

**UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET**

Природно-математички факултет
Радна заједница заједничких послова
НОВИ САД

Примљено: 15-11-1991			
Орг. јед.	Број	Гр. бр.	Броднос.
03	70/93		

**Uticaj termičkih vibracija atoma
na odredjivanje kristalne i molekulske strukture
3-p-tolil-1,3,4,5,6,7, heksahidrobenczo /c/ furan-1-on-a**

- diplomski rad -

Mentor:

Dr. Agneš Kapor

Kasaš Čila

Novi Sad 1991.

*Zahvaljujem se profesorici dr. Agneš Kapor
koja mi je svesrdno pomažući, dala korisne sugestije i savete
koji su mi pomogli da okončam ovaj rad.*

1. Postavka problema

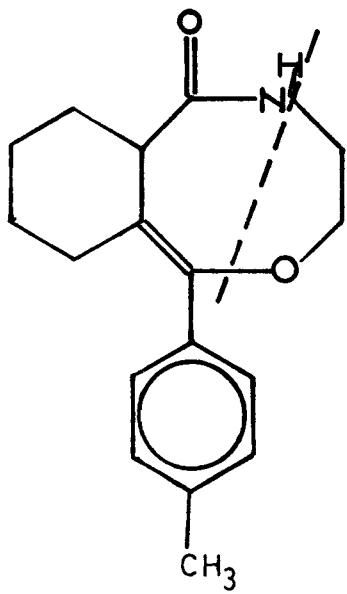
Početkom 1991. godine je Institut za farmaceutsku hemiju, Albert Szent - Györgyi Medical University, Szeged - Hungary uspeo da sintetiše grupu kristala (u ovom radu označenih sa 11/274/1-4). To su jedinjenja koja u dijetalnoj ishrani mogu da utiču na smanjenje apetita (imaju anorektičko dejstvo). Da bi se saznalo nešto o strukturi i konfiguraciji ovih kristala, izvršene su elementarne hemijske analize, nuklearno-magnetno rezonantna spektroskopija, te IR analiza.

U tabeli 1.1. dat je pregled jedinjenja sa osnovnim podacima dobijenim od hemičara.

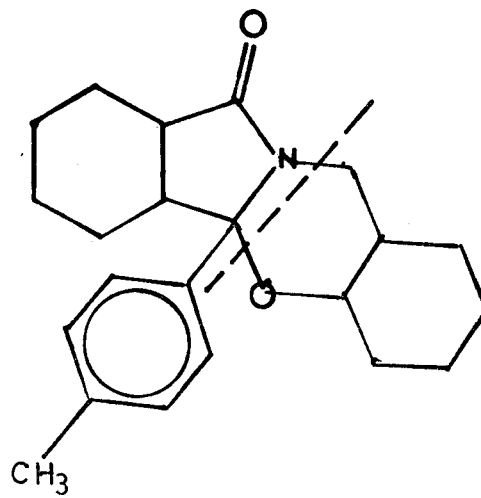
Tabela 1.1.

R.B.	OZNAKA	NAZIV	Bruto formula jedinjenja	Tačka topljenja (°C)
1.	11/274/1	9 bt - p - tolil - 2,3,6,7,8,9 - heksahidro - 9 lH - oksazolo (2,3 - a) - izoindol - 5 - on.	C ₁₇ H ₂₁ NO ₂	110-111
2.	11/274/2	cikloheksanom kondenzovan 1,3 - oksazin (2,1 - a) izoindolon kondenzovan cikloheksanom.	C ₂₂ H ₂₉ NO ₂	193-195
3.	11/274/3	norbonenom kondezovan 1,3 - oksazino (2,1-a) - izoindolon kondenzovan cikloheksanom.	C ₂₃ H ₂₁ NO ₂	205-207
4.	11/274/4	3 p tolil - 1,3,4,5,6,7 heksahidrobenzo /c -furan -1-on	C ₂₂ H ₂₁ NO ₃	79-81

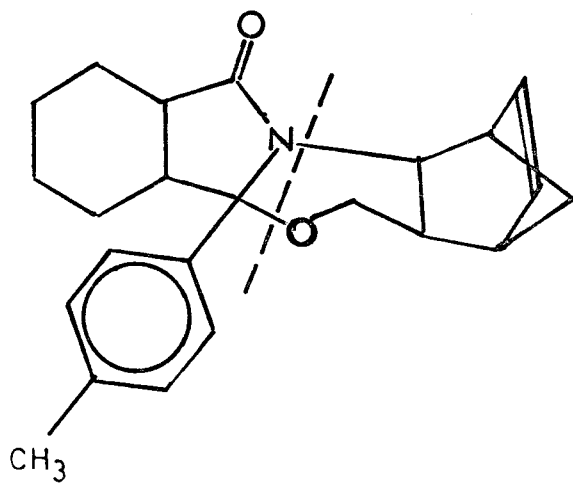
Dalje su na slici 1.1. prikazane pretpostavljene strukture datih jedinjenja, sa koje se primećuje da sva jedinjenja imaju istu grupu atoma (slika 1.2.) u svom sastavu.



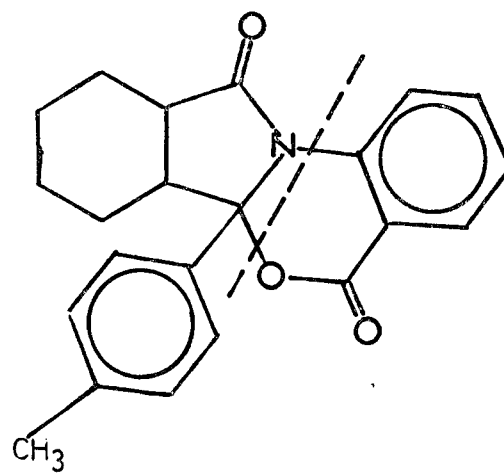
I. $C_{17}H_{21}NO_2$



II. $C_{22}H_{29}NO_2$

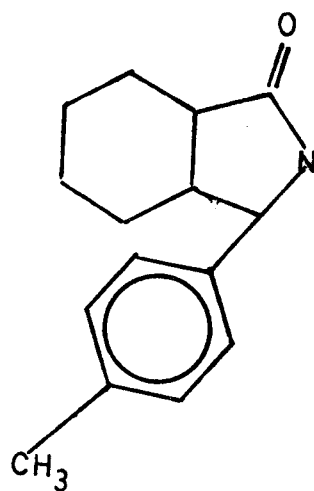


III. $C_{23}H_{27}NO_2$



IV. $C_{22}H_{21}NO_3$

Slika 1.1.



Slika 1.2.

Tabela 1.2.

R.B.	a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\beta(^{\circ})$	Prostorna grupa	Z
1.	13,1456(8)	8,9174(8)	12,8288(10)	98,889(6)	$P_{21/c}$	4
2.	9,053(3)	16,447(7)	12,819(9)	102,36	$P_{21/c}$	4
3.	7,23	17,13	7,76	100,85		2
4.	10,129(2)	16,162(3)	7,673(2)	91,94(2)	$P_{21/n}$	4

Tabela 1.3.

R.B.	Bruto formula jedinjenja	Zapremina elementarne ćelije V_c (10^{-30} m^3)	Računata molarna masa (10^{-3} kg/mol)	Z	Računata gustina D_c (Mg/m^3)
1.	$\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NO}_2$	1485,790	271,36	4	1,213
2.	$\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{NO}_2$	1864,300	339,479	4	1,126
3.	$\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{NO}_2$	943,894	349,474	2	1,229
4.	$\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{NO}_3$	1255,388	347,414	4	1,847

Elementarna hemijska analiza je kod četvrte strukture dala rezultat od 4,1% sadržaja azota dok to NMR i IR analize ne potvrđuju. Ostalo je da rendgenostruktorna analiza pokaže da li se u jedinjenju pojavljuje azot ili kiseonik.

Kod drugog i trećeg jedinjenja ostalo je nejasno kako se vezuju cikloheksanski i norbonenski prsten na piridinski i 1,3 - oksazinski.

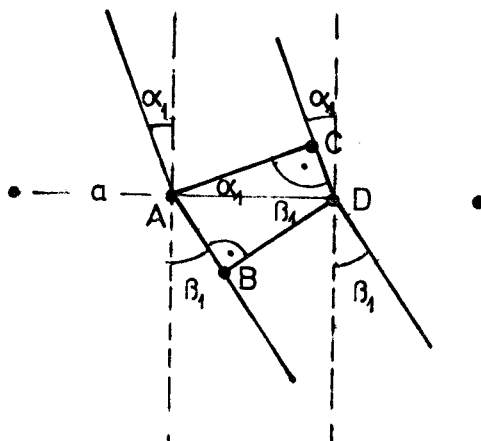
U tabeli 1.2. dati su parametri elementarne ćelije kristala zajedno sa poznatim rezultatima za sva jedinjenja iz grupe. U tabeli 1.3. date su vrednosti za izračunatu gustinu na osnovu zadate bruto formule i izračunate zapremine elementarne ćelije. U ovoj tabeli uočava se velika razlika vrednosti za rendgensku gustinu od uobičajene eksperimentalne vrednosti (za organske kristale od 1-1,4 Mg/m^3) za četvrto jedinjenje. Eksperimentalna vrednost gustine za ovaj kristal dala je zadovoljavajući rezultat od 1,2 Mg/m^3 , što ukazuje na moguću grešku kod bruto i strukturne formule. U prvom delu rada monokristal ovog jedinjenja je snimljen oscilatornom, Weissenberg-ovom i precesionom filmskom metodom. Zatim su prikupljeni intenziteti refleksa pomoću difraktometra za monokristale.

U drugom delu rada opisan je postupak rešavanja strukture ovog kristala i izvršena je konfiguraciona i konformaciona analiza.

2. Odredjivanje parametara elementarne ćelije kristala filmskim metodama. Gustina kristala.

2.1. Uvod

Trodimenzionalna periodična uredjenost kristalnih struktura omogućava da se pomoću rasejanog elektromagnetnog zračenja i interferencije ovih na kristalima dobiju difrakcione slike. Ove slike poseduju određenu simetriju, na osnovu kojih se može saznati nešto i o unutrašnjoj simetriji kristala. Ovo su omogućili: Rontgen 1835, otkrićem x-zraka čije su talasne dužine reda veličine perioda kristalnih rešetki; Laue 1912, koji je opazio ova rasejanja na kristalu bakar-sulfata (CuSO_4) - (slika 2.1.);



Slika 2.1. Iz Laue-ovog uslova difrakcije putna razlika talasnih puteva je:

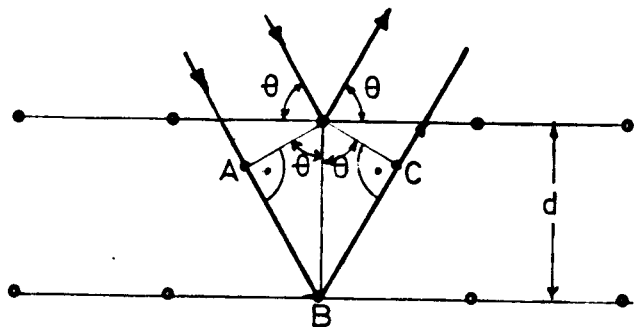
$$\overline{AB} - \overline{CD} = a(\sin\beta_1 - \sin\alpha_1) = n\lambda$$

otac i sin Bragg, koji su takodje matematički formulisali zakonitost rasejanja:

$$2 d_{hkl} \sin\theta = n\lambda$$

2.1.

gde je d_{hkl} -rastojanje izmedju grupe ravni okarakterisanih Miller-ovim indeksima (hkl), θ -Bragg-ov ugao (meri se od ravni do upadnog zraka), n- red difrakcije, a λ -talasna dužina rasejanog x-zraka (slika 2.2.).



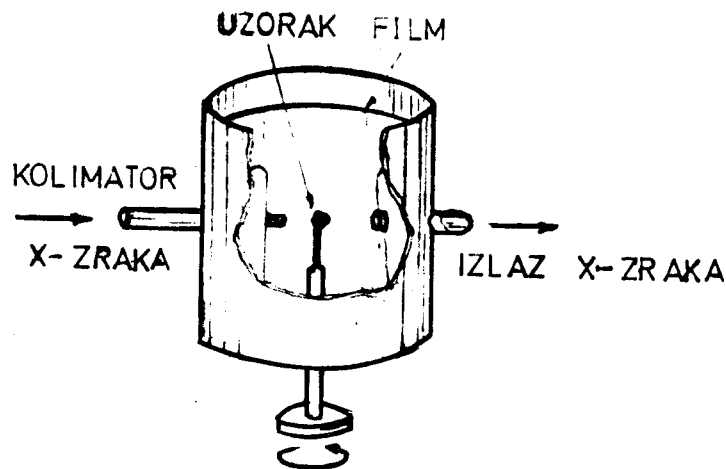
Slika 2.2.: Bragg-ov uslov refleksije: Putna razlika izmedju upadnog i odbojnog zraka iznosi: $AB + BC = 2d\sin\theta = n\lambda$

Talasna dužina x-zračenja je kod rendgenske analize nepoznatih struktura konstantna veličina: kod neorganskih kristala najčešće se koristi $\text{MoK}\alpha$ zračenje ($\lambda=0,7107\text{\AA}$) kod organskih kristala $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54178\text{\AA}$), a kod kristala belančevina $\text{CrK}\alpha$ ($\lambda = 2,291\text{\AA}$) zračenje, uz odgovarajuće filtere. Dakle, jedina veličina za izračunavanje parametara a, b, c, koja nedostaje u formuli 2.1. je ugao θ . On se izračunava iz geometrije date metode.

2.2. Oscilatorna metoda

Ovaj metod obrtnog kristala koristi se za određivanje parametra elementarne ćelije, ako je uzorak monokristal (vlečine ne veće od 1 mm). Kristal se orjentiše tako da se može obrtati oko nepomične ose u snopu monohromatskih zraka ($\lambda = \text{const}$). Pri obrtanju kristala (pri promeni upadnog ugla) dovode se razne familije ravni u položaj za refleksiju. To je položaj kada θ zadovoljava Bragg-ovu jednačinu.

Šematski prikaz kamere dat je na slici 2.3. Film kod ove metode postavljen je u cilindričnu kasetu, čija osa se poklapa sa osom rotacije kristala. Kristal se postavlja na goniometrijsku glavu, koja ujedno služi i za orijentaciju kristala. Glava ima sistem od četiri ladjice (dve translacije i dve rotacije), koje služe za orijentaciju kristala.



Slika 2.3. Kamera sa obrtnim monokristalom

Orientacija kristala se prvo izvrši tako da na primer osa c bude osa rotacije kristala. To znači, pošto je upadni zrak u svakom trenutku normalan na osu rotacije, da je skalarni proizvod $\vec{k} \cdot \vec{c}$ uvek jednak nuli. Vektor \vec{k} je talasni vektor. Dalje je iz uslova difrakcije:

$$\vec{k}' - \vec{k} = \Delta\vec{k} = \vec{G}(hkl) \quad 2.2.$$

gde je $\vec{G}(hkl)$ vektor recipročne rešetke. Vektor $\vec{G}(hkl)$ je uvek normalan na ravan (hkl) . Iz relacije 2.2. dobijamo:

$$\vec{k}' = \vec{G}(hkl) + \vec{k} \quad 2.3.$$

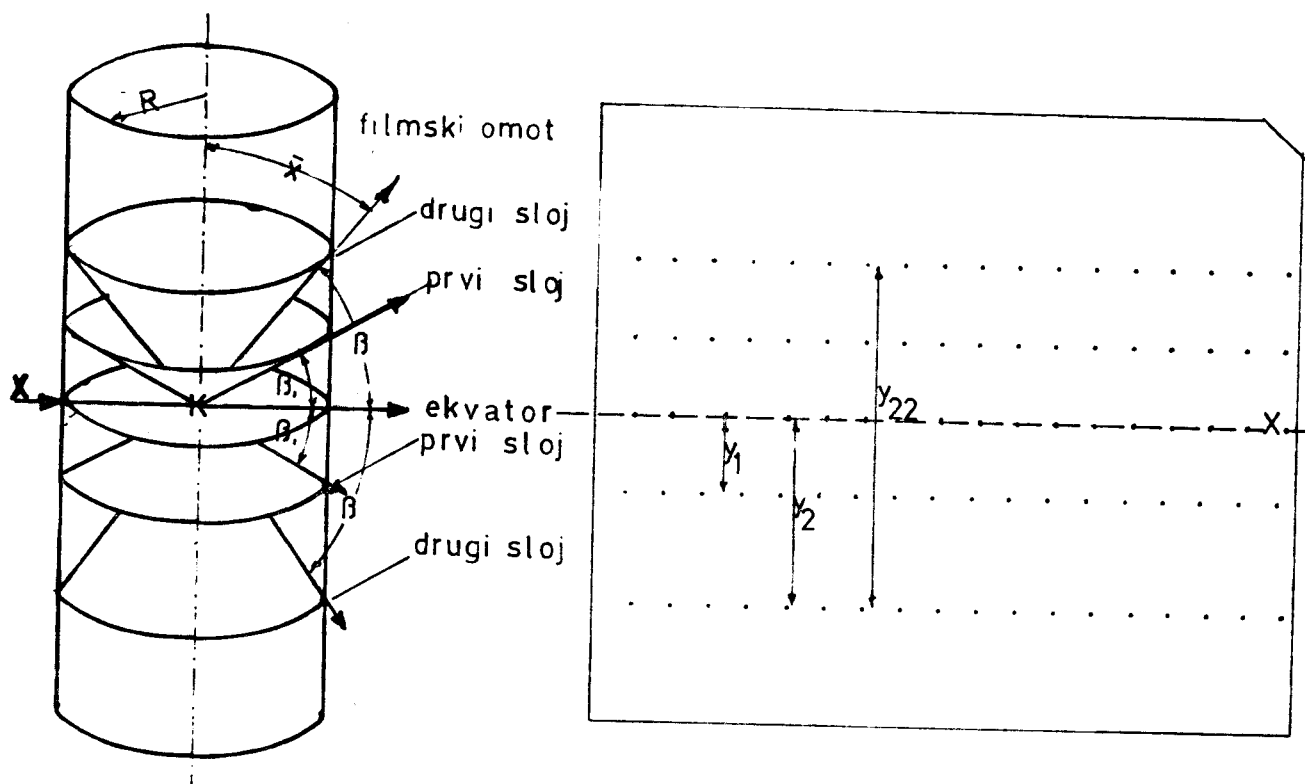
Da bismo videli kakav je položaj vektora difraktovanog zraka \vec{k}' u odnosu na osu obrtanja \vec{c} potražimo skalarni proizvod:

$$\vec{k}' \cdot \vec{c} = (\vec{G}(hkl) + \vec{k}) \cdot \vec{c} = \vec{G}(hkl) \cdot \vec{c} \quad 2.4.$$

gde se za $\vec{G}(hkl)$ može napisati $\vec{G}(hkl) = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ pa dobijamo:

$$\vec{k}' \cdot \vec{c} = (h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*) \cdot \vec{c} = l \quad 2.5.$$

Dakle, ako posmatramo familiju ravni za koje je $l = \text{const}$ tj. za koje je $\vec{k}' \cdot \vec{c} = |\vec{k}'| \cdot |\vec{c}| \cdot \cos(\vec{k}', \vec{c}) = \text{const}$ to će i ugao kojeg ova dva vektora zaklapaju biti u svakom trenutku konstantan. Time će se obrazovati konus mogućih refleksa za jedno dato l , sa odgovarajućim odbojnim uglom β_l . Svakom drugom l odgovaraće drugi odbojni ugao β_l . Miller-ovi indeksi, hk mogu u ovom slučaju imati bilo koje vrednosti. Shodno zakonima ekstinkcije i Bragg-ovom uslovu refleksije na filmu će se formirati paralelni nizovi tačaka (slika 2.4.).



Slika 2.4.

Iz razmaka ovih paralelnih tačaka određuje se parametar c , tj. onaj parametar ose oko koje se vrši rotacija kristala. U tu svrhu posmatrajmo vertikalni presek kamere (slika 2.5.). Na slici je predstavljeno reflektujuća sfera poluprečnika $r=1$. Upoređujući slike 2.1. i 2.5. i na osnovu Laue-ovog uslova refleksije: $\alpha_1 = 0$ (upadni zrak je normalan na "c" osu) dobijamo:

$$c = \frac{l \cdot \lambda}{\sin \beta_l} \quad 2.6.$$

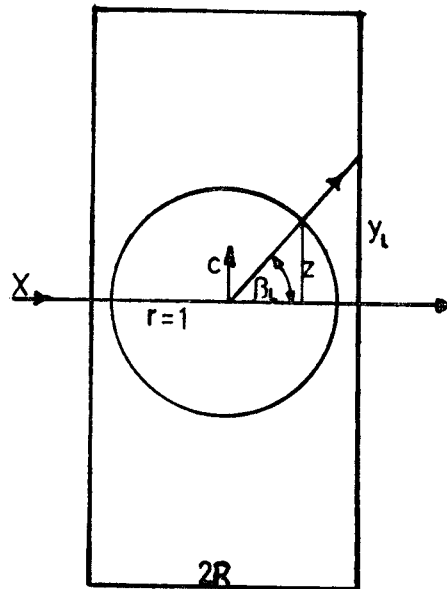
Sa slike 2.5. vidimo da je $\operatorname{tg}\beta_l = \frac{y_l}{R} = \frac{2y_l}{2R}$ te dobijamo:

$$c(\text{\AA}) = \frac{l \cdot \lambda(\text{\AA})}{\sin \operatorname{arctg} \frac{2y_l}{2R}} \quad 2.7.a$$

ili

$$c(\text{\AA}) = \frac{l \cdot \lambda(\text{\AA})}{y_{2l}(\text{cm})} \cdot (D^2(\text{cm}) + y_{2l}^2(\text{cm}))^{1/2} \quad 2.7.b$$

gde je y_{2l} rastojanje izmedju (hkl) i $(h\bar{k}l)$ slojnih linija.



Slika 2.5.

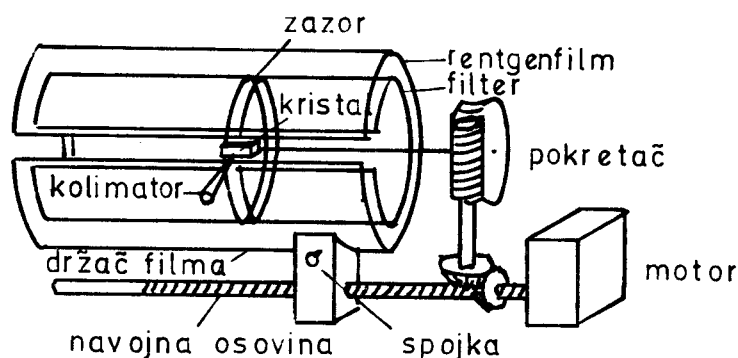
Zbog uštede u energiji i vremenu najčešće se kristal ne rotira za svih 360° nego samo u intervalu od oko $\pm 30^\circ$ oko nekog srednjeg položaja.

Sa oscilatornih snimaka se pomoću rasporeda difrakcionih tačaka mogu odrediti i neki elementi simetrije kao što su: l , \bar{l} , m_x , m_y , mm .

2.3. Weissenberg-ova metoda

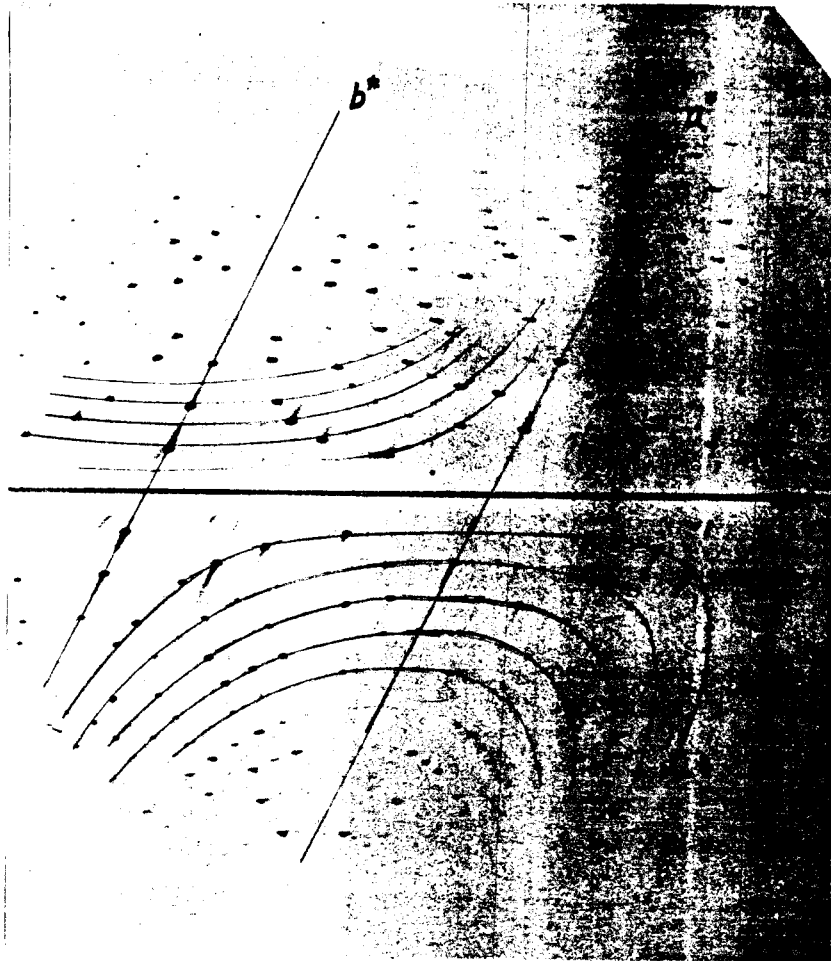
Kod Weissenberg-ove kamere pogodnim rešenjem (Stoe i Euraf-Nonins kamere) omogućeno je da se kamera translatorno pomera u pravcu ose oscilovanja kristala. Ova dva kretanja su strogo sinhronizovana. Ovim postupkom se uklanja preklapanje refleksija i omogućeno je pogodnije indeksiranje refleksa, što je kod obične oscilatorne metode vrlo teško izvesti. Weissenberg-ova metoda omogućuje potpuno određivanje parametara elementarne ćelije kao i njenih uglova.

Na slici 2.6. šematski je prikazana Weissenberg-ova kamera.



Slika 2.6. Weissenberg-ova kamera.

Kamera se postavlja najčešće tako da osa valjka bude u horizontalnom položaju. Ta osa je ujedno i osa oscilovanja kristala. Uzdužna pukotina na kameri omogućuje nesmetano kretanje kamere levo i desno, a da pri tome kolimator stoji u mestu. Između filma i uzorka nalaze se dva prstenasta apsorbera, koji sa filma uklanjaju sve reflekske, sem jednog slojnog refleksa, najčešće 0-tog ili 1-og. Zbog pomeranja kamere ti refleksi se neće naći samo na jednoj liniji već će se raspoređiti po čitavoj površini filma. Pošto je translatorno kretanje kamere strogo sinhronizovano sa oscilovanjem kristala, raspored refleksa na razvijenom filmu imaće karakterističan izgled (Slika 2.7.).



Slika 2.7.: Snimak 0-te slojne linije, c-ose kristala 3-p tolil-1,3,4,5,6,7, heksahidrobenzo /c-furan-1- on-a.

Ako za osu oscilovanja kristala izaberemo c-osu i ako smo pomoću prstenaste pukotine izabrali reflekse nulte slojne linije, onda će se na filmu pojaviti refleksi tipa (hk0). Sa slike 2.7. se vidi da se slika ponavlja na svakih 90 mm duž horizontale. To se javlja zbog toga što je sinhronizacija kretanja kamere napravljena tako da se kamera pomeri 1 mm translatorno dok se kristal obrne 2° . To znači da će se za 90 mm translatornog kretanja kristal obrnuti 180° a refleks koji dobijemo biće na 360° (kod centrosimetričnih kristala osa b^* je ista sa $-b^*$ osom).

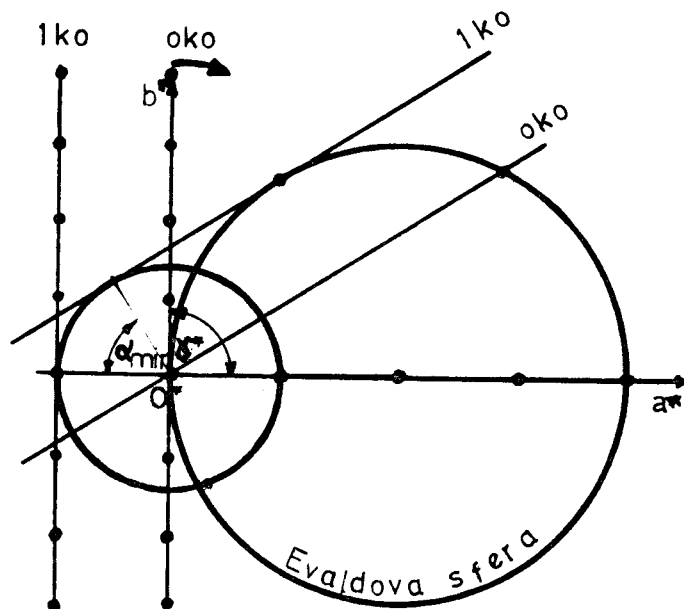
Refleksi tipa (h00) i (0k0) u ovom slučaju ležaće duž paralelnih pravih koje će u odnosu na horizontalu graditi ugao : Φ

$$\Phi = \arctg \frac{2 \cdot \Delta R(mm)}{90(mm)} = \arctg 2 = 63^\circ 26' 6'' \quad 2.8.$$

jer je prečnik kamere standardizovan i on iznosi 57,2958 mm.

Refleksi tipa (h10) ili (h20) itd ležće na krivim linijama u obliku slova U.

Posmatrajmo oscilatornu ravan koja je normalna na osu rotacije "c". U toj ravni leže recipročne ose a^* i b^* pod uglom γ^* (kod monokliničkog sistema $\gamma^*=90^\circ$). Prilikom rotacije kristala oko c ose (Slika 2.8.) u pravcu strelice prava sa refleksima tipa (1k0) u početku neće seći Evaldovu sferu. Dakle postoji i neki minimalni ugao rotacije α_{min} , da bi ova prava došla u položaj tangente na Evaldovu sferu. Kod dalje rotacije kristala prava sa refleksima (1k0) seći će uvek u dve tačke Evaldovu sferu što znači da ćemo na filmu uvek dobiti dva refleksa tipa (1k0) koja su na jednakoj visini u odnosu na horizontalu. Veličina ugla α_{min} zavisi od indeksa h, tj. od slojne linije o kojoj se radi.



Slika 2.8.

Nastajanje ovih niza refleksa u obliku slova U, za ose a^* , $-a^*$ i b^* , može se objasniti na isti način.

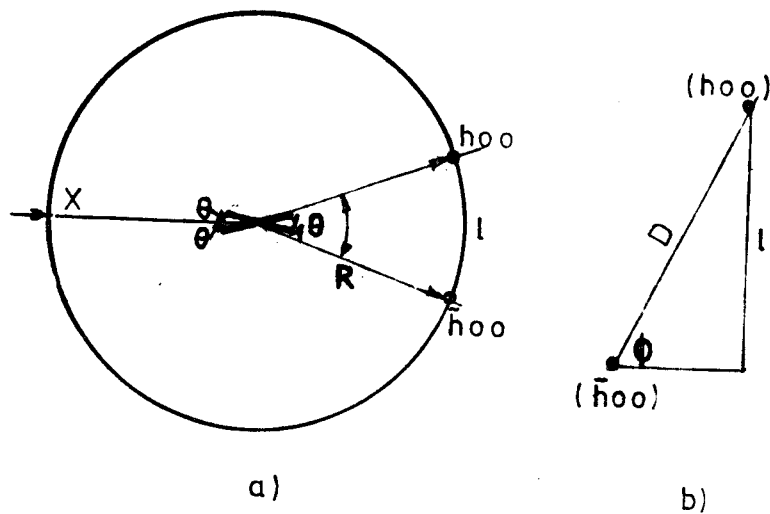
Sa snimka nultih slojnih linija moguće je odrediti vrednosti periode uglova, kao i neke zakone pogašenja a sve ovo nam omogućuje i određivanje prostorne grupe kojoj kristal pripada.

Na slici 2.9. ukazano je na postupak određivanja periode. Sa slike a) dobijamo:

$$360^\circ : 4\theta = 2\pi R : l \quad 2.9.$$

a sa slike b):

$$l = D \sin \Phi \quad 2.10.$$



Slika 2.9.

Kombinujući ove dve relacije dobijamo:

$$\theta = \frac{360^\circ \cdot D \cdot \sin \Phi}{8 R \pi} \quad 2.11.$$

odnosno,

$$\theta (^\circ) = 0,447 D(mm), \quad 2.12.$$

a iz Bragg-ovog uslova za refleksiju:

$$a(\text{Å}) = \frac{h \lambda(\text{Å})}{2 \cdot \sin (0,447 D(mm))} \quad 2.13.$$

Dakle, mereći rastojanja D između ($h00$) i ($\bar{h}00$) refleksa možemo odrediti periodu a (odnosno za rastojanja između ($0k0$) i ($0\bar{k}0$) - periodu b), na nultim slojnim snimcima.

Odredjivanje ugla između recipročnih osa može se odrediti iz linijskog rastojanja između osa: a^* i b^* . Ako ose a^* i b^* ne bi zaklapale prav ugao (slika 2.8. ; $\gamma < 90^\circ$), onda bi osa b^* brže došla u položaj kolinearan sa upadnim zrakom, te bi paralelne prave a^* i b^* bile proporcionalno bliže jedna drugoj:

$$\gamma^*(^\circ) = 90 \cdot \frac{l(mm)}{45} = 2 \cdot l(mm) \quad 2.14.$$

gde je l (mm) rastojanje između osa a^* i b^* na Weissenberg- ovom snimku duž ose pomeranja kamere.

Za lakše indeksiranje refleksa služi tkz. Weissenberg-ova mreža za ortogonalne sisteme (u našem slučaju $\gamma^* = 90^\circ$).

2.4. Veza između gustine kristala i broja molekula u elementarnoj ćeliji. Rendgenska gustina.

Gustina kristala je jedna od njenih bitnih karakteristika. Slaganje između eksperimentalne i kalkulisane vrednosti ukazuje na tačnost odredjivanja zapremine elementarne ćelije prostorne grupe i pretpostavljene bruto formule. Elementarna ćelija može sadržati samo celi broj molekula Z. On se može izračunati preko formule:

$$Z = \frac{V_C \cdot D_E \cdot N_A}{M_C} \quad 2.15.$$

gde je V_C - računata zapremina elementarne ćelije, D_E - eksperimentalna određena gustina kristala, N_A - Avogadro-ov broj i M_C - računata molarna masa kristala. Broj Z ne samo da mora biti ceo broj, već u zavisnosti kom kristalografskom sistemu pripada kristal, mora zadovoljiti i dodatne uslove. Na primer: za rombički (otorombični) i monoklinički kristalni sistem $Z=2n$, gde je $n \in \mathbb{N}$, a za trigonalni i hexagonalni sistem $Z=3n$.

Ako Z jako odudara od ovih brojeva i ako se posle ponovnog merenja gustine i rendgenodifrakcione analize, pokažu da su parametri, uglovi, prostorna grupa, V_C i D_E , tačni, onda se dolazi od zaključka da je jedino netačan podatak u formuli 2.15. veličina M_C .

To dovodi do zaključka da je broj atoma u bruto formuli bitno različit od pretpostavljenog. Iz formule 2.15. se dobija za gustinu kristala:

$$D_R = \frac{Z' \cdot M_C}{N_A \cdot V_C} \quad 2.16.$$

gde je Z' zaokruženi celi broj Z dobijen iz relacije 2.15. (uz uslov koji odgovara datom kristalografskom sistemu), a D_R tkz. rendgenska gustina kristala. Odudaranje vrednosti D_R od D_E može biti iz više razloga: greške pri određivanju periode, uglova, nesavršenosti kristala ili netačno određene bruto formule.

2.5. Određivanje gustine monokristala metodom lebdenja

Ova metoda - izospecifičnih tečnosti, pogodna je u slučaju kada se raspolože samo sa nekoliko sićušnih zrnaca nedovoljne mase za piknometarsko merenje. Metoda se primenjuje kod kristala čija gustina ne prelazi $4,5 \text{ Mg/m}^3$ (kod organskih kristala ona se kreće od $1,0$ do $1,4 \text{ Mg/m}^3$).

Metod je zasnovan na principima Arhimedovog zakona: u stanju kad kristal lebdi u nekoj tečnosti sila potiska kristala je jednaka njenoj težini što znači da su gustina tečnosti i kristala jednake, te se zato umesto gustine kristala piknometrom određuje gustina tečnosti. Tečnosti koje se mogu koristiti su date u tabeli 2.1.:

Tabela 2.1.

R.BR.	TEČNOST	D (Mg/m^3)
1.	bromoform ($\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_4$)	2,91
2.	metilenjodid (CH_2J_2)	3,33
3.	Tuleova tečnost (vodeni rastvor HgJ_2 i KJ)	3,196
4.	Kleričijeva tečnost (mešavina talijummanolata i talijumformijata)	4,2-5
5.	Hloroform (ugljentetrahlorid)	1,42
6.	Benzol (n-hexan)	$\approx 0,90$
7.	Vodeni rastvor NaCl	1-1,25



Poslednje tri tečnosti u tabeli 2.1. se koriste kod organskih kristala.

Postupak pri radu svodi se na sledeće: U mešavinu tečnosti ili rastvor se stavi monokristal. U tečnost se pažljivo dodaje redja ili gušća tečnost u zavisnosti od toga da li kristal tone ili pliva. Dodavanje druge tečnosti se završi kad kristal počne da lebdi u tečnosti. Pomoću analitičke vage se izvrše dva merenja: m_p - masa praznog piknometra i m_t - masa piknometra napunjenog zadnjom mešavinom tečnosti. Gustinu izračunavamo pomoću formule:

$$D_E = \frac{m_t - m_p}{V_p} \quad 2.17.$$

gde je V_p poznata zapremina piknometra.

Prilikom rada treba obratiti pažnju na više stvari. Za merenje treba izabrati što pravilnije monokristale, bez pukotina i mehurića vazduha u unutrašnjosti. To se proverava pod mikroskopom. Uzimajući veći broj kristala i podešavajući gustinu tečnosti najgušćem kristalu (onaj koji najviše tone) može se ovaj problem dobrim delom ublažiti. S druge strane tečnosti sa kojima se radi mogu biti otrovne (nadražuju kožu i sluzokožu) te maksimalno treba izbegavati dodir i udisanje njihovih para.

2.6. Eksperimentalni rezultati

2.6.1. Gustina kristala određena metodom lebdenja

Gustina svih kristala iz grupe (tabela 1.1.) određivana je metodom lebdenja pomoću vodenog rastvora NaCl. Rezultati su prikazani u tabeli 2.2.

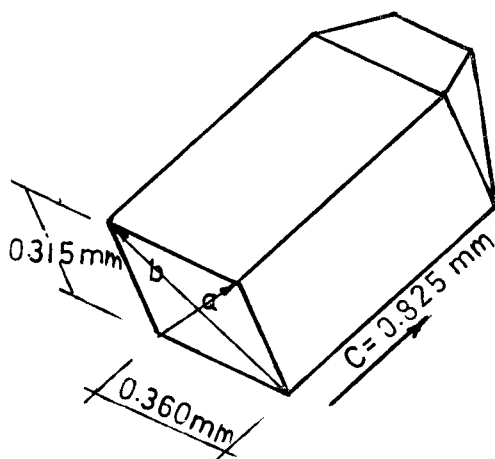
Tabela 2.2.

OZNAKA	$m_p (10^{-3} \text{kg})$	$m_t (10^{-3} \text{kg})$	$V_p (10^{-6} \text{m}^3)$	$D_E (\text{Mg/m}^3)$
I	10,190(5)	22,590(5)	10	1,240(1)
II	3,850(5)	6,340(5)	2	1,245(4)
III	3,850(5)	6,330(5)	2	1,240(4)
IV	10,190(5)	22,375(5)	10	1,218(1)

Vrednosti u zagradama u kolonama za m_t i m_p su greške merenja, a u koloni D_E su greške izračunate kao srednje kvadratne greške.

2.6.2. Obrada oscilatornog snimka

Veličina kristala koji smo merili je manja od 1 mm. Oblik kristala je prikazan na slici 2.10. Poprečni presek kristala je paralelogram čiji je jedan ugao nešto manji od 120° . Orientacija kristala vršena je duž pravaca c i b prikazanih na slici. Radni uslovi rendgenskog aparata dati su u tabeli 2.3..

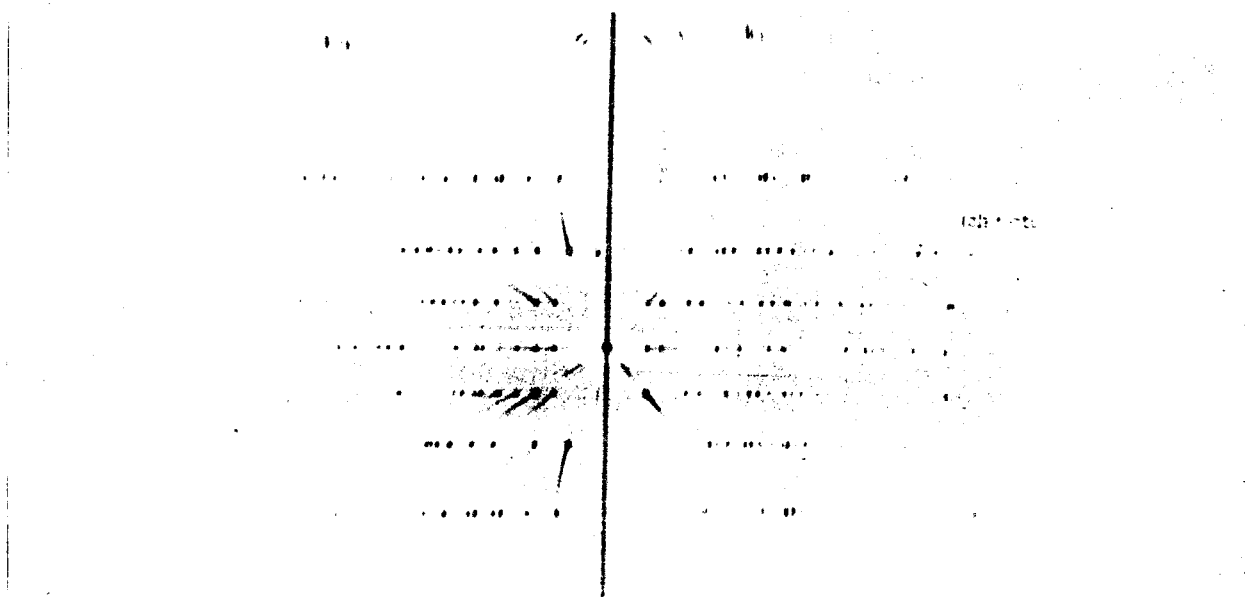


Slika 2.10.

Tabela 2.3.

Talasna dužina zračenja	$\lambda \text{ CuK } \alpha = 1,54178 \text{ \AA}$
Filter	Ni
Napon	V=30kV
Jačina struje	I= 30 mA
Položaj oscilacija	25 °
Interval oscilacija	$\pm 17^\circ$
Vreme rada	3h
Prečnik kamere	2R=5,73cm

Orientacija kristala duž "c" ose dala je rezultate date na slici 2.11. i obradjene u tabeli 2.4. Vrednost za c izračunava se pomoću formule 2.7. a ili b.

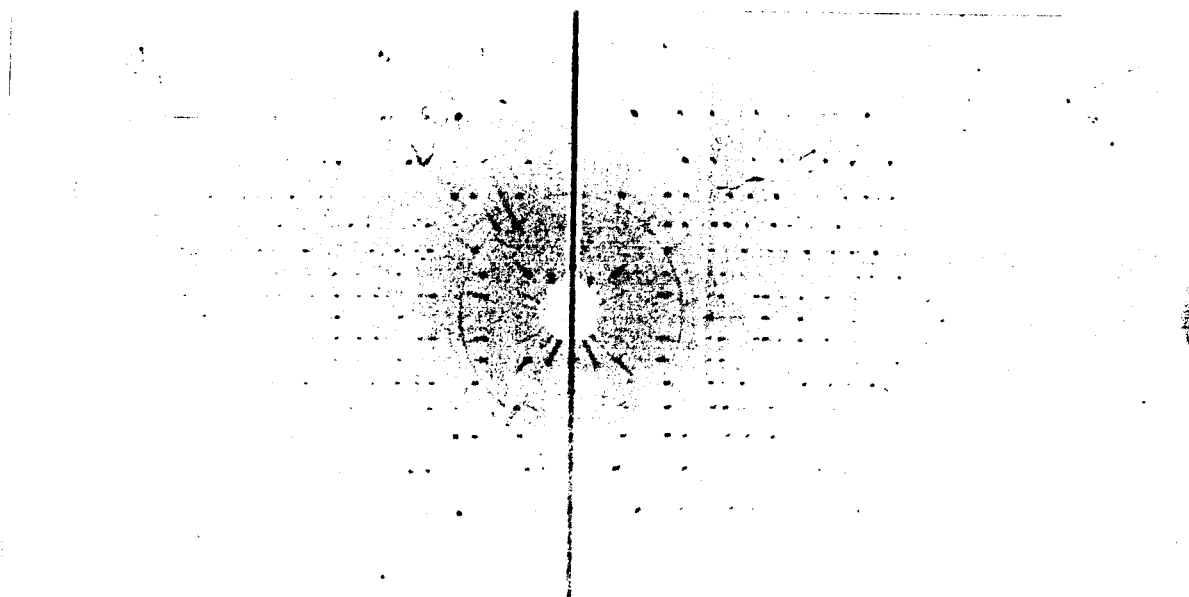


Slika 2.11.

Tabela 2.4.

R.B.	OZNAKA LINIJE	POLOŽAJ (mm)	OZNAKA LINIJE	POLOŽAJ (mm)	l	RAZLIKA y _{2l} (mm)	c (Å)
1.	y ₁₁	253,94 (1)	y _{d1}	210,36 (1)	3	43,58 (2)	7,640 (2)
2.	y ₁₂	244,48 (1)	y _{d2}	219,10 (1)	2	25,38 (2)	7,614 (2)
3.	y ₁₃	237,62 (1)	y _{d3}	225,82 (1)	1	11,80 (2)	7,643 (10)
SREDNJA VREDNOST							7,632 (6)

Orientacija kristala duž ose b (slika 2.10.) dala je sledeće rezultate (Slika 2.12. i tabela 2.5.):



Slika 2.12.

Tabela 2.5.

R.B.	OZNAKA LINJE	POLOŽAJ (mm)	OZNAKA LINJE	POLOŽAJ (mm)	k	RAZLIKA y_{2k} (cm)	b(Å)
1.	y ₁₁	201,10 (1)	y _{d1}	241,48 (1)	6	4,038 (2)	16,06 (1)
2.	y ₁₂	205,64 (1)	y _{d2}	237,16 (1)	5	3,158 (2)	15,99 (1)
3.	y ₁₃	209,56 (1)	y _{d3}	233,42 (1)	4	2,386 (2)	16,04 (2)
4.	y ₁₄	212,90 (1)	y _{d4}	230,22 (1)	3	1,732 (2)	15,99 (4)
5.	y ₁₅	216,18 (1)	y _{d5}	227,30 (1)	2	1,112 (2)	16,19 (5)
6.	y ₁₆	218,82 (1)	y _{d6}	224,34 (1)	1	0,552 (2)	16,08 (6)
SREDNJA VREDNOST							16,07 (4)

Snimak "b" ose je simetričan u odnosu na nultu slojnu liniju što znači da kristal ima ogledalsku ravan normalnu na "b" osu. Vrednosti za "b" periodu računane su pomoću formule

$$b(\text{Å}) = \frac{k \cdot \lambda(\text{Å})}{y_{2k}(\text{cm})} (D^2(\text{cm}) + y_{2k}^2(\text{cm}))^{1/2} \quad 2.18.$$

2.6.3. Obrada Weissenberg-ovog snimka

Radni uslovi za rendgenski aparat su date tabelom 2.3., a rezultati snimanja su prikazani na slici 2.7. i u tabelama: 2.6. i 2.7.

Tabela 2.6.: Merenja izvršena za "a" periodu.

R.B.	POLOŽAJ ($h00$) REFLEKSA (mm)	POLOŽAJ ($\bar{h}00$) REFLEKSA (mm)	h	a (Å)
1.	278,72 (1)	238,38 (1)	4	9,957 (11)
2.	268,50 (1)	248,70 (1)	2	10,016 (30)
SREDNJA VREDNOST				9,986(27)

Tabela 2.7.: Određivanje "b" periode.

R.B.	POLOŽAJ ($0k0$) REFLEKSA (mm)	POLOŽAJ ($0\bar{k}0$) REFLEKSA (mm)	k	b (Å)
1.	257,26	220,50	6	16,344
2.	250,94	226,96	4	16,571
3.	244,80	232,26	2	15,777
SREDNJA VREDNOST				16,231

Ugao γ^* sa Weissenberg-ovog snimka daje vrednost od 90° .

2.6.4. Podaci za periode i uglove dobijene difraktometrom i precesionom kamerom.

Tabela 2.8.

R.B.	PODATAK	PRECESIONA KAMERA	DIFRAKTOMETAR
1.	a	10,150 Å	10,129 (2)Å
2.	b	16,173 Å	16,162 (3)Å
3.	c	7,749 Å	7,673 (2) Å
4.	α	-	90 °
5.	β	93,43 °	91,94 (2) °
6.	γ	90,10 °	90 °

Kristal je snimljen pomoću četvorokružnog automatskog difraktometra za monokristale sa grafitnim monohromatorom tipa Philips PW 1100 u Zagrebu ($\lambda_{CuK\alpha} = 1,54178 \text{ \AA}$).

2.6.5. Određivanje kristalografskog sistema i prostorne grupe kristala.

Kristal 3-p-tolil-1,3,4,5,6,7 heksahidrobenzo/c/-furan-1-on pripada monokliničkom kristalografskom sistemu sa periodama datim u tabeli 2.8. izmerene pomoću difraktometra. Sa Weissenberg-ovog i precesionog snimka ustanovljeno je da se javljaju sistematska pogašenja za refleksije tipa:

$$0k0 \text{ za } k=2n+1$$

$$h00 \text{ za } h=2n+1$$

$$h0l \text{ za } h+l=2n+1$$

hkl nema uslova

Prema International Tables for X-ray Crystallography ova systemska pogašenja karakteristična su za centrosimetričnu prostornu grupu $P2_1/n$. Ova grupa ima zavrtnajsku osu drugog reda 2₁ duž kristalografske ose "b" i klizeću ravan simetrije normalnu na spomenutu osu (klizanje se vrši duž dijagonale pravaca a-c). Ovi elementi simetrije daju sledeće koordinate za ekvivalentne položaje atoma u elementarnoj ćeliji:

$$x, y, z, \quad ; \quad \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z \quad ; \quad \bar{x}, \bar{y}, \bar{z} \quad \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$$

2.6.6. Odredjivanje rendgenske gustine

Kristalografski podaci, dobijeni difraktometrom (tabela 2.8.) i uslovi sistematskih pogašenja ukazuju na monoklinički sistem za koji se zapremina elementarne ćelije izračunava preko formule:

$$V_c = abc \cdot \sin\beta \quad 2.19.$$

Eksperimenti su dali rezultate $V_c = 1255,388 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$. Iz bruto formule $C_{22} H_{21} NO_3$ (tabela 1.1.) se za molarnu masu kristala dobija 347,414 kg/kmol, a za broj molekula u elementarnoj ćeliji $Z=2,62$ (relacija 2.15.). Pri izračunavanju Z koristila sam vrednost za $D=1,218 \text{ Mg/m}^3$ (tabela 2.2.). Za vrednost Z'izabrala sam broj 4, a to znači da molarna masa kristala mora da bude znatno manja:

$$M_c = \frac{D \cdot N_A \cdot V_C}{Z} = 240 \text{ kg/kmol}$$

To znači da od mase molekula treba oduzeti približno 9 težih atoma. Varijanta koja je najprihvatljivija, jer je to kasnije pokazala i Fourier-ova mapa u direktnoj metodi, daje bruto formulu:



sa molarnom masom 228,291 kg/Kmol. Rendgenska gustina ovog kristala sa novom bruto formulom biće:

$$D_r = 1,208 \text{ Mg/m}^3$$

što ukazuje na dobro slaganje sa eksperimentalnom vrednošću. Svi dobijeni rezultati složeni su u tabeli 2.9.

Tabela 2.9.: Kristalografski podaci kristala sa novom bruto formulom.

Hemijska bruto formula	$C_{15}H_{16}O_2$
Relativna molekulska masa	228,291
Kristalografski sistem	monoklinički
Parametri elementarne ćelije	$a = 10,129 (2) \text{ \AA}$
	$b = 16,162 (3) \text{ \AA}$
	$c = 7,673 (2) \text{ \AA}$
	$\beta = 91,94 (2)^\circ$
Zapremina elementarne ćelije	$V_c = 1255,388 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$
Izmerena gustina	$D_e = 1,218 (1) \text{ Mgm}^{-3}$
Rendgenska gustina	$D_R = 1,208 \text{ Mgm}^{-3}$
Broj molekula u elementarnoj ćeliji	$Z = 4$
Broj elektrona u elementarnoj ćeliji	$F(000) = 488,00$
Uslovi za sistematska pogašenja	$h00 \quad h=2n+1$
	$0k0 \quad k = 2n+1$
	$h0l \quad h+l=2n+1$
	$hkl \quad \text{nema uslova}$
Prostorna grupa	$P2_1/n$
Simetrijska kartica	$0,5 -x ; 0,5 +y ; 0,5 -z$

3. Rešavanje molekulske strukture novosintetizovanog jedinjenja

3.1. Uvod

Rasejanje x-zraka na atomima neke supstance direktno zavisi od gustine elektronskog oblaka u omotaču datog atoma. Pošto su atomi u kristalu periodično raspoređeni to će i raspodela elektronske gustine u kristalu biti periodična funkcija. Ona se može predstaviti u obliku trodimenzionog Fourier-ovog reda:

$$\rho(x,y,z) = V^{-1} \sum_h \sum_k \sum_l F(hkl) \exp(-2\pi i (hx + ky + lz)) \quad 3.1.$$

gde je V-zapremina elementarne ćelije; x, y i z - frakcije (relativne) atomske koordinate unutar elementarne ćelije; a F(hkl)-strukturni faktor za odredjen skup ravni (hkl) sa kojih potiče refleksi. Nulti član sume F(000)=N je ukupan broj elektrona u elementarnoj ćeliji. Strukturni faktor F(hkl) je kompleksna veličina sa amplitudom |F(hkl)| i fazom $\alpha(hkl)$:

$$F(hkl) = |F(hkl)| \exp(i \alpha(hkl)) \quad 3.2.$$

$$F(hkl) = A(hkl) + iB(hkl) \quad 3.3.$$

$$\alpha(hkl) = \arctg(B(hkl)/A(hkl)) \quad 3.4.$$

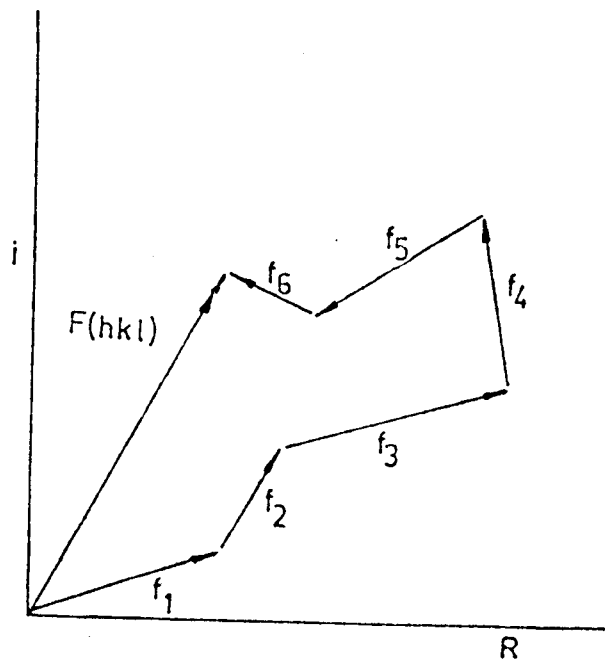
On predstavlja meru moći rasejanja x-zraka po jediničnoj ćeliji i može se predstaviti grafički (slika 3.1.) i analitički u eksponencijalnom obliku:

$$F(hkl) = \sum_j f_j \exp(2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)) \quad 3.5.$$

gde je f_j - faktor rasejanja j-tog atoma sa koordinatama x_j, y_j, z_j .

Atomski faktor rasejanja je bezdimenziona veličina a definiše se kao odnos amplitude talasa rasejanog sa atoma i amplitude talasa rasejanog sa slobodnih elektrona. Može se prikazati grafički (slika 3.2.) i pomoću formule:

$$f_j = f_{j0} \exp(-B_j (\sin\theta / \lambda)^2) \quad 3.6.$$

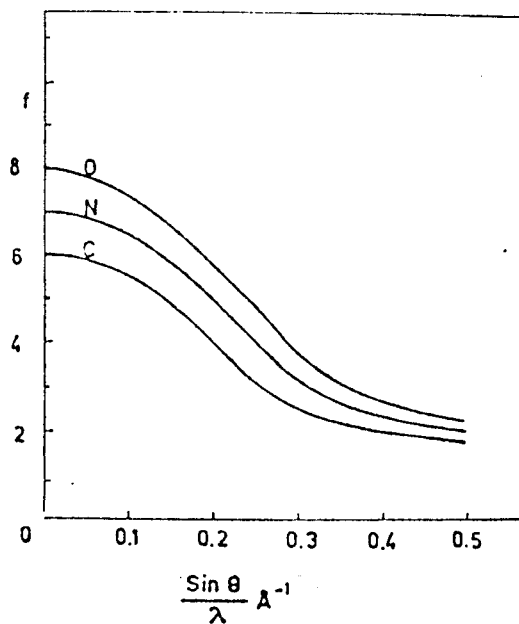


Slika 3.1.

Slika 3.1.

gde je $f_{j0} = Z$ - ukupan broj elektrona u j -tom atomu; θ - ugao rasejanja;

$B_j = 8\pi^2 \overline{U_j^2}$ - Debye-Waller-ov temperaturski faktor, koji određuje veličinu amplitude izotropnih temperaturskih vibracija.



Slika 3.2.

3.2. Uticaj temperaturskog faktora na strukturni faktor

U opštem slučaju za kristal, koji se može smatrati idealnim hamonijskim oscilatorom, može napisati da je temperaturski faktor anizotropskih oscilacija proporcionalan izrazu:

$$T(u_j) = \exp(-h^T \beta h) \quad 3.7.$$

što odgovara izrazu:

$$\exp(-(\beta_{11} h^2 + \beta_{22} k^2 + \beta_{33} l^2 + 2\beta_{12} hk + 2\beta_{13} hl + 2\beta_{23} kl)) \quad 3.8.$$

U izrazu 3.7. je sa h označena matrica kolona $\begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}$, β - simetrična matrica anizotropnih temperaturskih koeficijenata, definisanih u odnosu na ose recipročne rešetke (3.9.). Tri (β_{11} , β_{22} , β_{33}) od šest faktora definišu veličine glavnih osa elipsoida termalnih vibracija, a preostala tri orijentaciju ovih osa u prostoru.

$$\beta = \begin{pmatrix} \beta_{11} & \beta_{12} & \beta_{13} \\ \beta_{12} & \beta_{22} & \beta_{23} \\ \beta_{13} & \beta_{23} & \beta_{33} \end{pmatrix} \quad 3.9.$$

Da bismo dobili pravu sliku Decartes-ovom koordinatnom sistemu koji je ortogonalan, potrebno je izvršiti transformaciju matrice β pomoću matrice F :

$$F = \begin{pmatrix} 1/a^* & -\cot\gamma^*/a^* & a\cos\beta \\ 0 & 1/(b^*\sin\gamma^*) & b\cos\alpha \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix} \quad 3.10.$$

$$B = \frac{1}{2\pi^2} F^T \beta F \quad 3.11.$$

B je simetrična matrica oblika:

$$B = \begin{pmatrix} U_{11} & U_{12} & U_{13} \\ U_{12} & U_{22} & U_{23} \\ U_{13} & U_{23} & U_{33} \end{pmatrix} \quad 3.12.$$

i ona sa temperaturskim faktorom povezana preko izraza:

$$\exp(-2\pi^2 \mathbf{H}^T \mathbf{B} \mathbf{H}) \quad \vec{H} = \vec{G} \quad 3.13.$$

ili, 3.14:

$$\exp(-2\pi^2 (U_{11}a^{*2}h^2 + U_{22}b^{*2}k^2 + U_{33}c^{*2}l^2 + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*))$$

gde su U_{ij} - temperaturski faktori izraženi u funkciju srednjeg kvadrata elongacija temperaturskih oscilacija. Anizotropni temperaturski faktori se često prikazuju preko ekvivalentne vrednosti U_{eq} :

$$U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} \vec{a}_i^* \vec{a}_j^* \vec{a}_i \vec{a}_j \quad 3.15.$$

koja u slučaju monoklinskog sistema ima oblik

$$U_{eq} = \frac{1}{3} \left(\frac{U_{11} + U_{33}}{\sin^2 \beta} + U_{22} + \frac{2U_{13} \cos \beta}{\sin^2 \beta} \right) \quad 3.15.a$$

Zamenimo li ove vrednosti u izraz 3.14., dobijemo:

$$\exp\left(-\pi^2 \frac{U_{eq}^2}{4\pi^2} (a^{*2}h^2 + b^{*2}k^2 + c^{*2}l^2 + 2a^*b^* \cos \gamma^* + \dots)\right) \quad 3.16.$$

$$\text{gde je } (a^{*2}h^2 + b^{*2}k^2 + c^{*2}l^2 + 2a^*b^* \cos \gamma^* + \dots) = |\vec{G}(hkl)|^2 \quad 3.17.$$

Znajući dalje da je:

$$|\vec{G}(hkl)| = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} = \frac{2\pi}{d(hkl)} \quad 3.18.$$

možemo za izraz 3.16. dalje pisati:

$$\exp\left(-2\pi^2 \frac{U_{eq}^2}{4\pi^2} \frac{16\pi^2 \sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) = \exp\left(-B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) \quad 3.19$$

gde $B = 8\pi^2 U_{eq}^2$ - predstavlja Debye-Waller-ov faktor (relacija 3.6.), koji određuje veličinu amplitude izotropnih temperaturskih vibracija za odgovarajući atom. U tom slučaju je B jednostavna matrica:

$$B = \frac{1}{4\pi^2} \begin{pmatrix} U_{eq}^2 & 0 & 0 \\ 0 & U_{eq}^2 & 0 \\ 0 & 0 & U_{eq}^2 \end{pmatrix} \quad 3.20$$

što znači da se vibracije više sferno simetrično oko zadatih položaja atoma.

Rešavanjem svojstvenog problema matrice B , ova se može dovesti u dijagonalan oblik:

$$B' = \begin{pmatrix} B_{11} & 0 & 0 \\ 0 & B_{22} & 0 \\ 0 & 0 & B_{33} \end{pmatrix} \quad 3.21.$$

Onda će matrica B' zadovoljavati prostornu jednačinu elipsoide:

$$\frac{u_1^2}{B_{11}} + \frac{u_2^2}{B_{22}} + \frac{u_3^2}{B_{33}} = 1 \quad 3.22.$$

gde su u_1 , u_2 i u_3 Decartes-ove komponente trenutnih pomeranja j -tog atoma usled termičkih vibracija. One su sa funkcijom gustine verovatnoće povezane preko formule:

$$p_j(u) = \left(\frac{\det B^{-1}}{8\pi^3} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{1}{2} u^T B u \right) \quad 3A$$

gde konstanta normiranja $\left(\frac{\det B^{-1}}{8\pi^3} \right)^{1/2}$ osigurava uslov da je $\int p_j(u) d^3u = 1$

Očigledno je da veličine B_{11} , B_{22} i B_{33} određuju veličinu glavnih osa te elipsoide.

Broj anizotropskih koeficijenata temperaturskog faktora β_{ij} se sa 6 može smanjiti na 4,3,2 ili 1. Tome je razlog simetrija prostorne grupe. Tabela ovih restrikcija data je u International Tables of X-ray Crisstallography.

Ako se osim harmonijskih oscilacija uzmu u obzir i anharmonijski efekti onda se elipsoid termalnih vibracija pretvara u površinu višeg reda.

Izraz 3.8. ustvari predstavlja eksponencijalni deo atomskog faktora dotičnog atoma, koji dalje utiče na opšti strukturni faktor $F(hkl)$.

3.3. Fazna problematika

Odredjivanje funkcije gustine naelektrisanja u kristalnoj rešetci, a time i položaji pojedinih atoma svodi se na dva problema:

- 1) Odredjivanje amplitude strukturnog faktora $|F(hkl)|$,
- 2) Izračunavanje faza strukturnog faktora (hkl) - tkz. FAZNI PROBLEM.

Prvi problem se može rešiti eksperimentalnim putem: mereći intenzitete pojedinih refleksa. Naime, intenzitet rasejanog zraka i amplituda strukturnog faktora povezane su relacijom:

$$I(hkl) = k |F(hkl)|^2 LP(\theta) A(\theta) \quad 3.23.$$

gde je $LP(\theta)$ - Lorenc - polarizacioni faktor koji za monokristale iznosi:

$$LP(\theta) = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin 2\theta} \quad 3.24.$$

$A(\theta)$ je apsorpcioni faktor, k - proporcionalna konstanta. Iz relacije 3.23. dobijamo da je:

$$|F(hkl)| = \pm \sqrt{I} \cdot \text{const} \quad 3.25.$$

gde o znaku strukturnog faktora ne znamo ništa. Kod centro simetričnih kristala (zadati kristal kristališe u centrosimetričnoj prostornoj grupi), strukturni faktor $F(hkl)$ je realna veličina, što znači da je $B(hkl) = 0$ (relacija 3.3.), a ovo povlači za sobom to da faza može uzimati samo dve vrednosti 0° i 180° , tj. može imati pozitivnu ili negativnu vrednost. Ovo znači da se ceo fazni problem sveo samo na odredjivanje znaka strukturnog faktora.

Postoji više metoda rešavanja faznog problema:

1) Direktni metodi - kod kojih se direktno koriste rezultati izmerenih intenziteta pojedinih refleksa, da bi se odredile faze.

2) Indirektne metode - kod kojih se do informacija o fazi dolazi posrednim putem:

- Metoda teškog atoma - gde je potrebno da u elementarnoj ćeliji postoji nekoliko atoma koji imaju znatno veću masu (i broj elektrona) od ostalih

- Metod izomorfne zamene - koristimo kod izomorfni jedinjenja. To su jedinjenja koja imaju bliske parametre elementarne ćelije ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$), istu prostornu grupu, slične hemijske formule i slične jonske radijuse na analognim mestima u molekulu. Metod se sastoji u upoređivanju intenziteta i faza refleksa dobijenih sa teških atoma u izomorfima. Položaji teških atoma su pri tome poznati.

3.4. Direktni metodi

Ovo je jedna od najbitnijih metoda u struktornoj analizi, koja je osmišljena zahvaljujući I. Karle-u i H. Hauptman-u (1985. Nobelova nagrada za hemiju). Direktna metoda se koristi najčešće kada se u elementarnoj ćeliji nalaze atomi koji imaju približno iste mase (npr. C, N, O). Osnovne pretpostavke od kojih se polazi pri rešavanju su:

1) Funkcija elektronske gustine $\rho(x, y, z)$ je svuda pozitivna veličina,

2) U ovoj funkciji se nalaze lokalni i nezavisni ekstremi, oko kojih se elektronska gustina raspoređuje sferno simetrično.

U prvim koracima se mogu zanemariti oni delovi funkcija elektronske gustine koji se nalaze između tih pikova. Njihova vrednost se uzima da je 0, a vrednosti pikova treba da je proporcionalna sa rednim brojem atoma. Ovakvom tipu Furierovih radova odgovaraju normalizovani strukturni faktori:

$$|E(hkl)| = \left(\frac{I(hkl) \exp(B \sin^2 \theta / \lambda^2)}{\sum_j f_j^2} \right)^{1/2} \quad 3.26.$$

Tako dobijamo $2n$ jednačina (n je broj refleksija), dok je broj nepoznatih $n+3N$, gde je N broj atoma u elementarnoj ćeliji, $3N$ broj koordinatnih parametara (n je broj refleksija, a to je i broj faza). Kod kristala koji dobro reflektuju zrake odnos ova dva broja n/N je između 50 i 100.

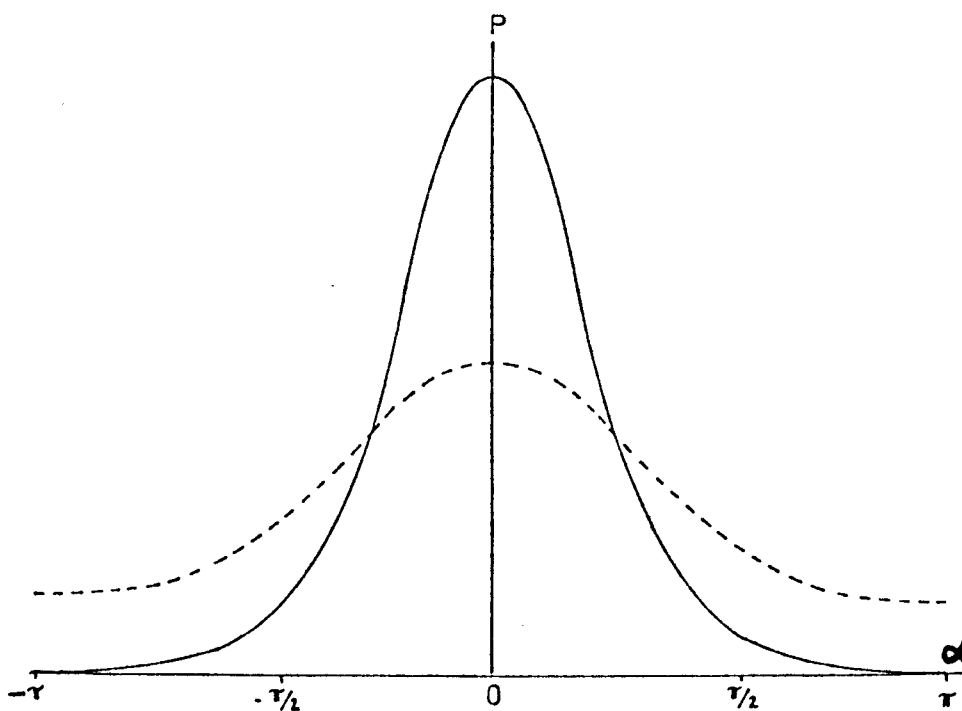
Teorija verovatnoće

Vrednost pojedinih faza, zavise od sistema izabranih osa, te zbog toga se umesto da se traži vrednost faze, traže tzv. "Strukturne invarijante". to su linearne kombinacije faza:

$$\alpha_3 = \alpha(h_1k_1l_1) + \alpha(h_2k_2l_2) + \alpha(h_3k_3l_3) \quad 3.27.$$

uz uslov da je $h_1 + h_2 + h_3 = 0$, $k_1 + k_2 + k_3 = 0$ i $l_1 + l_2 + l_3 = 0$

Najverovatnija vrednost za α_3 je nula (slika 3.3.).



Slika 3.3.: Verovatnoća distribucije za "tuplete" (strukturne invarijante) a) $A=2,3$ b)

$$A=0,7 \text{ gde je } A = E_1E_2E_3 \sqrt{N} \quad 3.28.$$

Vrednosti E_1 , E_2 , i E_3 su normalizovani strukturni faktori koji odgovaraju fazama $(h_1k_1l_1)$, $(h_2k_2l_2)$ i $(h_3k_3l_3)$ respektivno. Znači da trebamo tražiti takve triplete koje imaju veliku E-vrednost. Sa povećanjem broja atoma u elementarnoj ćeliji opada verovatnoća da se nadju tripleti sa vrednošću $\alpha_3 \approx 0$ jer je $A \propto \sqrt{N}$.

U prvom koraku je potrebno naći približno 100 puta više tripleta sa velikom vrednošću za A, nego što je broj atoma N, a zato nam je potrebno 200-500 refleksa po atomu, sa velikim E-vrednostima.

Proizvoljno se biraju maksimalno 3 faze, koje ujedno određuju i ose sistema. Raspolaze se obično sa 10-20 medjufaznih relacija za svaku refleksiju, iz kojih se pomoću tangentne formule A. Karle i H. Hauptman-a izračunava jedinstvena faza:

$$\operatorname{tg} \alpha_h = \frac{\sum_k E_k E_{h-k} \sin(\alpha_k + \alpha_{h-k})}{\sum_k E_k E_{h-k} \cos(\alpha_k + \alpha_{h-k})} \quad 3.29.$$

gde su h, k i h-k trio Miller-ovih indeksa (tačke recipročne rešetke).

Da bismo odredili α_h vrednosti, iz formule se vidi da su nam potrebne α_k i α_{h-k} vrednosti. Te vrednosti se određuju na više načina:

- 1) nepoznate početne faze se označe simbolom (metod sbranih simbola) ili,
- 2) im se pripisu eksplicitne vrednosti (metod sukcesivnih tangentnih formula) ili,
- 3) neka slučajna vrednost (metod slučajne vrednosti).

Kako rezultat ovih tangentnih formula se dobija više faznih modela od kojih samo jedna odgovara fizičkoj realnosti i njegova vrednost za "figur of merit" je najbolja. Takva E-mapa, će pronaći i najveći broj težih atoma i odrediti njihove koordinate.

Teorija nejednačina

Osim teorija verovatnoće u direktnim metodama se koristi još i teorija nejednačina (Harker i Kasper su primenili Cauchy-jevu nejednačinu). Prvo se definiše unutarni strukturni faktor:

$$U(hkl) = F(hkl)/F(000) \quad 3.30$$

iz koje se dobija nejednačina:

$$|U(hkl)|^2 \leq \frac{1}{2} (1 \pm |U(2h, 2k, 2l)|) \quad 3.31$$

Da bi se dobili značajni rezultati potrebno je da bude:

$$\frac{1}{2} \leq U(hkl) < 1$$

da bi se jednoznačno odredio znak za $U(2h, 2k, 2l)$ jer je znak $U^2(hkl)$ sigurno pozitivan. Ovaj metod se retko koristi kod organskih kristala jer refleksi najčešće ne predstavljaju rasejanje u fazi većine elektrona u ćeliji.

3.5. Utačnjavanje strukture

Metodom sukcesivnih Fourier-ovih sinteza se pomoću približnih koordinata za ne vodonične atome, određuju sve tačniji položaji atoma. Poznavanje koordinata nam daje i određene fazne modele, koje nam omogućuju određivanje raspodele elektronske gustine. Ako se pri tome dobiju neka neslaganja pikova elektronske gustine sa početnim koordinatama, to znači da postoji neko odstupanje od stvarnih pozicija. Zatim se ove nove pozicije uvrštavaju u formulu za $\rho(x, y, z)$, te se izračunavaju nove koordinate, a time i faze. Postupak iteracije se ponavlja sve dok se početne i krajnje faze ne poklope (približno).

Za određivanje položaja vodonikovih atoma u mapi, koriste se najčešće metoda diferentne Fourier-ove sinteze ili metoda generisanja vodonika.

Diferentna Fourier-ova sinteza:

Ako se pretpostavi da su greške, usled prekidanja Fourier-ovih redova kod $\rho(xyz)$

(opažene elektronske gustine) i $\rho_c(x, y, z)$ (izračunate elektronske gustine) iste, onda će greška veličine:

$$\Delta\rho = \rho(xyz) - \rho_c(xyz) \quad 3.32.$$

$$\Delta\rho = V^{-1} \sum_h \sum_k \sum_l (F_0(hkl) - F_c(hkl)) \exp(-2\pi i(hx + ky + lz)) \quad 3.33.$$

biti jednaka nuli. Diferentna mapa za $\Delta\rho(x,y,z)$ imaće sledeće osobine:

- a) za tačno određene položaje atoma $\Delta\rho$ će približno biti jednako nuli,
- b) za pogrešno smešten atom $\Delta\rho$ će biti negativna,
- c) za nepredvidjen atom u pretpostavljenoj strukturi, pojaviće se izraziti maximumi (recimo nepredvidjeni vodonikovi atomi).

Analiza difientne mape može da ukaže i na pogrešno određene izotopne temperaturske faktore, prisustvo apsorpcije ili ekstincije u kristalu.

- Generisanje vodonika

Položaji vodonikovih atoma u diferentnoj mapi ne dolaze do izražaja zbog prisustva težih atoma, koji maskiraju njihove položaje. Kvantno mehanički proračuni u kombinaciji sa eksperimentalnim rezultatima dali su teoretsku vrednost za dužinu hemijskih veza u organskim jedinjenjima kao i dužinu C-H veze (tabela 3.1.). Dakle, položaje H-atoma, teoretski predvidimo, a zatim njihove položaje proverimo u prethodno izračunatoj diferentnoj mapi.

- Metodi najmanjih kvadrata

Ovaj metod služi za precizno utaćnjavanje koordinata atoma, kao i izotropnih i anizotropnih temperaturskih faktora. Najbolji rezultati se postižu ukoliko je broj opaženih refleksa n otprilike 10 puta veće od broja promenljivih parametara. Pri utaćnjavanju kod ove metode se vrši minimizacija funkcije:

$$D = \sum_{hkl} W(hkl) (|F_0| - |F_c(p_1, p_2, p_3, \dots)|)^2 \quad 3.34.$$

gde je $W(hkl)$ težinski faktor merenja. To znači da se traže parcijalni izvodi funkcija D po svim promenljivima od p_1 do p_m i ti izvodi izjednačavaju sa nulom:

$$\frac{\partial D}{\partial p_i} = 0 \quad \text{za svako } i = 1, \dots, m \quad 3.35.$$

Tabela 3.1.

TIP VEZE	TEORETSKA DUŽINA VEZE (Å)	ZA sp^2 HIBRIDIZACIJU (BENZOLOV PRSTEN)	
		TIP VEZE	TEORETSKA DUŽINA VEZE (Å)
C-H	1,094	C-H	1,079
C-C	1,54	C-N	1,39
C-N	1,47	C-C	1,48
C=C	1,353	C-C benzolov pr.	1,39
C=N	1,16-1,47		
C=O	1,22		

što daje m jednačina sa m nepoznatih parametara p_i . Ako $|F_c(p_i, i=1, m)|$ razvijemo u Tajlor-ov red i zanemarimo više članove dobijamo:

$$|F_c(p_i, i=1, m)| \approx |F_c(a_i, i=1, m)| + \sum_{i=1}^m \Delta p_i \left. \frac{\partial F_c}{\partial p_i} \right|_{a_i} \quad 3.36.$$

gde su $a_i, i=1, m$ tačne vrednosti parametara p_i . Ovako dobijene jednačine su linearne u odnosu na Δp_i te se sistem može i rešiti po njih. Dobijene vrednosti za Δp_i dodamo odgovarajućim tačnim vrednostima:

$$a_i' = a_i + \Delta p_i$$

3.37.

te za ove nove vrednosti a_i' izračunamo vrednost $|F_i'|$.

Iteracioni postupak ponavljamo dok ne postignemo odgovarajuću konveigenciju (razlike vrednosti parametara pre i posle zadnje iteracije moraju da budu manje od standardne devijacije parametara p_i).

Korektnost sistema definisana je formulom za faktor tačnosti:

$$R = \frac{\sum |F_0| - |F_c|}{\sum |F_0|} \quad 3.38.$$

ili preko težinskog faktora tačnosti (Hamilton):

$$R_W = \left(\frac{\sum_{hkl} W(hkl) \Delta F^2(hkl)}{\sum_{hkl} W(hkl) |F_0(hkl)|^2} \right)^{1/2} \quad 3.39.$$

3.6. Neke instrukcije programa SHELX76 - G.M. Sheldrick-a

Struktura ispitivanog jedinjenja - rešena je primenom računskih programa SHELXS86 za direktnu metodu i SHELX76 za utičnjavanje strukture. Ovde su data objašnjenja nekih ključnih instrukcija za korišćeni program SHELX76.

TITL [] - naslov strukture (ukupno 40 oznaka)

CELL λ a b c α β γ - talasna dužina zračenja (Å) i parametri elementarne ćelije (Å i °).

LATT n (t) - tip rešetke u kristalografskom sistemu: 1=P, 2=I, 3=R, 4=F, 5=A, 6=B i 7=C; za necentrosimetrične kristale n=-1

SYMM [] simetrijske operacije date u International Tables of X-ray Crystallography. Zapis je dat u decimalnom zapisu i razdvojeni su zarezom.

SFAC[A₁, A₂, ...] spisak elemenata predvidjenih u strukturi. Zapis je dat velikim slovima i odvojeni razmakom.

UNIT [n₁, n₂, ...] - Broj atoma za svaku vrstu atoma u elementarnoj ćeliji po SFAC redosledu.

MERG n - daje karakteristike i obim računa koji se zahteva od programa:

n=1 izračunava E-vrednosti, pomoću modifikovane metode krivulja (Karlo, Hauptman i Christ). Štampa ukupno vrednost za U.

n=2 kao pod 1 te još spaja jednake reflekse objašnjava nedoslednost. R se definiše preko formule za težinski faktor tačnosti.

n=3 osim postupka pod 2, on još izvodi faktor grupne skale i primenjuje metod najmanjih kvadrata (E- statistika se štampa kod funkcija od sin θ).

OMIT-označava pragove za suviše male reflekse koje ne treba uzeti u obzir kod računa.

L.S. Broj ciklusa kod metode najmanjih kvadrata (Izračunava R-faktor posle svakog ciklusa).

WGHT g - težinska kartica definisana sa:

$$W = k / (\sum (F_o)^2 + |g| F^2)$$

zadaju se vrednosti g koje su promenljive (znak "-") ili fiksne (znak "+")

FMAP n - Karakteriše Fourier-ovu mapu koja se izračunava (npr. n=1 Pattersonova sinteza, n=2 - diferentna Fourier-ova sinteza, n=3 Furier-ova sinteza itd.

FVAR - Daje faktor skale, treba da je reda veličine 1. (oko 1,23). U početnom stadijumu se zadaje 1,0 a kasnije se uzimaju vrednosti iz prethodnog utočnjavanja.

AFIX mn - Generiše atome prema nekim geometrijskim pravilnostima

m=0 nema generisanja

m=1 tercijalna CH grupa

$m=2$ sekundarna CH_2 grupa

$m=3$ primarna CH_3 grupa

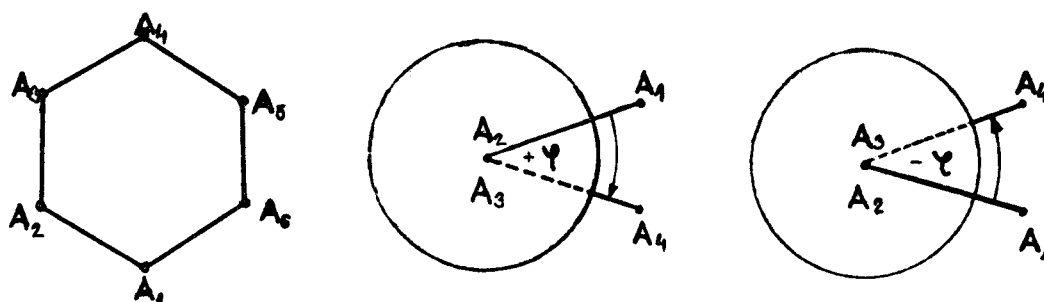
$m=4$ vodonik, benzenskog tipa od CH

$n=3$ utičnja samo temperaturski i okupacioni faktor sa fiksiranim rastojanjem (u našim proračunima $1,08 \text{ \AA}$).

ANIS n - n -broj atoma koji slede posle ove naredbe čiji se izotropni temperaturski faktor transformiše u anizotropni.

3.7. Torzioni uglovi i konformacija prstenova

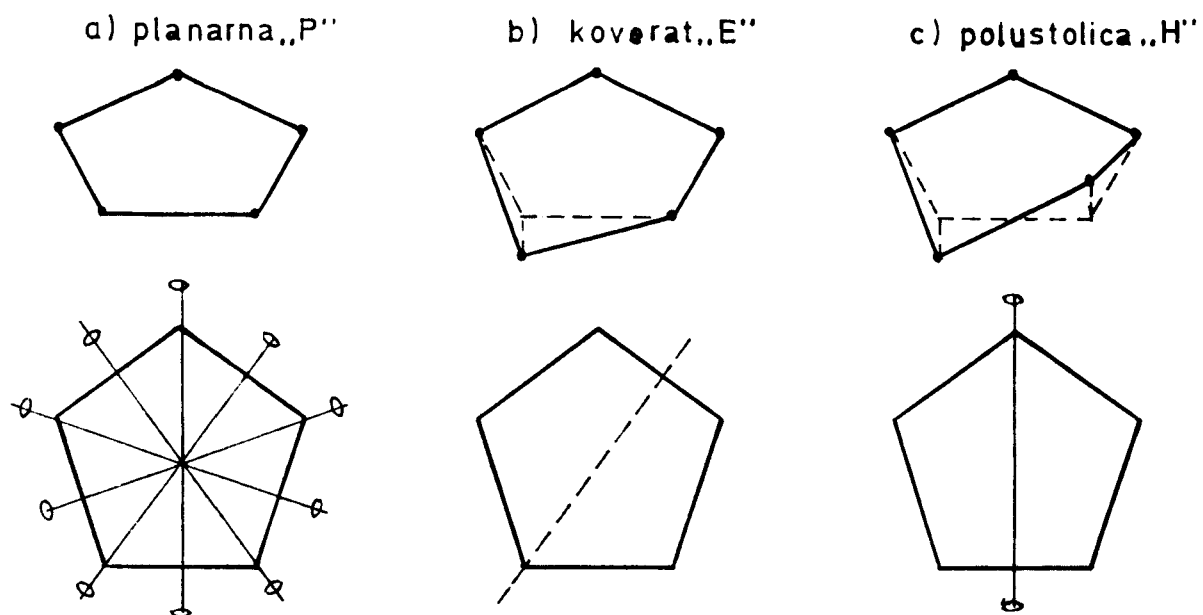
Da bi se analizirao dobijeni molekul najčešće se pristupa, pored izračunavanja rastojanja atoma i valentnih uglova (SHELX76), izračunavanju vrednosti torzionih uglova koje određuju tip konformacije prstena. Torzioni ugao je definisan pomoću 4 atoma: A_1, A_2, A_3 i A_4 u trodimenzionom prostoru (slika 3.4.).



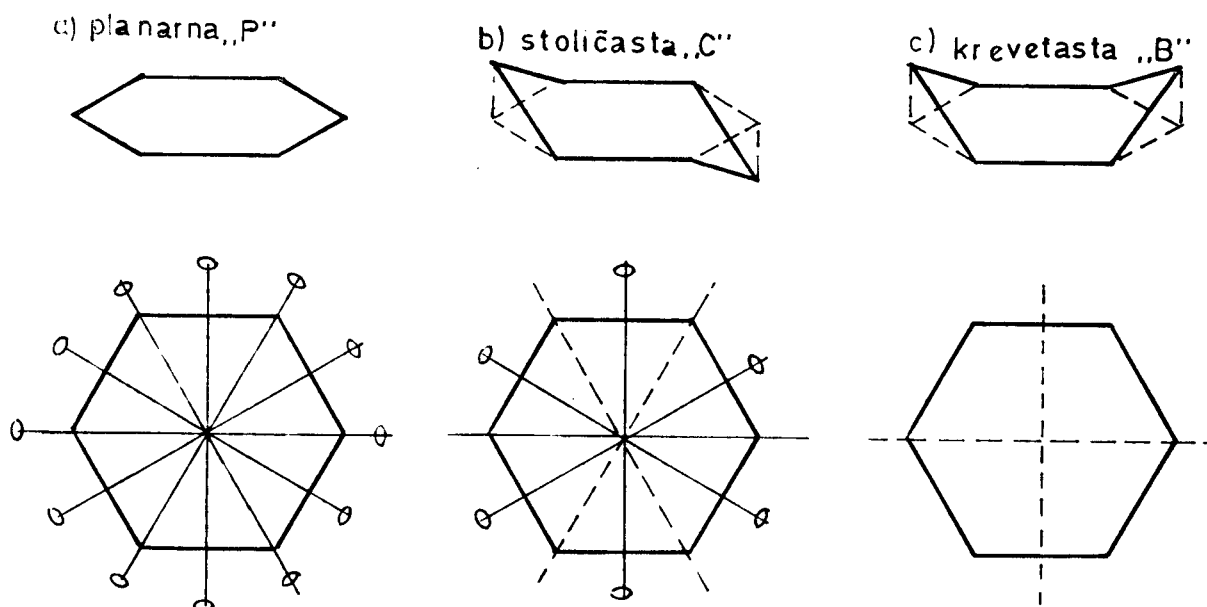
Slika 3.4. Određivanje znaka torzionog ugla pomoću Newman- ove projekcije

Konformacija (deformacija) petočlanih i šestočlanih prstenova prikazana su na slici 3.5. i 3.6. Isprekidana linija je oznaka za ogledalsku ravan, a puna linija za osu simetrije drugog reda.

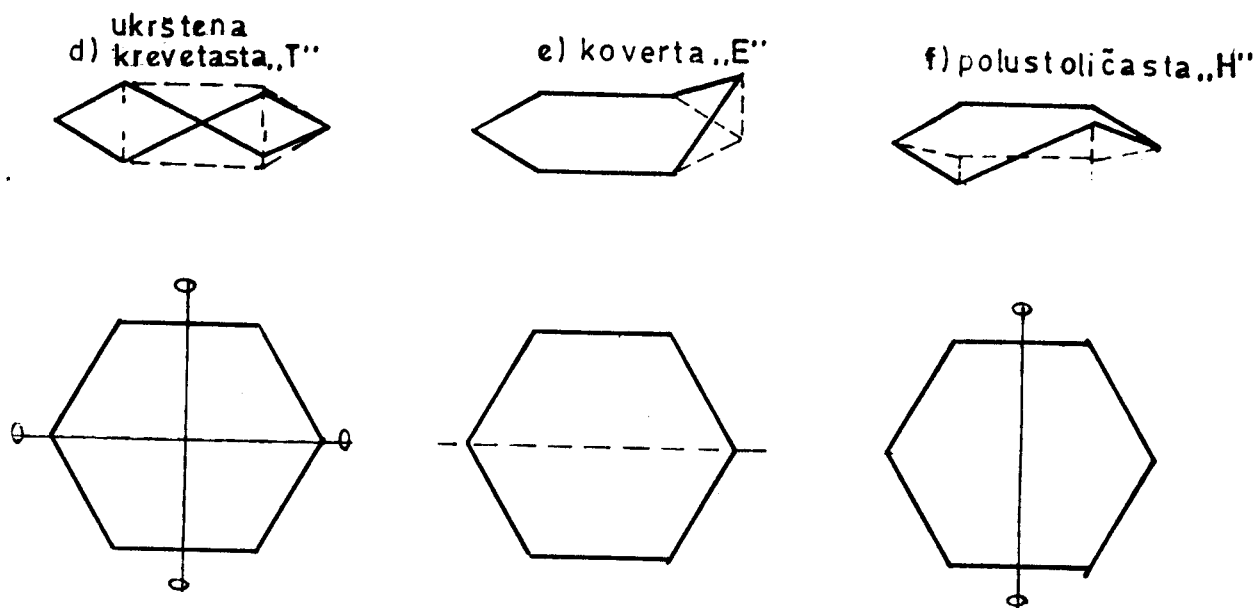
Planarnost prstenova može se proveriti i pomoću tkz. najboljih ravni. Kod tih ravni suma kvadrata rastojanja atoma od ove ravni je minimalna. Za ove proračune koriste se programi CSU i RING.



Slika 3.5. Tri moguće konformacije ciklopentanskog prstena



Slika 3.6. a Konformacija cikloheksanskih prstenova



Slika 3.6. b

3.8. Eksperimentalni rezultati

Konačne vrednosti za parametre elementarne ćelije date su u tabeli 2.9.. One su određene difraktometrom. Izmereno je 2221 nezavisnih refleksa od kojih 1977 zadovoljavaju uslov $I \geq 1,5 \sigma(I)$. Položaji ne vodoničnih atoma određeni su pomoću direktnih metoda upotrebom SHELXS86 programa. Izračunata E-mapa (tabela 3.2. i slika 3.7.) dala je položaje 17 nezavisnih "težih" atoma, koji se delimično uklapaju u pretpostavljenu strukturu. Analiza rastojanja između ovih pikova pokazuje da se molekul sastoji od jednog fenilnog (za koga je vezana metilna grupa), jednog petočlanog (za koga u početku nismo znali da li je piridinski ili furanski) i jednog cikloheksanskog prstena. Krajnje prihvatljivo rešenje dalo je bruto formulu $C_{15}H_{16}O_2$ (slika 3.8. i 3.9.). Veza između atoma C3A i C7A je dvostruka.

Posle četiri ciklusa izotropnog utučnjavanja nevodoničnih atoma pokazalo se da izotropni temperaturni faktori perifernih atoma C5 i C6 u cikloheksanskom prstenu imaju vrednosti 0,0989 i 0,1175 što je 2 puta više nego kod drugih atoma. Iz diferentne Fourier-ove mape locirana su dva najverovatnija položaja atoma C5 i C5' i C6 i C6' koji se nalaze u stanju povećanog termičkog kretanja.

U daljem postupku su izvršena pet ciklusa anizotropnog utičnjavanja položaja ovih atoma, njihovih okupacionih faktora (sa početnim vrednostima 0,5) zajedno sa generisanim vodonicima. Ovakvo rešenje sa dva nezavisna cikloheksanska prstena se pokazala dobrim, jer je dalo zadovoljavajući konačni R-faktor; broj refleksa i broj parametara:

$$R=0,0603 \quad N=1977 \quad NP=197$$

Pri zadnjem anizotropnom utičnjavanju položaji vodonika u cikloheksanskom prstenu su generisani nezavisno za svaki prsten posebno. Dobijeni položaji su učvršćeni u daljem procesu utičnjavanja u kojem se ostali vodonici generišu sa fiksnim koordinatama.

To je dovelo do narušavanja dužina H-veza u konačnoj geometriji, ali je zato dalo najbolji izgled diferentne mape. Konačni izgled molekula dat je na slici 3.10, gde isprekidana linija daje drugi alternativni položaj cikloheksanskog prstena.

U tabeli 3.3. i 3.4. date su atomske koordinate, ekvivalentni izotropni temperaturski faktori i okupacioni faktor nevodoničnih (3.3.) i vodoničnih (3.4.) atoma. Vrednosti u zagradama predstavljaju standardnu devijaciju. Konačne vrednosti okupacionih faktora za atome C5, C5', C6 i C6' su: 0,60(5); 0,36(3); 0,54(2) i 0,46(2) respektivno.

U tabeli 3.5. dati su anizotropni temperaturski faktori nevodoničnih atoma. U tabelama 3.6. i 3.7. data su rastojanja i uglovi između ne vodoničnih atoma. Ove vrednosti za rastojanja se dobro slažu sa teoretskim vrednostima (tabela 3.1.) i pokazuju da veza C3A-C7A (1,237(3)Å) odgovara dvostrukoj vezi, kao i rastojanje C1-08 (1,204(3)Å). Dužine C-O veza u furanskom prstenu: C3-02:1,447(3)Å i za C1-02:1,360(2)Å, ukazuju na jednostruke veze. U fenilnom prstenu su rastojanja bliska teoretskim vrednostima, dok rastojanja C-C veza u kondenzovanom cikloheksanskom prstenu pokazuju odstupanja od teoretskih vrednosti, što se može pripisati termičkim vibracijama.

Izračunati su torzioni uglovi koji su dati u tabeli 3.8. korišćenjem programa RING izračunate su konformacije cikloheksanskih prstenova kao i furanskog (tabele 3.9., 3.10. i 3.11.).

Dobijene su dve konformacione forme half-chair i to 4H_3 i 3H_4 , koje su u kristalu procentualno zastupljene u odnosu 57:43. Iz tabela 3.9. i 3.10. vide se vrednosti torzionih uglova za atome: C5 i C6 je $+65,1^\circ$ dok za C5' i C6' ovaj ugao iznosi $-65,7^\circ$.

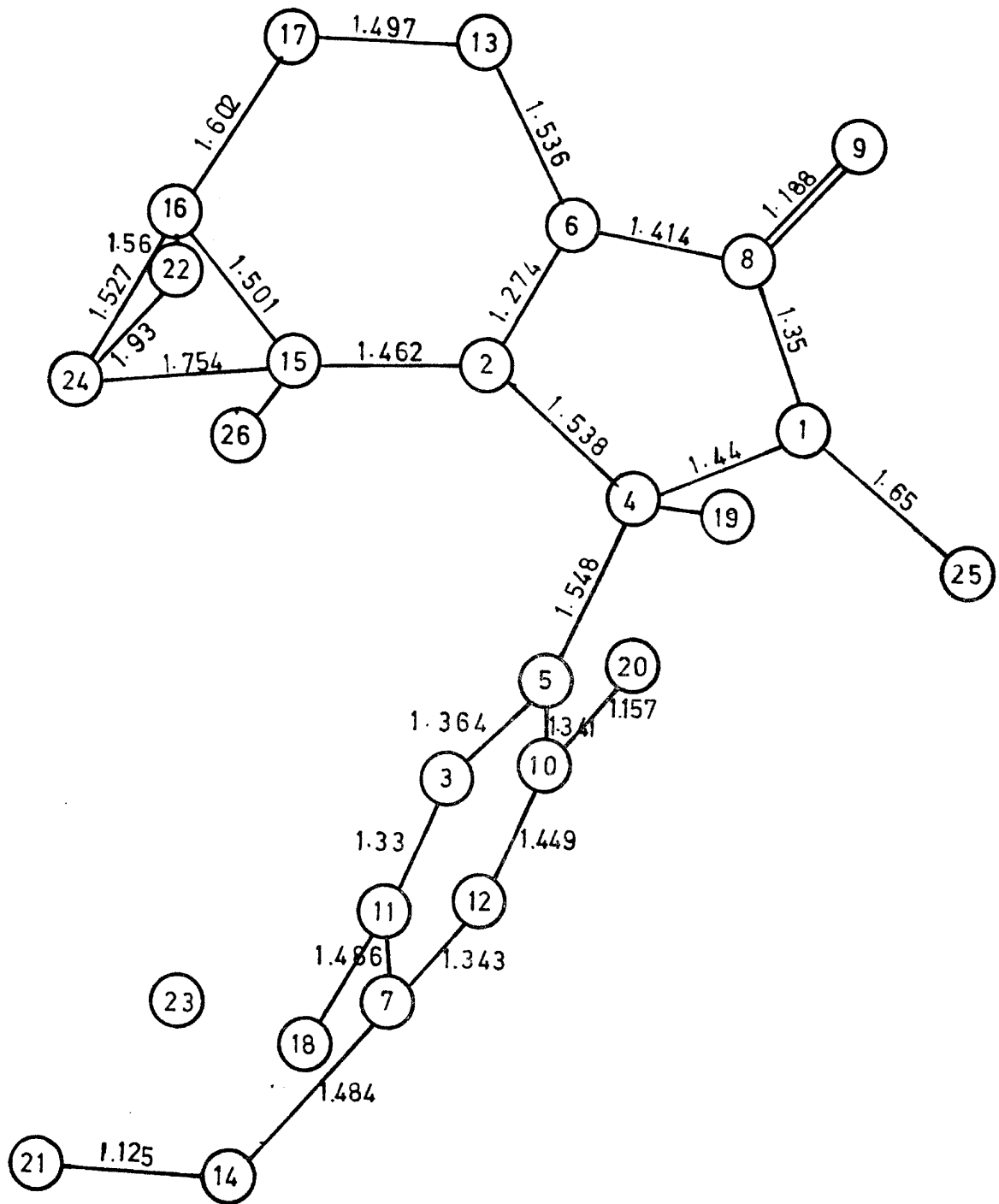
Konformacija furanskog prstena je envelope E, gde atom O2 neznatno odstupa od najbolje ravni.

Dalja analiza pokazuje da se cikloheksanski i furanski prsten nalaze skoro u istoj ravni (ugao izmedju njihovih najboljih ravni iznosi $0,87(7)^\circ$); dok ugao izmedju fenilnog i cikloheksanskog prstena iznosi $74,38(8)^\circ$, a izmedju fenilnog i furanskog $74,62(4)^\circ$.

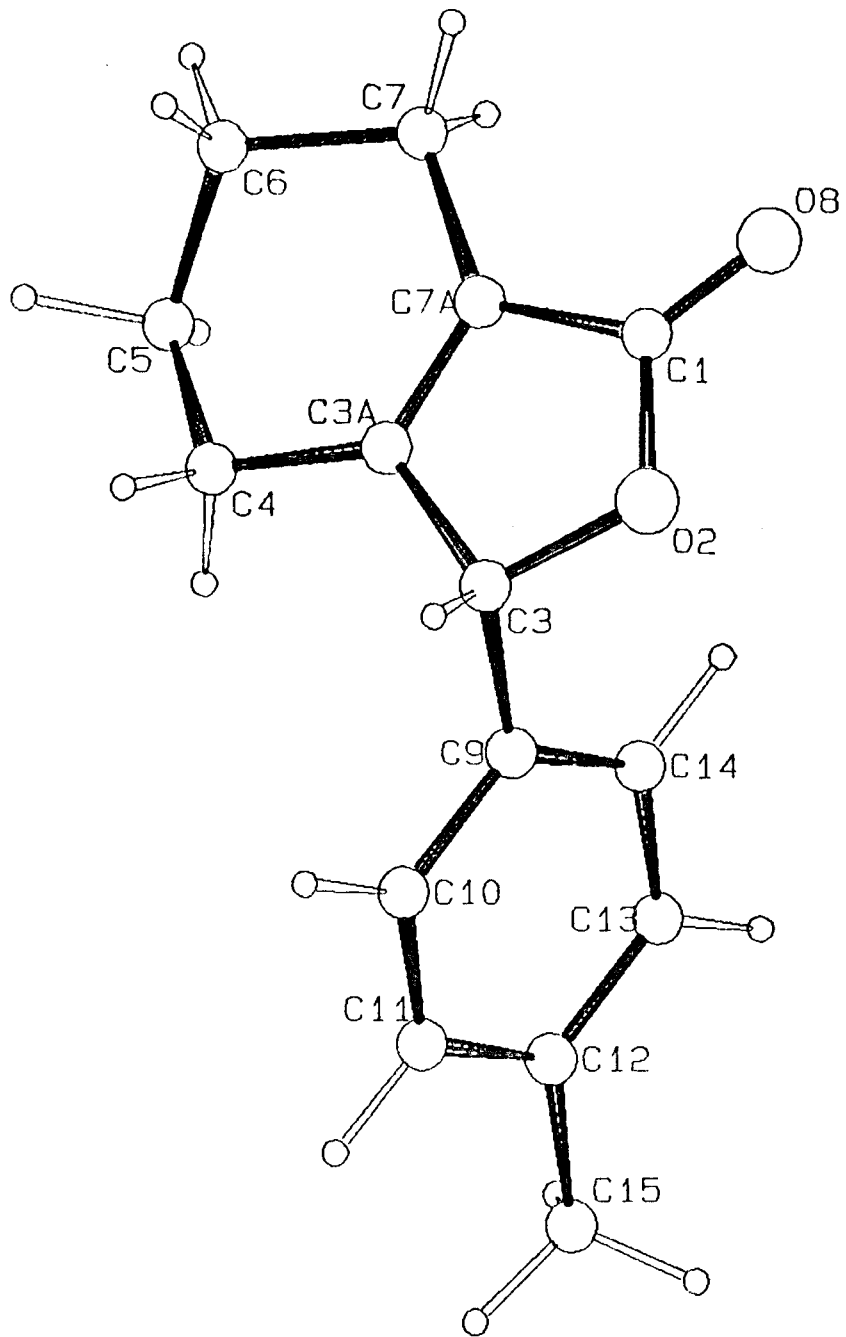
Na slikama 3.11. i 3.12. su prikazana pakovanja kristala 3-p toлил - 1,3,4,5,6,7 heksahidrobencen / c / furan -1-on-a u elementarnoj ćeliji ($Z=4$).

Tabela 3.2.

ATOM	PEAK	X	Y	Z		DISTANC ES	ANGLES	
1	298.	0.6935	0.2599	0.1692	4	1.437		
					8	1.347	109.0	
					25	1.651	85.8	153.0
2	252.	0.6613	0.3411	0.4144	4	1.538		
					6	1.274	107.1	
					15	1.462	123.5	129.1
3	231.	0.3479	0.3140	0.2401	5	1.364		
					11	1.330	124.3	
4	229.	0.5911	0.2810	0.2864	1	1.437		
					2	1.538	102.8	
					5	1.548	110.1	112.6
					19	1.041	114.9	103.8
5	227.	0.4737	0.3218	0.1845	3	1.364		
					4	1.548	120.8	
					10	1.341	120.4	118.7
6	227.	0.7826	0.3427	0.3760	2	1.274		
					8	1.414	112.2	
					13	1.536	125.0	122.7
7	216.	0.2645	0.3988	0.0031	11	1.486		
					12	1.343	117.9	
					14	1.484	119.8	122.3
8	211.	0.8076	0.2950	0.2262	1	1.347		
					6	1.414	108.6	
					9	1.188	120.0	131.2
9	197.	0.9044	0.2873	0.1446	8	1.188		
					10	190.	0.4985	0.3669
10	190.	0.4985	0.3669	0.0427	5	1.341		
					12	1.449	118.5	
					20	1.157	121.8	119.5
					3	1.330		
11	183.	0.2421	0.3468	0.1591	7	1.486	117.3	
					18	1.088	121.3	
					23	1.135	117.0	96.1
12	164.	0.3892	0.4082	-0.0477	7	1.343		60.5
					10	1.449	121.3	
13	158.	0.8901	0.3939	0.4720	6	1.536		
					17	1.497	108.6	
14	149	0.1507	0.4389	-0.0898	7	1.484		
					21	1.125	107.0	
15	141.	0.5967	0.3798	0.5612	2	1.462		
					16	1.501	108.3	
					24	1.754	114.9	55.3
					26	1.016	133.8	117.6
16	92.	0.6808	0.4507	0.6253	15	1.501		
					17	1.602	112.2	
					22	1.560	113.6	76.9
					24	1.527	70.8	153.1
17	85.	0.8346	0.4275	0.6359	13	1.497		77.7
					16	1.602	115.7	

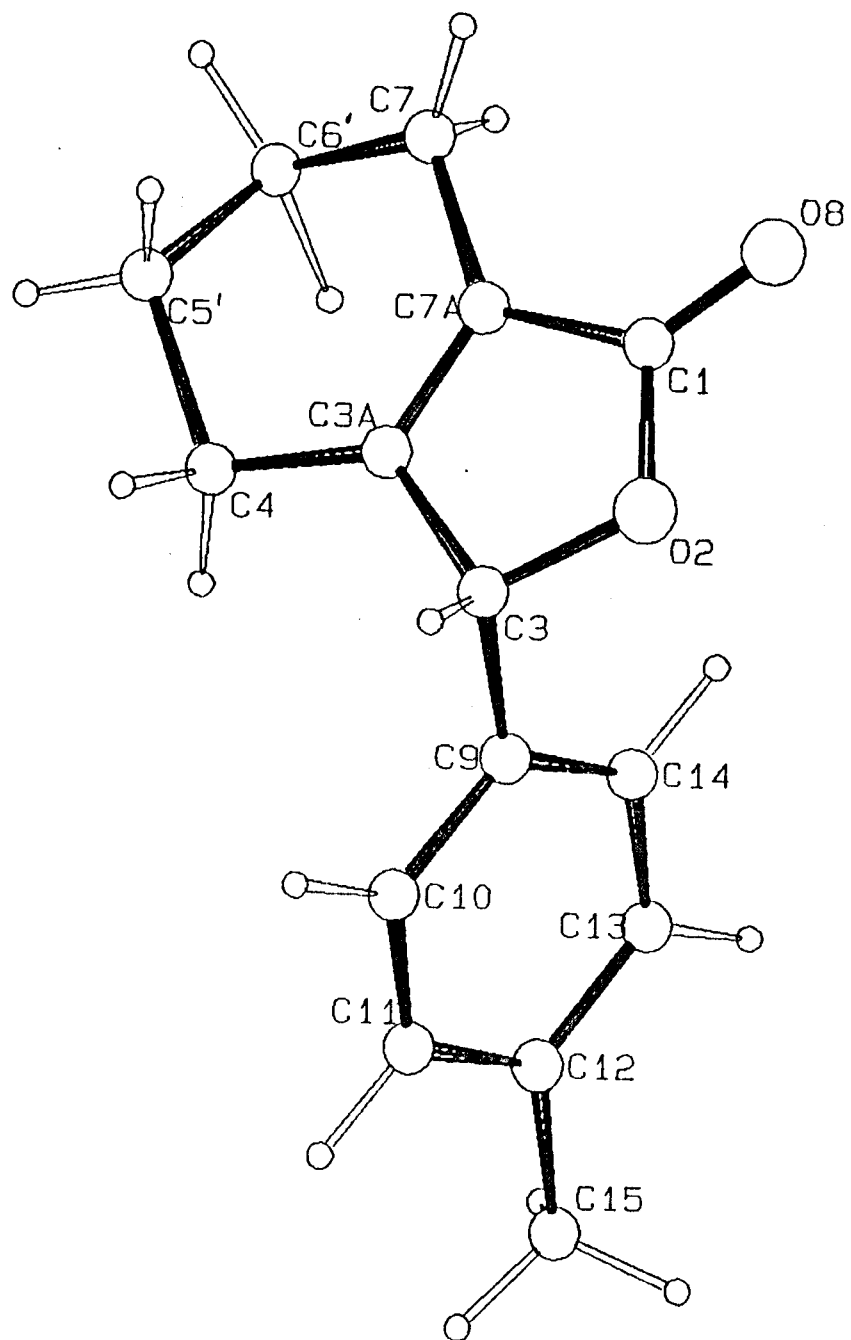


Slika 3.7.



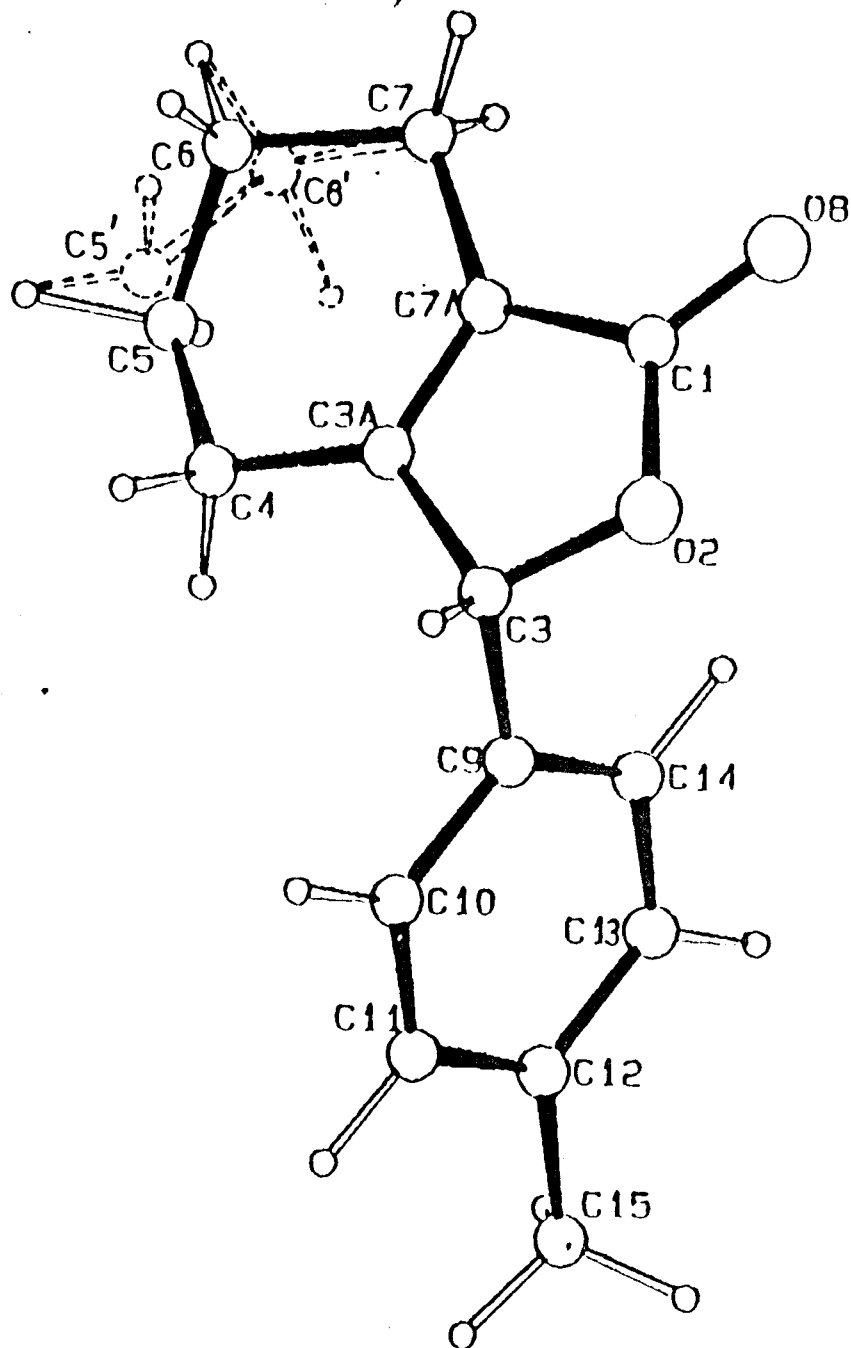
BG2744 C15-H16-O2 P21/N

Slika 3.8.



BG2744' C15-H16-O2 P21/N

Slika 3.9.



BG2744 C15-H16-O2 P21/N

Slika 3.10.

Tabela 3.3.

Atom	x/a	y/b	z/c	U or Ueq	OCP
C3	5899 (2)	2835 (1)	2874 (3)	462 (4)	
O2	6931 (1)	2580 (1)	1731 (2)	592 (3)	
C1	8086 (2)	2957 (1)	2217 (3)	564 (5)	
C7A	7859 (2)	3467 (1)	3753 (2)	462 (4)	
C7	8878 (2)	3696 (2)	4743 (3)	6601 (5)	
C6	8250 (6)	4223 (6)	6535 (10)	580 (14)	54
C6'	8191 (9)	422 (10)	5839 (20)	763 (26)	45
C5	6838 (8)	4540 (11)	6269 (22)	627 (19)	60
C5'	7128 (23)	4205 (19)	6820 (28)	574 (32)	36
C4	5966 (2)	3849 (1)	5590 (3)	544 (5)	
C9	4756 (2)	3216 (1)	1855 (2)	436 (4)	
C10	3479 (2)	3123 (1)	2412 (3)	505 (4)	
C11	2428 (2)	3499 (1)	1521 (3)	570 (5)	
C12	2629 (2)	3973 (1)	48 (3)	528 (4)	
C13	3905 (2)	4058 (2)	-502 (2)	634 (5)	
C14	4963 (2)	3694 (1)	391 (3)	594 (5)	
C15	1492 (2)	4385 (2)	-919 (4)	803 (7)	
O8	9074 (2)	2864 (1)	1410 (2)	848 (5)	

Tabela 3.4.

Atom	x/a	y/b	z/c	U	OCP
H3	557 (2)	238 (1)	344 (3)	5 (1)	
H71	976 (0)	360 (0)	501 (0)	12 (1)	
H72	915 (0)	450 (0)	399 (0)	10 (1)	
H61	877 (0)	479 (0)	695 (0)	9 (4)	50
H62	841 (0)	375 (0)	742 (0)	6 (1)	50
H61'	877 (0)	479 (0)	695 (0)	9 (3)	50
H62'	742 (0)	503 (0)	466 (0)	7 (1)	50
H51	666 (0)	449 (0)	778 (0)	13 (4)	50
H52	683 (0)	501 (0)	579 (0)	8 (2)	50
H51'	666 (0)	449 (0)	778 (0)	13 (3)	50
H52'	775 (0)	359 (0)	736 (0)	10 (2)	50
H41	512 (0)	420 (0)	509 (0)	15 (1)	
H42	563 (0)	341(0)	653 (0)	10 (1)	
H10	330 (0)	275 (0)	354 (0)	7 (1)	
H11	144 (0)	343 (0)	199 (0)	8 (1)	
H13	408 (0)	441 (0)	-166 (0)	11 (1)	
H14	595 (0)	379 (0)	-4 (0)	10 (1)	
H151	58 (0)	424 (0)	-29 (0)	12 (1)	
H152	144 (0)	417 (0)	-225 (0)	12 (1)	
H153	164 (0)	505 (0)	-91 (0)	12 (1)	

Tabela 3.5.

Atom	U11 OR U	U22	U23	U12	U13	U23
C3	468 (9)	479 (9)	446 (10)	4 (7)	-7 (8)	-58 (8)
O2	549 (8)	698 (9)	526 (8)	147 (7)	-28 (7)	-193 (7)
C1	465 (10)	716 (13)	510 (11)	150 (9)	11 (9)	-67 (10)
C7A	412 (9)	549 (10)	422 (9)	47 (7)	-18 (7)	1 (8)
C3A	436 (9)	469 (9)	361 (9)	17 (7)	-10 (7)	-16 (7)
C7	447 (10)	727 (13)	624 (12)	-50 (9)	-47 (9)	-38 (11)
C6	616 (30)	577 (38)	536 (31)	-123 (22)	-130 (20)	-23 (29)
C6'	711 (38)	818 (78)	772 (66)	-348 (42)	212 (37)	-347 (65)
C5	611 (27)	574 (59)	693 (44)	-26 (27)	-4 (29)	-210 (51)
C5'	638 (72)	603 (95)	488 (63)	-135 (67)	136 (48)	-242 (63)
C4	519 (11)	670 (12)	449 (10)	-68 (9)	92 (8)	-157 (9)
C9	448 (9)	464 (9)	393 (9)	-21 (7)	-13 (7)	-79 (7)
C10	483 (10)	528 (10)	505 (10)	-70 (8)	12 (8)	5 (9)
C11	437 (10)	630 (12)	642 (12)	-46 (9)	8 (9)	-68 (10)
C12	559 (11)	508 (10)	508 (11)	58 (8)	-122 (9)	-118 (8)
C13	659 (13)	786 (14)	457 (11)	92 (11)	19 (10)	98 (10)
C14	509 (11)	791 (13)	486 (11)	63 (10)	77 (9)	83 (10)
C15	722 (15)	789 (16)	881 (18)	237 (13)	-241 (14)	-46 (14)
O8	572 (9)	257 (16)	724 (11)	208 (10)	152 (9)	-244 (11)

Tabela 3.6. Bond lengths (Å) with e.s.d.s. in parentheses

Atom	Atom	Dist.
C3	O2	1.447 (3)
C3	C3A	1.493 (3)
C3	C9	1.507 (3)
O2	C1	1.360 (2)
C1	C7A	1.463 (3)
C1	O8	1.204 (3)
C7A	C3A	1.327 (3)
C7A	C7	1.499 (3)
C3A	C4	1.490 (3)
C7	C6	1.588 (8)
C7	C6'	1.531 (15)
C6	C5	1.526 (12)
C6'	C5	1.427 (13)
C6'	C5'	1.495 (28)
C5	C4	1.506 (15)
C5'	C4	1.591 (24)
C9	C10	1.384 (3)
C9	C14	1.385 (3)
C10	C11	1.386 (3)
C11	C12	1.386 (3)
C12	C13	1.380 (3)
C12	C15	1.504 (3)
C13	C14	1.384 (3)

Tabela 3.7. Bond angles (deg) with e.s.d.s. in parentheses

Atom	Atom	Atom	Angle
O2	C3	C3A	103.5 (2)
O2	C3	C9	111.1 (2)
C3A	C3	C9	114.8 (2)
C3	O2	C1	109.8 (1)
O2	C1	C7A	108.4 (2)
O2	C1	O8	121.7 (2)
C7A	C1	O8	129.9 (2)
C1	C7A	C3A	108.2 (2)
C1	C7A	C7	126.1 (2)
C3A	C7A	C7	125.7 (2)
C3	C3A	C7A	110.1 (2)
C3	C3A	C4	125.3 (2)
C7A	C3A	C4	124.6 (2)
C7A	C7	C6	106.8 (3)
C7A	C7	C6'	109.5 (5)
C6	C7	C6'	31.1 (6)
C7	C6	C5	111.8 (7)
C7	C6'	C5	121.4 (11)
C7	C6'	C5'	108.3 (13)
C5	C6'	C5'	29.3 (12)
C6	C5	C6'	32.8 (7)
C6	C5	C4	109.5 (10)
C6'	C5	C4	123.1 (12)
C6'	C5'	C4	113.3 (17)
C3A	C4	C5	110.9 (6)
C3A	C4	C5'	107.1 (9)
C3	C9	C10	120.3 (2)
C3	C9	C14	120.9 (2)
C10	C9	C14	118.7 (2)
C9	C10	C11	120.7 (2)
C10	C11	C12	120.9 (2)
C11	C12	C13	118.0 (2)
C11	C12	C15	121.1 (2)
C13	C12	C15	121.0 (2)
C12	C13	C14	121.6 (2)
C9	C14	C13	120.2 (2)

Tabela 3.8. Dihedral angles (deg) with e.s.d.s. in parentheses

Atom	Atom	Atom	Atom	Angles	Atom	Atom	Atom	Atom	Angles
C3	O2	C1	C7A	1.4 (2)	C3A	C7A	C7	C6'	-19.2 (6)
C3	O2	C1	O8	-177.0(2)	C3A	C4	C5	C6	-47.0 (10)
C3	C3A	C7A	C1	1.02 (2)	C3A	C4	C5	C6'	-13.5 (15)
C3	C3A	C7A	C7	-178.7 (2)	C3A	C4	C5'	C6'	45.9 (18)
C3	C3A	C4	C5	-164.2 (6)	C7	C7A	C1	O8	-3.6 (4)
C3	C3A	C4	C5'	166.9(10)	C7	C7A	C3A	C4	1.6 (3)
C3	C9	C10	C11	177.4(2)	C7	C6	C5	C6'	-56.2 (12)
C3	C9	C14	C13	-178.2 (2)	C7	C6	C5	C4	65.2 (10)
O2	C3	C3A	C7A	-0.1 (2)	C7	C6'	C5	C6	69.6 (13)
O2	C3	C3A	C4	179.6 (2)	C7	C6'	C5'	C4	-65.7 (18)
O2	C3	C9	C10	147.1 (2)	C6	C7	C6'	C5	-70.6 (14)
O2	C3	C9	C14	-35.7 (2)	C6	C7	C6'	C5'	-41.6 (13)
O2	C1	C7A	C3A	-1.5 (2)	C6	C5	C4	C5'	40.1 (21)
O2	C1	C7A	C7	178.1 (2)	C6'	C7	C6	C5	54.2 (12)
C1	O2	C3	C3A	-0.8 (2)	C6'	C5	C4	C5'	73.6 (25)
C1	O2	C3	C9	122.9 (2)	C6'	C5'	C4	C5	-56.6 (21)
C1	C7A	C3A	C4	-178.7 (2)	C5	C6'	C5'	C4	56.4 (20)
C1	C7A	C7	C6	-166.2 (3)	C5'	C6'	C5	C4	-74.7 (24)
C1	C7A	C7	C6'	161.2 (6)	C4	C3A	C3	C9	58.3 (2)
C7A	C3A	C3	C9	-121.3 (2)	C9	C10	C11	C12	0.3 (3)
C7A	C3A	C4	C5	15.4 (7)	C10	C11	C12	C15	-179.8 (2)
C7A	C3A	C4	C5'	-13.5 (10)	C14	C13	C12	C15	178.9 (2)
C7A	C7	C6	C5	-45.8 (8)	C7A	C7	C6'	C5	19.8 (14)
C7A	C7	C6'	C5'	48.9 (14)	C3A	C3	C9	C10	-95.9 (2)
C3A	C3	C9	C14	81.3 (2)	C3A	C7A	C1	C8	176.8 (2)
C3A	C7A	C7	C6	13.4 (4)					

Tabela 3.9. Cikloheksanski prsten: Endocyclic Torsion Angles and Interatomic Distances

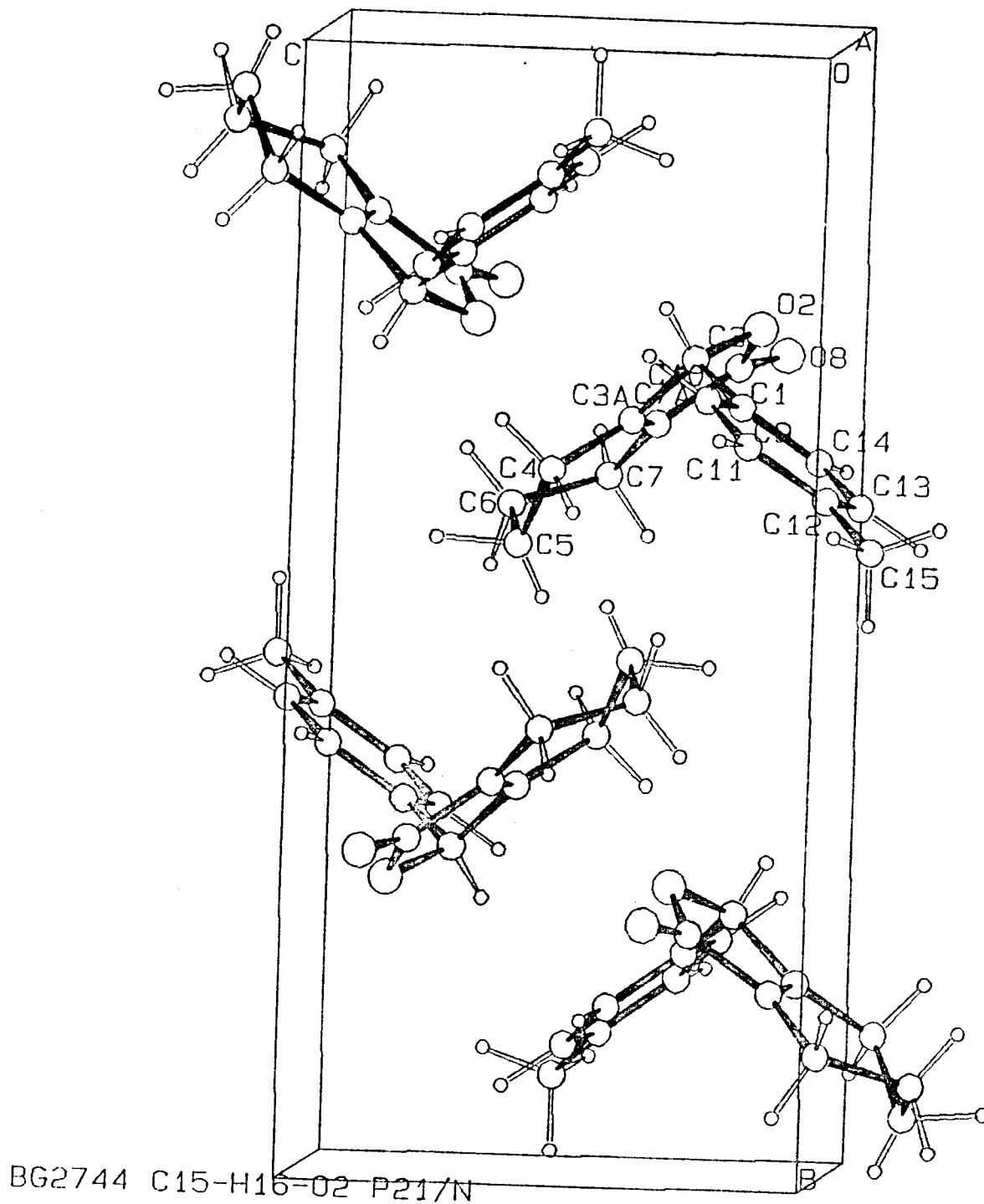
Atom	Atom	Atom	Atom	Angles (°)	Dist (Å)	
C3A	C4	C5	C6	-46.9	1.50	C4-C5
C4	C5	C6	C7	65.1	1.53	C5-C6
C5	C6	C7	C7A	-45.8	1.59	C6-C7
C6	C7	C7A	C3A	13.5	1.50	C7-C7A
C7	C7A	C3A	C4	1.6	1.33	C7A-C3A
C7A	C3A	C4	C5	15.4	1.49	C3A-C4

Tabela 3.10. Cikloheksanski ' prsten: Endocyclic Torsion Angles and Interatomic Distances

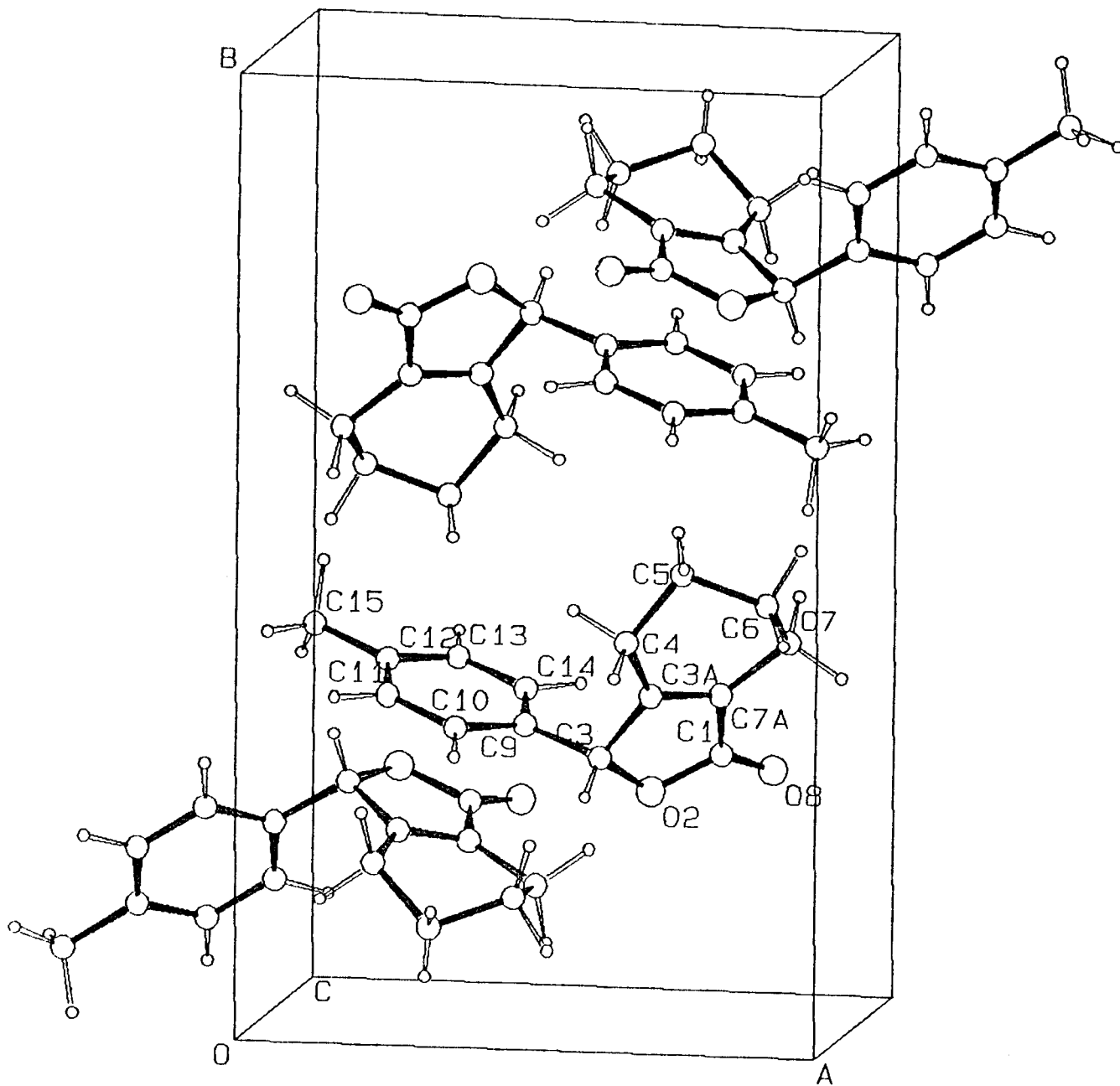
Atom	Atom	Atom	Atom	Angles (°)	Dist (Å)	
C3A	C4	C5'	C6'	45.9	1.59	C4-C5'
C4	C5'	C6'	C7	-65.7	1.50	C5'-C6'
C5'	C6'	C7	C7A	48.9	1.53	C6'-C7
C6'	C7	C7A	C3A	-19.2	1.50	C7-C7A
C7	C7A	C3A	C4	1.6	1.33	C7A-C3A
C7A	C3A	C4	C5'	-13.5	1.49	C3A-C4

Tabela 3.11. Furanski prsten: Endocyclic Torsion Angles and Interatomic Distances

Atom	Atom	Atom	Atom	Angles (°)	Dist (Å)	
C1	O2	C3	C3A	0.8	1.45	O2-C3
O2	C3	C3A	C7A	0.2	1.49	C3-C3A
C3	C3A	C7A	C1	-1.0	1.33	C3A-C7A
C3A	C7A	C1	O2	1.6	1.46	C7A-C1
C7A	C1	O2	C3	-1.4	1.36	C1-O2



Slika 3.11.



BG2744 C15-H16-02 P21/N

Slika 3.12. ...

4. ZAKLJUČAK

Polazeći od pretpostavke koju su dali hemičari o strukturnoj formuli novo sintetizovanog jedinjenja $C_{22}H_{21}NO_3$ (sa oznakom BG 11/274/4) dokazali smo da kristal pripada sasvim drugom jedinjenju sa novom bruto formulom $C_{15}H_{16}O_2$. U konsultaciji sa sintetičarima potvrđeno je da se radi o jedinjenju 3-p- tolil - 1,3,4,5,6,7 heksahidrobenzo -/c/- furan-1-on-n, koji predstavlja unutrašnji enolni ester 2-5 tolil cikloheksan-karbonske kiseline.

U prvom koraku je izvršeno određivanje parametara elementarne ćelije filmskom metodom i određena je gustina kristala metodom lebdenja za celu grupu jedinjenja. Tu je prvi put uočeno neslaganje merene i računate vrednosti za gustinu kristala BG/274/4 što nam je olakšalo analizu F-mape dobijene iz direktne metode. Utačnjavanjem strukture, ovako dobijenih položaja, uočili smo povećane temperaturske faktore atoma C5 i C6 u cikloheksanskom prstenu. Utačnjavanjem okupacionih faktora atoma C5, C5', C6 i C6' dobili smo zadovoljavajući R-faktor: $R=0,0603$ $N=1977$ $NP=197$ $\Delta / \sigma=0,210$.

$$\text{MAX/MULTIPLIED} = + 0,273 \text{ e } \text{Å}^{-3}$$

$$\text{MIN/MULTIPLIED} = - 0,269 \text{ e } \text{Å}^{-3}$$

Analiza geometrije molekula pokazala je dobro slaganje sa teoretskim vrednostima, dok nam analiza konformacije cikloheksanskih prstenova pokazuje postojanje dve konformacione forme tipa half-chair 3H_4 i 4H_3 za prsten sa atomima C5 i C6, odnosno C5' i C6' respektivno. Ovo nas navodi na zaključak o konformacionoj neuredjenosti gde su dva oblika zastupljena u odnosu 57:43. Pretpostavka o termičkoj neuredjenosti je opravdana jer se radi o kristalu sa vrlo niskom tačkom topljenja (79-81°C).

Jedinjenje 11/274/1, sa pretpostavljenom bruto formulom, ali različitom strukturnom formulom, pokazuje isti efekat termičke neuredjenosti na periferiji cikloheksanskog prstena (tačka topljenja 110°). Jedinjenja 11/274/2 (koje je i potvrđeno) i 11/274/3 imaju nešto više tačke topljenja te se kod njih ne očekuje efekat termičkih vibracija.

Konačnu potvrdu postojanja termičkih vibracija atoma na periferiji prstenova, koje dovode do konformacije ovih, mogle bi dati IR ili NMR - analize na nižim temperaturama od sobnih.

5. LITERATURA

1. Dr. Slobodan Carić: Praktikum iz FČS-a (II deo)
2. Dr. Slobodan Carić: Skripta iz FČS-a (I deo)
3. Kálmán Alajos: Kémiai krisztallográfia (I része)
4. Charles Kittel: Uvod u fiziku čvrstog stanja, SH perovd, 1970.
5. International Tables of X-ray Crystallography, 1974. (vol IV)
6. Náray Szabó Gábor és Simon Kálmán: Steric Aspects of Biomolecular Interacions (madjarski prevod II poglavlja), CRC press, Inc Boca Raton, Florida
7. Dr Kapor Agneš: Doktorska disertacija
8. Dr Slobodanka Stanković: Doktorska disertacija
9. Mijić K. Mira: Diplomski rad
10. BTM Willis, A.W. Pnyor: Thermal Vibrations in Crystallography, Cambridge University Press, 1975, (4.4. poglavlje)

SADRAŽAJ

1. Postavka problema	1
2. Odredjivanje parametara elementarne ćelije kristala filmskim metodama.	
Gustina kristala	5
2.1. Uvod	5
2.2. Oscilatorna metoda	6
2.3. Weissenberg-ova metoda	10
2.4. Veza izmedju gustine kristala i broja molekula u elementarnoj ćeliji	
Rendgenska gustina	14
2.5. Odredjivanje gustine kristala metodom lebdenja	15
2.6. Eksperimentalni rezultati	16
3. Rešavanje kristalne i molekulske strukture novosintetizovanog jedinjenja.	25
3.1. Uvod	25
3.2. Uticaj temperaturnog faktora na strukturni faktor	27
3.3. Fazna problematika	30
3.4. Direktni metodi	31
3.5. Utačnjavanje strukture	34
3.6. Neke instrukcije programa SHELX76-G, M. Sheldrick-a	37
3.7. Torzioni uglovi i konformacije prstenova	39
3.8. Eksperimentalni rezultati	41
4. Zaključak	56
5. Literatura	57