

**ANSA-SPIRO-ANSA VE SPIRO-ANSA-SPIRO
TÜREVLERİNİN X-IŞINLARI KIRINIMI
YÖNTEMİYLE KRİSTAL YAPI VE MOLEKÜLER
KONFORMASYON ANALİZLERİ**

**2011
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK**

Satiye Sevim İSAOĞLU

**ANSA-SPIRO-ANSA VE SPIRO-ANSA-SPIRO TÜREVLERİNİN X-
IŞINLARI KIRINIMI YÖNTEMİYLE KRİSTAL YAPI VE MOLEKÜLER
KONFORMASYON ANALİZLERİ**

Satiye Sevim İSAOĞLU

**Karabük Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalında
Yüksek Lisans Tezi
Olarak Hazırlanmıştır**

**KARABÜK
Ocak 2011**

Satiye Sevim İSAOĞLU tarafından hazırlanan “ANSA-SPIRO-ANSA VE SPIRO-ANSA-SPIRO TÜREVLERİNİN X-IŞINLARI KIRINIMI YÖNTEMİYLE KRİSTAL YAPI VE MOLEKÜLER KONFORMASYON ANALİZLERİ” başlıklı bu tezin Yüksek Lisans Tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Yrd. Doç. Dr. M. Barış TERCAN
Tez Danışmanı, Fizik Anabilim Dalı (KBÜ)



Prof. Dr. Tuncer HÖKELEK
Tez Danışmanı, Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı (Hacettepe Üniversitesi)



Bu çalışma, jürimiz tarafından oybirliği ile Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir. 28/ 01/ 2011

Ünvanı, Adı SOYADI (Kurumu)

İmzası

Başkan : Yrd. Doç. Dr. M. Barış TERCAN (KBÜ)



Üye : Doç. Dr. Selhan KARAGÖZ (KBÜ)



Üye : Yrd. Doç. Dr. Öznur DEMİR ORDU (KBÜ)



...../...../2011

KBÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu, bu tez ile, Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Doç. Dr. Nizamettin KAHRAMAN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü



“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”

Satiye Sevim İSAOĞLU

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ANSA-SPIRO-ANSA VE SPIRO-ANSA-SPIRO TÜREVLERİNİN X- IŞINLARI KIRINIMI YÖNTEMİYLE KRİSTAL YAPI VE MOLEKÜLER KONFORMASYON ANALİZLERİ

Satiye Sevim İSAOĞLU

Karabük Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

Tez Danışmanları

Yrd. Doç. Dr. M. Barış TERCAN

Prof. Dr. Tuncer HÖKELEK

Ocak 2011, 68 sayfa

Bu çalışmada, donör atomlar içeren ligandlar ile klorofosfazenlerden elde edilen fosfaza-lariat eter ligandlarının ve oluşabilecek metal komplekslerinin yapıları x-ışınları yöntemiyle aydınlatılmıştır.

İlgili bileşiklerin kristal yapılarının tayini için, birim hücre parametreleri (a , b , c , α , β , γ), uzay grubu, kristalin deneysel ve x-ışını yoğunlukları (D_m , D_x), birim hücredeki molekül sayısı (Z), birim hücre içindeki her bir atomun koordinatları (x_i , y_i , z_i) ve anizotropik sıcaklık faktörleri (U_{ij}), atomlar arası bağ uzunlukları, bağ açıları, burulma açıları ve hidrojen bağları belirlenmiştir. Bu amaçla elde edilen tek kristallerin hassas Bragg yansımalarının ölçülmesi Anadolu Üniversitesi BİBAM'da mevcut Bruker APEX II CCD Area Dedector difraktometresinde

gerçekleştirilmiştir. Yapı analizi ise Pentium-IV bilgisayar sisteminde SHELX97 kristal yapı analiz paket programları ile yapılmıştır. Kristallerin her ikisi de, Ankara Üniversitesi Kimya Bölümünde sentezlenmiştir.

Anahtar Kelimeler : Kristal Yapı Analizi, Fosfazenler, X-ışınları

Bilim Kodu : 202.1.166

ABSTRACT

M. Sc. Thesis

CRYSTAL STRUCTURE AND MOLECULAR CONFORMATION ANALYSIS OF ANSA-SPIRO-ANSA AND SPIRO-ANSA-SPIRO DERIVATES BY X-RAYS DIFFRACTION METHOD

Satiye Sevim İSAOĞLU

Karabük University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Physics

Thesis Advisors

Yrd. Doç Dr. M. Barış TERCAN

Prof. Dr. Tuncer HÖKELEK

January 2011, page 68

In this study; fozfaza- lariat ether ligands derived from chlorophosphazenes and ligands containing donor atoms and illuminated by the method of x-ray structures of metal complexes that may occur.

In order to determinate the crystal structures of the related compounds; the unit cell parameters ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$), space groups, x-ray densities of the crystals (D_m, D_x), the number of molecules in the unit cells (Z), coordinates of each atom in the unit cells (x_i, y_i, z_i) and the anisotropic temperature factors (U_{ij}), the bond lengths, bond angles, torsion angles and the hydrogen bonds are determined. The sensitive Bragg reflections of the crystals are collected on Anadolu University BIBAM Bruker APEX II CCD Area Dedector diffractometer.

Structure analysis are carried out on Pentium-IV computer system by SHELX97 program. The crystals are synthesized at Ankara University Chemistry Department.

Key Words : Crystal Structure Analysis, Phosphazenes, X-rays

Science Code : 202.1.166

TEŞEKKÜR

Bu tez çalıőmalarımın, planlanmasında, araőtırılmasında, yürütülmesinde ve oluşumunda ilgi ve desteğini esirgemeyen, engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, yönlendirme ve bilgilendirmeleriyle çalıőmamı bilimsel temeller ışığında őekillendiren değerli danıőman hocalarım Sayın Yrd. Doç. Dr. M. Barış TERCAN ve Sayın Prof. Dr. Tuncer HÖKELEK'e,

Kristal verilerinin toplanmasındaki katkılarından dolayı Anadolu Üniversitesi Sayın Doç. Dr. Hakan DAL'a,

Tez çalıőmam sırasında manevi destek ve yardımlarını gördüğüm arkadaşlarım Özlem ZORLU, Eda DEMİR, Gizem SEVİMLİ, Elmas AŐKAR, Ayőe BELDER, Musa ÖNAL'a,

Bugünlere gelmemi sağlayan, her zaman desteklerini benden esirgemeyen, her koşulda yanımda olan sevgili aileme içtenlikle teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL	ii
ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xv
BÖLÜM 1	01
GİRİŞ	01
1.1. Araştırmanın Amacı ve Önemi	01
1.2. Araştırmanın Yöntemi	03
BÖLÜM 2	04
X-IŞINLARININ ÖZELLİKLERİ VE ELDE EDİLMESİ	04
2.1. X-Işınlarının özellikleri.....	05
2.2. X-Işınlarının Elde Edilmesi	06
2.3. Bragg Yaası.....	08
2.3.1. Bragg Yansımalarının Şiddetleri.....	09
2.3.1.1. Yapı Faktörü (F(hkl)).....	09
2.3.2. Kırınım Demetlerinin Şiddetlerini Etkileyen Faktörler Ve Veri İndirgenmesi	10
2.3.2.1. Lorentz Faktörü (L)	11
2.3.2.2. Polarizasyon (Kutuplanma) Faktörü (P)	12
2.3.2.3. Sönüm Faktörü (S).....	13
2.3.2.4. Soğurma Faktörü (A)	13
2.3.2.5. Sıcaklık Faktörü (T).....	14

2.3.2.6. Skala Faktörü (K)	15
BÖLÜM 3	17
KRİSTAL YAPILAR	17
3.1. Kristal Örgü.....	17
3.2. Kristal Sistemleri	18
BÖLÜM 4	20
4.1. Deneysel Kırınım Yöntemleri	20
4.1.1. Laue Yöntemi	20
4.1.2. Döner Kristal Yöntemi	21
4.1.3. Toz Kristal Yöntemi.....	22
4.2. Kırınım Demetlerinin Şiddetleri.....	22
4.2.1. X-ışınlarının Bir Elektron Tarafından Saçılması	22
4.2.2. X- ışınlarının Bir Atom Tarafından Saçılması.....	24
4.2.3. X- ışınlarının Bir Birim Hücreden Saçılması	25
BÖLÜM 5	29
X-IŞINLARI METODU İLE YAPI ANALİZİ	29
5.1. Faz Problemi	29
5.2. Direkt Yöntemler	30
5.3. Arıtım.....	31
5.3.1. Fark Fourier Metodu	31
5.3.2. En Küçük Kareler Metodu.....	32
5.4. Yapı Çözümünde Doğruluk Kriterleri	33
5.4.1. R Faktörleri (Güvenirlilik).....	33
5.4.2. Yerleştirme Faktörü	33
5.4.3. Fark-Fourier Haritası.....	34
5.5. Veri Toplama.....	34
5.6. Yapı Analizinde Kullanılan Bilgisayar Programları	36
5.6.1. WinGX	36
5.6.2. Shelx-97.....	36

	<u>Sayfa</u>
BÖLÜM 6	37
DENEYSEL ÇALIŞMALAR	37
6.1. Kristallerin Elde Edilmesi.....	37
6.1.1. 9,13-Dikloro-22,22-dipirrolidin-1-il-1H,2H,13H,19H-9,13- (epiazenofosfenoazeno)-9 λ^5 ,11 λ^5 ,13 λ^5 -[1,3,5,2,4] benzoksadiazadifosfapino [4',5':2,3] [1,3,2] diazafosfaholo [2,1-d] [1,3,5,2,4]benzofsadiazadifosfosine	37
6.1.2. 8,8,10,10-Tetrakloro-20,21-dihidro-18H,23H-6,12-epiazeno- 6 λ^5 ,8 λ^5 ,10 λ^5 ,12 λ^5 [1,3,2]benzoksazafosfinino [2',3':8,9] [1,3,5,7,9,2,4,6,8] pentaazatetrofosfasikloundsino [2,1-b] [1,3,2] benzoksazafosfinine	38
BÖLÜM 7	39
7.1. 2(C ₂₄ H ₃₂ Cl ₂ N ₈ O ₂ P ₄), 0,5(C ₆ H ₁₂)	40
7.2. C ₁₆ H ₁₆ Cl ₄ N ₆ O ₂ P ₄ Bileşiği	56
BÖLÜM 8	64
SONUÇLAR.....	64
KAYNAKLAR.....	66
ÖZGEÇMİŞ.....	68

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Elektromanyetik spektrum	04
Şekil 2.2. X-ışınlarının madde içinden geçmesiyle meydana gelen olaylar	05
Şekil 2.3. X-ışınlarının elde edilmesi	06
Şekil 2.4. Karakteristik çizgiler (Mo kaynak)	07
Şekil 2.5. Bragg yasası	08
Şekil 2.6. Gelen demet doğrultusu ile saçılan demet arasındaki açı	09
Şekil 3.1. Bir birim hücre	18
Şekil 3.2. Bravais örgüleri (7 kristal sistemine ait birim hücreler)	20
Şekil 4.1. Laue yöntemi için deney düzeneği	21
Şekil 4.2. Döner kristal yöntemi için deney düzeneği	22
Şekil 4.3. X-ışınlarının bir elektron tarafından saçılması.....	24
Şekil 4.4. X-ışınlarının bir atomdan saçılması.....	26
Şekil 4.5. X-ışınlarının birim hücreden saçılması.....	27
Şekil 5.1. Bruker kapa APEX II CCD area detector difraktometresi	35
Şekil 5.2. Kappa 4-eksenli gonyometre bileşenleri.....	35
Şekil 6.1. $2(C_{24}H_{32}Cl_2N_8O_2P_4)$, $0,5(C_6H_{12})$ bileşiğinin kimyasal diyagramı	36
Şekil 6.2. $C_{16}H_{16}Cl_4N_6O_2P_4$ bileşiğinin kimyasal diyagramı.....	37
Şekil 7.1. $2(C_{24}H_{32}Cl_2N_8O_2P_4)$, $0,5(C_6H_{12})$ molekülünün yapısı.....	40
Şekil 7.2. A ve A' fosfazen halkalarının ve sırası ile onlara bağlı E, F ve E', F' halkalarının konformasyonları	45
Şekil 7.3. $2(C_{24}H_{32}Cl_2N_8O_2P_4)$, $0,5(C_6H_{12})$ molekülünün paketlenme diyagramı....	54
Şekil 7.4. $C_{16}H_{16}Cl_4N_6O_2P_4$ molekülünün yapısı.....	56
Şekil 7.5. Fosfazen halkasının konformasyonu [simetri kodu ('):x, y, 5-z]	58
Şekil 7.6. A ve B halkalarından oluşmuş bisiklik sistemin konformasyonu	58
Şekil 7.7. $C(N_4/P_1/O_1/C_6/C_1/C_7)$ halkasının konformasyonu.....	59
Şekil 7.8. A fosfazen halkası ve A ya bağlı, E ve F halkalarının konformasyonu ...	59
Şekil 7.9. $C(N_4/P_1/O_1/C_6/C_1/C_7)$ halkasının konformasyonu.....	62

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 3.1	Kristal sistemleri ve birim hücre parametreleri..... 19
Çizelge 7.1.	$2(C_{24}H_{32}Cl_2N_8O_2P_4)$, $0,5(C_6H_{12})$ kristaline ait atomik koordinatlar ve izotropik eşdeğer yerdeğiştirme parametreleri..... 40
Çizelge 7.2.	$2(C_{24}H_{32}Cl_2N_8O_2P_4)$, $0,5(C_6H_{12})$ kristaline ait atomlar arası bağ uzunlukları(Å)..... 45
Çizelge 7.3.	$2(C_{24}H_{32}Cl_2N_8O_2P_4)$, $0,5(C_6H_{12})$ kristaline ait atomlar arası bağ açıları (°)..... 47
Çizelge 7.4.	$2(C_{24}H_{32}Cl_2N_8O_2P_4)$, $0,5(C_6H_{12})$ kristaline ait torsiyon (burulma) açıları (°)..... 51
Çizelge 7.5.	Kristale ait bilgiler 55
Çizelge 7.6.	$C_{16}H_{16}Cl_4N_6O_2P_4$ kristaline ait atomik koordinatlar ve izotropik eşdeğer yerdeğiştirme parametreleri 56
Çizelge 7.7.	$C_{16}H_{16}Cl_4N_6O_2P_4$ kristaline ait atomlar arası bağ uzunlukları(Å)..... 60
Çizelge 7.8.	$C_{16}H_{16}Cl_4N_6O_2P_4$ kristaline ait atomlar arası bağ açıları (°)..... 61
Çizelge 7.9.	$C_{16}H_{16}Cl_4N_6O_2P_4$ kristaline ait torsiyon (burulma) açıları (°) 61
Çizelge 7.10.	Kristale ait bilgiler 63

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

a, b, c, α , β , γ	: Birim hücre parametreleri
h, k, l	: Miller indisleri
D_x	: Kristalin x-ışını yoğunluğu
Å	: Angström
K	: Kelvin
°	: Derece
°C	: Santigrat derece
K	: Skala faktörü
cm	: Santimetre
kg	: Kilogram
m	: Metre
ml	: Mililitre
kV	: Kilo volt
mA	: Miliamper
e	: Elektronun yükü (1.6×10^{-19} C)
MoK α	: Molibden K-alfa (0.71069 Å)
CuK α	: Bakır K-alfa (1.540596 Å)
CuK β	: Bakır K-beta
λ	: Dalga boyu
F_c	: Hesaplanan yapı faktörü
F_0	: Gözlemlenen (ölçülen) yapı faktörü
I	: Kristalden geçen x-ışınlarının şiddeti (Å)
I_0	: Kristale gelen x-ışınlarının şiddeti (Å)
μ	: Çizgisel soğurma katsayısı (m^{-1})
d	: Kristal kalınlığı (m)
n	: (Bragg) yansımalarının mertebesi

d	: Düzlemler arası mesafe
d_{hkl}	: hkl düzlemleri arası mesafe
θ	: (Bragg) gelme ve yansıma açısı
V	: Birim hücre hacmi
M, M_r	: Bileşiğin formül ağırlığı
N_A	: Avagadro sayısı
Z	: Birim hücredeki asimetric birim (molekül) sayısı
n	: (Moleküldeki) bağ sayısı
F_0	: Atomik saçılma faktörü
f_{0j}	: j . atomun atomik saçılma faktörü
f	: Atomik saçılma faktörü (termal etkiler dahil edilmiş)
δ_i	: Bir atomun birim hücrenin orijinine göre saçacağı dalganın fazı
ρ	: Kristal yoğunluğu
L	: Lorentz faktörü
P	: Polarizasyon faktörü
L_p	: Lorentz-polarizasyon faktörü
A	: Soğurma faktörü
Z	: Atom numarası
G	: Geçirgenlik
T	: Sıcaklık faktörü
S	: Sönüm faktörü
R	: Fark indisi
R_{int}	: Toplanan verilerin kalitesini gösteren istatistiksel bir indis
T_{maks}	: Maksimum geçirgenlik
T_{min}	: Minimum geçirgenlik
Θ_{maks}	: Maksimum (Bragg) yansıma açısı

KISALTMALAR

CAD-4	: Computerized Automatic Diffractometer 4-Circle
THF	: Tetrahidrofur

BÖLÜM 1

GİRİŞ

X-ışınları kristalografisi, kristal yapılarını çözmekte kullanılan standart bir tekniktir. Günümüzde, özellikle madde analizi ve biyolojik araştırmalarda geniş kullanım alanına sahip olmanın yanı sıra protein, DNA parçalarının analizinde önemli rol oynar.

X-ışını difraksiyonu ile kristal yapı analizinde, incelenen kristalin yapısındaki bütün atomların konumları bilindikten sonra atomlar arası mesafe, bağ açıları, belirli atomların oluşturduğu düzlemler, düzlemler arası açılar, torsiyon açıları gibi diğer özellikler de bulunabilir.

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 kırınımına uğramış demetler elde edilir. Bu yüzden, yapısı tayin edilmek istenen kristalin örgü sabitine bağlı olarak uygun dalga boyunda ışının seçimi önemlidir.

Bu tez çalışmasında, ansa-spiro-ansa ve spiro-ansa-spiro türevleri sentezlenmiş ve yapıları x-ışınları kırınımı yöntemiyle aydınlatılarak kristal yapı ve moleküler konformasyon analizleri yapılmıştır.

1.1. Araştırmanın Amacı Ve Önemi

Fosfazenler fosfor-azot atomları arasında çift bağlar bulunduran, düz zincirli $[(R)HN=PX_3, X_2P(Y)N=PX_3$ (R:alkil, X:halojen, alkil, aril, alkoksi, amino,

ariloksi, Y=O, S)] ve halkalı [(NPX₂)_n(X:F, Cl, Br; n=3-12)] bileşiklerdir. Bu yapılar, tekrarlanma sayısına bağlı olarak küçük molekül, fosfazen bileşiklerini, fosfazen oligomerlerini ve fosfazen polimerlerini kapsar [1-3]. Klorofosfazenlere nükleofilik süstitüsyon reaksiyonları ile organometalik, inorganik ve organik gruplar bağlanabilir. Organik çözücülerde çözünmeleri nedeniyle organik, P=N bağlarından dolayı da anorganik karakter taşırlar. Fosfazenler çok farklı gruplarla süstitüsyon reaksiyonları verebilirler ve bağlanan gruplara göre oluşan yeni bileşikler çok farklı özellikler kazanabilirler [4-6]. Son yıllarda halkalı yapıdaki bir kısım bileşiklerin kiral özelliklerinin spektroskopik teknikler ve kristalografik yöntemle [7] belirlenmesi ve oda sıcaklığı civarında poli(diklorofosfazen)'in sentezi [8] bu bileşiklere olan ilgiyi daha da arttırmıştır. Polimerlerin materyal biliminin ana gruplarından birisi olmasından dolayı özellikle polimerik yapıdaki fosfazenler üzerinde birçok çalışma yapılmıştır. Polifosfazenlerin yanmaya, radyasyona, ısı, indirgen ve yükseltgenlere karşı dayanıklı olmaları ve elektrokimyasal işlemlerde kullanılabilmeleri bu maddelere diğer organik polimerlere göre avantaj sağlamıştır. Bu nedenle polifosfazenler materyal biliminde önemli bir yer edinmişlerdir. Günümüze değin yaklaşık olarak 700 civarında fosfazen türevinin polimeri yapılmış ve bunların çeşitli özellikleri incelenmiştir. Polifosfazenlerin kullanım alanlarının bazıları, yüksek performanslı elastomerler, yanmaz fiberler, filmler, biyolojik uyumlu materyaller (membranlar, medikal hidrojeller, ilaç salınımı için matrisler, enzim immobilizasyonu ve organ mühendisliği alanları), enerji depolama alanları depolama alanlarında katkı elektrolit olarak, yarı iletkenler, sıvı kristal materyaller, non-lineer optik ve yüksek kırılma indisine sahip camlar olarak verilebilir [9-15]. Halkalı yapıdaki fosfazen bileşikleriyle ilgili daha çok (NPCl₂)₃ [1] ve (NPCl₂)₄ [2] bileşiklerinin süstitüsyon reaksiyonları ve sentezlenen bileşiklerin yapılarının aydınlatılması ile ilgili çalışmalar yapılmıştır. Bir kısım aminofosfazenlerin biyolojik aktivite çalışmalarında anti-karsinojenik [16], antibakteriyel [17] ve HIV virüsüne karşı [18] aktiviteye sahip oldukları belirlenmiştir. Yapılan son çalışmalarda bu bileşiklerin düşük toksiditeye sahip olmalarından dolayı kemoterapik uygulamalarda önemli avantajlar sağladığı belirtilmiştir [19]. Lariat eterler halkalı taç eter bileşikleriyle olup azot atomları üzerinde süstitüent taşırlar. Bu çalışmada donör atomlar içeren ligandlar ile klorofosfazenlerden elde edilen fosfaza-lariat eter ligandlarının ve oluşabilecek metal komplekslerinin yapıları x-ışınları yöntemiyle aydınlatılmıştır.

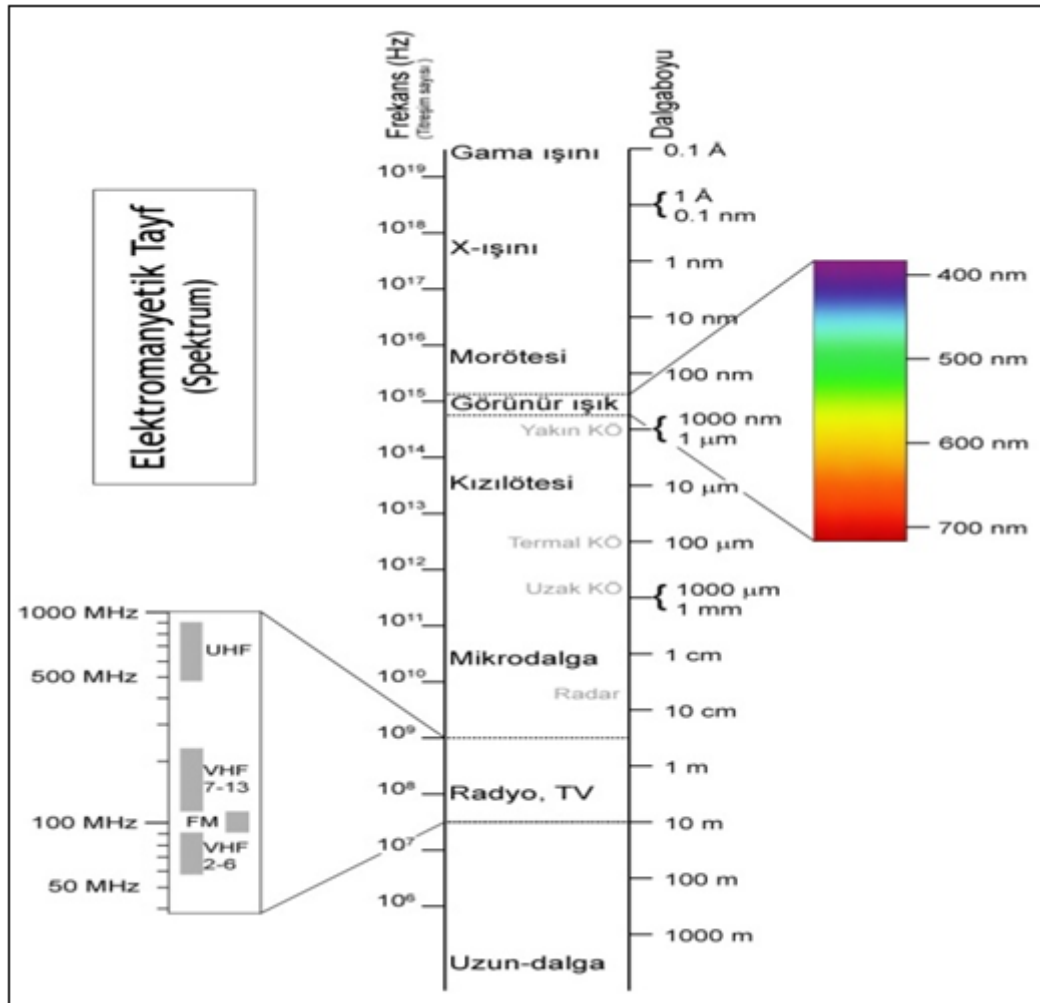
1.2. Araştırmanın Yöntemi

Amaç bölümünde bahsedilen bileşiklerin kristal yapılarının tayini için, birim hücre parametreleri ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$), uzay grubu, kristalin deneysel ve x-ışını yoğunlukları (D_m, D_x), birim hücredeki molekül sayısı (Z), birim hücre içindeki her bir atomun koordinatları (x_i, y_i, z_i) ve anizotropik sıcaklık faktörleri (U_{ij}), atomlar arası bağ uzunlukları, bağ açıları, burulma açıları, düzlem denklemleri, düzlemler arası dihedral açıları ve hidrojen bağları belirlenmiştir. Bu amaçla elde edilen tek kristallerin hassas Bragg yansımalarının ölçülmesi Anadolu Üniversitesi BİBAM'da mevcut Bruker APEX II CCD Area Detector difraktometresinde gerçekleştirilmiştir. Yapı analizi ise Pentium-IV bilgisayar sisteminde SHELX97 kristal yapı analiz paket programları ile yapılmıştır.

BÖLÜM 2

X-IŞINLARININ ÖZELLİKLERİ VE ELDE EDİLMESİ

X-ışınları 1895 yılında Alman Fizikçi Wilhem Conrad Röntgen tarafından keşfedilmiştir. X-ışını demeti, şiddeti demet içindeki herhangi bir noktada zamanla sinüsoidal olarak değişen bir elektrik alan ile karakterize edilmiş olan elektromanyetik bir dalgadır. X-ışınları elektromanyetik spektrumda, mor ötesi ışınlar ile gamma ışınları arasındaki bölgeyi (0.1 ile 100 Å) işgal ederler (Şekil 2.1). Kristalografide kullanılan x-ışınlarının dalga boyları ise 0.5-2.5 Å aralığındadır [20].

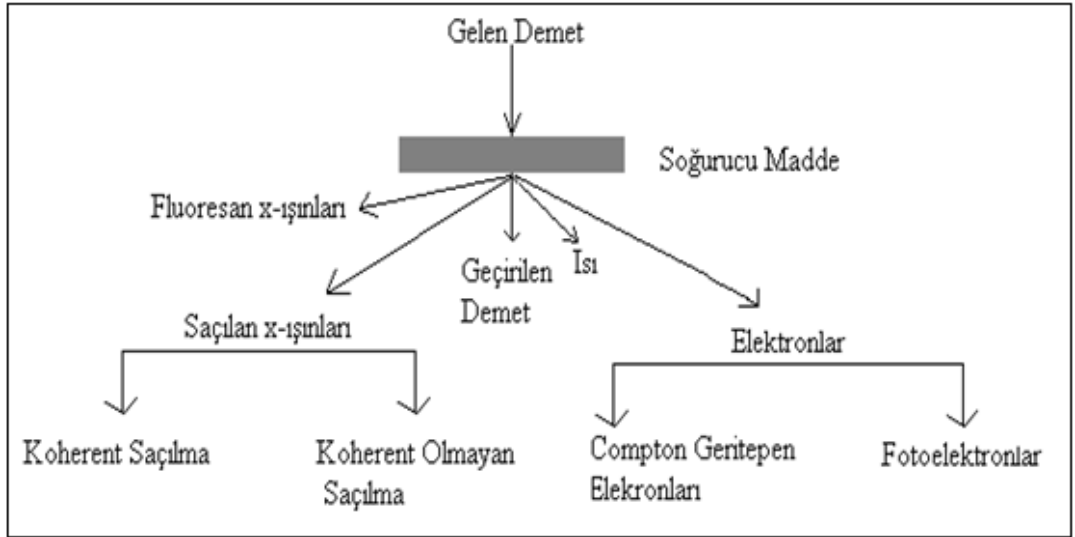


Şekil 2.1. Elektromanyetik spektrum [21].

2.1. X-Işınlarının Özellikleri

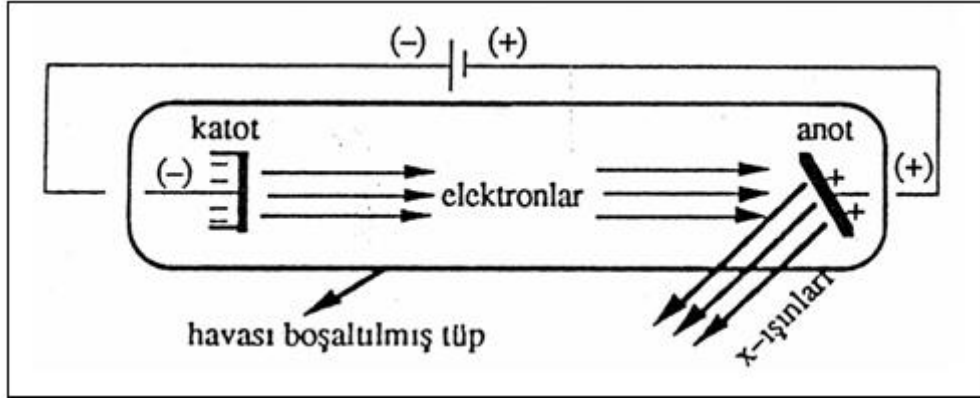
Yüksek hızlarla metal bir hedef üzerine gelen serbest elektronlar, enerjilerinin tamamını ya da bir kısmını bu metal hedefin atomlarına devrederler ve çok küçük dalga boylu elektromanyetik dalgaların salınmasına neden olurlar. X-ışınları kırınım, girişim, kutuplanma gibi özelliklerin yanı sıra gazları iyonlaştırır. Flüoresans ve fotoelektrik olay oluşturur, fotoğraf plağı üzerinde iz bırakırlar. X-ışınları kalın katı ve sıvı ortamlardan geçebilirler. Canlı hücrelerde mutasyon meydana gelmesine ve doku yapısının bozulmasına neden olabilirler. Geçtikleri maddesel ortamda, atom numaralarının artması ile orantılı olacak biçimde soğurulurlar. Yüksüz oldukları için elektrik ve manyetik alandan etkilenmezler. X-ışınları mercekler tarafından odaklanamazlar [20].

X-ışınlarının madde içinden geçmesiyle meydana gelen olaylar aşağıdaki şekilde gösterilmiştir (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. X-ışınlarının madde içinden geçmesiyle meydana gelen olaylar [20].

2.2. X-Işınlarının Elde Edilmesi

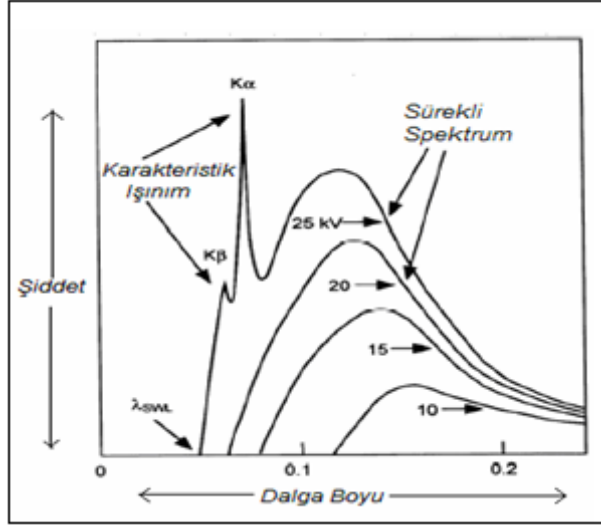


Şekil 2.3. X-ışınlarının elde edilmesi [23].

Havası boşaltılmış katot ışınları tüpünün katodundan salınan elektronlar, anot ile katot arasında uygulanan yüksek gerilim etkisi altında ivmelenerek yüksek hızlara ulaşırlar. Bu hızlı elektronlar, anoda çarptıklarında anottan x-ışınları yayılır. Bu olay sırasında elektronların enerjisinin sadece yüzde ikisi x-ışınlarına, geriye kalan enerji ise hedefte ısıya dönüşür. Hızlandırılan elektronların hedef metalde yavaşlatılmasıyla sürekli spektruma sahip x-ışınları oluşur.

Hızlı elektronların hedef metaldeki atomların iç yörünge elektronlarını sökmeleri ve bu yörüngeleri üst yörüngelerden elektronların doldurması sonucu yayılan x-ışınları kesiklidir (karakteristiktir) [20].

Bir x-ışını tüpünde voltaj, hedef metal için karakteristik olan belirli değerin üstüne yükseltirse belirli bazı dalga boylarında sürekli spektruma ek olarak keskin şiddet maksimumları görülür. Bunlar çok dardır ve dalga boyları kullanılan hedef metalin karakteristiğidir. Bundan dolayı karakteristik çizgiler denir (Şekil 2.4).



Şekil 2.4. Karakteristik çizgiler (Mo kaynak) [20].

Bu çizgiler K, L, M gibi artan dalga boyları sırasında takımlara ayrılırlar. Çizgilerin tamamı kullanılan hedef metalin karakteristik spektrumu oluşturur. Daha uzun dalga boylu çizgiler örnek tarafından kolayca soğuruldukları için, x-ışınlarının kırınım deneylerinde genelde hep K çizgileri kullanılır. K takımında çeşitli çizgiler vardır. Fakat normal bir kırınım çalışmasında yalnız en kuvvetli üç çizgi kullanılır.

Bu çizgiler $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$, $K_{\beta 1}$ olup ve bir molibden kaynak için dalga boyları sırasıyla 0,70926 Å, 0,71354 Å, 0,63225 Å'dur.

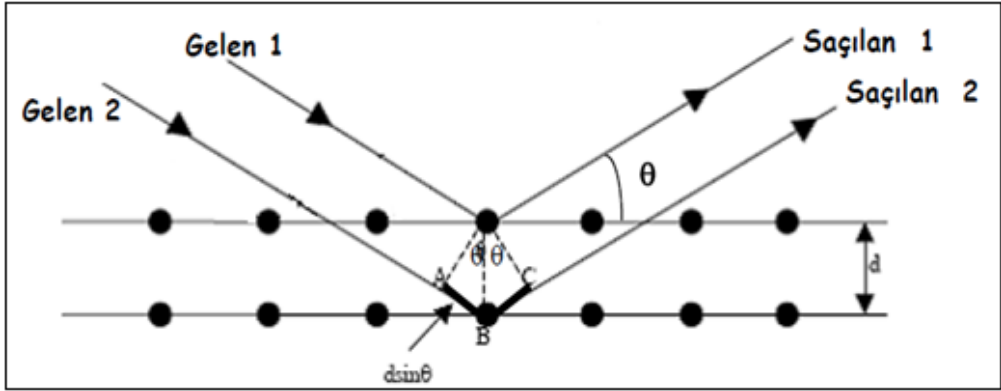
X-ışını demeti bir madde içinden geçerken kısmen soğurulur ve demetin şiddeti,

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (2.1)$$

bağıntısına göre azalır. Burada I_0 gelen ışının şiddetini, x madde içinde alınan yolu, μ ise ortamın soğurma katsayısını göstermektedir. Şiddetin azalmasının nedeni, ışın demetinin ortamdaki atomlar tarafından saçılması ya da soğurulmasıdır. Dolayısıyla x mesafesi arttıkça I şiddeti azalacaktır [20].

2.3. Bragg Yasası

1913 yılında W. L. BRAGG, monokromatik bir x-ışını demetinin belirli koşullar altında bir kristalin yüzeyine düştüğünde x ışınının kristaldeki atomların paralel düzlemleri tarafından saçıldığını ve her düzlemin x-ışınının sadece küçük bir oranını yansıttığını ve yansımanın sadece geliş açısının uygun değerlerinde meydana geldiğini açıklamıştır. Bu uygun değerler ışınının dalga boyuna ve kristalin örgü sabitine bağlıdır. Böylece meydana gelen bu olay Bragg yasası olarak bilinmektedir ve şematik olarak şekil 2.5'de gösterilmiştir. Atomların paralel düzlemleri tarafından yansıtılan ışınlar kuvvetlendirici girişim meydana getirebilecek şekilde üst üste geldiklerinde ise kırınım oluşur [20].



Şekil 2.5. Bragg yasası [20].

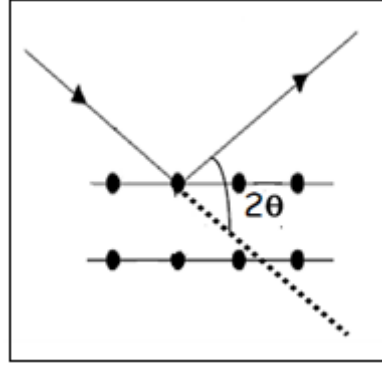
Şekilde 1 ve 2 numaralı ışınlar arasındaki yol farkı;

$$Yol\ farkı = AB + BC = d \sin \theta + d \sin \theta = 2d \sin \theta \quad (2.2)$$

olarak yazılır ve yapıcı girişimin (aydınlık maksimumların) oluşması için buradaki yol farkının dalga boyunun tam katlarına eşit olması gerekir. Dolayısıyla;

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.3)$$

Bragg Kırınım şartı yazılır. Burada λ kullanılan radyasyonun dalga boyu, n yansımanın mertebesini gösteren 1,2,3... gibi bir tamsayı, d kristalin düzlemleri arasındaki uzaklık, θ ise radyasyonun hem geliş hem de saçılma (yansıma) açısıdır. Düzlemlerden saçılan x-ışınları, gelen x-ışınlarına göre 2θ açısı yapacak şekilde sapar (Şekil 2.6).



Şekil 2.6. Gelen demet doğrultusu ile saçılan demet arasındaki açı 2θ 'dir [20].

Bragg koşulu, ışık dalgaları veya elektron, proton, nötron gibi maddesel parçacıkların de Broglie dalgaları ile elastik dalgalar (fononlar) gibi bir kristalin atomları üzerinde difraksiyon yapabilen her türlü dalga olayı için kullanılabilir. Dalga çeşidine göre kristal örgüleri üzerindeki difraksiyon olaylarında bazı farklılıklar olabilir. Bu farklar λ/d oranının değeri nedeniyle olabileceği gibi dalga ile örgü atomları arasındaki etkileşmenin özellikleri nedeniyle de meydana gelebilir. Dalga boyu ile örgü düzlemleri arasındaki uzaklığın aynı mertebeden olduğu bütün durumlarda Bragg yasası yürürlüğünü korur [20].

2.3.1. Bragg Yansımalarının Şiddetleri

2.3.1.1. Yapı Faktörü ($F(hkl)$)

Kristal yapı çözümünün deneysel kısımlarını içeren çalışmalar kristale gönderilen x-ışınlarının, Bragg yansıma şartının sağlandığı θ açılarının ölçülmesi ile gerçekleşir. Daha sonra elde edilen veriler değerlendirilip işlenir ve kristal yapısı çözümüne uygun teorilere dayanarak algoritması oluşturulmuş bilgisayar programları kullanılarak yapının çözümüne ulaşılması amaçlanır. Kristal yapı çözümünde en

temel ilke Bragg yansımalarının deneysel olarak ölçülen şiddeti $I(hkl)$ 'nin yapı faktörü olan $F(hkl)$ ile arasındaki ilişkinin belirlenmesidir. Deneysel olarak ölçülen şiddet $I(hkl)$ yapı faktörünün karesi yani $|F(hkl)|^2$ ile doğru orantılıdır [23]. Bu ifade;

$$I(hkl) \propto |F(hkl)|^2 \quad (2.4)$$

şeklinde yazılır. Yani yapı faktörü birim hücredeki tüm atomlar tarafından saçılan dalga genliğinin, tek bir elektronun saçtığı dalga genliğine oranıdır. Kristal yapıya ait birim hücrede bulunan N tane atomdan her biri ve çevresindeki elektron bulutu birer saçıcı merkez konumunda olur. Bu durum yapı faktörü ifadesini, elektron yoğunluğu ifadesi ile birleştirmeyi mümkün kılar ve $\rho(x, y, z)$ herhangi bir noktadaki elektron yoğunluğu olmak üzere, dV hacmindeki elektron yoğunluğu;

$$\rho(x, y, z)dV \quad (2.5)$$

olarak elde edilir. Belirlenen hacim elemanından saçılan net dalga fonksiyonu üstel olarak,

$$\rho(x, y, z)e^{2\pi i(hx+ky+lz)}dV \quad (2.6)$$

şeklinde yazılır. Elde edilen bu denklem, kristal yapıdaki birim hücrenin tüm hacmi üzerinden alınacak olunursa, yapı faktörünü elektron yoğunluğu cinsinden;

$$F_{hkl} = \int_V \rho(x, y, z)e^{2\pi i(hx+ky+lz)}dV \quad (2.7)$$

şeklinde yazılır.

2.3.2. Kırınım Demetlerinin Şiddetlerini Etkileyen Faktörler Ve Veri İndirgenmesi

Deneysel çalışmalar süresince, birim hücreden saçılan dalganın şiddeti ile yapı faktörünün genliğinin karesi arasında bir doğru orantı vardır. Bu orantıyı eşitliğe

dönüştürmek için verilerin toplandığı geometrik ve fiziksel faktörlerde düşünülerek şiddet eşitliği üzerinde bazı düzeltmelere ihtiyaç vardır [24]. Bu faktörlere bağlı olarak yazılan şiddet ifadesi;

$$I(hkl) = K.L.P.T.A. |F(hkl)|^2 \quad (2.8)$$

şeklinde yazılır. Bu ifadedeki düzeltme faktörlerini geometrik düzeltme faktörü ve fiziksel düzeltme faktörleri olarak yazmak mümkündür.

Geometrik Düzeltme Faktörü:

- L: Lorentz Faktörü

Fiziksel Düzeltme Faktörleri:

- P: Polarizasyon Faktörü
 - A: Soğurma Faktörü
 - T: Sıcaklık Faktörü
 - K: Skala Faktörü
- olarak yazabiliriz.

2.3.2.1. Lorentz Faktörü (L)

Lorentz faktörü, ters örgü noktalarının yansıma (Ewald) küresinden geçiş süresi ile ilgili geometrik bir faktördür. Bir kristalin yansıma verebilmesi için Bragg yansıma koşulunu sağlaması gerekir. Bragg yansıma koşulunu sağlayabilmesi için ise herhangi bir ters örgü noktasının yansıma küresi üzerinde olması gerekir. Kristal üzerine paralel, monokromatik dar bir ışın demeti düştüğü zaman, kristal ışınlanma süresince sabit açısal hızla dönerken kristalin yüzeyine paralel oldukları farz edilen özel bir yansıtıcı düzleminin Bragg yansıma koşulunu tam olarak gerçekleştirmesi halinde kristal söz konusu açılarda yansıma şiddetleri verir.

Kristalin dönme hızına bağlı olarak farklı ters örgü noktaları farklı uzaklıklarda oldukları için, hızları da farklı olacaktır. Bu nedenle gerçek uzayın karşılık geldiği ters örgü noktalarının yansıma küresinde kalma süreleri hkl ile temsil edilen tüm

düzlemler için aynı olmayacaktır. Böylece şiddet değerleri olması gerekenden çok daha farklı olacaktır yani şiddet değerleri doğru okunmayacaktır. Bu yüzden meydana gelecek şiddet farklılıklarının düzeltilmesi gerekir ve bu Lorentz faktörü ile düzeltilir. Lorentz faktörü ifadesi;

$$L = \frac{1}{\sin 2\theta_{hkl}} \quad (2.9)$$

ile verilir. Buradaki L , Lorentz faktörü olmak üzere, $2\theta_{hkl}$ gelen x-ışını ile kırılan x-ışını arasındaki açıdır. Lorentz faktörü kullanılan deneysel yöntemeye bağlıdır [20].

Lorentz ve kutuplanma faktörü θ 'ya bağlıdır. Bunlar genellikle Lorentz ve Kutuplanma Faktörü olarak birlikte isimlendirilir. Dört-Eksenli kırınım metrede monokromatize edilmiş x-ışınları demeti ve saçılan demet aynı düzlemde ise L_p faktörü;

$$L_p = \frac{1 + \cos^2 2\theta_m \cos^2 2\theta}{(1 + \cos^2 2\theta_m) \sin 2\theta} \quad (2.10)$$

olarak verilir. Buradaki L_p Lorentz-Kutuplanma faktörü, $2\theta_m$ monokromatör kristalin 2θ açısıdır.

2.3.2.2. Polarizasyon (Kutuplanma) Faktörü (P)

Kutuplanma faktörü, x-ışınının elektromanyetik bir dalga olmasından ortaya çıkar. Kristal üzerine düşürülen x-ışını ile kristalden yansıyan x-ışını arasındaki en belirgin fark kutuplanmadır. Kristal üzerine düşürülen x-ışınları polarize değildir fakat yansdıktan sonra polarize olurlar. Bu durumda ışının kısmen de olsa kutuplanması, şiddetinde bir azalmaya neden olmaktadır. Bu faktör yani kutuplanma faktörü (P) kullanılan yöntemden bağımsızdır, fakat sadece yansıma açısına bağlıdır. Kutuplanmadaki azalma aşağıdaki ifade ile düzeltilmektedir;

$$P = \frac{1}{2}(1 + \cos^2 2\theta) \quad (2.11)$$

Burada saçılma açısı olan θ arttıkça kutuplanma etkisi azalmaktadır [24].

2.3.2.3. Sönüm Faktörü (S)

Sönüm faktörü ideal kristal tanımına uygun yapılarda gözlemlenen düzeltme faktörüdür. İdeal bir kristal üzerine düşürülen x-ışını kristalin birbirine paralel olan düzlemlerinden yansımaya uğrayabilir. İç düzlemlerden yansıyan bu ikincil ışınlar, ilk yansıyan ışınlar göre farklı fazda olması beklenir, böylece gözlenen şiddet değerinde bir azalma meydana gelir [24].

2.3.2.4. Soğurma Faktörü (A)

Kristalden geçen x-ışınlarının belli bir kısmı kristal tarafından soğurulur. Böylece gelen x-ışınının şiddeti ile yansıyan x-ışınının şiddetleri birbirinden farklı olur. Yani yansıyan x-ışınlarının şiddetinde bir azalma meydana gelir. X-ışınları şiddetlerinin soğurulma miktarı, kristalin boyutlarına ve gelen x-ışınlarıyla yansıyan x-ışınları arasındaki açıya bağlıdır.

Bir kristalden geçen x-ışınlarının şiddeti;

$$I = I_0 e^{-\mu d} \quad (2.12)$$

bağıntısı ile verilir. Burada;

I : Kristalden geçen x-ışınlarının şiddeti (Å),

I_0 : Kristale gelen x-ışınlarının şiddeti (Å),

μ : Çizgisel soğurma katsayısı (m^{-1})

d : Kristal kalınlığı (m)

olarak yazmak mümkündür.

Buradaki çizgisel soğurma katsayısı, kristal yapı çözümlerinde oldukça önemlidir. X-ışını kırınım şiddeti verilerine soğurma düzeltilmesinin uygulanmasının gerekliliği çizgisel soğurma katsayısından anlaşılabilir. Çizgisel soğurma katsayısı

kristalin yoğunluğu, x-ışını dalga boyu ve kristali oluşturan atomların kullanılan x-ışını için tanımlanan kütle soğurma katsayıları kullanılarak hesaplanır [24].

$$\mu_i = \rho_x \sum_{i=1}^N P_i \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_i \quad (2.13)$$

μ_i : Çizgisel soğurma katsayısı,

ρ_x : Kristalin yoğunluğu,

$\left(\frac{\mu}{\rho} \right)_i$: i. atomun kütle soğurma katsayısı,

P_i : i. atomun molekülündeki kütle yüzdesi,

N : Kristalin birim hücreesindeki farklı atomların sayısı
olarak tanımlanır

2.3.2.5. Sıcaklık Faktörü (T)

Kristali oluşturan atomlar ortalama konumları etrafında termal titreşim hareketi yaparlar. Bu titreşimlerin genliği sıcaklık attıkça artar. Termal hareketler kırınım demetinin şiddetini azaltır, çünkü bu hareketler örgü düzlemlerini çarpıtırlar, atomlar artık matematik düzlemler üzerinde değil de mesafeleri bozuk olarak ayarlanmış şekildeki bölgelerde bulunurlar.

Atomun yaptığı bu titreşim hareketleri sadece eksenler boyunca ve aynı büyüklükte ise izotropik, üç boyutta ve farklı büyüklükte oldukları zaman ise anizotropik olarak tanımlanır. Atom, üç boyutta farklı miktarlarda titreşim hareketi yaptığında elipsoid, eşit miktarlarda titreşim hareketi yaptığında ise küre şeklinde gözlenir. Atomlar genellikle farklı miktarda titreşim hareketi yaptıklarından elipsoid görünme yüzdesi fazladır. Titreşimlerin büyüklüğü sıcaklığa, atomun kütesine ve bağ kuvvetlerinin büyüklüğüne bağlıdır.

Sıcaklığın artması, termal titreşim hareketlerinin genliğini artırır. Buna bağlı olarak saçılma açısının artması sonucu kırınım demetlerinin şiddeti azalır. Debye ve Waller, bir atomun herhangi bir sıcaklıktaki atomik saçılma faktörünü;

$$f = f_0 e^{-B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}} \quad (2.14)$$

şeklinde tanımlanmışlardır. Burada f_0 mutlak sıfır sıcaklığındaki saçılma faktörü, B ise izotropik sıcaklık faktörüdür.

$$B = B_{iso} = 8\pi^2 \langle U^2 \rangle \quad (2.15)$$

ile verilir. Burada $\langle U^2 \rangle$ atom titreşim genliklerinin kare ortalamasıdır ve sıcaklığın bir fonksiyonudur.

Anizotropik titreşim yapan atomların izotropik yer değiştirme parametreleri;

$$B = \frac{4}{3} \{a^2 B_{11} + b^2 B_{22} + c^2 B_{33} + ab B_{12} \cos \gamma + ac B_{13} \cos \beta + bc B_{23} \cos \alpha\} \quad (2.16)$$

eşitliği ile verilmektedir. Bu bağıntıda a, b, c ve α , β , γ birim hücre parametreleridir. Atom için eşdeğer yer değiştirme parametresi $U_{eş}$, ortogonal U tensörünün izinin 1/3'üne eşittir ve

$$U_{eş} = \frac{1}{3} \sum_j \sum_j a_i^* a_j^* a_i a_j U_{ij} \quad (2.17)$$

ile de gösterilebilir [24].

2.3.2.6. Skala Faktörü (K)

Skala faktörü ölçülen yansıma şiddetlerine bağlıdır. Bu yansıma şiddetlerinin mutlak skalaya getirilmesi gerekir. Bunun için uygulanan düzeltme faktörüdür. Oysa ki hesaplanan şiddetler mutlaklıdır. Buna göre;

$$I_c = KI_0 \quad (2.18)$$

şeklinde yazmak mümkündür. Burada;

I_c : Hesaplanan şiddet değeri
 K : Skala faktörü
 I_o : Gözlemlenen (ölçülen) şiddet değeri
 olarak ifade edilir.

Burada şiddet ile yapı faktörünün genliğinin karesi arasında nasıl bir ilişki olduğunu biliyoruz. Dolayısıyla bu ifadeyi düzenlersek;

$$|F_c(hkl)|^2 = K|F_0(hkl)|^2 \quad (2.19)$$

yazılabilir. Burada;

K : Skala faktörü
 F_c : Hesaplanan yapı faktörü
 F_0 : Gözlemlenen (ölçülen) yapı faktörü
 olarak ifade edilir. Buradan;

$$|F_c(hkl)|^2 = K \left| \sum_j f_j^2 e^{-2B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}} \right| \quad (2.20)$$

şeklinde yazılabilir. Bu denklem düzenlendiğinde;

$$\frac{|F_0(hkl)|^2}{\sum_j f_j^2} = K e^{-2B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}} \quad (2.21)$$

$$\ln \left[\frac{|F_0(hkl)|^2}{\sum_j f_j^2} \right] = \ln K - 2B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \quad (2.22)$$

olarak elde edilir. Bu denklemde $\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}$, nin çizgisel bir fonksiyon olduğu bilinmektedir. Dolayısıyla $\theta = 0$ olduğu durumlarda yukarıdaki denklem;

$$K = \frac{|F_0(hkl)|^2}{\sum_j f c_j^2} \quad (2.23)$$

şeklini alır ve skala faktörü buradan hesaplanabilir [24].

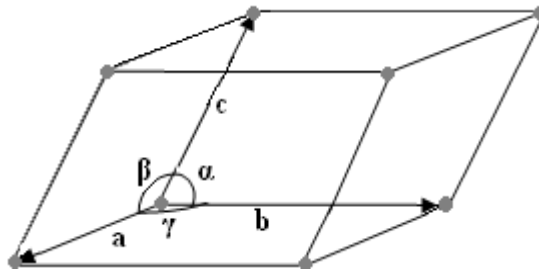
BÖLÜM 3

KRİSTAL YAPILAR

Kristaller, atom gruplarının uzayda periyodik aralıklarla aynı yönelimde dizilmesi ile oluşmuş katılardır. Kristal halinin en temel özelliği yüksek derecede bir iç düzene, muntazam kenarlara ve düz yüzeylere sahip olmasıdır. Böylece kristaller gazlar ve sıvılardan oldukça farklıdır, çünkü sıvı ve gazlarda atomik düzenleme periyodik olma esas şartına sahip değildir. Fakat bütün katılar kristal değildir; cam gibi bazıları amorfür yani atomların herhangi bir muntazam iç düzenlenmesi mevcut değildir [20].

3.1. Kristal örgü

Bir kristal, bir temel yapısal düzenin (tek bir atom veya molekül veya moleküllerin karmaşık bir bileşimi) üç boyutta sürekli olarak ötelenmesel tekrarından oluşmuştur. Bir kristalin temel yapı taşına birim hücre denir ve birim hücre üç boyutta ötelenecek tüm kristal yapı elde edilebilir. Bir birim hücrenin büyüklüğü ve şekli orijin olarak alınan köşeden itibaren çizilen \vec{a} , \vec{b} ve \vec{c} vektörleriyle tanımlanır. Bu vektörler birim hücreyi tarif ederler ve birim hücrenin kristalografik eksenleri adını alırlar. Bu vektörler kendi uzunlukları (a , b , c) ve aralarındaki açı (α , β , γ) ile de tanımlanabilir. Bu uzunluklar ve açılar örgü sabitleri ya da örgü parametreleri olarak adlandırılırlar.



Şekil 3.1. Bir birim hücre [20].

Her birim hücre kendine özgü birim hücre parametrelerine sahiptir. Kristalin temel yapısal deseninin tek bir nokta ile temsil edilmesiyle ortaya çıkan noktalar grubu kristal örgü olarak adlandırılır.

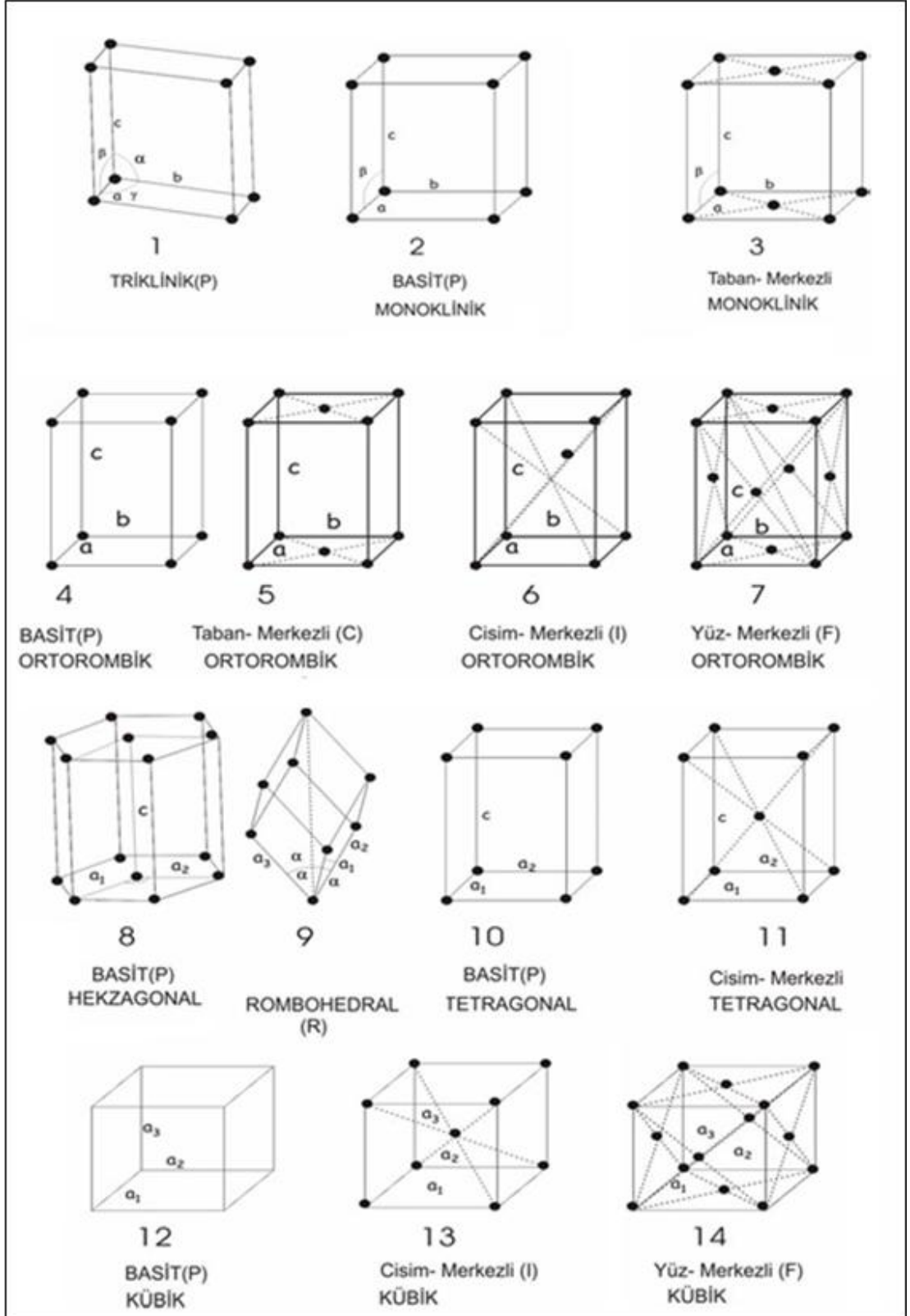
3.2. Kristal Sistemleri

Doğada yedi tane kristal sistemi vardır. Çizelge 3.1’de kristal sistemleri ve her bir sisteme ait birim hücre parametreleri verilmiştir.

Çizelge 3.1. Kristal sistemleri ve birim hücre parametreleri [20].

Sistem	Eksen Uzunlukları	Açılar
Kübik	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
Tetragonal	$a=b\neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
Ortorombik	$a\neq b\neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
Trigonal (Rombohedral)	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma\neq 90^\circ$
Hexagonal	$a=b\neq c$	$\alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$
Monoklinik	$a\neq b\neq c$	$\alpha=\gamma=90^\circ\neq\beta$
Triklinik	$a\neq b\neq c$	$\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq 90^\circ$

Fransız kristallografi Bravais 1848 yılında on dört nokta örgüsü olduğunu ve daha fazla olamayacağını ispatlamıştır. Birim hücreler ait oldukları kristal sistemleri içerisinde sahip oldukları örgü noktalarının buldukları konumlara göre P (basit), C (taban merkezli), F (yüz merkezli) ve I (cisim merkezli) olmak üzere çeşitlilik gösterirler. Şekil 3.2’de on dört uzay örgüsüne ait birim hücre modelleri verilmektedir.



Şekil 3.2. Bravais örgüleri (7 kristal sistemine ait birim hücreler) [20].

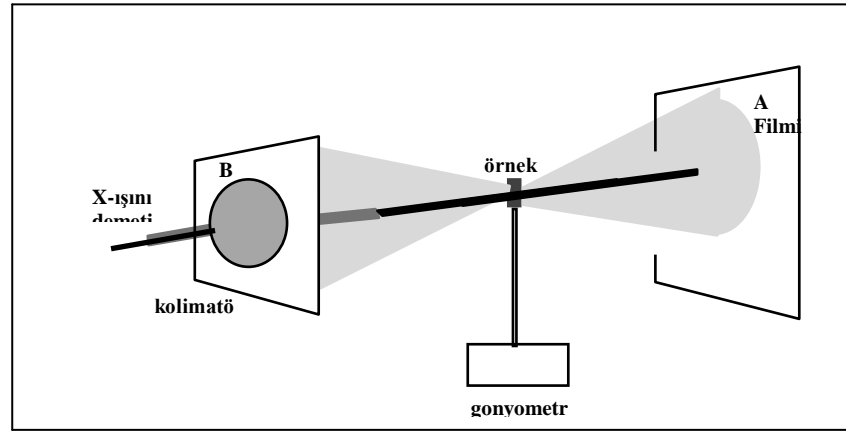
BÖLÜM 4

4.1. Deneysel Kırınım Yöntemleri

X-ışını kırınımı verilerini toplamak ve değerlendirmek için kullanılan üç yöntem vardır. Bunlar; Laue yöntemi, döner kristal yöntemi ve toz kristal yöntemidir [29].

4.1.1. Laue Yöntemi

Kullanılan ilk difraksiyon tekniğidir. Bu yöntem tek kristalin simetrisini ve yönelimini hemen tayin edebilmek için kullanılır. Deneysel düzenek Şekil 4.1'de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Laue yöntemi için deney düzeneği [29].

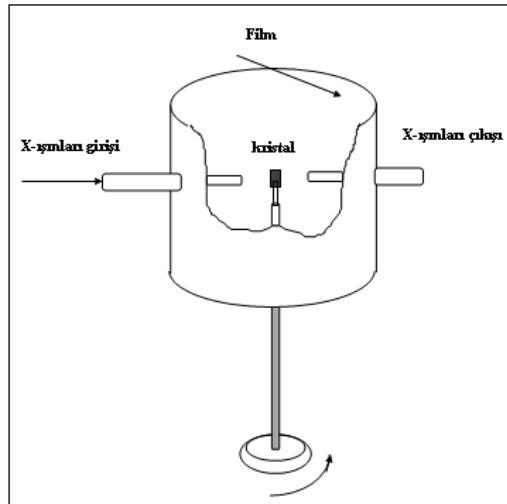
Sürekli spektruma sahip nötron veya x-ışını demeti, demete göre sabit bir yönelime sahip olacak şekilde tutturulan tek kristale gelir. Sürekli spektruma sahip gelen ışın demetinde bütün dalga boyları bulunur. Bu yüzden kristal, aralarında d uzaklığı bulunan ve gelen ışın ile θ açısı yapan her düzlem takımı için (d ve θ Bragg yasasını sağlayacak şekilde) uygun bir dalga boyu seçer ve bu dalga boylu ışını kırınımına uğratar. Kırınımına uğrayan bir demet film düzlemi üzerinde bir kırınım noktası oluşturur. Film üzerindeki her kırınım noktasına gelen ışının dalga boyu

ölçülmediğinden, düzlemler arası uzaklıkların gerçek değerleri tayin edilemez ancak bunların oranları elde edilir. Bu yüzden de, birim hücrenin büyüklüğü değil, şekli ve simetrisi belirlenir [25].

4.1.2. Döner Kristal Yöntemi

Döner kristal yöntemi, tek kristallerin yapısını incelemekte kullanılır. Bu yöntemin diğer yöntemlerden üstünlüğü, kristalin değişik düzlem takımlarına ait yansımaları birbirinden ayrılabilmesinden kaynaklanmaktadır.

Tek kristal, x-ışını veya nötron demetinin yolu üzerine, sabit bir eksen etrafında kolayca dönebilecek şekilde tutturulur. Dönme eksenini aynı eksenli silindirin iç yüzeyine fotoğraf filmi yerleştirilir. Gelen ışın bir süzgeçten geçirilerek veya bir kristalden yansıtılarak tek renkli (tek dalga boyu) hale getirilir. Yine kristalin belirli düzlemlerinden birinin dönme eksenine paralel hale getirilmesine dikkat edilir (Şekil 4.2).



Şekil 4.2. Döner kristal yöntemi için deney düzeneği [25].

Kristal, eksenini etrafında döndürüldükçe, değişik düzlemler Bragg yansıması için uygun konumlara gelirler. Gelen demetteki ışınların dalga boyu sabit olduğundan, ışının düştüğü paralel düzlem takımı için gelme açısı θ ve düzlemler arası d uzaklığı Bragg yasasını sağladığı zaman kırınım meydana gelir. Dönme eksenine paralel

bütün düzlemlerden yansıyan ışınlar yatay düzlem içinde meydana gelen sıfır tabaka çizgisini oluşturacak şekilde kırınım verir. Öteki doğrultulardaki düzlemler ise, sıfır tabaka çizgisinin üstünde ve altındaki değişik tabakalarda yansıma çizgileri verirler [25].

4.1.3. Toz Kristal Yöntemi

Bu yöntemde ise tek kristal yerine ince toz haline getirilmiş örnek kullanılır. Toz örnek, merkezinden geçen bir eksen etrafında kolayca dönebilen silindirik bir cam tüpün içine konulur. Tek renkli ışın, bu tüpün dönme eksenine dik olarak gelecek şekilde, yeteri kadar ince bir demet halinde olmalıdır. Kırınımın kaydedileceği film ise, tüpün dönme eksenine ile aynı eksenli silindirin iç yüzeyine yerleştirilir.

Çok büyük sayılardaki küçük kristal taneleri tüpe rastgele yöneldiğinden hemen her zaman, Bragg yasasını sağlayacak şekilde yönelmiş yeterli sayıda kristal tanesi bulunur. Bunun sonucu olarak da, uygun açılarda kırınıma uğramış ışın saçılır. λ ve θ 'nin her ikisi birden ölçülebildiğinden, düzlemler arası d uzaklığı hesaplanır. Tüpün içindeki örnek, tüpe beraber tüpün eksenine etrafında döndürülürse, her yeni durum için, başka kristal taneleri kırınım konumuna geçer. Böylece, aynı dalga boylu ışın için, farklı düzlem uzaklığına karşı gelen bir kırınım oluşur. Özel olarak, kristal yapının türü önceden bilinirse, örgü sabitleri büyük bir duyarlılıkla tayin edilir [25].

4.2. Kırınım Demetlerinin Şiddetleri

4.2.1. X-ışınlarının Bir Elektron Tarafından Saçılması

Bir kristal üzerine gönderilen x-ışını, bir elektromanyetik dalga olduğundan yayılma doğrultusuna dik elektrik ve manyetik alandan oluşmuştur. Elektron ile karşılaşan x-ışını, elektriksel alandan dolayı elektronun ivmeli hareket yapmasına neden olur. İvmeli hareket yapan yüklü parçacıklar, elektromanyetik ışımaya yaparlar. Bir elektrik alanı olan x-ışını demeti elektron gibi yüklü bir parçacığa kuvvet uyguladığından elektrona ortalama konumu etrafında salınım hareketi yaptırır. Bir x-ışını demeti aracılığıyla salınıma konulmuş bir elektron hareketi esnasında sürekli olarak

hızlanmakta ve yavaşlamaktadır. Böylece bir elektronun x-ışınlarını saçtığı söylenir. Elektron tarafından her doğrultuda saçılan demetin şiddetinin saçılma açısına bağlılığı Thomson tarafından bulunan bağıntıya göre olmaktadır [26].

Thomson kütlesi m ve yükü $-e$ olan bir elektron üzerine, x-ışınları demeti göndermiş ve elektron tarafından saçılan ışınımın, elektrondan r kadar uzaktaki şiddetinin;

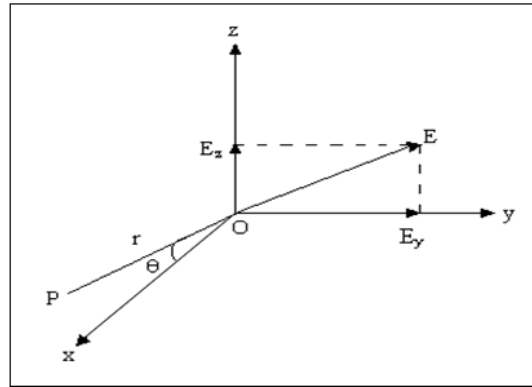
$$I = I_0 \frac{e^4}{m^2 r^2 c^4} \sin^2 \alpha \quad (4.1)$$

ile ifade edildiği ispatlamıştır. Burada;

I_0 : Gelen demetin şiddeti,

c : Işık hızı,

α : Işının saçıldığı doğrultu ile elektronun ivmelenme doğrultusu arasındaki açıdır.



Şekil 4.3. X-ışınlarının bir elektron tarafından saçılması [26].

Gelen demetin y bileşeni elektrona O_y doğrultusunda ivme verir. y eksenini ile P noktası arasındaki açı 90° olduğundan yukarıdaki denklemi;

$$I_{py} = I_{oy} \frac{e^4}{m^2 r^2 c^4} \quad (4.2)$$

şeklinde yazabiliriz. Benzer şekilde z eksenindeki bileşenin şiddeti için P noktası ile z eksenini arasındaki açı $\alpha = 90^\circ - 2\theta$ olduğundan;

$$I_{pz} = I_{oz} \frac{e^4}{m^2 r^2 c^4} \cos^2 2\theta \quad (4.3)$$

şeklinde yazmak mümkündür. Bu iki bileşenin şiddetleri ortalama olarak birbirine eşit olacaktır. Bu da toplam bileşenin yarısına eşit olur. Yani;

$$I_{oy} = I_{oz} = \frac{1}{2} I_0 \quad (4.4)$$

olur ve P deki toplam saçılma şiddeti bu iki bileşenin toplamı olduğundan;

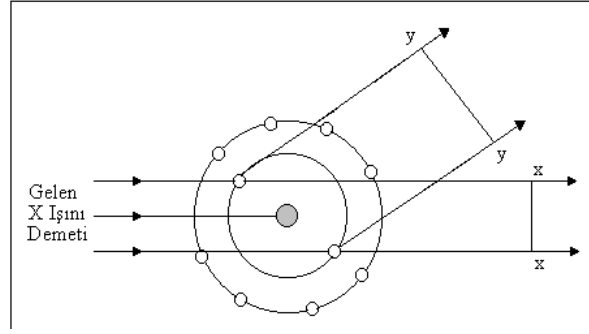
$$I_p = I_{pz} + I_{py} \quad (4.5)$$

$$I_p = I_0 \frac{e^4}{m^2 r^2 c^4} \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \quad (4.6)$$

bu elde ettiğimiz denklem Thomson denklemi olarak bilinir. Thomson denklemi saçılan demetin şiddetini gelen demetin şiddetine bağlı olarak verir. Saçılan demetin şiddeti gelen demetin şiddetinin küçük bir kesridir. Denklem saçılan demetin şiddetinin elektrondan olan uzaklığın karesi ile ters olarak değiştiğini gösterir. Denklem ayrıca, gelen demetin ileri ve geri yönlerinde saçılan demetin şiddetinin, gelen demete dik doğrultuda saçılan demetin şiddetinden daha büyük olduğunu gösterir.

4.2.2. X-ışınlarının Bir Atom Tarafından Saçılması

X-ışını, atomun elektronları tarafından, Thomson denklemine göre koherent olarak saçılır. Atomun çekirdeğinin, yükü nedeniyle, x-ışınını saçması beklenirse de bu olay olmaz. Çünkü çekirdeğin kütlesi, elektronun kütlesine nazaran çok büyük (1836 katı) olduğundan ayrıca Thomson denklemi koherent saçılma şiddetinin saçıcı cismin kütlesinin karesi ile ters orantılı olarak saçtığından saçılma şiddetine önemli bir katkısı olmaz. Sonuç olarak bir atomun x-ışınlarını koherent olarak saçmasını sadece bu atomun elektronları tarafından sağlanır. Şekil 4.4'de x-ışınlarının bir atom tarafından saçılması gösterilmiştir.



Şekil 4.4. X-ışınlarının bir atom tarafından saçılması [26].

Saçılmanın ileri doğru ($2\theta = 0^\circ$) olduğu durumlarda tüm elektronlardan saçılan dalgalar arasında faz farkı yoktur ve bu nedenle saçılan dalgaların genlikleri toplanır. Atom numarası Z olan bir atomun saçtığı dalganın genliği, bir elektronun saçtığı dalganın genliğinin Z katıdır. Çünkü atomun elektronlarının saçtığı dalgalar aynı fazdadır ve saçılan dalgaların genlikleri doğrudan toplanabilir. Fakat bu diğer doğrultular için doğru değildir. Çünkü elektronlar atom içinde değişik konumlarda bulunduğundan, farklı elektronların saçtığı dalgalar arasında faz farkı vardır.

Bir atomun verilen bir doğrultudaki saçılmasının verimi f atomik saçılma faktörü denilen bir miktarla belirlenir. Bu miktar genliklerin oranı olarak ifade edilmiştir. Bunu aşağıdaki şekilde ifade edebiliriz.

$$f = \frac{\text{Bir atomun saçtığı dalganın genliği}}{\text{Bir elektronun saçtığı dalganın genliği}} \quad (4.7)$$

ile ifade edilir. İleri yönde saçan bir atom için $f = Z$ olduğu açıktır. Fakat θ arttıkça elektronların teker teker saçtıkları dalgalar arasında faz farkı artar ve f azalır. Atomik saçılma faktörü gelen demetin dalga boyuna da bağlıdır. θ 'nın sabit bir değeri için dalga boyu ne kadar kısa ise f de o kadar küçük olacaktır.

4.2.3. X –ışınlarının Bir Birim Hücreden Saçılması

Kristalden koherent saçılmaya uğramış x-ışını demetinin şiddetine ait bir ifade bulmak için, atom yerine, kristalin en küçük yapı taşı olan ve onun tüm özelliklerini taşıyan bir birim hücreden saçılmayı dikkate almalıyız [26].

Bir kristalden saçılan x-ışını demetinin şiddetine ait bulacağımız ifade bir atom tarafından saçılmaya benzer. Birim hücrenin atomlarının her birinin saçtığı dalgalar öne doğru olanlar hariç diğer doğrultularda aynı fazda olmazlar. Bu faz farkının atomların düzenlenmesine nasıl bağlı olduğunu inceleyelim. Biri orijinde bulunan diğeri, konumu x-yönünde değişen iki atom ele alalım. Bu atomların saçtığı dalgalar arasındaki faz farkına bakalım. Orijindeki atomu A ile gösterelim. (h00) düzlemlerinde difraksiyon meydana gelsin. Şekil 4.5’de bir birim hücreden saçılma gösterilmektedir. Şekildeki A ve C atomlarından saçılan 1' ve 2' ışınlarının yapıcı girişim meydana getirebilmesi için $\delta_{2'1'}$ yol farkının;

$$\delta_{2'1'} = MC + CN = 2d_{h00} \sin \theta = \lambda \quad (4.8)$$

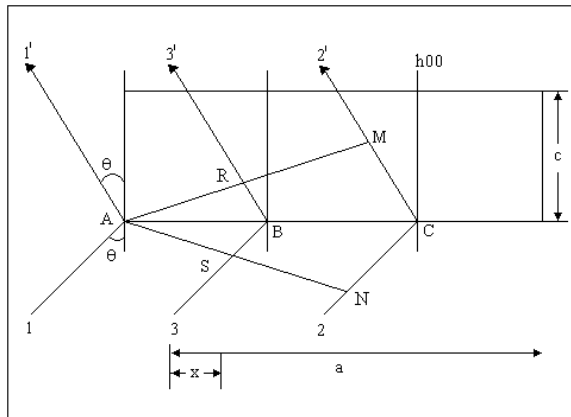
olması gerekir. Miller İndislerinin tanımından;

$$d_{h00} = AC = \frac{a}{h} \quad (4.9)$$

A noktasındaki atomdan yansıyan 1' ışını ile, A noktasından x kadar uzaklıkta bulunan B atomundan yansıyan 3' ışını arasındaki $\delta_{3'1'}$ yol farkı ise;

$$\delta_{3'1'} = RB + BS = \frac{AB}{AC} (\lambda) = \frac{x}{a} \lambda \quad (4.10)$$

olarak elde edilir.



Şekil 4.5. X-ışınlarının birim hücreden saçılması [26].

Faz farkları dalga boyu ile olduğu gibi açısal olarak da ifade edilebilir. 2π radyanlık açısal faz farkı, λ kadar yol farkına karşılık gelir. Bu durumda yol farkı δ , açısal faz farkı ϕ ise;

$$\phi = \frac{\delta}{\lambda} (2\pi) \quad (4.11)$$

yazılır. Öyleyse $1'$ ve $3'$ ışınları arasındaki faz farkı;

$$\phi_{3'1'} = \frac{\delta_{3'1'}}{\lambda} (2\pi) \quad (4.12)$$

olur. $\delta_{3'1'}$ yerine yazılırsa;

$$\phi_{3'1'} = \frac{2\pi h x}{\lambda} \quad (4.13)$$

olur. B atomunun bulunduğu yerin kesirsel koordinatları $u = x/\lambda$ ile ifade edilirse denklem;

$$\phi_{3'1'} = 2\pi h u \quad (4.14)$$

olur. Tek boyut için yazılan bu ifade üç boyut için genelleştirilecek olursa B atomunun koordinatları $\frac{x}{a}, \frac{y}{b}, \frac{z}{c}$ olur. Orijindeki A atomunun saçtığı ışın ile B atomunun saçtığı ışın arasındaki faz farkı için;

$$\phi = 2\pi(hu + kv + lw) \quad (4.15)$$

şeklinde yazılır. Bu genel bir bağıntıdır ve her tip birim hücreye uygulanabilir. Eğer kristaldeki atomlar farklı cinsten iseler bu durumda iki dalganın fazları ve genlikleri farklıdır. Birim hücredeki tüm atomlar tarafından saçılan dalgaların bileşke genliğine yapı faktörü (F) denir. Yapı faktörünü aşağıdaki gibi yazabiliriz [31].

$$|F| = \frac{\text{Birim hücredeki tüm atomlardan saçılan dalganın genliği}}{\text{Bir elektrondan saçılan dalganın genliği}} \quad (4.16)$$

BÖLÜM 5

X-IŞINLARI METODU İLE YAPI ANALİZİ

5.1. Faz Problemi

Fourier serileri, düzenli periyodik fonksiyonları tanımlamak ve kristallerde saçılma olayının periyodik dağılımı için kullanılır.

$\rho(x, y, z)$ her hangi bir noktadaki elektron yoğunluğunu göstermek üzere,

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V_c} \sum_{\substack{h \geq 0, \text{tüm } k, l \\ F(000) \text{ hariç}}}^{\infty} \sum F(hkl) \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \quad (5.1)$$

şeklinde yazılır.

$$\rho(x, y, z) = \frac{|F(000)|}{V_c} + \frac{2}{V_c} \sum_{\substack{h \geq 0, \text{tüm } k, l \\ F(000) \text{ hariç}}}^{\infty} \sum (A \cos \phi + B \sin \phi) \quad (5.2)$$

$$A = |F| \cos \alpha \text{ ve } B = |F| \sin \alpha \quad (5.3)$$

denklemlerinden elektron yoğunluğu,

$$\rho(x, y, z) = \frac{|F(000)|}{V_c} + \frac{2}{V_c} \sum_{\substack{h \geq 0, \text{tüm } k, l \\ F(000) \text{ hariç}}}^{\infty} \sum |F| \cos(\phi - \alpha) \quad (5.4)$$

şeklinde ifade edilebilir.

Burada her hkl için $|F|$ ve α bilirse, bütün x, y, z noktalarında elektron yoğunluğu hesaplanabilir. Böylece üç boyutlu elektron yoğunluğu haritası oluşturulabilir. Fakat deneysel ölçümlerle $|F|$ yapı faktörü genliği bulunurken burada faz açıları hesaplanamaz. Bu durum x-ışını kristalografisinin en önemli problemlerinden faz problemi [27].

5.2. Direkt Yöntemler

Yüksek şiddetler ve bu şiddetlere ait hkl 'lerin arasındaki ilişkiden fazların belirlenmesi yöntemidir.

Direkt yöntemlerle faz probleminin çözümü 1950'li yıllarda başlamıştır. Yapısında ağır atom bulunmayan, küçük moleküllü yapılarda bu yöntem daha iyi sonuç vermiştir. Elde edilen deneysel şiddet verilerinden yararlanılarak bazı matematiksel ilişkilerle yapı faktörlerinin fazları ile genlikleri arasında ilişki kurulurken iki temel fiziksel özellik dikkate alınmaktadır.

- Elektron yoğunluğu her yerde pozitif olmalıdır ($\rho(x, y, z) \geq 0$).
- Birim hücreyi oluşturan atomların dağılımı ile elektron yoğunluklarının dağılımı birbiriyle ilişkilidir.

Direkt faz belirlemede $|F(hkl)|$ yerine normalize edilmiş yapı faktörü $[E(hkl)]$ kullanılması daha uygundur. E 'ler olasılık hesaplarının kullanılmasında matematiksel kolaylık sağlamaktadır. Yansımaların sınıflandırılmasında normalizasyona izin verirler [33]. Normalize edilmiş yapı faktörü;

$$|E(hkl)| = \frac{|F(hkl)|^2}{\varepsilon \sum_{j=1}^n f_j^2} \quad (5.5)$$

şeklinde yazılır. Burada ε uzay grubuna ait sistematik sönümlere bağlı olarak değişen düzeltme faktörüdür ve genellikle 1'dir. Fakat bazı uzay gruplarının özel yansıma setleri için başka değerler alabilir. Bilinmeyen faz açısını bulmak için tanjant formülü de kullanılır.

Tanjant formülü;

$$\tan \phi_H = \frac{\sum_K |E_K| |E_{H-K}| \sin(\phi_H + \phi_{H-K})}{\sum_K |E_K| |E_{H-K}| \cos(\phi_H + \phi_{H-K})} \quad (5.6)$$

ile verilmektedir. Bilinmeyen faz açılarını böylece tayin edilerek hiç bilinmeyen faz açısı kalmayana kadar işleme devam edilir. Böylece faz problemi ortadan kalkmış olur.

5.3. Arıtım

Kristal yapı analizi çalışmalarında ilk aşamada örnek yapı modeli oluşturulur. Oluşturulan bu örnek yapı modeli ile gerçek yapının uyuşması çalışmanın doğruluğunu göstermektedir. Burada gözlenen yapı faktörü genlikleri ile hesaplanan yapı faktörü genlikleri arasında mümkün olan en iyi uyum sağlanırsa modelin doğru olduğu söylenebilir. Böylece yapının arıtılması gerekmektedir. Arıtım işleminde yaygın olarak kullanılan yöntemler Fark Fourier metodu ve en küçük kareler metodudur [27].

5.3.1. Fark Fourier Metodu

Bir yapısal modelin arıtımını tamamlamanın uygun bir yolu Fark-Fourier sentezi metodudur. Bu metot da ölçülen ve hesaplanan elektron yoğunlukları arasındaki farkı araştırırız. Hesaplanan elektron yoğunluğu,

$$\rho_{\text{hes}}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\text{hkl}} F_{\text{hes}}(\text{hkl}) \exp(-2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}) \quad (5.7)$$

ve deneysel elektron yoğunluğu,

$$\rho_{\text{den}}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\text{hkl}} F_{\text{den}}(\text{hkl}) \exp(-2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}) \quad (5.8)$$

Bu iki denklemden yararlanarak fark serisi;

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \rho_{\text{den}}(\vec{r}) - \rho_{\text{hes}} = \frac{1}{V} \sum_{\text{hkl}} [F_{\text{den}}(\text{hkl}) - F_{\text{hes}}(\text{hkl})] \exp(-2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}) \quad (5.9)$$

şeklinde yazılır [29].

5.3.2. En küçük Kareler Metodu

Bu metotta ölçülen yapı faktörleri ile hesaplanan yapı faktörlerinin arasındaki farkların karelerinin toplamlarını küçültmeye çalışılır. İyi bir atomik koordinatlar ve sıcaklık faktörleri grubu için hesaplanan yapı faktörü,

$$F_{\text{hes}}(\text{hkl}) = \sum_{j=1}^{N/2} 2f_j \exp\left(-B_j \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (5.10)$$

şeklinde yazılır. Deneysel yapı faktörü ise,

$$F_{\text{den}} = \sum_{j=1}^{N/2} 2f_j \exp\left\{-\left(B_j + \Delta B_j\right) \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right\} \cos 2\pi\{h(x_j + \Delta x_j) + k(y_j + \Delta y_j) + l(z_j + \Delta z_j)\} \quad (5.11)$$

şeklinde yazılır. Bu iki ifadenin farkını,

$$\Delta F(\text{hkl}) = F_{\text{den}}(\text{hkl}) - F_{\text{hes}}(\text{hkl}) \quad (5.12)$$

$$\Delta F(\text{hkl}) = \sum_{j=1}^{N/2} \left[\frac{\partial F_{\text{hes}}(\text{hkl})}{\partial B_j} \Delta B_j + \frac{\partial F_{\text{hes}}(\text{hkl})}{\partial x_j} \Delta x_j + \frac{\partial F_{\text{hes}}(\text{hkl})}{\partial y_j} \Delta y_j + \frac{\partial F_{\text{hes}}(\text{hkl})}{\partial z_j} \Delta z_j \right] \quad (5.13)$$

şeklinde yazmak mümkündür.

$$R_s = \sum_h \{(F_{\text{den}})_h - (F_{\text{hes}})_h\}^2 \approx 0 \quad (5.14)$$

Elde edilen yapı faktörleri için en iyi yaklaşım bu ifadenin minimum olmasıyla sağlanır [27].

5.4. Yapı Çözümünde Doğruluk Kriterleri

5.4.1. R Faktörleri (Güvenilirlik)

Kristallografide en önemli doğruluk ölçütü güvenilirlik faktörü olarak bilinen R faktörüdür. R faktörü, hesaplanan modelin deneysel olarak elde edilen veriye ne kadar uyumlu olduğunu belirtir. Matematiksel olarak,

$$R = \frac{\sum_{hkl} (||F_{den}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)||)}{\sum_{hkl} (|F_{den}(hkl)|)} \quad (5.15)$$

şeklinde ifade edilir. Hesaplanan yapıda yer alan R ifadesi ne kadar küçükse güvenilirlik o denli artar.

Kristallografideki bazı büyük yansımaları arıtmak için ve en iyi gerçek yapıya yaklaşmak için kullanılan bir diğer faktörde ağırlıklı R faktörüdür. Matematiksel olarak ağırlıklı R faktörü,

$$R_w = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w\{|F_{den}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)|\}^2}{\sum_{hkl} w\{|F_{den}(hkl)|\}^2}} \quad (5.16)$$

şeklinde yazılır. Burada w ağırlık fonksiyonudur. w = 1 olduğunda bütün yansımalar eşit ağırlıktadır.

5.4.2. Yerleştirme Faktörü

Arıtmadan elde edilen bir diğer gösterge de yerleştirme faktörü'dür ve S ile gösterilir.

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w\{F_{den}(hkl)^2 - F_{hes}(hkl)^2\}^2}{(n - p)}} \quad (5.17)$$

Burada n arıtım periyodundaki yansıma sayısını ve p toplam parametre sayısını göstermektedir. Yerleştirme faktörünün değeri iyi arıtılmış bir yapı için yaklaşık olarak 1,0 olmalıdır.

5.4.3. Fark-Fourier Haritası

Arıtılmış modelin deneysel olarak elde edilen veriye ne kadar uyumlu olduğunu kontrol etmek için Fark-Fourier haritası R faktörünü tanımlar. Tanımlanan bu değer 1 e/Å değerinden küçük olması beklenir. Hidrojen atomlarının konumları fark-fourier haritasından hesaplanabilir.

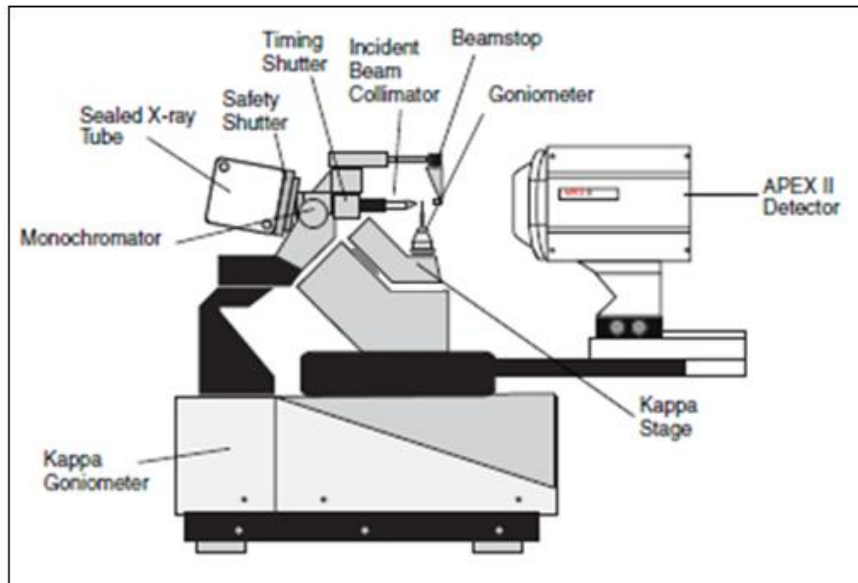
5.5. Veri Toplama

Bir kristalin yapısını çözebilmek için çok sayıda Bragg yansımalarının şiddet değerlerini ölçmek gerekir. Bu çalışmada, bu amaçla Bruker Kappa APEX II CCD alan dedektör difraktometresi (Bruker Kappa APEX II CCD area-detector diffractometer) ile şiddet verileri toplanmıştır.



Şekil 5.2. Bruker kappa APEX II CCD area detector difraktometresi.

Dört eksenli bir kırınım metre θ , ω , κ ve ϕ bağımsız dört açısal harekete sahiptir. Bruker kappa APEX II CCD alan dedektör kırınım metresi dört eksenli bir kırınım metredir. Kappa gonyometresi üç eksenli veya dört eksenlidir.



Şekil 5.1. Kappa dört-eksenli gonyometre bileşenleri.

5.6. Yapı Analizinde Kullanılan Bilgisayar Programları

5.6.1. WinGX

WinGX (Farrugia, 1999) programı, küçük molekülü kristallere ait x-ışını ve nötron kırınımı ile elde edilen verilerin yapı çözümlerinde arıtım ve yayına hazır hale getirilmesinde kullanılmak için yazılmış bir programdır.

WinGX kristal yapı analizi sonucunda bir CIF (Crystallographin Information File) dosyası oluşturur. Bu dosya kristale ait gerekli bilgileri içermektedir. Program Fortran 77 ile yazılmıştır ve bu program herhangi bir bilgisayarda kullanılabilir. Program kristal çözüm programı olarak yazılmış SHELXS97 (Sheldrick, 1997), ve arıtım için yazılmış SHELXSL97 (Sheldrick, 1997), termal elipsoit çizimlerini kolaylaştıran grafik programı ORTEP 3 (Farrugia, 1997), sonuçların analiz edilebildiği PLATON, PARST ve diğer pek çoklarını içerir.

5.6.2. Shelx-97

FORTTRAN ile yazılmıştır. İlk başlarda SHELX-76 kullanıma sunulmuştur. Direkt metotların keşfi ile SHELX-86 yazılmıştır. Daha sonra en küçük kareler metodunun eklenmesiyle de SHELX-93 yazılmış ve SHELX-86 ile SHELX-93 günümüzde küçük molekülü yapıların %50'sini belirleyebilmektedir.

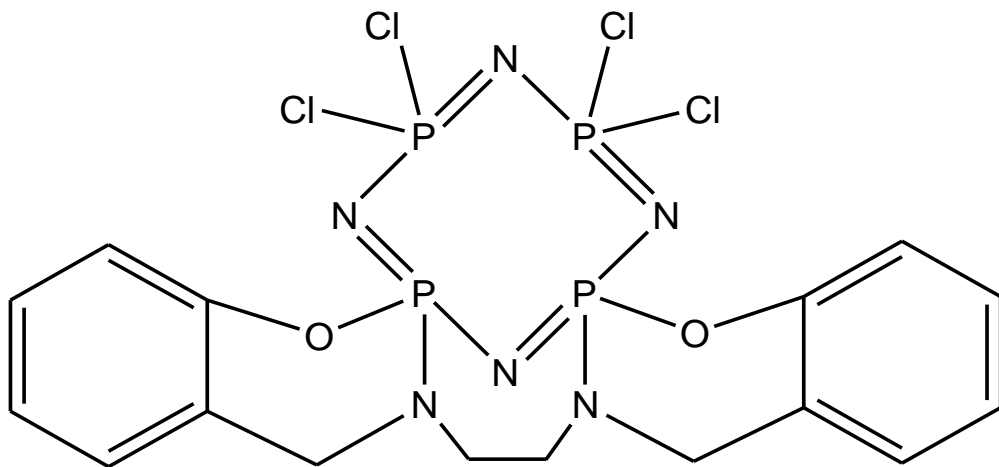
Daha sonraları, makromoleküler yapıların doğru çözümlenmesine yardımcı olmak için SHELX-97 yazılmıştır. Bu sürümde, yapı çözüm algoritmaları yenilenmiş, çeşitli hatalar düzeltilmiş ve dökümantasyon geliştirilmiştir.

Detaylı bilgi WinGX (Farrugia, 1999) programının 'Help' menüsündeki kullanma kılavuzlarından elde edilebilir.

Elde edilen 9,13,22,22-Tetrakloro-1*H*,2*H*,13*H*,19*H*-9,13-(epiazenofosfenoazeno)-9 λ^5 ,11 λ^5 ,13 λ^5 -[1,3,5,2,4] benzoksadiaza-difosfapino [4',5':2,3] [1,3,2] diazafosfoholo [2,1-*d*] [1,3,5,2,4] benzoksadiazadifosfosfosine maddesi asetonitril-THF çözücü karışımında kristallendirildi (E.N> 320 °C).

6.1.2. 8,8,10,10-Tetrakloro-20,21-dihidro-18*H*,23*H*-6,12-epiazeno-6 λ^5 ,8 λ^5 ,10 λ^5 ,12 λ^5 - [1,3,2] benzoksazafosfinino [2',3':8,9] [1,3,5,7,9,2,4,6,8] pentaazatetro-fosfasikloundsino [2,1-*b*] [1,3,2] benzoksazafosfinine

Azot atmosferinde 2,2'-[1,2-Etandiilbis (iminometandiil)] difenol (1.50 g, 5.50 mmol) 200 mL kuru THF' de çözülür. Çözeltiye K₂CO₃ (3.00 g, 22.0 mmol) ilave edilir ve 4 saat geri soğutucu altında kaynatılır. Elde edilen aminopodand tuzu oda sıcaklığına soğutulur ve trietilamin (6.10 mL) eklenir. Tüm karışıma buz-tuz banyosunda -10 °C'de N₄P₄Cl₈ (2.55 g, 5.50 mmol)'ün 100 mL kuru THF' deki çözeltisi damla damla ilave edilir ve 5 saat karıştırılır. Reaksiyon süreci ince tabaka kromatografisi ile takip edilir ve deney karışımı 16 saat geri soğutucu altında kaynatılır. Karışım süzülür ve çözücüsü evaporatörden uzaklaştırılır. Elde edilen katı, toluen çözücüsü ile silika dolgululu kolonda kolon kromatografisi ile saflaştırılır. Elde 8,8,10,10-Tetrakloro-20,21-dihidro-18*H*,23*H*-6,12-epiazeno-6 λ^5 ,8 λ^5 ,10 λ^5 ,12 λ^5 -1,3,2] benzoksazafosfinino [2',3':8,9] [1,3,5,7,9,2,4,6,8] pentaazatetrofosfasikloundsino [2,1-*b*] [1,3,2] benzoksazafosfinine maddesi asetonitril çözücüsünde kristallendirilir (E.N: 249 °C).



Şekil 6.2. C₁₆H₁₆Cl₄N₆O₂P₄ bileşiğinin kimyasal diyagramı.

BÖLÜM 7

DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

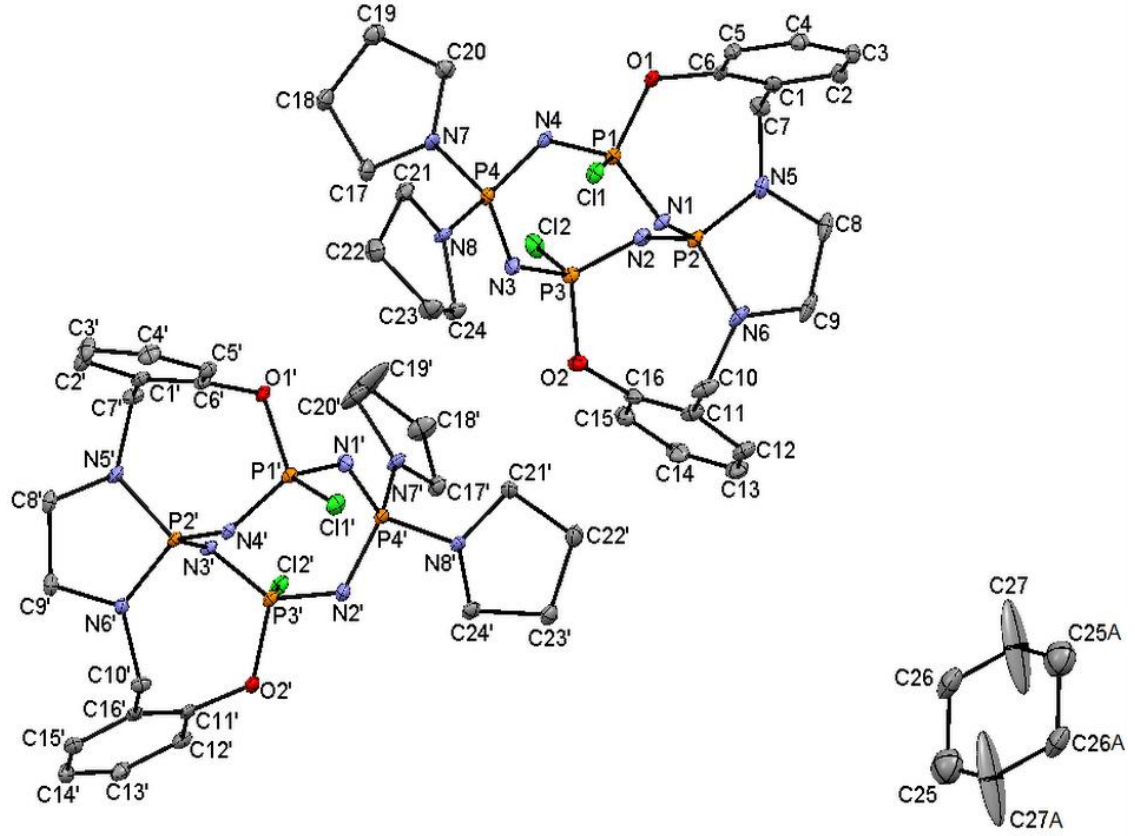
Tez çalışmasında sentezlenen iki kristal yapı, x-ışını kırınımı yöntemiyle aydınlatılmış ve bu kristallere ait bilgilerin ve yorumların uluslararası düzeyde tanınmış “Science Citation Index” kapsamındaki dergilerde yayımlanması için makale haline getirilmesi çalışmaları devam etmektedir.

Her iki yapıda da kristal paketlenmesinde Van der Waals bağlarının etkili olduğu düşünülmektedir.

7.1. $2(\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{N}_8\text{O}_2\text{P}_4)$, $0,5(\text{C}_6\text{H}_{12})$

$2(\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{N}_8\text{O}_2\text{P}_4)$, $0,5(\text{C}_6\text{H}_{12})$ bileşiği tetramerik fosfazen olup ansa-spiro-ansa yapıda kristallenmiştir. Asimetrik birimde iki molekül ve yarım molekül sikloheksan çözücü molekülü bulunmaktadır (Şekil 7.1).

Sikloheksan halka merkezinde bulunan bir kristalografik terslenme merkezine sahiptir. Sikloheksan beklenildiği gibi sandalye konformasyonundadır.



Şekil 7.1. $2(\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{N}_8\text{O}_2\text{P}_4)$, $0,5(\text{C}_6\text{H}_{12})$ molekülünün yapısı. Termal elipsoidler %38 olasılıkla çizilmiştir [simetri kodu (A): $2 - x, -y, 1 - z$] [30].

Çizelge 7.1. $2(\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{N}_8\text{O}_2\text{P}_4)$, $0,5(\text{C}_6\text{H}_{12})$ kristaline ait atomik koordinatlar ve izotrop eşdeğer yer değiştirme parametreleri.

Atom	x	y	z	$U_{e\text{ş}} (\text{Å}^2)$
Cl1	0.23457(8)	0.14124(5)	0.07791(3)	0.01628(16)
Cl2	-0.18700(8)	0.39203(5)	0.27704(3)	0.02113(17)
P1	0.06283(8)	0.14369(5)	0.12086(3)	0.01124(16)
P2	0.04117(8)	0.13115(6)	0.23560(3)	0.01226(16)
P3	-0.00855(8)	0.33420(6)	0.25883(3)	0.01263(16)
P4	0.02547(8)	0.34918(5)	0.14359(3)	0.01197(16)
O1	-0.0425(2)	0.04237(14)	0.08307(8)	0.0141(4)
O2	0.0997(2)	0.38869(15)	0.31809(8)	0.0181(5)
N1	0.1242(3)	0.13538(18)	0.18217(9)	0.0128(5)
N2	-0.0532(3)	0.21798(17)	0.25105(9)	0.0129(5)
N3	0.0550(3)	0.38141(18)	0.21355(9)	0.0157(5)
N4	-0.0148(3)	0.22990(17)	0.11133(9)	0.0137(5)
N5	-0.0573(3)	0.02018(18)	0.22931(10)	0.0156(5)

Çizelge 7.1. (Devam ediyor.)

Atom	x	y	z	$U_{e\bar{s}}$ (Å ²)
N6	0.1557(3)	0.1283(2)	0.29092(10)	0.0173(5)
N7	-0.1038(3)	0.39368(18)	0.11477(10)	0.0154(5)
N8	0.1663(3)	0.40972(18)	0.12775(9)	0.0139(5)
C1	-0.0712(3)	-0.0949(2)	0.12851(12)	0.0153(6)
C2	-0.0499(3)	-0.1930(2)	0.12712(13)	0.0184(6)
C3	0.0214(3)	-0.2470(2)	0.08608(12)	0.0176(6)
C4	0.0704(3)	-0.2048(2)	0.04405(12)	0.0180(6)
C5	0.0504(3)	-0.1077(2)	0.04409(11)	0.0161(6)
C6	-0.0186(3)	-0.0547(2)	0.08603(12)	0.0143(6)
C7	-0.1498(3)	-0.0372(2)	0.17414(12)	0.0184(6)
C8	0.0143(4)	-0.0354(2)	0.26415(12)	0.0228(7)
C9	0.1034(4)	0.0463(2)	0.31575(13)	0.0230(7)
C10	0.2460(3)	0.2221(3)	0.32929(12)	0.0242(7)
C11	0.1706(3)	0.2799(2)	0.37581(12)	0.0195(7)
C12	0.1713(3)	0.2549(2)	0.42863(12)	0.0220(7)
C13	0.0963(4)	0.3007(2)	0.47090(12)	0.0244(7)
C14	0.0225(4)	0.3746(2)	0.46206(12)	0.0236(7)
C15	0.0227(4)	0.4028(2)	0.41078(12)	0.0215(7)
C16	0.0954(3)	0.3547(2)	0.36844(11)	0.0173(7)
C17	-0.1060(4)	0.5034(2)	0.12888(13)	0.0210(7)
C18	-0.2207(4)	0.5107(2)	0.08123(13)	0.0233(7)
C19	-0.2890(4)	0.4007(2)	0.04717(13)	0.0220(7)
C20	-0.2458(3)	0.3379(2)	0.08758(13)	0.0186(6)
C21	0.1821(3)	0.4089(2)	0.06726(12)	0.0177(6)
C22	0.3299(4)	0.4701(2)	0.07386(13)	0.0236(7)
C23	0.4114(4)	0.4404(3)	0.12307(13)	0.0256(7)
C24	0.3061(3)	0.4375(2)	0.16556(12)	0.0196(7)
C25	1.0232(6)	0.1189(4)	0.5353(2)	0.0598(13)
C26	0.9411(4)	0.0512(3)	0.47491(16)	0.0372(9)
C27	0.9048(10)	-0.0594(4)	0.4645(4)	0.164(5)
H2	-0.0845	-0.2228	0.1545	0.022
H3	0.0364	-0.3116	0.0867	0.021
H4	0.1166	-0.2415	0.0159	0.022
H5	0.0832	-0.0786	0.0161	0.019
H8A	0.0736	-0.0762	0.2416	0.027
H8B	-0.0539	-0.0798	0.2772	0.027
H9A	0.0466	0.0700	0.3457	0.028
H9B	0.1813	0.0209	0.3326	0.028
H12	0.2232	0.2066	0.4355	0.026
H13	0.0958	0.2816	0.5052	0.029

Çizelge 7.1. (Devam ediyor.)

Atom	x	y	z	U_{e_s} (Å ²)
H14	-0.0275	0.4056	0.4905	0.028
H15	-0.0257	0.4535	0.4050	0.026
H17A	-0.0149	0.5415	0.1271	0.025
H17B	-0.1307	0.5286	0.1675	0.025
H17C	0.2399	0.7210	0.4151	0.022
H17D	0.2137	0.6017	0.3885	0.022
H18A	-0.2908	0.5472	0.0986	0.028
H18B	-0.1790	0.5461	0.0555	0.028
H18C	-0.0144	0.5953	0.3622	0.036
H18D	0.0076	0.7091	0.4006	0.036
H19A	-0.3911	0.3933	0.0393	0.026
H19B	-0.2535	0.3800	0.0104	0.026
H19C	-0.0038	0.7642	0.3270	0.111
H19D	-0.0694	0.6516	0.2912	0.111
H20A	-0.3087	0.3372	0.1163	0.022
H20B	-0.2438	0.2686	0.0658	0.022
H20C	0.1622	0.7519	0.2747	0.035
H20D	0.1163	0.6326	0.2509	0.035
H21A	0.1112	0.4409	0.0509	0.021
H21B	0.1746	0.3401	0.0425	0.021
H21C	0.4872	0.5020	0.2839	0.021
H21D	0.3479	0.4961	0.3128	0.021
H22A	0.3292	0.5425	0.0845	0.028
H22B	0.3701	0.4513	0.0381	0.028
H22C	0.5461	0.4055	0.3427	0.027
H22D	0.4539	0.4532	0.3894	0.027
H23A	0.4377	0.3744	0.1087	0.031
H23B	0.4962	0.4905	0.1413	0.031
H23C	0.6475	0.5629	0.4393	0.024
H23D	0.7357	0.5224	0.3894	0.024
H24A	0.3195	0.3871	0.1860	0.024
H24B	0.3158	0.5034	0.1939	0.024
H24C	0.6671	0.7037	0.4088	0.020
H24D	0.7003	0.6456	0.3471	0.020
H25A	1.0730	0.1842	0.5341	0.072
H25B	0.9659	0.1272	0.5663	0.072
H26A	0.8536	0.0757	0.4682	0.045
H26B	0.9966	0.0632	0.4453	0.045
H27A	0.8422	-0.0682	0.4924	0.197

Çizelge 7.1. (Devam ediyor.)

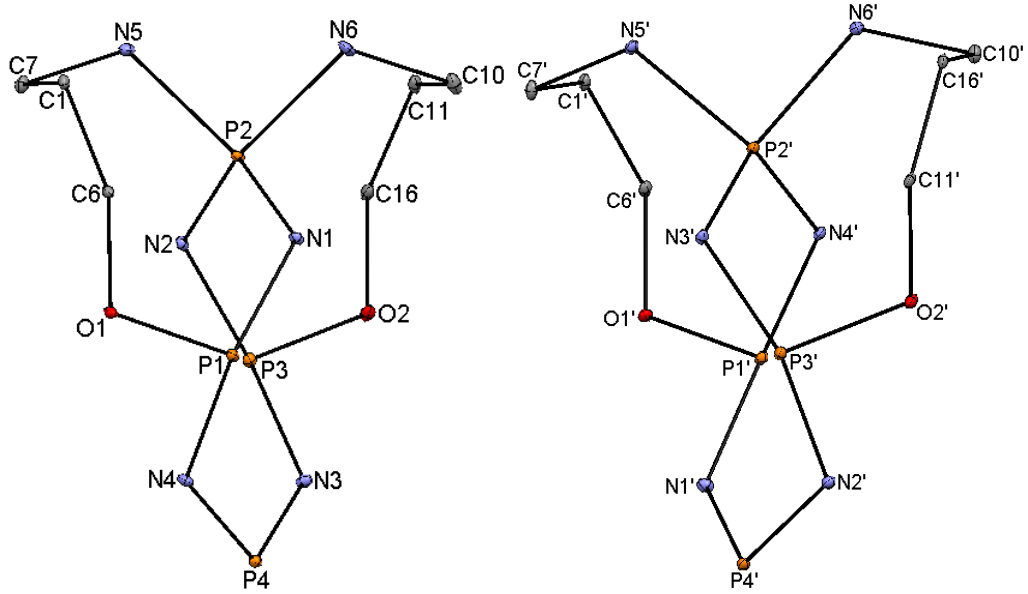
Atom	x	y	z	U_{e_s} (Å ²)
H27B	0.8459	-0.0839	0.4265	0.197
C11'	0.69370(8)	0.68882(5)	0.21364(3)	0.01817(16)
C12'	0.28663(8)	0.94021(6)	0.41777(3)	0.01661(16)
P1'	0.52240(8)	0.75810(5)	0.22720(3)	0.01160(16)
P2'	0.51113(8)	0.96825(5)	0.26967(3)	0.01050(15)
P3'	0.45528(8)	0.92281(6)	0.37412(3)	0.01161(16)
P4'	0.41827(8)	0.71064(6)	0.32693(3)	0.01199(16)
O1'	0.4361(2)	0.72854(14)	0.16228(7)	0.0136(4)
O2'	0.5812(2)	1.00221(14)	0.41896(8)	0.0140(4)
N1'	0.4254(3)	0.69996(18)	0.25950(10)	0.0157(5)
N2'	0.4956(3)	0.81708(17)	0.37225(9)	0.0137(5)
N3'	0.4142(3)	0.95758(17)	0.31838(9)	0.0120(5)
N4'	0.5889(3)	0.87380(17)	0.24892(9)	0.0108(5)
N5'	0.4182(3)	0.99728(18)	0.21656(9)	0.0132(5)
N6'	0.6303(3)	1.07291(17)	0.28807(9)	0.0133(5)
N7'	0.2503(3)	0.67772(19)	0.32814(10)	0.0152(5)
N8'	0.4900(3)	0.62660(17)	0.35188(10)	0.0139(5)
C1'	0.4188(3)	0.8693(2)	0.12184(11)	0.0136(6)
C2'	0.4505(3)	0.9144(2)	0.07788(12)	0.0187(7)
C3'	0.5381(4)	0.8769(2)	0.03861(12)	0.0210(7)
C4'	0.5938(3)	0.7915(2)	0.04141(12)	0.0198(7)
C5'	0.5600(3)	0.7429(2)	0.08313(12)	0.0161(6)
C6'	0.4746(3)	0.7826(2)	0.12237(11)	0.0138(6)
C7'	0.3311(3)	0.9173(2)	0.16678(11)	0.0162(6)
C8'	0.4887(3)	1.0906(2)	0.20604(12)	0.0168(6)
C9'	0.5805(3)	1.1506(2)	0.26373(12)	0.0170(6)
C10'	0.7260(3)	1.1056(2)	0.34419(12)	0.0160(6)
C11'	0.5871(3)	1.1077(2)	0.42963(11)	0.0139(6)
C12'	0.5296(3)	1.1583(2)	0.47682(11)	0.0166(6)
C13'	0.5412(3)	1.2629(2)	0.49059(12)	0.0199(7)
C14'	0.6099(4)	1.3160(2)	0.45700(12)	0.0208(7)
C15'	0.6684(3)	1.2645(2)	0.41030(12)	0.0180(6)
C16'	0.6583(3)	1.1593(2)	0.39546(12)	0.0138(6)
C17'	0.1960(3)	0.6649(2)	0.38132(12)	0.0181(6)
C18'	0.0381(4)	0.6633(3)	0.36825(14)	0.0301(8)
C19'	0.0138(5)	0.6950(6)	0.3166(2)	0.092(2)
C20'	0.1363(4)	0.6900(3)	0.28575(14)	0.0294(8)
C21'	0.4499(3)	0.5177(2)	0.32052(12)	0.0174(6)
C22'	0.5184(4)	0.4681(2)	0.36337(13)	0.0222(7)

Çizelge 7.1. (Devam ediyor.)

Atom	x	y	z	$U_{eş}$ (Å ²)
C23'	0.6493(3)	0.5474(2)	0.39761(13)	0.0200(7)
C24'	0.6401(3)	0.6420(2)	0.37656(12)	0.0171(6)
H2'	0.4119	0.9708	0.0750	0.022
H3'	0.5594	0.9092	0.0104	0.025
H4'	0.6536	0.7668	0.0155	0.024
H5'	0.5946	0.6843	0.0846	0.019
H8'1	0.4196	1.1289	0.1947	0.020
H8'2	0.5462	1.0747	0.1754	0.020
H9'1	0.6595	1.1963	0.2575	0.020
H9'2	0.5258	1.1900	0.2896	0.020
H12'	0.4834	1.1222	0.4991	0.020
H13'	0.5031	1.2974	0.5223	0.024
H14'	0.6168	1.3862	0.4658	0.025
H15'	0.7154	1.3010	0.3884	0.022

A(N1/P1/N2/P2/N3/P3/N4/P4) ve A'(N1'/P1'/N2'/P2'/N3'/P3'/N4'/P4') fosfazen halkaları düzlemsel değildirler ve toplam buruşma (puckering) parametreleri, sırasıyla $Q_T = 1.2071(25) \text{Å}$ ve $Q'_T = 1.2457(40) \text{Å}$ 'dur [31]. N1, N2, N3, N4 atomları P atomları düzlemlerinden sırasıyla, -0.6481(25), 0.6313(25), -0.5174(27), 0.6029(26) Å sapmışlardır. Diğer taraftan benzen halkaları B (C1-C6), D (C11-C16) ve B' (C1'-C6'), D' (C11'-C16') beklenildiği gibi düzlemseldirler. E(C10/C11/C16/O2/P3/N2/P2/N6), F(C1/C6/O1/P1/N1/P2/N5/C7) ve E'(C10'/C16'/C11'/O2'/P3'/N3'/P2'/N6'), F'(C1'/C6'/O1'/P1'/N4'/P2'/N5'/C7') halkaları düzlemsel olmayıp toplam buruşma genlikleri Q_T ve Q'_T sırası ile; 1,1317(28); 1.1395(27); 1.2843(26) ve 1.1675(27) Å' dur. N5 ve N6 atomları etrafındaki bağ açıları toplamı $[350,7(2)^0$ ve $351,4(2)^0]$ N5 ve N6 atomlarının trigonal düzlemsellikten trigonal piramidalliğe doğru değiştiğini gösterir. Bu nedenle N5 ve N6 atomları birer stereojenik merkez olabilirler. Diğer taraftan N5' ve N6' atomları etrafındaki bağ açıları toplamı $[351,4(2)^0$ ve $351,5(2)^0]$ N5' ve N6' atomlarının da trigonal düzlemsellikten, trigonal piramidalliğe doğru değiştiğini gösterir. Bu nedenle de N5' ve N6' atomları da birer stereojenik merkez olabilirler. Ayrıca P1 ve P3 atomları ile P1' ve P3' atomları da dört farklı grupla bağ yaptığı için bunların da stereojenik merkezler olması beklenebilir. Fosfazen halkasındaki P-N bağ uzunlukları 1.547(2)- 1.605(2) Å aralığında olduğundan çift bağ karakteri gösterirler

ve $P2-N2 \cong P4-N3 > P2-N1 \cong P4-N4 > P1-N1 \cong P3-N2 > P3-N3 \cong P1-N4$ şeklinde düzenli bir değişim sergilerler. Ayrıca, P'-N' bağ uzunlukları için böyle bir düzenli değişim bulunmamaktadır. Bununla birlikte ayrıca, P'-N' bağ uzunlukları da $1.549(2) - 1.605(2)$ Å aralığında olup çift bağ karakteri göstermektedirler. P2-N5 ve P2-N6 bağ uzunlukları [$1,647(3)$ ve $1,647(2)$ Å] tek bağ uzunluğunun alt limiti civarındadırlar.



Şekil 7.2. A ve A' fosfazen halkalarının ve sırası ile onlara bağlı E, F ve E', F' halkalarının konformasyonları [30].

Çizelge 7.2. $2(C_{24}H_{32}Cl_2N_8O_2P_4)$, $0,5(C_6H_{12})$ kristaline ait atomlar arası bağ uzunlukları(Å).

Atomlar	Bağ uzunluğu (Å)	Atomlar	Bağ uzunluğu(Å)
P1-C11	2.0487(10)	C26-H26A	0.9700
P1-O1	1.595(2)	C26-H26B	0.9700
P1-N1	1.566(2)	C27-C25	1.154(7)
P1-N4	1.552(2)	C27-C26	1.933(11)
P2-N1	1.596(2)	C27-H27A	0.9700
P2-N2	1.605(2)	C27-H27B	0.9700
P2-N5	1.647(3)	Cl2'-P3'	2.0428(10)
P2-N6	1.647(2)	P1'-Cl1'	2.0463(11)
P3-C12	2.0479(11)	P1'-O1'	1.6050(19)
P3-O2	1.603(2)	P1'-N1'	1.549(2)
P3-N2	1.561(2)	P1'-N4'	1.563(2)
P3-N3	1.547(2)	P2'-N3'	1.600(2)
P4-N3	1.603(2)	P2'-N4'	1.598(2)
P4-N4	1.599(2)	P2'-N5'	1.649(2)

Çizelge 7.2. (Devam ediyor.)

Atomlar	Bağ uzunluğu (Å)	Atomlar	Bağ uzunluğu(Å)
P4-N7	1.638(3)	P2'-N6'	1.640(2)
P4-N8	1.629(2)	P3'-O2'	1.597(2)
O1-C6	1.417(3)	P3'-N2'	1.561(2)
O2-C16	1.411(3)	P3'-N3'	1.569(2)
N5-C7	1.473(4)	P4'-N1'	1.598(2)
N5-C8	1.463(4)	P4'-N2'	1.605(2)
P4-N4	1.599(2)	P2'-N5'	1.649(2)
N6-C9	1.469(4)	P4'-N7'	1.627(3)
N6-C10	1.471(4)	P4'-N8'	1.645(2)
N7-C17	1.472(4)	O1'-C6'	1.412(3)
N7-C20	1.462(4)	O2'-C11'	1.407(3)
N8-C21	1.475(3)	N5'-C7'	1.476(3)
N8-C24	1.482(4)	N5'-C8'	1.467(4)
C1-C2	1.396(4)	N6'-C9'	1.467(4)
C1-C7	1.523(4)	N6'-C10'	1.470(3)
C2-C3	1.386(4)	N7'-C17'	1.476(3)
C2-H2	0.9300	N7'-C20'	1.477(4)
C3-H3	0.9300	N8'-C21'	1.471(4)
C4-C3	1.386(4)	N8'-C24'	1.469(4)
C4-C5	0.9300	C1'-C2'	1.400(4)
C5-C4	1.387(4)	C2'-H2'	0.9300
C5-C6	1.379(4)	C3'-C2'	1.386(4)
C5-H5	0.9300	C3'-C4'	1.384(4)
C6-C1	1.393(4)	C3'-H3'	0.9300
C8-H8A	0.9700	C4'-H4'	0.9300
C8-H8B	0.9700	C5'-C4'	1.388(4)
C9-C8	1.518(4)	C5'-H5'	0.9300
C9-H9A	0.9700	C6'-C1'	1.390(4)
C9-H9B	0.9700	C6'-C5'	1.379(4)
C10-C11	1.517(4)	C7'-C1'	1.521(4)
C12-C11	1.400(4)	C8'-C9'	1.520(4)
C12-C13	1.384(4)	C8'-H8'1	0.9700
C12-H12	0.9300	C8'-H8'2	0.9700
C13-H13	0.9300	C9'-H9'1	0.9700
C14-C13	1.377(5)	C9'-H9'2	0.9700
C14-H14	0.9300	C11'-C12'	1.386(4)
C15-C14	1.387(4)	C11'-C16'	1.396(4)
C15-C16	1.382(4)	C12'-H12'	0.9300
C15-H15	0.9300	C13'-C12'	1.384(4)
C16-C11	1.387(4)	C13'-C14'	1.386(4)

Çizelge 7.2. (Devam ediyor.)

Atomlar	Bağ uzunluğu (Å)	Atomlar	Bağ uzunluğu(Å)
C17-C18	1.539(4)	C13'-H13'	0.9300
C17-H17A	0.9700	C14'-H14'	0.9300
C17-H17B	0.9700	C15'-C14'	1.387(4)
C18-C19	1.537(4)	C15'-C16'	1.393(4)
C18-H18A	0.9700	C15'-H15'	0.9300
C18-H18B	0.9700	C16'-C10'	1.528(4)
C19-C20	1.528(4)	C17'-C18'	1.520(4)
C19-H19A	0.9700	C17'-H17C	0.9700
C19-H19B	0.9700	C17'-H17D	0.9700
C20-H20A	0.9700	C18'-C19'	1.428(5)
C20-H20B	0.9700	C18'-H18C	0.9700
C21-C22	1.521(4)	C18'-H18D	0.9700
C21-H21A	0.9700	C19'-H19C	0.9700
C21-H21B	0.9700	C19'-H19D	0.9700
C22-C23	1.528(4)	C20'-C19'	1.466(5)
C22-H22A	0.9700	C20'-H20C	0.9700
C22-H22B	0.9700	C20'-H20D	0.9700
C23-H23A	0.9700	C21'-C22'	1.525(4)
C23-H23B	0.9700	C21'-H21C	0.9700
C24-C23	1.522(4)	C21'-H21D	0.9700
C24-H24A	0.9700	C22'-C23'	1.541(4)
C24-H24B	0.9700	C22'-H22C	0.9700
C25-C27	1.154(7)	C22'-H22D	0.9700
C25-H25A	0.9700	C23'-H23C	0.9700
C25-H25B	0.9700	C23'-H23D	0.9700
C26-C25	1.558(6)	C24'-C23'	1.535(4)
C26-C27	1.469(6)	C24'-H24C	0.9700
C26-C27	1.933(11)	C24'-H24D	0.9700

Çizelge 7.3. $2(\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{N}_8\text{O}_2\text{P}_4)$, $0,5(\text{C}_6\text{H}_{12})$ kristaline ait atomlar arası bağ açıları($^\circ$).

Atomlar	Bağ açısı ($^\circ$)	Atomlar	Bağ açısı ($^\circ$)
P1-N1-P2	127.49(16)	H9A-C9-H9B	108.9
P1-N4-P4	128.56(16)	H17A-C17-H17B	109.1
P3-N2-P2	127.80(16)	H17C-C17'-H17D	108.9
P3-N3-P4	132.32(16)	H18A-C18-H18B	108.7
O1-P1-C11	102.56(8)	H18C-C18'-H18D	108.5
O2-P3-C12	101.91(9)	H18C-C18'-H18D	108.5

Çizelge 7.3. (Devam ediyor.)

N1-P1-C11	102.97(10)	H19A-C19-H19B	108.9
N1-P1-O1	111.99(12)	H19C-C19'-H19D	108.1
N1-P2-N2	113.74(12)	H20A-C20-H20B	109.3
N1-P2-N5	114.97(12)	H20C-C20'-H20D	108.9
N1-P2-N6	108.16(13)	H21A-C21-H21B	109.1
N2-P2-N5	108.84(13)	H21C-C21'-H21D	109.2
N2-P2-N6	114.42(12)	H22A-C22-H22B	109.2
N2-P3-C12	103.96(10)	H22C-C22'-H22D	108.9
N2-P3-O2	111.39(12)	H23A-C23-H23B	109.1
N3-P3-C12	108.39(11)	H23C-C23'-H23D	108.8
N3-P3-O2	103.51(12)	H24A-C24-H24B	109.0
N3-P3-N2	125.38(13)	H24C-C24'-H24D	109.1
N3-P4-N7	115.46(13)	H25A-C25-H25B	111.0
N3-P4-N8	102.52(12)	H26A-C26-H26B	107.0
N4-P1-C11	109.54(10)	H27A-C27-H27B	105.7
N4-P1-O1	103.59(12)	P1'-N1'-P4'	133.41(16)
N4-P1-N1	124.28(13)	P1'-N4'-P2'	128.24(16)
N4-P4-N3	116.42(12)	P3'-N2'-P4'	125.32(16)
N4-P4-N7	102.64(12)	P3'-N3'-P2'	126.57(16)
N4-P4-N8	116.00(13)	O1'-P1'-C11'	101.84(8)
N5-C7-C1	113.3(3)	O2'-P3'-C12'	102.23(8)
N5-C8-C9	104.9(2)	N1'-P1'-C11'	108.71(10)
N5-C8-H8A	110.8	N1'-P1'-O1'	103.68(12)
N5-C8-H8B	110.8	N1'-P1'-N4'	125.73(12)
N6-P2-N5	95.48(13)	N1'-P4'-N2'	116.24(12)
N6-C9-C8	104.3(2)	N1'-P4'-N7'	103.44(13)
N6-C9-H9A	110.9	N1'-P4'-N8'	114.22(13)
N6-C9-H9B	110.9	N2'-P3'-C12'	109.11(10)
N6-C10-C11	112.7(3)	N2'-P3'-O2'	103.93(12)
N7-C17-C18	103.4(2)	N2'-P3'-N3'	123.95(12)
N7-C17-H17A	111.1	N2'-P4'-N7'	116.04(13)
N7-C17-H17B	111.1	N2'-P4'-N8'	103.13(12)
N7-C20-C19	101.3(2)	N3'-P2'-N5'	109.12(13)
N7-C20-H20A	111.5	N3'-P2'-N6'	114.44(12)
N7-C20-H20B	111.5	N3'-P3'-C12'	103.60(10)
N8-P4-N7	103.56(13)	N3'-P3'-O2'	112.05(12)
N8-C21-C22	103.2(2)	N4'-P1'-C11'	103.43(10)
N8-C21-H21A	111.1	N4'-P1'-O1'	111.09(11)
N8-C21-H21B	111.1	N4'-P2'-N3'	113.54(12)
N8-C24-C23	103.9(2)	N4'-P2'-N5'	114.95(12)
N8-C24-H24A	111.0	N4'-P2'-N6'	108.29(13)
N8-C24-H24B	111.0	N5'-C7'-C1'	112.4(2)
C1-C2-H2	119.1	N5'-C8'-C9'	105.2(2)
C1-C6-O1	119.6(3)	N5'-C8'-H8'1	110.7
C2-C1-C7	120.6(3)	N5'-C8'-H8'2	110.7

Çizelge 7.3. (Devam ediyor.)

Atomlar	Bağ açısı (°)	Atomlar	Bağ açısı (°)
C2-C3-C4	119.9(3)	N6'-P2'-N5'	95.27(12)
C2-C3-H3	120.1	N6'-C9'-C8'	104.5(2)
C3-C2-C1	121.7(3)	N6'-C9'-H9'1	110.9
C3-C2-H2	119.1	N6'-C9'-H9'2	110.9
C3-C4-C5	119.8(3)	N6'-C10'-C16'	113.5(2)
C3-C4-H4	120.1	N7'-P4'-N8'	103.40(13)
C4-C3-H3	120.1	N7'-C17'-C18'	104.2(2)
C4-C5-H5	120.4	N7'-C17'-H17C	110.9
C5-C4-H4	120.1	N7'-C17'-H17D	110.9
C5-C6-O1	117.5(2)	N7'-C20'-H20C	110.8
C5-C6-C1	122.8(3)	N7'-C20'-H20D	110.8
C6-O1-P1	121.32(17)	N8'-C21'-C22'	102.4(2)
C6-C1-C2	116.5(3)	N8'-C21'-H21C	111.3
C6-C1-C7	122.8(3)	N8'-C21'-H21D	111.3
C6-C5-C4	119.2(3)	N8'-C24'-C23'	103.1(2)
C6-C5-H5	120.4	N8'-C24'-H24C	111.1
C7-N5-P2	120.85(19)	N8'-C24'-H24D	111.1
C8-N5-P2	110.8(2)	C1'-C2'-H2'	119.2
C8-N5-C7	119.1(2)	C1'-C6'-O1'	119.1(2)
C8-C9-H9A	110.9	C2'-C1'-C7'	120.0(3)
C8-C9-H9B	110.9	C2'-C3'-H3'	120.0
C9-N6-P2	110.9(2)	C3'-C2'-C1'	121.7(3)
C9-N6-C10	119.4(2)	C3'-C2'-H2'	119.2
C9-C8-H8A	110.8	C3'-C4'-C5'	119.7(3)
C9-C8-H8B	110.8	C3'-C4'-H4'	120.2
C10-N6-P2	121.1(2)	C4'-C3'-C2'	120.0(3)
C11-C12-H12	119.3	C4'-C3'-H3'	120.0
C11-C16-O2	119.7(3)	C4'-C5'-H5'	120.3
C12-C11-C10	119.1(3)	C5'-C4'-H4'	120.2
C12-C13-H13	120.1	C5'-C6'-O1'	117.9(3)
C13-C12-C11	121.4(3)	C5'-C6'-C1'	122.8(3)
C13-C12-H12	119.3	C6'-O1'-P1'	121.12(17)
C13-C14-C15	120.1(3)	C6'-C1'-C2'	116.4(3)
C13-C14-H14	119.9	C6'-C1'-C7'	123.5(2)
C14-C13-C12	119.9(3)	C6'-C5'-C4'	119.3(3)
C14-C13-H13	120.1	C6'-C5'-H5'	120.3
C14-C15-H15	120.4	C7'-N5'-P2'	121.17(19)
C15-C14-H14	119.9	C8'-N5'-P2'	111.62(19)
C15-C16-O2	117.9(3)	C8'-N5'-C7'	118.6(2)
C15-C16-C11	122.2(3)	C8'-C9'-H9'1	110.9
C16-O2-P3	122.12(18)	C8'-C9'-H9'2	110.9
C16-C11-C10	123.7(3)	C9'-N6'-P2'	111.04(19)
C16-C11-C12	117.2(3)	C9'-N6'-C10'	118.9(2)

Çizelge 7.3. (Devam ediyor.)

Atomlar	Bağ açısı (°)	Atomlar	Bağ açısı (°)
C16-C15-C14	119.3(3)	C9'-C8'-H8'1	110.7
C16-C15-H15	120.4	C9'-C8'-H8'2	110.7
C17-N7-P4	121.9(2)	C10'-N6'-P2'	121.64(18)
C17-C18-H18A	110.5	C11'-O2'-P3'	120.97(17)
C17-C18-H18B	110.5	C11'-C12'-H12'	120.2
C18-C17-H17A	111.1	C11'-C12'-C10'	122.9(3)
C18-C17-H17B	111.1	C12'-C11'-O2'	118.2(2)
C18-C19-H19A	110.9	C12'-C11'-C16'	121.9(3)
C18-C19-H19B	110.9	C12'-C13'-C14'	119.7(3)
C19-C18-C17	106.1(2)	C12'-C13'-H13'	120.1
C19-C18-H18A	110.5	C13'-C12'-C11'	119.6(3)
C19-C18-H18B	110.5	C13'-C12'-H12'	120.2
C19-C20-H20A	111.5	C13'-C14'-C15'	120.0(3)
C19-C20-H20B	111.5	C13'-C14'-H14'	120.0
C20-N7-P4	127.2(2)	C14'-C13'-H13'	120.1
C20-N7-C17	108.6(2)	C14'-C15'-C16'	121.5(3)
C20-C19-C18	104.2(2)	C14'-C15'-H15'	119.3
C20-C19-H19A	110.9	C15'-C14'-H14'	120.0
C20-C19-H19B	110.9	C15'-C16'-C10'	119.8(3)
C21-N8-P4	122.13(19)	C15'-C16'-C11'	117.3(3)
C21-N8-C24	110.8(2)	C16'-C11'-O2'	119.7(2)
C21-C22-C23	102.6(2)	C16'-C15'-H15'	119.3
C21-C22-H22A	111.2	C17'-N7'-P4'	122.13(19)
C21-C22-H22B	111.2	C17'-N7'-C20'	110.9(2)
C22-C21-H21A	111.1	C17'-C18'-H18C	110.2
C22-C21-H21B	111.1	C17'-C18'-H18D	110.2
C22-C23-H23A	111.1	C18'-C17'-H17C	110.9
C22-C23-H23B	111.1	C18'-C17'-H17D	110.9
C23-C22-H22A	111.2	C18'-C19'-C20'	110.6(3)
C23-C22-H22B	111.2	C18'-C19'-H19C	109.5
C23-C24-H24A	111.0	C18'-C19'-H19D	109.5
C23-C24-H24B	111.0	C19'-C18'-C17'	107.4(3)
C24-N8-P4	123.59(18)	C19'-C18'-H18C	110.2
C24-C23-C22	103.2(3)	C19'-C18'-H18D	110.2
C24-C23-H23A	111.1	C19'-C20'-N7'	104.6(3)
C24-C23-H23B	111.1	C19'-C20'-H20C	110.8
C25-C26-C27	36.6(2)	C19'-C20'-H20D	110.8
C25-C26-H26A	107.4	C20'-N7'-P4'	124.1(2)
C25-C26-H26B	107.4	C20'-C19'-H19C	109.5
C25-C27-C26	130.4(8)	C20'-C19'-H19D	109.5
C25-C27-C26	53.7(5)	C21'-N8'-P4'	120.13(19)
C25-C27-H27A	104.7	C21'-C22'-C23'	104.8(2)
C25-C27-H27B	104.7	C21'-C22'-H22C	110.8
C26-C25-H25A	113.7	C21'-C22'-H22D	110.8

Çizelge 7.3. (Devam ediyor.)

Atomlar	Bağ açısı (°)	Atomlar	Bağ açısı (°)
C26-C25-H25B	113.7	C22'-C21'-H21C	111.3
C26-C27-C26	89.3(6)	C22'-C21'-H21D	111.3
C26-C27-H27A	104.7	C22'-C23'-H23C	110.7
C26-C27-H27A	86.6	C22'-C23'-H23D	110.7
C26-C27-H27B	104.7	C23'-C22'-H22C	110.8
C26-C27-H27B	157.8	C23'-C22'-H22D	110.8
C27-C25-C26	89.6(6)	C23'-C24'-H24C	111.1
C27-C25-H25A	113.7	C23'-C24'-H24D	111.1
C27-C25-H25B	113.7	C24'-N8'-P4'	123.81(19)
C27-C26-C25	119.6(5)	C24'-N8'-C21'	105.5(2)
C27-C26-C27	90.7(6)	C24'-C23'-C22'	105.3(2)
C27-C26-H26A	107.4	C24'-C23'-H23C	110.7
C27-C26-H26A	142.2	C24'-C23'-H23D	110.7
C27-C26-H26B	107.4	H8'-C8'-H8'2	108.8
C27-C26-H26B	98.4	H9'-C9'-H9'2	108.9
H8A-C8-H8B	108.8		

Çizelge 7.4. $2(\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{N}_8\text{O}_2\text{P}_4)$, $0,5(\text{C}_6\text{H}_{12})$ kristaline ait torsiyon (burulma) açıları(°).

Atomlar	Torsiyon açısı (°)	Atomlar	Torsiyon açısı (°)
C11-P1-O1-C6	74.2(2)	C27-C26-C25-C26	0.0
C11-P1-N1-P2	-178.70(16)	C27-C26-C25-C27	42.2(7)
C11-P1-N4-P4	-79.63(19)	C11'-P1'-O1'-C6'	-80.6(2)
C12-P3-O2-C16	79.0(2)	C11'-P1'-N1'-P4'	89.6(2)
C12-P3-N2-P2	179.48(15)	C11'-P1'-N4'-P2'	-177.10(14)
C12-P3-N3-P4	-87.1(2)	C12'-P3'-O2'-C11'	-70.5(2)
P1-O1-C6-C1	87.3(3)	C12'-P3'-N2'-P4'	81.21(17)
P1-O1-C6-C5	-95.9(3)	C12'-P3'-N3'-P2'	175.22(15)
P2-N5-C7-C1	79.7(3)	P1'-O1'-C6'-C1'	-87.6(3)
P2-N5-C8-C9	31.0(3)	P1'-O1'-C6'-C5'	96.2(3)
P2-N6-C9-C8	31.0(3)	P2'-N5'-C7'-C1'	-79.0(3)
P2-N6-C10-C11	81.7(3)	P2'-N5'-C8'-C9'	-25.9(3)
P3-O2-C16-C11	87.9(3)	P2'-N6'-C9'-C8'	-32.7(3)
P3-O2-C16-C15	-96.3(3)	P2'-N6'-C10'-C16'	-80.5(3)
P4-N7-C17-C18	165.6(2)	P3'-O2'-C11'-C12'	94.4(3)
P4-N7-C20-C19	-155.6(2)	P3'-O2'-C11'-C16'	-89.9(3)
P4-N8-C21-C22	-177.4(2)	P4'-N7'-C17'-C18'	165.0(2)
P4-N8-C24-C23	152.0(2)	P4'-N7'-C20'-C19'	-155.5(4)
O1-P1-N1-P2	-69.2(2)	P4'-N8'-C21'-C22'	-170.3(2)
O1-P1-N4-P4	171.52(17)	P4'-N8'-C24'-C23'	175.40(19)
O1-C6-C1-C2	176.9(2)	O1'-P1'-N1'-P4'	-162.6(2)
O1-C6-C1-C7	-2.3(4)	O1'-P1'-N4'-P2'	74.35(19)

Çizelge 7.4. (Devam ediyor.)

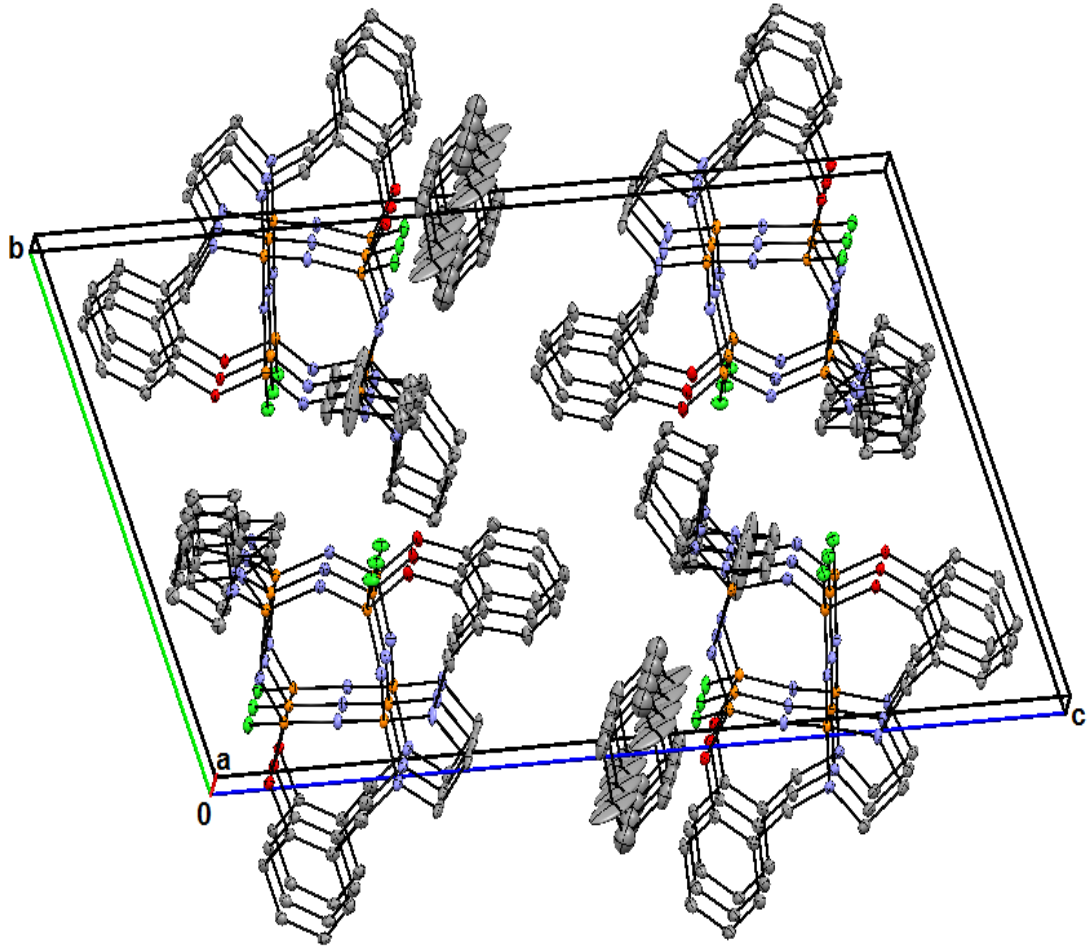
Atomlar	Torsiyon açısı (°)	Atomlar	Torsiyon açısı (°)
O2-P3-N2-P2	-71.5(2)	O1'-C6'-C1'-C2'	-174.4(2)
O2-P3-N3-P4	165.3(2)	O1'-C6'-C1'-C7'	7.4(4)
O2-C16-C11-C10	-7.3(5)	O1'-C6'-C5'-C4'	176.8(2)
O2-C16-C11-C12	175.1(3)	O2'-P3'-N2'-P4'	-170.31(16)
N1-P1-O1-C6	-35.5(2)	O2'-P3'-N3'-P2'	65.8(2)
N1-P1-N4-P4	42.4(3)	O2'-C11'-C12'-C13'	176.1(3)
N1-P2-N2-P3	-47.8(2)	O2'-C11'-C16'-C10'	2.9(4)
N1-P2-N5-C7	-45.2(3)	O2'-C11'-C16'-C15'	-176.1(2)
N1-P2-N5-C8	101.1(2)	N1'-P1'-O1'-C6'	166.6(2)
N1-P2-N6-C9	-130.7(2)	N1'-P1'-N4'-P2'	-51.8(24)
N1-P2-N6-C10	81.6(2)	N1'-P4'-N2'-P3'	62.1(2)
N2-P2-N1-P1	-48.9(2)	N1'-P4'-N7'-C17'	172.7(2)
N2-P2-N5-C7	83.7(2)	N1'-P4'-N7'-C20'	-28.1(3)
N2-P2-N5-C8	-130.02(19)	N1'-P4'-N8'-C21'	-50.8(3)
N2-P2-N6-C9	101.4(2)	N1'-P4'-N8'-C24'	88.7(2)
N2-P2-N6-C10	-46.3(3)	N2'-P3'-O2'-C11'	176.0(2)
N2-P3-O2-C16	-31.4(3)	N2'-P3'-N3'-P2'	-60.1(2)
N2-P3-N3-P4	36.2(3)	N2'-P4'-N1'-P1'	18.9(3)
N3-P3-O2-C16	-168.6(2)	N2'-P4'-N7'-C17'	-58.8(3)
N3-P3-N2-P2	54.4(2)	N2'-P4'-N7'-C20'	100.4(3)
N3-P4-N4-P1	-50.4(2)	N2'-P4'-N8'-C21'	-177.8(2)
N3-P4-N7-C17	56.5(3)	N2'-P4'-N8'-C24'	-38.4(2)
N3-P4-N7-C20	-104.2(3)	N3'-P2'-N4'-P1'	51.6(2)
N3-P4-N8-C21	-175.4(2)	N3'-P2'-N5'-C7'	-88.0(2)
N3-P4-N8-C24	27.7(3)	N3'-P2'-N5'-C8'	124.6(2)
N4-P1-O1-C6	-171.8(2)	N3'-P2'-N6'-C9'	-97.5(2)
N4-P1-N1-P2	56.4(2)	N3'-P2'-N6'-C10'	50.1(3)
N4-P4-N3-P3	-33.4(3)	N3'-P3'-O2'-C11'	39.9(2)
N4-P4-N7-C17	-175.8(2)	N3'-P3'-N2'-P4'	-41.0(3)
N4-P4-N7-C20	23.5(3)	N4'-P1'-O1'-C6'	29.0(2)
N4-P4-N8-C21	56.6(3)	N4'-P1'-N1'-P4'	-33.5(3)
N4-P4-N8-C24	-100.3(2)	N4'-P2'-N3'-P3'	45.4(2)
N5-P2-N1-P1	77.5(2)	N4'-P2'-N5'-C7'	40.8(3)
N5-P2-N2-P3	-177.44(16)	N4'-P2'-N5'-C8'	-106.5(2)
N5-P2-N6-C9	-12.2(2)	N4'-P2'-N6'-C9'	134.78(18)
N5-P2-N6-C10	-159.9(2)	N4'-P2'-N6'-C10'	-77.6(2)
N6-P2-N1-P1	-177.20(18)	N5'-P2'-N3'-P3'	175.05(16)
N6-P2-N2-P3	77.2(2)	N5'-P2'-N4'-P1'	-75.0(2)
N6-P2-N5-C7	-158.2(2)	N5'-P2'-N6'-C9'	16.3(2)
N6-P2-N5-C8	-11.9(2)	N5'-P2'-N6'-C10'	163.9(2)
N6-C9-C8-N5	-37.8(3)	N5'-C7'-C1'-C2'	-85.7(3)
N6-C10-C11-C12	86.9(3)	N5'-C7'-C1'-C6'	92.5(3)
N6-C10-C11-C16	-90.6(4)	N5'-C8'-C9'-N6'	35.5(3)
N7-P4-N3-P3	87.1(2)	N6'-P2'-N3'-P3'	-79.6(2)

Çizelge 7.4. (Devam ediyor.)

Atomlar	Torsiyon açısı (°)	Atomlar	Torsiyon açısı (°)
N7-P4-N4-P1	-177.46(18)	N6'-P2'-N4'-P1'	179.91(16)
N7-P4-N8-C21	-55.0(2)	N6'-P2'-N5'-C7'	153.8(2)
N7-P4-N8-C24	148.1(2)	N6'-P2'-N5'-C8'	6.5(2)
N7-C17-C18-C19	6.7(3)	N7'-P4'-N1'-P1'	147.3(2)
N8-P4-N3-P3	-161.1(2)	N7'-P4'-N2'-P3'	-59.9(2)
N8-P4-N4-P1	70.4(2)	N7'-P4'-N8'-C21'	60.9(2)
N8-P4-N7-C17	-54.7(2)	N7'-P4'-N8'-C24'	-159.6(2)
N8-P4-N7-C20	144.6(2)	N7'-C17'-C18'-C19'	-11.5(5)
N8-C21-C22-C23	35.5(3)	N7'-C20'-C19'-C18'	-13.5(6)
N8-C24-C23-C22	29.2(3)	N8'-P4'-N1'-P1'	-101.1(2)
C1-C2-C3-C4	-1.7(5)	N8'-P4'-N2'-P3'	-172.12(17)
C2-C1-C7-N5	87.2(3)	N8'-P4'-N7'-C17'	53.3(2)
C4-C5-C6-O1	-177.3(2)	N8'-P4'-N7'-C20'	-147.5(3)
C4-C5-C6-C1	-0.7(5)	N8'-C21'-C22'-C23'	-29.2(3)
C5-C4-C3-C2	1.4(5)	N8'-C24'-C23'-C22'	20.5(3)
C5-C6-C1-C2	0.4(4)	C1'-C6'-C5'-C4'	0.7(5)
C5-C6-C1-C7	-178.8(3)	C2'-C3'-C4'-C5'	0.9(5)
C6-C1-C2-C3	0.8(4)	C4'-C3'-C2'-C1'	1.5(5)
C6-C1-C7-N5	-93.6(3)	C5'-C6'-C1'-C2'	1.6(4)
C6-C5-C4-C3	-0.2(4)	C5'-C6'-C1'-C7'	-176.5(3)
C7-N5-C8-C9	177.9(2)	C6'-C1'-C2'-C3'	-2.7(4)
C7-C1-C2-C3	-180.0(3)	C6'-C5'-C4'-C3'	-2.0(5)
C8-N5-C7-C1	-63.9(3)	C7'-C1'-C2'-C3'	175.5(3)
C9-N6-C10-C11	-63.3(4)	C7'-N5'-C8'-C9'	-174.1(2)
C10-N6-C9-C8	179.3(3)	C8'-N5'-C7'-C1'	66.2(3)
C11-C12-C13-C14	-2.0(5)	C9'-N6'-C10'-C16'	64.6(3)
C13-C12-C11-C10	-175.7(3)	C10'-N6'-C9'-C8'	178.7(2)
C13-C12-C11-C16	2.0(5)	C11'-C16'-C10'-N6'	90.6(3)
C14-C15-C16-O2	-176.8(3)	C12'-C11'-C16'-C10'	178.4(3)
C14-C15-C16-C11	-1.1(5)	C12'-C11'-C16'-C15'	-0.6(4)
C15-C14-C13-C12	0.3(5)	C12'-C13'-C14'-C15'	-0.9(5)
C15-C16-C11-C10	177.1(3)	C14'-C13'-C12'-C11'	0.2(4)
C15-C16-C11-C12	-0.5(5)	C14'-C15'-C16'-C10'	-179.2(3)
C16-C15-C14-C13	1.2(5)	C14'-C15'-C16'-C11'	-0.2(4)
C17-N7-C20-C19	41.6(3)	C15'-C16'-C10'-N6'	-90.4(3)
C17-C18-C19-C20	17.5(3)	C16'-C11'-C12'-C13'	0.6(4)
C18-C19-C20-N7	-35.0(3)	C16'-C15'-C14'-C13'	0.9(5)
C20-N7-C17-C18	-30.5(3)	C17'-N7'-C20'-C19'	5.7(4)
C21-N8-C24-C23	-7.2(3)	C17'-C18'-C19'-C20'	15.9(6)
C21-C22-C23-C24	-40.3(3)	C20'-N7'-C17'-C18'	3.4(3)
C24-N8-C21-C22	-17.9(3)	C21'-N8'-C24'-C23'	-40.3(3)
C25-C26-C27-C25	-61.8(11)	C21'-C22'-C23'-C24'	5.4(3)
C25-C26-C27-C26	-23.6(4)	C24'-N8'-C21'-C22'	43.8(3)
C27-C26-C25-C25	-38.1(9)		

Şekil 7.3'te $2(C_{24}H_{32}Cl_2N_8O_2P_4)$, $0,5(C_6H_{12})$ molekülünün paketlenme diyagramı gösterilmiştir. Moleküller c-ekseni boyunca dizilmişler ve a-ekseni boyunca istiflenmişlerdir. Sikloheksan çözücü molekülleri moleküllerarası boşluklara yerleşmişlerdir.

Moleküler paketlenmede van der Waals bağlarının etkin olduğu düşünülebilir.



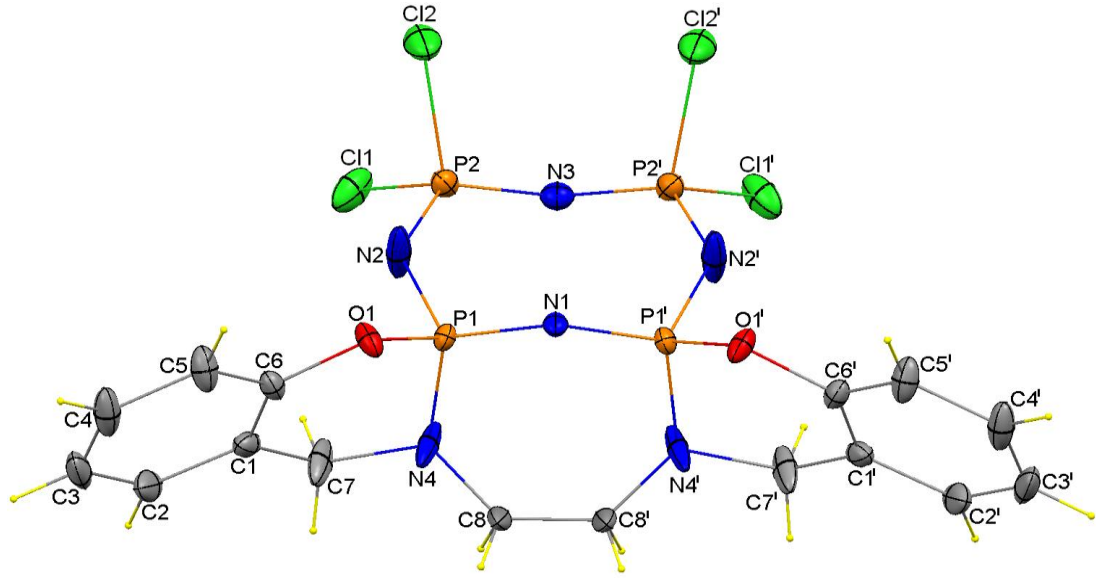
Şekil 7.3. $2(C_{24}H_{32}Cl_2N_8O_2P_4)$, $0,5(C_6H_{12})$ molekülünün paketlenme diyagramı. Sadelik için hidrojen atomları gösterilmemiştir [30].

Çizelge 7.5. Kristale ait bilgiler.

<p>Kristal Verileri</p> <p>$2(\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{N}_8\text{O}_2\text{P}_4), 0.5(\text{C}_6\text{H}_{12})$</p> <p>$M_r = 1360.79$</p> <p>Triklinik, P-1</p> <p>$a = 9.6682(2) \text{ \AA}$</p> <p>$b = 13.8587(3) \text{ \AA}$</p> <p>$c = 24.0250(4) \text{ \AA}$</p> <p>$\alpha = 105.249(2)^\circ$</p> <p>$\beta = 96.298(3)^\circ$</p> <p>$\gamma = 98.367(3)^\circ$</p> <p>$V = 3035.54(10) \text{ \AA}^3$</p> <p>Veri Toplama</p> <p>Bruker Kappa APEX II CCD alan dedektör difraktometresi</p> <p>θ-w taraması</p> <p>Soğurma düzeltmesi yapılmıştır</p> <p>$T_{\min} = 0.825 \text{ K}$</p> <p>$T_{\max} = 0.933 \text{ K}$</p> <p>52828 ölçülen yansıma</p> <p>14920 bağımsız yansıma</p> <p>Arıtım</p> <p>F^2</p> <p>$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.0491$</p> <p>$wR(F^2) = 0.1193$</p> <p>$S = 1.027$</p> <p>14920 yansıma</p> <p>748 parametre</p>	<p>$Z = 2$</p> <p>$D_x = 1.489 \text{ g cm}^{-3}$</p> <p>Mo K_α radyasyonu</p> <p>Birim hücre parametreleri 8547 yansıma kullanılarak bulunmuştur</p> <p>$\theta = 1.55^\circ - 28.25^\circ$</p> <p>$\mu = 0.465 \text{ mm}^{-1}$</p> <p>$T=100(2) \text{ K}$</p> <p>Blok, Renksiz</p> <p>0.15x0.35x0.43 mm</p> <p>$\theta_{\max} = 28.25^\circ$</p> <p>$h = -12 \rightarrow 12$</p> <p>$k = -17 \rightarrow 18$</p> <p>$l = -31 \rightarrow 31$</p> <p>H atomları sınırlanmış ve arıtılmıştır</p> <p>$w = 1 / [\sigma^2(F_0^2) + (0.0625P)^2 + 0.9601P]$</p> <p>$P = (F_0^2 + 2F_c^2) / 3$</p> <p>$(\Delta / \sigma)_{\max} < 0.001$</p> <p>$\Delta\rho_{\max} = 1.111 \text{ e \AA}^{-3}$</p> <p>$\Delta\rho_{\min} = -1.282 \text{ e \AA}^{-3}$</p>
---	---

7.2. C₁₆H₁₆Cl₄N₆O₂P₄ Bileşiği

C₁₆H₁₆Cl₄N₆O₂P₄ bileşiği tetramerik fosfazen olup spiro-ansa-spiro yapıda kristallenmiştir. Asimetrik birimde yarım molekül bulunmaktadır ve üslü atomlar üssüz olanlara (x, y, 1.5-z) simetri operasyonu ile bağlıdırlar. Bu nedenle molekülde N3 ne N1 atomlarından geöen bir ayna düzlemi bulunmaktadır (simetri kodu ('): x, y, 1.5 - z) (şekil 7.4).



şekil 7.4. C₁₆H₁₆Cl₄N₆O₂P₄ molekülünün yapısı. Termal elipsoidler % 40 olasılıkla çizilmişlerdir [simetri kodu ('): x, y, 1.5 - z] [30].

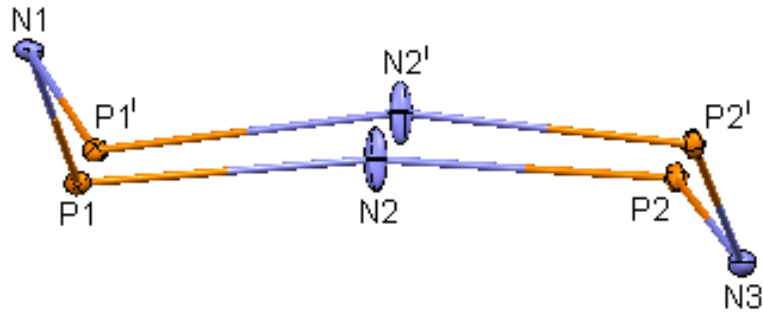
Çizelge 7.6. C₁₆H₁₆Cl₄N₆O₂P₄ kristaline ait atomik koordinatlar ve izotropik eşdeğer yer değiştirme parametreleri.

Atom	x	y	z	$U_{eş}$ (Å ²)
Cl1	0.09282(13)	0.51145(6)	0.63419(4)	0.0384(2)
Cl2	-0.36784(12)	0.46686(6)	0.67238(4)	0.0400(2)
P1	0.03406(10)	0.25399(4)	0.68771(3)	0.01436(16)
P2	-0.06413(11)	0.43140(4)	0.68639(3)	0.01916(18)
O1	-0.0700(3)	0.18675(13)	0.64485(8)	0.0217(4)
N1	-0.0449(5)	0.2297(2)	0.7500	0.0159(6)
N2	-0.0366(6)	0.34173(17)	0.66099(12)	0.0493(9)
N3	0.0039(5)	0.4547(2)	0.7500	0.0214(7)

Çizelge 7.6. (Devam ediyor.)

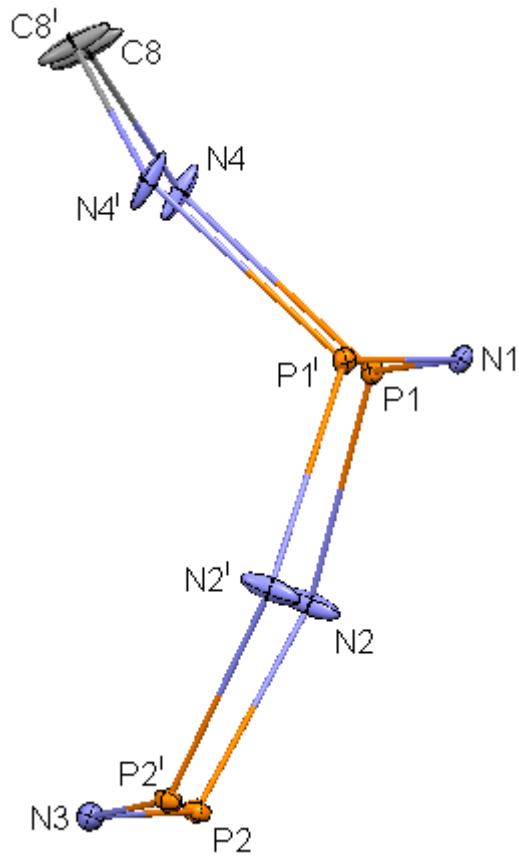
Atom	x	y	z	$U_{eş}$ (Å ²)
N4	0.2872(4)	0.2389(3)	0.67962(11)	0.0492(10)
C1	0.2271(4)	0.19941(18)	0.57686(12)	0.0218(6)
C2	0.3053(5)	0.1798(2)	0.52156(13)	0.0343(8)
C3	0.1887(6)	0.1333(2)	0.48230(14)	0.0370(8)
C4	-0.0120(7)	0.10484(18)	0.49745(13)	0.0351(8)
C5	-0.0959(5)	0.12326(18)	0.55209(13)	0.0286(7)
C6	0.0240(4)	0.17072(16)	0.59066(12)	0.0186(5)
C7	0.3580(5)	0.2509(3)	0.61878(13)	0.0417(10)
C8	0.4308(7)	0.2127(4)	0.72044(14)	0.0722(17)
H2	0.4402	0.1988	0.5110	0.041
H3	0.2446	0.1210	0.4457	0.044
H4	-0.0914	0.0732	0.4710	0.042
H5	-0.2308	0.1040	0.5625	0.034
H7A	0.5066	0.2345	0.6154	0.050
H7B	0.3468	0.3102	0.6086	0.050
H8A	0.4575	0.1541	0.7103	0.087
H8B	0.5605	0.2428	0.7103	0.087
C7	0.3580(5)	0.2509(3)	0.61878(13)	0.0417(10)
C8	0.4308(7)	0.2127(4)	0.72044(14)	0.0722(17)
H2	0.4402	0.1988	0.5110	0.041
H3	0.2446	0.1210	0.4457	0.044
H4	-0.0914	0.0732	0.4710	0.042
H5	-0.2308	0.1040	0.5625	0.034
H7A	0.5066	0.2345	0.6154	0.050
H7B	0.3468	0.3102	0.6086	0.050
H8A	0.4575	0.1541	0.7103	0.087
H8B	0.5605	0.2428	0.7103	0.087

A (N1/P1/N2/P2/N3/P2'/N2'/P1') fosfazen halkası sandalye konformasyonundadır (Şekil 7.5). A halkası için toplam buruşma genliği $Q_T = 0.5951(33)$ Å' dur [36].

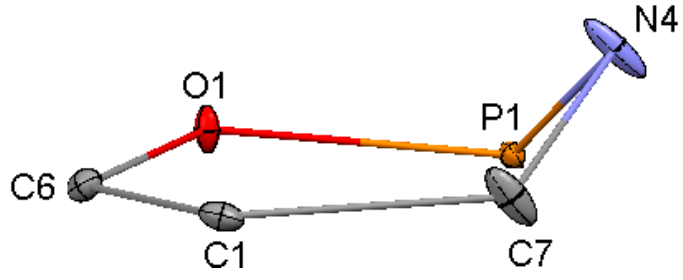


Şekil 7.5. Fosfazen halkasının konformasyonu [simetri kodu ('): x, y, 1.5 – z] [30].

Diğer taraftan A ve B (C8/N4/P1/N1/P1'/N4'/C8') halkalarından oluşmuş bisiklik sistem V şeklindedir (Şekil 7.6).

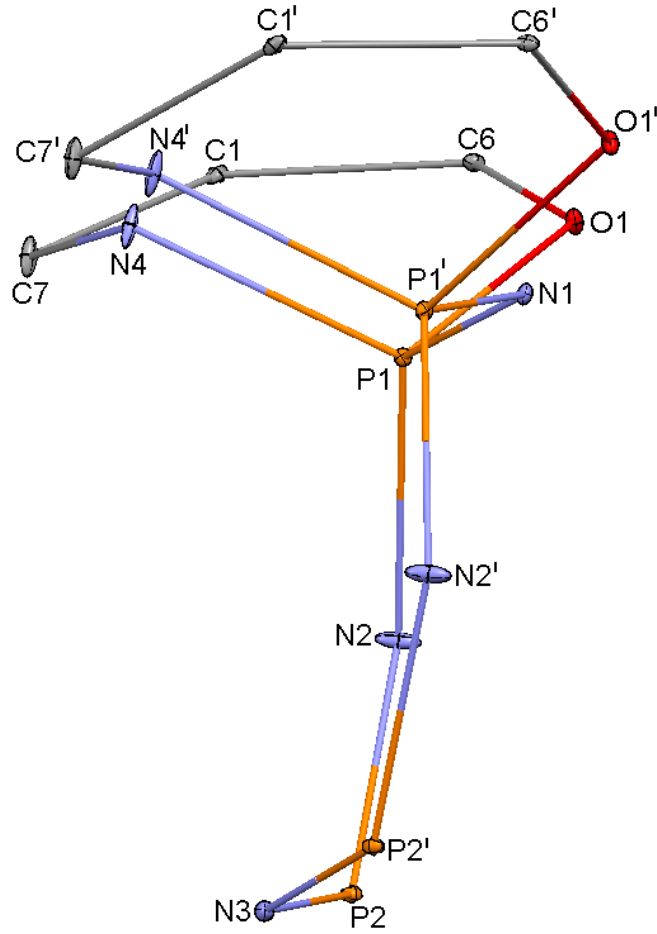


Şekil 7.6. A ve B halkalarından oluşmuş bisiklik sistemin konformasyonu [30].



Şekil 7.7. C(P1/O1/C6/C1/C7/N4) halkasının konformasyonu [30].

C halkası ise, yarım kayık şeklindedir (Şekil 7.7). C halkasının toplam buruşma (puckering) genliği, $Q_T = 0.5019(33) \text{ \AA}$ dur. D(C1-C6) benzen halkası ise beklenildiği gibi düzlemseldir. Şekil 7.8’de A fosfazen halkası ve A ya bağlı, E(P1’/O1’/C6’/C1’/C7’/N4’) ve C(P1/O1/C6/C1/C7/N4) halkalarının konformasyonu görülmektedir.



Şekil 7.8. A fosfazen halkası ve A ya bağlı, E ve C halkalarının konformasyonu [30].

N1, N2, N3, N2' atomları, A fosfazen halkası düzleminden sırası ile, -0.2957(1), -0.0932(1), 0.3112(1) ve -0.0932(1) Å uzaklıkta bulunmaktadır.

A halkasındaki P-N bağ uzunlukları 1.543(3) ile 1.580(3) Å arasındadır ve çift bağ karakteri gösterirler. P1-N4 bağ uzunluğu ise 1.615(3) Å' dur ve çift bağ uzunluğuna oldukça yakın bir değere sahiptir. Bu bağdaki kısalma muhtemelen N4 atomundan fosfazen halkasına elektron transferinden kaynaklanmaktadır. Bu değer $C_{16}H_{16}Cl_2N_5O_2P_3$ spiro-ansa-spiro (trimerik) fosfazende rapor edilen değerle [1.613(5) Å] karşılaştırılabilir [32]. N4 atomu etrafındaki bağ açıları toplamı [359,8(3)°], N4 atomunun trigonal düzlemsel geometride olduğunu gösterir. Bu nedenle N4 atomu 3 farklı grupla bağ yaptığı halde, bir stereojenik merkez olamaz. Öte yandan P1 atomu dört farklı grupla bağ yaptığı için bir stereojenik merkez olması beklenir. P1 atomu etrafındaki bağ açıları toplamı [438,21(17)°] $C_{16}H_{16}Cl_2N_5O_2P_3$ spiro-ansa-spiro (trimerik) fosfazendeki rapor edilen değerle [434,4(3)°] karşılaştırılabilir [32].

Çizelge 7.7. $C_{16}H_{16}Cl_4N_6O_2P_4$ kristaline ait atomlar arası bağ uzunlukları (Å).

Atomlar	Bağ uzunluğu (Å)	Atomlar	Bağ uzunluğu (Å)
P1-O1	1.5882(19)	C3-H3	0.9300
P1-N1	1.5605(14)	C4-C3	1.381(5)
P1-N2	1.580(3)	C4-H4	0.9300
P1-N4	1.615(3)	C5-C4	1.390(4)
P2-Cl1	2.0010(10)	C5-C6	1.383(4)
P2-Cl2	2.0107(11)	C5-H5	0.9300
P2-N2	1.543(3)	C6-O1	1.399(3)
P2-N3	1.5641(14)	C7-N4	1.476(4)
N1-P1	1.5605(14)	C7-H7A	0.9700
N3-P2	1.5641(14)	C7-H7B	0.9700
C1-C2	1.395(4)	C8-C8	1.356(6)
C1-C6	1.388(4)	C8-N4	1.364(4)
C1-C7	1.503(4)	C8-H8A	0.9700
C2-C3	1.374(5)	C8-H8B	0.9700
C2-H2	0.9300		

Çizelge 7.8. C₁₆H₁₆Cl₄N₆O₂P₄ kristaline ait atomlar arası bağ açıları (°).

Atomlar	Bağ Açısı (°)	Atomlar	Bağ Açısı (°)
Cl1-P2-Cl2	101.16(5)	C2-C3-C4	119.6(3)
P1-N1-P1	132.6(2)	C2-C3-H3	120.2
P2-N2-P1	133.8(2)	C3-C2-C1	121.9(3)
P2-N3-P2	137.8(2)	C3-C2-H2	119.1
O1-P1-N4	103.53(16)	C3-C4-C5	120.2(3)
N1-P1-O1	105.75(13)	C3-C4-H4	119.9
N1-P1-N2	118.86(17)	C4-C3-H3	120.2
N1-P1-N4	112.37(14)	C4-C5-H5	120.2
N2-P1-O1	103.45(15)	C5-C4-H4	119.9
N2-P1-N4	111.1(2)	C5-C6-O1	116.0(2)
N2-P2-Cl1	107.48(13)	C5-C6-C1	122.0(3)
N2-P2-Cl2	107.57(16)	C6-O1-P1	119.87(17)
N2-P2-N3	122.55(17)	C6-C1-C2	117.2(3)
N3-P2-Cl1	105.99(12)	C6-C1-C7	122.1(2)
N3-P2-Cl2	109.98(13)	C6-C5-C4	119.0(3)
N4-C7-C1	111.8(3)	C6-C5-H5	120.5
N4-C7-H7A	109.3	C7-N4-P1	112.6(2)
N4-C7-H7B	109.3	C8-N4-P1	127.9(2)
N4-C8-H8A	109.3	C8-N4-C7	119.3(3)
N4-C8-H8B	109.3	C8-C8-N4	133.37(18)
C1-C2-H4	119.1	C8-C8-H8A	103.9
C1-C6-O1	122.0(2)	C8-C8-H8B	103.9
C1-C7-H7A	109.3	H7A-C7-H7B	107.9
C1-C7-H7B	109.3	H8A-C8-H8B	105.4
C2-C1-C7	120.7(3)		

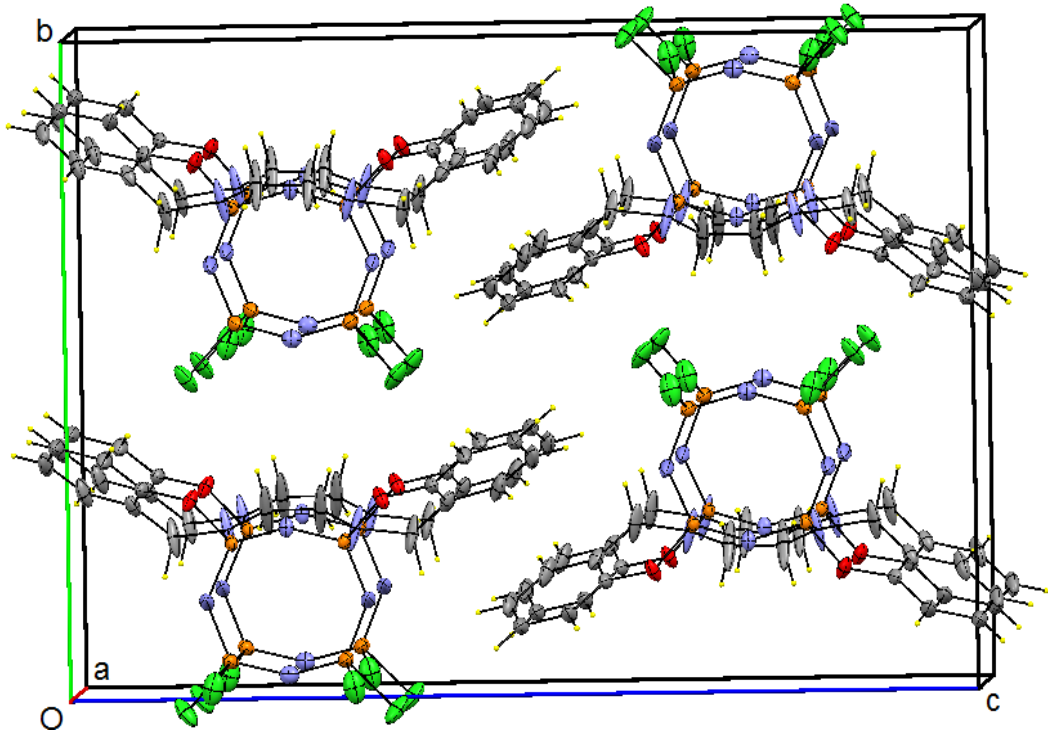
Çizelge 7.9. C₁₆H₁₆Cl₄N₆O₂P₄ kristaline ait torsiyon (burulma) açıları (°).

Atomlar	Torsiyon açısı (°)	Atomlar	Torsiyon açısı (°)
Cl1-P2-N2-P1	129.9(3)	N4-P1-N2-P2	-93.4(4)
Cl1-P2-N3-P2	170.6(3)	C1-C2-C3-C4	0.1(5)
Cl2-P2-N2-P1	-121.9(3)	C1-C6-O1-P1	12.3(3)
Cl2-P2-N3-P2	62.0(4)	C1-C7-N4-P1	-52.1(4)
O1-P1-N1-P1	163.3(2)	C1-C7-N4-C8	124.1(4)
O1-P1-N2-P2	156.1(3)	C2-C1-C6-O1	-180.0(2)
O1-P1-N4-C7	58.7(3)	C2-C1-C6-C5	1.2(4)
O1-P1-N4-C8	-117.1(5)	C2-C1-C7-N4	-159.4(3)

Çizelge 7.9. (Devam ediyor.)

Atomlar	Torsiyon açısı (°)	Atomlar	Torsiyon açısı (°)
N1-P1-O1-C6	-156.9(2)	C4-C5-C6-O1	-179.9(3)
N1-P1-N2-P2	39.4(4)	C4-C5-C6-C1	-1.0(4)
N1-P1-N4-C7	172.3(3)	C5-C4-C3-C2	0.1(5)
N1-P1-N4-C8	-3.4(5)	C5-C6-O1-P1	-168.8(2)
N2-P1-O1-C6	77.5(2)	C6-C1-C2-C3	-0.8(4)
N2-P1-N1-P1	-81.2(3)	C6-C1-C7-N4	21.7(5)
N2-P1-N4-C7	-51.8(4)	C6-C5-C4-C3	0.4(5)
N2-P1-N4-C8	132.5(5)	C7-C1-C2-C3	-179.7(3)
N2-P1-N3-P2	-65.8(4)	C7-C1-C6-O1	-1.1(4)
N3-P2-N2-P1	7.0(5)	C7-C1-C6-C5	-179.9(3)
N4-P1-O1-C6	-38.6(2)	C8-C8-N4-P1	-20.6(7)
N4-P1-N1-P1	51.0(3)	C8-C8-N4-C7	163.9(3)

Şekil 7.9’da $C_{16}H_{16}Cl_4N_6O_2P_4$ molekülünün paketlenme diyagramı gösterilmiştir. Moleküller b-ekseni boyunca dizilmişler ve a-ekseni boyunca istiflenmişlerdir. Birim hücre paketlenmesinde van der Waals bağlarının etkin olduğu düşünülebilir.



Şekil 7.9. $C_{16}H_{16}Cl_4N_6O_2P_4$ molekülünün paketlenme diyagramı [30].

Çizelge 7.10. Kristale ait bilgiler.

Kristal Verileri	
$C_{16}H_{16}Cl_4N_6O_2P_4$	$Z = 4$
$M_r = 590.03$	$D_x = 1.724 \text{ g cm}^{-3}$
Ortorombik, Pbnm	Mo K_α radyasyonu
$a = 6.2692(2) \text{ \AA}$	Birim hücre parametreleri 3861 yansıma kullanılarak bulunmuştur
$b = 15.8111(3) \text{ \AA}$	$\theta = 2.58^\circ - 28.36^\circ$
$c = 22.9393(4) \text{ \AA}$	$\mu = 0.832 \text{ mm}^{-1}$
$\alpha = 90.00^\circ$	T=100(2) K
$\beta = 90.00^\circ$	Blok, Renksiz
$\gamma = 90.00^\circ$	0.18x0.28x0.29 mm
$V = 2273.81(9) \text{ \AA}^3$	
Veri Toplama	
Bruker Kappa APEX II CCD alan difraktometresi	2303 yansıma $ > 2\sigma(I)$
θ -w taraması	$R_{int} = 0.0565$
Soğurma düzeltmesi yapılmıştır	$\theta_{maks} = 28.36^\circ$
$T_{min} = 0.786$	$h = -6 \rightarrow 8$
$T_{maks} = 0.861$	$k = -18 \rightarrow 21$
12173 ölçülen yansıma	$l = -30 \rightarrow 29$
2883 bağımsız yansıma	
Arıtım	
F^2	H atomları sınırlanmış ve arıtılmıştır
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.0466$	$w = 1 / [\sigma^2(F_0^2) + (0.0510P)^2 + 3.9751P]$
$wR(F^2) = 0.1163$	$P = (F_0^2 + 2F_c^2) / 3$
$S = 1.062$	$(\Delta / \sigma)_{maks} < 0.001$
2883 yansıma	$\Delta\rho_{maks} = 0.607 \text{ e \AA}^{-3}$
148 parametre	$\Delta\rho_{min} = -0.838 \text{ e \AA}^{-3}$

BÖLÜM 8

SONUÇLAR

Tez çalışmasında sentezlenen iki kristal yapı, X-ışını kırınımı yöntemiyle aydınlatılmış ve bu kristallere ait bilgilerin ve yorumların uluslararası düzeyde tanınmış “Science Citation Index” kapsamındaki dergilerde yayınlanması için makale haline getirilmesi çalışmaları devam etmektedir.

İlk yapıda asimetrik birimde iki molekül ve yarım molekül sikloheksan çözücü molekülü bulunmaktadır. Bu kristal yapıdaki halkaların düzlemsel olup olmadıkları ele alınmıştır. Beklenildiği gibi sikloheksan sandalye konformasyonundadır. Molekülün paketlenme diyagramında da görüldüğü gibi moleküller c-ekseni boyunca dizilmiş ve a-ekseni boyunca istiflenmiştir. Ayrıca bu yapıdaki sikloheksan çözücü molekülleri moleküllerarası boşluklara yerleşmiştir.

İkinci kristal yapıda ise asimetrik birimde yarım molekül bulunmakta ve molekülde N3 ve N1 atomlarından geçen bir ayna düzlemi bulunmaktadır. Simetri operasyonu (simetri kodu ('): x, y, 1.5 – z) ile üslü atomlar ile üssüz olanlar birbirlerine bağlıdır. Bu kristal yapıdaki halkaların düzlemsel olup olmadıkları ve halkaların konformasyonları ele alınmıştır. Molekülün paketlenme diyagramında da görüldüğü gibi moleküller b-ekseni boyunca dizilmişler ve a-ekseni boyunca istiflenmişlerdir. Kristale ait bilgiler tablolar halinde önceki bölümde verilmiştir.

Elde edilmiş her iki yapıda da kristal paketlenmede Van der Waals bağlarının etkili olduğu düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

1. Allcock H.R., Mang, M.N., Mc Donnel and G.S & Parvez, *Macromolecules*, 20: 2060-2067 (1987).
2. Allcock, H.R., *Chem Rev.*, 72: 315-356 (1972).
3. Allcock H.R. and Riding G.H. & Whittle R.R., *J.Am.Chem.Soc.*, 106, 5561-5567 (1984).
4. Shaw R.A., *Pure Appl. Chem.*, 52: 1063-1097 (1998).
5. Krishnamurty S.S. & Woods M., *Annu. Rep. NMR Spectrsc.*, 19: 175-320 (1987).
6. Allcock H.R., *Chem. Eng. News*, 18: 22-36 (1985).
7. Davies D.B., Clayton A.T., Eaton E.R., Shaw R.A., Egan A., Hursthouse M.B., Sykara D.G., Czomperlik I.P. and Siwy M. & Brandt K., *J. Chem. Soc.*, 122: 12447-12457 (2000)
8. Allcock H.R., Crane A.C. and Morrissey T.C. & Olshavsky A., *Inorg. Chem.*, 38: 280-283 (1999).
9. Wang B. and Rivard E. & Manners I., *Inorg. Chem.* , 41: 1690-1691 (2002).
10. Allcock H.R, Dembek A.A., Mang M.N., Riding G.H. and Parvez M. & Visscher K.B., *Inorg. Chem.*, 31: 27734-2739 (1992).
11. Olshavsky M.A. and Allcock H.R., *Macromolecules*, 28: 6188-6197 (1995).
12. Allcock H.R., Dembek A.A., Kim C., Devine R.L.S., Shi Y. and Steiner W.H. & Spangler C.W., *Macromolecules*, 24: 1000-1010 (1991).
13. Allcock H.R. & Kim C., *Macromolecules*, 24: 2846-2851(1991).
14. Cohen S., Bano W.C., Visscher K.B., Chow M. and Allcock H.R. & Langer R., *J.Am.Chem.Soc.*, 112: 7832-7833 (1990).
15. Dhalluin G., De Jaeger R. and Chambrette J.P. & Potin P., *Macromolecules*, 25: 1254-1258 (1992).
16. Labarre J.F. and Bovin O.J. & Galy J., *Acta. Cryst.*, 35: 1182-1186 (1979).

17. Konar V., Yılmaz Ö., Öztürk A.İ. ve Kırbağ S. & Arslan M., *Bioorg. Chem.*, 28: 214-225 (2000).
18. Break K., Kruszynski R. and Bartzak T.J. & Czomperlik I.P., *Inorg. Chem. Acta.* 322: 138-144 (2001).
19. Beak H., Cho Y. and Lee C. & Shon Y., *Anti Cancer Drugs.*, 11: 715-725 (2000).
20. Cullity B.D., "X-ışınlarının difraksiyonu", *İstanbul Teknik Üniversitesi Matbaası*, İstanbul, 1-137, (1966).
21. İnternet: Elektromanyetik spektrum, <http://www.masalca.com/biyoloji-fizik-kimya/80905-ems-elektromanyetik-spektrum-elektromanyetik-tayf.html>.
22. Altunkulp D., "Diokso (2, 2' – (1, 2 – Fenilenbis (Nitrilometilodin)) bis – (metoksi) fenelot) (2 –) – N, N', O, O') uranyum ve 4 – (2, 4, 6 – trimetoksi benziliden) – 2 – Feniloksazol – 5 – on bileşiklerinin kristal yapı analizi", Yüksek Lisans Tezi, *Dokuz Eylül Fen Bilimleri Enstitüsü*, İzmir, 4-8 (2006).
23. M.J Buerger, "X-Ray Crstallograpy", *Seventh Printing 1966*, USA, 1942.
24. Köksal Y., "Tek kristal x- ışınları kırınım yöntemiyle C₂₆H₁₇F₂N₃OS, C₁₉H₂₀FN₃O₂(II) kristallerinin yapı analizi", Yüksek Lisans Tezi, *Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Samsun, 12-17 (2005).
25. Dikici M., "Katıhal Fiziğine Giriş", *Ondokuz Mayıs Üniversitesi Yayınları*, Samsun, (1993).
26. Keşlioğlu K., "X-ışınları kırınımı ile C₁₅H₁₂OBr₂'nin kristal yapısının araştırılması ve safra taşlarının nitel analizi", Yüksek Lisans Tezi, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kayseri, 26-34 (1996).
27. Glusker J.P., & Trueblood K.N., "Crystal Structure Analysis", *Oxford University Press*, New York, (1985).
28. Köksal Y., "Tek kristal x-ışınları kırınım yöntemiyle C₂₅H₁₇F₂OS, C₁₉H₂₀FN₃O₂(I), C₁₉H₂₀FN₃O₂(II) kristallerinin yapı analizleri", Yüksek Lisans Tezi, *Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Samsun, 21 (2005).
29. Zengin İ., "X-ışınları tek kristal difraktometri ile kırınım şiddeti verilerinin toplanması ve kristal yapı", Yüksek Lisans Tezi, *Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 74-75 (2007).
30. Macrae C. F., Edgington P. R., Mc Cabe P., Pidcock E., Shields G. P., Taylor R., Towler M. and Van de Streek J., *J Appl Cryst.*, 39:453–457(2006)

31. Cremer D. and Pople J. A., "General definition of ring puckering coordinates", *J. Am. Chem. Soc.* 97(6): 1354-1358 (1975).
32. Tercan B., Hökelek T., Dal H., Süzen Y. ve Kılıç Z., "4',4',6',6'-Tetrachloro-3,4-dihydro-3-(6-methylpyridin-2-yl)spiro[1,3,2-benzoxazaphosphinine-2,2'-(2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 -cyclotriphosphazene)]", *Acta Cryst.*, 60: 639-o641 (2004).

ÖZGEÇMİŞ

Satiye Sevim İSAOĞLU 1984 yılında KASTAMONU ili DADAY ilçesinde doğdu. İlköğretimini Selalmaz İlköğretim okulunda ve orta öğretimini Eflani Y.İ.B.O'da tamamladı. KASTAMONU Orhan Şaik Gökyay lisesinden mezun olduktan sonra 2003 yılında Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fizik Bölümü öğrencisi olarak eğitimine devam etti. Lisans eğitimini 2008 yılında iyi bir dereceyle bitirdikten sonra Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans eğitimine başladı.

ADRES BİLGİLERİ

Adres : Cebrail mahallesi
Kuleli sokak No.14A/2
KASTAMONU

Tel : (546) 471 6248
E-posta : satiyesevim@gmail.com