

**ANTİKANSER AKTİVİTEYE SAHİP KONDANSE TRIAZOL
TÜREVLERİNİN KRİSTAL YAPILARININ X-IŞINI TOZ
KIRINIMI YÖNTEMİYLE BELİRLENMESİ**

**CRYSTAL STRUCTURES DETERMINATION OF
ANTICANCER ACTIVE FUSED TRIAZOLE DERIVATIVES
BY X-RAY POWDER DIFFRACTION METHOD**

GÜLSÜM GÜNDOĞDU

PROF. DR. FİLİZ BETÜL KAYNAK

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim – Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin
FİZİK Mühendisliği Anabilim Dalı için Öngördüğü
DOKTORA TEZİ olarak hazırlanmıştır.

2018

GÜLSÜM GÜNDOĞDU' nun hazırladığı “**Antikanser Aktiviteye Sahip Kondanse Triazol Türevlerinin Kristal Yapılarının X-Işını Toz Kırınımı Yöntemiyle Belirlenmesi**” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **FİZİK MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI'** nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Süheyla ÖZBEY
Başkan



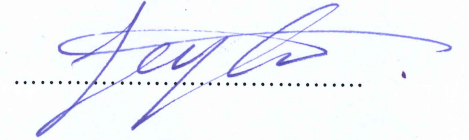
Prof. Dr. F. Betül KAYNAK
Danışman



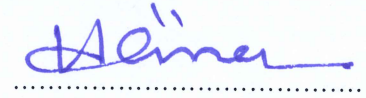
Prof. Dr. Musa SARI
Üye



Prof. Dr. Leyla YILDIRIM
Üye



Prof. Dr. Hüseyin ÜNVER
Üye



Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri tarafından **DOKTORA TEZİ** olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. Menemşe GÜMÜŞDERELİOĞLU

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü



Kıymetlilerim Anneme ve Babama

YAYINLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI BEYANI

Enstitü tarafından onaylanan lisansüstü tezimin/raporumun tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı (kağıt) ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda verilen koşullarla kullanıma açma iznini Hacettepe üniversitesine verdiğimi bildiririm. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet haklarım bende kalacak, tezimin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanım hakları bana ait olacaktır.

Tezin kendi orijinal çalışmam olduğunu, başkalarının haklarını ihlal etmediğimi ve tezimin tek yetkili sahibi olduğumu beyan ve taahhüt ederim. Tezimde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanması zorunlu metinlerin yazılı izin alarak kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederim.

- ☐ **Tezimin/Raporumun tamamı dünya çapında erişime açılabilir ve bir kısmı veya tamamının fotokopisi alınabilir.**

(Bu seçenekle teziniz arama motorlarında indekslenebilecek, daha sonra tezinizin erişim statüsünün değiştirilmesini talep etseniz ve kütüphane bu talebinizi yerine getirirse bile, tezinin arama motorlarının önbelleklerinde kalmaya devam edebilecektir.)

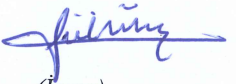
- ☒ **Tezimin/Raporumun 03/04/2021 tarihine kadar erişime açılmasını ve fotokopi alınmasını (İç Kapak, Özet, İçindekiler ve Kaynakça hariç) istemiyorum.**

(Bu sürenin sonunda uzatma için başvuruda bulunmadığım takdirde, tezimin/raporumun tamamı her yerden erişime açılabilir, kaynak gösterilmek şartıyla bir kısmı veya tamamının fotokopisi alınabilir)

- ☐ **Tezimin/Raporumun tarihine kadar erişime açılmasını istemiyorum, ancak kaynak gösterilmek şartıyla bir kısmı veya tamamının fotokopisinin alınmasını onaylıyorum.**

- ☐ **Serbest Seçenek/Yazarın Seçimi**

03/04/2018


(İmza)

Gülsüm Gündoğdu

ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada,

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversitede veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

03/04/2018

GÜLSÜM GÜNDOĞDU

ÖZET

ANTİKANSER AKTİVİTEYE SAHİP KONDANSE TRIAZOL TÜREVLERİNİN KRİSTAL YAPILARININ X-IŞINI TOZ KIRINIMI YÖNTEMİYLE BELİRLENMESİ

Gülsüm GÜNDOĞDU

Doktora, Fizik Mühendisliği Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Filiz Betül Kaynak

Nisan 2018, 188 Sayfa

1,2,4-triazoller ve onların kondanse türevleri üzerinde yapılan antikanser aktivite çalışmalarında umut verici sonuçlar elde edildi. Yapılan epidemiyolojik çalışmalar, uzun süre ve düzenli nonsteroidal antiinflatuvar (NSAİ) ilaç (ibuprofen, flurbiprofen, naproksen) kullanan bireylerde kanserin görülme sıklığında bir azalma olduğunu gösterdi. Bu tez çalışmasında antikanser etki gösteren yapısında NSAİ ilacı artığı taşıyan triazol türevi yeni bileşiklerin kristal yapıları X-ışını toz kırınımı yöntemiyle belirlendi. Yapısı analiz edilen bileşikler iki gruba ayrılmaktadır. Birinci grup bileşikler (Bileşik 1, Bileşik 6 ve Bileşik 7) 1,2,4-triazol-[3,4-b]-1,3,4-tiyadiazin halka sisteminden, ikinci grup bileşikler (Bileşik 2, Bileşik 3, Bileşik 4 ve Bileşik 5) ise 1,2,4-triazol-[3,4-b]-1,3,4-tiyadiazol halka sisteminden ve fonksiyonel gruptan oluşur. Her iki grup bileşik fonksiyonel grup olarak farklı kimyasal orantılı oksijen, karbon, flor, ibuprofen, klor, kükürt ve/veya hidrojen içerir.

Bileşik 1, Bileşik 2, Bileşik 3 ve Bileşik 4 örneklerinin sinkrotron ölçümleri Ulusal Argon Laboratuvarı'nda 11-BM demet yolunda e-posta programı aracılığıyla toplandı. Bileşik 5, Bileşik 6 ve Bileşik 7 örneklerinin laboratuvar tipi X-ışını toz kırınımı verileri ise Mo anotlu "Bruker D8 Advance" X-ışını difraktometresi ile toplandı.

X-Işını toz kırınımı verilerinden kristal yapının belirlenmesinde takip edilen sıralamada; ölçüm için örnek hazırlanması ve veri toplanması, birim hücre parametrelerinin ve uzay grubunun belirlenmesi (indisleme), tüm toz kırınım deseni uyumu (Pawley veya LeBail arıtımı), tavlama ile benzetim yöntemiyle yapısal çözüm ve yapının Rietveld arıtımı basamakları takip edildi. İndisleme basamağında TOPAS 4.2, McMaille, DICVOL, ITO ve EXPO programları kullanıldı. Yapı çözümü basamağında TOPAS 4.2 programından elde edilen indisleme sonuçları kullanıldı, yapı çözümü tavlama ile benzetim yöntemi ile FOX veya DASH paketi aracılığıyla uygulandı. Yapı çözümü için molekül fragmentleri Avogadro veya Gaussian programları ile hazırlandı. Rietveld arıtmaları bağ uzunluğu, bağ açısı ve bazen düzlemsellik için hafif sınırlamalar da arıtıma dahil edilerek FullProf veya TOPAS akademik programları ile yapıldı. Rietveld arıtmalarında kullanılan hafif sınırlamalar sayesinde, kimyasal anlamlı yapı çözümleri elde edildi. Kristal yapıların Rietveld arıtmaları sonucunda elde edilen deneysel toz kırınımı desenleri ile hesaplanan toz kırınımı desenleri arasında iyi bir uyum ve kabul edilebilir R-faktörleri ile χ^2 değerleri elde edildi. Bileşik 2 ve Bileşik 3'e, Bileşik 6 ve Bileşik 7'ye ait yapıların eş yapılı olduğu belirlendi.

Özellikle sınırlı X-ışını laboratuvar toz kırınımı verisi ile bulunan yapıların teorik yöntemlerle desteklenmesi amaçlandı. Bunun için deneysel olarak elde edilen yapılar teorik hesaplamalar sonucunda elde edilen yapılarla karşılaştırıldı ve benzer yapılar gözlendi. Bu tez çalışmasında yapısı belirlenen Bileşik 1, Bileşik 2 ve Bileşik 3'e ait çalışmalar 2017'de "Powder Diffraction" dergisinde yayımlandı.

Anahtar Kelimeler: Sinkrotron ve Laboratuvar tipi X-Işını Toz Kırınımı, Kristal Yapı Çözümü, Tavlama ile Benzetim, Triazol türevleri, Rietveld arıtımı.

ABSTRACT

CRYSTAL STRUCTURES DETERMINATION OF ANTICANCER ACTIVE FUSED TRIAZOLE DERIVATIVES BY X-RAY POWDER DIFFRACTION METHOD

Gülsüm GÜNDOĞDU

Doctor of Philosophy, Department of Physics Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Filiz Betül Kaynak

April 2018, 188 pages

The results of the anticancer activity studies on 1,2,4-triazoles and their fused derivatives showed promising results. Epidemiological studies have shown a reduction in the incidence of cancer in individuals using long-term, regular nonsteroidal antiinflammatory (NSAI) drugs (ibuprofen, flurbiprofen, naproxen). In this thesis the crystal structures of new anticancer active fused triazole derivatives compounds carrying NSAI drugs residuals were determined by X-ray powder diffraction method. The compounds structurally analyzed are divided into two groups. The first group of the compounds (Compound 1, Compound 6 and Compound 7) contain 1,2,4-triazolo[3,4-*b*]-1,3,4-thiadiazines ring system, the second group of the compounds (Compound 2, Compound 3, Compound 4 and Compound 5) contain 1,2,4-triazolo[3,4-*b*]-1,3,4-thiadiazoles ring system and functional groups. The functional groups of the compounds contain stoichiometric oxygen, carbon, fluorine, ibuprofen, chlorine, sulfur and/or hydrogen.

The synchrotron measurements of the Compound 1, Compound 2, Compound 3 and Compound 4 samples were done at the beamline 11-BM at Argonne National Laboratory through the mail-in program. The laboratory X-ray powder diffraction data of the

Compound 5, Compound 6 and Compound 7 samples were collected with “Bruker D8 Advance” X-ray diffractometer.

The stages of crystal structure determination from X-ray powder diffraction data which were followed are: data collection, unit cell determination and space group assignment (indexing), whole pattern decomposition (Pawley or LeBail refinement), structure solution by using simulated annealing method and Rietveld refinement. At the indexing stage TOPAS 4.2, McMaille, DICVOL, ITO and EXPO programs were used. At the structure solution stage, the indexing solutions obtained by TOPAS 4.2 were used, the structure solutions were applied via DASH or FOX programs with simulated annealing method. The fragments of the molecules for the structure solutions were prepared with the Avogadro or Gaussian program. The Rietveld refinements were performed with FullProf or TOPAS academic program by using soft restraints for bond lengths, bond angles and sometimes for planar groups. By help of using soft restraints in the Rietveld refinements, chemical reasonable structure solutions were obtained. After the Rietveld refinements of the crystal structures, good agreements between calculated and experimental powder diffraction patterns were obtained with acceptable R-factors and χ^2 values. The Compound 2 and Compound 3, Compound 6 and Compound 7 were found isostructural.

Especially the crystal structures obtained from limited laboratory X-ray powder diffraction data were intended to verify by theoretical methods. The experimental and optimized structures were compared and similar structures were observed. The results of the study of the Compound 1, Compound 2 and Compound 3 were published in 2017 at “Powder Diffraction” journal.

Keywords: Synchrotron and laboratory X-ray powder diffraction, crystal structure determination, simulated annealing method, fused triazole derivatives, Rietveld refinement.

TEŞEKKÜR

Güler yüzlülüğü ve doktora tez çalışmamın her aşamasında bana olan güveniyle beni motive eden, tecrübesini ve yardımlarını esirgemeyen, bilgi birikimiyle bana yol gösteren çok değerli tez danışmanım Prof. Dr. Filiz Betül Kaynak’a,

Bu doktora tez çalışmasını 2214/A yurt dışı araştırma burs programı ile 12 ay süreyle maddi olarak destekleyen BİDEB TÜBİTAK Kurumu’na,

Bu süre zarfında Ruhr Üniversitesi Bochum Yerbilimleri Fakültesi Jeoloji, Mineraloji ve Jeofizik Kristal Kimyası Enstitüsü Malzeme Araştırma grubunda beni misafir eden değerli hocam Prof. Dr. Hermann Gies’a,

Laboratuvar ölçümlerimde bana yardımcı olan Gies grubunda görevli olan Sayın Dr. Bernd Marler ve Marian Happel’e,

Bilgi birikimleriyle yöntem konusunda bana yol gösteren Gies grubunda görevli olan Sayın Dr. Melanie Müller’e,

Hacettepe Üniversitesi Eczacılık Fakültesi, Farmasötik Kimya Anabilim Dalı öğretim üyesi Prof. Dr. Birsen Tozkoparan’na ve onun danışmanlığında çalıştığım triazol türevlerinin örneklerini sentezleyen Dr. Sevim Peri Aytaç’a,

Tezimde kullandığım optimizasyon hesaplarını yapan değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Arzu Karayel’e,

11-BM mail-in programı ile sinkroton X-ışını toz kırınımı ölçümlerini yapan Ulusal Argonne Laboratuvarı’na,

Ulusal Argonne Laboratuvarı’nda (11-BM mail-in programı) sinkrotron ölçümü yapabilmek için öneri hazırlamakta bana yardımcı olan değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Bora Kalkan’a,

Değerli yorumlarıyla ilerlememe katkı sağlayan doktora tez izleme komitesi jüri üyeleri değerli hocalarım Prof. Dr. Süheyla Özbey’e ve Prof. Dr. Musa Sarı’ya,

Bana ve bu teze emeği geçmiş herkese içtenlikle teşekkür ederim.

Doktora tezini yapabilmeme fırsat veren, beni her zaman her koşulda destekleyen hayatımın en güzel hediyesi canım aileme sonsuz teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
ŞEKİLLER	ix
ÇİZELGELER	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR	xvi
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL BİLGİ 1: X-IŞINI TOZ KIRINIMI	6
2.1. X-Işını Toz Kırınımı Yöntemine Genel Bakış	6
2.2. X-Işını Toz Kırınım Desenin İçerdiği Bilgiler ve Deseni Oluşturan Unsurlar	13
2.2.1. X-Işını Toz Kırınımı Şiddeti Bilgisi.....	14
2.2.2. Arka Plan Katkısı	17
2.2.3. Pik Genişleme Katkısı (FWHM)	17
2.2.3.A. Pik Genişlemesine Cihaz Katkısı	18
2.2.3.B. Pik Genişlemesine Örnek Katkısı	18
2.3. X-Işını Toz Kırınımı Yöntemi ile Kristal Yapının Belirlenmesinde Takip Edilen Sıralama	20
2.3.1. X-Işını Toz Kırınımı Ölçümü için Örnek Hazırlama ve Veri Toplanması	21
2.3.2. İndisleme (Birim hücre parametrelerinin ve uzay grubunun belirlenmesi).....	22
2.3.3. Toz Kırınım Profilinin Modellenmesi	25
2.3.3.A. Pik Şekil Fonksiyonu.....	25
2.3.3.B. Arka Plan Katkısını Modelleme	28
2.3.3.C. Tüm Toz Kırınım Deseni Ayırıştırılması\Uyumu (Whole Pattern Decomposition)	28
2.3.3.C1. Pawley Uyum Yöntemi.....	31
2.3.3.C2. LeBail Uyum Yöntemi.....	32
2.3.4. X-Işını Toz Kırınımından Yapı Çözümü.....	34
2.3.4.A. Geleneksel Yöntemler ile Yapı Çözümü	34
2.3.4.B. Direkt Uzay Yaklaşımı	35
2.3.4.B1. Monte Carlo ve Tavlamayla Benzetim Yöntemi	37
2.3.5. Rietveld Yönteminin Teorisi	40

2.3.5.A. En Küçük Kareler Arıtım Yöntemi.....	43
2.3.5.B. GOF (goodness-of-fit) Değerleri	45
2.3.5.C. Rietveld Arıtımında Kullanılan Başlıca Basamaklar	47
2.3.5.D. Rietveld Arıtım Sonucunu Değerlendirmek	48
2.3.5.E. Sınırlayıcılar.....	49
3. KURAMSAL BİLGİ 2: YOĞUNLUK FONKSİYONELİ KURAMI (DENSITY FUNCTIONAL THEORY) (DFT)	50
3.1. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (Local Density Approximation) (LDA)	53
3.2. Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (Generalized Gradient Approximation) (GGA)	53
3.3. Tam Değiş Tokuş Enerji Fonksiyoneli (Exact Exchange Energy Functional) (EXX).	54
3.4. Harman Fonksiyonelleri (Hybrid Functionals) (HYB)	54
3.5. Dağınım Düzeltmeli Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı (Dispersion-Corrected Density Functional Theory) (DFT-D).....	55
3.6. Bloch Teoremi, Düzlem Dalga Formülasyonu ve Psüdo Potansiyel	56
4. X-IŞINI TOZ KIRINIM VERİSİ İLE KRİSTAL YAPININ BELİRLENMESİNDE KULLANILAN PROGRAMLAR	58
4.1. İndisleme Basamağında Kullanılan Programlar	58
4.1.1. TOPAS (TOtal Pattern Analysis Solutions) 4.2 Programı	58
4.1.2. EXPO Programı.....	60
4.1.3. ITO (Automatic Powder Indexing by Zone Indexing)	60
4.1.4. DICVOL (Powder Indexing Program by Dichotomy Method).....	61
4.1.5. TREOR (Trial-and-Error Powder Indexing Program).....	62
4.1.6. McMaille (Monte Carlo Powder Indexing Program)	63
4.2. Yapı Çözümü Basamağında Kullanılan Programlar	63
4.2.1. DASH Programı	63
4.2.2. FOX Programı	64
4.3. Rietveld Arıtım Basamağında Kullanılan Programlar	64
4.3.1. TOPAS Akademik Programı ve Programla Uygulanan Rietveld Arıtım.....	64
4.3.2. FullProf Programı ve Programla Uygulanan Rietveld Arıtımı.....	66
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	70
5.1. GRUP A: Sinkrotron X-Işını Toz Kırınımı Verisinden Yapı Analizi.....	72
5.1.1. Bileşik 1: $C_{23}H_{18}Cl_2N_4OS$ Bileşiğinin Yapı Çözümü ve Rietveld Arıtımı	72
5.1.2. Bileşik 2 ve 3: Sırasıyla $C_{23}H_{16}F_2N_4S$ ve $C_{23}H_{16}ClFN_4S$ Bileşiklerinin Yapı Çözümü ve Rietveld Arıtımı	80

5.1.3. Bileşik 4: $C_{22}H_{24}N_4OS$ Bileşiğinin Yapı Çözümü ve Rietveld Arıtımı	94
5.2. GRUP B: Laboratuvar X-Işını Toz Kırınımı Verisinden Yapı Analizi.....	102
5.2.1. Yöntem	103
5.2.1.A. Bileşik 5: $C_{21}H_{21}FN_4S$ Bileşiğinin Yapı Çözümü ve Rietveld Arıtımı	105
5.2.1.B. Bileşik 6 ve 7: Sırasıyla $C_{24}H_{18}F_2N_4S$ ve $C_{24}H_{18}ClFN_4S$ Bileşiklerinin Yapı Çözümü ve Rietveld Arıtımı.....	112
6. SONUÇ.....	123
6.1. Bileşik 1: $C_{23}H_{18}Cl_2N_4OS$ Bileşiğinin Kristali.....	125
6.2. Bileşik 2 ve 3: Eş Yapılı $C_{23}H_{16}F_2N_4S$ ve $C_{23}H_{16}ClFN_4S$ Bileşiklerinin Kristalleri..	130
6.3. Bileşik 4: $C_{22}H_{24}N_4OS$ Bileşiğinin Kristali	137
6.4. Bileşik 5: $C_{21}H_{21}FN_4S$ Bileşiğinin Kristali.....	145
6.5. Bileşik 6 ve 7: Eş Yapılı $C_{24}H_{18}F_2N_4S$ ve $C_{24}H_{18}ClFN_4S$ Bileşiklerinin Kristalleri..	155
7. TARTIŞMA.....	168
8. KAYNAKLAR.....	169
9. EKLER	178
9.1. EK 1: Bileşik 1-Bileşik 7'e ait PXRD Desenleri.....	178
9.2. EK 2: Bileşik 1	181
9.3. Ek 3: Bileşik 1: Makale	183
9.4. Ek 4: Bileşik 2 ve Bileşik 3	184
9.5. Ek 5: Bileşik 2 ve Bileşik 3: Makale	186
ÖZGEÇMİŞ.....	187

ŞEKİLLER

Sayfa

Şekil 1.1. X-Işını Toz Kırınımı Yapı Çözümü ile DFT-D Yönteminin Karşılaştırılması [8]	
.....	4
Şekil 2.1. X-Işını Tek Kristal ve Toz Kırınım Karşılaştırılması [14].....	7
Şekil 2.2. Bragg Yasasının Geometrik Gösterimi [17].....	9
Şekil 2.3. İki Boyutlu Ewald Küre Görseli [17].....	10
Şekil 2.4. Tek Kristal X-Işını Kırınım Deneyinde Ewald Küresi Görseli [17].....	11
Şekil 2.5. X-Işını Toz Kırınımı Deneyinde Ewald Küresi Görseli [17].....	12
Şekil 2.6. Debye Halkalarından X-Işını Toz Deseni Eldesi [17].....	12
Şekil 2.7. X-Işını Toz Kırınım Deseni ve İçerdiği Bilgiler	14
Şekil 2.8. Bir Bragg Pikinin (<i>hkl</i>) Gözlenen Nümerik İntegrasyonu Sonucunda Entegre Şiddet Eldesi [17]	15
Şekil 2.9. FWHM Değerinde Boyuta Bağlı Genişleme [20].....	19
Şekil 2.10. X-Işını Toz Kırınım Deseninden Yapı Çözümüne [23].....	21
Şekil 2.11. İyi bir pik fiti	29
Şekil 2.12. Simetrik hesaplanmış pik şekil fonksiyonu: fark deseni +/- karakterlidir. Kuyruk uyumsuzluğuna yol açar.	29
Şekil 2.13. Birincisinde hesaplanan şiddet fazla, ikincisinde hesaplanan şiddet eksiktir. ..	29
Şekil 2.14. 2θ uyumsuzluğu fark deseninde; hesaplanan 2θ değeri çok fazla ise +/- veya çok küçük ise -/+ karakterlidir.	29
Şekil 2.15. FWHM değeri çok geniş -/+ veya ikincisinde FWHM değeri çok dar ise fark deseni +/- karakterlidir.	30
Şekil 2.16. FWHM çok dar ayrıca pik asimetrisi de az, ikincisinde de FWHM çok dar ve hesaplanan şiddet azdır.	30
Şekil 2.17. Molekülün Birim Hücre İçerisindeki Öteleme, Dönme Yerdeğiştirmesi [14]..	36
Şekil 2.18. (a) z-Matrisin tetrahedron için tablo gösterimi, (b) z-matrisin tetrahedron için şekilsel gösterimi [15].	37
Şekil 2.19. Rietveld Formülünü Oluşturan Beş Unsur [53]	42
Şekil 6.1. Bileşik 1: Molekülün %50 olasılıkla Ortep-3 atom etiketleri ile çizimi	126
Şekil 6.2. Bileşik 1: Moleküller Arası Hidrojen Bağ Etkileşimleri.....	128
Şekil 6.3. Bileşik 1: Kristalin Birim Hücre Paketlenmesi	128
Şekil 6.4. Bileşik 1: C(16)–H(162)···Cg(C3–C8) Etkileşimi	129

Şekil 6.5. Bileşik 1: C(22)–H(221)···Cg(1,2,4-triazolo) Etkileşimi	130
Şekil 6.6. Bileşik 2: Molekülün %50 olasılıkla Ortep-3 atom etiketleri ile çizimi	131
Şekil 6.7. Bileşik 3: Molekülün %50 olasılıkla Ortep-3 atom etiketleri ile çizimi	131
Şekil 6.8. Bileşik 2: <i>ac</i> düzlemi üzerindeki kristal paketlenme ve moleküller arası hidrojen bağı etkileşimleri	133
Şekil 6.9. Bileşik 3: <i>ac</i> düzlemi üzerindeki kristal paketlenme ve moleküller arası hidrojen bağı etkileşimleri	134
Şekil 6.10. Bileşik 2: C(22)–H(221)···Cg(C1–C6) Etkileşimi	135
Şekil 6.11. Bileşik 3: C(22)–H(221)···Cg(C1–C6) Etkileşimi	136
Şekil 6.12. Bileşik 4: Molekülün %50 olasılıkla Ortep-3 atom etiketleri ile çizimi	137
Şekil 6.13. Bileşik 4: <i>bc</i> düzlemi boyunca çizilen paketlenme. Deneysel yapı kırmızı renkte çizilmiştir. Arıtım sonrası LDA optimize yapı (Birim hücre parametrelerinin sabit tutulduğu moleküllerin serbest bırakıldığı hesap) mavi renkte çizilmiştir.	139
Şekil 6.14. Bileşik 4: Arıtım sonrası LDA optimize yapının <i>bc</i> düzlemi üzerindeki kristal paketlenmesi ve moleküller arası hidrojen bağı etkileşimleri	141
Şekil 6.15. Bileşik 4: Deneysel yapının <i>bc</i> düzlemi üzerindeki kristal paketlenmesi ve moleküller arası hidrojen bağı etkileşimleri	142
Şekil 6.16. Bileşik 4: Arıtım sonrası LDA optimize yapının C(18)–H(181)···Cg(C5–C10) etkileşimi	143
Şekil 6.17. Bileşik 4: Deneysel yapının C(18)–H(181)···Cg(C5–C10) etkileşimi	144
Şekil 6.18. Bileşik 5: Molekülün %50 olasılıkla Ortep-3 atom etiketleri ile çizimi	145
Şekil 6.19. Bileşik 5: <i>ac</i> düzlemi boyunca çizilen paketlenme. Deneysel yapı kırmızı renkte çizilmiştir. Arıtım öncesi LDA optimize yapı turuncu, optB88-vdW(PBE) optimize yapı kahverengi, PBE optimize yapı pembe, B3LYP-D2 optimize yapı mavi, PBE-D2 optimize yapı (birim hücre parametrelerinin sabit tutulduğu moleküllerin serbest bırakıldığı hesap) yeşil renkte çizilmiştir.	147
Şekil 6.20. Bileşik 5: <i>ac</i> düzlemi boyunca çizilen paketlenme. Deneysel yapı kırmızı renkte çizilmiştir. Arıtım sonrası LDA optimize yapı (Birim hücre parametrelerinin sabit tutulduğu moleküllerin serbest bırakıldığı hesap) mavi renkte çizilmiştir.	148
Şekil 6.21. Bileşik 5: Arıtım sonrası LDA optimize yapının <i>ac</i> düzlemi üzerindeki kristal paketlenmesi ve moleküller arası hidrojen bağı etkileşimleri	151
Şekil 6.22. Bileşik 5: Arıtım sonrası LDA optimize yapının C(12)–H(123)···Cg(S1/C14/N3/N4/C15) Etkileşimi	152

Şekil 6.23. Bileşik 5: Arıtım sonrası LDA optimize yapının C(17)–H(171)···Cg(C5-C10) Etkileşimi.....	153
Şekil 6.24. Bileşik 5: Deneysel yapının C(12)–H(121)···Cg(S1/C14/N3/N4/C15) Etkileşimi	153
Şekil 6.25. Bileşik 6: Molekülün %50 olasılıkla Ortep-3 atom etiketleri ile çizimi	155
Şekil 6.26. Bileşik 7: Molekülün %50 olasılıkla Ortep-3 atom etiketleri ile çizimi	156
Şekil 6.27. Bileşik 6: ab düzlemi boyunca çizilen paketlenme. Deneysel yapı kırmızı renkte çizilmiştir. Arıtım sonrası LDA optimize yapı (Birim hücre parametrelerinin sabit tutulduğu molekülün serbest bırakıldığı hesap) mavi renkte çizilmiştir.	157
Şekil 6.33. Bileşik 7: ab düzlemi boyunca çizilen paketlenme. Deneysel yapı kırmızı renkte çizilmiştir. Arıtım sonrası LDA optimize yapı (Birim hücre parametrelerinin sabit tutulduğu molekülün serbest bırakıldığı hesap) mavi renkte çizilmiştir.	158
Şekil 6.29. Bileşik 6: Arıtım sonrası LDA optimize yapının ab düzlemi üzerindeki kristal paketlenmesi ve moleküller arası hidrojen bağı etkileşimleri	162
Şekil 6.30. Bileşik 6: Deneysel yapının ab düzlemi üzerindeki kristal paketlenmesi ve moleküller arası hidrojen bağı etkileşimleri	162
Şekil 6.31. Bileşik 6: Arıtım sonrası LDA optimize yapının C(6)–H(61)···Cg(C1-C6) Etkileşimi.....	163
Şekil 6.32. Bileşik 7: Arıtım sonrası LDA optimize yapının ab düzlemi üzerindeki kristal paketlenmesi ve moleküller arası hidrojen bağı etkileşimleri	165
Şekil 6.33. Bileşik 7: Deneysel yapının ab düzlemi üzerindeki kristal paketlenmesi ve moleküller arası hidrojen bağı etkileşimleri	166
Şekil 9.1. Bileşik 1'e ait PXRD Deseni.....	178
Şekil 9.2. Bileşik 2'ye ait PXRD Deseni.....	178
Şekil 9.3. Bileşik 3'e ait PXRD Deseni.....	179
Şekil 9.4. Bileşik 4'e ait PXRD Deseni.....	179
Şekil 9.5. Bileşik 5'e ait PXRD Deseni.....	180
Şekil 9.6. Bileşik 6'ya ait PXRD Deseni.....	180
Şekil 9.7. Bileşik 7'ye ait PXRD Deseni.....	181

ÇİZELGELER

Sayfa

Çizelge 2.1. Kristal Sistemlerin Laue Sınıfları.....	8
Çizelge 2.2. Bazı Analitik Pik Şekil Fonksiyonları [28]	26
Çizelge 2.3. Tüm Toz Kırınım Desenin Ayırıştırılmasının Karşılaştırılması.....	31
Çizelge 5.1. Bileşik 1: İndisleme Sonuçları	73
Çizelge 5.2. Bileşik 1: X-Işını toz kırınım verisi [$P2_1$, $Z = 2$], $a = 15,55617(10)$ Å, $b = 8,61683(6)$ Å, $c = 8,56690(5)$ Å, $\beta = 104,32732(41)^\circ$ ve $V = 1112,633(13)$ Å ³ . Bu tabloda d uzaklıkları birim hücre parametrelerinin arıtımı sonucunda elde edilmiştir. En yüksek pik şiddeti değeri 100 olarak atanmış geri kalan pik şiddetleri de bu değere göre ölçeklendirilmiştir. “ $I_{ölç}$ ” gözlenen entegre şiddet ve M “Multiplicity” çok katlılık çarpanıdır.	74
Çizelge 5.3. Bileşik 1: Kristal Verisi ve Arıtım Bilgileri	77
Çizelge 5.4. Bileşik 1: Kesirsel Atom Koordinatları ve Eşdeğer İzotropik Yerdeğiştirme Parametreleri (Å ²).....	79
Çizelge 5.5. Bileşik 2: İndisleme Sonuçları	80
Çizelge 5.6. Bileşik 3: İndisleme Sonuçları	81
Çizelge 5.7. Bileşik 2: X-Işını toz kırınım verisi [$P\bar{1}$, $Z=2$], $a = 6,373060(78)$, $b = 11,362418(192)$, $c = 14,088729(179)$ Å, $\alpha = 80,17399(70)^\circ$, $\beta = 85,12037(79)^\circ$, $\gamma = 80,98461(90)^\circ$ ve $V = 991,043(24)$ Å ³ . Bu tabloda d uzaklıkları birim hücre parametrelerinin arıtımı sonucunda elde edilmiştir. En yüksek pik şiddeti değeri 100 olarak atanmış geri kalan pik şiddetleri de bu değere göre ölçeklendirilmiştir. “ $I_{ölç}$ ” gözlenen entegre şiddet ve M “Multiplicity” çok katlılık çarpanıdır.	84
Çizelge 5.8. Bileşik 3: X-Işını toz kırınım verisi [$P\bar{1}$, $Z = 2$], $a = 6,537077(63)$, $b = 11,557154(153)$, $c = 14,013341(136)$ Å, $\alpha = 80,33277(62)^\circ$, $\beta = 84,89220(61)^\circ$, $\gamma = 79,39635(73)^\circ$ ve $V = 1024,004(20)$ Å ³ . Bu tabloda d uzaklıkları birim hücre parametrelerinin arıtımı sonucunda elde edilmiştir. En yüksek pik şiddeti değeri 100 olarak atanmış geri kalan pik şiddetleri de bu değere göre ölçeklendirilmiştir. “ $I_{ölç}$ ” gözlenen entegre şiddet ve M “Multiplicity” çok katlılık çarpanıdır.	86
Çizelge 5.9. Bileşik 2 ve 3: Kristal Verisi ve Arıtım Bilgileri	91
Çizelge 5.10. Bileşik 2: Kesirsel Atom Koordinatları ve İzotropik Yerdeğiştirme Parametreleri (Å ²).....	92

Çizelge 5.11. Bileşik 3: Kesirsel Atom Koordinatları ve İzotropik Yerdeğiştirme Parametreleri ($\text{\AA}^2$).....	93
Çizelge 5.12. Bileşik 4: İndisleme Sonuçları	95
Çizelge 5.13. Bileşik 4: X-Işını toz kırınım verisi [$P\bar{1}$, $Z = 2$], $a = 7,28594(23) \text{\AA}$, $b = 9,66495(57) \text{\AA}$, $c = 19,75448(112) \text{\AA}$, $\alpha = 111,7539(26)^\circ$, $\beta = 103,6026(41)^\circ$, $\gamma = 54,1474(41)^\circ$, $V = 1046,90(11) \text{\AA}^3$. Bu tabloda d uzaklıkları birim hücre parametrelerinin arıtımı sonucunda elde edilmiştir. En yüksek pik şiddeti değeri 100 olarak atanmış geri kalan pik şiddetleri de bu değere göre ölçeklendirilmiştir. “ $I_{ölç}$ ” gözlenen entegre şiddet ve M “Multiplicity” çok katlılık çarpanıdır.	95
Çizelge 5.14. Bileşik 4: Kristal Verisi ve Arıtım Bilgileri	100
Çizelge 5.15. Bileşik 4: Kesirsel Atom Koordinatları ve İzotropik Yerdeğiştirme Parametreleri ($\text{\AA}^2$).....	101
Çizelge 5.16. Bileşik 5: İndisleme Sonuçları	105
Çizelge 5.17. Bileşik 5: X-Işını toz kırınım verisi [$P\bar{1}$, $Z = 2$], $a = 5,58661(69) \text{\AA}$, $b = 9,30295(166) \text{\AA}$, $c = 21,4681(809) \text{\AA}$, $\alpha = 108,894(16)^\circ$, $\beta = 110,670(16)^\circ$, $\gamma = 81,8145(125)^\circ$, $V = 987,06(45) \text{\AA}^3$. Bu tabloda d uzaklıkları birim hücre parametrelerinin arıtımı sonucunda elde edilmiştir. En yüksek pik şiddeti değeri 100 olarak atanmış geri kalan pik şiddetleri de bu değere göre ölçeklendirilmiştir. “ $I_{ölç}$ ” gözlenen entegre şiddet ve M “Multiplicity” çok katlılık çarpanıdır.	106
Çizelge 5.18. Bileşik 5: Kristal Verisi ve Arıtım Bilgileri	110
Çizelge 5.19. Bileşik 5: Kesirsel Atom Koordinatları ve İzotropik Yerdeğiştirme Parametreleri ($\text{\AA}^2$).....	111
Çizelge 5.20. Bileşik 6: İndisleme Sonuçları	113
Çizelge 5.21. Bileşik 7: İndisleme Sonuçları	113
Çizelge 5.22. Bileşik 6: X-Işını toz kırınım verisi [$Pbca$, $Z = 8$], $a = 35,58033(571) \text{\AA}$, $b = 15,455779(810) \text{\AA}$, $c = 7,519302(360) \text{\AA}$, $V = 4135,027(726) \text{\AA}^3$. Bu tabloda d uzaklıkları birim hücre parametrelerinin arıtımı sonucunda elde edilmiştir. En yüksek pik şiddeti değeri 100 olarak atanmış geri kalan pik şiddetleri de bu değere göre ölçeklendirilmiştir. “ $I_{ölç}$ ” gözlenen entegre şiddet ve M “Multiplicity” çok katlılık çarpanıdır.	114
Çizelge 5.23. Bileşik 7: X-Işını toz kırınım verisi [$Pbca$, $Z = 8$], $a = 35,77791(890) \text{\AA}$, $b = 15,68868(150) \text{\AA}$, $c = 7,56747(65) \text{\AA}$, $V = 4247,68(72) \text{\AA}^3$. Bu tabloda d uzaklıkları birim hücre parametrelerinin arıtımı sonucunda elde edilmiştir. En yüksek pik şiddeti değeri 100 olarak atanmış geri kalan pik şiddetleri de bu değere göre ölçeklendirilmiştir. “ $I_{ölç}$ ” gözlenen entegre şiddet ve M “Multiplicity” çok katlılık çarpanıdır.	116

Çizelge 5.24. Bileşik 6 ve 7: Kristal Verisi ve Arıtım Bilgileri	120
Çizelge 5.25. Bileşik 6: Kesirsel Atom Koordinatları ve İzotropik Yerdeğiştirme Parametreleri ($\text{\AA}^2$).....	121
Çizelge 5.26. Bileşik 7: Kesirsel Atom Koordinatları ve İzotropik Yerdeğiştirme Parametreleri ($\text{\AA}^2$).....	122
Çizelge 6.1. Bileşik 1: Seçilmiş bağ uzunlukları ($\text{\AA}$), bağ açıları ($^\circ$) ve torsiyon açıları ($^\circ$)	126
Çizelge 6.2. Bileşik 1: Hidrojen Bağı Geometrisi ($\text{\AA}$, $^\circ$)	127
Çizelge 6.3. Bileşik 2 ve 3: Seçilmiş bağ uzunlukları ($\text{\AA}$), bağ açıları ($^\circ$) ve torsiyon açıları ($^\circ$)	132
Çizelge 6.4. Bileşik 2 ve 3: Hidrojen Bağı Geometrisi ($\text{\AA}$, $^\circ$)	133
Çizelge 6.5. Bileşik 2 ve 3: Kısa Erimli Etkileşimler ($\text{\AA}$)	137
Çizelge 6.6. Bileşik 4: Deneysel (PXRD) ve Teorik Yapılarına ait Tüm Bağ Uzunluğu ($\text{\AA}$), Bağ açısı ($^\circ$) ve Seçilmiş Torsiyon Açılımları ($^\circ$).....	140
Çizelge 6.7. Bileşik 4: Deneysel (PXRD) ve Teorik Yapısına ait Hidrojen Bağı Geometrisi ($\text{\AA}$, $^\circ$)	141
Çizelge 6.8. Bileşik 5: Yapının DFT Hesaplamaları Sonucunda Elde Edilen Yapılarının Enerji Değerleri	146
Çizelge 6.9. Bileşik 5: Deneysel (PXRD) ve Teorik Yapılarına ait Tüm Bağ Uzunluğu ($\text{\AA}$), Bağ açısı ($^\circ$) ve Seçilmiş Torsiyon Açılımları ($^\circ$).....	149
Çizelge 6.10. Bileşik 5: Deneysel (PXRD) ve Teorik Yapılarına ait Hidrojen Bağı Geometrisi ($\text{\AA}$, $^\circ$).....	150
Çizelge 6.11. Bileşik 6: Deneysel (PXRD) ve Teorik Yapılarına ait Tüm Bağ Uzunluğu ($\text{\AA}$), Bağ açısı ($^\circ$) ve Seçilmiş Torsiyon Açılımları ($^\circ$).....	159
Çizelge 6.12. Bileşik 7: Deneysel (PXRD) ve Teorik Yapılarına ait Tüm Bağ Uzunluğu ($\text{\AA}$), Bağ açısı ($^\circ$) ve Seçilmiş Torsiyon Açılımları ($^\circ$).....	160
Çizelge 6.13. Bileşik 6: Deneysel (PXRD) ve Teorik Yapısına ait Hidrojen Bağı Geometrisi ($\text{\AA}$, $^\circ$)	161
Çizelge 6.14. Bileşik 7: Deneysel (PXRD) ve Teorik Yapısına ait Hidrojen Bağı Geometrisi ($\text{\AA}$, $^\circ$)	165
Çizelge 9.1. Bileşik 1: Tüm Bağ Uzunlukları ($\text{\AA}$).....	181
Çizelge 9.2. Bileşik 1: Tüm Bağ Açılımları ($^\circ$)	182
Çizelge 9.3. Bileşik 2: Tüm Bağ Uzunlukları ($\text{\AA}$).....	184
Çizelge 9.4. Bileşik 2: Tüm Bağ Açılımları ($^\circ$)	184

Çizelge 9.5. Bileşik 3: Tüm Bağ Uzunlukları (Å).....	185
Çizelge 9.6. Bileşik 3: Tüm Bağ Açıları (°)	185



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$	Düz örgüde birim hücre parametreleri
$a^*, b^*, c^*, \alpha^*, \beta^*, \gamma^*$	Ters örgüde birim hücre parametreleri
d ya da d_{hkl}	Düz örgüde komşu hkl düzlemleri arasındaki mesafe
d^* ya da d_{hkl}^*	Ters örgüde komşu hkl düzlemleri arasındaki mesafe
λ	X-ışını dalga boyu
2θ	Kırınım açısı
Δ	Komşu düzlemlerden gelen ve kırılan demetler arasındaki yol farkı
$\mathbf{k}_0$	Gelen X-ışını dalga vektörü
$\mathbf{k}_1$	Kırılan X-ışını dalga vektörü
f	Atomik saçılma faktörü
F_h ya da F_{hkl}	Yapı faktörü
β	integral pik genişliği
I_h ya da I_{hkl}	hkl Bragg yansımasının şiddeti
Q_{hkl}	Kuadratik formlar
F_N	Smith ve Synder figure of merit katsayısı

y_i	Toz kırınım desenindeki i noktasındaki şiddet
b_i	Arka plan katkısının i noktasındaki şiddet katkısı
M_{20}	De Wolff figure of merit katsayısı
R_p	Profil R-faktörü
R_{wp}	Ağırlıklı profil R-faktörü
R_{exp}	Deneysel profil R faktörü
R_B	Bragg profil R-faktörü
χ^2	Goodness of fit
d -DW	Durbin Watson Statistics
C_{hkl}	Kovaryans matrisi

Kısaltmalar

FWHM	Pikin yarı yükseklikteki tam genişliği (Full Width at Half Maximum)
XRD	X-Işını kırınımı (X-Ray Diffraction)
PXRD	X-Işını toz kırınımı (X-Ray Powder Diffraction)
ICDD	Uluslararası kırınım veri tabanı (International Center for Diffraction Data)
FOM	Şekil Faktörü (Figure of Merit)
GOF	Goodness of Fit
DoFs	Serbestlik derecesi (Degrees of freedom)
CF	Cost Function
DFT	Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı (Density Functional Theory)
LDA	Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (Local Density Approximation)
GGA	Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (Generalized Gradient Approximation)
EXX	Tam Değiş Tokuş Enerji Fonksiyoneli (Exact Exchange Energy Functional)
HYB	Harman Fonksiyonelleri (Hybrid Functionals)
DFT-D	Dağınım Düzeltmeli Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı (Dispersion-Corrected Density Functional Theory)
CW	Continuous Wave
TOF	Time-of-flight

1. GİRİŞ

İhtiyaçlara uygun özelliklerde malzemelerin üretilmesi yıllar boyunca teknolojinin gelişmesini sağlayan temel unsurlardan biri olmuştur. Kristallerin yapısal özellikleri fiziksel (optik, manyetik, elektriksel) ve kimyasal özelliklerini etkiler. Bu nedenle üretilen malzemelerin ihtiyaca yönelik özelliklere sahip olup olmadığını belirleyebilmek için, öncelikle kristal yapı bilgisi gereklidir. Kristalografi katılar içerisindeki atomların konumlarını belirlemekte kullanılan bir bilim dalıdır. Katıların kristal yapılarını incelemek için en çok kullanılan kırınım yöntemi X-ışını kırınım yöntemidir. X-ışınlarının dalga boyları kristalin düzlemleri arasındaki mesafeler mertebesinde (yaklaşık olarak 0,5 Å ile 2,5 Å arasında) olduğu için kristal yapıların analizlerinde kullanılır.

Kristal yapının belirlenmesindeki en sık kullanılan yöntem tek kristal X-ışını kırınımı yöntemidir. Uygun büyüklükte ve kalitede tek kristal büyütmenin zorlukları nedeniyle bu yöntem bazen uygulanamaz. Bu durumda kristalografide X-ışını toz kırınımı verisinden yapı belirlenebilir. Toz kırınımı yöntemi 1916'da Debye ve Scherrer tarafından geliştirildi ve Rietveld yönteminin 1967 ve 1969 yıllarında Hugo Rietveld tarafından geliştirilmesinden sonra yaygın olarak kullanılmaya başlandı [1]. X-ışını toz kırınımı yöntemi geniş kullanım potansiyeli olan vazgeçilmez karakterizasyon araçlarından birisidir. Bu yöntem hem organik hem de inorganik çoklu kristal malzemeleri karakterize etmede kullanılır. Doğada malzemeler genelde çoklu kristal (toz) ve karışım halinde bulunur. Her bileşenin kendine has parmak izi gibi tek bir toz kırınım deseni vardır. X-ışını toz kırınımı yöntemi kristal yapıların karakterize edilmesi dışında karışım örnekleri için farklı fazların (kalitatif faz analizi) ve fazların yüzdelik miktarlarının (kantitatif faz analizi) belirlenmesinde de kullanılır. Ayrıca kristal boyutunun, mikroyapı (kalıcı stress, gerinim ve doku (texture)) ve yapısal kusurların belirlenmesinde kullanılır. Bu nedenle jeoloji, mineraloji, fen bilimleri, malzeme bilimi, eczacılık, polimer bilimi, çevre bilimi, arkeoloji ve adli bilimleri gibi birçok farklı disiplinde kullanılmaktadır [2]. Kristalografide toz kırınımı yöntemi ile yapı analizinin son uzmanlık alanlarından biri olması nedeniyle ülkemizde bu alanda yetişmiş bilim insanına ihtiyaç vardır, bu tez çalışması özellikle bu açıdan önemlidir.

X-Işını toz kırınımı deseni tek kristal veri setiyle aynı bilgiyi içerir, ancak yapı çözümünde kullanılabilecek kristalografik bilgi tek kristal verisinde üç boyutlu iken toz kırınımı verisinde bir boyuta indirgenir. Bu nedenle toz kırınımı deseninin piklerinde kısmen veya tamamen örtüşme gözlenir. Bu örtüşmeler 2θ kırınım açısı arttıkça artar. Toz kırınımı verilerinin yapı çözümünde kullanılmasıdaki en büyük problem de piklerin tam örtüşmesidir. Bu durum özellikle yapı çözümünde kullanılan her bir kırınım pik şiddetinin ve konumunun doğru olarak belirlenmesinde sorun yaratır [3]. Bu nedenle kristal yapı çözümleri ve arıtımı mümkünse tek kristal verisi kullanılarak yapılır. X-Işını toz kırınımı yöntemiyle yapı analizindeki problem sadece tam örtüşen piklerin nasıl ayrıştırılacağı ile ilgilidir. Bu problemin aşılması, Hugo Rietveld'in tüm toz kırınım uyumunu yapı arıtımına tanıtmasıyla mümkün olmuştur ve bu nedenle Rietveld yöntemi olarak bilinir. Bu yöntemle her bir kırınım pik şiddetini elde edebilmek için toz kırınım deseninin ters dönüşümünün (deconvolute) yapılmasına gerek yoktur. Bunun yerine hesaplanan bütün yansımalar direkt toz kırınım desenine fit edilir. Başlangıçta Rietveld yöntemi tek dalga boylu nötron kırınımı için geliştirildi. Yıllar boyunca bu yöntemde bazı değişimler yapıldı ve şimdi tek dalga boylu laboratuvar ve sinkrotron X-ışını kaynaklarından toplanan verilere, aynı zamanda farklı beyaz radyasyonlu X-ışını sinkrotron ve nötron (spallation) kaynaklarından elde edilen verilere uygulanabilir hale geldi. Şimdiye kadar bu yöntemi kullanarak binlerce yapı arıtıldı ve yayınlandı. Yıllar boyunca toz kırınımı ölçümünde kullanılan difraktometrelerdeki teknolojik gelişmeler, toz kırınımı verisi kullanılarak yapılan yapı belirleme aşamalarında kullanılabilecek çok çeşitli kristalografik paket programlarının geliştirilmesiyle bu başarı oranının artması sağlanmıştır. Arıtımın başarılı olabilmesi için öncelikle anlamlı iyi bir model, yani yapı çözümü gereklidir. Rietveld arıtımından elde edilen yapısal parametreler çoğu durumda birim hücre parametreleri, atomların koordinatları, işgal faktörü ve sıcaklık faktörü katsayılarıdır [4].

Bu tez çalışmasında X-ışını toz kırınımı yöntemi ile antikanser aktiviteye sahip bazı kondanse triazol türevlerinin kristal ve moleküler yapıları belirlenmiştir. Yapısal analizi yapılan örnekler Hacettepe Üniversitesi Eczacılık Fakültesi, Farmasötik Kimya Anabilim Dalı öğretim üyesi Prof. Dr. Birsen Tozkoparan danışmanlığında Dr. Sevim Peri Aytaç tarafından sentezlenip hazırlanmıştır. Çeşitli alanlarda biyolojik aktivite özellikleri göstermesi ve endüstriyel uygulamalarda ara ürün olarak kullanılması nedeniyle 1,2,4 triazol'den türetilen azot köprülü çoklu halkaların kimyası son yıllarda bir hayli ilgi

görmüştür. 1,2,4 triazoller ve kondanse türevleri antimikrobiyal, antikanser ve antitüberkuler özellikleri ile tanınırlar ve üzerinde yapılan antikanser aktivite çalışmalarında umut verici sonuçlar elde edilmiştir [5].

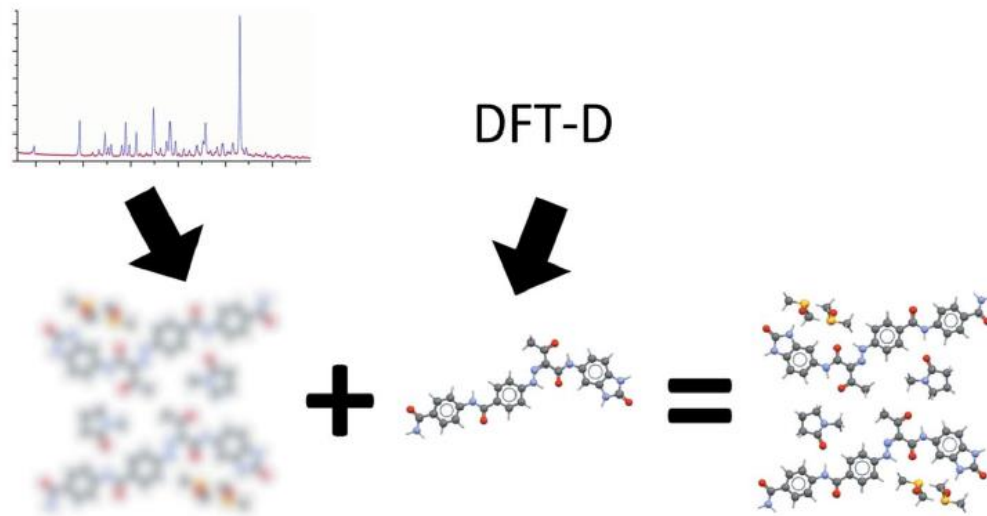
Birçok ilaç bileşenleri toz halinde elde edilir. Bu gibi durumlarda, ilaç molekülünün iç farmakolojik aktivitesine ek olarak, kristal yapı bilgisi ilaç kullanımına ait özelliklerini anlamak ve optimize etmek için çok önemlidir. İlaç bileşenlerinin kristal yapı bilgisi ciddi bir öneme sahiptir ve birçok durumda X-ışını toz kırınımı yöntemi yapısal bilgilerinin sağlanması için tek yoldur. 20. yüzyılın son on yılında bu alandaki yöntemlerin kapsamı ve potansiyelinde önemli ilerlemeler kaydedildi ve bu ilerleme gelecekte de devam edecektir [6].

Moleküler katılar ortorombik veya daha düşük simetride ve büyük birim hücre ile kristalleşme eğilimindedirler. Organik moleküllerin atomları hafiftir, böylece X-ışını saçma gücü de azdır. Bu nedenle yüksek kırınım açılarında elde edilen bilgi azdır. Bu çeşit örneklerin toz kırınımı verisinden yapı analizi yapabilmek için verinin mümkün olan en yüksek kaliteye sahip olması gerekmektedir. Cambridge yapı veri tabanında (CSD, versiyon 5.37, Kasım 2015 haliyle) Groom tarafından 2016 yılında yapılan araştırma sonuçları 350196 organik bileşiğin yapısının yalnızca 1842 (%0,53) kadarının, eş yapıli tek-kristal yöntemlerinden bulunan yapıya referans vermeden PXRD verisi (laboratuvar ve sinkrotron X-ışını kırınımı verisi) kullanılarak bulunduğunu göstermektedir [7].

Sınırlı veri içeren X-ışını toz kırınımı deseni kullanılarak yapılan yapı çözümlerin, teorik yapı hesaplamalarıyla desteklenmesinin faydalı olması nedeniyle bazı yapıların teorik hesaplamaları Yrd. Doç. Dr. Arzu Karayel ile birlikte yapılmıştır. PXRD verisi ile kuantum mekaniksel yöntemlerin birleşimi, birbirlerinin güçlü-zayıf yönlerini oldukça iyi tamamladıkları için dikkat çekicidir [8]. Toz kırınım deseni ayrıntılı yapı arıtımı için yeterli bilgi içermez, bu karşılaşılan genel bir sorundur. DFT kullanılarak yapılan örgü enerjisi minimizasyonu, bu çıkmazı bertaraf etmek için uygun olabilir. Doğru birim hücre parametreleri X-ışını toz kırınımı deseninden hesaplandığı için, teorik hesaplamalarda atom koordinatlarının optimizasyonunu yapmak deneysel hesaplamaları desteklemek için yeterlidir [9]. Teorik hesaplamalarda kristal alan içerisinde molekül konformasyonunun

optimizasyonu yapılır. Bu hesaplamalarda kural olarak P1 uzay grubunda hesaplama yapıldığı için, birim hücre içerisindeki birkaç molekülün geometrisinin eş zamanlı optimizasyonu, optimizasyon ve yapı çözümü arasındaki iyi bir tutarlılık ölçütüdür [10]. Yapı çözümü teknikleri geniş bir olasılık aralığından doğru molekül konfigürasyonunu belirler, bu aralık DFT örgü enerji minimizasyonu ile epeyce düşürülür. Yapı çözümü tekniğinin birden çok kabul edilebilir kristal yapıyı verdiği durumda, DFT nihai yapı çözümünü belirlemek için kullanılabilir. Böyle bir durumda doğru olan yapı çözümü örgü enerji minimizasyonu sonrasında toz kırınımı deseniyle en iyi uyumu sağlayan [9].

Ayrıca deneysel X-ışını toz kırınımı verisi gerçek uzay çözünürlüğünde yaklaşık 2,5 Å'ün altında sınırlıdır. Bu değer moleküllü kristal yapı içerisinde doğru yerleştirmek için yeterlidir, fakat bağ uzunluğu ve bağ açılarını yüksek doğrulukta arıtmak için yeterli değildir [8]. Bu nedenle bağ uzunluk ve bağ açılarının sınırlandırıldığı Rietveld arıtmalarında, sınırlayıcı olarak kullanılan değerler daha önce çözülen eş yapılardan veya optimizasyon sonucunda elde edilen yapılardan alınır. Şekil 1.1'de görüldüğü üzere toz kırınımı verisi düşük çözünürlüklü kristal paketlenmesi resmi verir, bunun özellikle dağınım düzeltmeli yoğunluk fonksiyoneli ile yapılan hesaplamaların (DFT-D) verdiği mükemmel bağ uzunlukları ve bağ açısı ile birleştirilmesi, kristal yapının güvenilir paketlenme ve molekül geometrisi ile elde edilmesini sağlar [8].



Şekil 1.1. X-ışını Toz Kırınımı Yapı Çözümü ile DFT-D Yönteminin Karşılaştırılması [8]

Teorik hesaplamaların bir diğer avantajı hidrojen atom konumlarının ağır atomların konumları ile birlikte optimize edilmesidir. Böylece güvenilir hidrojen bağı geometrisi elde edilir [10]. Ayrıca van de Streek ve Neumann tarafından 2010 yılında DFT-D hesaplamaları ile 225 yüksek kaliteli tek kristal organik yapı çözümlerinin doğruluğu ispatlanmıştır [11].

Triazol türevlerinin toz kırınımı verileri öncelikle Mo anotlu laboratuvar tipi “Bruker D8 Advance” X-ışını difraktometresi ile ölçülmüştür ve elde edilen toz kırınımı desenlerinde piklerin örtüştüğü gözlenmiştir, bazı örnekler için bu sorun daha ciddidir. Bu durum toz kırınımı deseninden elde edilen pik konum ve şiddet bilgisinin doğruluğunu sınırlayıcı bir unsur oluşturur. Yapılan çalışmalar sırasında, piklerin örtüşmesi nedeniyle bazı örneklerin yapı çözümlerinde zorluk yaşanmıştır. Bu nedenle ilgili örneklerin yüksek çözünürlüklü X-ışını sinkrotron ölçümü için “Ulusal Argonne Laboratuvarı”na (11-BM mail-in programı) öneri hazırlanmış ve örnekler bu laboratuvara gönderilerek ölçümlerinin yapılması sağlanmıştır. X-Işını toz kırınımı verisi kullanılarak yapı çözümünü elde etmek için sırasıyla; indisleme, tüm toz kırınım deseni ayrıştırılması, yapı çözümü ve Rietveld arıtımı basamakları takip edilmiştir.

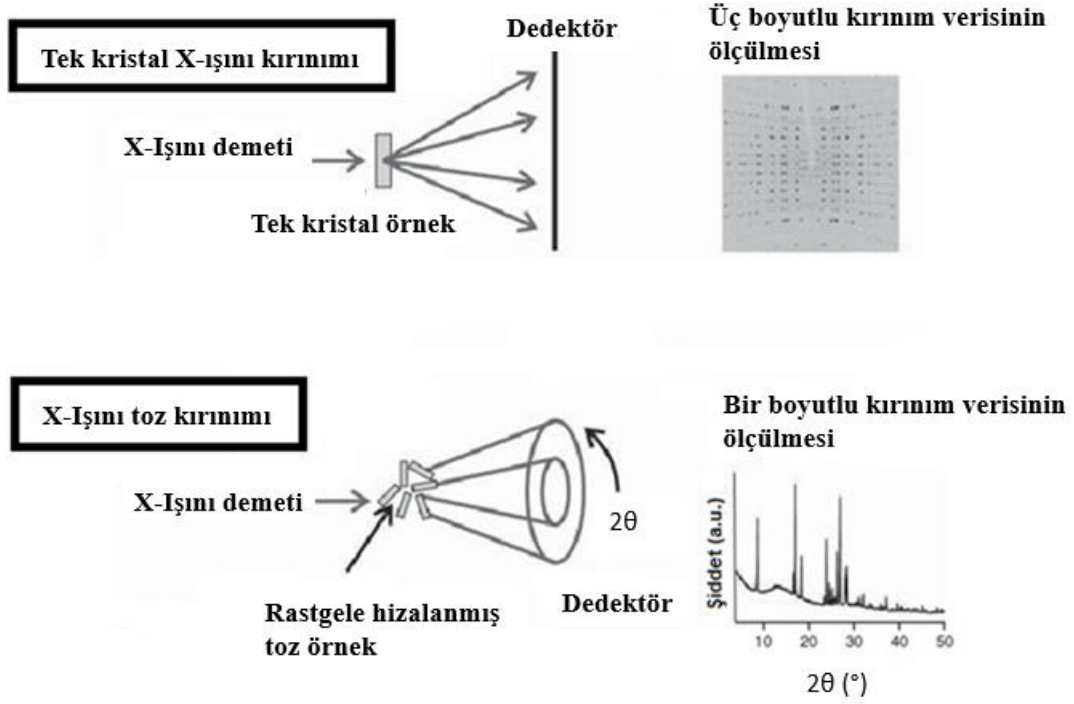
Bu çalışmada 3-[1-(6-metoksi-2-naftil)etil]-6-(2,4-diklorofenil)-7H-1,2,4-triazolo[3,4-b]-1,3,4-tiyadiazin ($C_{23}H_{18}Cl_2N_4OS$, Bileşik 1), 3-[1-(2-fluoro-4-bifenil)etil]-6-(4-fluorofenil)-1,2,4-triazolo[3,4-b]-1,3,4-tiyadiazol ($C_{23}H_{16}F_2N_4S$, Bileşik 2), 3-[1-(2-fluoro-4-bifenil)etil]-6-(4-klorofenil)-1,2,4-triazolo[3,4-b]-1,3,4-tiyadiazol ($C_{23}H_{16}ClFN_4S$, Bileşik 3) ve 3-[1-[4-(2-metilpropil)fenil]etil]-6-(4-metoksifenil)-1,2,4-triazolo[3,4-b]-1,3,4-tiyadiazol ($C_{22}H_{24}N_4OS$, Bileşik 4) bileşiklerin kristal yapıları sinkrotron X-ışını toz kırınımı verisi kullanılarak belirlendi. 3-[1-[4-(2-Metilpropil)fenil]etil]-6-(4-fluorofenil)-1,2,4-triazolo[3,4-b]-1,3,4-tiyadiazol ($C_{21}H_{21}FN_4S$, Bileşik 5), 3-[1-(2-fluoro-4-bifenil)etil]-6-(4-fluorofenil)-7H-1,2,4-triazolo[3,4-b]-1,3,4-tiyadiazin ($C_{24}H_{18}F_2N_4S$, Bileşik 6) ve 3-[1-(2-fluoro-4-bifenil)etil]-6-(4-klorofenil)-7H-1,2,4-triazolo[3,4-b]-1,3,4-tiyadiazin ($C_{24}H_{18}ClFN_4S$, Bileşik 7) bileşiklerin kristal yapıları ise laboratuvar X-ışını toz kırınımı verisi kullanılarak belirlendi.

2. KURAMSAL BİLGİ 1: X-IŞINI TOZ KIRINIMI

2.1. X-Işını Toz Kırınımı Yöntemine Genel Bakış

Bir toz örnek rastgele hizalanmış binlerce küçük taneli çoklu kristalden oluşur, bunlara kristalit denir. X-Işını toz kırınımı yönteminin malzemelerin tanımlanmasında ve yapılarının karakterizasyonunda geniş kullanım potansiyeli vardır. Hem organik hem de inorganik çoklu kristal malzemeyi karakterize etmede kullanılır. Doğada malzemeler genelde çoklu kristal (toz) ve karışım halinde bulunur. Bir bileşen için toz kırınım deseni tektir. Bu eşsizlik faz tanımlanmasının temelini oluşturur. Faz karışımları, veri tabanının etkili araştır-eşleştir yöntemiyle nicel (hangi fazların olduğu) ve nitel (bu fazların karışımda bulunan yüzdelik miktarları) olarak belirlenebilir. Bir toz kırınım deseninden ayrıca parçacık boyutu, mikroyapı (kalıcı stress, gerinim ve doku (texture)) ve yapısal kusur bilgisi edinilebilir. Toz kırınım deseni hızlı bir şekilde konuma duyarlı dedektör ile uygulama yerinde (in-situ) farklı çevresel koşullar (sıcaklık, basınç gibi) altında yapılan yapısal çalışmalar için de kullanılabilir. X-Işını toz kırınımı yöntemleri akademik çalışmalarla sınırlı değildir. Endüstride de yaygın kullanım alanı vardır, otomatikleştirilmiştir ve üretimi kontrol etmede kullanılır [4]. Bu nedenle birçok farklı disiplinde kullanılmaktadır [12].

Tek kristal kırınım deseninde kristal düzlemleri arasındaki açı bilgisi mevcuttur. Tek kristal ile toz kırınım verileri arasındaki en önemli fark bu bilginin toz kırınımı deseninde kaybolmasıdır. Tek kristal ve toz kırınım desenleri aynı esas bilgileri içermesine rağmen, toz kırınımı verisinde bilgi tek boyutlu olduğu için kristalografik bilgi kaybı olur. Tek kristal kırınımı deneyi sonrası elde üç boyutlu ters örgü bilgisi varken, toz kırınımı deneyinden sonra ise elde tek boyutlu toz kırınımı diyagramı vardır (Şekil 2.1). Bu indirgeme toz kırınım deseni piklerinin kısmen veya tamamen örtüşmesine neden olur. Piklerin örtüşmesi, piklerin maksimum şiddet ve konum bilgisinin saklanmasıya neden olur. Toz kırınım verilerinin yapı çözümünde kullanılmasıdaki en büyük problem de bu bilgi kaybıdır [13]. Kristal yapı çözümleri ve arıtımı uygun büyüklük ve kalitede tek kristal varsa tek kristal verisi kullanılarak yapılır. Aksi durum için bilgi kaybı problemini aşmak için geliştirilen algoritmalar ve programlar sayesinde kristal yapıyı toz kırınım verisinden çözmek genelde mümkündür. Elbette eğer literatürde benzer kristal yapılar hakkında daha önceden elde edilmiş bilgi varsa, bu bilginin kullanılması yapı çözümünde kolaylık sağlar [4].



Şekil 2.1. X-ışını Tek Kristal ve Toz Kırınım Yöntemlerinin Karşılaştırılması [14]

Piklerin kısmen veya tamamen örtüşmesi örgü düzlemleri arasındaki mesafenin birbirine yakın veya aynı olmasından kaynaklanır. Bu etki kırınım açısı arttıkça artar. Örgü düzlemleri arasındaki mesafenin birbirine yakın olma durumu, bağımsız yansımaların fazla olması nedeniyle, düşük simetrlili ve büyük ölçekli birim hücrelerde artar. Özellikle moleküler katılarda bu duruma daha sık rastlanır, çünkü tipik olarak büyük birim hücreye ve ortorombik veya daha düşük kristal simetrisine sahiptirler. Bu şiddetlerin ayrıştırılması pratikte olanaksızdır. Ancak kural olarak eğer iki pik arasındaki uzaklık yaklaşık olarak pikin yarı yükseklikteki tam genişliğine (FWHM) eşit olursa açık olarak ayrıştırılabilir [15].

Çoğu tek kristal paket programı ile kristal için doğru Laue sınıfı bulunabilir. Toz kırınım deneylerinde ise, bütün simetrik olarak özdeş yansımalar aynı d mesafesine sahiptir. Yansımalarda tam örtüşme gözlenir, çünkü her bir kırınım pik şiddeti ayırt edilemez. Bu nedenle tek kristal deney sonucunu değerlendirmede uygulanan Laue testine özdeş bir test toz kırınım deneylerinde uygulanamaz. Birim hücre parametreleri normalde oldukça kesin doğrulukla belirlenir, bu her bir kırınım pik şiddetinin ayrıştırılmasına yardımcı olur, fakat

sorunu çözmez. Bu tarz tam örtüşme ise yüksek simetrik kristal sistemlerinde daha fazladır, çünkü kübik, tetragonal, hegzagonal ve trigonal sistemler birden fazla Laue sınıfına sahiptir. Toz kırınımı yöntemi ile yapılan yapı analizlerinde en zor durum ise, kristal sistemi basit hegzagonal ise görülür, çünkü burada olası ayırt edilemez beş tane Laue sınıfı vardır. Bu durum Çizelge 2.1’de özetlenmiştir [16].

Çizelge 2.1. Kristal Sistemlerin Laue Sınıfları

Birim Hücre Geometrisi	Kristal Sistemi	Laue Sınıfı(ları)
$a \neq b \neq c$ ve $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	Triklinik	-1
$a \neq b \neq c$ ve $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ve $\beta \neq 90^\circ$	Monoklinik	2/m
$a \neq b \neq c$ ve $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Ortorombik	mmm
$a = b \neq c$ ve $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Tetragonal	4/m veya 4/mmm
$a = b = c$ ve $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	Trigonal (Rombohedral)	-3 veya -3m
$a = b \neq c$ ve $\alpha = \beta = 90^\circ$ ve $\gamma = 120^\circ$	Trigonal veya Hegzagonal	-3 veya -3m1 veya -31m veya 6/m veya 6/mmm
$a = b = c$ ve $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Kübik	m-3 veya m-3m

Tek kristal kırınımı difraktometresinde kristal farklı eksenlerde döndürülür, böylece örgü düzlemine gelen X-ışını Bragg kırınım koşulunu sağlayacak şekilde hizalanır. Toz kırınım difraktometresinde ise toz örnek ideal durumda rastgele hizalanmış kristalitlerden oluşur, kırınım şartı için örgü düzlemlerinin herhangi bir takımının uygun hizalanması genelde vardır. Kırınım şartının sağlanması toz kırınımı için kolay bir şarttır. Toz örneğin döndürülmesi kristalitlerin özellikle tercihli yönelimini önlemek için gereklidir [1].

X-ışını kırınımının gerçekleşebilmesi için Bragg koşulunun sağlanması gereklidir (Eşitlik 2.3). Özdeş miller indisine sahip düzlemler birbirine paralel olup düzlemler arası mesafeleri aynıdır. Her bir set (hkl) miller indisli düzlemler ayrı kırınım objesi olarak değerlendirilmelidir. Her bir set, düzlemlere dik yönde periyodiktir ve bu yönde tekrarlanan uzaklık, (d_{hkl}) düzlemler arası uzaklığıdır (Şekil 2.2). Özdeş düzlemlere gelen X-ışınının kırınımı ancak belli bir θ açısında gerçekleşir. Bu kırınım açısı Bragg yasası ile belirlenir. Komşu düzlemlere gelen ve kırınan demetler ayrı ayrı değerlendirildiğinde aralarındaki yol farkı Δ ’dır ve Eşitlik 2.1 ile hesaplanır.

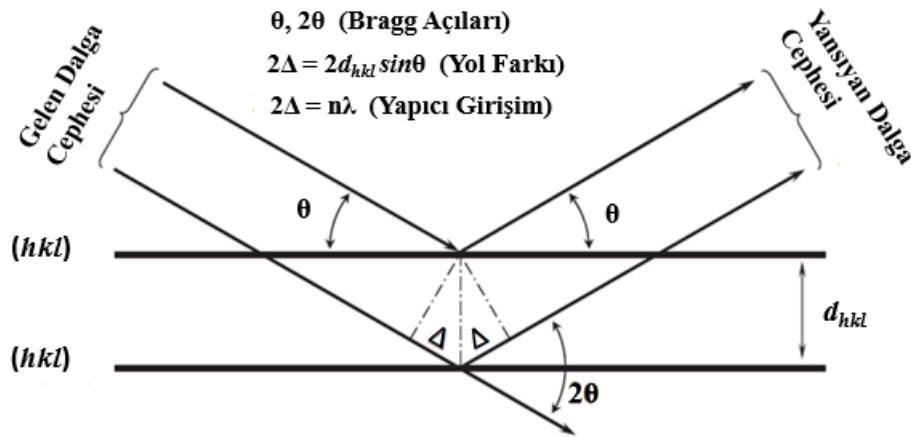
$$\Delta = d_{hkl} \sin \theta \quad (2.1)$$

Toplam yol farkı ise 2Δ 'dır. Yapıcı girişimler Eşitlik 2.2 sağlandığında gerçekleşir.

$$2\Delta = n\lambda \quad (2.2)$$

Burada n kırınımın derecesini tanımlayan bir tamsayı ve λ monokromatik gelen dalganın dalga boyudur. Her hesaplamada n 'in değeri 1 alınır, çünkü birden büyük olan her bir kırınım $n = 1$ ile ifade edilebilir. Böylece Bragg yasası (Eşitlik 2.3) elde edilir.

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (2.3)$$



Şekil 2.2. Bragg Yasasının Geometrik Gösterimi [17]

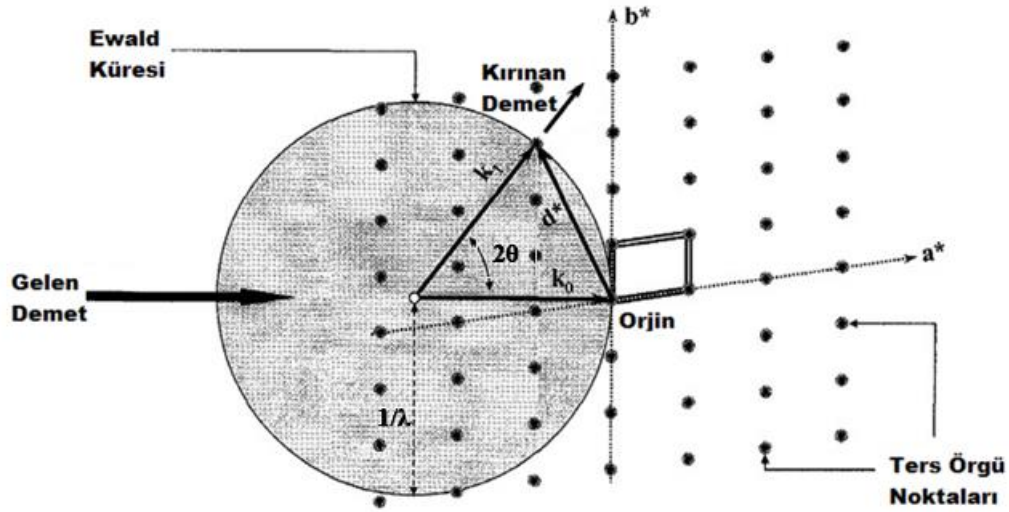
Ters örgü uzayında Bragg şartının sağlanmasını anlamak için Ewald küresi incelenmelidir, çünkü Bragg kırınım şartının ters örgü uzayındaki gösterimi için Ewald küresi kullanılır. Üç boyutlu Ewald küresinin yarıçapı $1/\lambda$ 'ya eşittir. Gelen X-ışını dalga vektörü $\mathbf{k}_0$ ve kırınan X-ışını dalga vektörü ise $\mathbf{k}_1$ ile gösterilir. $\mathbf{k}_0$ dalga vektörü ters örgü noktası ile karşılaştığında ve kırınım şartı sağlandığında, kırınan X-ışını dalga vektörü $|\mathbf{k}_1|$ 'in uzunluğu $|\mathbf{k}_0|$ 'a eşit ve $1/\lambda$ olur. Aralarındaki kırınım açısı 2θ 'dır. Böylece $\mathbf{k}_1$ vektörün bitiş noktası yine bir ters

örgü noktasına denk gelmiş olur (Şekil 2.3). Ters örgü vektörü $\mathbf{d}_{hkl}^*$ olmak üzere ilgili vektörler arasında Eşitlik 2.4 sağlanır.

$$\mathbf{k}_1 = \mathbf{k}_0 + \mathbf{d}_{hkl}^* \quad (2.4)$$

$$|\mathbf{k}_1| \sin \theta = |\mathbf{k}_0| \sin \theta = \frac{1}{2} |\mathbf{d}^*| \quad (2.5)$$

$$|\mathbf{d}^*| = 2\pi/d \quad (2.6)$$



Şekil 2.3. İki Boyutlu Ewald Küre Görseli [17]

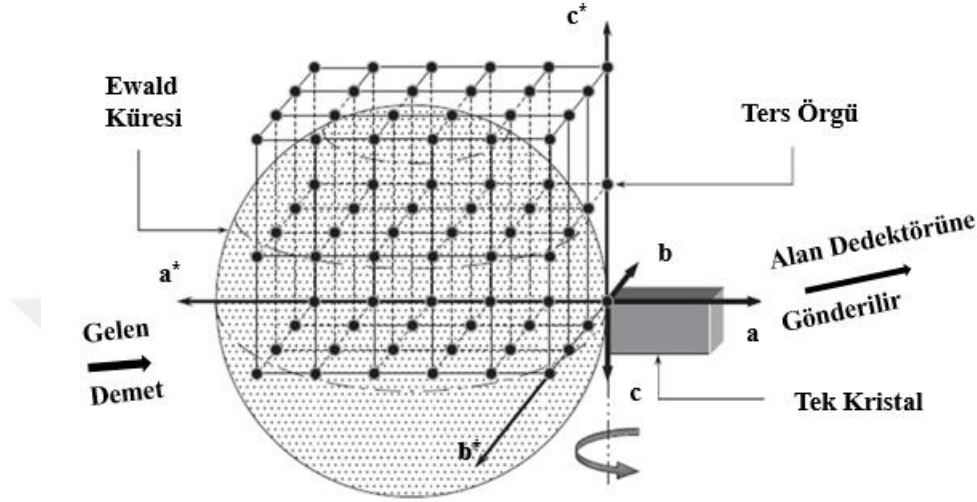
$\mathbf{k}_0$ ve $\mathbf{k}_1$ dalga vektörlerinin uzunluğu dalga sayıları ile Eşitlik 2.7 ile tanımlanabilir.

$$|\mathbf{k}_0| = |\mathbf{k}_1| = 2\pi/\lambda \quad (2.7)$$

Eşitlik 2.6 ve 2.7'yi Eşitlik 2.5'de yerine koyarsak Eşitlik 2.3 elde edilir. Veya Eşitlik 2.7 kullanılarak Eşitlik 2.5 yeniden düzenlenirse Eşitlik 2.8 elde edilir.

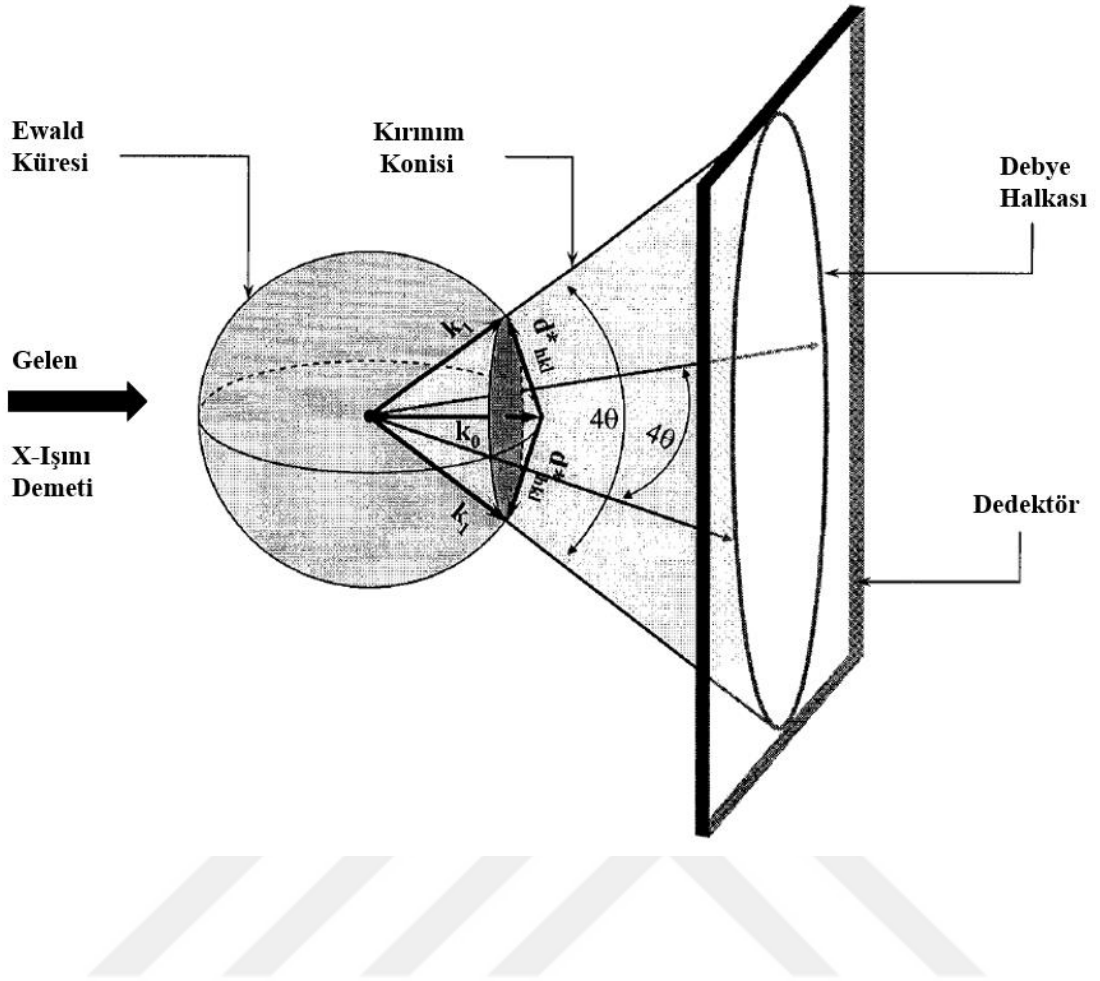
$$|\mathbf{d}^*| = |\mathbf{Q}| = 4\pi \sin \theta / \lambda \quad (2.8)$$

Tek kristal X-ışını kırınım deneyinde Ewald küresinin sekizde birlik kısmı ($h > 0, k > 0, l > 0$) Şekil 2.4’de verilmiştir. Burada $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*$ ve $\mathbf{c}^*$ ters örgüde birim hücre baz vektörleri ve $\mathbf{a}, \mathbf{b}$ ve $\mathbf{c}$ ise gerçek uzayda birim hücre baz vektörleridir. Kırınan X-ışını demeti bilgisi alan dedektörüne gönderilir. Elde edilen üç boyutlu bilginin Fourier dönüşümü yapılır.

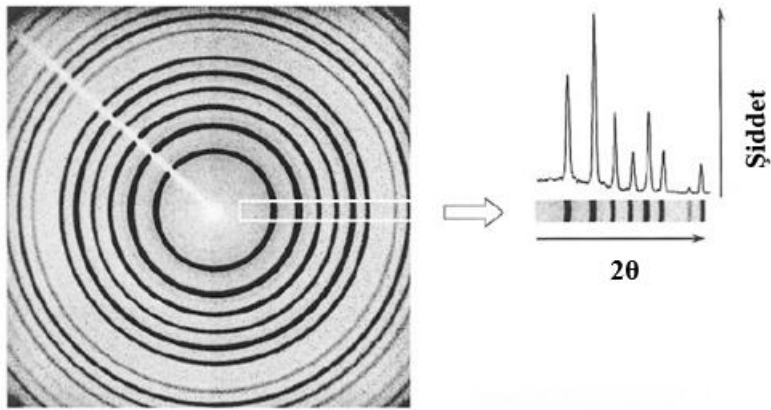


Şekil 2.4. Tek Kristal X-ışını Kırınım Deneyinde Ewald Küresi Görseli [17]

Benzer bir gösterim de X-ışını toz kırınım deneyinde vardır (Şekil 2.5). X-ışını toz kırınımının gerçekleşmesi sonucunda kırınım konileri oluşur. Bir koninin oluşumunda ters örgü vektörü, $\mathbf{d}_{hkl}^*$, Ewald küresi yüzeyine teğet ve gelen dalga vektörüne ($\mathbf{k}_0$) diktir. Toz kırınımı sonucunda yarı tepe açısı 2θ olan koniler oluşur, yani koninin tepe açısı 4θ 'dır. Toz kırınım konisinin tepe noktası ile Ewald küresinin merkezi eş noktadadır. Koni eksenini $\mathbf{k}_0$ 'a gelen dalga vektörüne paraleldir. Koninin tabanında oluşan Debye halkasının yarıçapı $\tan 2\theta$ ile orantılıdır. Birçok ayrı düzlemlerden X-ışınının kırınması sonucunda oluşan Debye halkalarının merkez noktasından başlanarak, Debye halkalarının yarıçapları boyunca verinin toplanması ile toz kırınımı deseni elde edilir (Şekil 2.6).



Şekil 2.5. X-Işını Toz Kırınımı Deneyinde Ewald Küresi Görseli [17]



Şekil 2.6. Debye Halkalarından X-Işını Toz Deseni Eldesi [17]

2.2. X-Işını Toz Kırınım Deseninin İçerdiği Bilgiler ve Deseni Oluşturan Unsurlar

X-Işını toz kırınım deseni arka plan ve birçok Bragg piki içerir. Bir pikin kendine ait alanı, yüksekliği, genişliği, şekli ve konumu vardır. Bir pikin alanından şiddet bilgisi ve yüksekliğinden maksimum şiddet bilgisi elde edilir. Pikin yarı yükseklikteki tam genişliği (FWHM) değeri ilerleyen bölümlerde anlatılacağı üzere oldukça önemli bir parametredir. X-Işını toz kırınım deseni ve içerdiği bilgiler Şekil 2.7’de verilmiştir.

Piklerin konum bilgisinden;

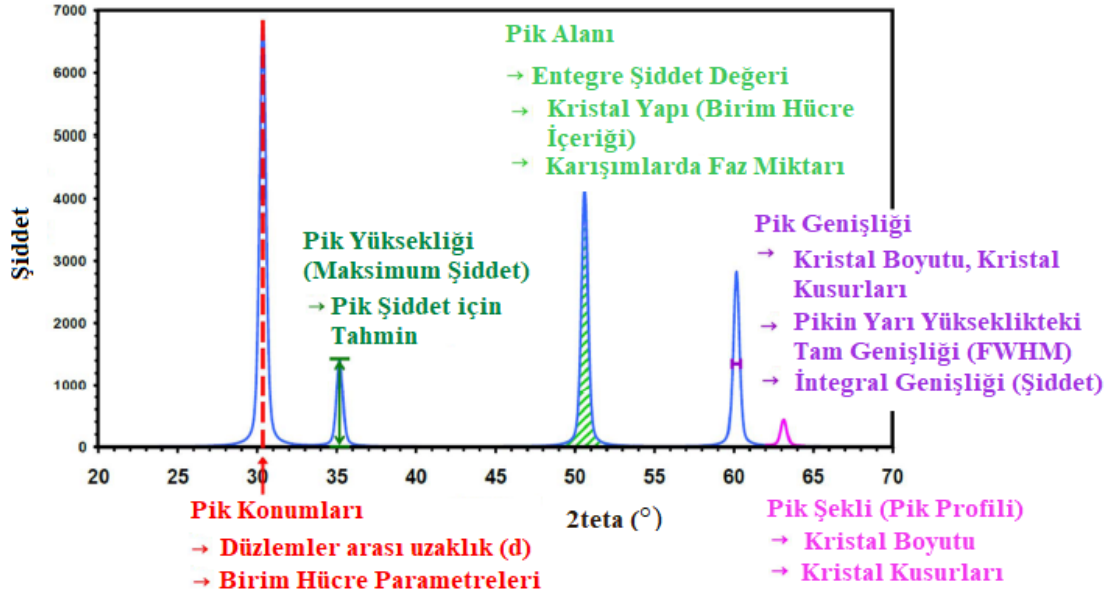
- Birim hücre örgü sabitleri,
- Uzay grubu belirlenebilir.
- Kalitatif faz analizi yapılabilir.

Kırınım şiddet bilgisinden;

- Kristal yapısı içerisindeki atomların konumları, atomların işgal faktörü, termal titreşim parametresi,
- Manyetik yapı; atom başına manyetik moment bilgisi elde edilebilir.
- Kantitatif faz analizi yapılabilir.

Kırınım deseni bilgisinden;

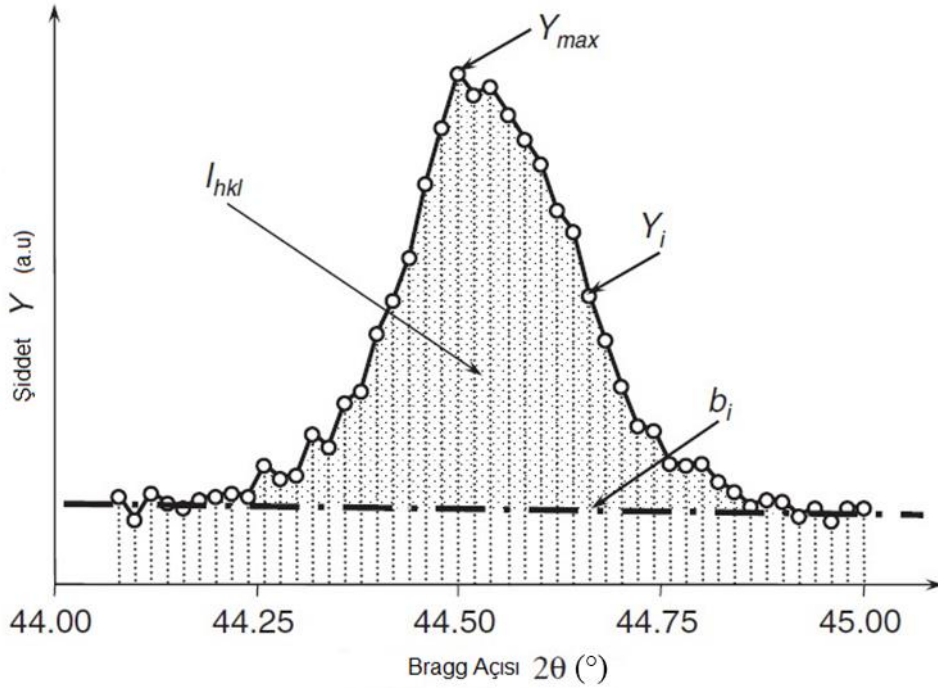
- Cihaz dağınım fonksiyon bilgisi,
- Mikroyapı; mikro gerinim, kristal büyüklüğü elde edilir [18].



Şekil 2.7. X-Işını Toz Kırınım Deseni ve İçerdiği Bilgiler

2.2.1. X-Işını Toz Kırınımı Şiddeti Bilgisi

Bir Bragg pik şiddetini tanımlamak için iki şiddet değeri vardır. Bunlardan birisi pikin maksimum şiddet değeridir. Maksimum şiddet göreceli şiddetlerin karşılaştırıldığı kalitatif analizlerde, örneğin toz kırınım veri tabanında benzer bir desenin arandığı durumlarda kullanılır. Ancak kantitatif analizlerde pikin altında kalan alan şiddet değeri olarak alınır. Bu şiddet değerine Bragg pikinin entegre şiddeti denir. Toz kırınım deseninin ölçülen her bir noktası i ve i inci profil noktasının şiddet değeri Y_i 'dir. Toz kırınım deseninin ilerleyen 2θ değeri için (sabit basamakta ölçüldüğü durumda), her bir pikin altında kalan alan, ilgili pik boyunca her bir profil nokta şiddetinden (Y_i) arka plan katkısının (b_i) farklarının toplamı alınarak hesaplanabilir (Eşitlik 2.9). Arka plan, pikin kuyruklarından geçen kesikli çizgiler ile Şekil 2.8'de belirtilmiştir.



Şekil 2.8. Bir Bragg Pikinin (hkl) Gözlenen Nümerik İntegrasyonu Sonucunda Entegre Şiddet Eldesi [17]

Bir Bragg pikinin (hkl) entegre şiddeti (I_{hkl}) nümerik integrasyon (Eşitlik 2.9) ile bulunur.

$$I_{hkl} = \sum_{i=1}^j (Y_i^{obs} - b_i) \quad (2.9)$$

Burada j pikin son profil noktasıdır. Her bir Bragg pikinin aralığı arka plan katkısından ayırt edilemediği noktada başlatılır ve sonlandırılır. Pikin aralığının belirlenmesi nümerik bir problemdir; çünkü kırınan şiddet her zaman sonlu hata ile ölçülür, sıfır arka plan elde etmek neredeyse imkansızdır ve Bragg pikleri genelde örtüşür.

X-Işını toz kırınım şiddet bilgisinden elektron yoğunluğu dağılımı elde edilir. Toz kırınım şiddeti, birim hücrenin içerisindeki atomların çeşidi, sayısı ve konumuna bağlıdır. Birim hücreden saçılan ışınların şiddeti yapı faktörünün genliğinin karesi ($|F|^2$) ile orantılıdır (Eşitlik 2.11). Bu durumu eşitliğe çevirebilmek için düzeltmeler yapılmalıdır [17]. Bu kısımda yapı faktörünü açıklamak gerekir. Merkezdeki bir atomun verilen bir doğrultudaki saçılma verimi, f atomik saçılma faktörü denilen parametre ile verilir. Atomik saçılma

faktörü bir atomun saçtığı dalganın genliğinin, bir elektronun saçtığı dalganın genliğine oranı olarak tanımlanır. Kristal saçılma faktörü $F(hkl)$ yapı faktörü olarak isimlendirilir ve birim hücredeki tüm atomlardan saçılan toplam dalga genliğinin bir elektrondan saçılan dalga genliğine oranıdır. Gerçek uzaydaki elektron yoğunluğu ters uzaydaki yapı faktörüne karşı gelir [1]. Yapı faktörü yapısal bilgiyi içerir ve Eşitlik 2.10 ile tanımlanır.

$$F(hkl) = \sum f_j g_j \exp(-2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)) \exp(-B_j \sin^2 \theta / \lambda^2) \quad (2.10)$$

Burada f_j , j. atomun atomik saçılma faktörü, g_j işgal faktörü, x_j , y_j ve z_j kesirsel koordinatlar ve B_j izotropik sıcaklık katsayısıdır.

$$I(hkl) = K \times A_\theta \times M \times L_\theta \times P_\theta \times T_{hkl} \times E_{hkl} \times |F(hkl)|^2 \quad (2.11)$$

- Eşitlik 2.11’de K ölçeklendirme faktörü bir sabit olup, deneysel gözlenmiş şiddeti hesaplanmış şiddete normalize eder.
- X-Işınları örneğe ve ölçüm geometrisine bağlı olarak soğurulur. A_θ soğurma faktörü düzeltilmesi X-ışını soğurulduğunda uygulanır.
- M çok katlılık çarpanı, ters örgüdeki simetrik özdeş noktaları hesaba katan bir çarpandır. Başka bir deyişle simetrik eşit yansımaların sayısıdır.
- L_θ , Lorentz çarpanı, verilerin toplanmasında kırınım geometrisi ve kristallerin hareketi nedeniyle düzlemlerin X-ışınına maruz kalma sürelerinin farklı olmasından kaynaklanan, şiddet değerlerindeki farklılığın hesaba katıldığı bir düzeltmedir.
- P kutuplanma faktörü, kutuplanmamış X-ışınlarının kristalden kırındıktan sonra kısmen kutuplanmasını hesaba katan çarpandır.
- T_{hkl} tercihli yönelim çarpanı, kristallerin yöneliminin tamamen rastgele olmaması durumunda şiddetteki olası sapmayı hesaplar.
- E_{hkl} sönüm çarpanı, kinematik kırınım modeli sapmasını hesaplar, genelde ihmal edilir [17].

2.2.2. Arka Plan Katkısı

X-Işını toz kırınım desenini oluşturan unsurlardan arka plan katkısının meydana gelmesinin birçok sebebi olabilir [19]. Bunlar:

- Örneğin içerisinde varsa amorf bileşeninden kaynaklanan saçılmalar,
- Örneğin yaydığı floresans radyasyonundan gelen saçılmalar,
- Örnekteki lokal kusurlardan kaynaklanan uyumsuz saçılmalar,
- Compton saçılmaları,
- Örnek yapıştırıcıları, tutucuları ve örneğin içerisine yerleştirildiği kapiler nedeniyle oluşan saçılmalar,
- Havadan dolayı oluşan saçılmalar,
- Cihaz sayacından kaynaklanan uyumlu olmayan saçılmalar,
- X-Işını tüpünden karakteristik olmayan yayılım,
- Elektronik gürültü,
- Kolimatörlerden meydana gelen saçılmalar [20].

2.2.3. Pik Genişleme Katkısı (FWHM)

Toz kırınımında çözünürlük ters uzayda ve direkt uzayda farklı açıklanır. Direkt uzayda çözünürlük ölçülen maksimum $\sin\theta/\lambda$ değeri ile tanımlanır. Ters uzayda ise çözünürlük pik konumu veya piklerin ayrımı ile ilgilidir. Daha yaygın olarak pikin yarı yükseklikteki tam genişliği (FWHM) ile açıklanır. FWHM, 2θ boyunca her pik için sabit değildir [4]. Pik genişlemesi kırınım yarı yükseklik tam genişliği (FWHM) veya integral genişliği (β) ile tanımlanır. İntegral pik genişliği kırınım profil şiddetinin pik yüksekliğine bölünmesiyle elde edilir (Eşitlik 2.12). İntegral pik genişliği ile kırınım yarı yükseklik tam genişliği arasındaki ilişki Eşitlik 2.13 ile açıklanır. Burada ϕ profil şekil faktörüdür [21].

$$\beta = I/I_0 \quad (2.12)$$

$$\phi = \text{FWHM}/\beta \quad (2.13)$$

Pik genişlemesinin örnek ve cihaz katkısı olmak üzere iki kaynağı vardır. İdeal örnek ve ideal difraktometre olsaydı, kırınım pikleri oldukça keskin olurdu ve pik genişliği oldukça dar olurdu [20].

2.2.3.A. Pik Genişlemesine Cihaz Katkısı

X-Işını toz kırınımında pik genişlemesine cihazın katkısının birçok nedeni vardır. Bunlar:

- X-Işını radyasyon kaynağının yaydığı demet tam keskin değildir, sonlu bir genişliği vardır.
- X-Işını genelde tam monokromatik değildir, az da olsa dalga boyu değeri ortalamasından sapmalar ($\delta\lambda$) vardır.
- Ayrıca, kırınan ve gelen demetin eksenden ıraksaması,
- difraktometrede kullanılan yarıklar,
- difraktometrede herhangi bir yanlış hizalama da pik genişlemesine sebep olur.

2.2.3.B. Pik Genişlemesine Örnek Katkısı

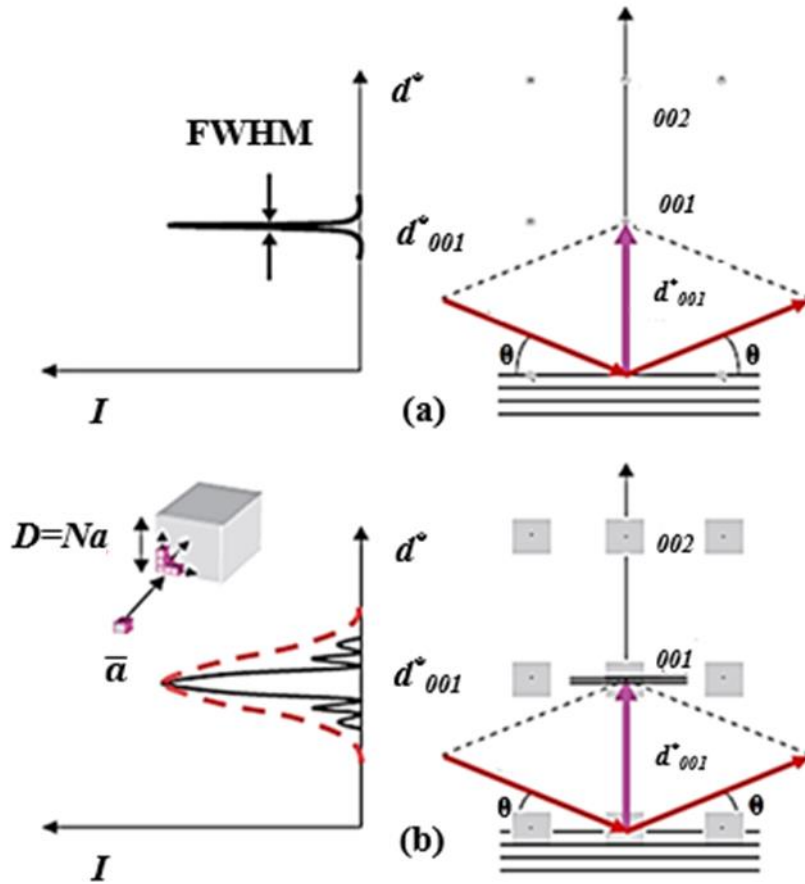
X-Işını toz kırınımında pik genişlemesine örnek katkısının birçok nedeni vardır. Özellikle mikro yapısal özellikler, boyut ve gerinim, kırınım vektörünün yönüne ve büyüklüğüne bağlı olarak piklerde genişlemeye neden olur. Bu genişleme izotropik veya *hkl*'ye bağlı olarak anizotropik gözlemlenebilir. Oldukça yüksek çözünürlüklü sinkrotron verisi kullanıldığı zaman mikroyapı hakkında daha fazla bilgi edinilir, bu durumlarda anizotropik pik genişlemesi karşılaşılan bir problemdir [18].

- Kristalitlerden oluşan toz örneklerde kristal boyutundan kastedilen genelde domainlerdir. İdeal bir kristalin ters örgüsündeki her bir düzlem seti (*hkl*) bir nokta ile tanımlanır, bu durumda FWHM oldukça küçük olur. Gerçekte ise ters örgüdeki kırınım gösterimi nokta ile sınırlandırılmaz, bir bölgeye yayılır ve kırınım piklerinde sınırlı genişlemeye neden olur (Şekil 2.9) [22]. Örneğin boyutu küçüldükçe, pik genişliği artar.

Ortalama domain boyutu tahmini Scherrer formülü ile hesaplanabilir (Eşitlik 2.14).

$$L_{hkl} = p d_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.14)$$

Burada L_{hkl} kristalit kalınlığı, p örgü düzlemi sayısı, d_{hkl} örgü düzlemleri arasındaki uzaklık, λ kullanılan monokromatik ışının dalgaboyu, β radyan cinsinden kırınım pikinin yarı genişliği ve θ yarı kırınım açısıdır. K ise deneysel şekil faktörüdür ve küre şeklindeki kristalit için yaklaşık 0,89; küp şeklindeki kristalit için ise yaklaşık 0,94'dür. Bilinmeyen kristalit şekli için 0,9 değeri alınabilir.



Şekil 2.9. FWHM Değerinde Boyuta Bağlı Genişleme [20]

- Örnek sebebiyle pik genişlemesine neden olan ikinci unsur homojen olmayan gerinme yani mikro gerinimdir. Mikro gerinmeye örnekteki yapısal kusurlar; kimyasal orantılı olmayan durumlar, ikizlenme (twinning), istiflenme hatası, tabaka hataları ve noktasal hatalar neden olur [20].

Mikro gerinimin karelerinin ortalamasının karekökü ile yarı değer pik genişliği doğru orantılıdır (Eşitlik 2.15) [22].

$$\beta(2\theta) \propto \langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2} \tan \theta \quad (2.15)$$

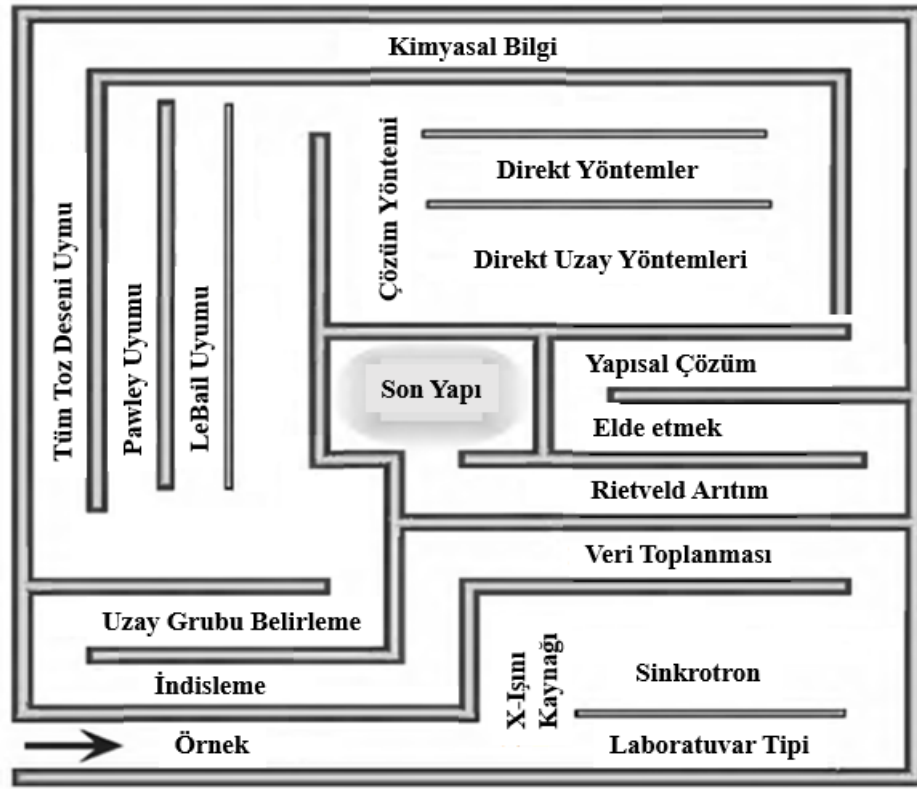
- Örneğin yanlış hizalanması da pik genişlemesine neden olur [4].

2.3. X-Işını Toz Kırınımı Yöntemi ile Kristal Yapının Belirlenmesinde Takip Edilen Sıralama

Bilinmeyen bir kristal yapının X-ışını toz kırınımı verisinden belirlenme basamakları sırasıyla;

- X-ışını toz kırınımı ölçümü için örnek hazırlama ve veri toplanması,
- birim hücre parametrelerinin ve uzay grubunun belirlenmesi (indisleme),
- tüm toz kırınım deseni uyumu (fiti)
- yapı çözümü ve
- yapının arıtılmasıdır (Şekil 2.10).

Yapı çözümündeki ilk amaç yapıda eksik atom olsa bile bir başlangıç yapı elde etmektir. Yapı çözümünde, deneysel kırınım verisinden indislemeye elde edilen birim hücre parametrelerin ve uzay grubu bilgisini kullanarak yapıyla ilgili başlangıç yaklaşımı elde edilir. Ayrıca yapıya ait kimyasal bilgi varsa, bu bilginin yapı çözümü veya Rietveld arıtım basamaklarında kullanılması fayda sağlar. Eğer yapı çözümü gerçek yapıya yeterince iyi bir yaklaşımsa, yapı arıtımı başarılı olur [15].



Şekil 2.10. X-Işını Toz Kırınım Deseninden Yapı Çözümüne [23]

2.3.1. X-Işını Toz Kırınımı Ölçümü için Örnek Hazırlama ve Veri Toplanması

Öncelikle toz örneği X-ışını toz kırınımı ölçümü için hazırlamak gereklidir. Tercihli yönelimi azaltmak, kristalitlerin sayıca yeterli olması ve rastgele dizilebilmesi için kristal boyutu mümkün olduğu kadar küçültülmelidir. Bu amaçla örnekler bilyeli öğütücü, dönen öğütücü veya el havanı kullanılarak dövülür. Daha sonra toz örnek cam veya ısı işlemi uygulanacaksa, ısıya dayanıklı uygun malzemeden üretilmiş kapiler içerisine doldurulur. Hazırlanan örnek XRD cihazının örnek kavitesine yerleştirilir. Örneğin dik konumda yerleştirilmesi ve döndürülmesi tercihli yönelimi azaltır [1].

Örneğe göre uygun ölçüm cihaz geometrisi, dalga boyu ve yapılan araştırmaya uygun ortam koşulları tercih edilmelidir [24]. Cihazın hizalanması, kalibrasyonunun yapılması, uygun yarık genişliğinin ve gerekli sayaç zamanının ayarlanması gerekir. Ölçümün kalitesini ve doğru istatistiksel bilgi edinme olasılığını artırmak için, açılal adım başına uzun ölçüm süresi önerilir.

Ayrıca geniş açı bölge taraması da önerilir, ancak belli bir açıdan sonra bilgi yoksa geniş açı taraması yapılmasının da bir anlamı yoktur. X-Işını toz kırınımı deseninden kristal yapının belirlenebilmesi için yüksek kalitede toz kırınım verisi toplanmalıdır. Piklerdeki örtüşme yoğun olmadığı sürece laboratuvar tipi X-ışını difraktometresi ile ölçüm yapmak yeterlidir hem daha ucuz hem de daha kolaydır. Çoğu direkt uzay yaklaşımı ile yapılan yapı çözümlerinde ve pik profilinin doğru tanımlandığı durumlarda iyi optimize edilmiş laboratuvar tipi X-ışını difraktometresi kullanmak yeterlidir. Aksi durumlarda daha ayrıntılı bilgi edinebilmek için, sinkrotron kaynağı kullanmak daha avantajlıdır. Günümüzde geniş açı bölgesinde olası en fazla çözünürlüğü elde edebilmenin tek yolu, paralel geometride sinkrotron X-ışını kullanmaktır. Yüksek çözünürlüğü vardır, dolayısıyla pik pozisyonları daha güvenilirdir, piklerin örtüşmesi azalır ve pik şiddet maksimumu bilgisi daha güvenilir elde edilir [4]. Özellikle maksimum pik şiddet bilgisi kullanılan yapı çözümlerinde ve indislemelerde güçlük yaşandığı durumlarda sinkrotron verisi kullanmak gerekir. Sinyal/gürültü oranı yüksektir, böylece kaliteli veri ve çok iyi sayı istatistiği elde edilir. Yüksek 2θ açılarında sinkrotron X-ışını toz kırınımı deseni genelde laboratuvar X-ışını difraktometre verisine göre daha kalitelidir. Bu da Rietveld arıtım basamağında avantaj sağlar.

Sinkrotron X-ışınının başlıca özellikleri;

- oldukça yüksek parlaklık,
- oldukça yüksek şiddet,
- ayarlanabilir dalga boyu,
- oldukça iyi hizalama,
- kutuplanmış radyasyondur [4].

2.3.2. İndisleme (Birim hücre parametrelerinin ve uzay grubunun belirlenmesi)

Toz kırınımı verisinden yapı çözümünün birinci ve özenle yapılması gereken en önemli adımı indisleme basamağıdır. İndisleme birim hücre parametrelerinin ve uzay grubunun belirlenmesidir. Eğer örnek veri tabanı ICDD (International Center for Diffraction Data) araştırma sonucunda örnek tanımlanamıyorsa indisleme yapılmalıdır. Birim hücre parametreleri kırınım deseninde pik konumları, 2θ , değerleri kullanılarak belirlenir. Tipik

olarak düşük açıdan başlanarak en az yirmi pik pozisyonu seçilir, bunun nedeni yüksek açı bölgesinde piklerin örtüşme sorununun artmasıdır. Pik maksimum konumları, yani 2θ değerleri doğru belirlenmelidir, eğer pik sayısı fazla değilse manuel, aksi takdirde otomatik olarak program tarafından belirlenebilir. Bu seçim işleminde örneğin herhangi bir safsızlık fazı varsa, her bir faza ait pikler ayrı ayrı seçilir ve indislemelerinin de ayrı ayrı yapılması gerekir. Hesaplama kullanılan algoritmalar deneme yanılma temeline dayanırlar. Öncelikli olarak düşük dereceli ölçülen kırınım deseninden belirlenen 2θ değerlerinin hesaplanan 2θ değerleri ile uyumundan başlanarak, indisleme sonucu sistematik olarak değiştirilir. Her bir kristal sistemi kübik kristal sisteminden başlanarak triklinik kristal sistemine kadar birbiri ardına denenir [4].

Hesaplanan ve ölçülen 2θ değerlerinin tutarlılığına bakılarak FOM (figure of merit) değerleri hesaplanır ve bu değerlere göre en iyi uyum sonucu seçilir. Olası örgü parametreleri ve uzay grubu FOM ile derecelendirilerek bir sıralama yapılır. Programlar tek bir indisleme çözümü vermeyebilir, o zaman birden fazla indisleme çözümünü değerlendirmek gerekir. Ölçüm verisinin saf fazlı ve yeterince doğru olması sağlandığında indislemenin başarı yüzdesi %90'dır [4].

İndisleme aslında hangi Bragg yansımasının hangi düzleme ait olduğunu belirtmektir. Yedi ayrı kristal sisteminin indislenmesinde kullanılan temel eşitlikleri (Eşitlik 2.24-2.30) elde edebilmek için ara işlemler yapılmalıdır. Bragg eşitliğinin (Eşitlik 2.3) karesi alınırsa Eşitlik 2.16 elde edilir. Eşitlik 2.16 yardımıyla ise, Eşitlik 2.17 tanımlanır.

$$\sin \theta_{hkl}^2 = \frac{\lambda^2}{4d^2} \quad (2.16)$$

$$Q_{hkl} = r^{*2} = \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4 \cdot \sin^2 \theta}{\lambda^2} = h^2 \cdot a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hk \cdot a^* \cdot b^* \cos \gamma^* + 2hl \cdot a^* \cdot c^* \cos \beta^* + 2kl \cdot b^* \cdot c^* \cos \alpha^* \quad (2.17)$$

$$A = a^{*2} \quad (2.18)$$

$$B = b^{*2} \quad (2.19)$$

$$C = c^{*2} \quad (2.20)$$

$$D = 2a^* \cdot b^* \cos \gamma^* \quad (2.21)$$

$$E = 2a^* \cdot c^* \cos \beta^* \quad (2.22)$$

$$F = 2b^* \cdot c^* \cos \alpha^* \quad (2.23)$$

Eşitlik 2.18-2.23'deki altı sabit Eşitlik 2.17'de yerine konulursa, indislemeye kullanılan genel eşitlik Eşitlik 2.24 elde edilir ve bu haliyle triklinik kristal sisteminde kullanılır.

$$Q_{hkl} = h^2 \cdot A + k^2 \cdot B + l^2 \cdot C + hk \cdot D + hl \cdot E + kl \cdot F \quad (2.24)$$

Düşük simetrlili kristal sisteminden yüksek simetrlili kristal sistemine göre sıralarsak, Eşitlik 2.24 her bir kristal sistemi için ayrı ayrı (Eşitlik 2.25-2.30) elde edilir [1].

$$\text{Monoklinik } Q_{hkl} = h^2 \cdot A + k^2 \cdot B + l^2 \cdot C + hk \cdot D + hl \cdot E \quad (2.25)$$

$$\text{Rombohedral } Q_{hkl} = (h^2 + k^2 + l^2) \cdot A + (hk + hl + kl) \cdot D \quad (2.26)$$

$$\text{Trigonal ve hegzagonal } Q_{hkl} = (h^2 + k^2 + hk) \cdot A + l^2 \cdot C \quad (2.27)$$

$$\text{Ortorombik } Q_{hkl} = h^2 \cdot A + k^2 \cdot B + l^2 \cdot C \quad (2.28)$$

$$\text{Tetragonal } Q_{hkl} = (h^2 + k^2) \cdot A + l^2 \cdot C \quad (2.29)$$

$$\text{Kübik } Q_{hkl} = (h^2 + k^2 + l^2) \cdot A \quad (2.30)$$

İndislemenin değerlendirilmesi için; kalite kriterleri (FOM (Figure of Merit)) F_N ve M_{20} , Eşitlik 2.31 ve Eşitlik 2.32 ile tanımlanır.

$$M_{20} = \frac{Q_{20}}{2 \cdot \langle Q \rangle \cdot N_{20}} \quad (2.31)$$

$$F_N = \frac{1}{\langle |\Delta 2\theta| \rangle} \cdot \frac{N}{N_{poss}} \quad (2.32)$$

Eşitlik 2.31’de Q_{20} gözlenen yirminci yansıma için Q değeridir, $\langle Q \rangle$ yirminci indislenen yansıma için gözlenen ve hesaplanan Q değerleri arasındaki ortalama sapma ve N_{20} ise Q_{20} değerine kadarki hesaplanan yansıma sayısıdır. $\langle Q \rangle$ değeri ne kadar küçükse M_{20} değeri o kadar büyüktür, böylece doğru indisleme sonucuna ulaşılmasının olasılığı artar. İndisleme sonucunun kabul edilebilir olması için $M_{20} > 10$ olmalı ve ikiden fazla indislenmemiş pik olmamalıdır. Eşitlik 2.32’de $\langle |\Delta 2\theta| \rangle$ hesaplanan ve ölçülen 2θ kırınım açısı konumu arasındaki ortalama mutlak sapmadır ve N_{poss} olası kırınım sayısıdır. N inci gözlenen kırınım için küçük $\langle |\Delta 2\theta| \rangle$ değeri için daha büyük bir F_N değeri elde edilir. F_N değerinin ne kadar büyük olduğu doğru indislemeye o kadar yaklaşıldığının göstergesidir [18].

2.3.3. Toz Kırınım Profiline Modellenmesi

Başarılı bir toz kırınım deseni uyumu için toz kırınım profiline iyi bir şekilde modellenmiş olması gereklidir [19]. Toz kırınım profili; kullanılan X-ışınının spektral dağılımı (W), cihaz etkileri (G), örneğin yapısının etkileri (S) ve arka plan katkısı (B) olmak üzere; bu dört bileşenin katkılarının evrişimi (convolution) ile belirlenir (Eşitlik 2.33).

$$F(2\theta) = I((W * G) * S) + B \quad (2.33)$$

2.3.3.A. Pik Şekil Fonksiyonu

Toz kırınım profiline modellenmesinde profili tanımlayacak en iyi pik şekil fonksiyonu kullanılmalıdır. X-Işını toz kırınımından yapı çözümünde başarılı sonuç elde edebilmek için bu adım oldukça önemlidir. Pik şekline hem örneğin (boyut, stres/gerinim, kusurlar gibi) hem de cihazın katkısı (radyasyon kaynağı, geometri, yarı genişliği gibi) vardır ve bu katkılar 2θ ’nın fonksiyonu olarak tanımlanır. Çizelge 2.2’de yaygın olarak kullanılan analitik pik şekil fonksiyonları verilmiştir. Çoğu pik şekil fonksiyonu Lorentzian ve/veya Gaussian karakterlidir, bu nedenle iki fonksiyonunun evrişiminden oluşan Voigt veya pseudo-Voigt fonksiyonu ile tanımlanır [25]. Pseudo-Voigt pik şekil fonksiyonu Lorentzian ve Gaussian fonksiyonların çizgisel kombinasyonlarından oluşur ve bileşenlerinin $\eta/(1-\eta)$ oranıyla belirlenir, burada η pseudo-Voigt karışım parametresidir. Fakat özellikle kırınan

ışının eksenden ıraksaması sonucunda meydana gelen ve küçük açılarda gözlenen pik asimetrisinin tanımlanabilmesi için ek bir fonksiyon kullanımı gereklidir [26].

X-Işını toz kırınımı deseninde cihaz katkısının ağırlıklı gözleendiği durumlarda, η genelde çizgisel olarak değişir; düşük açıda Gaussian bileşen katkısı baskındır, yüksek açılarda ise Lorentzian bileşen katkısı baskındır. Eğer Pearson VII pik şekil fonksiyonu kullanılıyorsa, bu durumda üs katsayı m değişir. m değeri “bir” ise pik şekil fonksiyonu tamamen Lorentzian ve m değeri “sonsuz” ise tamamen Gaussian karakterli olur. Pik şeklinin Voigt veya pseudo-Voigt fonksiyonu ile tanımlanmasındaki avantaj fiziksel anlam içermesidir, böylece mikroyapı hakkında (boyut ve gerinim katkısı) faydalı bilgiler edinilir. Pearson VII fonksiyonu fiziksel anlam içermeyiz. Sinkrotron X-ışını toz kırınımı deseninde pik şekli için genelde pseudo-Voigt fonksiyonu kullanılır. Sinkrotron X-ışını toz kırınımı verisi yüksek çözünürlüklü olduğu için pik şeklinde cihaz katkısı minimumdur, örnek katkısı baskındır bu durumlarda pik şekli çoğunlukla Lorentzian fonksiyonu ile uyumludur [27]. Bu durumda da kullanılabilecek çok çeşitli (L, IL, ML, vL gibi (Çizelge 2.2)) pik şekil fonksiyonları vardır.

Çizelge 2.2. Bazı Analitik Pik Şekil Fonksiyonları [28]

Fonksiyon	Adı	Sembol	Ayarlanabilir Parametreler
$A_1(k_1)\exp(-x^2/k_1^2)$	Gaussian	G	k_1
$A_2[1 + k_2(n)x^2]^{-n}$			
$n = 1$	Lorentzian	L	k_2
$n = 1,5$	Intermediate Lorentzian	IL	k_2
$n = 2$	Modified Lorentzian	ML	k_2
$n = 1$ 'den ∞	Variable Lorentzian	vL	k_2, n
$A_v(k_1, k_2) \int_{-\infty}^{\infty} L(x')G(x - x') dx'$	Voigt	V	k_1, k_2
$A_{p-v}(k_1, k_2, \eta)[\eta L + (1 - \eta)G]$	Pseudo-Voigt	p-V	k_1, k_2, η
$A_p(a, m)[1 + x^2/ma^2]^{-m}$	Pearson VII	PVII	a, m

Fit işlemini zorlaştıran önemli unsur düşük açılarda gözlenen pik asimetrisi ve pik kuyruklarıdır. Kırınım pikleri genelde belli derece asimetri içerir [29]. Kırınım açısı küçüldükçe kırınım konisinin yarıçapı o kadar küçük olur ki, elipsin eğrilik derecesi artar ve

sonuçta kayıt edilen pikin asimetrisi artar. Bazı durumlarda düşük açılardaki pik asimetrisi baskındır ve uygun şekilde düzeltilmelidir [27]. Çizelge 2.2’de verilen bu pik şekil fonksiyonları simetriktir, bu nedenle bir asimetrik modelin tanımlanması gerekir [30]. Böyle bir durumda Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt profil fonksiyonu kullanılması önerilir. Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt profil fonksiyonu [31] tamamen Voigt fonksiyonuna benzerdir ve içeriğinde Finger’s eksensel ıraksama işleyişi (asimetrik düzeltme modellenmesi) vardır [32]. Voigt integrali ancak nümerik olarak çözülebilir ve bu çözümlerden bir tanesi Thomson-Cox-Hastings pseudo-Voigt profil fonksiyonudur. FWHM’nin tanımlanmasında Gaussian kısmının temeli (Eşitlik 2.34) Cagliotti, Padetti ve Ricci eşitliğine dayanır (Eşitlik 2.34’ün ilk üç bileşeni) [33]. Young ve Desai 1989’da literatürü gözden geçirip anizotropik pik genişlemesini de dahil ederek bir yaklaşım geliştirdiler. Bu yaklaşımda hem boyut hem de mikro gerinim genişlemesinin Lorentzian ve Gaussian bileşenleri, pseudo-Voigt fonksiyonlarından genelleştirilmiş Thomson-Cox-Hastings pseudo-Voigt profil fonksiyonu kullanılmıştır. Eşitlik 2.34’deki son terim Gaussian boyut genişlemesinin tanımlanması için eklenmiştir.

$$\Gamma_G^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + P/\cos^2 \theta \quad (2.34)$$

Lorentzian bileşeninin 2θ ’ya bağlı olarak FWHM (Γ) değişimi Eşitlik 2.35 ile verilir. Lorentzian boyut genişlemesi Y , Lorentzian gerinim genişlemesi X ’dir. Z bir sabit olup, Rietveld programlarında genelde sıfır alınır.

$$\Gamma_L = X \tan \theta + \frac{Y}{\cos \theta} + Z \quad (2.35)$$

Burada U , V , W , X , Y ve Z serbest arıtılabilen parametrelerdir. Burada Y ve P bileşenleri boyut genişlemesi (Eşitlik 2.14) ve X ile U mikro gerinimden (Eşitlik 2.15) kaynaklanan ve FWHM’de gözlenen genişlemeyi tanımlayan parametrelerdir. Fakat cihaz genişleme katkısının da kırınım açısına bağlı benzer katkıları vardır ve örnekten kaynaklanan katkıları ayırt etmek için analiz yapılmalıdır. Bu fonksiyonlar kolay uygulanabilir ve genelde iyi sonuç verir [34]. Özellikle yüksek çözünürlüklü sinkrotron verisi mikroyapı hakkında daha fazla bilgi içerir. Ayrıca anizotropik pik genişlemesi (hkl ’ye bağlı pik genişlemesi) ve her bir kristal sistemi için bağımsız olarak Popa [35] ve Stephens [36] tarafından geliştirilmiş modeller önerildi ve kısa bir süre sonra çoğu önemli Rietveld programında uygulandı [37].

2.3.3.B. Arka Plan Katkısını Modelleme

Arka plan katkısını modellemek için kullanılan iki yaklaşım vardır. Birinci yaklaşım pik kuyrukları arasındaki noktaların seçilmesi ve noktaların kesişimlerinin interpolasyonunun arka planı tanımlamasıdır. İkinci yaklaşım ise yarı deneysel polinom fonksiyonu ile arka planın modellenmesidir. En yaygın kullanılan arka plan fonksiyonu çeşitli basit polinomlardır (Eşitlik 2.36). Genelde 5 inci dereceden polinom fonksiyonu kullanmak yeterlidir. Bunun için Legendre, Chebyshev polinomları veya kosinüs fonksiyonu kullanılır [4].

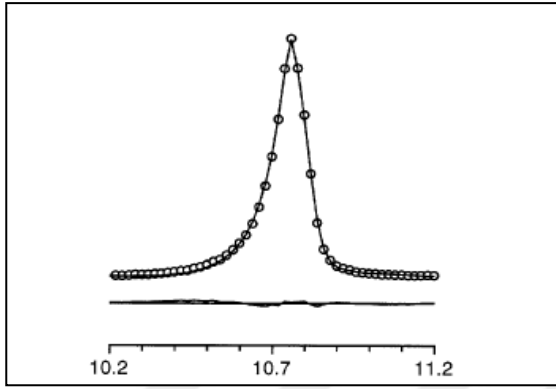
$$Y_{ib} = \sum_m B_m (2\theta_i)^m, \quad m = 0, 1, 2, \dots \quad (2.36)$$

2.3.3.C. Tüm Toz Kırınım Deseni Ayırıştırılması\Uyumu (Whole Pattern Decomposition)

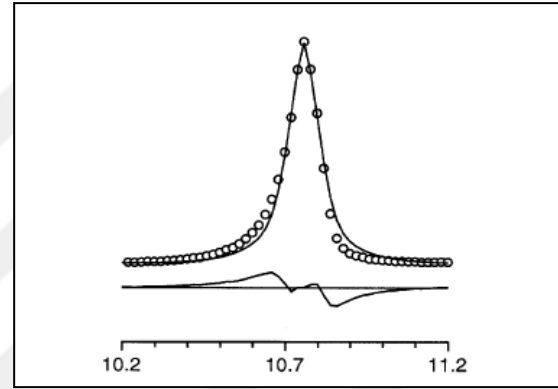
Tüm toz kırınım deseninin ayırıştırılmasında ölçülen toz kırınım deseni kalıp olarak kullanılır ve buna karşı toz kırınım deseni hesaplanır. Toz kırınım desenini hesaplayabilmek için öncelikle indisleme sonucunun belirlenmesi, uygun pik şekil fonksiyonunun seçilmesi ve arka plan katkısının tanımlanması gereklidir. Eğer bu işlem sonucunda ölçülen ve hesaplanan toz kırınım desenleri arasında iyi bir uyum gözlenmemişse, öncelikle indisleme sonucu gözden geçirilir, farklı pik şekil fonksiyonları ve arka plan katkısı denenir. Sorunun çözülemediği durumlarda ise tercihlili yönelim, soğurma, asimetri ve anizotropik pik genişlemesi gibi toz kırınımı deseninde farklılığa neden olabilecek diğer unsurların etkisi araştırılır. Sorunun varlığı tespit edildikten sonra, ilgili düzeltmeye ait modelleme varsa literatürden yoksa modellenmesiyle, modele ait parametrelerin uyum işlemine dahil edilmesi ile düzeltme yapılır. Başarılı gerçekleştirilen uyum işleminde hesaplanan toz kırınım deseni ile ölçülen toz kırınım deseni arasında iyi bir uyum gözlenir. X-Işını toz kırınımı oluşturan birçok pikten, tek bir pikin iyi bir fiti Şekil 2.11’de verilmiştir. Aşağıdaki grafiklerde çembersel eğriler ölçülen X-ışını toz kırınımı deseni, çizgisel eğriler hesaplanan X-ışını toz kırınımı deseni ve aşağıda kalan ise fark eğrileridir. Eksik fit sonuçlarında sorunu belirlemek ve uygun düzeltmeleri yapmak gerekir. Buradaki amaç olası en iyi pik fitini elde etmektir. Olası diğer fit sonuçları değerlendirilirse; Şekil 2.12’de simetrik hesaplanmış pik şekil fonksiyonu fark deseni +/- karakterlidir ve kuyruk uyuşmazlığına yol açar. Hesaplanan ve

ölçülen pik şiddeti arasındaki fark açısından Şekil 2.13’de birincisinde hesaplanan şiddet fazla, ikincisinde hesaplanan şiddet eksik kalır. 2θ uyumsuzluğu fark deseninde; hesaplanan 2θ değeri çok fazla ise fark eğrisi +/- veya çok küçük ise -/+ karakterlidir (Şekil 2.14).

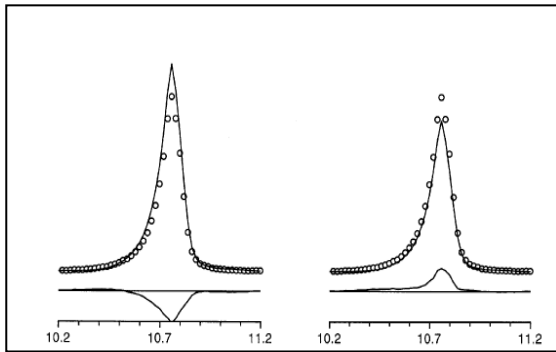
Yarı değer genişliğinin yanlış belirlenmesi de fit problemine yol açar (Şekil 2.15 ve 2.16). Şekil 2.15’de FWHM değeri birincisinde çok geniş ise fark deseni -/+/- karakterlidir veya ikincisinde FWHM değeri çok dar ise +/-/+ karakterlidir. Şekil 2.16’da ise birincisinde FWHM değeri çok dar ayrıca pik asimetrisi de az, ikincisinde de FWHM değeri çok dar ve hesaplanan şiddet ölçülen şiddete göre azdır [27].



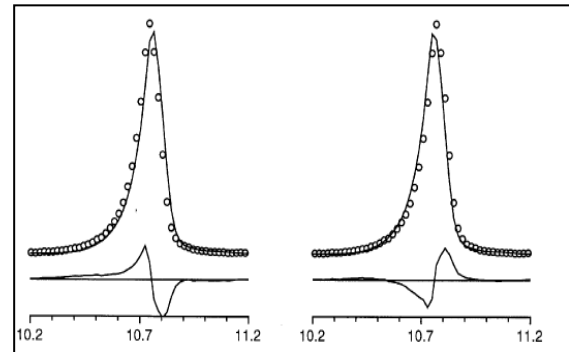
Şekil 2.11. İyi bir pik fiti



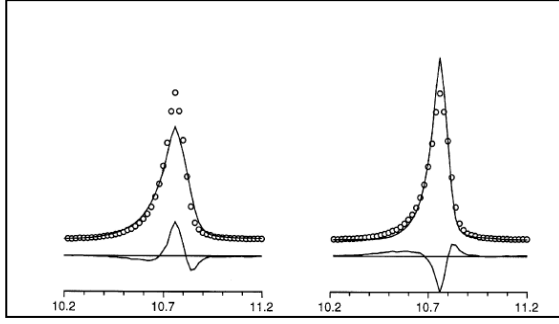
Şekil 2.12. Simetrik hesaplanmış pik şekil fonksiyonu: fark deseni +/- karakterlidir. Kuyruk uyuşmazlığına yol açar.



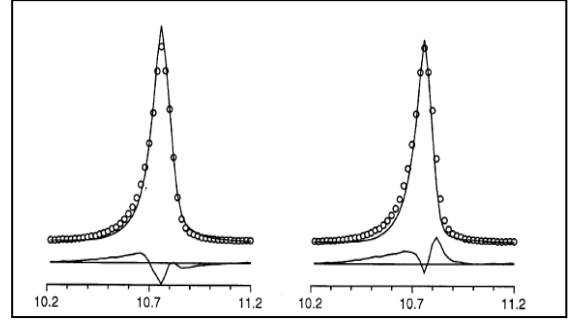
Şekil 2.13. Birincisinde hesaplanan şiddet fazla, ikincisinde hesaplanan şiddet eksiktir.



Şekil 2.14. 2θ uyumsuzluğu fark deseninde; hesaplanan 2θ değeri çok fazla ise +/- veya çok küçük ise -/+ karakterlidir.



Şekil 2.15. FWHM değeri çok geniş -/+ veya ikincisinde FWHM değeri çok dar ise fark deseni +/-/+ karakterlidir.



Şekil 2.16. FWHM çok dar ayrıca pik asimetrisi de az, ikincisinde de FWHM çok dar ve hesaplanan şiddet azdır.

Tüm toz kırınım deseni uyumu ile yapılan ayrıştırma sonucunda birim hücre parametreleri, sıfır nokta kayma parametresi, arka plan katkısı, pik genişliği, pik şekli ve pik şiddetleri yani her bir Bragg kırınım şiddetleri elde edilir [3]. Uyum işlemi, yapı çözümü ve Rietveld arıtımı basamaklarından önce uygulanır. Eğer yapı çözümü ve Rietveld arıtımı aynı programla yapılıyorsa uyum işleminin bir kez yapılması yeterlidir. Tüm toz deseninin ayrıştırılması için iki yöntem vardır; bunlar Pawley ve LeBail uyum yöntemleridir (Çizelge 2.3). Pawley yönteminin kullanılması parametreler arası korelasyon matrisi hazırlaması nedeniyle avantaj sağlar. Eğer toz kırınım deseni yüksek kaliteli ise, kırınım şiddetleri değişken olarak alınmadığı için LeBail yöntemi tercih edilir. Pawley ve LeBail yöntemleri arasında geçiş yapmak faydalı olabilir, bu işlem arıtılmış parametrelerin doğrulanmasını sağlar.

Pawley yönteminde en küçük kareler yöntemiyle arıtılan parametreler aşağıda verilmiştir:

- $I(hkl)$: her bir hkl kırınım pik şiddeti,
- A, B, C, D, E, F: Birim hücre metrik tensörü (pik konumu),
- 2θ : Sıfır nokta kayması,
- U, V, W: Pik genişleme katsayıları,
- η ,...vs. diğer pik şekil parametreleridir [38].

LeBail yönteminde en küçük kareler yöntemiyle arıtılan parametreler aşağıda verilmiştir:

- A, B, C, D, E, F: Birim hücre metrik tensörü (pik konumu),
- 2θ : Sıfır nokta kayması,
- U, V, W: Pik genişleme katsayıları,
- $\eta, \dots$ vs. diğer pik şekil parametreleridir [39].

Çizelge 2.3. Tüm Toz Kırınım Desenin Ayırıştırılmasının Karşılaştırılması

Pawley Yöntemi	LeBail Yöntemi
Her bir hkl kırınım şiddeti $I(hkl)$ değişken olarak alınır.	Kırınım şiddeti $I(hkl)$ değişken olarak alınmaz, yani artırılmaz.
Negatif şiddet hesaplanabilir.	Asla negatif şiddet hesaplanmaz.
Korelasyon matrisi hesaplanır. Parametreler arası korelasyonu belirlemek için faydalıdır.	Değişken sayısı az olduğundan matris boyutu küçüktür.
Daha uzun sürer.	Pawley yöntemine göre daha hızlıdır.
Üst üste gelen pikler fazla ise zorlanır. Yani pikler arası korelasyon çoksa kararsız arıtmaya sürükler.	Üst üste gelen pikler fazla ise zorlanır.

2.3.3.C1. Pawley Uyum Yöntemi

Pawley yapısal model olmadan toz kırınım deseninden Bragg pik şiddetlerinin elde edilmesi için 1981’de bir yöntem tanıtmıştır [40]. Pawley yöntemi de Rietveld yöntemi gibi en küçük kareler arıtım yöntemine dayanır. Pawley yönteminde LeBail yönteminden farklı olarak pik alanları da değişken olarak alınır. Pawley yöntemin matematiksel olarak açıklanmasında, toz kırınım deseninde bir noktanın değeri ($M(i)$) Eşitlik 2.37 ile hesaplanır.

$$M(i) = \text{arkaplan}(i) + \sum_{\{k\}_i} A_k q_k(i) \quad (2.37)$$

Eşitlik 2.37’deki toplam, desenin her bir i inci veri noktasına katkısı olan bütün pikler boyunca yapılır ve A_k ise yapı faktörün genliğinin karesi ile doğru orantılıdır ($A_k = j_k |F_k|^2$). Burada kullanılan değişkenler LeBail yönteminde (Eşitlik 2.44) kullanılan değişkenler ile aynıdır. Pawley yönteminde yapı faktörü büyüklükleri basit olarak gözlenen ($y(i)$) ve model ($M(i)$) toz kırınımı desenleri arasındaki ağırlıklı farkın karesinin minimizasyonu ile hesaplanır (Eşitlik 2.38).

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \frac{1}{\sigma_i^2} (y(i) - M(i))^2 \quad (2.38)$$

Minimum şartın sağlanması için Eşitlik 2.38'in A_k 'ya göre türevinin sıfıra eşitlenmesi gerekir, böylece hesaplanan ve gözlenen pik alanlarının en iyi uyumu sağlanmış olur (Eşitlik 2.39).

$$\frac{\partial \chi^2}{\partial A_k} = -2 \sum_{i=1}^N \frac{1}{\sigma_i^2} q_k(i) (y(i) - \sum_{\{h\}_i} q_h(i) A_h) = 0 \quad (2.39)$$

Pik alanlarını elde etmek, bu yöntemde çizgisel en küçük kareler yönteminin problemidir ve bu değerlere de tek matrisin tersinin alınmasıyla ulaşılır (Eşitlik 2.40).

$$A_k = (H_{hk})^{-1} B_h \quad (2.40)$$

Eşitlik 2.40'daki H_{hk} ve B_h matrisleri sırasıyla Eşitlik 2.41 ve 2.42 ile tanımlanır.

$$H_{hk} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{\sigma_i^2} q_k(i) q_h(i) \quad (2.41)$$

$$B_h = \sum_{i=1}^N \frac{1}{\sigma_i^2} q_h(i) y(i) \quad (2.42)$$

Bu yöntemde entegre şiddetlerin kovaryans matrisi, tekrarlanan işlem olmak yerine tek bir matrisin tersini alarak entegre şiddet değerlerini elde eder (Eşitlik 2.43) [23].

$$C_{hk} = (H_{hk})^{-1} \quad (2.43)$$

2.3.3.C2. LeBail Uyum Yöntemi

LeBail yöntemi Rietveld yöntemine dayanır. LeBail 1988'de Rietveld yaklaşımının başlangıç yapısal modelin olmadığı durumlara uygulanabileceğini gösterdi [41]. Başlangıç yapı bilinmiyorsa yapı faktörü hesaplanamaz, bu yöntemde başlangıçta bütün entegre şiddetleri eşit (= 1) kabul edilir.

Rietveld yöntemi pik alanının yapı faktörünün büyüklüğünün karesi ile doğru orantılı olduğu temeline dayanır, böylece sadece arka planın çıkartılmış haliyle pik alanlarının bulunması gerekir. Üst üste binen pikler için; her bir yansımanın katkısı o yansımaya ait hesaplanan pik katkısının, katkı sağlayan tüm yansımaların katkılarının toplamına bölünmesiyle ağırlıklandırılır. Matematiksel olarak LeBail yöntemi N tane pikin örtüşmesi durumunda Eşitlik 2.44 ile açıklanır.

$$A_m^{(r+1)}(gözlenen) = \sum_i \frac{A_m^{(r)}(gözlenen) \times q_m(i)}{\left(\sum_{n=1}^N A_n^{(r)}(gözlenen) \times q_n(i)\right)} (gözlenen(i) - arkaplan(i)) \quad (2.44)$$

Bu yöntemde her bir hesaplanan şiddet için program tarafından sabit bir başlangıç değeri rastgele atanır (örneğin pik alanları 1 atanabilir) (Eşitlik 2.45) [20].

$$A_n^{(r=1)}(gözlenen) = 1 \quad \forall n = 1, \dots, N \quad (2.45)$$

Eşitlik 2.44'deki bileşenlerin açıklanması için Eşitlik 2.46 ve 2.47 incelenmelidir.

$$A_k = j_k |F_k|^2 \quad (2.46)$$

Eşitlik 2.46'daki A_k entegre şiddettir, j_k yansıma çarpanı ve $|F_k|^2$ yapı faktörünün büyüklüğünün karesidir.

$$q_k(i) = c_k(i) H_k(i) \quad (2.47)$$

Eşitlik 2.47'deki $H_k(i)$ normalize edilmiş k inci pik şekli, c_k Lorentz-polarizasyon, soğurma ve sönüm katsayılarını içerir ve $(gözlenen(i) - arkaplan(i))$ ise kırınım deseninde i inci noktanın katkısını ifade eder.

LeBail yöntemi Rietveld yönteminin tekrarlanan versiyonudur. Eşitlik 2.44'ün tekrarlı kullanımıyla, gözlenen yapı faktörü büyüklüğünün bulunmasında r inci tekrardan elde edilen gözlenen pik alanları $(r + 1)$ inci tekrardaki pik alanı hesaplamada kullanılır.

Böylece örtüşen pikler ayrıştırılır, bunun sonucunda her bir pik farklı deneysel şiddete sahip olur [23].

2.3.4. X-Işını Toz Kırınımından Yapı Çözümü

X-Işını toz kırınımı verisinden yapı çözümünü yapmak için önemli bir ön koşul, indisleme basamağında doğru örgü parametrelerinin ve uzay grubunun belirlenmiş olmasıdır. Toz kırınımı verisinden yapı çözümünde kullanılabilen yaklaşımlar ikiye ayrılabilir; birincisi geleneksel, ikincisi ise direkt uzay yaklaşımıdır. Geleneksel yaklaşım tek kristal kırınım verilerinin analiz edilmesinde kullanılan prosedüre benzer, direkt uzay yaklaşımı ise global optimizasyon prosedürleriyle sıkı bir benzerlik gösterir. Geleneksel yaklaşımla yapı çözümünde problemin zorluğu genelde asimetrik birimdeki atom sayısına bağlıdır, direkt uzay yaklaşımıyla yapı çözümünde ise araştırılacak hiper yüzeyin boyutuna yani yapısal değişken sayısına bağlıdır [15].

2.3.4.A. Geleneksel Yöntemler ile Yapı Çözümü

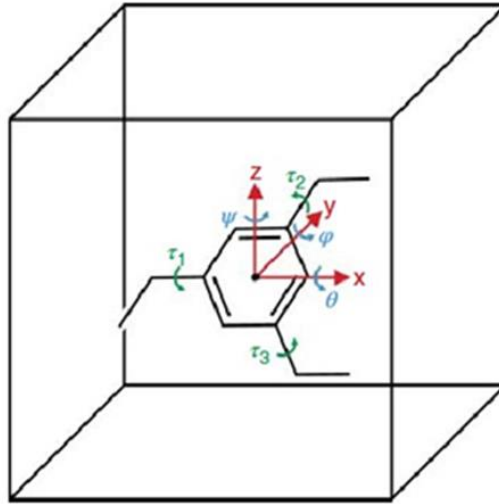
Geleneksel yaklaşımda şiddetler $I(hkl)$ direkt olarak deneysel toz kırınımı deseninden elde edilir ve yapı çözümü hesaplamalarında kullanılır. Fakat toz kırınımı piklerinin örtüşmesi nedeniyle, genelde toz kırınımı deseninden her bir kırınım pikinin güvenilir şiddet bilgisini elde etmek zordur. Direkt yöntemlerin özellikle de organik bileşiklerde uygulanması hafif atomlardan oluştukları ve yüksek açılardaki kırınımın az olması nedeniyle zordur [15]. Tek kristal X-ışını verisinden yapı çözümü için kullanılan yöntemlerden direkt, Patterson ve maksimum entropi ve benzerlik derecelendirme yöntemleri X-ışını toz kırınımı verisinden yapı çözümü için de uygulanmıştır [42]. Gözlenen yapı faktörü genliklerinden ($|F_h|$) yani ölçülen kırınım şiddetinden ($I(h)$) matematiksel eşitlikler yardımıyla ters uzayda faz bilgileri türetilir. Gözlenen yapı faktörlerinin normalizasyonu yapılır. Normalize yapı faktörü ($|E_h|$) ile yapı faktörü arasında faz ilişkileri kurulur. Bir veya birden çok başlangıç seti geliştirilir, başlangıç seti sabitleştirilir ($|E_h|$ 'si büyük olan güçlü yansıma). Başlangıç faz tayini yapılır [43]. İstatistiksel yöntemlerle faz belirlenir. Olasılığı yüksek faz setlerinden Fourier sentezi ile elektron yoğunluğu haritaları hesaplanır ve E -haritasının yorumu ile yapı tanımlanır. Direkt yöntemlerin başarılı olabilmesi faz belirlemede güçlü yansımaların seçilmesine ve yapının çok fazla büyük olmamasına bağlıdır [44].

2.3.4.B. Direkt Uzak Yaklaşımı

Direkt uzak yaklaşımı teknikleri Monte Carlo, bölmeleyerek araştırma (Grid search), eş zamanlı tavlama ve genetik algoritma yöntemleridir. Bu yöntemler kökenlerinde, yaklaşım yöntemlerinde ve kullandıkları ek bilgilerin kaynakları konusunda farklılık gösterirler. İki önemli ortak özellikleri nedeniyle aynı grup altında toplanılırlar. Bunlardan birincisi “hepsi gerçek uzayda yapısal modeli bulmaya çalışır” ve ikincisi ise “hepsi bulunan modelleri değerlendirmede tüm toz kırınım desenini kalıp olarak kullanır”. Bu yöntemlerin en büyük avantajı toz kırınım deseninden şiddet bilgisinin çıkartılmasına direkt olarak ihtiyaç olmamasıdır [45]. Direkt uzak yapı çözümü yönteminin geliştirilmesi ile birlikte toz kırınım verisi kullanılarak çeşitli kompleks organik malzemenin yapı analizinin yapılması mümkün olmuştur.

Direkt uzak yöntemlerinde toz kırınım verisinden bağımsız olarak yapı modeli çözümü önerilir, bu yapısal modelin toz kırınım verisi hesaplanır ve deneysel toz kırınım verisi ile karşılaştırılarak değerlendirilir. Tekrarlanan işlemlerle hesaplanan ve gözlenen toz kırınım deseni arasında en iyi uyum elde edilene kadar yeni yapı modeli önerilir [46]. Deneysel ve hesaplanan toz kırınım verisi karşılaştırılması uygun şekil faktörü (figure of merit) kullanılarak değerlendirilir. Genelde şekil faktörü olarak ağırlıklı toz kırınım R faktörü, R_{wp} , kullanılır, bu değer aynı zamanda piklerin üst üste gelmesini de göz önünde bulundurur. Deneysel toz kırınım ile hesaplanan toz kırınım deseni arasındaki en iyi uyumu (en düşük R 'yı) bulur; bu da hiper yüzeyde $R(\Gamma)$ global minimum bulmaya özdeştir, burada Γ değeri yapıyı tanımlayan değişkendir [15]. Yapısal değişkenler direkt uzak yapı çözümü hesaplamasında kullanılan Γ setine karşı gelir. Bu değişken sayısını mümkün olan en az sayıda tutmak gerekir, böylece araştırılacak olan hiper yüzey alanı küçültülmüş olur. Bu nedenle güvenilir molekül geometrik bilgisini yaygın olarak kullanmaktadır. Bağ uzunlukları ve bağ açıları genelde yapı çözümü hesaplamalarında standart değerlerinde sabit tutulur. Bu çerçevede bakıldığında kullanılan Γ setinde tanımlanan yapısal değişkenler, her bir molekül için asimetrik birimde, birim hücre içerisindeki molekülün konumu (molekülün kütle merkezinin veya seçilen bir atomun konumu olabilir) $\{x, y, z\}$, oryantasyonu $\{\theta, \Phi, \psi\}$ ve molekülün torsiyon açı değişkenleri $\{\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_n\}$ ile tanımlanır. Molekülün bilinmeyen torsiyon açıları ($\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4, \dots, \tau_N$) (bağ uzunlukları ve bağ açıları

sabit) genel olarak her bir molekül için $6+N$ değişken sayısı olmak üzere $\Gamma = (x, y, z, \theta, \varphi, \psi, \tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4, \dots, \tau_N)$ parametre seti (Şekil 2.17) tanımlanır. Bu araştırma ile sadece torsiyon açısı (iç serbestlik derecesi, DOFs) ve molekülün konumu ile hizalanmayı tanımlayan parametre değerleri (dış serbestlik derecesi, external DOFs) belirlenir. Direkt uzay yaklaşımı yapısal modelin yerleştirilmesi ve hizalanması amacıyla global optimizasyon algoritmasını kullanır. Bu algoritmalar yapıyı herhangi bir başlangıç noktasından global minimuma yerleştirebilir ve genelde lokal minimumdan uzaklaştırır. Global optimizasyon tekniği en düşük CF (cost function) değerine sahip olan deneme yapıyı bulmaya çalışır, bu da CF ile tanımlanan hiper yüzeyde üretilen kristal yapıyı tanımlamak için değişken setini değiştirerek global minimum bulmaya denktir [15].

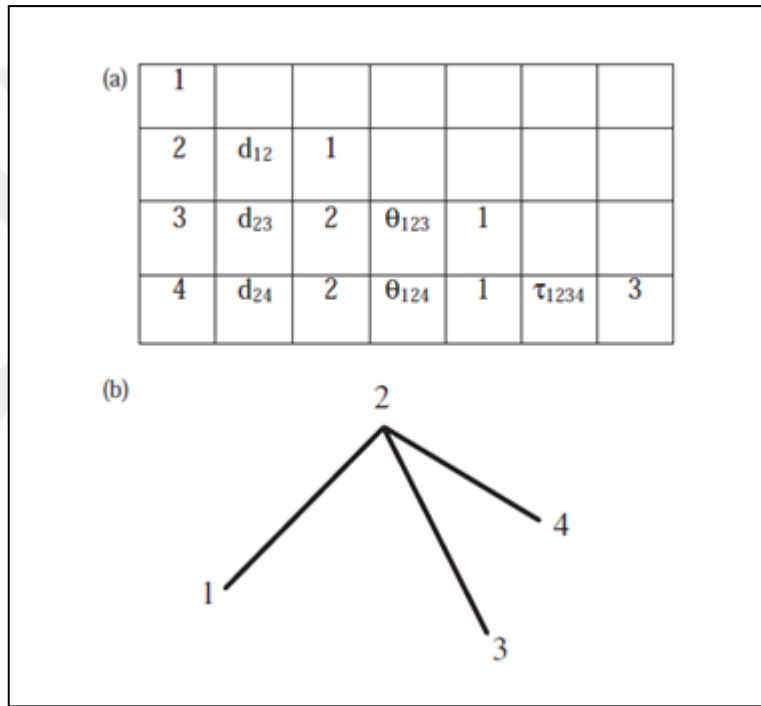


Şekil 2.17. Molekülün Birim Hücre İçerisindeki Öteleme, Dönme Yerdeğiştirmesi [14]

Eğer molekülün geometrik bilgisi var ise direkt uzay yönteminin kullanılması avantajlıdır. Bu bilgiler kimyasal sınırlayıcı olarak görev alır; hatalı çözüm ancak öncü bilgi yanlışsa elde edilir, yani yalnızca olası kimyasal yapısal modeller üretilir. Direkt uzay yaklaşımı organik moleküler yapılarda iyi sonuç verir; çünkü bunlar genelde yapısal olarak iyi tanımlanmış bilinen moleküler geometrilere sahiptir. Molekül çizim programları olası kimyasal yapısal modeli oluşturmak için kullanılabilir. Hem organik hem de inorganik moleküller için bilinen molekül geometrisinin kullanılması, yapının tanımlanması için gerekli olan DOFs sayısında

oldukça yüksek oranda bir azalmaya yol açar. Moleküler modellerin tanımlanmasında en yaygın kullanılan yaklaşım z-matris modelidir (Şekil 2.18).

Şekil 2.18'deki bir tetrahedron için z-matrisi örneğinde ilk sütunda her bir atom numaralandırılmıştır. İkinci satırda, görüldüğü üzere 1 ile 2 atomları arasındaki mesafe yani bağ uzunluğu (d_{12}) ve üçüncü satırda 2 ile 3 atomları arasındaki bağ uzunluğu (d_{23}) ile 1-2-3 atomları arasındaki açı değeri (θ_{123}) gösterilmiştir. Dördüncü satırda 2 ile 4 atomları arasındaki bağ uzunluğu (d_{24}), 1-2-4 atomları arasındaki bağ açısı (θ_{124}) ve 1-2-3-4 atomları arasındaki torsiyon açısıdır (τ_{1234}). Bu liste atom sayısının artmasıyla uzar [15].



Şekil 2.18. (a) z-Matrisin tetrahedron için tablo gösterimi, (b) z-matrisin tetrahedron için şekilsel gösterimi [15].

2.3.4.B1. Monte Carlo ve Tavlamayla Benzetim Yöntemi

Ölçülen toz kırınım deseninden bağımsız bir seri ($i = 1, 2, 3, \dots, N$), yapısal model direkt uzayda olası yapı çözümü olarak, her bir yapı ($\Gamma_{j, \text{deneme}}$) bir önceki yapıdan (Γ_j) az miktarda rastgele değişiklikler yapılarak üretilir. Bu yapılardan her biri için toz kırınım deseni hesaplanır ve ölçülen toz kırınım deseni ile karşılaştırılır. Yapısal modelin kabul veya reddi

Metropolis algoritması [47] kullanılarak, deneysel ile hesaplanan toz kırınım deseni arasındaki uyuma bakılarak belirlenir.

1. Birinci deneme yapı rastgele yer değiştirme ile üretilir. Önce konum sonra oryantasyon değiştirilir. **Öteleme:** Yapısal model rastgele miktarda ve yönde ötelenir (kullanıcı tarafından da miktarı sınırlandırılabilir.). **Dönme:** Rastgele dönme açısıyla (kullanıcı tarafından da miktarı sınırlandırılabilir.) yapısal model merkezinden geçen rastgele eksen boyunca döndürülür. **Yer değiştirme:** Modelin serbestlik dereceleri (örn. torsiyon açıları) rastgele değiştirilir (Şekil 2.17).
2. Verilen eski konfigürasyon $\{p_i\} = \{x, y, z, \theta, \varphi, \psi, \tau_1, \tau_2, \dots, \tau_n\}$ setinden küçük rastgele yer değiştirme yapılır. Burada ilk üç parametre ortonormal referanstan yapısal modelin kütle merkezi konumunu tanımlar. İkinci üç parametre ise, genelde Euler açıları ile belirtilir ve molekülün uzaysal konformasyonunu tanımlar. Son n parametre ise molekülün değişken torsiyon açılarıdır [3].
3. Bir toz kırınım deseni deneme yapı için hesaplanır ve deneysel profil ile karşılaştırılır. Profil ağırlıklı ölçeklendirme faktörü, R_{wp} , (Eşitlik 2.48) uyum faktörü olarak kullanılır:

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_t w_t (y_t^0 - K y_t^c)^2}{\sum_t w_t (y_t^0)^2}} \quad (2.48)$$

Burada y_t^0 ve y_t^c sırasıyla toz kırınım profilindeki t inci noktanın gözlenen ve hesaplanan şiddet değeri, K ölçeklendirme faktörü ve w_t ağırlık faktörüdür ($w_t = 1/y_t^0$).

4. Bir karar verme kriteri, deneme yapının kabul edilip edilmeyeceğini belirler. Çoğu durumda Metropolis ve çalışanları tarafından geliştirilen algoritma kullanılır. Deneme konfigürasyonu

$$Z = R(\Gamma_{j,deneme}) - R(\Gamma_j) \quad (2.49)$$

Eşitlik 2.49'e başlangıç yapısı (Γ_j) ile deneme yapısının ($\Gamma_{j,deneme}$) profil ağırlıklı ölçeklendirme faktörleri arasındaki fark hesaplanır. Bu sonuç kullanılarak Eşitlik 2.50 şartı sağlanırsa deneme yapı otomatik olarak kabul edilir.

$$Z \leq 0 \quad (2.50)$$

$$Z > 0 \quad (2.51)$$

Eşitsizlik 2.51 sağlanırsa; deneme yapı $\exp(-Z/S)$ olasılıkla kabul edilir veya $[1 - \exp(-Z/S)]$ olasılıkla reddedilir. Burada S uygun ölçeklendirme faktörüdür, ya sabit alınır ya da hesaplama sırasında kontrollü olarak değiştirilir. Eğer deneme yapı kabul edilirse Γ_{j+1} olarak $\Gamma_{j,deneme}$ alınır, reddedilirse Γ_{j+1} olarak Γ_j alınır. Sonuçta Markov zinciri olası yapı $i = 1, 2, 3...N$ ve değişken seti oluşur $\Gamma_j, \Gamma_{j+1}, \Gamma_{j+2}.... \Gamma_N$.

5. Yeterince geniş bir değişkene bağlı $R(\Gamma)$ hiper yüzey düşük R faktörlü bölgelere önem vererek araştırıldıktan sonra, genelde lokal minimumdan uzaklaştırılarak en düşük R_{wp} değerli (global minimum) ilgili yapının çözümü olarak seçilir [42].

Tavlamayla benzetim yöntemi Monte Carlo yöntemini kullanır. Monte Carlo ile tavlamayla benzetim yöntemi arasındaki temel farklılık ölçeklendirme faktörü S ($S = k_B T$)'nin kontrolüdür. Monte Carlo yönteminde S ya sabit alınır ya da deneysel olarak değiştirilir. Tavlamayla benzetim yönteminde Metropolis kriterinin olasılık faktörü Boltzmann faktörüne benzer ve $\exp(-E/k_B T)$ olarak ifade edilir. Burada E türetilen sistemin enerjisi, T sıcaklık ve k_B Boltzmann sabitidir. Tavlamayla benzetim yönteminde sıcaklığın (T) fiziksel bir anlamı yoktur, yalnızca sıcaklık değeri hedef fonksiyonun bariyeri geçebilme (lokal minimum) olasılığını tanımlar. T değeri sistematik olarak tavlama planına göre azaltılır. Başlangıç T değeri öyle büyük seçilir ki, bütün deneme yapılar kabul edilir. T değerinin azaltılmasıyla kabul edilen yapılar doğru yapı bulunana kadar azaltılır. Değerlendirmede fiziksel sistemin enerjisi tanımlanır. Doğada her şey minimum enerjili olma eğilimindedir. Bu da atomik davranışının açıklanmasına ve yapıların tahmin edilmesine yardımcı olur. Sistemin temel durumu sıcaklık yavaşça azaltılarak elde edilebilir. Bir akışkanı düşük enerjili duruma getirebilmek için sistem tamamen eriyene kadar ısıtılmalı, daha sonra da uzun zaman harcayarak donma noktasına yaklaşıp yavaşça ve sonuna doğru daha hızlıca soğutulmalıdır. Benzer sıralama global optimizasyon algoritması için de uygulanabilir. Tavlamayla benzetim yöntemlerinin uygulanmasında (i) çizgisel olmayan en küçük kareler minimizasyonu ile global minimumu bulma, (ii) uygun potansiyel enerji terimleri ve penaltı fonksiyonlarının seçimi, (iii) tavlama sürecinin

temsilinin uygulanabilmesi için uygun sıcaklık planının seçilmesi gereklidir. Birkaç farklı tavlama ile benzetim tabanlı algoritma geliştirilmiştir. Bu yöntemler arasındaki fark, değerlendirme faktörünün seçimi, tavlama planı tasarımı ve deneme konfigürasyonu üretme prosedürüdür [3].

2.3.5. Rietveld Yönteminin Teorisi

Rietveld yöntemi çizgisel olmayan en küçük kareler yöntemini kullanan bir minimizasyon prosedürüdür. Rietveld yöntemi tanıtıldığında [48] tek kristal kristalografileri tarafından oldukça fazla eleştiri yapılmış ve direnç gösterilmiştir. Bunun nedeni ise, bu yöntemin arıtım prosedüründe entegre şiddet yerine profil şiddetinin kullanılmasıdır. Nadir durumlar hariç, X-ışını toz kırınım deseninden doğru entegre şiddeti ve yapı faktörü büyüklüklerinden şiddetleri çıkarmak mümkün değildir. Rietveld yönteminin iki önemli öngörüsü vardır. Birincisi, toz kırınım desenindeki her bir veri noktasının en küçük kareler işleminde yapı faktörünün büyüklüğü ile eşit geçerliliğe sahip olmasıdır. İkincisi ise; örtüşen piklerin şiddetlerinin modellenmesi ile yani toz kırınım deseninin hesaplanmasıyla sanal olarak ayrıştırılmasıdır. Böylece piklerin örtüşmesinden doğan bilgi kaybının zorluğunun üstesinden gelir ve toz kırınım deseninden olabildiğince fazla bilgi kullanılmasını sağlar [49].

Rietveld arıtımı hesaplanan elektron yoğunluğu haritasını gözlenen elektron yoğunluğu haritasına daha fazla yakınlılaştırarak; fazın tanımlanması ve yapının doğruluğunu kanıtlamak amacıyla yapılır. Rietveld arıtımı basamağının başarılı bir şekilde yapılabilmesi için, yapı çözümü basamağından elde edilen yapısal modelin eksik olsa bile gerçek yapıyı yeterince iyi tanımlaması gerekir. Kristali oluşturan atomların konumları belirlendikten sonra arıtım işlemi yapılır. Hesaplanan toz kırınım profil parametrelerinin modellenmesinde en iyi yol yapı çözümünden bağımsız olarak başlangıçta LeBail veya Pawley uyumlarının yapılmasıdır ve buradan elde edilen profil parametrelerini Rietveld arıtımının başlangıcında kullanmaktır. Rietveld arıtımında tüm toz kırınım deseni ayrıştırılır, en küçük kareler yaklaşımı ile uyum işlemi toz kırınım deseninin her bir noktası için uygulanır. Rietveld arıtımından elde edilen yapısal parametreler çoğu durumda birim hücre parametreleri, atomların koordinatları, işgal faktörü ve sıcaklık faktörü katsayılarıdır. Yapısal parametreler yapısal modelin anlamlı

kalmasını sağlayarak, ölçülen ile hesaplanan desen arasında olabildiğince iyi bir uyum elde edilene kadar artırılır [42]. Rietveld analizi sonucunda elde edilen kovaryans matrisi ile artırılan parametreler arasındaki doğruluk ve korelasyon belirlenir [50].

Artırılabilen yapısal parametrelerin sayısı tek kristal yapı arıtımında olduğu gibi gözlenen şiddet verisi sayısı ile ilgili değildir. Tek kristal yapı arıtımında şiddet verisi sayısının artırılan parametre sayısına oranının 10 katı olması kabul edilir. Toz kırınımından yapı arıtımında ise, yansıma piklerinin örtüşme durumunun ciddiyetine bağlı olarak, aşırı tanımlama (overdetermination) faktörü 10 ve 50 arasında değişebilir. Yapısal parametrelerin arıtımı için yeterli sayıda Bragg kırınımı gerektiğinden, toz kırınım deseninde yeterince geniş 2θ aralığı kullanılmalıdır [4].

Rietveld yöntemi yapı arıtımı yapar, bunun için basamak şiddet verisi $y(i)$ kullanılır ve her bir veri noktası araştırılır. Bu nedenle Rietveld arıtımında kullanılan kırınım verisi dijital formda olmalıdır. Arıtımda kullanılan temel değer, kırınım açısı basamak genişliği boyunca i inci veri noktasının şiddet değeridir. Tipik 2θ basamak genişliği $0,01^\circ$ ’den $0,05^\circ$ ’e kadar değişiklik gösterir, sinkrotron radyasyonu kullanıldığında ise $0,001^\circ$ ’dir. En iyi fit eşzamanlı olarak binlerce y_i şiddet değerini en küçük kareler arıtım yöntemi ile araştırmaktır. w_i her bir gözlem noktası için ağırlık faktörü, $y_i(\text{ölçülen})$ deneysel olarak ölçülen i inci veri noktasının şiddeti ve $y_i(\text{hesaplanan})$ hesaplanan toz kırınım desenindeki i inci veri noktasının şiddeti olmak üzere Eşitlik 2.52 kullanılarak aralarındaki farkın minimum olması istenir. Eşitlik 2.52’deki toplam, toz kırınımı deseni boyunca bütün veri noktaları üzerinden yapılır. Bu şiddet değerlerinden arka planın çıkarıldığı varsayılır [33].

$$S = \sum_i w_i (y_i(\text{ölçülen}) - y_i(\text{hesaplanan}))^2 = \text{Minimum} \quad (2.52)$$

$$w_i^{-1} = \sigma_i^2 = \sigma_{ig}^2 + \sigma_{ib}^2 \quad (2.53)$$

Burada σ_{ig} standart sapmadır, sayma istatistiğine dayanır ve σ_{ib} i inci basamak için arka plan olmak üzere ağırlık faktörüdür ve Eşitlik 2.53 ile hesaplanır.

Çizgisel olmayan en küçük kareler arıtımı için nümerik tekrarlanan işlem gereklidir. Burada P arıtılacak parametreler, M parametre sayısı ve N toplam gözlem sayısıdır [20].

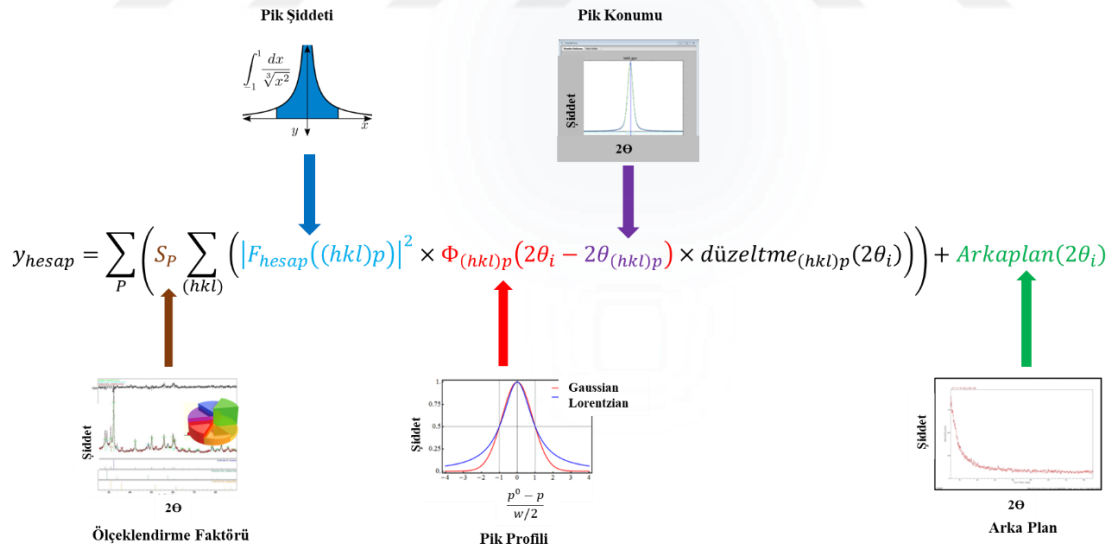
$$\left(\frac{\partial S}{\partial p_j}\right)_K = \sum_{i=1}^N \left\{ 2w_i(y_i(\text{ölçülen}) - y_i(\text{hesaplanan})) \left(\frac{\partial y_i}{\partial p_j}\right)_K \right\} = 0 \quad (2.54)$$

Eşitlik 2.54 Taylor serisine açılırsa Eşitlik 2.55 elde edilir. Eşitlik 2.55’deki $y_i(\text{hesaplanan})$ yerine Eşitlik 2.54’deki $y_i(\text{hesaplanan})$ kullanılırsa, Eşitlik 2.56 elde edilir.

$$y_i(\text{hesaplanan}) = y_i(p_1, \dots, p_M) \sum_{k=1}^M \delta p_k \left(\frac{\partial y_i}{\partial p_k}\right)_j \quad (2.55)$$

$$\sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^M w_i \delta p_k \left(\frac{\partial y_i}{\partial p_k}\right)_j \left(\frac{\partial y_i}{\partial p_k}\right)_k = \sum_{i=1}^N \{w_i (y_i(\text{ölçülen}) - y_i(p_1 \dots p_M)) \left(\frac{\partial y_i}{\partial p_j}\right)_k \} \quad (2.56)$$

$$y_i(\text{hesaplanan}) = S_p \sum_k m_k (L_p)_k |F_k|^2 P_k \phi(x_i - x_k) + b_k \quad (2.57)$$



Şekil 2.19. Rietveld Formülünü Oluşturan Beş Unsur [53]

Rietveld arıtımında hesaplanan ve ölçülen toz kırınım desenleri karşılaştırılır. Eşitlik 2.57’de S_p ölçeklendirme faktörü, m_k kırınım çarpanı, b_k arka plan, P_k ise kristaldeki tercihli yönelim ile ilgilidir [51]. Rietveld formülünü oluşturan beş unsur ölçeklendirme faktörü, pik şiddeti, pik konumu, pik profili ve arka plan Şekil 2.19’da görülmektedir [52]. Eğer arıtımda eksik olan atomlar varsa onlar da fark Fourier haritalama ile yerleştirilir. Arıtımın hassasiyeti, arıtılması gereken parametre sayısına, veri kalitesine, tercihli yönelime, sayma istatistiğine ve anizotropik pik genişlemesi gibi birçok faktöre bağlıdır [45].

2.3.5.A. En Küçük Kareler Arıtım Yöntemi

X-Işını ve nötron kırınımı yöntemleri çizgisel değildir. En küçük kareler yönteminin çizgisel olmayan modelde uygulanması, tekrarlanan ve nümerik yöntemlerle bir set parametre değeri aranılmasına dayanır. En küçük kareler yöntemi, model ile ayarlanabilen parametrelerin değerlerinin tahmin edilmesine dayanan güçlü bir yöntemdir. Tüm toz kırınım deseninin ayrıştırılması ile Rietveld arıtımı çizgisel olmayan en küçük kareler ile gözlenen ve hesaplanan toz kırınım profili arasındaki farkın minimizasyonuna dayanır. Bu sistemde m tane bilinmeyen parametrelili ve n tane eş zamanlı çözülmesi gereken denklemin ($n \gg m$) en iyi çözümü aranmaktadır. Burada her bir eşitlik bilinmeyen parametrelere bağlı $x_1, x_2, \dots, x_n$ çizgisel olmayan fonksiyondur (Eşitlik 2.58).

$$\begin{aligned} f_1(x_1, x_2, \dots, x_m) &= y_1 \\ f_2(x_1, x_2, \dots, x_m) &= y_2 \\ &\dots \\ f_n(x_1, x_2, \dots, x_m) &= y_n \end{aligned} \quad (2.58)$$

Bazı durumlarda Eşitlik 2.58’deki her bir denklem uygun değişkenlerin eklenmesiyle çizgisel olarak çözülebilir. Genel olarak Eşitlik 2.58’in en küçük kareler çözümü her bir eşitliğin sol tarafının $x = x^0$ noktası etrafında Taylor serisine açılmasıyla elde edilir, burada yalnızca birinci terimin alınması yeterlidir. İlgili fonksiyonların sadece birinci dereceden kısmi türevini alınır. Böylece eğer ilgili türevler mevcut ve sonluyorsa Eşitlik 2.58, Eşitlik 2.59’a dönüştürülebilir.

$$\begin{aligned}
\frac{\partial f_1(x_1^0, \dots, x_m^0)}{\partial x_1} \Delta x_1 + \dots + \frac{\partial f_1(x_1^0, \dots, x_m^0)}{\partial x_m} \Delta x_m &\cong y_1 - f_1(x_1^0, \dots, x_m^0) \\
\frac{\partial f_2(x_1^0, \dots, x_m^0)}{\partial x_1} \Delta x_1 + \dots + \frac{\partial f_2(x_1^0, \dots, x_m^0)}{\partial x_m} \Delta x_m &\cong y_2 - f_2(x_1^0, \dots, x_m^0) \\
&\dots \\
\frac{\partial f_n(x_1^0, \dots, x_m^0)}{\partial x_1} \Delta x_1 + \dots + \frac{\partial f_n(x_1^0, \dots, x_m^0)}{\partial x_m} \Delta x_m &\cong y_n - f_n(x_1^0, \dots, x_m^0)
\end{aligned} \tag{2.59}$$

Eşitlik 2.59 $\Delta x_1, \Delta x_2 \dots, \Delta x_m$ değerlerine çizgisel olarak bağlıdır ve çözümleri çizgisel en küçük kareler arıtımı tekniği uygulanarak Eşitlik 2.60 ile elde edilir.

$$\Delta \mathbf{x} = (A^T W A)^{-1} (A^T W \mathbf{y}) \tag{2.60}$$

Eşitlik 2.60'daki bileşenler Eşitlik 2.61, 2.62, 2.63 ve 2.64 ile açıklanır. Burada W köşegen matrisi olup, her bir gözlenen n veri noktasının ağırlığıdır (w_i). A^T ise A matrisinin transpozudur.

$$\Delta \mathbf{x} = \begin{pmatrix} \mathbf{x} - x_1^0 \\ \mathbf{x} - x_2^0 \\ \dots \\ \mathbf{x} - x_m^0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Delta x_1 \\ \Delta x_2 \\ \dots \\ \Delta x_m \end{pmatrix} \tag{2.61}$$

$$A = \begin{pmatrix} \frac{\partial f_1(x_1^0, \dots, x_m^0)}{\partial x_1} & \frac{\partial f_1(x_1^0, \dots, x_m^0)}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial f_1(x_1^0, \dots, x_m^0)}{\partial x_n} \\ \frac{\partial f_2(x_1^0, \dots, x_m^0)}{\partial x_1} & \frac{\partial f_2(x_1^0, \dots, x_m^0)}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial f_2(x_1^0, \dots, x_m^0)}{\partial x_n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial f_n(x_1^0, \dots, x_m^0)}{\partial x_1} & \frac{\partial f_n(x_1^0, \dots, x_m^0)}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial f_n(x_1^0, \dots, x_m^0)}{\partial x_n} \end{pmatrix} \tag{2.62}$$

$$\mathbf{y} = \begin{pmatrix} y_1 - f_1(x_1^0, \dots, x_m^0) \\ y_2 - f_2(x_1^0, \dots, x_m^0) \\ \dots \\ y_n - f_n(x_1^0, \dots, x_m^0) \end{pmatrix} \tag{2.63}$$

$$W = \begin{pmatrix} w_1^2 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & w_2^2 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & w_n^2 \end{pmatrix} \tag{2.64}$$

Arıtılan bilinmeyen parametreler, başlangıç parametreleri ($x_1^0, x_2^0, \dots, x_n^0$) ve Eşitlik 2.60 ile uygulanan en küçük kareler yöntemiyle çözülmesiyle elde edilen Δx vektörü kullanılarak hesaplanır (Eşitlik 2.65).

$$x = x^0 + \Delta x = \begin{pmatrix} x_1^0 + \Delta x_1 \\ x_2^0 + \Delta x_2 \\ \dots \\ x_m^0 + \Delta x_m \end{pmatrix} \quad (2.65)$$

Çizgisel olmayan en küçük kareler tekniği ve çizgisel en küçük kareler tekniği arasındaki fark; çizgisel olmayan en küçük kareler yönteminde parametrelerin başlangıç değer setinin ($x_1^0, x_2^0, \dots, x_n^0$) gerekli olmasıdır. Çizgisel olmayan en küçük kareler yönteminde parametrelerdeki kayma yani Δx vektörü en küçük kareler arıtımı ile hesaplanır (Eşitlik 2.60, 2.61) ve arıtılan parametrelerin başlangıç değerlerine eklenir (Eşitlik 2.65). Eşitlik 2.59 tam olmadığı için en küçük kareler arıtımında başarılı bir yakınsama elde edebilmek için birden fazla döngü gereklidir. Bu nedenle çizgisel olmayan en küçük kareler arıtımı tekrarlanan bir süreçtir. Tekrarlanma sürecinde bir sonraki çözüm, bir önceki tekrara bağlıdır. Çizgisel olmayan en küçük kareler arıtımının tekrarlanma işlemi nedeniyle, özellikle de başlangıç modelin değerleri olması gereken değerlerden uzaksa yakınsama güç olabilir [54]. Bir diğer unsur da arıtılan parametreler arasında korelasyon gözlenmesidir, böyle bir durumda yakınsama olması yerine, arıtım kararsızlığa düşer ve ıraksama gözlenebilir. Bu durumda korelasyon gözlenen parametreler ayrı ayrı arıtılmalıdır [4].

2.3.5.B. GOF (goodness-of-fit) Değerleri

LeBail, Pawley ve Rietveld arıtımlarının kalitesini istatistiksel açıdan değerlendirmek için nümerik hesaplanan GOF değerleri; standart R -faktörleri ile χ^2 değeri kullanılır. LeBail veya Pawley uyumunda atom koordinatları arıtılmamasına rağmen bulunan GOF değerlerini Rietveld arıtım sonucunda bulunan bu değerlerle karşılaştırmak global parametrelerin aynı olması nedeniyle faydalıdır. Aşağıdaki R -faktörlerinin çoğu Rietveld programında kullanılır. Profil R faktörü değeri (Eşitlik 2.66), beklenen R faktörü değeri R_E (Eşitlik 2.67), ağırlıklı profil R faktörü değeri R_{wp} (Eşitlik 2.68) ve Bragg R faktörü değeri ise Eşitlik 2.69 ile hesaplanır.

$$R_p = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^N (y_i(\text{ölçülen}) - y_i(\text{hesplanan}))^2}}{\sqrt{\sum_{i=1}^N y_i(\text{ölçülen})^2}} \quad (2.66)$$

$$R_E = \frac{\sqrt{N-P+C}}{\sqrt{\sum_{i=1}^N w_i y_i^2(\text{ölçülen})}} \quad (2.67)$$

$$R_{wp} = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^N w_i (y_i(\text{ölçülen}) - y_i(\text{hesplanan}))^2}}{\sqrt{\sum_{i=1}^N w_i y_i(\text{ölçülen})^2}} \quad (2.68)$$

$$R_B = \frac{\sqrt{\sum_{k=1}^N (I_k(\text{ölçülen}) - I_k(\text{hesplanan}))^2}}{\sqrt{\sum_{k=1}^N (I_k(\text{ölçülen}))^2}} \quad (2.69)$$

Profil R faktörü, R_p , ayrı olarak değerlendirilir, hem verinin hem de arıtımın kalitesini tanımlayan en iyi göstergedir. Beklenen R faktör değeri, R_E , ağırlıklı faktörü, R_{wp} , için bir sınır değer belirtir, yani olası en iyi değeridir. Çünkü ağırlıklı toplamda gözlenen ve hesaplanan profil değerleri arasındaki farkın karesi değeri ($\sum_{i=1}^N w_i y_i(\text{ölçülen})^2$) en iyi durumda bağımsız veri sayısına, yani $(N-P+C)$ sayısına eşit olabilir. Standart bir X-ışını toz kırınımı verisinde ağırlık w_i değeri, $1/y_i$ değerine eşittir. N veri sayısı değeri genelde arıtılan parametre sayısı P veya C değerlerinden daha büyüktür. Böylece R_E beklenen profil R faktörünün, profil noktalarının ortalama değerlerinin karekökünün tersine eşit olduğu görülebilir (Eşitlik 2.70). Yani R_E değeri fit işleminin kalitesi ile ilgili bir değer değil, verinin kalitesi ile ilgili bir değerdir.

$$R_E = \frac{\sqrt{N-P+C}}{\sqrt{\sum_{i=1}^N w_i y_i^2(\text{ölçülen})}} \approx \sqrt{\frac{N}{\left(\frac{\sum_{i=1}^N y_i^2}{y_i}\right)}} \approx 1/\sqrt{\langle y \rangle} \quad (2.70)$$

Bazen arka plan o kadar yüksektir ki, arka planı çıkartılmış R değerleri (Eşitlik 2.71, 2.72) kullanmak arıtımın kalitesi için daha iyi bir göstergedir. $R_{(b-s)E}$ değeri verinin kalitesini göstermede ve $R_{(b-s)wp}$ değeri ise, hem arıtımın hem de verinin kalitesini göstermede daha gerçekçi bir yaklaşımdır. Arka plan katkısının çıkartıldığı R faktör değerleri, arka plan fitinin değerlendirilmesinde faydalıdır.

$$R_{(b-s)E} = \frac{\sqrt{N-P+C}}{\sqrt{\sum_{i=1}^N w_i (y_i - b_i)^2}} \quad (2.71)$$

$$R_{(b-s)wp} = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^N w_i (y_i(\text{ölçülen}) - y_i(\text{hesplanan}))^2}}{\sqrt{\sum_{i=1}^N w_i (y_i - b_i)^2}} \quad (2.72)$$

Ağırlıklı profil R faktörü ile beklenen profil R faktörünün bölümünün karesi (Eşitlik 2.73), verinin iyi bir şekilde fit edildiğine dair iyi bir ölçüt verir ve χ^2 ile gösterilir. χ^2 güvenilirlik faktörüdür ve toz kırınımı yöntemi ile yapı analizinde “dört” değerinden küçük olması istenir. R faktörü değerlerinin ise %10’dan küçük olması beklenir. Güvenilirlik faktörünün ideal değerinin “bir” olması, modelin olabildiğince iyi olduğunun bir göstergesidir.

$$\chi^2 = \left[\frac{R_{wp}}{R_E} \right]^2 = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^N w_i (y_i(\text{ölçülen}) - y_i(\text{hesplanan}))^2}}{\sqrt{N-P+C}} \quad (2.73)$$

Bragg R faktörü değeri, R_B , tek kristal arıtımında olduğu gibi entegre şiddetler arasında karşılaştırma yapar. O nedenle tek kristal çözümü ile yapılan karşılaştırmalar için kullanılır. Bir Rietveld arıtımında gerçek entegre şiddet yoktur ve R_B değeri ölçülen şiddete dayanır. En doğru R_B değeri LeBail veya Pawley uyumundan elde edilir [50].

2.3.5.C. Rietveld Arıtımında Kullanılan Başlıca Basamaklar

İyi bir başlangıç değerlerine sahip profil ve yapı parametreleriyle Rietveld arıtımına başlanabilir. Aralarında güçlü korelasyon olan parametreler ayrı ayrı arıtılmalıdır [27]. Rietveld yöntemi arıtımında kullanılan başlıca sıralama aşağıda verilmiştir.

1. Ölçeklendirme faktörü arıtımı
2. Sıfır hata payı arıtımı
3. Arka plan arıtımı
4. Birim hücre parametrelerinin arıtımı

5. Pik şekil parametrelerin arıtımı
6. Atom koordinatların arıtımı: Atom konumları ağır atom konumundan hafif atom konumuna doğru arıtılır ve arıtmada yakınsama sağlandıktan sonra bütün atom konumları eş zamanlı olarak serbest bırakılır.
7. İzotropik termal parametrelerin arıtımı
8. İşgal faktörü arıtımı
9. Anizotropik termal parametrelerin arıtımı
10. Tercihli yönelme düzeltme parametrelerin arıtımı
11. Varsa mikro kusur düzeltme parametrelerin arıtımı
12. En sonunda doğru tahmin edilen standart sapma elde edebilmek için bütün parametreler serbest bırakılmalıdır [55][56][57].

Genelde X-ışını toz kırınım deseninde her atomun atomik termal parametresini artırmak için yeterli bilgi yoktur. Bu nedenle bütün atomlar için ortak bir değer arıtılabilir. Özellikle 2θ kırınım açısı aralığı sınırlıysa, nadir durumlarda anizotropik termal parametresini artırmak mümkündür [58]. Hafif atomların konumlarının arıtımı sorun yaratabilir. Ayrıca yapıda varsa hidrojen atom konumları nadir durumlarda X-ışını toz kırınımı verisi kullanılarak arıtılabilir. Yine de hidrojen atomlarını yaklaşık konumlarına yerleştirmek faydalıdır veya geometrik olarak konumları hesaplanabilir. Daha sonra hidrojen atomları bağlı olduğu atom koordinatı ile beraber ele alınmalıdır [4].

2.3.5.D. Rietveld Arıtım Sonucunu Değerlendirmek

Rietveld arıtımı sonucunda elde edilen yapı çözümü, aynı örneğin tek kristal kırınımından elde edilecek bilgiye göre hatasız ve kesin değildir. Rietveld arıtımının kalitesinin ve elde edilen yapı çözümünün değerlendirilmesinde dikkat edilmesi gereken başlıca unsurlar aşağıda verilmiştir.

- Atom konumları aynı anda serbest bırakıldığında moleküler yapının korunması gerekir [59].

- Arıtım sürecinin takibini yapabilmenin bir yolu da GOF güvenilirlik faktörlerinin düşmesini takip etmektir.
- Hesaplanan ile ölçülen X-ışını toz kırınımı desenleri arasındaki fark eğrisinin olabildiğince az olması gerekir [60].
- Kimyasal anlamlı yapı çözümü elde edilmiş olması gerekir.
- Elde edilen yapının molekül içi ve moleküller arası etkileşimlerinin varlığı da doğru yapıya ulaşıldığının bir göstergesidir [61].

2.3.5.E. Sınırlayıcılar

Toz kırınımı verilerinde daha önce de anlatıldığı gibi üç boyutlu veri bilgisi tek boyuta indirgendiğinden bilgi kaybı vardır. Bu bilgi kaybını telafi etmek ve böylece yapı çözümüne ulaşabilmek için başka kaynaklardan elde edilen yapıya ait bilgilerden faydalanmak gerekir. İlgili yapının geometrik bilgisinin tipik bağ uzunlukları ve bağ açılarını kullanmak bu yaklaşıma bir örnektir. Bu uygulama ile özellikle düşük kalitedeki kırınım verisi kullanılarak yapılan arıtmı geliştirilebilir. Bağ uzunluk ve bağ açıları sınırlama kullanmak yapısal modelin geometrisini anlamlı tutar [27]. Sınırlayıcı olarak verilen şartın yerine getirilmesi bir fonksiyon arayıcılığı ile hesaplanır, buna da moleküler dinamiğin penaltı fonksiyonu denir (Eşitlik 2.76). Arıtımın ilk basamaklarında yüksek ağırlık faktörüyle sınırlama kullanılır, arıtımın ilerleyen aşamalarında sınırlamanın ağırlık faktörü azaltılabildiği gibi ihtiyaç yoksa sınırlama tamamen kaldırılabilir. Sınırlayıcı kullanmak herhangi bir toz kırınım verisi ile arıtım hesaplamalarını hızlandırdığı için avantajlıdır. Ayrıca sınırlayıcı kullanmak arıtmı kararlı hale getirir, yanlış minimumdan kaçınılır, yakınsama daha hızlı olur [52]. Sınırlayıcı kullanırken dikkatli olmak gerekir. Fazla sınırlayıcı kullanmak çözümü bulmayı engelleyebilir. Özellikle sınırlayıcı kullanılmadığında çözülmesi zor olan karmaşık yapılar için, geometrik sınırlayıcılar dikkatli kullanıldığı takdirde arıtmı anlamlı bir şekilde destekler.

Sınırlama kullanmak, en küçük kareler değişkenlerinden oluşan matris boyutunda değişikliğe neden olmaz, matris elemanları üzerinden kararlılığı destekleyecek şekilde sistematik değişiklik yapar. Sınırlayıcı olarak kullanılan geometrik veri basitçe ikinci bir veri

seti olarak işlem görür, yani kırınım verisine ek veri sağlar [62]. Gözlenen veriyi artırırken, veriye karşı parametre oranını anlamlı değerde tutar, böylece daha fazla parametrenin artırılabilmesine olanak sağlar [63].

Geometrik gözlem seti basit olarak ikinci bir veri seti olarak alınır (Eşitlik 2.74). Arıtmıda küçültülecek değerler Eşitlik 2.74 ile verilir.

$$S = S_Y + c_w S_G \quad (2.74)$$

Burada S_Y değeri ölçülen ve hesaplanan şiddet desenleri arasındaki ağırlıklı fark değeridir (Eşitlik 2.75).

$$S_Y = \sum_i w_i [y_i(\text{ölç}) - y_i(\text{hes})]^2 \quad (2.75)$$

S_G ise istenilen ve hesaplanan geometrik sınırlama arasındaki ağırlıklı farktır (Eşitlik 2.76).

$$S_G = \sum w [G(\text{istenilen}) - G(\text{hes})]^2 \quad (2.76)$$

Eşitlik 2.74'deki c_w faktörü değeri geometrik veri seti ve kırınım veri seti arasındaki ağırlık katsayısıdır. Bu değer arıtmının başında genelde büyük tutulur, arıtmının daha sonraki basamaklarında düşürülür.

3. KURAMSAL BİLGİ 2: YOĞUNLUK FONKSİYONELİ KURAMI (DENSITY FUNCTIONAL THEORY) (DFT)

Moleküler modellemede kuantum mekaniği yasaları kullanılarak yapılan modellemeye *ab initio* denir ve *ab initio*'nun kelime anlamı birinci prensipten itibaren türetilebilir anlamındadır [64]. Yoğunluk fonksiyoneli kuramı (DFT) en başarılı kuantum mekanik yaklaşımlarından biridir [65]. Yoğunluk fonksiyoneli kuramının amacı temel kuantum mekanik yasalarını kullanarak malzeme özelliklerinin kantitatif olarak anlaşılmasıdır [66]. DFT günümüzde rutin olarak kimyada moleküllerin bağlanma enerjisini ve katıların bant yapılarını hesaplamada kullanılır. DFT'nin biyoloji'den mineraloji'ye çok farklı dallarda çok çeşitli uygulama alanları vardır. Bu yöntemle atomlardan moleküllere, basit kristallerden

kompleks sistemlere kadar birçok sınıf malzemenin yapısal ve elektronik özellikleri belirlenebilir. Şimdiye kadar süper iletkenlik özelliğinin belirlenmesinde, güçlü lazer atımındaki atomların hizalanmasında, ağır elementlerin ve atomun çekirdeğindeki rölativistik etkilerin incelenmesinde, sıvı ve alaşımların manyetik özelliklerinin belirlenmesinde DFT kullanılarak çalışıldı [65].

DFT, Hohenberg ve Kohn'un 1964'de elektronik yoğunluk hakkındaki iki teoremi üzerine kurulmuştur.

1. Birinci teoreme göre dış bir $V(r)$ potansiyeli altında (genelde çekirdeğin Coulomb potansiyeli altında) N tane etkileşen elektron sistemi (spinsiz) için dejenere olmayan temel durumu yalnızca bir temel durum yoğunluğu, $\rho(r)$, tek bir Hamiltonyen tanımlar ve böylece bütün fiziksel özellikler bundan türetilir. Sistemin toplam enerjisi sadece üç uzaysal koordinata bağlı elektronik yoğunluk fonksiyoneli ile tanımlanır (Eşitlik 3.1).

$$E = E[\rho(\vec{r})] \quad (3.1)$$

2. İkinci Hohenberg-Kohn teoremine göre tüm temel durum yoğunluğu ve sistemin temel durum enerjisi $E[\rho]$ geçerli yoğunluklar üzerinden minimize edilerek bulunabilir. Buradaki amaç çok elektronlu Schrödinger denklemini çözmektir. Bu sistem için tanımlanan enerji fonksiyoneli taban durumu betimleyen yalnızca bir elektronik yoğunluk için minimumdur [67].

Verilen bir sistem için elektronik yoğunluk dağılımı üzerinden toplam elektronik enerji hesaplanır [68]. DFT'de enerji fonksiyoneli (fonksiyonun fonksiyonu) Eşitlik 3.2 ile verilir.

$$E = E_T + E_V + E_J + E_{XC} \quad (3.2)$$

Sistemin kinetik enerjisi E_T , çekirdek-çekirdek arası itme (Coulomb itmesi: Hartee terimi) ile elektron-çekirdek çekme terimi E_V , elektron-elektron itme terimi E_J ve E_{XC} değiş tokuş korelasyon terimleridir. E_{XC} terimi antisimetrik dalga fonksiyonundan kaynaklanan değiş tokuş enerjisi ve elektronların tek tek hareketinin dinamik korelasyonunu tanımlar [69].

1964'den bir yıl sonra Hohenberg ve Kohn teoremlerinin uygulanabilmesi için eşitlikler daha yaygın formda yeniden türetildi. Yoğunluk fonksiyonel kuramının eşitlikleri Kohn–Sham tarafından 1965'de yeniden türetilmiş eşitliklerdir. Bu da DFT'nin pratik uygulama yolunu açmıştır.

Modern DFT'nin merkezinde Kohn-Sham eşitlikleri vardır. Schrödinger denklemi tek parçacık için Eşitlik 3.3 formuna sahiptir:

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + v_s(r)\right]\varphi_i(r) = \varepsilon_i\varphi_i(r) \quad (3.3)$$

N tane parçacıklı sistemde Schrödinger denkleminin çözümünü elde edebilmek için tanımlanan dalga fonksiyonu, elektron yoğunluğu ile orbitallerin işgal edildiği temel durum için Slater determinantı ile hesaplanabilir (Eşitlik 3.4):

$$n(r) = \sum_i^{occ} |\varphi_i|^2 \quad (3.4)$$

Kohn-Sham denklemlerinin temel fikri tek parçacık potansiyeli $v_s(r)$ 'yi etkileşmeyen sistemin yoğunluğunun ilgilenilen etkileşen sistemin yoğunluğuna eşit olduğu varsayımına dayanır. Bunun sonucunda Hohenberg-Kohn fonksiyonu Eşitlik 3.5'e dönüşür.

$$F[n] = T_s[n] + U[n] + E_{xc}[n] \quad (3.5)$$

Burada $U[n]$ yük yoğunluğunun klasik elektrostatik enerjisidir ve Eşitlik 3.6 ile ifade edilir.

$$U[n] = \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} \quad (3.6)$$

Böylece değiş tokuş korelasyon enerjisi Eşitlik 3.7 kullanılarak bulunur.

$$E_{xc}[n] = T[n] + V_{ee}[n] - T_s[n] - U[n] \quad (3.7)$$

Eşitlik 3.3 kullanılarak tek parçacık potansiyeli, $v_s(r)$, Eşitlik 3.8 ile elde edilir.

$$v_s[n](r) = v(r) + \int d^3r' \frac{n(r')}{|r-r'|} + v_{xc}[n](r) \quad (3.8)$$

Burada değiş tokuş korelasyon enerjisi Eşitlik 3.9 ile tanımlanır.

$$v_{xc}[n](r) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(r)} \quad (3.9)$$

$v_s[n](r)$ elektron yoğunluğa bağlı olduğu için Eşitlik 3.3, 3.4 ve 3.8 birbiriyle tutarlı çözümlmelidir. E_{xc} terimi, Eşitlik 3.7, pratik hesaplamalarda uygulanamaz olduğundan ve açık olarak belirlenemediğinden, bu değer için farklı yaklaşımlar kullanılarak potansiyel enerji önerilir. E_{xc} teriminin önerilmesinde, DFT hesaplamalarının yıllar boyunca gelişim göstermesiyle birlikte çok farklı yaklaşımlar geliştirilmiştir [66].

3.1. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (Local Density Approximation) (LDA)

E_{xc} teriminin önerilmesinde kullanılan en kolay fonksiyonel yerel yoğunluk yaklaşımdan elde edilir. Bu yaklaşımda E_{xc} terimi Eşitlik 3.10 ile hesaplanır.

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int d^3r n(r) e_{xc}^{unif}(n(r)) \quad (3.10)$$

Burada $e_{xc}^{unif}(n)$ elektron gazının üç boyutta değişmez n yoğunluğu altında parçacık başına değiş tokuş korelasyon enerjisidir. Kuantum hesaplamaları ve basit parametrik yaklaşım ile çözülebilir. Elektron yoğunluğunun, $\rho(r)$, uzaysal olarak konuma bağlı, çok yavaş değiştiiği sistemler için uygulanır. Bu koşulun gerçek elektronik sistemler için oldukça zor karşılaşılmamasına rağmen, çok farklı sistemler için uygulanabilir olduğu kanıtlanmıştır [66].

3.2. Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (Generalized Gradient Approximation) (GGA)

Büyük bir ilerleme GGA yaklaşımının geliştirilmesiyle kaydedilmiştir. Kutuplanmamış spinli sistemler, yani spin yukarı veya aşağı yoğunluklarının özdeş alınmadığı sistemler için değiş tokuş korelasyon enerjisi Eşitlik 3.11 ile hesaplanır.

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int d^3 r f(n(r), \nabla n(r)) \quad (3.11)$$

LDA yaklaşımında $e_{xc}^{unif}(n)$ elektron yoğunluğu değişmezdir. GGA yaklaşımında elektron yoğunluğu konuma bağlı olarak değişen bir fonksiyondur ve çok farklı formlarda tahmin edilir. Eşitlik 3.11'de görüldüğü üzere GGA yaklaşımında elektronik yoğunluk sadece konuma bağlı nokta değeri değil, o noktadaki gradyenti de ele alınarak hesaplanır [66]. PBE (Pedrew-Burke-Ernzerhof) de GGA yaklaşımından birisidir. Birkaç farklı GGA fonksiyoneli katılar ve moleküllerde kullanılmasının faydalı uygulama olduğu kanıtlanmıştır. Fakat PBE, GGA'nın basitleştirilmiş halidir ve DFT'nin matematiksel ve fiziksel ihtiyaçlarını en iyi karşılayan yaklaşımdır [70].

3.3. Tam Değiş Tokuş Enerji Fonksiyoneli (Exact Exchange Energy Functional) (EXX)

Orbitaller Kohn-Sham potansiyelin fonksiyonelleridir ve potansiyel de elektronik yoğunluğunun fonksiyoneli olduğundan, orbitaller elektron yoğunluğunun da fonksiyoneli. Orbital fonksiyoneller veya örtülü yoğunluk fonksiyonelleri geniş ve aktif araştırma alanı oluşturur. Belki de en yaygın bilinen orbital fonksiyoneli tam değiş tokuş enerji fonksiyoneli ve Eşitlik 3.12 ile hesaplanır. EXX yaklaşımında, tek parçacık orbitallerinin lokal bir potansiyelde bulunduğu varsayımını kullanarak, fonksiyonellerin minimize edilmesi sonucunda elde edilir.

$$E_{xc}^{EXX}[n] = -\frac{1}{2} \int d^3 r \int d^3 r' \sum_{i,j}^{occ} \frac{\varphi_{i\sigma}(r) \varphi_{i\sigma}^*(r') \varphi_{j\sigma}(r') \varphi_{j\sigma}^*(r)}{|r-r'|} \quad (3.12)$$

3.4. Harman Fonksiyonelleri (Hybrid Functionals) (HYB)

Bu yaklaşım EXX ile GGA yaklaşımların karışımıdır. Harman fonksiyonelleri Eşitlik 3.13'e göre hesaplanır, burada a deneysel karışım parametresidir. Literatürde en yaygın kullanılan harman fonksiyoneli B3LYP'dir.

$$E_x^{HYB}[n] = a E_x^{EXX}[n] + (1 - a) E_x^{GGA}[n] \quad (3.13)$$

3.5. Dağınım Düzeltmeli Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı (Dispersion-Corrected Density Functional Theory) (DFT-D)

DFT hesaplamalarında uzun erimli dağınım etkileşimleri özellikle moleküler yapılar için önemli olan van der Waals etkileşimlerini göz ardı eder. 2005 yılında, Neumann ve Perrin yayınladıkları makalede düzlem dalga DFT hesabını VASP [71][72][73] programıyla dağınım düzeltmeli yoğunluk fonksiyoneli kuramını kullanarak yaptılar. Bu kuramın kullanılması moleküler yapıya ait uzun erimli dağınım etkileşimlerini de hesaba katar. Düzlem dalgaların kullanımı periyodik bir sistemin tamamen kuantum mekaniksel hesaplamalar ile ele alınmasına izin verir. Ek olarak dağınım düzeltilmesinin kullanılması örgü enerjilerinin moleküler kristal yapılar için bile güvenilir elde edilmesini sağlar.

- i. Özellikle düşük kalitede veya orta kaliteli deneysel toz kırınım verisi kullanılarak yapılan yapı çözümü uygulamalarında,
- ii. Yapı çözümü sonucunda elde edilen yapıda olağan dışı veya belirsizlik gözlemlendiği durumlarda,
- iii. Hidrojen atomların konumlarını belirlemede,
- iv. Deneysel yollarla elde edilen yapının doğruluğunu kanıtlamada,

dağınım düzeltmeli yoğunluk fonksiyoneli kuramının kullanılması faydalıdır [11].

Deneysel yollarla, özellikle toz kırınımı yöntemiyle elde edilen yapıların, teorik hesaplamalarla doğrulanması, ayrıca desteklenmesi, enerji optimizasyonun dağınım düzeltmeli yoğunluk fonksiyoneli kuramının kullanılması ile yapılır. Doğrulama hesaplamaları genelde iki basamak halinde yapılır. Birinci basamakta yapıdaki molekül veya moleküller serbest iken birim hücre parametreleri sabit tutularak enerji optimizasyonu yapılır. İkinci basamakta ise yapıdaki molekül veya moleküller birim hücre parametreleri ile birlikte serbest bırakılarak enerji optimizasyonu yapılır. Bu hesaplamalarda deneysel yollarla elde edilen yapının uzay grubunun kullanılması ile birim hücre parametrelerine, atom konumlarına ve Z değerine sınırlama getirilir. Dağınım düzeltmeli yoğunluk fonksiyoneli kuramı kullanılarak deneysel olarak elde edilmiş organik kristal yapılar yüksek doğrulukta yeniden elde edilebilir.

Deneysel ile teorik hesaplamalarla elde edilen yapılar karşılaştırılarak önerilen deneysel yapının doğruluğu araştırılır. Düzlem dalga baz seti kullanılırsa (yaygın kullanılan atom merkezli baz set yerine) elektron yoğunluğu Fourier seti ile tanımlanır. PBE ve B3LYP fonksiyonelleri Hartree-Fock fonksiyonelleri ile birleştirilirse harman fonksiyoneli olarak adlandırılan PBE0 ile B3LYP fonksiyonelleri dağınım düzeltmeli yoğunluk fonksiyoneli kuramı uygulamalarında kullanılabilir [74].

Teorik yapı hesaplamaları enerji tabanlı hesaplamalar olup deneysel yapının minimum enerjili yapıya karşı gelmesi gerektiği varsayımına dayanır, ancak sadece deneysel yapının çok yüksek enerjiye sahip olmadığı sonucuna varılabilir. Gerçekten de örgü enerjilerin hesaplanmasında, termal (termodinamik) ve kinetik etkiler göz ardı edilir, böylece kristal yapıların tam olarak tahmin edilemediği sonucuna varılır. Teorik yapı hesaplamalarının sınırlamalarına rağmen, yine de çoğu kristal yapı tahmin çalışmaları deneysel sonuçlar ile uyumlu sonuç vermiştir. Özellikle hidrojenlerin konumlarını belirlemede bu yöntemi kullanmak faydalıdır, çünkü X-ışını toz kırınımı verisi kullanarak hidrojen atomu konumlarını belirlemek zordur. Deneysel X-ışını toz kırınım verisi gerçek uzay çözünürlüğünde yaklaşık 1,5 Å civarında sınırlıdır. Bu değer molekülü kristal yapı içerisinde doğru yerleştirmek için yeterlidir, fakat bağ uzunluğu ve bağ açılarını yüksek doğrulukta arıtmak için yeterli değildir [75]. İyi bir teorik yapı hesabı deneysel yapı çözümünde elde edilmiş yapıya benzer olmalıdır, aksi takdirde yapı tahmininde yeterince başarılı olmamış olur. Bir molekülün kristal paketlenmesinin enerjisi moleküller arası ve konformasyonel enerjiler arasındaki dengeye bağlıdır. Bu nedenle molekül içi ve moleküller arası potansiyel enerjilerinin gerçeğe olabildiğince yakın açıklanması çok önemlidir. Özellikle hidrojen bağı içeren yapılarda molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarının modellenmesinde dengeyi sağlamak çok önemlidir [76].

3.6. Bloch Teoremi, Düzlem Dalga Formülasyonu ve Psüdo Potansiyel

Bir kristal üç boyutlu periyodik düzene sahiptir. Periyodik bir potansiyel ifadesinde Schrödinger denklemi çözümünü açıklamak için F. Bloch tarafından önemli bir teorem ispat edildi:

$$\Psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n\vec{k}}(\vec{r})e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (3.14)$$

Periyodik bir potansiyelde dalga denklemin özfonksiyonları, $e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$ düzlem dalgası ile kristal örgünün periyoduna sahip bir $u_{n\vec{k}}(\vec{r})$ fonksiyonunun çarpımı ile tanımlanır. Burada n band indisi ve $\vec{k}$ birinci Brillouin bölgesi ile sınırlanan dalga vektörüdür. Eşitlik 3.14 yapısındaki tek elektron dalga fonksiyonuna Bloch fonksiyonu denir. Bloch fonksiyonları ilerleyen dalgaların toplamı olarak yazılabilir. İyon merkezlerinin oluşturduğu potansiyel alanda serbestçe dolaşan valans elektronları ilerleyen dalgaları temsil eder.

Düzlem dalgalar kristal katıların *ab initio* hesaplarında baz setleri olarak kullanılır. Bloch teoremi elektronik dalga fonksiyonunun kesikli düzlem dalga seti olarak tanımlanmasına izin verir. Brillouin bölgesinde özel k -nokta seti üretmek için birçok yöntem [77] vardır. İzimli k noktaları katı örneğin hacmi ile doğru orantılıdır. 1973 yılında bulunan Chadi-Cohen yöntemi veya 1976 yılında geliştirilen Monkhorst-Pack yöntemi [78] kullanılarak yalıtkan veya yarı iletken malzemeler için elektronik potansiyel ve toplam enerji için iyi bir yaklaşım elde edilebilir. Küçük sayıda k noktası ile elektronik durumlar hesaplanabilir. Metallerde elektronik potansiyel ve toplam enerjiyi hesaplamak daha zordur, Fermi yüzeyini tam olarak tanımlamak için yoğun bir k -nokta seti gerekir.

Bloch teoremine göre elektronik dalga fonksiyonu her bir $\vec{k}$ noktasında bir kesikli düzlem dalga setine göre seriye açılabilir (Eşitlik 3.15) [79]:

$$\Psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{n,\vec{k}+\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G}) \cdot \vec{r}} \quad (3.15)$$

Burada $\vec{G}$ ters örgü vektörüdür.

Hesaplamalarda bir sınırlama getirmek için sadece belli bir kesilim enerjisinden ($E_{\text{cut-off}}$) küçük enerjili olan düzlem dalga seti kullanılır. Prensipde toplam enerjide yakınsama sağlanana kadar kesilim (cutoff) enerjisi artırılır (Eşitlik 3.16).

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2 \leq E_{\text{kesilim}} \quad (3.16)$$

Elektron iyon yaklaşımında psüdo potansiyel yöntemi düzlem dalga baz setine bir sınırlama getirilir. İç elektronları hareketsiz kabul edildiğinden psüdo potansiyel yönteminde yalnızca değerlik elektronlarını göz önünde bulundurulur. Kohn-Sham eşitliklerinde Coulomb potansiyeli yerine psüdo potansiyel kullanılır [80].

4. X-IŞINI TOZ KIRINIM VERİSİ İLE KRİSTAL YAPININ BELİRLENMESİNDE KULLANILAN PROGRAMLAR

Bu çalışmada X-ışını toz kırınım verisi kullanılarak yapılan kristal yapıların belirlenmesinin indisleme basamağında TOPAS 4.2 [81] (**T**OTAL **P**ATTERN **A**NALYSIS **S**OLUTIONS), EXPO [82] içinde uygulanan NTREOR [83], ITO [84], DICVOL [85] ve McMaille [86] programları kullanıldı. TOPAS 4.2 programının verdiği indisleme sonuçları yapı çözümlerinde kullanıldı. Direkt uzay yöntemlerinden tavlama ile benzetim yöntemi kullanılarak yapılan yapı çözümlerinde DASH 3.3.2 [87] veya FOX (**F**ree **O**bjects for **X**tallography) [88] programları kullanıldı. DASH programı organik bileşenlerin yapısını çözmek amacıyla hazırlanmış bir programdır ve piklerin örtüşme durumuna karşı aşırı duyarlıdır. DASH programıyla yalnızca sinkrotron verisi kullanıldığında başarılı sonuç elde edilebilmiştir. Rietveld arıtım basamağında ise TOPAS akademik [89] veya FullProf programları [90] kullanıldı.

4.1. İndisleme Basamağında Kullanılan Programlar

4.1.1. TOPAS (TOTAL Pattern Analysis Solutions) 4.2 Programı

TOPAS profil analizi yapan grafik tabanlı bir program olup, çizgisel olmayan en küçük kareler fit metoduna dayanır. TOPAS, evrişim tabanlı temel parametre yaklaşımı içeren ve makro esnek bir dil kullanan bir programdır. Etkileyici nümerik kararlılığa sahiptir. TOPAS programında herhangi sayıda toz deseni, herhangi sayıda yapı, fazı ve *hkl* fazı ile aynı anda çalışılabilir. Herhangi pik şekli ve pik açısı bağıllığı, minimum sayıda profil parametresi kullanılarak tanımlanabilir. TOPAS, çeşitli tipteki X-ışını ve nötron kırınım analizlerinde kullanılabilir. Laboratuvar ve sinkrotron X-ışını verisinden, sabit dalgaboylu (CW) ve TOF (Time-of-flight) nötron verisine ve diğer XY veri tipleri (enerji dağılımlı X-ışını floresans

analizi (XRF), emisyon spektrometresi (OES),...v.b.) ile çalışabilme olanağı sunar. Cihaz ve örnek katkısının belirgin ayrıştırılması ilkesine dayanır.

TOPAS iki modda çalıştırılabilir. GUI (Graphical User Interface) modda parametre girişi grafiksel arayüzü ile kontrol edilir. Launch modu ise not defteri ile de açılabilen, giriş dosyası *.inp ile aktif hale getirilir. Launch modu ile bütün hesaplamalar yapılabilir. Toz kırınım deseninden yapı çözümü ve arıtımı için gerekli olan her bir adım TOPAS programında kolaylıkla uygulanabilir.

- Katı modelleme editörü yardımıyla molekülün z-matrisi programa uygun formata hazırlanabilir.
- Tek pik ve tüm toz kırınım deseni fiti için kolaylıkla kullanılabilir.
- LSI (iterative least square indexing) indisleme yöntemi en küçük kareler yöntemi hesaplamalarında d-değerlerini kullanır. TOPAS programı indisleme sonucunda en olası çözümden, en az olasılıklı çözüme (Goodness-of-fit) kadar birim hücrelerin hacmine karşı grafik ve sonuç dosyası hazırlar. LP (lattice parameters search) birim hücre parametreleri araştırma yöntemi ise, ancak birim hücre parametre değerleri yaklaşık olarak biliniyorsa kullanılabilir. Bu indisleme yöntemi Monte Carlo tabanlı olup, d-değerlerini kullanmadan tüm toz kırınım desenini ayrıştırır. Bu indisleme sonucunda birim hücre parametrelerinin tam değerleri bulunur.
- Tüm toz deseni ayrıştırılması yani Pawley ve LeBail uyum yöntemleri uygulanabilir.
- Rietveld yapı arıtımı ve kantitatif faz analizi yapılabilir. TOPAS programında çok fazlı toz deseninde fazlar eş zamanlı değerlendirilebilir. Arka plan unsurlarının doğru bir şekilde tanımlanmasına olanak sağlar, ek fazların varlığı belirlenebilir.
- Yük çevrimi (charge flipping) ve tavlama ile benzetim yöntemi kullanılarak yapı çözümü yapılabilir.
- Fourier haritalama yöntemi uygulanabilir, böylece yapı çözümü doğrulanır ve yapıda eksik olan atomların koordinatları bulunur [81].

4.1.2. EXPO Programı

EXPO2014 programı EXPO2009'un geliştirilmiş halidir. EXPO2014 programı ile toz kırınımı verisinden yapı çözümü için her bir adım uygulanabilir. Direkt, Patterson, direkt uzay veya hibrid yaklaşımları ile yapı çözümü yapılabilir. Programın tasarlanmasında minimum giriş bilgisinin yeterli olması, otomatik çalışması, kullanıcı müdahalesinin az olması ve grafik ara yüzünün kullanıcıya kolaylık sağlaması dikkate alınmıştır [82].

4.1.3. ITO (Automatic Powder Indexing by Zone Indexing)

ITO programında tümdengelim metodu esas alınır. Metot orijinal olarak Runge tarafından tanımlandı. Program de Wolff tarafından daha da geliştirildi. Bu paket programının ilk sürümü Visser tarafından yazıldı. Sürekli olarak tekrar geliştirilip gözden geçirildi ve son düzenlemesi 1986'da tamamlandı. ITO programı toz desenlerindeki birim hücreyi bulmak için yapılan programlardan biridir. İndisleme çözümlerini bulmak için istatistiksel bir metot kullanır. İndisleme oldukça hızlıdır ve bundan dolayı bu program çok tercih edilir [18]. ITO programı ters uzayı bölgelere ayırıştırır. Program ters örgüyü bulmak için eş zonlar seçer. Orijini içeren ters örgü düzlemleri bulur. Doğrusal olan herhangi iki ters örgü düzlemi kesişir. Eğer iki ters örgü düzlemi arasındaki açı bulunabilirse ters örgü tanımlanabilir. En olası birim hücreyi, birim hücreyi küçültme yöntemini kullanarak bulur. Program bulduğu her bir çözümü deneysel veri ile karşılaştırır ve kalite kriterini (Figure of Merit) hesaplar [84].

- Zonlar bulunur ve küçültülür.
- Herhangi iki baz vektörünün yarıya bölünüp bölünemeyeceği test edilir. En küçük kareler yöntemi ile parametreler artırılır. Bulunan zonun olasılığı hesaplanır.
- Genel sırada bir çift zon bulunur ve iki zon arasındaki açı belirlenir.
- Bulunan örgü küçültülür.

ITO13 ve ITO15 en sık kullanılan sürümleridir. Toplamda 20-35 peş peşe Bragg piki kullanılması tavsiye edilir. Kullanılacak maksimum pik sayısı ise 40'dır. Program düşük simetrikli kristal sistemlerinde (triklinik, monoklinik, ortorombik) oldukça etkili çalışır. Safsızlık piki olan toz kırınım desenini; TREOR'a benzer şekilde ITO'da başarılı

indisleyebilir. Atlanan ve indislenmemiş piklerin maksimum sayısı kullanıcı tarafından belirtilen parametrelerdir. ITO sıfır kayma kontrolü de yapar [17].

4.1.4. DICVOL (Powder Indexing Program by Dichotomy Method)

DICVOL'un algoritması ters uzayda değil direkt uzayda çalışır. DICVOL programı eksen açıları ile birim hücre kenar uzunluklarının değiştirilmesiyle çözüm bulmaya çalışır. Bir deneme-yanılma (trial-and-error) programıdır ve dikotomi yöntemini (iki eşit parçaya ayırmak üzere büyüme noktasından ikiye bölünerek dallanma) kullanarak birim hücre boyutlarını ve birim hücre eksenleri arasındaki açıları değiştirerek indisleme yapma temeline dayanır [85]. Yüksek simetrlili kristal sisteminden düşük simetrlili kristal sistemine doğru arayış devam eder [18]. En küçük birim hücre parametrelili ve en olası çözümü bulmak için dikotomik prosedürle basamaklı olarak hacim indirgenir. n bilinmeyen birim hücre örgü parametreleri olmak üzere, çözüm araştırılması n boyutlu uzayda gerçekleşir. Ortorombik kristal sistemi için $n = 3$ ve daha yüksek simetrililerde $n = 1$ ve 2 kullanılır. Monoklinik ve triklinik kristal sistemlerinde sırasıyla $n = 4$ ve $n = 6$ kullanılır. Parametre uzayında bir nokta seçilir ve buna göre bir birim hücre seçer. Seçilen birim hücreyi küçülterek yansımaları indislemeye çalışır. Sonuç başarısız olursa bu hücreyi iptal eder ve yeni bir birim hücre seçer.

Giriş parametrelerin seçimi (örn. örgü sabitlerinin limitleri ve hacim, kristal sistemlerin testlerinin seçimi, pik konumlarındaki mutlak hatanın belirlenebilmesi) kullanıcı için kolaylık sağlar. DICVOL başarılı sonuçlar veren bir indisleme programıdır, ancak düşük simetrlili monoklinik, triklinik ortorombik sistemlerin indislenmesinde zorluk yaşanabilir. TREOR'a benzer şekilde herhangi bir kristal sistemin testi eklenebilir veya çıkartılabilir. Kalite kriterini (Figure of Merit) artırmak düşük simetrlili yapılarda sonuç bulmak için kullanılabilir. DICVOL 91 olası safsızlık pikleri veya sistematik hataları değerlendirmek ve düzeltmek için tasarlanmadı. Yeni sürümleri DICVOL 04 [91] veya DICVOL 06 sıfır kayma kontrolü yapar, programın sistematik hatalı Bragg piklerini otomatik atlama özelliği vardır. Güvenilir bir indisleme için en az 20 veya daha fazla düşük açılı Bragg piki kullanılması tavsiye edilir [17].

4.1.5. TREOR (Trial-and-Error Powder Indexing Program)

Bu programın kullanımı oldukça basittir. İsveçli bilim adamı Prof. Dr. Per-Eric Werner tarafından yazılmıştır, Fortran programa dili kullanılmıştır. TREOR programı deneme-yanılma yöntemini kullanarak indisleme yapar. Bu program kübik, tetragonal, hegzagonal, ortorombik, monoklinik ve triklinik simetrilerde ayrı rutinler kullanır. Program kübik simetriden başlayarak triklinik simetriye kadar daha düşük simetrileri test eder. TREOR programı, en düşük Bragg açısındaki piklerin seçilen baz çizgileri (kırınım çizgisi) için miller indislerinin permütasyonu yapma (yani kırınım çizgilerinin değişik sıralarda dizilmeleri) temeline dayanır.

Basit pikler gibi görünen ama birbiriyle ilişkilendirilen pik pozisyonları arasında bir ilişki kurmaya çalışır. Önce baz çizgileri indislenir, daha sonra da birim hücre parametreleri belirlenir ve geri kalan çizgiler indislenir [92]. Ortorombik testi için genelde 5 baz çizgisi yeterlidir. Genellikle 7 baz çizgisi monoklinik testi için yeterlidir, fakat artırılması gerekebilir. Bu yöntem oldukça basit ve kullanışlı olmasına rağmen, başarılı sonuç alınabilmesi için yüksek kaliteli veri gereklidir. Kullanıcı tarafından maksimum birim hücre hacmi ve örgü sabitleri verilmelidir. Ortorombik ve daha yüksek simetrlili birim hücreler için bu parametreler çok önemli değildir ve standart değerde verilebilir ($V_{max} = 2000 \text{ Å}^3$ ve örgü sabiti olarak maksimum 25 Å alınır). Fakat monoklinik simetri için ilk denemede $V_{max} = 1000 \text{ Å}^3$ olması gerektiği görülmüştür, sonrasında hacme periyodik olarak 500 Å^3 eklenerek artırılabilir. Küçük hacimli birim hücrede indislenen baz çizgi sayısı, büyük hacimli hücredekinden daha az olabilir. Fakat doğru indisleme sonucu incelendiğinde, küçük hacimli birim hücrenin doğru sonuç olma olasılığının daha yüksek olduğu söylenebilir. Genelde 25 düşük açılı Bragg piki kullanılır. TREOR90 başarılı indisleme sonucu veren bir programdır, indislenmeyen en fazla üç safsızlık pikini tolere edebilir [17].

4.1.6. McMaille (Monte Carlo Powder Indexing Program)

McMaille Fransızca kelimesinde “maille” birim hücre, “MacMy” benim hücremi yap anlamına gelir [93]. Bu program parametre uzayında çalışır. Öncelikle bir set birim hücre parametresi rastgele Monte Carlo yöntemi ile seçilir, ilgili pik konumları genel formülden hesaplanır ve miller indisleri atanır. Bir birim hücre çözüm önerisinin test edilmesi için bulunan düzlemler arası uzaklık (d) ve pik şiddet değerleri (I) deneysel veriler ile karşılaştırılır. Şiddetlerin karşılaştırılmasında eşleşmeyen şiddetlerin toplam şiddetin %10-15 kadarından daha az olması gerekliliği vardır, bu da toleransı artırır. Sıfır nokta hatasına karşı tolerans $[0,05^\circ]$ değerine kadardır. Bu programdaki ana sıkıntı düşük simetrilerdeki çözüm bulma süresinin uzun olmasıdır. Bütün kristal sistemleri ve büyük birim hücre parametreleri için iyi bir araştırma saatler sürebilir, eğer kristal sistemi monoklinik veya daha yüksek simetrlili ise, bir dereceye kadar kompleks yapılar için $V < 2000 \text{ Å}$ olmak üzere, çözüm birkaç dakika içerisinde bulunur. Üç indislenmemiş pik tolere edilebilir [86].

4.2. Yapı Çözümü Basamağında Kullanılan Programlar

4.2.1. DASH Programı

DASH kullanıcı kolaylığı sağlayan grafiksel tabanlı, kristal yapıyı X-ışını toz kırınımı verisinden çözmeye çalışan, moleküler yapılar için optimize edilmiş bir paket programdır. Moleküler modeller çeşitli formatlarda okunabilir ve otomatik olarak z-matrisine çevrilip esnek torsiyon açıları otomatik olarak tanımlanır. Tavlamayla benzetim tekniği uzayda global minimum araştırılırken kullanılır. Tavlamayla benzetim tekniğindeki süreç oldukça hızlıdır. Bu durum kısmen de olsa tüm toz kırınım deseni yerine ilgili entegre şiddetleri kullanmasından kaynaklanır. Yapının otomatik minimizasyonu tavlamayla benzetim tekniği ile elde edilir, çözümler otomatik olarak kayıt edilir. DASH öncelikli olarak, çalışılan malzemenin moleküler konfigürasyonu bilinen, organik ve organo-metalik molekülü malzemelerin yapı çözümünün yalnızca X-ışını toz kırınımından (PXRD) elde edilmesi amacıyla hazırlanmış bir paket programıdır. DASH programı ilk kez 1998’de kapsaisin, tiyotiksen ve promazin hidroklorid kristal yapılarının sinkrotron PXRD verisinden çözülmesi ve yayınlanmasında kullanıldı [87].

4.2.2. FOX Programı

Toz kırınımı verisinden (X-ışını ve nötron) kristal yapının belirlenmesi amacıyla FOX programı ücretsiz olarak kullanılabilir. Bu program direkt uzayda yapıyı çözmede global optimizasyon tekniğini kullanır. Her bir deneme konfigürasyonunu değerlendirmek için yeterli birkaç kriteri kullanan modüler bir programdır (örneğin çoklu desen). Örnek moleküldeki yapı bloklarını (örneğin polihedra veya moleküller) tanımlayabilir. Özel konum ile komşu bloklar arasında paylaşılan özdeş atomların işlenmesi kolaydır. Bu nedenle yapı blokları arasındaki bağlantı ile ilgili varsayım yapmadan doğru yapıyı bulabilir ve çeşitli malzemeler için uygulanabilir. Global optimizasyon algoritması olarak tavlama benzetim ve paralel tavlama teknikleri kullanılabilir [88].

4.3. Rietveld Arıtım Basamağında Kullanılan Programlar

4.3.1. TOPAS Akademik Programı ve Programla Uygulanan Rietveld Arıtım

TOPAS 4.2 programı kullanarak yapılan bütün hesaplamaları TOPAS akademik programı kullanarak da yapmak mümkündür. Ancak TOPAS akademik programının grafiksel arayüzü direkt çalışmaz, bunun yerine program Jedit programı arayüzü ile çalıştırılmaktadır. TOPAS akademik programında giriş dosyası *.inp uzantılı olup, yapılan hesaba göre kullanılacak yapısal bilgiler ve profil bilgisini içerir. Bu çalışmada TOPAS akademik programı kullanılarak yapılan Rietveld arıtımında, bağ uzunluğu, bağ açısı ve düzlemsellik sınırlamaları kullanılmıştır. TOPAS programında *.inp dosyasına atomların koordinat bilgisinden sonra bağ uzunluğu komut satırı **Distance_Restrain(sites, t, t_hes, tol, w_{scale})** ve bağ açısı komut satırı **Angle_Restrain(sites, t, t_hes, tol, w_{scale})** formatlarında yazılır. Burada öncelikle ilgili atomların etiketi (sites) yazılır. Daha sonra ilgili atomlar arasındaki bağ uzunluğunun/açısının olması beklenen değeri (t), ardından şu andaki değeri (t_hes) Å birimi cinsinden uzaklık veya açı (°) değerleri yazılır. tol değeri yine Å biriminde uzaklık veya açı (°) değeridir. tol değeri beklenen uzaklık/açı değerinden sadece sapma olabileceği öngörülüyorsa kullanılmalıdır, çünkü tol değeri $t - tol < t < t + tol$ beklenen t değer aralığını genişletmiş olur, aksi durumda sıfır değeri kullanılmalıdır. w_{scale} ise, sınırlama şartına uygulanan ağırlıklandırma sabitidir. w_{scale} değerini bir şartın yerine getirilmesinin diğerinden daha öncelikli olduğu durum varsa, o sınırlama için farklı değerlerde kullanmak gereklidir.

Düzlemsellik sınırlama komutu düzlemsel olması gereken atom halkalarına uygulanır. Düzlemsellik sınırlama komutu *.inp dosyasına **Flatten(sites, t_hes, tol, w_{scale})** formatında yazılır. Düzlemsellik sınırlama komutunun yazılmasında öncelikle ilgili halkanın atomlarının etiketi (sites) yazılır. Daha sonra halkanın şu anda olan düzlemsellikten sapma miktarının Å biriminden değeri (t_hes) belirtilir. tol değeri yine Å birimindedir ve düzlemsellikten sapma varsa kullanılır, aksi durumda sıfır değeri kullanılmalıdır. w_{scale} ise sınırlama şartına uygulanan ağırlıklandırma sabitidir.

Özellikle bağ uzunluğu sınırlaması kullanılmasına rağmen, sınırlama şartının yeterince yerine getirilmediği gözlenebilir. Bu çalışmada TOPAS akademik programıyla yapılan denemede Rietveld arıtmaları uygulandığında böyle bir durumla karşılaşılmıştır. **penalties_weighting_K1 value** komutun *.inp dosyasında sınırlama komutlarının başında w_{scale} ağırlıklandırma sabitine ek olarak kullanıldığında, bu sorunun çözüldüğü görülmüştür. Burada K1 değeri bir sınırlamanın penaltı fonksiyonuna uygulanan ağırlıklandırma sabitidir. K1 faktörünü anlayabilmek için aşağıdaki eşitlikler incelenmelidir.

Moleküler fragmentlerin bağ uzunluklarının TOPAS akademik programında sınırlandırılması Eşitlik 4.1 ile tanımlanır.

$$M = M_{ex} + M_{res} = \sum_m w_m \{Y_{o,m}(\text{ölç}) - Y_{o,c}(\text{hes})\}^2 + \chi^2 \left(\sum_j \left\{ \frac{D_j(\text{ölç}) - D_j(\text{hes})}{\sigma_j} \right\}^2 \right) \quad (4.1)$$

Eşitlik 4.1'deki ilk terim deneysel veridir. Burada $Y_{o,m}$ ve $Y_{o,c}$ sırasıyla m noktasında toz desenin profil şiddeti gözlenen ve hesaplanan verileri, m veri noktası, w_m verilen bir m veri noktası için sayma istatistiğine göre ağırlıklandırmasıdır ve Eşitlik 4.2 ile tanımlanır. Burada $\sigma(Y_{o,m})$ değeri $Y_{o,m}$ değerinin standart sapmasıdır. $D_j(\text{ölç})$ değişkeni kullanıcı tarafından belirlenen sınırlama değeridir.

$$w_m = 1/\sigma(Y_{o,m})^2 \quad (4.2)$$

Ayrıca Eşitlik 4.1'deki χ^2 değeri Eşitlik 4.3'deki gibi tanımlanır.

$$\chi^2 = \chi_1^2 + \chi_2^2 \quad (4.3)$$

Eşitlik 4.3'deki χ^2 değerleri Eşitlik 4.4 ve 4.5 ile hesaplanır.

$$\chi_1^2 = K \sum_{m=1}^M w_m (Y_{o,m} - Y_{c,m})^2 \quad (4.4)$$

$$\chi_2^2 = K K_1 \sum_{m=1}^M K_{2,p} P_p \quad (4.5)$$

Eşitlik 4.4 ve 4.5'deki K değeri ise Eşitlik 4.6 ile hesaplanır.

$$K = 1 / \sum_{m=1}^M w_m Y_{o,m} \quad (4.6)$$

Eşitlik 4.5'deki P_p sınırlamaların penaltı fonksiyonları, M penaltı fonksiyon sayısı ve K_1 ile $K_{2,p}$ penaltı fonksiyonuna uygulanan ağırlıktır [94]. Eşitlik 4.5'deki K_1 değeri bir sınırlamanın penaltı fonksiyonuna uygulanan ağırlıklandırmasıdır ve kullanıcı tarafından kontrol edilir. K_1 kullanım değeri genelde 1 iken özellikle organik yapıların arıtımının başında 10 olarak kullanılması tavsiye edilir. Arıtımın son döngülerinde K_1 değerinin düşürülmesi uygundur, hatta uygun ise sınırlandırma tamamen kaldırılabilir.

Hidrojen atomunun bağlı olduğu atom ile beraber hareket edebilmesi için *.inp dosyasının atom koordinatların bilgisi olduğu bölüme **H_ride(h_site, c_site, xv, yv, zv, beqcv)** komut satırı yazılmalıdır. Yazılması gereken nicelikler sırasıyla hidrojen atomunun etiketi (h_site), taşıyıcı atomun etiketi (c_site), hidrojen atomunun koordinatları (xv, yv, zv) ve taşıyıcı atomun izotropik termal parametresidir (beqcv) [95].

4.3.2. FullProf Programı ve Programla Uygulanan Rietveld Arıtımı

Bu program temel olarak Rietveld analizi yapmak için tasarlanmıştır. FullProf programı profil arıtımını nötron (nükleer ve manyetik saçılmalar) ve sabit ya da değişken 2θ kırınım açısı boyunca toplanmış X-ışını toz kırınım verisi için yapma olanağı tanır. Bu program ile enerji dağılımlı X-ışını verisi hesaplamaları da uygulanabilir. FullProf programının ilk

versiyonu DBW3.2S (Versiyon 8711 ve 8804) kodu ile başlanarak geliştirildi, bazı temel alt programların yalnızca adı aynı kaldı.

FullProf programının bazı önemli özellikleri [90]:

- Laboratuvar ve sinkrotron X-ışını kırınımı verisi kullanılabilir.
- Nötron sabit dalgaboylu (CW) ve TOF (Time-of-flight) kırınım verisi kullanılabilir.
- Bir veya iki dalgaboyu (olası farklı profil parametreleri) ile toplanmış veri için kullanılabilir.
- Arka plan pik kuyrukları arasındaki noktaları seçerek bunların interpolasyonu ile, değişken fonksiyon katsayıları ile veya Fourier süzgeçleme ile tanımlanabilir.
- Her bir faz için farklı pik şekil fonksiyonu seçme olanağı tanır: Gaussian, Lorentzian, modifiye edilmiş Lorentzian, pseudo-Voigt, Pearson-VII, Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt, nümeriksel, kesikli (split) pseudo-Voigt ve TOF için bir Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt çift eksponansiyel evrişimi.
- Çoklu faz (16 faza kadar) ile çalışabilme olanağı tanır.
- İki farklı fonksiyon kullanılarak tercihli yönelim düzeltmesi yapılabilir.
- Farklı ölçüm geometrileri için soğurma düzeltmesi yapma olanağı tanır.
- Üç ağırlıklandırma şemasından birini seçme olanağı vardır. Bunlar standart en küçük kareler (standart least squares), en olası benzerlik (maximum likelihood) ve birim ağırlıktır (unit weights).
- Manyetik yapı arıtımı yapma olanağı tanır.
- FWHM'nin hkl 'ye bağlı boyut ve gerinim etkilerini analiz etme olanağı tanır.
- Tüm profil fiti yalnızca uygun birim hücre parametreleri ve profil parametreleri ile yapılabilir.
- Yapı faktörü hesaplamalarına gerek kalmadan kantitatif analiz yapma olanağı tanır.
- Sınırlayıcı kullanma olanağı tanır, sınırlamalar program tarafından otomatik üretilebilir.
- Kompleks objelerin (plastik kristaller) şekil faktörü arıtımı yapılabilir.
- Tek kristal veya polikristal örnekler için kullanılabilir.

- Nötron (veya X-ışınları) toz kırınım deseni, X-ışını (veya nötron) entegre şiddetleri ile karıştırılabilir.
- Çoklu desen ile çalışma olanağı tanır. Örneğin birkaç toz kırınımı deseni ağırlıklandırma şeması kontrolü ile karıştırılabilir.
- Entegre şiddet verisi kullanılarak Monte Carlo/tavlamayla benzetim yöntemleriyle yapı çözümü yapma olanağı tanır.

FullProf giriş dosyası *.pcr uzantılı olup, yapısal ve pik şekil bilgisini içerir. *.pcr dosyasını hazırlamak ve anlamak için [96][97] referansları kullanılabilir, bu referanslarda her bir komutun anlamı açıklayıcı bir şekilde anlatılmıştır. Bir simülasyon uygulanırken, doğru hazırlanmış bir giriş dosyası (*.pcr) olmak zorundadır. Profil arıtımına başlarken en iyisi *.pcr dosyasının bir kopyasını almaktır, çünkü üzerine yaz komutu ile her bir adımda *.pcr dosyası yeniden değişir. Kompleks yapılar için bağ uzunlukları ve açılarında sınırlayıcı veya katı cisim sınırlayıcısı (rigid body restraint) kullanmak gerekir [98]. Moleküler fragmentlerin bağ uzunluklarının FullProf programında sınırlanması Eşitlik 4.7 ile tanımlanır. Eşitlik 4.7'deki χ^2 değeri Eşitlik 4.8 ile bulunur.

$$M = M_{ex} + M_{res} = \sum_i w_i \{y_i(\text{ölç}) - y_i(\text{hes})\}^2 + \chi^2 \left(\sum_j \left\{ \frac{D_j(\text{ölç}) - D_j(\text{hes})}{\sigma_j} \right\}^2 \right) \quad (4.7)$$

$$\chi^2 = \frac{1}{N-P} \sum_i w_i \{y_i(\text{ölç}) - y_i(\text{hes})\}^2 \quad (4.8)$$

Eşitlik 4.7'deki ilk terim deneysel veridir, gözlenen $y_i(\text{ölç})$ değeri tek bir toz desenin (veya birkaç toz desenin) profil şiddeti veya tek kristalin yapı faktörünün karesi olabilir. $D_j(\text{ölç})$ değişkeni kullanıcı tarafından belirlenir. Bu değer atom çifti arasındaki beklenen mesafe, üç atom arasındaki beklenen bağ açısı veya arıtılan parametrelerin kullanıcı tarafından öngörülen değerleri olabilir.

Çalışılan modelin serbest parametresi (P) belirli sayıda kullanılır. Sınırlamanın standart sapması kullanıcı tarafından kontrol edilir ve ayarlanır. Küçük standart sapma değeri (sigma) kullanmak belirli sınırlayıcı ağırlığını yüksek tutmak anlamına gelir. FullProf programında bağ uzunlukları ve bağ açılarının sınırlanmasında kullanılan bağıntı Eşitlik 4.9 ile verilir [99].

$$M_{res} = \chi^2 \left(\sum_j \left\{ \frac{d_j(\text{ölç}) - d_j(\text{hes})}{\sigma_{d_j}} \right\}^2 + \sum_k \left\{ \frac{\theta_k(\text{ölç}) - \theta_k(\text{hes})}{\sigma_{\theta_k}} \right\}^2 \right) \quad (4.9)$$

Her bir uzunluk sınırlaması komutu aşağıdaki gibi FullProf programı *.pcr dosyasına uygun yerde yazılır:

CATOD1 CATOD2 ITnum T1 T2 T3 Dist Sigma

CATOD1 ve **CATOD2** değerleri asimetrik birimde ilgili atomların isimleridir ve atom koordinat listesinde olduğu şekilde verilmesi gerekir. ITnum rotasyonel simetri operatör sayısıdır (FullProf kullanım kılavuzunda verilmiştir) ve (T1, T2, T3) simetri operatörünün ötelenme kısmıyla ilgilidir. Bu simetri operatörünün ikinci atomun konumunun birinci atom konumuna olan uzaklığını hesaplamak için uygulanır. “Dist” tanımlanan mesafe ve “sigma” ise kullanıcı tarafından belirlenen standart sapmadır.

Açı sınırlaması komutu *.pcr dosyasında uzunluk sınırlama komutu bölümünden sonra yazılmalıdır. Her bir açı sınırlaması komut içeriği:

CATOD1 CATOD2 CATOD3 ITnum1 ITnum2 T1 T2 T3 t1 t2 t3 Ang1 Sigma

ile verilir. Açısı hesaplanacak merkez atom **CATOD2**'dir. Sembollerin anlamı uzaklık sınırlama bölümündeki ile aynıdır [99].

“CFML_Restraints.tpcr” dosyası *.pcr dosyasında jdi = 3 komutu yazılarak FullProf programı tarafından otomatik hazırlanır. Bu dosyada program tarafından önerilen her bir atomun konumuna göre komşu atomlar ile aralarındaki sınırlama komut satırları yazılıdır. Kullanıcı uygun gördüğü sınırlama komutlarını kopyalayıp kullanabilir. Bu dosya sadece bir öneri dosyası olup, kullanıcı tarafından değiştirilmek istenen değerler varsa yeniden belirlenip yazılır ve arıtımı nasıl etkilediği gözlenir. Arıtımda, yüksek oranda korelasyona neden oluyorsa sigma değerini büyütmek faydalıdır.

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

1,2,4-triazoller ve onların kondanse türevleri üzerinde yapılan antikanser aktivite çalışmalarında umut verici sonuçlar elde edilmiştir ve yapılan epidemiyolojik çalışmalar, uzun süre ve düzenli NSAİ ilaç (ibuprofen, flurbiprofen, naproksen) kullanan bireylerde kanserin görülme sıklığında bir azalma olduğunu göstermiştir. Bu bilgiler ışığında antikanser etki göstermesi beklendiği için yapısında NSAİ ilacı artığı taşıyan 1,2,4-triazolo-[3,4-*b*]-1,3,4-tiyadiazin ve 1,2,4-triazolo[3,4-*b*]-1,3,4-tiyadiazol yapısında yeni bileşikler Prof. Dr. Birsen Tozkoparan danışmanlığında Dr. Sevim Peri Aytaç tarafından sentezlenmiştir. İncelenilen triazol ve türevi örnekler iki gruba ayrılmaktadır. Birinci grup örnekler 1,2,4-triazol-[3,4-*b*]-1,3,4-tiyadiazin halka sisteminden, ikinci grup örnekler ise 1,2,4-triazol-[3,4-*b*]-1,3,4- tiyadiazol halka sisteminden ve fonksiyonel gruptan oluşur. Her iki grup örnek için fonksiyonel grup olarak farklı kimyasal orantılı oksijen, karbon, flor, ibuprofen, klor, kükürt, hidrojen kullanılmıştır [100].

Ayrıca Sevim Peri Aytaç'ın doktora tezi çalışmasında moleküler yapı üzerinde yapılan değişikliklerin aktivite üzerindeki etkilerinin açıklanması hedeflenmiştir. Bu amaç doğrultusunda bu tez çalışmasında antikanser aktiviteye sahip bazı kondanse triazol türevlerinin kristal ve moleküler yapıları belirlenmiştir. Bazı bileşiklerin yapıları yüksek çözünürlüklü sinkrotron X-ışını toz kırınımı verisi ile bazı bileşiklerin yapısı ise laboratuvar tipi X-ışını toz kırınımı verisi kullanılarak belirlendi. X-ışını toz kırınımı verilerinden kristal yapının belirlenmesinde, sırasıyla; ölçüm için örnek hazırlama ve veri toplama, birim hücre parametrelerinin ve uzay grubunun belirlenmesi (indisleme), tüm toz kırınım deseni uyumu (Pawley/Lebail), tavlama ile benzetim yöntemiyle yapı çözümü ve yapının Rietveld arıtımı basamakları takip edildi. Bileşik 1, 2, 3 ve 4'ün sinkrotron X-ışını toz kırınımı verileri "Ulusal Argonne Laboratuvarı"nda 11-BM demet yolunda e-posta programı (mail-in program) aracılığıyla toplandı. Bileşik 5, 6 ve 7'nin X-ışını toz kırınımı verileri Mo anotlu "Bruker D8 Advance" X-ışını difraktometresi ile ölçüldü. Bileşiklere ait PXRD desenleri 9.1. Ek 1'de (Şekil 9.1-Şekil 9.7)'de verildi. Bu tez çalışmasının indisleme basamağında TOPAS 4.2, McMaille, DICVOL, ITO ve EXPO programları kullanıldı. Yapı çözümü ve Rietveld arıtmaları uygulamadan önce tüm toz kırınım deseni ayrıştırılması (Pawley veya LeBail uyumları) ilgili programlarda uygulandı. Yapı çözümlerinden önce tüm toz kırınım deseninin ayrıştırılmasındaki amaç, hesaplanan X-ışını toz kırınım deseninin ölçülen X-ışını

toz kırınımı deseniyle karşılaştırılmasında kullanılan entegre şiddetleri belirlemektir. Rietveld arıtmılarından önce Pawley veya LeBail uyumlarının uygulanmasının nedeni ise, doğru belirlenmiş profil ve arka plan parametrelerinin elde edilmesidir. Bu çalışmada yapı çözümleri ve Rietveld arıtmıları farklı programlarda uygulandığı için bu basamak tekrarlanmıştır, aynı program ile hesaplamalara devam edilseydi bu işlemin bir kez yapılması yeterli olurdu. Anizotropik pik genişlemesi gözlenen X-ışını toz kırınımı desenleri (Bileşik 2 ve Bileşik 3) için FullProf programında izotropik ve anizotropik olmak üzere iki tip model ile LeBail uyumu kullanarak mikroyapı analizleri yapıldı. Çıkan sonuçlar doğrultusunda arıtım parametrelerinde küresel harmonikler kullanılarak, anizotropik boyut genişlemesi düzeltilmesi yapıldı. Yapı çözümü basamağında FOX veya DASH paket programlarıyla tavlama ile benzetim yöntemi uygulandı. Bu çözüm yönteminde kullanılan ön molekül geometrik bilgisini hazırlamak için Avogadro veya Gaussian programları kullanıldı. X-ışını zayıf saçma güçleri nedeniyle, hidrojen atomları kaldırıldı ve hidrojen atomları arıtımın son basamağına kadar dahil edilmedi. Sınırlamaların kullanımı yapısal modelin geometrisinin kimyasal olarak anlamlı kalmasını sağlar. Bu nedenle Rietveld arıtımı basamağında hafif sınırlama olarak bağ uzunluğu, bağ açısı ve bazen düzlemsellik sınırlaması da dahil edilerek FullProf veya TOPAS akademik v5.1 paket programları kullanıldı. Arıtımın son basamağından önce hidrojen atomlarının konumları Crystals programı ile hesaplandı. Hidrojen atomları her iki Rietveld arıtım programında farklı ele alındı. FullProf programında hidrojen atomlarının bağ uzunlukları ve bağ açılara da sınırlama getirilerek, hidrojen atomlarının koordinatları sabit tutuldu. TOPAS akademik v5.1 programında hidrojen ve komşu atom arasındaki uzaklığı sınırlayan makro kullanılarak, hidrojen atomları bağlı olduğu karbon atomuyla beraber hareket ettirildi.

Teorik hesaplamalarla X-ışını toz kırınımı deseninden bağımsız olarak yapıya ait bilgi edinilmesi nedeniyle, özellikle sınırlı X-ışını laboratuvar toz kırınımı verisi ile bulunan yapıların teorik hesaplamalarla desteklenmesi amaçlanmıştır. Çünkü X-ışını toz kırınımı verisi ile molekül/moleküller kristal yapı içerisinde doğru yerleştirilir, fakat bağ uzunluğu ve bağ açıları yüksek doğrulukta arıtilamaz. Bu nedenle uygulanan Rietveld arıtmılarında sınırlamalar kullanılmıştır. Sınırlama olarak kullanılan bağ uzunluğu ve bağ açısı değerleri ya literatürdeki benzer yapılardan ya da teorik hesaplamalarla elde edilen yapılardan alınmıştır. Ayrıca teorik hesaplamalarda yapıdaki bütün atom konumları ile birlikte optimize edildiği için, güvenilir hidrojen bağı geometrisi elde edilir. Bu nedenle tez çalışmasının ilerleyen

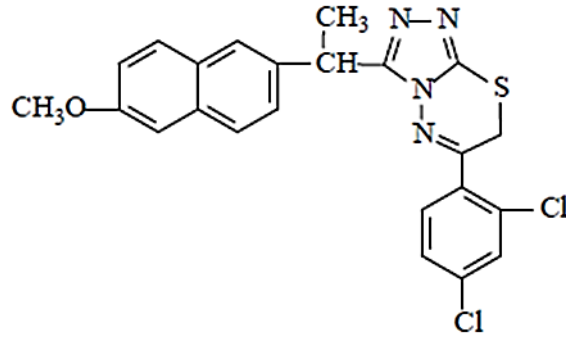
safhalarında Bileşik 4, Bileşik 5, Bileşik 6 ve Bileşik 7'ye ait yapıların teorik yapı hesapları yapılmıştır. Bulunan deneysel yapılar Yrd. Doç. Dr. Arzu Karayel tarafından optimize edildi. Bu teorik hesapların sonuç dosyaları tarafımdan işlendi, analiz edildi ve yorumlandı.

5.1. GRUP A: Sinkrotron X-Işını Toz Kırınımı Verisinden Yapı Analizi

Bu grupta incelenilen toz örneklerin kırınım deseni öncelikle Mo-anotlu Bruker D8 Advance X-ışını difraktometresi kullanılarak ölçülmüştür. Piklerin yoğun olarak üst üste gelmesi sonucunda, piklerin konumu ve şiddet bilgisi güvenilir olarak elde edilemediğinden bazı yapıların yapı çözümünde zorluk yaşanmıştır. Yüksek çözünürlüklü veri ile bu sorunu belli ölçüde aşabilmek için sinkrotron ölçümü yapılması gerektiğine karar verilmiştir. Bu nedenle “Ulusal Argonne Laboratuvarı”na (11-BM mail-in programı) öneri hazırlanmış ve bu önerinin kabul edilmesi üzerine ilgili örnekler kapton kapiler içerisine yerleştirilerek bu laboratuvara gönderilerek ölçümlerin yapılması sağlanmıştır. Bu demet hattı eşsiz çoklu analizör ile dedekte etme özelliğiyle; 12 bağımsız Si (111) kristal analizör ve LaCl_3 sintilasyon dedektörüne sahiptir. NIST standart referans malzemeler, Si (SRM 640c) ve Al_2O_3 (SRM 676) X-ışını demetinin dalgaboyunun kalibrasyonunda kullanılmıştır. Toz örnekler 0,8 mm yarıçaplı kapton kapiler içerisine yerleştirilmiştir. Veri toplama sırasında örnek tutucu 60 Hz ile kendi eksenini etrafında döndürülmüştür. Sinkrotron X-ışını toz kırınım verileri $0,5^\circ$ - 50° 2θ aralığında ve $0,001^\circ$ 'lik adım aralığında, oda sıcaklığında (295,0 K) ve 0,459169 Å dalgaboyu ile kaydedilmiştir.

5.1.1. Bileşik 1: $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{OS}$ Bileşiğinin Yapı Çözümü ve Rietveld Arıtımı

3-[1-(6-Metoksi-2-naftil)etil]-6-(2,4-diklorofenil)-7H-1,2,4-triazolo[3,4-b]-1,3,4-tiyadiazin ($\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{OS}$) Bileşik 1 (Şekil 5.1) örneğinin sinkrotron X-ışını toz kırınım deseni öncelikle TOPAS 4.2 programı ile indislenmiştir. Monoklinik kristal sisteminde, $P2_1$ uzay grubunda ve $a = 15,557$ Å, $b = 8,616$ Å, $c = 8,566$ Å, $\beta = 104,3^\circ$ birim hücre parametrelerine sahip olduğu bulunmuştur ($V = 1112,7$ Å³ ve GOF = 159,04). Ayrıca elde edilen indisleme sonucu McMaille, DICVOL, ITO ve EXPO içinde uygulanan NTREOR programlarının indisleme sonuçlarıyla karşılaştırılmıştır. Benzer monoklinik birim hücre parametreleri DICVOL, ITO, McMaille ve NTREOR ile de bulunmuştur (Çizelge 5.1).



Şekil 5.1. Bileşik 1: 2D Kimyasal Diyagramı

Çizelge 5.1. Bileşik 1: İndisleme Sonuçları

	a (Å)	b(Å)	c(Å)	$\alpha(^{\circ})$	$\beta(^{\circ})$	$\gamma(^{\circ})$	V (Å ³)	Uzay Grubu	FOM
TOPAS	15,557	8,616	8,566	90	104,3	90	1112,7	P2 ₁	-
DICVOL	15,560	8,617	8,569	90	104,3	90	1113,5	-	M(N)=51,3 F(N)=576,0
ITO	15,559	8,617	8,567	90	104,3	90	1112,9	-	101,7
McMaille	15,554	8,618	8,566	90	104,3	90	1112,6	-	391,76
EXPO (NTREOR)	15,556	8,616	8,568	90	104,3	90	1112,8	-	M(20)=176

Direkt uzay yaklaşımı ile yapı çözümü aşamasında kullanılacak olan ön modeli oluşturmak için molekül şekli AVAGADRO programı [83] ile hidrojen atomları da dahil edilerek çizildi ve optimize edildi. X-Işınına saçma güçlerinin zayıf olması nedeniyle, daha sonra hidrojen atomları kaldırıldı ve arıtımın son basamağına kadar işleme dahil edilmedi. Molekülün z-matrisi Open Babel [101] programı ile uygun formatta oluşturuldu. TOPAS 4.2 programının verdiği indisleme sonucu ve molekülün z-matrisi DASH programı ile yapı çözümü elde etmek için kullanıldı. DASH programında Pawley uyum işlemi ile kırınım şiddetleri elde edildikten sonra tavlama ile benzetim yöntemi ile yapı çözümü yapıldı. Tavlama ile benzetim hesaplamalarında tüm toz kırınım deseni kullanıldı. Birim hücre içerisindeki moleküllerin konumu, oryantasyonu ve torsiyon açıları rastgele değiştirildi. Yaklaşık 10 milyon yerdeğiştirmeden sonra en iyi çözüm elde edildi, profil için $\chi^2 = 5,1360$ ve şiddet için $\chi^2 = 223,0303$ bulundu.

DASH programıyla elde edilen yapı çözümü FullProf programına Rietveld arıtımı yapmak için tanıtıldı. İleri 2θ açılarındaki toz kırınımı verisinde görünür pik olmaması sebebiyle, arıtmada yalnızca $1,2 - 25^\circ$ 2θ aralığındaki toz kırınım verisi kullanıldı. Pik kuyrukları arasından seçilen 34 noktanın interpolasyonu ile arka plan tanımlandı. LeBail arıtımı sonucunda elde edilen X-ışını toz kırınım verisi Çizelge 5.2’de verildi. Bu tabloda d_{hes} uzaklıkları birim hücre parametrelerinin arıtımı sonucunda elde edildi. En yüksek pik şiddeti değeri 100 olarak atandı, geri kalan pik şiddetleri de bu değere göre ölçeklendirildi.

Çizelge 5.2. Bileşik 1: X-Işını toz kırınım verisi [$P2_1$, $Z = 2$], $a = 15,55617(10) \text{ \AA}$, $b = 8,61683(6) \text{ \AA}$, $c = 8,56690(5) \text{ \AA}$, $\beta = 104,32732(41)^\circ$ ve $V = 1112,633(13) \text{ \AA}^3$. Bu tabloda d uzaklıkları birim hücre parametrelerinin arıtımı sonucunda elde edilmiştir. En yüksek pik şiddeti değeri 100 olarak atanmış geri kalan pik şiddetleri de bu değere göre ölçeklendirilmiştir. “ $I_{\text{ölç}}$ ” gözlenen entegre şiddet ve M “Multiplicity” çok katlılık çarpanıdır.

$2\theta_{\text{ölç}} (^\circ)$	$d_{\text{ölç}} (\text{\AA})$	$I_{\text{ölç}} (\%)$	h	k	l	M	$2\theta_{\text{hes}} (^\circ)$	$d_{\text{hes}} (\text{\AA})$	$\Delta 2\theta (^\circ)$
1,7449	15,0779	41	1	0	0	2	1,7455	15,0723	-0,0006
3,1694	8,3018	39	0	0	1	2	3,1699	8,3005	-0,0005
3,2173	8,1783	12	-1	0	1	2	3,2183	8,1758	-0,001
3,4910	7,5372	25	2	0	0	2	3,4915	7,5362	-0,0005
3,5168	7,4820	56	1	1	0	4	3,5174	7,4806	-0,0006
3,9794	6,6125	4	1	0	1	2	3,9796	6,6122	-0,0002
4,4366	5,9313	44	-1	1	1	4	4,4369	5,9310	-0,0003
4,6386	5,6732	20	2	1	0	4	4,6390	5,6727	-0,0004
5,1082	5,1519	65	-2	1	1	4	5,1084	5,1518	-0,0002
5,2658	4,9979	18	2	0	1	2	5,2658	4,9979	0,0000
5,4102	4,8646	3	-3	0	1	2	5,4105	4,8643	-0,0003
6,0644	4,3402	12	3	1	0	4	6,0643	4,3402	0,0001
6,1086	4,3088	18	0	2	0	2	6,1092	4,3084	-0,0006
6,1480	4,2812	4	-1	0	2	2	6,1474	4,2817	0,0006
6,2140	4,2358	43	-3	1	1	4	6,2138	4,2359	0,0002
6,3439	4,1492	20	0	0	2	2	6,3423	4,1502	0,0016
6,3538	4,1427	44	1	2	0	4	6,3541	4,1425	-0,0003
6,4387	4,0881	3	-2	0	2	2	6,4391	4,0879	-0,0004
6,8648	3,8347	100	-1	1	2	4	6,8653	3,8344	-0,0005
6,8836	3,8242	6	0	2	1	4	6,8840	3,8240	-0,0004
6,9076	3,8109	8	-1	2	1	4	6,9064	3,8116	0,0012
6,9220	3,8030	27	-4	0	1	2	6,9209	3,8036	0,0011
6,9857	3,7684	4	4	0	0	2	6,9862	3,7681	-0,0005
7,0387	3,7400	16	2	2	0	4	7,0382	3,7403	0,0005
7,0406	3,7390	63	0	1	2	4	7,0404	3,7391	0,0002
7,1283	3,6931	16	-2	1	2	4	7,1278	3,6934	0,0005
7,1579	3,6778	6	-3	0	2	2	7,1583	3,6776	-0,0004
7,2922	3,6102	9	1	2	1	4	7,2931	3,6098	-0,0009

Çizelge 5.2. Devamı

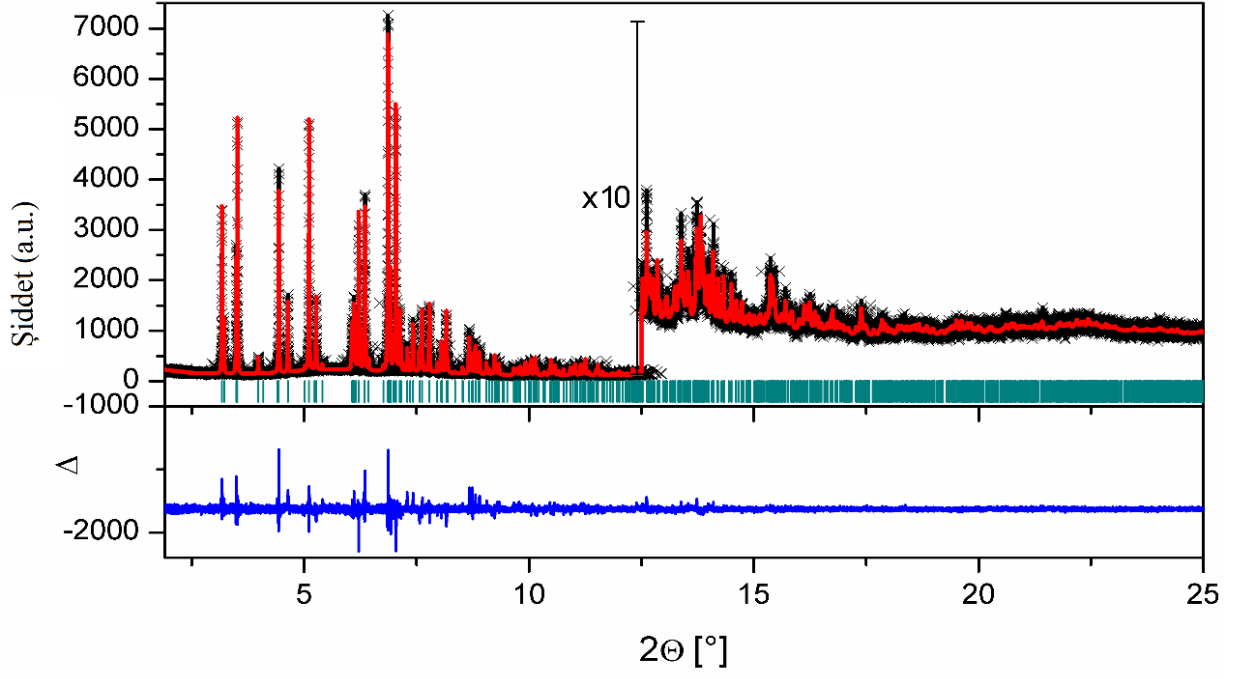
$2\theta_{ölç}$ (°)	$d_{ölç}$ (Å)	$I_{ölç}$ (%)	h	k	l	M	$2\theta_{hes}$ (°)	d_{hes} (Å)	$\Delta 2\theta$ (°)
7,4209	3,5477	16	3	1	1	4	7,4215	3,5474	-0,0006
7,5653	3,4800	6	-4	1	1	4	7,5661	3,4797	-0,0008
7,6245	3,4531	7	1	1	2	4	7,6232	3,4536	0,0013
7,6264	3,4522	13	4	1	0	4	7,6259	3,4524	0,0005
7,7837	3,3825	23	-3	1	2	4	7,7840	3,3824	-0,0003
7,9643	3,3060	3	2	0	2	2	7,9640	3,3061	0,0003
8,0511	3,2704	9	3	2	0	4	8,0507	3,2705	0,0004
8,1637	3,2253	19	-3	2	1	4	8,1640	3,2252	-0,0003
8,1949	3,2131	4	-4	0	2	2	8,1939	3,2135	0,001
8,5237	3,0894	3	-5	0	1	2	8,5239	3,0893	-0,0002
8,6702	3,0372	14	-1	2	2	4	8,6709	3,0370	-0,0007
8,7361	3,0144	8	5	0	0	2	8,7358	3,0145	0,0003
8,8102	2,9891	12	0	2	2	4	8,8104	2,9890	-0,0002
8,8802	2,9656	4	-2	2	2	4	8,8805	2,9655	-0,0003
8,9002	2,9589	9	4	1	1	4	8,9009	2,9587	-0,0007
9,0566	2,9079	5	-5	1	1	4	9,0562	2,9080	0,0004
9,2425	2,8496	5	-1	0	3	2	9,2429	2,8494	-0,0004
9,3344	2,8216	4	1	3	0	4	9,3346	2,8215	-0,0002
9,6676	2,7245	3	-3	0	3	2	9,6650	2,7253	0,0026
9,8140	2,6840	4	2	3	0	4	9,8141	2,6840	-0,0001
9,9267	2,6536	6	-5	1	2	4	9,9266	2,6536	0,0001
10,0422	2,6231	4	2	2	2	4	10,0433	2,6229	-0,0011
10,1377	2,5985	6	-3	1	3	4	10,1380	2,5984	-0,0003
10,4663	2,5171	3	5	1	1	4	10,4656	2,5173	0,0007
10,4920	2,5110	5	-5	2	1	4	10,4937	2,5106	-0,0017
10,5789	2,4904	4	2	3	1	4	10,5793	2,4903	-0,0004
10,9773	2,4003	3	4	1	2	4	10,9784	2,4001	-0,0011
11,0318	2,3885	5	3	2	2	4	11,0315	2,3885	0,0003
11,1571	2,3617	5	0	3	2	4	11,1567	2,3618	0,0004
11,2548	2,3413	6	-5	2	2	4	11,2545	2,3414	0,0003
11,4972	2,2921	3	-4	3	1	4	11,4969	2,2922	0,0003
11,5345	2,2847	3	1	3	2	4	11,5347	2,2847	-0,0002
12,6196	2,0889	6	7	1	0	4	12,6195	2,0890	0,0001
12,8591	2,0502	3	-3	1	4	4	12,8573	2,0505	0,0018
13,3878	1,9696	4	-3	4	1	4	13,3871	1,9697	0,0007
13,5488	1,9463	3	6	0	2	2	13,5490	1,9463	-0,0002
13,7378	1,9196	5	7	1	1	4	13,7377	1,9197	0,0001
13,8220	1,9080	4	-1	2	4	4	13,8217	1,9080	0,0003
14,0708	1,8744	3	-4	4	1	4	14,0705	1,8745	0,0003
14,2089	1,8563	2	-6	3	2	4	14,2104	1,8561	-0,0015
14,3292	1,8408	2	2	1	4	4	14,3253	1,8413	0,0039
14,5071	1,8183	2	4	2	3	4	14,5061	1,8185	0,001
14,6145	1,8050	2	2	4	2	4	14,6160	1,8049	-0,0015
15,3724	1,7166	2	-6	3	3	4	15,3660	1,7173	0,0064
15,4309	1,7101	2	-1	3	4	4	15,4324	1,7099	-0,0015
16,2519	1,6242	2	-3	5	1	4	16,2499	1,6244	0,002

Arıtım sırasında iki asimetrik düzeltme parametresi ile pseudo-Voigt profil fonksiyonu [31] kullanıldı. Bu pik şekil fonksiyonu açığa bağlı asimetrik eksensel ıraksamayı açıklamada kullanılır [26]. LeBail arıtımı sonucunda elde edilen profil ve arka plan parametreleri, Rietveld arıtımında kullanıldı ve uygun sıralama ile arıtıldı. Bağ uzunluğu ve bağ açısı

sınırlaması kullanılmadan yapılan arıtım başarısız oldu. Serbest parametre sayısını azaltmak ve kimyasal anlamlı yapı elde etmek için hafif sınırlamalar (soft restraints) arıtım sırasında bütün bağ uzunluğu ve bağ açlarına uygulandı. Atom koordinatlarının arıtımı bağ uzunlukları ve bağ açlarına sınırlama uygulanarak iki döngü halinde yapıldı. Bunun nedeni sınırlama ağırlığının önce daha katı uygulanması, sonra azaltılarak uygulanarak atomların ideal konumlarına yerleşmesini sağlamaktır. Birinci döngüde kullanılan sınırlamalarda sigma değeri (sınırlamaların ağırlıklandırması ile ilgili parametre) bağ uzunluğu için 0,005 Å ve bağ açısı için 0,05° olarak ayarlandı [102]. Atom konumlarının arıtılmasında en ağır olan atomdan en hafif olan atoma doğru arıtım sıralaması takip edildi. Önce Cl atomlarının atom konumları, daha sonra S ve O atomları arıtıldı. Hafif atomlarda her bir halkadaki tüm atom konumları aynı anda bir halkadan diğerine arıtıldı. Atom konumlarının yanında ölçeklendirme faktörü, sıfır hata payı, arka plan, birim hücre parametreleri ve profil şekil parametreleri (asimetrik 1, asimetrik 2, Eta_0, X, V, W, U) sırasıyla arıtıldı. İkinci döngü arıtmadaki sınırlamalarda bağ uzunluğu için sigma değeri 0,01 Å ve bağ açısı için 0,1° olarak ayarlandı. Birinci döngüdeki atom konumu arıtım sıralaması aynen tekrar edildi. Daha sonra tüm atom konumları aynı anda arıtıldı. Her bir çeşit atomun ortak tek B izotropik yerdeğiştirme parametresi en ağır atomdan en hafif atoma doğru ayrı ayrı (başlangıç değeri 1,00'e ayarlanarak) arıtıldı. Son olarak bütün atomların izotropik yerdeğiştirme parametreleri kendi sınırlamaları içinde birlikte arıtıldı. Hidrojen atomları hariç bütün atomlar arıtım sonucunda doğru konuma yerleştiğinde $R_p = 0,06$, $R_{wp} = 0,076$ ve $\chi^2 = 1,16$ güvenilirlik değerleri elde edildi. Arıtımın son basamağında hidrojen atom konumları Crystals programı [103] kullanılarak hesaplandı, hidrojen atomlarının bağ uzunlukları ve bağ açlarına da sınırlama getirildi, bağ uzunluğu için sigma değeri 0,00001 Å ve bağ açısı için 0,05° olarak ayarlandı. Hidrojen atomlarının izotropik yerdeğiştirme parametreleri bağlı olduğu karbon atomlarının yerdeğiştirme parametrelerinin 1,5 katı olarak arıtıldı ($C-H = 0,96$ Å ve $B_{iso}(H) = 1,5 B_{iso}(C)$). Arıtımın sonunda ölçeklendirme faktörü, sıfır hata payı, arka plan, birim hücre parametreleri, profil şekil parametreleri, izotropik yerdeğiştirme parametreleri ve hidrojen hariç bütün atom konumları arıtıldı. Rietveld arıtımı sonucunda hesaplanan ve ölçülen X-ışını sinkrotron toz kırınımı desenleri arasında iyi bir uyum elde edildi (Şekil 5.2). Güvenilirlik kriteri değerleri $\chi^2 = 0,9705$, $R_p = 0,0547$, $R_{wp} = 0,0694$, $R_{exp} = 0,0704$ olarak bulundu (Çizelge 5.3). Rietveld arıtımı sonucunda elde edilen Bileşik 1'in yapısına ait kesirsel atom koordinatları ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri Çizelge 5.4'de verilmiştir.

Çizelge 5.3. Bileşik 1: Kristal Verisi ve Arıtım Bilgileri

Bileşik 1	
Kristal	
Bileşiğin kapalı formülü	C ₂₃ H ₁₈ Cl ₂ N ₄ OS
M_r	469,39
Kristal sistemi, uzay grubu	Monoklinik, $P2_1$
Sıcaklık (°K)	295
a, b, c (Å)	15,55645(11), 8,61693(6), 8,56702(6)
β (°)	104,3270(4)
V (Å ³)	1112,68(1)
Z	2
Kullanılan radyasyon (Å)	Sinkrotron, $\lambda = 0,459169$
μ (mm ⁻¹)	0,13
Örnek şekli, boyutu (mm)	Silindir, $10 \times 0,8$
Veri Toplanması	
Difraktometre	APS(11-BM)
Örnek Yerleştirme	Kapton kapiler
Veri Toplama Modu	Geçirgenlik
Tarama Yöntemi	Basamak
2θ Değeri (°)	$2\theta_{\min} = 0,50$, $2\theta_{\max} = 50,00$, $2\theta_{\text{step}} = 0,000999$
Rietveld Arıtım Bilgileri	
R faktörü ve χ^2	$R_p = 0,055$, $R_{wp} = 0,069$, $R_{\text{exp}} = 0,070$, $R_{\text{Bragg}} = 0,046$ $\chi^2 = 0,9705$
Rietveld arıtımında kullanılan 2θ aralığı (°)	1,2 - 25
Toplam yansıma sayısı	24502
Arıtılan değişken sayısı	145
Sınırlama sayısı	120
Hidrojen atomların konumları	Hidrojen atom bağ uzunluk ve açıları sınırlandırılmış, konumları arıtılmamıştır.



Şekil 5.2. Bileşik 1: Rietveld arıtımı sonucu; kırmızı eğri ölçülen toz kırınım deseni ve siyah eğri hesaplanan toz kırınım desenini göstermektedir. Fark eğrisi mavi renkte çizilmiştir. Yeşil kesikli çizgiler ise Bragg yansımalarını göstermektedir.

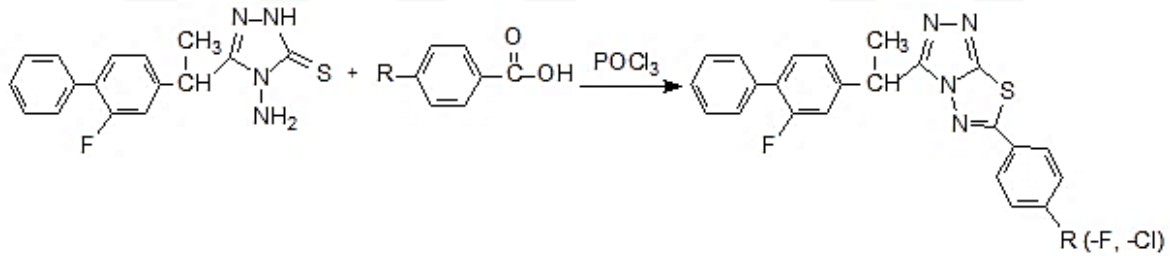
Çizelge 5.4. Bileşik 1: Kesirsel Atom Koordinatları ve Eşdeğer İzotropik Yerdeğiştirme Parametreleri (Å²)

Etiket	x	y	z	U _{iso} [*] (Å ²)
C1	0,4258(5)	0,2271(10)	0,5988(13)	0,0467(11)
C9	0,2884(4)	0,1589(11)	0,6460(12)	0,0467(11)
C2	0,3850(4)	0,3615(4)	0,5180(12)	0,0467(11)
C3	0,2927(4)	0,3695(11)	0,4770(12)	0,0467(11)
C8	0,2430(4)	0,2731(12)	0,5485(13)	0,0467(11)
C7	0,1510(3)	0,2844(8)	0,5127(12)	0,0467(11)
C6	0,1076(4)	0,4075(11)	0,4102(12)	0,0467(11)
C5	0,1562(4)	0,5067(11)	0,3419(7)	0,0467(11)
C4	0,2513(3)	0,4974(10)	0,3866(11)	0,0467(11)
C12	0,0048(5)	0,43285(13)	0,3532(7)	0,0467(11)
C13	-0,0373368(8)	0,3498384(13)	0,4727308(15)	0,0467(11)
C14	-0,0263(6)	0,3873(12)	0,1821(8)	0,0467(11)
N1	-0,0011(5)	0,2624(10)	0,1100(8)	0,0426(20)
N2	-0,0493(5)	0,2548(10)	-0,0451(8)	0,0426(20)
N3	-0,0974(5)	0,4483(10)	0,0769(8)	0,0426(20)
C15	-0,1062(6)	0,3674(12)	-0,0617(9)	0,0467(11)
S1	-0,1906(2)	0,4051(5)	-0,2298(4)	0,0559(16)
C23	-0,1656(3)	0,8963(8)	0,1043(9)	0,0467(11)
C19	-0,3192(4)	0,8211(9)	-0,0112(14)	0,0467(11)
C20	-0,35152(20)	0,9689(9)	0,0039(13)	0,0467(11)
C21	-0,2899(4)	1,0799(9)	0,0954(13)	0,0467(11)
C22	-0,1968(4)	1,0546(8)	0,1316(12)	0,0467(11)
C18	-0,2282(4)	0,7969(10)	0,0116(13)	0,0467(11)
Cl2	-0,3363(2)	1,2537(5)	0,1304(4)	0,1144(15)
Cl1	-0,3944(3)	0,6828(5)	-0,0933(5)	0,1144(15)
C10	0,3790(5)	0,1301(3)	0,6710(13)	0,0467(11)
N4	-0,1469(6)	0,5619(9)	0,1118(9)	0,0426(20)
C11	0,5702474(8)	0,3248597(17)	0,6109223(11)	0,0467(11)
O1	0,5154(4)	0,1998(9)	0,6468(8)	0,057(3)
C17	-0,1905(7)	0,6440(10)	-0,0101(8)	0,0467(11)
C16	-0,20728(3)	0,6079(6)	-0,1860(6)	0,0467(11)
H201	-0,411	0,982	0,009	0,0467(11)
H231	-0,111	0,86	0,172	0,0467(11)
H221	-0,157	1,124	0,2	0,0467(11)
H161	-0,269	0,628	-0,225	0,0467(11)
H162	-0,175	0,671	-0,242	0,0467(11)
H121	-0,001	0,541	0,367	0,0467(11)
H7	0,116	0,206	0,545	0,0467(11)
H9	0,254	0,097	0,699	0,0467(11)
H10	0,4	0,027	0,69	0,0467(11)
H113	0,631	0,293	0,639	0,0467(11)
H112	0,563	0,411	0,675	0,0467(11)
H111	0,554	0,353	0,5	0,0467(11)
H2	0,418	0,455	0,539	0,0467(11)
H4	0,287	0,562	0,338	0,0467(11)
H5	0,129	0,555	0,242	0,0467(11)
H133	-0,015	0,385	0,58	0,0467(11)
H131	-0,099	0,371	0,439	0,0467(11)
H132	-0,028	0,241	0,468	0,0467(11)

$$U_{\text{iso}}^* = (1/3) \sum_i \sum_j a_i^* a_j^* \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

5.1.2. Bileşik 2 ve 3: Sırasıyla C₂₃H₁₆F₂N₄S ve C₂₃H₁₆ClFN₄S Bileşiklerinin Yapı Çözümü ve Rietveld Arıtımı

Yapı analizleri sonucunda Bileşik 2 ve 3'e ait yapıların eş yapılı olduğunun belirlenmesi nedeniyle, bu bileşikler birlikte ele alınmıştır. 3-[1-(2-Fluoro-4-bifenil)etil]-6-(4-fluorofenil)-1,2,4-triazolo[3,4-*b*]-1,3,4-tiyadiazol (C₂₃H₁₆F₂N₄S) Bileşik 2 ve 3-[1-(2-fluoro-4-bifenil)etil]-6-(4-klorofenil)-1,2,4-triazolo[3,4-*b*]-1,3,4-tiyadiazol (C₂₃H₁₆ClFN₄S) Bileşik 3'e ait örneklerin (Şekil 5.3) sinkrotron X-ışını toz kırınım desenleri öncelikle TOPAS 4.2 programı ile indislenmiştir. Sonuçta triklinik kristal sisteminde birim hücre parametreleri; a = 6,374 Å, b = 11,363 Å, c = 14,091 Å, α = 80,1°, β = 85,2°, γ = 81,0°, V = 991,4 Å³ (GOF = 99,47) Bileşik 2 için ve a = 6,536 Å, b = 11,557 Å, c = 14,017 Å, α = 80,4°, β = 84,8°, γ = 79,4°, V = 1024,1 Å³ (GOF = 94,93) Bileşik 3 için elde edilmiştir. Ayrıca indislemeler McMaille, DICVOL, ITO ve EXPO içinde uygulanan NTREOR programları ile de yapılmıştır (Çizelge 5.5 ve 5.6). Her iki bileşik için de farklı indisleme programlarından birbirine yakın birim hücre parametre sonuçları elde edilmiştir. Yapı çözümlerinde TOPAS 4.2 programı ile elde edilen indisleme sonucu kullanılmıştır.



Şekil 5.3. Bileşik 2 ve 3: 2D Kimyasal Diyagramı

Çizelge 5.5. Bileşik 2: İndisleme Sonuçları

	a (Å)	b(Å)	c(Å)	α(°)	β(°)	γ(°)	V (Å ³)	Uzay Grubu	FOM
TOPAS	6,374	11,363	14,091	80,1	85,2	81,0	991,4	P-1	-
DICVOL	14,087	11,360	6,372	80,9	94,8	99,8	990,7	-	M(N)=126,0 F(N)=1025,7
ITO	11,356	14,087	6,374	94,8	99,0	80,2	990,7	-	20,6
McMaille	11,362	6,373	14,089	94,8	99,8	80,9	991,0	-	241,69
EXPO (NTREOR)	14,420	11,299	7,530	96,8	103,1	97,3	1170,9	-	M(20)=20

Çizelge 5.6. Bileşik 3: İndisleme Sonuçları

	a (Å)	b(Å)	c(Å)	$\alpha(^{\circ})$	$\beta(^{\circ})$	$\gamma(^{\circ})$	V (Å ³)	Uzay Grubu	FOM
TOPAS	6,536	11,557	14,017	80,4	84,8	79,4	1024,1	P-1	-
DICVOL	14,014	11,557	6,537	79,3	95,1	99,6	1024,0	-	M(N)=32,9 F(N)=401,5
ITO	11,554	14,013	6,536	95,1	100,6	80,3	1023,5	-	48,7
McMaille	14,017	6,537	11,555	79,3	80,3	84,8	1024,2	-	317,57
EXPO (NTREOR)	14,012	11,553	6,535	100,6	95,1	80,3	1023,3	-	M(20)=94

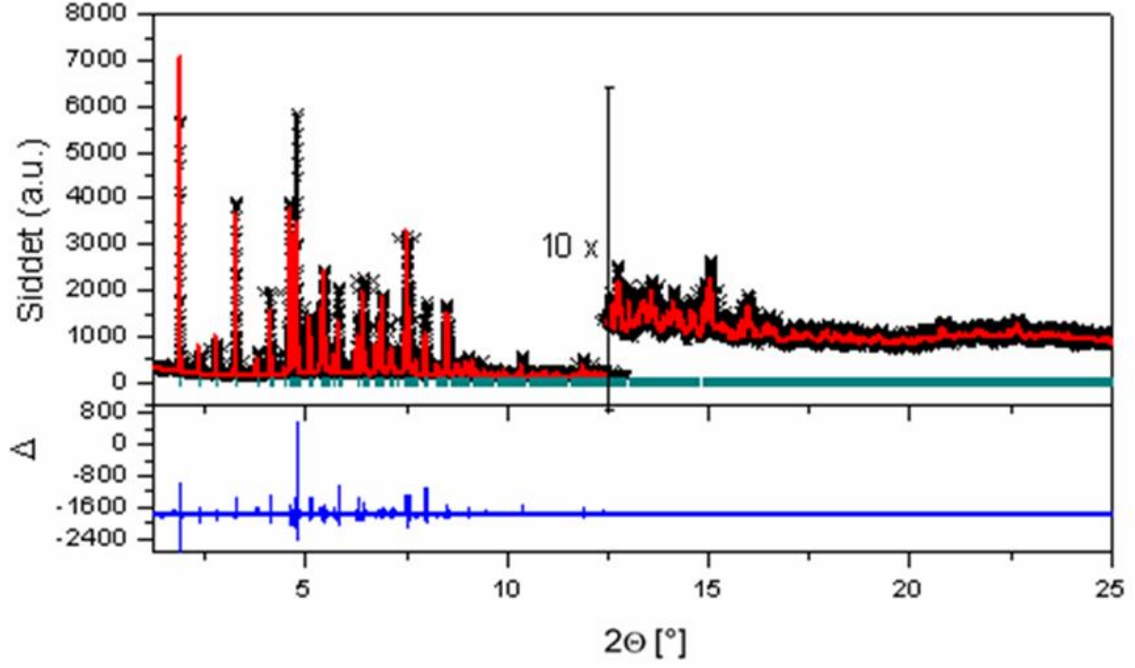
Bileşik 2 ve Bileşik 3'ün X-ışını toz kırınımı desenlerine FullProf programıyla yapılan LeBail uyumu sonucunda (Şekil 5.4 ve 5.5) anizotropik pik genişlemesi olduğu gözlemlendi. Anizotropik pik genişlemesinin boyut veya gerinim etkisinden kaynaklanan iki çeşidi vardır. FullProf programında anizotropik pik genişlemesinin ele alındığı izotropik ve anizotropik model olmak üzere iki tip model vardır [104]. Anizotropik pik genişlemesinin hangi etkiden kaynaklandığını bulmak için öncelikle izotropik modelleme ile FullProf programı kullanılarak mikroyapı analizi yapıldı. Mikro yapı analizi sonuç *.mic (micro-structural analysis file) dosyaları incelendi. Bu dosyalardan elde edilen bilgiye göre ortalama anizotropik boyut genişlemesinin 70000 civarında ve ortalama gerinim genişlemesinin 20 civarında olduğu görüldü. Bu değerlerin fiziksel bir anlamı yoktur, ancak anizotropik genişlemenin boyut ya da gerinim etkisinden kaynaklandığı konusunda bilgi verir. Böylece anizotropik boyut genişlemesi etkisinin anizotropik model kullanılarak tanımlanması gerektiğine karar verildi. Bu işlem için küresel harmonikler ile anizotropik boyut genişlemesi seçeneği, boyut modeli (Isiz model 22) kullanıldı [105]. Uygulanan izotropik ve anizotropik modellemede profil uyumunda Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt profil fonksiyonu kullanıldı. Ayrıca her iki modellemede cihaza ait genişleme katkısı çözünürlük dosyası *.irf (instrumental resolution file) ile Eşitlik 5.1 ve 5.2 kullanılarak hesaplandı.

$$H_G^2 = (U_i \tan \theta + V_i) \tan \theta + W_i \quad (5.1)$$

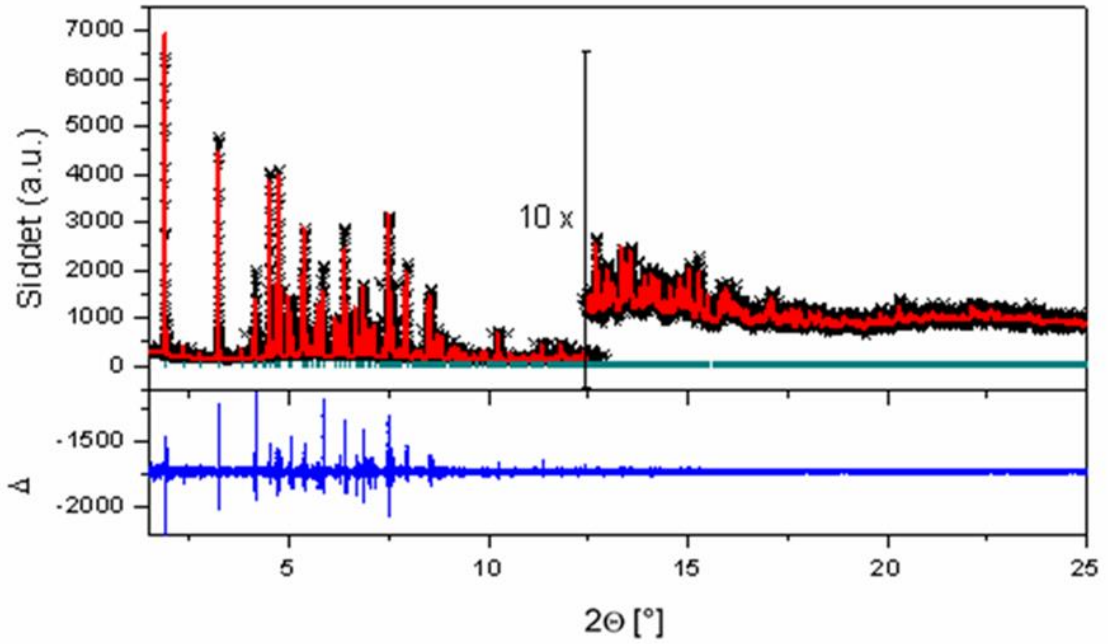
$$H_L = X_i \tan \theta + \frac{Y_i}{\cos \theta} + Z_i \quad (5.2)$$

Anizotropik boyut genişlemesi düzeltmesinin LeBail uyumuna eklenmesi sonucunda Bileşik 2'ye ait güvenilirlik faktörlerinin $R_p = 0,078$, $R_{wp} = 0,102$, $R_{exp} = 0,072$, $\chi^2 = 1,98$

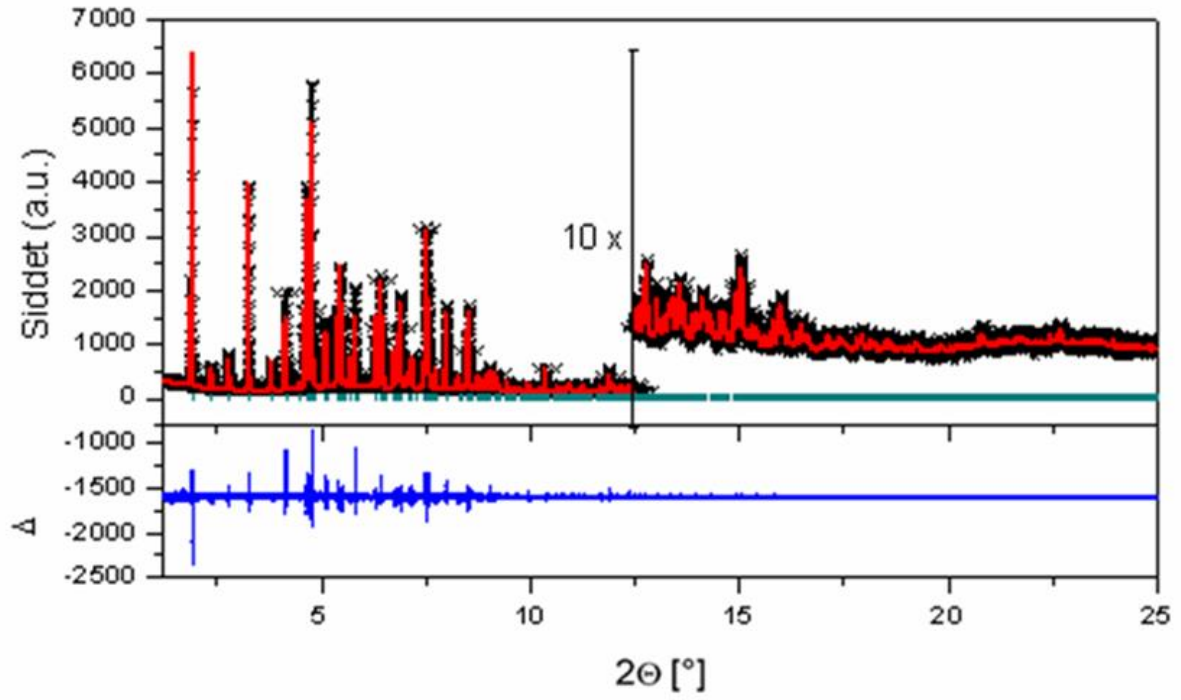
değerlerinden $R_p = 0,061$, $R_{wp} = 0,076$, $R_{exp} = 0,073$, $\chi^2 = 1,09$ değerlerine indiği görülmüştür. Benzer şekilde Bileşik 3'e ait güvenilirlik faktörlerinin $R_p = 0,085$, $R_{wp} = 0,108$, $R_{exp} = 0,073$, $\chi^2 = 2,19$ değerlerinden $R_p = 0,061$, $R_{wp} = 0,076$, $R_{exp} = 0,072$, $\chi^2 = 1,10$ değerlerine indiği görülmüştür. LeBail uyumlarında iyileşme gözlenmiştir (Şekil 5.6 ve 5.7).



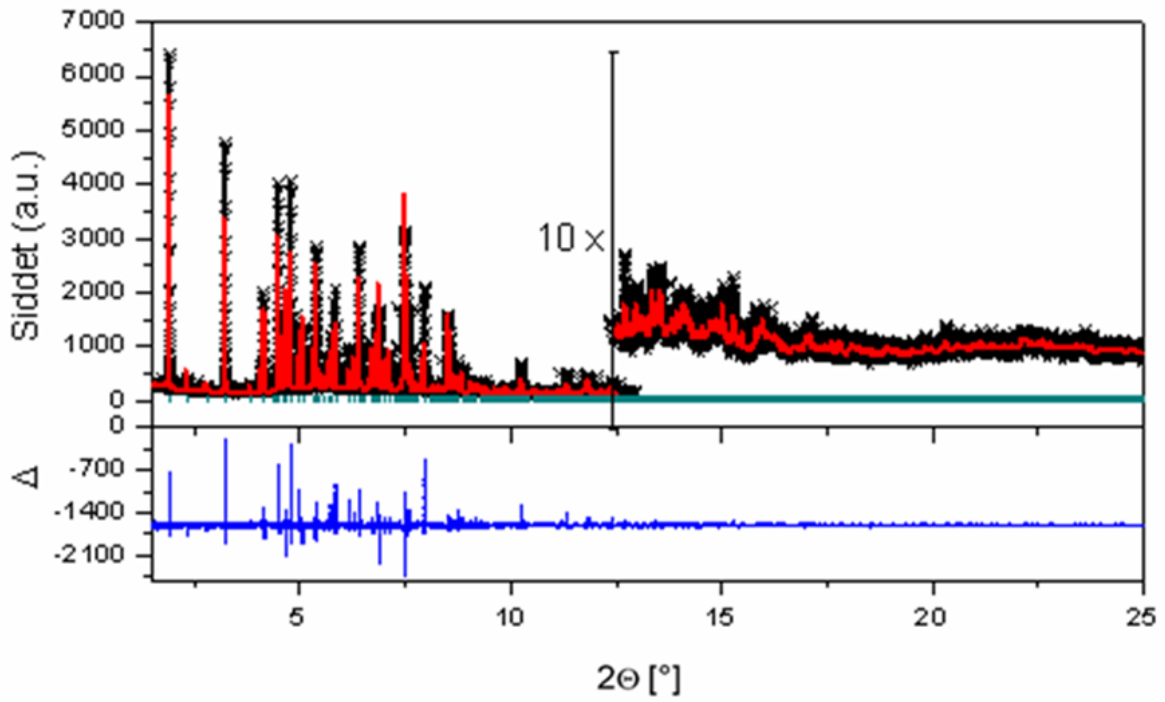
Şekil 5.4. Bileşik 2: FullProf Programı ile LeBail Uyumu



Şekil 5.5. Bileşik 3: FullProf Programı ile LeBail Uyumu



Şekil 5.6. Bileşik 2: Anizotropik Boyut Pik Genişlemesi Düzeltmesi Yapıldıktan sonra FullProf Programı ile LeBail Uyumu



Şekil 5.7. Bileşik 3: Anizotropik Boyut Pik Genişlemesi Düzeltmesi Yapıldıktan sonra FullProf Programı ile LeBail Uyumu

Bileşik 2 ve 3'ün uzay grubu $P\bar{1}$ olarak TOPAS 4.2 programıyla belirlenmiştir; bu indisleme sonucu, yapı çözümü ve arıtımı ile doğrulanmıştır. Birim hücre parametrelerinin arıtımı LeBail yöntemiyle TOPAS akademik v5.1 programı ile yapılmıştır. Arka plan 5 terimli Chebyshev polinomları ile fit edilmiştir. Pik asimetrisi Cheary ve Coelho'nun [106] basit ıraksama modeli (simple axial divergence model) ile fit edilmiştir. Pik şekil fonksiyonu olarak modifiye edilmiş Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt ile anizotropik pik genişlemesini tanımlayan ikinci dereceden küresel harmonikler [107] kullanılmıştır. LeBail arıtımı sonrası R faktörü ve χ^2 değeri $R_{wp} = 0,0739$, $R_{exp} = 0,0695$, $\chi^2 = 1,064$ (Bileşik 2) ve $R_{wp} = 0,0806$, $R_{exp} = 0,0703$, $\chi^2 = 1,147$ (Bileşik 3) olarak bulunmuştur. LeBail arıtımı sonucunda elde edilen X-ışını toz kırınım verisi Çizelge 5.7 (Bileşik 2) ve Çizelge 5.8'de (Bileşik 3) verilmiştir. Bu çizelgelerde d_{hes} uzaklıkları birim hücre parametrelerinin arıtımı sonucunda elde edilmiştir. En yüksek pik şiddeti değeri 100 olarak atanmış geri kalan pik şiddetleri de bu değere göre ölçeklendirilmiştir.

Çizelge 5.7. Bileşik 2: X-Işını toz kırınım verisi [$P\bar{1}$, $Z=2$], $a = 6,373060(78)$, $b = 11,362418(192)$, $c = 14,088729(179)$ Å, $\alpha = 80,17399(70)^\circ$, $\beta = 85,12037(79)^\circ$, $\gamma = 80,98461(90)^\circ$ ve $V = 991,043(24)$ Å³. Bu tabloda d uzaklıkları birim hücre parametrelerinin arıtımı sonucunda elde edilmiştir. En yüksek pik şiddeti değeri 100 olarak atanmış geri kalan pik şiddetleri de bu değere göre ölçeklendirilmiştir. “ $I_{ölç}$ ” gözlenen entegre şiddet ve M “Multiplicity” çok katlılık çarpanıdır.

$2\theta_{ölç} (^\circ)$	$d_{ölç} (Å)$	$I_{ölç} (%)$	h	k	l	M	$2\theta_{hes} (^\circ)$	$d_{hes} (Å)$	$\Delta 2\theta (^\circ)$
1,8973	13,8666	98	0	0	1	2	1,8986	13,8571	-0,0013
2,3736	11,0848	10	0	1	0	2	2,3751	11,0777	-0,0015
2,7923	9,4226	14	0	1	1	2	2,7937	9,4182	-0,0013
3,2686	8,0500	67	0	-1	1	2	3,2694	8,0479	-0,0009
3,7971	6,9299	12	0	0	2	2	3,7978	6,9286	-0,0008
4,1437	6,3503	34	0	1	2	2	4,1452	6,3482	-0,0014
4,1872	6,2845	5	1	0	0	2	4,1882	6,2830	-0,0010
4,5060	5,8401	5	1	1	0	2	4,5059	5,8402	0,0001
4,6379	5,6741	68	1	1	1	2	4,6384	5,6735	-0,0005
4,7513	5,5387	29	0	2	0	2	4,7512	5,5389	0,0002
4,7900	5,4940	100	0	-1	2	2	4,7911	5,4927	-0,0012
4,8276	5,4512	12	0	2	1	2	4,8265	5,4524	0,0010
5,1046	5,1555	25	1	-1	0	2	5,1059	5,1542	-0,0013
5,1281	5,1319	24	1	1	-1	2	5,1293	5,1308	-0,0011
5,3741	4,8972	11	0	-2	1	2	5,3917	4,8813	-0,0175
5,3998	4,8739	27	1	-1	-1	2	5,4028	4,8712	-0,0031
5,4715	4,8101	42	1	1	2	2	5,4722	4,8095	-0,0007
5,5873	4,7105	6	0	2	2	2	5,5890	4,7091	-0,0017
5,6977	4,6193	13	0	0	3	2	5,6980	4,6190	-0,0003
5,8116	4,5288	36	0	1	3	2	5,8125	4,5282	-0,0008
6,2871	4,1866	25	1	-1	-2	2	6,2876	4,1863	-0,0004
6,4125	4,1048	23	1	2	2	2	6,4126	4,1048	-0,0001
6,4410	4,0867	38	1	-1	2	2	6,4415	4,0864	-0,0005

Çizelge 5.7. Devamı

$2\theta_{\delta l\epsilon}$ (°)	$d_{\delta l\epsilon}$ (Å)	$I_{\delta l\epsilon}$ (%)	h	k	l	M	$2\theta_{hes}$ (°)	d_{hes} (Å)	$\Delta 2\theta$ (°)
6,5149	4,0404	7	0	-1	3	2	6,5155	4,0400	-0,0006
6,7521	3,8986	14	1	1	3	2	6,7530	3,8981	-0,0009
6,8724	3,8304	21	1	0	3	2	6,8681	3,8328	0,0043
6,8975	3,8165	33	1	-2	-1	2	6,8982	3,8161	-0,0007
7,0925	3,7117	7	0	3	1	2	7,0785	3,7191	0,0141
7,1305	3,6920	11	0	3	0	2	7,1293	3,6926	0,0012
7,1716	3,6708	13	1	-2	1	2	7,1733	3,6699	-0,0017
7,4383	3,5394	5	1	2	3	2	7,4392	3,5389	-0,0010
7,4910	3,5145	22	1	-2	-2	2	7,5161	3,5028	-0,0251
7,5156	3,5030	55	1	2	-2	2	7,5169	3,5024	-0,0013
7,5561	3,4843	37	1	-1	-3	2	7,5571	3,4838	-0,0010
7,5896	3,4689	14	0	1	4	2	7,5914	3,4681	-0,0018
7,7464	3,3988	8	1	1	-3	2	7,7465	3,3988	-0,0001
7,9839	3,2979	29	0	-2	3	2	7,9846	3,2976	-0,0007
8,2765	3,1815	6	1	1	4	2	8,2768	3,1813	-0,0003
8,3159	3,1664	4	0	-1	4	2	8,3187	3,1654	-0,0028
8,3781	3,1429	4	2	1	0	2	8,3747	3,1442	0,0034
8,4950	3,0998	10	2	0	1	2	8,4830	3,1041	0,0120
8,5221	3,0899	29	1	-2	-3	2	8,5227	3,0897	-0,0007
8,7417	3,0125	5	1	3	3	2	8,7412	3,0126	0,0005
8,7779	3,0000	7	1	-3	0	2	8,7799	2,9994	-0,0019
8,8544	2,9742	10	1	2	-3	2	8,8565	2,9735	-0,0021
8,9962	2,9274	8	2	0	2	2	8,9947	2,9279	0,0015
9,0510	2,9097	5	1	-1	-4	2	9,0521	2,9094	-0,0011
9,1722	2,8713	5	1	-3	1	2	9,1701	2,8720	0,0021
9,2674	2,8419	4	2	-1	-1	2	9,2622	2,8435	0,0052
9,4743	2,7800	3	2	2	-1	2	9,4746	2,7799	-0,0004
9,5029	2,7716	3	0	0	5	2	9,5037	2,7714	-0,0008
9,6411	2,7320	3	2	1	3	2	9,6243	2,7368	0,0168
9,8187	2,6827	3	0	-3	3	2	9,8190	2,6826	-0,0003
9,9557	2,6459	10	2	2	3	2	9,9747	2,6408	-0,0190
10,2804	2,5625	4	2	3	2	2	10,2884	2,5605	-0,0080
10,3744	2,5394	3	1	2	-4	2	10,3752	2,5392	-0,0008
10,6654	2,4703	4	2	3	-1	2	10,6665	2,4700	-0,0011
10,8019	2,4391	3	2	-2	-2	2	10,8177	2,4356	-0,0158
10,9802	2,3997	4	2	0	4	2	10,9795	2,3998	0,0007
11,1892	2,3550	4	0	4	4	2	11,1913	2,3545	-0,0021
11,2889	2,3342	9	1	4	4	2	11,2898	2,3341	-0,0009
11,6974	2,2530	5	2	3	4	2	11,6976	2,2530	-0,0002
11,8964	2,2154	4	0	5	2	2	11,8959	2,2155	0,0005
12,0018	2,1960	5	1	2	-5	2	12,0064	2,1952	-0,0046
12,2223	2,1566	3	1	4	-3	2	12,2237	2,1563	-0,0015
12,3924	2,1271	4	1	0	-6	2	12,3940	2,1268	-0,0015
12,5906	2,0937	3	3	0	0	2	12,5870	2,0943	0,0037
12,7733	2,0639	3	0	-3	5	2	12,7740	2,0638	-0,0007
13,0520	2,0200	3	0	-2	6	2	13,0522	2,0200	-0,0001
13,3258	1,9787	3	2	5	1	2	13,3275	1,9785	-0,0017
13,5983	1,9392	3	1	2	7	2	13,6002	1,9390	-0,0020
13,7112	1,9233	3	1	2	-6	2	13,7116	1,9233	-0,0004
13,9024	1,8970	3	0	-1	7	2	13,9032	1,8969	-0,0009
14,1543	1,8634	3	1	3	7	2	14,1543	1,8634	0,0000
14,3107	1,8432	4	2	5	4	2	14,3041	1,8440	0,0066
14,5973	1,8072	4	3	-2	-2	2	14,5999	1,8068	-0,0026
14,9089	1,7696	3	2	4	6	2	14,9101	1,7695	-0,0012
15,0622	1,7517	3	2	-4	-4	2	15,0648	1,7514	-0,0027
15,8310	1,6671	10	0	6	4	2	15,0807	1,7496	0,7503
15,9960	1,6500	8	2	6	4	2	15,9912	1,6505	0,0049

Çizelge 5.8. Bileşik 3: X-Işını toz kırınım verisi [$P\bar{1}$, $Z = 2$], $a = 6,537077(63)$, $b = 11,557154(153)$, $c = 14,013341(136)$ Å, $\alpha = 80,33277(62)^\circ$, $\beta = 84,89220(61)^\circ$, $\gamma = 79,39635(73)^\circ$ ve $V = 1024,004(20)$ Å³. Bu tabloda d uzaklıkları birim hücre parametrelerinin arıtımı sonucunda elde edilmiştir. En yüksek pik şiddeti değeri 100 olarak atanmış geri kalan pik şiddetleri de bu değere göre ölçeklendirilmiştir. “ $I_{ölç}$ ” gözlenen entegre şiddet ve M “Multiplicity” çok katlılık çarpanıdır.

$2\theta_{ölç} (^\circ)$	$d_{ölç} (\text{Å})$	$I_{ölç} (\%)$	h	k	l	M	$2\theta_{hes} (^\circ)$	$d_{hes} (\text{Å})$	$\Delta 2\theta (^\circ)$
1,9070	13,7966	100	0	0	1	2	1,9080	13,7895	-0,0010
2,3430	11,2295	6	0	1	0	2	2,3443	11,2229	-0,0014
2,7842	9,4503	4	0	1	1	2	2,7843	9,4499	-0,0001
3,2430	8,1134	74	0	-1	1	2	3,2438	8,1114	-0,0008
3,8167	6,8943	4	0	0	2	2	3,8164	6,8947	0,0002
4,1019	6,4151	11	1	0	0	2	4,1027	6,4139	-0,0008
4,1571	6,3300	30	0	1	2	2	4,1585	6,3278	-0,0015
4,5083	5,8370	62	1	1	1	2	4,5095	5,8355	-0,0012
4,6273	5,6871	8	1	0	-1	2	4,6277	5,6866	-0,0004
4,6905	5,6104	25	0	2	0	2	4,6897	5,6114	0,0009
4,7783	5,5074	62	0	-1	2	2	4,7788	5,5068	-0,0005
4,9979	5,2655	22	1	1	-1	2	4,9988	5,2646	-0,0009
5,0650	5,1959	21	1	-1	0	2	5,0644	5,1965	0,0006
5,3311	4,9367	14	0	-2	1	2	5,3301	4,9376	0,0009
5,3775	4,8941	43	1	1	2	2	5,3799	4,8920	-0,0023
5,4338	4,8435	10	1	0	2	2	5,4340	4,8432	-0,0003
5,5692	4,7258	6	0	2	2	2	5,5702	4,7250	-0,0010
5,6693	4,6424	10	1	2	1	2	5,6693	4,6424	-0,0001
5,7256	4,5968	19	0	0	3	2	5,7260	4,5965	-0,0004
5,8409	4,5061	32	0	1	3	2	5,8421	4,5052	-0,0012
6,1840	4,2563	15	1	1	-2	2	6,1849	4,2557	-0,0008
6,2734	4,1958	15	1	2	2	2	6,2742	4,1952	-0,0009
6,2894	4,1851	11	1	2	-1	2	6,2905	4,1843	-0,0011
6,4120	4,1051	44	1	-1	2	2	6,4129	4,1046	-0,0009
6,4885	4,0568	6	0	-2	2	2	6,4903	4,0557	-0,0017
6,6955	3,9315	16	1	1	3	2	6,6969	3,9307	-0,0015
6,7477	3,9011	7	1	-2	0	2	6,7439	3,9033	0,0038
6,8439	3,8464	24	1	0	3	2	6,8427	3,8470	0,0012
6,8792	3,8266	26	1	-2	-1	2	6,8771	3,8278	0,0021
7,0040	3,7585	7	0	3	1	2	7,0003	3,7605	0,0037
7,0386	3,7401	10	0	3	0	2	7,0370	3,7410	0,0016
7,1397	3,6872	13	1	-2	1	2	7,1389	3,6876	0,0008
7,3637	3,5752	5	1	2	-2	2	7,3644	3,5749	-0,0006
7,4860	3,5168	20	0	3	2	2	7,4691	3,5248	0,0169
7,5124	3,5045	49	1	3	0	2	7,5119	3,5048	0,0005
7,5582	3,4833	26	1	-1	-3	2	7,5589	3,4830	-0,0007
7,6338	3,4489	14	0	1	4	2	7,6343	3,4486	-0,0005
7,7355	3,4036	4	1	-1	3	2	7,7342	3,4041	0,0012
7,7969	3,3768	6	1	3	2	2	7,7985	3,3761	-0,0015
7,9460	3,3136	32	0	-2	3	2	7,9466	3,3133	-0,0006
8,1404	3,2346	4	2	1	0	2	8,1415	3,2341	-0,0011
8,2112	3,2067	4	2	0	0	2	8,2106	3,2069	0,0005
8,2507	3,1914	4	1	1	4	2	8,2506	3,1915	0,0001
8,3281	3,1618	4	0	-1	4	2	8,3304	3,1609	-0,0022
8,5160	3,0921	15	0	-3	2	2	8,5122	3,0935	0,0038
8,5352	3,0852	25	1	-2	-3	2	8,5341	3,0856	0,0011
8,5545	3,0782	12	2	1	-1	2	8,5563	3,0776	-0,0018
8,5981	3,0627	9	1	3	3	2	8,6005	3,0618	-0,0024
8,6210	3,0545	6	2	1	2	2	8,6225	3,0540	-0,0015

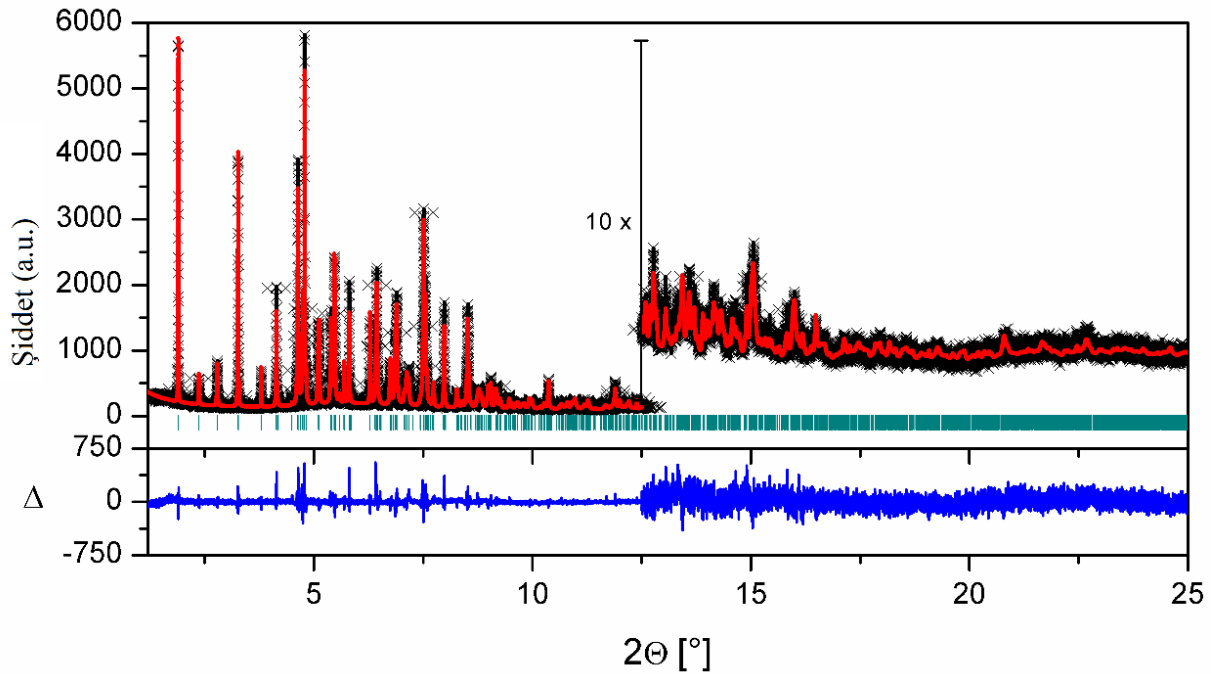
Çizelge 5.8. Devamı

$2\theta_{ölç}$ (°)	$d_{ölç}$ (Å)	$I_{ölç}$ (%)	h	k	l	M	$2\theta_{hes}$ (°)	d_{hes} (Å)	$\Delta 2\theta$ (°)
8,7011	3,0265	8	1	2	4	2	8,7026	3,0260	-0,0015
8,7290	3,0168	10	2	2	0	2	8,7282	3,0171	0,0008
8,8451	2,9773	10	2	0	2	2	8,8464	2,9769	-0,0013
9,0687	2,9040	6	1	-1	-4	2	9,0697	2,9037	-0,0010
9,1568	2,8762	4	1	-2	3	2	9,1573	2,8760	-0,0005
9,1920	2,8652	6	2	2	-1	2	9,1926	2,8650	-0,0006
9,2645	2,8428	5	1	-1	4	2	9,2650	2,8427	-0,0005
9,4492	2,7874	4	2	1	3	2	9,4523	2,7864	-0,0031
9,6528	2,7287	4	2	-1	2	2	9,6545	2,7282	-0,0018
9,8765	2,6670	3	1	-3	2	2	9,8714	2,6684	0,0051
9,9290	2,6530	4	1	1	5	2	9,9316	2,6523	-0,0026
10,2727	2,5644	11	1	2	-4	2	10,2731	2,5643	-0,0005
10,5676	2,4931	3	2	1	4	2	10,5678	2,4930	-0,0001
11,1941	2,3539	4	2	4	1	2	11,1962	2,3535	-0,0021
11,3506	2,3216	8	2	4	2	2	11,3526	2,3212	-0,0020
11,8379	2,2264	7	2	-1	-4	2	11,8375	2,2264	0,0004
11,9278	2,2096	4	1	-4	2	2	11,9274	2,2097	0,0004
12,3351	2,1369	3	3	2	1	2	12,3360	2,1368	-0,0009
12,4124	2,1237	5	1	0	-6	2	12,4136	2,1235	-0,0012
12,7233	2,0720	4	0	-3	5	2	12,7235	2,0720	-0,0003
12,7811	2,0627	3	3	2	-1	2	12,7843	2,0621	-0,0033
13,3625	1,9733	3	2	1	6	2	13,3582	1,9739	0,0042
13,4175	1,9652	4	2	2	6	2	13,4169	1,9653	0,0006
13,5704	1,9432	4	1	-3	5	2	13,5701	1,9433	0,0004
15,0568	1,7523	3	2	6	0	2	15,0563	1,7524	0,0005

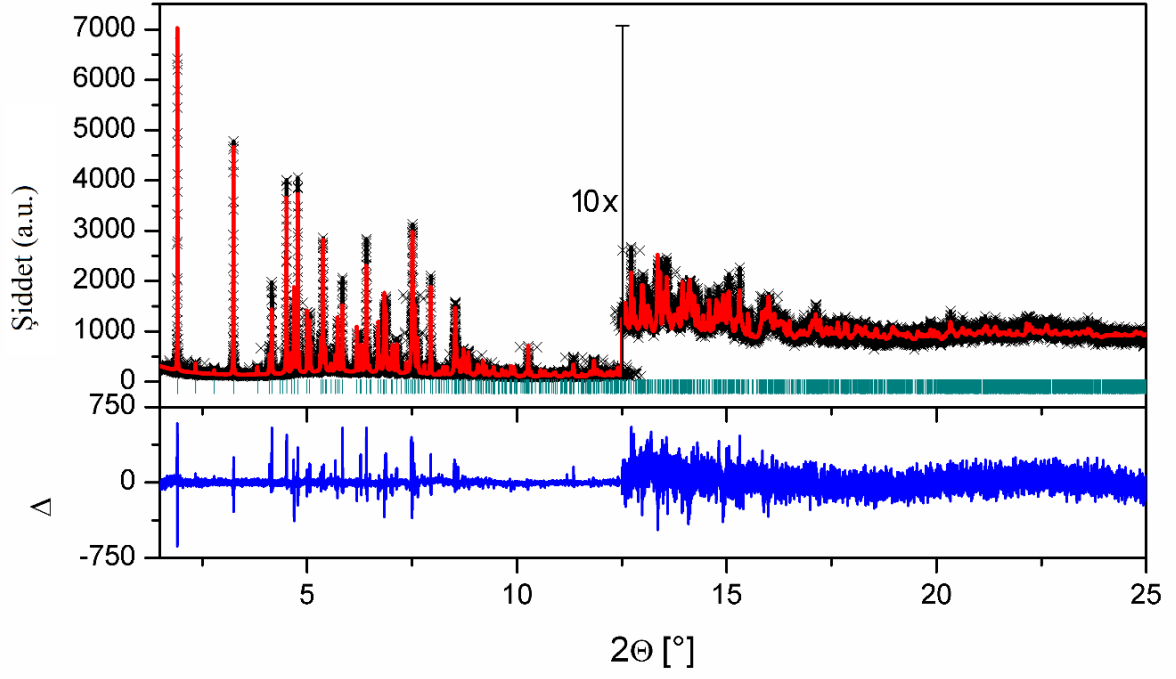
Tavlamayla benzetim ile yapı çözümü aşamasında kullanılacak olan ön modeli oluşturmak için moleküllerin şekilleri AVAGADRO programı kullanılarak çizildi ve hidrojen atomları dahil edilerek optimize edildi. Daha sonra hidrojen atomları kaldırıldı. Moleküllerin z-matrisi Open Babel programı ile uygun formata dönüştürüldü. DASH programında Pawley uyumu işlemi ile kırınım şiddetleri elde edildikten sonra tavlamayla benzetim yöntemi ile Bileşik 2'nin yapı çözümü yapıldı. Tavlamayla benzetim hesaplamalarında tüm toz kırınım deseni kullanıldı. Birim hücre içerisindeki moleküllerin konumu, konformasyonu ve torsiyon açıları rastgele değiştirildi. Yaklaşık 401500 yerdeğiştirmeden sonra en iyi çözüm elde edildi, profil için $\chi^2 = 10,34$ ve şiddet için $\chi^2 = 64,79$ bulundu. Bileşik 3'ün yapı çözümünde DASH programı yerine FOX kullanmak avantaj sağlamıştır. Bileşik 3'ün yapı çözümü FOX programı Monte Carlo tavlamayla benzetim (paralel tavlama algoritması) yöntemi ile yapılmıştır. Birim hücre içerisindeki moleküllerin konumu, konformasyonu ve torsiyon açıları rastgele değiştirilmiştir. En iyi çözüm 41952,61 değerli güvenilirlik kriteri (overall best cost) ile elde edilmiştir. Her iki bileşiğin yapısının arıtımında aynı adımlar takip edilmiştir. İleri 2θ açısındaki toz kırınım verisinde görünür pik olmaması sebebiyle, TOPAS akademik v5.1 programı ile uygulanan Rietveld arıtımında 2θ aralığı olarak $1,2 - 25^\circ$

(Bileşik 2) ve 1,5 - 25° (Bileşik 3) kullanılmıştır. Arka plan 5 terimli Chebyshev polinomları ile fit edilmiştir. Pik asimetrisi Cheary ve Coelho'nun basit ıraksama modeli (simple axial divergence model) ile fit edilmiştir. Pik şekil fonksiyonu olarak modifiye edilmiş Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt ile anizotropik pik genişlemesini tanımlayan ikinci dereceden küresel harmonikler kullanılmıştır. Atom konumlarının yanında ölçeklendirme faktörü, sıfır hata payı, arka plan, birim hücre parametreleri ve pik genişlik ve asimetrik parametreleri arıtım boyunca arıtılmıştır. Yapıların Rietveld arıtımında bütün bağ uzunlukları ve bağ açıları için hafif sınırlama (soft restraints) ve düzlemsellik sınırlaması kullanılmıştır. Her iki yapı için de uygulanan sınırlamalar aşağıda verilmiştir. Triazolo-tiyadiazol sistemi için kullanılan bağ uzunluğu ve bağ açılarının değerleri için 1,2,4-triazolo[3,4-b]-1,3,4-tiyadiazol fragmenti içeren referans yapılarının ortalama değerleri alındı [108][109][110][111][112][113]. Yapıların triazolo-tiyadiazol sistemi için kullanılan bağ uzunluğu sınırlamaları; 1,4 Å (N1–N2), 1,32 Å (N1–C15), 1,37 Å (N3–C15), 1,36 Å (N3–C16), 1,31 Å (N2–C16), 1,38 Å (N3–N4), 1,30 Å (N4–C17), 1,77 Å (S1–C17) ve 1,73 Å (S1–C16). Bağ açıları ise 105,30° (N1–N2–C16), 111,44° (N2–C16–N3), 105,95° (C16–N3–C15), 108,09° (N3–C15–N1), 109,24° (C15–N1–N2), 109,30° (N3–C16–S1), 87,48° (C16–S1–C17), 117,06° (S1–C17–N4), 107,24° (C17–N4–N3) ve 118,90° (N4–N3–C16) ve fenil halkaları için: $d(C, C) = 1,4 \text{ Å}$, $\angle(C, C) = 120^\circ$ kullanıldı. Bu sınırlamalar dışında Bileşik 2'nin yapısı 1,34 Å (F2–C21), 1,34 Å (F1–C8), 1,49 Å (C4–C7), 1,53 Å (C10–C13), 1,53 Å (C13–C14), 1,50 Å (C13–C15), 1,48 Å (C17–C18) ve açıları 120,00° (F2–C21–C20), 120,00° (F2–C21–C22), 120,00° (F1–C8–C7), 117,00° (F1–C8–C9), 112,50° (C10–C13–C15), 114,50° (C10–C13–C14), 110,00° (C15–C13–C14) değerlerine sınırlandırıldı. Bileşik 3'ün yapısı ise 1,34 Å (F1–C8), 1,70 Å (C11–C21), 1,48 Å (C17–C18), 1,50 Å (C13–C15), 1,54 Å (C13–C14), 1,53 Å (C10–C13), 1,48 Å (C4–C7) ve bağ açıları ise 117,00° (F1–C8–C9), 120,00° (F1–C8–C7), 120,00° (C11–C21–C20), 120,00° (C11–C21–C22), 111,50° (C14–C13–C15), 116,50° (C10–C13–C14), 111,00° (C15–C13–C10) değerlerine sınırlandırıldı. S, F ve O (Bileşik 2) ve Cl, S, F (Bileşik 3) atomların koordinatları sırasıyla arıtıldı. Hafif atomlarda her bir halkadaki tüm atom konumları aynı anda bir halkadan diğerine sırasıyla arıtıldı. Tek bir izotropik yerdeğiştirme parametresi (B_{iso}) belirlenerek hidrojen olmayan atomlar için arıtıldı. Son arıtmadan önce hidrojen atomları hesaplanan geometrik konumlarına ($C-H = 0,96 \text{ Å}$ ve $B_{iso}(H) = 1,2 B_{iso}(C)$) Crystals programı kullanarak yerleştirildi. Hidrojen atomlarının izotropik yerdeğiştirme parametreleri bağlı olduğu karbon atomların 1,2 katı ayarlanarak

arıtıldı. Daha sonra tüm atom konumları aynı anda arıtıldı. Bu sırada TOPAS programında uygun bir makro kullanılarak hidrojen atomlarının bağlı olduğu atom ile beraber hareket etmesi sağlandı. Arıtımın sonunda her iki bileşiğin indirgenmiş birim hücre parametreleri, LePage programı [114] ile tanımlandı ve VESTA [115] programıyla indirgendi. Rietveld arıtımı sonucunda hesaplanan ve ölçülen X-ışını sinkrotron toz kırınımı desenleri arasında iyi bir uyum elde edildi (Şekil 5.8 (Bileşik 2), Şekil 5.9 (Bileşik 3)). En büyük pik şekil hatası düşük açılarda gözlemlendi. Güvenilirlik faktörleri Çizelge 5.9’da verilmiştir. Rietveld arıtmaları sonucunda Bileşik 2 ve 3’ün yapılarına ait elde edilen kesirsel atom koordinatları ve izotropik yerdeğiştirme parametreleri Çizelge 5.10 ve 5.11’de verilmiştir.



Şekil 5.8. Bileşik 2: Rietveld arıtımı sonucu; kırmızı eğri ölçülen toz kırınım deseni ve siyah eğri hesaplanan toz kırınım desenini göstermektedir. Fark eğrisi mavi renkte çizilmiştir. Yeşil kesikli çizgiler ise Bragg yansımalarını göstermektedir.



Şekil 5.9. Bileşik 3: Rietveld arıtımı sonucu; kırmızı eğri ölçülen toz kırınım deseni ve siyah eğri hesaplanan toz kırınım desenini göstermektedir. Fark eğrisi mavi renkte çizilmiştir. Yeşil kesikli çizgiler ise Bragg yansımalarını göstermektedir.

Çizelge 5.9. Bileşik 2 ve 3: Kristal Verisi ve Arıtım Bilgileri

	Bileşik 2	Bileşik 3
Kristal Veri		
Bileşiğin kapalı formülü	C ₂₃ H ₁₆ F ₂ N ₄ S	C ₂₃ H ₁₆ ClFN ₄ S
M_r	418,46	434,91
Kristal sistemi, uzay grubu	Triklinik, $P\bar{1}$	Triklinik, $P\bar{1}$
Sıcaklık (°K)	295	295
a, b, c (Å)	6,37433(9), 11,3641(2), 14,09115(19)	6,53736(6), 11,55725(15), 14,01373(13)
α, β, γ (°)	80,1740(8), 85,1164(8), 80,9831(10)	80,3323(7), 84,8939(6), 79,3954(8)
V (Å ³)	991,55(3)	1024,08(2)
Z	2	2
ρ_{hes} (g cm ⁻³)	1,4021	1,4109
Kullanılan radyasyon (Å)	Sinkrotron APS (11-BM), $\lambda = 0,459169$	Sinkrotron APS (11-BM), $\lambda = 0,459169$
μ (mm ⁻¹)	0,07	0,10
Örnek şekli, boyutu (mm)	Silindir, 10 × 0,8	Silindir, 10 × 0,8
Veri Toplanması		
Difraktometre	11-BM, APS	11-BM, APS
Örnek Yerleştirme	Kapton kapiler	Kapton kapiler
Veri Toplama Modu	Geçirgenlik	Geçirgenlik
Tarama Yöntemi	Basamak	Basamak
2θ Değeri (°)	$2\theta_{\text{min}} = 0,5$, $2\theta_{\text{max}} = 49,99$, $2\theta_{\text{step}} = 0,000999$	$2\theta_{\text{min}} = 0,5$, $2\theta_{\text{max}} = 49,99$, $2\theta_{\text{step}} = 0,000999$
Arıtım		
R Faktörleri ve χ^2 Değeri	$R_p = 0,0729$, $R_{wp} = 0,0910$, $R_{\text{exp}} = 0,0722$, $R_{\text{Bragg}} = 0,0309$, $\chi^2 = 1,261$	$R_p = 0,0756$, $R_{wp} = 0,0941$, $R_{\text{exp}} = 0,0732$, $R_{\text{Bragg}} = 0,0376$, $\chi^2 = 1,286$
d -DW	0,587	0,569
Rietveld arıtımında kullanılan 2θ aralığı (°)	1,2 - 25	1,5 - 25
Toplam yansıma sayısı	23802	23502
Arıtılan değişken sayısı	121	121
Sınırlama sayısı	75	75
Hidrojen Atom Arıtıma İşlemi	H atom konumları bağlı olduğu atomla birlikte arıtılmıştır.	H atom konumları bağlı olduğu atomla birlikte arıtılmıştır.

Çizelge 5.10. Bileşik 2: Kesirsel Atom Koordinatları ve İzotropik Yerdeğiştirme Parametreleri ($\text{\AA}^2$)

Etiket	x	y	z	B_{iso}^* ($\text{\AA}^2$)
C1	-0,272(3)	0,8421(13)	1,2832(10)	3,63(6)
C2	-0,309(2)	0,7788(12)	1,2130(11)	3,63(6)
C3	-0,159(3)	0,7638(14)	1,1363(9)	3,63(6)
C4	0,025(2)	0,8167(18)	1,1295(10)	3,63(6)
C6	-0,088(3)	0,8940(14)	1,2765(10)	3,63(6)
C5	0,061(2)	0,8812(14)	1,1995(11)	3,63(6)
C7	0,196(3)	0,8009(16)	1,0514(11)	3,63(6)
C12	0,273(2)	0,8994(14)	0,9941(11)	3,63(6)
C11	0,426(3)	0,8807(14)	0,9204(10)	3,63(6)
C10	0,505(3)	0,7631(17)	0,9034(10)	3,63(6)
C9	0,429(2)	0,6641(13)	0,9611(10)	3,63(6)
C8	0,276(3)	0,6830(15)	1,0348(11)	3,63(6)
F1	0,1855(13)	0,5877(7)	1,0785(5)	3,63(6)
C13	0,675(2)	0,7498(14)	0,8209(9)	3,63(6)
C14	0,8925(18)	0,7720(11)	0,8429(8)	3,63(6)
C15	0,610(3)	0,8255(17)	0,7284(10)	3,63(6)
N1	0,686(2)	0,9215(12)	0,6768(9)	3,63(6)
N2	0,585(2)	0,9538(11)	0,5897(8)	3,63(6)
N3	0,461(2)	0,7928(14)	0,6761(11)	3,63(6)
C16	0,451(3)	0,8740(16)	0,5927(12)	3,63(6)
N4	0,325(2)	0,7054(11)	0,6923(8)	3,63(6)
S1	0,2578(9)	0,8459(5)	0,5261(3)	3,63(6)
C17	0,211(3)	0,7240(16)	0,6192(11)	3,63(6)
C19	-0,090(3)	0,6737(14)	0,5450(10)	3,63(6)
C23	0,052(3)	0,5392(15)	0,6815(11)	3,63(6)
C22	-0,099(2)	0,4647(12)	0,6776(9)	3,63(6)
C21	-0,244(3)	0,4950(17)	0,6081(11)	3,63(6)
C20	-0,240(2)	0,5992(14)	0,5409(11)	3,63(6)
C18	0,057(3)	0,6430(16)	0,6147(12)	3,63(6)
F2	-0,3835(15)	0,4220(8)	0,6021(6)	3,63(6)
H1	-0,379(3)	0,8519(13)	1,3336(10)	4,36(7)
H2	-0,435(2)	0,7433(12)	1,2149(11)	4,36(7)
H3	-0,173(3)	0,7139(14)	1,0903(9)	4,36(7)
H6	-0,071(3)	0,9423(14)	1,3235(10)	4,36(7)
H5	0,187(2)	0,9175(14)	1,1974(11)	4,36(7)
H121	0,215(2)	0,9786(14)	1,0043(11)	4,36(7)
H111	0,479(3)	0,9484(14)	0,8819(10)	4,36(7)
H9	0,488(2)	0,5843(13)	0,9526(10)	4,36(7)
H131	0,698(2)	0,6680(14)	0,8123(9)	4,36(7)
H141	0,9883(18)	0,7642(11)	0,7877(8)	4,36(7)
H143	0,9473(18)	0,7182(11)	0,8967(8)	4,36(7)
H142	0,8763(18)	0,8522(11)	0,8557(8)	4,36(7)
H191	-0,089(3)	0,7485(14)	0,5030(10)	4,36(7)

Çizelge 5.10. Devamı

Etiket	x	y	z	B _{iso} [*] (Å ²)
H231	0,150(3)	0,5167(15)	0,7307(11)	4,36(7)
H221	-0,099(2)	0,3900(12)	0,7193(9)	4,36(7)
H201	-0,340(2)	0,6224(14)	0,4931(11)	4,36(7)
$B_{iso}^* = 8\pi^2 U_{iso}^*$ ($U_{iso}^* = (1/3) \sum_i \sum_j a_i^* a_j^* \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$)				

Çizelge 5.11. Bileşik 3: Kesirsel Atom Koordinatları ve İzotropik Yerdeğiştirme Parametreleri (Å²)

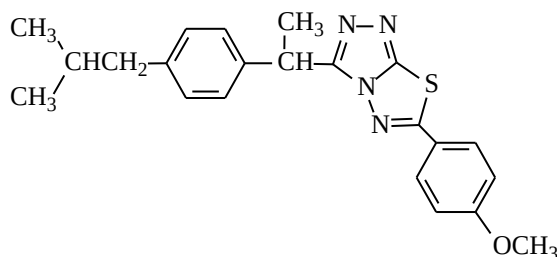
Etiket	x	y	z	B _{iso} [*] (Å ²)
C1	-0,279(2)	0,3444(12)	1,2792(10)	3,71(6)
C2	-0,304(2)	0,2861(12)	1,2038(10)	3,71(6)
C3	-0,145(2)	0,2719(11)	1,1304(10)	3,71(6)
C4	0,033(3)	0,3189(15)	1,1326(11)	3,71(6)
C6	-0,102(3)	0,3893(12)	1,2821(9)	3,71(6)
C5	0,056(2)	0,3777(12)	1,2081(11)	3,71(6)
C7	0,199(2)	0,3061(15)	1,0512(11)	3,71(6)
C12	0,274(2)	0,4039(12)	0,9957(10)	3,71(6)
C11	0,430(2)	0,3856(13)	0,9225(10)	3,71(6)
C10	0,516(3)	0,2690(16)	0,9062(10)	3,71(6)
C9	0,442(2)	0,1710(12)	0,9618(10)	3,71(6)
C8	0,286(3)	0,1893(14)	1,0336(10)	3,71(6)
F1	0,2133(11)	0,0936(6)	1,0820(5)	3,71(6)
C13	0,694(2)	0,2554(14)	0,8271(10)	3,71(6)
C14	0,9012(16)	0,2810(10)	0,8509(8)	3,71(6)
C15	0,627(2)	0,3251(14)	0,7316(10)	3,71(6)
N1	0,6931(17)	0,4221(11)	0,6793(9)	3,71(6)
N2	0,588(2)	0,4556(11)	0,5934(9)	3,71(6)
N3	0,482(2)	0,2926(12)	0,6803(10)	3,71(6)
C16	0,463(3)	0,3752(15)	0,5967(11)	3,71(6)
N4	0,3544(19)	0,2075(11)	0,6969(8)	3,71(6)
S1	0,2721(7)	0,3483(4)	0,5300(3)	3,71(6)
C17	0,236(2)	0,2267(15)	0,6237(10)	3,71(6)
C23	0,090(2)	0,0469(14)	0,6860(10)	3,71(6)
C19	-0,065(2)	0,1803(12)	0,5533(9)	3,71(6)
C20	-0,209(2)	0,1048(12)	0,5516(9)	3,71(6)
C21	-0,203(2)	0,0007(14)	0,6191(11)	3,71(6)
C22	-0,055(2)	-0,0283(13)	0,6849(9)	3,71(6)
C18	0,084(2)	0,1504(16)	0,6190(12)	3,71(6)
Cl1	-0,3798(7)	-0,0885(4)	0,6193(3)	3,71(6)
H1	-0,386(2)	0,3517(12)	1,3293(10)	4,46(8)
H2	-0,429(2)	0,2566(12)	1,2013(10)	4,46(8)
H3	-0,158(2)	0,2288(11)	1,0800(10)	4,46(8)
H6	-0,084(3)	0,4277(12)	1,3352(9)	4,46(8)
H5	0,177(2)	0,4125(12)	1,2092(11)	4,46(8)

Çizelge 5.11. Devamı

Etiket	x	y	z	B _{iso} [*] (Å ²)
H121	0,215(2)	0,4825(12)	1,0060(10)	4,46(8)
H111	0,476(2)	0,4523(13)	0,8823(10)	4,46(8)
H9	0,501(2)	0,0925(12)	0,9510(10)	4,46(8)
H131	0,720(2)	0,1730(14)	0,8207(10)	4,46(8)
H141	0,9988(16)	0,2697(10)	0,7977(8)	4,46(8)
H142	0,8838(16)	0,3607(10)	0,8617(8)	4,46(8)
H143	0,9508(16)	0,2287(10)	0,9067(8)	4,46(8)
H231	0,192(2)	0,0265(14)	0,7328(10)	4,46(8)
H191	-0,072(2)	0,2528(12)	0,5094(9)	4,46(8)
H201	-0,310(2)	0,1258(12)	0,5048(9)	4,46(8)
H221	-0,050(2)	-0,1001(13)	0,7302(9)	4,46(8)
B _{iso} [*] = 8π ² U _{iso} [*] (U _{iso} [*] = (1/3) Σ _i Σ _j a _i [*] a _j [*] a _i · a _j)				

5.1.3. Bileşik 4: C₂₂H₂₄N₄OS Bileşiğinin Yapı Çözümü ve Rietveld Arıtımı

3-[1-[4-(2-Metilpropil)fenil]etil]-6-(4-metoksifenil)-1,2,4-triazolo[3,4-*b*]-1,3,4-tiyadiazol (C₂₂H₂₄N₄OS) (Şekil 5.10) Bileşik 4'e ait X-ışını sinkrotron toz kırınım deseni ilk olarak TOPAS 4.2 programı ile indislenmiştir. Triklirik kristal sisteminde ve *P* $\bar{1}$ uzay grubunda birim hücre parametreleri; a = 7,294 Å, b = 9,675 Å, c = 19,779 Å, α = 111,7°, β = 103,6°, γ = 54,1°, V = 1050,6 Å³ (GOF = 22,13) bulunmuştur. Ayrıca indisleme işlemi McMaille, DICVOL ve EXPO içinde uygulanan NTREOR programları ile de yapılmıştır (Çizelge 5.12). Sonuçta TOPAS 4.2 programından farklı indisleme sonuçları elde edildiği gözlenmiştir. FOX programıyla yapılan yapı çözümünde TOPAS 4.2 programı indisleme sonucu kullanılmıştır.



Şekil 5.10. Bileşik 4: 2D Kimyasal Diyagramı

Çizelge 5.12. Bileşik 4: İndisleme Sonuçları

	a (Å)	b(Å)	c(Å)	$\alpha(^{\circ})$	$\beta(^{\circ})$	$\gamma(^{\circ})$	V (Å ³)	Uzay Grubu	FOM
TOPAS	7,294	9,675	19,779	111,7	103,6	54,1	1050,6	P-1	-
DICVOL	24,183	8,010	7,282	101,9	130,2	87,4	1046,4	-	M(N)=11,5 F(N)=92,7
McMaille	18,556	7,292	8,010	78,2	95,9	86,9	1052,6	-	134,8
EXPO (NTREOR)	18,525	8,028	7,298	101,8	93,2	95,9	1053,4	-	M(20)=23,0

TOPAS programıyla elde edilen indisleme sonucu yapı çözümü ve arıtımı ile doğrulanmıştır. Birim hücre parametrelerinin arıtımı Pawley yöntemi ile TOPAS akademik v5.1 programı kullanılarak yapılmıştır. Arka plan 5-terimli Chebyshev polinom fonksiyonu kullanılarak tanımlanmıştır. Pik asimetrisinin tanımlanmasında basit eksensel ıraksama modeli (simple axial divergence model) kullanılmıştır. Pik profili Double-Voigt yaklaşımı [116] ile modellenmiştir. Pawley arıtımı sonrası R faktörü ve χ^2 değeri $R_{wp} = 0,0794$, $R_{exp} = 0,0631$, $\chi^2 = 1,257$ bulunmuştur. Pawley arıtım sonucunda elde edilen X-ışını toz kırınım verisi Çizelge 5.13’de verilmiştir. Bu çizelgede d_{hes} uzaklıkları birim hücre parametrelerinin arıtımı sonucunda elde edilmiştir. En yüksek pik şiddeti değeri 100 olarak atanmış geri kalan pik şiddetleri de bu değere göre ölçeklendirilmiştir.

Çizelge 5.13. Bileşik 4: X-Işını toz kırınım verisi [$P\bar{1}$, $Z = 2$], $a = 7,28594(23)$ Å, $b = 9,66495(57)$ Å, $c = 19,75448(112)$ Å, $\alpha = 111,7539(26)^{\circ}$, $\beta = 103,6026(41)^{\circ}$, $\gamma = 54,1474(41)^{\circ}$, $V = 1046,90(11)$ Å³. Bu tabloda d uzaklıkları birim hücre parametrelerinin arıtımı sonucunda elde edilmiştir. En yüksek pik şiddeti değeri 100 olarak atanmış geri kalan pik şiddetleri de bu değere göre ölçeklendirilmiştir. “ $I_{ölç}$ ” gözlenen entegre şiddet ve M “Multiplicity” çok katlılık çarpanıdır.

$2\theta_{ölç} (^{\circ})$	$d_{ölç} (\text{Å})$	$I_{ölç} (\%)$	h	k	l	M	$2\theta_{hes} (^{\circ})$	$d_{hes} (\text{Å})$	$\Delta 2\theta (^{\circ})$
1,4295	18,4045	20	0	0	1	2	1,4343	18,3423	-0,0048
3,5073	7,5022	5	0	1	0	2	3,5160	7,4836	-0,0087
3,6935	7,1241	7	1	1	-1	2	3,6996	7,1124	-0,0061
3,8177	6,8924	24	0	-1	2	2	3,8250	6,8792	-0,0073
4,1637	6,3199	18	0	1	1	2	4,1719	6,3076	-0,0082
4,4445	5,9208	4	1	0	0	2	4,4574	5,9037	-0,0129
4,4925	5,8576	6	1	1	1	2	4,5022	5,8450	-0,0097
4,6763	5,6275	9	0	-1	3	2	4,6843	5,6179	-0,0080
5,1447	5,1154	22	0	1	2	2	5,1544	5,1059	-0,0097
5,2329	5,0292	3	1	0	-2	2	5,2432	5,0194	-0,0103
		3	1	0	2	2	5,3594	4,9106	
5,4452	4,8333	32	1	1	2	2	5,4536	4,8259	-0,0084
5,5054	4,7805	15	1	2	-2	2	5,5136	4,7734	-0,0082

Çizelge 5.13. Devamı

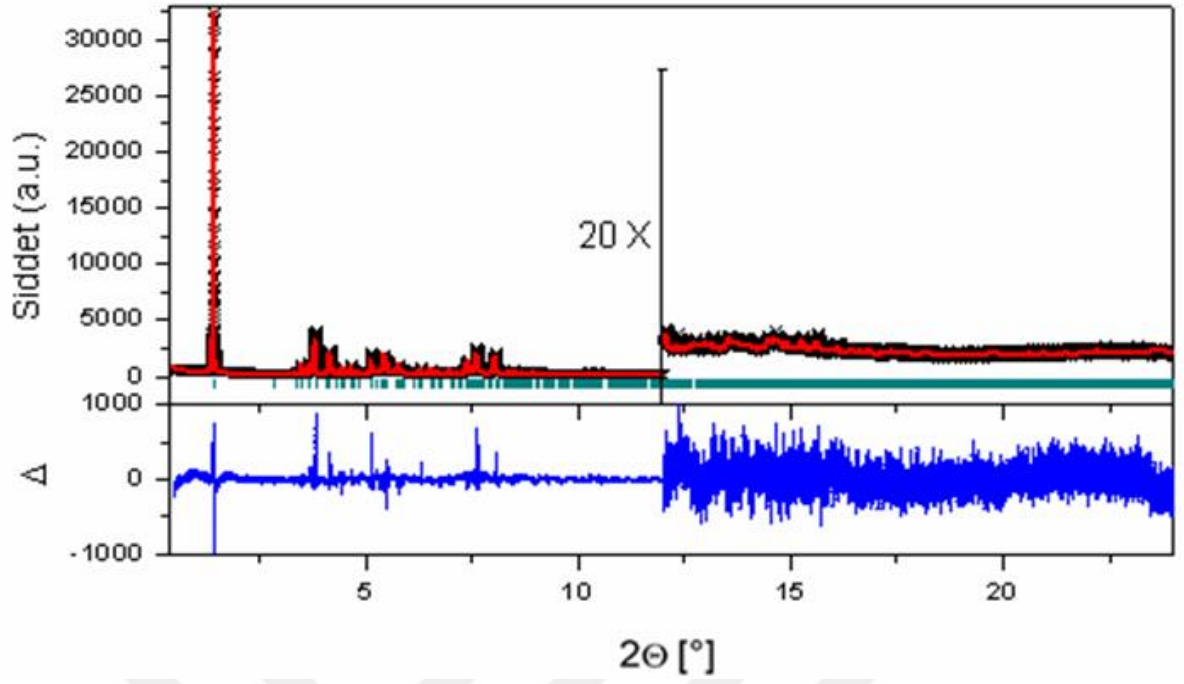
$2\theta_{ölç} (^{\circ})$	$d_{ölç} (\text{\AA})$	$I_{ölç} (\%)$	h	k	l	M	$2\theta_{hes} (^{\circ})$	$d_{hes} (\text{\AA})$	$\Delta 2\theta (^{\circ})$
		11	1	2	-1	2	5,5225	4,7658	
5,76935	4,5620	16	0	-1	4	2	5,7774	4,5556	-0,0081
		4	1	2	-3	2	5,8671	4,4860	
5,8796	4,4765	7	1	2	0	2	5,8921	4,4670	-0,0125
6,3029	4,1761	13	0	1	3	2	6,3132	4,1693	-0,0103
6,5521	4,0175	12	1	2	1	2	6,5620	4,0114	-0,0099
6,9890	3,7666	6	0	-1	5	2	6,9961	3,7628	-0,0071
		4	0	2	0	2	7,0354	3,7418	
7,1748	3,6692	3	0	-2	3	2	7,0800	3,7182	0,0948
		5	1	-1	-1	2	7,3706	3,5719	
		9	2	2	-2	2	7,4031	3,5562	
7,4148	3,5506	14	1	2	-5	2	7,4058	3,5549	0,0090
7,4520	3,5329	34	2	2	-1	2	7,4305	3,5431	0,0215
		7	1	2	2	2	7,4520	3,5329	
		12	2	1	-1	2	7,4649	3,5268	
7,5585	3,4832	14	2	1	0	2	7,5676	3,4790	-0,0091
7,6244	3,4531	93	2	1	-2	2	7,6360	3,4479	-0,0116
7,7148	3,4127	18	2	2	0	2	7,7295	3,4062	-0,0147
7,8037	3,3739	9	1	1	4	2	7,8152	3,3689	-0,0115
8,0554	3,2687	100	2	1	-3	2	8,0634	3,2654	-0,0080
		4	2	2	-4	2	8,1470	3,2320	
8,4245	3,1257	6	0	-2	5	2	8,4370	3,1210	-0,0125
8,4749	3,1071	9	1	3	-1	2	8,4920	3,1009	-0,0171
		7	1	2	3	2	8,4936	3,1003	
		3	1	0	5	2	8,5418	3,0828	
		6	0	0	6	2	8,6139	3,0571	
		3	1	3	-4	2	8,6737	3,0360	
8,7031	3,0258	6	2	1	-4	2	8,7099	3,0234	-0,0068
		4	2	0	0	2	8,9215	2,9519	
8,9934	2,9283	9	2	0	-1	2	9,0023	2,9254	-0,0089
9,0980	2,8947	8	1	1	5	2	9,1083	2,8914	-0,0103
		3	1	-2	0	2	10,2065	2,5810	
		3	1	-2	3	2	10,2827	2,5620	
10,2868	2,5609	14	1	3	2	2	10,3049	2,5564	-0,0181
10,4231	2,5275	6	0	-2	7	2	10,4309	2,5256	-0,0078
10,4771	2,5145	10	2	0	-4	2	10,4974	2,5097	-0,0203
		3	2	4	-4	2	11,0400	2,3867	
11,4339	2,3047	6	0	2	5	2	11,4503	2,3014	-0,0164
		7	1	4	-2	2	11,5150	2,2886	
11,5708	2,2776	9	2	0	5	2	11,5929	2,2732	-0,0221
		3	2	2	5	2	12,0208	2,1926	
12,1088	2,1767	7	3	1	-3	2	12,1046	2,1775	0,0042
		4	3	3	1	2	12,1116	2,1762	
12,3931	2,1270	6	2	4	1	2	12,4073	2,1245	-0,0142
		4	3	3	2	2	12,7615	2,0658	
		4	1	-2	7	2	12,8770	2,0474	
13,1748	2,0013	8	1	1	8	2	13,1776	2,0009	-0,0028
		5	2	1	7	2	13,5654	1,9439	
		3	1	-2	-5	2	13,5817	1,9416	
		6	3	0	-2	2	13,6375	1,9337	
		4	2	3	5	2	13,6729	1,9287	
		3	2	5	-2	2	13,9105	1,8959	
		4	1	-3	-1	2	13,9516	1,8904	
		3	2	4	3	2	13,9946	1,8846	
		3	2	3	-10	2	14,0704	1,8745	
		3	1	4	3	2	14,3057	1,8438	
14,4880	1,8207	8	1	3	6	2	14,4864	1,8209	0,0017

Çizelge 5.13. Devamı

$2\theta_{ölç} (^{\circ})$	$d_{ölç} (\text{\AA})$	$I_{ölç} (\%)$	h	k	l	M	$2\theta_{hes} (^{\circ})$	$d_{hes} (\text{\AA})$	$\Delta 2\theta (^{\circ})$
14,7122	1,7931	7	4	3	-2	2	14,5025	1,8189	-0,0259
		5	1	1	9	2	14,5701	1,8105	
		4	4	3	-1	2	14,6413	1,8018	
		4	4	3	-4	2	14,6530	1,8003	
		4	3	5	-1	2	14,6816	1,7969	
		4	1	5	-4	2	14,6816	1,7969	
		8	2	0	8	2	14,7381	1,7900	
		5	2	-2	-2	2	14,7718	1,7859	
		4	4	4	-2	2	14,8924	1,7716	
		3	1	0	-10	2	14,9590	1,7637	
		6	4	2	-2	2	14,9617	1,7634	
		4	4	2	-3	2	15,0659	1,7513	
15,2917	1,7256	3	1	-1	10	2	15,1607	1,7404	-0,0060
		8	2	-2	-3	2	15,2977	1,7249	
		7	4	2	-4	2	15,3061	1,7240	
		3	3	0	5	2	15,3681	1,7170	
		4	4	2	1	2	15,4739	1,7054	
15,6415	1,6872	5	2	-1	-7	2	15,6616	1,6851	-0,0256
		7	2	2	8	2	15,6671	1,6845	
		6	4	2	-5	2	15,6760	1,6835	
		4	4	4	1	2	15,9838	1,6513	
16,1663	1,6328	7	4	2	-6	2	16,1671	1,6327	-0,0008

Molekülün şekli Gaussian 09W programında [117] çizilmiş ve B3LYP/6-31++g(d,p) fonksiyoneli ile hidrojen atomları da dikkate alınarak optimize edilmiştir. Molekülün z-matrisi Open Babel programı ile uygun formata dönüştürülmüştür. Yapı çözümünde optimize edilen molekülden hidrojen atomları çıkartılmış molekül geometrik bilgisi, indisleme sonucu ve tüm toz kırınım deseni kullanılmıştır. Birim hücre içerisindeki molekülün konumu, oryantasyonu ve torsiyon açılarının değişimlerine sınırlama getirilmemiştir ve değişimleri serbest bırakılmıştır. Bileşik 4'ün yapı çözümü FOX programı Monte Carlo tavlama ile benzetim (paralel tavlama algoritması) yöntemi ile en iyi çözümün güvenilirlik kriteri 42282,36 değerinde elde edilmiştir. TOPAS akademik v5.1 programı ile uygulanan Rietveld arıtımının 2θ aralığı olarak $1 - 24^{\circ}$ kullanılmıştır. Arka plan 5 terimli Chebyshev polinomları ile fit edilmiştir. Pik asimetrisinin tanımlanmasında basit eksensel ıraksama modeli kullanılmıştır. Pik profili Double-Voigt yaklaşımı ile modellenmiştir. Arıtım boyunca birim hücre parametreleri, arka plan, sıfır hata payı, ölçeklendirme faktörü ve izotropik yerdeğiştirme parametresi atom koordinatları ile birlikte arıtılmıştır. Rietveld arıtımında bütün bağ uzunlukları bağ açıları hafif sınırlama kullanılmıştır. Sınırlayıcı olarak bağ uzunluğu ve bağ açısı değerlerinde fenil halkaları için: $d(C, C) = 1,4 \text{ \AA}$, $\angle(C, C) = 120^{\circ}$ kullanılmıştır. Triazolo-tiyadiazol halka sistemi için ise, sınırlayıcı olarak kullanılan bağ uzunluğu ve bağ açısı değerleri, FOX programından elde edilen yapıya (LDA

fonksiyoneli ile) uygulanan teorik hesaplamalar (Çizelge 6.6’de dördüncü sütun (Arıtım öncesi LDA)) sonucunda elde edilen yapıdan alınmıştır [8]. Rietveld arıtımında bütün bağ uzunlukları ve bağ açılarına hafif sınırlama getirilmiştir (ağırlıklandırma sabiti (w_{scale}) 1 Å ve 0,001°, sırasıyla bağ uzunluğu ve bağ açıları için), ayrıca düzlemsellik sınırlaması halkalara uygulanmıştır. Sınırlamaların ağırlıklandırılması, ağırlıklandırma sabiti K1 değeri ile kontrol edilmiştir. Bu K1 değeri arıtımın başında 10 alınmış, arıtımın sonunda ise 5 değerine düşürülmüştür. S ve O atomlarının koordinatları sırasıyla arıtılmıştır. Hafif atomlarda her bir halkadaki tüm atom konumları aynı anda bir halkadan diğerine sırasıyla arıtılmıştır. Ortak izotropik yerdeğiştirme parametresi (B_{iso}) belirlenerek hidrojen dışındaki atomlar için arıtımda kullanılmıştır. Son arıtım döngülerinden önce hidrojen atomları hesaplanan geometrik konumlarına ($C-H = 0,96 \text{ Å}$ ve $B_{iso} (H) = 1,2 B_{iso} (C)$) Crystals programı kullanılarak yerleştirilmiştir. Hidrojen atomlarının izotropik yerdeğiştirme parametreleri bağlı olduğu karbon atomlarının 1,2 katı ayarlanarak arıtılmıştır. Daha sonra tüm atom konumları aynı anda arıtıldı. Bu sırada TOPAS programında hidrojen ve komşu atom arasındaki uzaklığı sınırlayan bir makro kullanılarak, hidrojen atomlarının koordinatları bağlı olduğu atom ile beraber sürüklenerek arıtılmıştır. Arıtımın sonunda birim hücre parametreleri LePage programı ile tanımlanmış ve VESTA programıyla indirgenmiştir. Rietveld arıtımı sonucunda hesaplanan ve ölçülen X-ışını sinkrotron toz kırınımı desenleri arasında iyi bir uyum elde edilmiştir (Şekil 5.11). Güvenilirlik faktörleri Çizelge 5.14’de verilmiştir. Rietveld arıtları sonucunda elde edilen Bileşik 4’ün yapısına ait kesirsel atom koordinatları ve izotropik yerdeğiştirme parametreleri Çizelge 5.15’de verilmiştir.



Şekil 5.11. Bileşik 4: Rietveld arıtımı sonucu; kırmızı eğri ölçülen toz kırınım deseni ve siyah eğri hesaplanan toz kırınım desenini göstermektedir. Fark eğrisi mavi renkte çizilmiştir. Yeşil kesikli çizgiler ise Bragg yansımalarını göstermektedir.

Çizelge 5.14. Bileşik 4: Kristal Verisi ve Arıtım Bilgileri

Bileşik 4	
Kristal Bilgileri	
Bileşiğin kapalı formülü	C ₂₂ H ₂₄ N ₄ OS
M_r	392,51
Kristal sistemi	Triklinik
Uzay grubu	$P\bar{1}$
Molekül sayısı (Z)	2
a, b, c (Å)	7,29442(14), 8,0122(2), 18,5179(7)
α, β, γ (°)	95,9118(19), 93,153(3), 101,769(3)
V (Å ³)	1050,67(5)
Data Toplama Bilgileri	
Difraktometre Tipi	Sinkrotron Kaynağı (Advanced Photon Source) APS (11-BM)
Örneğin Yerleştirildiği Kapiler Cinsi ve Boyutları (mm)	Kapton Kapiler, Silindir 10×0,8
Kullanılan radyasyon (Å)	Sinkrotron, $\lambda = 0,459169$
Sıcaklık (°K)	295
2θ aralığı (°)	1 - 50
$\delta\theta$ (derece/saniye)	0,001/0,1
μ (mm ⁻¹)	0,064
Rietveld Arıtım Bilgileri	
Rietveld Arıtımında Kullanılan 2θ aralığı (°)	1 - 24
Toplam yansıma sayısı	23502
Arıtılan Değişken sayısı	106
Kullanılan Sınırlama Sayısı	66
Hidrojen Atom Arıtma İşlemi	H atom konumları bağlı olduğu atomla birlikte arıtılmıştır.
R Faktörleri ve χ^2 Değeri	$R_p = 0,0747$, $R_{wp} = 0,0946$, $R_{exp} = 0,0682$, $R_{Bragg} = 0,0256$, $\chi^2 = 1,387$
d-DW	0,455

Çizelge 5.15. Bileşik 4: Kesirsel Atom Koordinatları ve İzotropik Yerdeğiştirme Parametreleri ($\text{\AA}^2$)

Etiket	x	y	z	B _{iso} * ($\text{\AA}^2$)
C1	0,033(3)	0,765(2)	0,0480(9)	3,98(11)
C2	0,380(2)	0,775(2)	0,0529(10)	3,98(11)
C3	0,210(3)	0,765(3)	0,0975(11)	3,98(11)
C4	0,176(3)	0,599(3)	0,1381(11)	3,98(11)
C5	0,346(4)	0,521(4)	0,1534(14)	3,98(11)
C6	0,489(3)	0,617(4)	0,2014(13)	3,98(11)
C7	0,625(4)	0,542(4)	0,2293(13)	3,98(11)
C8	0,620(4)	0,367(4)	0,2093(14)	3,98(11)
C9	0,477(3)	0,270(4)	0,1602(13)	3,98(11)
C10	0,341(4)	0,346(3)	0,1322(11)	3,98(11)
C11	0,783(3)	0,287(3)	0,2388(12)	3,98(11)
C12	0,859(3)	0,173(2)	0,1784(10)	3,98(11)
C13	0,719(4)	0,184(4)	0,3001(15)	3,98(11)
N1	0,656(3)	0,015(3)	0,2979(12)	3,98(11)
N2	0,612(3)	-0,023(3)	0,3660(16)	3,98(11)
C14	0,652(4)	0,128(5)	0,4086(18)	3,98(11)
S1	0,6377(9)	0,2082(12)	0,4967(5)	3,98(11)
C15	0,732(4)	0,416(4)	0,4736(18)	3,98(11)
N4	0,767(3)	0,420(3)	0,4062(13)	3,98(11)
N3	0,718(3)	0,256(3)	0,3709(16)	3,98(11)
C16	0,752(4)	0,561(5)	0,5317(18)	3,98(11)
C17	0,704(3)	0,529(4)	0,6015(15)	3,98(11)
C18	0,733(3)	0,662(4)	0,6564(13)	3,98(11)
C19	0,808(4)	0,830(4)	0,6422(18)	3,98(11)
C20	0,852(3)	0,863(4)	0,5741(13)	3,98(11)
C21	0,824(3)	0,728(4)	0,5178(15)	3,98(11)
C22	0,923(3)	1,120(2)	0,6774(11)	3,98(11)
O1	0,827(2)	0,962(2)	0,6926(10)	3,98(11)
H11	-0,071(3)	0,764(2)	0,077(9)	4,77(13)
H12	0,053(3)	0,865(2)	0,023(9)	4,77(13)
H13	0,008(3)	0,666(2)	0,013(9)	4,77(13)
H21	0,397(2)	0,876(2)	0,029(10)	4,77(13)
H22	0,361(2)	0,677(2)	0,018(10)	4,77(13)
H23	0,489(2)	0,778(2)	0,084(10)	4,77(13)
H31	0,214(3)	0,863(3)	0,1323(11)	4,77(13)
H41	0,125(3)	0,629(3)	0,1829(11)	4,77(13)
H42	0,086(3)	0,514(3)	0,1079(11)	4,77(13)
H61	0,496(3)	0,736(4)	0,2131(13)	4,77(13)
H71	0,725(4)	0,609(4)	0,2613(13)	4,77(13)
H91	0,473(3)	0,151(4)	0,1465(13)	4,77(13)
H101	0,246(4)	0,281(3)	0,0976(11)	4,77(13)
H111	0,885(3)	0,379(3)	0,2549(12)	4,77(13)
H121	0,890(3)	0,234(2)	0,1378(10)	4,77(13)

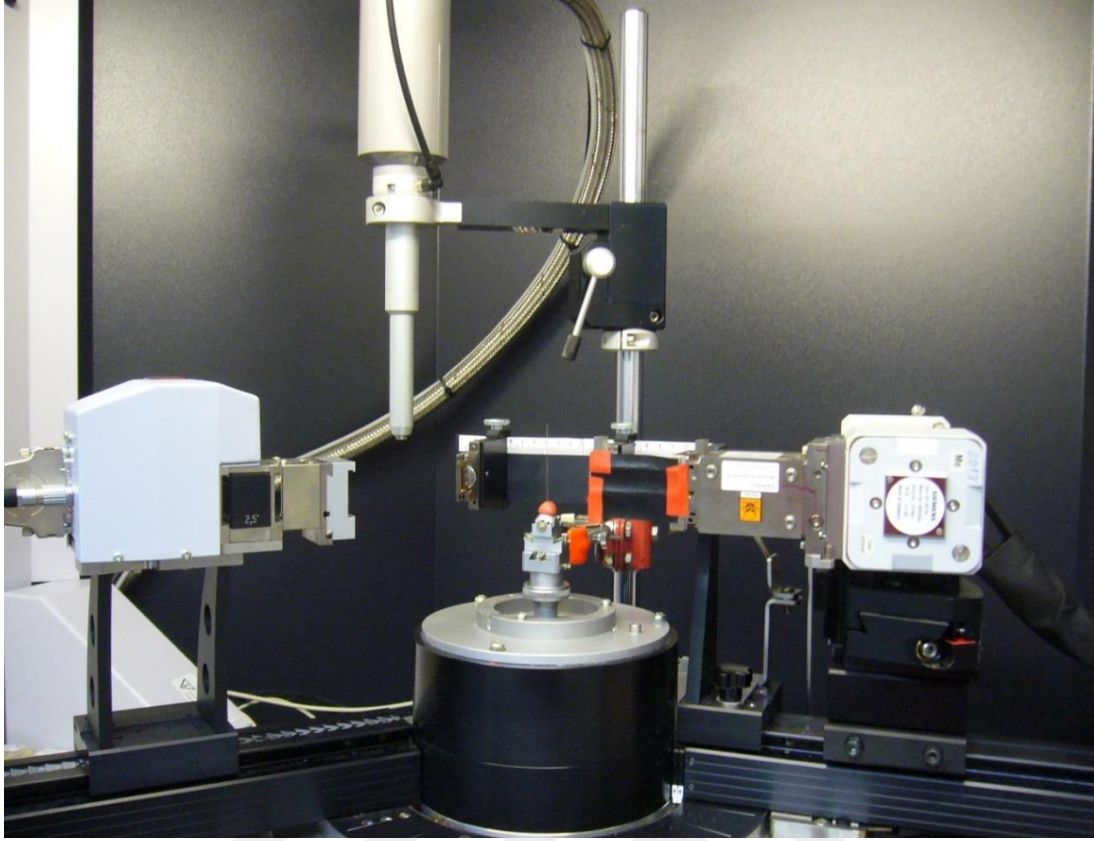
Çizelge 5.15. Devamı

Etiket	x	y	z	B _{iso} [*] (Å ²)
H122	0,761(3)	0,075(2)	0,1628(10)	4,77(13)
H123	0,965(3)	0,135(2)	0,1968(10)	4,77(13)
H171	0,652(3)	0,416(4)	0,6114(15)	4,77(13)
H181	0,704(3)	0,642(4)	0,7047(13)	4,77(13)
H201	0,902(3)	0,976(4)	0,5638(13)	4,77(13)
H211	0,854(3)	0,750(4)	0,4698(15)	4,77(13)
H221	0,861(3)	1,153(2)	0,636(11)	4,77(13)
H222	1,048(3)	1,113(2)	0,667(11)	4,77(13)
H223	0,926(3)	1,203(2)	0,718(11)	4,77(13)

$$B_{iso}^* = 8\pi^2 U_{iso}^* \quad (U_{iso}^* = (1/3) \sum_i \sum_j a_i^* a_j^* \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j)$$

5.2. GRUP B: Laboratuvar X-Işını Toz Kırınımı Verisinden Yapı Analizi

Triazol türevlerinin toz kırınım verileri öncelikle Mo anotlu “Bruker D8 Advance” X-ışını difraktometresi (Şekil 5.12) ile ölçülmüştür. Debye-Scherrer tipi ölçüm geometrisi olan bu difraktometre 48kV, 38mA değerlerinde molibden radyasyonu ($\lambda_{K\alpha 1} = 0,709 \text{ Å}$ ve $\lambda_{K\alpha 2} = 0,71 \text{ Å}$ dalgaboyu) ile çalıştırılmıştır. Bruker D8 Advance X-ışını difraktometresinde monokromatör olarak Göbel aynası ile “Lynx-Eye” olarak adlandırılan konuma duyarlı silikon şerit (strip) dedektörü vardır. Ölçümler oda sıcaklığında (295,0 °K), 1 – 40° veya 1 – 50° 2 θ aralığında, 0,008° adımı ile adım başı 15 saniye sayaç süresi ile alınmıştır. Örnekler 0,7 mm cam kapiler içerisine yerleştirilmiş ve döndürülerek ölçülmüştür.



Şekil 5.12. “D8 Bruker Advance” X-Işını Difraktometresi

5.2.1. Yöntem

Bileşik 5, Bileşik 6 ve Bileşik 7'nin yapısal analizlerinde kullanılan program ve fonksiyonlar aynı olduğu için yapı çözümünde ve arıtımında uygulanan ortak yöntem bu kısımda özetlendi. Öncelikle örneklerin laboratuvar X-ışını toz kırınımı desenleri TOPAS 4.2 programı ile indislendi. Ayrıca indisleme McMaille, EXPO içinde uygulanan NTREOR programı (Bileşik 5 için ayrıca DICVOL programı) ile yapıldı. Kullanılan indisleme sonuçları yapı çözümleri ve arıtmaları ile desteklendi. Rietveld arıtımı öncesi uygun profil ve arka plan parametrelerini elde edebilmek için TOPAS akademik v5.1 programıyla Pawley arıtımı yapıldı. Arka plan 5 terimli Chebyshev polinom fonksiyonu kullanılarak tanımlandı. Pik asimetrisinin tanımlanmasında basit eksensel ıraksama modeli (simple axial divergence model) kullanıldı. Pik profili Double-Voigt yaklaşımı ile modellendi. Pawley arıtımı sonucunda elde edilen X-ışını toz kırınımı verileri Çizelge 5.17 (Bileşik 5), 5.22 (Bileşik 6) ve 5.23 (Bileşik 7)'de verildi. Bu çizelgelerde d_{hes} uzaklıkları birim hücre parametrelerinin

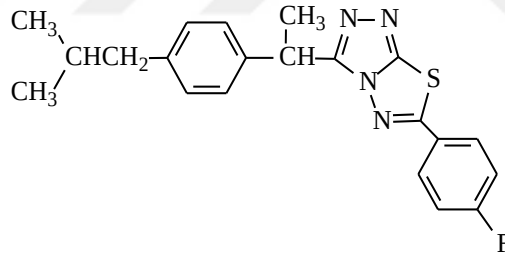
arıtımı sonucunda elde edildi. En yüksek pik şiddeti değeri 100 olarak atandı ve geri kalan pik şiddetleri de bu değere göre ölçeklendirildi.

Molekül şekilleri Gaussian 09W Programında çizildi ve B3LYP/6-31++g(d,p) fonksiyoneli ile hidrojen atomları da dahil edilerek optimize edildi. Moleküllerin z-matrisi Open Babel programı ile uygun formata oluşturuldu. Ön yapı çözümleri FOX programı Monte Carlo paralel tavlama yöntemi ile elde edildi. Bu hesaplamalarda, optimizasyonu yapılan moleküllerden hidrojen atomları çıkartılmış molekülün z-matrisi, TOPAS programı indisleme sonucu ve tüm toz kırınım deseni kullanıldı. Birim hücre içerisindeki moleküllerin konumlarının, konformasyonlarının ve torsiyon açılarının serbestçe değişimlerine izin verildi. TOPAS akademik v5.1 programı ile uygulanan Rietveld arıtmalarında ileri 2θ açısındaki toz kırınımı verisinde görünür pik olmaması nedeniyle, sınırlı 2θ aralığı kullanıldı. Arka plan katkıları 5 terimli Chebyshev polinomları ile fit edildi ve pik asimetrisinin tanımlanmasında basit eksensel ıraksama modeli kullanıldı. Pik profili Double-Voigt yaklaşımı ile modellendi. Arıtım boyunca birim hücre parametreleri, arka plan, sıfır hata payı, ölçeklendirme faktörü ve izotropik yerdeğiştirme parametresi atom koordinatları ile birlikte arıtıldı. Rietveld arıtmalarında bütün bağ uzunlukları ve bağ açlarına hafif sınırlama (ağırlıklandırma sabiti (w_{scale}) 1 Å ve $0,001^\circ$) getirildi, ayrıca düzlemsellik sınırlaması halkalara uygulandı. Sınırlamaların penaltı fonksiyonlarına uygulanan ağırlıklandırması K1 değeri ile kontrol edildi. K1 değeri arıtımın başında 10, arıtımın sonunda ise 5 değerine Bileşik 7 hariç düşürüldü. Bileşik 7’de ise daha katı sınırlama uygulanmak zorunda kalındı ve arıtım boyunca K1 10 değerinde tutuldu. Sınırlayıcı olarak kullanılan bağ uzunluğu ve bağ aç değelerinde fenil halkaları için sırasıyla: $d(C, C) = 1,4 \text{ Å}$, $\angle(C, C) = 120^\circ$ kullanıldı. Diğer bağ uzunlukları ve bağ açlarının sınırlama değerleri, LDA fonksiyoneli ile FOX programından elde edilen yapılara (Arıtım öncesi LDA) uygulanan hesaplama sonuçları verilen çizelgelerin dördüncü sütunundan (Çizelge 6.9 (Bileşik 5)), (Çizelge 6.11 (Bileşik 6)) ve (Çizelge 6.12 (Bileşik 7)) alındı [8]. Moleküllerdeki halka oluşturmayan atomlar sırasıyla tek tek, her bir halkadaki tüm atom konumları aynı anda bir halkadan diğerine arıtıldı. Hidrojen dışındaki atomlar için tek bir izotropik yerdeğiştirme parametresi (B_{iso}) belirlenerek arıtıldı. Son arıtmalardan önce hidrojen atomları hesaplanmış geometrik konumlarına ($C-H = 0,96 \text{ Å}$ ve $B_{iso}(H) = 1,2 B_{iso}(C)$) Crystals programı kullanarak yerleştirildi. Hidrojen atomlarının izotropik yerdeğiştirme parametreleri bağlı olduğu karbon atomlarının yerdeğiştirme

parametrelerinin 1,2 katı olarak artırıldı. En sonunda tüm atom konumları aynı anda artırıldı. Bu sırada TOPAS programında hidrojen ve komşu atomu arasındaki uzaklığı sınırlayan bir makro kullanılarak hidrojen atomları bağlı olduğu atom ile beraber hareket ettirildi. Bileşik 5, 6 ve 7 için Rietveld arıtmaları sonucunda hesaplanan ve ölçülen laboratuvar X-ışını toz kırınımı desenleri arasında iyi uyum elde edildi.

5.2.1.A. Bileşik 5: C₂₁H₂₁FN₄S Bileşiğinin Yapı Çözümü ve Rietveld Arıtımı

3-[1-[4-(2-Metilpropil)fenil]etil]-6-(4-fluorofenil)-1,2,4-triazolo[3,4-*b*]-1,3,4-tiyadiazol (C₂₁H₂₁FN₄S) (Şekil 5.13) Bileşik 5'in laboratuvar X-ışını toz kırınım deseninin TOPAS 4.2 programı ile yapılan indisleme sonucunda; triklinik kristal sisteminde ve *P* $\bar{1}$ uzay grubunda kristalleştiği görüldü ve birim hücre parametreleri; *a* = 5,576 Å, *b* = 9,282 Å, *c* = 21,458 Å, α = 108,8°, β = 110,6°, γ = 81,8°, *V* = 983,3 Å³ (GOF = 15,14) elde edildi. Ayrıca indisleme McMaille, DICVOL ve EXPO içinde uygulanan NTREOR programları ile de yapıldı. Çizelge 5.16'da görüldüğü üzere, farklı indisleme sonuçları elde edildiği gözlemlendi.



Şekil 5.13. Bileşik 5: 2D Kimyasal Diyagramı

Çizelge 5.16. Bileşik 5: İndisleme Sonuçları

	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	<i>V</i> (Å ³)	Uzay Grubu	FOM
TOPAS	5,576	9,282	21,458	108,8	110,6	81,8	983,3	P-1	-
DICVOL	19,488	9,293	5,581	98,2	91,9	99,3	985,7	-	M(N)=13,1 F(N)=55,1
McMaille	8,516	9,502	21,421	87,4	115,7	74,6	1479,7	-	25
EXPO (NTREOR)	19,477	9,286	5,580	98,2	91,9	99,3	984,4	-	M(20)=16

FOX programıyla yapılan yapı çözümünde ve Pawley arıtımında TOPAS 4.2 programı indisleme sonucu kullanılmıştır. TOPAS akademik v5.1 programıyla yapılan Pawley arıtımı sonrası R faktörü ve χ^2 değeri $R_{wp} = 0,0362$, $R_{exp} = 0,011$, $\chi^2 = 3,430$ bulundu. Bu Pawley arıtımı sonucunda elde edilen X-ışını toz kırınım verisi Çizelge 5.17’de verildi.

Çizelge 5.17. Bileşik 5: X-Işını toz kırınım verisi [$P\bar{1}$, $Z = 2$], $a = 5,58661(69)$ Å, $b = 9,30295(166)$ Å, $c = 21,4681(809)$ Å, $\alpha = 108,894(16)^\circ$, $\beta = 110,670(16)^\circ$, $\gamma = 81,8145(125)^\circ$, $V = 987,06(45)$ Å³. Bu tabloda d uzaklıkları birim hücre parametrelerinin arıtımı sonucunda elde edilmiştir. En yüksek pik şiddeti değeri 100 olarak atanmış geri kalan pik şiddetleri de bu değere göre ölçeklendirilmiştir. “ $I_{ölç}$ ” gözlenen entegre şiddet ve M “Multiplicity” çok katlılık çarpanıdır.

$2\theta_{ölç}(^\circ)$	$d_{ölç}(Å)$	$I_{ölç}(\%)$	h	k	l	M	$2\theta_{hes}(^\circ)$	$d_{hes}(Å)$	$\Delta 2\theta(^\circ)$
2,1445	18,9914	28	0	0	1	2	2,1181	19,1877	0,0264
4,5003	9,0516	6	0	-1	1	2	4,4785	9,0769	0,0218
4,6437	8,7724	5	0	1	0	2	4,6209	8,7973	0,0228
5,2921	7,6982	8	0	-1	2	2	5,2672	7,7184	0,0249
7,3957	5,5104	15	1	0	-1	2	7,3671	5,5202	0,0286
7,8137	5,2160	24	1	0	0	2	7,7849	5,2244	0,0288
8,0565	5,0591	31	1	1	-2	2	8,0290	5,0658	0,0275
8,2485	4,9415	29	1	1	-1	2	8,2217	4,9472	0,0268
8,2923	4,9155	10	1	0	-3	2	8,2831	4,9106	0,0092
8,3933	4,8564	9	0	-1	4	2	8,3737	4,8576	0,0196
		4	1	1	-3	2	8,3867	4,8501	
8,7566	4,6553	5	1	0	1	2	8,7145	4,6680	0,0421
8,8955	4,5827	9	0	-2	1	2	8,8569	4,5931	0,0386
		4	1	1	0	2	8,9294	4,5558	
8,9887	4,5353	100	0	-2	2	2	8,9638	4,5384	0,0249
9,1975	4,4326	15	1	-1	0	2	9,1822	4,4307	0,0153
9,2322	4,4160	11	1	1	-4	2	9,2314	4,4072	0,0008
9,2532	4,4059	20	0	2	0	2	9,2493	4,3986	0,0039
9,4844	4,2988	17	1	0	-4	2	9,4497	4,3056	0,0347
9,6277	4,2350	30	1	-1	-2	2	9,6050	4,2361	0,0227
9,6844	4,2102	16	1	-1	1	2	9,6881	4,1998	-0,0038
10,0583	4,0541	6	1	0	2	2	10,0154	4,0629	0,0429
		4	0	-1	5	2	10,2405	3,9739	
		10	1	1	-5	2	10,4466	3,8957	
10,4990	3,8843	16	1	-1	-3	2	10,4765	3,8846	0,0225
10,7101	3,8080	20	1	2	-2	2	10,7180	3,7973	-0,0079
10,7429	3,7964	13	1	2	-3	2	10,7213	3,7961	0,0216
10,8051	3,7746	12	0	1	4	2	10,7974	3,7695	0,0077
11,1350	3,6632	32	1	2	-1	2	11,1280	3,6578	0,0070
11,1585	3,6554	36	1	2	-4	2	11,1375	3,6547	0,0210
		3	0	2	2	2	11,2622	3,6143	
		5	1	1	2	2	11,4504	3,5551	
11,7183	3,4814	9	1	-1	-4	2	11,6751	3,4870	0,0432
		6	1	-1	3	2	11,8346	3,4401	
11,8648	3,4386	18	1	2	0	2	11,9091	3,4187	-0,0443
11,9474	3,4149	74	1	1	-6	2	11,9209	3,4153	0,0265
11,9264	3,4209	43	1	2	-5	2	11,9240	3,4144	0,0024
12,3173	3,3127	31	1	-2	0	2	12,2887	3,3135	0,0286
		5	1	-2	-1	2	12,5021	3,2571	
		11	0	0	6	2	12,7343	3,1980	

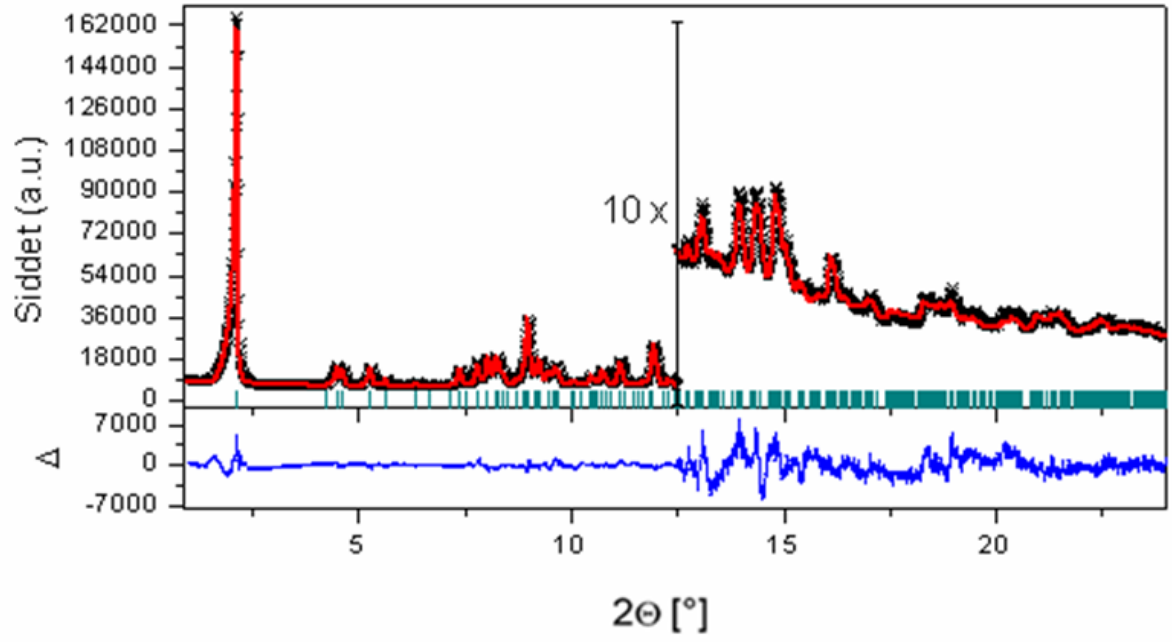
Çizelge 5.17. Devamı

$2\theta_{ölç}(^{\circ})$	$d_{ölç}(\text{Å})$	$I_{ölç}(\%)$	h	k	l	M	$2\theta_{hes}(^{\circ})$	$d_{hes}(\text{Å})$	$\Delta 2\theta(^{\circ})$
		7	1	2	1	2	12,9956	3,1339	
		6	1	1	3	2	13,0545	3,1198	
13,0903	3,1179	17	1	-2	-2	2	13,0629	3,1178	0,0274
13,5751	3,0070	6	0	-3	3	2	13,4629	3,0256	0,1122
		5	1	1	-7	2	13,5718	3,0015	
		8	1	-2	3	2	13,7633	2,9599	
		9	0	3	0	2	13,8928	2,9324	
13,9534	2,9259	32	1	-2	-3	2	13,9302	2,9246	0,0232
		11	0	-3	4	2	13,9802	2,9142	
		3	0	-1	7	2	14,2029	2,8687	
		14	0	2	4	2	14,2983	2,8497	
		7	1	2	2	2	14,3194	2,8455	
		9	1	2	-7	2	14,3418	2,8411	
14,3345	2,8485	11	1	0	-7	2	14,3461	2,8402	-0,0116
14,3660	2,8422	10	1	3	-4	2	14,3538	2,8387	0,0122
		7	1	3	-2	2	14,4398	2,8219	
		4	0	3	1	2	14,6651	2,7788	
14,8022	2,7589	13	2	0	-2	2	14,7649	2,7601	
		14	2	1	-3	2	14,7743	2,7584	0,0279
		12	1	3	-5	2	14,7784	2,7576	
		6	0	-3	5	2	14,7892	2,7556	
		6	0	1	6	2	14,7896	2,7555	
		5	2	0	-3	2	14,7934	2,7548	
		3	1	1	4	2	14,7945	2,7546	
14,8798	2,7446	4	1	-2	4	2	14,8455	2,7452	
		5	0	0	7	2	14,8678	2,7411	0,0120
		4	1	-1	5	2	14,9207	2,7314	
		5	2	1	-2	2	14,9426	2,7275	
		3	0	-2	7	2	15,0179	2,7139	
15,0572	2,7125	15	2	0	-1	2	15,0411	2,7097	0,0161
		5	2	0	-4	2	15,1249	2,6948	
		5	1	1	-8	2	15,3444	2,6565	
		5	1	3	-6	2	15,4872	2,6321	
		3	1	2	3	2	15,8226	2,5767	
		6	2	1	-6	2	16,0544	2,5397	
		12	2	-1	-1	2	16,0719	2,5369	
16,1167	2,5352	8	1	-3	1	2	16,0953	2,5333	
		11	2	2	-4	2	16,0978	2,5329	0,01889
		3	1	0	-8	2	16,2166	2,5145	
		4	1	-2	-5	2	16,3773	2,4899	
16,4681	2,4815	3	1	3	-7	2	16,4447	2,4798	0,0234
		6	2	1	-7	2	17,0035	2,3989	
17,0299	2,4002	7	0	0	8	2	17,0065	2,3985	0,0234
17,5188	2,3337	4	2	2	-7	2	17,5616	2,3232	-0,0428
		6	1	-1	-8	2	18,2733	2,2335	
		8	1	4	-3	2	18,2835	2,2322	
		10	2	1	2	2	18,2854	2,2320	
		4	2	-2	-2	2	18,3651	2,2224	
18,3623	2,2274	4	2	-1	-6	2	18,3691	2,2219	-0,0068
		9	0	-3	8	2	18,5316	2,2026	
18,5501	2,2050	7	1	1	6	2	18,5345	2,2023	0,0156
		3	0	-2	9	2	18,6477	2,1890	
18,7023	2,1872	14	2	-2	-3	2	18,7054	2,1823	-0,0031
18,9463	2,1593	36	0	1	8	2	18,9190	2,1579	0,0273
19,0267	2,1503	4	1	2	-10	2	19,2296	2,1234	-0,2030
19,2865	2,1216	12	2	3	-7	2	19,2657	2,1194	0,0208
		4	2	-2	2	2	19,4463	2,0999	

Çizelge 5.17. Devamı

$2\theta_{ölç}(^{\circ})$	$d_{ölç}(\text{\AA})$	$I_{ölç}(\%)$	h	k	l	M	$2\theta_{hes}(^{\circ})$	$d_{hes}(\text{\AA})$	$\Delta 2\theta(^{\circ})$
19,4921	2,0994	5	1	4	-7	2	19,4640	2,0980	0,0185
		5	1	-2	-7	2	19,4736	2,0970	
		4	2	-1	-7	2	19,5118	2,0929	
		4	2	3	-1	2	19,7441	2,0686	
		4	0	3	5	2	19,8712	2,0555	
		3	2	3	-8	2	20,0021	2,0421	
		5	1	0	-10	2	20,1315	2,0291	
		7	1	-1	-9	2	20,1622	2,0261	
20,1858	2,0280	5	2	2	2	2	20,1677	2,0255	0,0071
		3	2	-1	4	2	20,1787	2,0245	
		4	2	0	-9	2	20,3814	2,0045	
		6	1	-4	0	2	20,3825	2,0044	
		9	1	-1	8	2	20,3899	2,0037	
20,4171	2,0052	6	0	-1	10	2	20,4088	2,0019	0,0083
20,5315	1,9942	3	0	-2	10	2	20,5638	1,9869	-0,0323
		5	2	-1	-8	2	20,8150	1,9632	
		4	1	-2	8	2	20,8865	1,9566	
		3	2	3	-9	2	20,9335	1,9522	
		3	1	-3	7	2	20,9352	1,9521	
20,9947	1,9507	5	2	2	-10	2	20,9812	1,9478	0,0135
		7	0	1	9	2	21,0157	1,9447	
		5	0	-4	8	2	21,1818	1,9296	
		13	2	-2	4	2	21,2990	1,9191	
		14	0	0	10	2	21,3026	1,9188	
21,3240	1,9210	14	0	0	10	2	21,3026	1,9188	0,0214
21,5055	1,9049	8	2	-3	-2	2	21,5089	1,9006	-0,0034
21,6522	1,8921	11	0	3	6	2	21,5181	1,8998	0,1341
22,5248	1,8197	22	3	0	-5	2	22,3858	1,8270	0,1390

FOX programında uygulanan Monte Carlo tavlama ile benzetim (paralel tavlama algoritması) yönteminde en iyi yapı çözümü 62788,61 güvenilirlik kriteri değerinde elde edildi. TOPAS akademik v5.1 programı ile uygulanan Rietveld arıtımında 2θ aralığı olarak 1 - 24° kullanıldı. S ve F atomlarının koordinatları sırasıyla arıtıldı. Hafif atomlarda her bir halkadaki tüm atom konumları aynı anda bir halkadan diğerine arıtıldı. Arıtımın sonunda indirgenmiş birim hücre parametreleri LePage programı ile tanımlandı ve VESTA programıyla indirgendi. Rietveld arıtımı grafik sonucu Şekil 5.14’de, güvenilirlik faktörleri Çizelge 5.18’de verildi. Rietveld arıtmaları sonucunda elde edilen Bileşik 5’in yapısına ait kesirsel atom koordinatları ve izotropik yerdeğiştirme parametreleri Çizelge 5.19’da verildi.



Şekil 5.14. Bileşik 5: Rietveld arıtımı sonucu; kırmızı eğri ölçülen toz kırınım deseni ve siyah eğri hesaplanan toz kırınım desenini göstermektedir. Fark eğrisi mavi renkte çizilmiştir. Yeşil kesikli çizgiler ise Bragg yansımalarını göstermektedir.

Çizelge 5.18. Bileşik 5: Kristal Verisi ve Arıtım Bilgileri

Bileşik 5	
Kristal Bilgileri	
Bileşiğin kapalı formülü	C ₂₁ H ₂₁ FN ₄ S
M_r	380,48
Kristal sistemi	Triklinik
Uzay grubu	$P\bar{1}$
Molekül sayısı (Z)	2
a, b, c (Å)	5,5881(4), 9,3073(8), 19,498(4)
α, β, γ (°)	99,312(11), 91,928(11), 98,200(7)
V (Å ³)	988,8(2)
Data Toplama Bilgileri	
Difraktometre Tipi	Bruker D8 Advance Laboratuvar Difraktometresi
Monokromatör Tipi	Göbel Aynası
Dedektör Tipi	Konum Duyarlı Silikon Şerit (Strip) Dedektörü
Örneğin Yerleştirildiği Kapiler Cinsi ve Boyutları (mm)	Cam Kapiler, Silindir 10×0,7
Kullanılan radyasyon (Å)	Mo K _{α1} = 0,70926, Mo K _{α2} = 0,71354
Sıcaklık (°K)	293
2θ aralığı (°)	1 - 40
δθ (derece/saniye)	0,008/15
Toplam yansıma sayısı	4871
μ (mm ⁻¹)	0,185
Rietveld Arıtım Bilgileri	
Rietveld Arıtımında Kullanılan	1 - 24
2θ aralığı (°)	
Toplam yansıma sayısı	2874
Arıtılan Değişken sayısı	103
Kullanılan Sınırlama Sayısı	66
Hidrojen Atom Arıtma İşlemi	H atom konumları bağlı olduğu atomla birlikte arıtılmıştır.
R Faktörleri ve χ^2 Değeri	$R_p = 0,0270$, $R_{wp} = 0,0351$, $R_{exp} = 0,0112$, $R_{Bragg} = 0,01061$, $\chi^2 = 3,108$
d-DW	0,2353

Çizelge 5.19. Bileşik 5: Kesirsel Atom Koordinatları ve İzotropik Yerdeğiştirme Parametreleri ($\text{\AA}^2$)

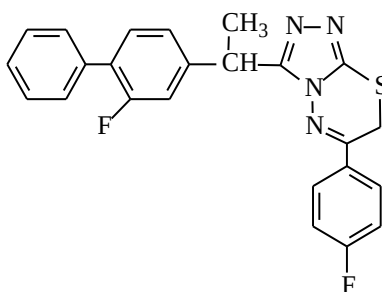
Etiket	x	y	z	B _{iso} * ($\text{\AA}^2$)
F1	-0,107(8)	0,747(4)	0,124(2)	5,7(5)
C19	0,01(2)	0,756(16)	0,186(5)	5,7(5)
C20	-0,051(14)	0,649(11)	0,229(8)	5,7(5)
C21	0,09(2)	0,654(12)	0,292(6)	5,7(5)
C16	0,28(3)	0,767(17)	0,313(6)	5,7(5)
C17	0,345(17)	0,874(8)	0,271(6)	5,7(5)
C18	0,207(17)	0,869(10)	0,208(6)	5,7(5)
C15	0,421(17)	0,794(12)	0,383(6)	5,7(5)
N4	0,323(11)	0,750(8)	0,439(5)	5,7(5)
N3	0,48(2)	0,802(13)	0,494(8)	5,7(5)
C13	0,50(2)	0,770(10)	0,560(10)	5,7(5)
N1	0,72(3)	0,827(11)	0,587(5)	5,7(5)
N2	0,846(12)	0,895(9)	0,539(9)	5,7(5)
C14	0,70(4)	0,879(12)	0,484(7)	5,7(5)
S1	0,706(6)	0,897(2)	0,3948(17)	5,7(5)
C11	0,283(15)	0,685(8)	0,593(5)	5,7(5)
C12	0,267(8)	0,520(7)	0,567(3)	5,7(5)
C8	0,32(2)	0,719(11)	0,672(5)	5,7(5)
C7	0,171(18)	0,810(11)	0,713(7)	5,7(5)
C6	0,205(15)	0,838(8)	0,785(6)	5,7(5)
C5	0,378(19)	0,774(14)	0,818(6)	5,7(5)
C10	0,525(18)	0,684(10)	0,777(5)	5,7(5)
C9	0,491(19)	0,659(8)	0,705(6)	5,7(5)
C4	0,490(12)	0,789(9)	0,891(4)	5,7(5)
C3	0,380(12)	0,690(9)	0,943(4)	5,7(5)
C2	0,117(11)	0,625(7)	0,919(3)	5,7(5)
C1	0,391(11)	0,780(6)	1,016(3)	5,7(5)
H201	-0,176(14)	0,568(11)	0,215(8)	6,9(5)
H211	0,05(2)	0,582(12)	0,322(6)	6,9(5)
H171	0,471(17)	0,956(8)	0,285(6)	6,9(5)
H181	0,239(17)	0,942(10)	0,179(6)	6,9(5)
H111	0,138(15)	0,716(8)	0,579(5)	6,9(5)
H122	0,138(8)	0,473(7)	0,590(3)	6,9(5)
H123	0,234(8)	0,495(7)	0,518(3)	6,9(5)
H121	0,414(8)	0,487(7)	0,579(3)	6,9(5)
H71	0,043(18)	0,847(11)	0,691(7)	6,9(5)
H61	0,098(15)	0,889(8)	0,814(6)	6,9(5)
H101	0,655(18)	0,648(10)	0,798(5)	6,9(5)
H91	0,594(19)	0,605(8)	0,677(6)	6,9(5)
H41	0,661(12)	0,804(9)	0,897(4)	6,9(5)
H42	0,432(12)	0,880(9)	0,907(4)	6,9(5)
H31	0,491(12)	0,622(9)	0,945(4)	6,9(5)
H21	0,051(11)	0,565(7)	0,951(3)	6,9(5)

Çizelge 5.19. Devamı

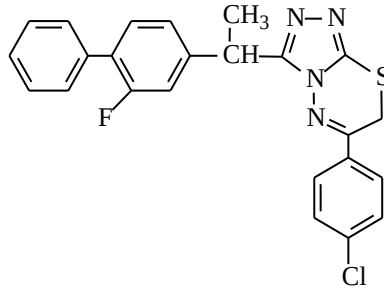
Etiket	x	y	z	B _{iso} [*] (Å ²)
H22	0,113(11)	0,567(7)	0,874(3)	6,9(5)
H23	0,025(11)	0,703(7)	0,917(3)	6,9(5)
H12	0,334(11)	0,714(6)	1,046(3)	6,9(5)
H11	0,548(11)	0,830(6)	1,032(3)	6,9(5)
H13	0,284(11)	0,849(6)	1,013(3)	6,9(5)
B _{iso} [*] = 8π ² U _{iso} [*] (U _{iso} [*] = (1/3) Σ _i Σ _j a _i [*] a _j [*] a _i · a _j)				

5.2.1.B. Bileşik 6 ve 7: Sırasıyla C₂₄H₁₈F₂N₄S ve C₂₄H₁₈ClFN₄S Bileşiklerinin Yapı Çözümü ve Rietveld Arıtımı

Yapısal analizlerin sonucunda Bileşik 6 ve 7'nin yapılarının eş yapıları olduğu gözlemlendiğinden birlikte ele alındı. 3-[1-(2-Fluoro-4-bifenil)etil]-6-(4-fluorofenil)-7H-1,2,4-triazolo[3,4-b]-1,3,4-tiyadiazin (C₂₄H₁₈F₂N₄S) (Şekil 5.15) Bileşik 6 ve 3-[1-(2-fluoro-4-bifenil)etil]-6-(4-klorofenil)-7H-1,2,4-triazolo[3,4-b]-1,3,4-tiyadiazin (C₂₄H₁₈ClFN₄S) (Şekil 5.16) Bileşik 7'nin laboratuvar X-ışını toz kırınım desenleri ilk önce TOPAS 4.2 programı ile indislendi. Sonuçta ortorombik kristal sistemi, *Pbca* uzay grubu ve birim hücre parametreleri; a = 35,574 Å, b = 15,423 Å, c = 7,509 Å, α = 90,0°, β = 90,0°, γ = 90,0°, V = 4120,0 Å³ (GOF = 9,82) Bileşik 6 ve a = 35,804 Å, b = 15,585 Å, c = 7,539 Å, α = 90,0°, β = 90,0°, γ = 90,0°, V = 4206,8 Å³ (GOF = 4,22) Bileşik 7 için elde edildi. Ayrıca indisleme McMaille ve EXPO içinde uygulanan NTREOR programları ile de yapıldı (Çizelge 5.20 ve 5.21).



Şekil 5.15. Bileşik 6: 2D Kimyasal Diyagramı



Şekil 5.16. Bileşik 7: 2D Kimyasal Diyagramı

Çizelge 5.20. Bileşik 6: İndisleme Sonuçları

	a (Å)	b(Å)	c(Å)	$\alpha(^{\circ})$	$\beta(^{\circ})$	$\gamma(^{\circ})$	V (Å ³)	Uzay Grubu	FOM
TOPAS	35,574	15,423	7,509	90,0	90,0	90,0	4120,0	Pbca	-
McMaille	15,440	35,481	7,510	90,0	90,0	90,0	4114,3	-	62,3
EXPO (NTREOR)	17,839	7,505	15,443	90,0	93,4	90,0	2067,8	-	M(20)=10

Çizelge 5.21. Bileşik 7: İndisleme Sonuçları

	a (Å)	b(Å)	c(Å)	$\alpha(^{\circ})$	$\beta(^{\circ})$	$\gamma(^{\circ})$	V (Å ³)	Uzay Grubu	FOM
TOPAS	35,804	15,585	7,539	90,0	90,0	90,0	4206,8	Pbca	-
McMaille	15,669	17,897	7,554	90,0	90,0	90,0	2118,6	-	38,7
EXPO (NTREOR)	18,877	10,952	8,110	107,4	92,2	74,8	1543,1	-	M(20)=9

Bileşiklerin yapı çözümlerinde ve Pawley arıtmalarında TOPAS 4.2 programından elde edilen indisleme çözümleri kullanıldı. Önceki yapıların Rietveld arıtmalarında başarılı sonuçlar verdiği ve Rietveld arıtmalarında kullanılması planlanan arka plan katkıları ve profil parametrelerini elde edebilmek için TOPAS akademik v5.1 programı ile Pawley arıtımı yapıldı. Bu arıtım sonucunda R faktörü ve χ^2 değerleri $R_{wp} = 0,0206$, $R_{exp} = 0,0086$, $\chi^2 = 2,402$ Bileşik 6 ve $R_{wp} = 0,0256$, $R_{exp} = 0,0096$, $\chi^2 = 2,667$ Bileşik 7 için bulundu. Pawley arıtım sonucunda elde edilen X-ışını toz kırınım verileri Çizelge 5.22 (Bileşik 6) ve Çizelge 5.23 (Bileşik 7) ile verildi.

Çizelge 5.22. Bileşik 6: X-Işını toz kırınım verisi [*Pbca*, *Z* = 8], *a* = 35,58033(571) Å, *b* = 15,455779(810) Å, *c* = 7,519302(360) Å, *V* = 4135,027(726) Å³. Bu tabloda *d* uzaklıkları birim hücre parametrelerinin arıtımı sonucunda elde edilmiştir. En yüksek pik şiddeti değeri 100 olarak atanmış geri kalan pik şiddetleri de bu değere göre ölçeklendirilmiştir. “*I*_{ölç}” gözlenen entegre şiddet ve *M* “Multiplicity” çok katlılık çarpanıdır.

<i>2θ</i> _{ölç} (°)	<i>d</i> _{ölç} (Å)	<i>I</i> _{ölç} (%)	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>M</i>	<i>2θ</i> _{hes} (°)	<i>d</i> _{hes} (Å)	$\Delta 2\theta$ (°)
2,2815	17,8515	7	2	0	0	2	2,2846	17,7902	-0,0031
5,2759	7,7218	7	4	1	0	4	5,2733	7,7095	0,0026
6,9413	5,8706	11	3	1	1	8	6,9228	5,8740	0,0185
		4	4	2	0	4	6,9706	5,8338	
7,5720	5,3822	32	4	1	1	8	7,5553	5,3829	0,0167
		6	1	2	1	8	7,6327	5,3284	
8,2339	4,9502	43	2	3	0	4	8,2195	4,9486	0,0144
		3	5	1	1	8	8,2983	4,9017	
		7	6	2	0	4	8,6466	4,7046	
8,8371	4,6130	93	4	2	1	8	8,8258	4,6092	0,0113
9,1490	4,4560	22	6	1	1	8	9,1251	4,4584	0,0239
		12	8	0	0	2	9,1473	4,4475	
9,4860	4,2981	6	5	2	1	8	9,4703	4,2962	0,0157
9,8630	4,1342	5	2	3	1	8	9,8434	4,1337	0,0196
10,0336	4,0641	9	7	1	1	8	10,0153	4,0629	0,0183
10,2149	3,9921	8	6	2	1	8	10,2033	3,9883	0,0116
		8	6	3	0	4	10,4640	3,8892	
10,5457	3,8672	76	0	4	0	2	10,5326	3,8639	0,0131
		14	2	4	0	4	10,7788	3,7759	
10,8399	3,7626	100	0	0	2	2	10,8256	3,7597	0,0143
		13	1	0	2	4	10,8860	3,7388	
		4	7	2	1	8	11,0075	3,6977	
		25	2	0	2	4	11,0654	3,6784	
		4	5	3	1	8	11,1555	3,6488	
		5	1	1	2	8	11,2010	3,6340	
11,3796	3,5847	46	3	0	2	4	11,3582	3,5839	0,0214
		37	2	1	2	8	11,3755	3,5785	
		4	4	4	0	4	11,4864	3,5440	
		5	3	1	2	8	11,6606	3,4913	
		3	10	1	0	4	11,7413	3,4673	
11,8897	3,4314	24	0	4	1	4	11,8462	3,4367	0,0435
		12	8	2	1	8	11,8687	3,4303	
		19	1	4	1	8	11,9016	3,4208	
		6	9	1	1	8	11,9295	3,4128	
		5	0	2	2	4	12,0430	3,3808	
		3	2	4	1	8	12,0661	3,3744	
		8	1	2	2	8	12,0974	3,3656	
12,2755	3,3239	9	5	0	2	4	12,2487	3,3242	0,0268
		8	2	2	2	8	12,2594	3,3213	
		5	3	4	1	8	12,3354	3,3010	
		5	7	3	1	8	12,4892	3,2605	
12,5401	3,2541	7	5	1	2	8	12,5299	3,2499	0,0102
		3	6	4	0	4	12,5787	3,2374	
		4	9	2	1	8	12,7756	3,1877	
12,8530	3,1752	19	6	0	2	4	12,8257	3,1753	0,0273
		10	4	2	2	8	12,8870	3,1602	
		3	5	2	2	8	13,3386	3,0537	
		3	2	5	0	4	13,3745	3,0455	
13,4709	3,0301	13	1	3	2	8	13,4613	3,0260	0,0096
13,7274	2,9738	15	6	4	1	8	13,7001	2,9735	0,0273
		9	12	0	0	2	13,7393	2,9650	

Çizelge 5.22. Devamı

$2\theta_{ölç}(^{\circ})$	$d_{ölç}(\text{Å})$	$I_{ölç}(\%)$	h	k	l	M	$2\theta_{hes}(^{\circ})$	$d_{hes}(\text{Å})$	$\Delta 2\theta(^{\circ})$
13,9604	2,9244	7	10	3	0	4	13,9154	2,9277	-0,002
		7	11	1	1	8	13,9624	2,9179	
		3	8	4	0	4	13,9672	2,9169	
		3	12	1	0	4	13,9911	2,9119	
14,3019	2,8549	4	8	0	2	4	14,1904	2,8712	0,0043
		12	1	5	1	8	14,2976	2,8498	
		6	7	4	1	8	14,3116	2,8470	
14,3916	2,8372	3	5	3	2	8	14,5888	2,7932	0,08
14,6746	2,7828	6	3	5	1	8	14,6619	2,7794	0,0127
		4	4	5	1	8	14,9735	2,7219	
		3	6	3	2	8	15,0780	2,7031	
15,1088	2,7033	5	0	4	2	4	15,1259	2,6946	-0,0171
		3	7	3	2	8	15,6368	2,6071	
		4	12	2	1	8	15,6929	2,5978	
		19	0	6	0	2	15,8269	2,5760	
15,8295	2,5809	12	2	6	0	4	15,9930	2,5494	0,0026
15,9977	2,5539	3	14	0	0	2	16,0432	2,5415	0,0047
16,4892	2,4783	24	4	6	0	4	16,4816	2,4743	0,0076
16,5855	2,4640	4	10	4	1	8	16,4976	2,4719	0,0879
		4	12	3	1	8	16,7722	2,4317	
		3	9	3	2	8	16,9360	2,4084	
		7	8	5	1	8	16,9602	2,4050	
		3	3	6	1	8	17,0884	2,3871	
		5	2	5	2	8	17,2379	2,3665	
		8	6	6	0	4	17,2660	2,3627	
		6	11	4	1	8	17,3197	2,3554	
		8	4	6	1	8	17,3575	2,3503	
		3	5	1	3	8	17,4580	2,3369	
17,3200	2,3603	3	12	0	2	4	17,5242	2,3281	-0,0375
		5	9	5	1	8	17,6116	2,3167	
		6	10	3	2	8	17,6634	2,3099	
		4	4	5	2	8	17,6931	2,3061	
		8	13	3	1	8	17,7319	2,3011	
		31	14	2	1	8	17,7506	2,2987	
		9	6	1	3	8	17,8707	2,2834	
		3	14	3	0	4	17,9034	2,2792	
		9	5	5	2	8	18,0272	2,2637	
		9	6	6	1	8	18,1052	2,2540	
17,7536	2,3031	7	12	4	1	8	18,1786	2,2450	0,003
		7	2	3	3	8	18,2525	2,2360	
		10	12	2	2	8	18,3087	2,2292	
		12	16	0	0	2	18,3536	2,2238	
		8	6	5	2	8	18,4276	2,2149	
		7	6	2	3	8	18,4514	2,2121	
		9	16	1	0	4	18,5443	2,2011	
		22	2	7	0	4	18,6292	2,1912	
		5	14	3	1	8	18,7149	2,1812	
		9	15	2	1	8	18,8034	2,1710	
		8	8	1	3	8	18,8819	2,1621	
		4	7	2	3	8	18,9135	2,1585	
		8	5	3	3	8	19,0010	2,1487	
		8	11	5	1	8	19,0593	2,1422	
		3	13	4	1	8	19,0699	2,1410	
		4	8	6	1	8	19,1044	2,1371	
		6	16	2	0	4	19,1052	2,1371	
18,4129	2,2213	8	13	2	2	8	19,1941	2,1272	-0,0147
		3	14	4	0	4	19,2299	2,1233	

Çizelge 5.22. Devamı

$2\theta_{ölç}(^{\circ})$	$d_{ölç}(\text{\AA})$	$I_{ölç}(\%)$	h	k	l	M	$2\theta_{hes}(^{\circ})$	$d_{hes}(\text{\AA})$	$\Delta 2\theta(^{\circ})$
19,3600	2,1136	5	12	3	2	8	19,2459	2,1216	0,0077
		11	1	6	2	8	19,2490	2,1212	
		13	1	7	1	8	19,3083	2,1148	
		5	2	6	2	8	19,3523	2,1100	
		7	14	0	2	4	19,3940	2,1055	
		4	8	5	2	8	19,4108	2,1037	
		3	2	7	1	8	19,4114	2,1037	
		4	0	4	3	4	19,4196	2,1028	
		3	8	2	3	8	19,4335	2,1013	
		15	9	1	3	8	19,4711	2,0973	
		9	3	6	2	8	19,5233	2,0917	
		9	3	7	1	8	19,5819	2,0855	
		8	9	6	1	8	19,6872	2,0745	
		3	6	7	0	4	19,7379	2,0692	
		9	4	6	2	8	19,7604	2,0669	
		8	12	5	1	8	19,8456	2,0581	

Çizelge 5.23. Bileşik 7: X-Işını toz kırınım verisi [*Pbca*, $Z = 8$], $a = 35,77791(890) \text{ \AA}$, $b = 15,68868(150) \text{ \AA}$, $c = 7,56747(65) \text{ \AA}$, $V = 4247,68(72) \text{ \AA}^3$. Bu tabloda d uzaklıkları birim hücre parametrelerinin arıtımı sonucunda elde edilmiştir. En yüksek pik şiddeti değeri 100 olarak atanmış geri kalan pik şiddetleri de bu değere göre ölçeklendirilmiştir. “ $I_{ölç}$ ” gözlenen entegre şiddet ve M “Multiplicity” çok katlılık çarpanıdır.

$2\theta_{ölç}(^{\circ})$	$d_{ölç}(\text{\AA})$	$I_{ölç}(\%)$	h	k	l	M	$2\theta_{hes}(^{\circ})$	$d_{hes}(\text{\AA})$	$\Delta 2\theta(^{\circ})$
2,2680	17,9573	4	2	0	0	2	2,2719	17,8890	-0,0039
5,2244	7,7979	4	4	1	0	4	5,2319	7,7704	-0,0075
6,8930	5,9117	3	6	0	0	2	6,8194	5,9630	-0,0021
		7	4	2	0	4	6,8951	5,8976	
		3	6	1	0	4	7,2960	5,5740	
7,5180	5,4209	11	0	2	1	4	7,4673	5,4463	0,0163
		24	4	1	1	8	7,5017	5,4213	
		11	1	2	1	8	7,5534	5,3842	
8,1190	5,0202	28	2	3	0	4	8,1032	5,0195	0,0158
8,5953	4,7425	11	6	2	0	4	8,5689	4,7471	0,0264
8,7571	4,6550	48	4	2	1	8	8,7449	4,6518	0,0122
9,0726	4,4934	6	4	3	0	4	9,0113	4,5146	0,0613
9,3975	4,3384	5	8	0	0	2	9,0967	4,4722	0,0095
		8	5	2	1	8	9,3880	4,3338	
		3	7	1	1	8	9,9510	4,0892	
9,9950	4,0797	3	7	1	1	8	9,9510	4,0892	0,0440
10,1431	4,0203	4	6	2	1	8	10,1191	4,0214	0,0240
10,3893	3,9253	67	0	4	0	2	10,3758	3,9222	0,0135
10,7761	3,7848	4	2	4	0	4	10,6229	3,8312	0,0196
		100	0	0	2	2	10,7565	3,7837	
		3	7	2	1	8	10,9208	3,7270	
		21	2	0	2	4	10,9952	3,7018	
11,3146	3,6052	6	1	1	2	8	11,1243	3,6590	0,0281
		49	3	0	2	4	11,2865	3,6066	
		4	2	1	2	8	11,2981	3,6029	
		12	10	0	0	2	11,3776	3,5778	
		9	3	1	2	8	11,5819	3,5149	
		6	6	3	1	8	11,6684	3,4889	
11,7587	3,4695	9	0	4	1	4	11,6909	3,4822	0,0124
		21	1	4	1	8	11,7463	3,4659	

Çizelge 5.23. Devamı

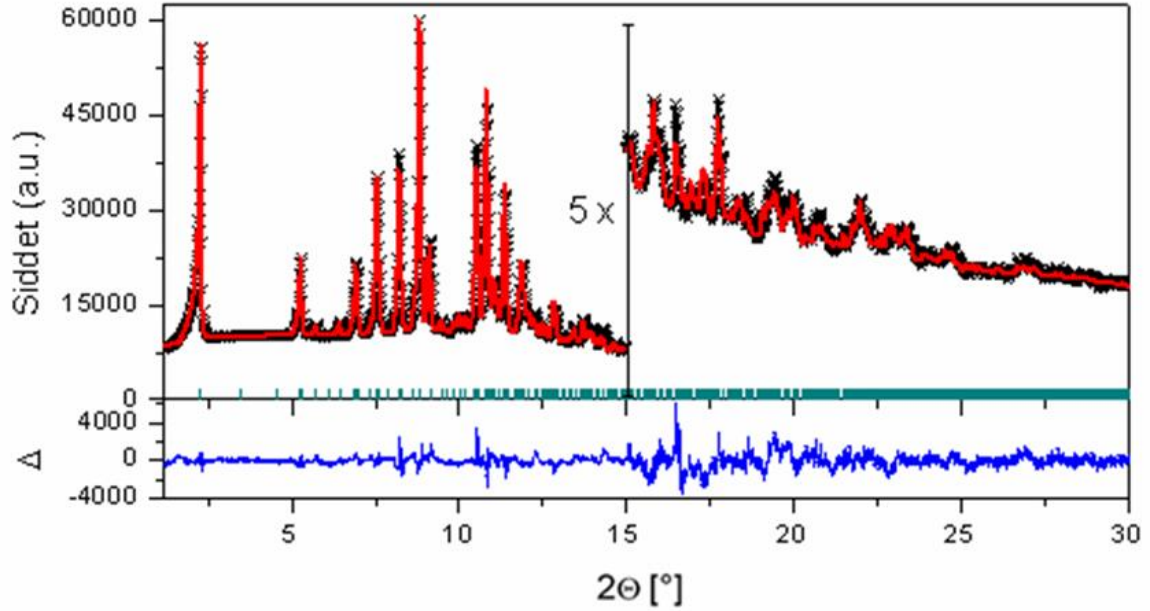
$2\theta_{ölç}(^{\circ})$	$d_{ölç}(\text{\AA})$	$I_{ölç}(\%)$	h	k	l	M	$2\theta_{hes}(^{\circ})$	$d_{hes}(\text{\AA})$	$\Delta 2\theta(^{\circ})$
12,1819	3,3494	9	8	2	1	8	11,7790	3,4563	0,0092
		12	9	1	1	8	11,8559	3,4340	
		4	4	1	2	8	11,9682	3,4019	
		6	1	2	2	8	12,0008	3,3926	
		9	2	2	2	8	12,1622	3,3478	
		8	5	0	2	4	12,1727	3,3449	
		3	3	4	1	8	12,1809	3,3427	
		6	7	3	1	8	12,3713	3,2914	
		3	5	1	2	8	12,4474	3,2714	
		3	4	4	1	8	12,5489	3,2450	
12,7755	3,1943	4	9	2	1	8	12,6826	3,2109	0,0287
		19	6	0	2	4	12,7468	3,1948	
		6	4	2	2	8	12,7877	3,1847	
		3	10	1	1	8	12,8557	3,1679	
		5	5	4	1	8	13,0071	3,1312	
		3	8	3	1	8	13,1363	3,1005	
		3	2	5	0	4	13,1787	3,0906	
		4	5	2	2	8	13,2377	3,0768	
		10	1	3	2	8	13,3359	3,0543	
		7	2	3	2	8	13,4815	3,0215	
13,5981	3,0019	15	6	4	1	8	13,5464	3,0071	0,0517
		5	10	2	1	8	13,6228	2,9903	
		6	7	1	2	8	13,6445	2,9855	
		3	4	5	0	4	13,7589	2,9608	
13,7824	2,9620	13	6	2	2	8	13,7682	2,9588	0,0142
		7	10	3	0	4	13,7962	2,9529	
		3	8	4	0	4	13,8153	2,9488	
		3	9	3	1	8	13,9536	2,9197	
		4	4	3	2	8	14,0494	2,8999	
		5	1	5	1	8	14,1027	2,8890	
14,1072	2,8941	3	8	0	2	4	14,1047	2,8886	0,0045
		3	7	4	1	8	14,1578	2,8778	
		4	2	5	1	8	14,2407	2,8612	
		5	8	1	2	8	14,3430	2,8409	
		8	5	3	2	8	14,4609	2,8178	
		3	3	5	1	8	14,4678	2,8165	
14,4716	2,8216	3	11	2	1	8	14,5928	2,7925	0,0107
		8	6	5	0	4	14,6758	2,7768	
		9	9	0	2	4	14,8698	2,7407	
		12	12	1	1	8	14,9199	2,7316	
		3	5	5	1	8	15,1721	2,6864	
		3	9	4	1	8	15,5628	2,6194	
15,6009	2,6185	11	12	2	1	8	15,5876	2,6153	0,0133
		6	0	6	0	2	15,5904	2,6148	
		4	12	3	0	4	15,7398	2,5901	
		3	2	6	0	4	15,7571	2,5873	
15,8717	2,5741	9	8	5	0	4	15,8725	2,5686	-0,0008
16,3206	2,5038	15	4	6	0	4	16,2473	2,5097	0,0733
		5	10	4	1	8	16,3412	2,4954	
		6	11	1	2	8	16,7386	2,4366	
		3	8	5	1	8	16,7682	2,4323	
16,7622	2,4383	3	1	5	2	8	16,9258	2,4098	-0,0061
		3	2	5	2	8	17,0415	2,3936	
		9	4	6	1	8	17,1239	2,3822	
		3	3	5	2	8	17,2325	2,3672	
		3	5	1	3	8	17,3442	2,3521	
		8	4	5	2	8	17,4966	2,3318	
17,1358	2,3855	9	4	6	1	8	17,1239	2,3822	0,0119
		3	3	5	2	8	17,2325	2,3672	
		3	5	1	3	8	17,3442	2,3521	
		8	4	5	2	8	17,4966	2,3318	

Çizelge 5.23 Devamı

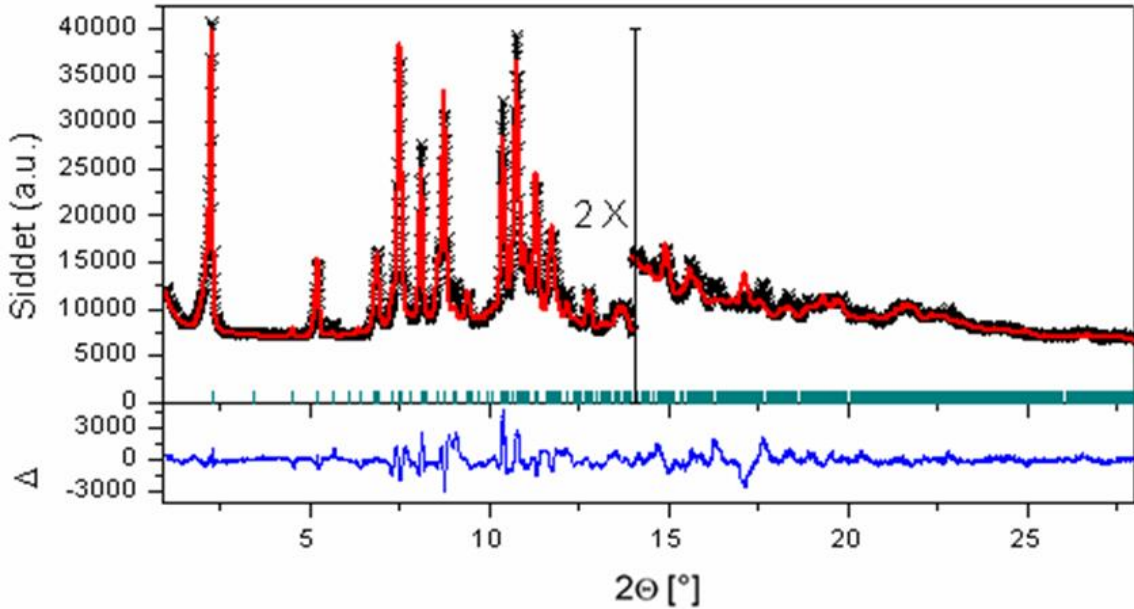
$2\theta_{ölç}(^{\circ})$	$d_{ölç}(\text{Å})$	$I_{ölç}(\%)$	h	k	l	M	$2\theta_{hes}(^{\circ})$	$d_{hes}(\text{Å})$	$\Delta 2\theta(^{\circ})$
17,6194	2,3205	14	13	3	1	8	17,5986	2,3184	0,0208
		5	12	1	2	8	17,6155	2,3162	
		3	14	2	1	8	17,6357	2,3135	
		7	6	1	3	8	17,7550	2,2981	
		3	8	6	0	4	18,0789	2,2573	
		5	12	2	2	8	18,1870	2,2440	
18,3419	2,2298	8	7	1	3	8	18,2289	2,2389	0,0040
		10	13	0	2	4	18,3378	2,2257	
		6	7	6	1	8	18,3438	2,2250	
		5	16	1	0	4	18,4374	2,2138	
		6	13	1	2	8	18,5231	2,2036	
		3	14	3	1	8	18,5778	2,1972	
18,8840	2,1664	6	15	2	1	8	18,6834	2,1849	0,0182
		7	8	1	3	8	18,7613	2,1759	
		11	11	5	1	8	18,8658	2,1639	
		6	8	6	1	8	18,8730	2,1631	
		9	0	6	2	4	18,9792	2,1511	
		6	1	7	1	8	19,0328	2,1451	
19,3590	2,1137	3	14	4	0	4	19,0682	2,1412	0,0165
		5	2	7	1	8	19,1361	2,1336	
		8	8	5	2	8	19,2130	2,1252	
		3	3	6	2	8	19,2884	2,1170	
		7	3	7	1	8	19,3071	2,1149	
		7	10	6	0	4	19,3425	2,1111	
19,7943	2,0677	7	2	4	3	8	19,3819	2,1068	0,0502
		3	9	6	1	8	19,4561	2,0989	
		6	6	7	0	4	19,4648	2,0980	
		4	4	6	2	8	19,5256	2,0915	
		7	4	7	1	8	19,5441	2,0895	
		6	15	3	1	8	19,5769	2,0861	
19,7943	2,0677	13	12	5	1	8	19,6510	2,0783	0,0502
		10	16	2	1	8	19,7441	2,0686	
		5	4	4	3	8	19,7850	2,0643	
		7	14	4	1	8	19,8242	2,0603	
		6	16	3	0	4	19,8654	2,0561	
		3	9	2	3	8	19,8710	2,0555	
19,7943	2,0677	5	13	3	2	8	19,9451	2,0479	0,0502
		7	10	1	3	8	19,9833	2,0440	

Bileşik 6 ve 7'nin ön yapı çözümleri FOX programı Monte Carlo paralel tavlama yöntemi ile yapıldı. En iyi çözümlerin güvenilirlik kriterleri 31870,25 Bileşik 6 ve 56683,82 Bileşik 7 için elde edildi. TOPAS akademik v5.1 programı ile uygulanan Rietveld arıtmalarında 2θ aralığı olarak 1,2 - 30° (Bileşik 6) ve 1 - 28° (Bileşik 7) kullanıldı. Öncelikle S ve F (Bileşik 6) ve Cl, S ve F (Bileşik 7) atomların koordinatları sırasıyla arıtıldı. Daha sonra ise her bir halkadaki tüm atom konumları aynı anda bir halkadan diğerine arıtıldı. En sonunda tüm atom konumları aynı anda arıtıldı. Rietveld arıtmaları sonucunda elde edilen grafikler Şekil 5.17 (Bileşik 6) ve Şekil 5.18 (Bileşik 7)'de verildi. Rietveld arıtımı bilgileri ise Çizelge 5.24'de (Bileşik 6 ve 7) verildi. Rietveld arıtmaları sonucunda elde edilen

yapılara ait kesirsel atom koordinatları ve izotropik yerdeğiştirme parametreleri Çizelge 5.25 (Bileşik 6) ve Çizelge 5.26 (Bileşik 7)’de verildi.



Şekil 5.17. Bileşik 6: Rietveld arıtımı sonucu; kırmızı eğri ölçülen toz kırınım deseni ve siyah eğri hesaplanan toz kırınım desenini göstermektedir. Fark eğrisi mavi renkte çizilmiştir. Yeşil kesikli çizgiler ise Bragg yansımalarını göstermektedir.



Şekil 5.18. Bileşik 7: Rietveld arıtımı sonucu; kırmızı eğri ölçülen toz kırınım deseni ve siyah eğri hesaplanan toz kırınım desenini göstermektedir. Fark eğrisi mavi renkte çizilmiştir. Yeşil kesikli çizgiler ise Bragg yansımalarını göstermektedir.

Çizelge 5.24. Bileşik 6 ve 7: Kristal Verisi ve Arıtım Bilgileri

	Bileşik 6	Bileşik 7
Kristal Bilgileri		
Bileşiğin kapalı formülü	C ₂₄ H ₁₈ F ₂ N ₄ S	C ₂₄ H ₁₈ ClFN ₄ S
<i>M_r</i>	432,49	448,93
Kristal sistemi	Ortorombik	Ortorombik
Uzay grubu	<i>Pbca</i>	<i>Pbca</i>
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	35,582(3), 15,4566(7), 7,5196(3)	35,844(11), 15,6937(19), 7,5689(9)
<i>V</i> (Å ³)	4135,6(4)	4257,7(2)
Yoğunluk (hesaplanan) (D), (g cm ⁻³)	1,389	1,401
Data Toplama Bilgileri		
Difraktometre Tipi	Bruker D8 Advance Laboratuvar Difraktometresi	Bruker D8 Advance Laboratuvar Difraktometresi
Monokromatör Tipi	Göbel Aynası	Göbel Aynası
Dedektör Tipi	Konum Duyarlı Silikon Şerit (Strip) Dedektörü	Konum Duyarlı Silikon Şerit Dedektörü
Örneğin Yerleştirildiği Kapiler Cinsi ve Boyutları (mm)	Cam Kapiler, Silindir 10×0,7	Cam Kapiler, Silindir 10×0,7
Kullanılan radyasyon (Å)	Mo K _α , λ _{Kα1} = 0,70926, λ _{Kα2} = 0,71354	Mo K _α , λ _{Kα1} = 0,70926, λ _{Kα2} = 0,71354
Sıcaklık (°K)	295	295
2θ aralığı (°)	1 – 48,9	1 – 39,996°
δθ (derece/saniye)	0,008/15	0,008/15
Toplam yansıma sayısı	4652	3790
μ (mm ⁻¹)	0,194	0,31
Rietveld Arıtım Bilgileri		
Rietveld Arıtımında	1,2 - 30	1 - 28
Kullanılan 2θ aralığı (°)		
Toplam yansıma sayısı	2799	2624
Arıtılan Değişken sayısı	114	116
Kullanılan Sınırlama Sayısı	77	77
Hidrojen Atom Arıtma İşlemi	H atom konumları bağlı olduğu atomla birlikte arıtılmıştır.	H atom konumları bağlı olduğu atomla birlikte arıtılmıştır.
<i>R</i> Faktörleri ve χ ² Değeri	<i>R_p</i> = 0,0217, <i>R_{wp}</i> = 0,0287, <i>R_{exp}</i> = 0,0104, <i>R_{Bragg}</i> = 0,0131, χ ² = 2,767	<i>R_p</i> = 0,0382, <i>R_{wp}</i> = 0,0515, <i>R_{exp}</i> = 0,0111, <i>R_{Bragg}</i> = 0,0192, χ ² = 4,635
<i>d</i> -DW	0,364	0,130

Çizelge 5.25. Bileşik 6: Kesirsel Atom Koordinatları ve İzotropik Yerdeğiştirme Parametreleri ($\text{\AA}^2$)

Etiket	x	y	z	B _{iso} * ($\text{\AA}^2$)
C1	0,7319(17)	1,139(3)	1,355(8)	5,7(3)
C2	0,7256(17)	1,092(4)	1,204(9)	5,7(3)
C3	0,755(2)	1,082(4)	1,079(8)	5,7(3)
C4	0,790(2)	1,118(4)	1,105(10)	5,7(3)
C5	0,7954(14)	1,166(5)	1,260(10)	5,7(3)
C6	0,766(2)	1,176(3)	1,387(7)	5,7(3)
C7	0,822(2)	1,110(4)	0,980(8)	5,7(3)
C8	0,8132(12)	1,107(3)	0,799(9)	5,7(3)
C9	0,8434(18)	1,101(3)	0,671(6)	5,7(3)
C10	0,8813(17)	1,098(3)	0,732(8)	5,7(3)
C11	0,8893(14)	1,101(3)	0,911(10)	5,7(3)
C12	0,860(2)	1,106(4)	1,037(6)	5,7(3)
F1	0,8683(8)	1,1031(18)	1,212(4)	5,7(3)
C13	0,9123(13)	1,096(3)	0,598(7)	5,7(3)
C14	0,9199(11)	1,187(2)	0,534(5)	5,7(3)
C15	0,9475(16)	1,057(6)	0,676(8)	5,7(3)
N1	0,9785(16)	1,099(3)	0,688(6)	5,7(3)
N2	1,0066(12)	1,040(4)	0,738(6)	5,7(3)
C16	0,991(2)	0,962(5)	0,755(8)	5,7(3)
N3	0,9543(19)	0,968(4)	0,716(7)	5,7(3)
N4	0,9299(13)	0,909(4)	0,674(6)	5,7(3)
C18	0,9378(15)	0,830(5)	0,685(8)	5,7(3)
C17	0,9759(17)	0,792(3)	0,725(6)	5,7(3)
S1	1,0114(5)	0,8658(14)	0,814(2)	5,7(3)
C19	0,9122(18)	0,760(5)	0,723(7)	5,7(3)
C20	0,9188(15)	0,670(4)	0,713(6)	5,7(3)
C21	0,8892(16)	0,613(3)	0,720(7)	5,7(3)
C22	0,8538(16)	0,641(4)	0,740(8)	5,7(3)
C24	0,8761(16)	0,790(3)	0,744(7)	5,7(3)
C23	0,8463(14)	0,731(4)	0,752(7)	5,7(3)
F2	0,8262(9)	0,5836(19)	0,762(4)	5,7(3)
H11	0,7125(17)	1,146(3)	1,440(8)	6,8(4)
H21	0,7024(17)	1,065(4)	1,188(9)	6,8(4)
H31	0,751(2)	1,048(4)	0,976(8)	6,8(4)
H51	0,8186(14)	1,194(5)	1,277(10)	6,8(4)
H61	0,771(2)	1,210(3)	1,490(7)	6,8(4)
H81	0,7878(12)	1,106(3)	0,759(9)	6,8(4)
H91	0,8383(18)	1,100(3)	0,547(6)	6,8(4)
H111	0,9143(14)	1,102(3)	0,950(10)	6,8(4)
H131	0,9045(13)	1,061(3)	0,500(7)	6,8(4)
H141	0,8983(11)	1,210(2)	0,479(5)	6,8(4)
H142	0,9273(11)	1,223(2)	0,630(5)	6,8(4)
H143	0,9393(11)	1,185(2)	0,448(5)	6,8(4)

Çizelge 5.25. Devamı

Etiket	x	y	z	B _{iso} [*] (Å ²)
H171	0,9816(17)	0,743(3)	0,654(6)	6,8(4)
H172	0,9736(17)	0,775(3)	0,846(6)	6,8(4)
H201	0,9440(15)	0,649(4)	0,704(6)	6,8(4)
H211	0,8930(16)	0,552(3)	0,714(7)	6,8(4)
H231	0,8212(14)	0,753(4)	0,759(7)	6,8(4)
H241	0,8715(16)	0,851(3)	0,751(7)	6,8(4)

$B_{iso}^* = 8\pi^2 U_{iso}^*$ ($U_{iso}^* = (1/3) \sum_i \sum_j a_i^* a_j^* \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$)

Çizelge 5.26. Bileşik 7: Kesirsel Atom Koordinatları ve İzotropik Yerdeğiştirme Parametreleri (Å²)

Etiket	x	y	z	B _{iso} [*] (Å ²)
C1	0,252(7)	0,660(13)	-0,41(3)	9,3(10)
C2	0,240(5)	0,631(11)	-0,24(4)	9,3(10)
C3	0,267(9)	0,601(14)	-0,12(2)	9,3(10)
C4	0,305(9)	0,599(16)	-0,17(4)	9,3(10)
C5	0,317(5)	0,628(13)	-0,33(4)	9,3(10)
C6	0,291(10)	0,658(12)	-0,45(3)	9,3(10)
C7	0,335(7)	0,611(14)	-0,04(4)	9,3(10)
C8	0,326(5)	0,604(14)	0,14(4)	9,3(10)
F1	0,291(3)	0,582(6)	0,184(13)	9,3(10)
C9	0,354(8)	0,599(10)	0,27(3)	9,3(10)
C10	0,391(7)	0,600(12)	0,21(4)	9,3(10)
C11	0,401(5)	0,608(13)	0,03(3)	9,3(10)
C12	0,373(7)	0,613(12)	-0,09(3)	9,3(10)
C13	0,417(5)	0,608(12)	0,36(3)	9,3(10)
C14	0,422(4)	0,699(7)	0,414(19)	9,3(10)
C15	0,453(6)	0,57(2)	0,31(4)	9,3(10)
N1	0,485(6)	0,608(9)	0,29(2)	9,3(10)
N2	0,512(5)	0,550(15)	0,25(2)	9,3(10)
N3	0,459(7)	0,481(13)	0,27(3)	9,3(10)
C16	0,495(8)	0,473(15)	0,23(3)	9,3(10)
N4	0,432(4)	0,426(13)	0,29(2)	9,3(10)
S1	0,5169(17)	0,377(5)	0,204(8)	9,3(10)
C17	0,477(6)	0,304(10)	0,25(3)	9,3(10)
C18	0,439(6)	0,347(15)	0,29(4)	9,3(10)
C19	0,417(7)	0,27(2)	0,27(3)	9,3(10)
C20	0,424(5)	0,178(18)	0,27(3)	9,3(10)
C21	0,393(7)	0,120(9)	0,26(2)	9,3(10)
C22	0,356(7)	0,152(16)	0,24(3)	9,3(10)
C23	0,349(5)	0,241(16)	0,24(3)	9,3(10)
C24	0,380(8)	0,299(11)	0,26(3)	9,3(10)

Çizelge 5.26. Devamı

Etiket	x	y	z	B _{iso} [*] (Å ²)
Cl1	0,3208(16)	0,082(4)	0,190(8)	9,3(10)
H11	0,234(7)	0,686(13)	-0,48(3)	11,2(12)
H21	0,214(5)	0,632(11)	-0,21(4)	11,2(12)
H31	0,259(9)	0,581(14)	-0,01(2)	11,2(12)
H51	0,343(5)	0,623(13)	-0,36(4)	11,2(12)
H61	0,299(10)	0,677(12)	-0,57(3)	11,2(12)
H91	0,347(8)	0,590(10)	0,39(3)	11,2(12)
H111	0,426(5)	0,611(13)	-0,00(3)	11,2(12)
H121	0,379(7)	0,620(12)	-0,22(3)	11,2(12)
H131	0,408(5)	0,575(12)	0,45(3)	11,2(12)
H141	0,399(4)	0,721(7)	0,456(19)	11,2(12)
H142	0,431(4)	0,734(7)	0,318(19)	11,2(12)
H143	0,440(4)	0,700(7)	0,506(19)	11,2(12)
H171	0,480(6)	0,255(10)	0,32(3)	11,2(12)
H172	0,475(6)	0,289(10)	0,13(3)	11,2(12)
H201	0,449(5)	0,158(18)	0,28(3)	11,2(12)
H211	0,398(7)	0,061(9)	0,27(2)	11,2(12)
H231	0,325(5)	0,261(16)	0,24(3)	11,2(12)
H241	0,375(8)	0,358(11)	0,24(3)	11,2(12)

$$B_{iso}^* = 8\pi^2 U_{iso}^* \quad (U_{iso}^* = (1/3) \sum_i \sum_j a_i^* a_j^* \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j)$$

6. SONUÇ

Bu tez çalışması özellikle uygun kalite ve büyüklükte tek kristalin sentezlenemediği durumlar için iyi bir örnektir. Böyle bir durumda yapıyı X-ışını toz kırınımı ile çözmek gerekir. Günümüzde kullanılan paket programların çeşitliliği ve kaliteli X-ışını toz kırınım verileri sayesinde organik bileşikler gibi zor örnekler için bile bu uygulama başarıyla gerçekleştirilebilmektedir. Özellikle yüksek çözünürlüğü sayesinde X-ışını sinkrotron verisi ile organik bileşiklerin yapı çözümünün daha kolay olduğu bilinmektedir.

Tez çalışmasında yedi farklı kristal yapı X-ışını toz kırınımı yöntemiyle aydınlatılmıştır. Rietveld arıtmaları sonucunda hesaplanan ve gözlenen toz kırınım desenleri arasında iyi bir uyum, kabul edilebilir güvenilirlik kriterleri ve kimyasal anlamlı yapı çözümleri elde edilmiştir. Yapılardaki molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları ve molekül geometri hesaplamaları Platon [118], Mercury [119] ve OLEX2 [120] programlarıyla belirlenmiştir.

Bileşik 1, Bileşik 2 ile Bileşik 3 örneklerinin yapı çözümlerine ait makaleler “Powder Diffraction” dergisinde yayımlanmıştır (9.3. Ek 3 ve 9.5. Ek 5). Tez çalışmasında incelenilen diğer bileşiklerin yapılarına ait makaleler yayına hazırlanmaktadır.

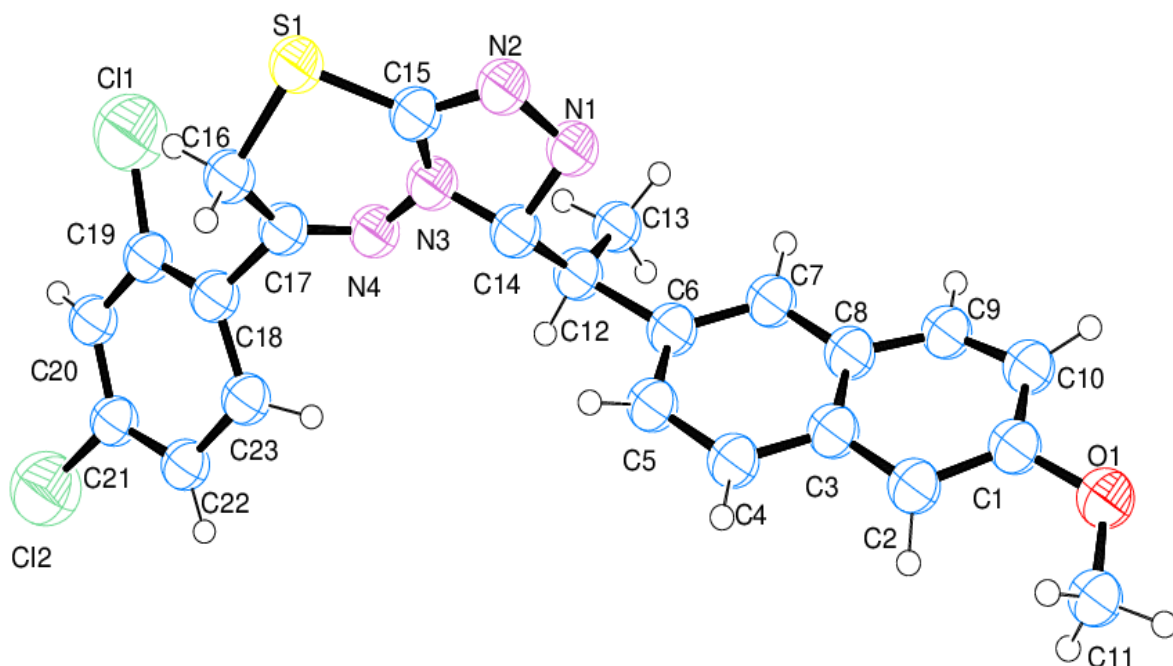
Bileşik 4, 5, 6 ve 7’nin teorik yapı hesaplamaları Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT)’ne dayanan Vienna ab initio Simülasyon Paketi (VASP) kullanılarak yapılmıştır. İlk teorik hesap Bileşik 5’e uygulanmıştır. Değiş-tokuş korelasyon etkileri, (Local Density Approximation-LDA) (Ceperley ve Alder-Perdew ve Zunger) (CA-PZ) [121][122] ve genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı [123] (generalized gradient approximation-GGA) (GGA-PBE) fonksiyonelleri kullanılarak ele alınmıştır. Bu fonksiyonellere ek olarak van der Waals fonksiyoneli (optB88-vdW(PBE)) [124] de, yapıdaki van der Waals etkileşimlerini daha iyi tanımlayabilmek için eklenmiştir. Ayrıca Grimme tarafından geliştirilen DFT-D2 (density functional theory dispersion-corrected) yöntemi [125] de kullanılmıştır. Minimum enerjili yapıyı veren ve deneysel yapıyı tekrarlayabilecek en uygun fonksiyoneli belirlemek amacıyla, ilk teorik hesaplamalarda farklı fonksiyoneller kullanılmıştır. Bu işlem sonucunda hem minimum örgü enerjisine sahip, hem de deneysel yapıyı tekrarlayabilen en uygun fonksiyonelin LDA olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle Bileşik 4, 6 ve 7’nin teorik yapı hesaplamaları sadece LDA fonksiyoneli kullanılarak yapılmıştır.

Teorik hesaplamalarda potansiyel enerjinin minimum olması için uygun potansiyel fonksiyonu ve güvenilir araştırma yönteminin seçilmesi gereklidir. Teorik yapı hesaplamalarındaki temel varsayım, kristal yapıların bütün olası konfigürasyonlarından örgü enerjisinin global minimum olduğu yapının seçilmesidir. Teorik yapı hesaplamalarında örgü enerjileri hesaplanırken termal ve kinetik enerjiler göz ardı edilir. Ayrıca teorik yapı hesaplamalarındaki etkileşim kuvvet alanlarının simülasyonunun kısıtlı olması nedeniyle, deneysel yapının tam olarak tahmin edilemeyebileceği göz önünde bulundurulmalıdır. Teorik hesaplamaların sınırlamalarına rağmen şimdiye kadar teorik yapı hesaplamalarının gayet başarılı sonuçlar verdiği görülmüştür. Özellikle sınırlı X-ışını toz kırınımı verisi ile yapı çözümünün doğruluğunun kanıtlanmasında literatürde [126][127][128][129][130] teorik hesaplamalar sıkça kullanılmaktadır.

Eğer düşük sıcaklıkta X-ışını toz kırınımı ölçümü yapılmadıysa, yapıdaki molekül veya moleküller serbest iken birim hücre parametreleri sabit tutularak enerji optimizasyonu yapılır. Dağınım düzeltmeli yoğunluk fonksiyoneli kuramı kullanılması ile deneysel olarak elde edilmiş organik kristal yapıların yüksek doğrulukta yeniden elde edilebilir olduğu görülmüştür [11][74]. İyi bir teorik yapı hesabı deneysel yapı çözümünden elde edilmiş yapıya benzer olmalıdır, aksi takdirde yapı tahmininde yeterince başarı elde edilememiş olur. Ayrıca hidrojen atomlarının konumlarını belirlemede teorik yapı hesabı sonucunu kullanmak faydalıdır, çünkü X-ışını toz kırınım verisi kullanarak hidrojen atom konumlarını belirlemek zordur. Bu tez çalışmasında teorik yapı hesaplamaları Rietveld arıtımı öncesi (before Rietveld refinement) yani tavlama ile benzetim yöntemi ile elde edilen yapılara ve Rietveld arıtımı sonrası (post Rietveld refinement) elde edilen yapılara uygulanmıştır. Rietveld arıtımından önceki bu uygulamanın amacı, arıtımda sınırlama olarak kullanılacak bağ uzunluğu ve bağ açısı değerlerini elde etmektir. Bu uygulamaların bir diğer amacı Rietveld arıtımı sonucunda bulunan yapının doğruluğunun desteklenmesidir. Bu işlem için literatürde sıkça kullanılan yöntem Rietveld arıtımı sonrası yapılan optimizasyon hesabının deneysel (Rietveld arıtım sonrasında elde edilmiş yapı) yapıyla karşılaştırılmasıdır. Bu tez çalışmasında, Bileşik 4, 5, 6 ve 7'nin deneysel yapıları teorik hesaplamalar sonucunda elde edilen yapılarla karşılaştırılmış ve aralarında iyi bir uyum gözlenmiştir. Sonuçta elde edilen yapıları kısaca etiketleyebilmek adına; teorik hesaplamalar sonucunda elde edilen yapılar, “arıtım öncesi/sonrası hesaplamada kullanılan fonksiyonel optimize yapı” etiketi kullanılarak bahsedilecektir. Rietveld arıtımı sonrası elde edilen yapı ise “deneysel yapı” veya “PXRD” ile belirtilmiştir.

6.1. Bileşik 1: $C_{23}H_{18}Cl_2N_4OS$ Bileşiğinin Kristali

Rietveld arıtımı sonucunda elde edilen yapının molekülüne ait %50 olasılıkla Ortep-3 [131] atom etiketleri ile çizimi Şekil 6.1’de verilmiştir. $C_{23}H_{18}Cl_2N_4OS$ bileşiğinin seçilmiş bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları Çizelge 6.1’de verilmiştir. İlgilenenler için Ek 2, Çizelge 9.1 ile 9.2’de Bileşik 1’e ait tüm bağ uzunluk ve bağ açısı değerleri verilmiştir.



Şekil 6.1. Bileşik 1: Molekülün %50 olasılıkla Ortep-3 atom etiketleri ile çizimi

Çizelge 6.1. Bileşik 1: Seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve torsiyon açıları (°)

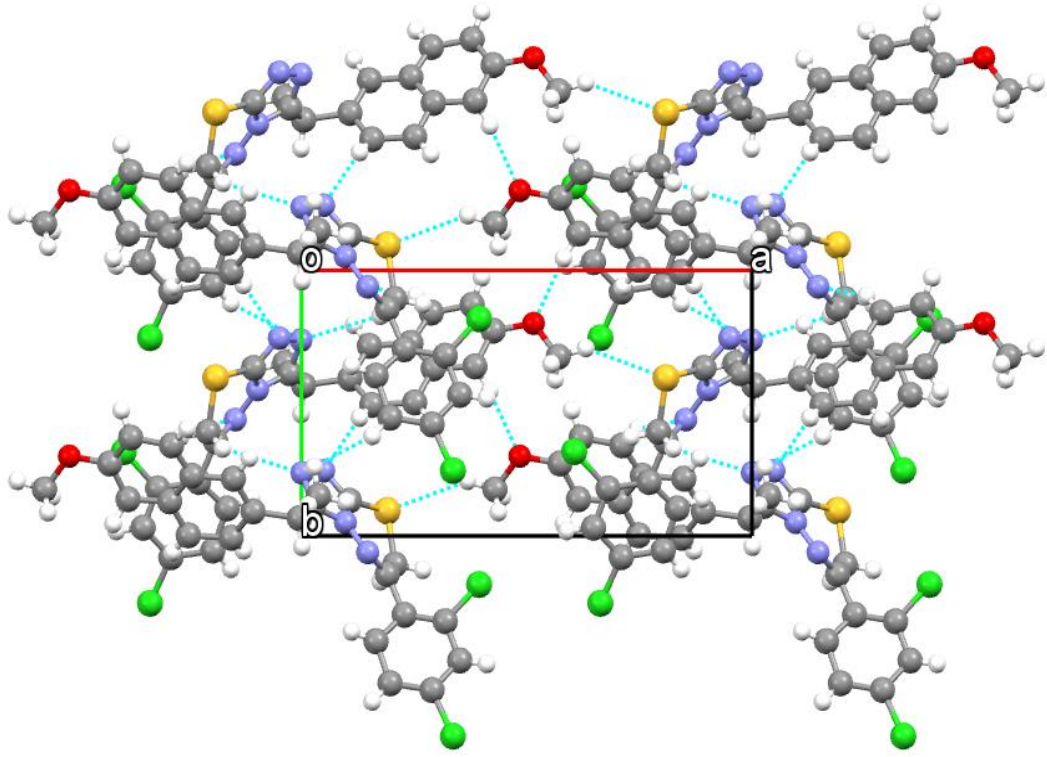
C6—C12	1,568(10)	C15—S1	1,723(8)
C12—C14	1,478(9)	S1—C16	1,819(7)
C14—N1	1,347(13)	C19—Cl1	1,696(8)
C14—N3	1,349(11)	C21—Cl2	1,721(9)
N1—N2	1,356(9)	N4—C17	1,304(10)
N2—C15	1,297(13)	C11—O1	1,454(7)
N3—C15	1,354(11)	C17—C16	1,497(9)
N3—N4	1,325(12)		
N1—C14—N3	106,8(11)	C1—O1—C11	114,5(7)
C14—N1—N2	109,6(10)	C18—C17—N4	121,9(11)
N1—N2—C15	105,6(10)	C15—S1—C16	97,3(4)
C14—N3—C15	105,9(9)	N3—C15—S1	121,8(7)
C13—C12—C14	116,9(5)	S1—C16—C17	114,1(4)
C6—C12—C13	107,5(4)	N4—C17—C16	128,3(8)
C12—C14—N1	127,3(7)	N3—N4—C17	115,9(8)
C7—C6—C12	125,7(7)	C15—N3—N4	129,8(8)
N2—C15—N3	111,8(11)		
C19—C18—C17—N4	−108(1)	C7—C6—C12—C14	−105,7(9)
C6—C12—C14—N3	−151,2(8)		

Yapıdaki tüm fenil halkalarının bağ uzunluğu ve bağ açısı değerleri normal aralıktadır. 1,2,4-Triazolo halkasındaki C=N bağ uzunlukları 1,347(13) Å ve 1,354(11) Å, 1,2,4-triazolo halkası içeren benzer yapılardan uzundur [132][133][134][135][136]. N-N bağ uzunluğu ise 1,356(9) Å ile önceki cümlede verilen referans yapılardan biraz kısadır. 1,3,4-Tiyadiazin halkasının bağ uzunlukları 1,2,4-triazolo ve 1,3,4-tiyadiazin halkası içeren yapılarla N-N bağ uzunluğu 1,325(12) Å dışında uyumludur [132][133][134][136]. 1,3,4-Tiyadiazin halkası düzlemsel değildir ve halkanın düzlemsellikten sapması 0,173 Å değerindedir. S1 atomu C15/N3/N4/C17/C16 ortalama düzlemden 0,61 Å ile uzaklaşmıştır. 1,2,4-Triazolo halkası düzlemseldir ve düzlemsellikten ortalama sapma değeri düşük olup, 0,027 Å değerindedir. Fenil halkaları neredeyse düzlemseldir ve halkaların düzlemsellikten ortalama sapma değerleri C3–C8 için 0,037 Å, C18–C23 için 0,068 Å ve C1/C2/C3/C8/C9/C10 için 0,056 Å'dır. C12 atomu C18–C23 halkası ile neredeyse aynı düzlemdedir, fakat C11 atomu 0,203 Å ile bu düzlemin altındadır. Yapısal sonuçlara göre C1/C2/C3/C8/C9/C10 halkası zarf konformasyonuna sahiptir ve küresel polar set değerleri $Q = 0,138(9)$ Å, $\theta = 63(4)^\circ$ ve $\varphi = 60(4)^\circ$ dir. 1,2,4-Triazolo ve 1,3,4-tiyadiazin halkaları arasındaki dihedral açı $11,1(5)^\circ$ dir. 1,2,4-Triazolo[3,4-*b*]-1,3,4-tiyadiazin halkası ve 2,4-diklorofenil halkaları arasındaki dihedral açı ise $50,74^\circ$ dir. 1,2,4-Triazolo[3,4-*b*]-1,3,4-tiyadiazin halkası 3-[1-(6-metoksi-2-naftil)etil] halkasına $86,72^\circ$ açıyla neredeyse diktir. Kristal yapı, molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarıyla stabilize haldedir. Hidrojen bağı geometrisi Çizelge 6.2'de verilmiştir (Şekil 6.2).

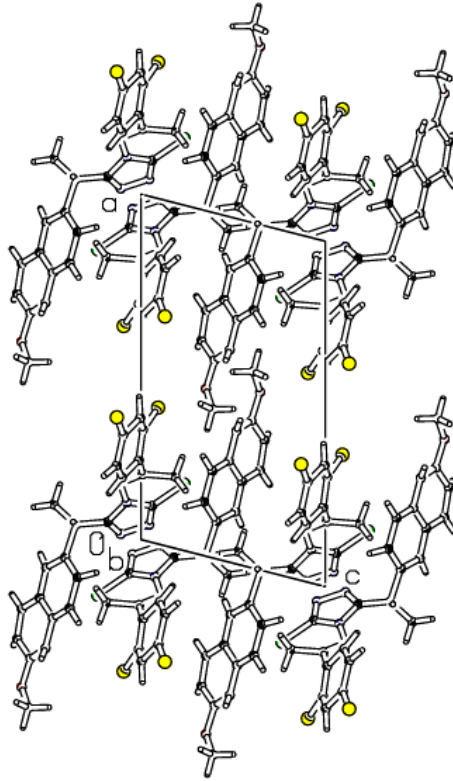
Çizelge 6.2. Bileşik 1: Hidrojen Bağı Geometrisi (Å, °)

$D-H \cdots A$	$D-H$	$H \cdots A$	$D \cdots A$	$D-H \cdots A$
C5—H5 $\cdots$ N2 ⁱ	0,95	2,51	3,422(11)	160
C9—H9 $\cdots$ N4 ⁱⁱ	0,95	2,61	3,480(12)	152
C11—H113 $\cdots$ S1 ⁱⁱⁱ	0,95	2,89	3,697(3)	143
C16—H161 $\cdots$ C11	0,95	2,53	3,266(5)	134

Simetri Kodları: (i) $-x, y+1/2, -z$; (ii) $-x, y-1/2, -z+1$; (iii) $x-1, y, z-1$

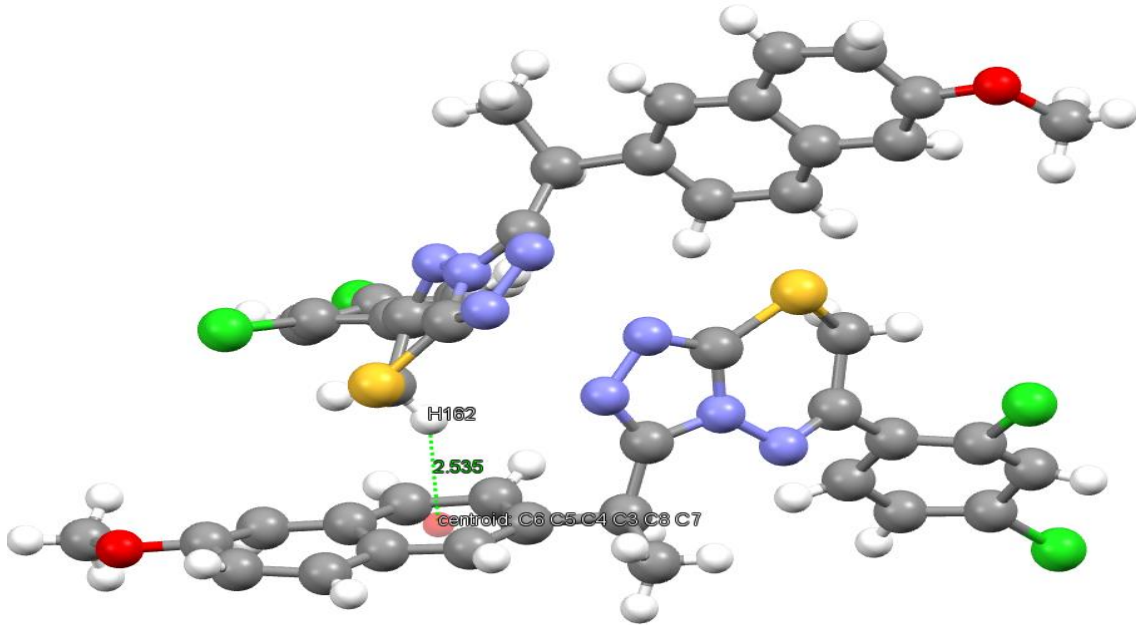


Şekil 6.2. Bileşik 1: Moleküller Arası Hidrojen Bağı Etkileşimleri

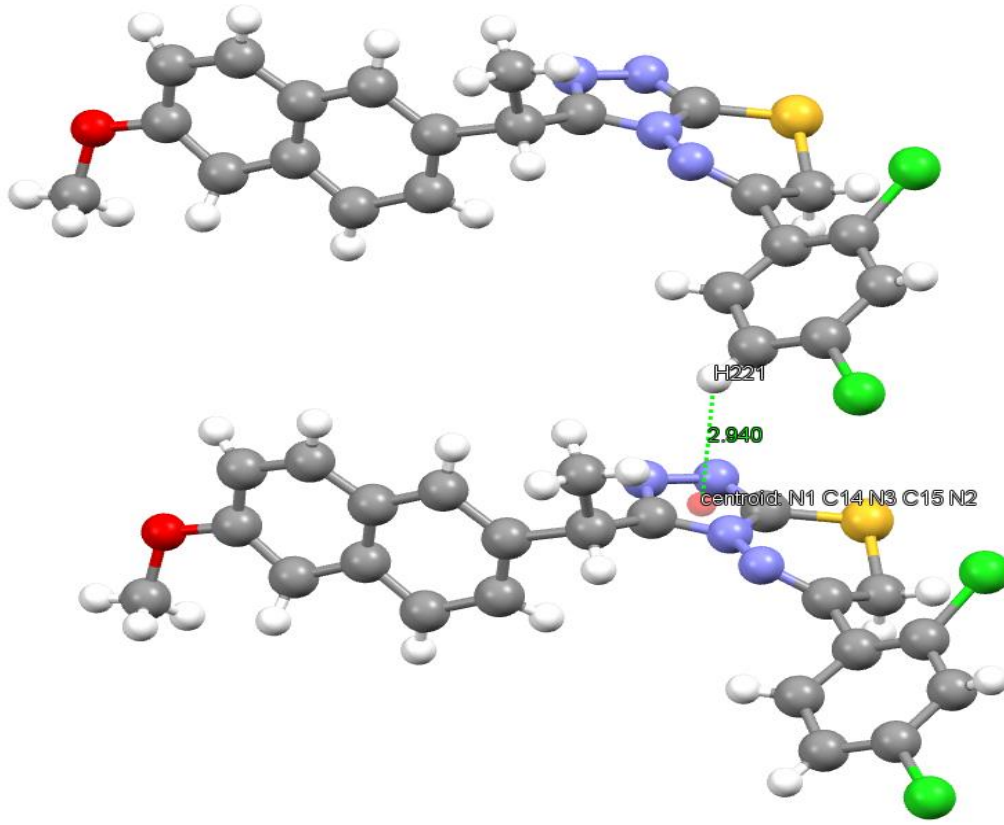


Şekil 6.3. Bileşik 1: Kristalin Birim Hücre Paketlenmesi

Şekil 6.3’de verilen birim hücre paketlenmesinden görüldüğü üzere, moleküller baş-baş (head-to-head) yerleşimine sahiptir. Kristal yapısının üç boyutlu ağı güçlü C–H $\cdots$ π etkileşimi ve zayıf moleküller arası hidrojen bağı etkileşimleri ile sağlanmıştır. Kristal yapı C–H $\cdots$ π etkileşimleri olarak; C16–H162 $\cdots$ Cg(C3–C8) ve C22–H221 $\cdots$ Cg(1,2,4-triazolo) etkileşimlerini içerir. H162 ile C3–C8 halka merkezi arasındaki uzaklık 2,54 Å (simetri kodu: -x, 1/2+y, -z) ve merkez açısı ise 140°’dir (Şekil 6.4). H221 ile 1,2,4-triazolo halka merkezi arasındaki uzaklık 2,94 Å (simetri kodu: x, 1+y, z) ve merkez açısı 118°’dir (Şekil 6.5).



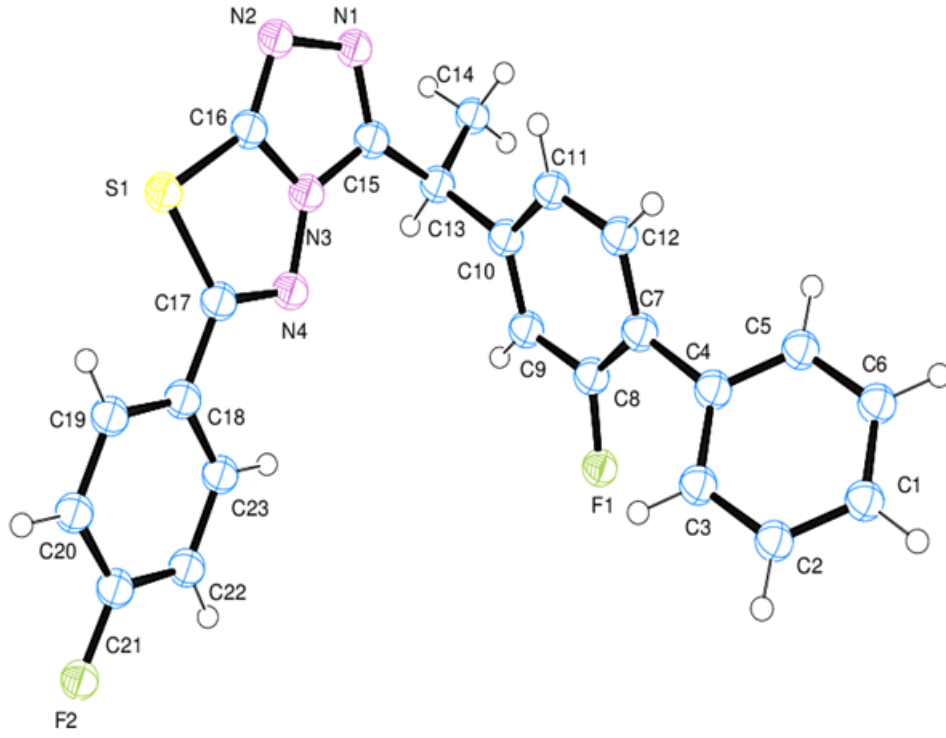
Şekil 6.4. Bileşik 1: C(16)–H(162) $\cdots$ Cg(C3–C8) Etkileşimi



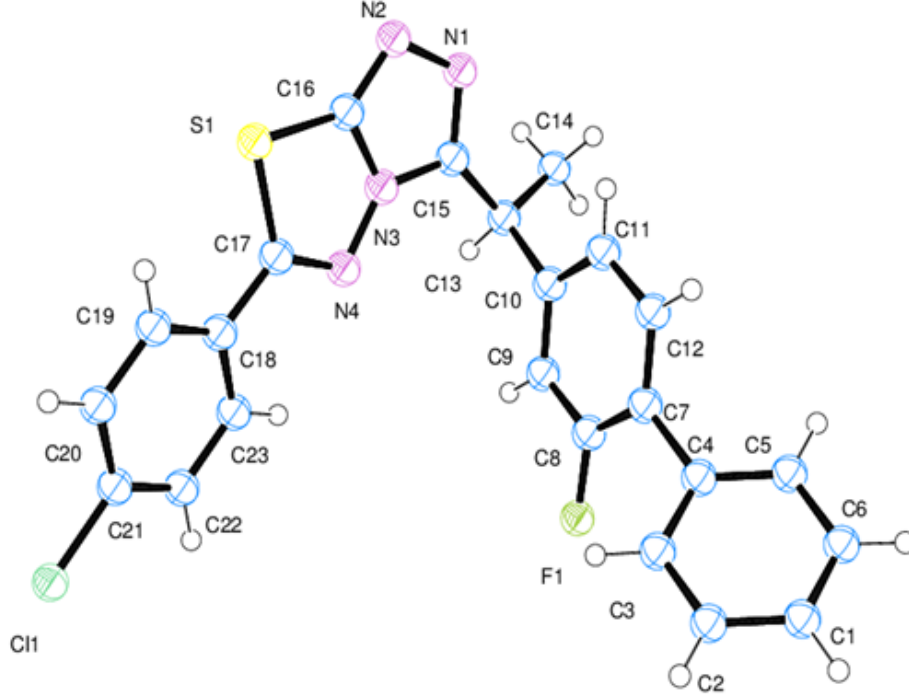
Şekil 6.5. Bileşik 1: C(22)–H(221)⋯Cg(1,2,4-triazolo) Etkileşimi

6.2. Bileşik 2 ve 3: Eş Yapılı $C_{23}H_{16}F_2N_4S$ ve $C_{23}H_{16}ClFN_4S$ Bileşiklerinin Kristalleri

Rietveld arıtımı sonucunda elde edilen yapıların moleküllerine ait %50 olasılıkla Ortep-3 atom etiketleri ile çizimi Şekil 6.6 ve Şekil 6.7’de sırasıyla Bileşik 2 ($C_{23}H_{16}F_2N_4S$) ve Bileşik 3 ($C_{23}H_{16}ClFN_4S$) için verilmiştir. Bileşiklerin seçilmiş bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları Çizelge 6.3’de verilmiştir. İlgilenenler için Ek 4, Çizelge 9.3-9.6’da sırasıyla Bileşik 2 ve 3’e ait tüm bağ uzunluk ve bağ açısı değerleri verilmiştir.



Şekil 6.6. Bileşik 2: Molekölün %50 olasılıkla Ortep-3 atom etiketleri ile çizimi



Şekil 6.7. Bileşik 3: Molekölün %50 olasılıkla Ortep-3 atom etiketleri ile çizimi

Çizelge 6.3. Bileşik 2 ve 3: Seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve torsiyon açıları (°)

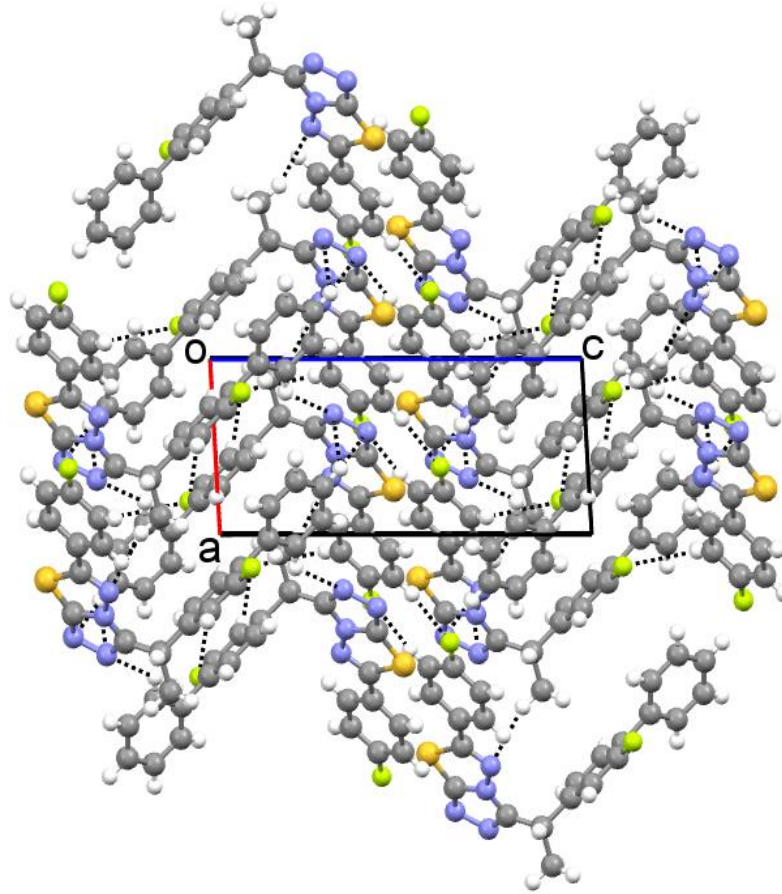
				Bileşik 2	Bileşik 3
N1	–	C15		1,34(2)	1,35(2)
N3	–	C15		1,38(3)	1,38(2)
N1	–	N2		1,400(18)	1,402(18)
N3	–	N4		1,40(2)	1,38(2)
N2	–	C16		1,33(2)	1,34(2)
N3	–	C16		1,36(2)	1,380(19)
S1	–	C16		1,71(2)	1,725(19)
N4	–	C17		1,28(2)	1,303(19)
S1	–	C17		1,781(16)	1,789(15)
F1	–	C8		1,339(19)	1,339(18)
F2	–	C21		1,32(2)	-
C1	–	C21		-	1,686(19)
N1	–	C15	– N3	108,40(13)	108,30(12)
C15	–	N1	– N2	109,20(14)	109,50(13)
N1	–	N2	– C16	105,10(12)	104,80(11)
C15	–	N3	– C16	105,80(15)	105,50(14)
C16	–	N3	– N4	118,90(15)	118,70(14)
N2	–	C16	– N3	111,50(15)	111,90(14)
N3	–	N4	– C17	106,80(13)	107,10(12)
N4	–	C17	– C18	119,10(15)	120,70(14)
C13	–	C15	– N1	131,00(16)	129,80(15)
C4	–	C7	– C12	121,70(16)	122,70(15)
C10	–	C13	– C14	114,20(12)	115,90(12)
C14	–	C13	– C15	109,90(12)	111,20(12)
C17	–	C18	– C19	119,10(14)	121,70(14)
C16	–	S1	– C17	88,1(8)	87,5(8)
N3	–	C16	– S1	109,10(14)	109,50(13)
N4	–	C17	– S1	117,00(14)	117,20(13)
N3	–	N4	– C17 – C18	178(1)	179(1)
C14	–	C13	– C15 – N3	157(1)	160(1)
C11	–	C10	– C13 – C14	74(2)	71(2)

Her iki bileşiğin de *ac* düzleminde kristal paketlenmesi moleküller arası hidrojen bağı etkileşimleri ile (Çizelge 6.4) Şekil 6.8 (Bileşik 2) ve Şekil 6.9'da (Bileşik 3) verilmiştir.

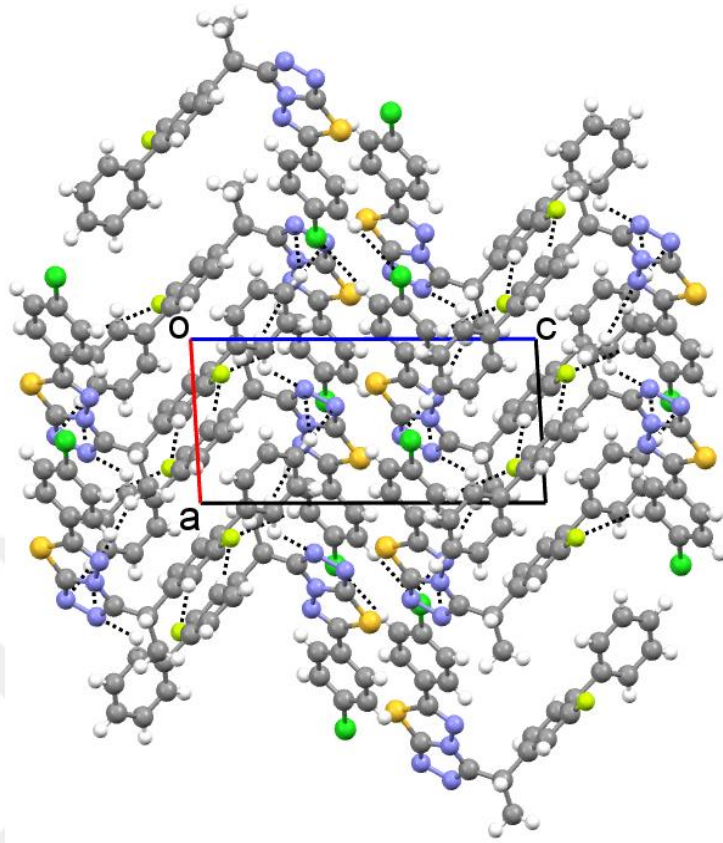
Çizelge 6.4. Bileşik 2 ve 3: Hidrojen Bağı Geometrisi (Å, °)

	D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
(Bileşik 2)	C1—H1...N2 ⁱ	0,95(4)	2,726(4)	3,454(4)	133,9(3)
	C14—H141...N4 ⁱⁱ	0,96(2)	2,50(2)	3,40(2)	158,7(1)
	C9—H9...F1 ⁱⁱⁱ	0,95(3)	2,684(3)	3,556(3)	153,97(3)
	C20—H201...F2 ^{iv}	0,94(2)	2,46(2)	3,32(2)	151,5(2)
	C19—H191...S1	0,95(2)	2,69(2)	3,15(2)	110,2(2)
	C3—H3...F1	0,95(2)	2,51(2)	2,89(2)	104,2(2)
	C22—H221...Cg3 ^v	0,95(2)	2,75(2)	3,59(2)	148,1(1)
(Bileşik 3)	C1—H1...N2 ⁱ	0,95(2)	2,711(3)	3,411(3)	131,16
	C14—H141...N4 ⁱⁱ	0,95(2)	2,657(3)	3,565(3)	160,8(2)
	C9—H9...F1 ⁱⁱⁱ	0,95(2)	2,651(3)	3,557(3)	159,7
	C20—H201...Cl1 ^{iv}	0,94(2)	2,92(2)	3,805(2)	156,95
	C19—H191...S1	0,95(2)	2,74(1)	3,16(1)	107,6(1)
	C22—H221...Cg3 ^v	0,95(2)	2,74(2)	3,60(2)	151,3(1)

Simetri kodları: (Bileşik 2): (i) $-x, -y+2, -z+2$; (ii) $x+1, y, z$; (iii) $-x+1, -y+1, -z+2$; (iv) $-x-1, -y+1, -z+1$; (v) $-x, -y+1, -z+2$; (Bileşik 3): (i) $-x, -y+1, -z+2$; (ii) $x+1, y, z$; (iii) $-x+1, -y, -z+2$; (iv) $-x-1, -y, -z+1$; (v) $-x, -y, -z+2$; Cg(3): C1–C6 halkası.



Şekil 6.8. Bileşik 2: *ac* düzlemi üzerindeki kristal paketlenme ve moleküller arası hidrojen bağı etkileşimleri

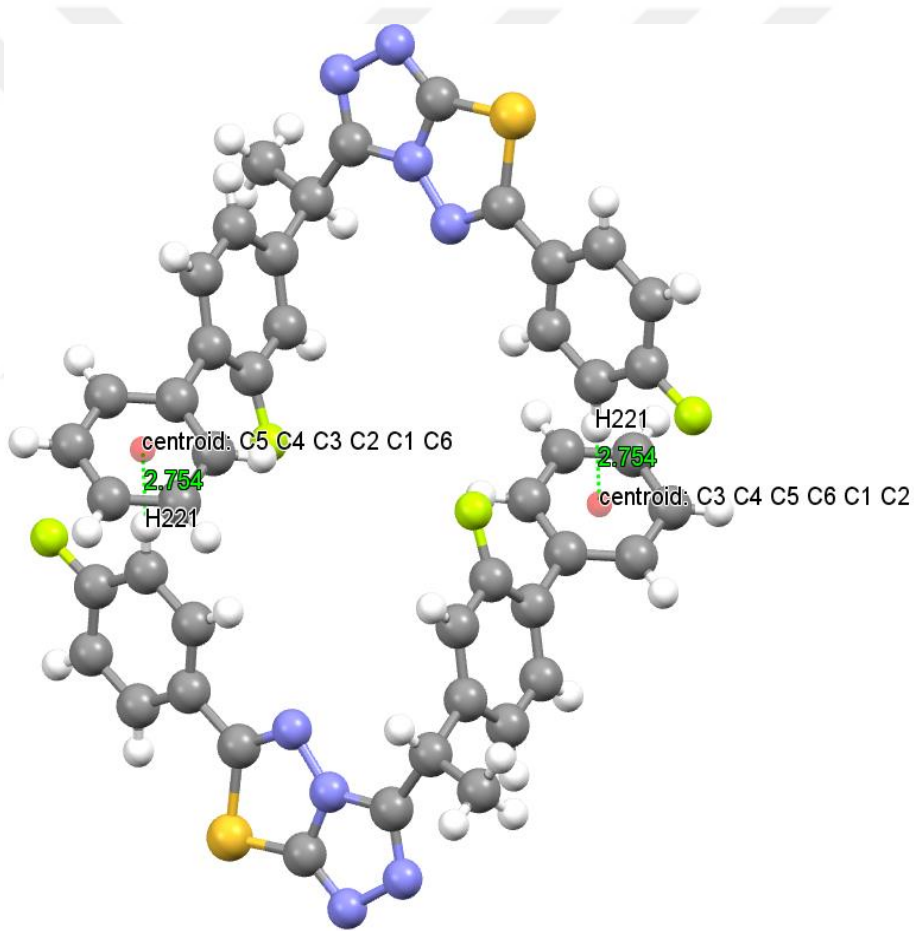


Şekil 6.9. Bileşik 3: *ac* düzlemi üzerindeki kristal paketlenme ve moleküller arası hidrojen bağı etkileşimleri

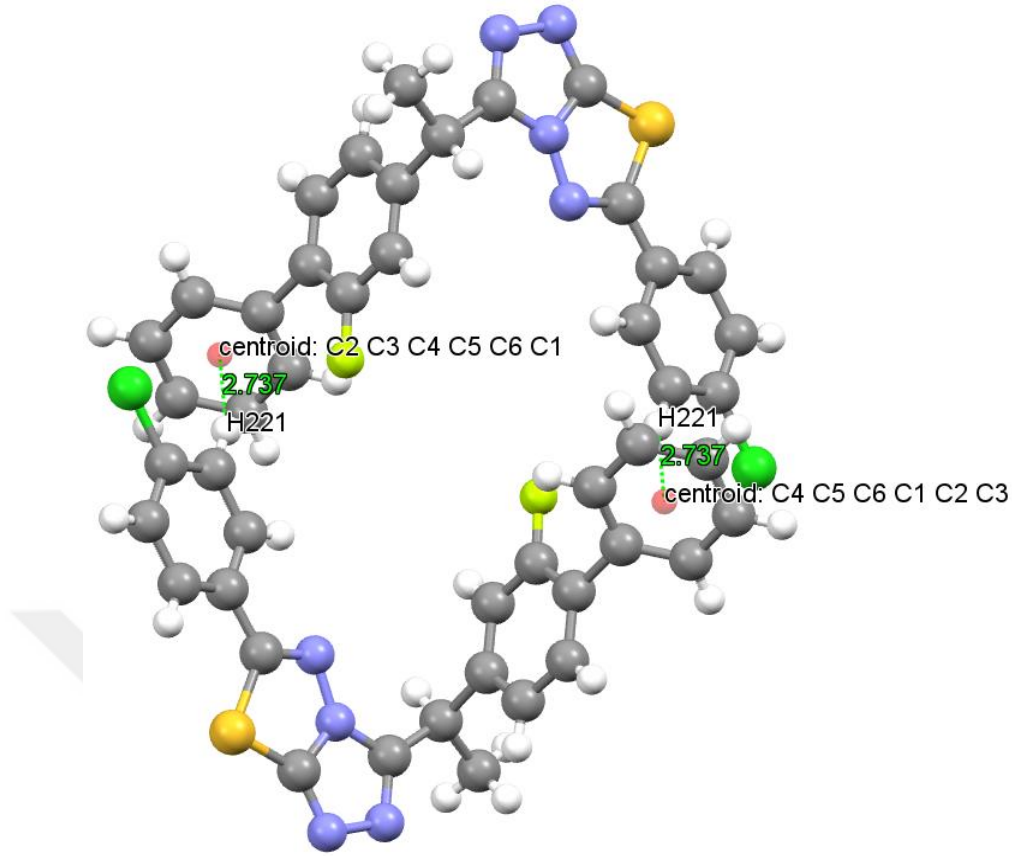
Her iki yapıdaki fenil, 1,2,4-triazolo ve 1,3,4-tiyadiazol halkalarının ortalama bağ uzunluk ve bağ açıları referans yapılar ile uyumludur [108][109][110][111][112][113]. Molekül içi hidrojen bağları (Çizelge 6.4) her iki kristal yapının düzlemselliğini desteklemektedir. Beklenildiği gibi triazolo-tiyadiazol sistemi ve fenil halkaları düzlemseldir. Halkaların düzlemsellikten ortalama sapma miktarları (r.m.s.) sırasıyla; 0,006 Å ile (C1–C6) her iki bileşikte, 0,002 Å (C7–C12) halkasında (Bileşik 2) [0,005 Å (Bileşik 3)] ve 0,003 Å (C18–C23) halkasında (Bileşik 2) [0,005 Å (Bileşik 3)] bulunmuştur. Her iki yapıda da triazolo halka düzlemi ile tiyadiazol halka düzlemi yaklaşık olarak aynı düzlem içerisinde yer almaktadır. Triazolo-tiyadiazol halka sistemlerinin düzlemsellikten ortalama sapma değerleri 0,020 Å, 0,023 Å ve triazolo ve tiyadiazol halkaları arasındaki dihedral açılar, Bileşik 2 ve Bileşik 3 için sırasıyla 2,96°, 3,41° olarak belirlenmiştir. Triazolo-tiyadiazol halka sisteminin C18–C23 halkası ile arasındaki dihedral açı 11,19° (Bileşik 2) [11,62° (Bileşik 3)] ve C1–C6 halkası ile arasındaki dihedral açı 59,39° (Bileşik 2)

[61,82° (Bileşik 3)]’dir. Her iki yapıda da C7–C12 halkası nerdeyse triazolo-tiyadiazol halka sistemine dik yerleşmiştir ve dihedral açıları 82,58° (Bileşik 2) ve 85,28°’dir (Bileşik 3).

Moleküller arası hidrojen bağları ile kristal yapıların üç boyutlu ağı oluşmuştur (Çizelge 6.4.). Her iki yapıda da C–H $\cdots$ π ve moleküller arası hidrojen bağı etkileşimleri kristal paketlenmelerini desteklemiştir. H221 ile C1–C6 halka merkezi arasındaki mesafe 2,754(15) Å (simetri kodu: $-x, -y+1, -z+2$) (Bileşik 2) [2,737(16) Å (simetri kodu: $-x, -y, -z+2$) (Bileşik 3)] ve merkez açısı ise 148,10(13)°’dir (Bileşik 2) (Şekil 6.10) [151,30(13)° (Bileşik 3) (Şekil 6.11)] (Çizelge 6.4).



Şekil 6.10. Bileşik 2: C(22)–H(221) $\cdots$ Cg(C1–C6) Etkileşimi



Şekil 6.11. Bileşik 3: C(22)–H(221)⋯Cg(C1–C6) Etkileşimi

Bileşik 3'ün kristal yapısı Bileşik 2'nin kristal yapısından daha az yoğundur. Her iki yapıda da C13'de kiral merkezi vardır. Triazolotiyadiazol halkası içeren yapılarda ilk kısa erimli moleküller arası etkileşim Khan tarafından 2015 yılında S⋯N arasında 2,795(2) Å değerinde gözlenmiştir [136], bu etkileşim nitrojen ve kükürt atomlarının van der Waals yarıçap toplamlarından daha kısadır. Bu çalışmada benzer kısa erimli moleküller arası etkileşimler (Bileşik 2) (simetri kodları arasında: x, y, z ve $1-x, 2-y, 1-z$) S1⋯N2 arasında 2,831 Å ve ayrıca (Bileşik 3) (simetri kodları arasında: x, y, z ve $1-x, 1-y, 1-z$) S1⋯N2 arasında 2,851 Å değerleri ile bulunmuştur. Bu kısa erimli etkileşim haricinde C⋯N ve N⋯N etkileşimleri her iki yapıda da gözlenmiştir (Çizelge 6.5).

Çizelge 6.5. Bileşik 2 ve 3: Kısa Erimli Etkileşimler (Å)

	S1 ⁱ ... N2 ⁱⁱ	2,831		S1 ⁱ ... N2 ⁱⁱ	2,851
	N2 ⁱ ... S1 ⁱⁱ	2,831		N2 ⁱ ... S1 ⁱⁱ	2,851
(Bileşik 2)	N2 ⁱ ... N2 ⁱⁱ	2,806	(Bileşik 3)	N2 ⁱ ... C16 ⁱⁱ	3,030
	N2 ⁱ ... C16 ⁱⁱ	2,960		C16 ⁱ ... N2 ⁱⁱ	3,030
	C16 ⁱ ... N2 ⁱⁱ	2,960			

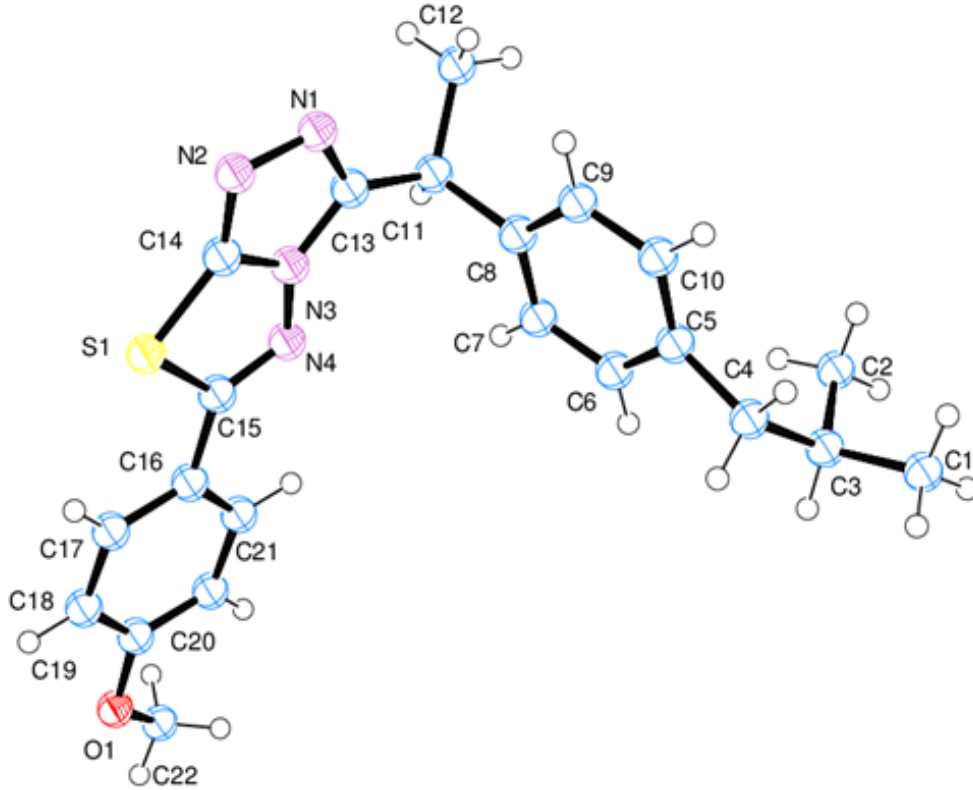
Simetri Kodları (Bileşik 2): (i) x,y,z; (ii) 1-x,2-y,1-z;

(Bileşik 3): (i) x, y, z; (ii) 1-x,1-y,1-z.

Yapıların aynı uzay grubunda kristallendiğini ve oldukça benzer yapılara sahip olduğunu, bu çalışmadan elde edilen sonuçlar (sinkrotron X-ışını kırınımı deseninden elde edilen), yani Bileşik 2 ve Bileşik 3'e ait yapıların eş yapılı olduğunu göstermiştir.

6.3. Bileşik 4: C₂₂H₂₄N₄OS Bileşiğinin Kristali

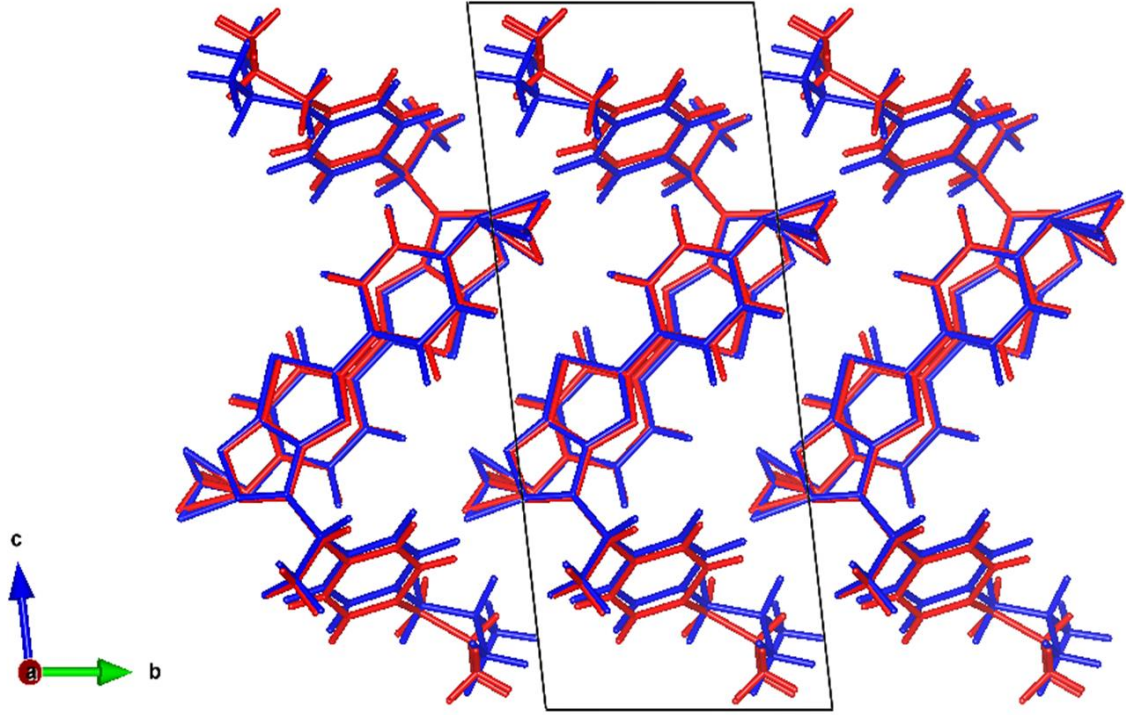
Rietveld arıtımı sonucunda elde edilen yapının (deneysel yapı) %50 olasılıkla Ortep-3 atom etiketleri ile çizimi Şekil 6.12'de verilmiştir.



Şekil 6.12. Bileşik 4: Molekülün %50 olasılıkla Ortep-3 atom etiketleri ile çizimi

VASP programıyla yapılan teorik yapı hesaplamalarında değiş-tokuş korelasyon etkileri, LDA fonksiyoneli kullanılarak ele alınmıştır. Bu hesaplamalarda birim hücre parametreleri sabit tutulurken moleküller serbest bırakılmıştır. Elektron–iyon etkileşmesinde, düzlem dalga psüdo-potansiyel (Projector Augmented-wave Method (PAW)) formu dikkate alınarak, 800 eV’luk bir kesilim enerjisi kullanılmıştır [137][72]. 5×4×2 k-nokta seti Monkhorst-Pack [138] şemasıyla üretilmiştir. Ayrıca, tasarlanan atomik yapının optimizasyon işlemi, toplam enerji kriteri 1×10^{-6} eV/atom hassasiyetinde çalışılmıştır.

Rietveld arıtımı sonrasında elde edilen yapının atomik koordinat bilgisi kullanılarak teorik hesap yapılmıştır. Deneysel yapı ile arıtım sonrası LDA optimize yapının koordinatları arasındaki r.m.s. fark değeri 0,260 Å bulunmuştur. Bu r.m.s. değerinin 0,25 Å’dan küçük olması, X-ışını toz kırınımı verisinden elde edilen organik yapıların doğru olduğunun kanıtıdır [74]. Bulunan r.m.s. değeri az da olsa 0,25 Å’dan büyüktür, yine de deneysel yapı sonucunu destekleyen sınırlar içerisinde dir. şekil 6.13’de görüldüğü üzere deneysel yapı, arıtım sonrası LDA optimize yapıyla karşılaştırılmış ve birbiriyle uyumlu olduğu gözlenmiştir, uyuşmazlık sadece molekülün uç kısımdaki C1-C2-C3-C4 atomları arasındadır. Sonuçta deneysel yapının doğruluğu kanıtlanmıştır. Optimizasyon sonucunda elde edilen arıtım sonrası LDA optimize yapının enerjisi $E_0 = -707,65047$ eV olarak bulunmuştur.



Şekil 6.13. Bileşik 4: *bc* düzlemi boyunca çizilen paketlenme. Deneysel yapı kırmızı renkte çizilmiştir. Arıtım sonrası LDA optimize yapı (Birim hücre parametrelerinin sabit tutulduğu moleküllerin serbest bırakıldığı hesap) mavi renkte çizilmiştir.

Bileşik 4'ün deneysel yapısı (PXRD) ve teorik yöntemle elde edilen yapısına ait tüm bağ uzunluğu, bağ açıları ve seçilmiş torsiyon açıları Çizelge 6.6'da verilmiştir. Deneysel ile teorik yapı hesaplama sonucunda elde edilen yapıların bağ uzunluğu ve bağ açısı değerlerinin birbiriyle uyumlu olduğu görülmektedir. Ayrıca yapıların fenil, 1,2,4-triazolo ve 1,3,4-tiyadiazol halkalarının ortalama bağ uzunluğu ve bağ açıları referans yapılar ile uyumludur [108][109][110][111][112][113]. Çizelge 6.6'daki torsiyon açılarındaki en büyük farklılık C1-C3-C4-C5 torsiyon açısıdır. Bu durum, atomların molekülün uç kısmında halka oluşturmayan atomlar olması nedeniyle fazla titreştiğinden kaynaklanmaktadır. Termodinamik etkiler teorik hesaplamalarda dikkate alınmadığı için böyle bir sonuç şaşırtıcı değildir. Ayrıca Çizelge 6.7'de Bileşik 4'ün deneysel ve teorik yapısına ait hidrojen bağı geometrisi verilmiştir. Görüldüğü üzere enerji optimizasyonu ile elde edilen yapının moleküller arası hidrojen bağı etkileşimlerinin sayısı, deneysel yapıdaki etkileşimlerin sayısına göre artmıştır ve daha güçlüdür. X-Işını toz kırınım deseninin sınırlı şiddet verisi vardır, sonuçta bu verinin kullanılmasıyla elde edilen yapı bilgisi de sınırlıdır [139][140].

Çizelge 6.6. Bileşik 4: Deneysel (PXRD) ve Teorik Yapılarına ait Tüm Bağ Uzunluğu (Å), Bağ açısı (°) ve Seçilmiş Torsiyon Açılırları (°)

Parametre	PXRD	Aritim Sonrası LDA	Aritim Öncesi LDA	Parametre	PXRD	Aritim Sonrası LDA	Aritim Öncesi LDA
C1—C3	1,54 (3)	1,5102	1,5106	N2—C14	1,34(4)	1,3098	1,3101
C2—C3	1,52 (3)	1,5124	1,5125	N4—C15	1,29(4)	1,3013	1,3015
C3—C4	1,58 (3)	1,5188	1,5194	N3—N4	1,37(3)	1,3377	1,3382
C4—C5	1,53 (4)	1,4938	1,4940	N3—C14	1,33(5)	1,3671	1,3674
C5—C6	1,37 (3)	1,3921	1,3921	N3—C13	1,38(4)	1,3597	1,3598
C6—C7	1,37 (4)	1,3869	1,3871	S1—C14	1,71(3)	1,7154	1,7151
C7—C8	1,40 (4)	1,3882	1,3883	S1—C15	1,77(3)	1,7695	1,7690
C8—C9	1,39 (3)	1,3898	1,3897	C15—C16	1,48(4)	1,4376	1,4378
C5—C10	1,41 (4)	1,3922	1,3922	C16—C17	1,39(4)	1,3990	1,3995
C8—C11	1,56 (4)	1,5093	1,5094	C16—C21	1,39(5)	1,3963	1,3961
C9—C10	1,37 (4)	1,3843	1,3843	C17—C18	1,37(4)	1,3753	1,3752
C11—C12	1,57 (3)	1,5126	1,5134	C18—C19	1,41(4)	1,3977	1,3977
C11—C13	1,51 (4)	1,4799	1,4801	C19—C20	1,36(4)	1,3981	1,3980
N1—C13	1,33 (4)	1,3187	1,3187	O1—C19	1,32(3)	1,3393	1,3392
N1—N2	1,37 (4)	1,3765	1,3758	C20—C21	1,40(4)	1,3806	1,3807
				O1—C22	1,38(3)	1,4122	1,4119

Parametre	PXRD	Aritim Sonrası LDA	Aritim Öncesi LDA	Parametre	PXRD	Aritim Sonrası LDA	Aritim Öncesi LDA
C1—C3—C2	110,2 (16)	110,89	110,84	N2—C14—N3	111(3)	110,70	110,70
C4—C3—C1	109,3 (17)	109,78	109,68	S1—C14—N3	109(3)	108,88	108,92
C4—C3—C2	111 (2)	111,06	111,17	C15—S1—C14	88,7(17)	87,98	87,97
C3—C4—C5	116,6 (19)	115,91	116,00	S1—C15—C16	117(2)	120,39	120,27
C10—C5—C6	120 (3)	117,97	117,94	S1—C15—N4	114(2)	115,32	115,35
C5—C6—C7	120 (3)	120,47	120,45	N3—N4—C15	109(2)	109,00	108,98
C8—C7—C6	120 (2)	121,34	121,39	N4—N3—C14	119(3)	118,82	118,78
C7—C8—C9	120 (3)	118,34	118,28	C13—N3—C14	106(3)	106,03	106,01
C8—C9—C10	120 (3)	120,36	120,36	C17—C16—C21	120(3)	118,94	118,93
C5—C10—C9	120 (2)	121,52	121,57	C16—C17—C18	120(3)	120,71	120,74
C8—C11—C13	110 (2)	109,58	109,65	C19—C18—C17	120(2)	119,93	119,89
N3—C13—N1	108 (3)	107,75	107,74	C22—O1—C19	118(2)	118,35	118,38
N2—N1—C13	109 (2)	109,94	109,96	C18—C19—C20	120(3)	119,95	119,98
N1—N2—C14	105 (2)	105,59	105,59	C21—C20—C19	120(3)	119,58	119,59
				C20—C21—C16	120(3)	120,87	120,86

Parametre	PXRD	Aritim Sonrası LDA	Aritim Öncesi LDA
C1—C3—C4—C5	147(2)	-179,04	-179,19
C4—C5—C10—C9	-165(2)	-179,06	-179,83
C9—C8—C11—C12	43(3)	46,73	45,96
C12—C11—C13—N1	-27(4)	-26,04	-26,13
N1—N2—C14—S1	177(3)	-179,89	-179,78
S1—C15—C16—C17	2(4)	-6,30	-5,97
C17—C18—C19—O1	176(3)	179,04	179,01
C18—C19—O1—C22	172(2)	-177,17	-177,26

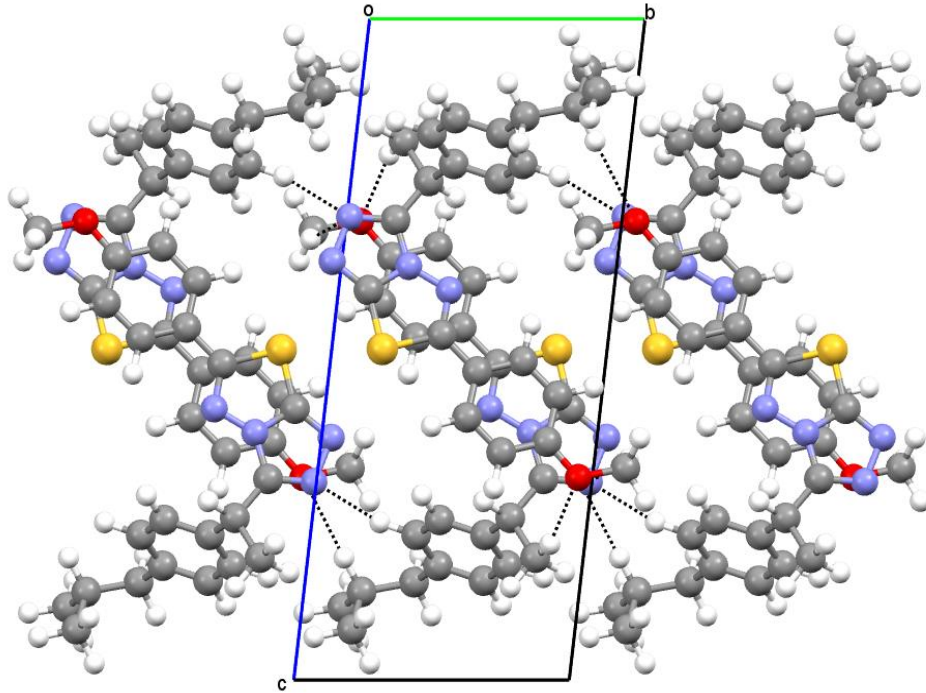
Çizelge 6.7. Bileşik 4: Deneysel (PXRD) ve Teorik Yapısına ait Hidrojen Bağı Geometrisi (Å, °)

	D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
PXRD	C6—H61...N1 ⁱ	0,95(4)	2,62(4)	3,44(4)	146(2)
	C17—H171...S1	0,95(4)	2,54(3)	3,00(3)	109(3)
Arıtım Sonrası LDA	C6—H61...N1 ⁱ	1,10	2,28	3,3022	153
	C12—H123...O1 ⁱⁱ	1,10	2,42	3,4155	149
	C22—H221...N1 ⁱⁱⁱ	1,11	2,48	3,3977	139
	C17—H171...S1	1,10	2,62	3,0745	104

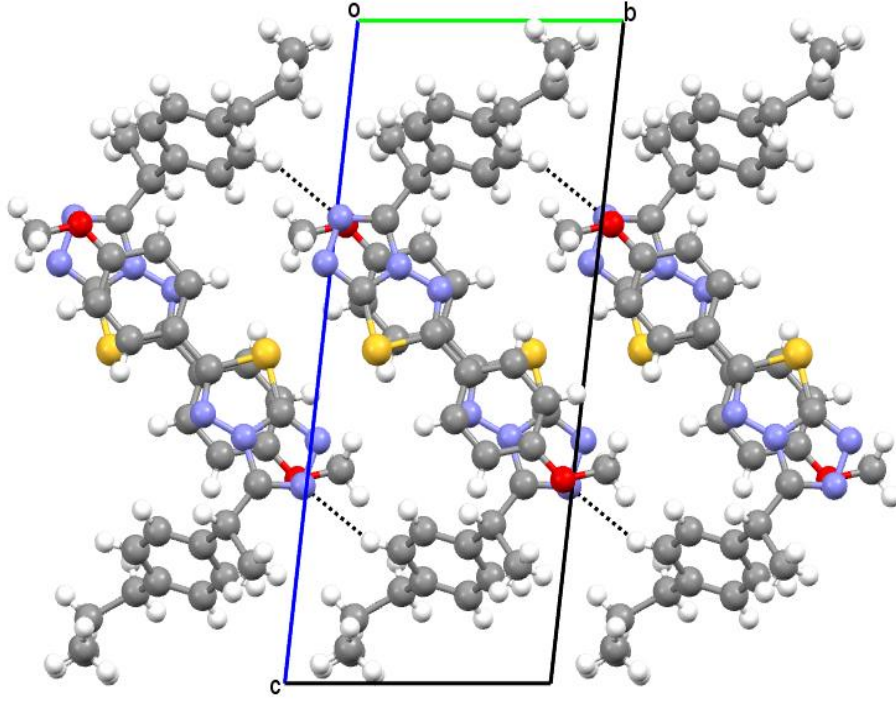
Simetri Kodları: (PXRD): (i) $x, y+1, z$.

(Arıtım Sonrası LDA): (i) $x, y+1, z$; (ii) $-x+1, -y+1, -z+1$; (iii) $-x+1, -y, -z+1$.

Arıtım sonrası LDA optimize yapı ve deneysel yapı karşılaştırılmıştır. Çizelge 6.7’de görüldüğü üzere her iki yapıda da molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları gözlenmiştir (Şekil 6.14 ve 6.15).

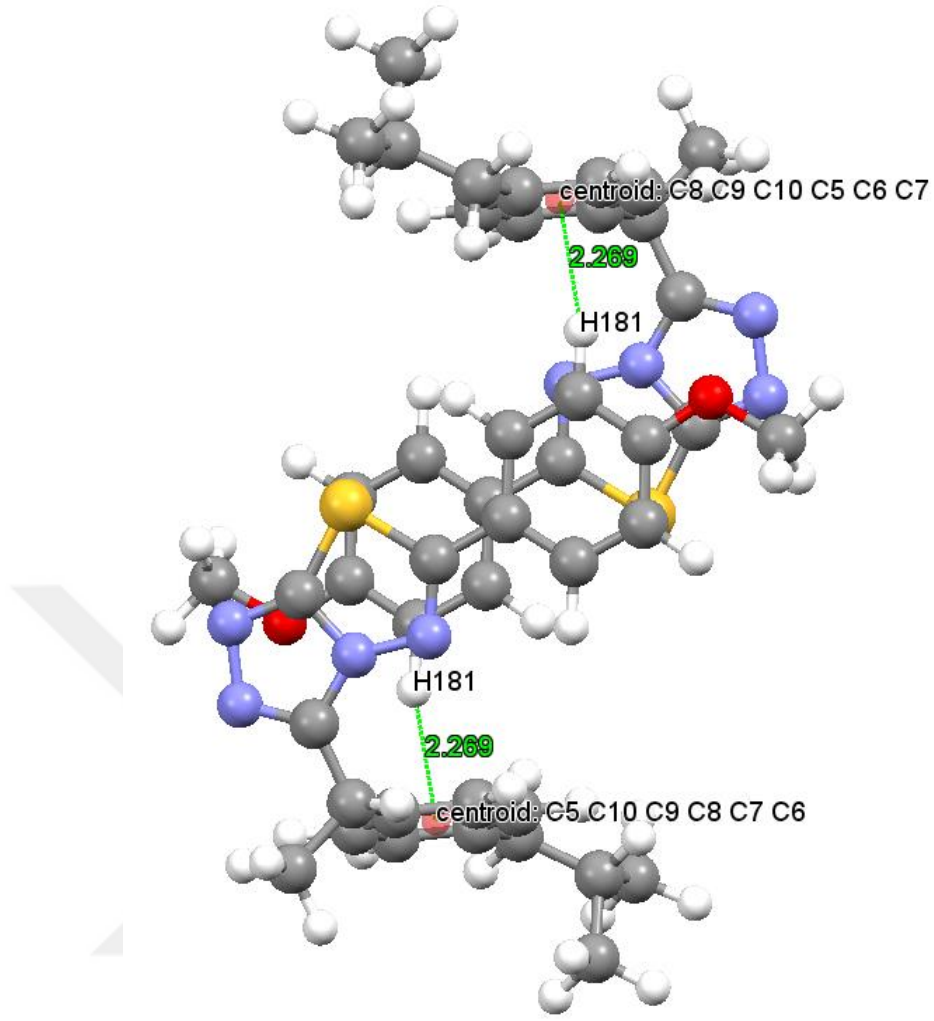


Şekil 6.14. Bileşik 4: Arıtım sonrası LDA optimize yapının bc düzlemi üzerindeki kristal paketlenmesi ve moleküller arası hidrojen bağı etkileşimleri

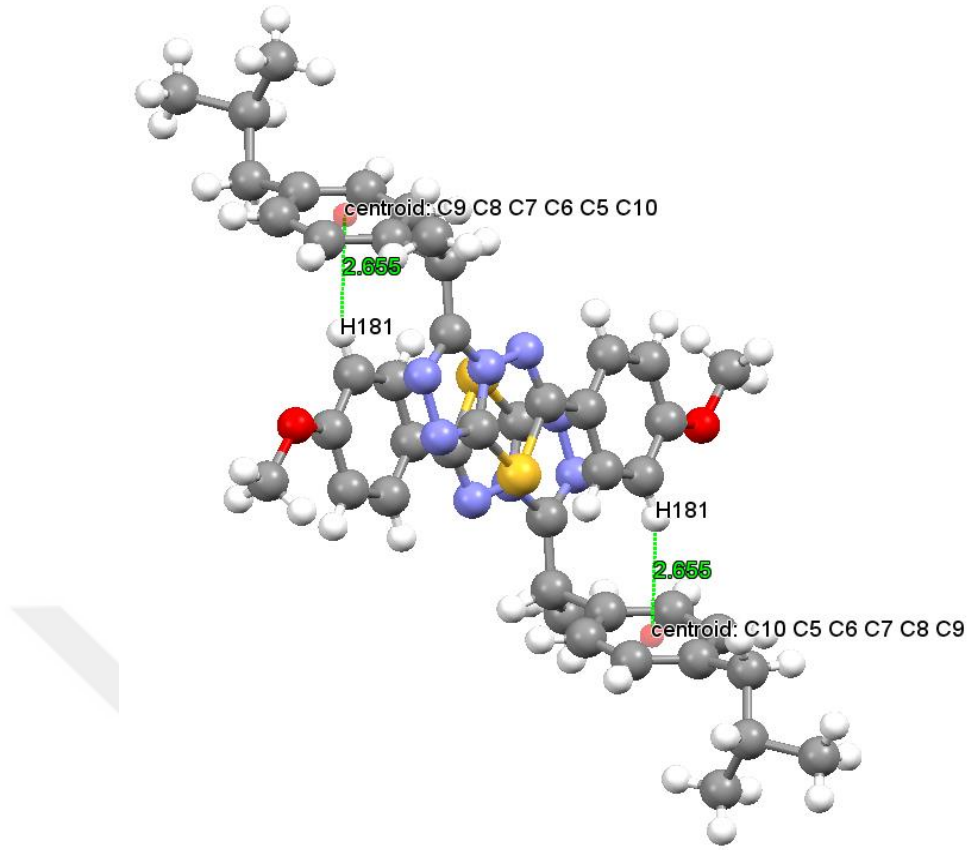


Şekil 6.15. Bileşik 4: Deneysel yapının *bc* düzlemi üzerindeki kristal paketlenmesi ve moleküller arası hidrojen bağı etkileşimleri

Her iki kristal yapıda bir tane C–H $\cdots$ π etkileşimi gözlenmiştir. Arıtım sonrası LDA optimize yapının H181 ile C5-C10 halka merkezi arasındaki mesafesi 2,27 Å (simetri kodu: 1-x, 1-y, 1-z) ve merkez açısı ise 162°'dir (Şekil 6.16). Deneysel yapıda ise H181 ile C5-C10 halka merkezi arasındaki mesafe 2,66(3) Å (simetri kodu: 1-x, 1-y, 1-z) ve merkez açısı ise 162(2)°'dir (Şekil 6.17).



Şekil 6.16. Bileşik 4: Arıtım sonrası LDA optimize yapının C(18)–H(181)⋯Cg(C5–C10) etkileşimi



Şekil 6.17. Bileşik 4: Deneysel yapının C(18)–H(181)···Cg(C5–C10) etkileşimi

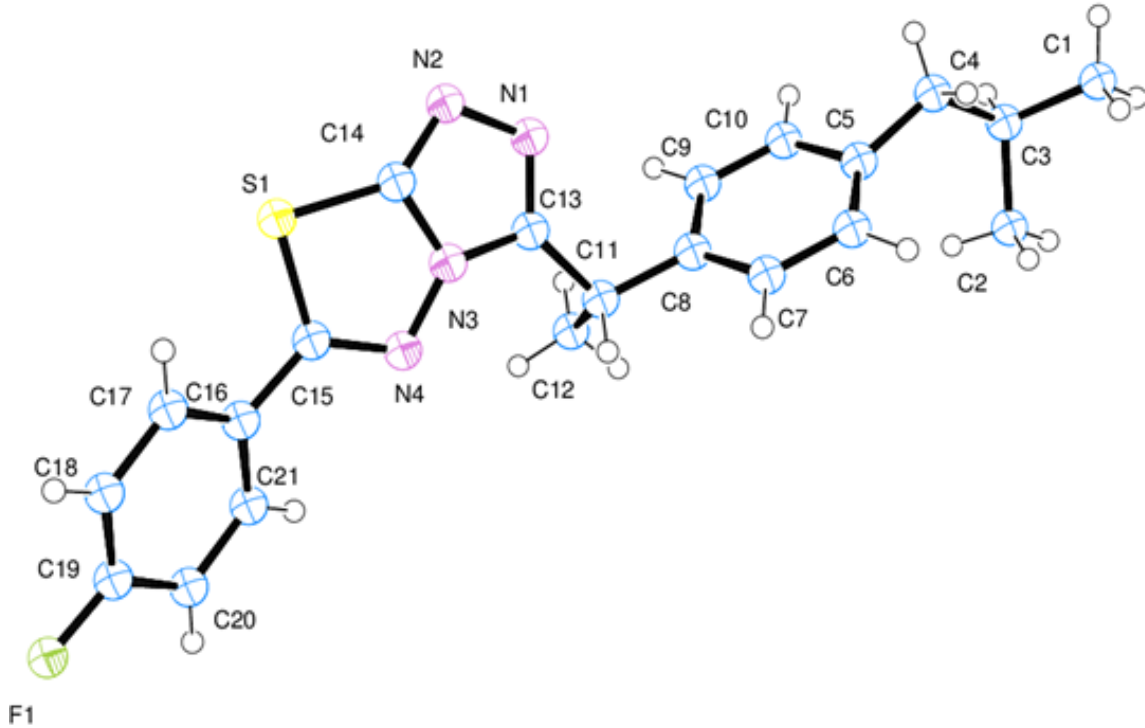
Ayrıca arıtım sonrası LDA optimize yapı ve deneysel yapıda Cg(1) = Cg(S1/C14/N3/N4/C15) ve Cg(2) = Cg(C16–C21) halka merkezleri arasında zayıf $\pi \dots \pi$ etkileşimler gözlemlendi. Arıtım sonrası LDA optimize yapıda Cg(1) ile Cg(2) (simetri kodu: 1-x, 1-y, 1-z) etkileşimi arasındaki uzaklık 3,6152 Å [3,536(15) Å, (deneysel yapıda)] bulunmuştur. Ayrıca yapıda Cg(2) ve Cg(1) (simetri kodu: 1-x, 1-y, 1-z) etkileşimi arasındaki uzaklık 3,6152 Å [3,535(15) Å, (deneysel yapıda)] bulunmuştur. Bu çalışmada kısa erimli moleküller arası etkileşim yalnızca arıtım sonrası LDA optimize yapıda (simetri kodları arasında: x, y, z ve 1-x, -y, 1-z) S1...S1 arasında 3,148 Å bulunmuştur. Her iki yapıda da C11’de kiral merkezi vardır.

Beklenildiği gibi triazolo, tiyadiazol ve fenil halkaları düzlemseldir. Deneysel yapıda her bir fenil halkasının düzlemsellikten ortalama sapma miktarları 0,006 Å ile (C16–C21) halkasında [0,002 Å (arıtım sonrası LDA optimize yapı)] ve 0,004 Å ile (C5–C10) halkasında [0,003 Å (arıtım sonrası LDA optimize yapı)] bulunmuştur. Arıtım sonrası LDA

optimize yapı ve deneysel yapıda triazolo halka düzlemi ile tiyadiazol halka düzlemi yaklaşık olarak aynı düzlem içerisinde yer almaktadır, triazolo-tiyadiazol halka sisteminin düzlemsellikten ortalama sapma değeri 0,013 Å (deneysel yapıda), 0,002 Å (arıtım sonrası LDA optimize yapı)'dür. Triazolo ve tiyadiazol halkaları arasındaki dihedral açıları ise 1,53°, 0,17° olarak sırasıyla deneysel ve arıtım sonrası LDA optimize yapı için belirlenmiştir. Deneysel yapıda triazolo-tiyadiazol halka sistemi ve C16–C21 halkası eş düzlemlidir ve triazolo ve tiyadiazol halkaları arasındaki dihedral açı 0,60° [6,07° (arıtım sonrası LDA optimize yapı)] bulunmuştur. Her iki yapıda da C5–C10 halkası ile triazolo-tiyadiazol halka sistemi arasındaki dihedral açı 70,98° (deneysel yapıda) ve 76,32° (arıtım sonrası LDA optimize yapı) bulunmuştur.

6.4. Bileşik 5: C₂₁H₂₁FN₄S Bileşiğinin Kristali

Rietveld arıtımı sonucunda elde edilen yapı (deneysel yapı) molekülüne ait %50 olasılıkla Ortep-3 atom etiketleri ile çizimi Şekil 6.18'de Bileşik 5 için verilmiştir.



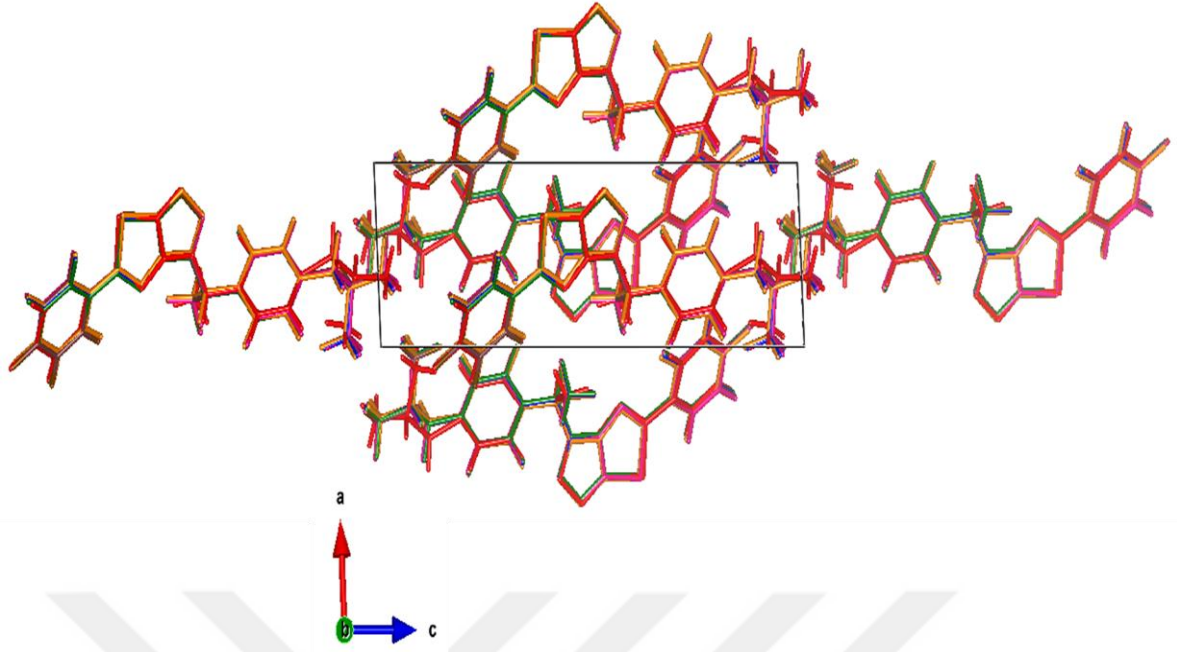
Şekil 6.18. Bileşik 5: Molekülün %50 olasılıkla Ortep-3 atom etiketleri ile çizimi

VASP programı kullanılarak yapılan teorik hesaplamalarda, birim hücre parametreleri sabit tutulurken moleküller serbest bırakılmıştır. Değiş-tokuş korelasyon etkileri LDA ve GGA-PBE fonksiyonelleri kullanılarak ele alınmıştır. Bu fonksiyonellere ek olarak optB88-vdW(PBE) fonksiyonelleri de eklenmiştir. Ayrıca Grimme tarafından geliştirilen DFT-D2 yöntemi de kullanılmıştır. Elektron-iyon etkileşmesinde, düzlem dalga psüdo-potansiyel formu dikkate alınarak, 800 eV'luk bir kesilim enerjisi kullanılmıştır. $5 \times 3 \times 1$ k-nokta seti Monkhorst-Pack şemasıyla üretilmiştir. Ayrıca, tasarlanan atomik yapının optimizasyon işlemi, toplam enerji kriteri 1×10^{-6} eV/atom hassasiyetinde çalışılmıştır.

Önce FOX programından tavlama ile benzetim yöntemi ile elde edilen yapının (arıtım öncesi yapı) atomik koordinat bilgisi kullanılarak optimizasyon hesapları LDA, optB88-vdW(PBE), PBE, B3LYP-D2 ve PBE-D2 fonksiyonelleri ile yapılmıştır. Bu teorik yapı hesaplamalarında, arıtım öncesi LDA optimize yapısının paketlenme enerjisi en azdır (Çizelge 6.8). Hidrojen atomları çıkartılmış deneysel yapı ile DFT optimize yapıların koordinatları arasındaki r.m.s. fark değeri 0,214 Å ile LDA, 0,176 Å ile PBE, 0,183 Å ile B3LYP-D2, 0,184 Å ile PBE-D2 ve 0,173 Å ile optB88-vdW(PBE) fonksiyonelleri kullanılarak bulunmuştur. Bu r.m.s. değerleri laboratuvar X-ışını toz kırınımı verisinden elde edilen doğru yapıların sınırı içerisindedir, çünkü bu değer 0,25 Å'den küçük olması yapının doğru olduğunun kanıtıdır [74].

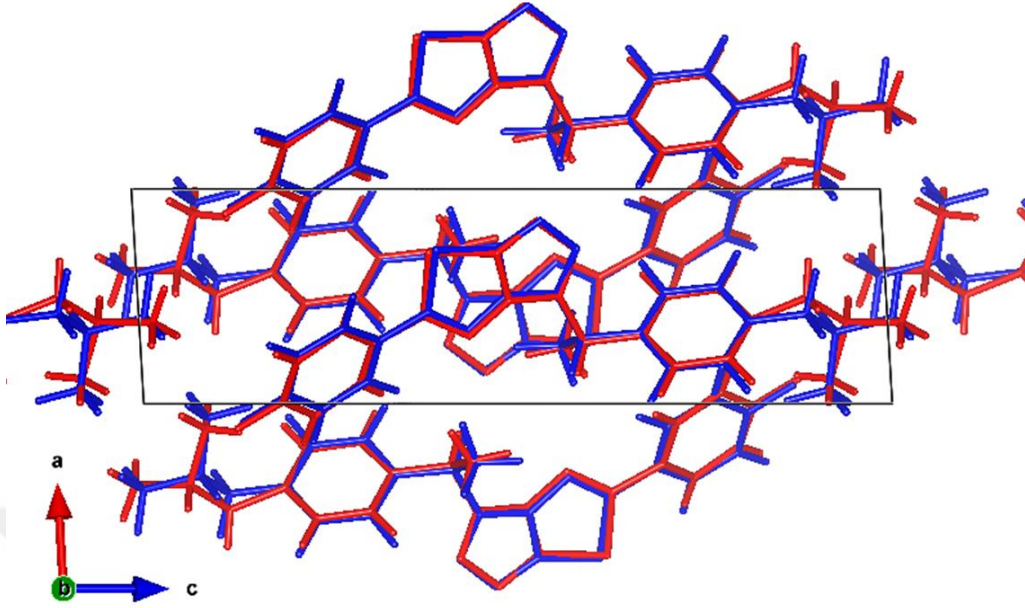
Çizelge 6.8. Bileşik 5: Yapının DFT Hesaplamaları Sonucunda Elde Edilen Yapıların Enerji Değerleri

Arıtım Öncesi LDA:	$E_0 = -659,94734$ eV
Arıtım Sonrası LDA:	$E_0 = -659,92015$ eV
Arıtım Öncesi PBE-D2:	$E_0 = -618,84443$ eV
Arıtım Öncesi B3LYP-D2:	$E_0 = -618,84337$ eV
Arıtım Öncesi PBE:	$E_0 = -613,01133$ eV
Arıtım Öncesi optB88-vdW(PBE):	$E_0 = -541,85408$ eV



Şekil 6.19. Bileşik 5: *ac* düzlemi boyunca çizilen paketlenme. Deneysel yapı kırmızı renkte çizilmiştir. Arıtım öncesi LDA optimize yapı turuncu, optB88-vdW(PBE) optimize yapı kahverengi, PBE optimize yapı pembe, B3LYP-D2 optimize yapı mavi, PBE-D2 optimize yapı (birim hücre parametrelerinin sabit tutulduğu moleküllerin serbest bırakıldığı hesap) yeşil renkte çizilmiştir.

Ayrıca arıtım sonrasında elde edilen yapının atomik koordinat bilgisi kullanılarak LDA fonksiyoneli ile bir hesap daha yapılmıştır. Deneysel yapı ile arıtım sonrasında LDA optimize yapıların koordinatları arasındaki r.m.s. fark değeri 0,209 Å bulunmuştur. Deneysel yapı ile DFT optimize yapılar karşılaştırılmak için üst üste çizilmiştir (Şekil 6.19 ve 6.20). Görüldüğü üzere yapılar arasında oldukça iyi bir uyum gözlenmiştir. En büyük uyuşmazlık molekülün uç kısımdaki (C1-C2-C3-C4) atomları arasındadır. Yapılan değerlendirmeler sonucunda deneysel yapının doğruluğu kanıtlanmıştır.



Şekil 6.20. Bileşik 5: *ac* düzlemi boyunca çizilen paketlenme. Deneysel yapı kırmızı renkte çizilmiştir. Arıtım sonrası LDA optimize yapı (Birim hücre parametrelerinin sabit tutulduğu moleküllerin serbest bırakıldığı hesap) mavi renkte çizilmiştir.

Çizelge 6.9’da deneysel (PXRD) ve teorik yöntemlerle elde edilen Bileşik 5’in yapısına ait tüm bağ uzunluğu, bağ açısı ve seçilmiş torsiyon açıları verilmiştir. Deneysel (PXRD) ile teorik yapı hesaplamalarından elde edilen yapıların bağ uzunluğu ve bağ açılarının birbiriyle uyumlu olduğu görülmektedir. Ayrıca yapıların fenil, 1,2,4-triazolo ve 1,3,4-tiyadiazol halkalarının ortalama bağ uzunluk ve bağ açıları referans yapılar ile uyumludur [108][109][110][111][112][113]. Çizelge 6.9’da görüldüğü üzere torsiyon açılarındaki en büyük farklılık C1-C3-C4-C5 ile C2-C3-C4-C5 torsiyon açılarındadır. Bileşik 4’e benzer şekilde bu atomlar molekülün kuyruk kısmında yer alması ve halka oluşturmayan atomlar olması nedeniyle fazla titreşmektedir. Torsiyon açılarındaki bu fark teorik hesaplamalarda termodinamik etkilerin dikkate alınmamasından kaynaklanmıştır. Çizelge 6.10’da Bileşik 5’in deneysel (PXRD) ve teorik yapılarına ait hidrojen bağı geometrisi verilmiştir. Deneysel kristal yapıda sadece molekül içi hidrojen bağı gözlenmiştir, enerji optimizasyonu ile elde edilen yapılarda ise hidrojen bağı etkileşimleri çeşitlenmiş ve yapıda daha kuvvetli hidrojen bağlarının oluştuğu gözlenmiştir (Çizelge 6.10).

Çizelge 6.9. Bileşik 5: Deneysel (PXRD) ve Teorik Yapılarına ait Tüm Bağ Uzunluğu (Å), Bağ açısı (°) ve Seçilmiş Torsiyon Açıları (°)

Parametre	PXRD	Aritim Sonrası LDA	Aritim Öncesi LDA	Aritim Öncesi PBE	Aritim Öncesi B3LYP- D2	Aritim Öncesi PBE- D2	Aritim Öncesi optB88- vdW(PBE)
Bağ Uzunluğu (Å)							
C1—C3	1,53(9)	1,5118	1,5115	1,5290	1,5303	1,5299	1,5320
C2—C3	1,53(9)	1,5114	1,5117	1,5282	1,5295	1,5293	1,5310
C3—C4	1,56(11)	1,5264	1,5262	1,5446	1,5445	1,5449	1,5456
C4—C5	1,51(13)	1,4917	1,4915	1,5081	1,5078	1,5077	1,5111
C5—C6	1,39(16)	1,3909	1,3909	1,3998	1,4009	1,4009	1,3985
C6—C7	1,40(18)	1,3896	1,3895	1,3985	1,3993	1,3995	1,3993
C7—C8	1,42(16)	1,3910	1,3910	1,4004	1,4009	1,4008	1,3992
C8—C9	1,39(16)	1,3926	1,3926	1,4024	1,4032	1,4033	1,4016
C9—C10	1,39(15)	1,3836	1,3836	1,3934	1,3947	1,3947	1,3942
C8—C11	1,53(13)	1,5017	1,5018	1,5200	1,5186	1,5185	1,5217
C5—C10	1,42(15)	1,3949	1,3948	1,4045	1,4050	1,4049	1,4035
C11—C12	1,52(10)	1,5249	1,5251	1,5391	1,5415	1,5416	1,5441
C11—C13	1,56(17)	1,4855	1,4855	1,5003	1,5008	1,5002	1,5017
N1—C13	1,32(19)	1,3194	1,3192	1,3261	1,3269	1,3271	1,3261
N1—N2	1,37(18)	1,3726	1,3728	1,3930	1,3930	1,3930	1,3945
N2—C14	1,3(2)	1,3128	1,3127	1,3196	1,3203	1,3205	1,3195
N3—C14	1,4(2)	1,3675	1,3673	1,3784	1,3789	1,3791	1,3775
N3—C13	1,4(3)	1,3622	1,3622	1,3778	1,3742	1,3738	1,3787
N3—N4	1,35(15)	1,3433	1,3429	1,3632	1,3615	1,3615	1,3633
N4—C15	1,35(15)	1,3053	1,3054	1,3152	1,3152	1,3151	1,3128
S1—C15	1,73(9)	1,7621	1,7129	1,7724	1,7259	1,7737	1,7269
S1—C14	1,77(14)	1,7130	1,7621	1,7250	1,7750	1,7257	1,7823
C15—C16	1,50(17)	1,4470	1,4465	1,4622	1,4620	1,4622	1,4599
C16—C17	1,41(18)	1,3948	1,3947	1,4045	1,4068	1,4070	1,4054
C17—C18	1,42(16)	1,3830	1,3831	1,3922	1,3940	1,3939	1,3919
C18—C19	1,40(14)	1,3806	1,3808	1,3891	1,3914	1,3915	1,3889
C19—C20	1,41(19)	1,3829	1,3827	1,3908	1,3930	1,3930	1,3910
C20—C21	1,42(17)	1,3808	1,3806	1,3904	1,3918	1,3919	1,3907
C16—C21	1,41(17)	1,3970	1,3970	1,4064	1,4081	1,4082	1,4080
F1—C19	1,35(11)	1,3468	1,3466	1,3650	1,3660	1,3659	1,3662
Bağ Açısı (°)							
C1—C3—C2	110(5)	111,01	111,00	110,96	110,79	110,79	110,88
C2—C3—C4	110(6)	111,42	111,34	111,44	111,41	111,38	111,34
C1—C3—C4	110(6)	110,25	110,31	110,11	109,98	110,07	110,18
C3—C4—C5	121(7)	114,33	114,39	114,83	114,41	114,31	114,64
C5—C6—C7	120(9)	121,37	121,39	121,47	121,40	121,38	121,44
C6—C7—C8	120(10)	120,37	120,35	120,64	120,43	120,43	120,51
C7—C8—C9	120(10)	118,58	118,59	118,15	118,47	118,48	118,35
C8—C9—C10	121(9)	120,70	120,70	120,91	120,79	120,78	120,82
C5—C10—C9	120(10)	121,19	121,18	121,27	121,10	121,10	121,19
C10—C5—C6	120(10)	117,77	117,77	117,52	117,77	117,80	117,67
C8—C11—C12	110(7)	113,00	112,96	112,86	112,99	112,98	112,77
C8—C11—C13	110(9)	111,34	111,43	111,63	110,93	110,86	111,26
C13—C11—C12	110(7)	111,27	111,13	110,31	110,35	110,30	110,53
N1—C13—N3	107(13)	107,47	107,46	107,73	107,76	107,80	107,61
N2—N1—C13	110(12)	109,88	109,87	109,90	109,86	109,87	109,79
N1—N2—C14	106 (11)	106,19	106,19	105,66	105,66	105,61	105,90
N2—C14—N3	110(13)	109,94	109,93	110,72	110,61	110,66	110,44

Çizelge 6.9. Devamı

Parametre	PXRD	Aritım Sonrası LDA	Aritım Öncesi LDA	Aritım Öncesi PBE	Aritım Öncesi B3LYP- D2	Aritım Öncesi PBE- D2	Aritım Öncesi optB88- vdW(PBE)
Bağ Açısı (°)							
C14—N3—C13	107(12)	106,51	106,53	105,97	106,11	106,06	106,26
S1—C14—N3	109(12)	109,30	109,33	109,32	109,14	109,05	109,38
C15—S1—C14	88(8)	87,62	87,58	87,86	87,85	87,93	87,80
S1—C15—N4	117(8)	116,27	116,30	116,36	116,37	116,34	115,98
N3—N4—C15	108(8)	108,08	108,07	107,97	107,83	107,84	108,34
C14—N3—N4	118(13)	118,72	118,72	118,49	118,80	135,11	118,48
C21—C16—C17	120(11)	119,39	119,41	118,97	119,96	119,25	119,28
C18—C17—C16	120(9)	120,37	120,32	120,74	120,47	120,47	120,53
C17—C18—C19	120(10)	118,65	118,67	118,51	118,55	118,54	118,44
C18—C19—C20	120(9)	122,56	122,58	122,53	122,66	122,68	122,81
C19—C20—C21	120(8)	118,24	118,20	118,30	118,18	118,17	118,20
C20—C21—C16	120(11)	120,78	120,82	120,95	120,88	120,88	120,72
C18—C19—F1	120(10)	118,72	118,74	118,80	118,67	118,67	118,57
C20—C19—F1	121(10)	118,72	118,68	118,67	118,67	118,64	118,62
Torsiyon Açısı (°)							
N3—N4—C15—C16	-174(11)	-179,92	-179,78	-177,87	-179,15	-179,08	-178,35
C12—C11—C13—N3	81(13)	70,69	70,85	68,18	70,99	70,98	69,32
C7—C8—C11—C12	-131(9)	-119,92	-119,95	-124,57	-125,36	-125,64	-125,70
C3—C4—C5—C6	92(15)	101,40	101,40	103,73	100,85	101,21	103,63
C1—C3—C4—C5	-141(8)	173,86	173,12	172,90	174,08	173,66	174,45
C2—C3—C4—C5	-19(10)	-62,41	-63,17	-63,52	-62,67	-63,05	-62,10

Çizelge 6.10. Bileşik 5: Deneysel (PXRD) ve Teorik Yapılarına ait Hidrojen Bağı Geometrisi (Å, °)

	D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
PXRD	C17—H171...S1	0,95(12)	2,65(11)	3,05(11)	106(9)
Aritım Sonrası LDA	C7—H71...N1 ⁱ	1,10	2,35	3,4181	162
	C11—H111...N2 ⁱ	1,11	2,59	3,6683	164
	C12—H123...N4 ⁱⁱ	1,10	2,58	3,5572	148
	C17—H171...S1	1,10	2,71	3,1265	102
Aritım Öncesi LDA	C7—H71...N1 ⁱ	1,10	2,32	3,388	162
	C11—H111...N2 ⁱ	1,11	2,57	3,651	163
	C12—H123...N4 ⁱⁱ	1,10	2,58	3,5582	147
	C17—H171...S1	1,10	2,71	3,1252	102
Aritım Öncesi PBE	C7—H71...N1 ⁱ	1,09	2,47	3,50	157
	C11—H111...N2 ⁱ	1,10	2,55	3,615	162
	C12—H123...N4 ⁱⁱ	1,10	2,62	3,6080	149
	C17—H171...S1	1,09	2,71	3,1382	103
Aritım Öncesi B3LYP-D2	C7—H71...N1 ⁱ	1,09	2,43	3,4674	159
	C11—H111...N2 ⁱ	1,10	2,59	3,6472	160
	C12—H123...N3 ⁱⁱ	1,10	2,61	3,2933	119
	C12—H123...N4 ⁱⁱ	1,10	2,61	3,5955	150
	C17—H171...S1	1,09	2,76	3,1607	101

Simetri Kodları: (Aritım Sonrası **LDA**): (i) $x-1, y, z$; (ii) $-x+1, -y+1, -z+1$,
LDA): (i) $x-1, y, z$; (ii) $-x+1, -y+1, -z+1$.
(PBE): (i) $x-1, y, z$; (ii) $-x+1, -y+1, -z+1$.
(B3LYP-D2): (i) $x-1, y, z$; (ii) $-x+1, -y+1, -z+1$

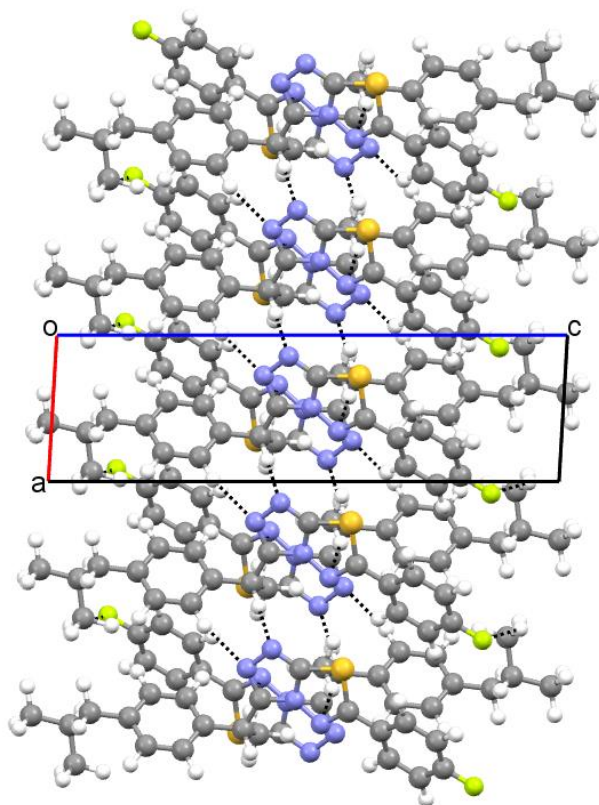
Çizelge 6.10. Devamı

Arıtım Öncesi PBE-D2	C7—H71...N1 ⁱ	1,09	2,43	3,4726	159
	C11—H111...N2 ⁱ	1,10	2,59	3,6473	160
	C12—H123...N3 ⁱⁱ	1,10	2,61	3,2939	120
	C12—H123...N4 ⁱⁱ	1,10	2,61	3,6043	150
	C17—H171...S1	1,09	2,76	3,1601	101
Arıtım Öncesi optB88- vdW(PBE)	C7—H71...N1 ⁱ	1,10	2,45	3,4911	158
	C11—H111...N2 ⁱ	1,11	2,59	3,6470	160
	C17—H171...S1	1,09	2,72	3,1427	103

Simetri Kodları: (PBE-D2): (i) $x-1, y, z$; (ii) $-x+1, -y+1, -z+1$.

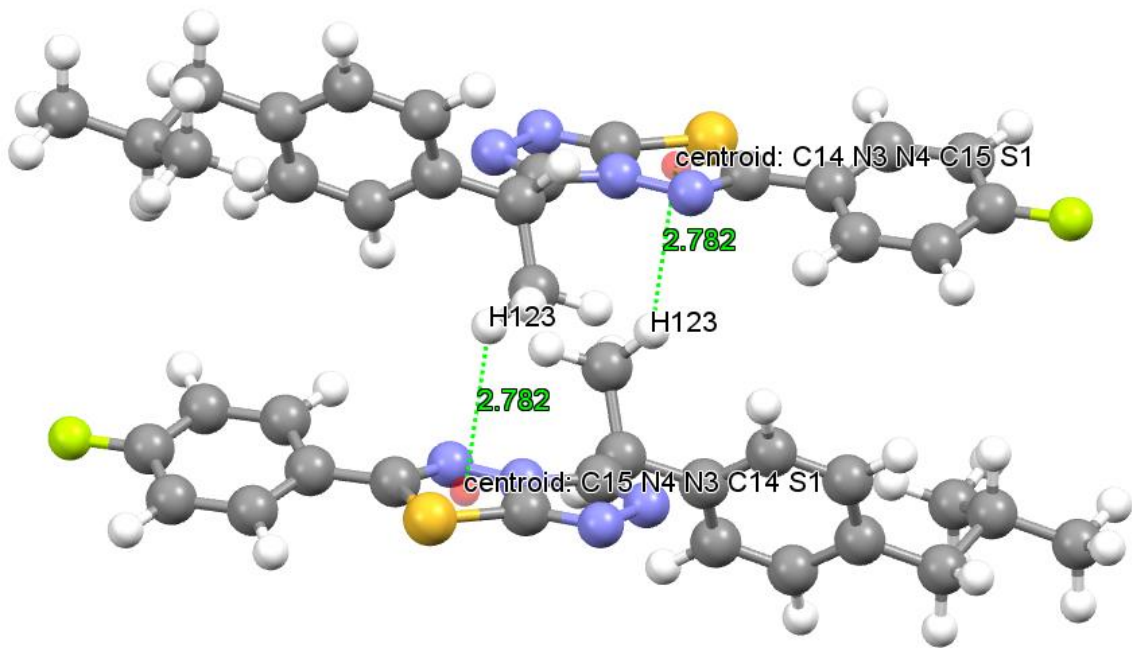
(optB88-vdW(PBE)): (i) $x-1, y, z$.

Arıtım sonrası LDA optimize yapı ile deneysel yapı karşılaştırılmıştır. Bileşik 5'in arıtım sonrası LDA optimize yapısının moleküller arası hidrojen bağı etkileşimleri ile *ac* düzlemi üzerindeki birim hücre paketlenmesi Şekil 6.21'de verilmiştir. Moleküller *a*-ekseni boyunca hizalanmıştır.

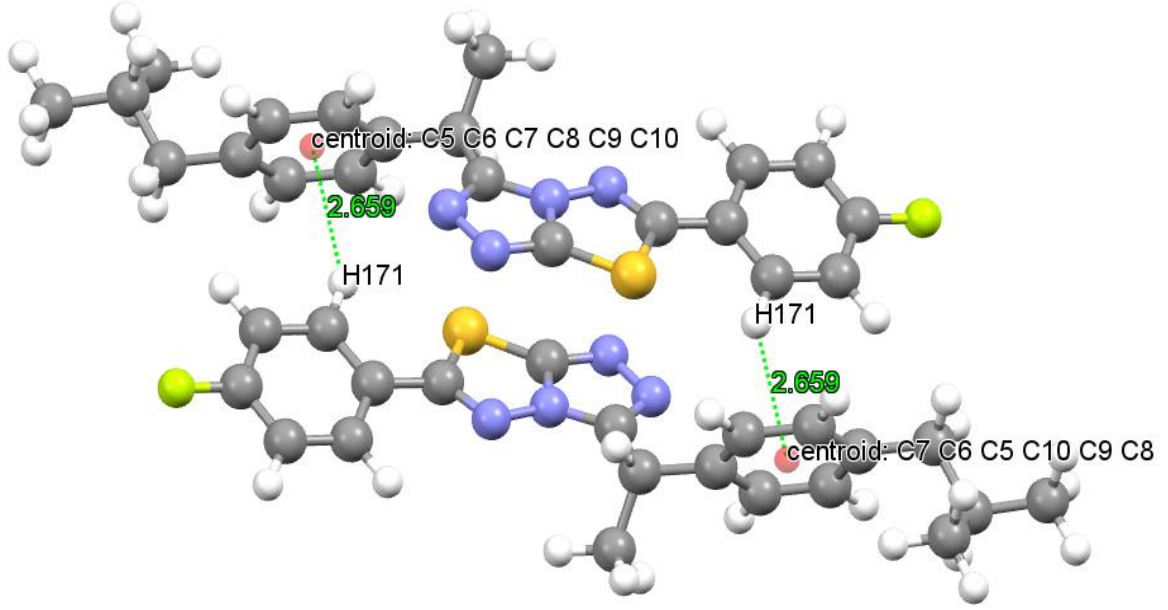


Şekil 6.21. Bileşik 5: Arıtım sonrası LDA optimize yapının *ac* düzlemi üzerindeki kristal paketlenmesi ve moleküller arası hidrojen bağı etkileşimleri

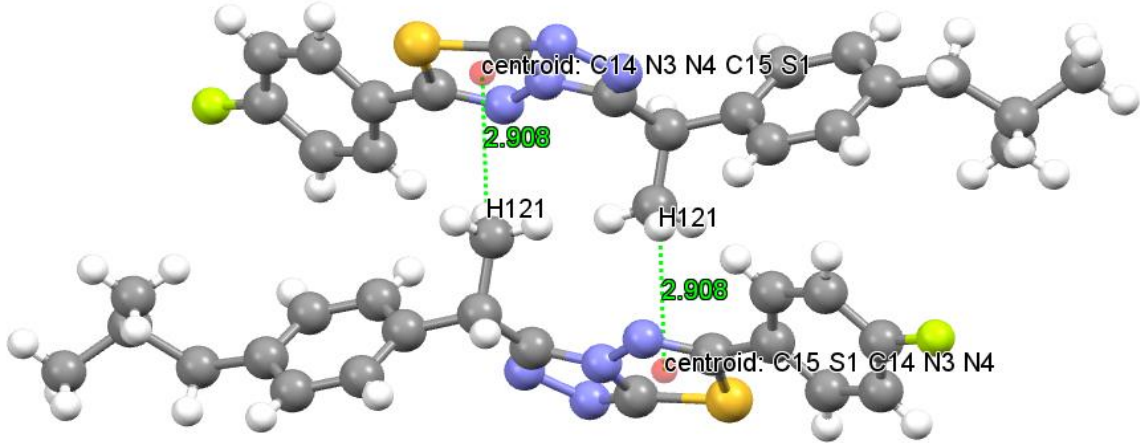
Arıtım sonrası LDA optimize kristal yapıda iki tane C–H $\cdots$ π etkileşimi gözlendi. H123 ile S1/C14/N3/N4/C15 halkanın merkezi arasındaki mesafe 2,78 Å (simetri kodu: 1-x, 1-y, 1-z) ve merkez açısı ise 127°’dir (Şekil 6.22). Ayrıca H171 ile C5-C10 halka merkezi arasındaki mesafe 2,66 Å (simetri kodu: 1-x, 2-y, 1-z) ve merkez açısı ise 142°’dir (Şekil 6.23). Deneysel yapıda ise H121 ile S1/C14/N3/N4/C15 halka merkezi arasındaki mesafe 2,91(8) Å (simetri kodu: 1-x, 1-y, 1-z) ve merkez açısı ise 127(6)°’dir (Şekil 6.24).



Şekil 6.22. Bileşik 5: Arıtım sonrası LDA optimize yapının C(12)–H(123) $\cdots$ Cg(S1/C14/N3/N4/C15) Etkileşimi



Şekil 6.23. Bileşik 5: Arıtım sonrası LDA optimize yapının C(17)–H(171)···Cg(C5-C10) Etkileşimi



Şekil 6.24. Bileşik 5: Deneyisel yapının C(12)–H(121)···Cg(S1/C14/N3/N4/C15) Etkileşimi

Ayrıca arıtım sonrası LDA optimize yapı ile deneyisel yapıda Cg(1) = Cg(S1/C14/N3/N4/C15) ve Cg(2) = Cg(N1/N2/C14/N3/C13) halka merkezleri arasında zayıf $\pi \dots \pi$ etkileşimleri gözlemlendi. Arıtım sonrası LDA optimize yapıda Cg(1) ile Cg(2) (simetri kodu: 1-x, 2-y, 1-z) etkileşimi arasındaki uzaklık 3,696 Å [3,75(6) Å, (deneysel yapıda)] bulunmuştur. Ayrıca yapıda Cg(1) ve Cg(2) (simetri kodu: 1-x, 2-y, 1-z) etkileşimi arasındaki uzaklık 3,4376 Å [3,39(7) Å, (deneysel yapıda)] bulunmuştur. Benzer

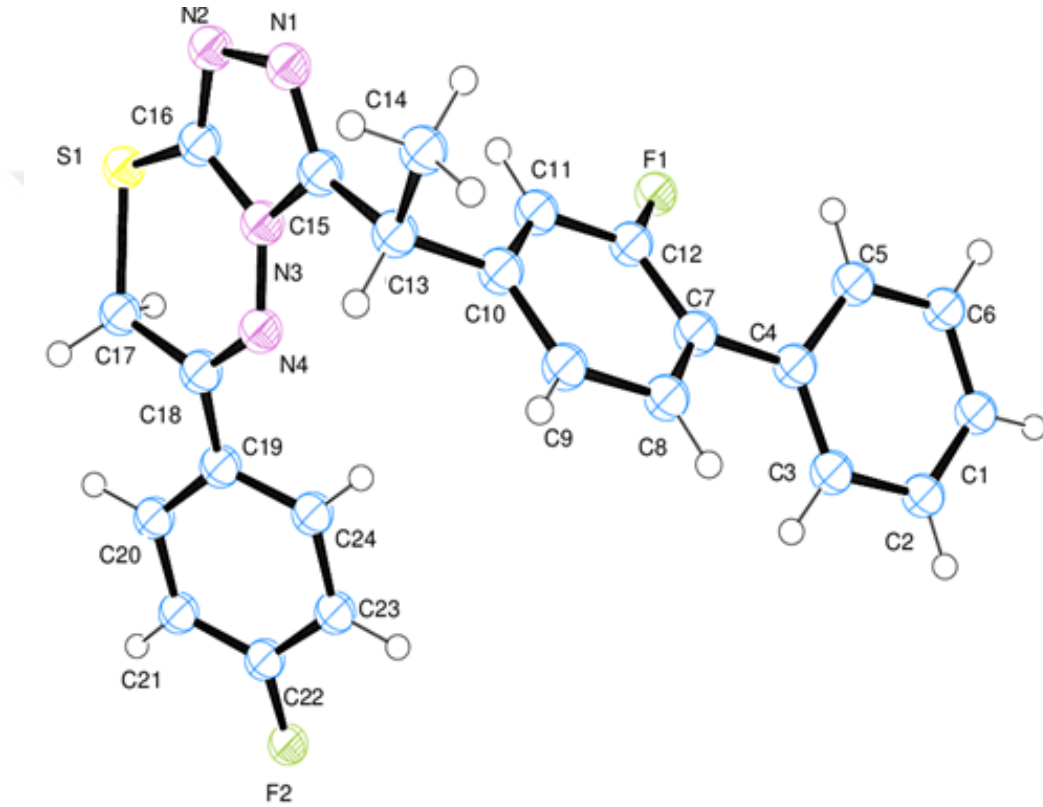
şekilde Cg(2) ve Cg(1) (simetri kodu: 1-x, 2-y, 1-z) etkileşimi arasındaki uzaklık 3,4376 Å [3,38(7) Å, (deneysel yapıda)] bulunmuştur. Her iki yapıda da C11'de kiral merkezi vardır.

Triazolotiyadiazol halkalı yapılardan ilk kısa erimli moleküller arası etkileşim Khan tarafından S...N arasında 2,795(2) Å değerinde gözlenmiştir [136], bu etkileşim nitrojen ve kükürt atomlarının van der Waals yarıçap toplamlarından daha kısadır. Bu çalışmada benzer kısa erimli moleküller arası etkileşimler, arıtım sonrası LDA optimize yapıda (simetri kodları arasında: x, y, z ve 2-x, 2-y, 1-z) S1...N2 arasında 2,780 Å [3,030 Å, (deneysel yapıda)] ile bulunmuştur. Arıtım sonrası LDA optimize yapıda deneysel yapıdan farklı olarak ayrıca (simetri kodları arasında: x, y, z ve 2-x, 2-y, 1-z) N2...C14 arasında 3,033 Å kısa mesafeli etkileşimi görülmüştür.

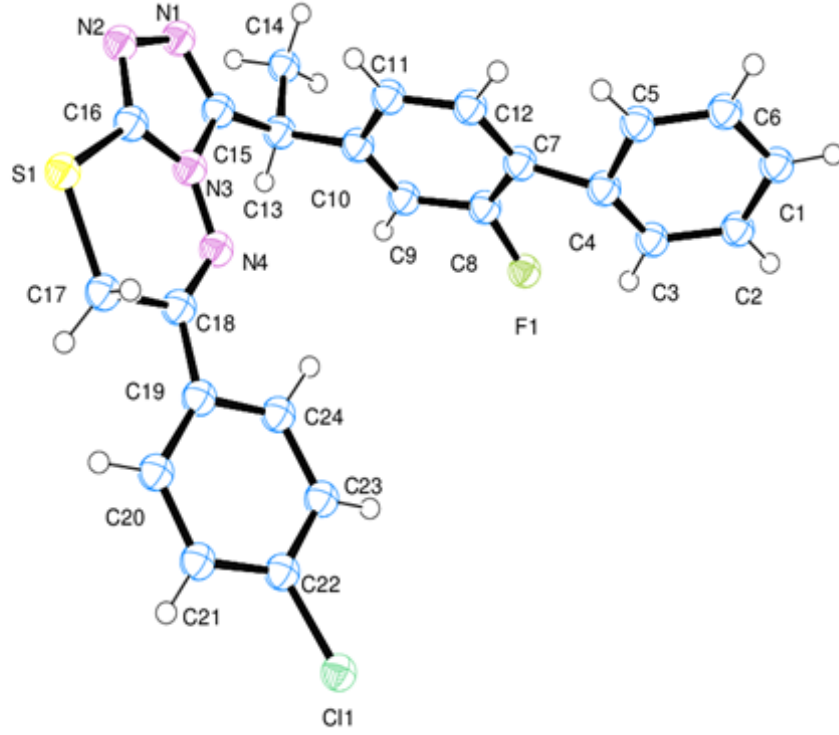
Beklenildiği gibi Bileşik 5'de de triazolo halkası, tiyadiazol halkası ve fenil halkaları düzlemseldir. Deneysel yapıda fenil halkalarını oluşturan tüm atomların düzlemsellikten ortalama sapma değerleri 0,016 Å ile (C16–C21) halkasında [0,002 Å (arıtım sonrası LDA optimize yapıda)] ve 0,008 Å ile (C5–C10) halkasında [0,007 Å (arıtım sonrası LDA optimize yapıda)] bulunmuştur. Ayrıca deneysel yapıda (S1/C14/N3/N4/C15) halkasının düzlemsellikten ortalama sapma değerleri 0,007 Å [0,002 Å (arıtım sonrası LDA optimize yapıda)] ve (N1/N2/C14/N3/C13) halkası için 0,007 Å [0,004 Å (arıtım sonrası LDA optimize yapıda)] bulunmuştur. Deneysel yapıda triazolo ve tiyadiazol halkalarının arasındaki dihedral açı 13,58° bulunmuştur. Arıtım sonrası LDA optimize yapıda ise triazolo halka düzlemi ile tiyadiazol halka düzlemi yaklaşık olarak aynı düzlem içerisinde yer almaktadır. Arıtım sonrası LDA optimize yapıda triazolo-tiyadiazol halka sisteminin düzlemsellikten ortalama sapma değeri 0,014 Å bulunmuştur. Arıtım sonrası LDA optimize yapıda triazolo ve tiyadiazol halkalarının arasındaki dihedral açı ise 1,92° olarak belirlenmiştir. Deneysel yapıda triazolo-tiyadiazol halka sistemi ve C5–C10 halkası arasındaki dihedral açı 68,28° [65,33° (arıtım sonrası LDA optimize yapıda)], C16–C21 halkası ile ise 26,94° [19,63° (arıtım sonrası LDA optimize yapıda)]'dır.

6.5. Bileşik 6 ve 7: Eş Yapılı $C_{24}H_{18}F_2N_4S$ ve $C_{24}H_{18}ClFN_4S$ Bileşiklerinin Kristalleri

Rietveld arıtımı sonucunda elde edilen yapıların (deneysel yapılar) moleküllerine ait %50 olasılıkla Ortep-3 atom etiketleri ile çizimleri Şekil 6.25’de Bileşik 6 ($C_{24}H_{18}F_2N_4S$) ve Şekil 6.26’da Bileşik 7 ($C_{24}H_{18}ClFN_4S$) için verilmiştir.



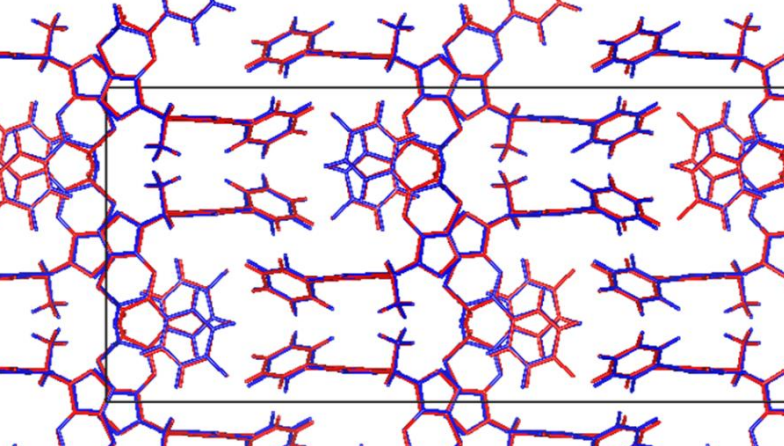
Şekil 6.25. Bileşik 6: Molekülün %50 olasılıkla Ortep-3 atom etiketleri ile çizimi



Şekil 6.26. Bileşik 7: Molekülün %50 olasılıkla Ortep-3 atom etiketleri ile çizimi

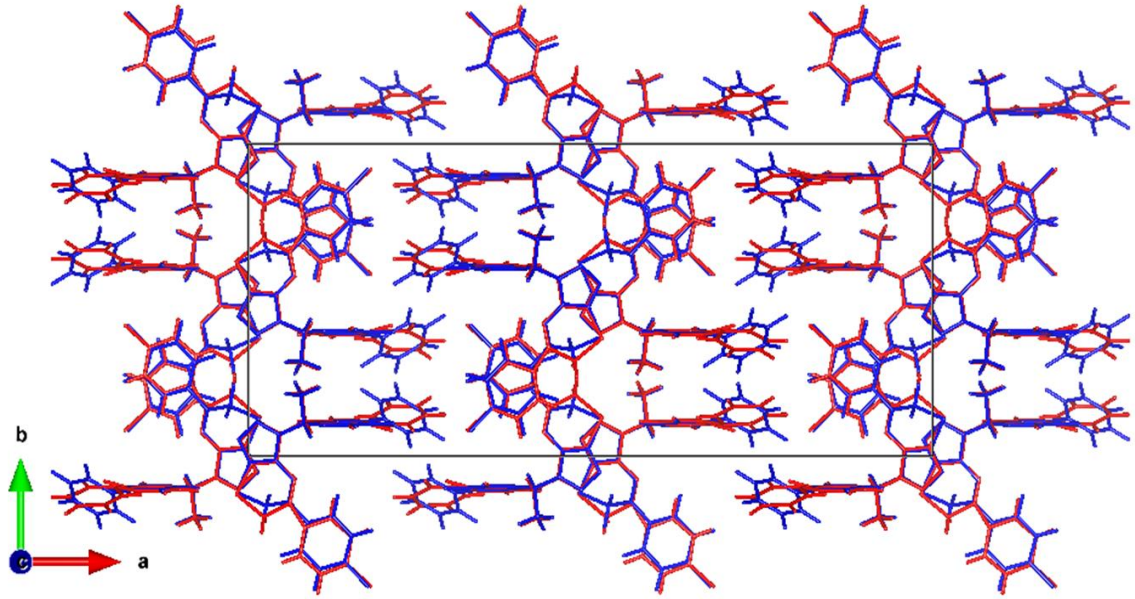
Bileşik 6 ve 7'nin teorik yapı hesaplamaları Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT)'ne dayanan VASP programı kullanılarak yapılmıştır. Bu hesaplamalarda birim hücre parametreleri sabit tutulmuş, moleküller ise serbest bırakılmıştır. Teorik yapı hesaplamalarında değiş-tokuş korelasyon etkileri, yalnızca LDA fonksiyoneli kullanılarak ele alınmıştır. Elektron-iyon etkileşmesinde, düzlem dalga psüdo-potansiyel formu dikkate alınarak, 800 eV'luk bir kesilim enerjisi kullanılmıştır. $1 \times 2 \times 3$ (Bileşik 6) ve $1 \times 2 \times 4$ (Bileşik 7) k-nokta setleri Monkhorst-Pack şemasıyla üretilmiştir. Ayrıca, tasarlanan atomik yapının optimizasyon işlemi, toplam enerji kriteri 1×10^{-6} eV/atom hassasiyetinde çalışılmıştır.

Arıtım sonrasında elde edilen yapıya LDA fonksiyoneli ile hesaplamalar yapılmıştır ve elde edilen sonuçlar üst üste çizilerek karşılaştırılmıştır (Şekil 6.27 (Bileşik 6) ve Şekil 6.28 (Bileşik 7)). Hidrojen atomları çıkartılmış deneysel yapı ile arıtım sonrası LDA optimize yapının koordinatları arasındaki r.m.s. fark değeri Bileşik 6 için 0,142 Å ve Bileşik 7 için 0,404 Å bulunmuştur. Bileşik 6 yapısı için bu r.m.s. değeri 0,25 Å'dan küçük olduğu için



A detailed ball-and-stick model of a polymer crystal lattice. The structure shows a repeating pattern of polymer chains, with carbon atoms (grey) forming the backbone and various side groups (including rings and branched structures) extending from it. The chains are arranged in a regular, ordered fashion, characteristic of a crystalline region. A unit cell is outlined by a black rectangle. At the bottom left, a coordinate system is shown with a green arrow pointing up (labeled 'b'), a red arrow pointing right (labeled 'a'), and a blue circle with a dot pointing out of the plane (labeled 'c').

157



Şekil 6.28. Bileşik 7: **ab** düzlemi boyunca çizilen paketlenme. Deneysel yapı kırmızı renkte çizilmiştir. Arıtım sonrası LDA optimize yapı (Birim hücre parametrelerinin sabit tutulduğu moleküllerin serbest bırakıldığı hesap) mavi renkte çizilmiştir.

Bileşiklerin deneysel yapı (PXRD) ve teorik yöntemle elde edilen yapılarına ait tüm bağ uzunluk, bağ açısı ve seçilmiş torsiyon açıları verilmiştir (Çizelge 6.11 ve 6.12). Her iki bileşik için deneysel (PXRD) ile teorik yapı hesaplarında elde edilen yapıların bağ uzunlukları ve bağ açılarının birbiriyle uyumlu olduğu görülmektedir. Ayrıca literatürde 1,2,4-triazolo ve 1,3,4-tiyadiazin halka içeren yapılarla, bileşiklere ait yapıların ilgili halkalarının ortalama bağ uzunluğu ve bağ açıları (Çizelge 6.11 ve 6.12) uyumludur [132][133][134][136]. Teorik ve deneysel yapıların karşılaştırılmasında, torsiyon açılarındaki en büyük farklılık Bileşik 6 için C13-C10-C11-C12 torsiyon açısında iken, Bileşik 7 için C19-C18-C17-S1 torsiyon açısındadır.

Çizelge 6.11. Bileşik 6: Deneysel (PXRD) ve Teorik Yapılarına ait Tüm Bağ Uzunluğu (Å), Bağ açısı (°) ve Seçilmiş Torsiyon Açıları (°)

Parametre	PXRD	Aritim Sonrası LDA	Aritim Öncesi LDA	Parametre	PXRD	Aritim Sonrası LDA	Aritim Öncesi LDA
C1—C2	1,36(8)	1,3884	1,3882	N1—C15	1,28(8)	1,3163	1,3163
C2—C3	1,41(9)	1,3855	1,3853	N1—N2	1,40(7)	1,3716	1,3718
C3—C4	1,37(10)	1,3956	1,3957	N2—C16	1,34(9)	1,3118	1,3119
C4—C5	1,39(10)	1,3966	1,3966	N3—N4	1,30(9)	1,3502	1,3510
C5—C6	1,42(9)	1,3864	1,3864	N3—C16	1,33(10)	1,3720	1,3722
C1—C6	1,37(9)	1,3882	1,3881	N3—C15	1,43(11)	1,3684	1,3686
C4—C7	1,48(11)	1,4659	1,4655	N4—C18	1,26(10)	1,2956	1,2964
C7—C8	1,40(9)	1,3982	1,3980	S1—C16	1,73(7)	1,7122	1,7105
C8—C9	1,44(8)	1,3820	1,3818	S1—C17	1,83(5)	1,8055	1,8040
C9—C10	1,43(9)	1,3915	1,3913	C17—C18	1,51(8)	1,4930	1,4928
C10—C11	1,38(9)	1,3868	1,3871	C18—C19	1,45(10)	1,4575	1,4576
C7—C12	1,43(11)	1,3896	1,3896	C19—C20	1,41(10)	1,3967	1,3971
C11—C12	1,42(9)	1,3789	1,3790	C20—C21	1,38(8)	1,3838	1,3842
F1—C12	1,35(5)	1,3578	1,3575	C19—C24	1,38(9)	1,4011	1,4010
C10—C13	1,49(8)	1,5077	1,3790	C21—C22	1,34(8)	1,3838	1,3842
C13—C14	1,50(6)	1,5192	1,5189	C22—C23	1,42(8)	1,3842	1,3846
C13—C15	1,51(8)	1,4782	1,4776	C23—C24	1,40(7)	1,3776	1,3772
				F2—C22	1,34(7)	1,3469	1,3470

Parametre	PXRD	Aritim Sonrası LDA	Aritim Öncesi LDA	Parametre	PXRD	Aritim Sonrası LDA	Aritim Öncesi LDA
C6—C1—C2	121(5)	119,47	119,51	N2—C16—N3	109(6)	109,81	109,90
C3—C2—C1	120(6)	120,33	120,29	S1—C16—N3	122(6)	119,50	119,34
C2—C3—C4	121(6)	120,77	120,79	N2—N1—C15	108(5)	108,80	108,78
C5—C4—C3	118(6)	118,39	118,40	N1—N2—C16	108(5)	107,15	107,09
C6—C5—C4	121(6)	120,84	120,80	C16—N3—N4	131(7)	128,72	128,38
C5—C6—C1	119(5)	120,20	120,21	C15—N3—C16	106(6)	105,58	105,47
C12—C7—C8	120(6)	115,35	115,32	N3—N4—C18	121(5)	117,22	117,00
C9—C8—C7	120(5)	122,19	122,24	C17—S1—C16	99(3)	93,88	93,66
C8—C9—C10	120(5)	120,68	120,66	S1—C17—C18	117(4)	111,16	110,35
C9—C10—C11	120(5)	118,39	118,41	C17—C18—N4	126(6)	122,02	121,70
C12—C11—C10	121(5)	119,65	119,62	C20—C19—C24	120(6)	118,84	118,82
C11—C12—F1	119(7)	117,01	116,98	C19—C20—C21	120(5)	120,77	120,72
C7—C12—C11	120(5)	123,72	123,75	C20—C21—C22	120(5)	118,56	118,59
C7—C12—F1	120(6)	119,26	119,26	C21—C22—F2	119(5)	119,00	119,03
C14—C13—C10	110(4)	109,57	109,66	C23—C22—C21	121(5)	122,48	122,47
C15—C13—C14	110(5)	110,88	110,90	C23—C22—F2	121(5)	118,52	118,49
C15—C13—C10	111(4)	113,21	112,79	C22—C23—C24	120(5)	118,46	118,40
N3—C15—N1	109(6)	108,66	108,74	C23—C24—C19	119(5)	120,90	120,99

Parametre	PXRD	Aritim Sonrası LDA	Aritim Öncesi LDA
C7—C4—C5—C6	−180(6)	177,90	177,78
C13—C10—C11—C12	82(13)	174,00	174,39
C13—C15—N1—N2	−170(5)	179,96	178,88
N1—N2—C16—S1	−180(5)	−176,00	−176,38
C19—C18—C17—S1	−147(4)	−136,00	−132,96
C17—C18—C19—C24	162(5)	−175,00	−178,11

Çizelge 6.12. Bileşik 7: Deneysel (PXRD) ve Teorik Yapılarına ait Tüm Bağ Uzunluğu (Å), Bağ açısı (°) ve Seçilmiş Torsiyon Açıları (°)

Parametre	PXRD	Aritim Sonrası LDA	Aritim Öncesi LDA	Parametre	PXRD	Aritim Sonrası LDA	Aritim Öncesi LDA
C1—C2	1,4(3)	1,3868	1,3854	N1—C15	1,3(3)	1,3131	1,3134
C2—C3	1,4(3)	1,3859	1,3837	N1—N2	1,4(3)	1,3727	1,3767
C3—C4	1,4(4)	1,3955	1,3973	N2—C16	1,3(3)	1,3137	1,3112
C4—C5	1,4(4)	1,3972	1,3977	N3—N4	1,3(3)	1,3536	1,3465
C5—C6	1,4(4)	1,3841	1,3826	N3—C16	1,3(4)	1,3689	1,3701
C1—C6	1,4(4)	1,3869	1,3882	N3—C15	1,4(4)	1,3696	1,3656
C4—C7	1,4(4)	1,4642	1,4637	N4—C18	1,3(3)	1,2940	1,2946
C7—C8	1,4(4)	1,3928	1,3954	S1—C16	1,7(3)	1,7095	1,7155
C8—C9	1,4(4)	1,3786	1,3796	S1—C17	1,9(2)	1,7991	1,8059
F1—C8	1,3(2)	1,3480	1,3475	C17—C18	1,5(3)	1,4893	1,4914
C9—C10	1,4(4)	1,3892	1,3862	C18—C19	1,5(4)	1,4558	1,4552
C10—C11	1,4(4)	1,3878	1,3898	C19—C20	1,4(4)	1,3955	1,3940
C11—C12	1,4(3)	1,3832	1,3816	C20—C21	1,4(3)	1,3818	1,3832
C7—C12	1,4(4)	1,3947	1,3987	C21—C22	1,4(4)	1,3848	1,3837
C10—C13	1,4(3)	1,5061	1,5079	C22—C23	1,4(4)	1,3906	1,3908
C13—C14	1,5(2)	1,5186	1,5154	C23—C24	1,4(3)	1,3778	1,3759
C13—C15	1,5(3)	1,4771	1,4785	C19—C24	1,4(4)	1,3987	1,4003
				Cl1—C22	1,7(3)	1,7134	1,7147

Parametre	PXRD	Aritim Sonrası LDA	Aritim Öncesi LDA	Parametre	PXRD	Aritim Sonrası LDA	Aritim Öncesi LDA
C3—C2—C1	119(1)	120,58	120,60	N2—N1—C15	110(1)	108,50	108,54
C6—C1—C2	119 (2)	119,57	119,39	N1—N2—C16	107(1)	107,23	107,14
C4—C3—C2	120 (1)	120,35	120,76	C16—N3—N4	133(2)	128,87	128,86
C3—C4—C5	122 (2)	118,53	117,91	C15—N3—C16	106(1)	105,42	105,72
C6—C5—C4	119 (3)	120,97	121,32	N3—N4—C18	121(1)	116,95	116,96
C1—C6—C5	122 (2)	119,99	120,02	C17—S1—C16	100(1)	94,84	93,86
C8—C7—C12	119 (2)	115,54	114,97	N2—C16—N3	109(2)	109,82	109,72
C9—C8—F1	119 (3)	117,43	116,76	S1—C16—N3	123(1)	120,19	118,62
C7—C8—F1	118 (2)	119,05	119,53	S1—C17—C18	116(2)	112,47	109,84
C7—C8—C9	121 (2)	123,48	123,71	C17—C18—N4	127(2)	123,11	121,71
C10—C9—C8	117 (2)	119,58	119,70	C24—C19—C20	119(4)	118,95	118,93
C11—C10—C9	124(1)	118,57	118,34	C19—C20—C21	120(1)	120,57	120,63
C10—C11—C12	118(1)	120,62	120,75	C22—C21—C20	120(1)	119,47	119,39
C7—C12—C11	122(2)	122,19	122,37	C21—C22—C23	121(2)	120,98	120,99
C15—C13—C10	109(2)	113,68	112,42	Cl1—C22—C21	119(1)	119,57	119,73
C14—C13—C15	111(1)	110,27	110,92	Cl1—C22—C23	120(1)	119,44	119,28
C14—C13—C10	112(1)	109,83	109,77	C24—C23—C22	120(1)	119,19	119,29
N3—C15—N1	107(2)	109,02	108,87	C19—C24—C23	122(2)	120,83	120,76

Parametre	PXRD	Aritim Sonrası LDA	Aritim Öncesi LDA
C7—C4—C5—C6	-152(24)	-179,03	-176,97
C13—C10—C11—C12	-169(21)	-172,99	-171
C13—C15—N1—N2	178(23)	177,99	179,65
N1—N2—C16—S1	-172(18)	-175,24	-176,79
C19—C18—C17—S1	166(16)	-140,67	131,76
C17—C18—C19—C24	-166(19)	-152,48	-176,04

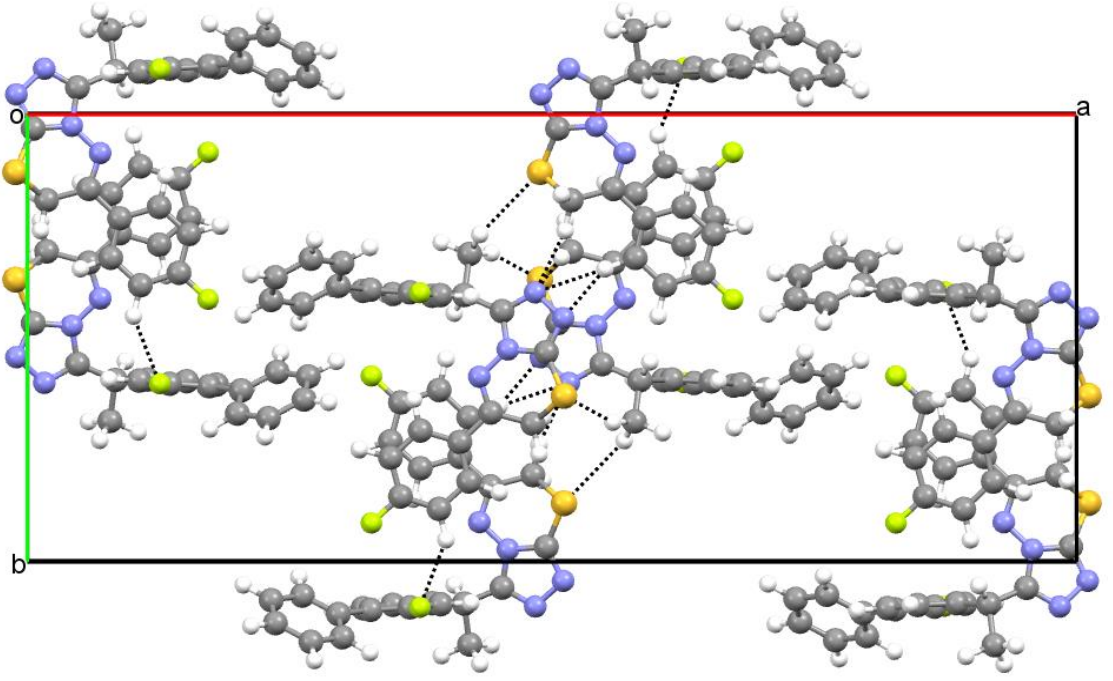
Her iki bileşiğin arıtım sonrası LDA optimize yapısı ile deneysel yapı karşılaştırılmıştır. Öncelikle Bileşik 6'ya ait yapıların yorumu verilecektir. Çizelge 6.13'de Bileşik 6'nın deneysel (PXRD) ve teorik yapısına ait hidrojen bağı geometrisi verilmiştir. Çizelge 6.13'de görüldüğü üzere deneysel yapının hidrojen bağı etkileşimlerine göre teorik yapıda daha fazla ve daha kuvvetli hidrojen bağlarının olduğu gözlenmiştir. Bileşik 6'nın arıtım sonrası LDA optimize yapısı ile deneysel yapısında molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları gözlenmiştir (Şekil 6.29 ve 6.30).

Çizelge 6.13. Bileşik 6: Deneysel (PXRD) ve Teorik Yapısına ait Hidrojen Bağı Geometrisi (Å, °)

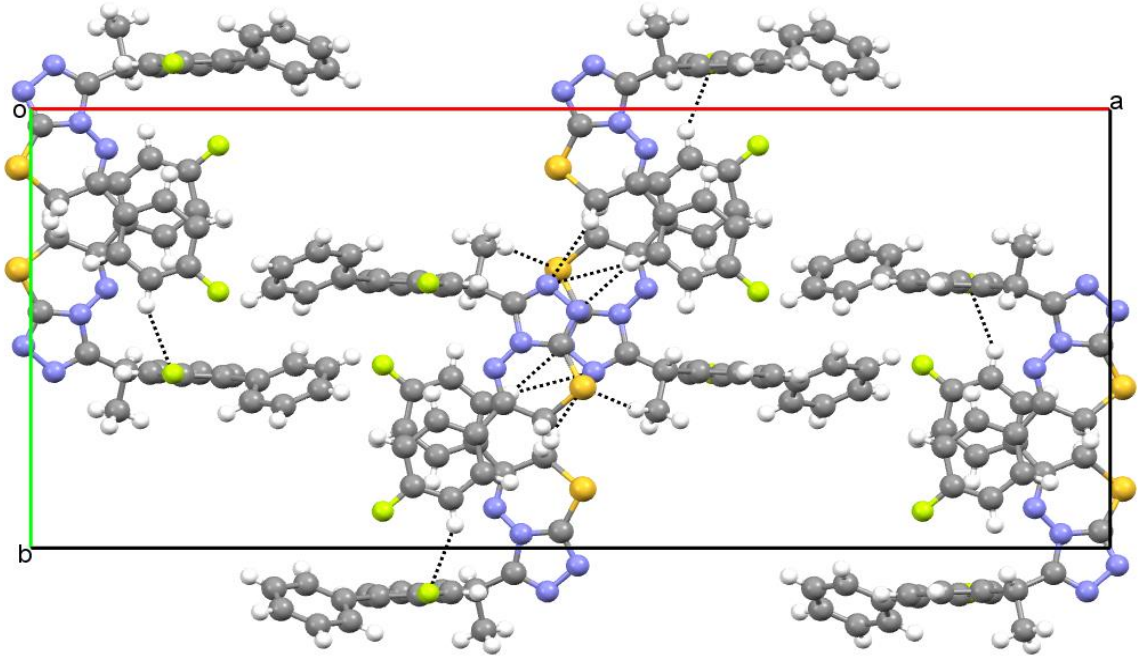
	D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
PXRD	C14—H143...S1 ⁱ	0,95(5)	2,75(4)	3,67(4)	164(3)
	C20—H201...N2 ⁱⁱ	0,96(8)	2,47(8)	3,35(8)	152(6)
	C5—H51...F1	0,94(8)	2,31(7)	2,79(6)	111(7)
	C24—H241...N4	0,96(7)	2,34(7)	2,71(8)	102(5)
Arıtım Sonrası LDA	C14—H143...S1 ⁱ	1,10	2,64	3,6892	158
	C17—H171...N1 ⁱⁱ	1,10	2,47	3,5554	166
	C17—H172...N1 ⁱⁱⁱ	1,12	2,28	3,3300	156
	C20—H201...N1 ⁱⁱ	1,10	2,62	3,6755	161
	C20—H201...N2 ^{iv}	1,10	2,24	3,2274	149
	C21—H211...F1 ^v	1,10	2,49	3,4649	147
	C5—H51...F1	1,10	2,39	2,8624	104
	C13—H131...F1	1,11	2,47	3,2634	127

Simetri Kodları: (PXRD): (i) $-x+2, -y+2, -z+1$; (ii) $-x+2, y-1/2, -z+3/2$.

(Arıtım Sonrası **LDA**): (i) $-x+1, -y+1, -z+1$; (ii) $-x+2, y+1/2, -z+3/2$; (iii) $-x+2, -y+1, -z+1$; (iv) $-x+1, y+1/2, -z+3/2$; (v) $x, -y+1/2, z+1/2$.

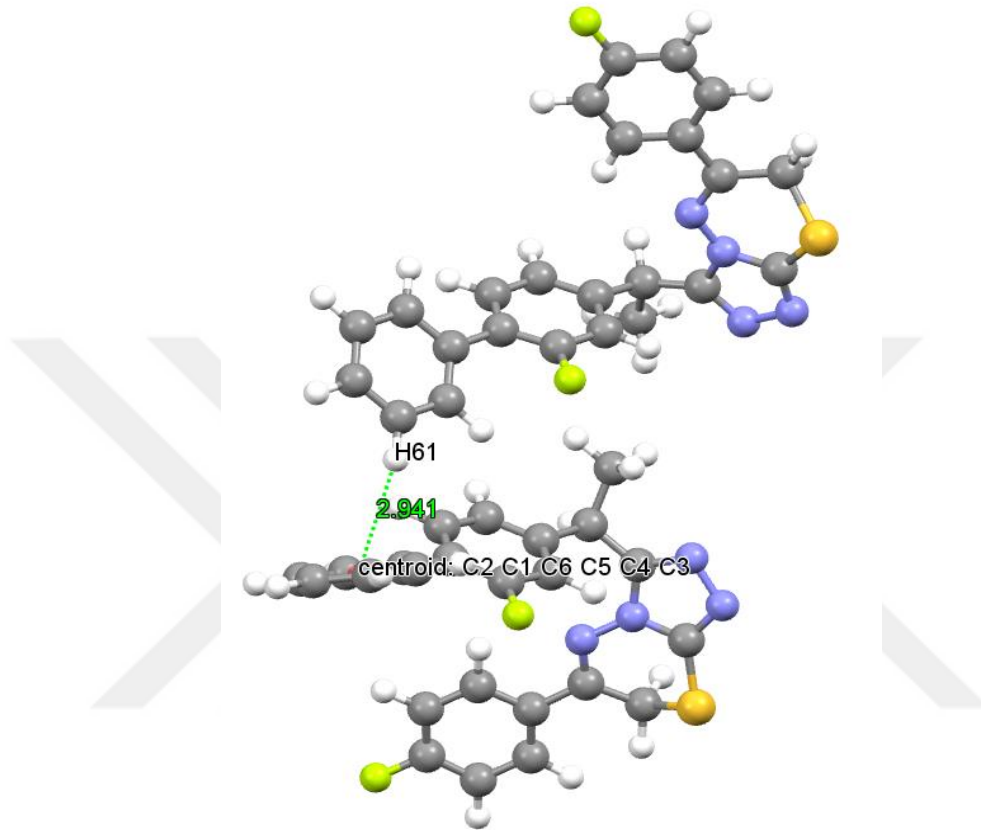


Şekil 6.29. Bileşik 6: Arıtım sonrası LDA optimize yapının ab düzlemi üzerindeki kristal paketlenmesi ve moleküller arası hidrojen bağı etkileşimleri



Şekil 6.30. Bileşik 6: Deneysel yapının ab düzlemi üzerindeki kristal paketlenmesi ve moleküller arası hidrojen bağı etkileşimleri

Bileşik 6'nın arıtım sonrası LDA optimize yapısında bir tane C–H $\cdots$ π etkileşimi gözlemlendi. Bu yapının H61 ile C1-C6 halka merkezi arasındaki mesafesi 2,94 Å (simetri kodu: x, 1/2-y, 1/2+z) ve merkez açısı ise 159°'dir (Şekil 6.31).



Şekil 6.31. Bileşik 6: Arıtım sonrası LDA optimize yapının C(6)–H(61) $\cdots$ Cg(C1-C6) Etkileşimi

Ayrıca Bileşik 6'nın deneysel yapı ile arıtım sonrası LDA optimize yapısında Cg(1) = Cg(N1/N2/C16/N3/C15) ve Cg(1) = Cg(N1/N2/C16/N3/C15) halka merkezleri arasında zayıf $\pi\cdots\pi$ etkileşimleri gözlemlendi. Arıtım sonrası LDA optimize yapıda Cg(1) ile Cg(1) (simetri kodu: 2-x, 2-y, 1-z) etkileşimi arasındaki uzaklık 3,5743 Å [3,75(4) Å, (deneysel yapıda)] bulunmuştur.

Beklenildiği gibi Bileşik 6'nın deneysel ile arıtım sonrası LDA optimize yapılarına ait triazolo, tiyadiazin ve fenil halkaları düzlemseldir. Bileşik 6'nın deneysel yapısındaki fenil halkalarının düzlemsellikten ortalama sapmaları 0,003 Å ile (C1–C6) halkasında

[0,002 Å (arıtım sonrası LDA optimize yapıda, Bileşik 6)], 0,004 Å ile (C7–C12) halkasında [0,005 Å (arıtım sonrası LDA optimize yapıda, Bileşik 6)] ve 0,004 Å ile (C19–C24) halkasında [0,003 Å (arıtım sonrası LDA optimize yapıda, Bileşik 6)] bulunmuştur. Ayrıca 1,2,4-triazolo halkasının düzlemsellikten ortalama sapma değeri deneysel yapıda 0,005 Å [0,003 Å (arıtım sonrası LDA optimize yapıda, Bileşik 6)] ve 1,3,4-tiyadiazin halkasının düzlemsellikten sapması ise 0,078 Å [0,241 Å (arıtım sonrası LDA optimize yapıda, Bileşik 6)] olarak bulunmuştur. Deneysel yapıda triazolo ve tiyadiazin halkaları arasındaki dihedral açı 13,67°'dir [13,09° (arıtım sonrası LDA optimize yapıda, Bileşik 6)]. Deneysel yapıda triazolo-tiyadiazin halka sistemi ve C19–C24 halkası arasındaki dihedral açı 23,14° [18,04° (arıtım sonrası LDA optimize yapıda, Bileşik 6)] bulunmuştur. Bileşik 6'nın her iki yapısında da C7–C12 halkası triazolo-tiyadiazin halka sistemine neredeyse dik yerleşmiştir. Deneysel yapıda triazolo-tiyadiazin halka sistemi ve C7–C12 halkası arasındaki dihedral açı 88,68° [88,79° (arıtım sonrası LDA optimize yapıda, Bileşik 6)] ve C1–C6 halkası arasındaki dihedral açı ise 72,35° (arıtım sonrası LDA optimize yapıda, Bileşik 6) [69,65° (arıtım sonrası LDA optimize yapıda, Bileşik 6)] bulunmuştur.

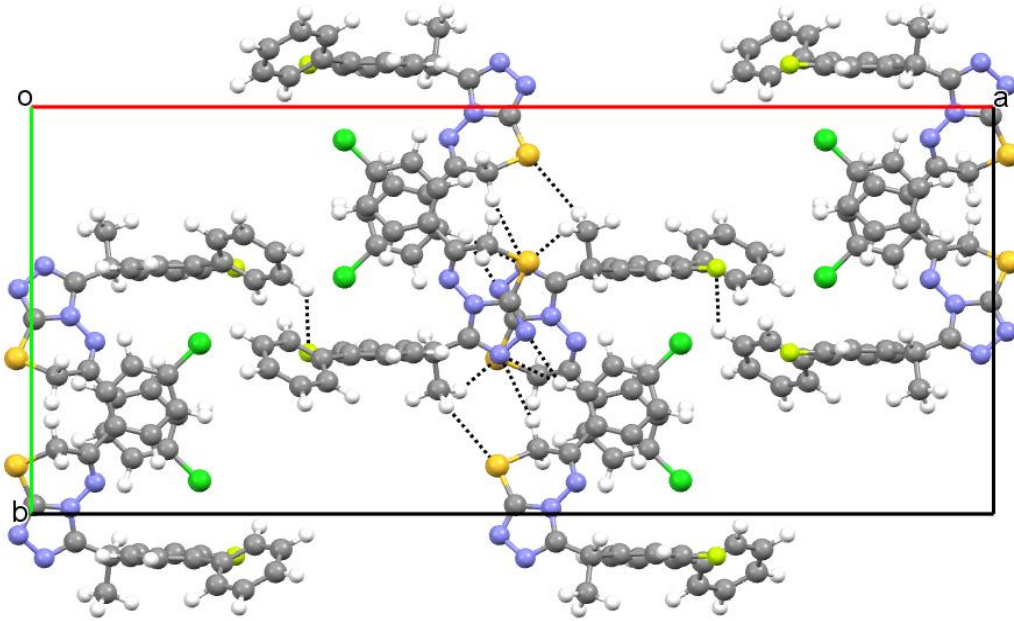
Çizelge 6.14'de Bileşik 7'nin deneysel (PXRD) ve teorik yapısına ait hidrojen bağı geometrisi verilmiştir. Çizelge 6.14'de görüldüğü üzere Bileşik 7'nin arıtım sonrası LDA optimize ile deneysel yapısında molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları gözlenmiştir (Şekil 6.32 ve 6.33).

Çizelge 6.14. Bileşik 7: Deneysel (PXRD) ve Teorik Yapısına ait Hidrojen Bağı Geometrisi (Å, °)

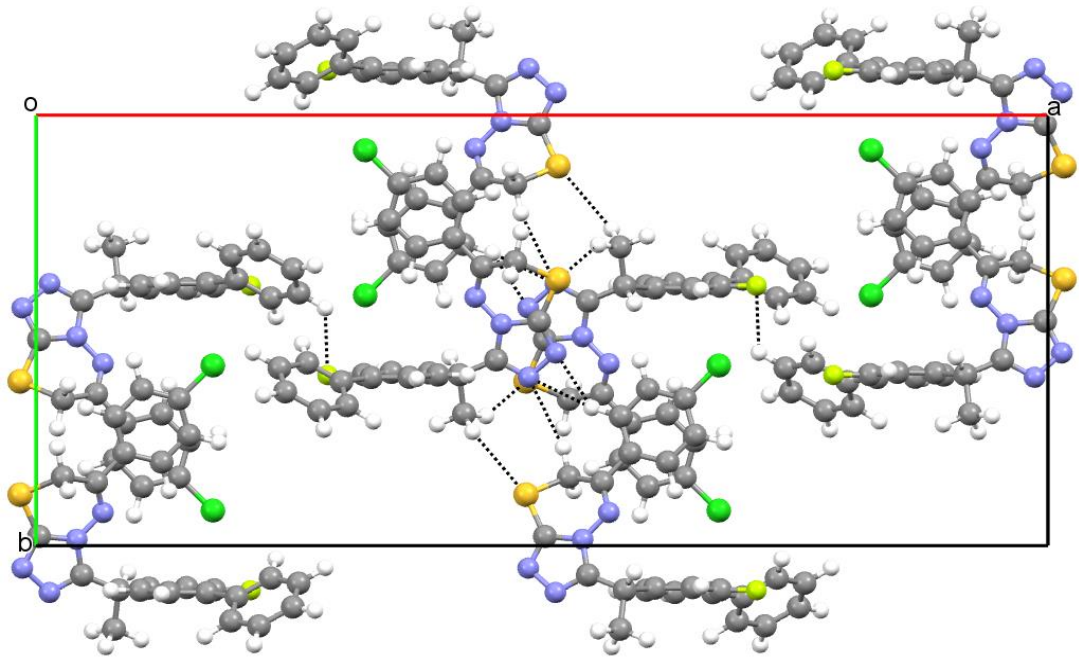
	D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
PXRD	C6—H61...F1 ⁱ	1,0(3)	2,4(2)	3,0(2)	119(1)
	C11—H111...S1 ⁱⁱ	0,9(3)	2,6(2)	3,4(2)	157(1)
	C20—H201...N1 ⁱⁱⁱ	1,0(3)	2,6(3)	3,5(3)	163(1)
	C20—H201...N2 ⁱⁱⁱ	1,0(3)	2,2(3)	3,1(3)	147(1)
	C3—H31...F1	0,9(3)	1,9(2)	2,5(2)	121(1)
	C24—H241...N4	1,0(3)	2,3(3)	2,7(3)	105(1)
Aritım Sonrası LDA	C1—H11...Cl1 ⁱ	1,10	2,82	3,8085	151
	C2—H21...F1 ⁱⁱ	1,10	2,45	3,1721	122
	C11—H111...S1 ⁱⁱⁱ	1,10	2,62	3,6636	159
	C14—H141...S1 ^{iv}	1,10	2,76	3,7368	148
	C17—H172...N2 ⁱⁱⁱ	1,12	2,16	3,1895	153
	C20—H201...N1 ^v	1,10	2,50	3,5654	163
	C20—H201...N2 ^v	1,10	2,44	3,2846	133
	C3—H31...F1	1,10	2,36	2,8244	103

Simetri Kodları: (PXRD): (i) $x, y, z-1$; (ii) $-x+1, -y+1, -z$; (iii) $-x+1, y-1/2, -z+1/2$.

(Aritım Sonrası **LDA**): (i) $-x+1/2, y+1/2, z-1$; (ii) $-x+1/2, -y+1, z-1/2$; (iii) $-x+1, -y+1, -z$; (iv) $-x+1, -y+1, -z+1$; (v) $-x+1, y-1/2, -z+1/2$.



Şekil 6.32. Bileşik 7: Aritım sonrası LDA optimize yapının ab düzlemi üzerindeki kristal paketlenmesi ve moleküller arası hidrojen bağı etkileşimleri



Şekil 6.33. Bileşik 7: Deneysel yapının *ab* düzlemi üzerindeki kristal paketlenmesi ve moleküller arası hidrojen bağı etkileşimleri

Bileşik 7'nin deneysel yapı ile arıtım sonrası LDA optimize yapısında Cg(1) = Cg(N1/N2/C16/N3/C15) ve Cg(1), Cg(2) = Cg(C19-C24) ve Cg(2) halka merkezleri arasında zayıf $\pi \dots \pi$ etkileşimler gözlemlendi. Arıtım sonrası LDA optimize yapıda (Bileşik 7) Cg(1) ile Cg(1) (simetri kodu: 1-x, 1-y, 1-z) etkileşimi arasındaki uzaklık 3,7064 Å'dur [3,92(14) Å, (deneysel yapıda, Bileşik 7)]. Ayrıca yapıda (Bileşik 7) Cg(2) ve Cg(2) (simetri kodu: x, 1/2-y, -1/2+z ve x, 1/2-y, 1/2+z) etkileşimi arasındaki uzaklık 3,8872 Å [3,99(13) Å, (deneysel yapıda, Bileşik 7)] bulunmuştur. Bileşik 7'nin her iki yapısında da C13'de kiral merkezi vardır.

Bileşik 7'nin deneysel yapı ile arıtım sonrası LDA optimize yapısında triazolo, tiyadiazin ve fenil halkaları düzlemseldir. Deneysel yapıda (Bileşik 7) fenil halkaların düzlemsellikten ortalama sapmaları belirlenmiştir. Bu değerler 0,008 Å ile (C1-C6) halkasında [0,001 Å (arıtım sonrası LDA optimize yapıda, Bileşik 7)], 0,005 Å ile (C7-C12) halkasında [0,006 Å (arıtım sonrası LDA optimize yapıda, Bileşik 7)] ve 0,018 Å ile (C19-C24) halkasında [0,006 Å (arıtım sonrası LDA optimize yapıda, Bileşik 7)] bulunmuştur. Ayrıca deneysel yapının (Bileşik 7) 1,2,4-triazolo halkasındaki düzlemsellikten ortalama sapma

değeri 0,019 Å [0,003 Å (arıtım sonrası LDA optimize yapıda, Bileşik 7)] ve 1,3,4-tiyadiazin halkasında ise 0,021 Å'dur [0,223 Å (arıtım sonrası LDA optimize yapıda, Bileşik 7)].

Deneysel yapıda (Bileşik 7) triazolo ve tiyadiazin halkaları arasındaki dihedral açı 10,35°'dir [10,70° (arıtım sonrası LDA optimize yapıda, Bileşik 7)]. Deneysel yapıda (Bileşik 7) triazolo-tiyadiazin halka sistemi ve C19–C24 halkası arasındaki dihedral açı 17,23° [12,11° (arıtım sonrası LDA optimize yapıda, Bileşik 7)] bulunmuştur. Bileşik 7'nin deneysel yapı ile arıtım sonrası LDA optimize yapısında da C7–C12 halkası triazolo-tiyadiazin halka sistemine diğer bileşiklerde olduğu gibi neredeyse dik yerleşmiştir. Deneysel yapıda (Bileşik 7) triazolo-tiyadiazin halka sistemi ile C7–C12 halkası ile arasındaki dihedral açı 89,78° [75,6° (arıtım sonrası LDA optimize yapıda, Bileşik 7)]'dır. C1–C6 halkası ile triazolo-tiyadiazin halka sistemi arasındaki dihedral açı ise 71,92° (arıtım sonrası LDA optimize yapıda, Bileşik 7) [79,47° (arıtım sonrası LDA optimize yapıda, Bileşik 7)] olarak bulunmuştur.

X-Işını laboratuvar toz kırınım deseninden elde edilen Bileşik 6 ve Bileşik 7'ye ait yapılar aynı uzay grubunda kristallenmiştir ve oldukça benzer yapılara sahip olduğu görülmüştür. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar Bileşik 6 ve Bileşik 7'ye ait yapıların eş yapılı olduğunu göstermiştir.

7. TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında yapıları daha önce bilinmeyen yeni farmasötik bileşiklerin kristal yapıları ilk kez X-ışını toz kırınımı yöntemiyle belirlenmiştir. Özellikle yüksek çözünürlüğü sayesinde laboratuvar tipi difraktometre ile ölçülen PXRD desenine göre, X-ışını sinkrotron verisi ile organik bileşiklerin daha kolay indislendiği ve yapı çözümlerinin daha kolay elde edildiği gözlenmiştir. Bulunan indisleme sonuçları yapı çözümleri ve aratımları ile desteklenmiştir. Uygulanılan Pawley veya LeBail uyumlarında X-ışını toz kırınımı desenleri ölçülen toz kırınım desenleri ile uyumlu olacak şekilde başarıyla modellenmiştir. Yapı çözümü aşamalarında Rietveld aratımlarında kullanılabilecek anlamlı ön yapı çözümleri elde edilmiştir. Rietveld aratımları sonucunda elde edilen güvenilirlik kriterleri kabul edilebilir sınırlar içerisinde. Rietveld aratımı sonucunda elde edilen grafiklerde, ölçülen ile hesaplanan X-ışını toz kırınımı desenleri arasında iyi uyum yani düşük fark eğrileri elde edilmiştir. Ayrıca Rietveld aratımlarında kullanılan bağ uzunluğu ve açı sınırlamaları sayesinde, kimyasal anlamlı yapı çözümleri elde edilmiştir. Yapılarda molekül içi ve moleküller arası etkileşimler gözlenmiştir. Bileşik 2 ile 3 ve Bileşik 6 ile 7'nin eş yapılı olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Böyle bir sonuç şaşırtıcı değildir, çünkü bu bileşikler arasındaki tek fark flor atomunun yerini klor atomunun almasıdır. Düşük güvenilirlik kriterleri, fark eğrileri, yapılardaki etkileşimlerin varlığı ve kimyasal anlamlı yapı çözümleri doğru yapılar elde edildiğinin göstergesidir.

Teorik hesaplamalarla X-ışını toz kırınımı deseninden bağımsız olarak yapıya ait bilgi edinilmesi nedeniyle, özellikle sınırlı X-ışını laboratuvar toz kırınımı verisi ile bulunan yapıların teorik hesaplamalarla desteklenmesi amaçlanmıştır. Deneysel ve teorik yapıların karşılaştırılması ile uyumlu sonuçlar elde edilmiştir. Böylece ilgili yapıların doğruluğu ispatlanmıştır. Ayrıca teorik hesaplamaları yapılan bileşikler için Rietveld aratımlarında sınırlama olarak kullanılan bağ uzunluğu ve açı değerlerinin, teorik hesaplamalar sonucunda elde edilen yapılardan alınması güvenilir bağ uzunluk ve açı değerlerinin elde edilmesini sağlamıştır.

8. KAYNAKLAR

- [1] Spieß, L., *Versuchsstation des physikalischen Praktikums für Fortgeschrittene (Studiengang Technische Physik Master) Strukturaufklärung 1 Aufgabenstellung - Zusammenfassung Literaturliste*, **2013**.
- [2] Das, R., Ali, M. E., Hamid, S. B. A., Current applications of X-ray powder diffraction - A review, *Reviews on Advanced Materials Science*, 38, 95–109, **2014**.
- [3] Harris, K. D. M., Cheung, E. Y., How to determine structures when single crystals cannot be grown: opportunities for structure determination of molecular materials using powder diffraction data, *Royal Society of Chemistry*, 33(8), 526–538, **2004**.
- [4] Ståhl, K., *Powder Diffraction And The Rietveld Method*, Department of Chemistry Technical University of Denmark, **2008**.
- [5] Bhat, K. S., Poojary, B., Prasad, D. J., Naik, P., Holla, B. S., Synthesis and antitumor activity studies of some new fused 1, 2, 4-triazole derivatives, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 44, 5066–5070, **2017**.
- [6] Harris, K. D. M., Tremayne, M., Kariuki, B. M., Contemporary Advances in the Use of Powder X-Ray Diffraction for Structure Determination, *Angewandete Chemie*, 40(9), 1626–1651, **2001**.
- [7] Groom, C. R., Bruno, I. J., Lightfoot, M. P., Ward, S. C., The Cambridge Structural Database, *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 171–179, **2016**.
- [8] van de Streek, J., Structure of Pigment Yellow 181 dimethylsulfoxide N-methyl-2-pyrrolidone (1:1:1) solvate from XRPD + DFT-D, *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*, 71, 89–94, **2015**.
- [9] Dinnebier, R. E., Ding, L., Ma, K., Neumann, M. A., Tanpipat, N., Leusen, F. J. J., Stephens, P. W., Wagner, M., Crystal Structure of a Rigid Ferrocene-Based Macrocyclic from High-Resolution X-ray Powder Diffraction, *Organometallics*, 20, 5642–5647, **2001**.
- [10] Smrčok, L., Jorík, V., Scholtzová, E., Milata, V., Ab initio structure determination of 5-anilinomethylene-2,2-dimethyl-1,3-dioxane-4,6-dione from laboratory powder data-a combined use of X-ray, molecular and solid-state DFT study, *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 63, 477–484, **2007**.
- [11] van de Streek, J., Neumann, M. A., Validation of experimental molecular crystal structures with dispersion-corrected density functional theory calculations, *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 66, 544–558, **2010**.
- [12] Cranswick, L. M. D., An Overview of Powder Diffraction, Chapter 1, in *Principles and Applications of Powder Diffraction*, Clearfield, A., Reibenspies, J. H., Bhuvanesh, N. Ed. 1, 1–62, **2008**.
- [13] Louër, D., Laboratory X-ray powder diffraction, Chapter 3, in *Structure Determination from Powder Diffraction Data*, Oxford University Press, David, W. I. F., Shankland, K., McCusker, L. B., Baerlocher, Ch., Ed. 1, 29–46, **2002**.
- [14] Harris, K. D. M., Williams, P. A., Powder Diffraction, Chapter 1, in *Structure from Diffraction Methods*, Bruce, D. W., O'Hare, D., Walton, R. I., Ed. 1, 1–81, **2014**.

- [15] Rocco, C., Giacobazzo, C., Rizzi, R., Crystal Structure Determination, ,Chapter 8, in *Powder Diffraction Theory and Practice*, Dinnebier, R. E., Billinge, S. J. L., Ed. 1, RSC Publishing, **2008**.
- [16] <http://pd.chem.ucl.ac.uk/pdnn/symm4/crystal.htm>, **2017**.
- [17] Pecharsky, V. K., Zavalij, P. Y. , *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*, Edi. 2, Springer, **2009**.
- [18] Buchsbaum, C., *Kristallstrukturbestimmung organischer Pigmente aus Röntgen-Pulverdaten und Kristallstrukturmodellierung niedrig-dimensionaler Festkörper mit Kraftfeld-Methoden*, **2011**.
- [19] Dinnebier, R. E., *Kristallstrukturbestimmung molekularer Substanzen aus Röntgenbeugungsaufnahmen an Pulvern*, **2013**.
- [20] web page, **2015**. <http://pd.chem.ucl.ac.uk/pdnn/chapter.htm>.
- [21] Langford, J. I., Louër, D., Powder diffraction, *Reports on Progress in Physics*, 59, 131–234, **1996**.
- [22] Scardi, P., Microstructural Properties: Lattice Defects and Domain Size Effects, Chapter 13, in *Powder Diffraction Theory and Practice*, Dinnebier, R. E., Billinge, S. J. L., Ed. 1, RSC Publishing, **2008**.
- [23] David, W. I. F., Shankland, K., McCusker, L. B., Baerlocher, *Structure Determination from Powder Diffraction Data*, Oxford University Press, Ed. 1, Oxford University Press, **2002**.
- [24] Schönbohm, D., Untersuchung zur Kinetik der Coesit Quarz Umwandlung unter in-situ Bedingungen mittels Synchrotronstrahlung sowie Analyse der Mikrostrukturen im Transformationsbereich mittels TEM, **2003**.
- [25] Louër, D., Powder X-ray Diffraction Applications, *Elsevier Ltd.*, 3, 1865–1875, **1999**.
- [26] Finger, L. W., Cox, D. E., Jephcoat, A. P., A Correction for powder diffraction peak asymmetry due to axial divergence, *Journal of Applied Crystallography*, 27, 892–900, **1994**.
- [27] McCusker, L. B., Von Dreele, R. B., Cox, D. E., Louër, D., Scardi, P., Rietveld refinement guidelines, *Journal of Applied Crystallography*, 32, 36–50, **1999**.
- [28] Young, R. A., Wiles, D. B., Profile Shape Functions in Rietveld Refinements, *Journal of Applied Crystallography*, 15, 430–438, **1982**.
- [29] Hepp, A. Baerlocher, Ch., Learned Peak Shape Functions for Powder Diffraction Data, *Australian Journal of Physics*, 41, 229–236, **1988**.
- [30] Romanenko, S. V., Stromberg, A. G., Pushkareva, T. N., Modeling of analytical peaks: Peaks properties and basic peak functions, *Analytica Chimica Acta*, 580, 99–106, **2006**.
- [31] Thompson, P., Cox, D. E., Hastings, J. B., Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron X-ray data from Al₂O₃, *Journal of Applied Crystallography*, 20, 79–83, **1987**.
- [32] Masson, O., Dooryhée, E., Fitch, A. N., Instrument line-profile synthesis in high-resolution synchrotron powder diffraction, *Journal of Applied Crystallography*, 36, 286–294, **2003**.

- [33] Will, G., *Powder Diffraction: The Rietveld Method and Two Stage Method*, Springer, Ed.1, **2006**.
- [34] Le Bail, A., Modelling Anisotropic Crystallite Size/ Microstrain in Rietveld Analysis, *National Institute of Standards and Technology Special Publication*, 846, 142–153, **1992**.
- [35] Popa, N. C., Balzar, D., Size-broadening anisotropy in whole powder pattern fitting. Application to zinc oxide and interpretation of the apparent crystallites in terms of physical models, *Journal of Applied Crystallography*, 41, 615–627, **2008**.
- [36] Stephens, P. W., Phenomenological model of anisotropic peak broadening in powder diffraction, *Journal of Applied Crystallography*, 32, 281–289, **1999**.
- [37] Balzar, D., Popa, N. C., Analyzing microstructure by Rietveld refinement, *The Rigaku Journal*, 22, 16–25, **2005**.
- [38] <http://pd.chem.ucl.ac.uk/pdnn/solve1/pawley.htm>, **2017**.
- [39] <http://pd.chem.ucl.ac.uk/pdnn/solve1/lebail.htm>, **2017**.
- [40] Pawley, G. S., Unit-Cell Refinement From Powder Diffraction Scans, *Journal of Applied Crystallography*, 14, 357–361, **1981**.
- [41] Le Bail, A., Duroy, H. Fourquet, J. L., Ab-initio Structure Determination of LiSbWO₆ by X-Ray Powder Diffraction, *Materials Research Bulletin*, 23, 447–452, **1988**.
- [42] Harris, K. D. M., Tremayne, M., Crystal Structure Determination from Powder Diffraction Data, *Chemistry of Materials*, 4756, 2554–2570, **1996**.
- [43] Schenk, H., An Introduction to Direct Methods. The Most Important Phase Relationships and their Application in Solving the Phase Problem, *IUCr Teaching pamphlet*, 1–27, **1984**.
- [44] Hauptman, H., The Direct Methods of X-ray Crystallography., *Science*, 233, 178–83, **1986**.
- [45] Meden, A., Crystal Structure Solution from Powder Diffraction Data – State of the Art and Perspectives, *Croatica Chemica Acta*, 71, 615–633, **1998**.
- [46] Tremayne, M., Kariuki, B. M., Harris, K. D. M., Structure Determination of a Complex Organic Solid from X-Ray Powder Diffraction Data, *Angewandete Chemie*, 770–772, **1997**.
- [47] Metropolis, N., Rosenbluth, A. W., Rosenbluth, M. N., Teller, A. H., Teller, E., Equation of state calculations by fast computing machines, *The Journal of Chemical Physics*, 21, 1087–1092, **1953**.
- [48] Rietveld, H. M., A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures, *Journal of Applied Crystallography*, 2, 65–71, **1969**.
- [49] Kaduk, J. A., Structure Refinement, Chapter 8, in *Principles and Applications of Powder Diffraction*, Clearfield, A., Reibenspies, J. H., Bhuvanesh, N., Ed. 1, Wiley, 310–365, **2008**.
- [50] David, W. I. F., Powder Diffraction: Least-Squares and Beyond, *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 109, 107–123, **2004**.
- [51] Louër, D., Advances in Powder Diffraction Analysis, *Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography*, 54, 922–933, **1998**.

- [52] Young, R., *The Rietveld Method*, Ed. 1, **1993**.
- [53] Dinnebier, R. E. (Max-Planck Institute for Solid State Research, G., DMG/DGK Doktorandenkurs Theory and Practice of the Rietveld Method March 9-12, **2015**.
- [54] Pecharsky, V. K., Zavalij, P. Y., Crystal Structure Determination, Chapter 6, in *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*, Ed. 1, **2005**.
- [55] Sheokand, S. K., *Rietveld Refinement of BaTiO₃ using Fullprof Suite, Rietveld refinement by Fullprof software videolari*, **2015**.
- [56] Stephens, P. W., *Rietveld Refinement videosu*, **2015**.
- [57] Abrahams, I., *Rietveld Analysis videosu*, **2015**.
- [58] Kaduk, J. A., Chemical reasonableness in Rietveld analysis; organics, *Powder Diffraction Journal*, 22, 74–82, **2007**.
- [59] Toby, B. H., R factors in Rietveld analysis : How good is good enough?, *Powder Diffraction*, 21(1), 67–70, **2006**.
- [60] 2017, <http://pd.chem.ucl.ac.uk/pdnn/pubs/pub5.htm>.
- [61] Buchsbaum, C., Schmidt, M. U., Rietveld refinement of a wrong crystal structure, *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 63, 926–932, **2007**.
- [62] <http://pd.chem.ucl.ac.uk/pdnn/refine2/overview.htm>, **2017**.
- [63] Nowell, H., Attfield, J. P., Cole, J. C., The use of restraints in Rietveld refinement of molecular compounds; a case study using the crystal structure determination of tryptamine free base, *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 58, 835–840, **2002**.
- [64] Rappoport, D., Crawford, N. R. M., Furche, F., Burke, K., Approximate Density Functionals: Which Should I Choose?, *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, **2009**.
- [65] Capelle, K., A bird's-eye view of density-functional theory, *Brazilian Journal of Physics*, 36, 1318–1343, **2002**.
- [66] Kurth, S., Marques, M. A. L., Gross, E. K. U., Electronic Structure: Density Functional Theory, *Encyclopedia of Condensed Matter Physics*, 395-402, **2005**.
- [67] Giannozzi, P., Density Functional Theory for Electronic Structure Calculations, Lecture Notes, *Density Functional Theory for Electronic Structure Calculations*, 1–35, **2005**.
- [68] Koch, W., Holthausen, M. C., *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Ed. 2, **2001**.
- [69] Staroverov, V. N., Density-Functional Approximations for Exchange and Correlation, *A Matter of Density: Exploring the Electron Density Concept, Chemical, Biological and Materials Sciences*, 125–156, **2013**.
- [70] Xu, X., Goddard, W. A., The extended Perdew-Burke-Ernzerhof functional with improved accuracy for thermodynamic and electronic properties of molecular systems, *Journal of Chemical Physics*, 121, 4068–4082, **2004**.
- [71] Kresse, G., Furthmüller, J., Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set, *Physical Review B*, 54, 11169–11186, **1996**.

- [72] Kresse, G., Joubert, D., From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method, *Physical Review B*, 59, 1758–1775, **1999**.
- [73] Kresse, G., Hafner, J., Ab Initio Molecular Dynamics of Liquid Metals, *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*, 47, 558–561, **1993**.
- [74] van de Streek, J., Neumann, M. A., Validation of molecular crystal structures from powder diffraction data with dispersion-corrected density functional theory (DFT-D), *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*, 70, 1020–1032, **2014**.
- [75] van de Streek, J., *Reliable and Highly Accurate Molecular Crystal Structures from a Combination of XRPD and DFT-D*, Lecture Notes, **2010**.
- [76] Mooij, W. T. M., van Eijck, B. P., Kroon, J., Ab Initio Crystal Structure Predictions for Flexible Hydrogen-Bonded Molecules, *Journal of the American Chemical Society*, 122, 3500–3505, **2000**.
- [77] Chadi, D. J., Cohen, M. L., Special Points in the Brillouin Zone, *Physical Review B*, 8, 5747–5753, **1973**.
- [78] Monkhorst, H. J., Pack, J. D., Special points for Brillouin-zone integrations, *Physical Review B*, 13, 5188–5192, **1976**.
- [79] Payne, M. C., Teter, M. P., Allan, D. C., Arias, T. A., Joannopoulos, J. D., Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: Molecular dynamics and conjugate gradients, *Reviews of Modern Physics*, 64, 1045–1097, **1992**.
- [80] Kittel, C., *Introduction to Solid State Physics*, Ed. 6, John Wiley and Sons Inc., **1986**.
- [81] Coelho, A. A., TOPAS 4.2 User Manual, *Bruker AXS GmbH*, **2009**.
- [82] Altomare, A., Camalli, M., Cuocci, C., Giacovazzo, C., EXPO2009: structure solution by powder data in direct and reciprocal space, *Journal of Applied Crystallography*, 42, 1197–1202, **2009**.
- [83] Altomare, A., Giacovazzo, C., Guagliardi, A., Moliterni, A. G. G., Rizzi, R., Werner, P.-E., New techniques for indexing: *N-TREOR* in *EXPO*, *Journal of Applied Crystallography*, 33, 1180–1186, **2000**.
- [84] Visser, J., W., A Fully Automatic Program for Finding The Unit Cell from Powder Data, *Journal of Applied Crystallography*, 2, 89, **1969**.
- [85] Boulton, A., Louër, D., Indexing of powder diffraction patterns for low-symmetry lattices by the successive dichotomy method, *Journal of Applied Crystallography*, 24, 987–993, **1991**.
- [86] Le Bail, A., Monte Carlo indexing with McMaille, *Powder Diffraction*, 19, 249–254, **2004**.
- [87] David, W. I. F., Shankland, K., van de Streek, J., Pidcock, E., Motherwell, W. D. S., Cole, J. C., DASH: a program for crystal structure determination from powder diffraction data, *Journal of Applied Crystallography*, 39, 910–915, **2006**.
- [88] Favre-Nicolin, V., Cerný, R. FOX , 'free objects for crystallography': a modular approach to ab initio structure determination from powder diffraction, *Journal of Applied Crystallography*, 35, 734–743, **2002**.

- [89] Coelho, A. A., *TOPAS Academic Version 5: User Manual*, **2012**.
- [90] Rodriguez-Carvajal, J., *FullProf Manual*, **2000**.
- [91] Boulton, A., Louër, D., Powder pattern indexing with the dichotomy method, *Journal of Applied Crystallography*, 37, 724–731, **2004**.
- [92] Werner, P.-E., Eriksson, L., Westdahl, M., TREOR , a semi-exhaustive trial-and-error powder indexing program for all symmetries, *Journal of Applied Crystallography*, 18, 367–370, **1985**.
- [93] Bergmann, J., Le Bail, A., Shirley, R., Zlokazov, V., Renewed interest in powder diffraction data indexing, *Zeitschrift für Kristallographie*, 219, 783–790, **2004**.
- [94] Coelho, A. A., *TOPAS 4.2 Technical Reference*, **2009**.
- [95] Coelho, A. A., *TOPAS Academic Version 5: Technical Reference*, **2012**.
- [96] file:/c:/FullProf_Suite/edpcr_htman/index.htm, **2016**.
- [97] http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/fullprof/doc/fp_frame.htm, **2016**.
- [98] Rodríguez-Carvajal, J., Introduction to the Program FULLPROF: Refinement of Crystal and Magnetic Structures from Powder and Single Crystal Data, **2015**.
- [99] Rodríguez-Carvajal, J., How to use restraints and the rigid body description of molecular fragments in the program FullProf, *FullProf Tutorial*, **2015**.
- [100] Uzm. Ecz. Sevim Peri Aytaç, *Bazı Yeni Kondanse Triazol Türevlerinin Sentezi ve Antikanser Aktivitelerinin Araştırılması, Hacettepe Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Farmasötik Kimya Programı (Doktora tezi)*, **2015**.
- [101] O’Boyle, N. M., Banck, M., James, C. A., Morley, C., Vandermeersch, T., Hutchison, G. R., Open Babel: An Open chemical toolbox, *Journal of Cheminformatics*, 3, 1–14, **2011**.
- [102] Ivashkevich, L. S., Serebryanskaya, T. V., Lyakhov, A. S., Gaponik, P. N., An X-ray powder diffraction study of cis-dichloridobis(2-methyl-2H-tetrazol-5-amine-κN(4))platinum(II), a tetrazole-containing analogue of cisplatin., *Acta crystallographica Section C*, 67, m195–m198, **2011**.
- [103] Cooper, R. I., Thompson, A. L., Watkin, D. J., CRYSTALS enhancements: Dealing with hydrogen atoms in refinement, *Journal of Applied Crystallography*, 43, 1100–1107, **2010**.
- [104] Rodríguez-Carvajal, J., Roisnel, T., Line Broadening Analysis Using FullProf: Determination of Microstructural Properties, *Materials Science Forum*, 443–444, 123–126, **2004**.
- [105] Rodríguez-Carvajal, J., Study of Micro-Structural Effects by Powder Diffraction Using the Program FULLPROF, *Articulo*, 2, 11, **2003**.
- [106] Cheary, R. W., Coelho, A. A., Axial Divergence in a Conventional X-ray Powder Diffractometer. II. Realization and Evaluation in a Fundamental-Parameter Profile Fitting Procedure, *Journal of Applied Crystallography*, 31, 862–868, **1998**.
- [107] Järvinen, M., Application of symmetrized harmonics expansion to correction of the preferred orientation effect, *Journal of Applied Crystallography*, 26, 525–531, **1993**.
- [108] Wu, P., Crystal structure of 6-ferrocenyl-3-Phenyl-[1,2,4]triazolo[3,4-b][1,3,4]thiadiazole, *Journal of Structural Chemistry*, 54, 983–985, **2013**.

- [109] Cansız, A., Cetin, A., Orek, C., Karatepe, M., Sarac, K., Kus, A., Koparir, P., 6-Phenyl-3-(4-pyridyl)-1,2,4-triazolo-[3,4-b][1,3,4]thiadiazole: Synthesis, experimental, theoretical characterization and biological activities, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 97, 606–615, **2012**.
- [110] Fan, Z., Yang, Z., Zhang, H., Mi, N., Wang, H., Cai, F., Zuo, X., Zheng, Q., Song, H., Synthesis, Crystal Structure, and Biological Activity of 4-Methyl-1,2,3-thiadiazole-Containing 1,2,4-Triazolo[3,4-b][1,3,4]thiadiazoles, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58, 2630–2636, **2010**.
- [111] Khan, M.-u.-H., Hameed, S., Tahir, M. N., Bokhari, T. H., Khan, I. U., 6-(1-Adamant-yl)-3-(2-fluoro-phen-yl)-1,2,4-triazolo[3,4-b][1,3,4] thia-diazole, *Acta Crystallographica Section E*, E65, o1437, **2009**.
- [112] Khan, I., Zaib, S., Ibrar, A., Rama, N. H., Simpson, J., Iqbal, J., Synthesis, crystal structure and biological evaluation of some novel 1,2,4-triazolo[3,4-b]-1,3,4-thiadiazoles and 1,2,4-triazolo[3,4-b]-1,3,4-thiadiazines, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 78, 167–177, **2014**.
- [113] Lu, D., Zhang, M., Song, L., Tan, Q., Shao, M., Ethyl 5-[6-(furan-2-yl)-1,2,4-triazolo[3,4-b][1,3,4]thia-diazol-3-yl]-2,6-di-methylnicotinate, *Acta Crystallographica Section E*, E64, 574–578, **2008**.
- [114] Spek, A. L., LEPAGE - an MS-DOS program for the determination of the metrical symmetry of a translation lattice, *Journal of Applied Crystallography*, 21, 578–579, **1988**.
- [115] Momma, K., Izumi, F., VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data, *Journal of Applied Crystallography*, 44, 1272–1276, **2011**.
- [116] Balzar, D., X-Ray Diffraction Line Broadening. Modeling and Applications to High-Tc Superconductor, *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 98, 321–353, **1998**.
- [117] Frisch, M. J. and coworkers, GAUSSIAN 09 (Revision A.1). Gaussian, Inc., Wallingford, CT, **2009**.
- [118] Spek, A. L., Single-crystal structure validation with the program PLATON, *Journal of Applied Crystallography*, 36, 7–13, **2003**.
- [119] Macrae, C. F., Edgington, P. R., McCabe, P., Pidcock, E., Shields, G. P., Taylor, R., Towler, M., van De Streek, J., Mercury: Visualization and analysis of crystal structures, *Journal of Applied Crystallography*, 39, 453–457, **2006**.
- [120] Dolomanov, O. V., Bourhis, L. J., Gildea, R. J., Howard, J. A. K., Puschmann, H., OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis program, *Journal of Applied Crystallography*, 42, 339–341, **2009**.
- [121] Ceperley, D. M., Alder, B. J., Ground state of the electron gas by a stochastic model, *Physical Review Letters*, 45, 566–569, **1980**.
- [122] Perdew, J. P., Zunger, A., Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, *Physical Review B*, 23, 5048–5079, **1981**.
- [123] Perdew, J. P., Yue, W., Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation, *Physical Review B*, 33, 8800–8802, **1986**.

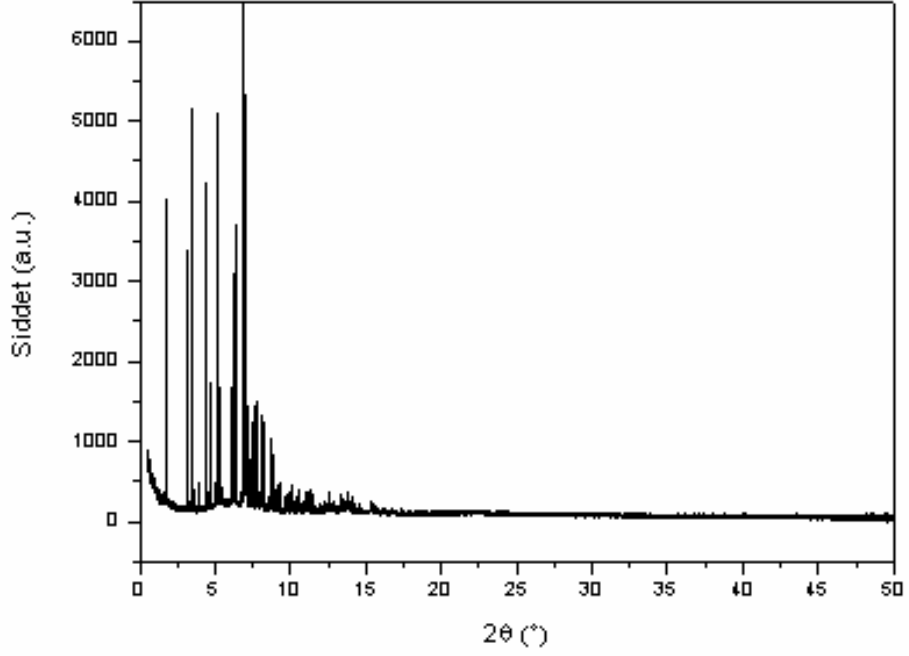
- [124] Klimes, J., Bowler, D. R., Michaelides, A., Chemical accuracy for the van der Waals density functional, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 22(2), **2010**.
- [125] Grimme, S., Semiempirical GGA-Type Density Functional Constructed with a Long-Range Dispersion Correction, *Journal of Computational Chemistry*, 27, 1787–1799, **2006**.
- [126] Karfunkel, H. R., Gdanitz, R. J., Ab Initio prediction of possible crystal structures for general organic molecules, *Journal of Computational Chemistry*, 13, 1171–1183, **1992**.
- [127] Kaduk, J. A., Zhong, K., Gindhart, A. M., Blanton, T. N., Crystal structure of rivastigmine hydrogen tartrate Form I (Exelon®), $C_{14}H_{23}N_2O_2(C_4H_5O_6)$, *Powder Diffraction*, 31, 97–103, **2016**.
- [128] Kaduk, J. A., Zhong, K., Gindhart, A. M., Blanton, T. N., Crystal structure of mupirocin form I, $C_{26}H_{44}O_9$, *Powder Diffraction*, 31, 118–125, **2016**.
- [129] Kaduk, J. A., Gindhart, A. M., Blanton, T. N., Crystal structure of norgestimate, $C_{23}H_{31}NO_3$, *Powder Diffraction*, 31, 274–278, **2016**.
- [130] Kaduk, J. A., Zhong, K., Gindhart, A. M., Blanton, T. N., Crystal structure of sitagliptin dihydrogen phosphate monohydrate, $C_{16}H_{16}F_6N_5O(H_2PO_4)(H_2O)$, *Powder Diffraction*, 30, 349–356, **2015**.
- [131] Farrugia, L. J., WinGX and ORTEP for Windows: An update, *Journal of Applied Crystallography*, 45, 849–854, **2012**.
- [132] Abdel-Aziz, H. A., Ng, S. W., Tiekink, E. R. T., 2-(6-Phenyl-7H-1,2,4-triazolo[3,4-b][1,3,4]thiadiazin-3-yl)-1, 3-benzothiazole, *Acta Crystallographica Section E*, E67, **2011**.
- [133] Aytaç, S. P., Tozkoparan, B., Kaynak, F. B., Aktay, G., Gökaş, Ö., Ünüvar, S., Synthesis of 3,6-disubstituted 7H-1,2,4-triazolo[3,4-b]-1,3,4-thiadiazines as novel analgesic/anti-inflammatory compounds, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 44, 4528–4538, **2009**.
- [134] Fun, H. K., Chantrapromma, S., Bhat, M. A., Abdel-Aziz, H. A., (Z)-7-[2-(4-Bromophenyl)hydrazin-1-yl-idene]-6-methyl-3-(pyridin-4-yl)-7H-1,2,4-triazolo[3,4-b][1,3,4]thiadiazine, *Acta Crystallographica Section E*, E68, **2012**.
- [135] Khan, I., Ibrar, A., Zaib, S., Ahmad, S., Furtmann, N., Hameed, S., Simpson, J., Bajorath, J., Iqbal, J., Active compounds from a diverse library of triazolothiadiazole and triazolothiadiazine scaffolds: Synthesis, crystal structure determination, cytotoxicity, cholinesterase inhibitory activity, and binding mode analysis, *Bioorganic and Medicinal Chemistry*, 22, 6163–6173, **2014**.
- [136] Kaynak, F. B., Aytaç, S. P., Tozkoparan, B., A joint theoretical and experimental structural study of two novel 1,2,4-triazolo[3,4-b]-1,3,4-thiadiazole derivatives, *Structural Chemistry*, 21, 795–802, **2010**.
- [137] Blöchl, P. E., Projector augmented-wave method, *Physical Review B*, 50(24), 17953, **1994**.
- [138] Monkhorst, H. J., Pack, J. D., Special points for Brillouin-zone integrations, *Physical Review B*, 13(12), 5188, **1976**.

- [139] Reid, J. W., Kaduk, J. A., Vickers, M., The crystal structure of trandolapril, $C_{24}H_{34}N_2O_5$: an example of the utility of raw data deposition in the powder diffraction file, *Powder Diffraction*, 31, 205–210, **2016**.
- [140] Altomare, A., Cascarano, G., Giacovazzo, C., Guagliardi, A., Moliterni, A. G. G., Burla, M. C., Polidori, G., On the Number of Statistically Independent Observations in a Powder Diffraction Pattern, *Journal of Applied Crystallography*, 28, 738–744, **1995**.

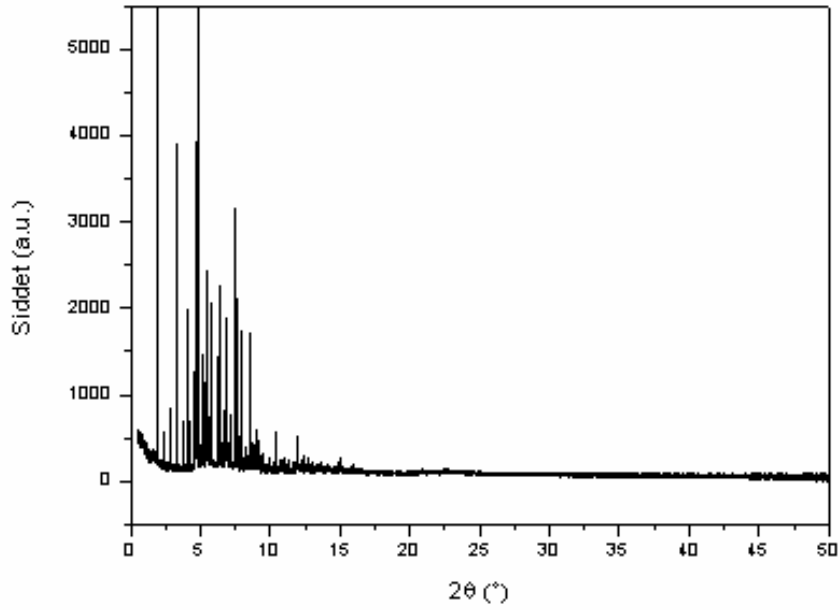


9. EKLER

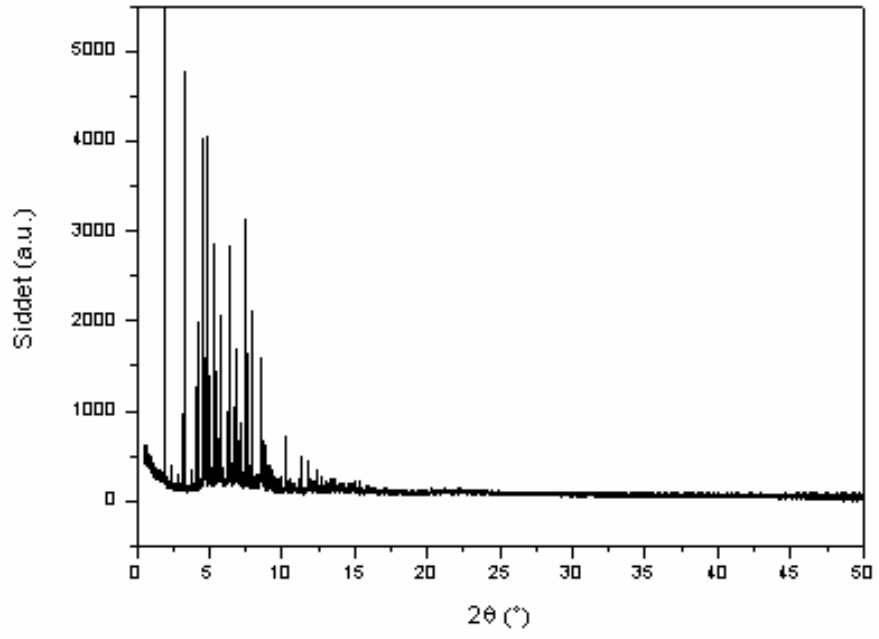
9.1. EK 1: Bileşik 1-Bileşik 7'e ait PXRD Desenleri



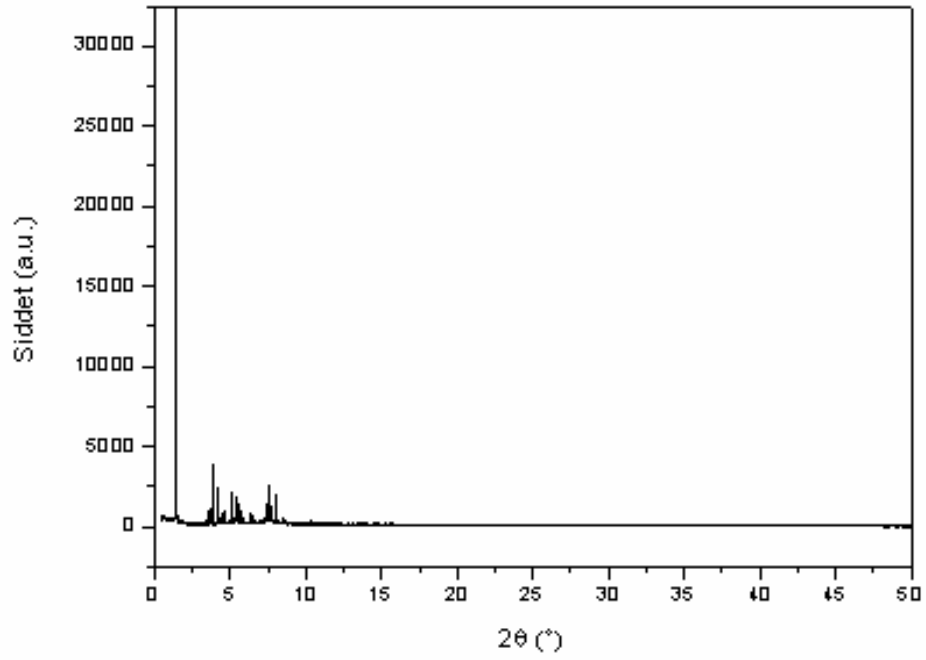
Şekil 9.1. Bileşik 1'e ait PXRD Deseni



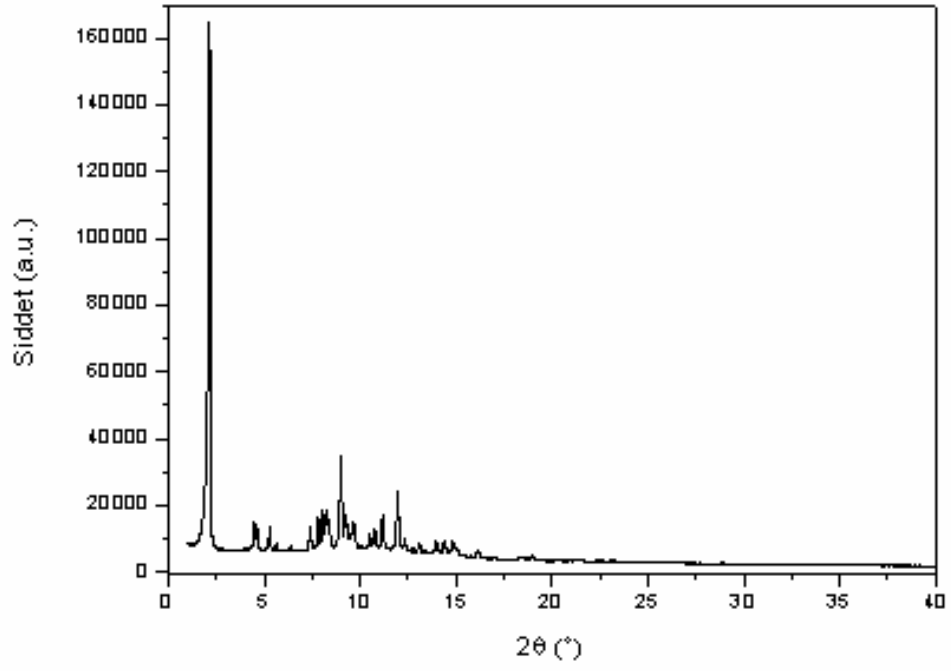
Şekil 9.2. Bileşik 2'ye ait PXRD Deseni



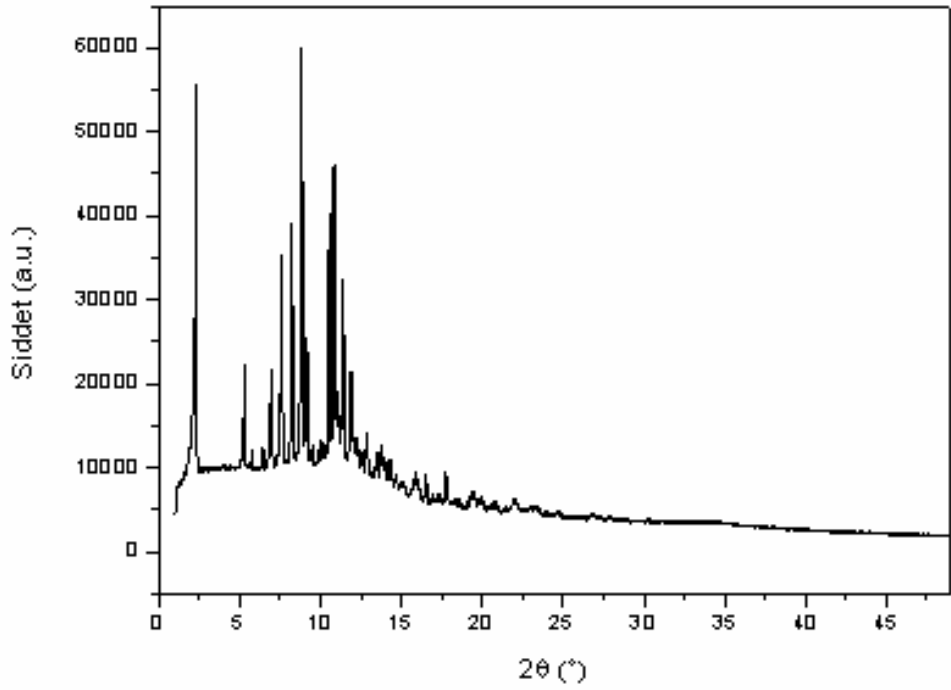
Şekil 9.3. Bileşik 3'e ait PXRD Deseni



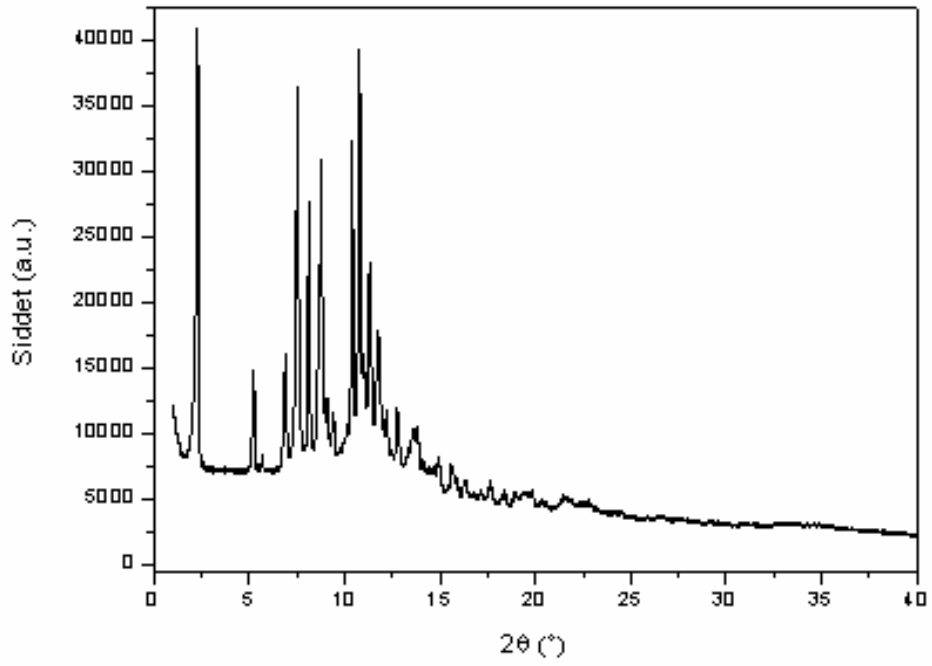
Şekil 9.4. Bileşik 4'e ait PXRD Deseni



Şekil 9.5. Bileşik 5'e ait PXRD Deseni



Şekil 9.6. Bileşik 6'ya ait PXRD Deseni



Şekil 9.7. Bileşik 7'ye ait PXRD Deseni

9.2. EK 2: Bileşik 1

Çizelge 9.1. Bileşik 1: Tüm Bağ Uzunlukları (Å)

C1—C2	1,416(10)	N2—C15	1,297(13)
C1—C10	1,354(13)	N3—C15	1,354(11)
C9—C8	1,369(13)	N3—N4	1,325(12)
C9—C10	1,394(10)	S1—C15	1,723(8)
C2—C3	1,393(9)	S1—C16	1,819(7)
C3—C8	1,377(14)	C23—C22	1,486(10)
C3—C4	1,408(12)	C23—C18	1,389(10)
C8—C7	1,391(8)	C19—C20	1,387(11)
C6—C7	1,435(12)	C19—C18	1,396(9)
C6—C5	1,365(12)	Cl1—C19	1,696(8)
C6—C12	1,568(10)	C20—C21	1,441(10)
C5—C4	1,436(8)	C21—C22	1,421(9)
C12—C13	1,524(7)	Cl2—C21	1,721(9)
C12—C14	1,478(9)	C18—C17	1,473(13)
N1—C14	1,347(13)	N4—C17	1,304(10)
N3—C14	1,349(11)	O1—C11	1,454(7)
N1—N2	1,356(9)	C17—C16	1,497(9)

Çizelge 9.2. Bileşik 1: Tüm Bağ Açıları (°)

C2—C1—C10	120,1(10)	C6—C12—C13	107,5(4)
C2—C1—O1	125,9(8)	C7—C6—C12	125,7(7)
C10—C1—O1	112,2(10)	C15—N3—N4	129,8(12)
C8—C9—C10	124,8(10)	N2—C15—N3	111,8(11)
C1—C2—C3	118,2(9)	C22—C23—C18	116,5(10)
C2—C3—C8	121,0(10)	C20—C19—C18	120,2(9)
C8—C3—C4	119,1(12)	C19—C20—C21	116,9(10)
C9—C8—C3	116,3(13)	C20—C21—C22	121,5(7)
C3—C8—C7	121,3(10)	C23—C22—C21	117,5(8)
C8—C7—C6	119,3(9)	C23—C18—C19	122,1(8)
C7—C6—C5	119,9(11)	C23—C18—C17	112,3(10)
C6—C5—C4	119,6(9)	C19—C18—C17	122,5(11)
C3—C4—C5	119,4(9)	C1—C10—C9	117,2(11)
C12—C14—N1	127,3(9)	N3—N4—C17	115,9(11)
C12—C14—N3	124,9(8)	C1—O1—C11	114,5(7)
N1—C14—N3	106,8(11)	C18—C17—N4	121,9(11)
C14—N1—N2	109,6(10)	C18—C17—C16	109,7(9)
N1—N2—C15	105,6(10)	N4—C17—C16	128,3(9)
C14—N3—C15	105,9(9)	C15—S1—C16	97,3(4)
C14—N3—N4	124,3(12)	N3—C15—S1	121,8(7)
C13—C12—C14	116,9(5)	S1—C16—C17	114,1(4)

NEW DIFFRACTION DATA

Structure elucidation of 3-[1-(6-methoxy-2-naphtyl)ethyl]-6-(2,4-dichlorophenyl)-7H-1,2,4-triazolo[3,4-b]-1,3,4-thiadiazine, C₂₃H₁₈Cl₂N₄OS from synchrotron X-ray powder diffraction
Gülsüm Gündoğdu,^{1,a)} Sevim Peri Aytaç,² Melanie Müller,³ Birsen Tozkoparan,² and Filiz Betül Kaynak¹¹Faculty of Engineering Department of Physics Engineering, Hacettepe University, 06800 Beytepe, Ankara, Turkey²Faculty of Pharmacy Department of Pharmaceutical Chemistry, Hacettepe University, 06100 Sıhhiye, Ankara, Turkey³Department of Crystallography, Ruhr University Bochum, Institute for Geology, Mineralogy and Geophysics, D44780 Bochum, Germany

(Received 7 November 2016; accepted 28 September 2017)

The 3-[1-(6-methoxy-2-naphtyl)ethyl]-6-(2,4-dichlorophenyl)-7H-1,2,4-triazolo[3,4-b]-1,3,4-thiadiazine, C₂₃H₁₈Cl₂N₄OS compound was synthesized, as a member of the family of novel potential anticancer agents. The structure of the title compound was characterized by IR, ¹H-NMR, mass spectroscopy, and elemental analysis, previously. In this study, the crystal structure of this compound has been determined from synchrotron X-ray powder diffraction data. The crystal structure was solved by simulated annealing and the final structure was achieved by Rietveld refinement method using soft restrains on all interatomic bond lengths and angles. This compound crystallizes in space group P2₁, Z = 2, with the unit-cell parameters $a = 15.55645(11)$ Å, $b = 8.61693(6)$ Å, $c = 8.56702(6)$ Å, $\beta = 104.3270(4)^\circ$, and $V = 1112.68(1)$ Å³. In the crystal structure, strong C—H... π and weak intermolecular hydrogen-bonding interactions link the molecules into a three-dimensional network. The molecules are in a head-to-head arrangement in the unit cell. © 2017 International Centre for Diffraction Data. [doi:10.1017/S0885715617001099]

Key words: 1,2,4-triazolo[3,4-b]-1,3,4 thiadiazine derivative, synchrotron X-ray powder diffraction, Rietveld refinement, crystal structure

I. INTRODUCTION

Because of severe side effects, selectivity problems and resistance development potential of drugs used in cancer chemotherapy, the discovery of new drugs in this area is still a major topic. In recent years, combined anticancer therapies or multi-acting drugs are clinically preferred over the traditional cytotoxic treatment, with the aim of avoiding resistance and toxic side effects. The arrangement of multi-acting targets can be carried out either by the combination of several drugs with different mechanisms or by the usage of a single chemical compound capable of regulating several targets of a disease with multiple factors. The emergence of this information has greatly increased the interest in the discovery of new compounds addressing multiple biological targets.

There are many studies reporting the anticancer and cancer chemopreventive effects of conventional non-steroidal analgesic anti-inflammatory drugs (NSAIDs) and selective COX-2 inhibitors (Amir and Agarwal, 2005; Guadagni *et al.*, 2007; Cuzick *et al.*, 2009; Gupta *et al.*, 2013). It is also well documented that 1,2,4-triazole is one of the important core fragments that is incorporated in many anticancer agents. In recent years, a number of condensed 1,2,4-triazole derivatives such as triazolothiadiazole, triazolopyridazine, triazolotriazine, and triazolothiadiazine have attracted attention because of their cytotoxic effects (Zhang *et al.*, 2005;

Lauffer *et al.*, 2007, 2010; Lesyk *et al.*, 2007; Albrecht *et al.*, 2008; Bhat *et al.*, 2009; Boezio *et al.*, 2009; Ibrahim, 2009; Khan *et al.*, 2014b). Developing new compounds by combining several active groups into a single molecule can enhance the efficiency of the compounds compared with single-target drugs because of modulate multiple cellular pathways. In the light of this knowledge, in an earlier study, novel condensed triazole derivatives with the structure of triazolothiadiazine having structural motifs of NSAIDs were synthesized and investigated for their bioactivity against epithelial cancer cells (Aytaç *et al.*, 2016). The results we obtained in that study showed that these novel hybrid compounds can be good candidates for the treatment of epithelial cancers particularly liver cancer. The title compound is one of the members of this series having cytotoxic activity.

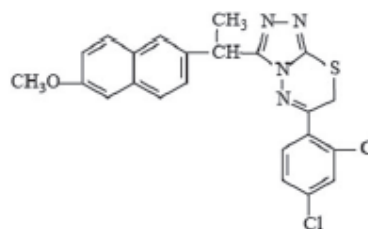


Figure 1. The structural formula of the title compound in the two-dimensional structure form.

^{a)}Author to whom correspondence should be addressed. Electronic mail: gulsun.gnd@hacettepe.edu.tr

9.4. Ek 4: Bileşik 2 ve Bileşik 3

Çizelge 9.3. Bileşik 2: Tüm Bağ Uzunlukları (Å)

C1—C2	1,37(2)	N1—C15	1,34(2)
C1—C6	1,38(3)	N1—N2	1,400(18)
C2—C3	1,40(2)	N2—C16	1,33(2)
C3—C4	1,39(3)	N3—C15	1,38(3)
C4—C5	1,38(3)	N3—C16	1,36(2)
C4—C7	1,50(2)	N3—N4	1,40(2)
C5—C6	1,39(2)	N4—C17	1,28(2)
C7—C8	1,41(3)	S1—C16	1,71(2)
C7—C12	1,39(2)	S1—C17	1,781(16)
C8—C9	1,38(2)	C17—C18	1,46(3)
C9—C10	1,40(2)	C18—C19	1,38(2)
C10—C11	1,40(2)	C18—C23	1,38(2)
C10—C13	1,53(2)	C19—C20	1,38(2)
C11—C12	1,38(2)	C20—C21	1,39(2)
F1—C8	1,339(19)	C21—C22	1,37(2)
C13—C15	1,486(19)	C22—C23	1,39(2)
C13—C14	1,51(2)	F2—C21	1,32(2)

Çizelge 9.4. Bileşik 2: Tüm Bağ Açıları (°)

C6—C1—C2	119,9(14)	C13—C15—N3	120,3(16)
C3—C2—C1	120,3(15)	C13—C15—N1	131,0(16)
C2—C3—C4	119,6(15)	C15—N1—N2	109,2(14)
C3—C4—C5	120,2(13)	N1—N2—C16	105,1(12)
C7—C4—C3	122,6(17)	C15—N3—C16	105,8(15)
C7—C4—C5	117,2(15)	C16—N3—N4	118,9(15)
C5—C6—C1	120,3(15)	N2—C16—N3	111,5(15)
C6—C5—C4	119,7(15)	N3—C16—S1	109,1(14)
C8—C7—C12	119,9(14)	N3—N4—C17	106,8(13)
C4—C7—C8	118,4(15)	C16—S1—C17	88,1(8)
C4—C7—C12	121,7(16)	N4—C17—C18	119,1(15)
C7—C12—C11	119,7(15)	S1—C17—C18	123,8(12)
C10—C11—C12	120,3(14)	N4—C17—S1	117,0(14)
C11—C10—C9	120,1(14)	C20—C19—C18	119,9(14)
C13—C10—C11	117,2(14)	C22—C23—C18	120,0(15)
C13—C10—C9	122,7(15)	C23—C22—C21	119,9(13)
C10—C9—C8	119,5(14)	C22—C21—F2	120,0(14)
C9—C8—F1	117,1(14)	C20—C21—C22	120,2(16)
C7—C8—C9	120,5(15)	C20—C21—F2	119,7(14)
C7—C8—F1	121,6(14)	C21—C20—C19	119,9(15)
C14—C13—C15	109,9(12)	C23—C18—C19	120,0(17)
C10—C13—C14	114,2(12)	C17—C18—C23	120,8(15)
C10—C13—C15	112,6(12)	C17—C18—C19	119,1(14)
N1—C15—N3	108,4(13)		

Çizelge 9.5. Bileşik 3: Tüm Bağ Uzunlukları (Å)

C1—C2	1,38(2)	N1—C15	1,35(2)
C1—C6	1,36(2)	N1—N2	1,402(18)
C2—C3	1,404(19)	N2—C16	1,34(2)
C3—C4	1,38(2)	N3—C15	1,38(2)
C4—C5	1,38(2)	N3—C16	1,380(19)
C4—C7	1,51(2)	N3—N4	1,38(2)
C5—C6	1,40(2)	N4—C17	1,303(19)
C7—C8	1,42(2)	S1—C16	1,725(19)
C7—C12	1,40(2)	S1—C17	1,789(15)
C8—C9	1,38(2)	C17—C18	1,46(3)
C9—C10	1,40(2)	C18—C19	1,36(2)
C10—C11	1,41(2)	C18—C23	1,39(2)
C10—C13	1,538(19)	C19—C20	1,40(2)
C11—C12	1,394(19)	C20—C21	1,397(19)
F1—C8	1,339(18)	C21—C22	1,35(2)
C13—C15	1,498(19)	C22—C23	1,40(2)
C13—C14	1,514(19)	Cl1—C21	1,686(19)

Çizelge 9.6. Bileşik 3: Tüm Bağ Açıları (°)

C2—C1—C6	120,2(13)	C13—C15—N3	121,9(14)
C3—C2—C1	119,9(14)	C13—C15—N1	129,8(15)
C2—C3—C4	119,8(14)	C15—N1—N2	109,5(13)
C5—C4—C3	119,7(13)	N1—N2—C16	104,8(11)
C7—C4—C5	121,4(15)	C15—N3—C16	105,5(14)
C7—C4—C3	118,9(15)	C16—N3—N4	118,7(14)
C5—C6—C1	120,1(14)	N2—C16—N3	111,9(14)
C6—C5—C4	120,2(14)	N3—C16—S1	109,5(13)
C8—C7—C12	119,6(13)	N3—N4—C17	107,1(12)
C4—C7—C8	117,7(14)	C16—S1—C17	87,5(8)
C4—C7—C12	122,7(15)	N4—C17—C18	120,7(14)
C7—C12—C11	119,8(13)	S1—C17—C18	122,1(11)
C10—C11—C12	120,1(13)	N4—C17—S1	117,2(13)
C11—C10—C9	120,2(13)	C22—C23—C18	120,2(13)
C13—C10—C11	117,2(14)	C20—C19—C18	119,9(12)
C13—C10—C9	122,6(14)	C19—C20—C21	119,9(13)
C10—C9—C8	119,6(14)	C20—C21—C22	120,0(15)
C9—C8—F1	117,6(13)	Cl1—C21—C20	120,1(12)
C7—C8—C9	120,7(14)	Cl1—C21—C22	119,9(12)
C7—C8—F1	121,7(13)	C23—C22—C21	119,9(13)
C14—C13—C15	111,2(12)	C23—C18—C19	120,0(16)
C10—C13—C14	115,9(12)	C17—C18—C23	118,2(14)
C10—C13—C15	111,0(11)	C17—C18—C19	121,7(14)
N1—C15—N3	108,3(12)		

NEW DIFFRACTION DATA

Structure determination of two structural analogs, named 3-[1-(2-fluoro-4-biphenyl)ethyl]-6-(4-fluorophenyl)-1,2,4-triazolo[3,4-*b*]-1,3,4-thiadiazole ($C_{23}H_{16}F_2N_4S$) and 3-[1-(2-fluoro-4-biphenyl)ethyl]-6-(4-chlorophenyl)-1,2,4-triazolo[3,4-*b*]-1,3,4-thiadiazole ($C_{23}H_{16}ClFN_4S$) by synchrotron X-ray powder diffraction

Gülsüm Gündoğdu,^{1,a)} Sevim Peri Aytaç,² Melanie Müller,³ Birsen Tozkoparan,² and Filiz Betül Kaynak¹

¹Faculty of Engineering Department of Physics Engineering, Hacettepe University, 06800 Beytepe, Ankara, Turkey

²Faculty of Pharmacy Department of Pharmaceutical Chemistry, Hacettepe University, 06100 Sıhhiye, Ankara, Turkey

³Department of Crystallography, Ruhr University Bochum, Institute for Geology, Mineralogy and Geophysics, D44780 Bochum, Germany

(Received 20 April 2017; accepted 28 September 2017)

Two novel compounds, 3-[1-(2-fluoro-4-biphenyl)ethyl]-6-(4-fluorophenyl)-1,2,4-triazolo[3,4-*b*]-1,3,4-thiadiazole ($C_{23}H_{16}F_2N_4S$) (1) and 3-[1-(2-fluoro-4-biphenyl)ethyl]-6-(4-chlorophenyl)-1,2,4-triazolo[3,4-*b*]-1,3,4-thiadiazole ($C_{23}H_{16}ClFN_4S$) (2), have been designed and synthesized as cytotoxic agents. The compounds were characterized by infrared, proton nuclear magnetic resonance, mass spectral data, elemental analysis and X-ray powder diffraction. The present study comprises spectral data and crystal structures of these novel compounds determined from synchrotron X-ray powder diffraction data. The structure solutions were obtained by simulated annealing. The final structures were achieved by Rietveld refinement using soft restraints for all bond lengths, bond angles, and planar groups. Both compounds crystallize in space group $P\bar{1}$, $Z=2$, with the unit-cell parameters $a=6.37433(9)$, $b=11.3641(2)$, $c=14.09115(19)$ Å, $\alpha=80.1740(8)^\circ$, $\beta=85.1164(8)^\circ$, $\gamma=80.9831(10)^\circ$, $V=991.55(3)$ Å³ of compound (1) and $a=6.53736(6)$, $b=11.55725(15)$, $c=14.01373(13)$ Å, $\alpha=80.3323(7)^\circ$, $\beta=84.8939(6)^\circ$, $\gamma=79.3954(8)^\circ$, $V=1024.08(2)$ Å³ of compound (2). Structural analyses reveal that the title compounds are isostructural. © 2017 International Centre for Diffraction Data. [doi:10.1017/S0885715617001105]

Key words: 1,2,4-triazolo[3,4-*b*]-1,3,4-thiadiazole derivatives, isostructure, synchrotron X-ray powder diffraction, Rietveld refinement, crystal structure

I INTRODUCTION

In a recent study, we reported the synthesis and cytotoxic activities of a series of novel condensed triazol compounds, triazolothiadiazine derivatives having non-steroidal anti-inflammatory drugs moieties (Aytaç *et al.*, 2016). These new hybrid compounds were found to be promising drug candidates for epithelial cancers, especially liver cancer. The preliminary structure–activity relationship studies revealed that condensing an aminomercaptotriazole scaffold with a heterocyclic ring is critical for enhanced cytotoxic activity. These promising results prompted us to make further modifications of the chemical structures of the mentioned compounds. As part of our ongoing interest, we designed and synthesized new analog compounds, named 1,2,4-triazolo[3,4-*b*]-1,3,4-thiadiazole, by bioisosteric replacement of the triazolothiadiazine ring with a triazolothiadiazole one. The title compounds are two examples of this series having cytotoxic activity.

The authors present herein the synthesis and characterizations of the compounds (1) and (2), named 3-[1-(2-fluoro-4-biphenyl)

ethyl]-6-(4-fluorophenyl)-1,2,4-triazolo[3,4-*b*]-1,3,4-thiadiazole ($C_{23}H_{16}F_2N_4S$) and 3-[1-(2-fluoro-4-biphenyl)ethyl]-6-(4-chlorophenyl)-1,2,4-triazolo[3,4-*b*]-1,3,4-thiadiazole ($C_{23}H_{16}ClFN_4S$), respectively, as well as structure determination by synchrotron powder X-ray diffraction (PXRD).

II. EXPERIMENTAL

A. Instrumentation

Melting point was determined on a Thomas Hoover capillary melting point apparatus (Philadelphia, PA, USA) and was uncorrected. Infrared (IR) spectra were recorded on a Perkin Elmer 1720X FT-IR spectrometer (Beaconsfield, UK) by direct sampling of the compounds. ¹H NMR spectra were recorded on a Varian Mercury 400, a 400 MHz High Performance Digital FT-NMR instrument (Varian, Palo Alto, CA, USA) in CDCl₃ using TMS as an internal standard. High-resolution mass spectra data were collected with a Waters Micromass ZQ LC-MS Spectrometer (Milford, MA, USA) instrument using the ESI (+) method. Elemental analyses of the resulting compounds were performed with Leco CHNS 932 analyzer at the Ankara University, Faculty of Pharmacy Central II Laboratory and data were determined within ±0.4% of the theoretical values.

^{a)}Author to whom correspondence should be addressed. Electronic mail: gulsu.gnd@hacettepe.edu.tr

ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı : Gülsüm Gündoğdu

Doğum Yeri : Almanya/ Darmstadt

Medeni Hali : Bekar

E-posta : gulsum.gnd@hacettepe.edu.tr, gulsum.gnd@gmail.com

Adresi : Hacettepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Fizik Mühendisliği Bölümü, 06800, Beytepe, Ankara

Eğitim

Lisans : Ankara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Fizik Mühendisliği Bölümü (2004-2009)

Y. Lisans : Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Mühendisliği A.B.D. (2009-2012)

Doktora : Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Mühendisliği A.B.D. (2012-2018)

Yabancı Dil ve Düzeyi

İngilizce (iyi)

Almanca (iyi)

İş Deneyimi

Tübitak Projesi Asistanlığı (Ekim 2011- Ekim 2012)

Proje Konusu: Elektrokromik Uygulamalar için Reaktif RF Magnetron Kopartma Tekniği Kullanılarak Hazırlanan Nb₂O₅ İnce Filmlerin Optik ve Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi

Deneyim Alanları

İnce Film Kaplamaların Optik Özellikleri, Reaktif RF Magnetron Kopartma Yöntemi ile ince film kaplamaları hazırlama, X-Işını Toz Kırınımından Yapı Çözümü (Rietveld Arıtımı)

Tezden Üretilmiş Projeler ve Bütçesi

TÜBİTAK 2014 Yılı 1. Dönem 2214-A Yurt Dışı Araştırma Burs Programı (Doktora Öğrencileri için) Bütçesi (Gidiş-Dönüş Uçak Bileti, 1400 Euro x 12 ay)

Tezden Üretilmiş Yayınlar

1. Structure elucidation of 3-[1-(6-methoxy-2-naphtyl)ethyl]-6-(2,4-dichlorophenyl)-7H-1,2,4-triazolo[3,4-b]-1,3,4-thiadiazine, C₂₃H₁₈Cl₂N₄OS from synchrotron X-ray powder diffraction, Gülsüm Gündoğdu, Sevim Peri Aytaç, Melanie Müller, Birsen Tozkoparan, Filiz Betül Kaynak , Powder Diffr., Vol. 32, No. 4, December 2017, 271-278.
2. Structure determination of two structural analogues, named 3-[1-(2-fluoro-4-biphenyl)ethyl]-6-(4-fluorophenyl)-1,2,4-triazolo[3,4-b]-1,3,4-thiadiazole (C₂₃H₁₆F₂N₄S) and 3-[1-(2-fluoro-4-biphenyl)ethyl]-6-(4-chlorophenyl)-1,2,4-triazolo[3,4-b]-1,3,4-thiadiazole (C₂₃H₁₆ClFN₄S) by synchrotron X-ray powder diffraction, Gülsüm Gündoğdu, Sevim Peri Aytaç, Melanie Müller, Birsen Tozkoparan, Filiz Betül Kaynak, Powder Diffr., Vol. 32, No. 4, December 2017, 279-289.

Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Poster Sunumu ile Katıldığı Toplantılar

1. 21. Yoğun Madde Fiziği Toplantısı (25.12.2015) Gazi Üniversitesi (Poster Sunum)
2. ECM 30th Meeting of the European Crystallographic Association (28.08.-01.09.2016) (Poster Sunum)
3. 22. Yoğun Madde Fiziği Toplantısı (16.12.2016) Ankara Üniversitesi (Poster Sunum)
4. TFD 33 Bodrum (İngilizce Sözlü Sunum ve Poster Bildiri ile Katılım (06.09.2017-10.09.2017)
5. 23. Yoğun Madde Fiziği Toplantısı (22.12.2017) Orta Doğu Teknik Üniversitesi (Poster Sunum)



HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS/DOKTORA TEZ ÇALIŞMASI ORJİNALLİK RAPORU

HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ
FİZİK MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI BAŞKANLIĞI'NA

Tarih: 25/04/2018

Tez Başlığı / Konusu: ANTİKANSER AKTİVİTEYE SAHİP KONDANSE TRIAZOL TÜREVLERİNİN KRİSTAL YAPILARININ X-IŞINI TOZ KIRINIMI YÖNTEMİYLE BELİRLENMESİ

Yukarıda başlığı/konusu gösterilen tez çalışmamın a) Kapak sayfası, b) Giriş, c) Ana bölümler d) Sonuç kısımlarından oluşan toplam 168 sayfalık kısmına ilişkin, 24/04/2018 tarihinde ~~çalışmam~~/tez danışmanım tarafından Turnitin adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 4 'tür.

Uygulanan filtrelemeler:

- 1- Kaynakça hariç
- 2- Alıntılar hariç/dâhil
- 3- 5 kelimedenden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Çalışması Orijinallik Raporu Alınması ve Kullanılması Uygulama Esasları'nı inceledim ve bu Uygulama Esasları'nda belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini saygılarımla arz ederim.

Tarih ve İmza

Adı Soyadı: Gülsüm GÜNDOĞDU
Öğrenci No: N11244864
Anabilim Dalı: Fizik Mühendisliği
Programı: Doktora
Statüsü: ☐ Y.Lisans ☒ Doktora ☐ Bütünleşik Dr.

25.04.2018
[Signature]

DANIŞMAN ONAYI

UYGUNDUR.

[Signature]
Prof. Dr. Filiz Betül KAYNAK

(Unvan, Ad Soyad, İmza)