

DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI AZLAKTON TÜREVLERİNİN
BİÇİMLENİMSEL VE KRİSTALOGRAFİK
İNCELEMELERİ

Resul SEVİNÇEK

Ağustos, 2006
İZMİR

**BAZI AZLAKTON TÜREVLERİNİN
BİÇİMLENİMSEL VE KRİSTALOGRAFİK
İNCELEMELERİ**

**Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Yüksek Lisans Tezi
Fizik Anabilim Dalı**

Resul SEVİNÇEK

**Ağustos, 2006
İZMİR**

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

Resul SEVİNÇEK tarafından **Yard. Doç. Dr. Muhittin AYGÜN** yönetiminde hazırlanan “**BAZI AZLAKTON TÜREVLERİNİN BİÇİMLENİMSEL VE KRİSTALOGRAFİK İNCELEMELERİ**” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Yard. Doç. Dr. Muhittin AYGÜN
Danışman

Prof. Dr. Kemal KOCABAŞ

Jüri Üyesi

Prof. Dr. Mustafa EROL

Jüri Üyesi

Prof. Dr. Cahit HELVACI
Müdür
Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

Bu konuyu bana araştırma problemi olarak öneren, araştırma süresince bilimsel desteğini esirgemeyen sayın hocam Yard. Doç. Dr. Muhittin AYGÜN'e yardımseverliği, değerli öğütleri ve sonsuz sabrı için teşekkür ederim.

Kimyasal desteklerinden dolayı Prof. Dr. Serap ALP ve Gülsiye ÖZTÜRK'e teşekkür ederim.

Tez çalışmasında teknik desteklerini ve yakın dostluklarını esirgemeyen Aytaç Gürhan GÖKÇE, Hasan KARABIYIK, Hande PETEK'e teşekkür ederim.

Son olarak hayatım boyunca sevgilerini ve ilgilerini esirgemeyen, sürekli beni destekleyen sevgili aileme sonsuz teşekkürler.

Resul SEVİNÇEK

BAZI AZLAKTON TÜREVLERİNİN BİÇİMLENİMSEL VE KRİSTALOGRAFİK İNCELEMELERİ

ÖZ

‘4-[(p-N,N-dimetilamino)benziliden]-2-feniloksazol-5-on’, ve ‘2-(3,5-dinitrofenil)-(4-N,N-dimetilaminobenziliden)-5-oksazon’, bileşiklerinin moleküler ve kristal yapıları tek kristal X-ışını kırınımı yöntemiyle belirlenmiştir. İlk bileşik monoklinik sistemde kristallenmektedir. Yapı $I > 2\sigma(I)$ koşulunu sağlayan 3166 yansıma kullanılarak direk yöntemler ile çözülmüş ve $R=0,047$ değerine kadar arıtılmıştır. Bileşiğin kristal yapısının $C - H \cdots O$ ve $C - H \cdots N$ tipi molekül içi, $C - H \cdots O$ tipi moleküller arası etkileşimlerle kararlı olduğu saptanmıştır.

İkinci bileşiğin de kristal sistemi monoklinikdir. Yapı $I > 2\sigma(I)$ koşulunu sağlayan 3404 yansıma kullanılarak direk yöntemlerle çözülmüş ve $R=0,042$ değerine kadar arıtılmıştır. İkinci bileşiğin kristal yapısı ise $C - H \cdots N$ tipi molekül içi ve $C - H \cdots O$ tipi moleküller arası etkileşimlerle kararlı olduğu görülmüştür. Her iki bileşik de hemen hemen düzlemseldir. Ayrıca bileşiklerin biçimlenimsel analizini yapmak için seçilen torsiyon açısı -180° den 180° ye kadar 10° lik adımlarla değiştirilerek moleküler enerji profili belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlardan, H-bağının oluştuğu açı değerlerinde minimumlar gözlenmiştir.

Anahtar sözcükler: Kristal yapı, azlaktonlar, AM1, konformasyon analizi

CONFORMATIONAL AND CRYSTALLOGRAPHIC INVESTIGATIONS OF SOME AZLACTONE DERIVATIVES

ABSTRACT

Molecular and crystal structure of '4-[(p-N,N-dimethylamino)benzylidene] - 2-phenyloxazol-5-one' and '2-(3,5-dinitrophenyl)-(4-N,N-dimethylaminobenzylidene)-5-oxazolone' have been determined by single crystal X-ray diffraction study. The first compound is crystallized in the monoclinic system. The structure was solved by direct methods and refined to a final $R=0.047$ for 3166 reflections with $I > 2\sigma(I)$. The crystal structure is stabilized by $C-H \cdots O$ and $C-H \cdots N$ type intra-molecular, $C-H \cdots O$ type inter-molecular interactions.

The second compound is crystallized in the monoclinic system. The structure was solved by direct methods and refined to a final $R=0.042$ for 3404 reflections with $I > 2\sigma(I)$. The crystal structure is stabilized by $C-H \cdots N$ type intra-molecular, $C-H \cdots O$ type inter-molecular interactions. Both of the compounds are almost planar. In addition; to enlighten the flexibility of the compounds, the selected torsion angle is varied from -180^0 to 180^0 in every 10^0 separately and molecular energy profile is calculated and analyzed. It is concluded that where the profile has minimums, there are intra-molecular weak interactions, such as H-bonding.

Key Words: Crystal structure, azlactones, AM1, conformational analysis

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	iii
ÖZ	iv
ABSTRACT	v
İÇİNDEKİLER	vi
BÖLÜM BİR - GİRİŞ	1
BÖLÜM İKİ - X-IŞINI KIRINIMI	4
2.1 X-Işınları	4
2.2 Bragg Yansıması	6
2.3 Kristal Yapı Faktörü	7
2.4 STOE IPDS II Difraktometresi	9
2.5 Bragg Yansıma Şiddetini Etkileyen Faktörler	12
2.5.1 Skala Faktörü	12
2.5.2 Lorentz Faktörü Düzeltmesi	13
2.5.3 Kutuplanma Faktörü Düzeltmesi	13
2.5.4 Debye-Waller Sıcaklık Faktörü Düzeltmesi	14
2.5.5 Soğurma Faktörü Düzeltmesi	16
2.5.6 Sönüm Düzeltmesi	17
2.5.7 Anormal Saçılma Faktörü	17
BÖLÜM ÜÇ - KRİSTAL YAPI ÇÖZÜMÜ	18
3.1 Faz Sorunu	18
3.2 Patterson Ağır Atom Yöntemi	20
3.3 Direk Yöntemler	20
3.3.1 Normalize Yapı Faktörleri ve Şiddet İstatistikleri	22
3.3.2 Temel Formüller	25
3.4 Faz Seti Doğruluk Kriterleri	29
3.4.1 MABS	29

3.4.2	NQUAL	29
3.4.3	R_α FOM	30
BÖLÜM DÖRT - KRİSTAL YAPI ARITIMI		31
4.1	Arıtım Yöntemleri	31
4.1.1	Fark Fourier Yöntemi	31
4.1.2	En Küçük Kareler Yöntemi	32
4.2	Yapı Çözümünde Doğruluk Kriterleri	34
BÖLÜM BEŞ - MOLEKÜLER MODELLEMEDE HESAPLAMA YÖNTEMLERİ		36
5.1	Giriş	36
5.2	Moleküler Mekanik	36
5.2.1	Kuvvet Alanı Enerjisi	37
5.3	Kuantum Mekaniksel Hesaplamalar	37
5.3.1	ab initio Yöntemler	38
5.3.2	Yarı-Deneysel Yöntemler	41
5.4	Geometri Optimizasyonu ve Tek Nokta Enerjisi	45
BÖLÜM ALTI - DENEYSEL ÇALIŞMALAR		47
6.1	$C_{18}H_{16}N_2O_2$ Bileşiği	47
6.1.1	$C_{18}H_{16}N_2O_2$ Bileşiğinin Yapı Çözümü ve Arıtımı	47
6.1.2	$C_{18}H_{16}N_2O_2$ Bileşiğinin Deneysel Sonuçları	48
6.1.3	$C_{18}H_{16}N_2O_2$ Bileşiğinin Moleküler Grafikleri	54
6.1.4	$C_{18}H_{16}N_2O_2$ 'nin Moleküler Hesaplama Ayrıntıları	58
6.2	$C_{18}H_{14}N_4O_6$ Bileşiği	60
6.2.1	$C_{18}H_{14}N_4O_6$ Bileşiğinin Elde Edilişi	60
6.2.2	$C_{18}H_{14}N_4O_6$ Bileşiğinin Yapı Çözümü ve Arıtımı	61
6.2.3	$C_{18}H_{14}N_4O_6$ Bileşiğinin Deneysel Sonuçları	61
6.2.4	$C_{18}H_{14}N_4O_6$ Bileşiğinin Moleküler Grafikleri	68
6.2.5	$C_{18}H_{14}N_4O_6$ 'nın Moleküler Hesaplama Ayrıntıları	72
BÖLÜM YEDİ - TARTIŞMA VE SONUÇ		74
7.1	X-ışını Kristalografi Çalışmalarına İlişkin Sonuçlar	74

7.2 Moleküler Modelleme Hesaplamalarına İlişkin Sonuçlar	76
KAYNAKLAR	78

BÖLÜM BİR

GİRİŞ

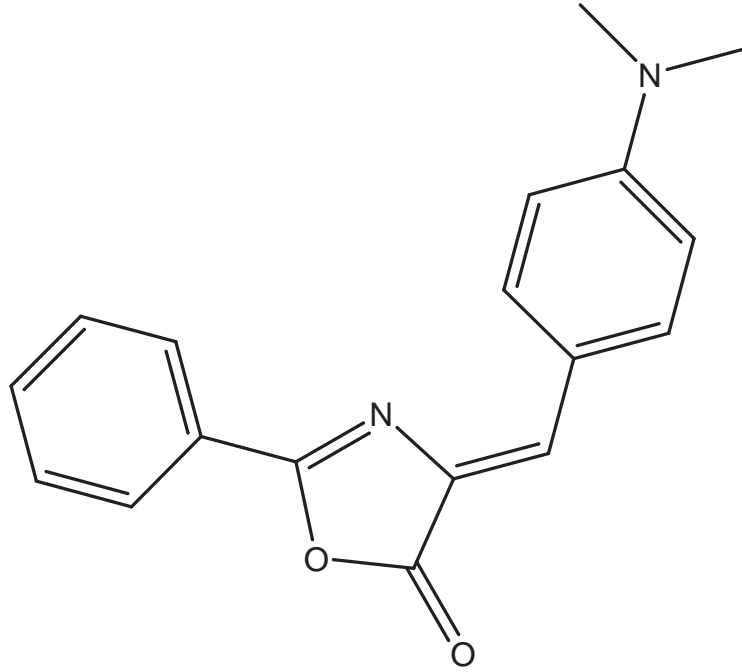
X-ışınlarının keşfinden önce kristallerin morfolojik çalışmalarıyla sınırlı kalmasına karşın X-ışını kırınımının keşfinden sonra deneysel ve teorik çalışmalar gelişmeye başlamıştır. 1960'lara kadar tek kristal X-ışını kırınımı kameralarıyla sadece küçük moleküller üzerinde çalışılabilmekteydi. Dört eksenli difraktometrelerin geliştirilmesi ve bilgisayar teknolojisinin ilerlemesinden sonra deneysel çalışmalar daha da artmış, büyük moleküllerle de çalışmalar yapılmaya başlamıştır.

Madde kristal halde iken, yapının fiziksel ve kimyasal özellikleri çok iyi belirlenebilmektedir.

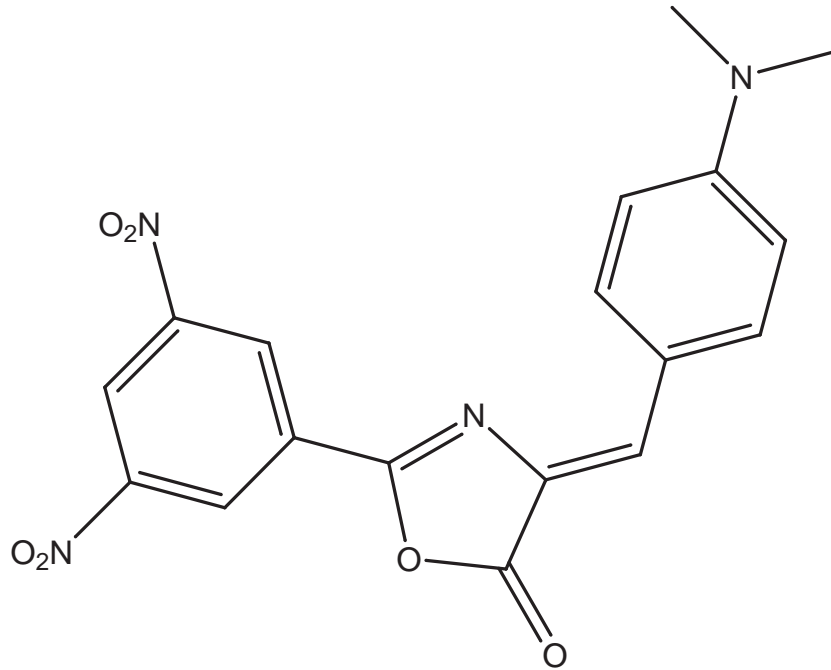
Tez çalışmasında azlakton türevleri olan 4-[(p-N,N-dimetilamino)benziliden]-2-feniloksazol-5-on (DPO) ve 2-(3,5-dinitrofenil)-(4-N,N-dimetilaminobenziliden)-5-oksazol-5-on bileşiklerinin kristal yapıları tek kristal X-ışını kırınımı yöntemiyle belirlenmiş ve moleküler biçimlenimi AM1 yarı-deneysel kuantum mekaniksel moleküler orbital kuramı (Dewar ve diğer., 1985) ile araştırılmıştır. Moleküllerin kimyasal diyagramları Şekil 1.1 ve Şekil 1.2 de verilmiştir.

5-oksazol-5-onlar çok sayıda önemli organik sentezde; özellikle [alfa]-keto aril asetik asit, aminoasit ve peptit sentezinde ara girdidir (Leplawy ve diğer., 1960, Lechmann ve diğer., 1999). Azlaktonların floresans kuantum verimi düşüktür. 5-oksazol-5-on halkasının floresansı, emisyon karakterine sahip aril grupların eklenmesiyle artar (İçli ve diğer., 1999). 4-ariliden-2-aril-oksazol-5-on türevleri aminoasitler, amid içeren polimerler (Reed ve Kingston, 1986) ve geniş biyolojik aktifliği olan bileşikler gibi bazı organik moleküllerin sentezinde çıkış maddesi olarak çalışılmıştır (Bacse ve Havsteen, 1989).

Oksazol-5-on molekülleri hareketsizleştirilmiş polimer film matrislerinde,



Şekil 1.1: 4-[(p-N,N-dimetilamino)benziliden]-2-feniloksazol-5-on molekülünün kimyasal diyagramı.



Şekil 1.2: 2-(3,5-dinitrofenil)-(4-N,N-dimetilaminobenziliden)-5-oksazolon molekülünün kimyasal diyagramı.

çözeltilerine göre daha fazla floresans emisyonu sergiler. Bu durumun DPO için literatürde uygulaması bulunmaktadır (Ertekin ve diğer., 2000). DPO molekülünün boyası enzimatik glikoz algılanmasında alternatif gösterge olabilir (Ertekin ve diğer., 2005). DPO molekülü, uygun tampon kullanılmasıyla büyüyecek olan asidik matriks içinde pH sensörü olarak daha az işlevsel olur (Ertekin ve diğer., 2003). DPO molekülünün NMR, floresans (İçli ve diğer., 1994) ve lüminesans özellikleri literatürde bulunmaktadır (İçli ve diğer., 1999). $C_{18}H_{14}N_4O_6$ molekülü yeni sentezlendiğinden literatürde bu molekül ile ilgili çalışma henüz bulunmamaktadır.

Bu tezde ele alınan kristallerin X-ışını kırınım verileri Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen & Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nde bulunan STOE IPDS II difraktometresiyle toplanmıştır. Toplanan veriler Dokuz Eylül Üniversitesi Fen & Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Kristalografi Veri Analizi Laboratuvarı'nda, SHELXS-97 (Sheldrick, 1998) programıyla direk yöntemlerle çözülmüş, atomik parametreler en küçük kareler ve fark Fourier yöntemiyle SHELXL-97 (Sheldrick, 1998) programı kullanılarak arıtılmıştır. Tezin farklı kısımlarında geometrik hesaplamalar ve moleküler grafikler için kullanılan programlar; WINGX (Farrugia, 1999), ORTEP3 (Farrugia, 1997), PLATON (Spek, 1990), PLUTON (Spek, 1990, Motherwell & Cleegg, 1978). Moleküllerin biçimlenimsel incelemeleri, GAUSSIAN 03 (Frisch ve diğer., 2003) paket programı ile, deneysel verilerle uyumlu sonuçlar veren AM1 yarı-deneysel kuantum mekaniksel yöntem kullanılarak yapılmıştır.

BÖLÜM İKİ

X-IŞINI KIRINIMI

2.1 X-Işınları

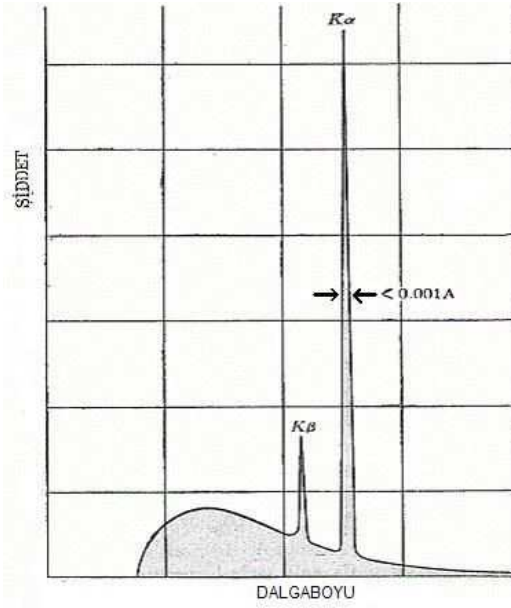
X-ışınları, ivmeli yüksek enerjili elektronların metal hedefteki atomlarla çarpışarak yavaşlamasıyla veya bu çarpışmalarla atomların iç yörüngedeki elektronlarının elektronik geçişleriyle oluşan kısa dalgaboylu elektromanyetik ışınlardır. X-ışınlarının dalgaboyu 0,1 Å-100 Å aralığında olup elektromanyetik spektrumda γ -ışınları ile morötesi bölge arasında kalırlar.

X-ışınlarının elde edilmesinde kullanılan en yaygın yöntem X-ışını tüpleridir. Bunlar içinde bir tungsten, molibden veya platin tel katot ve kalın bir anodun bulunduğu havası boşaltılmış tüplerdir. Bu tüplerde elektronlar yüksek potansiyel altında hızlandırılır ve yüksek hızlarla anot hedefe çarparlar. Çarpışma sırasında elektronların hızı aniden düşer ve X-ışınları oluşur. Hedefe çarpan elektronların kinetik enerjilerinin çoğu ısıya, yüzde biri kadarı da X-ışınlarına dönüşür.

Anoda çarpan elektronların kinetik enerjilerindeki değişim sürekli değerlere sahip olduğundan sürekli bir X-ışını spektrumu oluşur. Eğer bir X-ışını tüpünde voltaj; kullanılan hedef metal için karakteristik olan belirli bir değer üstüne yükseltirse, belirli bazı dalgaboylarında sürekli spektruma ilave olarak keskin şiddet çizgileri görülür. Buna *karakteristik spektrum* adı verilir.

Karakteristik spektrum; yeterli kinetik enerjiye sahip elektronların, hedef atomun iç yörünge elektronlarını sökmesiyle oluşur. Hedef elektronlarla bombardıman edildiğinde K kabuğundan dışarıya bir elektron fırlatılır ve atomu uyarılmış hale getirir. Daha dış kabuklardaki elektronlardan biri hemen K kabuğundaki boşluğa düşer ve bir foton yayınlanır. K kabuğundaki boşluğun

L kabuğundaki elektronlarla doldurulmasıyla K_{α} , M'deki elektronlarla doldurulmasıyla K_{β} çizgisi oluşur. Karakteristik ışınımı elde etmek için, iç yörünge elektronlarını sökecek kritik bir uyarma potansiyeline ihtiyaç duyulur. K_{α} çizgisi K_{β} çizgisine göre daha şiddetli olup K_{α} 'nın dalgaboyunun maksimum şiddetinin yarısındaki genişliği $0,001 \text{ \AA}$ dan daha azdır. Şekil 2.1 de Molibdenin X-ışını spektrumu gösterilmiştir.



Şekil 2.1: Molibdenin X-ışını spektrumu.

X-ışını kırınımında istenmeyen X-ışınları yani K_{α} çizgisi dışındakiler için bir filtre ya da monokromatör kullanılır. Örneğin; Molibden hedefle birlikte, tüpten çıkan K radyasyonunu seyreltmek için Zirkonyum filtre, Bakır hedef için Nikel filtre kullanılır. Ama filtreler K_{β} radyasyonunu tamamen yok edemez, sadece çok büyük oranda seyreltirler.

Monokromatör için tek kristal kullanılır. K_{β} çizgisindeki ışınımın hemen hemen hepsi monokromatör kristali tarafından emilir. Monokromatör kristallerinden bazıları Grafit ve Silisyum'dur.

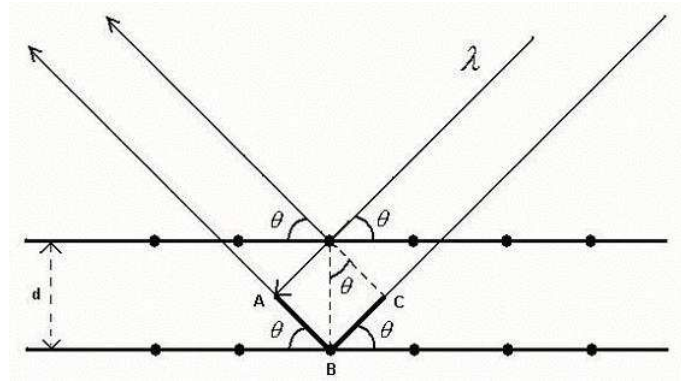
2.2 Bragg Yansıması

X-ışınlarının bulunmasından sonra, 1912 yılında Max Von Laue tarafından X-ışınlarının kristallerden kırınımı keşfedilmiştir. Bu keşifle birlikte maddenin yapısını belirlemek için yeni ve çok duyarlı bir yöntem bulunmuş oldu.

Kristaller içinde periyodik olarak yerleşmiş olan atomlar, X-ışınları için birer saçıcı merkez olarak davranmaktadır. Atomlar arası uzaklıkla aynı mertebede dalgaboyuna sahip olan X-ışınları kristaller tarafından kırınıma uğratılırlar. Kırınım olayı esas itibariyle iki veya daha fazla dalga arasındaki girişimden ve faz bağıntılarından ileri gelir. Kırınıma uğramış bir demet, birbirlerini kuvvetlendiren çok sayıda saçılmış ışıklardan oluşan bir demet olarak tanımlanabilir. İki İngiliz fizikçi W. H. Bragg ve oğlu W. L. Bragg tarafından kırınım için gerekli koşul, matematiksel olarak basit bir formda ifade edilmiştir. Bragg yasası;

$$\lambda = 2d\sin\theta \quad (2.2.1)$$

şeklinde yazılabilir. Burada; λ , gelen ışının dalgaboyunu, d düzlemler arası uzaklığı, θ ise gönderilen demetin kristal yüzeyine gelme açısını göstermektedir (Şekil 2.2).



Şekil 2.2: Bragg yansıması.

2.3 Kristal Yapı Faktörü

Bir kristal üzerine gelen X-ışınları, kristaldeki atomların elektronları tarafından saçılır. Bir atomun X-ışınını belli bir yönde saçma yeteneği atomik saçılma faktörü olarak bilinir. Bir atomun saçtığı dalga genliğinin, bir elektronun saçtığı dalga genliğine oranına eşittir. Atomik saçılma faktörü f 'nin değeri; atomik elektronların sayısına ve dağılımına, gelen ışının dalga boyuna ve saçılma açısına bağlıdır.

Bir atomdan saçılma, atomun elektronlarının dağılımına bağlı olduğu gibi, birim hücreden saçılma da atomların konumlarına yani birim hücre içindeki dağılımlarına bağlıdır. Bir birim hücrenin bütün atomlarının Bragg yansıma koşulunu sağladığı doğrultuda kırınımına uğrattığı demetin şiddeti, birim hücre içindeki atomlardan saçılan dalgaların toplamının karesi ile orantılıdır (Omar, 1975).

$$I \approx |F(hkl)|^2 \quad (2.3.1)$$

Birim hücreden saçılan dalgaların genlik ve fazları toplamı kristal yapı faktörünü verir. Yapı faktörü kompleks bir niceliktir ve,

$$F(hkl) = |F(hkl)|e^{i\phi_{hkl}} = |F(hkl)|(\cos\phi_{hkl} + i\sin\phi_{hkl}) \quad (2.3.2)$$

ile ifade edilebilir. Burada $|F(hkl)|$, tek bir elektronun saçtığı dalganın genliği cinsinden bileşke dalganın genliğini verir ve,

$$|F(hkl)| = (A_{hkl}^2 + B_{hkl}^2)^{1/2} \quad (2.3.3)$$

olarak yazılabilir. Burada, A_{hkl} ve B_{hkl} sırasıyla $F(hkl)$ ' nin gerçel ve sanal kısımları olup,

$$A_{hkl} = |F(hkl)| \cos \phi_{hkl} \quad (2.3.4)$$

$$B_{hkl} = |F(hkl)| \sin \phi_{hkl} \quad (2.3.5)$$

ile verilir, ϕ_{hkl} ise toplam dalganın fazıdır.

N tane atomdan oluşmuş bir birim hücreyi göz önüne alırsak, yapı faktörü

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j \exp(i\phi_j) \quad (2.3.6)$$

ile verilir ve j. atomdan saçılan dalgaların toplam yol farkı

$$\delta_j = \lambda(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (2.3.7)$$

olur ve bu yol farkından kaynaklanan faz farkı ise

$$\phi_j = \frac{2\pi}{\lambda} \delta_j = 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (2.3.8)$$

şeklinde verilir. $|F(hkl)|$ ifadesi yeniden düzenlenerek,

$$|F(hkl)| = \left\{ \left[\sum_{j=1}^N f_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \right]^2 + \left[\sum_{j=1}^N f_j \sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \right]^2 \right\}^{1/2} \quad (2.3.9)$$

ifadesi elde edilir. Toplam dalganın fazı

$$\phi_{hkl} = \tan^{-1} \frac{B_{hkl}}{A_{hkl}} = \frac{\sum_{j=1}^N f_j \sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)}{\sum_{j=1}^N f_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (2.3.10)$$

olur. Bu durumda yapı faktörü,

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j \exp [2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \quad (2.3.11)$$

olur. $hkl \rightarrow 000$ da yapı faktörünün değeri,

$$F(000) = \sum_{j=1}^N Z_j \quad (2.3.12)$$

olmak üzere birim hücredeki elektron sayısına eşit olacaktır (Ladd ve Palmer, 1985, Stout ve Jensen, 1989).

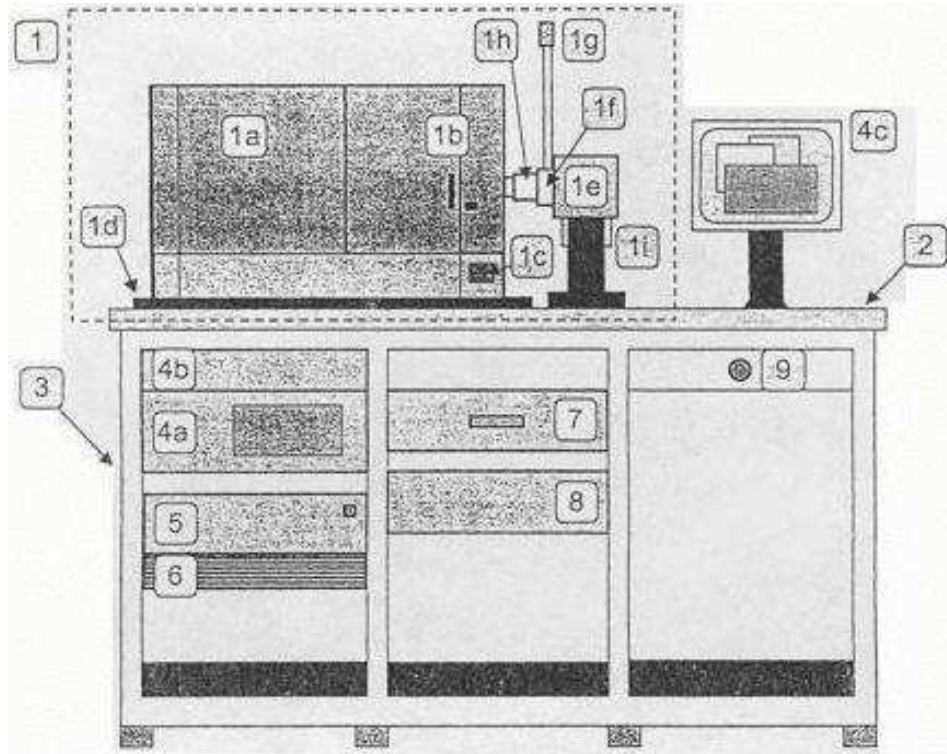
2.4 STOIE IPDS II Difraktometresi

Stoe Imaging Plate Diffraction System II (IPDS II), kristal yapıların kırınım verilerini elde etmek için tasarlanmış otomatik bir difraktometredir. Bizim çalışmamızda kullanılan karakteristik X-ışını, MoK_{α} 'dır. Bu difraktometrede kullanılan alan dedektörü görüntüleme tabakası (Imaging Plate) dir.

Şekil 2.3 'de numaralandırılmış durumdaki parçalar şu şekilde sıralanabilir:

- 1a. Gonyometreli ve tarayıcı radyasyondan koruma kamarası
- 1b. Kilitli kapak
- 1c. Örnek ışıklandırması için kadran
- 1d. Düzenleme için ana plaka
- 1e. X-ışını tüpü kısmı
- 1f. X-ışını panjuru
- 1g. Panjur ışığı
- 1h. Monokromatör
- 1i. Güvenlik halkası

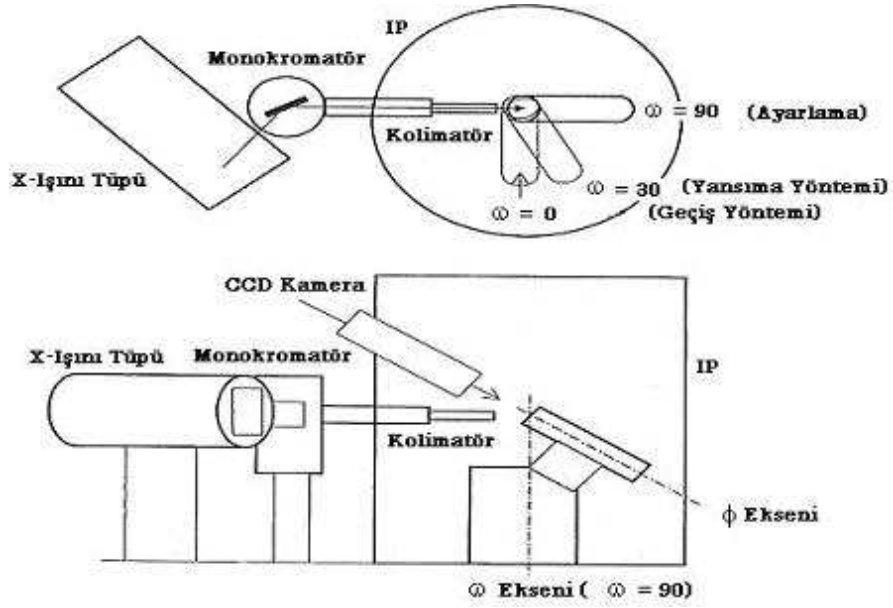
2. Çalışma düzlemi
3. Sistem rafları
4. PC
5. Düğmeli ara yüzey
6. Toz filtreli fan
7. Çekmece
8. Jeneratör
9. Acil kapama düğmesi



Şekil 2.3: STOE IPDS II'nin dıştan görünümü.

Kristalin farklı açılarda dönebilmesini sağlayan sistem gonyometredir. STOE IPDS II difraktometresinde iki eksenli gonyometre kullanılır. Şekil 2.4 te iki eksenli gonyometre sisteminin geometrisi gösterilmiştir.

Gonyometre başlığına pin ve kristal yerleştirildikten sonra, gonyometre başlığı



Şekil 2.4: İki eksenli Gonyometre sisteminin geometrisi.

alet içindeki yerine takılır. Bundan sonraki işlem, kristalin; kolimatör, ϕ ve ω eksenlerinin çakışma noktasında olması için yapılan ayarlamalardır. Şekil 2.4 kristal konumlandırılmasını göstermektedir. Şekildeki ω eksenini göstermektedir ve kristal bu düşey eksen etrafında 0° den 180° ye kadar dönebilir. ϕ çemberi, ω çemberi üzerine vidalıdır ve ω çemberine göre 45° eğimlidir. Gonyometre başlığı ϕ çemberine takılır. ϕ çemberi -360° den $+360^{\circ}$ ye kadar dönebilir.

Alan dedektörlü STOE IPDS II difraktometresinde ϕ sabit tutulur ve ω açısı değiştirilerek kırınımaya uğrayan ışınların görüntü tabakasında kırınım deseni oluşturulması sağlanır ve bu işlem ω açısının $0^{\circ} - 180^{\circ}$ arasındaki her değeri için tekrarlanır. Görüntü tabakasındaki kırınım deseni lazer ile taranarak okunur ve daha sonra görünür ışıkla görüntü tabakası silinir. Bu şekilde ω 'nın tüm açıları için kırınım şiddetleri daha sonra işlenmek üzere kayıt edilir (Petek, 2004).

2.5 Bragg Yansıma Şiddetini Etkileyen Faktörler

Deneysel olarak ölçülen Bragg yansıma şiddetlerinde, kristal yapı çözümü için gerekli olan bilgiler dolaylı olarak bulunur. Bundan dolayı yansıma şiddetinin içerdiği parametreler önem kazanır.

Bir hkl düzleminde yansıyan X-ışınlarının şiddeti,

$$I(hkl) = K.L.p.T.A.E.|F(hkl)|^2 \quad (2.5.1)$$

ile ifade edilir. Burada;

K: Skala faktörü

L: Lorentz faktörü

p: Kutuplanma (polarizasyon) faktörü

T: Debye-Waller sıcaklık faktörü

A: Soğurma faktörü

E: Sönüm faktörü

2.5.1 Skala Faktörü

Deneysel olarak ölçülen bağıl şiddet ile hesaplanan mutlak şiddetin karşılaştırılabilmesi için bir skala faktörü ile ikisinin aynı skalaya getirilmesi gerekir. Deneysel olarak elde edilen şiddet; I_{den} , hesaplanan şiddet; I_{hes} ve skala faktörü; K ile gösterilirse,

$$I_{den} = KI_{hes} \quad (2.5.2)$$

veya

$$|F_{den}|^2 = K|F_{hes}|^2 \quad (2.5.3)$$

şeklinde ifade edilebilir (Stout ve Jensen, 1989).

2.5.2 Lorentz Faktörü Düzeltmesi

Herhangi bir ters örgü noktasının Bragg yansıma koşulunu sağlaması için yansıma küresinin üzerinde olması gerekir. Bir (hkl) düzleminin yansıma konumunda kalma süresi, o düzlemin Bragg açısı $2\theta_{hkl}$ nin bir fonksiyonudur. Bunun nedeni, ters örgüdeki yansıma koşulunu sağlayan her bir noktanın yansıma konumunda kalma süresinin farklı olmasıdır (Giacovazzo, 1995). Söz konusu bu düzeltme $\omega - 2\theta$ veya ω taramalı nokta detektör sistemleri için

$$L = \frac{1}{\sin(2\theta_{hkl})} \quad (2.5.4)$$

şeklinde ortaya çıkar.

2.5.3 Kutuplanma Faktörü Düzeltmesi

X- ışınları tüpünden çıkan demet kutuplanmamış olduğu halde, kristalden yansıyan X-ışınları yansıma açısına bağlı olarak kutuplanırlar. Bu durum şiddette bir azalmaya neden olur. Thomson'a göre bir elektrondan saçılan X-ışınları şiddetinin elektrondan r-uzaklığında bir noktada değeri,

$$I = I_0 \frac{e^4}{m^2 r^2 c^2} \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta_{hkl}}{2} \right) \quad (2.5.5)$$

ifadesiyle verilmiştir. Burada, I ; kristalden yansıyan ışınların şiddeti, I_0 ; kristale gelen ışınların şiddetidir. Parantez içindeki terim ise kutuplanma faktörüdür. Kutuplanma faktörü, kullanılan kırınım yönteminden bağımsız olup sadece θ_{hkl} yansıma açısına bağlıdır (Cullity, 1966).

2.5.4 Debye-Waller Sıcaklık Faktörü Düzeltmesi

Kristali oluşturan atomlar sıcaklık nedeniyle ortalama konumları etrafında titreşim hareketi yaparlar. Isısal titreşim hareketleri x, y, z koordinat sisteminde her doğrultuda gerçekleşmektedir. Üç doğrultuda farklı miktarlarda titreşim hareketi olduğunda, atom elipsoid şeklinde gözlenir. Atom, titreşim genliği her doğrultuda aynı büyüklükte ise izotropik, farklı genliklerde olduğunda ise anizotropik olarak tanımlanır. Isısal hareket, elektron bulutunun daha geniş bir hacme yayılmasına neden olur. Bundan dolayı da gerçek atomun saçılma gücü hızlı bir şekilde azalır. Saçılma gücünün değişimi,

$$\exp\left(-B\frac{\sin^2\theta}{\lambda^2}\right) \quad (2.5.6)$$

ifadesiyle verilir. Burada B , atomik titreşim genliğinin karesinin ortalaması ($\overline{u^2}$) ile orantılı olup, izotropik sıcaklık faktörü olarak bilinir (Aygün, 1997) ve,

$$B = 8\pi^2\overline{u^2} \quad (2.5.7)$$

ile verilir.

Böylece gerçek bir atom için saçılma faktörü,

$$f = f_0 \exp\left(-B\frac{\sin^2\theta}{\lambda^2}\right) \quad (2.5.8)$$

olur. Burada f_0 , mutlak sıfırdaki saçılma genliği, f ise deneyin yapıldığı sıcaklıktaki saçılma genliğidir.

Lorentz-Kutuplanma (LK) düzeltmesi yapıldıktan sonra, gözlenen ortalama şiddet,

$$\overline{I_{den}} = \langle |F_{den}|^2 \rangle_{ort} \quad (2.5.9)$$

ile tanımlanır. Birim hücresinde N atom bulunan bir yapı için teorik ortalama şiddet,

$$\overline{I_{hes}} = \sum_{i=1}^N f_i^2 \quad (2.5.10)$$

ile verilir. Denklem 2.5.8 ve 2.5.10' un birleştirilmesiyle,

$$\overline{I_{den}} = \sum_{i=1}^N f_{0i}^2 \exp\left(-2B \frac{\sin^2\theta}{\lambda^2}\right) \quad (2.5.11)$$

elde edilir. Burada B , hesaplanabilen bir sabittir ve eğer bütün atomlar için aynı olduğu varsayılırsa, üstel terim bütün f_{0i} değerleri için aynı olacak ve,

$$\overline{I_{den}} = \exp\left(-2B \frac{\sin^2\theta}{\lambda^2}\right) \sum_{i=1}^N f_{0i}^2 \quad (2.5.12)$$

elde edilecektir. Ayrıca,

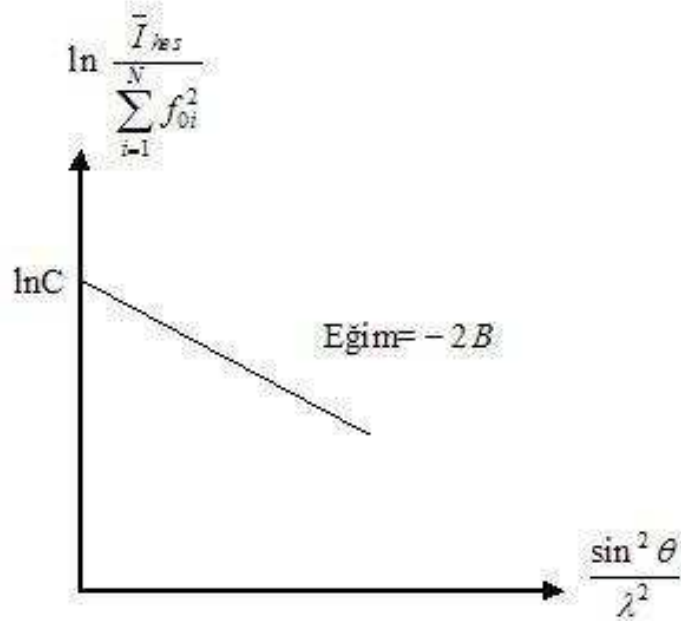
$$\overline{I_{hes}} = C \overline{I_{den}} \quad (2.5.13)$$

$$\overline{I_{hes}} = C \exp\left(-2B \frac{\sin^2\theta}{\lambda^2}\right) \sum_{i=1}^N f_{0i}^2 \quad (2.5.14)$$

$$\ln \left\{ \frac{\overline{I_{hes}}}{\sum_{i=1}^N f_{0i}^2} \right\} = \ln \left\{ C \exp\left(-2B \frac{\sin^2\theta}{\lambda^2}\right) \right\} \quad (2.5.15)$$

elde edilir. Bu denklemin sol tarafındaki f sabiti kabukların her biri için değerlendirilerek, $\sin^2\theta/\lambda^2$ 'ye karşı grafiği çizilirse ; $\sin^2\theta/\lambda^2 = 0$ da düşey eksen $\ln C$ de kesen ve eğimi $-2B$ olan bir doğru elde edilir (Şekil 2.5). Bu grafiğe Wilson grafiği denir. Bu şekilde izotropik sıcaklık faktörü B , doğrudan elde edilebilir (Ladd ve Palmer, 1985). C ise $|F_{den}|$ 'i, $|F_{hes}|$ 'e çevirmek için K skala sabitine bağlı olup şöyle gösterilir (Stout ve Jensen, 1989).

$$K = \frac{1}{\sqrt{C}} \quad \text{ve} \quad |F_{den}| = K |F_{hes}| \quad (2.5.16)$$



Şekil 2.5: Wilson grafiği.

2.5.5 Soğurma Faktörü Düzeltmesi

Kristalden geçen X-ışınlarının bir kısmı kristal tarafından soğurulur. Soğurulma miktarı ise, X-ışınlarının kristal içinde aldığı yol t 'ye ve kristalin çizgisel soğurma katsayısı μ ' ye bağlı olup, Beer yasası ile verilir,

$$I = I_0 \exp(-\mu t) \quad (2.5.17)$$

Burada; I_0 , kristale gelen ışın, I ise geçen ışın şiddetidir. Çizgisel soğurma katsayısı μ , kristalin kimyasal bileşiminden aşağıdaki bağıntı ile elde edilebilir.

$$\mu = \rho_k \sum_i P_i \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_i \quad (2.5.18)$$

Bu bağıntıda; moleküldeki atomların kütle soğurma katsayıları $\left(\frac{\mu}{\rho} \right)_i$, kristal yoğunluğu (ρ_k), ve her bir atomun moleküldeki ağırlık yüzdeleri (P_i) ile

verilmiştir. Organik kristaller hafif elementler içerdikleri için, soğurma katsayısı oldukça küçük olur. Fakat ağır atom içeren ya da plaka, iğne şeklindeki kristallerde veri kalitesi sağlamak için soğurma düzeltmesi yapılması gerekebilir.

2.5.6 Sönüm Düzeltmesi

Sönüm düzeltmesi bir kristalde bulunan mozaik blokların birbirine paralel olmasından kaynaklanmaktadır. Gelen demetin örgü düzlemlerinden birincisi ile karşılaşması sonucunda, ilk şiddetin önemsiz bir kısmını yansıtır ve alttaki düzlemlere gelen ışınların daha azı düşer. Sönüm katsayısı bu şiddet azalmasını düzelten katsayıdır.

2.5.7 Anormal Saçılma Faktörü

Bilindiği gibi elektronlar çekirdeğin çevresinde belirli kuantum durumlarında bulunmakta ve doğal frekanslarında titreşmektedirler. Gelen ışının frekansı bu elektronların öz titreşim frekansına yakın olduğu durumlarda rezonans olayı meydana gelir. Bu durumdaki saçılma anormal saçılma olarak adlandırılır. Yeni saçılma faktörü, f_a atomik saçılma faktörü olmak üzere, şöyle ifade edilir:

$$f = f_a + \Delta f' + i f'' = f' + i f'' \quad (2.5.19)$$

Burada $\Delta f'$ ve f'' , reel ve sanal düzeltme terimleridir.

BÖLÜM ÜÇ

KRİSTAL YAPI ÇÖZÜMÜ

3.1 Faz Sorunu

X-ışınları kırınımı yöntemiyle kristal yapı analizi için, kristalin birim hücreesindeki elektron yoğunluklarının hesaplanması gerekir. Kristallerde elektron dağılımı üç boyutlu periyodik bir yapıya sahip olması dolayısıyla, kristaldeki bu üç boyutlu periyodik elektron yoğunluğunu temsil etmekte kullanılan yoğunluk fonksiyonunun da periyodik olması gerekir. Periyodik bir fonksiyon Fourier serileri ile ifade edilebilir. Bu nedenle kristal yapı analizinde elektron yoğunluklarının hesaplanması için Fourier serilerinden yararlanılabilir. Fourier serilerinin en genel şekli,

$$Y(\phi) = \sum_{-\infty}^{\infty} K_n e^{in\phi} \quad (3.1.1)$$

olarak yazılabilir. Burada K_n , Fourier katsayıları genelde kompleks sayılardır ve K_n ile yapı faktörü F_{hkl} arasında,

$$K_n = \frac{1}{V} F_{hkl} \quad (3.1.2)$$

ilişkisi vardır. Burada V , birim hücrenin hacmidir. Kristal içindeki bir x , y , z noktasındaki elektron yoğunluğu

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F_{hkl} \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \quad (3.1.3)$$

eşitliğinden hareketle hesaplanabilir (Harker ve Kasper, 1948).

Elektron yoğunluğunun hesaplanabilmesi için Bragg kırınımındaki faz ve genliklerin bilinmesi gerekir. Ancak deneysel olarak sadece genlikler elde

edilebilmektedir. X-ışınları kırınımı deneyleri, yapı faktörünün genliğini dolaylı olarak vermesine rağmen, fazların deneysel olarak doğrudan ölçülmesi mümkün değildir. Bu durum faz sorunu olarak bilinir.

Faz problemi, yapı belirleme deneyini dolaylı olarak kristal modelleme süreci haline sokar. Modellenen yapı, deneysel verilerle örtüşürse modelin doğru olduğu kabul edilir (Karabıyık, 2003).

Kristal yapı, simetri noktası orijin olan sentrosimetrik bir yapı ise her yansıma için faz açısı, ϕ_{hkl} , 0^0 veya 180^0 olmalıdır. Bu durumda yapı faktörü;

$$F_{hkl} = |F_{hkl}| \cos \phi_{hkl} = \pm |F_{hkl}| \quad (3.1.4)$$

olur ve faz problemi, ölçülen binlerce yapı faktörü genliğinden doğru işareti belirleme problemine dönüşür. n tane bağımsız yansıma için olası faz kombinasyonu sayısı 2^n dir.

Yapı sentrosimetrik değil ise faz açısı olası tüm değerleri alabilir. $\pm 45^0$ aralığındaki faz açılarının bilinmesi, yapının iyi bir yaklaşıklıkla belirlenmesi için yeterli olacaktır. n bağımsız yansıma için olası faz kombinasyonu sayısı 4^n dir (Gökçe, 2002).

Faz sorununun çözümü için ilgilenilen bileşiğin atomik kompozisyonuna bağlı olarak iki temel yöntem geliştirilmiştir. Bunlardan ilki; 1960'ların başlarına kadar kullanılmış olan "Patterson Ağır Atom yöntemi", diğeri ise genellikle hafif atomlar içeren organik bileşiklerin yapısının çözülmesi için geliştirilmiş olan "Direk yöntemlerdir".

3.2 Patterson Ağır Atom Yöntemi

Bu yöntem, bir kristal yapıda atomik koordinatları doğrudan vermemekle birlikte, atomlar arası uzaklıkları doğrudan vermektedir. Tek boyutta Patterson fonksiyonu,

$$P(u) = \int_0^1 \rho(x)\rho(x+u)dx \quad (3.2.1)$$

şeklinde yazılabilir.

Bu fonksiyonun büyük bir değer alabilmesi için, $\rho(x)$ ve $\rho(x+u)$ ' nun ikisinin de büyük olması gerekir. $P(u)$ fonksiyonunun maksimum değerinin orijinden uzaklığı ($u=0$) uzaklığı, birim hücre içinde mevcut iki atom arasındaki uzaklığa karşılık gelir.

Eğer birim hücrede N atom varsa Patterson fonksiyonunda $N(N-1)$ pik vardır. Kristal uzayında iki atoma Patterson uzayında bir pik karşılık gelir. İçerisinde 'ağır atom' bulunan kristallerin yapı çözümünde ağırlıklı olarak Patterson fonksiyonu kullanılır. Çünkü Patterson uzayında ağır atom pikleri açık bir şekilde görülür.

3.3 Direk Yöntemler

Bir kristalden kırınımına uğrayan X-ışınlarının genlik ve faz bilgisi bilinirse birim hücreye ait elektron yoğunluğu bir Fourier dönüşümü yardımıyla kolayca elde edilebilir. Deneyler bize faz bilgilerini içermeksizin, kırınımına uğrayan X-ışınlarının şiddet verilerini ya da başka bir deyişle kırınım X-ışınlarının genlikleri hakkında bilgi verir. Dolayısıyla bu sorunun aşılması bir takım kuramsal çalışmalar aracılığı ile başarılabilmiştir. Faz sorununun aşılmasına yönelik ilk çalışmalar 1940'ların sonlarında ortaya kondu (Gillis, 1948; Goedkoop, 1950; Harker ve Kasper, 1948).

Bu çalışmalarda ortaya konan eşitsizlikler, özellikle simetri merkezli yapılar için şiddetli yansımaların genlik bilgilerinden yararlanarak, fazları bilinmeyen yansımaların fazlarının bulunmasına yardımcı olmalarına karşın sınırlı bir kullanım alanına sahip olmaları nedeniyle faz sorununa doyurucu yanıtlar sunmaktan uzaktılar. 1950'de Hauptmann ve Karle bu eşitsizlikleri determinantsal denklemler şeklinde formüle ederek, deneysel olarak elde edilen genlik bilgilerinden fazların nasıl elde edilebileceğini şiddetli olmayan yansımaları da içerecek şekilde göstermişlerdir. Bu çalışmanın önemi elde edilen algoritmik düzenlenmeye uygun, determinantsal eşitliklerin bilgisayar programlarıyla kolayca işlenebilir olmasında yatmaktadır.

Karle ve Hauptmann'ın çalışmalarında sundukları eşitsizliklerin temelinde bilinen eski bir matematiksel varsayım yatmaktadır. Buna göre bir Fourier serisi için önerilen toplam, tanımlandığı uzay içinde hiçbir yerde negatif olmayan bir fonksiyon üretir. Bu ifade direk yöntemler açısından elektronik yoğunluğun birim hücre içersinde hiçbir yerde negatif olamayacağı şeklinde yorumlanır ve direk yöntemlerin temelinde yer alan varsayımlardan birini ifade eder. Bunu daha açık olarak;

$$\rho(r) \geq 0 \quad (3.3.1)$$

şeklinde ifade edebiliriz. Bu varsayımdan hareketle Karle & Hauptmann yapı faktörlerinin sağlaması gereken genel eşitsizlikleri determinantlar aracılığıyla ifade etmişlerdir (Karle ve Hauptman, 1950). Buna göre (n+1). mertebeden böyle bir eşitsizlik,

$$\begin{vmatrix} F(\vec{0}) & F(-\vec{h}_1) & \cdots & F(-\vec{h}_n) \\ F(\vec{h}_1) & F(\vec{0}) & \cdots & F(\vec{h}_1 - \vec{h}_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ F(\vec{h}_n) & F(\vec{h}_n - \vec{h}_1) & \cdots & F(\vec{0}) \end{vmatrix} \geq 0 \quad (3.3.2)$$

şeklinde yazılabilir. Burada \vec{h}_i biçiminde gösterilen vektörler, (hkl) yi betimlemektedir. Bunun hermitiyen bir matrise ait bir determinant olduğunu,

$F^*(\vec{h}) = F(-\vec{h})$ eşitliğinden yararlanarak kolayca görebiliriz. Bu eşitsizlikler, yansımaların şiddetli olup olmamasına bakılmaksızın deneysel olarak toplanan genlik bilgileriyle birleştirildiğinde bize bu yansımaların fazlarını bulma olanağı sunan, keyfi büyüklükteki n sayısına bağlı olan en genel eşitsizliklerdir. Bu eşitsizlikleri daha kullanışlı hale getirebilmek için “birimsel yapı faktörü” veya “normalize yapı faktörü” gibi yeni niceliklerin tanımlanmasına gereksinim duyulmuştur.

Direk yöntemler, matematiksel bağıntılar yardımıyla, deneysel olarak elde edilen şiddet verilerinden fazların hesaplanmasını sağlar. Bu yöntemde, şiddetli yansımaların yapı faktörleri kullanılarak elde edilen bağıntılar yardımıyla faz farkları arasında bazı bağıntılar elde edilir. Genel olarak bir dalganın genliği ve fazı birbirinden farklı nicelikler olup direk yöntemlerle bu nicelikler ilişkilendirilebilir.

3.3.1 *Normalize Yapı Faktörleri ve Şiddet İstatistikleri*

Saçılma açısı sıfır olduğunda, atomik saçılma faktörünün değeri maksimuma ulaşarak $Z=F(000)$ atom numarasına eşit olur. Böylece saçılan hiçbir dalganın genliği Z 'den büyük olamaz. Cauchy-Schwarz eşitsizliğinden giderek ulaşılan matematiksel ifade;

$$|F(hkl)|^2 \leq Z^2 \quad (3.3.3)$$

şeklinde yazılabilir (Stout ve Jensen, 1989). Direk yöntemlerde $F(hkl)$ yapı faktörü yerine kullanımı daha uygun olan $U(hkl)$ birimsel yapı faktörü tanımlanmıştır.

Bu tanım;

$$U(hkl) = \frac{F(hkl)}{Z} \quad (3.3.4)$$

şeklinde dir. 3.3.3 denkleminde faydalanarak birimsel yapı faktörünün

$$|U(hkl)|^2 \leq 1 \quad (3.3.5)$$

şartını sağladığı görülür.

Direk yöntemlerde kullanılan tanımlardan birisi de normalize yapı faktörüdür. Normalize yapı faktörü $E(\vec{h})$, yapı faktörünün içerdiği özellikleri bozmadan, bütün yansımaların normalizasyonuna izin vererek, θ 'ya bağımlılığın kaldırılmasını sağlar.

$$|E(\vec{h})|^2 = \frac{|F(\vec{h})|^2}{\sum_{j=1}^N f_j^2} \quad (3.3.6)$$

olarak tanımlanmaktadır.

Tüm hkl'ler üzerinden bu eşitlikte görülen klasik ve normalize yapı faktörlerinin ortalaması alınarak,

$$\begin{aligned} |F(\vec{h})|^2 &= F(\vec{h})F^*(\vec{h}) \\ &= \left(\sum_{j=1}^N f_j \exp(2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}_j) \right) \left(\sum_{j=1}^N f_j \exp(-2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}_j) \right) \\ &= \sum_{j=1}^N f_j^2 + \sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^N f_n f_m \exp(2\pi i (\vec{r}_n - \vec{r}_m) \cdot \vec{h}) \end{aligned} \quad (3.3.7)$$

ifadesi bulunur. Burada, denklemin sağ tarafındaki çift toplamın tüm hkl'ler için ortalaması alınırken, pozitif ve negatif terimlerin getireceği katkılar birbirini yok edecekler ve böylece ortalama ikinci toplamdan bir katkı gelmeyecektir. O halde ortalama;

$$\langle |F(\vec{h})|^2 \rangle = \sum_{j=1}^N f_j^2 \quad (3.3.8)$$

olarak bulunur. Bunu 3.3.6 denkleminde yerine koyarsak;

$$\langle |E(\vec{h})|^2 \rangle = \frac{\langle |F(\vec{h})|^2 \rangle}{\sum_{j=1}^N f_j^2} = \frac{\sum_{j=1}^N f_j^2}{\sum_{j=1}^N f_j^2} = 1 \quad (3.3.9)$$

bulunur.

Simetri merkezli kristallerin normalize yapı faktörlerinin dağılımı simetri merkezli olmayan kristallerinkinden farklıdır. Bu yüzden kristalin simetri merkezine sahip olup olmadığı, E değerlerinin dağılımı incelenerek de anlaşılabilir.

Merkezi limit teoremi n tane rastgele bağımsız değişkenin toplamının dağılımının n sonsuza giderken Gaussian bir dağılıma yaklaştığını ifade eder. Böylesi bir Gaussian dağılımı;

$$\rho(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(x-m)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (3.3.10)$$

biçiminde ifade edilebilir. Burada; m rasgele bağımsız değişkenlerin ortalama değerini, σ ise standart sapmalarını göstermektedir. Eğer bir kristaldeki atomların rasgele dağıldıkları ve kristal içerisindeki sayılarının çok olduğu düşünülürse merkezi limit teoremi kristal tarafından kırınıma uğratılan X-ışını şiddet verileri üzerine uygulanabilir. Çünkü bu şiddet verileri F_{hkl}^2 ve F_{hkl} lere bağlıdır ve bunlar da çok sayıdaki rasgele dağılmış atomun saçılma faktörlerinin toplamı olarak tanımlanmaktadır. Bu noktada hesaplamaların $|E_{hkl}|$ lerin Gaussian bir dağılıma sahip olmaları nedeniyle $|F_{hkl}|$ yapı faktörleri üzerinden değil de $|E_{hkl}|$ normalize yapı faktörleri üzerinden tartışılmasına devam etmek yerinde olacaktır.

Normalize yapı faktörünün dağılımı simetri merkezli kristaller için,

$$P_1(|E|) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \exp\left(-\frac{|E|^2}{2}\right) \quad (3.3.11)$$

simetri merkezi olmayan kristaller için ise;

$$P_1(|E|) = 2|E| \exp(-|E|^2) \quad (3.3.12)$$

şeklinde verilmektedir.

Tablo 3.1: Normalize yapı faktörlerinin bazı istatistik özellikleri.

	Simetri merkezli olmayan	Simetri merkezli	Hiper simetri merkezli
$\langle E \rangle$	0,886	0,798	0,718
$\langle E ^2 \rangle$	1,000	1,000	1,000
$\langle E^2 - 1 \rangle$	0,736	0,968	1,145

Tablo 3.1 de normalize yapı faktörlerinin çeşitli simetrilere sahip kristal yapılar için tüm hkl doğrultuları üzerinden alınan ortalamaları gösterilmektedir. Bu istatistiki verilere bakılarak ilgilenilen yapının hangi simetri grubuna dahil olduğu belirlenebilir. Görüleceği gibi tüm simetri gruplarında $\langle E^2 \rangle = 1$ koşulu sağlanmaktadır. Dolayısıyla normalize yapı faktörlerinin karelerinin dağılımına bakılarak yapının simetri grubunun belirlenemeyeceği söylenebilir (Luger, 1980; Newton, 2001). Tablo 3.1 de görülen $\langle \rangle$ simgesi tüm hkl'ler üzerinden alınan ortalamayı göstermektedir.

3.3.2 Temel Formüller

1948 de Harker & Kasper, birkaç atomlu yapılar için uzay grubuna uygulanabilen eşitsizlikleri verdi. Bu eşitsizlik;

$$\left| \sum_{j=1}^N a_j b_j \right| \leq \sum_{j=1}^N |a_j|^2 \sum_{j=1}^N |b_j|^2 \quad (3.3.13)$$

ile verilen Cauchy eşitsizliğini temel alır. $P\bar{1}$ için yapı faktörü eşitliği;

$$U(\vec{h}) = \sum_{j=1}^N n_j \cos(2\pi \vec{h} \cdot \vec{r}_j) \quad (3.3.14)$$

Harker & Kasper , Cauchy eşitsizliğinde (3.3.14) denklemini kullanarak

$$U(\vec{h})^2 \leq \frac{1}{2} \left[1 + U(2\vec{h})^2 \right] \quad (3.3.15)$$

ve

$$\left[U(\vec{h}) \pm U(\vec{k}) \right]^2 \leq \left[1 \pm U(\vec{h} + \vec{k}) \right] \left[1 \pm U(\vec{h} - \vec{k}) \right] \quad (3.3.16)$$

eşitsizliklerini elde ettiler.

Simetri merkezi orijinde olan sentrosimetrik yapı için yapı faktörleri reel olup faz ($\phi(\vec{h})$) yerine işaret ($s(\vec{h})$) ele alınabilir. $\phi(\vec{h}) = 0$ ve $\phi(\vec{h}) = 1$ için $s(\vec{h})$ nin değeri +1 ve -1 dir. Eğer $|U|$ lar yeterince büyükse;

$$s(\vec{h})s(\vec{k})s(\vec{h} + \vec{k}) \cong + \quad \text{ve/veya} \quad s(\vec{h})s(\vec{k})s(\vec{h} - \vec{k}) \cong + \quad (3.3.17)$$

olur. Burada $s(\vec{h})$, \vec{h} doğrultusundaki yansımalarının işaretini temsil eder (Giacovazzo, 1995). Benzer şekilde eğer $|U(\vec{h})|$ ve $|U(2\vec{h})|$ yeterince büyükse $s(2\vec{h})$ pozitifdir (Stout ve Jensen, 1989).

Bu eşitlikte mutlak eşit yerine yaklaşık eşit işaretinin kullanılması bu denklem yardımıyla bulunan faz işaretinin belli bir olasılıkla doğru olduğunu göstermek içindir. Bu olasılıklar ilk olarak Cochran ve Woolfson tarafından tanımlanmıştır (Woolfson, 1954; Cochran ve Woolfson, 1955; Cochran, 1952; Cochran, 1953; Cochran, 1954; Cochran, 1955; Zachariasen, 1952). Bazı yaklaşımlar altında söz konusu bu olasılıklar N birim hücredeki toplam atom sayısını belirtmek üzere aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$p = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \tanh \left(\frac{1}{\sqrt{N}} |E(\vec{h}_1)E(\vec{h}_2)E(\vec{h}_3)| \right) \quad (3.3.18)$$

Bu olasılıklar normalize yapı faktörlerinin büyüklükleri arttıkça artma eğiliminde olup, birim hücredeki atom sayısı arttıkça azalma eğilimi sergilemektedir. Bu noktada bazı sorunlarla karşılaşmaktadır. Bunlardan ilki; tüm fazları içerecek şekilde yukarıdaki eşitliğin nasıl kullanılacağıdır. Bu sorunu aşmak için başlangıçta şiddetli yansılardan oluşan ve fazları kolaylıkla elde edilen bir set oluşturulur ki; bu başlangıç seti olarak bilinir. Ardından bu set daha az şiddetli yansımaların

Tablo 3.2: Birim hücrede içerdikleri atom sayısı ve çeşitli normalize yapı faktörü genliklerine göre faz işaretlerinin olasılıkları.

E	N=40	80	120	160	200
3,0	1,00	1,00	0,99	0,99	0,98
2,0	0,93	0,86	0,81	0,78	0,76
1,0	0,58	0,55	0,54	0,54	0,53

fazlarını üretecek şekilde genişletilir. Diğer bir sorun ise bulunan bu fazların olasılıklarının söz konusu eşitliğin geçerli olduğu sınırlar dahilinde olup olmadığıdır. Bu konuda bir fikir vermesi açısından Tablo 3.2 yararlı olacaktır. Burada çeşitli normalize yapı faktörü genlikleri ($|E(\vec{h}_1)| = |E(\vec{h}_2)| = |E(\vec{h}_3)| = E$ olduğu göz önüne alınmıştır) ve birim hücredeki çeşitli atom sayıları için faz işaretlerinin olasılıkları görülmektedir. (Luger, 1980; Newton, 2001).

Tablo 3.2' de, birim hücre içindeki atom sayısı N ile normalize yapı faktörlerinin bazı değerleri için, herhangi bir sentrosimetrik yapıdaki herhangi bir yansımanın işaretinin doğru olarak belirlenme olasılığı görülmektedir. Tablodaki verilerden görüleceği gibi aynı E değeri için, birim hücredeki atom sayısı arttıkça işaretlerinin doğru olarak belirlenme olasılığı azalmaktadır.

Faz belirleme işleminin ileriki aşamalarında yani yeterince çok sayıdaki yansımanın faz bilgisi elde edildiğinde fazı bilinmeyen yansımaların fazları

$$s(\vec{h}) = \sum_{\vec{k}} s(\vec{k})s(\vec{h} - \vec{k}) \quad (3.3.19)$$

eşitliği yardımıyla hesaplanabilir. Çok sayıda fazı bilinen yansımanın harmanlanması yardımıyla, bilinmeyen fazların bulunabileceği sonucu çıkar. Bu durumda faz işaretinin pozitif olma olasılığı,

$$p_+(\vec{h}) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \tanh \left(\frac{1}{\sqrt{N}} |E(\vec{h})| \sum_{\vec{h}'} E(\vec{h}') E(\vec{h} - \vec{h}') \right) \quad (3.3.20)$$

ile verilir. Faz işaretinin negatif olma olasılığı $p_-(\vec{h})$ ise

$$p_-(\vec{h}) = 1 - p_+(\vec{h}) \quad (3.3.21)$$

olacaktır.

Eğer $\phi(\vec{k})$ ve $\phi(\vec{h} - \vec{k})$ fazları biliniyorsa $\phi(\vec{h})$ fazı için,

$$\phi(\vec{h}) = \phi(\vec{k}) + \phi(\vec{h} - \vec{k}) \quad (3.3.22)$$

yazılabilir.

Eğer bunun gibi birçok $\phi(\vec{h})$ için birçok bağıntı varsa en genel yaklaşımın hangisi olacağı problemi ile karşılaşılır. Bu sorun Karle ve Hauptman tarafından bulunan tanjant formülü ile çözülmüştür (Karle ve Hauptman, 1956).

$$\tan(\phi(\vec{h})) = \frac{\sum_k |E(\vec{k})E(\vec{h} - \vec{k})| \sin(\phi(\vec{k}) + \phi(\vec{h} - \vec{k}))}{\sum_k |E(\vec{k})E(\vec{h} - \vec{k})| \cos(\phi(\vec{k}) + \phi(\vec{h} - \vec{k}))} \quad (3.3.23)$$

Denklemin sağ tarafına bazı terimlerin eklenmesiyle daha iyi sonuçlar elde edilebilmektedir. Denklemin sağ tarafında pay ve payda $|E(\vec{h})| \frac{\sigma_3}{\sigma_2^{3/2}}$ ile çarpılırsa,

$$\tan(\phi(\vec{h})) = \frac{\sum_k \chi(\vec{h}, \vec{k}) \sin(\phi(\vec{k}) + \phi(\vec{h} - \vec{k}))}{\sum_k \chi(\vec{h}, \vec{k}) \cos(\phi(\vec{k}) + \phi(\vec{h} - \vec{k}))} \quad (3.3.24)$$

elde edilir. Burada $\sigma_n = \sum_{j=1}^N Z_j$, Z_j j. atomun atom numarasıdır. Bu eşitlik simetri merkezli olmayan yapılarda faz belirleme işlemi için kilit rol oynamaktadır (Karle ve Hauptman, 1950; Karle ve Hauptman, 1956; Karle ve Hauptman, 1956; Karle ve Hauptman, 1961). Şu an direk yöntemler algoritmasına sahip tüm programlar bu formülü kullanmaktadır (Giacovazzo, 1995).

3.4 Faz Seti Doğruluk Kriterleri

Faz seti belirlenmesinde birden fazla sonuç bulunur. Bulunan faz setlerinin hangisinin uygun olduğu, bu faz setlerinden her biri için elektron yoğunluğu haritasının elde edilmesi ve bu hesaplanan haritanın beklenen haritayla karşılaştırılması işlemi sonucunda bulunabilir. Ancak bu işlem oldukça uzun zaman almaktadır. Bunun yerine bulunan faz setleri üzerinde bazı doğruluk kriterleri uygulanması ve sonuçta doğru faz setinin belirlenmesi işlemi zaman açısından daha uygundur. İşte bu doğruluk kriterlerine FOM (figures of merit) denilir. Bazı FOMlar; $MABS$, $NQUAL$, R_α dır.

3.4.1 $MABS$

Bu FOM, faz belirlenmesinde triplet ilişkilerin birbirine bağlılığını ifade eder ve,

$$MABS = \frac{\sum_h \alpha_h}{\langle \alpha_h \rangle} = \frac{A}{A_e} \quad (3.4.1)$$

şeklindedir. A teorik olarak öngörülen A_e ye yakın olmalıdır. $MABS$ değeri yaklaşık 1 olmalıdır. Uygulamada 0.9 - 1.3 aralığı uygun kabul edilir.

3.4.2 $NQUAL$

$$NQUAL = \frac{\sum [\sum(E_1 E_2) \sum(E_3 E_4 E_5)]}{\sum [|\sum(E_1 E_2)| |\sum(E_3 E_4 E_5)|]} \quad (3.4.2)$$

şeklinde tanımlanır. Doğru faz seti için -1 e yakın olmalıdır. Rasgele faz değerleri için değeri sıfırdır.

3.4.3 R_α FOM

$$R_\alpha = \frac{100}{A_e} \left(\sum_h |\alpha_h - \langle \alpha_h \rangle| \right) \quad (3.4.3)$$

şeklinde tanımlanır. Beklenen istatistiksel dağılımdan sapan triplet sayılarıyla orantılıdır. Doğru faz seti için minimum olmalıdır.

BÖLÜM DÖRT

KRİSTAL YAPI ARITIMI

4.1 Arıtım Yöntemleri

Kristal yapı analizinde, örnek (model) yapı için belirlenen atomların yaklaşık konumları ile gerçek yapının uyuşması, örnek yapı için hesaplanan yapı faktörlerine karşılık gelen elektron yoğunlukları ile, deneysel olarak elde edilen yapı faktörlerine karşılık gelen elektron yoğunluklarının uyuşmasına bağlıdır. Bu uyuşmayı sağlamak için hesaplanan yapı modeline karşılık gelen parametreler sistematik olarak değiştirilerek, gerçek yapıya en iyi yaklaşımın sağlanmasına çalışılır. Yapının aydınlatılmasında bu sürece “arıtım” denir. Arıtım işlemiyle yapıdaki eksiklikler ortaya çıkarılabilir; Yapı çözümü sırasında bulunmayan atomlar ve hidrojen atomlarının konumları belirlenmeye çalışılır. Arıtım işleminde en yaygın kullanılan iki yöntem “Fark Fourier Yöntemi” ve “En Küçük Kareler Yöntemi” dir.

4.1.1 Fark Fourier Yöntemi

Fark Fourier Yöntemiyle hesaplanan ve deneysel elektron yoğunlukları arasındaki fark incelenir.

Fourier sentezi yardımıyla hesaplanan elektron yoğunluğu

$$\rho_{hes}(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hes} \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \quad (4.1.1)$$

ve deneysel elektron yoğunluğu,

$$\rho_{den}(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{den} \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \quad (4.1.2)$$

eşitliğiyle verilmiştir.

Bu iki elektron yoğunluğu ifadesinin farkı;

$$\begin{aligned}\Delta\rho(x, y, z) &= (\rho_{den} - \rho_{hes}) \\ &= \frac{1}{V} \sum_{h,k,l} [F_{den} - F_{hes}] \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)]\end{aligned}\quad (4.1.3)$$

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

4.1.2 En Küçük Kareler Yöntemi

Kristal yapıların arıtılmasında kullanılan bir diğer yöntem de En Küçük Kareler Yöntemidir.

En küçük kareler yönteminde, atomik parametrelerin duyarlılığını arttırmak için, deneysel ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki farkın karesinin minimum olmasına çalışılır.

Hesaplanan yapı faktörünü, atomik koordinatların ve sıcaklık faktörlerinin doğru bir seti için, simetri merkezli bir yapı ve sıcaklık faktörünün izotropik alındığı durumda,

$$F_{hes}(hkl) = \sum_{j=1} 2f_j \exp\left(-B_j \frac{\sin^2\theta}{\lambda}\right) \cos(2\pi(hx_j + ky_j + lz_j))\quad (4.1.4)$$

şeklinde yazabiliriz. j . atom için parametrelerin doğru değerleri,

$$(B_j + \Delta B_j, \quad x_j + \Delta x_j, \quad y_j + \Delta y_j, \quad z_j + \Delta z_j) \quad (4.1.5)$$

ise, deneysel (gözlenen) yapı faktörü ifadesi,

$$F_{den}(hkl) = \sum_{j=1}^{N/2} 2f_j \exp \left(-(B_j + \Delta B_j) \frac{\sin^2 \theta}{\lambda} \right) \\ * \cos \{ 2\pi [h(x_j + \Delta x_j) + k(y_j + \Delta y_j) + l(z_j + \Delta z_j)] \} \quad (4.1.6)$$

şeklinde yazılabilir. Bu iki ifade arasındaki fark,

$$\Delta F(hkl) = F_{den}(hkl) - F_{hes}(hkl) \quad (4.1.7)$$

ve

$$\Delta F(hkl) = \sum_{j=1}^{N/2} \left(\frac{\partial F_{hes}(hkl)}{\partial B_j} \Delta B_j + \frac{\partial F_{hes}(hkl)}{\partial x_j} \Delta x_j \right. \\ \left. + \frac{\partial F_{hes}(hkl)}{\partial y_j} \Delta y_j + \frac{\partial F_{hes}(hkl)}{\partial z_j} \Delta z_j \right) \quad (4.1.8)$$

yazılabilir. Pratikte hatasız olarak varsayılan gözlenen yapı faktörlerine en iyi yaklaşımın sağlanması için,

$$R_s = \sum_h \left[F_{den}(\vec{h}) - F_{hes}(\vec{h}) \right]^2 \approx 0 \quad (4.1.9)$$

ifadesinin minimum olması gerekir.

Genel Strateji

Kristalografide en küçük kareler arıtımındaki genel strateji hakkında birkaç teknik şöyle ifade edilebilir:

- Arıtım başlangıcında direk yöntemler veya Patterson yöntemi ile bulunan, konum ve izotropik yerdeğiştirme parametre sayıları minimize edilir.
- Hidrojen harici atomlar fark elektron yoğunluğu haritasından bulunabilir ve arıtımda kullanılabilir.
- Hidrojen atomu dışındaki atomlara anizotropik yerdeğiştirme parametreleri eklenir. Hidrojen atomları her zaman fark elektron yoğunluğu haritasından elde edilemeyebilir. Bu durumda uygun konumlara dışarıdan modellenerek eklenir.
- Yapının hiçbir önemli özelliğinin atlanmaması için son fark elektron yoğunluk haritası hesaplanmalıdır. Yapının arıtılmasında olası “disorder” veya çözücü molekül içerme durumu ihtimali özellikle göz önünde bulundurulmalıdır.
- Tahmini standart sapma ve artırılmış parametreler için katsayıların düzeltilmesi son arıtım döngüsünde hesaplanır.

4.2 Yapı Çözümünde Doğruluk Kriterleri

Arıtım sürecinden sonra, çözülen yapının doğruluğu belli kriterlere bağlıdır. En önemli faktörlerden biri olan güvenilirlik faktörü R, deneysel olarak elde edilen ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki uyumu gösterir;

$$R = \frac{\sum_{hkl} (||F_{den}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)||)}{\sum_{hkl} (|F_{den}(hkl)|)} \quad (4.2.1)$$

Deneysel ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki fark ne kadar küçük ise, kristal yapı çözümü o kadar doğrudur. R değerinin 0,07'den küçük olması beklenir.

Yapının doğruluğunu ortaya koyan bir başka kriter de ağırlıklı güvenilirlik faktörüdür. Ağırlıklı güvenilirlik faktörü ile amaçlanan, hatası olan yansımaların

arıtımda daha az kullanılması ve böylece gerçek yapıya daha iyi bir yakınlığın sağlanmasıdır.

Ağırlıklı güvenilirlik faktörü,

$$R_{\omega} = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} \omega (||F_{den}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)||)^2}{\sum_{hkl} \omega (|F_{den}(hkl)|)^2}} \quad (4.2.2)$$

şeklinde tanımlanır. Burada ω , ağırlık fonksiyonudur.

Yapının doğruluğu için diğer bir kriter, yerleştirme faktörü olarak bilinir;

$$GOF = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} \omega (F_{den}^2(hkl) - F_{hes}^2(hkl))^2}{(n - m)}} \quad (4.2.3)$$

ile verilir. Burada; n, arıtımdaki yansıma sayısı; m, toplam parametre sayısıdır. Arıtım sonunda GOF değerinin yaklaşık 1 olması istenir.

Ayrıca yapı çözümü sonunda atomik parametrelerin duyarlılığı incelenir. Koordinatlarda 0,001 Å, bağ uzunluklarında 0,01 Å ve açılarda 1° den daha küçük standart sapmalar, yapının duyarlı biçimde çözüldüğünün göstergesidir.

BÖLÜM BEŞ

MOLEKÜLER MODELLEMEDE HESAPLAMA YÖNTEMLERİ

5.1 Giriş

Kimya, genel olarak molekül fiziğinin kuramsal bulgularından yararlanan deneysel bir bilim dalıdır. Ele alınan bir molekülün yapısını aydınlatmak için deneysel spektroskopi, X-ışını kristalografisi veya kuramsal olarak bazı hesap yöntemleri kullanılabilir.

Kuramsal kimyadan ayrı olarak kimyanın bir alt disiplini olan moleküler hesaplama yöntemleri; mevcut kuramların geliştirilmesi, bu gelişmelerin bilgisayar programlarına aktarılması ve bilgisayar teknolojisinin hızla ilerlemesi sonucu hızla gelişmektedir.

Moleküler modellemede hesaplama kimyasının başlıca ilgilendiği konular; yapının karakterizasyonu ve kararlılığının belirlenmesi, atomik seviyede tepkime mekanizmasının açıklanması gibi konulardır.

Hesaplama kimyasında kullanılan yöntemler *moleküler mekanik* ve *kuantum mekaniksel hesaplamalar* olarak iki ana başlık altında toplanabilir. Kuantum mekaniksel hesaplamalar başlığı da *yarı-deneysel* ve *ab-initio* olarak iki alt gruba ayrılabilir.

5.2 Moleküler Mekanik

Hesaplamalardaki ana problem, verilen atomik konumlar ele alınarak elektronik enerjinin hesaplanmasıdır. Kuvvet alanı olarak da bilinen moleküler

mekanik hesaplamalarda molekül için “top ve yay” (ball and spring) modeli tanımlanır. Moleküler mekanik hesaplamalarında atomların klasik mekanik yasalarına, diğer bir deyişle Newton’un ikinci yasasına, uydukları düşünülerek hesap yapılır. Zamandan bağımsız durumlarda problem, verilen geometride enerji hesaplanması problemine indirgenir. Kararlı konformasyonların bulunması problemi de potansiyel enerji yüzeyinin minimum yapılması problemine indirgenir.

Moleküler mekanik hesaplamaları büyük moleküller için kuantum mekaniksel hesaplamalara göre daha avantajlıdır. Bu sebeple makromoleküler modellemede, DNA modellenmesinde moleküler mekanik hesaplamalar kullanılır. Bunun yanında büyük moleküllerde hesaplama zamanı atom sayısının karesi ile orantılı olarak artmaktadır.

5.2.1 *Kuvvet Alanı Enerjisi*

Kuvvet alanı enerjisi birkaç enerji teriminin toplamı olarak şöyle ifade edilebilir;

$$E_{KA} = E_{bağ} + E_{acı} + E_{tors} + E_{vdW} + E_{el} + E_{capraz} \quad (5.2.1)$$

Burada E_{KA} , kuvvet alanı enerjisini; $E_{bağ}$, bağ uzunluğu gerilmesi enerjisini; $E_{acı}$, bağ açısı gerilmesi enerjisini; E_{tors} , bağ etrafında dönmeyi ifade eden torsiyon açısı enerjisini; E_{vdW} ve E_{el} , birbiriyle bağı olmayan atom-atom etkileşme enerjilerini; E_{capraz} da ilk üç terimin birbiriyle çiftlenim etkileşme enerjisini ifade eder.

5.3 **Kuantum Mekaniksel Hesaplamalar**

Kuantum mekaniksel hesaplamalar, moleküler mekanik hesaplamalarından oldukça farklıdır. En belirgin fark moleküler mekanik hesaplamaların kovalent

bağı açıklayamamasına karşın kuantum mekaniksel hesaplamaların açıklamasıdır. Bunun yanında kuantum mekaniksel hesaplamalar moleküler orbital kavramını ele almakta ve bundan yararlanarak molekülün birçok geometrik ve elektronik özelliklerini açıklamaktadır. Buna karşın kuantum mekaniksel hesaplamalar moleküler mekaniğe göre, oldukça fazla zaman ve daha üst düzeyde bilgisayar teknolojisine gereksinim duymaktadır.

5.3.1 *ab initio* Yöntemler

Kuantum mekaniksel hesaplamalar, sistem için bir dalga fonksiyonu tanımlanıp sistem hakkında istenilen bilginin bu dalga fonksiyonu kullanılarak elde edilmesi şeklinde yapılmaktadır.

Kuantum mekaniğinde sadece hidrojen atomunun dalga fonksiyonu tam olarak çözülebilmektedir. Bunun yanında elektron hareketi ile çekirdek hareketini ayrı kabul eden Born-Oppenheimer yaklaşımı yapılarak, H_2^+ iyonunun da dalga fonksiyonu tam olarak çözülebilmektedir. Bunun dışındaki atom ve moleküller için yaklaşık dalga fonksiyonları tanımlanmakta ve iteratif yöntemlerle çözülebilmektedir. Genel olarak iki tip dalga fonksiyonu tanımlaması yapılır; biri Slater tipi orbital (STO), radyal kısmı ağırlık fonksiyonu ζ bir parametre olmak üzere $e^{-\zeta r}$ şeklindedir. Diğeri de Gaussian tipi orbital (GTO) dir. GTO STO ya kıyasla hesapsal açıdan daha elverişlidir.

ab initio yöntemlerde, STO veya GTO şeklinde tanımlanan dalga fonksiyonlarının çözülmesinde tamamen kuantum mekaniği yasaları kullanılır. ab initio yöntemler temelde Hartree-Fock öz-uyumlu alan kuramına dayanmaktadır.

Öz-uyumlu Alan Kuramı (Self Consistent Field, SCF)

Moleküler orbital hesaplamalar temelde Hartree-Fock (HF) veya öz-uyumlu alan (SCF) olarak ifade edilen yönteme dayanmaktadır. Bu nedenle moleküler hesaplamalarda SCF büyük bir öneme sahiptir.

Hartree-Fock (HF) denklemi;

$$H^{SCF} \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (5.3.1)$$

ve

$$H^{SCF} = H^N + \sum_i J_i + \sum_i K_i \quad (5.3.2)$$

olarak verilir. Burada J_i Coulomb integrali ve K_i değiş-tokuş integrali olarak isimlendirilir. Denklem 5.3.2'deki H^N tek elektron integralini, Coulomb ve değiş-tokuş integralleri de iki elektron integrallerini betimler. Coulomb ve değiş-tokuş integralleri Dirac notasyonu ile

$$J_i |\phi_j(2)\rangle = \langle \phi_i(1) | g_{12} | \phi_i(1) \rangle |\phi_j(2)\rangle \quad (Coulomb) \quad (5.3.3)$$

$$K_i |\phi_j(2)\rangle = \langle \phi_i(1) | g_{12} | \phi_j(1) \rangle |\phi_i(2)\rangle \quad (değiş - tokus) \quad (5.3.4)$$

şeklinde gösterilir. Burada $g_{12} = \frac{1}{|r_1 - r_2|}$ dir. Hartree-Fock denklemi, yukarıda da yazıldığı gibi, Coulomb etkileşmesine ek olarak K_i ile gösterilen değiş-tokuş terimini de içermektedir. Bu terim Pauli ilkesinden kaynaklanmaktadır.

Moleküler orbital (MO), atomik orbitallerin lineer kombinasyonu olarak

$$\phi_i = \sum_{\alpha}^M c_{\alpha i} \chi_{\alpha} \quad (5.3.5)$$

yazılabilir. Burada ϕ_i moleküler orbitali, χ_{α} atomik orbitali betimlemektedir.

Öz-uyumlu alanda işlemler Fock matrisi üzerinden yapılır.

Fock matrisinin oluşturulması:

Fock operatörü $\hat{F}_i = \hat{h}_i + \sum_j^N (\hat{J}_j + \hat{K}_j)$ olarak tanımlanır. Burada $\hat{h}_i = \frac{-1}{2} \hat{\nabla}_i^2 - \sum_a \frac{Z_a}{R_{a-\hat{r}_i}}$ dir.

$$\langle \chi_\alpha | \hat{F} | \chi_\beta \rangle = \langle \chi_\alpha | \hat{h} | \chi_\beta \rangle + \sum_j^{MO} \langle \chi_\alpha | \hat{J}_j - \hat{K}_j | \chi_\beta \rangle \quad (5.3.6)$$

$$= \langle \chi_\alpha | \hat{h} | \chi_\beta \rangle + \sum_j^{MO} (\langle \chi_\alpha \phi_j | \hat{g} | \chi_\beta \phi_j \rangle - \langle \chi_\alpha \phi_j | \hat{g} | \phi_j \chi_\beta \rangle) \quad (5.3.7)$$

$$= \langle \chi_\alpha | \hat{h} | \chi_\beta \rangle + \sum_j^{MO} \sum_{\gamma, \delta}^{AO} (c_{\gamma j} c_{\delta j} \langle \chi_\alpha \chi_\gamma | \hat{g} | \chi_\beta \chi_\delta \rangle - \langle \chi_\alpha \chi_\gamma | \hat{g} | \chi_\delta \chi_\beta \rangle) \quad (5.3.8)$$

$$= \langle \chi_\alpha | \hat{h} | \chi_\beta \rangle + \sum_{\gamma, \delta}^{AO} D_{\gamma \delta} (\langle \chi_\alpha \chi_\gamma | \hat{g} | \chi_\beta \chi_\delta \rangle - \langle \chi_\alpha \chi_\gamma | \hat{g} | \chi_\delta \chi_\beta \rangle) \quad (5.3.9)$$

burada $D_{\gamma \delta} = \sum_j^{MO} c_{\gamma j} c_{\delta j}$ yoğunluk matrisidir.

Öz-uyumlu alan için izlenen yol;

1. Tek elektron ve iki elektron integrallerinin hesaplanması
2. Uygun MO katsayıları atanması.
3. Yoğunluk matrisinin oluşturulması
4. Fock matrisi oluşturulması ([tek elektron integralleri] + [yoğunluk matrisi] x [iki elektron integralleri])
5. Fock matrisinin köşegenleştirilmesi (Köşegen matrisin özvektörleri yeni MO katsayılarını içerir)

6. Yeni yoğunluk matrisinin oluşturulması (yeni yoğunluk matrisi öncekine yeterince yakın ise öz-uyum sağlanmıştır, aksi halde 4. aşamaya geri dönlür)

Öz-uyumlu alan kuramında iki ana hata kaynağı vardır. İlki; temel olarak Schrödinger denklemi kullanılmakta ve bu denklem relativistik etkileri içermemektedir. Oysa atomların iç tabaka elektronları ışık hızına yakın hızlarla hareket edebilmektedir. Ancak bu durum çok büyük hatalara neden olmaz, çünkü çoğu kimyasal tepkime sadece değerlik elektronlarını kullanmaktadır. İkinci hata kaynağı ise birinciye göre daha büyük hataya neden olan korelasyon enerjisidir. SCF yönteminde bir elektronun diğer bir elektronla etkileşmesi durumu incelenmektedir. Oysa bir elektron diğer noktasal elektronla değil negatif yüklü elektron bulutuyla etkileşmektedir.

5.3.2 Yarı-Deneysel Yöntemler

ab initio yöntemlerin ileri bilgisayar teknolojisi ve uzun hesaplama zamanı gereksimi olduğu için, uygulanabilirlikleri sınırlıdır. Hartree-Fock yönteminde baz fonksiyonları sayısı atom sayısının 4. kuvvetiyle orantılıdır. Yarı-deneysel yöntemlerde iki elektron integrallerine sınırlama getirilmiş ve bazı deneysel sonuçlardan yararlanılarak baz fonksiyonlarının sayısı, atom sayısının 3. kuvvetiyle orantılı hale getirilmiştir. Bu yaklaşım hata payını arttırmasına karşılık hesaplama zamanı ve bilgisayar teknolojisi gereksinimi ab initio yöntemlere göre oldukça düşük olduğu için uygulanabilirliği oldukça yüksektir.

Yarı-deneysel yöntemler Hartree-Fock yaklaşımı üzerine kurulmuştur. Fock matrisi oluşturulur ve iteratif olarak çözülür. Yaklaşımlar Fock matrisinin oluşturulması aşamasında yapılmaktadır. Fock matrisi Dirac notasyonu ile tekrar

yazılacak olursa;

$$\begin{aligned} \langle \chi_\alpha | \hat{F} | \chi_\beta \rangle &= \langle \chi_\alpha | \hat{h} | \chi_\beta \rangle \\ &+ \sum_{\gamma, \delta}^{AO} D_{\gamma\delta} (\langle \chi_\alpha \chi_\gamma | \hat{g} | \chi_\beta \chi_\delta \rangle - \langle \chi_\alpha \chi_\gamma | \hat{g} | \chi_\delta \chi_\beta \rangle) \end{aligned} \quad (5.3.10)$$

Sıfır diferansiyel üst üste binme (Zero Differential Overlap (ZDO)) yaklaşımında

$$\chi_\mu \chi_\nu = 0, \quad \mu \neq \nu \quad (5.3.11)$$

olduğu kabul edilir. Bu kabul atomik orbitallerin ortogonal olduklarını söylemektedir. Sonuç olarak ZDO yaklaşımı birçok iki elektron integralini ortadan kaldırmakta ve atomik orbitallerin,

$$\langle \chi_\alpha \chi_\gamma | \hat{g} | \chi_\beta \chi_\delta \rangle = \delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\delta} \langle \chi_\alpha \chi_\gamma | \hat{g} | \chi_\alpha \chi_\gamma \rangle \quad (5.3.12)$$

koşulunu sağlamasını gerektirmektedir.

Yarı-deneysel yöntemlerin bir diğer önemli özelliği de sadece değerlik elektronlarını göz önüne almasıdır. Kor elektronlarının kor-kor itme fonksiyonunda nükleer itme enerjisi ile birlikte ele alınmasını öngörür.

Şu an kullanılan en popüler yarı-deneysel yöntemler (MNDO, AM1 ve PM3), ZDO yaklaşımının sadece farklı atomların baz fonksiyonlarında kullanılmasını öngörmektedir. Bu yaklaşım diatomik diferansiyel üstüste binmenin ihmal edilmesi (Neglect of Diatomic Differential Overlap, NDDO) olarak adlandırılır.

İki elektron integrallerinin bir kısmının bazı yaklaşımlar yapılarak ihmal edilmesinden sonraki aşama, ihmal edilmeyen iki elektron integralinin önceden belirlenmiş değerler veya deneysel sonuçlar gibi parametrelerle yer değiştirilmesidir. Yarı-deneysel yöntemler, bu parametrelerin belirlenmesi ve kor-kor itme

fonksiyonun belirlenmesi aşamasında birbirinden farklılaşmaktadır.

Yarı-deneysel yöntemlerle farklı amaçlar için optimizasyon yapılabilir. Örneğin MNDO, AM1 ve PM3 yöntemleri çok atomlu organik moleküllerin yapı ve oluşum enerjilerini bulmak için optimizasyon yaparken; INDO/S veya CNDO/S gibi yöntemler elektron korelasyonunu içermekte ve spektroskopik amaçlar için optimizasyon yapmakta ve UV/VIS elektronik geçişleri için iyi bir yaklaşıklıkla sonuç vermektedir.

Yarı-deneysel yöntemler belirli özelliklere sahip moleküller temel alınarak geliştirildiğinden, ab initio yöntemlere kıyasla daha kısıtlı kullanım alanlarına sahiptir. Buna rağmen moleküler yapı ve oluşum enerjileri bakımında MNDO, AM1 ve PM3 iyi sonuçlar vermektedir. Son zamanlardaki hesaplamalarda genel olarak AM1 ve PM3 tercih edilmektedir. Bu tez çalışmasında AM1 yöntemi kullanıldığından, bu yöntem daha ayrıntılı olarak incelenmiştir.

Austin Model 1 (AM1)

Tektaş üniversitesinde Dewar ve arkadaşları tarafından geliştirilerek, Austin Model 1 olarak isimlendirilmiştir. MNDO modelinin geliştirilmiş hali olarak ele alınabilir. MNDO modelinde bazı sistematik hatalar bulunmaktadır. Örneğin iki atom arası 2–3 Å olduğunda itme enerjisi çok büyük değerler almaktadır. Bunun sonucunda da aktivasyon enerjisi çok büyük olmaktadır. Bu durum karşısında MNDO da yapılan hatayı düzeltmek için AM1 modelinde kor-kor itme enerjisine fazladan terimler eklenmiştir. MNDO kor-kor itme potansiyeli,

$$V_{nn}^{MNDO}(A, B) = Z'_A Z'_B \langle s_A s_B | s_A s_B \rangle * \{1 + \exp(-\alpha_A R_{AB}) + \exp(-\alpha_B R_{AB})\} \quad (5.3.13)$$

şeklindedir. Burada α üstel fit parametresidir. AM1 modelindeki kor-kor itme potansiyeli ise,

$$\begin{aligned}
 V_{nn}(A, B) = & V_{nn}^{MNDO}(A, B) \\
 & + \frac{Z'_A Z'_B}{R_{AB}} \left(\sum_k \alpha_{kA} \exp[-b_{kA}(R_{AB} - c_{kA})] \right. \\
 & \left. + \sum_k \alpha_{kB} \exp[-b_{kB}(R_{AB} - c_{kB})] \right) \quad (5.3.14)
 \end{aligned}$$

şeklinde verilir. Burada a, b Gaussian tipi fonksiyonlar olup, c de iki atom arasındaki ortalama kuvvetin potansiyelini verir.

AM1 modeli H, B, C, N, O, F, Al, Si, P, S, Cl, Zn, Ge, Br, I ve Hg elementleri için kullanılabilir.

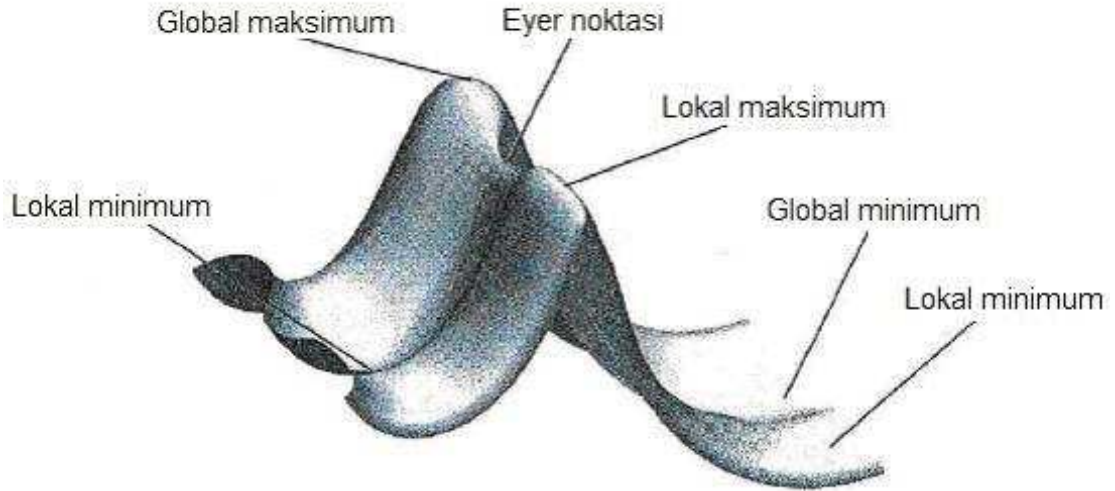
AM1 modelinin bazı avantaj ve dezavantajları:

- AM1 hidrojen bağlarını iyi bir yaklaşıklıkla belirler, fakat geometrisinde bazı hatalar ortaya çıkabilir.
- Aktivasyon enerjisi MNDO modeline göre geliştirilmiştir.
- Alkil grupları sistematik olarak çok kararlıdır, örneğin; CH_2 başına yaklaşık 2 kcal/mol dür.
- Nitro bileşikler sistematik olarak kararsızdır.
- Peroksit bağları yaklaşık 0,17 Å den daha küçüktür.
- Atomlar arası 3 Å civarında olan fosfor bileşikler hatalı geometrik sonuçlar vermektedir (Jensen, 1999).

5.4 Geometri Optimizasyonu ve Tek Nokta Enerjisi

Moleküldeki yapısal değişiklikler onun enerjisinde ve diğer özelliklerinde farklılıklar yaratır. Bir moleküler sistemin üzerindeki küçük yapısal değişikliklerin, bu sistemin enerjisini nasıl değiştirdiği, moleküler yapı ile onun enerjisi arasındaki matematiksel ilişki olan, potansiyel enerji yüzeyi (PEY) incelenerek belirlenebilir. PEY, diatomik bir molekül için x-ekseni çekirdekler arası uzaklık, y-ekseni bağ uzunluğu enerjisi olmak üzere iki boyutlu grafiklidir. Büyük sistemler için grafiğin boyutu molekülün serbestlik derecesine bağlıdır.

Şekil 5.1’da PEY örneği görülmektedir. PEYdeki en düşük enerjili nokta global minimum olup denge yapısına karşılık gelir. PEY deki farklı minimum noktaları, tek molekül için farklı konformasyonları ve farklı izomerleri, bir tepkime için ise tepkimeye giren ve ürün moleküllerini işaret etmektedir. Eyer noktası ise iki denge yapısını birleştiren geçiş yapısına karşılık gelir.



Şekil 5.1: Potansiyel enerji yüzeyi.

Geometri optimizasyonları, PEYdeki minimum noktaları araştırılarak, moleküler sistemlerin denge yapılarının bulunmasıdır. Minimum noktalarda ve eyer noktasında enerjinin gradyenti (birinci türevi) sıfırdır. Enerjinin gradyenti

kuvvetin negatifine eşit olduğundan bu noktalarda kuvvet de sıfırdır. Kuvvetin sıfır olduğu bu noktalara durağan veya kararlı noktalar denilir. Çoğu optimizasyon algoritması, enerjinin ikinci türevini de hesaplayarak *Hessian* matris oluşturulması üzerine kurulmuştur.

Tek nokta enerjisi hesaplaması belirli bir geometri için molekülün enerjisinin ve ilgili özelliklerinin belirlenmesidir. Tek nokta denmesinin nedeni, hesaplamamın potansiyel enerji yüzeyinde sabit bir nokta için yapılmasıdır. Tek nokta enerji hesaplaması; molekül hakkında temel bilgi edinmek, optimizasyonda başlangıç olarak alınacak geometriyi denemek, enerji ile ilgili özellikleri daha iyi yaklaşıklıkla hesaplamak gibi amaçlar için yapılır (Foresman ve Frisch, 1996).

BÖLÜM ALTI

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

6.1 $C_{18}H_{16}N_2O_2$ Bileşiği

6.1.1 $C_{18}H_{16}N_2O_2$ Bileşiğinin Yapı Çözümü ve Arıtımı

$C_{18}H_{16}N_2O_2$ molekülü literatürde anlatıldığı gibi sentezlenmiş ve saflaştırılmıştır (İçli ve diğer., 1994).

$C_{18}H_{16}N_2O_2$ kristali için STOE IPDS-II difraktometresinde MoK_{α} ($\lambda = 0.7107\text{Å}$) X-ışınları kullanılarak şiddet verileri ölçülen kristalin monoklinik ve $P12_1/c1$ uzay grubunda olduğu belirlenmiştir. Toplam 16295 yansıma toplanmış ve bunların 3166 tanesinin bağımsız olduğu görülmüştür. $I > 2\sigma(I)$ koşulunu sağlayan 1062 yansıma gözlenen yansıma olarak alınıp, SHELXS 97 (Sheldrick, 1998) yapı çözümleme programı ile direk yöntemler kullanılarak yapı çözülmüştür.

SHELXS 97 programı ile yapılan çözüm işleminde hidrojen dışındaki atomların konumları belirlenmiş ve çözüm işleminden sonra SHELXL 97 (Sheldrick, 1998) programı ile yapı arıtımına başlanmıştır. Arıtımın ilk aşamasında izotropik arıtım yapılmıştır. Arıtım sonucunda hidrojen atomları dışında eksik atom olmadığı görülmüştür ve anizotropik arıtım yapılmıştır. Yapı çözümünde gözlenemeyen hidrojen atomları geometrik olarak yerleştirilmiş ve izotropik olarak arıtılmıştır. Hidrojen atomlarının arıtımında *riding model* kullanılarak, aromatik $C - H$ bağ uzunluğu $0,93 \text{ Å}$, diğer $C - H$ bağ uzunlukları $0,96 \text{ Å}$ olarak sabitlenmiştir.

Arıtımda kullanılan 3166 yansıma karşılık saptanan parametre sayısı 200 dür. Arıtım sonucunda güvenilirlik faktörü $R=0,047$ olarak bulunmuştur.

6.1.2 $C_{18}H_{16}N_2O_2$ Bileşiminin Deneysel Sonuçları

Tablo 6.1 de $C_{18}H_{16}N_2O_2$ kristaline ait FOM değerleri; Tablo 6.2’de, kristalografik veriler, veri toplama ve arıtım bilgileri; Tablo 6.3’ te atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri; Tablo 6.4’ de atomların anizotropik sıcaklık parametreleri; Tablo 6.5, 6.6, 6.7 de sırasıyla bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları verilmiştir.

Tablo 6.1: $C_{18}H_{16}N_2O_2$ kristaline ait FOM değerleri.

Set kodu	R_α	NQUAL	MABS	CFOM
652533	0,041	-0,846	1,124	0,052

Tablo 6.2: $C_{18}H_{16}N_2O_2$ kristaline ait kristalografik veriler.

Kristal Verisi	
Kimyasal Formül	$C_{18}H_{16}N_2O_2$
Renk / Şekil	Kırmızı / İğne
Formül ağırlığı (a.k.b.)	292,3
Uzay Grubu	$P12_1/c1$ (No:14)
Kristal sistemi	Monoklinik
$a; b; c$ (Å)	12, 1704(23); 3, 9810(5); 30, 9603(56)
α, β, γ (°)	90; 101, 176(15); 90
Birim hücre hacmi (Å ³)	1471, 59(45)
Birim hücredeki molekül sayısı (Z)	4
Hesaplanan yoğunluk, D_x (gcm ⁻³)	1,32
F_{000}	615,9
Çizgisel soğurma katsayısı, μ (mm ⁻¹)	0,087
Kristal boyutları (mm ³)	0,30 x 0,18 x 0,08
Veri Toplanması	
Difraktometre	STOE IPDS II
Sıcaklık (K)	293(2)
Kırınım toplama yöntemi	ω taraması
Kullanılan radyasyon / Dalgaboyu (Å)	MoK_α / 0,71073
Toplam yansıma sayısı	16295
Bağımsız yansıma sayısı	3166
Gözlenen yansıma sayısı ($I > 2\sigma(I)$)	1062
h, k, l aralığı	-15 → 15, -4 → 5, -39 → 39
Aritım	
Yansıma/Sınırlama/Parametre sayıları	3166 / 0 / 200
Sönüm katsayısı	0,0151
Son R indisi ($I > 2\sigma(I)$)	0,047
R indisi (tüm yansımalar için)	0,152
Goof (F^2)	0,898
$\Delta\rho_{min}/\Delta\rho_{max}$ e/Å ³	0,133/-0,152
Ağırlık fonksiyonu	$\omega = 1/[\sigma^2(F_0^2) + (0,0224P)^2]$, $P = \frac{1}{3}(F_0^2 + 2F_c^2)$

Tablo 6.3: $C_{18}H_{16}N_2O_2$ molekülüne ait atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri (\AA^2). Burada $U_{es} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j a_i a_j a_i^* a_j^*$ olarak tanımlanır.

Atom	x	y	z	U_{es}
O1	0,2155(2)	0,2435(5)	0,12874(6)	0,0723(8)
O2	0,2056(2)	0,0208(6)	0,06054(6)	0,0914(9)
N1	0,3904(2)	0,4567(6)	0,14247(7)	0,0634(9)
N2	0,8890(2)	0,6954(6)	0,07955(7)	0,0715(10)
C1	0,3590(3)	0,6636(8)	0,22999(10)	0,078(1)
C2	0,3397(3)	0,7520(9)	0,27075(9)	0,086(2)
C3	0,2370(3)	0,6868(9)	0,28144(10)	0,086(2)
C4	0,1542(3)	0,5334(8)	0,25160(10)	0,084(2)
C5	0,1742(3)	0,4381(8)	0,21094(9)	0,075(1)
C6	0,2763(3)	0,5065(7)	0,19957(9)	0,0629(11)
C7	0,2993(3)	0,4098(7)	0,15731(9)	0,0634(11)
C8	0,2600(3)	0,1717(9)	0,09107(10)	0,073(1)
C9	0,3721(2)	0,3132(7)	0,10036(9)	0,0614(11)
C10	0,4420(3)	0,2950(7)	0,07124(8)	0,0622(11)
C11	0,5544(2)	0,4107(7)	0,07441(8)	0,0580(11)
C12	0,6098(3)	0,3404(7)	0,04024(8)	0,0616(11)
C13	0,7198(2)	0,4322(7)	0,04116(9)	0,0642(11)
C14	0,7797(3)	0,6045(7)	0,07780(9)	0,0601(11)
C15	0,7242(3)	0,6822(7)	0,11212(8)	0,0636(11)
C16	0,6145(2)	0,5868(7)	0,11026(8)	0,0654(11)
C17	0,9457(3)	0,6239(8)	0,04347(9)	0,088(1)
C18	0,9523(2)	0,8503(8)	0,11861(9)	0,084(1)

Tablo 6.4: $C_{18}H_{16}N_2O_2$ molekülüne ait atomların anizotropik sıcaklık parametreleri (\AA^2).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
O1	0,062(1)	0,091(2)	0,065(1)	-0,006(1)	0,015(1)	-0,012(1)
O2	0,077(1)	0,120(2)	0,077(1)	-0,019(1)	0,012(1)	-0,026(2)
N1	0,060(2)	0,068(2)	0,063(2)	-0,002(1)	0,017(1)	-0,008(1)
N2	0,062(2)	0,087(2)	0,068(2)	-0,006(1)	0,017(1)	-0,007(2)
C1	0,083(2)	0,083(3)	0,071(2)	-0,003(2)	0,020(2)	-0,009(2)
C2	0,102(3)	0,090(3)	0,065(2)	-0,012(2)	0,017(2)	-0,009(2)
C3	0,112(3)	0,081(3)	0,075(2)	-0,002(2)	0,041(2)	0,000(2)
C4	0,093(3)	0,087(3)	0,080(2)	0,002(2)	0,035(2)	0,000(2)
C5	0,075(2)	0,085(3)	0,069(2)	0,005(2)	0,021(2)	-0,002(2)
C6	0,066(2)	0,063(2)	0,061(2)	0,007(2)	0,016(2)	0,001(2)
C7	0,067(2)	0,060(2)	0,064(2)	0,000(2)	0,014(2)	-0,007(2)
C8	0,067(2)	0,092(3)	0,060(2)	-0,004(2)	0,016(2)	-0,004(2)
C9	0,058(2)	0,069(2)	0,057(2)	-0,004(2)	0,011(2)	-0,008(2)
C10	0,066(2)	0,065(2)	0,056(2)	-0,004(2)	0,012(2)	-0,005(2)
C11	0,066(2)	0,055(2)	0,053(2)	-0,003(1)	0,012(2)	-0,005(2)
C12	0,072(2)	0,062(2)	0,052(2)	-0,007(1)	0,014(2)	-0,005(2)
C13	0,067(2)	0,069(2)	0,060(2)	-0,005(2)	0,021(2)	-0,002(2)
C14	0,063(2)	0,062(2)	0,056(2)	0,003(2)	0,014(2)	-0,002(2)
C15	0,069(2)	0,066(2)	0,055(2)	-0,001(2)	0,010(2)	-0,006(2)
C16	0,073(2)	0,072(2)	0,054(2)	0,000(2)	0,020(2)	-0,000(2)
C17	0,077(2)	0,097(3)	0,096(2)	-0,001(2)	0,035(2)	-0,002(2)
C18	0,066(2)	0,092(3)	0,093(2)	-0,001(2)	0,012(2)	-0,016(2)

Tablo 6.5: $C_{18}H_{16}N_2O_2$ molekülüne ait bağ uzunlukları (Å).

Atomlar	Bağ uzunluğu	Atomlar	Bağ uzunluğu
O1 - C7	1,382(4)	C4 - C5	1,381(4)
O1 - C8	1,407(4)	C5 - C6	1,383(5)
O2 - C8	1,204(4)	C6 - C7	1,442(4)
N1 - C7	1,293(4)	C8 - C9	1,452(4)
N1 - C9	1,401(4)	C9 - C10	1,356(4)
N2 - C14	1,369(4)	C10 - C11	1,429(4)
N2 - C17	1,450(4)	C11 - C12	1,389(4)
N2 - C18	1,441(4)	C11 - C16	1,394(4)
C1 - C2	1,374(4)	C12 - C13	1,383(4)
C1 - C6	1,387(5)	C13 - C14	1,403(4)
C2 - C3	1,378(5)	C14 - C15	1,400(4)
C3 - C4	1,372(5)	C15 - C16	1,378(4)

Tablo 6.6: $C_{18}H_{16}N_2O_2$ molekülüne ait bağ açıları (Å).

Atomlar	Bağ açısı	Atomlar	Bağ açısı
C7 - O1 - C8	105,8(2)	O1 - C8 - C9	104,8(2)
C7 - N1 - C9	106,2(2)	O2 - C8 - C9	134,5(3)
C14 - N2 - C17	121,4(2)	N1 - C9 - C8	108,4(2)
C14 - N2 - C18	120,2(2)	N1 - C9 - C10	129,3(3)
C17 - N2 - C18	118,3(2)	C8 - C9 - C10	122,3(3)
C2 - C1 - C6	120,6(3)	C9 - C10 - C11	130,8(2)
C1 - C2 - C3	119,8(3)	C10 - C11 - C12	118,9(2)
C2 - C3 - C4	120,3(3)	C10 - C11 - C16	124,4(2)
C3 - C4 - C5	120,0(3)	C12 - C11 - C16	116,8(2)
C4 - C5 - C6	120,3(3)	C11 - C12 - C13	122,8(2)
C1 - C6 - C5	119,1(3)	C12 - C13 - C14	119,7(3)
C1 - C6 - C7	119,6(3)	N2 - C14 - C13	120,6(3)
C5 - C6 - C7	121,4(3)	N2 - C14 - C15	121,3(3)
O1 - C7 - N1	114,8(2)	C13 - C14 - C15	118,1(3)
O1 - C7 - C6	117,4(3)	C14 - C15 - C16	120,9(3)
N1 - C7 - C6	127,9(3)	C11 - C16 - C15	121,8(2)
O1 - C8 - O2	120,7(3)		

Tablo 6.7: $C_{18}H_{16}N_2O_2$ molekülüne ait torsiyon açıları ($^{\circ}$).

Atomlar	Torsiyon açısı	Atomlar	Torsiyon açısı
C8 - O1 - C7 - N1	0,9(3)	C8 - O1 - C7 - C6	-178,5(3)
C7 - O1 - C8 - O2	178,7(3)	C7 - O1 - C8 - C9	-1,0(3)
C7 - N1 - C9 - C8	-0,3(3)	C7 - N1 - C9 - C10	-179,7(3)
C9 - N1 - C7 - O1	-0,4(3)	C9 - N1 - C7 - C6	179,0(3)
C18 - N2 - C14 - C13	-175,5(3)	C17 - N2 - C14 - C15	-178,2(3)
C17 - N2 - C14 - C13	1,3(4)	C18 - N2 - C14 - C15	5,0(4)
C2 - C1 - C6 - C7	-178,7(3)	C6 - C1 - C2 - C3	-0,6(5)
C2 - C1 - C6 - C5	-0,4(5)	C1 - C2 - C3 - C4	0,2(5)
C2 - C3 - C4 - C5	1,2(5)	C3 - C4 - C5 - C6	-2,1(5)
C4 - C5 - C6 - C1	1,7(5)	C4 - C5 - C6 - C7	-180,0(3)
C1 - C6 - C7 - O1	177,8(3)	C5 - C6 - C7 - N1	-179,8(3)
C1 - C6 - C7 - N1	-1,5(5)	C5 - C6 - C7 - O1	-0,5(4)
O1 - C8 - C9 - N1	0,8(3)	O2 - C8 - C9 - C10	0,7(6)
O1 - C8 - C9 - C10	-179,7(3)	O2 - C8 - C9 - N1	-178,8(4)
C8 - C9 - C10 - C11	-178,6(3)	N1 - C9 - C10 - C11	0,8(5)
C9 - C10 - C11 - C12	176,1(3)	C9 - C10 - C11 - C16	-2,7(5)
C10 - C11 - C12 - C13	-177,7(3)	C16 - C11 - C12 - C13	1,1(4)
C12 - C11 - C16 - C15	-1,0(4)	C10 - C11 - C16 - C15	177,8(3)
C11 - C12 - C13 - C14	-0,1(4)	C12 - C13 - C14 - C15	-1,0(4)
C12 - C13 - C14 - N2	179,5(3)	N2 - C14 - C15 - C16	-179,4(3)
C13 - C14 - C15 - C16	1,1(4)	C14 - C15 - C16 - C11	-0,1(4)

Tablo 6.8: $C_{18}H_{16}N_2O_2$ kristaline ait molekülü ve moleküller arası zayıf etkileşimler, (\AA , $^{\circ}$). Burada D:donör, A: akseptör atomlarını betimlemektedir. * ile belirtilen atom için simetri kodu $1+x, 1+y, z$ dir.

$D - H \cdots A$	$D - H$	$H \cdots A$	$D \cdots A$	$D - H \cdots A$
$C(5) - H(5) \cdots O(1)$	0,93	2,47	2,797	101
$C(16) - H(16) \cdots N(1)$	0,93	2,48	3,123	126
$C(17) - H(17A) \cdots O(2)^*$	0,96	2,54	3,483	168

Tablo 6.9: $C_{18}H_{16}N_2O_2$ molekülüne ait belirlenen düzlemler. Burada † ile belirtilen atomlar düzlemi oluşturmaktadır.

Düzlem1		Düzlem2		Düzlem3	
Atomlar	Sapma(Å)	Atomlar	Sapma(Å)	Atomlar	Sapma(Å)
C1†	-0,003 (2)	N1†	0,000 (2)	C11†	0,008 (2)
C2†	0,005 (2)	C7†	0,003 (2)	C12†	-0,004 (2)
C3†	0,001 (2)	C8†	0,005 (2)	C13†	-0,003 (2)
C4†	-0,009 (2)	C9†	-0,003 (2)	C14†	0,008 (2)
C5†	0,011 (2)	O1†	-0,005 (2)	C15†	-0,004 (2)
C6†	-0,005 (2)	O2	0,024 (5)	C16†	-0,003 (2)
		C10	-0,002 (5)	C10	0,056 (4)
				N2	0,020 (4)
				C17	-0,007 (5)
				C18	0,129 (5)

Tablo 6.9 da verilen düzlemlerin denklemleri şöyledir;

$$\text{Düzlem 1: } 3,28(2)x - 3,548(2)y + 9,46(4)z = 1,00(1)$$

$$\text{Düzlem 2: } 3,45(2)x - 3,472(3)y + 10,41(5)z = 1,244(7)$$

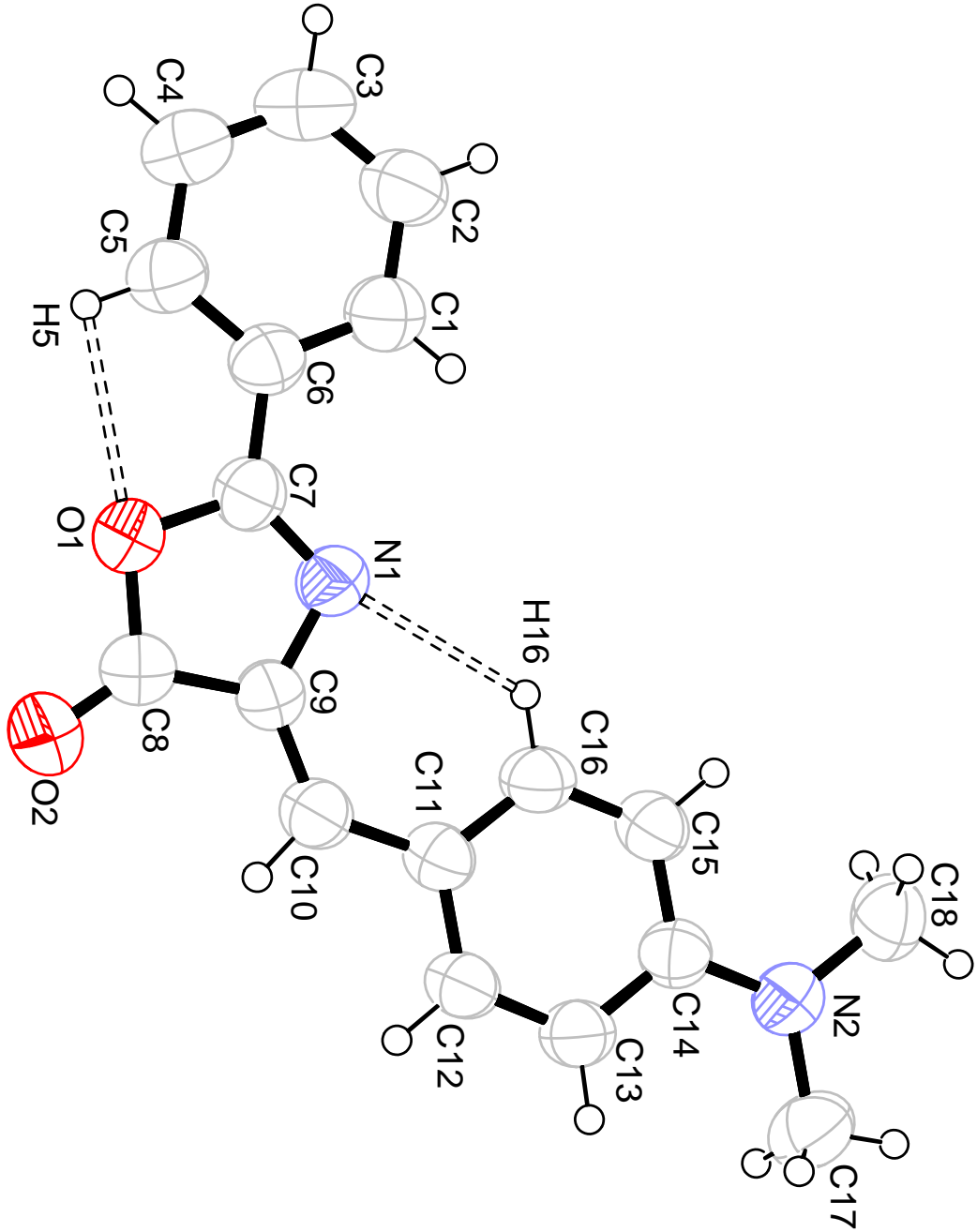
$$\text{Düzlem 3: } 2,79(1)x - 3,456(2)y + 12,0(3)z = 1,013(9)$$

Düzlemler arasındaki açılar:

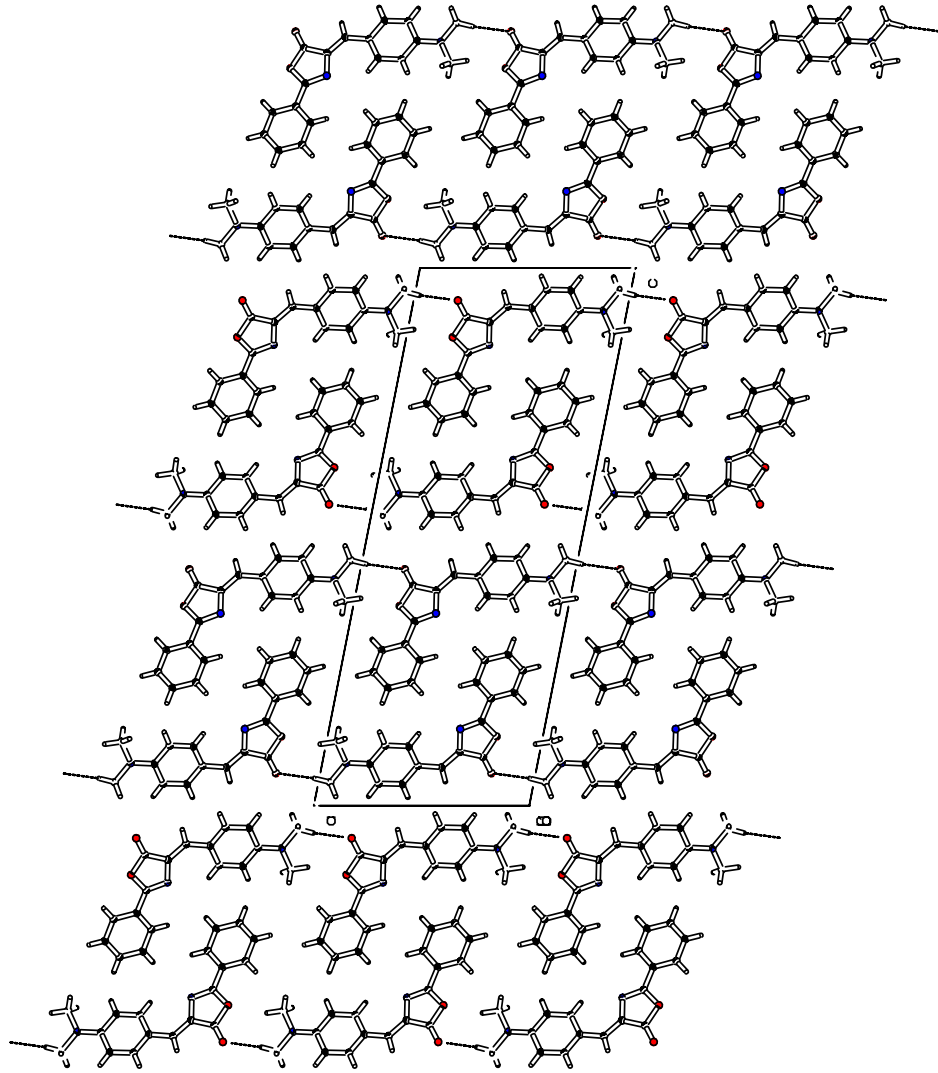
$$1 - 2 : 2,4(1)^0, 1 - 3 : 5,1(1)^0, 2 - 3 : 3,9(2)^0 \text{ dir.}$$

6.1.3 $C_{18}H_{16}N_2O_2$ Bileşiğinin Moleküler Grafikleri

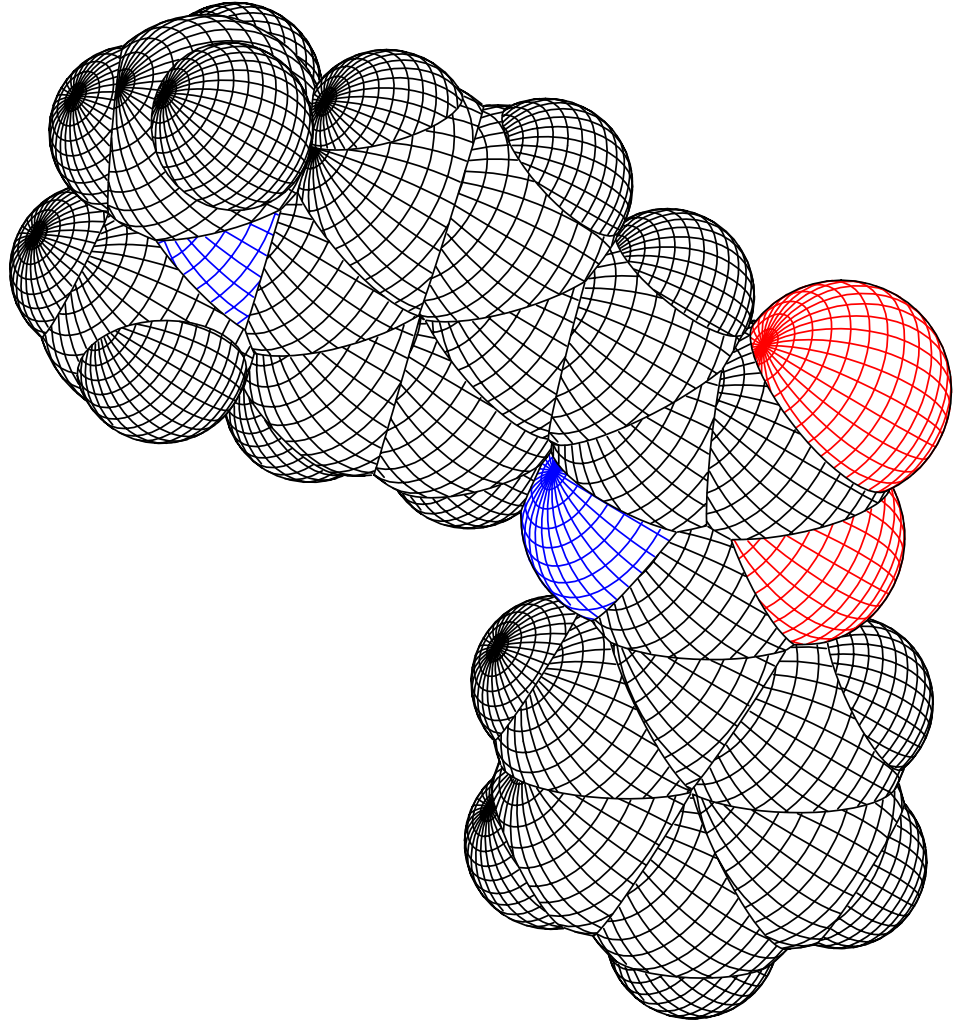
Şekil 6.1 de $C_{18}H_{16}N_2O_2$ molekülünün ORTEP3 çizimi H dışındaki atomların elipsoid yerdeğıştirmeleri %50 olasılıkla ve molekülüğü zayıf etkileşimler ile gösterimi; Şekil 6.2 te $C_{18}H_{16}N_2O_2$ molekülünün birim hücrede moleküller arası zayıf etkileşimler ile gösterimi verilmiştir.



Şekil 6.1: $C_{18}H_{16}N_2O_2$ molekülünün ORTEP3 çizimi. H dışındaki atomların elipsoid yerdeğiştirmeleri %50 olasılıkla gösterilmiştir. Kesikli çizgiler molekülüçi zayıf etkileşimleri göstermektedir.



Şekil 6.2: $C_{18}H_{16}N_2O_2$ molekülünün b eksenine doğrultusunda birim hücre içinde sıkıştırılmış çizimi.



Şekil 6.3: $C_{18}H_{16}N_2O_2$ molekülünün CPK gösterimi.

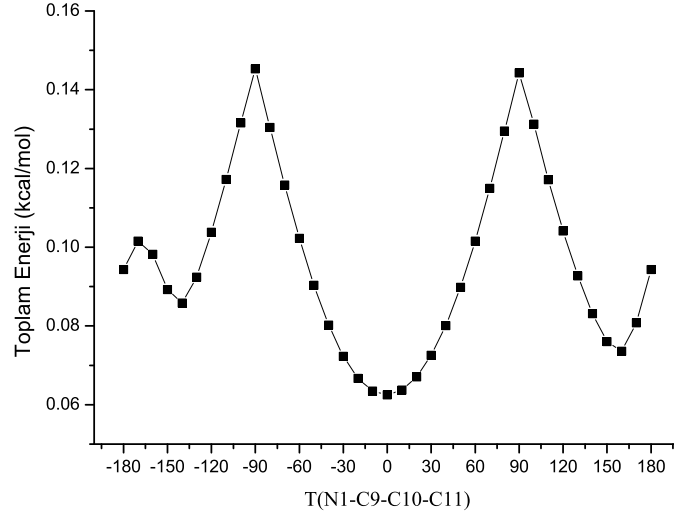
6.1.4 $C_{18}H_{16}N_2O_2$ 'nin Moleküler Hesaplama Ayrıntıları

$C_{18}H_{16}N_2O_2$ molekülünün geometri optimizasyonu; X-ışını sonucu elde edilen şekillenim başlangıç şekli olarak alınmış, AM1 yarı-deneysel yöntemi spin-sınırlı Hartree-Fock seviyesinde (Roothaan, 1951) Gaussian 03 (Frisch ve diğer., 2003) programı üzerinden yapılmıştır. Seçilen torsiyon açısına göre konformasyon analizi yapmak için X-ışını verileri geometrik sınırlama olmaksızın optimize edilmiş ve seçilen torsiyon açısı T(N1-C9-C10-C11) 10^0 aralıklarla $-180^0 \rightarrow +180^0$ aralığında değiştirilmiş ve her konformer için tek nokta enerjileri hesaplanmıştır. Tek nokta enerjisi sonuçları Tablo 6.10 da ve Şekil 6.4 te gösterilmiştir.

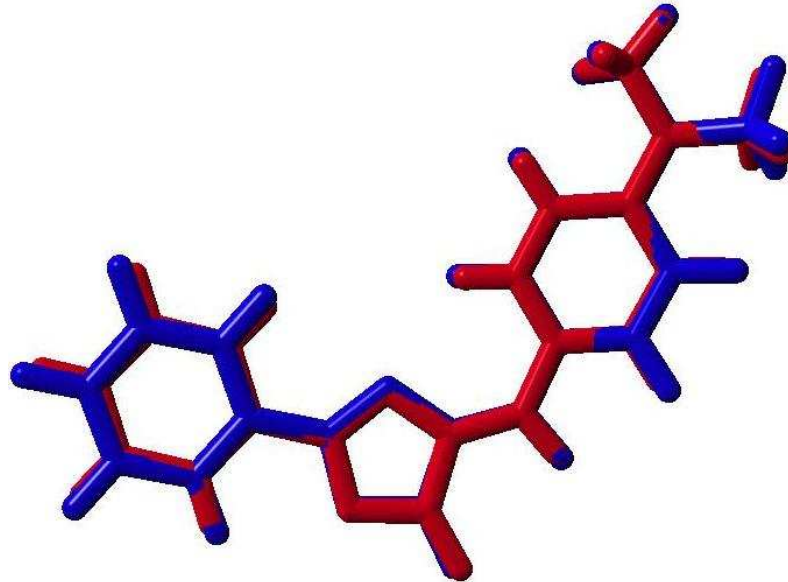
X-ışını sonucu ile optimizasyon sonucu elde edilen şekillerin karşılaştırması Şekil 6.5 da verilmiştir. İki arasında bulunan karelerinin ortalamasının karekökü uzaklığı (Root Mean Square Distance, RMSD) değeri 0,2625 Å dir.

Tablo 6.10: $C_{18}H_{16}N_2O_2$ molekülünün T(N1-C9-C10-C11) torsiyon açısına göre enerjisinin değişimi. Enerji kcal/mol olarak verilmiştir.

Derece	Enerji	Derece	Enerji	Derece	Enerji
-180	59,202393	-50	56,674157	70	72,125953
-170	63,722972	-40	50,354508	80	81,273160
-160	61,607010	-30	45,377729	90	90,540222
-150	56,002094	-20	41,857400	100	82,370047
-140	53,876092	-10	39,817367	110	73,505847
-130	57,991300	0	39,211192	120	65,354497
-120	65,126084	10	39,977382	130	58,191475
-110	73,533457	20	42,078911	140	52,171775
-100	82,553908	30	45,508879	150	47,702024
-90	91,167105	40	50,274814	160	46,170901
-80	81,856745	50	56,369814	170	50,714698
-70	72,661219	60	63,716697	180	59,202393
-60	64,174779				



Şekil 6.4: $C_{18}H_{16}N_2O_2$ molekülünün AM1 yarı-deneysel yöntemle $T(N1-C9-C10-C11)$ torsiyon açısına göre hesaplanan enerji profili.

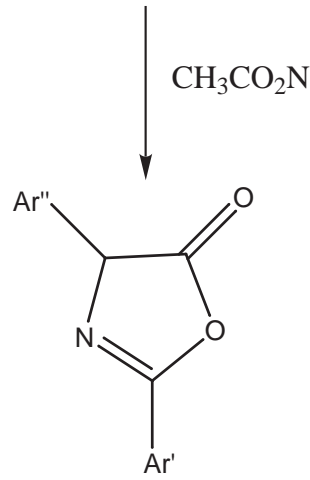


Şekil 6.5: $C_{18}H_{16}N_2O_2$ molekülünün X-ışını sonucu ile optimizasyon sonucu elde edilen şekillerin karşılaştırması. X-ışını sonucu elde edilen şekil kırmızı renkle, optimizasyon sonucu elde edilen şekil mavi renkle gösterilmiştir.

6.2 $C_{18}H_{14}N_4O_6$ Bileşiği

6.2.1 $C_{18}H_{14}N_4O_6$ Bileşiğinin Elde Ediliđi

Düz dipli 50 ml'lik balon içerisine eđit mol oranlarında N,N-dimetilaminobenz



Şekil 6.6: oksazol-5-on türevlerinin genel sentez şeması

aldehit, toz haline getirilmiş kuru 3,5-dinitrobenzoilglisin, sodyum asetat ve asetik anhidrit konularak magnetik karıştırıcılı ısıtıcıda ısıtma yapmadan birkaç dakika karıştırıldıktan sonra karışım önce katılaştı, kondenzasyon reaksiyonu sona erdikten sonra karışım ısıtılmaya başlandı. Sıcaklık yükselirken sıvı hale gelen karışımında renk değişimi gözlemlendi. Tamamen sıvılaştıktan sonra iki saat süreyle sabit sıcaklıkta karıştırılmaya devam edildi. Isıtmanın sonunda 15-20 ml yeni destillenmiş etanol yavaşça balona konularak karışım bir gece oda sıcaklığında karıştırıldı ve ürünün çökmesi sağlandı. Elde edilen ürün kaynar suya alınarak sıcak süzme yapıldı ve kaynar su ile birkaç kez yıkandı. Reaksiyon yan ürünlerinden arındırılan ürün sıcak etanolden tekrar kristallendirilerek ilk saflaştırılma gerçekleştirildi.

6.2.2 $C_{18}H_{14}N_4O_6$ Bileşiminin Yapı Çözümü ve Arıtım

$C_{18}H_{14}N_4O_6$ kristali için STOE IPDS-II difraktometresinde MoK_{α} ($\lambda = 0.7107\text{\AA}$) X-ışınları kullanılarak şiddet verileri ölçülen kristalin monoklinik ve $P12_1/c1$ uzay grubunda olduğu belirlenmiştir. Toplam 9061 yansıma toplanmış ve bunların 3404 tanesinin bağımsız olduğu görülmüştür. $I > 2\sigma(I)$ koşulunu sağlayan 2176 yansıma gözlenen yansıma olarak alınıp, SHELXS 97 (Sheldrick, 1998) yapı çözümleme programı ile direk yöntemler kullanılarak yapı çözülmüştür.

SHELXS 97 programı ile yapılan çözüm işleminde hidrojen dışındaki atomların konumları belirlenmiş, çözüm işleminden sonra SHELXL 97 (Sheldrick, 1998) programı ile yapı arıtımına başlanmıştır. Başlangıçta izotropik arıtım yapılmıştır. Arıtım sonucunda hidrojen atomları dışında eksik atom olmadığı görülmüştür ve anizotropik arıtım yapılmıştır. Tüm hidrojen atomları fark-Fourier haritasından elde edilmiş ve sıcaklık parametreleri izotropik olarak arıtılmıştır. C-H bağ uzunlukları $0,93(2)\text{\AA}$ ile $1,00(4)\text{\AA}$ aralığında ve H atomları için U_{iso} değerleri ise $0,043(5)\text{\AA}^2$ ile $0,108(10)\text{\AA}^2$ aralığındadır.

Arıtımda kullanılan 3404 yansıma ile 310 parametre arıtılmıştır. Arıtım sonucunda güvenilirlik faktörü $R=0.042$ olarak bulunmuştur.

6.2.3 $C_{18}H_{14}N_4O_6$ Bileşiminin Deneysel Sonuçları

Tablo 6.11 de $C_{18}H_{14}N_4O_6$ kristaline ait FOM değerleri, Tablo 6.12' de, kristalografik veriler, veri toplama ve arıtım bilgileri, Tablo 6.13' de atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri, Tablo 6.14' de atomların anizotropik sıcaklık parametreleri, Tablo 6.15, 6.16, 6.17 de sırasıyla bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları verilmiştir.

Tablo 6.11: $C_{18}H_{14}N_4O_6$ kristaline ait FOM değerleri.

Set kodu	R_α	NQUAL	MABS	CFOM
1973641	0,041	-0,460	1,027	0,281

Tablo 6.12: $C_{18}H_{14}N_4O_6$ kristaline ait kristalografik veriler.

Kristal Verisi	
Kimyasal Formül	$C_{18}H_{14}N_4O_6$
Renk / Şekil	Koyu mor / Prizma
Formül ağırlığı (a.k.b.)	382,3
Uzay Grubu	$P12_1/c1$ (No:14)
Kristal sistemi	Monoklinik
$a; b; c$ (Å)	9, 3628(4); 13, 5148(9); 13, 7701(6)
α, β, γ (°)	90; 92, 921(4); 90
Birim hücre hacmi (Å ³)	1740, 15(4)
Birim hücredeki molekül sayısı (Z)	4
Hesaplanan yoğunluk, D_x (gcm ⁻³)	1,459
F_{000}	791,8
Çizgisel soğurma katsayısı, μ (mm ⁻¹)	0,112
Kristal boyutları (mm ³)	0,58 x 0,38 x 0,23
Veri Toplanması	
Difraktometre	STOE IPDS II
Sıcaklık (K)	293(2)
Kırınım toplama yöntemi	ω taraması
Kullanılan radyasyon / Dalgaboyu (Å)	MoK_α / 0,71073
Toplam yansıma sayısı	9061
Bağımsız yansıma sayısı	3404
Gözlenen yansıma sayısı ($I > 2\sigma(I)$)	2176
h, k, l aralığı	-12 → 12, -16 → 14, -16 → 16
Aritım	
Yansıma/Sınırlama/Parametre sayıları	3404 / 0 / 310
Sönüm katsayısı	0,0049
Son R indisi ($I > 2\sigma(I)$)	0,042
R indisi (tüm yansımalar için)	0,077
GooF (F^2)	0,983
$\Delta\rho_{min}/\Delta\rho_{max}$ e/Å ³	0,204/-0,206
Ağırlık fonksiyonu	$\omega = 1/[\sigma^2(F_0^2) + (0,0546P)^2]$, $P = \frac{1}{3}(F_0^2 + 2F_c^2)$

Tablo 6.13: $C_{18}H_{14}N_4O_6$ molekülüne ait atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri (\AA^2). Burada $U_{es} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j a_i a_j a_i^* a_j^*$ olarak tanımlanır.

atom	x	y	z	U_{es}
O1	0,5694(2)	-0,2239(1)	-0,0771(1)	0,0526(5)
O2	0,6865(2)	-0,2299(1)	-0,2174(1)	0,0709(6)
O3	0,4999(3)	0,0137(2)	0,3126(1)	0,1092(9)
O4	0,3537(2)	-0,0760(1)	0,3887(1)	0,0886(8)
O5	0,1781(3)	-0,3805(2)	0,2469(1)	0,1082(9)
O6	0,2072(2)	-0,4078(1)	0,0966(1)	0,0794(7)
N1	0,6578(2)	-0,0824(1)	-0,0103(1)	0,0440(5)
N2	1,0979(2)	0,3090(1)	-0,0026(1)	0,0568(6)
N3	0,4255(2)	-0,0590(2)	0,3197(1)	0,0651(7)
N4	0,2304(2)	-0,3609(1)	0,1705(2)	0,0640(7)
C1	0,8889(2)	0,0501(1)	-0,1018(1)	0,0410(5)
C2	0,9913(2)	0,0977(2)	-0,1563(1)	0,0458(6)
C3	1,0589(2)	0,1831(2)	-0,1268(1)	0,0475(6)
C4	1,0288(2)	0,2260(1)	-0,0362(1)	0,0432(6)
C5	0,9268(2)	0,1784(2)	0,0191(1)	0,0463(6)
C6	0,8595(2)	0,0936(2)	-0,0124(1)	0,0445(6)
C7	1,1871(3)	0,3670(2)	-0,0637(2)	0,0674(9)
C8	1,0541(4)	0,3572(2)	0,0856(2)	0,0701(10)
C9	0,8232(2)	-0,0388(2)	-0,1382(1)	0,0443(6)
C10	0,7218(2)	-0,0959(1)	-0,0991(1)	0,0434(6)
C11	0,6666(2)	-0,1871(2)	-0,1435(1)	0,0509(7)
C12	0,5748(2)	-0,1569(1)	-0,0019(1)	0,0435(6)
C13	0,4892(2)	-0,1777(1)	0,0813(1)	0,0415(6)
C14	0,4973(2)	-0,1112(2)	0,1589(1)	0,0457(6)
C15	0,4182(2)	-0,1295(2)	0,2379(1)	0,0466(6)
C16	0,3314(2)	-0,2113(2)	0,2445(1)	0,0504(7)
C17	0,3251(2)	-0,2749(1)	0,1668(1)	0,0475(6)
C18	0,4028(2)	-0,2606(2)	0,0854(1)	0,0457(6)

Tablo 6.14: $C_{18}H_{14}N_4O_6$ molekülüne ait atomların anizotropik sıcaklık parametreleri (\AA^2).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
O1	0,056(1)	0,054(1)	0,049(1)	-0,006(1)	0,011(1)	-0,015(1)
O2	0,080(1)	0,078(1)	0,057(1)	-0,022(1)	0,019(1)	-0,025(1)
O3	0,138(2)	0,099(2)	0,093(1)	-0,043(1)	0,032(1)	-0,056(2)
O4	0,124(2)	0,078(1)	0,068(1)	-0,012(1)	0,041(1)	0,006(1)
O5	0,147(2)	0,088(2)	0,095(1)	0,003(1)	0,062(1)	-0,047(1)
O6	0,088(1)	0,064(1)	0,087(1)	-0,007(1)	0,012(1)	-0,030(1)
N1	0,042(1)	0,045(1)	0,045(1)	0,002(1)	0,005(1)	-0,004(1)
N2	0,067(1)	0,049(1)	0,056(1)	-0,004(1)	0,013(1)	-0,014(1)
N3	0,078(1)	0,062(1)	0,056(1)	-0,008(1)	0,012(1)	0,003(1)
N4	0,068(1)	0,050(1)	0,075(1)	0,005(1)	0,019(1)	-0,010(1)
C1	0,042(1)	0,042(1)	0,039(1)	0,005(1)	0,004(1)	-0,001(1)
C2	0,051(1)	0,049(1)	0,038(1)	0,001(1)	0,009(1)	-0,003(1)
C3	0,050(1)	0,050(1)	0,044(1)	0,005(1)	0,010(1)	-0,008(1)
C4	0,045(1)	0,040(1)	0,045(1)	0,004(1)	0,003(1)	-0,002(1)
C5	0,052(1)	0,048(1)	0,040(1)	-0,000(1)	0,010(1)	0,000(1)
C6	0,044(1)	0,046(1)	0,044(1)	0,007(1)	0,008(1)	-0,003(1)
C7	0,078(2)	0,053(1)	0,072(2)	0,004(1)	0,018(1)	-0,018(1)
C8	0,087(2)	0,059(2)	0,066(2)	-0,016(1)	0,017(1)	-0,013(2)
C9	0,046(1)	0,049(1)	0,039(1)	0,002(1)	0,004(1)	-0,002(1)
C10	0,044(1)	0,045(1)	0,042(1)	0,001(1)	0,005(1)	-0,001(1)
C11	0,049(1)	0,058(1)	0,046(1)	-0,002(1)	0,007(1)	-0,009(1)
C12	0,042(1)	0,045(1)	0,043(1)	-0,000(1)	0,003(1)	-0,002(1)
C13	0,038(1)	0,042(1)	0,044(1)	0,004(1)	0,003(1)	-0,001(1)
C14	0,043(1)	0,042(1)	0,052(1)	0,003(1)	0,003(1)	-0,002(1)
C15	0,049(1)	0,044(1)	0,047(1)	0,000(1)	0,004(1)	0,006(1)
C16	0,051(1)	0,051(1)	0,049(1)	0,008(1)	0,012(1)	0,006(1)
C17	0,046(1)	0,041(1)	0,055(1)	0,008(1)	0,008(1)	-0,002(1)
C18	0,047(1)	0,043(1)	0,047(1)	0,002(1)	0,005(1)	-0,003(1)

Tablo 6.15: $C_{18}H_{14}N_4O_6$ molekülüne ait bağ uzunlukları (Å).

Atomlar	Bağ uzunluğu	Atomlar	Bağ uzunluğu
O1 - C11	1,413(2)	C10 - C11	1,459(3)
O1 - C12	1,374(2)	C12 - C13	1,459(2)
O2 - C11	1,192(2)	C13 - C14	1,395(3)
O3 - N3	1,211(3)	C13 - C18	1,385(3)
O4 - N3	1,214(3)	C14 - C15	1,370(3)
O5 - N4	1,213(3)	C15 - C16	1,378(3)
O6 - N4	1,210(3)	C16 - C17	1,370(3)
N1 - C10	1,400(2)	C17 - C18	1,381(3)
N1 - C12	1,281(2)	C2 - H2	0,96(2)
N2 - C4	1,364(3)	C3 - H3	0,98(2)
N2 - C7	1,446(3)	C5 - H5	0,93(2)
N2 - C8	1,456(3)	C6 - H6	0,98(2)
N3 - C15	1,474(3)	C7 - H7A	1,00(3)
N4 - C17	1,464(3)	C7 - H7B	0,95(3)
C1 - C2	1,403(3)	C7 - H7C	0,94(3)
C1 - C6	1,404(2)	C8 - H8A	0,96(3)
C1 - C9	1,428(3)	C8 - H8B	0,97(3)
C2 - C3	1,370(3)	C8 - H8C	1,00(4)
C3 - C4	1,409(3)	C9 - H9	0,96(2)
C4 - C5	1,408(3)	C14 - H14	0,93(2)
C5 - C6	1,367(3)	C16 - H16	0,96(2)
C9 - C10	1,357(3)	C18 - H18	0,94(2)

Tablo 6.16: $C_{18}H_{14}N_4O_6$ molekülüne ait bağ açıları (Å).

Atomlar	Bağ açısı	Atomlar	Bağ açısı
C11 - O1 - C12	104,7(1)	O1 - C12 - N1	116,7(2)
C10 - N1 - C12	105,4(2)	O1 - C12 - C13	117,7(2)
C4 - N2 - C7	121,8(2)	N1 - C12 - C13	125,6(2)
C4 - N2 - C8	120,1(2)	C12 - C13 - C14	117,8(2)
C7 - N2 - C8	116,0(2)	C12 - C13 - C18	122,2(2)
O3 - N3 - O4	124,1(2)	C14 - C13 - C18	119,9(2)
O3 - N3 - C15	117,8(2)	C13 - C14 - C15	118,8(2)
O4 - N3 - C15	118,1(2)	N3 - C15 - C14	118,1(2)
O5 - N4 - O6	123,5(2)	N3 - C15 - C16	118,2(2)
O5 - N4 - C17	118,1(2)	C14 - C15 - C16	122,8(2)
O6 - N4 - C17	118,1(2)	C15 - C16 - C17	117,0(2)
C2 - C1 - C6	116,5(2)	N4 - C17 - C16	118,2(2)
C2 - C1 - C9	119,4(2)	N4 - C17 - C18	119,0(2)
C6 - C1 - C9	124,0(2)	C16 - C17 - C18	122,8(2)
C1 - C2 - C3	122,8(2)	C13 - C18 - C17	118,7(2)
C2 - C3 - C4	120,2(2)	C1 - C2 - H2	119,1(1)
N2 - C4 - C3	121,6(2)	C3 - C2 - H2	117,8(1)
N2 - C4 - C5	121,1(2)	C2 - C3 - H3	120,5(1)
C3 - C4 - C5	117,3(2)	C4 - C3 - H3	119,3(1)
C4 - C5 - C6	121,8(2)	C4 - C5 - H5	119,6(1)
C1 - C6 - C5	121,4(2)	C6 - C5 - H5	118,6(1)
C1 - C9 - C10	129,6(2)	C1 - C6 - H6	120,0(1)
N1 - C10 - C9	127,6(2)	C5 - C6 - H6	118,6(1)
N1 - C10 - C11	108,6(2)	N2 - C7 - H7A	112,4(2)
C9 - C10 - C11	123,7(2)	N2 - C7 - H7B	109,6(2)
O1 - C11 - O2	121,1(2)	N2 - C7 - H7C	110,0(2)
O1 - C11 - C10	104,5(2)	H7A - C7 - H7B	111(2)
O2 - C11 - C10	134,4(2)	H7A - C7 - H7C	104(2)
H7B - C7 - H7C	110(2)	C10 - C9 - H9	114,3(1)
N2 - C8 - H8A	105,9(2)	C13 - C14 - H14	119,7(1)
N2 - C8 - H8B	110,7(2)	C15 - C14 - H14	121,5(1)
N2 - C8 - H8C	111,7(2)	C15 - C16 - H16	120,9(1)
H8A - C8 - H8B	109(2)	C17 - C16 - H16	122,1(1)
H8A - C8 - H8C	116(2)	C13 - C18 - H18	123,5(13)
H8B - C8 - H8C	105(2)	C17 - C18 - H18	117,8(13)
C1 - C9 - H9	116,1(11)		

Tablo 6.17: $C_{18}H_{14}N_4O_6$ molekülüne ait torsiyon açıları ($^{\circ}$).

Atomlar	Torsiyon açısı	Atomlar	Torsiyon açısı
C12 - O1 - C11 - C10	-0,8(2)	C11 - O1 - C12 - N1	1,2(2)
C12 - O1 - C11 - O2	179,7(2)	C11 - O1 - C12 - C13	-177,3(2)
C10 - N1 - C12 - C13	177,3(2)	C12 - N1 - C10 - C9	-176,7(2)
C10 - N1 - C12 - O1	-1,0(2)	C12 - N1 - C10 - C11	0,4(2)
C8 - N2 - C4 - C5	-7,9(3)	C7 - N2 - C4 - C5	-170,9(2)
C7 - N2 - C4 - C3	10,7(3)	C8 - N2 - C4 - C3	173,7(2)
O4 - N3 - C15 - C16	-0,6(3)	O3 - N3 - C15 - C14	1,3(3)
O3 - N3 - C15 - C16	-178,6(2)	O4 - N3 - C15 - C14	179,4(2)
O5 - N4 - C17 - C16	-10,8(3)	O5 - N4 - C17 - C18	169,9(2)
O6 - N4 - C17 - C18	-11,0(3)	O6 - N4 - C17 - C16	168,3(2)
C6 - C1 - C9 - C10	1,9(3)	C9 - C1 - C2 - C3	180,00(2)
C2 - C1 - C6 - C5	0,5(3)	C2 - C1 - C9 - C10	-179,2(2)
C6 - C1 - C2 - C3	-1,0(3)	C9 - C1 - C6 - C5	179,4(2)
C1 - C2 - C3 - C4	1,2(3)	C2 - C3 - C4 - N2	177,7(2)
C2 - C3 - C4 - C5	-0,8(3)	C3 - C4 - C5 - C6	0,3(3)
N2 - C4 - C5 - C6	-178,2(2)	C4 - C5 - C6 - C1	-0,1(3)
C1 - C9 - C10 - N1	-1,5(3)	C1 - C9 - C10 - C11	-178,3(2)
N1 - C10 - C11 - O1	0,2(2)	C9 - C10 - C11 - O2	-3,0(4)
N1 - C10 - C11 - O2	179,7(2)	C9 - C10 - C11 - O1	177,5(2)
O1 - C12 - C13 - C18	-1,1(3)	O1 - C12 - C13 - C14	178,3(2)
N1 - C12 - C13 - C14	0,0(3)	N1 - C12 - C13 - C18	-179,4(2)
C12 - C13 - C18 - C17	180,0(2)	C14 - C13 - C18 - C17	0,6(3)
C18 - C13 - C14 - C15	-0,3(3)	C12 - C13 - C14 - C15	-179,7(2)
C13 - C14 - C15 - N3	-179,5(2)	C13 - C14 - C15 - C16	0,5(3)
C14 - C15 - C16 - C17	-0,8(3)	N3 - C15 - C16 - C17	179,1(2)
C15 - C16 - C17 - C18	1,1(3)	C15 - C16 - C17 - N4	-178,2(2)
C16 - C17 - C18 - C13	-1,0(3)	N4 - C17 - C18 - C13	178,3(2)

Tablo 6.18: $C_{18}H_{14}N_4O_6$ kristaline ait molekülüçi ve moleküller arası zayıf etkileşmeler, (\AA , $^{\circ}$). Burada D:donör, A: akseptör atomlarını betimlemektedir. * ve ** ile belirtilen atomlar için simetri kodları sırasıyla $2 - x, \frac{1}{2} + y, -\frac{1}{2} - z$ ve $x, -\frac{1}{2} - y, -\frac{1}{2} + z$ dir.

$D - H \cdots A$	$D - H$	$H \cdots A$	$D \cdots A$	$D - H \cdots A$
$C(3) - H(3) \cdots O(2)^*$	0,98(2)	2,53(2)	3,497(2)	172(2)
$C(6) - H(6) \cdots N(1)$	0,98(2)	2,37(2)	3,038(3)	125(1)
$C(14) - H(14) \cdots N(1)$	0,93(2)	2,55(2)	2,863(2)	100(1)
$C(18) - H(18) \cdots O(4)^{**}$	0,94(2)	2,57(2)	3,507(3)	176(2)

Tablo 6.19: $C_{18}H_{14}N_4O_6$ molekülüne ait belirlenen düzlemler. Burada * ile belirtilen atomlar düzlemi oluşturmaktadır.

Düzlem1		Düzlem2		Düzlem3	
Atomlar	Sapma(Å)	Atomlar	Sapma(Å)	Atomlar	Sapma(Å)
C1*	-0,003 (1)	N1*	-0,004 (1)	C13*	-0,001 (1)
C2*	0,006 (1)	C10*	0,000 (1)	C14*	0,000 (1)
C3*	-0,004 (1)	C11*	0,003 (1)	C15*	-0,002 (1)
C4*	0,001 (1)	C12*	0,006 (1)	C16*	0,004 (1)
C5*	0,002 (1)	O1*	-0,005 (1)	C17*	-0,005 (1)
C6*	0,000 (1)	O2	0,002 (3)	C18*	0,003 (1)
C7	-0,153 (5)			N3	-0,012 (3)
C8	-0,094 (5)			N4	-0,040 (3)
C9	0,008 (3)			O3	-0,043 (4)
N2	0,040 (3)			O4	-0,026 (4)
				O5	0,140 (4)
				O6	-0,264 (4)

Tablo 6.19 da verilen düzlemlerin denklemleri şöyledir;

$$\text{Düzlem 1: } 6,585(5)x + 7,366(9)y + 5,784(10)z = 11,473(2)$$

$$\text{Düzlem 2: } 6,742(6)x + 6,973(10)y + 5,875(13)z = 11,377(4)$$

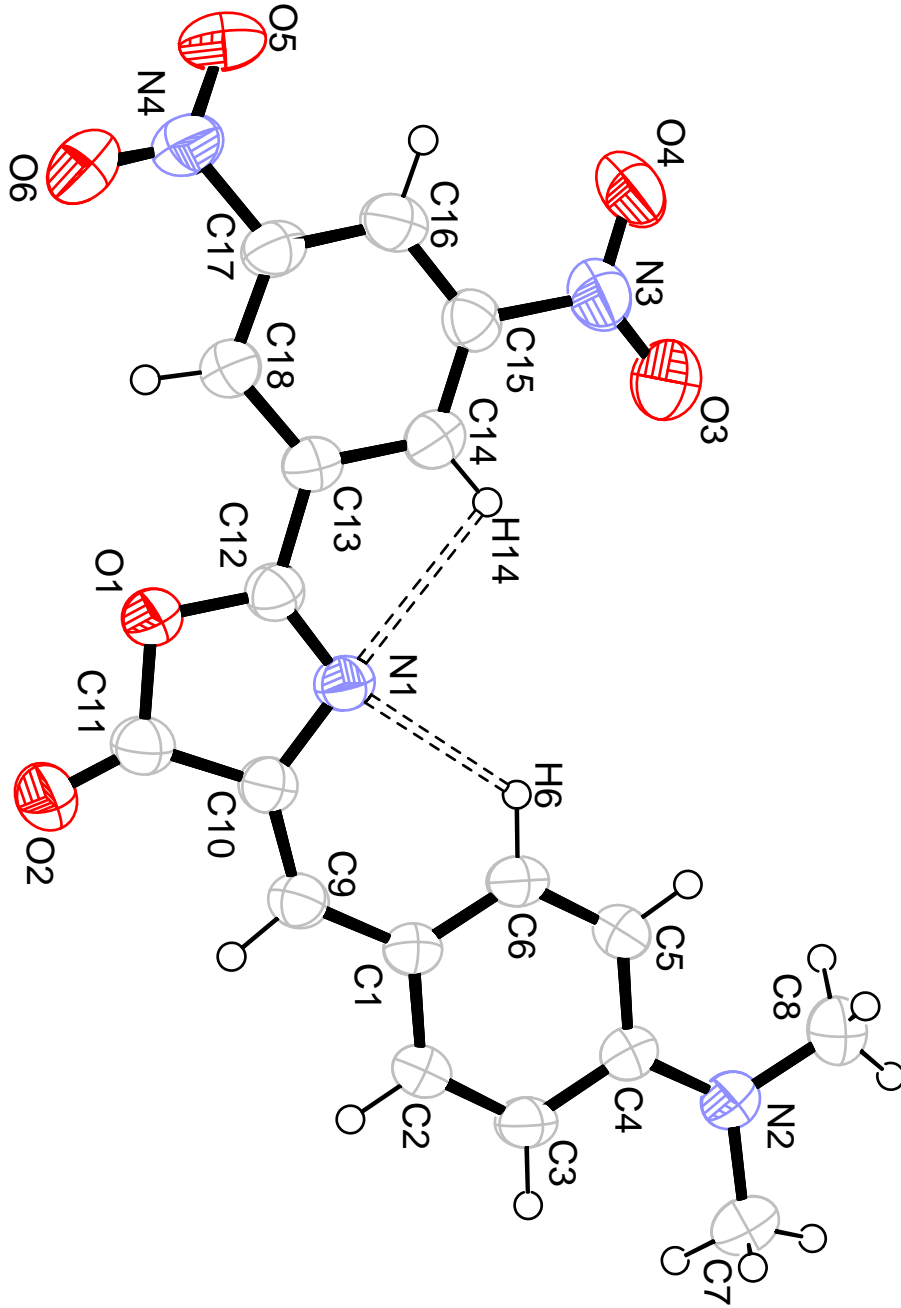
$$\text{Düzlem 3: } 6,949(5)x + 7,020(9)y + 5,302(10)z = 11,240(6)$$

Düzlemler arasındaki açılar:

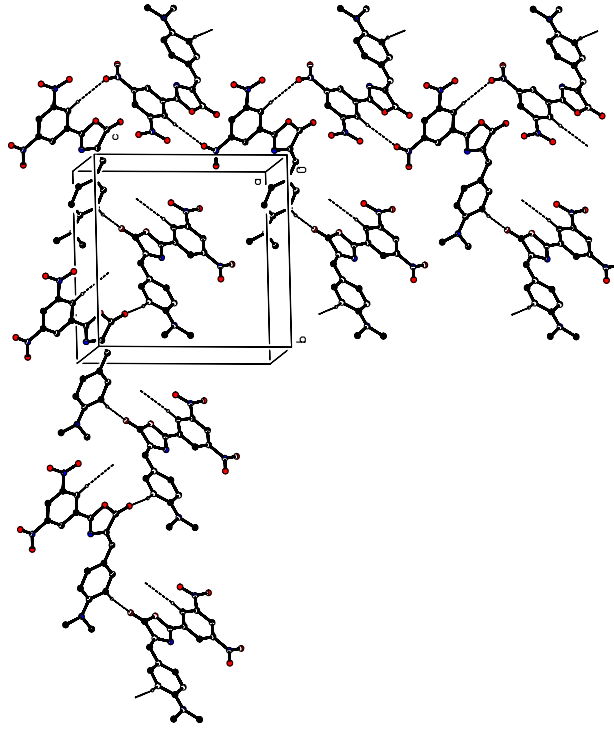
$$1 - 2 : 2,0(1)^0, 1 - 3 : 3,3(1)^0, 2 - 3 : 2,6(1)^0 \text{ dir.}$$

6.2.4 $C_{18}H_{14}N_4O_6$ Bileşiğinin Moleküler Grafikleri

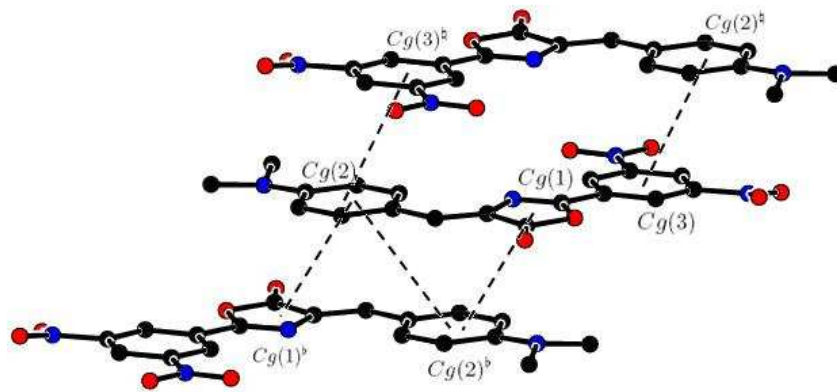
Şekil 6.7 de $C_{18}H_{14}N_4O_6$ molekülünün ORTEP3 çizimi H dışındaki atomların elipsoid yerdeğiştirmeleri %50 olasılıkla ve molekülüçi zayıf etkileşimler ile gösterilmiştir. Şekil 6.8 de $C_{18}H_{14}N_4O_6$ molekülünün birim hücrede moleküller arası zayıf etkileşimler ile gösterimi, Şekil 6.9 da moleküller arası $\pi - \pi$ etkileşimi verilmiştir.



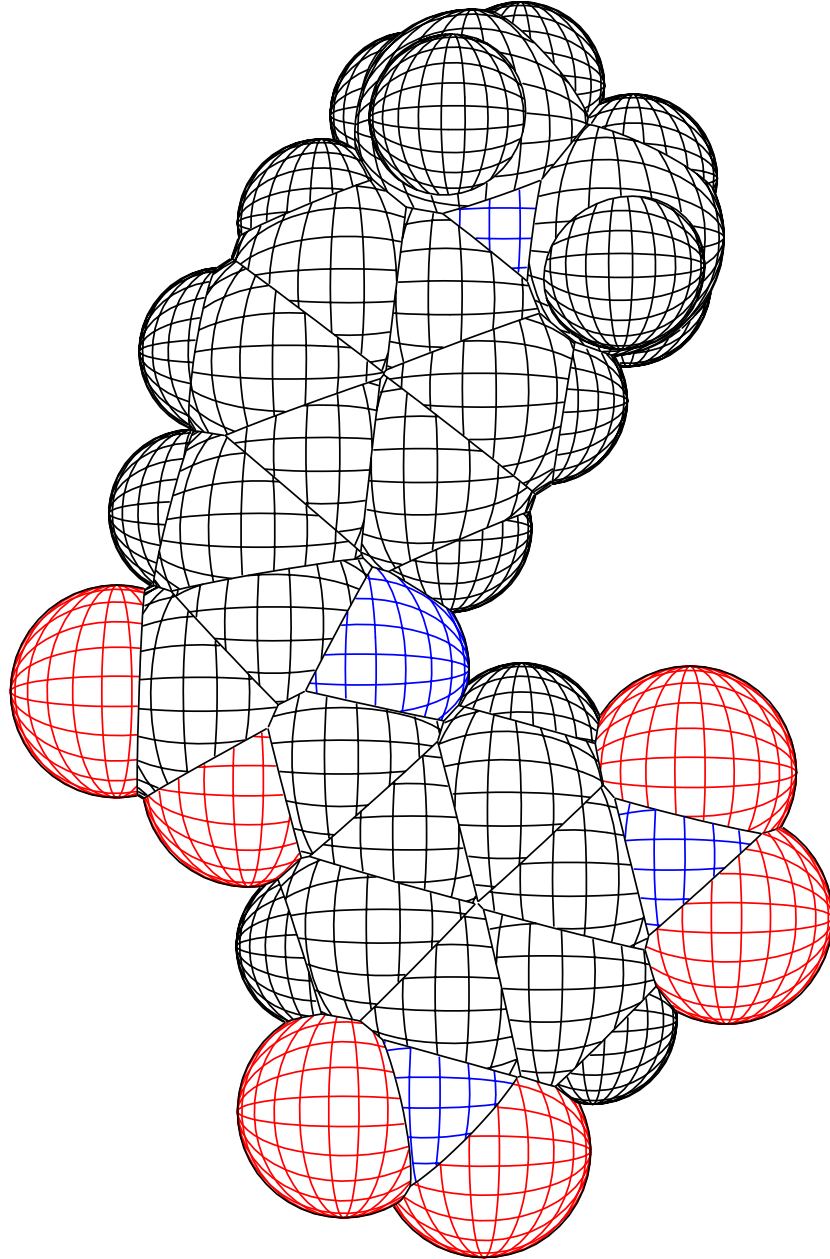
Şekil 6.7: $C_{18}H_{14}N_4O_6$ molekülünün ORTEP3 çizimi. H dışındaki atomların elipsoid yerdeğiştirmeleri %50 olasılıkla gösterilmiştir. Kesikli çizgiler molekülüç zayıf etkileşimleri göstermektedir.



Şekil 6.8: $C_{18}H_{14}N_4O_6$ molekülünün birim hücre sıkıştırılmış içinde gösterimi. Burada moleküller arası zayıf etkileşimler kesikli çizgilerle gösterilmiştir.



Şekil 6.9: $C_{18}H_{14}N_4O_6$ molekülünün moleküllerarası $\pi-\pi$ etkileşimleri gösterimi.



Şekil 6.10: $C_{18}H_{14}N_4O_6$ molekülünün CPK gösterimi.

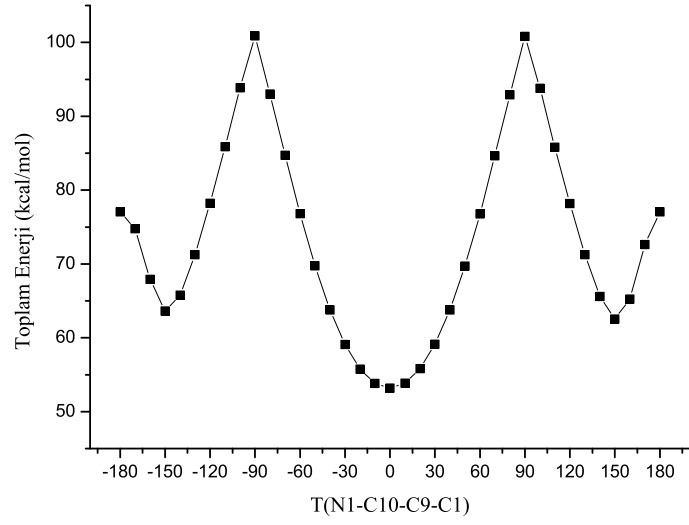
6.2.5 $C_{18}H_{14}N_4O_6$ 'nın Moleküler Hesaplama Ayrıntıları

$C_{18}H_{14}N_4O_6$ molekülünün geometri optimizasyonu; X-ışını sonucu elde edilen şekillenim başlangıç şekli olarak alınmış, AM1 yarı-deneysel yöntemi spin-sınırlı Hartree-Fock seviyesinde (Roothaan, 1951) Gaussian 03 (Frisch ve diğer., 2003) programı üzerinden yapılmıştır. Seçilen torsiyon açısına göre konformasyon analizi yapmak için X-ışını verileri geometrik sınırlama olmaksızın optimize edilmiş ve seçilen torsiyon açısı T(N1-C9-C10-C11) 10^0 aralıklarla $-180^0 \rightarrow +180^0$ aralığında değiştirilmiş ve her konformer için tek nokta enerjileri hesaplanmıştır. Tek nokta enerjisi sonuçları Tablo 6.20 de ve Şekil 6.11 de gösterilmiştir.

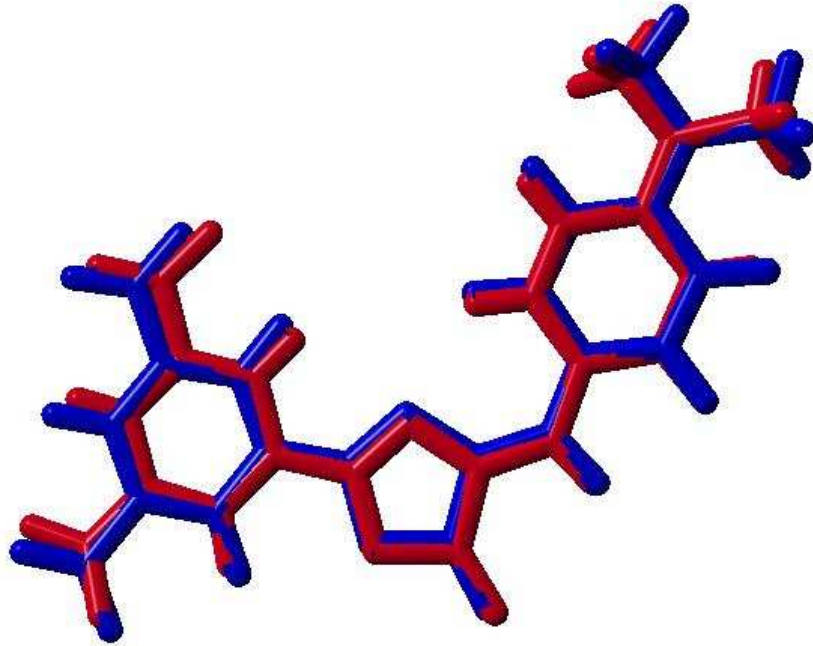
X-ışını sonucu ile optimizasyon sonucu elde edilen şekillerin karşılaştırması Şekil 6.12 de verilmiştir. İki arasında karelerinin ortalamasının karekökü uzaklığı (Root Mean Square Distance, RMSD) 0,3042 Å dir.

Tablo 6.20: $C_{18}H_{14}N_4O_6$ molekülünün T(N1-C9-C10-C11) torsiyon açısına göre enerjisi değişimi. Enerji kcal/mol olarak verilmiştir.

Derece	Enerji	Derece	Enerji	Derece	Enerji
-180	77,060883	-50	69,735860	70	84,654127
-170	74,772172	-40	63,765201	80	92,917698
-160	67,906335	-30	59,086044	90	100,834365
-150	63,626050	-20	55,773017	100	93,780610
-140	65,770962	-10	53,817419	110	85,818073
-130	71,268763	0	53,184549	120	78,171036
-120	78,202239	10	53,853718	130	71,264990
-110	85,889526	20	55,829894	140	65,598589
-100	93,868701	30	59,136325	150	62,522015
-90	100,872090	40	63,784265	160	65,254728
-80	93,001377	50	69,717514	170	72,643925
-70	84,718573	60	76,768781	180	77,060883
-60	76,814663				



Şekil 6.11: $C_{18}H_{14}N_4O_6$ molekülünün AM1 yarı-deneysel yöntemle T(N1-C9-C10-C11) torsiyon açısına göre hesaplanan enerji profili.



Şekil 6.12: $C_{18}H_{14}N_4O_6$ molekülünün X-ışını sonucu ile optimizasyon sonucu elde edilen şekillerin karşılaştırması. X-ışını sonucu elde edilen şekil kırmızı renkle, optimizasyon sonucu elde edilen şekil mavi renkle gösterilmiştir.

BÖLÜM YEDİ

TARTIŞMA VE SONUÇ

7.1 X-ışını Kristalografi Çalışmalarına İlişkin Sonuçlar

Bu çalışmada '4-[(p-N,N-dimethylamino)benziliden]-2-phenyloxazol-5-on', $C_{18}H_{16}N_2O_2$, ve '2-(3,5-dinitrofenil)-(4-N,N-dimetilaminobenziliden)-5-oksazolon', $C_{18}H_{14}N_4O_6$, moleküllerinin moleküler ve kristal yapıları tek kristal X-ışını kırınımı yöntemiyle belirlenmiştir.

Şekil 6.1 de ORTEP3 şekli gösterilen $C_{18}H_{16}N_2O_2$ molekülü hemen hemen düzlemseldir. Oksazolon halkasında O1 ve C8 atomları halka düzleminden en büyük sapmaya sahip olup sapma değerleri sırasıyla $-0,0053(17)$ Å ve $0,0051(17)$ Å dir. Diğer fenil grupları da neredeyse tamamen düzlemsel ve bu gruplardaki halka düzleminden maksimum sapma miktarı $0,0107(21)$ Å dir.

Oksazolon halkasındaki bağ uzunlukları ve bağ açıları; özellikle C7-O1 tek bağı, C7=N1 çift bağı, C6-C7-N1 halkadışı açısı ve C7-O1-C8 açısı; literatürdeki benzer yapılarla uyum içindedir (Toniolo ve diğer., 1996; Crisma ve diğer., 1997) ve ayrıntılar Tablo 7.1 de verilmiştir.

Tablo 7.1: $C_{18}H_{16}N_2O_2$ molekülünde oksazolon halkasının literatürdeki verilerle karşılaştırılması.

	Bu tez çalışmasındaki değerler	Crisma (1997)	Toniolo (1996)
C7-O1	1,382(4) Å	1,37 Å; 1,39 Å	1,39 Å
C7=N1	1,293(4) Å	1,26 Å	1,26 Å
C6-C7-N1	127,9°	129°	127,3°
C7-O1-C8	105,8°	104°; 106°	105,8°

van der Waals etkileşimlerinin dışında kristal yapı molekülü ve moleküller arası zayıf etkileşimlerle (Tablo 6.8) kararlı durumdadır. $C_{18}H_{16}N_2O_2$ molekülü b eksenine doğrultusunda hiç kayma olmadan istiflenmiştir. Burada R1 oksazolon halkası [halka merkezi kesirsel koordinatları: 0, 30746(11); 0, 3190(4); 0, 12399(4), Cg(1)] ile R2 (C1...C6) halkası [halka merkezi kesirsel koordinatları: 0, 25673(12); 0, 5697(3); 0, 24072(4), Cg(2)] olmak üzere $Cg(1) - Cg(1)^i$ ve $Cg(2) - Cg(2)^{ii}$ arasında zayıf $\pi - \pi$ istiflenme etkileşimi vardır $\{i : [x, -1 + y, z]; ii : [1 - x, -1/2 + y, 1/2 + z]\}$. $R1 - R1^i$ ve $R2 - R2^{ii}$ arasındaki dik uzaklık 4, 751(2) Å dir.

Şekil 6.7 de ORTEP3 şekli gösterilen $C_{18}H_{14}N_4O_6$ molekülü de hemen hemen düzlemseldir. Oksazolon halkasında C12 atomu halka düzleminde en büyük sapmaya sahip olup yerdeğiştirmeye miktarı 0, 0058(11) Å dir. Diğer fenil grupları da neredeyse tamamen düzlemsel ve bu gruplardaki halka düzleminde maksimum sapma ise $-0, 0047(14)$ Å dir.

van der Waals etkileşimlerinin dışında kristal yapı molekül içi ve moleküller arası zayıf etkileşimlerle (Tablo 6.18) kararlı durumdadır. Tabloda belirtilenlerin yanında R1 oksazolon halkası [halka merkezi kesirsel koordinatları: 0, 63810(8); 0, 14923(6); 0, 06638(5), Cg(1)], R2 (C1...C6) halkası [halka merkezi kesirsel koordinatları: 0, 95903(8); 0, 13815(6); $-0, 06896(5)$, Cg(2)] ve R3 (C13...C18) halkası [halka merkezi kesirsel koordinatları: 0, 41067(8); $-0, 19419(6)$; 0, 16247(5), Cg(3)] olmak üzere $Cg(1) - Cg(2)^b$ [4, 1239(11) Å]; $Cg(2) - Cg(1)^b$ [4, 1239(11) Å]; $Cg(2) - Cg(2)^b$ [4, 2416(12) Å]; $Cg(2) - Cg(3)^d$ [3, 7093(11) Å]; $Cg(3) - Cg(2)^d$ [3, 7093(11) Å] $\pi - \pi$ istiflenme etkileşimleri vardır. Burada b ve d ile belirtilen halkaların simetri kodları sırasıyla $1 - x, -y, -z$ ve $x, -1/2 - y, 1/2 + z$ dir.

$C_{18}H_{14}N_4O_6$ molekülünde de oksazolon halkasındaki bağ uzunlukları ve bağ açıları; özellikle C12-O1 tek bağı, C12=N1 çift bağı, C13-C12-N1 halkadışı açısı, C12-O1-C11 ve C12-N1-C10 açıları; literatürdeki benzer yapılarla(Toniolo ve

diğer., 1996; Crisma ve diğer., 1997) ve $C_{18}H_{16}N_2O_2$ molekülüyle uyum içindedir. Literatürdeki değerlerle karşılaştırması Tablo 7.2 de verilmiştir.

Tablo 7.2: $C_{18}H_{14}N_4O_6$ molekülünde oksazolon halkasının literatürdeki verilerle karşılaştırılması.

	Bu tez çalışmasındaki değerler	Crisma (1997)	Toniolo (1996)
C12-O1	1,374(2) Å	1,37 Å; 1,39 Å	1,39 Å
C12=N1	1,281(1) Å	1,26 Å	1,26 Å
C13-C12-N1	125,6°	129°	127,3°
C12-O1-C11	104,7°	104°; 106°	105,8°
C12-N1-C10	105,4°	105°; 107°	106,8°

7.2 Moleküler Modelleme Hesaplamalarına İlişkin Sonuçlar

Yarı-deneysel yöntemlerden biri olan AM1 yöntemi kullanılarak elde edilen sonuçlar, kristal yapı içindeki molekülün yapısal özelliklerini tam olarak ifade edemez. Bunun nedeni; AM1 yönteminde bazı atomik orbitallerin üstüste binmelerinin ihmal edilmesi ve molekülün kristal örgü içinde ele alınmamasıdır. Yani moleküllerin yalıtılmış olarak ele alınması dolayısıyla moleküller arası etkileşimlerin gözardı edilmesidir. Ayrıca AM1 yöntemi amino gruplarındaki azotu üçgen piramit şekillenimine sahip olarak ele almaktadır. Şekil 6.5 ve Şekil 6.12 de X-ışını ile elde edilen sonuçlar arasındaki fark bu nedenlerden kaynaklanmaktadır.

Her iki molekül için de geometrik izomerini (E veya Z) belirleyen torsiyon açıları $C_{18}H_{16}N_2O_2$ molekülü için T1(N1-C9-C10-C11) ve $C_{18}H_{14}N_4O_6$ molekülü için de T2(N1-C10-C9-C1) dir. Bu sebeple moleküllerin en kararlı konformasyonlarını bulmak için T1 ve T2 torsiyon açıları seçilmiştir.

$C_{18}H_{16}N_2O_2$ molekülü için T1 açısı X-ışını sonuçlarından $0,8(5)^0$ ve AM1

yarı-deneysel yöntemle optimizasyonu sonuçlarından $-0,648^0$ bulunmuştur. Molekülün T1 açısının değişimine göre toplam enerjisinin değişimi Tablo 6.10 ve Şekil 6.4 te verilmiştir. Buradan da T1 açısının 0^0 komşuluğunda olduğu durumda molekülün minimum enerjiye sahip olduğu görülmekte ve bu sonuç da X-ışını sonuçlarıyla uyum içindedir. T1'in -140^0 olduğu durumda $O2 \cdots H16$ arası $1,96126\text{\AA}$ ve $N1 \cdots H10$ arası $2,84484\text{\AA}$ olmakta ve molekül içi H bağları oluşmaktadır. Benzer şekilde T1'in 160^0 olduğu durumda $O2 \cdots H16$ arası $2,00962\text{\AA}$ ve $N1 \cdots H10$ arası $2,78327\text{\AA}$ olmakta ve bu nedenle T1'in -140^0 ve 160^0 değerleri için lokal minimumlar bulunduğu Şekil 6.4 te gösterilmiştir.

$C_{18}H_{14}N_4O_6$ molekülü için T2 açısı X-ışını sonuçlarından, $-1,5(3)^0$ ve AM1 yarı-deneysel yöntemle optimizasyon sonuçlarından, $-0,150^0$ bulunmuştur. Molekülün T2 açısının değişimine göre toplam enerjisinin değişimi Tablo 6.20 de verilmiş ve Şekil 6.11 de gösterilmiştir. Buradan da T2 açısının 0^0 komşuluğunda olduğu durumda molekülün minimum enerjiye sahip olduğu ve bu sonucun da X-ışını sonuçlarıyla uyum içinde olduğu görülmektedir. T2'nin -150^0 olduğu durumda $O2 \cdots H6$ arası $1,93769\text{\AA}$ ve $N1 \cdots H9$ arası $2,80088\text{\AA}$ olmakta ve molekül içi H bağları oluşmaktadır. Benzer şekilde T1'in 150^0 olduğu durumda $O2 \cdots H6$ arası $2,02830\text{\AA}$ ve $N1 \cdots H9$ arası $2,80168\text{\AA}$ olmaktadır. Bu sebeple T2'nin -150^0 ve 150^0 değerleri için lokal minimumlar bulunduğu Şekil 6.11 de görülmektedir.

2-aril-4-ariliden-5-oksazon türevi olan $C_{18}H_{16}N_2O_2$ ve $C_{18}H_{14}N_4O_6$ moleküllerinin konformasyon incelemeleri sonucu Z izomerisinde oldukları bulunmuştur ve bu sonuç X-ışını kristalografik çalışmalarından elde edilen sonuçlarla uyum içindedir.

KAYNAKLAR

- Aygün, M. (1997). *Tek kristal X-ışını kırınımı yöntemiyle $C_{12}H_{10}N_4O_4S$, $C_{16}H_{18}ClO_2PS$ ve $C_{17}H_{15}ClO_3$ moleküllerinin kristal yapı çözümü*. Samsun: Doktora Tezi.
- Bacse, H.J. & Havsteen, B. (1989) Oxazolones as substrates in active site titrations of hydrolases. *Analytical Biochemistry*, 181, 321.
- Cochran, W. (1952). A relation between the signs of structures factors. *Acta Crystallography*, 5, 65-67.
- Cochran, W. (1953). Sayre's equation and Zachariasen's method. *Acta Crystallography*, 6, 810-811.
- Cochran, W. (1954). The determination of signs of structure factors from the intensities. *Acta Crystallography*, 7, 581-583.
- Cochran, W. (1955). Relations between the phase of structure factors. *Acta Crystallography*, 8, 473-478.
- Cochran, W. & Woolfson, M. M. (1955). The theory of sign relations between structure factors. *Acta Crystallography*, 8, 1-12.
- Crisma, M., Valle, G., Formaggio, F., Toniolo, C., Bagnò, A. (1997). Reactive intermediates in peptide synthesis: First crystal structures and ab initio calculations of 2-Alkoxy-5(4H)-oxazolones from urethane-protected amino acids. *Journal of American chemical society*, 119, 4136-4142.
- Cullity, B. D. (1966). *X-Işınlarının Difraksiyonu*.(A. Sümer, Çev.). Gümüşsuyu: Teknik Üniversite Matbaası.
- Dewar, M. J. S., Zoebisch, E. G., Healy, E. F., Stewart, J. J. P. (1985). AM1: A New General Purpose Quantum Mechanical Molecular Model. *Journal of the American Chemical Society*, 107, 3902-3909.

- Ertekin, K., Alp, S., Karapire, C., Yenigül, B., Henden, E., İçli, S. (2000). Fluorescence emission studies of an azlactone derivative embedded in polymer films. An optical sensor for pH measurements. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 137, 155-161.
- Ertekin, K., Karapire, C., Alp, S., Yenigül, B., İçli, S. (2003). Photophysical and photochemical characteristics of an azlactone dye in sol-gel matrix; a new fluorescent pH indicator. *Dyes and Pigments*, 56, 125-133.
- Ertekin, K., Çınar, S., Aydemir, T., Alp, S. (2005). Glucose sensing employing fluorescent pH indicator: 4-[(p-N,N-dimethylamino)benzylidene]-2-phenyloxazole-5-one. *Dyes and Pigments*, 67, 133-138.
- Farrugia, L. J. (1997). Ortep3 for Windows. *Journal of Applied Crystallography*, 30, 565.
- Farrugia, L. J. (1999). WinGX. *Journal of Applied Crystallography*, 32, 837-838.
- Foresman, J. B. & Frisch, M. J. (1996). *Exploring chemistry with electronic structure methods* (2nd ed.). Pittsburg, PA: Gaussian, inc.
- Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R. ve diğer. (2003). *Gaussian 03, Revision B.05*. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA.
- Giacovazzo, C. (Ed.) (1995). *Fundamentals of Crystallography* (2nd ed.). International Union of Crystallography Oxford University Press.
- Gillis, J. (1948). Structure factor relations and phase determination. *Acta Crystallography*, 1, 76-80.
- Goedkoop, J. A. (1950). Remarks on the theory of phase limiting inequalities and equalities. *Acta Crystallography*, 3, 374-378.

- Gökçe, A. G. (2002). *The crystal structure analysis of $C_{28}H_{24}N_2O_4$ and $C_{23}H_{32}N_4Se$ single crystal X-ray diffraction technique*. İzmir: Yüksek Lisans Tezi.
- Harker, D. & Kasper, J. S. (1948). Phases of Fourier coefficient directly from crystal diffraction data. *Acta Crystallography*, 1, 70-75.
- İçli, S., İçil, H., Alp, S. (1994). NMR, absorption and fluorescence parameters of azlactones. *Spectroscopy Letters*, 27, 1115-1128.
- İçli, S., Doroshenko, A.O., Alp, S., Abmanova, N.A., Egorova, S.I., Astley, S.T. (1999). Structure and luminescent properties of the 4-arylidene-2-aryl-5-oxazolones(azlactones) in liquid and crystalline state. *Spectroscopy Letters*, 32, 553-564.
- Jensen, F. (1999). *Introduction to Computational Chemistry*. England: John Wiley and Sons.
- Karabıyık, H. (2003). *Conformational study and crystal structure of $C_{29}H_{25}N_3O_3$* . İzmir: Yüksek Lisans Tezi.
- Karle, J. & Hauptman, H. (1950). The phases and magnitudes of the structure factors. *Acta Crystallography*, 3, 258-261.
- Karle, J. & Hauptman, H. (1956). Structure invariants and seminvariants four non-centrosymmetric space groups. *Acta Crystallography*, 9, 45-55.
- Karle, J. & Hauptman, H. (1956). A theory of phase determination for the four types non-centrosymmetric space groups $1P222$, $2P22$, $3P_12$, $3P_22$. *Acta Crystallography*, 9, 635-651.
- Karle, J. & Hauptman, H. (1961). Seminvariants four non-centrosymmetric space groups with conventional centered cells. *Acta Crystallography*, 14, 217-223.
- Ladd, M. F. & Palmer, R. A. (1985). *Structures Determination By X-Ray Crystallography*. New York: Plenum Press.

- Lechmann, J., Linden, A., Heimgartner, H. (1999). Site-selective incorporation of thioamide-linkages into a growing peptide. *Tetrahedron*, *55*, 5359-5376.
- Leplawy, M.T., Jones, D.S., Kenner, G.W. (1960). Peptides-XI : Synthesis of peptides derived from alpha-methylalanine. *Tetrahedron*, *11*, 39.
- Luger, P. (1980). *Modern X-Ray Analysis on Single Crystal.*, Berlin: Walter de Gruyter.
- Motherwell, W. D. S. & Cleegg, W. (1978). *PLUTO. Program for Plotting Molecular and Crystal Structures.* University of Cambridge, England.
- Newton, G. (2001). *Lecture Notes for the tenth summer school "Course in Crystallography"*. American Crystallography Association: University of Georgia, USA.
- Omar, M. A. (1975). *Elementary Solid State Physics: Principles and Applications.* Massachusetts: Addison-Wesley Press.
- Petek, H. (2004). *C₂₃H₁₃N₂O, C₂₁H₁₄N₂O, C₂₈H₁₄N₄O₂S ve C₂₂H₁₈Cl₂N₄ organik moleküllerinin yapı analizleri.* Samsun: Yüksek Lisans Tezi.
- Reed, J.W. & Kingston, G.I.D. (1986). Biosynthesis of antibiotics of the virginiamycin family, 5 . the conversion of phenylalanine to phenylglycine in the biosynthesis of virginiamycin S1. *Journal of Natural Product*, *49*, 626-630.
- Roothaan, C. C. J. (1951). New developments in molecular orbital theory. *Review of modern physics*, *23*, 69-89.
- Sheldrick, G. M. (1998). *SHELXS-97, A program for crystal structure solution.* University of Göttingen, Germany.
- Sheldrick, G. M. (1998). *SHELXL-97, A program for crystal structure refinement.* University of Göttingen, Germany.
- Spek, A. L. (1990). PLATON: Multi-purpose Crystallographic Tool. *Acta Crystallographica*, *A46*, C34.

Stout, G. H. & Jensen, L. H. (1989). *X-Ray Structure Determination*. John Wiley and Sons.

Toniolo, C., Crisma, M., Formaggio, F. (1996). Understanding α -amino acid chemistry from X-ray diffraction structures. *Biopolymers*, *40*, 627-651.

Woolfson, M. M. (1954). The statistical theory of sign relationships. *Acta Crystallography*, *7*, 61-64.

Zachariasen, W. H. (1952). A new analytical method for solving complex crystal structures. *Acta Crystallography*, *5*, 68-73.