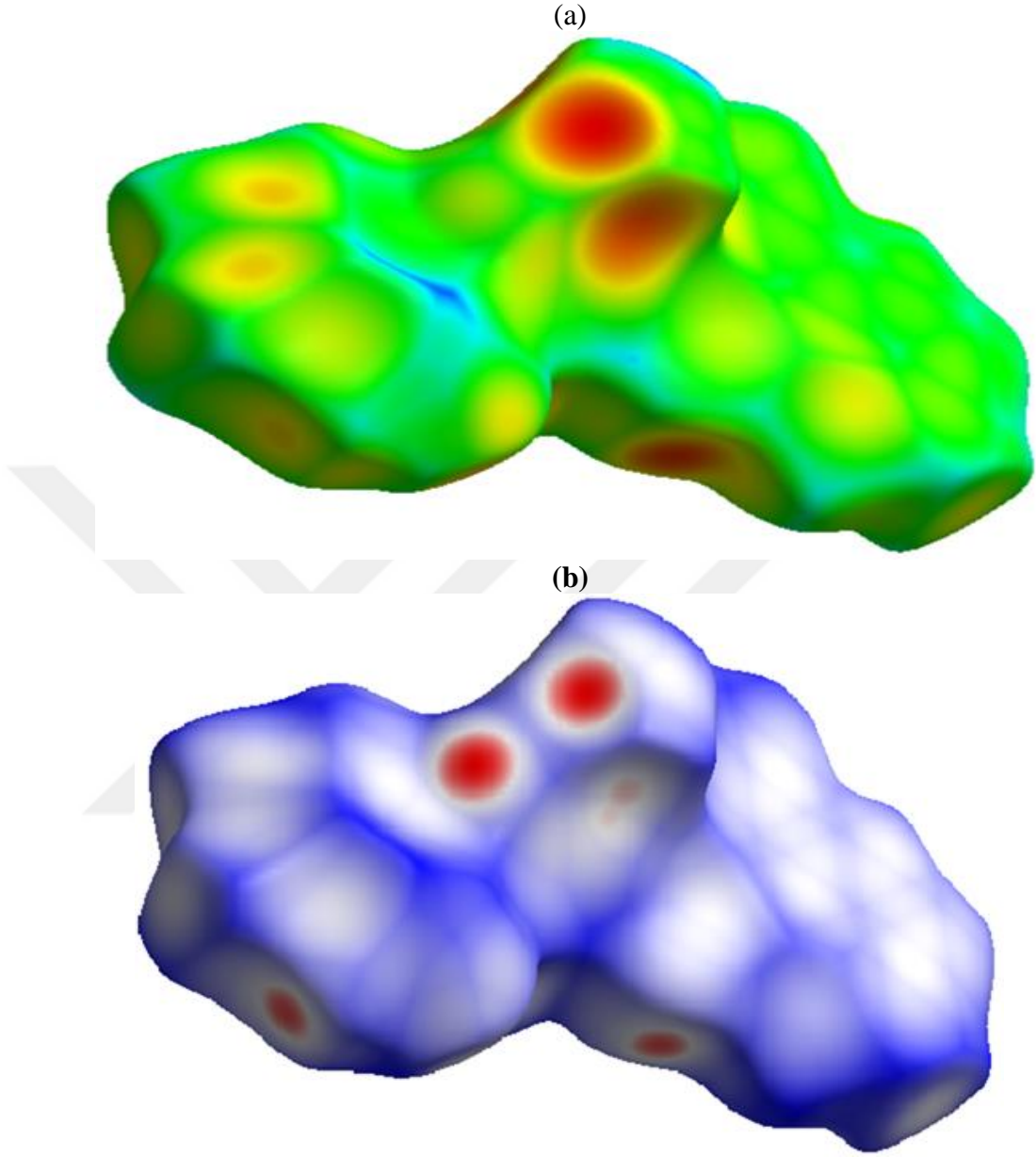
4.7. EBR-7 N-((3-amino-1,4-diokso-1,2,3,4-tetrahidro naftalen-2-il) karbomotiöl)-2,6-diflorobenzamid (C₁₈H₁₁F₂N₃O₃S) Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı

Çizelge 4.39. EBR-7 (C₁₈H₁₁F₂N₃O₃S) kristaline ait kristal verileri, veri toplama ve yapı arıtım bilgileri

Kimyasal Formül	C ₁₈ H ₁₁ F ₂ N ₃ O ₃ S
Moleküler Ağırlık	387.36
Sıcaklık	293 K (2)
Dalga Boyu	0.71073 Å MoK α
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	P2 ₁ /n
Birim Hücre Parametreleri	a=6.2281(7)Å, b=13.7328(17)Å, c=19.485(3)Å ve $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta=96.771^\circ(5)$
Birim Hücresinin Hacmi	1654.9(3)Å ³
Birim Hücredeki Molekül Sayısı (Z)	4
Hesaplanan Yoğunluk	1.555 g cm ⁻¹
Çizgisel Soğurma Katsayısı (μ)	0.243 mm ⁻¹
θ Aralığı	2.967°/26.515°
h, k, l Aralığı	-7 ≤ h ≤ 7; -17 ≤ k ≤ 17; -24 ≤ l ≤ 24
Toplam Yansıma Sayısı	37117
Bağımsız Yansıma Sayısı	3416
Gözlenen Yansıma Sayısı (I > 2 σ)	2710
Goof(S)	1.129
R (I > 2 σ)	0.0763
wR (I > 2 σ)	0.1341
$\Delta\rho_{max}$, $\Delta\rho_{min}$ (e Å ⁻³)	0.270, -0.345

Kristalin P2₁/n monoklinik uzay grubuna ait olduğu saptanmış ve birim hücre içerisindeki molekül sayısı Z=4 olacak şekilde yerleştiği bulunmuştur. Birim hücre parametreleri ise a=6.2281(7) Å, b=13.7328(17)Å, c=19.485(3)Å ve $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta=96.771^\circ(5)$ olarak bulunmuştur. 0,71073 Å dalga boylu MoK α ışınları kullanılarak 37117 yansıma toplanmış ve bu yansımaların 3416 tanesi bağımsız yansımalar olduğu tespit edilmiştir. Lorentz ve kutuplanma düzeltilmesi uygulanan verilerden $I \geq \sigma(I)$ koşulunu sağlayan 2710 yansıma, gözlenen yansıma olarak alınmıştır. C₁₈H₁₁F₂N₃O₃S kristaline ait veri toplama ve arıtım işlemlerine ait bilgiler Çizelge 4.39’da verilmiştir.

Yapı tiyoüre çekirdeğinin (-CONHCSNH-) ters pozisyonlarında tert-butil-benzaldehid andaminonaftokinon gruplarına sahiptir. Çekirdek çoğunlukla O-C-N-C ve C-N-C-S burulma açıları -3.0° ve $4,5^\circ$ ile düzlemseldir. Molekül düzleminden sapma, önemli sterik etkiler ve moleküller arası etkileşimlere bağlıdır . Bağ uzunluğu N1-C8 1.321(4) Å, N2-C8 1.390(4)Å ve N2-C7 1.376(4) Å'nın bağ uzunluğu tipik N-C tek bağ değerlerinden daha kısadır. Oysa; S-C8 1.672(3)Å ve O3-C7 1.209 (4) Å, sırasıyla C-S ve C-O çift bağlarından önemli ölçüde daha uzundur. Bağ değerleri literatürle uyumludur ve bu sonuçlar C (O) -NH-C (S) -NH yapısal fragmanında bir parsiyel elektron de lokalizasyonunun varlığını göstermektedir. Moleküler içi N1-H ... O3 hidrojen bağları S(6) halkasını oluşturur ve asil tiyoüre parçalarının nispi düzlemine katkıda bulunur. Fenil halkalarının delokalize π -elektronları arasındaki π - π yığılma etkileşimleri nispeten zayıftır. Halkaların merkezkaçları arasındaki mesafe 3.91-3.78Å arasındadır (Gemili *et al.* 2018).

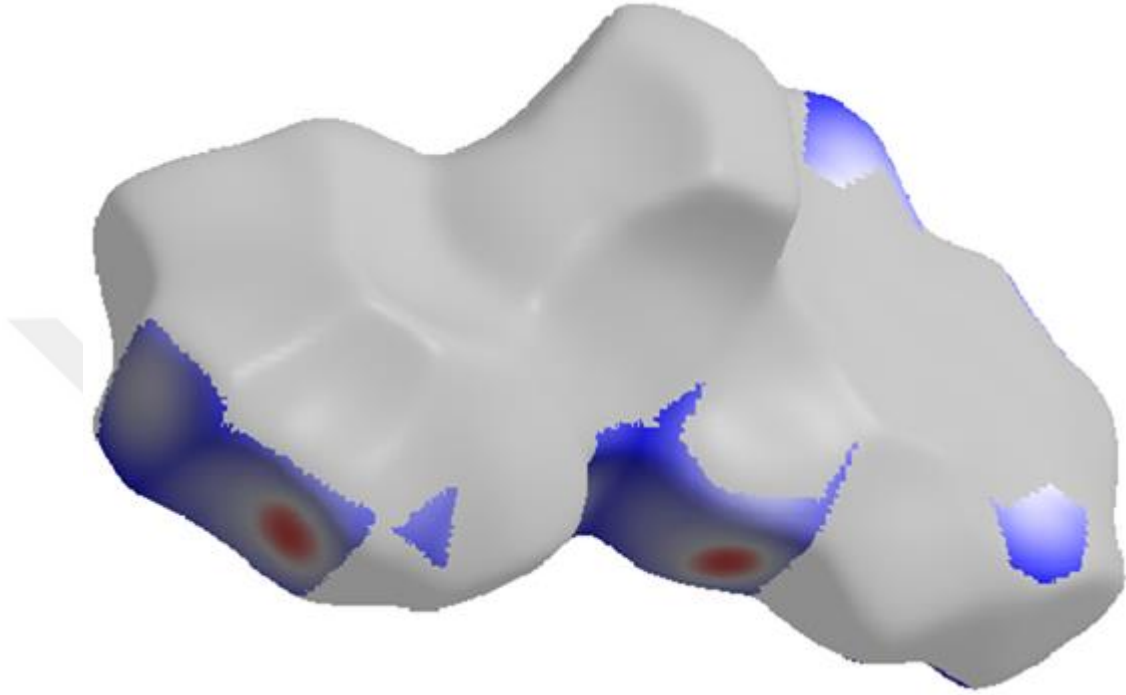


Şekil 4.55. EBR-7 kristalinin d_e ile haritalanmış Hirshfeld yüzeyi (a) ve d_{norm} (b)

En önemli etkileşim, $H\cdots H$ 'nin %19.4'lük katkıda bulunduğu genel kristal küme Şekil 4.57n'de yaygın şekilde yansıtılır. Bu şekilde molekülün büyük hidrojen içeriği nedeniyle yüksek yoğunlukta dağılmış noktalar görülmektedir.

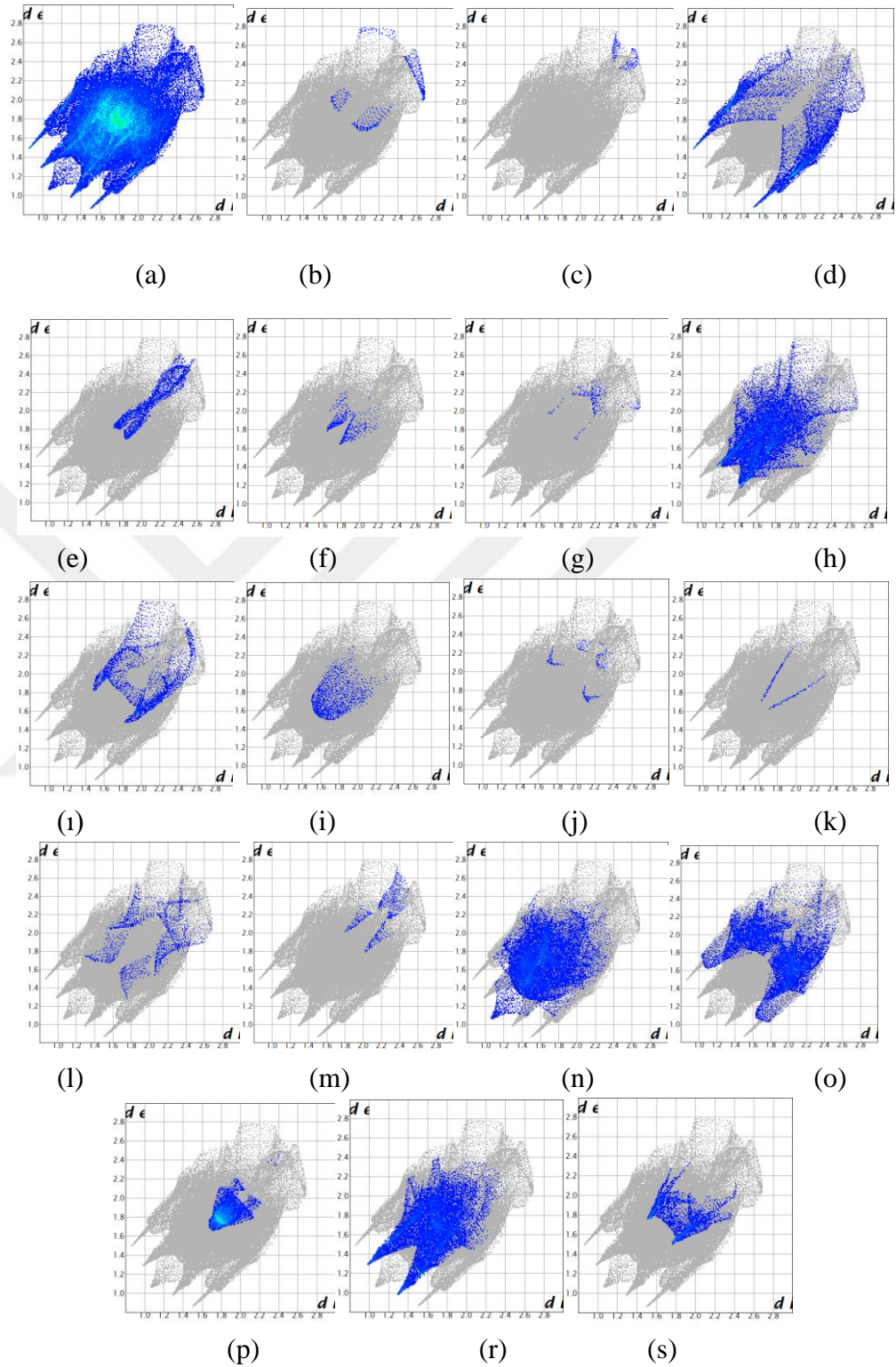
Şekil 4.57o'da kristaldeki $C-H\cdots\pi$ yokluğunda $H\cdots C/C\cdots H$ temaslarında Hirshfeld yüzeyine %13.8'lik katkısı bulunan parmak izi çiziminde karakteristik kanat çiftleri ve

de + di 2.9Å'de kısa atomlar arası H···C/C···H temasları sonucu ince kenar çifti tasvir olunur (Şekil 4.57).



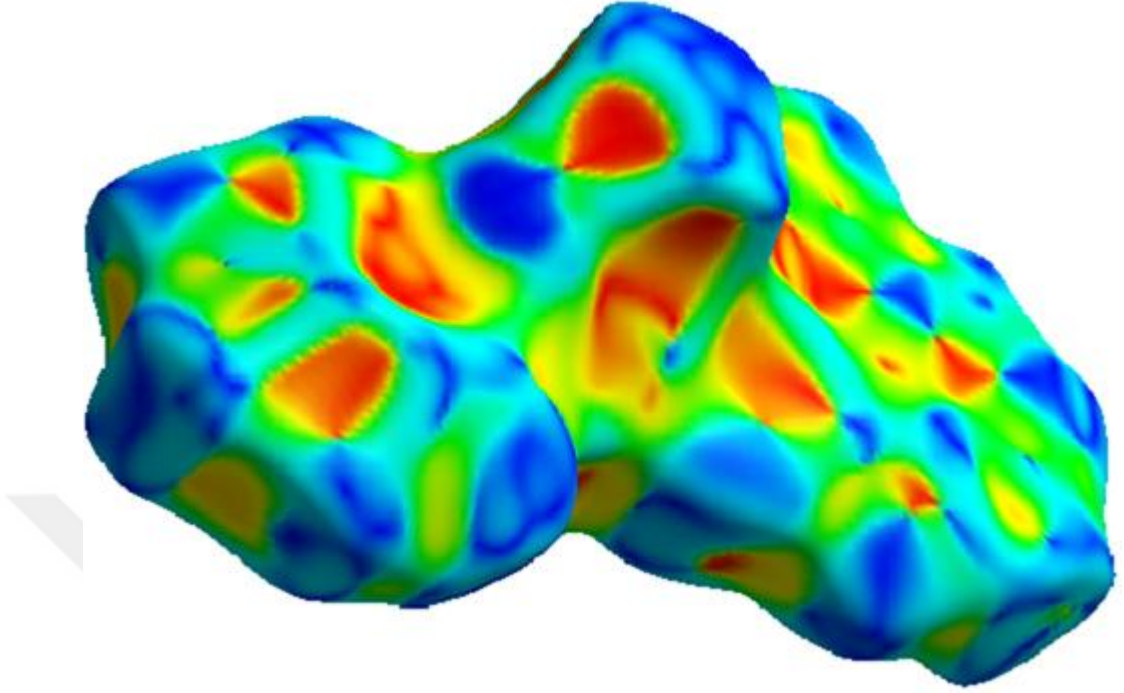
Şekil 4.56. EBR-7 bileşiğinin d_{norm} yüzeyi üzerinde O···H ve H···O temaslarının seçici olarak vurgulanması.

d_{norm} atomlarının yakınında bulunan parlak kırmızı lekeler, onların baskın hidrojen bağlarındaki vericiler ve alıcılar olarak rollerini gösterir. Bu O ve H atomları, sırasıyla Şekil 4.55'de gösterilen Hirshfeld yüzeyi elektrostatik potansiyel üzerinde pozitif ve negatif potansiyellere karşılık gelen mavi ve kırmızı bölgeler olarak görünürler. Kırmızı bölgeler negatif elektrostatik potansiyeli (hidrojen bağı alıcıları) gösterirken, mavi bölgeler, pozitif elektrostatik potansiyeli (hidrojen bağı vericileri) göstermektedir. Toplam iki boyutlu parmak izi çizimi ve bunların S···F/F···S, S···N/N···S, S···H/H···S, S···C/C···S, F···O/O···F, F···N/N···F, F···H/H···F, F···C/C···F, O···O, O···N/N···O, N···N, N···H/H···N, N···C/C···N, H···H, H···C/C···H, C···C ve O···H/H···O bağlantıları sırasıyla Şekil 4.57a'da Hirshfeld yüzeyine katkıları ile birlikte gösterilmektedir.



Şekil 4.57. EBR-7 bileşiminin İki boyutlu parmak izi grafikleri

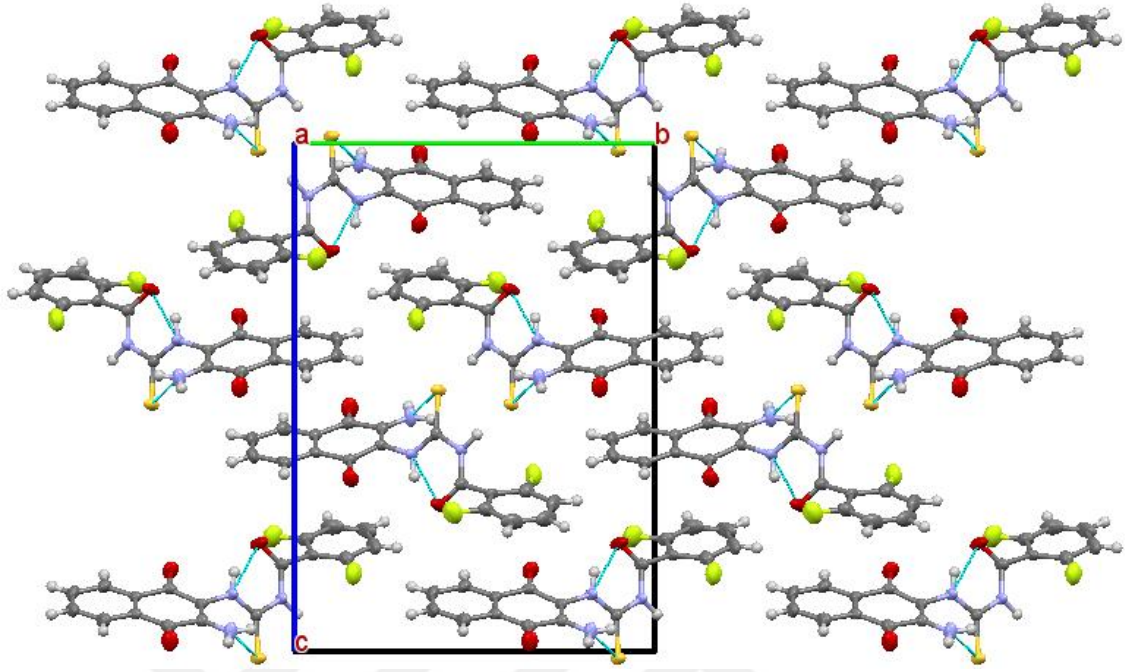
(a) Tüm Etkileşimleri ve (b) S...F...S %0.7, (c) S...N/N...S %0.2, (d) S...H/H...S %9.5, (e) S...C/C...S %2.5, (f) F...O/O...F %0.6, (g) F...N/N...F %0.3, (h) F...H/H...F %16.7, (i) F...C/C...F %3.1, (j) O...N/N...O %0.2, (k) N...N %1.6, (l) O...N/N...O %0.2, (m) N...N %0.2, (n) N...H/H...N %1.7, (o) N...C/C...N %0.6, (p) H...H %19.4, (q) H...C/C...H %13.8, (r) C...C %7.4, (s) O...H/H...O %17.1, ve (t) O...C/C...O %4.4 Etkileşimleri



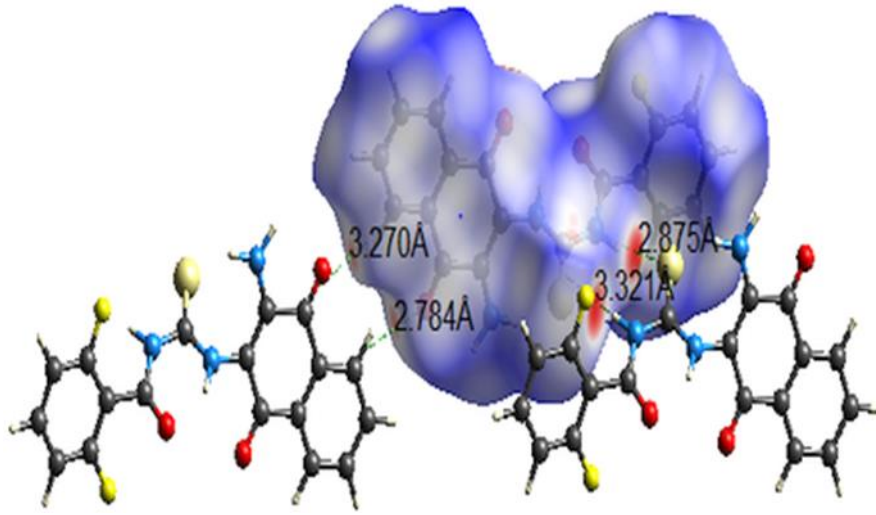
Şekil 4.58. EBR-7 kristalinin hirshfeld yüzeyi şekil indeksi üzerinde çizilişi

Hirshfeld yüzeyinin şekil indeksi, bitişik kırmızı ve mavi üçgenlerin varlığı ile π - π kümelenmesini görselleştirmek için kullanılan bir araçtır, eğer orada bitişik kırmızı ve/veya mavi üçgen yoksa, π - π etkileşimi yoktur. Şekil açıkça görülen bitişik kırmızı ve/veya mavi üçgenlerin görülmesi kristalde π - π etkileşiminin varlığını ispatlamaktadır.

Çizelge 4.39'da kristale ait kristal verileri, veri toplama ve arıtım bilgileri, Çizelge 4.40 da atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri, Çizelge 4.41'de atomların anizotropik sıcaklık parametreleri Çizelge 4.42'de seçilen bağ uzunlukları, Çizelge 4.43'de bağ açıları ve torsiyon açıları verilmiştir. Şekil 4.53'de kristalin molekül yapısı, Şekil 4.54'de yapıya ait olex2 çizimi ve Şekil 4.59'da molekülünün paket çizimi verilmiştir.



Şekil 4.59. EBR-7 Bileşiğinin kristal paketlenmesinin *a*-ekseni boyunca birim hücre örgüsü



Şekil 4.60. Hirshfeld yüzeyi (d_{norm}), kırmızı noktalar verici-alıcı etkileşim bölgelerini göstermektedir.

Çizelge 4.40. EBR-7 ($C_{18}H_{11}F_2N_3O_3S$) kristaline ait atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri (\AA^2)

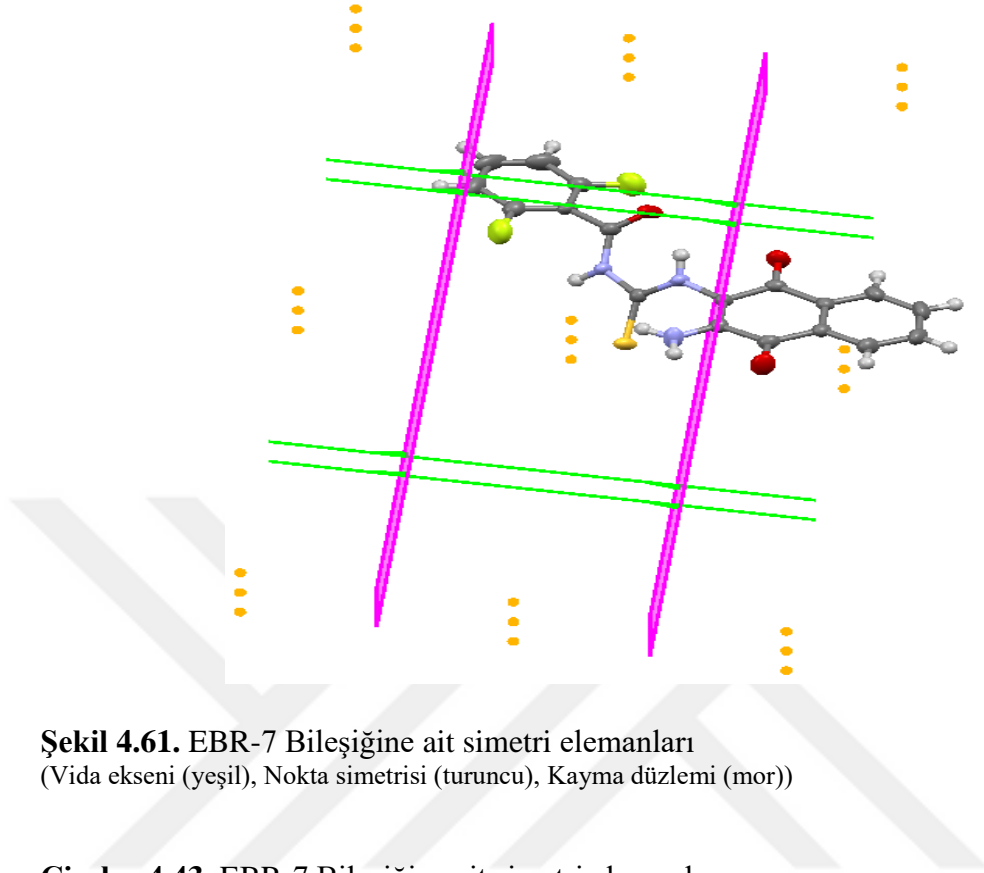
		x/a	y/b	z/c	U_{iso}
S	S	0.75008(13)	0.60140(6)	0.51412(4)	0.0331(2)
F2	F	0.8106(4)	0.33709(16)	0.34689(13)	0.0602(6)
O1	O	0.7762(4)	0.84538(17)	0.34065(12)	0.0428(6)
O2	O	0.0901(4)	0.84700(18)	0.47935(14)	0.0476(7)
F1	F	1.2991(4)	0.56149(18)	0.27328(13)	0.0663(7)
N2	N	0.8667(4)	0.53663(17)	0.39617(12)	0.0262(5)
N1	N	0.6609(4)	0.67569(18)	0.38772(12)	0.0282(6)
H1	H	0.6674	0.6679	0.3442	0.034
O3	O	0.8530(5)	0.59924(19)	0.28740(12)	0.0536(8)
N3	N	0.2739(4)	0.6788(2)	0.46184(15)	0.0401(7)
H3A	H	0.3278	0.6221	0.4565	0.048
H3B	H	0.1587	0.6848	0.4819	0.048
C8	C	0.7547(4)	0.6074(2)	0.42858(14)	0.0233(6)
C9	C	0.5511(4)	0.7600(2)	0.40632(14)	0.0230(6)
C11	C	0.5254(5)	0.9423(2)	0.39204(14)	0.0264(6)
C6	C	1.0483(5)	0.4526(2)	0.31023(15)	0.0292(7)
C18	C	0.3687(4)	0.7576(2)	0.43901(15)	0.0257(6)
C10	C	0.6292(5)	0.8484(2)	0.37727(15)	0.0274(7)
C16	C	0.3393(5)	0.9430(2)	0.42607(15)	0.0275(7)
C7	C	0.9135(5)	0.5367(2)	0.32891(15)	0.0297(7)
C17	C	0.2518(5)	0.8510(2)	0.45027(15)	0.0288(7)
C1	C	1.2335(6)	0.4690(3)	0.27906(17)	0.0398(8)
C5	C	0.9903(6)	0.3568(2)	0.31641(17)	0.0382(8)
C15	C	0.2414(6)	1.0310(2)	0.43811(17)	0.0393(8)
H15	H	0.1160	1.0318	0.4597	0.047
C12	C	0.6105(6)	1.0292(2)	0.37186(16)	0.0366(8)
H12	H	0.7337	1.0292	0.3491	0.044
C14	C	0.3283(7)	1.1171(2)	0.41828(17)	0.0456(9)
H14	H	0.2628	1.1759	0.4271	0.055
C13	C	0.5122(7)	1.1164(3)	0.38548(19)	0.0471(9)
H13	H	0.5708	1.1748	0.3724	0.056
C4	C	1.1032(7)	0.2807(3)	0.2921(2)	0.0536(11)
H4	H	1.0573	0.2168	0.2963	0.064
C3	C	1.2858(7)	0.3016(3)	0.2615(2)	0.0616(13)
H3	H	1.3646	0.2510	0.2449	0.074
C2	C	1.3532(7)	0.3959(4)	0.25514(19)	0.0589(12)
H2	H	1.4778	0.4097	0.2350	0.071
H2O	H	0.9576	0.4937	0.4268	0.042(10)

Çizelge 4.41. EBR-7 ($C_{18}H_{11}F_2N_3O_3S$) kristaline ait atomların anizotropik sıcaklık parametreleri (\AA^2)

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
S	0.0399(4)	0.0388(5)	0.0219(4)	0.0027(3)	0.0090(3)	0.0172(4)
F2	0.0600(14)	0.0425(13)	0.0805(17)	0.0031(12)	0.0178(12)	-0.0059(10)
O1	0.0438(14)	0.0422(14)	0.0474(15)	0.0065(11)	0.0259(11)	0.0060(11)
O2	0.0355(13)	0.0444(15)	0.0676(18)	0.0000(13)	0.0261(12)	0.0092(11)
F1	0.0640(15)	0.0617(16)	0.0788(18)	0.0112(13)	0.0320(13)	-0.0013(12)
N2	0.0340(13)	0.0233(13)	0.0222(12)	0.0005(10)	0.0076(10)	0.0101(10)
N1	0.0380(14)	0.0266(14)	0.0212(13)	0.0000(10)	0.0086(10)	0.0119(11)
O3	0.0864(19)	0.0513(16)	0.0264(12)	0.0120(12)	0.0208(12)	0.0430(14)
N3	0.0319(15)	0.0285(15)	0.064(2)	0.0035(14)	0.0212(13)	0.0021(12)
C8	0.0233(14)	0.0219(15)	0.0250(15)	0.0000(12)	0.0042(11)	0.0033(11)
C9	0.0243(14)	0.0253(15)	0.0197(14)	0.0013(11)	0.0039(11)	0.0079(11)
C11	0.0336(16)	0.0259(16)	0.0190(14)	0.0020(12)	0.0005(12)	0.0048(12)
C6	0.0375(17)	0.0301(17)	0.0203(15)	-0.0034(12)	0.0049(12)	0.0125(13)
C18	0.0243(14)	0.0264(16)	0.0259(15)	-0.0005(12)	0.0013(12)	0.0023(12)
C10	0.0266(15)	0.0360(17)	0.0198(15)	-0.0010(13)	0.0038(12)	0.0044(12)
C16	0.0328(16)	0.0277(16)	0.0213(15)	-0.0003(12)	0.0006(12)	0.0088(13)
C7	0.0330(16)	0.0315(17)	0.0252(16)	-0.0010(13)	0.0061(12)	0.0105(13)
C17	0.0248(15)	0.0340(18)	0.0278(16)	-0.0027(13)	0.0045(12)	0.0064(12)
C1	0.0450(19)	0.045(2)	0.0308(18)	0.0048(15)	0.0106(15)	0.0134(16)
C5	0.0430(19)	0.037(2)	0.0337(19)	-0.0032(15)	-0.0002(15)	0.0090(15)
C15	0.048(2)	0.0361(19)	0.0341(18)	0.0013(15)	0.0058(15)	0.0180(16)
C12	0.049(2)	0.0342(18)	0.0264(17)	0.0068(14)	0.0040(14)	0.0004(15)
C14	0.076(3)	0.0267(19)	0.0329(19)	-0.0006(14)	0.0008(18)	0.0178(17)
C13	0.075(3)	0.0253(18)	0.040(2)	0.0091(15)	0.0002(18)	0.0004(17)
C4	0.077(3)	0.032(2)	0.047(2)	-0.0075(17)	-0.012(2)	0.0231(19)
C3	0.077(3)	0.067(3)	0.039(2)	-0.011(2)	0.001(2)	0.051(3)
C2	0.052(2)	0.087(3)	0.039(2)	0.001(2)	0.0147(17)	0.038(2)

Çizelge 4.42. EBR-7 ($C_{18}H_{11}F_2N_3O_3S$) kristaline ait seçilen bağ uzunlukları (\AA)

S C8 1.672(3)	F2 C5 1.355(4)	O1 C10 1.226(3)
O2 C17 1.213(4)	F1 C1 1.343(4)	N2 C7 1.376(4)
N2 C8 1.390(3)	N2 H2O 0.972(2)	N1 C8 1.321(4)
N1 C9 1.413(3)	N1 H1 0.8600	O3 C7 1.209(4)
N3 C18 1.334(4)	N3 H3A 0.8600	N3 H3B 0.8600
C9 C18 1.367(4)	C9 C10 1.448(4)	C11 C12 1.382(4)
C11 C16 1.402(4)	C11 C10 1.485(4)	C6 C5 1.374(5)
C6 C1 1.384(4)	C6 C7 1.497(4)	C18 C17 1.503(4)
C16 C15 1.386(4)	C16 C17 1.475(4)	C1 C2 1.365(5)
C5 C4 1.374(5)	C15 C14 1.375(5)	C15 H15 0.9300
C12 C13 1.385(5)	C12 H12 0.9300	C14 C13 1.376(5)
C14 H14 0.9300	C13 H13 0.9300	C4 C3 1.375(6)
C4 H4 0.9300	C3 C2 1.372(7)	C3 H3 0.9300
C2 H2 0.9300		



Şekil 4.61. EBR-7 Bileşiğine ait simetri elemanları
(Vida ekseni (yeşil), Nokta simetrisi (turuncu), Kayma düzlemi (mor))

Çizelge 4.43. EBR-7 Bileşiğine ait simetri elemanları

$\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$	Vida ekseni (2-kat)	$[0, \frac{1}{2}, 0]$ vida bileşeni ile $\frac{1}{4}, y, \frac{1}{4}$ konumunda $[0, 1, 0]$ yönü ile 2-katlı vida ekseni
$-x, -y, -z$	İnversiyon merkezi	$[0,0,0]$ da tersine çevirme
$\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$	Kayma düzlemi	$[\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}]$ kayma düzlemi bileşeni ile $[0, 1, 0]$ 'a dik olan kayma düzlemi

Çizelge 4.44. EBR-7 (C₁₈H₁₁F₂N₃O₃S) kristaline ait seçilen torsiyon açıları (°)

C7 N2 C8 127.3(2)	C7 N2 H2O 114.3(2)	C8 N2 H2O 115.6(2)
C8 N1 C9 128.3(2)	C8 N1 H1 115.8	C9 N1 H1 115.8
C18 N3 H3A 120.0	C18 N3 H3B 120.0	H3A N3 H3B 120.0
N1 C8 N2 115.6(2)	N1 C8 S 125.2(2)	N2 C8 S 119.1(2)
C18 C9 N1 123.6(3)	C18 C9 C10 122.6(3)	N1 C9 C10 113.1(2)
C12 C11 C16 119.7(3)	C12 C11 C10 120.3(3)	C16 C11 C10 120.0(3)
C5 C6 C1 115.8(3)	C5 C6 C7 123.8(3)	C1 C6 C7 120.1(3)
N3 C18 C9 126.9(3)	N3 C18 C17 113.7(2)	C9 C18 C17 119.4(3)
O1 C10 C9 120.5(3)	O1 C10 C11 120.9(3)	C9 C10 C11 118.6(2)
C15 C16 C11 119.4(3)	C15 C16 C17 120.4(3)	C11 C16 C17 120.2(3)
O3 C7 N2 123.6(3)	O3 C7 C6 121.6(3)	N2 C7 C6 114.8(3)
O2 C17 C16 123.1(3)	O2 C17 C18 118.2(3)	C16 C17 C18 118.7(2)
F1 C1 C2 118.9(3)	F1 C1 C6 117.9(3)	C2 C1 C6 123.2(4)
F2 C5 C6 118.0(3)	F2 C5 C4 118.8(3)	C6 C5 C4 123.2(3)
C14 C15 C16 120.4(3)	C14 C15 H15 119.8	C16 C15 H15 119.8
C11 C12 C13 120.0(3)	C11 C12 H12 120.0	C13 C12 H12 120.0
C15 C14 C13 120.1(3)	C15 C14 H14 120.0	C13 C14 H14 120.0
C14 C13 C12 120.4(3)	C14 C13 H13 119.8	C12 C13 H13 119.8
C5 C4 C3 118.3(4)	C5 C4 H4 120.9	C3 C4 H4 120.9
C2 C3 C4 120.9(3)	C2 C3 H3 119.5	C4 C3 H3 119.5
C1 C2 C3 118.6(4)	C1 C2 H2 120.7	C3 C2 H2 120.7
C9 N1 C8 N2 -174.8(3)	C9 N1 C8 S 4.5(4)	C7 N2 C8 N1 9.0(4)
C7 N2 C8 S -170.3(2)	C8 N1 C9 C18 -61.9(4)	C8 N1 C9 C10 127.9(3)
N1 C9 C18 N3 4.2(5)	C10 C9 C18 N3 173.6(3)	N1 C9 C18 C17 -174.0(3)
C10 C9 C18 C17 -4.6(4)	C18 C9 C10 O1 -170.4(3)	N1 C9 C10 O1 0.0(4)
C18 C9 C10 C11 8.8(4)	N1 C9 C10 C11 179.2(2)	C12 C11 C10 O1 -8.1(4)
C16 C11 C10 O1 171.4(3)	C12 C11 C10 C9 172.7(3)	C16 C11 C10 C9 -7.8(4)
C12 C11 C16 C15 0.9(5)	C10 C11 C16 C15 -178.5(3)	C12 C11 C16 C17 -177.6(3)
C10 C11 C16 C17 2.9(4)	C8 N2 C7 O3 -3.0(5)	C8 N2 C7 C6 176.6(3)
C5 C6 C7 O3 -122.8(4)	C1 C6 C7 O3 51.1(5)	C5 C6 C7 N2 57.6(4)
C1 C6 C7 N2 -128.5(3)	C15 C16 C17 O2 2.2(5)	C11 C16 C17 O2 -179.2(3)
C15 C16 C17 C18 -177.3(3)	C11 C16 C17 C18 1.3(4)	N3 C18 C17 O2 1.5(4)
C9 C18 C17 O2 179.9(3)	N3 C18 C17 C16 -179.0(3)	C9 C18 C17 C16 -0.5(4)
C5 C6 C1 F1 -178.6(3)	C7 C6 C1 F1 7.1(5)	C5 C6 C1 C2 0.3(5)
C7 C6 C1 C2 -174.0(3)	C1 C6 C5 F2 179.7(3)	C7 C6 C5 F2 -6.2(5)
C1 C6 C5 C4 -1.5(5)	C7 C6 C5 C4 172.6(3)	C11 C16 C15 C14 -1.4(5)
C17 C16 C15 C14 177.1(3)	C16 C11 C12 C13 0.2(5)	C10 C11 C12 C13 179.7(3)
C16 C15 C14 C13 0.8(5)	C15 C14 C13 C12 0.3(5)	C11 C12 C13 C14 -0.8(5)
F2 C5 C4 C3 -179.8(3)	C6 C5 C4 C3 1.5(6)	C5 C4 C3 C2 -0.2(6)
F1 C1 C2 C3 179.7(3)	C6 C1 C2 C3 0.8(6)	C4 C3 C2 C1 -0.8(6)

Çizelge 4.45. EBR-7 (C₁₈H₁₁F₂N₃O₃S) kristaline ait hidrojen bağları geometrisi (Å)

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
N1- H1...O3	0.86	1.94	2.628(3)	136
N2- H20...S ¹	0.97	2.42	3.371(3)	166
N3-H3A...S	0.86	2.75	3.202(3)	114
N3-H3B...O2	0.86	2.27	2.618(4)	104
C2-H2...O1 ²	0.93	2.41	3.211(5)	144
C15-H15...O2 ³	0.93	2.49	3.231(5)	137

Simetri kodları: (1) 1-x,-y,-z; (2) 1/2-x,-1/2+y,1/2-z; (3) 3-x,1-y,-z.

5. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında EBR-1 DL-4,5-dibromo-4,5-dideoksi-3,6-*O*-metil-chiro-inositol ($C_{12}H_{18}Br_2O_6$), EBR-2 Siklooktasülfür (S_8), EBR-3 1-(2-Etoksi-2-metil-2H-kromen-3-il)-etanon ($C_{28}H_{32}O_6$), EBR-4 [(E)-4-{[2-(4-hidroksibenzoil) hidrazin-1-il-iden] metil} Piridin-1-ium nitrat($C_{20}H_{20}N_4O_5$), EBR-5 3-Hiroksi-2-fenil-2,3,3a,4,7,7a-hekzahidro-1H-izoindol-1-on($C_{14}H_{15}NO_2$), EBR-6 6-bromo-3-(4-metoksifenil)-3a,4,7a-tetrahidro-4,7-methanobenzo[d]izoksazol($C_{15}H_{14}BrNO_2$), EBR-7 ($C_{18}H_{11}F_2N_3O_3S$) kristallerinin X-ışınları kırınımı tekniği ile yapı analizleri yapıldı. Uygun tek kristali elde edilen 7 adet kristalin yapısı X-ışını tek kristal çalışması ile tamamen aydınlatıldı. Moleküllerin yapıları, Olex2 programı yardımı ile direkt yöntemler kullanılarak çözüldü ve SHELXL-98 programı yardımı ile en küçük kareler yöntemi ile arıtıldı. Kristallere ait kristal verileri, veri toplama ve arıtım bilgileri, atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri, atomların anizotropik sıcaklık parametreleri seçilen bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları ve hidrojen bağları geometrisi verilmiştir. Yapılara ait Olex2 çizimi ve moleküllerin paket çizimi verilmiştir. Her bir kristale ait Mercury grafik programı aracılığıyla simetri operatörleri listelenmiştir.

Bileşiğin Hirshfeld yüzey analizi Crystal Explorer 3.1 (Turner *et al.* 2017) programı vasıtasıyla gerçekleştirilmiştir ve bileşik için d_{norm} Hirshfeld yüzeyi, şekil indeksi ve elektrostatik potansiyel yüzey oluşturulmuştur. Bu yüzeyler üç boyutlu olarak d_{norm} -0.538(kırmızı) ile 1.981Å (mavi) renk skalasında, şekil indeksi -1.000 +1.000 aralığında elde edilmiştir ve d_{norm} -0.0506 ila +0.0422 au aralığında elektrostatik potansiyel üzerine haritalanmıştır. Hirshfeld yüzey analizi, kümelenmenin kurulmasında H kontaklarının önemini doğrulamaktadır. Çok sayıda H···H, H···O/O···H ve H-C/C···H etkileşimi, van der Waals etkileşimlerinin ve hidrojen bağının kristal kümelenmesinde esas rol oynadığı önerilmektedir.

EBR-1 DL-4,5-Dibromo-4,5-Dideoksi-3,6-*o*-Metil-chiro-inositol($C_{12}H_{18}Br_2O_6$) molekülü P21/c uzay grubu monoklinik sistemde kristalleşmiştir. Birim hücre parametreleri $a=6.819(4)Å$, $b=13.207(8)Å$, $c=18.275(12) Å$ ve $\alpha=\gamma=90^\circ$ ve $\beta=93.590^\circ(19)'$ dir.

Kristale ait bazı önemli bağ uzunlukları, O1–C7 bağı için 1.360 (4) Å, O4–C9, O2–C7, Br2–C1 ve Br1–C6 bağ uzunlukları sırasıyla 1.193(4) Å, 1.200(4)Å, 1.975(3)Å ve 1.979(3)Å olduğu görülmektedir. X-ışını sonuçlarına bakıldığında, O4–C9 ve C7–O2 çift bağ iken O1–C7 tek bağ, C1–Br2 ve Br1–C6 ise tek bağ karakterine sahip olduğu gözlenmektedir. Sikloheksen biriminin C–C bağ uzunlukları, 1.516 (3)-1.534 (3) Å aralığındadır. Kristal C1–H1···O2, C6–H6···Br1, C11–H11C···O2 ve C10–H10B···O4 tipi moleküler arası bağlar ile kararlı duruma geçmiştir. Hirshfeld yüzeyinde (d_{norm}) koyu kırmızı noktalar açık kırmızı noktalara göre daha kuvvetli hidrojen bağlarını göstermektedir. EBR-1 bileşiğinin d_{norm} hirshfeld yüzeyinde açık küçük kırmızı bölgeler O2, O4, Br1 üzerine yerleşmiştir ve kristalde görülen moleküller arası zayıf hidrojen bağlarını doğrulayacak şekildedir. Hirshfeld yüzeyinin 2 boyutlu gösterimi ‘parmak izi çizimi’ olarak adlandırılır ve bu çizim x eksenini d_i , y eksenini d_e olmak üzere elde edilir. Mavi noktalardan oluşur ve adından da anlaşılacağı üzere parmak izine benzer. Bileşiğin parmak izi gösterimi Şekil 4a.’da verilmiştir. Bu çizimde gösterilmiş olan keskin sivri uçlar H···H, H···C/C···H, H···O/O···H, H···Br/Br···H, C···C, O···C/C···O, O···Br/Br···O ve O···O etkileşimlerine aittir. H···H/H···H etkileşimleri parmak izi çiziminin yüzde 44,8’ünü oluşturur ki bu yüzde çizime katkıda bulunan en büyük yüzdendir. H···H %44.8, H···C/C···H %1.4, H···O/O···H %28.9, H···Br/Br···H %20.3, O···Br/Br···O %2.9 etkileşimleri ile parmak izi çizimine katkıda bulunur. HS’nin Şekil indeksi, komşu kırmızı ve mavi üçgenlerin varlığı ile π - π istifinin etkileşimlerini görselleştirmek için kullanılan bir araçtır; EBR-1 HS’nin Şekil indeksi üzerinde komşu kırmızı ve mavi üçgenlere rastlanmamıştır. Kristalin simetri elemanları 2-katlı vüda eksenini, simetri merkezi ve kayma düzlemi olarak listelenmiştir.

EBR-2 Siklooktasülfür (α -Ortorombik Sülfür) elementi Fddd uzay grubunda ortorombik kristal sisteminde kristalleşmiştir. Birim hücre parametreleri $a=10.4645(9)$ Å, $b=12.8664(9)$ Å, $c=24.496(2)$ Å ve $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ ’dır. Kükürt, yapısal çeşitliliği nedeniyle en çok çalışılan elementlerden biri olmuştur. Tarihsel olarak, ortorombik kükürt (yani, ortam koşullarındaki kararlı biçim), X-ışını yöntemleriyle karakterize edilen ilk kristal yapılardan biridir. O zamandan beri 50 kükürt allotropu tanımlanmıştır. Bunlardan Hem α -ortombik hem de β -monoklinik kükürt S_8 moleküler birimlerine dayanmaktadır

(Crapanzano 2006). Her iki yapıda molekülün geometrisi, aynı uzunluklarda, bağ açılarında ve burulma açılarında farklı paketleme ortamları tarafından etkilense de hemen hemen aynıdır. α -ortorombik sülfür bağ uzunluğu 2.048 (3)Å, β -monoklinik sülfür bağ uzunluğu 2.05 (2)Å olup yaklaşık değerlerdir (Rettig *et al.* 1987). S_8 molekülü taç şeklinde, büzülmüş bir konformasyona sahiptir; Dihedral açılar işaret (\pm) olarak değişmektedir, böylece nokta simetrisi D_{4d} ile bir zig-zag halkası elde edilmiştir. Primitif hücre, C_2 simetri bölgelerinde dört molekül içermektedir (Rettig *et al.* 1987). d_{norm} Hirshfeld yüzeyi üzerinde yüzeyin içinde yüzeye en yakın S1 ve S2; yüzeyin dışında yüzeye en yakın S1' ve S2' atomları arasında van der Waals yarı çapından daha küçük yakın temaslar yüzeyde eşit büyüklükte büyük ve koyu kırmızı noktalarla vurgulanmıştır. Kristalin simetri elemanları 2-katlı vida ekseni, simetri merkezi ve kayma düzlemi simetri elemanlarından başka merkezleme vektörü ve 2 katlı dönme ekseni olarak listelenmiştir.

EBR-3 1-(2-Etoksi-2-metil-2H-kromen-3-il)-etanon($C_{28}H_{32}O_6$) $C2/c$ uzay grubunda monoklinik sisteminde kristalleşmiştir. Birim hücre parametreleri ise $a=20.1989(17)$ Å, $b=7.3837(6)$ Å, $c=18.8593(17)$ Å ve $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta=120.887^\circ(3)$ olarak bulunmuştur. Yapıya ait bazı önemli bağ uzunlukları, O1-C5 bağı için 1.360 (2) Å, olarak gözlenmiştir ve bu yapıda bulunan literatürde C-O=1.360 (4) Å bağ uzunluğu benzer olarak belirtilen bileşik değerleri ile uygun olduğu görülmüştür (Deveci 2006). Polimerik yapı özelliğine sahip (C-O...H=2.663Å) bileşiğin d_{norm} Hirshfeld yüzeyi üzerinde moleküller arası hidrojen bağının varlığı gösterilmiştir. Bu kuvvetli hidrojen bağı ile yapı kararlı duruma geçmiştir. H...H %61.7, H...C/C...H %15.5, H...O/O...H %18.5, C...C %3.9, O...C/C...O %0.3 etkileşimleri ile parmak izi çizimine katkıda bulunur. H...H/H...H etkileşimleri parmak izi çiziminin yüzde 61.7'ünü oluşturur ki bu yüzde hem kendisi için hem de diğer kristallere göre çizime katkıda bulunan en büyük yüzedir. EBR-3 HS'nin Şekil indeksi üzerinde komşu kırmızı ve mavi üçgenlere rastlanmamıştır. Kristalin simetri elemanları 2-katlı vida ekseni, simetri merkezi ve kayma düzlemi olarak listelenmiştir.

EBR-4 [(E)-4-{[2-(4-hidroksibenzoil) hidrazin-1-il-iden]metil}Piridin-1-ium nitrat (C₂₀H₂₀N₄O₅) kristali P2₁/n uzay grubunda monoklinik sistemde kristalleşmiştir. Birim hücre parametreleri ise a=8.335(3)Å, b=13.929(5)Å, c=12.184(4)Å ve α=γ=90°, β=95.902°(10) olarak bulunmuştur. Aroil hidrazon Schiff bazı tuzunun asimetrik birimi, N⁺-H---O hidrojen bağı ile bağlanan bir moleküler katyon ve bir nitrat anyonu içerir. Organik katyon, C=O ve C-NH bağından doğrulanabilen keto totomerik formdadır. Amid biriminin uzunlukları: O2=C7, 1.228 (2) Å ve N1-C7, 1.359 (2) Å'dur. Aroil hidrazonlar için amid ünite bağ uzunlukları C = O bağı için 1.218–1.292 Å ve Keto tautomerik formdaki C–N bağı için 1.313–1.365 Å ve C=O bağı için 1.284–1.314 Å ve enol tautomerik formdaki C-N bağları için 1.291–1.331 Å aralığındadır. (Hosseini-Monfared *et al.* 2013). C7 atomu etrafındaki üç bağ açısı, O2-C7-N1 [121.65 (15)°], O2-C7-C5 [122.00 (15)°] ve N1-C7-C5 [116.35 (14)°], muhtemelen atomlar N1 ve O2 üzerinde bulunan yalnız çiftler arasındaki itmeyi azaltmak için 120°'den farklıdır(Naziri *et al.* 2018). N2=C8 [1.276 (2) Å] bağındaki konfigürasyon E'dir, burada burulma açısı N1-N2-C8-C9 177.58 (14)° dir. Öte yandan, burulma açıları N2-N1-C7-C5 ve C8-N2-N1-C7 sırasıyla 179.66 (13)° ve 178.09 (15)° ve muhtemelen hidrojen atomları arasındaki sterik etkileşimler nedeniyle benzen (C1-C6) ve piridinyum (N3 / C9-C13) halkaları 4.21 (4)°'lik bir dihedral açıda yönlendirilmiştir. Böylece molekül bir bütün olarak düzlemsel değildir. Moleküler katyonun merkezi C9-C8 = N2-N1-C7 = O2 parçası, genişletilmiş çift bağlı bir yapıya sahiptir ve sırasıyla ortalama düzlemden, C8 atomu için maksimum 0.0331 (18) Å sapmaya sahiptir (Naziri *et al.* 2018). Tabloya bakıldığında N2=C8, N1-C7 ve N3-C11 bağ uzunluklarının sırasıyla 1.276(2)Å, 1.359(2)Å ve 1.342(2)Å olduğu görülmektedir. Bu bağlar molekül içi proton transferinden en çok etkilenen bağlardır. C7-N1 ve C11-N3 tek bağ, C8=N2 çift bağ karakterine sahip olduğu gözlenmiştir. Bu değerlere bakıldığında molekül yapının Schiff bazına sahip olduğunu açıklamaktadır. Kristal O1–H1A···O2 N1–H1B···O4, N1–H1B···O5, C1–H1···O2, C8–H8···O4, C10–H10···O1, C11–H11···O5 ve C12–H12···O3 moleküller arası hidrojen bağları ile N3–H3A···O4 tipi molekül içi kuvvetli hidrojen bağı ile kararlı duruma geçmiştir. En koyu kırmızı 2 bölge ise H1A ve O2 atomunun üzerine yerleşmiştir ve bu bölgeler de en kuvvetli hidrojen bağı olan O1–H1A···O2 moleküller-arası hidrojen bağlarını doğrulayacak

şekildedir. $H\cdots H$ %19.3, $H\cdots C/C\cdots H$ %14.5, $H\cdots O/O\cdots H$ %45.1, $H\cdots N/N\cdots H$ %8.1, $C\cdots C$ %6.0, $O\cdots C/C\cdots O$ %1.9, $O\cdots N/N\cdots O$ %0.3, $N\cdots N$ %0.8 ve $O\cdots O$ %1.1 etkileşimleri ile parmak izi çizimine katkıda bulunur. $O\cdots H/H\cdots O$ etkileşimleri parmak izi çiziminin yüzde 45.1'ini oluşturur ki bu yüzde çizime katkıda bulunan en büyük yüzdendir. EBR-4 HS'nin Şekil indeksi üzerinde komşu kırmızı ve mavi üçgenlere rastlanmış, $\pi-\pi$ etkileşimi varlığı literatürde benzer yapılarla karşılaştırıldığında $\pi-\pi = 3.687(2)\text{\AA}$ uyumlu olduğu görülmüştür. Kristalin simetri elemanları 2-katlı vida eksenini, simetri merkezi ve kayma düzlemi olarak listelenmiştir.

EBR-5 3-Hidroksi-2-fenil-2,3,3a,4,7,7a-hekzahidro-1H-izoindol-1-on ($C_{14}H_{15}NO_2$) kristali P-1 uzay grubunda triklinik sistemde kristalleşmiştir. Birim hücre parametreleri ise $a=6.5380(2)\text{\AA}$, $b=7.2161(2)\text{\AA}$, $c=12.8184(4)\text{\AA}$ ve $\alpha=95.944^\circ(2)$, $\beta=99.4460^\circ(10)$, $\gamma=101.4860^\circ(10)$ olarak bulunmuştur. Polimerik yapı özelliğine sahip ($C-O\cdots H=2.663\text{\AA}$) bu bileşikteki ilgili tabloya bakıldığında $C1-C2=1.366(2)$, $C3-C4=1.379(4)$, $C5-C6=1.386(15)$, $C1-C10=1.323(2)$ ve $O1=C7$, $N1-C14$ ve $N1-C4$ bağ uzunluklarının sırasıyla $1.2260(11)\text{\AA}$, $1.4254(11)\text{\AA}$ ve $1.4713(11)\text{\AA}$ olduğu görülmektedir. $C14-N1$ ve $C4-N1$ tek bağ, $C1-C2$, $C3-C4$, $C5-C6$, $C11-C10$, $C7-O1$ çift bağ karakterine sahip olduğu gözlenmiştir. Kristal $C3-H3\cdots O1$ ve $O2-H2\cdots O1$ tipi moleküller-arası kuvvetli hidrojen bağları ile kararlı hale gelmiştir. Bu kuvvetli hidrojen bağları HS d_{norm} yüzeyi üzerinde parlak kırmızı noktalar olarak vurgulanmıştır. $H\cdots H$ %61.7, $H\cdots C/C\cdots H$ %17.5, $H\cdots O/O\cdots H$ %17.4, $H\cdots N/N\cdots H$ %1.1, $C\cdots C$ %2.3 etkileşimleri ile parmak izi çizimine katkıda bulunur. $H\cdots H/H\cdots H$ etkileşimleri parmak izi çiziminin yüzde 61.7'sini oluşturur ki bu yüzde EBR-3 $H\cdots H/H\cdots H$ etkileşiminin yüzdesi ile aynı olup, hem kendisi için hem de diğer kristallere göre çizime katkıda bulunan en büyük yüzdendir. Kristalin simetri elemanları sadece simetri merkezi olmuştur.

EBR-6 6-bromo-3-(4-metoksifenil)-3a,4,7a-tetrahidro-4,7-methanobenzo[d]izoksazol ($C_{15}H_{14}BrNO_2$) kristali $P2_1/c$ uzay grubunda monoklinik sistemde kristalleşmiştir. Birim hücre parametreleri ise $a=20.490(4)\text{\AA}$, $b=6.8976(15)\text{\AA}$, $c=9.7335(15)\text{\AA}$ ve $\alpha=\gamma=90^\circ$ ve $\beta=102.532^\circ(9)$ olarak bulunmuştur. Kristalde, kısa $Br\cdots Br$ halojen bağları [$3.628(1)\text{\AA}$]

gözlenir. Tabloya bakıldığında N1=C8 bağ uzunluğu 1.276(7)Å, olduğu görülmektedir. C8=N1 çift bağ karakterine sahip olduğu gözlenmiştir. C=N bağ uzunluğu literatür ile [1.288(7)Å] uyum içerisinde olduğu görülmektedir. C-Br...Br-C etkileşimi (Şekil 8.42). Br...Br mesafesi [3.628 Å] oldukça zayıf olan bu etkileşimi gösterir. Cambridge Yapısal Veri Tabanında (CCDC) 511 benzer etkileşme rapor edilmiştir (3.30-3.70Å aralığındaki Br...Br mesafeleri için) ortalama etkileşme mesafesi ise 3.62 Å' dir. Bu etkileşim HS d_{norm} üzerinde küçük açık kırmızı nokta olarak vurgulanmıştır ve bu küçük açık kırmızı nokta görsel olarak halojen-halojen etkileşiminin zayıf olduğunu göstermektedir. H...H %43.5, H...C/C...H %15.3, H...O/O...H %13.3, H...Br/Br...H %16.8, C...C %1, O...C/C...O %1.8, Br...Br %0.7, N...H/H...N %6.2 ve Br...C/C...Br %1.4 etkileşimleri ile parmak izi çizimine katkıda bulunur. H...H/H...H etkileşimleri parmak izi çiziminin yüzde 43,5'ini oluşturur ki bu yüzde çizime katkıda bulunan en büyük yüzdendir. Kristalin simetri elemanları 2-katlı vida eksen ve kayma düzlemi olarak belirlenmiştir.

EBR-7 N-((3-amino-1,4-diokso-1,2,3,4-tetrahidro naftalen-2-il) karbomotiöl)-2,6-diflorobenzamid (C₁₈H₁₁F₂N₃O₃S) kristali P2₁/n uzay grubunda ve monoklinik sistemde kristalleşmiştir. Birim hücre parametreleri ise a=6.2281(7)Å, b=13.7328(17)Å, c=19.485(3)Å ve $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta=96.771^\circ(5)$ olarak bulunmuştur. Yapı tiyoüre çekirdeğinin (-CONHCSNH-) ters pozisyonlarında tert-butil-benzaldehid andaminonaftokinon gruplarına sahiptir. Çekirdek çoğunlukla O-C-N-C ve C-N-C-S burulma açıları -3.0° ve 4,5° ile düzlemseldir. Bağ uzunluğu N1-C8 1.321(4) Å, N2-C8 1.390(4)Å ve N2-C7 1.376(4) Å'nın bağ uzunluğu tipik N-C tek bağ değerlerinden daha kısadır. Oysa S-C8 1.672(3)Å ve O3-C7 1.209 (4) Å, sırasıyla C-S ve C-O çift bağlarından önemli ölçüde daha uzundur. Bağ değerleri literatürle uyumludur. Moleküler içi N1-H...O3 hidrojen bağları S(6) halkasını oluşturur ve asil tiyoüre parçalarının nispi düzlemine katkıda bulunur. Fenil halkalarının delokalize π -elektronları arasındaki π - π yığılma etkileşimleri nispeten zayıftır. Halkaların merkezleri arasındaki mesafe 3.91-3.78Å arasındadır. Bu yapıya ait π - π etkileşimleri şekil indeksi üzerinde görselleştirilmiştir. S...F/F...S %0.7, S...N/N...S %0.2, S...H/H...S %9.5, S...C/C...S %2.5, F...O/O...F %0.6, F...N/N...F %0.3, F...H/H...F %16.7, F...C/C...F %3.1, O...O %1.6, O...N/N...O %0.2, N...N %0.2,

$N\cdots H/H\cdots N$ %1.7, $N\cdots C/C\cdots N$ %0.6, $H\cdots H$ %19.4, $H\cdots C/C\cdots H$ %13.8, $C\cdots C$ %7.4, $O\cdots H/H\cdots O$ %17.1, ve $O\cdots C/C\cdots O$ %4.4 etkileşimleri ile parmak izi çizimine katkıda bulunur. $H\cdots H/H\cdots H$ etkileşimleri parmak izi çiziminin yüzde 19.4'ünü oluşturur ki bu yüzde çizime katkıda bulunan en büyük yüzdendir. Kristalin simetri elemanları 2-katlı vida eksenini, inversiyon merkezi ve kayma düzlemi olarak belirlenmiştir. Kristal $N1-H1\cdots O3$, $N2-H20\cdots S$, $N3-H3A\cdots S$, $N3-H3B\cdots O2$, $C2-H2\cdots O12$ ve $C15-H15\cdots O2$ tipi hidrojen bağları ile kararlı duruma geçmiştir. Hirshfeld yüzeyi d_{norm} üzerinde $N3-H3B\cdots O2$ ve $N1-H1\cdots O3$ tipi moleküler-arası kuvvetli hidrojen bağları koyu büyük kırmızı noktalarla $O2$ ve $O3$ atomunun üzerinde yerleşmiştir.

Sonuç olarak, bir adet element (EBR-2) ve altı adet organik bileşiğin (EBR-1, EBR-3, EBR-4, EBR-5 ve EBR-6) kristal ve moleküler yapısı aydınlatılmıştır. Bileşiklere ait yapısal ayrıntılar belirlenmiş ve literatürdeki karşılıkları ile birlikte verilmiştir. Kristal yapıdaki moleküller arası etkileşimler (hidrojen bağları vb.) ortaya çıkarılmış ve Hirshfeld yüzey analizi yöntemiyle moleküler paketlenme açıklanmıştır.

KAYNAKLAR

- Burgess, J., Fawcett, J., R.Russel, D., Zaisheng, L., 1998. Three N – Aryl – Substituted 3 – Hydroxy – pyridin – 4 – ones, *Acta Crystallographica Section C* (54), 430 – 433.
- Crapanzano L. 2006. Polymorphism of sulfur: Structural and Dynamical Aspects. Physics [physics]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, England.
- Çavuş, E., 2012. Bazı Geçiş Metalleri ile Karışık Liganlı 5 – Sülfosalisilat Komplekslerinin Sentezi ve X – Işınları Kırınımı Yöntemi ile Tek Kristal Yapı Analizi. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- D. Khalaji, A., Simpson, J., 2009. (E) – 4 – Bromo – N – (2,4 – dimethoxybenzyl – idene) aniline. *Acta Crystallographica Section E*, E65, 553 – 553.
- D.Cukuernik, F., Cecchi F., Baggio R., 2009. Comparison of Halogen Bonding and Van der Waals and $\pi - \pi$ Interactions in 4,5 – dibromo – 2 – hexyloxyphenol, *Acta Crystallographica Section C*, C65, 233 – 236.
- Deveci, Ö., (2006). X - Işınları ile $C_{22}H_{10}N_4O_2$, $C_{36}H_{42}O_3$, $C_{14}H_{11}N_2O_2Cl$, $C_{16}H_{16}N_2O_3$ ve $C_{22}H_{16}N_4O$ Organik Moleküllerinin Kristal Yapılarının İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Düzgün, Prof.Dr.B., 2009. Kübik Kristallerin X – Işınları Toz Fotoğrafları. Kristalografi, Bizim Kırtasiye Yayınevi, Erzurum, 65-81.
- Emiroğlu, Ç., 2014. 4 – Metoksifenol Grubu İçeren Bazı Schiff Bazı Bileşiklerinin Kristal Yapı ve Moleküler Özelliklerinin Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Giresun.
- Gemili M., Nural Y., Keleş E., Aydın B., Seferoğlu N., Şahin E., Sarı H., Seferoğlu Z., 2018. Novel 1,4-naphthoquinone N-arylothioureas: Syntheses, crystal structure, anion recognition properties, DFT studies and determination of acid dissociation constants. *Journal of Molecular Liquids*, 920-932.
- Genç, S., 2005. Tek Kristal X – Işınları Kırınımı Yöntemiyle $C_{16}H_{12}BrN_3O_5$, $C_{15}H_{13}N_3O_5$, $C_{14}H_{11}N_3OS$ Kristallerinin Yapı Analizi. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Güneş, Z., 2010. Halokinonların S-, O-, ve N- Nükleofilleri ile Reaksiyonlarından Bazı Yeni Kinon Boyalarının Sentezi. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- İsaoğlu, S., 2011. Ansa – Spiro – Ansa ve Spiro – Ansa – Spiro Türevlerinin X – Işınları Kırınımı Yöntemiyle Kristal Yapı ve Moleküler Konformasyon Analizleri. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Karabük.
- J. Mckinnon, J., Jayatilaka, D., Spackman, M., 2007. Towards Quantitative Analysis of Intermolecular Interactions with Hirshfeld Surfaces. *The Royal Society of Chemistry*, 3814 – 3816.
- Kabak, Doç.Dr.M., 2004. X – Işınları Kristalografisi. Bıçaklar Kitapevi, 234, Ankara.
- Karahan, A., Yardan, A., Yahsi, Y., Kara, H., Kurtaran, R., 2013. N_2O_2 Tipi Schiff Bazı Liganı ile Sentezlenen Cu (II) Kompleksinin X – Işını Yapısı ve Termal Özelliği, *SDU Journal of Science (E – Journal)*, 8 (2), 163 – 174.
- Kelebekli, L., Aksu, K., Şahin, E., 2018. Regio and Stereospecific Synthesis of DL – 4,5 – dibromo – 4,5 – dideoxy – 3,6- O-methyl-chiro-inositol. *Tetrahedron Letters*, 59, 1258 - 1260

- Li, C., FU, X., Wu, C., Huang, J., 2011. 2 – {(1R, 2R) – 2 – [Bis (4 – Methylbenzyl) – amino] cyclohexyl} isoindoline – 1,3 – dione. Acta Crystallographica Section E, E67, 1483.
- Macrae C. F., Bruno I. J., Chisholm J. A., Edgington P. R., McCabe P., Pidcock E., Rodriguez-Monge L., Taylor R., Van de Streek J. and Wood P. A., 2008. J. Appl. Crystallography, 41, 466-470.
- Naziri, M., Şahin, E., Hökelek, T., 2018. Crystal Structure and Hirshfeld Surface Analysis of (E) – 4 – {[2-(4 – hydroxybenzoyl) hydrazin – 1 – yl – idene] methyl}pyridin – 1 – ium nitrate. Acta Crystallographica Section E, E74, 323 – 327.
- O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard and H. Puschmann, J. Appl. Crystallogr., 2009, 42, 339-341.
- Pocinho, A., Mallet – Ladeira S., Hureau, C.,Gras, E., 2018. N,N' – Bis (4 – bromophenyl) – N,N' – dimethyluera, Iucr Data, 3, 1 – 3.
- Rajeeu, N., Chanora, Rajesh, B., Babu, T., Sadashiua, M., 2017. 5 – [(4 – Bromobenzyl) oxy] – 4 – (4 – methylbenzenesulfonyl) – 1,3 – thiazole. Iucr Data, 1 – 2.
- Rettig S. J., Trotter J., 1987. Renement of the structure of orthorhombic sulfur, α -S₈. Acta Crystallographica Section C, 1-3.
- Sarı, T., 2016. Schiff Bazı İçeren C₁₇H₂₂N₃O₂ (I) ve C₂₁H₂₈BrFN₃O (II) Moleküllerinin Yapısal ve Spektroskopik Yöntemlerle İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Giresun.
- Sarjeant, A., 2013. Structure Solution and Refinement with Olex2: A guide for Chem 435 Students. Department of Chemistry Northwestern University, Evonston.
- Sümer, Prof.Dr.A., 1966. X – Işınları Difraksiyonu. İstanbul Teknik Üniversite Matbaası Gümüşsuyu, 540, İstanbul.
- Şahin, O., (2006). X-Işınları Kırınımı ile o-Vanilin Türevi Azo ve Azometin Bileşiklerin Yapı Analizleri. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimler Enstitüsü, Samsun.
- Tilley, R., 2004. Understanding Solids, John Willey 8 Sons Ltd, 581, England.
- Tilley, R., 2006. Crystals and Crystal Structures, John Willey 8 Sons Ltd, 255, England.
- Zonouzi A, Biniiaz M. , Rahmanib H., Weng NGC S., 2009. 1-(2-Ethoxy-2-methyl-2H-chromen-3-yl)ethanone. Acta Crystallographica Section E, E65, 752.

ÖZGEÇMİŞ

24.09.1989 tarihinde Erzurum’da doğdu. 1995-2002 tarihleri arasında Ömer Nasuhi Bilmen İlköğretim Okulu’nda ilköğretimi tamamladı. Ortaöğretime 2003’de Adnan Menderes Anadolu Lisesi’nde başladı ve 2006’da mezun oldu. 2008’de Atatürk Üniversitesi Kazım Karabekir Eğitim Fakültesi Fizik Öğretmenliği bölümüne girdi ve 2013 yılında mezun olduktan sonra 2015 yılı bahar döneminde Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kriminalistik Anabilim Dalı’nda, Kriminalistik Bilim Dalı’nda yüksek lisansa başladı. 2015’te Milli Eğitim Bakanlığına Fizik Öğretmeni olarak atandı ve halen görev yapmaktadır.