DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

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 BİLEŞİKLERİNİN KRİSTAL YAPI ANALİZİ

Derya ALTUNKULP

Ağustos, 2006
İZMİR

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 BİLEŞİKLERİNİN KRİSTAL YAPI ANALİZİ

Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksel Lisans Tezi
Fizik Bölümü, Fizik Anabilim Dalı

Derya ALTUNKULP

Ağustos, 2006
İZMİR

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

DERYA ALTUNKULP tarafından **Yrd. Doç. Dr. Muhittin AYGÜN** yönetiminde hazırlanan "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 BİLEŞİKLERİNİN KRİSTAL YAPI ANALİZİ" başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Yrd. Doç. Dr. Muhittin AYGÜN
Yönetici

Prof. Dr. Kemal KOCABAŞ
Jüri Üyesi

Prof. Dr. Mustafa EROL
Jüri Üyesi

Prof. Dr. Cahit HELVACI
Müdür

TEŞEKKÜR

Çalışmalarımın her aşamasında yol gösterici olan, her zaman destek ve yardımlarını esirgemeyen değerli danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Muhittin AYGÜN'e teşekkür ederim.

Kimyasal desteklerinden dolayı Derya TOPKAYA ve Rafet KILINÇARSLAN'a teşekkür ederim.

Çalışmam sırasında desteklerinden ve arkadaşlıklarından dolayı Aytaç G. GÖKÇE, Hasan KARABIYIK, Resul SEVİNÇEK, Aylin YILDIZ ve Nazlı BOZ'a teşekkür ederim.

Tüm destek ve yardımlarıyla her zaman yanımda olan aileme ve Çağdaş ÇAĞLAR'a teşekkür ederim.

Derya ALTUNKULP

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 BİLEŞİKLERİNİN KRİSTAL YAPI ANALİZİ**

ÖZ

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 moleküler ve kristal yapıları tek kristal X- ışını kırınımı yöntemiyle çözülmüştür.

Uranyum kompleksi triklinik kristal sisteminde ve P-1 uzay grubundadır. H atomları dışındaki tüm atomların anizotropik arıtımı sonucunda güvenirlik faktörü R=0,037 bulunmuştur. Asimetrik birimde bağımsız iki molekül bulunmaktadır. Kristal yapı içinde moleküller O-H...O ve C-H...O tipi etkileşmelerle dimerler oluşmaktadır.

Azlakton bileşiği de triklinik kristal sisteminde ve P-1 uzay grubundadır. Moleküldeki bağ uzunlukları ve açılar literatürle uyum içindedir. Oksazolon ve fenil halkası hemen hemen aynı düzlemdedir. Kristal yapı van der Waals etkileşmelerinin yanısıra, molekül içi ve moleküller arası C-H...O tipi etkileşmelerle kararlı durumdadır.

Anahtar Sözcükler: Salophone, dioksouranyum, oksazolon, kristal yapı, karben, trimetoksifenil.

THE CRYSTAL STRUCTURE ANALYSIS OF Dioxo (2, 2' – (1, 2 – phenylenebis (Nitrilomethylodyne)) bis – (methoxy) phenoloto) (2 –) – N, N', O, O') uranium and 4 – (2, 4, 6 – trimethoxy benzylidene) – 2 – phenyloxazolel – 5 – one COMPOUNDS

ABSTRACT

Moleculer and crystal structures of Dioxo (2, 2' – (1, 2 – phenylenebis (Nitrilomethylodyne)) bis – (methoxy) phenoloto) (2 –) – N, N', O, O') uranium and 4 – (2, 4, 6 – trimethoxy benzylidene) – 2 – phenyloxazolel – 5 – one have been determined by single crystal X-ray diffraction method.

Uranium complexes is in triclinic crystal system and P-1 space group. The non-hydrogen atoms were refined anisotropically.Reliability factor is found as R=0.037. There is two dependent molecule in the assmetric unit. The crystal structure is dimeric stabilized by interactions the C-H...O and O-H...O type.

Azlacton structure is in triclinic crystal system and P-1 space group. The crystal structure of distances and angles are in consistent with the literature. Oxazolon and fenil rings are almost planar. Crystal structure is stable withine van der Waals interactions inaddition with C-H...O type intra and inter molecular weak interactions.

Keywords: Salophone, dioxouranium, oxazolone, crystal structure, carbene, trimethoxiphenyl.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEŞEKKÜR III
ÖZ IV
ABSTRACT V

BİRİNCİ BÖLÜM- GİRİŞ 1
1.1 Giriş 1

İKİNCİ BÖLÜM -X IŞINLARI VE X IŞINI KIRINIM VERİLERİ 4
2.1 X-Işınlarının Elde Edilmesi 4
2.1.1 X-Işınlarının Elde Edilmesinde Kullanılan Genel Kaynaklar 5
2.1.1.1 Sealed Tüp Jeneratörüyle X-Işını Elde Edilmesi: 5
2.1.1.2 Dönen Anot Jeneratörüyle X-Işını Elde Edilmesi: 6
2.1.1.3 Siklotron X-Işını Kaynakları 6
2.2 X-Işınlarının Özellikleri 7
2.3. X-Işını Kırınım Veriler 8
2.3.1 Kırınım Şiddetlerini Ölçümü 8
2.3.2 X-Işınlarının Bir Kristalden Saçılması 9
2.3.3 Atomik Saçılma ve Kristal Yapı Faktörü 11
2.3.4 Elektron Yoğunluğu Fonksiyonu ve Fourier Sentezi 12
2.3.5 Kırınım Şiddetlerini Etkileyen Faktörler 14
2.3.5.1 Lorentz ve Polarizasyon Düzeltmesi 15
2.3.5.2 Soğurma Faktörü Düzeltmesi 15
2.3.5.3 Debye – Waller Sıcaklık Faktörü Düzeltmesi 16
2.3.5.4 Sönüm Faktörü Düzeltilmesi 19
2.3.5.5 Anormal Saçılma Düzeltilmesi 20

ÜÇÜNCÜ BÖLÜM- KRİSTAL YAPILARIN ÇÖZÜLMESİ 21

3.1 Faz Problemi 21
3.2 Direk Yöntemler 22
3.3 Faz Seti Doğruluğu Kriterleri 26
3.3.1 MABS(Mutlak FOM) 26
3.3.2 R_α FOM 26
3.3.3 NQUAL 27
3.3.4 Ψ_0 FOM 27
3.4 Patterson Sentezi 28

DÖRDÜNCÜ BÖLÜM- KRİSTAL YAPI ARITIMI 31

4.1 Arıtım Yöntemleri 31
4.1.1 En Küçük Kareler Yöntemi 31
4.1.2 Fark– Fourier Yöntemi 33
4.2 Yapı Çözümünde Doğruluk Kriterleri 34
4.2.1 R (Güvenirlik) Faktörü 34
4.2.2 Yerleştirme Faktörü 35
4.2.3 Fark-Fourier Haritası 35
4.2.4 Tahmini Standart Sapmalar 35

BEŞİNCİ BÖLÜM- DENEYSEL ÇALIŞMALAR 36

5.1 $C_{24}H_{23}N_2O_7U$ Molekülü 36
5.1.1 $C_{24}H_{23}N_2O_7U$ Molekülünün Elde Edilmesi 36
5.1.2 $C_{24}H_{23}N_2O_7U$ Molekülünün Yapı Çözümü ve Arıtımı 36
5.1.3 $C_{24}H_{23}N_2O_7U$ Molekülünün Deneysel Sonuçları 38
5.1.4 $C_{24}H_{23}N_2O_7U$ Molekülünün Geometrik Şekilleri 52
5.2 $C_{19}H_{17}NO_5$ Molekülü 56
5.2.1 $C_{19}H_{17}NO_5$ Bileşiğinin Eldesi 56
5.2.2 $C_{19}H_{17}NO_5$ Molekülünün Yapı Çözümü ve Arıtımı 57

5.2.3 $C_{19}H_{17}NO_5$ Molekülünün Deneysel Sonuçları 58
5.2.4 $C_{19}H_{17}NO_5$ Molekülünün Geometrik Şekilleri..... 67

ALTINCI BÖLÜM- SONUÇLAR..... 71

6.1 Sonuç ve Tartışma..... 71

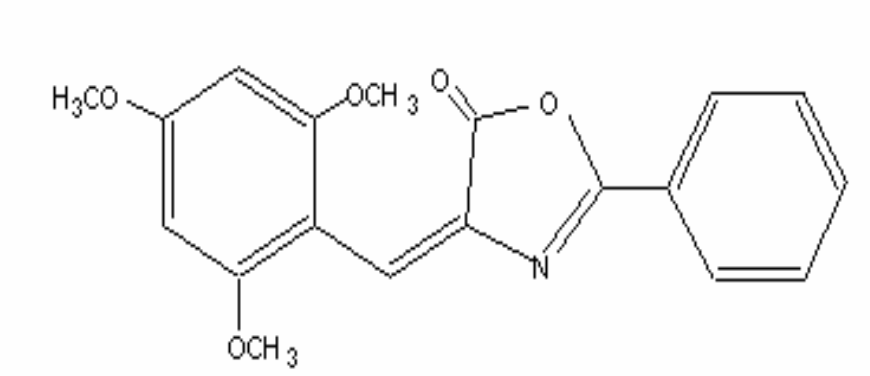
KAYNAKLAR 73

BİRİNCİ BÖLÜM

GİRİŞ

1.1 Giriş

"4-(2,4,6-tirmetoksibenziliden) –2-feniloksazol-5-on" ($C_{19}H_{17}NO_5$) bileşiğinin yapısı tek kristal X-ışını kırınımı yöntemi ile belirlenmiştir. Bileşiğin kimyasal diyagramı Şekil 1.1' de verilmiştir.

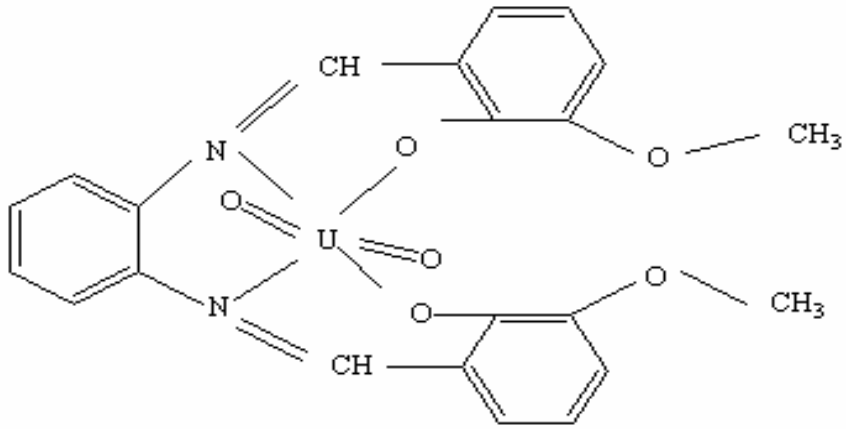


Şekil 1.1 "4-(2,4,6-tirmetoksibenziliden) –2-feniloksazol-5-on ($C_{19}H_{17}NO_5$) kimyasal diyagramı.

5'li hetero halka sistemine sahip bu bileşikler, bir çok bio-kimyasal çalışmaya konu olmuştur. Herbisit ve fungisit olarak biyolojik aktif peptitlerde intermediat olarak pestisit ve agrokimyasal intermediatlarda ilaç olarak kullanılmaktadır (İçli ve diğer, 1994).

Sentezlenen türevde, sülfo ilaçlarının güçlü anti bakteriyel etkisinin modifikasyonla daha da arttığı gösterilmiştir (Joshi, Upadhyay, ve Baxi, 2003). Bu bileşikler ayrıca, fotofiziksel ve fotokimyasal özellikler göstermekte olup, yarı iletken ve optik sistemlerde kullanılabilmektedir (Ertekin ve diğer, 2000).

"Diokso(2, 2' – (1, 2 – Fenilenbis (Nitrilometilodin)) bis – (metoksi) fenelot) (2, –) – N, N', O, O') " ($C_{24}H_{23}O_7U$) tek kristal X-ışını kırınımı yöntemi ile belirlenmiştir. Bu kristalin kimyasal diyagramı Şekil 1.2' de verilmiştir.



Şekil 1.2 "Dioxo[(2,2'-(1,2-phenylenebis(nitrilomethylodyne)]bis- (methoxy) phenoloto)(2-)-N,N',O,O') " ($C_{24}H_{23}O_7U$) kimyasal diyagramı

Dioxo uranyum bileşiklerinin türevlerinden bazıları dioxo[sulfato(2)-O, O']-uranium, uranium bis(acetato-O)dioxo, uranil nitrat, bis(nitrato-O)dioxo uranium hexahydrote dır.

Dioxo[sulfato(2)-O,O']-uranium, çevre için zehirli bir maddedir. Balık ve plankton gibi deniz canlıları için az da olsa zehir etkisi vardır. Pestisit (böcek öldürücü) olarak da kullanılılırlar.

Uranium bis(acetato-O)dioxo elektron mikroskobunda renk verici madde olarak kullanılılır. %1-2 'lik uranil–asetat çözeltileri analitik kimyada indikatör ve titrant olarak kullanılmaktadır. Uranil–asetat çözeltileri, ışığa özellikle UV ışınına oldukça hassastır. Ticari uygulamalarda uranil asetat düşük radyoaktivite gösteren uranyumdan elde edilir. Solunduğu zaman zehirlidir.

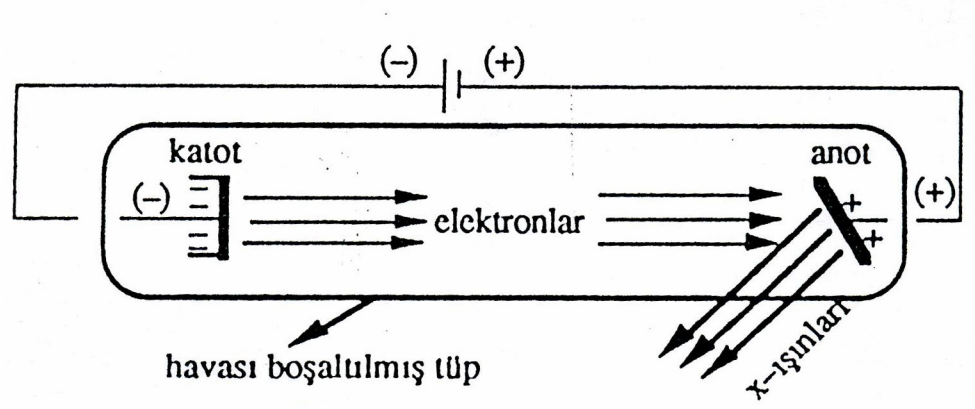
Uranil nitrat, bis(nitrato-O)dioxo uranium hexahydrote, göz ve deri ile temas halinde tahriş edici özelliktedir. Tozları akciğerlere zarar verebilir ve vücutta uranyum tutulmasına yol açarak böbreklere zarar verebilir. Düşük radyoaktivite yaymaktadır.

Kristal yapıların X-ışını verileri, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde bulunan STOE IPDS-II difraktometresiyle toplanmıştır. Daha sonra toplanan veriler SHELXS-97 (Sheldrick, 1998) programı ile çözülmüş ve SHELXL-97 (Sheldrick, 1998) paket programı ile arıtılmıştır. Yapı çözümleri ve geometrik analizler Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde yapılmıştır. Geometrik hesaplamalar ve moleküler grafikler için, WINGX (Farrugia, 1999), ORTEP-3 (Farrugia, 1997), PLUTON (Spek, 1990), PLATON (Spek, 1990), MERCURY 1. 2 (CSDC, 2003) programları kullanılmıştır.

İKİNCİ BÖLÜM

X – IŞINLARI VE X - IŞINI KIRINIM VERİLERİ

2. 1 X - Işınlarının Elde Edilmesi



Şekil 2.1 X - Işını tüpü

Havası boşaltılmış katot ışınları tüpünün katodundan salınan elektronlar, anot ile katot arasına uygulanan yüksek gerilim etkisi altında ivmelenir ve böylece yüksek hızlara ulaşır. Bu hızlı elektronlar, anoda çarptıklarında, anottan X-ışınları yayılır. Bu sırada elektronların enerjisinin sadece yüzde ikisi kadarı 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). Elde edilen keskin çizgi spektrumundaki pikler K, L, M serileri olarak adlandırılırlar.

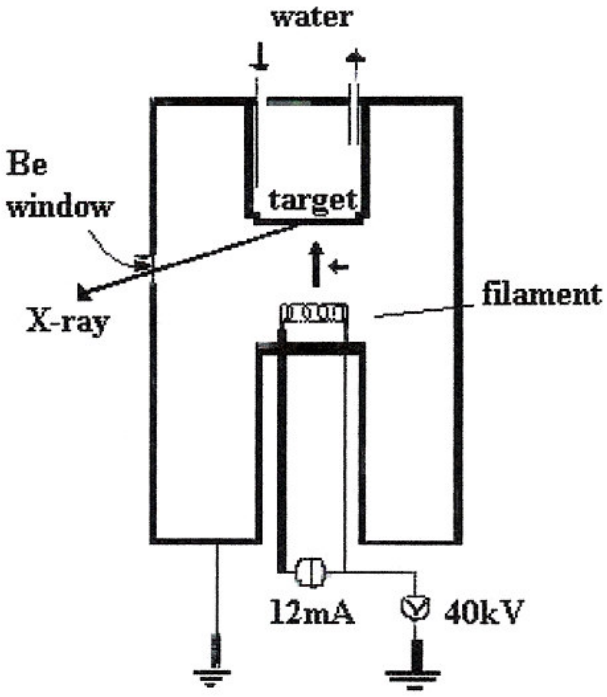
Örneğin, elektronlar tarafından dövülen bakır anot γ=1,5418 Å dalga boyunda, karakteristik ve şiddetli CuK_α çizgisini oluşturur. Erime sıcaklığı yüksek olduğu için, bakır iyi bir hedef maddesidir ve ısıyı iyi ilettiği için de kolay soğutulur. Bu çalışmada X-ışını kırınım verileri MoK_α=0,71073 Å dalga boyunda X-ışınları kullanılarak alınmıştır.

2.1.1 X–Işınlarının Elde Edilmesinde Kullanılan Genel Kaynaklar

Günümüzde yaygın olarak sealed tüp jeneratörü ve dönen anod jeneratörü ile X–ışını elde edilmektedir.

2.1.1.1 Sealed Tüp Jeneratörüyle X–Işını Elde Edilmesi

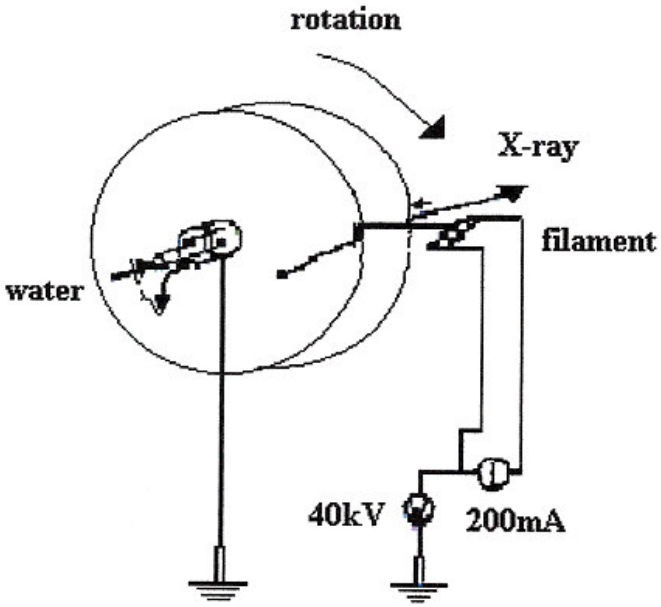
Elektronlar anot ve katot arasına 40-50 kV'luk bir potansiyel farkı uygulanarak tungsten filamandan (katot) hedef metale doğru hızlandırılırlar. Elektronların anoda çarpması sonucu küçük oranlarda X-ışını, büyük oranda ise ısı açığa çıkar. Oluşan bu ısıyı ortadan kaldırmak için anot suyla soğutulur. Su hızlı bir şekilde anoda çarptırılır. Bunun amacı o alanda oluşacak olası su buharı engelini aşmaktır. Bu engelin aşılamaması, soğutma sistemini çalışmaz hale getirir.



Şekil 2.2 Sealed Tüp Jeneratörü.

2.1.1.2 Dönen Anot Jeneratörüyle X Işını Elde Edilmesi

Hedef metalin bulunduğu alandaki ısıyı daha verimli bir şekilde transfer etmek amacıyla geliştirilmiştir. Böylece elektronların etki alanı genişletilmiş olur.

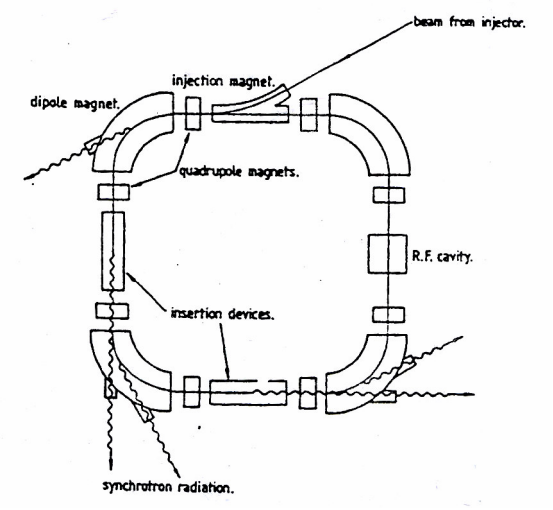


Şekil 2.3 Dönen Anot Jeneratörü.

Dönen anot jeneratörü mekanik olarak Sealed tüp jeneratöründen daha karmaşıktır. Bu jeneratör için yüksek vakumlu bir sistem ve vakumu korumak için özel Sealedler gerekmektedir. Ayrıca dönen anot jeneratörü, Sealed tüp jeneratörlerinden 5-6 kat daha pahalıdır. Küçük moleküllü kristallerin birçoğu için Sealed tüp jeneratörleri az masraf ve bakımla yeterli şiddette X-ışını üretir. Bununla birlikte dönen anot jeneratörlerinin çoğu makro moleküller X-ışını kırınım laboratuarlarında bulundurulur.

2.1.1.3 Synchrotron X-Işını Kaynakları

X-ışınları elektron ve pozitronların synchrotron halkası içindeki bir magnetik alanda hızlandırılmasıyla da elde edilebilirler. Yörüngeye gönderilen elektron veya pozitronlar güçlü dış manyetik alanda yönelirler. Bu sistemde, X-ışınlarının şiddetini arttırmak için wiggler ve undulator gibi ilave parçalar kullanılmaktadır.



Şekil 2.4 Synchrotron X-ışını kaynakları.

2.2 X-Işınlarının Özellikleri

Yüksek hızlarla metal bir hedef üzerine çarpan serbest elektronlar, enerjilerinin tamamı veya bir kısmını çarpmış oldukları metal atomlarına devrederek, çok küçük dalga boylu elektromagnetik dalgaların salınmasına neden olurlar.

- X-ışınları, dalga boyları çok küçük (0,1–100 Å) enerjileri çok büyük elektromagnetik dalgalardır.
- Normal ışıkta olduğu gibi kırınım, girişim, kutuplanma gibi özelliklerin yanı sıra gazları iyonlaştırırlar.
- Flüoresans ve fotoelektrik olay oluşturur, fotoğraf plağı üzerinde iz bırakırlar.
- Oldukça 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 magnetik alandan etkilenmezler.

2.3 X–Işını Kırınım Verileri

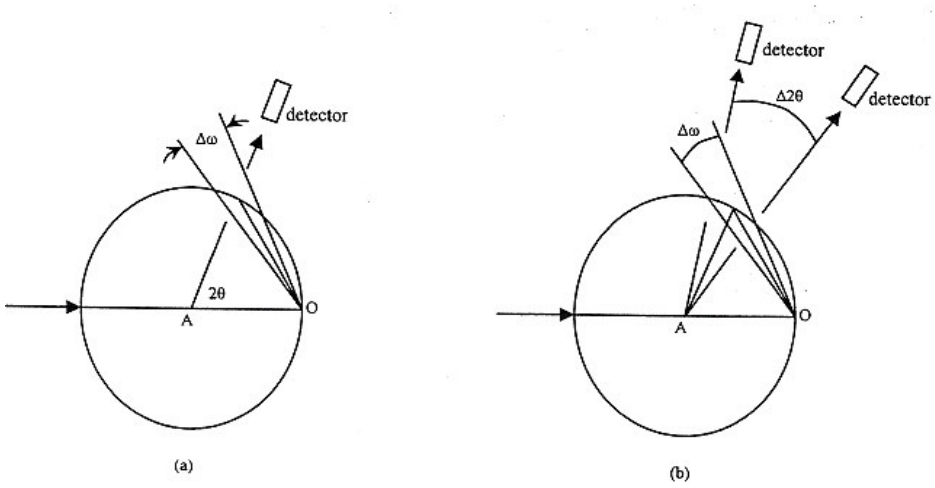
2.3.1 Kırınım Şiddetlerini Ölçme Yöntemleri

1. Sabit kristal–Sabit sayaç yöntemi:

Kristal maksimum şiddeti yansıtacak şekilde, sayaç ise bu şiddeti algılayacak konumda ayarlanır. Kristal sabit bir yansıma konumunda tutulduğunda, sayaçta 2θ konumunda sabit tutularak şiddet ölçülür.

2. Dönen kristal–Sabit sayaç yöntemi (w-taraması) :

Sayaç 2θ konumunda sabit dururken, kristal difraktometrenin w ekseni etrafında kendi yansıma aralığı etrafında döndürülerek, kırınım verileri toplanır.



Şekil 2.5 Difraktometre tarama biçimleri (a) w taraması (b) w -2θ taraması.

3. Dönen kristal–Dönen sayaç yöntemi (2θ veya w-2θ taraması) :

Kristal w ekseni etrafında belli bir açısal hızla dönerken, sayaçta kristalin hareketine eşlenmiş olarak, kristalin açısal hızının iki katı kadar hızla dönerek şiddet verileri toplanır (Giacovazzo, 1992).

2.3.2 X-Işınlarının Bir Kristalden Saçılması

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

$$\vec{F} = f_1.e^{i\phi_1} + f_2.e^{i\phi_2} + ... + f_j.e^{i\phi_j} + ... + f_N.e^{i\phi_N} \qquad (2.3)$$

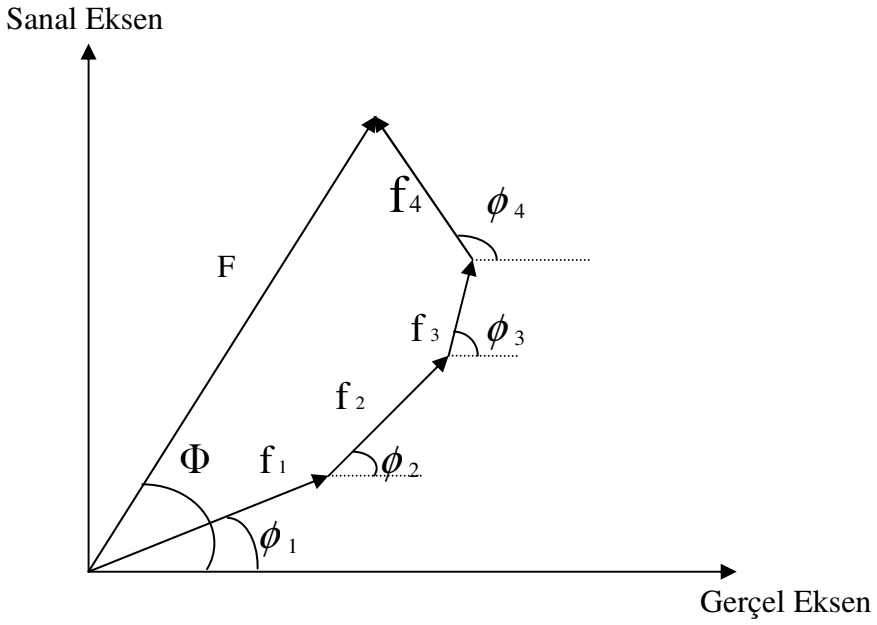
$$\vec{F} = \sum_{j=1}^{N} f_j e^{i\phi j} \qquad (2.4)$$

olacaktır. Buradan f_j, atomik saçılma faktörüdür.

Bu toplamın vektörel faz diyagramı üzerindeki gösterimi Şekil 2.6' da verilmiştir. Vektörel faz diyagramında toplam;

$$\vec{F} = |F|.e^{i\phi} \qquad (2.5)$$

olarak ifade edilir.



Şekil 2.6 Yapı faktörlerinin vektörel faz diyagramı üzerindeki gösterimi.

$\vec{F}$'nin büyüklüğü;

$$|F|^2 = \vec{F}.\vec{F}^* \tag{2.6}$$

$$\vec{F}^* = |F|.e^{-i\phi} \tag{2.7}$$

ile ifade edilir.

A ve B sırasıyla yapı faktörü $\vec{F}$'nin gerçel ve sanal bileşenleri ve ϕ faz açısı olmak üzere;

$$|F| = (A^2 + B^2)^{\frac{1}{2}} \tag{2.8}$$

$$A = \sum_{j=1}^{N} f_j Cos\phi_j \text{ ve } B = \sum_{j=1}^{N} f_j Sin\phi_j \tag{2.9}$$

yazılabilir.

$$\tan\phi = \frac{B}{A} \tag{2.10}$$

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

$$S_j = \lambda(hx_j + ky_j + lz_j) \tag{2.11}$$

ile ifade edilir.

Faz farkı ise;

$$\phi_j = \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right) S_j \quad \text{veya} \quad \phi_j = 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \tag{2.12}$$

olur.

2.3.3 Atomik Saçılma ve Kristal Yapı Faktörü

f_j çarpanı, ilkel hücredeki j. atomun saçılma gücünün bir ölçüsüdür. f_j' nin değeri atomik elektronların sayısına ve dağılımına, gelen ışının dalga boyuna ve saçılma açısına bağlıdır. Genel olarak atomik saçılma faktörü, bir atomdaki elektron dağılımından saçılma genliğinin bir elektrondan saçılma genliğine oranıdır (Kittel, 1986).

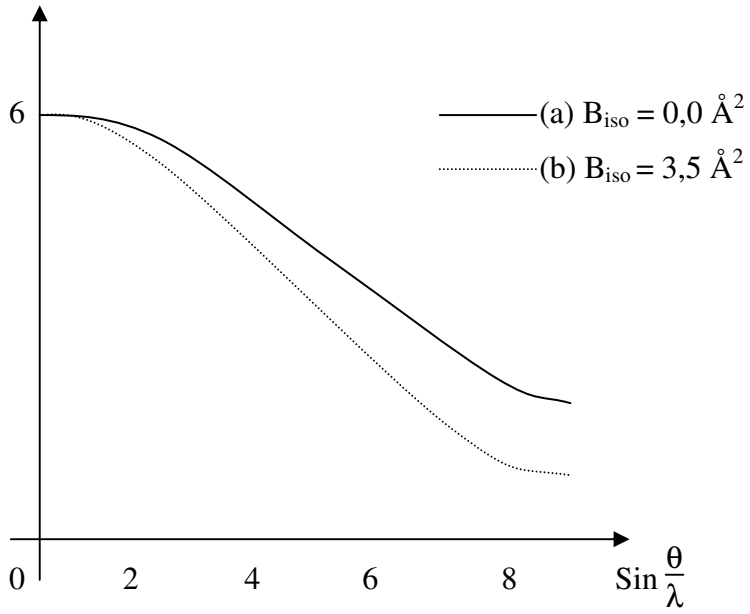
Bir katıdaki elektron yoğunluğu, X–ışını kırınımında görüldüğü kadarıyla, aynı atomların serbest durumdaki elektron yoğunluğuna çok yakındır.

Kristal yapı faktörü F ise, birim hücredeki tüm atomlardan saçılan toplam dalga genliğinin, bir elektrondan saçılan dalga genliğine oranı olarak tanımlanır. Eğer (2.12) denklemi (2.4) denkleminde yerine yazılırsa yapı faktörü için;

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^{N} f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \tag{2.13}$$

ifadesi elde edilir. Atomik saçılma faktörünün (f_j), Sin $\frac{\theta}{\lambda}$ ile değişim grafiği, ısısal titreşimleri göz önüne alınan (a) ve alınmayan (b) biçimiyle Şekil 2.7' de verilmiştir.

$f_j \exp(-B_{iso} \sin^2 \theta / \lambda^2)$



Şekil 2.7 Atomik Saçılma Faktörü.

Saçılma açısının artması veya gelen ışınların dalga boyunun azalması durumunda girişim artar ve f_j azalır. Sin $\frac{\theta}{\lambda}$' nın bir fonksiyonu olarak f_j' nin azalması verilen bir kristal için hkl' nin bir fonksiyonudur.

2.3.4 Elektron Yoğunluğu Fonksiyonu ve Fourier Sentezi

Bir kristalin üç boyutta görüntüsünü oluşturabilmek için Fourier serileri kullanılır. Çünkü bu seriler düzenli periyodik fonksiyonlardır. Kristallerde periyodik olmaları nedeni ile elektron yoğunluğu fonksiyonu, Fourier serileri türünden yazılabilir. Birim hacimdeki elektron sayısı ya da x, y, z noktasındaki elektron yoğunluğu;

$$\rho(x,y,z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} . e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \qquad (2.14)$$

şeklinde yazılabilir.Kristal yapı faktörü ise,

$$F_{hkl} = | F_{hkl} | e^{i\phi} \tag{2.15}$$

şeklinde yazılabilir.

Burada V birim hücre hacmidir. F_{hkl} ise hkl seti için yapı faktörüdür. O halde gerçek uzaydaki elektron yoğunlukları, ters örgü uzayında yapı faktörlerine karşı gelmektedir.

$$\phi = 2\pi(hx + ky + lz) \tag{2.16}$$

idi.

Bu durumda,

$$\rho(x,y,z) = \frac{l}{V} \sum_h \sum_k \sum_l | F_{hkl} | .e^{i\alpha}.e^{-i\phi}$$

$$= \frac{l}{V} \sum_h \sum_k \sum_l | F_{hkl} | \{Cos(\phi - \alpha) - i(Cos\alpha Sin\phi - Sin\alpha Cos\phi)\} \tag{2.17}$$

olur.

Burada toplam tüm h, k, l üzerindedir. Bu değerler üzerine sınırlama getirilerek;

$$\rho(x, y, z) = \frac{| F(0,0,0) |}{V} + \frac{2}{V} \sum_{h=0}^{\infty} \sum_k \sum_l | F | .Cos(\phi - \alpha) \tag{2.18}$$

olacaktır.

O halde |F| ve α bilinirse her x, y, z noktasında elektron yoğunluğu bulunabilir. Böylece üç boyutlu elektron yoğunluk haritaları oluşturulur. Bu haritalarda elde edilen piklerden atom konumları belirlenir. Deneysel olarak ölçülen kırınım şiddetleri, kristal yapı faktörlerinin sadece genliklerini verdiğinden, üç boyutlu

elektron yoğunluğu haritasının çıkarılabilmesi için, ϕ(hkl) fazlarının da bulunması gerekir. Bu çalışmada fazların bulunması için organik bileşik Direk yöntemler ve organometalik bileşik için Patterson sentezi kullanılmıştır.

2.3.5 Kırınım Şiddetlerini Etkileyen Faktörler

Elektronik şiddet ölçümlerinin, kullanılabilir kırınım verilerine dönüştürülmesi işlemine "verilerin düzeltilmesi" denir. Şiddetin maksimum olduğu her nokta için veri düzeltilmesi; bağıl ortam şiddetinin azalması, aletin geometrisi için gerekli düzeltmeler, kristalin bozulma düzeltmeleri, eşdeğer verilerin ortalamasının alınması ve piklerin integrasyonunu içerir.

Bir kristalden saçılan dalganın şiddeti, kristal yapı faktörünün karesi ile orantılıdır.

$$I(hkl) \approx |F(hkl)|^2 \qquad (2.19)$$

Bu orantıyı eşitliğe dönüştürmek için, bazı geometrik ve fiziksel düzeltmeler yapmak gerekir. Düzeltme terimlerini de kapsayan, Bragg yansıma şiddetlerini veren ifade;

$$I(hkl) = K.L.p.T.A.E.|F(hkl)|^2 \qquad (2.20)$$

olur.

Bu ifadede;
K=Skala faktörü
L= Lorentz faktörü
P= Polarizasyon (Kutuplama) faktörü
T= Debye – Waller Sıcaklık faktörü
A= Soğurma faktörü
E= Sönüm katsayısı

olarak gösterilir.

Ölçülen I(hkl) kırınım şiddetlerinin kristal yapı tayininde kullanılabilmesi için, ölçülen şiddetlere bu düzeltmelerin uygulanarak F(hkl) değerlerinin elde edilmesi gerekir.

2.3.5.1. Lorentz ve Polarizasyon Düzeltmesi

Lorentz faktörü kullanılan şiddet ölçme tekniğine bağlıdır. Bir yansımanın Bragg koşulunu sağlanması için, herhangi bir ters örgü noktasının yansıma küresi üzerinde bulunması gereklidir. Deneysel çalışmada kristalin dönü hareketi süresince açısal hızı sabit olduğundan, farklı ters örgü noktalarının yansıma küresi üzerinde kalma süresi farklıdır. Bu süre farklılığı ölçülen şiddet değerlerini etkileyeceğinden, düzeltilmesi gereklidir.

İncelediğimiz kristale gelen kutuplanmamış X-ışınları, kristalden kutuplanmış olarak yansır. Bu kutuplanma X-ışınlarında şiddetlerinde bir azalma meydana getirir. X-ışınlarının şiddetlerindeki bu azalmadan kaynaklanan düzeltme terimine polarizasyon (kutuplanma) düzeltmesi denir.Verilere yansıyan bu şiddet kaybının düzeltilmesi gerekir.

2.3.5.2 Soğurma Faktörü Düzeltmesi

X-ışınları kristalden geçerken soğurulmaya uğrarlar. I_0 gelen demet şiddeti, μ lineer soğurma katsayısı ve x kristal kalınlığı ise;

$$I=I_0.e^{-\mu x} \qquad (2.21)$$

Lambert-Beer yasası ile verilir. Kristal yoğunluğu ρ olmak üzere kütle soğurma katsayısı;

$$\frac{\mu}{\rho} = \sum_{j=1}^{N} wj\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_j = k.\lambda^3.z^3 \qquad (2.22)$$

ile ifade edilir. Burada w_j, j. atomun moleküldeki yüzdesidir. Bu bağıntı kullanılarak lineer soğurma katsayısı hesaplanabilir. Kütle soğurma katsayı ifadesinde k bir sabit, Z ise soğurucu atom numarasıdır. Z büyük ise şiddet verilerinin toplanmasında küçük dalga boylu ışınlar kullanılmalıdır.

Soğurmanın açıya bağlı olup olmadığı düşünüldüğünde, Furnas yöntemi önem kazanır. Bu yöntemde değişik açılardaki soğurma miktarlarının aynı olduğu söylenir. Bu kabulde soğurma yalnızca kristali döndüren ϕ eksenin açısına bağlıdır. θ açısı küçük iken gelen demetin gördüğü örneğin alanı büyüktür. Fakat X-ışının nüfusunun etkin derinliği küçüktür. θ büyük iken demetin gördüğü alan küçük fakat nüfuz derinliği büyüktür. Sonuçta, bu etkiler birbirini dengeler.

Bir diğer nokta ise; kristal kalınlığı arttıkça soğurma artar ve şiddet azalır. Diğer taraftan yansımaya katkıda bulunan düzlemlerin sayısı da artar ve dolayısıyla X- ışını şiddeti de artar. Böylece çelişkili bir durum ortaya çıkmaktadır. Bunu gidermek için, seçeceğimiz kristalin boyutlarını çok iyi belirlemeliyiz. Optimum kalınlık 2 /μ dür.

2.3.5.3 Debye – Waller Sıcaklık Faktörü Düzeltmesi

Isısal harekette X-ışınları üzerinde bir etki yaratır. Normal saçılma faktörü eğrileri, sabit bir atomda elektron dağılımı temel alınarak hesaplanır. Fakat gerçekte kristaldeki atomlar bulundukları noktalar etrafında sürekli titreşirler. Titreşim büyüklüğü sıcaklığa, atom kütlesine ve çevresindeki atomlarla olan etkileşim kuvvetine bağlıdır. Genelde çok yüksek sıcaklıklarda titreşim de çok büyük olur. Isısal hareket, elektron bulutunun daha büyük bir hacme yayılmasına ve bu nedenle gerçek atomun saçılma gücünün daha hızlı bir şekilde azalmasına sebep olur. Şekil 2.7 saçılma gücünün değişimi;

$$\exp[-B(Sin^2\theta)/\lambda^2] \qquad (2.23)$$

şeklinde ifade edilir. B atomik titreşim genliğinin karesinin ortalamasıyla s(u^2) orantılı olup, izotropik sıcaklık faktörü olarak bilinir.

$$B = 8\pi^2 \overline{u^2} \tag{2.24}$$

Böylece gerçek bir atom için saçılma faktörü şöyledir:

$$f = f_0 \exp\left[-B \frac{Sin^2\theta}{\lambda^2} \right] \tag{2.25}$$

Burada f_0, mutlak sıfırdaki saçılma genliği ve f deneyin yapıldığı sıcaklıktaki saçılma genliğidir. Lorentz polarizasyon (Lp) düzeltmesi yapıldıktan sonra elde edilen ortalama şiddet ,

$$\overline{I} = \left\langle | F_{ölç} |^2 \right\rangle_{ort} \tag{2.26}$$

ile ifade edilir.

Birim hücresi N atomlu bir yapı için teorik ortalama şiddeti;

$$\overline{I}_{hes} = \sum_{i=1}^{N} f_i^2 \tag{2.27}$$

olur.

Denklem (2.25) ile (2.26) un birleşmesiyle,

$$\overline{I}_{ölç} = \sum_{i=1}^{N} f^2{}_{oi} \exp\left(-B \frac{Sin^2\theta}{\lambda^2} \right) \tag{2.28}$$

elde edilir.

Burada B bütün atomlar için sabittir ve hesaplanabilir.

$$\bar{I}_{ölç} = \exp\left(-B\frac{Sin^2\theta}{\lambda^2}\right)\sum_{i=1}^{N} f_{oi}^{\ 2} \tag{2.29}$$

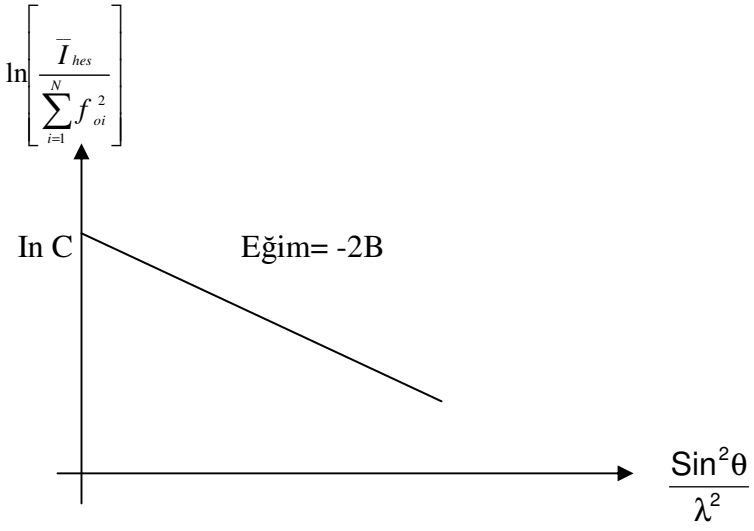
Ayrıca,

$$\bar{I}_{hes} = C\,\bar{I}_{ölç} \tag{2.30}$$

$$\bar{I}_{hes} = C\exp\left(-B\frac{Sin^2\theta}{\lambda^2}\right)\sum_{i=1}^{N} f_{oi}^{\ 2} \tag{2.31}$$

elde edilir. Her iki tarafın logaritması alınırsa;

$\ln\left[\dfrac{\bar{I}_{hes}}{\sum_{i=1}^{N} f_{oi}^{2}}\right]$ değerinin, $\dfrac{Sin^2\theta}{\lambda^2}$ ifadesine göre grafiği Şekil 2.8 de gösterilmiştir. Bu grafiğin eğimi –2B olarak bulunmuştur. Böylece izotropik sıcaklık faktörü B, eğimden doğrudan elde edilebilir.



Şekil 2. 8 Wilson çizimi

Burada C ise, $|F_{ölç}|$ ve $|F_{hes}|$ arasında k, skala sabitine bağlıdır.

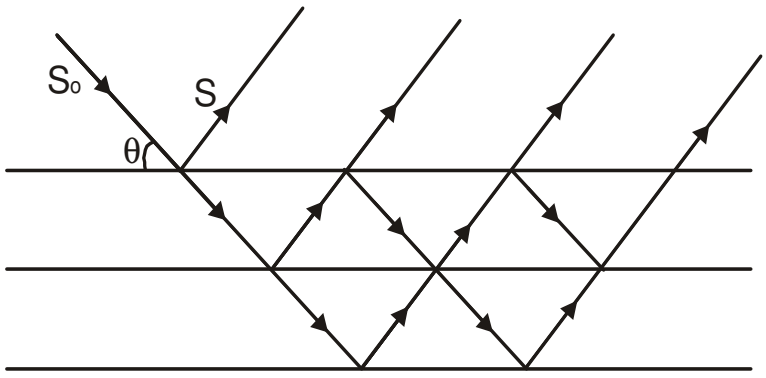
$$k = \frac{1}{\sqrt{c}} \tag{2.32}$$

$$|F_{ölç}| = k.|F_{hes}| \tag{2.33}$$

olur (Stout & Jensen, 1989).

2.3.5.4 Sönüm Faktörü Düzeltmesi

Sönüm düzeltme faktörü kristalin mozaik yapısına bağlıdır. Birincil ve ikincil sönüm olmak üzere iki bileşene ayrılır. Ancak ikincil sönüm düzeltmesi daha önemli olup, mozaik blokların birbirine paralel olmasından kaynaklanır. Gelen demetin örgü düzlemlerinden birincisi ile karşılaşması sonucunda, ilk şiddetin önemsiz bir kısmı yansır ve alttaki düzlemlere gelen ışınların daha azı düşer. İkincil sönüm katsayısı bu şiddet azalmasını düzelten katsayısıdır. Kırınıma uğrayan ışınların şiddetlerindeki bu azalma, daha çok mükemmel kristallerde ve $\frac{\text{Sin}\theta}{\lambda}$, nın küçük olduğu değerlerde, yüksek şiddetli yansımalar için gözlenir. İkincil sönüm, çizgisel soğurma katsayısının bir miktar artmasına eşdeğer olmasından dolayı, yeterince küçük kristaller için ihmal edilir ($|F_{hes}| < |F_{ölç}|$).



Şekil 2.9 Örgü düzlemlerinin bir ailesinden çoklu yansımalar.

Birincil sönüm ise, her bir mozaik blok içindeki dinamik etkilerden dolayı, şiddet kaybının düzeltilmesini sağlar. Bragg yansıma açısında gelen her ışınım, farklı örgü düzlemlerinden birçok yansımaya uğrar. Tek sayılı yansımalardan sonra dalganın yönü, kırılan demetle aynı olurken, çift sayılı yansımalardan sonra ilk demetle aynı olur. Her saçılma λ/4'lük bir faz farkı doğurur. Böylece S_o doğrultusuna sahip saçılmamış ışıma Şekil 2.9 daki gibi, π faz farklı iki kat olarak saçılan ışıma ile birleşir ve yok edici girişim ortaya çıkar. Aynı şartlar, kırılan dalganın yönü içinde olan dalgalar için de geçerlidir. Sonuçta gelen ve kırılan demetlerin her ikisinin de şiddetleri dinamik etkilerden dolayı zayıflar. Birinci düzlemden yansıyan ışınlarla, iç düzlemlerden yansıyan ışınlar arasında faz farklarından dolayı oluşan bu şiddet kaybı, ölçülen şiddet yanında çok küçüktür (Giacovazzo, 1992).

2.3.5.5 Anormal Saçılma Etkisi

Elektronlar çekirdeklere, atomik alan şiddeti ve elektronların kuantum durumuna göre bağlanmasından dolayı, doğal frekanslı titreşkenler olarak göz önüne alınmak zorundadır. Eğer gelen demetin frekansı, bu doğal frekans bölgesinde ise rezonans oluşacaktır. Bu şartlar altında saçılma anormal olarak adlandırılır (Giacovazzo, 1992). Atomik saçılma faktörüne f_a ile gösterilirse,

$$f=f_a+\Delta f'+if''=f'+if'' \qquad (2.34)$$

olarak ifade edilir. Δf´ ve f´´ saçılma düzeltmelerinin gerçel ve sanal kısımları olarak adlandırılır.

Sonuç olarak, anormal saçılmalar faz kaymalarına neden olacağından, atomik saçılma faktörünün değerini değiştirecektir. Bu değişim özellikle simetri merkezi olmayan yapılarda daha belirgindir. Bu durumda Fridel yasası geçersiz kalmakta ve F(hkl) ile $F(\overline{hkl})$ birbirinden çok farklı olabilmektedir.

Anormal saçılma etkilerini engellemek için deneyde kullanılan X-ışınlarının frekanslarını, elektronların doğal frekans aralığının dışında seçmek gerekir.

ÜÇÜNCÜ BÖLÜM

KRİSTAL YAPILARIN ÇÖZÜLMESİ

3.1 Faz Problemi

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

ρ(xyz) olarak gösterilen herhangi bir x, y, z noktalarındaki elektron yoğunluğu,

$$\rho(xyz)= \frac{1}{V_c} \sum_{hkl=-\infty}^{\infty}\sum F(hkl) \exp(-2\pi i(hx+ky+lz)) \qquad (3.1)$$

dir. Burada V_c, birim hücrenin hacmidir. F(hkl), hkl seti için yapı faktörü,faz açısı ise,

$$\phi = 2\pi(hx+ky+lz) \qquad (3.2)$$

dir.Denklem 3.2 deki eşitlik 3.1 de yerine yazılırsa,

$$\rho(xyz)=\frac{|F(000)|}{V_c} + \frac{2}{V_c} \sum_{hkl=-\infty}^{\infty}\sum (A\cos\phi + B\sin\phi) \qquad (3.3)$$

$$A=|F|\cos\alpha \text{ ve } B=|F|\sin\alpha \qquad (3.4)$$

denklemlerinden elektron yoğunluğu,

$$\rho(xyz)=\frac{|F(000)|}{V_c} + \frac{2}{V_c} \sum_{hkl=-\infty}^{\infty}\sum |F| \cos(\phi - \alpha) \qquad (3.5)$$

ifadesi elde edilir.

Her hkl değeri için |F| ve α bilinirse, bütün x, y, z noktalarında elektron yoğunluğu hesaplanıp, üç boyutlu elektron yoğunluğu haritası oluşturulabilir. Ancak deneysel ölçümlerle |F| yapı faktörü genliği bulunurken faz açısı hesaplanamaz. Bu durum, X-ışını kristalografisinin en önemli problemlerinden faz problemidir (Glusker & Trueblood, 1985).

3.2 Direk Yöntemler

Direk yöntemlerde yapı faktörlerinin fazları doğrudan gözlenen yapı faktörlerinin genliklerinden elde edilir. Yapı faktörlerinin genlikleri ve fazları arasında ilişki kurulurken matematiksel bağıntılar yanında, fiziksel temeller de dikkate alınır.

Elektron yoğunluğu fonksiyonu hiçbir yerde negatif olamaz. Bir elektronun uzayda belli bir x, y, z noktasında bulunma olasılığı sonlu bir değerdir. Sıfır olabilir ama negatif olamaz. Dolayısıyla, elektron yoğunluğu haritaları atomların bulunduğu konumlarda yüksek değerlere sahiptir. Onun dışında hemen hemen sıfırdır.

Simetri merkezine sahip yapılarda, simetri merkezi fazların hesaplanmasında orjin noktası olarak alınır. Bu durumda α faz açısı 0° ve 180° olabilir. Simetri merkezi olmayan yapılarda ise α, 0° ile 360° arasında değişecektir.

Kırınım deseninde farklı yansımalar için bir bağıntı türetme de mümkündür. Simetri merkezi olan yapılarda, bu ilişkiler yapı faktörü işaretinden türetilir. $\alpha=0^o$ için $F=|F_{hkl}|$ olur iken, $\alpha=180^o$ için $F=-|F_{hkl}|$ olacaktır.

Daha önce birim hücre orjini simetri merkezi olarak seçilirse yapı faktörü fazlarının 0° ve 180° olacağını görmüştük. Her fazı bu iki değerden birine sınırlayarak, orjinin simetri merkezlerinden birinde bulunması sağlanabilir. Orjinin konumunu, bir simetri merkezinden diğerine kaydırdığımızda yapı faktörü fazları etkilenecektir. Buna göre, yapı faktörlerinin fazlarının hesaplanmasındaki doğruluk, orjinin iyi bir şekilde belirlenmesi ile sağlanır. Bu durumda, olası konumların her birine orjin taşınarak, yapı faktörlerinin orjin ötelenmesinden nasıl etkilendiğine

bakılır. Orjin değişiminden etkilenmeyen ve sadece yapı tarafından kontrol edilen fazlara ve bu fazlar arasındaki lineer kombinasyonlara "yapı değişmezleri" denir. Orjin seçiminden bağımsız, fakat orjin ötelenmelerinden etkilenen fazlara ve bu fazların lineer kombinasyonlarına "yapı yarı değişmezleri" denir. Yapı değişmezinin en basit örneği bir yansımanın şiddeti veya $|F|^2$ dir. Şiddet ölçülebildiğine göre bir değişmez olmak zorundadır. Diğer taraftan yapı faktörünün kendisi bir yapı değişmezi değildir, aksi takdirde kristalografide faz problemi olmazdı. Yapı faktörü;

$$F_{hkl} = |F|.e^{i\alpha} = \sum_{J=1}^{N} f_j.e^{2\pi i(hxj+kyj+fzj)} \tag{3.6}$$

orjin Δr kadar ötelenirse; $x \rightarrow x+\Delta x \quad y \rightarrow y+\Delta y, \quad z \rightarrow z+\Delta z$ olacağından;

$$F_{hkl} = |F|.e^{i\alpha} = \sum_{J=1}^{N} f_j.e^{2\pi i(hxj+kyj+lzj+h\Delta xj+k\Delta yj+l\Delta zj)} \tag{3.7}$$

$$F_{hkl} = \sum_{J=1}^{N} f_j.e^{2\pi i(hxj+kyj+lzj)}.e^{2\pi i(h\Delta xj+k\Delta yj+l\Delta zj)} \tag{3.8}$$

şeklini alır.

O halde orjin Δr kadar kaydırılınca yansıma fazı $* = 2\pi i(h\Delta x_j+k\Delta y_j+l\Delta z_j)$ kadar değişmiş olur. Aynı şekilde $|F^2|$'ye bakacak olursak;

$$\begin{aligned} |F_{hkl}|^2 = |F_{hkl}|^2 .e^{i\alpha}.e^{-i\alpha} &= \sum_{J=1}^{N} fj.e^{2\pi i(hxj+kyj+lzj)}.e^{*} \\ &= \sum_{J=1}^{N} f_j^2 \end{aligned} \tag{3.9}$$

olacağından bir yapı değişmezi olacaktır. Her uzay grubu için mümkün olan belli sayıda orjin vardır. Simetri merkezli kristaller için olası orjin sayısı 8 dir.

Farklı yapı faktörleri, atomik saçılma faktörünün θ yansıma açısına bağlılığından dolayı karşılaştırılamaz. Bundan dolayı direk yöntemlerde F_{hkl} yapı faktörü yerine

E_{hkl} normalize yapı faktörleri kullanılır. Bu şekilde θ' ya bağımlılık ortadan kalkacaktır. Normalize yapı faktörü;

$$| E_H |= \frac{| F_H |^2}{\sum_{J=1}^{N} f_j^2} \qquad (H=hkl) \tag{3.10}$$

ile verilir. θ'nın bütün değerleri için $<|E_H|^2>1$ dir. Burada (< >) beklenen değeri göstermektedir. Normalize edilmiş yapı faktörü için en genel ifade;

$$E_H = \frac{1}{\left[\sum_{j=1}^{N} f_j^2\right]^{\frac{1}{2}}} . \sum_{j=1}^{N} f_j . e^{2\pi i(hxj+kyj+lzj)} \tag{3.11}$$

olacaktır. O halde normalize yapı faktörü θ'dan bağımsız, sadece atomların düzenlenişine ve atom sayılarına bağlıdır. Yalnız normalize yapı faktörlerinin bulunuşunda |F| yapı faktörlerinin ısısal titreşimler için düzeltilmesi gerektiği unutulmamalıdır. Bunu yapmanın farklı yolları varsa da Wilson eğrisi kullanılarak güvenilir sonuçlar alınabilir.

Elektron yoğunluğunun pozitif olma ilkesi üç boyuta genişletilirse;

$$S(h_1,k_1,l_1)*s(h_2,k_2,l_2) \approx s(h_1+h_2,\ k_1+k_2,\ l_1+l_2) \tag{3.12}$$

olacaktır. Burada s, F_H'ın işaretini göstermektedir. Bu bağıntı güçlü yansımalar olma durumunda geçerlidir. Özel bir durumu ele alırsak;

$$s(2h,\ 0,\ 0) \approx [s(hoo)]^2 \approx + \tag{3.13}$$

olacaktır. h=2 için F(100) işaretinin önemi olmadan s(200) + olacaktır.

Denklem 3.12 kullanılırsa;

$$S(200)*s(300) \approx s(500) \tag{3.14}$$

olacaktır. S(200) (–) ve s(300) (+) verilmişse s(500) – olacaktır. Ancak s(200) (+) ve s(300)(+) olduğundan s(500) (+) olacaktır.

(k+l) çift ve (k+l) tek için verilen işaret ilişkileri monoklinik sistem için örnek alınmıştır. Önce birkaç tane faz orjini belirlemek için seçilir. Eğer bu işaretlerden biri ya da hepsi negatif ise olabilecek başka bir orjin seçilir.

Simetri merkezi olmayan yapılarda ek bir formül, faz açıları için yaklaşık değerler türetmek için kullanılır. Bu formül;

$$\phi_H \approx < \phi_{H-K} + \phi_K >_K \tag{3.15}$$

ile verilir. Burada H→h_1, k_1, l_1, K→h_2, k_2, l_2, ϕ yapı faktörü faz açısı, $< >_K$ ise tüm K değerleri üzerinden toplama yapıldığını gösterir. Bilinen faz çiftleri ϕ_K ve ϕ_{H-K} olmak üzere bilinmeyen faz, tanjant bağıntısı ile bulunur. Bu bağıntı;

$$Tan\phi_H = \frac{\sum_k |E_K||E_{H-K}|Sin(\phi_K + \phi_{H-K})}{\sum_k |E_K||E_{H-K}|Cos(\phi_K + \phi_{H-K})} \tag{3.16}$$

ile verilir. Başlangıçta verilen fazlara bu bağıntı uygulanarak yeni fazlar elde edilir. Her adımdan sonra elde edilen yeni fazlar başlangıç kümesine eklenerek tanjant bağıntısı uygulanır. Bu işlem bütün yansımaların fazları bulunana kadar devam eder.

İlke olarak bir direk yöntem uygulaması doğrudan doğruya yapı çözümünü verir. Bu yöntemin başarısı, faz belirlemede güçlü yansımalar seçilmesine ve yapının çok fazla büyük olmamasına bağlıdır.

3.3 Faz Seti Doğruluğu Kriterleri

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

3.3.1 MABS(Mutlak FOM)

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

$$MABS = \frac{\sum_h \alpha_h}{\sum_h < \alpha_h >} = \frac{A}{A_e} \tag{3.17}$$

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

3.3.2 R_α FOM

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

$$R\alpha = 100\left(\sum_h | \alpha_h - < \alpha_h > | \right) / A_e \tag{3.18}$$

ile tanımlar. Bu değer minimum olmalıdır.

3.3.3 NQUAL

Bu eşitlik;

$$NQUAL = \frac{\sum\left[\sum(E_1E_2)\sum(E_3E_4E_5)\right]}{\sum\left[\left|\sum(E_1E_2)\right|\left|\sum(E_3E_4E_5)\right|\right]} \tag{3.19}$$

ile ifade edilir.

Doğru yapı çözümü için bu değer –1'e yakın olmalıdır. Rastgele fazlar için, bu eşitlik sıfırdır.

3.3.4 Ψ_0 FOM

Bu FOM,

$$\Psi o = \frac{\sum_I \left(\left| \sum_k E_k E_{I-k} \right| \right)}{\sum_I \left(\left| \sum_k E_k E_{I-k} \right|^2 \right)^{\frac{1}{2}}} = \frac{\sum_I \alpha_I}{\sum_I V_I^{\frac{1}{2}}} \tag{3.20}$$

ile tanımlanır. Burada en dıştaki toplamlar, en küçük $|E_I|$ değerli yansımaların belli sayısı (50-100) üzerinden olmuştur. Triplet üreten rutin işlem, büyük |El'li k ve I-k yansıma çiftli I yansımalarının her birini Ψo triplerine ilişkilendiren bağıntılar kurulmasıdır. İç toplam, her I yansımasına bağlı, normalize yapı faktörleri cinsinden, Sayre denklemine karşılık gelir. $|E_I| \approx 0$ olduğu için, toplam içindeki büyük terimler, birbirini sağlama eğilimi içinde olmalıdır. Fazların doğru seti bir minimum Ψo değerine karşılık gelecektir. Bu fonksiyon önceki f_o'lardan farklıdır. Çünkü bu sadece yansımalarla tanımlanan arasında kendi kendine varolan biçim değildir. Ancak onların tanımlanmasında kullanılmayan bazı zayıf yansımalarla elde edilmiş fazlar arasında bir uyum sağlar (Aygün, 1997).

3.4 Patterson Sentezi

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

$$P(\vec{r}) = \frac{1}{V}\sum_{h}\left|F_{\vec{h}}\right|^2 e^{-2\pi i\vec{h}.\vec{r}} \tag{3.21}$$

fonksiyonunu önerdi. Elektron yoğunluğu fonksiyonu,

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V}\sum_{h=-\infty}^{\infty}\sum_{k=-\infty}^{\infty}\sum_{l=-\infty}^{\infty}F_{hkl}e^{-2\pi i\vec{s}.\vec{r}} \tag{3.22}$$

ve Patterson fonksiyonu, (3.22) karşılaştırıldığında

$$\frac{1}{V}F_{\vec{h}} \quad \Rightarrow \quad \rho(\vec{r}) \tag{3.23}$$

ve

$$\frac{1}{V}F_{\vec{h}} \quad \Rightarrow \quad \rho(-\vec{r}) = \psi(\vec{r}) \tag{3.24}$$

alınabileceği görülür. Buradan,

$$P(\vec{r}) = \frac{1}{V}\sum_{h}\left|F_{\vec{h}}\right|^2 e^{-2\pi i\vec{h}\vec{r}} = V\int_{V}\rho(\vec{u})\psi(\vec{r}-\vec{u})dV \tag{3.25}$$

sonucu elde edilir.

$$\psi(\vec{r}) = \rho(-\vec{r}) \tag{3.26}$$

olarak tanımlandığından

$$\psi(\vec{r} - \vec{u}) = \rho(\vec{u} - \vec{r}) \tag{3.27}$$

yazılabilir. Patterson fonksiyonu simetrik olduğundan,

$$\psi(\vec{r} - \vec{u}) = \rho(\vec{u} - \vec{r}) = \rho(\vec{u} + \vec{r}) \tag{3.28}$$

yazılabilir ve Patterson fonksiyonunu elektron yoğunluğu fonksiyonuna bağlayan ifade,

$$P(\vec{r}) = P(-\vec{r}) = V\int_{V} \rho(\vec{u})\,\rho(\vec{u} + \vec{r})dV \tag{3.29}$$

şeklinde olur.

Patterson fonksiyonu birim hücre içerisindeki atom çiftlerinin oluşturacağı piklerin üst üste gelmesi durumunu gösterir. Eğer üst üste binen Patterson pikleri yoksa bu durumda Patterson fonksiyonu birim hücredeki atomlar arası tüm vektörlerin konumlarını gösterecektir. Eğer bir elektron yoğunluğu haritasında N tane pik varsa, Patterson fonksiyonu toplam N^2 tane pik gösterecektir. Bunlardan; N tanesi, $\vec{r} = 0$ vektörüne karşılık gelen, pikin orjinindeki şiddetli piki oluştururken, geriye kalan N^2-N=N(N-1) tane pik de orjin etrafındaki $\vec{r}_i - \vec{r}_j$ ve $\vec{r}_j - \vec{r}_i$ vektör çiftlerinden oluşan simetrik konumlarda oluşacaktır. Orjinde oluşan pikin değerini bulmak için $\vec{r} = 0$ değeri yerine yazılırsa,

$$P(0) = \frac{1}{V}\sum_{h}\left|F_{\vec{h}}\right|^2 \tag{3.30}$$

sonucu elde edilir.

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

DÖRDÜNCÜ BÖLÜM

KRİSTAL YAPI ARITIMI

Bir kristal yapı analizi çalışmasında ilk aşamada moleküler yapıdaki atomların tamamının olmasa bile çoğunun konumları yaklaşık olarak belirlenerek örnek yapı model oluşturulur. Model ile gerçek yapının uyuşumu çalışmanın doğruluğunu gösterir. Gözlenen ve hesaplanan (model için) yapı faktörü genlikleri arasında mümkün olan en iyi uyum sağlanırsa modelin doğru olduğu söylenebilir. Bu durumun gerçekleştirilmesi için atomik parametreler sistematik bir şekilde değiştirilerek, gerçek değerlerine ulaştırılmaları yoluna gidilir. Bu aşama arıtım işlemi olarak bilinir. Arıtım işleminde yaygın olarak kullanılan yöntemler Fourier metodu ve en küçük kareler metodudur.

4.1 Arıtım Yöntemleri

Atomların çoğunun yerleri belirlendiyse yapının arıtması başlar. Direk, Patterson yada diğer metotlarla belirlenen atomik parametreler arıtılır. İlave atomlar yerleştirilebilir ve aynı zamanda parametreleri de belirlenebilir. Bu ilave atomlar Fourier sentezi yöntemi kullanılarak bulunur. Atomik yerler ve yer değiştirme (ya da sıcaklık) parametrelerinin arıtımı için Fourier tekniklerine dayanan Fark- Fourier Metodu ile En Küçük Kareler tekniğine dayanan En Küçük Kareler Metodu kullanılır.

4.1.1. En Küçük Kareler Metodu

Bu metotta, atomik parametrelerin hassaslığını artırmak için, elde edilen (ölçülen) ve hesaplanan yapı faktörlerinin arasındaki farkların karelerinin toplamlarını küçültmektir. İyi bir atomik koordinatlar ve sıcaklık faktörleri grubu için hesaplanan yapı faktörünü,

$$F_{hes}(hkl) = \sum_{j=1}^{N/2} 2f_j \exp\left(-B_j \frac{\sin^2\theta}{\lambda^2}\right) \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \qquad (4.1)$$

şeklinde yazabiliriz.

Burada yapı, sentrosimetriktir ve sıcaklık faktörü izotropiktir. J. için doğru parametre değerleri ;

$$(B_j + \Delta B_j, x_j + \Delta x_j, y_j + \Delta y_j, z_j + \Delta z_j) \qquad (4.2)$$

ve elde edilen yapı faktörü şöyle yazılabilir (Aygün, 1997);

$$F_{den}(hkl) = \sum_{j=1}^{N/2} 2f_j \exp\left\{-(B_j + \Delta B_j)\frac{\sin^2\theta}{\lambda^2}\right\} \cos 2\pi\left\{\begin{matrix} h(x_j + \Delta x_j) + k(y_j + \Delta y_j) \\ + l(z_j + \Delta z_j) \end{matrix}\right\} \qquad (4.3)$$

iki ifadenin farkı ;

$$\Delta F(hkl) = F_{den}(hkl) - F_{hes}(hkl) \qquad (4.4)$$

ve şöyle yazılabilir;

$$\Delta F_{(hkl)} = \sum_{j=1}^{N/2}\left[\frac{\partial(F_{hes})_{hkl}}{\partial B_j}\Delta B_j + \frac{\partial(F_{hes})_{hkl}}{\partial x_j}\Delta x_j + \frac{\partial(F_{hes})_{hkl}}{\partial y_j}\Delta y_j + \frac{\partial(F_{hes})_{hkl}}{\partial z_j}\Delta z_j\right] \qquad (4.5)$$

elde edilen yapı faktörleri için en iyi yaklaşım, aşağıdaki ifadenin minimum olmasıyla sağlanır.

$$R_s = \sum_h \{(F_{den})_h - (F_{hes})_h\}^2 \approx 0 \tag{4.6}$$

4.1.2 Fark Fourier Metodu

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

$$\rho_{hes}(\vec{r}) = \frac{1}{V}\sum_{hkl} F_{hes}(hkl)\exp(-2\pi i\vec{h}.\vec{r}) \tag{4.7}$$

ve deneysel elektron yoğunluğu,

$$\rho_{den}(\vec{r}) = \frac{1}{V}\sum_{hkl} F_{den}(hkl)\exp(-2\pi i\vec{h}.\vec{r}) \tag{4.8}$$

idi. İlk modelin gerçek yapıdan ne kadar saptığını görmek için fark serisi;

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \rho_{den}(\vec{r}) - \rho_{hes}(\vec{r}) = \frac{1}{V}\sum_{hkl}\left[F_{den}(hkl) - F_{hes}(hkl)\right]\exp(-2\pi i\vec{h}.\vec{r}) \tag{4.9}$$

olur. Eğer modelde bir atom eksikse, $\rho_{den}(\vec{r})$ bir maksimumu verirken, $\rho_{hes}(\vec{r})$ aynı yerde sıfır olacaktır. Fark-fourier sentezi ayrıca aynı yerde bir piki verecektir.Atomların gerçek yerleri belirlendiğinde,

$$\rho_{den}(\vec{r}) \approx \rho_{hes}(\vec{r}) \tag{4.10}$$

olacaktır. Bu durumda Δρ (r) değeri de sıfıra yakın bir değer olmalıdır.

4.2 Yapı Çözümünde Doğruluk Kriterleri

4.2.1 R Faktörleri (Güvenirlik)

Kristalografideki en önemli doğruluk ölçütü, güvenilirlik faktörü olarak bilinir. Bu faktör hesaplanan modelin, elde edilen veriye (deneysel veriye) ne kadar iyi uyduğunu belirtir ve

$$R = \frac{\sum_{hkl} \left(\left| |F_{den}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)| \right| \right)}{\sum_{hkl} \left(|F_{den}(hkl)| \right)} \tag{4.11}$$

ile verilir.

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

$$R_w = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w \left\{ |F_{den}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)| \right\}^2}{\sum_{hkl} w \left\{ |F_{den}(hkl)| \right\}^2}} \tag{4.12}$$

şeklinde verilir. Bu eşitlikte w ağırlık fonksiyonudur. w=1 için, bütün yansımalar eşit ağırlıktadır. Yapı çözme işleminde çeşitli ağırlık fonksiyonları kullanılır (Aygün, 1997). Ağırlıklı R faktörü (R_w), güvenilirlik (R) faktöründen çok az büyük bir değer alabilir.

4.2.2 Yerleştirme Faktörü

En küçük kareler arıtımından elde edilen diğer bir gösterge de "yerleştirme faktörü" dür ve S ile gösterilir.

$$\text{Goof} = S = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w\left\{F^2_{den}(hkl) - F^2_{hes}(hkl)\right\}^2}{(n-p)}} \qquad (4.13)$$

n, arıtım periyodundaki yansıma sayısını ve p toplam parametre sayısını göstermektedir. S değeri yaklaşık 1,0 olmalıdır.

4.2.3 Fark-Fourier Haritası

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

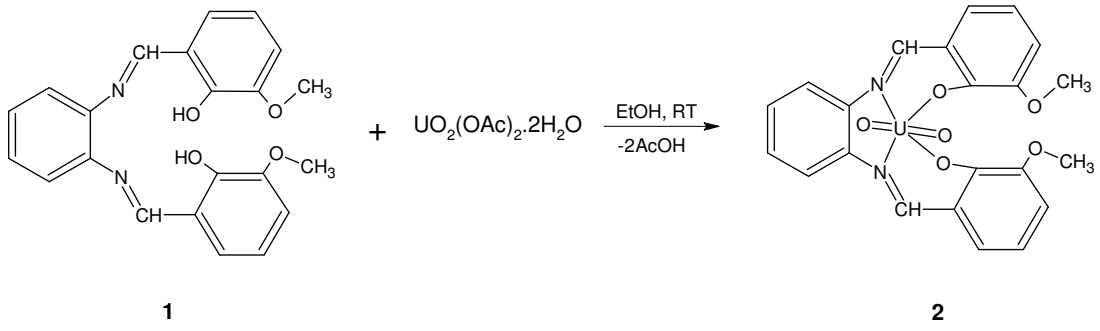
4.2.4 Tahmini Standart Sapmalar

Yapı çözümü sonunda atomik parametrelerin hassaslığını araştırırız. Yapının hassas çözümü için, koordinatları 0,001'den, bağ uzunluğu 0,01 Å' dan ve açılar için 1º 'den küçük standart sapmalar olmalıdır.

BEŞİNCİ BÖLÜM

5.1 $C_{24}H_{23}N_2O_7U$ KRİSTALİ

5.1.1 $C_{24}H_{23}N_2O_7U$ Kristalinin Elde Edilmesi



1 2

Şekil 5.1 $C_{24}H_{23}N_2O_7U$ molekülünün genel sentez şeması.

300 mg (0,79 mmol) schiff bazı 100 ml'lik behere konuldu. Üzerine 20 mL etanol eklendi. Daha sonra 337,93 mg (0,79 mmol) $UO_2(OAc)_2 2H_2O$ bu karışıma eklenerek oda sıcaklığında 4 saat karıştırıldı. Zamanla schiff bazı çözülerek kırmızı renkli çözelti oluştu ve 1 saat sonra kırmızı renkli ürün çökmeye başladı. Süre sonunda ürün süzüldü ve etanolle birkaç kez yıkandı ve etanolde ısıtılarak kristallendirildi. Verim %89, en: >250^oC.

5.1.2. $C_{24}H_{23}N_2O_7U$ Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı

$C_{24}H_{23}N_2O_7U$ kristalinin kırınım verileri MoK_α X-ışınının kullanılarak STOE IPDS-II difraktometresiyle alınmış olup, uzay grubu P-1 ve kristal sistemi triklinik olarak belirlenmiştir.

Tablo 5.1. Yapı çözümü sırasında elde edilen en iyi faz setine ait FOM değerleri.

SET KODU	R_α	NQUAL	MABS	CFOM
159383	0,0028	-1	1,201	0,0280

Yapı $I > 2\ \sigma\ (I)$ koşulunu sağlayan 7567 yansıma için SHELXS–97 paket programı kullanılarak Patterson yöntemi ile çözülmüştür. Faz belirlenmesindeki FOM (Figure of Merits) değerleri Tablo 5.1 de verilmiştir. Arıtımda en küçük kareler ve fark-fourier yöntemleri SHELXL–97 paket programı tarafından uygulanmıştır. Yapı çözümünde hidrojen atomları dışındaki tüm atomların konumları bulunarak anizotropik olarak arıtılmıştır. Fark- Fourier haritasında bulunan bütün hidrojen atomlarının ısısal parametreleri izotropik olarak arıtılmıştır.

5.1.3. $C_{24}H_{23}N_2O_7U$ Kristalinin Deneysel Sonuçları

Tablo 5.2 $C_{24}H_{23}N_2O_7U$ kristalinin veri toplama ve yapı çözümünün ayrıntıları.

KRİSTAL VERİLERİ	
Kimyasal formülü	$C_{24}H_{23}N_2O_7U$
Formül ağırlığı (a.m.u.)	689,5
Kristal sistemi	Triklinik
Uzay grubu	P-1
a, b, c (Å)	12,2508 (9) 13,3839 (8) 16,1050 (11)
α, β, γ (^{o})	68,704 (5) 80,927 (6) 89,509 (5)
Birim hücre hacmi V ($Å^3$)	2426,08 (59)
Birim hücredeki molekül sayısı (Z)	4
D_X (g /cm^3)	1,89
F_{000}	1315,7
Soğurma katsayısı μ (mm^{-1})	6,736
Kristalin rengi	kırmızı
Kristalin boyutları (mm^3)	0,34x0,29x0,22

VERİ TOPLAMA	
Difraktometre	STOE IPDS-II
T (^{o}K)	293 (2)
Işın / Dalga boyu (Å)	MoK_α / 0,71073
Toplam yansıma sayısı	10558
Bağımsız yansıma sayısı	7567
Tarama yöntemi	w-taraması
h, k , l değişimi	h(-15→15), k (-16→17) ,l(-20→20)
R_{int}	0,0462

ARITIM	
Yansıma ve parametre sayısı	7567-614
Sönüm katsayısı	0,0018
R indisler ($I > 2\sigma(I)$)	R_1 =0,038 wR_2= 0,085
S(GOF)	0,953
$\Delta\rho_{min}$ / $\Delta\rho_{max}$ (e/ $^0A^3$)	-1,305 / 1,33
Ağırlık Fonksiyonu	$W=1/[\sigma^2[F_o^2]+[0,0512P]+0,0000P]$ $P=[F_o^2 + 2F_c^2] / 3$

Tablo.5.3. $C_{24}\,H_{23}\,N_2\,O_7\,U$ kristalindeki atomların kesirsel koordinatları ve izotropik ısısal titreşim genlikleri ($Å^2$).Burada $U_{eq}=1/3\sum_i\sum_j a_i a_j a_i^* a_j^*$ olarak tanımlanmıştır.

Atom	**x**	**y**	**z**	**U^a_{eq}**
U1	0,41965(2)	0,11753(2)	0,63693(1)	0,0448(1)
O1	0,3487(4)	0,2662(3)	0,5536(3)	0,0575(2)
O2	0,5246(3)	-0,0289(3)	0,6665(3)	0,0524(1)
O3	0,3802(5)	0,4194(4)	0,3935(3)	0,079(2)
O4	0,6995(4)	-0,1084(5)	0,6029(4)	0,085(2)
O12	0,3000(4)	0,0407(4)	0,6429(3)	0,057(2)
O13	0,5370(4)	0,1923(4)	0,6373(3)	0,058(2)
O40	0,4870(4)	0,1200(3)	0,4836(3)	0,054(2)
N1	0,4132(4)	0,0289(4)	0,8059(3)	0,049(2)
N2	0,3070(4)	0,2058(4)	0,7362(3)	0,046(2)
C1	0,3303(8)	0,5773(6)	0,5392(6)	0,087(4)
C2	0,3161(7)	0,4970(6)	0,6219(5)	0,070(3)
C3	0,3238(5)	0,3901(5)	0,6294(4)	0,053(2)
C4	0,3462(5)	0,3650(5)	0,5502(4)	0,051(2)
C5	0,3607(6)	0,4508(5)	0,4657(5)	0,060(2)
C6	0,3538(7)	0,5543(6)	0,4610(5)	0,075(3)
C7	0,2600(5)	0,1343(5)	0,8255(4)	0,0500(2)
C8	0,1633(5)	0,1531(6)	0,8754(5)	0,058(2)
C9	0,1246(6)	0,0807(6)	0,9598(5)	0,064(3)
C10	0,1800(6)	-0,0107(6)	0,9960(5)	0,066(3)
C11	0,2765(6)	-0,0320(5)	0,9477(4)	0,058(3)
C12	0,3161(5)	0,0419(5)	0,8616(4)	0,050(2)
C13	0,7015(6)	-0,0949(6)	0,6834(5)	0,063(3)
C14	0,6044(5)	-0,0524(5)	0,7147(4)	0,0482(2)
C15	0,5976(5)	-0,0416(5)	0,7994(4)	0,053(2)
C16	0,6872(6)	-0,0668(6)	0,8459(5)	0,064(3)
C17	0,7873(6)	-0,1199(7)	0,7303(5)	0,073(3)
C18	0,7812(6)	-0,1034(7)	0,8115(6)	0,074(3)
C19	0,2951(5)	0,3072(5)	0,7169(4)	0,053(2)
C20	0,4970(5)	-0,0139(5)	0,8428(4)	0,054(2)
C21	0,7848(9)	-0,1655(11)	0,5737(8)	0,142(7)
C22	0,5995(6)	0,1556(6)	0,4357(5)	0,065(3)

C23	0,5989(7)	0,2453(7)	0,3483(5)	0,082(3)
C60	0,3881(10)	0,4985(9)	0,3082(6)	0,119(5)
U2	0,11834(2)	0,57448(2)	0,12436(2)	0,0505(1)
O21	0,2109(4)	0,4776(4)	0,1713(3)	0,0646(2)
O22	0,0243(4)	0,6733(4)	0,0820(3)	0,0649(2)
O23	0,2659(3)	0,6783(4)	0,0346(3)	0,0586(2)
O24	-0,0150(4)	0,4397(4)	0,1706(3)	0,0594(2)
O25	0,1235(4)	0,5335(4)	-0,0132(3)	0,0585(2)
O31	0,4396(4)	0,6550(5)	-0,0757(3)	0,0749(2)
O32	-0,0776(5)	0,2619(4)	0,1550(4)	0,079(2)
N3	0,0247(4)	0,5450(5)	0,2852(4)	0,060(2)
N4	0,1873(5)	0,6975(4)	0,1985(4)	0,0562(2)
C70	0,1988(8)	0,4598(8)	-0,0359(6)	0,091(4)
C71	0,2872(6)	0,7369(5)	0,1848(5)	0,061(3)
C72	0,1059(6)	0,7183(6)	0,2627(5)	0,063(3)
C73	0,0243(6)	0,6371(6)	0,3099(5)	0,064(3)
C74	-0,0145(6)	0,4534(7)	0,3454(5)	0,070(3)
C80	0,2627(8)	0,5061(11)	-0,1269(7)	0,127(6)
C81	-0,0355(6)	0,3561(6)	0,3321(5)	0,066(3)
C82	-0,0382(5)	0,3544(6)	0,2448(5)	0,059(2)
C83	0,3779(5)	0,7297(5)	0,1219(4)	0,051(2)
C84	0,3639(5)	0,6974(5)	0,0499(4)	0,050(2)
C85	-0,0570(6)	0,6533(8)	0,3734(6)	0,080(3)
C86	0,1058(7)	0,8151(7)	0,2781(6)	0,079(3)
C87	-0,0745(6)	0,2555(6)	0,2408(5)	0,063(3)
C88	0,4866(6)	0,7562(6)	0,1303(5)	0,068(3)
C89	0,4599(5)	0,6895(5)	-0,0094(5)	0,057(2)
C90	0,0207(9)	0,8278(9)	0,3421(7)	0,099(5)
C91	0,5746(6)	0,7488(6)	0,0729(6)	0,073(3)
C92	0,5616(6)	0,7137(6)	0,0034(5)	0,067(3)
C93	-0,0576(8)	0,7508(10)	0,3875(7)	0,101(5)
C94	-0,0675(7)	0,2629(7)	0,4091(5)	0,078(3)
C95	-0,1007(7)	0,1706(7)	0,4022(6)	0,082(3)
C96	-0,1032(6)	0,1676(7)	0,3168(6)	0,077(3)
C97	0,5323(7)	0,6332(8)	-0,1301(6)	0,094(4)
C98	-0,1293(9)	0,1731(8)	0,1449(7)	0,106(4)

Tablo 5.4 $C_{24}H_{23}N_2O_7U$ kristalinde atomların anizotropik ısısal titreşim genlikleri.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
U1	0,0547(2)	0,0384(1)	0,0439(1)	-0,0188(1)	-0,0072(1)	0,0053(1)
O1	0,087(3)	0,041(2)	0,049(3)	-0,020(2)	-0,016(2)	0,017(2)
O2	0,058(2)	0,049(2)	0,060(3)	-0,029(2)	-0,017(2)	0,016(2)
O3	0,128(5)	0,065(3)	0,045(3)	-0,019(2)	-0,018(3)	0,029(3)
O4	0,079(3)	0,125(5)	0,088(4)	-0,076(4)	-0,033(3)	0,049(3)
O12	0,064(3)	0,056(3)	0,055(3)	-0,027(2)	-0,009(2)	0,006(2)
O13	0,069(3)	0,056(3)	0,051(3)	-0,024(2)	-0,006(2)	-0,001(2)
O40	0,063(3)	0,053(3)	0,046(2)	-0,022(2)	-0,0015(19)	0,001(2)
N1	0,060(3)	0,042(3)	0,047(3)	-0,020(2)	-0,008(2)	0,004(2)
N2	0,055(3)	0,038(3)	0,045(3)	-0,016(2)	-0,007(2)	0,005(2)
C1	0,143(8)	0,041(4)	0,077(6)	-0,019(4)	-0,022(5)	0,000(4)
C2	0,100(6)	0,049(4)	0,068(5)	-0,031(4)	-0,015(4)	0,004(4)
C3	0,058(4)	0,045(4)	0,057(4)	-0,021(3)	-0,011(3)	0,008(3)
C4	0,061(4)	0,041(3)	0,053(4)	-0,018(3)	-0,016(3)	0,012(3)
C5	0,070(4)	0,053(4)	0,056(4)	-0,018(3)	-0,016(3)	0,012(3)
C6	0,109(6)	0,043(4)	0,065(5)	-0,009(3)	-0,021(4)	0,002(4)
C7	0,060(4)	0,044(3)	0,049(3)	-0,021(3)	-0,008(3)	0,003(3)
C8	0,055(4)	0,058(4)	0,062(4)	-0,025(3)	-0,007(3)	0,005(3)
C9	0,055(4)	0,078(5)	0,060(4)	-0,033(4)	0,002(3)	0,000(3)
C10	0,071(4)	0,075(5)	0,045(4)	-0,019(4)	0,005(3)	-0,013(4)
C11	0,079(5)	0,049(4)	0,042(4)	-0,011(3)	-0,011(3)	-0,002(3)
C12	0,060(4)	0,047(4)	0,044(3)	-0,019(3)	-0,010(3)	0,000(3)
C13	0,068(4)	0,064(4)	0,067(5)	-0,034(4)	-0,018(3)	0,010(3)
C14	0,051(3)	0,043(3)	0,055(4)	-0,022(3)	-0,012(3)	0,007(3)
C15	0,057(4)	0,051(4)	0,055(4)	-0,021(3)	-0,015(3)	0,004(3)
C16	0,069(4)	0,064(5)	0,061(4)	-0,023(4)	-0,020(3)	0,001(3)
C17	0,061(4)	0,089(6)	0,079(5)	-0,041(5)	-0,016(4)	0,019(4)
C18	0,060(4)	0,090(6)	0,084(6)	-0,041(5)	-0,028(4)	0,014(4)
C19	0,059(4)	0,053(4)	0,053(4)	-0,027(3)	-0,010(3)	0,004(3)
C20	0,067(4)	0,045(4)	0,052(4)	-0,019(3)	-0,013(3)	0,005(3)
C21	0,116(8)	0,228(1)	0,168(11)	-0,159(11)	-0,068(8)	0,108(9)
C22	0,066(4)	0,058(4)	0,072(5)	-0,031(4)	0,001(3)	-0,002(3)
C23	0,090(6)	0,077(6)	0,073(5)	-0,029(5)	0,008(4)	-0,017(4)
C60	0,183(1)	0,111(8)	0,056(6)	-0,020(5)	-0,031(6)	0,049(8)
U2	0,0475(1)	0,0591(2)	0,0519(2)	-0,0277(1)	-0,0100(1)	0,0069(1)
O21	0,060(3)	0,077(3)	0,069(3)	-0,037(3)	-0,021(2)	0,013(2)

O22	0,054(3)	0,080(3)	0,068(3)	-0,036(3)	-0,010(2)	0,011(2)
O23	0,052(2)	0,072(3)	0,054(3)	-0,028(2)	-0,003(2)	-0,007(2)
O24	0,061(3)	0,060(3)	0,056(3)	-0,019(2)	-0,011(2)	-0,007(2)
O25	0,057(3)	0,074(3)	0,053(3)	-0,034(2)	-0,008(2)	0,010(2)
O31	0,059(3)	0,108(4)	0,068(3)	-0,048(3)	-0,001(2)	-0,001(3)
O32	0,099(4)	0,069(3)	0,071(4)	-0,027(3)	-0,019(3)	-0,018(3)
N3	0,052(3)	0,073(4)	0,064(4)	-0,035(3)	-0,012(3)	0,007(3)
N4	0,063(3)	0,055(3)	0,052(3)	-0,024(3)	-0,003(2)	0,006(3)
C70	0,098(7)	0,107(7)	0,088(6)	-0,056(6)	-0,025(5)	0,037(5)
C71	0,076(5)	0,047(4)	0,062(4)	-0,019(3)	-0,024(4)	0,004(3)
C72	0,073(4)	0,069(5)	0,056(4)	-0,034(4)	-0,013(3)	0,012(4)
C73	0,059(4)	0,080(5)	0,066(4)	-0,040(4)	-0,014(3)	0,015(4)
C74	0,059(4)	0,091(6)	0,064(5)	-0,036(4)	-0,006(3)	0,000(4)
C80	0,089(7)	0,217(1)	0,099(8)	-0,088(9)	-0,016(6)	0,046(8)
C81	0,059(4)	0,078(5)	0,059(4)	-0,023(4)	-0,007(3)	-0,006(3)
C82	0,048(3)	0,065(5)	0,060(4)	-0,020(4)	-0,008(3)	0,003(3)
C83	0,047(3)	0,044(3)	0,063(4)	-0,018(3)	-0,019(3)	0,001(3)
C84	0,053(3)	0,040(3)	0,054(4)	-0,010(3)	-0,014(3)	0,000(3)
C85	0,061(4)	0,123(7)	0,082(5)	-0,069(5)	-0,007(4)	0,009(4)
C86	0,089(6)	0,084(6)	0,084(6)	-0,055(5)	-0,015(4)	0,019(4)
C87	0,057(4)	0,064(5)	0,066(5)	-0,020(4)	-0,012(3)	0,000(3)
C88	0,067(4)	0,066(5)	0,075(5)	-0,027(4)	-0,016(4)	-0,012(4)
C89	0,059(4)	0,056(4)	0,055(4)	-0,019(3)	-0,009(3)	0,002(3)
C90	0,107(8)	0,118(8)	0,113(8)	-0,087(7)	-0,027(6)	0,040(6)
C91	0,060(4)	0,076(5)	0,089(6)	-0,035(4)	-0,019(4)	-0,004(4)
C92	0,053(4)	0,068(5)	0,076(5)	-0,022(4)	-0,006(3)	-0,004(3)
C93	0,066(5)	0,170(11)	0,108(8)	-0,101(8)	-0,016(5)	0,033(6)
C94	0,082(5)	0,092(6)	0,050(4)	-0,017(4)	-0,008(4)	-0,004(4)
C95	0,075(5)	0,079(6)	0,070(5)	-0,004(4)	-0,004(4)	-0,009(4)
C96	0,072(5)	0,069(5)	0,084(6)	-0,017(4)	-0,023(4)	-0,006(4)
C97	0,079(6)	0,125(8)	0,088(6)	-0,061(6)	0,010(5)	-0,001(5)
C98	0,138(9)	0,090(7)	0,101(7)	-0,041(6)	-0,032(6)	-0,025(6)

Tablo 5.5 $C_{24}H_{23}N_2O_7U$ kristalinin geometrik parametreleri.

A) Bağ uzunlukları (Å)

Atomlar	Bağ Uzunlukları	Atomlar	Bağ Uzunlukları
U1-O1	2,217(5)	N1-C20	1,292(8)
U1-O2	2,279(4)	N1-C12	1,422(8)
U1-O12	1,768(5)	N2-C7	1,437(8)
U1-O13	1,761(5)	N2-C19	1,290(9)
U1-O40	2,465(4)	N3-C73	1,426(11)
U1-N1	2,531(4)	N3-C74	1,294(11)
U1-N2	2,550(5)	N4-C71	1,291(10)
U2-N4	2,573(6)	N4-C72	1,421(10)
U2-O23	2,247(4)	C1-C2	1,360(12)
U2-O21	1,753(5)	C1-C6	1,389(12)
U2-O22	1,763(5)	C2-C3	1,395(11)
U2-N3	2,551(6)	C3 -C4	1,419(9)
U2-O24	2,273(5)	C3-C19	1,434(9)
U2-O25	2,460(5)	C4-C5	1,412(10)
O1-C4	1,304(8)	C5-C6	1,362(11)
O2-C14	1,309(7)	C7-C12	1,389(9)
O3-C5	1,361(9)	C7-C8	1,398(9)
O3-C60	1,386(11)	C8-C9	1,364(11)
O4-C13	1,376(10)	C9-C10	1,375(11)
O4-C21	1,411(15)	C10-C11	1,396(10)
O40-C22	1,460(9)	C11-C12	1,392(9)
O23-C84	1,308(7)	C13-C17	1,360(11)
O24-C82	1,311(9)	C13-C14	1,414(10)
O25-C70	1,448(12)	C14-C15	1,413(9)
O31-C97	1,417(11)	C15-C20	1,433(9)
O31-C89	1,364(9)	C15-C16	1,396(10)
O32-C87	1,360(10)	C16-C18	1,364(11)
O32-C98	1,423(13)	C17-C18	1,394(12)
C22-C23	1,483(11)	C73-C85	1,386(12)
C74-C81	1,426(13)	C81-C94	1,407(11)
C81-C82	1,420(11)	C83-C84	1,410(9)
C82-C87	1,427(12)	C83-C88	1,420(10)
C84-C89	1,423(9)	C85-C93	1,403(18)

C86-C90	1,401(14)	C87-C96	1,353(12)
C88-C91	1,333(11)	C94-C95	1,351(14)
C95-C96	1,396(13)	C70-C80	1,460(14)
C89-C92	1,355(10)	C90-C93	1,329(16)
C91-C92	1,392(12)	C71-C83	1,409(10)
C72-C86	1,405(13)	C72-C73	1,392(11)

B) Bağ açıları (°)

Atomlar	Bağ Açıları	Atomlar	Bağ Açıları
O1-U1-O2	157,22(2)	O22-U2-O23	93,2(2)
O1-U1-O12	90,7(2)	O22-U2-O24	92,4(2)
O1-U1-O13	90,6(2)	O22-U2-O25	87,5(2)
O1-U1-O40	79,03(2)	O22-U2-N3	89,8(2)
O1-U1-N1	131,9(2)	O22-U2-N4	87,0(2)
O1-U1-N2	69,02(2)	O23-U2-O24	156,27(2)
O2-U1-O12	92,1(2)	O23-U2-O25	78,83(2)
O2-U1-O13	87,8(2)	O23-U2-N3	132,49(2)
O2-U1-O40	78,38(2)	O24-U2-N4	133,72(2)
O2-U1-N1	70,65(2)	O24-U2-O25	78,4(2)
O2-U1-N2	133,6(2)	O24-U2-N3	70,54(2)
O12-U1-O13	176,9(2)	N3-U2-N4	63,2(2)
O12-U1-O40	89,76(2)	O25-U2-N3	148,68(2)
O12-U1-N1	90,96(2)	O25-U2-N4	147,6(2)
O12-U1-N2	89,8(2)	U1-O1-C4	135,2(4)
O13-U1-O40	93,23(2)	U1-O2-C14	128,3(4)
O13-U1-N1	86,09(2)	C5-O3-C60	117,5(7)
O13-U1-N2	88,0(2)	C13-O4-C21	117,6(7)
O40-U1-N1	149,03(2)	U1-O40-C22	123,5(4)
O40-U1-N2	148,04(2)	U2-O23-C84	132,2(4)
N1-U1-N2	62,93(2)	U2-O24-C82	132,2(4)
O23-U2 -N4	69,65(2)	U2-O25-C70	123,1(5)
O21-U2-O22	177,2(2)	C89-O31-C97	117,3(6)
O21-U2-O23	87,6(2)	C87-O32-C98	117,0(7)
O21-U2-O24	88,0(2)	C12-N1-C20	119,2(5)
O21-U2-O25	95,2(2)	U1-N1-C12	116,5(4)
O21-U2-N3	87,7(2)	U1-N1-C20	123,7(4)
O21-U2-N4	90,8(2)	C7-N2-C19	117,5(5)

U1-N2-C7	115,4(4)	N1-C12-C11	123,6(6)
U1-N2-C19	126,9(4)	C7-C12-C11	120,1(6)
U2-N3-C74	125,1(6)	O4-C13-C14	113,8(6)
U2-N3-C73	115,5(5)	O4-C13-C17	124,4(7)
C73-N3-C74	119,3(7)	C14-C13-C17	121,9(7)
U2-N4-C71	126,1(5)	O2-C14-C13	119,4(6)
U2-N4-C72	114,7(5)	O2-C14-C15	123,4(6)
C71-N4-C72	119,1(6)	C13-C14-C15	117,2(6)
C2-C1-C6	120,6(8)	C14-C15-C16	119,8(6)
C1-C2 -C3	120,4(7)	C14-C15-C20	121,4(6)
C2-C3-C4	119,8(6)	C16-C15-C20	118,6(6)
C4-C3-C19	121,0(6)	C15-C16-C18	121,0(7)
C2-C3-C19	118,7(6)	C13-C17-C18	120,0(7)
O1-C4-C3	122,0(6)	C16-C18-C17	120,0(7)
C3-C4-C5	118,0(6)	N2-C19-C3	126,1(6)
O1-C4-C5	119,9(6)	N1-C20-C15	127,2(6)
O3-C5-C6	125,3(7)	O40-C22-C23	111,0(6)
C4-C5-C6	120,6(7)	O3-C5-C4	114,0(6)
C1-C6-C5	120,6(7)	N2-C7-C8	123,8(6)
N2-C7-C12	116,2(5)	C8-C7-C12	120,1(6)
C7-C8-C9	119,8(7)	C8-C9-C10	120,4(7)
C9-C10-C11	121,2(7)	C10-C11-C12	118,4(7)
N1-C12-C7	116,3(5)	O25-C70-C80	113,1(9)
N4-C71-C83	127,9(7)	N4-C72-C73	116,2(7)
N4-C72-C86	122,7(7)	C73-C72-C86	121,1(7)
N3-C73-C72	117,7(7)	N3-C73-C85	123,6(7)
C72-C73-C85	118,5(8)	N3-C74-C81	127,9(7)
C74-C81-C82	121,7(7)	C74-C81-C94	118,0(7)
C82-C81-C94	119,9(8)	O24-C82-C81	123,0(7)
O24-C82-C87	120,1(7)	C81-C82-C87	116,7(7)
C71-C83-C84	121,8(6)	C71-C83-C88	119,5(6)
C84-C83-C88	118,7(6)	O23-C84-C83	122,1(6)
O23-C84-C89	119,6(6)	C72-C86-C90	118,0(9)
C83-C84-C89	118,3(6)	C73-C85-C93	120,2(9)
O32-C87-C82	112,8(7)	O32-C87-C96	126,0(8)
C82-C87-C96	121,2(7)	C83-C88-C91	121,3(7)
O31-C89-C84	114,8(6)	O31-C89-C92	125,1(6)
C84-C89-C92	120,1(7)	C86-C90-C93	121,4(11)
C88-C91-C92	120,3(7)	C89-C92-C91	121,3(7)

C85-C93-C90	120,9(10)	C81-C94-C95	121,5(8)
C94-C95-C96	119,3(8)	C87-C96-C95	121,4(9)

C) Torsiyon açıları (°)

Atomlar	Torsiyon Açıları	Atomlar	Torsiyon Açıları
O2-U1-O1-C4	-123,2(6)	O40-U1-O2-C14	127,6(5)
O12-U1-O1-C4	139,6(6)	N1-U1-O2-C14	-52,8(5)
O13-U1-O1-C4	-37,6(6)	N2-U1-O2-C14	-51,4(5)
O40-U1-O1-C4	-130,8(6)	O1-U1-N2-C7	153,1(4)
N1-U1-O1-C4	47,6(7)	O2-U1-N2-C7	-30,5(5)
N2-U1-O1-C4	50,1(6)	O12-U1-N2-C7	62,2(4)
O40-U1-N1-C20	38,2(7)	O13-U1-N2-C7	-115,6(4)
N2-U1-N1-C20	-141,4(6)	O40-U1-N2-C7	151,5(4)
O1-U1-O2-C14	120,0(6)	N1-U1-N2-C7	-28,9(4)
O12-U1-O2-C14	-143,1(5)	O1-U1-O40-C22	101,1(5)
O13-U1-O2-C14	33,8(5)	O2-U1-O40-C22	-75,9(5)
O12-U1-O40-C22	-168,1(5)	O24-U2-O23-C84	-120,3(6)
O13-U1-O40-C22	11,2(5)	O25-U2-O23-C84	-136,8(6)
N1-U1-O40-C22	-76,6(6)	N3-U2-O23-C84	43,7(7)
N2-U1-O40-C22	102,6(5)	N3-U2-O25-C70	-101,4(6)
N1-U1-N2-C19	145,6(5)	N4-U2-O25-C70	92,7(7)
O1-U1-N1-C12	31,8(5)	O23-U2-N4-C72	156,0(5)
O2-U1-N1-C12	-151,9(5)	O24-U2-N3-C73	-151,8(5)
O12-U1-N1-C12	-60,0(5)	O25-U2-N3-C73	-144,1(4)
O13-U1-N1-C12	119,1(5)	N3-U2-N4-C72	-29,9(5)
O40-U1-N1-C12	-151,2(4)	O21-U2-O23-C84	-41,0(6)
N2-U1-N1-C12	29,3(4)	O21-U2-N3-C73	119,6(5)
O1-U1-N1-C20	-138,9(5)	O22-U2-N3-C73	-59,2(5)
O2-U1-N1-C20	37,4(5)	O23-U2-N3-C73	35,0(5)
O12-U1-N1-C20	129,3(6)	O24-U2-O25-C70	-94,0(6)
O13-U1-N1-C20	-51,6(6)	N3-U2-O24-C82	-48,2(6)
O2-U1-N2-C19	144,1(5)	O23-U2-N4-C71	-26,7(6)
O12-U1-N2-C19	-123,2(5)	N4-U2-O24-C82	-49,0(7)
O13-U1-N2-C19	59,0(5)	O22-U2-N3-C74	125,5(6)
O40-U1-N2-C19	-33,9(7)	O23-U2-N3-C74	-140,4(5)
O1-U1-N2-C19	-32,3(5)	O24-U2-N3-C74	32,9(5)
N4-U2-O23-C84	50,8(6)	O25-U2-O24-C82	135,9(7)

O25-U2-N3-C74	40,6(7)	O23-U2-O25-C70	79,3(6)
O22-U2-N4-C72	61,4(5)	O22-U2-N4-C71	-121,3(6)
O24-U2-N4-C72	-29,0(6)	N3-U2-N4-C71	147,5(6)
O25-U2-N4-C72	141,9(5)	O24-U2-N4-C71	148,3(5)
O21-U2-O24-C82	40,1(6)	O25-U2-N4-C71	-40,7(8)
O22-U2-O24-C82	-137,1(6)	O21-U2-O25-C70	-7,1(6)
O23-U2-O24-C82	119,3(6)	O21-U2-N4-C72	-117,0(5)
O21-U2-N4-C71	60,4(6)	O22-U2-O25-C70	173,1(6)
N4-U2-N3-C74	-147,8(6)	O22-U2-O23-C84	136,3(6)
N4-U2-N3-C73	27,5(4)	U1-O1-C4-C5	139,3(5)
O21-U2-N3-C74	-55,8(6)	U1-O1-C4-C3	-43,9(9)
U1-O2-C14-C13	-138,3(6)	U2-N3-C73-C72	-24,0(8)
U1-O2-C14-C15	44,3(9)	C74-N3-C73-C72	151,6(7)
C60-O3-C5-C4	175,9(8)	C71-N4-C72-C86	33,6(11)
C60-O3-C5-C6	-3,5(12)	U2-N4-C72-C86	-148,9(6)
C21-O4-C13-C17	9,3(13)	C71-N4-C72-C73	-146,9(7)
C21-O4-C13-C14	-170,4(8)	U2-N4-C72-C73	30,6(8)
U1-O40-C22-C23	-122,3(6)	U2-N4-C71-C83	5,8(11)
U2-O23-C84-C83	-51,6(9)	C72-N4-C71-C83	-177,0(7)
U2-O23-C84-C89	130,8(6)	C6-C1-C2-C3	-0,7(14)
U2-O24-C82-C81	41,5(10)	C2-C1-C6-C5	1,4(14)
U2-O24-C82-C87	-142,4(5)	C1-C2-C3-C4	-0,2(12)
U2-O25-C70-C80	-127,6(7)	C1-C2-C3-C19	-172,5(8)
C97-O31-C89-C84	-172,6(7)	C4-C3-C19-N2	14,4(10)
C97-O31-C89-C92	6,2(11)	C2-C3-C4-C5	0,4(10)
C98-O32-C87-C96	8,9(12)	C19-C3-C4-O1	-4,5(9)
C98-O32-C87-C82	-170,2(7)	C19-C3-C4-C5	172,5(6
C12-N1-C20-C15	174,4(7)	C2-C3-C4-O1	-176,5(7)
U1-N1-C20-C15	-15,2(10)	C2-C3-C19-N2	-173,5(7)
C20-N1-C12-C11	-36,8(10)	O1-C4-C5-O3	-2,1(9)
C20-N1-C12-C7	143,4(6)	C3-C4-C5-O3	-179,1(6)
U1-N1-C12-C7	-27,7(7)	C3-C4-C5-C6	0,3(10)
U1-N1-C12-C11	152,1(5)	O1-C4-C5-C6	177,3(7)
U1-N2-C19-C3	13,4(9)	O3-C5-C6-C1	178,1(8)
U1-N2-C7-C12	27,4(7)	C4-C5-C6-C1	-1,2(12)
C19-N2-C7-C8	32,6(9)	N2-C7-C8-C9	180,0(7)
C7-N2-C19-C3	-172,1(6)	C12-C7-C8-C9	0,4(11)
U1-N2-C7-C8	-152,3(6)	N2-C7-C12-N1	-0,1(9)
C19-N2-C7-C12	-147,7(6)	C8-C7-C12-C11	-0,3(10)

C73-N3-C74-C81	170,7(7)	C8-C7-C12-N1	179,5(6)
C74-N3-C73-C85	-33,1(10)	N2-C7-C12-C11	-179,9(6)
U2-N3-C74-C81	-14,1(11)	C7-C8-C9-C10	-0,1(12)
U2-N3-C73-C85	151,2(6)	C8-C9-C10-C11	-0,2(12)
C9-C10-C11-C12	0,2(11)	C74-C81-C94-C95	172,5(8)
C10-C11-C12-N1	-179,8(6)	C82-C81-C94-C95	0,3(12)
C10-C11-C12-C7	0,0(10)	C94-C81-C82-O24	176,4(7)
C17-C13-C14-C15	-3,0(11)	C74-C81-C82-O24	4,4(11)
C17-C13-C14-O2	179,5(7)	C74-C81-C82-C87	-171,8(7)
O4-C13-C14-C15	176,7(6)	O24-C82-C87-O32	1,9(10)
O4-C13-C17-C18	-179,9(8)	C81-C82-C87-C96	-1,0(11)
C14-C13-C17-C18	-0,3(13)	O24-C82-C87-C96	-177,3(7)
O4-C13-C14-O2	-0,9(10)	C81-C82-C87-O32	178,2(6)
C13-C14-C15-C20	-171,1(7)	C88-C83-C84-O23	-175,6(7)
O2-C14-C15-C16	-179,0(7)	C88-C83-C84-C89	2,0(10)
O2-C14-C15-C20	6,4(10)	C71-C83-C88-C91	179,0(8)
C13-C14-C15-C16	3,6(10)	C84-C83-C88-C91	-1,5(11)
C20-C15-C16-C18	173,8(8)	C71-C83-C84-O23	4,0(10)
C16-C15-C20-N1	167,2(7)	C71-C83-C84-C89	-178,4(7)
C14-C15-C16-C18	-1,0(12)	O23-C84-C89-O31	-4,0(10)
C14-C15-C20-N1	-18,1(11)	O23-C84-C89-C92	177,1(7)
C15-C16-C18-C17	-2,4(13)	C83-C84-C89-O31	178,3(6)
C13-C17-C18-C16	3,0(14)	C83-C84-C89-C92	-0,6(10)
N4-C71-C83-C88	-165,5(7)	C73-C85-C93-C90	-1,6(14)
N4-C71-C83-C84	14,9(12)	C72-C86-C90-C93	0,3(15)
N4-C72-C73-N3	-4,6(10)	O32-C87-C96-C95	-177,7(8)
N4-C72-C73-C85	179,9(7)	C82-C87-C96-C95	1,4(12)
C86-C72-C73-N3	174,9(7)	C83-C88-C91-C92	-0,6(13)
C86-C72-C73-C85	-0,6(11)	O31-C89-C92-C91	179,8(8)
N4-C72-C86-C90	179,1(8)	C84-C89-C92-C91	-1,4(12)
C73-C72-C86-C90	-0,3(12)	C86-C90-C93-C85	0,6(2)
N3-C73-C85-C93	-173,6(8)	C88-C91-C92-C89	2,0(13)
C72-C73-C85-C93	1,6(12)	C81-C94-C95-C96	0,1(13)
N3-C74-C81-C94	173,4(8)	C94-C95-C96-C87	-0,9(13)
N3-C74-C81-C82	-14,5(12)	C94-C81-C82-C87	0,2(10)

D) Molekül içi ve moleküler arası etkileşmeler (Å, ^{0})

Verici-H..... Alıcı	[ARU]	D- H	H...A	D...A	D-H....A
C(22)-H (22 B)... O(12)	[2656.01]	0,97	2,51	3,448 (10)	162
C(80)-H (80 B)... O(24)	[2565.02]	0,96	2,46	3,240 (11)	138
C(80)-H (80 C)... O(31)	[ ]	0,96	2,47	3,344 (14)	151

Simetri işlemleri:

[2656] =1-x, -y, 1-z [2565] = -x, 1-y, -z

Tablo 5.6 $C_{24}H_{23}N_2O_7U$ molekülündeki düzlemler ve düzlemler arası açılar.

DÜZLEM 1		DÜZLEM 2		DÜZLEM 3	
ATOM	UZUNLUK (Å)	ATOM	UZUNLUK (Å)	ATOM	UZUNLUK (Å)
#C(1)	-0,005(10)	#C(7)	0,002(7)	#C(13)	-0, 009(8)
#C(2)	0,000(9)	#C(8)	-0,001(8)	#C(14)	0,022(7)
#C(3)	0,004(6)	#C(9)	0,000(8)	#C(15)	-0,016(7)
#C(4)	-0,002(6)	#C(10)	0,002(8)	#C(16)	-0,006(8)
#C(5)	-0,004(7)	#C(11)	-0,001(7)	#C(17)	-0,013(9)
#C(6)	0,007(9)	#C(12)	-0,001(7)	#C(18)	0,020(9)
U(1)	0,909(1)	U(1)	-1,066(1)	U(1)	1,266(1)
O(1)	-0,066(5)	O(1)	-1,199(5)	O(2)	0,036(4)
O(3)	-0,029(6)	O(2)	-1,260(4)	O(4)	-0,042(7)
O(12)	-0,616(5)	O(3)	-1,378(6)	O(12)	-0,060(5)
O(40)	1,245(5)	O(4)	-1,366(6)	N(1)	0,013(5)
N(1)	1,276(5)	O(13)	0,517(5)	C(7)	0,527(7)
N(2)	-0,056(5)	N(1)	-0,007(5)	C(9)	-0,803(8)
C(7)	-0,421(6)	N(2)	0,001(5)	C(11)	-1,414(7)
C(8)	-1,424(6)	C(1)	1,329(9)	C(12)	-0,316(7)
C(10)	-1,009(7)	C(2)	1,426(8)	C(20)	-0,179(7)
C(11)	-0,007(7)	C(3)	0,597(7)	C(21)	-0,283(14)
C(12)	0,281(6)	C(4)	-0,357(7)		
C(19)	-0,155(6)	C(5)	-0,423(7)		
C(60)	-0,121(12)	C(6)	0,413(8)		

DÜZLEM 4 DÜZLEM 5 DÜZLEM 6

ATOM	UZUNLUK (Å)	ATOM	UZUNLUK (Å)	ATOM	UZUNLUK (Å)
#C(72)	-0,001(7)	#C(81)	0,002(8)	#C(83)	-0,012(7)
#C(73)	-0,006(7)	#C(82)	0,002(7)	#C(84)	0,010(7)
#C(85)	0,009(8)	#C(87)	-0,006(8)	#C(88)	0, 003(8)
#C(86)	0,005(9)	#C(94)	-0,003(9)	#C(89)	0,003(7)
#C(90)	-0,001(11)	#C(95)	-0,001(9)	#C(91)	0,009(9)
#C(93)	-0,006(10)	#C(96)	0,006(8)	#C(92)	-0,012(8)
U(2)	-1,232(1)	U(2)	0,934(1)	O(22)	0,309(5)
O(21)	0,259(5)	O(22)	-0,555(5)	U(2)	-1,120(1)
O(23)	-1,199(4)	O(24)	-0,063(5)	O(23)	0,082(5)
O(31)	-0,959(5)	O(25)	1,203(5)	O(25)	-0,926(5)
N(3)	-0,124(6)	O(32)	-0,045(6)	O(31)	-0,012(6)
N(4)	-0,015(6)	N(3)	-0,073(5)	N(4)	-0,312(6)
C(71)	0,602(7)	N(4)	1,201(6)	C(71)	-0,040(7)
C(74)	0,397(7)	C(72)	0,153(8)	C(72)	-0,222(8)
C(81)	0,238(7)	C(73)	-0,468(8)	C(73)	-1,125(8)
C(82)	-0,784(7)	C(74)	-0,163(8)	C(80)	-0,976(14)
C(83)	0,658(6)			C(85)	-1,081(10)
C(84)	-0,230(6)			C(86)	0,725(10)
C(87)	-0,962(7)			C(90)	0,739(12)

DÜZLEM 7 DÜZLEM 8 DÜZLEM 9

ATOM	UZUNLUK (Å)	ATOM	UZUNLUK (Å)	ATOM	UZUNLUK (Å)
#U(1)	-0,023(1)	#U(1)	-0,009(1)	#U(2)	-0,027(1)
#O(1)	0,038(5)	#O(12)	0,005(5)	#O(21)	0,014(5)
#O(2)	0,030(4)	#O(13)	0,005(5)	#O(22)	0,014(5)
#O(40)	-0,028(5)	#N(1)	0,000(5)	#O(23)	0,000(5)
#N(1)	-0,003(5)	O(40)	-1,285(5)	O(24)	-0,947(5)
#N(2)	-0,015(5)	C(11)	1,051(7)	O(31)	-1,386(6)
O(3)	0,811(6)	C(12)	1,111(7)	C(81)	0,610(8)
O(4)	0,877(6)	C(20)	-0,835(7)	C(82)	-0,703(8)
C(3)	1,094(7)	C(23)	-1,431(9)	C(84)	0,663(7)
C(4)	0,763(7)			C(89)	-0,032(7)
C(5)	1,188(7)			C(92)	0,652(8)

Tablo 5.7 Seçilen düzlemler arasındaki dihedral açılar (^{0})

DÜZLEMLER	DİHEDRAL AÇILAR (^{o})	DÜZLEMLER	DİHEDRAL AÇILAR(^{o})	DÜZLEMLER	DİHEDRAL AÇILAR(^{o})	DÜZLEMLER	DİHEDRAL AÇILAR(^{o})
1- 2	47,4(4)	2- 4	51,9(4)	3- 6	29,4(4)	7- 9	57,8(2)
1- 3	68,1(4)	2- 5	69,3(4)	1- 8	60,3(3)	6- 7	69,7 (3)
1- 4	46,4(4)	2- 6	78,9(4)	8- 9	57,0(3)	6- 9	84,4(3)
1- 5	23,1(4)	3- 4	76,7(4)	7- 8	89,8(2)	5- 7	53,5(3)
1- 6	83,0(4)	3- 5	85,8(4)	5- 8	37,2(3)	1- 9	73,9(3)

Tablo 5.8 $C_{24}H_{23}N_2O_7U$ molekülünde halkalar arası etkileşmeler.

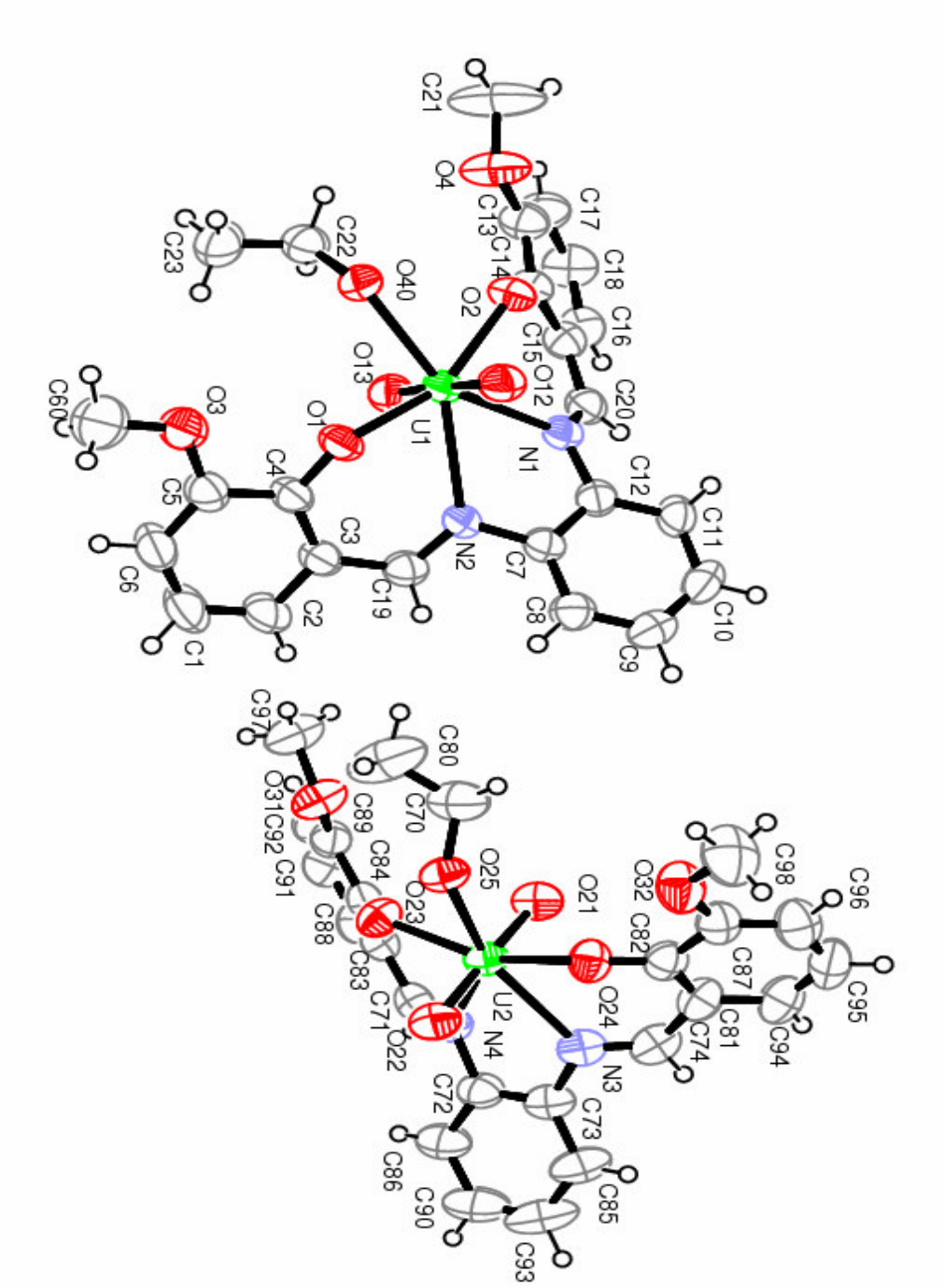
Cg (I)	Res (I)	Cg (J)	[ARU [J]]	Cg - Cg (Å)
Cg (1)	[1]	Cg (1)	[2666.01]	3,969 (5)
Cg (1)	[1]	Cg (4)	[2566.02]	4,977 (5)
Cg (2)	[1]	Cg (5)	[2666.02]	4,955 (4)
Cg (3)	[1]	Cg (5)	[1546.02]	4,915 (4)
Cg (5)	[2]	Cg (3)	[1564.01]	4,915 (4)

Cg(1), C(1)-C(2)-C(3)-C(4)-C(5)-C(6)
Cg(2), C(7)-C(8)-C(9)-C(10)-C(11)-C(12)
Cg(3), C(13)-C(14)-C(15)-C(16)-C(18)-C(17)
Cg(4), C(72)-C(73)-C(85)-C(93)-C(90)-C(86)
Cg(5), C(83)-C(84)-C(89)-C(92)-C(91)-C(88) atomlarından oluşmaktadır.

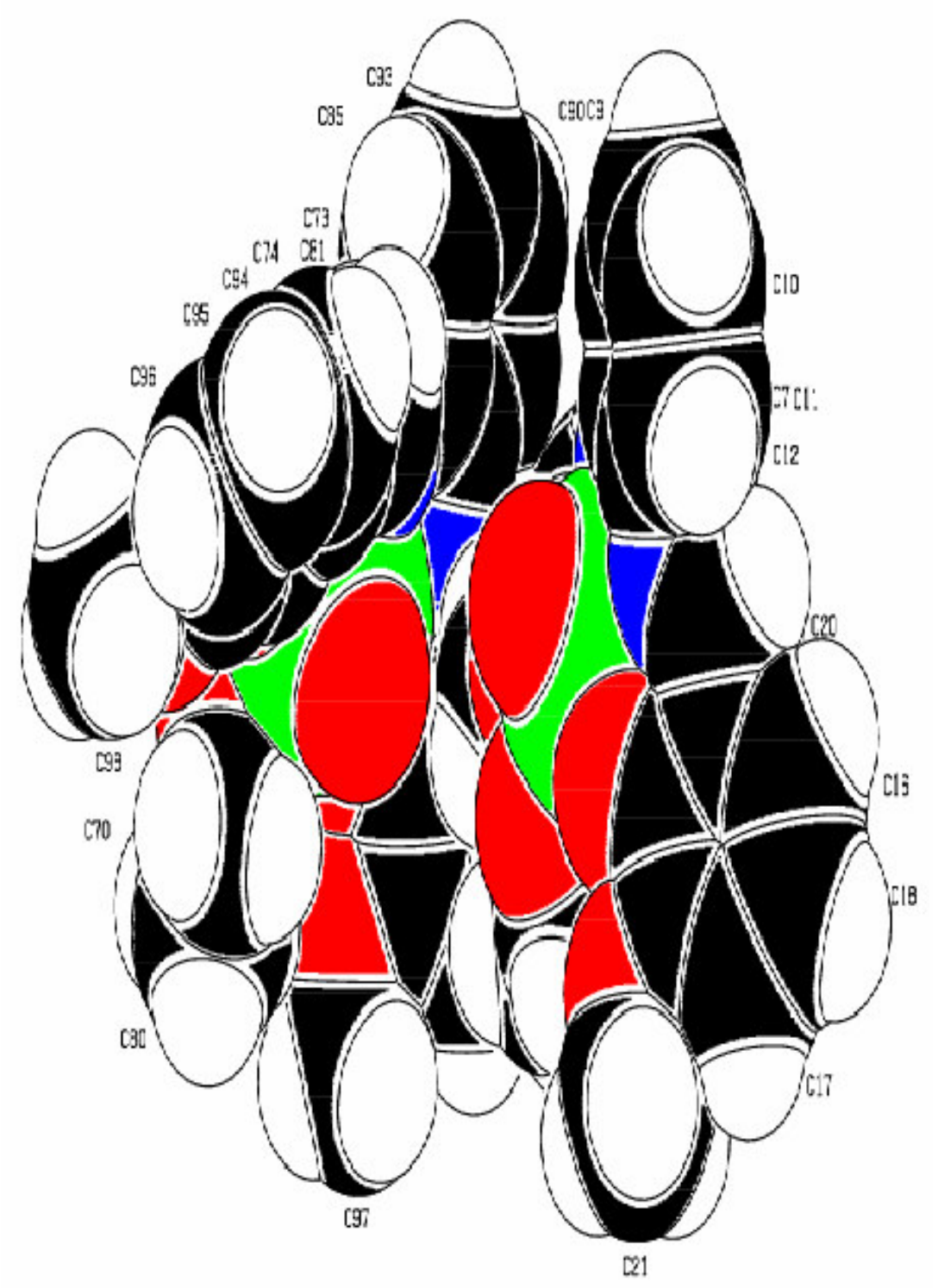
Cg(I)	x	y	z
Cg(1)	0,3385(3)	0,4724(2)	0,5446(2)
Cg(2)	0,2201(2)	0,91100(18)	0,0612(2)
Cg(3)	0,6932(2)	-0,0798(2)	0,7642(2)
Cg(4)	0,0237(3)	0,7337(3)	0,3256(2)
Cg(5)	0,4708(2)	0,7226(2)	0,0615(2)

[2666.01] = 1-x, 1-y, 1-z
[1546.02] = x, -1+y, 1+z
[1564.01] = x, 1+y, -1+z
[2666.02] = 1-x, 1-y, 1-z
[2566.02] = -x, 1-y, 1-z

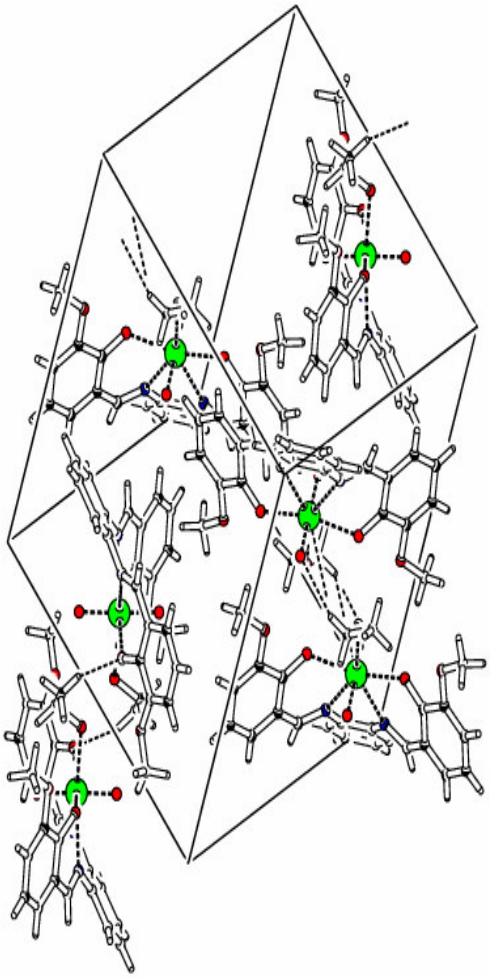
5.1.4 $C_{24}H_{23}N_2O_7U$ Molekülünün Geometrik Şekilleri



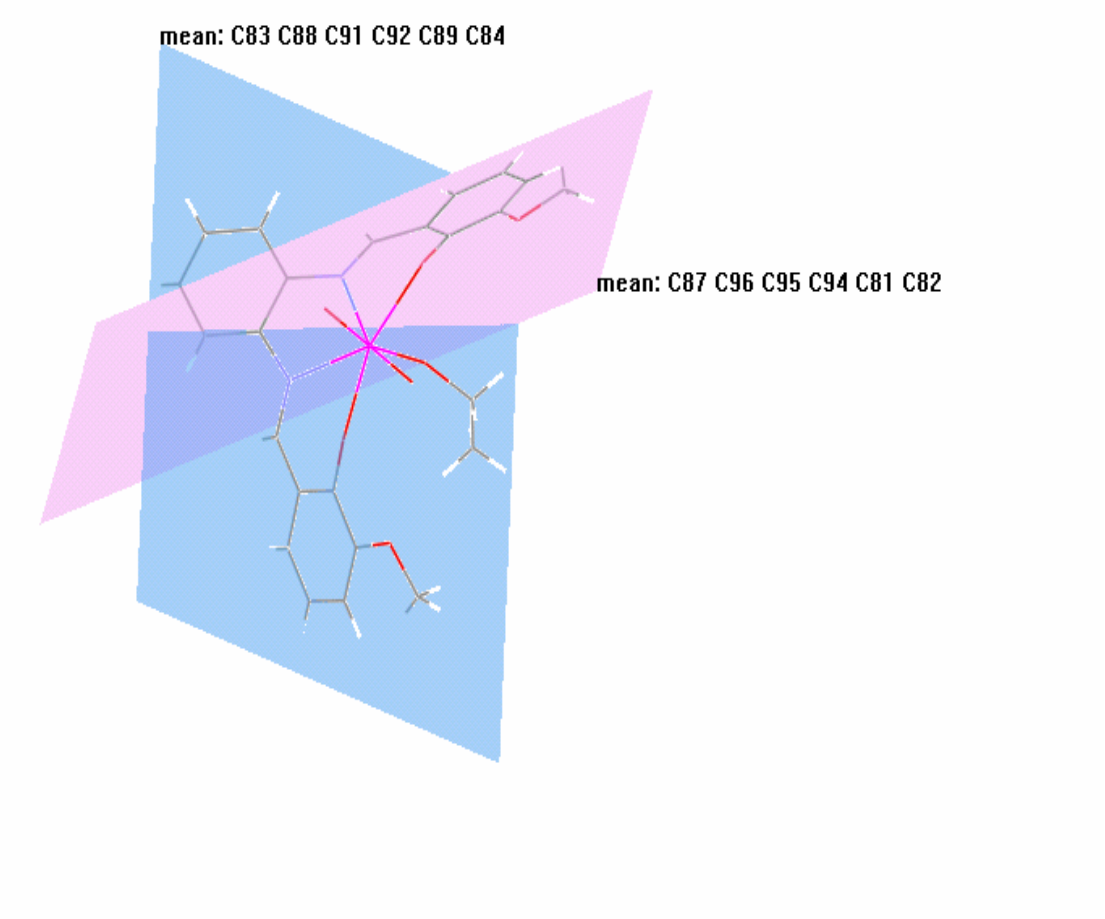
Şekil 5.2 $C_{24}H_{23}N_2O_7U$ molekülünün ORTEP çizimi.



Şekil 5.3 $C_{24}H_{23}N_2O_7U$ molekülünün, atomların uzay boşluklarını dolduran çizimi.



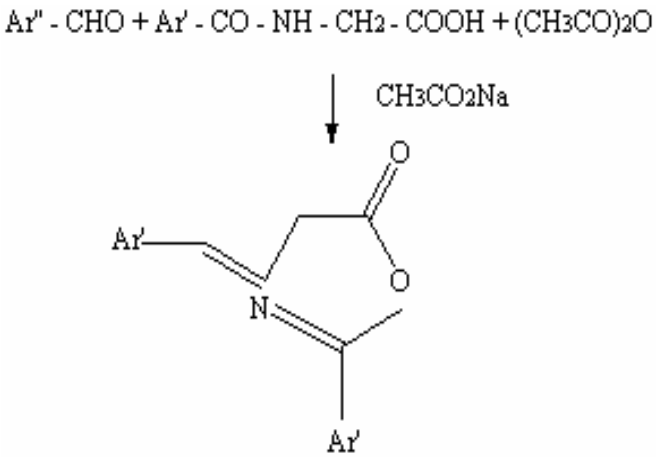
Şekil 5.4 $C_{24}H_{23}N_2O_7U$ molekülünün birim hücrede moleküler arası bağları.



Şekil 5.5 $C_{24}H_{23}N_2O_7U$ molekülündeki düzlemsel iki kısım MERCURY 1.2 çizimi

5.2 $C_{19}H_{17}NO_5$ Kristali

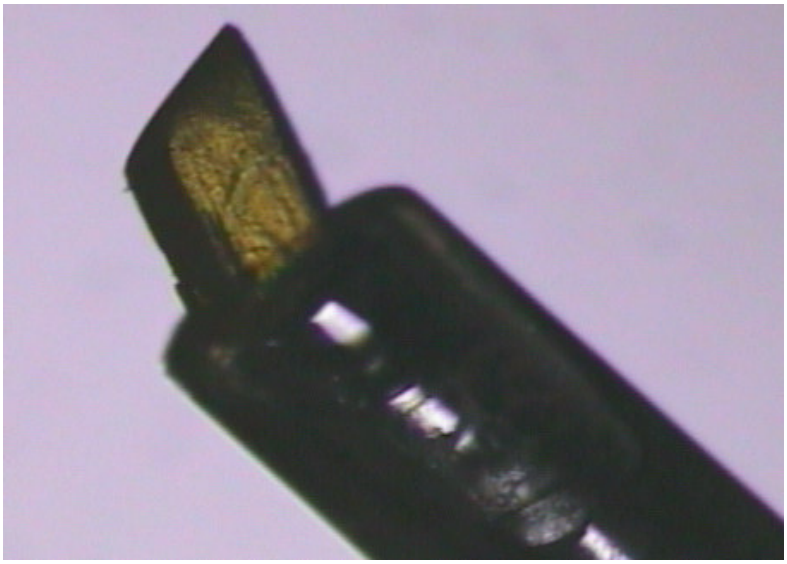
5.2.1 $C_{19}H_{17}NO_5$ Bileşiğinin Eldesi



Şekil.5.6 Oksazol-5-on türevlerinin genel sentez şeması

50 ml'lik balon içerisine eşit mol oranlarında aromatik aldehit, toz haline getirilmiş kuru benzoil glisin, sodyum asetat ve asetik anhidrit konularak magnetik karıştırıcılı ısıtıcıda ısıtma yapmadan birkaç dakika karıştırıldıktan sonra karışım önce katılaştırıldı, kondenzasyon reaksiyonu sona erdikten sonra karışım ısıtılmaya başlandı. Sıcaklık yükselirken sıvı hale gelen karışım koyu sarı bir renge dönüştü. Geçen zaman içerisinde değişik aldehit türevleri ile hazırlanan oksazol-5-on ürünleri değişik tondaki sarı kristaller halinde ayrıldı. Isıtmanın sonunda 15-20 ml yeni destillenmiş etanol yavaşça balona konularak, karışım bir gece oda sıcaklığında karıştırıldı ve ürünün çökmesi sağlandı. Reaksiyon ortamında çökelen madde vakumda süzülerek soğuk etanolle yıkandı. Elde edilen ham ürün kaynar suya alınarak sıcak süzme yapıldı ve kaynar su ile birkaç kez yıkandı. Reaksiyon yan ürünlerinden arındırılan ürün sıcak etanolden tekrar kristallendirilerek ilk saflaştırma gerçekleştirildi(Topkaya, 2005).

"4-(2,4,6-trimetoksibenziliden)–2-feniloksazol-5-on"($C_{19}H_{17}NO_5$) bileşiğindeki FT-IR spektrumlarındaki bazı titreşim kipleri; $\upsilon_{C=O\ ger}$ = 1782 cm^{-1}, $\upsilon_{C=N\ ger}$=1651 cm^{-1}, $\upsilon_{CO-O\ ger}$=1324 cm^{-1}, $\upsilon_{C-O\ ger}$=1172 cm^{-1}'dir.



Şekil 5.7 Difraktometreye takılan $C_{19}H_{17}NO_5$ kristalinin fotoğrafı.

Bu bileşik için 1,25 g. " 0,0125mol" 2,4,6-trimetoksibenzaldehit, 2,25 g "0,0125 mol" benzoil glisin, 2,4ml. "0,025 mol" asetik anhidrit, 1g "0,0125 mol" sodyum asetat kullanıldı.

5.2.2 $C_{19}H_{17}NO_5$ Molekülünün Yapı Çözümü ve Arıtımı

$C_{19}H_{17}NO_5$ molekülünün kırınım verileri MoK_α X-ışınları kullanılarak STOE IPDS-II difraktometresiyle toplanmış ve uzay grubu P-1, kristal sistemi triklinik olarak bulunmuştur.

Tablo 5.9 $C_{19}H_{17}NO_5$ Yapı çözümü sırasında elde edilen en iyi faz setine ait FOM değerleri.

SET KODU	R_α	NQUAL	MABS	CFOM
773027	0,033	-0,988	1,096	0,0330

Yapı $I > 2\ \sigma\ (I)$ koşulunu sağlayan 2429 yansıma kullanılarak SHELXS–97 paket programında direk yöntemlerle çözülmüştür. En iyi faz setine ait FOM değerleri Tablo 5.9 da verilmiştir. Arıtım sürecinde SHELXL–97 paket programı kullanılmış ve en küçük kareler ve fark-fourier sentezi uygulanmıştır. Yapı çözümünde hidrojen atomları dışındaki tüm atomların konumları bulunmuş ve bu atomlar anizotropik olarak arıtılmıştır. H atomlarının tümü fark-fourier haritasından bulunmuş ve ısısal değişkenleri yönsüz (izotropik) olarak arıtılmıştır.

5.2.3 $C_{19}H_{17}NO_5$ Kristalinin Deneysel Sonuçları

Tablo 5.10 $C_{19}H_{17}NO_5$ kristalinin veri **.** toplama ve yapı çözümünün ayrıntıları.

KRİSTAL VERİLERİ	
Kimyasal formülü	$C_{19}H_{17}NO_5$
Formül ağırlığı (a.m.u)	339,34
Kristal sistemi	Triklinik
Uzay grubu	P-1
a, b, c (Å)	7,6888 (8) 9,3673 (9) 13,2241 (13)
A, β, γ (^{o})	104,024 (7) 100,293 (8) 110,471 (8)
Birim hücre hacmi V (Å^3)	830,31(14)
Birim hücredeki molekül sayısı (Z)	2
D_X (g /cm^3)	1,36
F_{000}	356,0
Soğurma katsayısı μ (mm^{-1})	0,099
Kristalin rengi	sarı
Kristalin boyutları (mm^3)	0,530x0,370x0,140

VERİ TOPLAMA	
Difraktometre	STOE IPDS-2
T (^{o}K)	293(2)
Işın / Dalga boyu (Å)	MoK$_\alpha$ / 0,71073
Toplam yansıma sayısı	17037
Bağımsız yansıma sayısı	3933
Tarama yöntemi	w-taraması
h, k , l değişimi	h(-10→10), k (-12→12) ,l(-17→17)
R_{int}	0,1116

ARITIM	
Yansıma ve parametre sayısı	2429-227
Sönüm katsayısı	0,018(5)
R indisler (I > 2 σ (I))	R_1 = 0,052 wR_2 =0,1365
S(GOF)	1,00
Δ ρ_{min} / Δ ρ_{max} (e/ Å^3)	-0,202 / 0,191
Ağırlık Fonksiyonu	W=1/ [σ^2[F$_o^2$]+[0,0652P]^2+0,00P] P=[F$_o^2$ + 2 F$_c^2$] / 3

Tablo 5.11 $C_{19}H_{17}NO_5$ molekülündeki atomların kesirsel koordinatları ve izotropik ısısal titreşim genlikleri ($Å^2$).Burada $U_{eq} = 1/3 \sum_i \sum_j a_i a_j a_i^* a_j^*$ olarak tanımlanmıştır.

Atom	**x**	**y**	**z**	**U^a_{eq}**
N1	0,2491(2)	0,2866(2)	0,8189(1)	0,0505(4)
O1	0,3537(2)	0,5562(1)	0,8922(11)	0,0541(3)
O2	0,4812(3)	0,6422(2)	0,7655 (1)	0,0715(5)
O3	0,2234(2)	0,1499(2)	0,4395(10)	0,0579(4)
O5	0,4562(2)	0,0957(2)	0,7720(10)	0,0635(4),
O6	0,1958(2)	-0,3602(2)	0,4420(11)	0,0672(4)
C1	0,0401(4)	0,3652(4)	1,1644(2)	0,0775(7)
C2	- 0,0010(4)	0,2294(3)	1,0789(2)	0,0815(7)
C3	0,0731(4)	0,2426(3)	0,9924(2)	0,0694(6)
C4	0,1869(3)	0,3926(2)	0,9907(2)	0,0520(5)
C5	0,2275(3)	0,5292(3)	1,07641(2)	0,0591(5)
C6	0,1540(4)	0,5138(3)	1,16352(2)	0,0704(6)
C7	0,2606(3)	0,4035(2)	0,89740(2)	0,0480(4)
C8	0,4034(3)	0,5321(2)	0,7950 (2)	0,0521(5)
C9	0,3385(3)	0,3568(2)	0,7491(1)	0,0471(4)
C10	0,3645(3)	0,2855(2)	0,6562(2)	0,0483(4)
C11	0,3218(3)	0,1164(2)	0,6058(1)	0,0445(4)
C12	0,2485(3)	0,0469(2)	0,4922(1)	0,0446(4)
C13	0,2037(3)	-0,1123(2)	0,4397(2)	0,0501(5)
C14	0,2407(3)	-0,2047(2)	0,5014(2)	0,0485(4)
C15	0,3197(3)	-0,1415(2)	0,6129(2)	0,0477(4)
C16	0,3611(3)	0,0192(2)	0,664(1)	0,0465(4)
C17	0,1578(4)	0,0916(3)	0,3240(2)	0,0641(6)
C20	0,4590(4)	0,0056(3)	0,8422(2)	0,0773(7)
C21	0,2501(4)	-0,4579(2)	0,4978(2)	0,0738(7)
H1	0,0096	0,3559	1,2228	0,093
H2	-0,0788	0,1284	1,0796	0,098
H3	0,0464	0,1506	0,9351	0,083
H5	0,3035	0,6305	1,0756	0,071
H6	0,1824	0,6051	1,2217	0,085
H10	0,4172 0,	3533	0,6184	0,058
H13	0,1499	-0, 1573	0,3646	0,060
H15	0,3447	-0,2049	0,6528	0,057

H17A	0,1486	0,1763	0,2978	0,096
H17B	0,0325	0,0031	0,3000	0,096
H17C	0,2478	0,0559	0,2961	0,096
H20A	0,5322	0,0770	0,9149	0,116
H20B ,	0,5182	-0,0663	0,8188	0,116
H20C	0,3287	-0,0557	0,8409	0,116
H21A	0,2110	- 0,5637	0,4472	0,111
H21B	0,1874	- 0,4657	0,5541	0,111
H21C	0,3882	- 0,4100	0,5296	0,111

Tablo 5.12 $C_{19}H_{17}NO_5$ molekülünde atomların anizotropik ısısal titreşim genlikleri.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
O3	0,0864(11)	0,0460(7)	0,0456(7)	0,0191(6)	0,0144(7)	0,0318(7)
O1	0,0687(9)	0,0359(6)	0,0564(8)	0,0111(6)	0,0144(7)	0,0246(6)
O5	0,1021(1)	0,0456(7)	0,0429(7)	0,0155(6)	0,0094(7)	0,0358(8)
O6	0,1032(1)	0,0401(7)	0,0577(9)	0,0114(6)	0,0173(8)	0,0349(8)
N1	0,0633(11)	0,0391(8)	0,0474(9)	0,0120(7)	0,0144(7)	0,0216(8)
C11	0,0552(1)	0,0372(9)	0,0461(10)	0,0148(7)	0,0178(8)	0,0223(8)
C13	0,0650(1)	0,0436(9)	0,0417(9)	0,0113(8)	0,0162(9)	0,0237(9)
C16	0,0598(1)	0,0410(9)	0,0416(9)	0,0137(7)	0,0165(8)	0,0230(9)
C7	0,0518(11)	0,0394(9)	0,0504(10)	0,0116(8)	0,0082(8)	0,0215(9)
C12	0,0561(11)	0,0402(9)	0,0426(9)	0,0167(7)	0,0173(8)	0,0223(8)
C15	0,0609(1)	0,0409(9)	0,0505(10)	0,0200(8)	0,0208(9)	0,0257(9)
O2	0,1035(1)	0,0419(8)	0,0742(10)	0,0271(7)	0,0263(9)	0,0300(8)
C4	0,0577(1)	0,0530(11)	0,0470(10)	0,0136(8)	0,0099(9)	0,0291(10)
C10	0,0615(1)	0,0379(9)	0,0469(10)	0,0167(8)	0,0130(9)	0,0217(9)
C9	0,0591(1)	0,0362(9)	0,0456(10)	0,0132(8)	0,0107(8)	0,0215(9)
C8	0,0670(1)	0,0399(9)	0,0515(11)	0,0151(8)	0,0107(9)	0,0274(10)
C14	0,0637(1)	0,0353(9)	0,0485(10)	0,0116(8)	0,0210(9)	0,0219(9)
C5	0,0645(1)	0,0607(1)	0,0497(11)	0,0097(9)	0,0081(10)	0,0327(11)
C17	0,0848(2)	0,0607(1)	0,0464(11)	0,0226(9)	0,0121(10)	0,0295(1)
C20	0,118(2)	0,0642(1)	0,0491(1)	0,0276(11)	0,0201(1)	0,0327(2)
C3	0,0881(2)	0,0591(1)	0,0667(1)	0,0219(11)	0,0308(1)	0,0321(1)
C6	0,0783(2)	0,0873(2)	0,0488 (1)	0,0112(11)	0,012(11)	0,0484(2)
C21	0,104(2)	0,0432(11)	0,0754(2)	0,0164(10)	0,0175(1)	0,0385(1)
C1	0,0863(2)	0,108(2)	0,0636(2)	0,0397(2)	0,0329(1)	0,0563(2)
C2	0,102(2)	0,0803(2)	0,0816(2)	0,0402(1)	0,043(16)	0,0423(2)

Tablo 5.13 $C_{19}H_{17}NO_5$ molekülünün geometrik parametreleri.

A) Bağ uzunlukları (Å)

Atomlar	Bağ Uzunlukları	Atomlar	Bağ Uzunlukları
O3-C12	1,3655(2)	C7-C4	1,458(3)
O3-C17	1,419(2)	C15-C14	1,378(3)
O1-C7	1,386(2)	O2-C8	1,194(2)
O1-C8	1,394(2)	C4-C3	1,381(3)
O5-C16	1,358(2)	C4-C5	1,384(3)
O5-C20	1,402(2)	C10-C9	1,334(2)
O6-C14	1,364(2)	C9-C8	1,469(2)
O6-C21	1,430(2)	C5-C6	1,387(3)
N1-C7	1,279(2)	C3-C2	1,379(3)
N1-C9	1,401(2)	C6-C1	1,367(4)
C11-C12	1,402(2)	C1-C2	1,377(4)
C11-C16	1,405(2)	C13-C14	1,390(2)
C11-C10	1,455(2)	C16-C15	1,388(2)
C13-C12	1,373(2)		

B) Bağ açıları (°)

Atomlar	Bağ Açıları	Atomlar	Bağ Açıları
C12-O3-C17	118,22(1)	C3-C4-C5	119,80(2)
C7-O1-C8	105,45(1)	C3-C4-C7	118,92(2)
C16-O5-C20	119,73(2)	C5-C4-C7	121,23(2)
C14-O6-C21	117,72(2)	C9-C10-C11	129,01(2)
C7-N1-C9	105,94(2)	C10-C9-N1	128,94(2)
C12-C11-C16	117,21(2)	C10-C9-C8	123,10(2)
C12-C11-C10	119,18(2)	N1-C9-C8	107,96(2)
C16-C11-C10	123,49(2)	O2-C8-O1	121,51(2)
C12-C13-C14	118,56(2)	O2-C8-C9	133,67(2)
O5-C16-C15	122,41(2)	O1-C8-C9	104,81(2)
O5-C16-C11	115,7 0(2)	O6-C14-C15	123,67(2)
C15-C16-C11	121,67(2)	O6-C14-C13	114,32(2)
N1-C7-O1	115,79(2)	C15-C14-C13	122,00(2)
N1-C7-C4	127,02(2)	C4-C5-C6	119,5(2)

O1-C7-C4	117,19(2)	C2-C3-C4	120,0(2)
O3-C12-C13	123,54(2)	C1-C6-C5	120,5(2)
O3-C12-C11	114,44(1)	C6-C1-C2	120,0(2)
C13-C12-C11	122,02(1)	C1-C2-C3	120,1(3)
C14-C15-C16	118,41(1)		

C) Torsiyon açıları (°)

Atomlar	Torsiyon Açıları	Atomlar	Torsiyon Açıları
C(8)-O(1)-C(7)-N(1)	-1,9(3)	C(8)-O(1)-C(7)-C(4)	178,23(19)
C(7)-O(1)-C(8)-O(2)	-177,7(2)	C(7)-O(1)-C(8)-C(9)	2,1(2)
C(17)-O(3)-C(12)-C(11)	-177,3(2)	C(17)-O(3)-C(12)-C(13)	3,7(3)
C(20)-O(5)-C(16)-C(11)	-163,9(2)	C(20)-O(5)-C(16)-C(15)	21,4(3)
C(21)-O(6)-C(14)-C(13)	-173,0(2)	C(21)-O(6)-C(14)-C(15)	5,8(4)
C(9)-N(1)-C(7)-O(1)	0,6(3)	C(9)-N(1)-C(7)-C(4)	-179,5(2)
C(7)-N(1)-C(9)-C(8)	0,8(3)	C(7)-N(1)-C(9)-C(10)	-179,5(2)
C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	-0,2(5)	C(2)-C(1)-C(6)-C(5)	-0,6(5)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	0,8(5)	C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-0,5(4)
C(2)-C(3)-C(4)-C(7)	178,9(3)	C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-0,3(4)
C(7)-C(4)-C(5)-C(6)	-179,7(2)	C(3)-C(4)-C(7)-O(1)	-172,3(2)
C(3)-C(4)-C(7)-N(1)	7,8(4)	C(5)-C(4)-C(7)-O(1)	7,2(3)
C(5)-C(4)-C(7)-N(1)	-172,7(2)	C(4)-C(5)-C(6)-C(1)	0,9(4)
O(1)-C(8)-C(9)-N(1)	-1,9(2)	O(1)-C(8)-C(9)-C(10)	178,5(2)
O(2)-C(8)-C(9)-N(1)	177,9(3)	O(2)-C(8)-C(9)-C(10)	-1,8(4)
N(1)-C(9)-C(10)-C(11)	5,6(4)	C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	-174,8(2)
C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	-142,1(3)	C(9)-C(10)-C(11)-C(16)	42,0(4)
C(10)-C(11)-C(12)-O(3)	0,4(3)	C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	179,4(2)
C(16)-C(11)-C(12)-O(3)	176,6(2)	C(16)-C(11)-C(12)-C(13)	-4,4(4)
C(10)-C(11)-C(16)-O(5)	4,7(3)	C(10)-C(11)-C(16)-C(15)	179,4(2)
C(12)-C(11)-C(16)-O(5)	-171,3(2)	C(12)-C(11)-C(16)-C(15)	3,4(3)
O(3)-C(12)-C(13)-C(14)	-178,1(2)	C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	2,9(4)
C(12)-C(13)-C(14)-O(6)	178,5(2)	C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	-0,3(4)
O(6)-C(14)-C(15)-C(16)	-179,3(2)	C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	-0,7(4)
C(14)-C(15)-C(16)-O(5)	173,4(2)	C(14)-C(15)-C(16)-C(11)	-1,0(4)

D) Zayıf molekül içi ve moleküler arası etkileşmeler. (Å, ^{0})

Verici-H..	.Alıcı	[ARU]	D- H	H...A	D...A	D-H....A
C (5)-H(5)	O(1)	[ ]	0,93	2,49	2,813(3)	100
C(20)-H(20B)	O(2)	[1565.01]	0,96	2,55	3,389(3)	146

Simetri İşlemi:

[1565.] = x, 1+y, z

Tablo 5.14 $C_{19}H_{17}NO_5$ molekülünde düzlemsel halka ve kısımlar.

DÜZLEM 1 DÜZLEM 2

ATOM	UZUNLUK (Å)	ATOM	UZUNLUK (Å)
#O(1)	-0,012(2)	#C(1)	0,001(3)
#N(1)	0,001(2)	#C(2)	0,004(3)
#C(7)	0,007(2)	#C(3)	-0,005(3)
#C(8)	0,012(2)	#C(4)	0,001(2)
#C(9)	-0,008(2)	#C(5)	0,004(2)
O(2)	0,045(2)	#C(6)	-0,005(3)
C(1)	0,105(3)	O(1)	0,186(2)
C(2)	0,256(3)	O(2)	0,379(2)
C(3)	0,210(3)	O(3)	1,178(2)
C(4)	0,028(2)	O(6)	-1,176(2)
C(1)	0,105(3)	N(1)	-0,115(2)
C(2)	0,256(3)	C(7)	0,015(2)
C(3)	0,210(3)	C(8)	0,203(2)
C(4)	0,028(2)	C(9)	-0,021(2)
C(12)	0,593(2)	C(10)	-0,103(2)
C(13)	0,530(2)	C(11)	-0,421(2)
C(14)	-0,343(2)	C(12)	0,255(2)
C(15)	-1,136(2)	C(13)	0,009(2)
C(16)	-1,040(2)	C(14)	-0,983(2)
C(21)	-1,340(3)	C(16)	-1,437(2)

DÜZLEM 3 DÜZLEM 4

ATOM	UZUNLUK (Å)	ATOM	UZUNLUK (Å)
#C(11)	0,021(2)	#O(1)	-0,034(2)
#C(12)	-0,019(2)	#O(2)	0,024(2)
#C(13)	0,005(2)	#N(1)	0,009(2)
#C(14)	0,008(2)	#C(4)	0,014(2)
#C(15)	-0,006(2)	#C(7)	-0,002(2)
#C(16)	-0,009(2)	#C(8)	-0,002(2)
O(1)	1,307(2)	#C(9)	-0,003(2)
O(2)	-0,205(2)	#C(10)	-0,007(2)
O(3)	-0,062(2)	O(3)	1,426(2)
O(5)	-0,154(2)	O(6)	-0,267(2)
O(6)	0,000(2)	C(1)	0,082(3)
C(8)	0,469(2)	C(2)	0,250(3)
C(10)	0,006(2)	C(3)	0,209(3)
C(17)	-0,163(3)	C(5)	-0,149(2)
C(20)	0,139(3)	C(6)	-0,122(3)
C(21)	-0,152(3)	C(11)	-0,111(2)
		C(12)	0,642(2)
		C(13)	0,597(2)

DÜZLEM 5

ATOM	UZUNLUK (**Å**)
#O(3)	0,011(2)
#O(6)	0,005(2)
#C(10)	0,013(2)
#C(11)	0,026(2)
#C(12)	0,020(2)
#C(13)	0,044(2)
#C(14)	0,011(2)
#C(15)	-0,037(2)
#C(16)	-0,039(2)
#C(17)	-0,055(3)
O(1)	1,269(2)
O(2)	-0,194(2)
O(5)	-0,217(2)
C(8)	0,459(2)
C(9)	0,651(2)
C(20)	0,040(3)
C(21)	-0,182(3)

Tablo 5.15 Seçilen düzlemler arasındaki dihedral açılar (^{o})

DÜZLEMLER	DİHEDRAL AÇILAR (^{o})	DÜZLEMLER	DİHEDRAL AÇILAR (^{o})	DÜZLEMLER	DİHEDRAL AÇILAR (^{o})
1, 2	8,21(13)	1, 5	41,78(10)	2, 5	45,78(11)
1, 3	43,45(12)	2, 3	47,40(13)	3, 4	43,46(10)
1, 4	0,77(11)	2, 4	8,91(11)	4, 5	41,79(7)

Tablo 5.16 $C_{19}H_{17}NO_5$ molekülünde moleküler arası halka etkileşmeleri.

Cg(I) Res(I)	Cg(J)	[ARU(J)]	Cg-Cg (Å)
Cg(1) [1]	Cg(1)	[2665.01]	4,4182(12)
Cg(1) [1]	Cg(2)	[2665.01]	3,89
Cg(1) [1] ->	Cg(2)	[2765.01]	4,5378(16)
Cg(1) [1] ->	Cg(3)	[2776.01]	5,5873(13)

Cg(2)	[1] -> Cg(1)	[2665.01]	3,8987(16)
Cg(2)	[1] -> Cg(1)	[2765.01]	4,5378(16)
Cg(2)	[1] -> Cg(2)	[2765.01]	4,0261(16)
Cg(3)	[1] -> Cg(3)	[2676.01]	3,7549(14)
Cg(3)	[1] -> Cg(3)	[2776.01]	4,7557(14)

Cg(1), O(1)-C(7)-N(1)-C(9)-C(8)

Cg(2), C(1)-C(2)-C(3)-C(4)-C(5)-C(6)

Cg(3), C(11)-C(12)-C(13)-C(14)-C(15)-C(16) atomlarından oluşmuştur.

Cg(I)	x	y	z
Cg(1)	0,67894(13)	0,57296(8)	0,16948(6)
Cg(2)	0,88657(15)	0,62122(12)	-0,07772(7)
Cg(3)	0,71742(12)	1,04600(8)	0,44727(6)

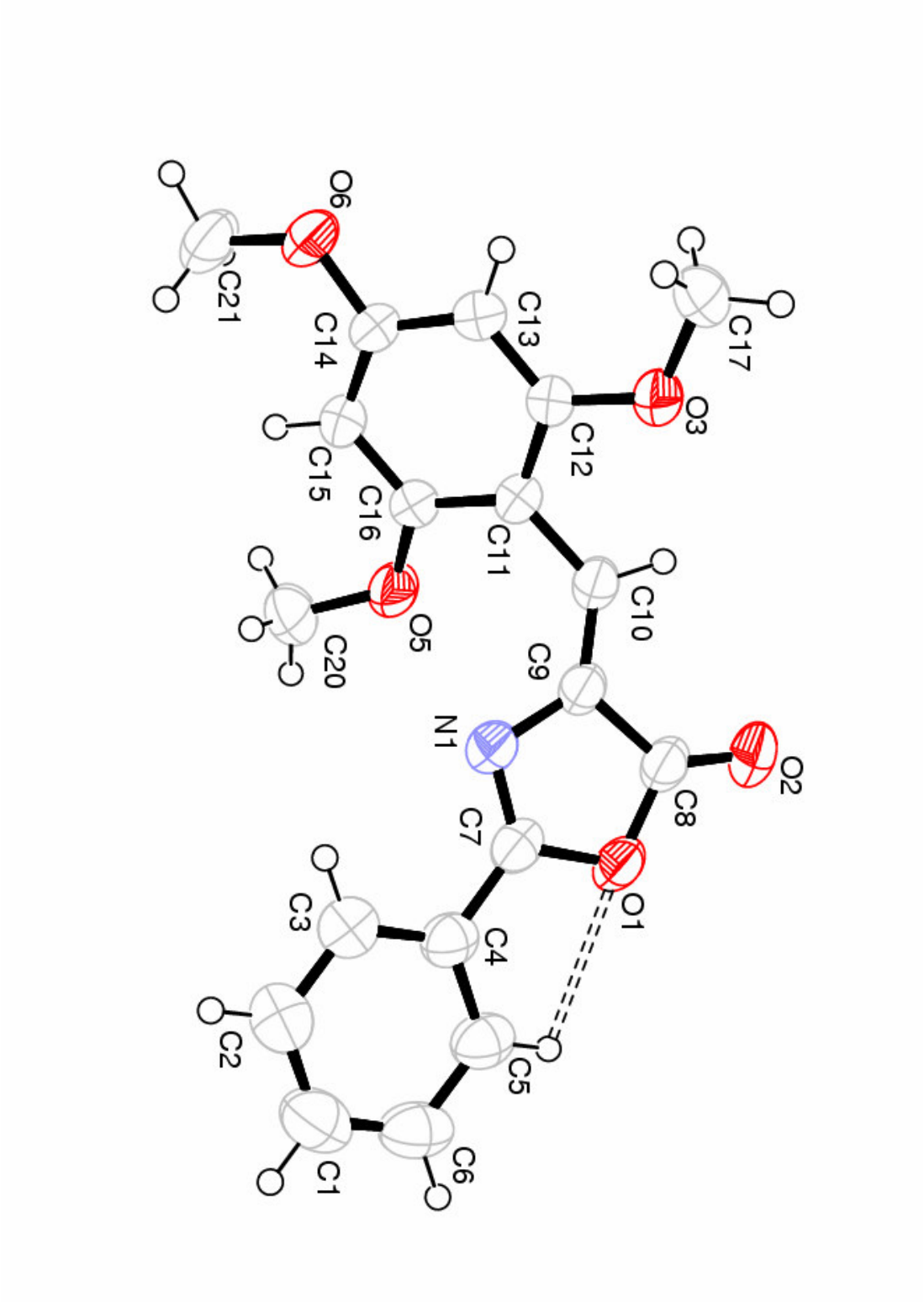
[2665] = 1-x, 1-y, -z

[2765] = 2-x, 1-y, -z

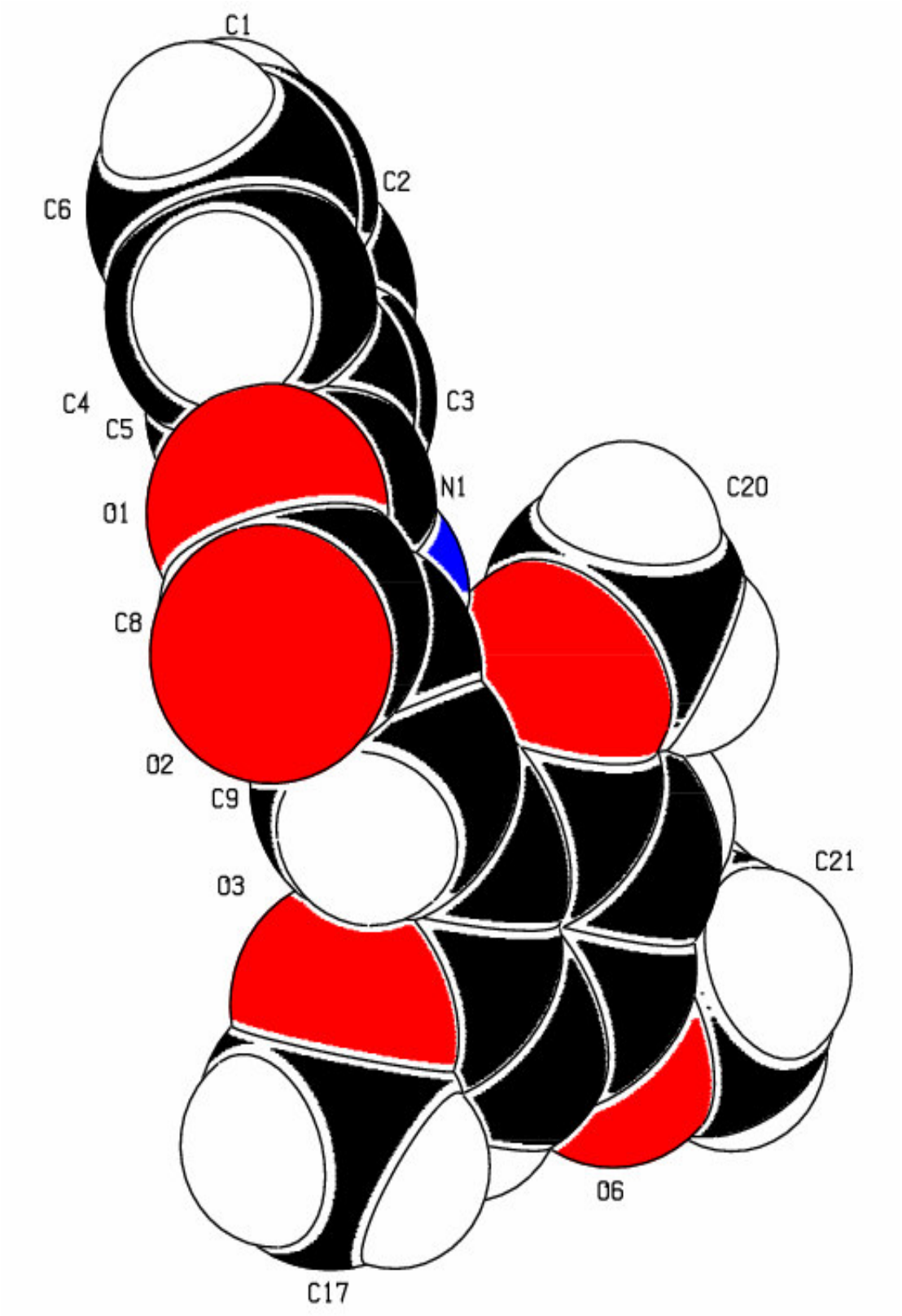
[2776] = 2-x, 2-y, 1-z

[2676] = 1-x, 2-y, 1-z

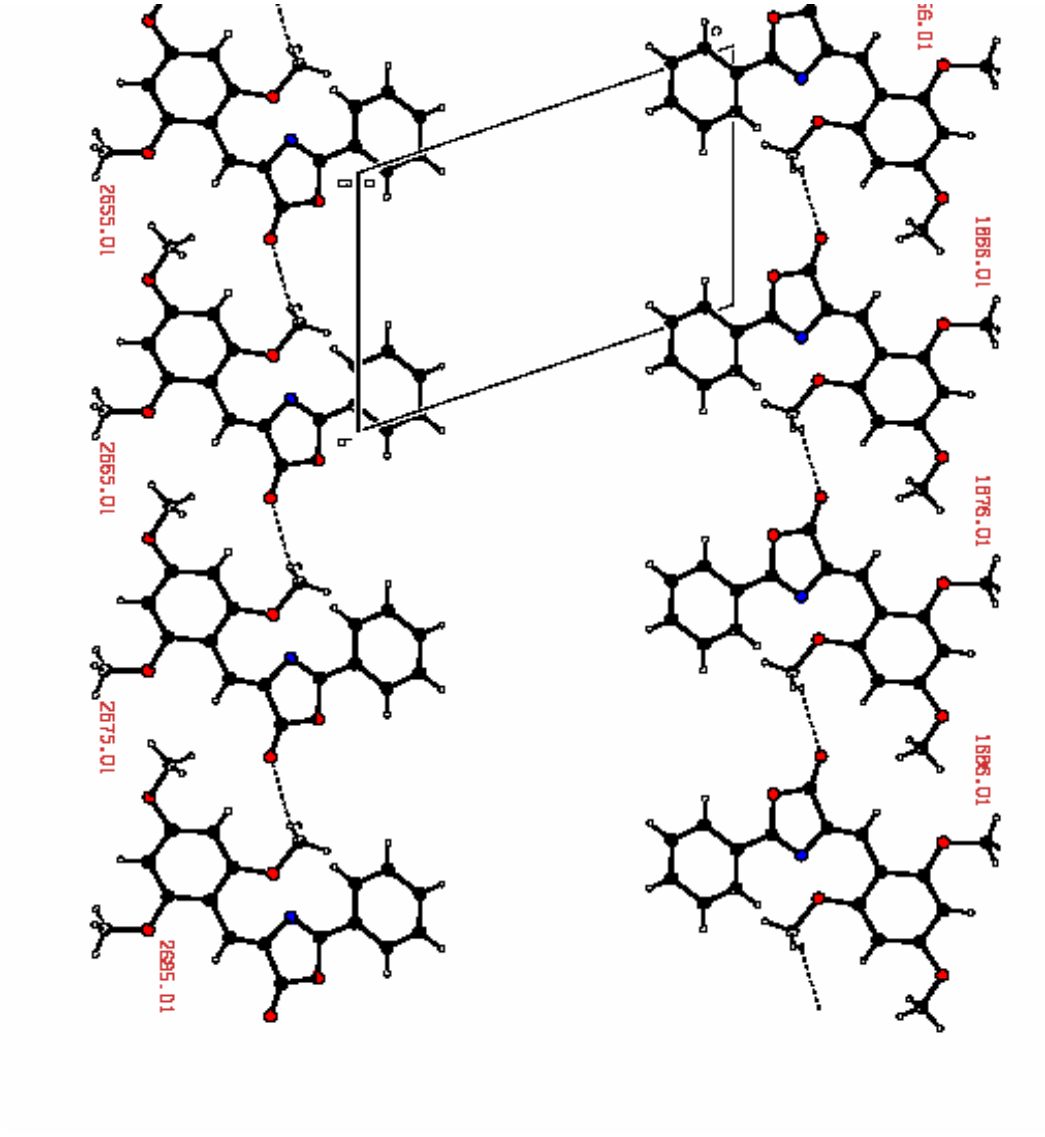
5.2.4 $C_{19}H_{17}NO_5$ Molekülünün Geometrik Şekilleri



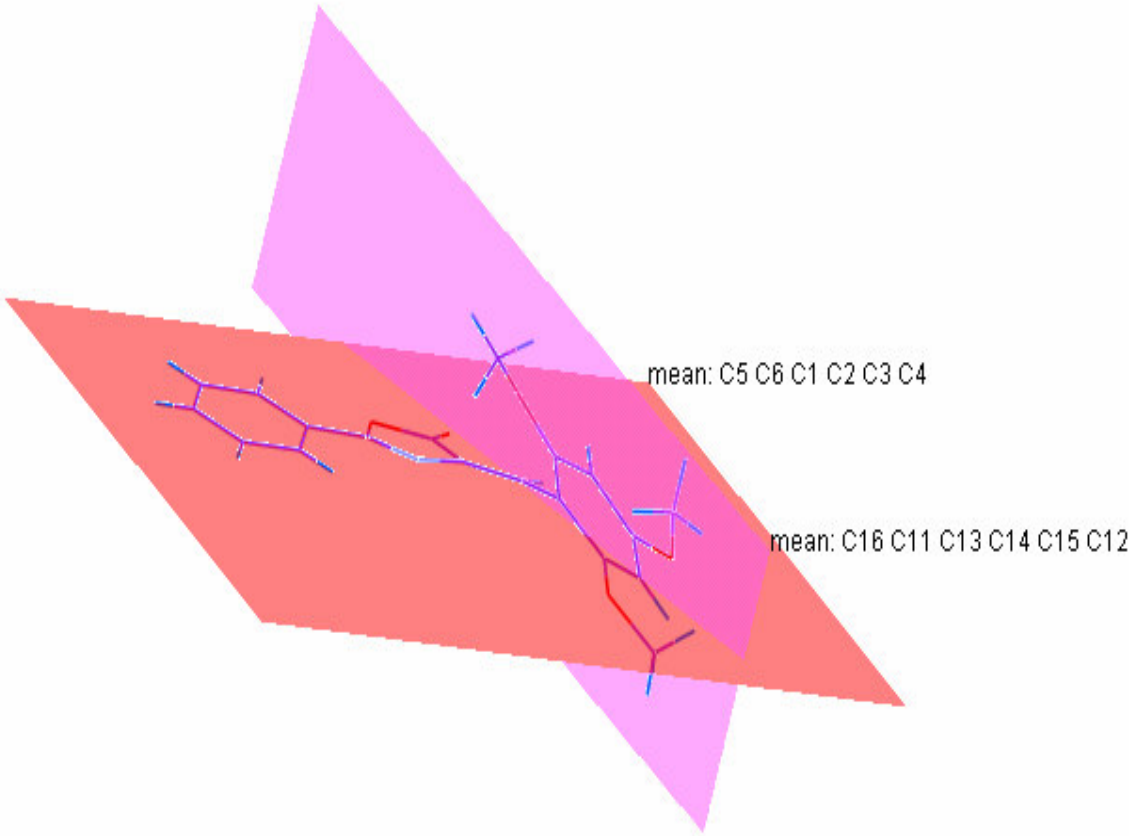
Şekil 5.8 $C_{19}H_{17}NO_5$ molekülünün ORTEP çizimi.



Şekil 5.9 $C_{19}H_{17}NO_5$ molekülünün, atomların uzay boşluklarını dolduran çizimi.



Şekil 5.10 $C_{19}H_{17}NO_5$ molekülünün x ekseni boyunca görünüşü.



Şekil 5.11 $C_{19}H_{17}NO_5$ molekülündeki düzlemsel iki kısım MERCURY 1.2 çizimi.

ALTINCI BÖLÜM

SONUÇLAR

6.1 Sonuç ve Tartışma

Bu çalışmada, organometalik "Diokso(2, 2'–(1, 2–fenilenbis (nitrilometilodin)) bis–(metoksi) fenelot) (2–)–N, N', O, O') uranyum'' ($C_{24}H_{23}N_2O_7U$) ve organik "4-(2,4,6-trimetoksibenziliden)–2-feniloksazol-5-on" ($C_{19}H_{17}NO_5$) moleküllerinin, moleküler ve kristal yapısı tek kristal X-ışını kırınımı yöntemiyle belirlenmiştir.

$C_{24}H_{23}N_2O_7U$ bileşiği asimetrik birimde iki molekül olacak biçimde kristallenmiştir. Asimetrik birimdeki birinci molekülde U(1)-O(12) ve U(1)-O(13) arasındaki bağ uzunlukları sırasıyla 1,768(5) Å ve 1,761(5) Å iken ikinci moleküldeki U(2)-O(21) ve U(2)-O(22) arasındaki bağ uzunlukları 1,753(5) Å ve 1,763(5) Å olarak gözlenmiştir. Benzer bileşiklerde bu bağ uzunluğu 1,779(9)-1,805(5) Å arasında değişmekte olup (Thuery, Nierlich, & Masci, 2002; Thuery & Takemura, 2003), bu bileşikteki değerden biraz daha büyüktür. U(1)-O(13)-O(12) ve U(2)-O(21)-O(22) atomları arasındaki bağ açıları sırasıyla 176,9(2)^o ve 177,2(2)^o değerleriyle literatürdeki 177,3(5)^o ve 176,8(2)^o değerleriyle (Thuery, Nierlich, & Masci, 2002; Thuery & Takemura, 2003) uyum içindedir.

Kristal yapı, O-H...O ve C-H...O tipi iki tane moleküler arası, bir tane molekül içi H-bağı ile dimerik bir yapı oluşturmaktadır. Bu etkileşmelerin ayrıntıları Çizelge 5.5'te verilmiş ve oluşan dimerler Şekil 5.4'te gösterilmiştir.

C(1)-C(2)-C(3)-C(4)-C(5)-C(6) atomlarından oluşan düzlemle C(7)-C(8)-C(9)-C(10)-C(11)-C(12) atomlarından oluşan düzlem arasındaki dihedral açı 47.4(4)^o dır. C(7)-C(8)-C(9)-C(10)-C(11)-C(12) ile C(81)-C(82)-C(87)-C(94)-C(95)-C(96) atomlarından oluşan düzlemler arasındaki dihedral açı 69,3(4)^o dir. U(1)-O(12)-O(13)-N(1) ile U(2)-O(21)-O(22)-O(23) atomlarından oluşan düzlemler arasındaki dihedral açı ise 57,0 (3)^o olarak gözlenmiştir.

Bir azlakton türevi olan "4-(2,4,6-trimetoksibenziliden)–2-feniloksazol-5-on" ($C_{19}H_{17}NO_5$) molekülünde, C(9)-C(10) arasındaki bağ uzunluğu 1,334(2) Å değeri, benzer çalışmalarda (Haasbroek, Oliver, & Carpy., 2003; Wang, Zhang, Oi, & Ma., 2005) 1,340(3) Å ve 1,334(3) Å olarak bulunmuştur. N(1)-C(9) ve C(8)-O(2) bağ uzunlukları sırasıyla 1,401(2) Å ve 1,194(2) Å değerleriyle yukarıdaki benzer çalışmalarda çok yakın değerlerde (sırasıyla 1,404(3) Å, 1,407(2) Å ve 1,193(3) Å, 1,192(2) Å) bulunmuştur. C(15)-C(14)-O(6) ve C(9)-N(1)-C(7) bağ açıları ise sırasıyla 123,67(18)^o ve 105,94(2)^o olup benzer çalışmalarda (Haasbroek, Oliver, & Carpy., 2003; Wang, Zhang, Oi, & Ma., 2005) bu açılar sırasıyla 123,3(2)^o , 118,82(16)^o ve 106,4(2)^o , 105,7(16)^o olarak gözlenmiştir.

Fenil ile Oksazolon halkası hemen hemen aynı düzlemdedir. C(1)-C(2)-C(3)-C(4)-C(5)-C(6) atomlarından geçen düzlemle, C(7)-C(8)-C(9)-N(1)-O(1) atomlarından geçen düzlem arasındaki dihedral açı 8,21(13)^o ve C(11)-C(12)-C(13)-C(14)-C(15)-C(16) ile C(7)-C(8)-C(9)-N(1)-O(1) atomlarından geçen düzlemler arasındaki dihedral açı ise 43,45(12)^o dir.

$C_{24}H_{23}N_2O_7U$ molekülündeki halkalar arası π-π* etkileşmeleri Tablo 5. 8'de verilmiştir. Cg(1) ile tanımlanan C(1)...C(6) atomlarından oluşan halka merkezi kesirsel koordinatları 0,3385(3) Å, 0,4724(2) Å ve 0,5446(2) Å dur. Cg(1)-Cg(1)i (simetri kodu:1-x, 1-y, 1-z) halkaları arasındaki uzaklık 3,969(5) Å dur. $C_{19}H_{17}NO_5$ molekülünde moleküler arası halka etkileşmeleri Çizelge 5. 16'da verilmiştir. Cg(1) ile tanımlanan O(1)...C(8) atomlarından oluşan halka merkezi kesirsel koordinatları 0,67894(13) Å, 0,57296 Å ve 0,16948(6) Å olup, Cg(2) ile tanımlanan C(1)...C(6) atomlarından oluşan halka merkezi kesirsel koordinatları 0,88657(15) Å, 0,62122(12) Å ve –0,07772(7) Å dur. Cg(1)-Cg(2) (simetri kodu:1-x, 1-y, -z) halkaları arasındaki uzaklık 3,89 Å dur.

KAYNAKLAR

Aaglawe, M.J., Dhule, S.S., Bahekar, S.S., Vakte, P.S. & Shinde, D.B. (2002). Synthesis and Antibactteried Activity of Some Oxazolone Derivatives. *Journal of the Korean Chemical Socieyi*

Aygün, M. (1997). *Tek Kristal X-Işınları Kırınımı Yöntemi ile $C_{12}H_{14}O_4N_4S$, $C_{16}H_{18}ClO_2PS$ ve $C_{17}H_{15}ClO_3$ Moleküllerinin Kristal Yapı Çözümü.* Samsun: Doktora Tezi

Cambridge Structural Data Centre (2003). MERCURY 1.2, A program for visualising and analysing small-molecule crystal structurees. United Kingdom.

Cambridge Structural Data Centre. (2004). EnCIFer 1.1, CIF checking, editing and visualisation software. United Kingdoom.

Cebe, M. (1998). *Atom ve Molekül Kimyası* (2.Baskı) Bursa: Uludağ Üniversitesi

Clegg, W., Blake , A. J.,Gould, R. O, & Main, P. (2002) *Crystal Structure Analysis: Principles and Practice*.Oxford University Press.

Coochran, W. (1954). The Determination of Signs of Structure Factor from the Intensities *Acta Cyrstallographica*, *7*, 581-583

EM.Science-Uranyl nıtrate hexahydrate, UX0064-6810-00N060990 (2006), http:// www.hazard.com.

Ertekin, K., Alp, S.,Karapıre, C., Yenigül,B., Henden, E., ve İçli, S., (2000). Fluorescence emission studies of an azlactone derivative embedded in polymer films an optical sensor for pH measurements. *Journal of Photochemistry A, 5594 (6) 1-7.*

Farrugia, L.J. (1997). Ortep3 for Windows. *Journal of Applied Cyrstallography*, *30*, 565

Farrugia, L.J. (1999). WinGX. *Journal of Applied Cyrstallography*, *32*, 837-838

Glusker, J. P. & Trueblood, K. N.(1985) *Crystal Structure Analysis: A Primer*. Oxford University Press

Giacovazzo, C., Monaco, H. L., Viterbo, D., Scordari, F.,Gilli, G., Zanotti, G. & Catti, M. (2002). *Fundamentals of Crystallography.* Oxford: Oxford Universty Press.

Gökçe, A.G (2002).*The Crystal Structure Analysis of $C_{28}H_{24}N_2O_4$ and $C_{23}H_{32}N_4Se$ by Single Crystal x-Ray Diffraction Technique* . İzmir: Yüksek Lisans Tezi

Gündüz, E(1992). *Modern Fiziğe Giriş* (2.Baskı). İzmir: Ege Üniversitesi

Güneş, B. *Kristal Yapı Çözüm Yöntemleri* . (05 Ocak 2006), http://bilalgunes.com

Haasbroek, P.P., Oliver, D.W. ve Carpy, A.J.M. (2003) Evidence of The Structure of 4-(4'-acetoxybenzyklidene)-2-methyl-5-oxolone and its phenylpropenoic aid derivarives. *Journal of Molecüler Structure 648,* 61-67

Hammond, C. (1997). *The Basics of Crystallography and Diffraction* . Oxford University Press

Hauptman, H. & Karle, J. (1956). Structure Invariants and Seminvariants for Non-Centrosymmetric Space Groups. *Acta Cyrstallographica*, *9*, 45-55

Hauptman, H. & Karle, J. (1950). The phases and magnitudes of structure factors. *Acta Cyrstallographica ,3*, 258-261

Hauptman, H. & Karle, J. (1956). Seminvariants for Non-Centrosymmetric Space Groups with conventional centered cells. *Acta Cryst*, *14*, 217-223

Icıl, H. , Alp,S., Koç, H., ve Mckllop, A.(1994)NMR, Absorption and Fluorescence of Azlaktones Derivatives.*Spectroscoopy Letters, 27* (9), 1115-1128

Joshi, H., Upadhyay, P.,Karia, D., & Baxi A.J.,(2003).Synthesis of some novel imidazolinonesas potent anticonvulsant agents..*European Journal of Medicinal Chemistry, 38*(2), 837-840

Lecture Notes for the Tenth Summer School "Course in Cyrstallography". (2001) *Structure Analysis by X-ray Cyrstallography (4th ed).* American Cyrstallographic Association: Universty of Georgia

PAN PesticidesDatabase-Chemicals.Dioxo [sulfato(2-)-O,O']-uranium-ecological taxicity information. (2006) www.pesticideinfo.org.

Sheldrick, G.M. (1998). SHELXS-97 Universty of Göttingen, Germany

Sheldrick, G.M. (1998). SHELXL-97 Universty of Göttingen, Germany

Spek, A.L. (1990) Platon-Pluton. *Acta Crystallographica* A45, C34

Stout,G.H & Jensen, L.H. (1989). *X-Ray Struture Determination.* John Wiley & Sons:New York,Chichester, Brisbane, Toronto & Singapore.

Thuery, P. & Takemura ,H.(2003)A uranyl ion complex of N-methylp-tert-butyldihomoammoniocalix [4] –arene with diaquadipyridinelithium ascounter-ion. *Acta Crystallographica* C59, 384-386

Thuery, P.,Nierlich, M., & Masci,B.(2002).First-and second-sphere coordination of the uranyl ion by bis[2-(2-hydroxy-phenoxy)ethoxy]ethane. *Acta Crystallographica* C58, 84-86

Topkaya, D.(2005). *Fotokaralı Azlakton Türevlerinin Sentezleri ve Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi.* İzmir: Yüksek Lisans Tezi

Uranyl acetate from Wikipedia. (12.06.06), http:// en.wikipedia.org

Wang, X, Zhang, M, Qi, Z, & Ma, S. (2005).2-Methoxy-4-(2-methy-5-oxo-4,5-dihydro-1,3-oxazol-4-ylidene)methyl)phenyl acetate.*Acta Crystallographica,* E61, 1265-1266

Woolfson, M.M. (1961). *Direct Methods in Cyrstalography.* Oxford: Oxford

Universty Press.