

DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI ORGANİK MOLEKÜLLERİN
YAPISAL VE BİÇİMLENİMSEL
ANALİZİ

Betül ŞEN

Ocak, 2009
İZMİR

**BAZI ORGANİK MOLEKÜLLERİN
YAPISAL VE BİÇİMLENİMSEL
ANALİZİ**

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

Betül Şen

**Ocak, 2009
İZMİR**

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

BETÜL ŞEN tarafından **YRD.DOÇ.DR. MUHİTTİN AYGÜN** yönetiminde hazırlanan “**BAZI ORGANİK MOLEKÜLLERİN YAPISAL VE BİÇİMLENİMSEL ANALİZİ** ” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

.....
Yrd. Doç. Dr. Muhittin AYGÜN

Yönetici

.....
Prof. Dr. Kemal KOCABAŞ

Jüri Üyesi

.....
Prof. Dr. Mustafa EROL

Jüri Üyesi

.....
Prof. Dr. Cahit HELVACI

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

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

Tez çalışmasında teknik desteklerini ve yakın dostluklarını esirgemeyen hocalarım Sayın Aytaç Gürhan GÖKÇE' ye ve Sayın Hasan KARABIYIK'a teşekkür ederim.

Ayrıca sevgili oda arkadaşım Resul SEVİNÇEK'e desteğini ve yardımlarını benden esirgemediği ve sonsuz sabrı için teşekkür ederim.

Son olarak hayatım boyunca sevgilerini ve ilgilerini esirgemeyen, tüm destek ve yardımlarıyla her zaman yanımda olan sevgili aileme sonsuz teőekkürler.

Betül ŞEN

BAZI ORGANİK MOLEKÜLLERİN YAPISAL VE BİÇİMLENİMSEL ANALİZİ

ÖZ

‘2-Methoxy-4-[(5-oxo-2-phenyl-4,5-dihydro-1,3-oxazol-4-ylidene)methyl]phenyl 4-methylbenzenesulfonate’ ($C_{24}H_{19}NO_6S$) ve ‘1,3-Di-3-pyridyl-2,3-dihydro-1H-naphth[1,2-e] [1,3] oxazine’ ($C_{22}H_{17}N_3O$) bileşiklerinin moleküler ve kristal yapıları tek kristal X-ışını kırınımı yöntemiyle belirlenmiştir.

Triklinik sistemde kristallenen $C_{24}H_{19}NO_6S$ bileşiğinin uzay grubu P-1 dir. Yapı $I > 2\sigma(I)$ koşulunu sağlayan 2745 yansıma kullanılarak direk yöntemler ile çözülmüş ve $R=0,050$ değerine kadar arıtılmıştır. Z-konfigürasyonuna sahip olan bileşikteki oksazolun halkası, 2-fenil ve metoksifenil halkaları ile hemen hemen düzlemseldir. Bileşiğin kristal yapısı $C - H \cdots N$ tipi molekül içi ve $C - H \cdots O$ tipi moleküller arası zayıf hidrojen bağları ile kararlı haldedir. Moleküller arası $C - H \cdots O$ tipi zayıf hidrojen bağı ile birbirine bağlanan, moleküller kristal içinde dimerik yapı oluşturacak şekilde istiflenirler. Bu zayıf hidrojen bağı ile oluşan dimerik yapının graf set gösterimi $R_2^2(14)$ tür. Ayrıca, molekülün biçimlenimsel esnekliğini incelemek için, seçilen torsiyon açısı -180^0 den $+180^0$ ye kadar 10^0 lik adımlarla değiştirilerek moleküler enerji profili belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlardan, H-bağının oluştuğu açı değerlerinde minimumlar gözlenmiştir.

$C_{22}H_{17}N_3O$ bileşiğinin kristal sistemi monoklinik olup uzay grubu $P2_1/c$ dir. Yapı $I > 2\sigma(I)$ koşulunu sağlayan 1786 yansıma kullanılarak direk yöntemlerle çözülmüş ve $R=0,041$ değerine kadar arıtılmıştır. Moleküldeki oksazin halkası yarım sandalye konformasyonundadır. (N2/C1-C6) ve (N3/C6-C10) atomlarının oluşturduğu piridin halkaları ile oksazin halkasının düzlemsel kısmı (O-C-C-C-N) arasındaki dihedral açı değerleri sırası ile $72.14(6)^0$ ve $35.44(7)^0$ dir. Bileşik, oksazin halkasındaki C21 ve C22 atomlarından dolayı iki streojenik merkeze sahiptir. C21 ve C22 atomlarının konfigürasyonları RS ve SR dir. Oksazin halkası için puckering (buruşma) parametreleri $Q = 0.451(2)$ Å, $\theta = 126.2(2)^0$ ve $\phi = 92.4(3)^0$ dir. Kristal yapı içinde moleküller,

moleküller arası $N-H \cdots N$ tipi hidrojen bağları ile sonsuz bir boyutlu polimerik zincir oluşturarak b eksenini doğrultusunda istiflenirler. Bu polimerik zincirin graf set gösterimi C(6) dır.

Anahtar sözcükler: Kristal yapı, oksazolon, oksazin, PM3, biçimlenimsel analiz

STRUCTURAL AND CONFORMATIONAL ANALYSIS OF SOME ORGANIC MOLECULES

ABSTRACT

Molecular and crystal structure of ‘2-Methoxy-4-[(5-oxo-2-phenyl-4,5-dihydro-1,3-oxazol-4-ylidene)methyl]phenyl 4-methylbenzenesulfonate’ ($C_{24}H_{19}NO_6S$) and ‘1,3-Di-3-pyridyl-2,3-dihydro-1H-naphth[1,2-e] [1,3] oxazine’ ($C_{22}H_{17}N_3O$) have been determined by single crystal X-ray diffraction study.

The compound, $C_{24}H_{19}NO_6S$, which was crystallized in triclinic system is related to P-1 space group. The structure was solved by direct methods and refined to a final $R=0.050$ for 2745 reflections with $I > 2\sigma(I)$. The molecule adopts the Z-configuration. The oxazolone ring is approximately coplanar with 2-phenyl and methoxyphenyl rings. The crystal structure is stabilized by $C - H \cdots N$ type intra-molecular and $C - H \cdots O$ type weak inter-molecular interactions. Pairs of molecule are linked into dimers through weak $C - H \cdots O$ hydrogen bonds in the crystal structure. Graph set notation of dimeric structure is $R_2^2(14)$. In addition, to investigate conformational flexibility of the molecule, 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.

The compound, $C_{22}H_{17}N_3O$, is in the monoclinic crystal system and $P2_1/c$ space group. The structure was solved by direct methods and refined to a final $R=0.041$ for 1786 reflections with $I > 2\sigma(I)$. In the molecule, the oxazine ring has a half-chair conformation. The dihedral angles made by the best least-squares plane through the planar part (O-C-C-C-N) of the oxazine ring with the mean planes of the pyridine rings (N2/C1-C5) and (N3/C6-C10) are $72.14(6)^\circ$ and $35.44(7)^\circ$, respectively. The molecule has two stereogenic centers at the oxazine carbons C21 and C22, RS and SR. The ring puckering parameters for the oxazine ring are $Q = 0.451(2) \text{ \AA}$, $\theta = 126.2(2)^\circ$ and $\phi = 92.4(3)^\circ$. In the crystal structure,

intermolecular $N-H \cdots N$ hydrogen bonds link the molecules to form an infinite one-dimensional polymeric chain along b-axis. Graph set notation of polymeric chain is C(6).

Key Words: Crystal structure, oxazolone, oxazine, PM3, conformational analysis

İÇİNDEKİLER

Sayfa

YÜKSEK LİSANS TEZ SINAV SONUÇ FORMU	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZ	iv
ABSTRACT	vi
BÖLÜM BİR – GİRİŞ	1
BÖLÜM İKİ – X-IŞINI KIRINIMI	4
2.1 Kristal Yapı Faktörü.....	4
2.2 STOE IPDS II Difraktometresi	6
2.3 Bragg Yansıma Şiddetini Etkileyen Faktörler	8
2.3.1 Lorentz Faktörü Düzeltmesi.....	8
2.3.2 Kutuplanma Faktörü Düzeltmesi	10
2.3.3 Soğurma Faktörü Düzeltmesi.....	10
2.3.4 Debye-Waller Sıcaklık Faktörü Düzeltmesi	11
2.3.5 Sönüm Düzeltmesi	13
2.3.6 Anormal Saçılma Faktörü	13
BÖLÜM ÜÇ – KRİSTAL YAPI ÇÖZÜMÜ	15
3.1 Faz Sorunu	15
3.2 Direk Yöntemler.....	16
3.3 Faz Seti Doğruluk Kriterleri.....	19
3.3.1 MABS	20
3.3.2 R_{α} FOM	20
3.3.3 NQUAL.....	20
3.3.4 CFOM	21

BÖLÜM DÖRT – KRİSTAL YAPI ARITIMI	22
4.1 Fark Fourier Yöntemi.....	22
4.2 En Küçük Kareler Yöntemi.....	23
4.3 Yapı Çözümünde Doğruluk Kriterleri	24
BÖLÜM BEŞ – MOLEKÜLER MODELLEMEDE HESAPLAMA	
YÖNTEMLERİ.....	26
5.1 Giriş.....	26
5.2 Moleküler Mekanik.....	26
5.3 Kuantum Mekaniksel Yöntemler	28
5.3.1 ab initio Yöntemler	28
5.3.2 Yarı-Deneysel Yöntemler	31
5.4 Geometri Optimizasyonu ve Tek Nokta Enerjisi	36
BÖLÜM ALTI – DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	38
6.1 C ₂₄ H ₁₉ NO ₆ S Bileşiği	38
6.1.1 C ₂₄ H ₁₉ NO ₆ S Bileşiğinin Yapı Çözümü ve Arıtımı	38
6.1.2 C ₂₄ H ₁₉ NO ₆ S Bileşiğinin Deneysel Sonuçları.....	39
6.1.3 C ₂₄ H ₁₉ NO ₆ S Bileşiğinin Moleküler Grafikleri.....	47
6.1.4 C ₂₄ H ₁₉ NO ₆ S ' nin Moleküler Hesaplama Ayrıntıları	51
6.2 C ₂₂ H ₁₇ N ₃ O Bileşiği	52
6.2.1 C ₂₂ H ₁₇ N ₃ O Bileşiğinin Yapı Çözümü ve Arıtımı	52
6.2.2 C ₂₂ H ₁₇ N ₃ O Bileşiğinin Deneysel Sonuçları	53
6.2.3 C ₂₂ H ₁₇ N ₃ O Bileşiğinin Moleküler Grafikleri.....	62
BÖLÜM YEDİ – SONUÇ VE TARTIŞMA	65
KAYNAKLAR	70

BÖLÜM BİR

GİRİŞ

Kristaller, düzenli tekrar eden periyodik yapılarından dolayı X-ışınları ile incelenebilir. Atomlar arası boyutlar, kullanılan X-ışınları dalgaboyları ile uyumlu olduklarından dolayı kristaller, X-ışınları için doğal bir kırınım ağı gibi davranırlar. X-ışınlarının kristallerden kırınımı sonucu, kırınıma uğramış demetlerin şiddetlerinden yararlanılarak elektron yoğunluğunun elde edilmesiyle hem kristal hem de moleküler yapının çözümü gerçekleşir.

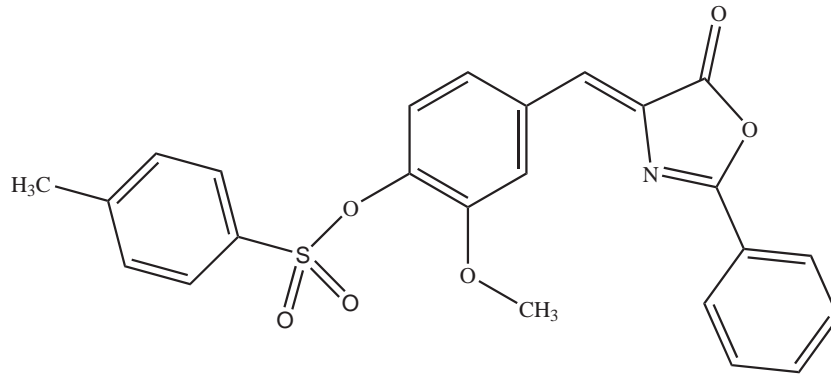
1960'lara kadar tek kristal X-ışını kırınımı kameralarıyla sadece küçük moleküller üzerinde çalışılabilmekteydi. Günümüzde dört eksenli difraktometrelerin geliştirilmesi, CCD dedektörlerin kullanımı ve bilgisayar teknolojisinin ilerlemesi ile deneysel çalışmalar daha da artmış ve protein gibi makromolekülleri de çözmek olanaklı hale gelmiştir.

Bu tez çalışmasında bir oksazolon bileşiği olan '2-Methoxy-4-[(5-oxo-2-phenyl-4,5-dihydro-1,3-oxazol-4-ylidene)methyl]phenyl 4-methylbenzenesulfonate' ($C_{24}H_{19}NO_6S$) ve bir oksazin bileşiği olan 1,3-Di-3-pyridyl-2,3-dihydro-1H-naphth [1,2-e][1,3]oxazine ($C_{22}H_{17}N_3O$) nun moleküler ve kristal yapıları tek kristal X-ışını kırınımı yöntemi ile belirlenmiştir. Daha sonra bu bileşiklerin yarı-deneysel kuantum mekaniksel hesaplamalarla enerji profilleri oluşturulmuştur. Deneysel ve kuramsal sonuçlar karşılaştırılmıştır. ($C_{24}H_{19}NO_6S$) bileşiğinin kimyasal diyagramı Şekil 1.1 de, $C_{22}H_{17}N_3O$ bileşiğinin kimyasal diyagramı Şekil 1.2 de verilmiştir.

Bu bileşikler yaşam bilimlerinde ve malzeme bilimlerinde dikkat çekici özellikler göstermektedirler.

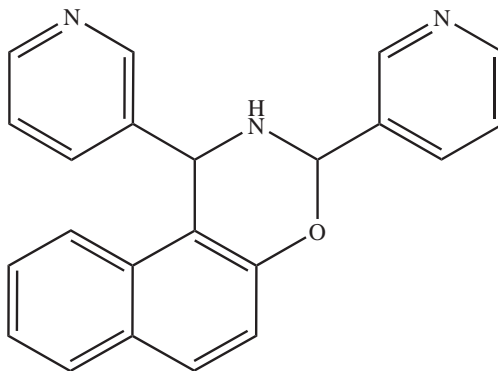
Oksazolonlar küçük heterosiklik moleküller olup amino asid, peptit,

antimikrobiyal, antitümör bileşikler gibi çoğu moleküllerin sentezinde, proteinler için fotosensitiv ve biosensors olarak kullanılan önemli bir ara girdidir. Çoğu oksazolon bileşikleri farmakoloji ve eczacılık alanında etkin olarak kullanılırlar (Mesaik ve diğer., 2004; Paul ve diğer., 2004; Beccalli ve diğer., 1999; Avenozza ve diğer., 2002). Yapılan çalışmalar renklendirici oksazolonların billur durumda iken uygun fotokimyasal ve fotofiziksel özelliklere sahip olduğunu gösterir. Bunun sonucunda yarı iletkenlerde, örneğin elektrofotografik fotoreseptör ve doğrusal olmayan optik metaryallerde kullanım alanına sahiptir (Ertekin ve diğer., 2003).



Şekil 1.1 2-Methoxy-4-[(5-oxo-2-phenyl-4,5-dihydro-1,3-oxazol-4-ylidene)methyl]phenyl 4-methylbenzenesulfonate.

1,3-oksazin heterosiklik bileşikleri doğal ve doğal olmayan ürünlerin önemli bir alanını oluştururlar. Oksazinlerin çoğu ağrı kesiciler, antikonvülzan, antitüberküloz, antibakteriyal ve antikanser gibi biyolojik aktivite gösterir (Kurz, 2005; Turgut ve diğer., 2007). Ek olarak, N-sübstitüent aminoalkoller veya kiral aminlerin enantioselektif sentezinde ara girdi olarak kullanılırlar. 1,3-O,N-heterosiklik bileşiklerin tautomerik karakterleri sentetik olasılıkların çok fazla olmasını sağlar (Szatmari ve diğer., 2003; Szatmari ve diğer., 2004).



Şekil 1.2 1,3-Di-3-pyridyl-2,3-dihydro-1H-naphth[1,2-e][1,3] oxazine.

Bu tez çalışmasında yapısal karakterizasyonu yapılan bileşiklerin tek kristal 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 laboratuvarında, 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 ve Cleegg, 1978). Moleküllerin biçimlenimsel incelemeleri, GAUSSIAN 03 (Frisch ve diğer., 2003) paket programı ile, deneysel verilerle uyumlu sonuçlar veren PM3 yarı-deneysel kuantum mekaniksel yöntem kullanılarak yapılmıştır.

BÖLÜM İKİ

X-IŞINLARININ BİR KRİSTALDEN SAÇILMASI

2.1 Kristal Yapı Faktörü

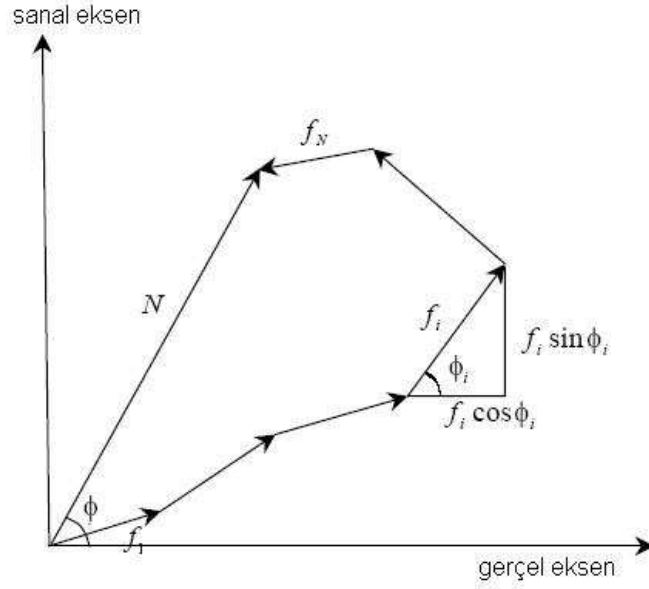
Kristallerle etkileşen X-ışınları birim hücre içerisinde düzenli bir şekilde dizilmiş bulunan atomların elektronları tarafından Bragg yansıma şartını sağlayacak şekilde saçılırlar. Bir atomun X-ışınını belli bir yönde saçma yeteneği f atomik saçılma faktörüyle belirlenir. Bir atomun saçtığı dalga genliğinin, bir elektronun saçtığı dalga genliğine oranına eşittir. Atomik saçılma faktörü; atomun cinsine, saçılma doğrultusuna, kullanılan X-ışını dalgaboyuna ve atomun termal titreşimine bağlıdır.

Kristal yapı faktörü, birim hücre içerisindeki tüm atomlar tarafından saçılan ışınların genliğinin, bir tek elektron tarafından saçılan ışınların genliğine oranı olarak ifade edilir ve F_{hkl} ile gösterilir. Kristal yapı faktörü, yapının aydınlatılmasını sağlayan elektron yoğunluğu fonksiyonunun çözümlenmesi için gerekli olan yansıyan dalgaların genlik ve faz bilgilerini üzerinde taşır.

X-ışınlarının birim hücreden saçılması sonucu oluşan bileşke dalganın şiddetini ölçmek için, birim hücreyi meydana getiren bütün atomların saçtıkları dalgaları toplamak gerekir. Bunun için dalgaların her biri kompleks üstel bir fonksiyon ile ifade edilir. Bu toplamın vektörel faz diyagramı üzerindeki gösterimi Şekil 2.1 de verilmiştir. Böylece kristal yapı faktörü

$$F(hkl) = |F(hkl)|e^{i\phi_{hkl}} \quad (2.1.1)$$

şeklinde yazılabilir. $|F(hkl)|$ saçılan dalganın genliğidir.



Şekil 2.1 Yapı faktörlerinin vektörel faz diyagramı üzerindeki gösterimi

Kırınıma uğrayan X-ışınları şiddeti kristal yapı faktörünün karesi ile doğru orantılıdır.

$$I \approx |F(hkl)|^2 \quad (2.1.2)$$

A gerçel ve B sanal bileşenler olmak üzere $|F(hkl)|$ için;

$$|F(hkl)| = (A_{hkl}^2 + B_{hkl}^2)^{1/2} \quad (2.1.3)$$

ifadesi yazılır. Burada

$$A_{hkl} = |F(hkl)| \cos \phi_{hkl} \quad ; \quad B_{hkl} = |F(hkl)| \sin \phi_{hkl} \quad (2.1.4)$$

ve ϕ_{hkl} faz açısı

$$\phi_{hkl} = \tan^{-1} \frac{B_{hkl}}{A_{hkl}} \quad (2.1.5)$$

ile verilir. N tane atomdan oluşmuş bir birim hücre dikkate alınır, yapı

faktörü için

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j e^{i\phi_j} \quad (2.1.6)$$

sonucu elde edilir. Burada f_j , j. atomun atomik saçılma faktörüdür.

$hkl \rightarrow 000$ da yapı faktörünün değeri,

$$F(000) = \sum_{j=1}^N Z_j \quad (2.1.7)$$

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

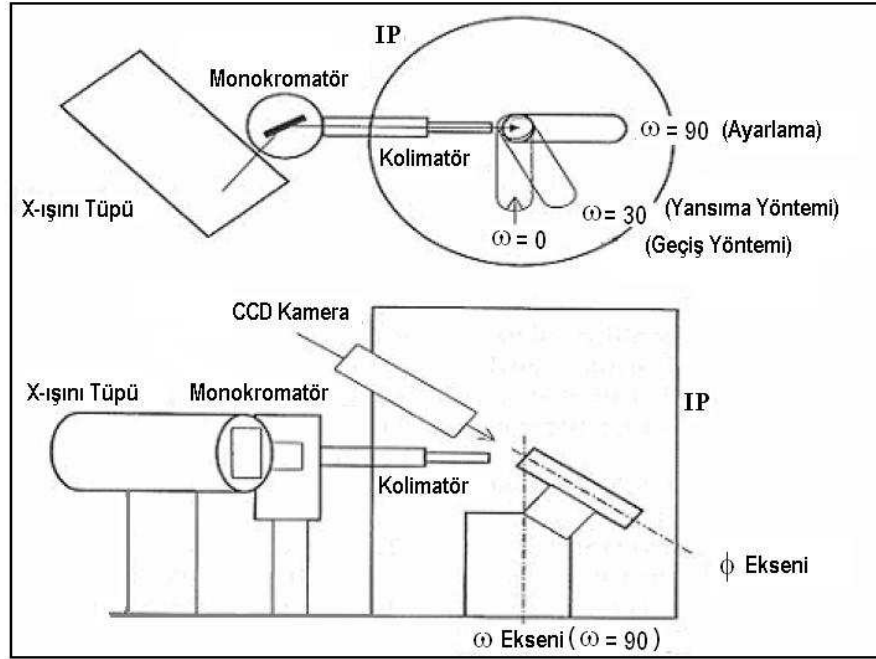
2.2 STOE IPDS II Difraktometresi

Difraktometreler moleküllerin ve kristallerin yapılarını aydınlatmak için gerekli X-ışını kırınım verilerini toplamaya yarayan aygıtlardır. Bu çalışmadaki veriler Ondokuz Mayıs Üniversitesi kristalografi laboratuvarında bulunan alan taramalı STOE IPDS II (Imaging Plate Diffraction System) difraktometresi ile toplanmıştır ve karakteristik X-ışını olarak MoK_α ışınları kullanılmıştır.

Kristalin farklı açılarda dönebilmesini sağlayan sistem gonyometredir. STOE IPDS II difraktometresinde iki eksenli gonyometre kullanılır. STOE IPDS II difraktometresinde kullanılan gonyometre düzeneği Şekil 2.2 de verilmiştir.

ω eksenini, ω çemberinin düşey eksenini göstermektedir. Kristal bu düşey eksen etrafında 0° den 180° ye kadar dönebilir. Gonyometre başlığı ϕ eksenini üzerinde olup ω eksenine göre 45° eğimlidir.

STOE IPDS II difraktometresinde kullanılan alan dedektörü, görüntüleme tabakası (Imaging Plate) dir. Bu tabaka, kristalde kırınımına uğrayan X-ışınlarının



Şekil 2.2 İki eksenli gonyometre sisteminin geometrisi.

kırınım desenlerinin görüntülediği bölümdür. Görüntü tabakasındaki kırınım deseni lazer ile taranarak okunur. Daha sonra görünür ışıkla görüntü tabakası silinir.

X-ışını kırınımında istenmeyen X-ışınları yani K_{α} çizgisi dışındaki ışınlar için bir filtre ya da monokromatör kullanılır. Monokromatör için tek kristal kullanılır. K_{β} çizgisindeki ışınımın hemen hemen hepsi monokromatör kristali tarafından emilir. Monokromatör olarak genellikle Grafit veya Silisyum kristali kullanılır.

Kolimatör, ölçüm alınacak kristalin içerisine yerleştirildiği metal tüptür. Çapı 0,5 ile 0,8 mm dir. Kolimatör monokromatize edilmiş ana X-ışınları arasındaki ıraksaklığı azaltır.

2.3 Bragg Yansıma Şiddetini Etkileyen Faktörler

Kristalden kırınımına uğrayan X-ışınları şiddetini etkileyen fiziksel ve geometrik faktörler vardır. Kırınımına uğrayan X-ışınları şiddeti kristal yapı faktörünün karesi ile doğru orantılıdır (Denklem 2.1.2). Bu orantı bir eşitliğe dönüştürülürse

$$I(hkl) = K.L.p.T.A.E.|F(hkl)|^2 \quad (2.3.1)$$

düzeltilme terimlerini kapsayan 2.3.1 denklemi elde edilir.

Burada;

K: Skala faktörü

L: Lorentz faktörü

p: Kutuplanma (polarizasyon) faktörü

T: Debye-Waller sıcaklık faktörü

A: Soğurma faktörü

E: Sönüm faktörü

olarak tanımlanır.

2.3.1 Lorentz Faktörü Düzeltmesi

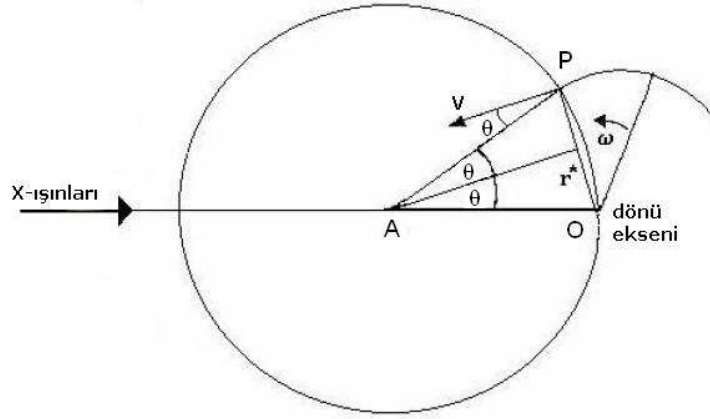
Herhangi bir ters örgü noktasının Bragg yansıma koşulunu sağlaması için yansıma küresinin üzerinde bulunması gerekir. Bir (hkl) düzleminin yansıma konumunda kalma süresi, o düzlemin Bragg açısı $2\theta_{hkl}$ nin bir fonksiyonudur. Bunun nedeni, ters örgüdeki yansıma koşulunu sağlayan her bir noktanın yansıma konumunda kalma süresinin farklı olmasıdır (Giacovazzo, 1995). Bundan dolayı her Bragg yansıma şiddeti, yansımanın olduğu (hkl) düzleminin yansıma konumundan geçiş süresi ile düzeltilir. Lorentz faktörü olarak bilinen bu düzeltme katsayısı, kullanılan şiddet ölçme tekniğine bağlı olarak değişir.

Kristalin ve bununla birlikte ters örgünün de sabit bir ω açısal hızı ile döndüğünü varsayalım. Yansıma küresinin yarıçapı boyunca ters örgünün düğüm noktasının doğrusal hız bileşeni V_n ise Lorentz faktörü

$$L = \frac{\omega}{V_n \lambda} \quad (2.3.2)$$

olarak tanımlanır.

P noktasının çizgisel hızı $V = |r^*| \omega$ dır. Çizgisel hızın Ewald küresinin yarıçapı boyunca bileşeni $V = |r^*| \omega \cos \theta$ dır (Şekil 2.3).



Şekil 2.3 Ewald Küresi

Bragg yasası, $|r^*|$ terimiyle

$$|r^*| = \frac{1}{d} = 2 \sin \theta / \lambda \quad (2.3.3)$$

şeklinde yazılabilir. Son iki ifadenin birleşmesi ile

$$V_n = (\omega / \lambda) 2 \sin \theta \cos \theta \quad (2.3.4)$$

bulunur ve Lorentz faktörü

$$L = \frac{1}{\sin(2\theta_{hkl})} \quad (2.3.5)$$

şeklinde elde edilir.

2.3.2 Kutuplanma Faktörü Düzeltmesi

Bir X-ışını kaynağından çıkan X-ışınları, ışının yayılma doğrultusuna dik bütün yönlerde elektrik ve manyetik alan vektörüne sahiptir. Kutuplanmamış X-ışınları kristalden kırınımına uğrayıp Bragg saçılması yaptıktan sonra kutuplanırlar, kutuplanan bu ışınların şiddetlerinde ise bir azalma görülür. Thomson'a göre bir elektrondan saçılan X-ışınları şiddetinin elektrondan r kadar uzaktaki bir noktada değeri

$$I = I_0 \left[\frac{e^2}{mrc^2} \right]^2 \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta_{hkl}}{2} \right) \quad (2.3.6)$$

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

2.3.3 Soğurma Faktörü Düzeltmesi

I_0 şiddetindeki X-ışınları demeti x kalınlığındaki bir kristali geçtiğinde şiddetinde bir azalma olur. Şiddetin azalmasına neden olan soğurma ve saçılmadır. Soğurma durumunda elektromanyetik enerji termal enerjiye dönüşür. X-ışınının kristali geçtikten sonra şiddeti Lambert Beer yasası ile verilir,

$$I = I_0 \exp(-\mu x) \quad (2.3.7)$$

Burada; I_0 , kristale gelen ışın, I ise geçen ışın şiddetidir ve μ çizgisel soğurma katsayısıdır.

Çizgisel soğurma katsayılarına bakılarak, Bragg yansıma şiddetlerine soğurma düzeltmesi uygulanıp uygulanmayacağı kararı verilebilir. Ağır atom bulundurmeyen yapılarda çizgisel soğurma katsayısı 10 cm^{-1} den küçükse soğurma düzeltmesi uygulanmayabilir.

2.3.4 Debye-Waller Sıcaklık Faktörü Düzeltmesi

Mutlak sıfır sıcaklığının üstündeki tüm sıcaklık değerlerinde atomlar, sahip oldukları termal enerji nedeni ile denge konumu etrafında titreşim hareketi yaparlar. Titreşim büyüklüğü sıcaklığa, atomun kütlesine ve çevresindeki atomlarla olan etkileşim kuvvetlerine bağlıdır. Atomun titreşim genlikleri kristalin içinde bulunduğu ortamın sıcaklığı ile orantılı bir şekilde artar. Isısal hareket, elektron bulutunun daha geniş bir hacime yayılmasına neden olur. Bundan dolayı da gerçek atomun saçılma gücü hızlı bir şekilde azalır. Böylece gerçek bir atom için saçılma faktörü

$$f = f_0 e^{(-B \sin^2 \theta) / \lambda^2} \quad (2.3.8)$$

ifadesiyle verilir. Burada f_0 , mutlak sıfırdaki saçılma genliği, f ise deneyin yapıldığı sıcaklıktaki saçılma genliğidir. B , atomik titreşim genliğinin karesinin ortalaması (\bar{u}^2) ile orantılı olup, izotropik sıcaklık faktörü olarak bilinir (Aygün, 1997). B faktörü

$$B = 8\pi^2 \bar{u}^2 \quad (2.3.9)$$

ile ifade edilir.

Termal titreşimler nedeni ile şiddetteki azalma ise

$$\bar{I}_{den} = \sum_{i=1}^N f_{0i}^2 e^{(-2B \sin^2 \theta) / \lambda^2} \quad (2.3.10)$$

ile verilir. $e^{(-2B \sin^2 \theta) / \lambda^2}$ terimine Debye–Waller sıcaklık faktörü denir. Burada B hesaplanabilen bir sabittir ve eğer bütün atomlar için aynı olduğu varsayılırsa, üstel terim bütün f_{0i} değerleri için aynı olur ve

$$\bar{I}_{den} = \exp[-2B(\sin^2 \theta) / \lambda^2] \sum_{i=1}^N f_{0i}^2 \quad (2.3.11)$$

ifadesi elde edilir. Ayrıca,

$$\bar{I}_{hes} = C \bar{I}_{den} \quad (2.3.12)$$

yazılabilir. Buradan

$$\frac{\bar{I}_{hes}}{\sum_{i=1}^N f_{0i}^2} = C \exp[-2B(\sin^2 \theta) / \lambda^2] \quad (2.3.13)$$

bulunur. Her iki tarafın logaritması alınır

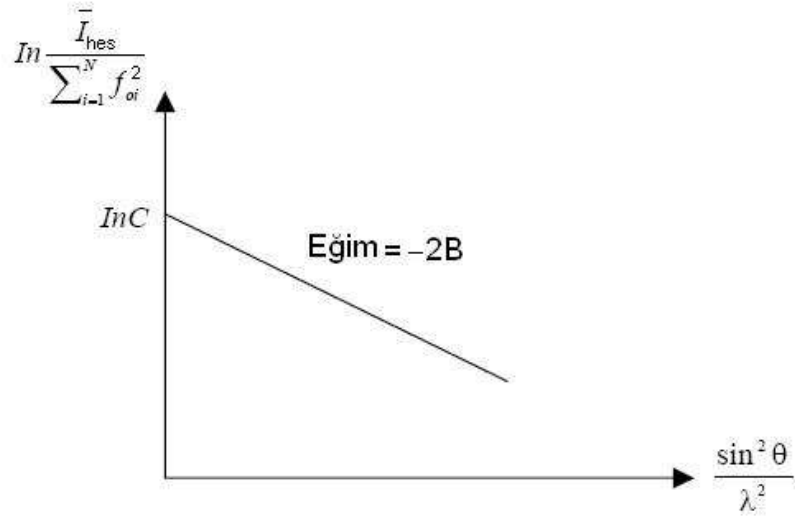
$$\ln \frac{\bar{I}_{hes}}{\sum_{i=1}^N f_{0i}^2} = \ln C [-2B(\sin^2 \theta) / \lambda^2] \quad (2.3.14)$$

ifadesi elde edilir. Bu denklemin sol tarafındaki f sabiti kabukların her biri için değerlendirilip $\sin^2 \theta / \lambda^2$ ye göre grafiği çizilirse, Şekil 2.4 te görüldüğü gibi $\sin^2 \theta / \lambda^2 = 0$ için düşey eksen $\ln C$ de kesen ve eğimi $-2B$ olan bir doğru elde edilir. Böylece izotropik sıcaklık faktörü B, eğimden doğrudan elde edilebilir.

C ise $|F_{den}|$ i $|F_{hes}|$ a çevirmek için gerekli olan k skala sabitine bağlı olup

$$k = \frac{1}{\sqrt{C}} \quad (2.3.15)$$

şeklinde ifade edilir ve $|F_{den}| = k|F_{hes}|$ yazılabilir (Stout ve Jensen, 1989).



Şekil 2.4 Skala ve ısıl parametrelerin hesaplanması için Wilson çizimi.

2.3.5 Sönüm Düzeltmesi

Kristalin mozaik yapısına bağlı olan sönüm düzeltme faktörü, birincil ve ikincil olmak üzere iki bileşene sahiptir. İkincil sönüm, 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. İkincil sönüm katsayısı bu şiddet azalmasını düzelten katsayıdır. İkincil sönüm etkisi yeterince küçük kristaller için ihmal edilebilir.

2.3.6 Anormal Saçılma Faktörü

Elektronlar çekirdeğin çevresinde belirli kuantum durumlarında bulunurlar ve doğal frekanslarında titreşirler. Gelen ışının frekansı bu elektronların öz titreşim

frekansına yakın olduğu zaman rezonans olayı meydana gelir. Bu durumdaki saçılma anormal saçılma olarak adlandırılır. Yeni saçılma faktörü, f_a atomik saçılma faktörü olmak üzere, şöyle ifade edilir:

$$f = f_a + \Delta f' + i f'' = f' + i f'' \quad (2.3.16)$$

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

BÖLÜM ÜÇ

KRİSTAL YAPI ÇÖZÜMÜ

3.1 Faz Sorunu

Bir kristal yapı analizinin amacı, kırınım verilerinden hareket ederek o yapıya ait atomik konumları bir başka deyişle elektron yoğunluğu dağılımını elde etmektir. Bu yöntemlere ulaşılması 1915 yılında kristal yapılardan elde edilen X-ışınları kırınım desenleriyle Fourier serisi arasındaki ilişkinin anlaşılmasıyla başlamıştır. Fourier serilerinin en genel hali

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

şeklinde yazılabilir. Fourier katsayıları (K_n) genelde kompleks sayılardır, K_n ile yapı faktörü F_{hkl} arasında,

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

bağıntısı vardır. Burada V, birim hücrenin hacmi, F_{hkl} ise h, k, l indislerine ait yapı faktörüdür. 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 hesaplanabilir (Harker ve Kasper, 1948).

Bir kristalin elektron yoğunluğu fonksiyonunu hesaplayabilmek için o yapıya ait kristal yapı faktörü genliğinin ve faz açılarının bilinmesi gerekir. Deneysel olarak elde ettiğimiz verilerden yapı faktörünün genliği elde edilebilir ancak faz açısı doğrudan belirlenemez. Bu durum kristalografide faz sorunu olarak bilinir. Yapı faktörlerinin faz açıları belirlenebilirse, elektron yoğunluğu hesaplanabilir ve

üç boyutlu elektron yoğunluk haritaları çizilerek elde edilen piklerden kristalin atomik yapısı bulunabilir (Stout ve Jensen, 1989).

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

Faz sorununu çözmek için kristal yapı çözümünde yaygın olarak iki temel yöntem geliştirilmiştir. Bunlardan birincisi, Patterson Ağır Atom yöntemi, ikincisi ise genellikle hafif atomlar içeren organik bileşiklerin yapısının çözülmesi için geliştirilmiş olan direk yöntemlerdir.

Bu tez çalışmasında kristal yapıların analizi için direk yöntemler kullanılmıştır. Litaratürdeki çalışmalarda kristal yapılar %80 – %90 oranında direk yöntemler kullanılarak çözülmüştür.

3.2 Direk Yöntemler

Direk yöntemlerle faz probleminin çözümü 1950' li yıllarda başlamıştır. Bu yöntem özellikle ağır atom içermeyen yapılar için, bazı faz bağıntıları yardımı ile bulunan şiddet verilerinden direk olarak matematiksel yollarla ϕ_{hkl} fazlarını hesaplamaya çalışır (Ladd ve Palmer, 1985). Direk yöntemlerin temelini iki fiziksel gerçek oluşturur:

1. Elektron yoğunluğu birim hücre içerisinde hiçbir yerde negatif olamaz.
2. Elektron yoğunluk haritaları birbirinden ayrık fakat küresel şekle sahip atomlardan gelen etki ile oluşur.

Karle ve Hauptman kristal yapının simetri durumlarına bağlı kalmaksızın elektron yoğunluğu fonksiyonunun her yerde pozitif olmasını

$$\rho(\vec{r}) = \left(\frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} F_{\vec{h}} e^{-2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}} \right) \geq 0 \quad (3.2.1)$$

kullanarak yapı faktörlerinin sağlaması gereken genel eşitsizlikleri determinantlar aracılığıyla ifade ettiler (Karle ve Hauptman, 1950). Karle ve Hauptman daha sonra yaptıkları çalışmalarda fazların birim hücre orijininin seçimine bağlı olduklarını buldular.

Orijin, birim hücre içerisinde herhangi bir noktada seçilebilir fakat simetri merkezinde seçilirse fazların bulunması kolaylaşır. Orijin seçiminden ve ötelemelerinden bağımsız, sadece yapıya bağlı olan fazlara *yapı değişmezleri*; orijin seçiminden bağımsız fakat orijin ötelemelerinden etkilenen fazlara ise *yapı yarı değişmezleri* adı verilir. En basit yapı değişmezleri;

1. $F_{000} = \sum_{j=1}^N Z_j$, birim hücredeki elektron sayısını verir ve fazı daima sıfırdır.
2. $F_h F_{-h} = |F_h|^2$, hiç bir zaman faz bilgisi içermez.
3. $\phi_{-h} + \phi_k + \phi_{h-k}$ fazlı $F_{-h} + F_k + F_{h-k}$ çarpımı, triplet değişmezi olarak adlandırılır.
4. $\phi_{-h} + \phi_k + \phi_l + \phi_{h-k-l}$ fazlı $F_{-h} + F_k + F_l + F_{h-k-l}$ çarpımı, quartet değişmezi olarak adlandırılır.

Bir yapı yarı değişmezinin en önemli özelliği, bir veya daha fazla simetri eşdeğer faz çiftlerinin eklenmesi ile onun bir yapı değişmezinin dönüşebilmesidir. Yapı yarı değişmezleri uzay grubu simetrisine bağlıdır. Tüm uzay grupları için ayrı ayrı türetilmek zorundadırlar.

Sayre 1952' de simetri merkezine sahip olan ve olmayan yapılarda fazların

işaretlerini bulmak için denklemler geliştirdi (Sayre, 1952). Simetri merkezine sahip yapılar için

$$s(h_1, k_1, l_1) \approx s(h_2, k_2, l_2) \cdot s(h_1 - h_2, k_1 - k_2, l_1 - l_2) \quad (3.2.2)$$

yazılabilir. Burada (h_1, k_1, l_1) indisli yansımaların işareti $s(h_1, k_1, l_1)$ ile gösterilmiştir. Bağlıdaki " \approx " işareti matematiksel bir kesinlikten çok istatistiksel olasılıkların varlığına dikkat çekmek için kullanılmıştır. 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).

Simetri merkezine sahip olan kristal yapılarda her yapı faktörü için faz açısı 0° veya 180° olmalıdır. n tane bağımsız yansıma için olası faz kombinasyonu sayısı 2^n dir.

Simetri merkezine sahip olmayan kristal yapılarda ise yapı faktörü 0° ve 360° arasında faz açısına sahiptir. $\pm 45^\circ$ aralığındaki faz açılarının bilinmesi, yapının iyi bir yaklaşıklıkla belirlenmesi için yeterli olacaktır. n tane bağımsız yansıma için olası faz kombinasyonu sayısı 4^n dir (Gökçe, 2002). Bu yapılarda faz açılarını belirlemek için

$$\phi_H = \sum_k \phi_{H-K} + \phi_K \quad (3.2.3)$$

denklemini kullanılır. Eşitliğin sağ tarafı biliniyorsa ϕ_H yeni faz seti elde edilebilir. Burada $H = (h_1, k_1, l_1)$ ve $K = (h_2, k_2, l_2)$ dir. ϕ ise yapı faktörünün faz açısıdır. Bilinmeyen faz açısı tanjant formülü yardımı ile de bulunabilir (Karle ve Hauptman, 1956). Tanjant formülü

$$\tan \phi_H = \frac{\sum_K |E_K| |E_{H-K}| \sin(\phi_H + \phi_{H-K})}{\sum_K |E_K| |E_{H-K}| \cos(\phi_H + \phi_{H-K})} \quad (3.2.4)$$

olarak verilir. Bu formül başlangıçta verilen fazlara uygulanarak yeni faz setleri

oluşturulur. Bunlar başlangıç kümesine eklenir ve tekrar tanjant formülünün kullanılması ile yeni fazlar elde edilir. Bu işlem tüm yansımaların fazları bulunana kadar devam eder. Elde edilen faz değerleri tanjant formülünde yerine yazılarak $\tan \phi_H$ nin beklenen değeri bulunur.

Genelleştirilmiş klasik kristalografide simetri merkezi olmayan yapılarda faz probleminin üstesinden gelmek için Sayre denkleminde yola çıkarak daha gelişmiş bir tanjant formülü yazılabilir.

$$\tan \phi_H = \frac{\sum_K |E_K| |E_{H-K}| \sin(\phi_H + \phi_{H-K}) n(n+1)}{\sum_K |E_K| |E_{H-K}| \cos(\phi_H + \phi_{H-K}) n(n+1)} \quad (3.2.5)$$

3.2.5 formülü genelleştirilmiş tanjant formülüdür ve genelleştirilmiş klasik kristalografide simetri merkezi olmayan yapılarda faz problemi için bir anahtardır. Burada n genelleştirme parametresidir ve n nin sıfır olduğu durumda 3.2.5 formülü, bilinen tanjant formülüne dönüşür (Karabıyık ve Aygün, 2005).

3.2.4 formülü kristal yapı çözümünde ve direk yöntemlerin gelişmesinde çok etkili olmuştur (Woolfson, 1997). Şu an direk yöntemler algoritmasına sahip tüm programlar bu formülü kullanmaktadır (Giacovazzo, 1995).

3.3 Faz Seti Doğruluk Kriterleri

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

fonksiyonlar; $MABS$, R_α , $NQUAL$ dır.

3.3.1 $MABS$

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

$$MABS = \frac{\sum_h \alpha_h}{\langle \alpha_h \rangle} = \frac{A}{A_e} \quad (3.3.1)$$

ile tanımlanır. A , teorik olarak öngörülen A_e ye yakın olmalıdır. $MABS$ değeri yaklaşık 1 olmalıdır. Pratikte doğru faz setine yaklaşım için, $A > A_e$ ve $MABS$ değerlerinin 0,9–1,3 arasında olması beklenir.

3.3.2 R_α FOM

Bu Fom beklenen istatistiksel dağılımdan sapan triplet sayılarıyla orantılı olup

$$R_\alpha = \frac{100}{A_e} \left(\sum_h |\alpha_h - \langle \alpha_h \rangle| \right) \quad (3.3.2)$$

şeklinde tanımlanır. Doğru faz seti için minimum olmalıdır.

3.3.3 $NQUAL$

Bu eşitlik

$$NQUAL = \frac{\sum [\sum(E_1 E_2) \sum(E_3 E_4 E_5)]}{\sum [|\sum(E_1 E_2)| |\sum(E_3 E_4 E_5)|]} \quad (3.3.3)$$

şeklinde ifade edilir. Doğru faz seti için -1 e yakın olmalıdır. Rastgele faz değerleri için değeri sıfırdır.

3.3.4 CFOM

Her bir faz kümesi için hesaplanan farklı (FOM) lar en iyi faz kümesini belirlemek için birleştirilir ve 'combined figure of merit' (CFOM) elde edilir. (CFOM) un minimum değerleri, seçilen faz kümesinin doğru olduğunu gösterir ((CFOM) $\approx 0,0$).

BÖLÜM DÖRT

KRİSTAL YAPI ARITIMI

Herhangi bir kristal yapının analizi çalışmasında, ilk aşamalarda atomların birçoğunun yeri kısmen belirlenerek model yapı oluşturulur. Daha sonra model yapı ile gerçek yapının tam olarak uyuşmasına çalışılır. Bunun için arıtım işlemine geçilir ve deneysel olarak elde edilen yapı faktörlerine karşılık gelen elektron yoğunlukları ile hesaplanan en ideal yapıya karşılık gelen elektron yoğunluklarının uyuşması sağlanır. Bu uyumun sağlanabilmesi için atomik parametrelerin sistematik olarak değiştirilerek yorumlanması gerekmektedir. Arıtım işlemi ile yapı çözümü sırasında bulunamayan atomlar ve hidrojen atomlarının konumları belirlenmeye çalışılır. Arıtım işleminde “fark Fourier yöntemi” ve “en küçük kareler yöntemi” olmak üzere iki temel yöntem kullanılır.

4.1 Fark Fourier Yöntemi

Fark Fourier yönteminde deneysel ve hesaplanan elektron yoğunlukları arasındaki fark incelenir. Hesaplamalar için kullanılan katsayılar $|F_{den}(hkl)|$ ve $|F_{hes}(hkl)|$ arasındaki farktır. O halde verilen herhangi bir noktada deneysel olarak bulunan elektron yoğunluğu:

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

ve verilen herhangi bir noktada Fourier dönüşümü yardımı ile hesaplanan elektron yoğunluğu

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

ise bu iki yoğunluk değerleri arasındaki fark

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

şeklinde yazılabilir. Atomlar doğru olarak yerleşmişlerse yani 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. Atomlar doğru yerleştirilmemiş ise; gözlenen atomlara ait pozitif pikler elde edilirken hesaplanan atomlara ait negatif pikler elde edilir. 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.

4.2 En Küçük Kareler Yöntemi

En küçük kareler yönteminde, atomik parametrelerin duyarlılığını arttırmak için, hesaplanan yapı faktörleri ile deneysel olarak gözlenen yapı faktörleri arasındaki farkın karesinin minimum olması sağlanır. Bu yöntemde, gözlenen kırınım şiddetlerinin hesaplananlara uydurulması söz konusudur. Gözlenen ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki fark $\Delta|F(hkl)| = |F_{den}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)|$ ve $|F_{den}(hkl)|$ nin standart sapması $[w(hkl)]^{\frac{1}{2}}$ ise yapının en iyi parametreleri

$$Q = \sum w(hkl)[\Delta|F(hkl)|]^2 \quad (4.2.1)$$

ile tanımlanan fonksiyonun minimum olduğu değere karşılık gelir. Q ' nun minimize edilmesinde kullanılan değişken parametreler: j . atom için atomik konum parametreleri x_j, y_j, z_j ; atomun titreşimi anizotropikse altı tane sıcaklık

parametresi ve tüm deneysel ölçümler için geçerli olan bir skala faktörüdür. N tane bağımsız atom içeren bir yapı için $(9N+1)$ tane parametre arttırılmalıdır.

Eğer arttırılacak parametre sayısı p ise 4.2.1 eşitliğinin minimizasyonu için Q' nun bu parametrelerden her birine göre türevi sifira eşitlenmelidir. Bu p tane bağımsız eşitlik verir. Gözlem sayısı (ölçülen toplam yansıma sayısı) m , parametre sayısı p den daha büyük olmalıdır. Çoğu zaman, üç boyutlu X-ışını verileri için m/p oranının 10 dan büyük olması istenir.

4.3 Yapı Çözümünde Doğruluk Kriterleri

Arıtım sürecinden sonra, gerçek yapıya yaklaşımın doğruluğunu ve duyarlılığını ortaya koyan çeşitli kriterler vardır. Bunun için kristal yapı faktörleri hesaplanarak deneysel olarak gözlenen değerlerle uyumlu olup olmadığına bakılır. Gözlenen ve hesaplanan kristal yapı faktörleri arasındaki uyum "güvenirlilik faktörü" denilen kristalografide R indisi olarak bilinen bir oran ile ifade edilir.

$$R = \frac{\sum_{hkl} (||F_{den}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)||)}{\sum_{hkl} (|F_{den}(hkl)|)} \quad (4.3.1)$$

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 ise

$$R_w = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} \omega (||F_{den}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)||)^2}{\sum_{hkl} \omega (|F_{den}(hkl)|)^2}} \quad (4.3.2)$$

şeklinde tanımlanan ağırlıklı güvenirlilik faktörüdür. Burada w ağırlık fonksiyonudur. Ağırlıklı güvenirlilik faktörü ile amaçlanan, hatası fazla olan yansımaların arıtımda daha az kullanılması ve böylece gerçek yapıya daha iyi bir

yaklaşımın sağlanmasıdır. Diğer bir kriter ise yerleştirme faktörü olarak bilinen

$$Goof = S = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} \omega (F_{den}^2(hkl) - F_{hes}^2(hkl))^2}{(n - p)}} \quad (4.3.3)$$

S indisidir. Burada n, arıttaki yansıma sayısı; p, toplam parametre sayısıdır. Arıtım sonunda S değerin yaklaşık 1 olması istenir.

BÖLÜM BEŞ

MOLEKÜLER MODELLEMEDE HESAPLAMA YÖNTEMLERİ

5.1 Giriş

Kimya, deneysel bir bilim dalıdır. Moleküler fiziğin çoğu alanında kimyasal özelliklerin teoriksel bulguları, deneysel ölçüm sonuçları ile örtüşmektedir. Bir molekülün yapısını bulmak için deneysel spektroskopi, X-ışını kristalografisi veya teoriksel bazı hesap yöntemleri kullanılabilir.

Moleküler hesaplama yöntemleri; yapıları ve tepkimeleri deneysel olarak incelemek yerine bilgisayar programları kullanarak inceler. Bu yöntemler, bilgisayar teknolojisinin ilerlemesi sonucunda hızla gelişmektedir.

Moleküler modellemede hesaplama tüm yapıları ve tepkimeleri moleküler düzeyde ele alır ve moleküler yapının en dayanıklı olduğu geometrik parametreleri kullanarak, tüm fiziksel ve kimyasal özellikleri bulmayı amaçlar.

Hesaplama kimyasında kullanılan yöntemler moleküler mekanik ve kuantum mekaniksel yöntemler olarak iki ana başlık altında toplanabilir. Kuantum mekaniksel hesaplamalar yöntemi de yarı-deneysel ve ab-initio yöntemleri olmak üzere ikiye ayrılır.

5.2 Moleküler Mekanik

Moleküler mekanik yöntemleri kuantum mekaniği kullanmaksızın, klasik fizik kanunlarına dayanarak moleküler özellikleri açıklamaya çalışır.

Günümüzde kullanılan birçok farklı moleküler mekanik yöntem vardır. Her yöntem kendine özgü bir kuvvet alanı ile karakterize edilir.

Moleküler mekanik hesaplamalar moleküler sistemdeki elektronlarla hiç ilgilenmez. Bunun yerine çekirdekler arası etkileşimleri dikkate alan hesaplamalar yapar. Elektronik etkiler parametreler kullanılarak kuvvet alanına dahil edilmişlerdir. Genelde her bağ gerilmesi, bağ bükülmesi, torsiyon açısı ve bağlı olmayan atomlar arasındaki etkileşimler için ayrı fonksiyonlar kullanılır. Bu fonksiyonların tümü belirli bir molekül için kuvvet alanını tanımlar.

Kuvvet alanı enerjisi

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

şeklinde ifade edilir. 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 bağlı olmayan atom-atom etkileşme enerjilerini; E_{capraz} da ilk üç terimin birbiriyle çiftlenim etkileşme enerjisini ifade eder. Bağ gerilmeleri genellikle

$$E_{bağ} = \frac{1}{2}k_b(l - l_0)^2 \quad (5.2.2)$$

şeklindeki harmonik potansiyelle gösterilir. Burada l gerilmiş veya gevşemiş olan bağ uzunluğu, l_0 ise gerçek bağ uzunluğudur. k_b , bağ dönmesine ait olan kuvvet sabitidir. Aynı şekilde bağ ($E_{acı}$) ve torsiyon (E_{tors}) açısındaki değişimlerde harmonik bir potansiyel ve Fourier serileri ile gösterilir.

Moleküler mekanik hesaplamaları oldukça hızlı yöntemler olup, 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.

5.3 Kuantum Mekaniksel Yöntemler

Kuantum mekaniksel yöntemler, kuantum mekaniği ilkelerini kullanarak moleküle ait enerji ve diğer parametreleri Schrödinger denklemini çözerek elde eder.

Kuantum mekaniksel hesaplamalar, moleküler mekanik hesaplamalarından oldukça farklıdır. En belirgin fark kuantum mekaniksel hesaplamalar kovalent bağı açıklayabilirken moleküler mekanik hesaplamaları açıklayamaz. Bunun yanında kuantum mekaniksel yöntemler atomik orbitallerin doğrusal bileşimi (LCAO) sonucu elde edilen moleküler orbital kavramını ele alır ve bundan yararlanarak molekülün birçok geometrik ve elektronik özelliklerini açıklar.

5.3.1 *ab initio* Yöntemler

Kuantum mekaniğinde sadece hidrojen atomunun dalga fonksiyonu tam olarak çözülebilmektedir. Born-Oppenheimer yaklaşımı yapılarak, H_2^+ iyonunun dalga fonksiyonu da tam olarak çözülebilir. Born-Oppenheimer yaklaşımı, Schrödinger denklemini molekülde bulunan tüm tanecikler için çözmek yerine, çekirdeklerin konumlarını sabit kabul eder ve sadece bu çekirdeklerin etki alanı içindeki elektronlar için çözer (Lowe, 1993). Yaklaşımına göre, çekirdekler elektronlardan daha ağırdır ve bu nedenle hareketleri çok yavaştır. Bundan dolayı çekirdek hareketleri elektronların hareketleri yanında ihmal edilebilir. ψ moleküldeki tüm elektronların hareketini gösteren dalga fonksiyonu ve H hareket etmekte olan elektronların toplam enerji operatörü olmak üzere molekülün enerjisi

$E = \int \psi^* H \psi d\tau$ şeklinde yazılabilir.

Kuantum mekaniksel yarı-deneysel ve ab initio yöntemlerin her ikisinin temelinde Born-Oppenheimer yaklaşımına dayanır. Hesapların kolaylaşması açısından Born-Oppenheimer yaklaşımı büyük önem taşır.

Moleküler mekanik ve yarı deneysel yöntemlerin aksine ab initio yöntemi hesaplamalarında deneysel parametreler kullanılmaz. Bunun yerine ab initio hesaplamaları tamamen kuantum mekanik kavramlara dayanır ve ışık hızı, elektron ve çekirdek kütleleri ile Planck sabiti olmak üzere temel sabitleri kullanır (Stewart, 1990). Hesaplamalarda genel olarak Slater Tipi Orbital (STO) ve Gaussian Tipi Orbital (GTO) olmak üzere iki tip dalga fonksiyonu kullanır.

Ab initio yöntemler temelde Hartree-Fock öz-uyumlu alan kuramına dayanmaktadır. Ab initio hesaplamalar Hartree-Fock hesaplamalarıyla başlar ve daha sonra korelasyon olarak adlandırılan elektron-elektron itmesini hesaba katan düzeltmelerle devam eder.

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

Moleküler orbital hesaplamaların temelini Hartree-Fock (HF) veya öz-uyumlu alan (SCF) olarak ifade edilen yöntemler oluşturmaktadır. Bu nedenle moleküler hesaplamalarda SCF büyük bir öneme sahiptir. Moleküler orbital dalga fonksiyonu ϕ için, genelde atomik orbitallerin doğrusal kombinasyonu başlangıç şekli olarak seçilir. Atomik orbitaller χ ile gösterilsin. Bu durumda moleküler orbital için seçilen dalga fonksiyonu

$$\phi_i = \sum_j c_{ij} \chi_j \quad (5.3.1)$$

şeklinde yazılabilir. Varyasyon teoreminin kullanımı ile Schrödinger denklemi,

$$F\phi_i = \varepsilon_i\phi_i \quad (5.3.2)$$

şeklinde elde edilir. Bu tür eşitliklere Hartee-Fock eşitlikleri denir. Burada F, Fock operatörüdür (Lowe, 1993). Fock operatörü

$$F = H^N + \sum_i (2J_i - K_i) \quad (5.3.3)$$

olarak verilir. 5.3.3 teki J_i terimi Coulomb integrali olup

$$J_j\phi_i(1) = \int \phi_j^*(2)(1/r_{12})\phi_j(2)d\tau(2)\phi_i(1) \quad (5.3.4)$$

şeklinindedir. K_i ise değiş-tokuş integralidir ve

$$K_j\phi_i(1) = \int \phi_j^*(2)(1/r_{12})\phi_i(2)d\tau(2)\phi_j(1) \quad (5.3.5)$$

ile ifade edilir. Denklem 5.3.3 teki H^N tek elektron integralini, Coulomb ve değiş-tokuş integralleri de iki elektron integrallerini betimler.

Öz-uyumlu alan yönteminde işlemler Fock operatörü üzerinden yapılır. Fock operatörünün yazılabilmesi için tek elektron ile Coulomb ve değiş-tokuş integrallerinin hesaplanması gerekir. Fakat bu integraller F nin özdeğeri olan ϕ yi içermektedir. Bu durumda F yi bulabilmek için ϕ ye, ϕ yi bulabilmek için F ye ihtiyaç vardır. Bu sorunu ortadan kaldırabilmek için bir iterasyon yapılır. Önce moleküler orbitallerin başlangıç durumu için bir tahmin yapılır. Daha sonra bu moleküler orbitaller kullanılarak $D_{\gamma\delta} = \sum_j^{MO} c_{\gamma j}c_{\delta j}$ ile verilen yoğunluk matrisi oluşturulur ve Fock operatörü yazılır. Elde edilen Fock operatörünün kullanımı ile yeni ϕ ler bulunur. Bu ϕ lerin kullanılması ile yeni Fock operatörü bulunur ve bir önceki aşamada elde edilen Fock operatörü ile aynı değer bulana kadar işlem tekrarlanır. Yeni F, öncekine yeterince yakın ise öz-uyum sağlanmış olur.

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

Yarı-deneysel yöntemler bazı yaklaşımlar yaparak Schrödinger denklemini ve deney sonuçlarına dayalı olan parametreleri kullanırlar. Yarı-deneysel yöntemlerin temeli Hartree-Fock yöntemi esasına dayanır.

Bütün yarı-deneysel yöntemler molekülün elektron dizilişine dayanan moleküler orbital yaklaşımını kullanırlar. Bu yaklaşım sadece değerlik elektronlarını dikkate alır ve hesaplamalarda minimal baz setinde s ve p yi içeren Slater Tipi Orbitaleri (STO) kullanır. Kor elektronlarının kor-kor itme fonksiyonunda nükleer itme enerjisi ile birlikte ele alınmasını öngörür.

En önemli yaklaşımı sıfır diferansiyel üst üste binme (Zero Differential Overlap) (ZDO) yaklaşımıdır.

$$\phi_{\mu}\phi_{\nu}d\tau = 0, \quad \mu \neq \nu \quad (5.3.6)$$

Bütün hacim elemanları için iki farklı baz fonksiyonu arasındaki üst üste binmeler sıfırdır. Yani bu yaklaşım atomik orbitallerin ortogonal olduğunu dolayısıyla üst üste binme integrallerinin sıfır olması gerektiğini (uzaydaki özel bölgelerdeki üst üste binmeler sıfır olamaz) söyler.

ZDO yaklaşımının gelişmesine bağlı olarak üç tane sistematik yaklaşım geliştirilmiştir.

Diferansiyel üstüste binmenin tümüyle ihmali (Complete neglect of differential overlap) CNDO: İki elektron integralleri $\mu = \nu$ ve $\lambda = \sigma$ olmadığı sürece ihmal edilir. Bu ihmal seküler eşitliği basite indirger.

Diferansiyel üst üste binmenin kısmen ihmali (Intermediate neglect of differential overlap) INDO: Diferansiyel üst üste binmenin tümüyle ihmali edilmesi radikallerdeki değişik spin durumları arasındaki farkı gösterememektedir. Bu eksikliği gidermek amacı ile diferansiyel üst üste binmenin tümüyle değil kısmen ihmali edilmesinin daha doğru olacağı öne sürülmüştür (Stewart, 1990). Bu yöntem bütün bir merkez iki elektron integrallerini içeren bir yöntemdir. İki merkez integrallerinde $\mu = \nu$ ve $\lambda = \sigma$ dir.

INDO yöntemi CNDO yöntemine göre moleküldeki bağ açılarını daha doğru hesaplar.

İki atomlu diferansiyel üstüste binmenin ihmali (Neglect of diatomic differential overlap) NDDO: Bu yöntem bütün bir merkez iki elektron integrallerini içerir fakat burada iki merkez integrallerinde μ, ν gibi ve λ, σ gibi aynı atomdadır. Bu yöntem ancak bilgisayar yardımı ile uygulanabilir. Fakat yöntemin iki önemli hatası vardır. İlk olarak geometri optimizasyonu için pratik bir yöntem değildir. Bu yöntem kullanılarak geometri optimizasyonu yapılsa dahi elde edilen sonuçlar doğru olmaz. İkinci olarak ise parametreler belirli problemler için optimize edildiğinden yöntem sadece küçük molekül gruplarına uygulanabilir.

Daha sonra Dewar ve Thiel tarafından MNDO (modified neglect of diatomic overlap) yöntemi geliştirildi (Dewar ve Thiel, 1977). İki atomlu üst üste binmenin geliştirilmiş ihmali yöntemi rezonans integralinde ve çekirdek-çekirdek itmesinde

iki atomlu parametreleri kullanmak yerine, tamamen tek atomlu parametreleri kullanır (Clark, 1985).

Hesaplamalar sonucunda kısıtlanmış veya kısıtlanmamış, simetrikli veya simetrisiz geometri optimizasyonu yapılabilmekte uygun bir reaksiyon koordinatı kullanarak geçiş konumu belirlenmekte ve titreşim frekansları bulunabilmektedir. Aynı zamanda yük dağılımı, dipol moment, iyonizasyon potansiyeli ve bağ dereceleri de hesaplanabilmektedir. MNDO yönteminde iki atom arasında kimyasal bağ uzunlukları dışında tüm uzaklıklar için büyük bir itme söz konusudur. Bundan dolayı hidrojen bağları ile ilgili hesaplamalar yapılamaz.

MNDO yönteminin tekrar parametreleştirilmesi sonucunda Austin Model 1 (AM1) ve Parametrik Model 3 (PM3) yarı-deneysel yöntemleri geliştirilmiştir. Son zamanlardaki hesaplamalarda genel olarak AM1 ve PM3 tercih edilmektedir. Bu tez çalışmasında geometri optimizasyonu ve tek nokta enerjisi hesaplamaları için PM3 yöntemi kullanılmıştır.

Austin Model 1 (AM1)

Austin Model 1 adı verilen AM1 yöntemi Dewar ve arkadaşları tarafından geliştirilmiştir (Dewar ve diğer., 1985). MNDO modelinin geliştirilmiş halidir. 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,

$$V_{nn}^{MNDO}(A, B) = Z'_A Z'_B \langle s_{ASB} | s_{ASB} \rangle * \{1 + \exp(-\alpha_A R_{AB}) + \exp(-\alpha_B R_{AB})\} \quad (5.3.7)$$

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

$$\begin{aligned}
 V_{nn}(A, B) = & V_{nn}^{MNDO}(A, B) \\
 & + \frac{Z'_A Z'_B}{R_{AB}} \left(\sum_k \alpha_{kA} \exp[-b_{kA}(R_{AB} - c_{kA})] \right. \\
 & \left. + \sum_k \alpha_{kB} \exp[-b_{kB}(R_{AB} - c_{kB})] \right) \quad (5.3.8)
 \end{aligned}$$

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 kararludur. Örneğin; CH_2 başına yaklaşık 8kJ/mol dür.
- Nitro bileşikleri sistematik olarak kararsızdır.
- Peroksit bağ uzunlukları beklenen değerden yaklaşık 0,17 Å daha küçüktür.
- Atomları arası 3 Å civarında olan fosfor bileşikleri hatalı geometrik sonuçlar vermektedir.
- Etanolün *gauche* konformasyonu trans konformasyonundan daha kararludur (Jensen, 1999).

Parametrik Model 3 (PM 3)

Stewart tarafından geliştirilen yarı deneysel yöntemlerden biri olup MNDO yönteminin üçüncü parametrizasyonudur (Stewart, 1989). PM3 yöntemi çok sayıda element için parametreleri aynı anda optimize edebilen bir yaklaşımdır. PM3 yöntemi kuantum mekaniksel olarak AM1 yöntemi ile aynı olmakla birlikte sadece parametre değerleri farklıdır. PM3 için parametreler, hesaplanan moleküler özelliklere karşı deneysel bulguların karşılaştırılması ile elde edilir. Moleküllerin oluşum ısılarının hesaplanmasında üç yöntemde gerçeğe yakın değerler vermesine rağmen PM3 yöntemi ile daha iyi sonuçlar elde edilmektedir (Tablo 5.1). PM3 yöntemi H_2O dimerindeki doğrusal O–H–O bağı tam olarak hesaplayabilmektedir. PM3 nitro türevleri ve yüksek değerli moleküller için AM1 den çok başarılıdır. P ve S içeren moleküller için PM3 yöntemini kullanmak daha uygundur.

PM3 modelinin bazı dezavantajları:

- Deneysel verilerin tersine hemen hemen bütün sp^3 -azot atomları piramit yapıdadır.
- Hidrojen bağ uzunlukları beklenen değerden yaklaşık 0,1 Å daha küçüktür.
- Etanolün *gauche* konformasyonu trans konformasyonundan daha kararlıdır.
- Si, Cl, Br ve I atomları arasındaki bağlar gerçek değerinden çok düşüktür. Örneğin HI_3SiI molekülündeki Si–I bağı yaklaşık 0,1 Å den çok küçüktür.
- H_2NNH_2 ClF_3 molekülleri sırası ile C_{2h} ve D_{2h} yapısındadır. Deneysel sonuçlara göre ise sırasıyla C_2 ve C_{2v} dir.
- Azot atomun yükünün işareti çoğunlukla doğru değildir. Büyüklüğü de gerçeğe uyum içinde değildir (Jensen, 1999).

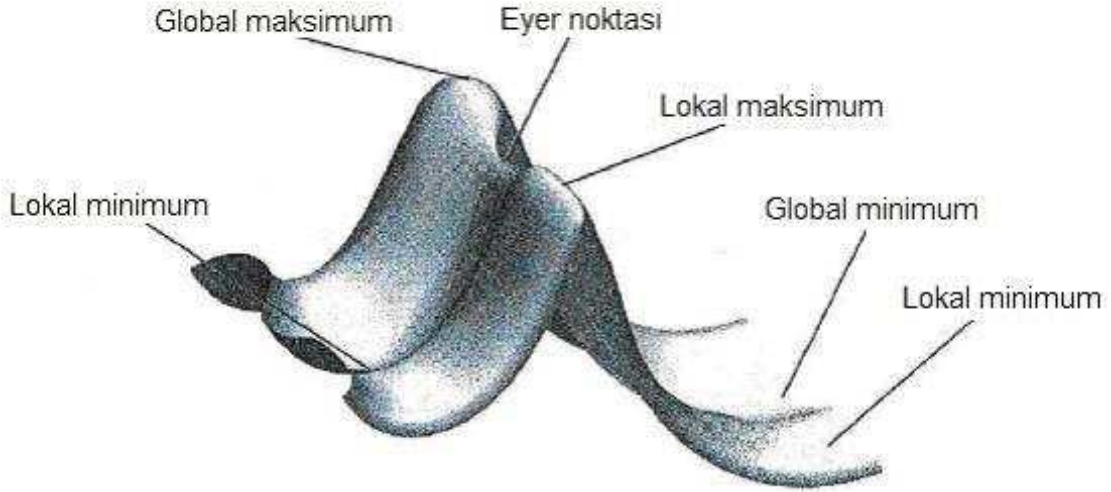
Tablo 5.1 Yarı-deneysel yöntemlerin bazı fiziksel özellikler için ortalama hatalarının karşılaştırılması

Parametreler	MNDO	AM1	PM3
Oluşum ısı(kcal/mol)	13.9	12.7	7.8
Bağ uzunlukları(Å)	0.054	0.050	0.0364
Bağ açıları($^{\circ}$)	4.342	3.281	3.932
Torsiyon açıları($^{\circ}$)	21.619	12.494	14.875
İyonizasyon potansiyeli(eV)	0.78	0.61	0.57

5.4 Geometri Optimizasyonu ve Tek Nokta Enerjisi

Moleküldeki yapısal değişiklikler molekülün enerjisinde ve diğer özelliklerinde değişiklikler meydana getirir. 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.

Bir molekül için potansiyel enerji eğrilerinin veya yüzeyinin bilinmesi, denge durumundaki geometriye karşılık gelen minimum enerjili noktanın bulunması açısından önemlidir. Bir molekülün PEY, Şekil 5.1 de görüldüğü gibi maksimumlara ve minimumlara sahiptir. PEY deki en düşük enerjili nokta global minimum olup sistemin dengede olduğu yere karşılık gelir. PEY deki farklı minimum noktalar, tek molekül için farklı konformasyonları ve yapısal izomerleri, bir tepkime için ise tepkimeye giren moleküller ile ürün moleküllerini gösterir. Eyer noktası (saddle point) ise iki denge yapısını birleştiren geçiş yapısına karşılık gelir.



Şekil 5.1 Potansiyel enerji yüzeyi.

Geometri optimizasyonları, PEY deki minimum noktaları araştırarak, moleküler sistemlerin minimum enerjili yapılarının bulunmasıdır.

Minimum noktalarda ve eyer noktasında enerjinin birinci türevi yani gradyenti sıfırdır. Enerjinin gradyenti kuvvetin negatifine eşit olduğundan bu noktalarda kuvvet de sıfırdır. Kuvvetin sıfır olduğu bu noktalara kararlı (durağan) noktalar denir. Kuvvet sabiti enerjinin atomik koordinatlara göre ikinci türevinin alınması ile elde edilir. Optimizasyon algoritmalarının çoğu, enerjinin ikinci türevini de hesaplayarak kuvvet sabitleri matrisi olarak bilinen *Hessian* matrisini hesaplar.

Tek nokta enerjisi hesaplaması belirli bir geometri için molekülün enerjisinin ve ilgili özelliklerinin belirlenmesidir. Tek nokta denmesinin nedeni, hesaplamanın 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 $C_{24}H_{19}NO_6S$ Bileşiği

6.1.1 $C_{24}H_{19}NO_6S$ Bileşiğinin Yapı Çözümü ve Arıtımı

$C_{24}H_{19}NO_6S$ bileşiği sentezlendikten sonra etanol içinde tekrar kristallendirilerek tek kristal X-ışını kırınımına uygun büyüklükte turuncu renkli kristaller elde edilmiştir (Şen, 2007). Bu kristallerden 0.48mm x 0.15mm x 0.05mm boyutlarında bir kristal seçilerek gonyometre başlığına takılmıştır.

Daha sonra X-ışını kırınım verileri Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fizik Bölümü, X-ışını laboratuvarında bulunan STOE IPDS II alan dedektörlü difraktometre ile toplanmıştır. Dalga boyu 0.7107 Å olan MoK_{α} ışınları kullanılarak 9923 yansıma toplanmış ve bu yansılardan 4206 tanesi bağımsız yansıma olarak kaydedilmiştir. Molekülün uzay grubu P-1, kristal sistemi triklirik olarak bulunmuştur. $I > 2\sigma(I)$ koşulunu sağlayan 2745 gözlenen yansıma alınarak, SHELXS 97 (Sheldrick, 1998) yapı çözümleme programı ile direk yöntemler kullanılarak yapı çözülmüştür. Yapı çözümü sırasında elde edilen en iyi faz setine ait FOM değerleri Tablo 6.1 de verilmiştir.

Tablo 6.1 $C_{24}H_{19}NO_6S$ bileşiğine ait FOM değerleri.

Set kodu	R_{α}	NQUAL	MABS	CFOM
1860139	0,065	-0.929	1,216	0,065

SHELXS 97 programı ile yapılan çözüm işleminde hidrojen atomu dışındaki atomların konumları bulunmuştur. Çözüm işleminden sonra hidrojen atomlarının konumlarının belirlenmesi ve tespit edilen atom konumlarının daha duyarlı hale gelmesi için SHELXL 97 (Sheldrick, 1998) programı ile yapı arıtım aşamasına

geçilmiştir.

Arıtımın ilk aşamasında izotropik arıtım yapılmış daha sonra anizotropik arıtım sürecine geçilmiş ve hidrojen atomları dışındaki tüm atomlar bulunmuştur. Yapıda bulunması gereken hidrojen atomları ise ilgili karbon atomlarına geometrik bağlanmış, ısıt titleşimleri $U_{\text{iso}}(H) = kU_{\text{es}}(C)$ (metil grupları için $k = 1.5$ ve diğer tüm H atomları için $k = 1.2$ dir.) şeklinde belirlenmiştir. İzotropik olarak arıtılan hidrojen atomlarının arıtımında riding model kullanılarak C-H bağ uzunlukları 0.93 \AA (CH) ile 0.96 \AA (CH_3) olarak sabitlenmiştir. Böylece tüm hidrojen atomları ideal konumlarına yerleşmişlerdir.

Arıtım sonucunda güvenilirlik faktörü $R = 0.050$, ağırlıklı güvenilirlik faktörü $wR = 0.133$ ve yerleştirme faktörü $S = 1.01$ olarak bulunmuştur.

6.1.2 $C_{24}H_{19}NO_6S$ Bileşiğinin Deneysel Sonuçları

Bu bileşiğe ait kristalografik veriler, veri toplama ve arıtım bilgileri Tablo 6.2 de; atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri Tablo 6.3 te; atomların anizotropik sıcaklık parametreleri Tablo 6.4 te; bağ uzunlukları Tablo 6.5 te; bağ açıları Tablo 6.6 da; torsiyon açıları Tablo 6.7 de ve hidrojen bağ geometrisi de Tablo 6.8 de verilmiştir. Tablo 6.9 da ise $C_{24}H_{19}NO_6S$ molekülüne ait belirlenen düzlemler verilmiştir.

Tablo 6.2 $C_{24}H_{19}NO_6S$ bileşiğine ait kristalografik veriler.

Kristal Verileri	
Kimyasal Formül	$C_{24}H_{19}NO_6S$
Renk / Şekil	Turuncu / İğne
Molekül ağırlığı (a.k.b.)	449.46
Uzay Grubu; Kristal sistemi	P-1; Triklirik
a ; b ; c (Å)	6,7854(7); 10,2766(11); 16,0242(15)
α ; β ; γ ($^\circ$)	101,338(8); 94,775(8); 99.492(8)
Birim hücre hacmi (Å ³)	1072,82(19)
Birim hücredeki molekül sayısı (Z)	2
Hesaplanan yoğunluk, D_x (gcm ⁻³)	1,391
F_{000}	468
Çizgisel soğurma katsayısı, μ (mm ⁻¹)	0,19
Kristal boyutları (mm ³)	0,48 x 0,15 x 0,05
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	9923
Bağımsız yansıma sayısı	4206
Gözlenen yansıma sayısı ($I > 2\sigma(I)$)	2745
h, k, l aralığı	-8 → 8, -12 → 12, -19 → 19
Aritim	
Yansıma/Sınırlama/Parametre sayıları	4206 / 0 / 290
R indisi ($I > 2\sigma(I)$)	0,050
R indisi (tüm yansımalar için)	0,088
GooF (F^2)	1,01
$\Delta\rho_{min}/\Delta\rho_{max}$ (e/Å ³)	-0,30 / 0,18
Ağırlık fonksiyonu	$\omega = 1/[\sigma^2(F_0^2) + (0.0653P)^2]$, $P = \frac{1}{3}(F_0^2 + 2F_c^2)$

Tablo 6.3 $C_{24}H_{19}NO_6S$ 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}
S1	1.2996(1)	0.6640(7)	0.3270(4)	0.0530(2)
O1	1.1203(3)	0.7162(2)	0.3161(1)	0.0707(8)
O2	1.4398(3)	0.7151(2)	0.4016(1)	0.0711(7)
O3	1.2439(2)	0.5063(2)	0.3265(1)	0.0510(6)
O4	0.9025(2)	0.4826(2)	0.3987(1)	0.0568(6)
O5	0.0760(3)	-0.0186(2)	0.1718(1)	0.0603(6)
O6	0.2011(3)	-0.0574(3)	0.0448(1)	0.0784(8)
N1	0.3301(3)	0.1362(2)	0.2537(1)	0.0530(7)
C1	1.3347(4)	0.6999(3)	0.1649(2)	0.0650(1)
C2	1.4368(5)	0.7012(4)	0.0941(2)	0.0761(1)
C3	1.6271(4)	0.6696(3)	0.0927(2)	0.0646(1)
C4	1.7129(4)	0.6370(4)	0.1648(2)	0.0687(1)
C5	1.6156(4)	0.6368(3)	0.2364(2)	0.0618(1)
C6	1.4252(4)	0.6670(3)	0.2359(2)	0.0480(8)
C7	1.7383(6)	0.6747(5)	0.0155(2)	0.0956(2)
C8	1.0672(4)	0.4275(3)	0.2778(1)	0.0462(7)
C9	1.0740(4)	0.3604(3)	0.1952(2)	0.0530(8)
C10	0.9064(4)	0.2724(3)	0.1507(2)	0.0556(8)
C11	0.7307(4)	0.2496(3)	0.1893(1)	0.0501(8)
C12	0.7265(4)	0.3201(3)	0.2734(1)	0.0492(8)
C13	0.8925(3)	0.4095(3)	0.3180(1)	0.0460(8)
C14	0.7296(4)	0.4603(3)	0.4432(2)	0.0594(9)
C15	0.5599(4)	0.1491(3)	0.1429(2)	0.0551(8)
C16	0.3884(4)	0.1021(3)	0.1716(2)	0.0529(8)
C17	0.2233(4)	0.0023(3)	0.1184(2)	0.0576(9)
C18	0.1535(4)	0.0662(3)	0.2501(2)	0.0528(8)
C19	0.0275(4)	0.0699(3)	0.3191(2)	0.0572(9)
C20	-0.1704(5)	0.0005(3)	0.3049(2)	0.0705(1)
C21	-0.2878(6)	0.0117(4)	0.3710(3)	0.0876(1)
C22	-0.2112(6)	0.0901(4)	0.4504(2)	0.0899(2)
C23	-0.0155(6)	0.1591(4)	0.4650(2)	0.0876(2)
C24	0.1038(5)	0.1491(4)	0.3995(2)	0.0725(1)

Tablo 6.4 $C_{24}H_{19}NO_6S$ molekülüne ait atomların anizotropik sıcaklık parametreleri (\AA^2).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
S1	0.054(4)	0.054(4)	0.049(3)	0.006(3)	0.018(3)	0.004(3)
O1	0.068(1)	0.068(2)	0.086(1)	0.020(1)	0.032(1)	0.026(1)
O2	0.074(1)	0.076(2)	0.049(1)	-0.000(9)	0.011(9)	-0.012(1)
O3	0.045(9)	0.059(1)	0.048(9)	0.014(8)	0.009(7)	0.001(8)
O4	0.050(9)	0.071(1)	0.038(8)	-0.002(8)	0.013(7)	-0.007(8)
O5	0.055(1)	0.057(1)	0.057(1)	-0.005(9)	0.006(8)	-0.002(9)
O6	0.074(1)	0.090(2)	0.051(1)	-0.018(1)	0.003(9)	-0.000(1)
N1	0.052(1)	0.055(1)	0.044(1)	-0.000(9)	0.005(9)	0.002(1)
C1	0.059(2)	0.082(2)	0.063(2)	0.030(2)	0.016(1)	0.020(2)
C2	0.074(2)	0.104(3)	0.057(2)	0.034(2)	0.011(1)	0.015(2)
C3	0.069(2)	0.069(2)	0.053(1)	0.012(1)	0.023(1)	0.000(2)
C4	0.055(2)	0.088(2)	0.068(2)	0.019(2)	0.023(1)	0.017(2)
C5	0.054(2)	0.082(2)	0.056(1)	0.026(1)	0.015(1)	0.016(1)
C6	0.049(1)	0.047(2)	0.047(1)	0.011(1)	0.015(1)	0.003(1)
C7	0.103(3)	0.115(3)	0.070(2)	0.022(2)	0.041(2)	0.005(2)
C8	0.046(1)	0.049(2)	0.043(1)	0.010(1)	0.009(1)	0.005(1)
C9	0.051(1)	0.062(2)	0.046(1)	0.009(1)	0.017(1)	0.007(1)
C10	0.063(2)	0.060(2)	0.040(1)	0.002(1)	0.016(1)	0.007(1)
C11	0.055(1)	0.051(2)	0.041(1)	0.005(1)	0.008(1)	0.007(1)
C12	0.047(1)	0.056(2)	0.042(1)	0.006(1)	0.011(1)	0.005(1)
C13	0.048(1)	0.053(2)	0.036(1)	0.006(1)	0.009(9)	0.007(1)
C14	0.056(2)	0.079(2)	0.039(1)	0.006(1)	0.018(1)	0.004(1)
C15	0.061(2)	0.060(2)	0.038(1)	-0.000(1)	0.006(1)	0.007(1)
C16	0.053(1)	0.055(2)	0.044(1)	0.000(1)	0.003(1)	0.008(1)
C17	0.058(2)	0.055(2)	0.054(1)	-0.000(1)	0.007(1)	0.008(1)
C18	0.056(2)	0.046(2)	0.053(1)	0.003(1)	0.004(1)	0.008(1)
C19	0.064(2)	0.046(2)	0.063(2)	0.010(1)	0.015(1)	0.010(1)
C20	0.074(2)	0.054(2)	0.080(2)	0.008(2)	0.024(2)	0.003(2)
C21	0.086(2)	0.063(2)	0.113(3)	0.014(2)	0.046(2)	0.000(2)
C22	0.114(3)	0.068(2)	0.097(3)	0.019(2)	0.060(2)	0.018(2)
C23	0.116(3)	0.078(3)	0.065(2)	0.000(2)	0.034(2)	0.012(2)
C24	0.081(2)	0.068(2)	0.062(1)	0.003(2)	0.018(2)	0.005(2)

Tablo 6.5 $C_{24}H_{19}NO_6S$ molekülüne ait bağ uzunlukları (Å).

Atomlar	Bağ uzunluğu	Atomlar	Bağ uzunluğu
S1–O1	1.419(2)	C5–C6	1.377(4)
S1–O2	1.418(2)	C8–C9	1.376(3)
S1–O3	1.601(2)	C8–C13	1.398(3)
S1–C6	1.753(3)	C9–C10	1.375(4)
O3–C8	1.406(3)	C10–C11	1.396(4)
O4–C13	1.351(3)	C11–C12	1.404(3)
O4–C14	1.433(3)	C11–C15	1.457(4)
O5–C17	1.387(3)	C12–C13	1.375(4)
O5–C18	1.385(3)	C15–C16	1.338(4)
O6–C17	1.202(3)	C16–C17	1.467(4)
N1–C16	1.400(3)	C18–C19	1.451(4)
N1–C18	1.283(4)	C19–C20	1.391(4)
C1–C2	1.379(4)	C19–C24	1.389(4)
C1–C6	1.374(4)	C20–C21	1.376(6)
C2–C3	1.383(4)	C21–C22	1.374(7)
C3–C4	1.376(4)	C22–C23	1.376(6)
C3–C7	1.506(5)	C23–C24	1.376(5)
C4–C5	1.371(4)		

Tablo 6.6 $C_{24}H_{19}NO_6S$ molekülüne ait bağ açıları ($^{\circ}$).

Atomlar	Bağ açısı	Atomlar	Bağ açısı
O1–S1–O2	120.99(13)	C10–C11–C15	119.2(2)
O1–S1–O3	109.57(11)	C12–C11–C15	121.8(2)
O1–S1–C6	109.17(13)	C11–C12–C13	121.1(2)
O2–S1–O3	103.02(11)	O4–C13–C8	116.3(2)
O2–S1–C6	109.31(12)	O4–C13–C12	125.4(2)
O3–S1–C6	103.24(12)	C8–C13–C12	118.3(2)
S1–O3–C8	119.97(16)	C11–C15–C16	128.3(2)
C13–O4–C14	117.5(2)	N1–C16–C15	128.6(2)
C17–O5–C18	105.0(2)	N1–C16–C17	107.6(2)
C16–N1–C18	105.8(2)	C15–C16–C17	123.8(2)
C2–C1–C6	119.0(3)	O5–C17–O6	121.4(3)
C1–C2–C3	121.7(3)	O5–C17–C16	105.6(2)
C2–C3–C4	117.7(3)	O6–C17–C16	133.0(3)
C2–C3–C7	121.0(3)	O5–C18–N1	116.0(2)
C4–C3–C7	121.3(3)	O5–C18–C19	117.6(2)
C3–C4–C5	121.7(3)	N1–C18–C19	126.3(2)
C4–C5–C6	119.5(3)	C18–C19–C20	121.1(3)
S1–C6–C1	120.2(2)	C18–C19–C24	119.2(3)
S1–C6–C5	119.4(2)	C20–C19–C24	119.7(3)
C1–C6–C5	120.4(2)	C19–C20–C21	119.3(3)
O3–C8–C9	119.8(2)	C20–C21–C22	120.7(4)
O3–C8–C13	118.39(19)	C21–C22–C23	120.4(4)
C9–C8–C13	121.6(2)	C22–C23–C24	119.6(3)
C8–C9–C10	119.7(2)	C19–C24–C23	120.3(3)
C9–C10–C11	120.4(2)	C11–C15–H15	116.00
C10–C11–C12	119.0(2)	C16–C15–H15	116.00

Tablo 6.7 $C_{24}H_{19}NO_6S$ molekülüne ait torsiyon açıları ($^{\circ}$).

Atomlar	Torsiyon açısı	Atomlar	Torsiyon açısı
O1–S1–O3–C8	31.07(19)	C4–C5–C6–S1	178.9(3)
O2–S1–O3–C8	161.09(16)	O3–C8–C9–C10	173.2(3)
C6–S1–O3–C8	-85.14(17)	O3–C8–C13–O4	7.3(4)
O1–S1–C6–C1	-7.7(3)	O3–C8–C13–C12	-172.6(3)
O1–S1–C6–C5	171.9(2)	C9–C8–C13–O4	-178.8(3)
O2–S1–C6–C1	-142.1(2)	C9–C10–C11–C15	-175.9(3)
O2–S1–C6–C5	37.5(3)	C10–C11–C12–C13	-0.6(4)
O3–S1–C6–C1	108.8(3)	C15–C11–C12–C13	176.6(3)
O3–S1–C6–C5	-71.6(3)	C10–C11–C15–C16	172.0(3)
S1–O3–C8–C9	92.3(3)	C12–C11–C15–C16	-5.2(5)
S1–O3–C8–C13	-93.6(3)	C11–C12–C13–O4	179.5(3)
C14–O4–C13–C8	-176.4(2)	C11–C15–C16–N1	-0.8(5)
C14–O4–C13–C12	3.4(4)	C11–C15–C16–C17	178.6(3)
C18–O5–C17–O6	-180.0(3)	N1–C16–C17–O5	-0.5(3)
C18–O5–C17–C16	0.8(3)	N1–C16–C17–O6	-179.7(3)
C17–O5–C18–N1	-0.9(3)	C15–C16–C17–O5	-180.0(3)
C17–O5–C18–C19	177.8(3)	C15–C16–C17–O6	0.9(6)
C18–N1–C16–C15	179.4(3)	O5–C18–C19–C20	-5.7(4)
C18–N1–C16–C17	0.0(3)	O5–C18–C19–C24	177.1(3)
C16–N1–C18–O5	0.6(3)	N1–C18–C19–C20	172.8(3)
C16–N1–C18–C19	-177.9(3)	N1–C18–C19–C24	-4.4(5)
C2–C1–C6–S1	-179.9(3)	C18–C19–C20–C21	-177.0(3)
C1–C2–C3–C7	-178.6(4)	C18–C19–C24–C23	177.2(3)
C7–C3–C4–C5	177.6(4)		

Tablo 6.8 $C_{24}H_{19}NO_6S$ kristaline ait molekül içi ve moleküller arası zayıf etkileşmeler, (\AA , $^\circ$). Burada D: donör, A: akseptör atomlarını betimlemektedir.

$D - H \cdots A$	$D - H$	$H \cdots A$	$D \cdots A$	$D - H \cdots A$
C1–H1 \cdots O1	0.9300	2.55	2.919(4)	104.00
C10–H10 \cdots O6 ⁱ	0.9300	2.52	3.405(3)	158.00
C12–H12 \cdots N1	0.9300	2.31	2.975(4)	128.00
C20–H20 \cdots O5	0.9300	2.50	2.814(4)	100.00

Simetri kodu: (i) $-x + 1, -y, -z$.

Tablo 6.9 $C_{24}H_{19}NO_6S$ molekülüne ait belirlenen düzlemler. Burada [#] ile belirtilen atomlar düzlemi oluşturmaktadır.

Düzlem-I		Düzlem-II		Düzlem-III		Düzlem-IV	
Atom	Sapma(\AA)	Atom	Sapma(\AA)	Atom	Sapma(\AA)	Atom	Sapma(\AA)
C16 [#]	0.002(2)	C1 [#]	-0.001(2)	C19 [#]	-0.000(2)	C8 [#]	0.007(2)
C17 [#]	-0.004(2)	C2 [#]	0.004(3)	C20 [#]	0.001(3)	C9 [#]	0.000(2)
C18 [#]	-0.004(2)	C3 [#]	-0.001(2)	C21 [#]	-0.001(3)	C10 [#]	-0.008(2)
O5 [#]	0.004(2)	C4 [#]	-0.006(2)	C22 [#]	0.001(3)	C11 [#]	0.007(2)
N1 [#]	0.001(2)	C5 [#]	0.008(2)	C23 [#]	-0.000(3)	C12 [#]	0.000(2)
O6	-0.000(5)	C6 [#]	-0.005(2)	C24 [#]	-0.000(3)	C13 [#]	-0.007(2)
C15	-0.005(5)	C7	0.037(6)			O3	0.159(4)
		S1	-0.014(4)			O4	-0.025(4)
						C14	0.039(5)

Tablo 6.9 da verilen düzlemlerin denklemleri ;

$$\begin{aligned}
 \text{Düzlem I} & : 3.514(9) x - 9.108(6) y + 6.280(22)z = 1.511(4) \\
 \text{Düzlem II} & : 1.460(9) x + 8.844(8) y + 2.195(20)z = 8.502(10) \\
 \text{Düzlem III} & : 2.849(10)x - 9.488(6) y + 6.642(22)z = 1.534(9) \\
 \text{Düzlem IV} & : 2.822(7) x - 9.210(5) y + 7.781(2)z = 1.230(8)
 \end{aligned}$$

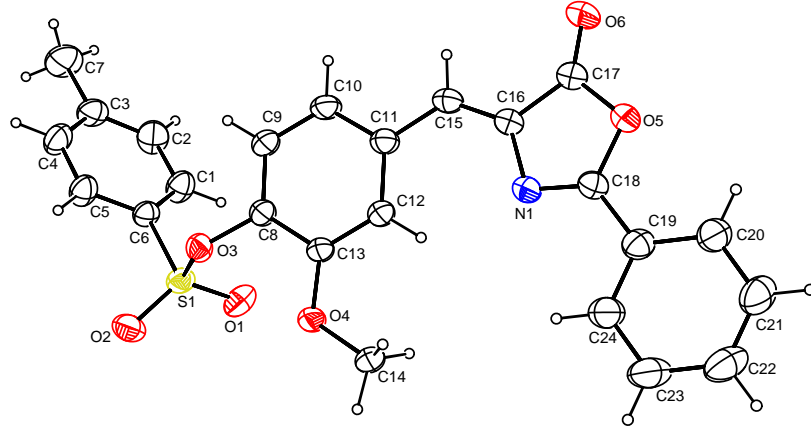
Düzlemler arasındaki dihedral açı değerleri ise,

$$\begin{aligned}
 \text{I-II} & : 57,9(1)^0 & \text{I-IV} & : 7,61(2)^0 & \text{II-IV} & : 56,8(1)^0 \\
 \text{I-III} & : 6,41(2)^0 & \text{II-III} & : 53,2(1)^0 & \text{III-IV} & : 4,76(2)^0
 \end{aligned}$$

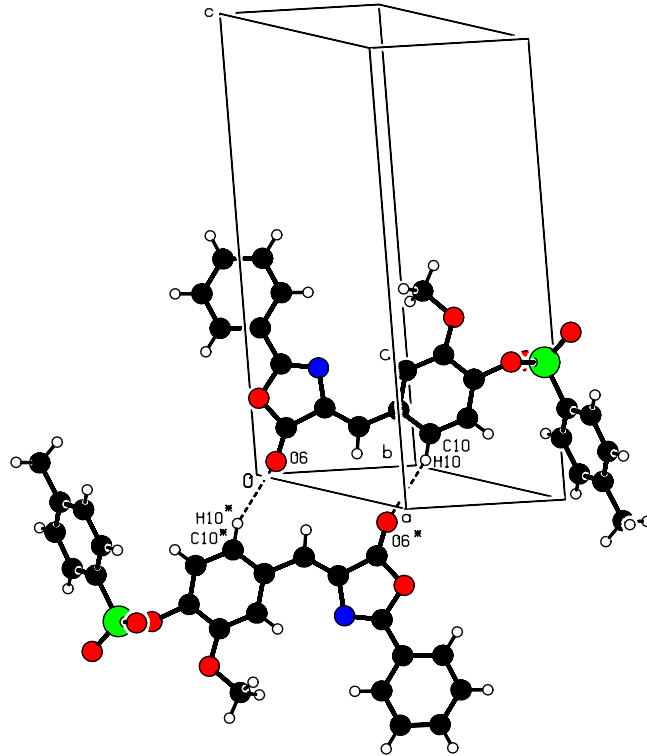
şeklinde verilir.

6.1.3 $C_{24}H_{19}NO_6S$ Bileşiğinin Moleküler Grafikleri

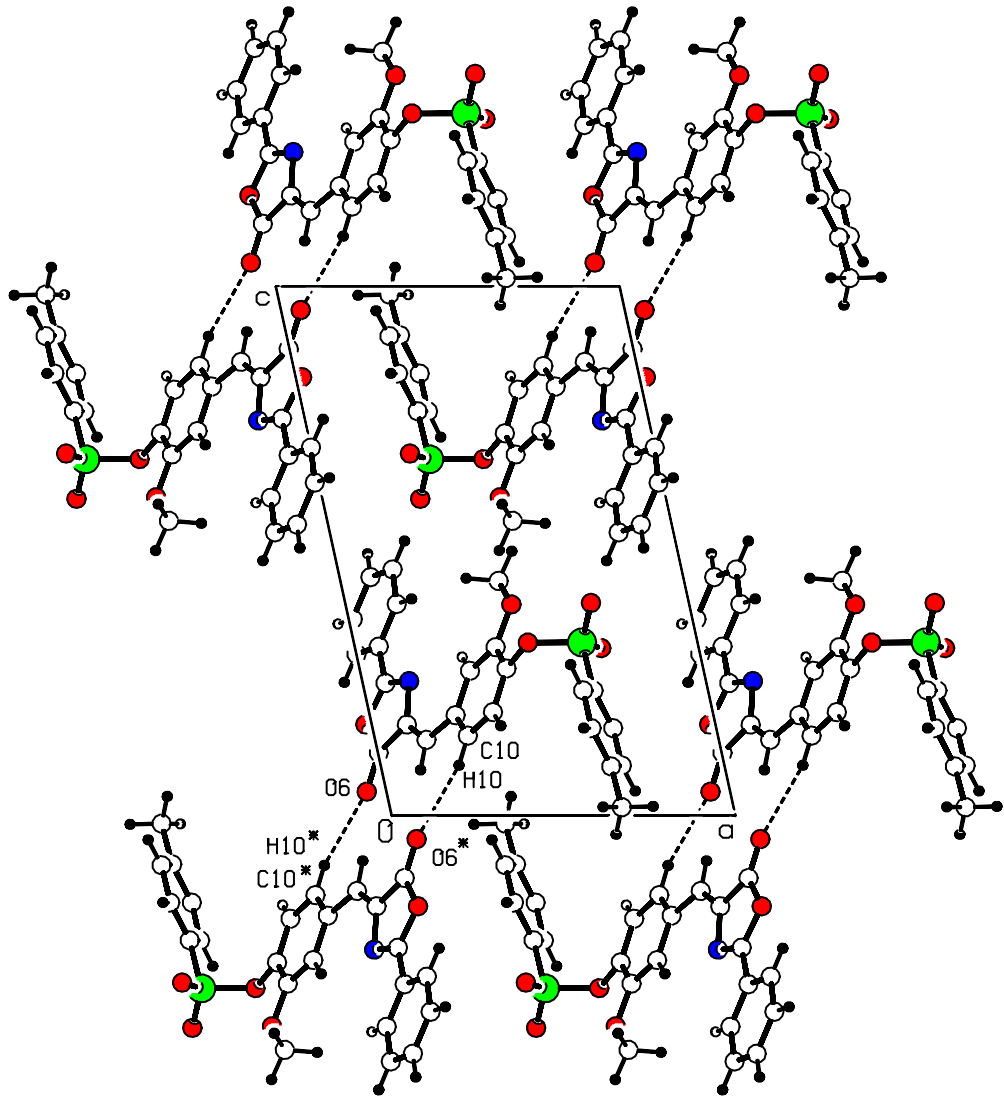
$C_{24}H_{19}NO_6S$ molekülünün H dışındaki atomların %50 olasılıklı elipsoitlerle oluşturulan ORTEP3 çizimi Şekil 6.1 de verilmiştir. Moleküller arası C-H...O tipi zayıf etkileşmelerle oluşan dimerik yapı ise, birim hücre içinde Şekil 6.2 de görülmektedir. Zayıf etkileşmeler kesikli çizgilerle belirlenmiştir. Şekil 6.3 te ise, a eksenini doğrultusunda ilerleyen dimerik yapı birim hücre içerisinde b eksenini izdüşümünde sıkıştırılmış çizimle oluşturulmuştur.



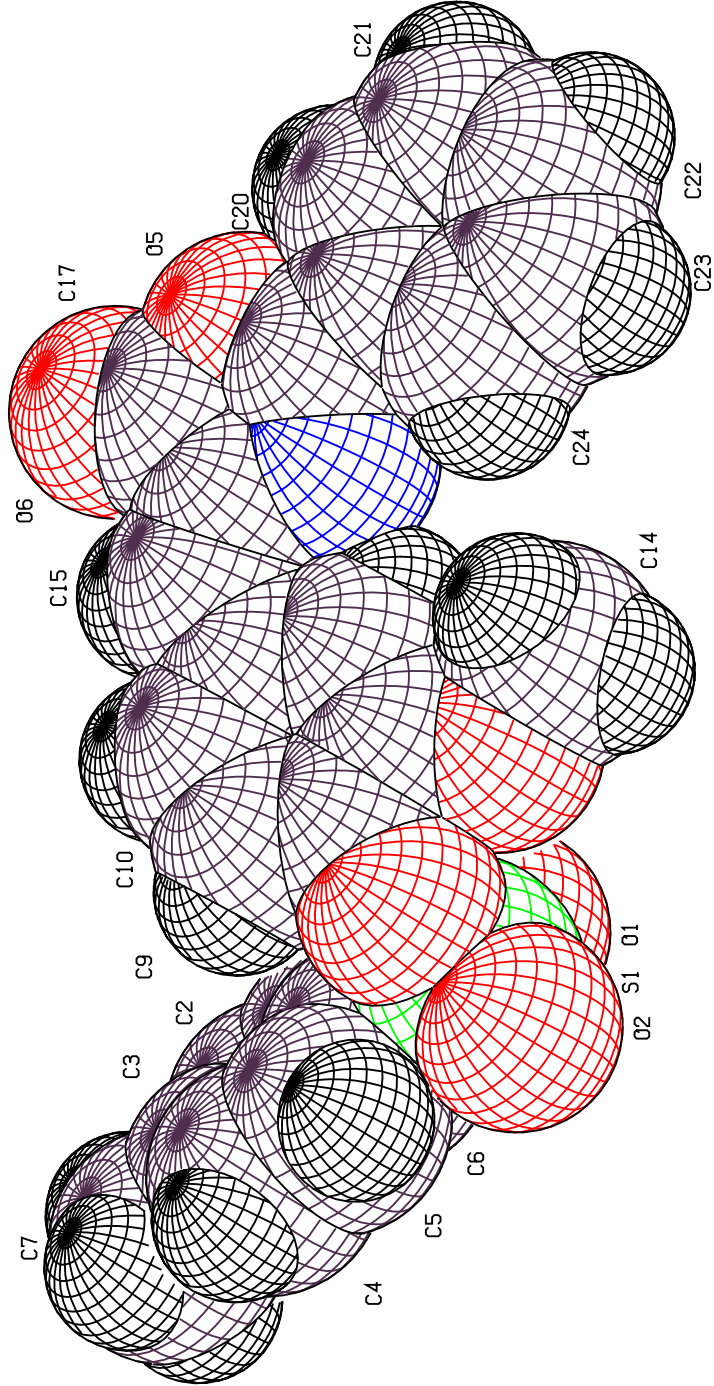
Şekil 6.1 $C_{24}H_{19}NO_6S$ molekülünün ORTEP3 çizimi. H dışındaki atomların elipsoid yerdeğiştirmeleri %50 olasılıkla gösterilmiştir.



Şekil 6.2 $C_{24}H_{19}NO_6S$ molekülünün moleküller arası C-H...O tipi hidrojen bağı ile bağlanması sonucu oluşan dimerik yapısı. Burada hidrojen bağları kesikli çizgilerle gösterilmiştir. Simetri kodu: (*) $-x + 1, -y, -z$.



Şekil 6.3 $C_{24}H_{19}NO_6S$ bileşiğinin b ekseninden bakışla birim hücre içinde sıkıştırılmış gösterimi.



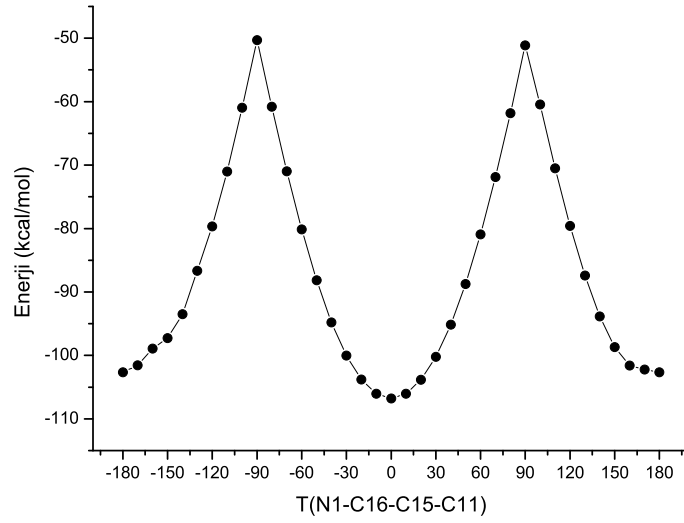
Şekil 6.4 $C_{24}H_{19}NO_6S$ molekülünün atomlarının uzay boşluklarını dolduracak biçimde oluşturulan çizimi.

6.1.4 $C_{24}H_{19}NO_6S$ 'nin Moleküler Hesaplama Ayrıntıları

$C_{24}H_{19}NO_6S$ molekülünün geometri optimizasyonu; X-ışını sonucu elde edilen şekillenim başlangıç şekli olarak alınmış, PM3 yarı-deneysel yöntemi spin-sınırlı Hartree-Fock seviyesinde (Roothaan, 1951) Gaussian 03 (Frisch ve diğer., 2003) programı üzerinden yapılmıştır. Seçilen torsiyon açısına göre analizi yapmak için X-ışını verileri geometrik sınırlama olmaksızın optimize edilmiş ve seçilen torsiyon açısı T(N1-C16-C15-C11) -180^0 den $+180^0$ ye 10^0 aralıklarla değiştirilmiş ve her konformer için tek nokta enerjileri hesaplanmıştır. Tek nokta enerjisi sonuçları Tablo 6.10 da ve Şekil 6.5 te gösterilmiştir.

Tablo 6.10 $C_{24}H_{19}NO_6S$ molekülünün T(N1-C16-C15-C11) torsiyon açısına göre enerjisinin değişimi. Enerji kcal/mol olarak verilmiştir.

Derece	Enerji	Derece	Enerji	Derece	Enerji
-180	-102,643968	-50	-88,146762	70	-71,886641
-170	-101,551939	-40	-94,803488	80	-61,829117
-160	-98,920436	-30	-100,040983	90	-51,148626
-150	-97,262175	-20	-103,800088	100	-60,451724
-140	-93,496100	-10	-106,045517	110	-70,513060
-130	-86,675220	0	-106,782901	120	-79,579499
-120	-79,672231	10	-106,043860	130	-87,413332
-110	-71,020001	20	-103,846523	140	-93,839297
-100	-60,787854	30	-100,210896	150	-98,691410
-90	-50,306957	40	-95,1657971	160	-101,588181
-80	-60,787854	50	-88,7275617	170	-102,228072
-70	-70,966608	60	-80,9290473	180	-102,643968
-60	-80,157043				



Şekil 6.5 $C_{24}H_{19}NO_6S$ molekülünün PM3 yarı-deneysel yöntemle T(N1-C16-C15-C11) torsiyon açısına göre hesaplanan enerji profili.

6.2 $C_{22}H_{17}N_3O$ Bileşiği

6.2.1 $C_{22}H_{17}N_3O$ Bileşiğinin Yapı Çözümü ve Arıtımı

$C_{22}H_{17}N_3O$ bileşiği sentezlendikten sonra NH_3/CH_3OH (methanolic ammonia) içinde kristallendirilerek tek kristal X-ışını kırınımına uygun büyüklükte açık sarı renkli kristaller elde edilmiştir (Şen, 2008). Bu kristallerden 0.28mm x 0.22mm x 0.12mm boyutlarında bir kristal seçilerek gonyometre başlığına takılmıştır.

Daha sonra X-ışını kırınım verileri Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fizik Bölümü, X-ışını laboratuvarında bulunan STOE IPDS II alan dedektörlü difraktometre ile toplanmıştır. Dalga boyu 0.7107 Å olan MoK_{α} ışınları kullanılarak 15207 yansıma toplanmış ve bu yansılardan 3703 tanesi bağımsız yansıma olarak

kaydedilmiştir. Molekülün uzay grubu $P2_1/c$, kristal sistemi monoklinik olarak bulunmuştur. $I > 2\sigma(I)$ koşulunu sağlayan 1786 yansıma gözlenen yansıma olarak alınıp, SHELXS 97 (Sheldrick, 1998) yapı çözümleme programı ile direk yöntemler kullanılarak yapı çözülmüştür. Yapı çözümü sırasında elde edilen en iyi faz setine ait FOM değerleri Tablo 6.11 de verilmiştir.

Tablo 6.11 $C_{22}H_{17}N_3O$ bileşiğine ait FOM değerleri.

Set kodu	R_α	NQUAL	MABS	CFOM
973853	0,045	-0,067	1,079	0,126

SHELXS 97 programı ile yapılan çözüm işleminde hidrojen atomu dışındaki atomların konumları bulunmuştur. Çözüm işleminden sonra hidrojen atomlarının konumlarının belirlenmesi ve belirlenen atom konumlarının daha duyarlı hale gelmesi için SHELXL 97 (Sheldrick, 1998) programı ile yapı arıtım aşamasına geçilmiştir.

Arıtımın ilk aşamasında izotropik arıtım yapılmış daha sonra anizotropik arıtım sürecine geçilmiş ve hidrojen atomları dışındaki tüm atomlar bulunmuştur. Yapıda bulunması gereken hidrojen atomlarının konumları fark Fourier haritasından elde edilmiş ve izotropik olarak arıtılmıştır. C-H bağ uzunluk değerleri $0.95(2)–1.04(2)\text{Å}$ aralığında değişmektedir. N-H bağ uzunluğu ise $0.97(2)\text{Å}$ dır. Arıtım sonucunda güvenilirlik faktörü ve ağırlıklı güvenilirlik faktörü $R = 0.041$ ve $wR = 0.092$, yerleştirme faktörü ise $S = 0.80$ olarak bulunmuştur.

6.2.2 $C_{22}H_{17}N_3O$ Bileşiğinin Deneysel Sonuçları

Tablo 6.12 de, kristalografik veriler, veri toplama ve arıtım bilgileri; Tablo 6.13 te 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 6.18 de hidrojen bağ geometrisi ve 6.19 da $C_{22}H_{17}N_3O$ bileşine ait belirlenen düzlemler verilmiştir.

Tablo 6.12 $C_{22}H_{17}N_3O$ bileşiğine ait kristalografik veriler.

Kristal Verileri	
Kimyasal Formül	$C_{22}H_{17}N_3O$
Renk / Şekil	Açık sarı / Prizma
Molekül ağırlığı (a.k.b.)	339.39
Uzay Grubu; Kristal sistemi	$P2_1/c$; Monoklinik
a ; b ; c (Å)	12.1720(8); 8.0444(6); 18.7716(15)
α ; β ; γ (°)	90; 112.615(5); 90
Birim hücre hacmi (Å ³)	1696.7(2)
Birim hücredeki molekül sayısı (Z)	4
Hesaplanan yoğunluk, D_x (gcm ⁻³)	1.329
F_{000}	712
Çizgisel soğurma katsayısı, μ (mm ⁻¹)	0.08
Kristal boyutları (mm ³)	0.28 x 0.22x 0.12
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	15207
Bağımsız yansıma sayısı	3703
Gözlenen yansıma sayısı ($I > 2\sigma(I)$)	1786
h, k, l aralığı	-15 → 15, -10 → 10, -24 → 24
Aritim	
Yansıma/Sınırlama/Parametre sayıları	3703 / 0 / 304
Sönüm katsayısı	0,0155(15)
R indisi ($I > 2\sigma(I)$)	0,041
R indisi (tüm yansımalar için)	0,124
GooF (F^2)	0.80
$\Delta\rho_{min}/\Delta\rho_{max}$ (e/Å ³)	-0,13 / 0,12
Ağırlık fonksiyonu	$\omega = 1/[\sigma^2(F_0^2) + (0.0317P)^2]$, $P = \frac{1}{3}(F_0^2 + 2F_c^2)$

Tablo 6.13 $C_{22}H_{17}N_3O$ 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	0.5052(1)	0.7018(2)	0.0578(6)	0.0613(3)
N1	0.3448(1)	0.6336(2)	0.0967(7)	0.0530(4)
N2	0.0793(2)	0.2535(2)	0.0158(9)	0.0797(5)
N3	0.6199(2)	0.4333(2)	0.3010(8)	0.0708(5)
C1	0.2016(2)	0.4668(2)	-0.0061(8)	0.0515(4)
C2	0.2219(2)	0.3658(2)	-0.0588(1)	0.0624(5)
C3	0.1718(2)	0.2087(3)	-0.0731(1)	0.0721(6)
C4	0.1012(2)	0.1592(3)	-0.0355(1)	0.0750(6)
C5	0.1304(2)	0.4030(3)	0.0295(1)	0.0664(5)
C6	0.5511(2)	0.5779(2)	0.1798(8)	0.0518(4)
C7	0.5420(2)	0.4545(2)	0.2281(1)	0.0619(5)
C8	0.7097(2)	0.5402(3)	0.3271(1)	0.0717(6)
C9	0.7258(2)	0.6678(3)	0.2839(1)	0.0713(6)
C10	0.6450(2)	0.6866(2)	0.2084(9)	0.0621(5)
C11	0.4240(2)	0.7472(2)	-0.0135(8)	0.0521(4)
C12	0.4760(2)	0.8298(2)	-0.0594(1)	0.0581(5)
C13	0.4061(2)	0.8731(2)	-0.1328(1)	0.0614(5)
C14	0.2834(2)	0.8404(2)	-0.1631(9)	0.0571(5)
C15	0.2110(2)	0.8834(3)	-0.2400(1)	0.0703(6)
C16	0.0929(2)	0.8602(3)	-0.2681(1)	0.0854(7)
C17	0.0389(2)	0.7933(3)	-0.2206(1)	0.0884(7)
C18	0.1062(2)	0.7473(3)	-0.1461(1)	0.0703(6)
C19	0.2308(2)	0.7670(2)	-0.1149(9)	0.0548(5)
C20	0.3049(2)	0.7173(2)	-0.0383(8)	0.0506(4)
C21	0.2546(2)	0.6395(2)	0.0166(8)	0.0530(4)
C22	0.4582(2)	0.5869(2)	0.0985(8)	0.0526(4)

Tablo 6.14 $C_{22}H_{17}N_3O$ molekülüne ait atomların anizotropik sıcaklık parametreleri (\AA^2).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
O1	0.0548(8)	0.0777(9)	0.0510(6)	0.0111(6)	0.0199(6)	-0.0024(6)
N1	0.0553(1)	0.0593(1)	0.0451(7)	-0.0059(6)	0.0201(7)	-0.0015(7)
N2	0.0853(1)	0.0791(1)	0.0802(1)	-0.0002(9)	0.0380(1)	-0.0210(1)
N3	0.0791(1)	0.0742(1)	0.0544(9)	0.0110(7)	0.0205(8)	-0.0034(1)
C1	0.0464(1)	0.0572(1)	0.0479(8)	0.0004(7)	0.0147(8)	-0.0006(8)
C2	0.0677(1)	0.0614(1)	0.0625(1)	-0.0082(9)	0.0296(1)	-0.0053(1)
C3	0.0791(2)	0.0637(1)	0.0711(1)	-0.0124(1)	0.0261(1)	-0.0062(1)
C4	0.0768(2)	0.0669(1)	0.0712(1)	0.0009(1)	0.0172(1)	-0.0135(1)
C5	0.0717(2)	0.0705(1)	0.0615(1)	-0.0007(1)	0.0305(1)	-0.0078(1)
C6	0.0556(1)	0.0525(1)	0.0492(9)	-0.0024(7)	0.0223(8)	0.0008(9)
C7	0.0701(2)	0.0624(1)	0.0539(1)	0.0031(9)	0.0246(1)	-0.0053(1)
C8	0.0690(2)	0.0815(2)	0.0561(1)	0.0068(1)	0.0146(1)	-0.0004(1)
C9	0.0666(2)	0.0794(2)	0.0596(1)	0.0003(1)	0.0152(1)	-0.0132(1)
C10	0.0683(1)	0.0639(1)	0.0529(1)	0.0019(9)	0.0217(9)	-0.0049(1)
C11	0.0582(1)	0.0539(1)	0.0433(8)	0.0005(7)	0.0183(8)	0.0026(9)
C12	0.0592(1)	0.0595(1)	0.0568(1)	0.0017(8)	0.0236(9)	-0.0026(1)
C13	0.0733(2)	0.0580(1)	0.0573(1)	0.0073(8)	0.0301(1)	-0.0009(1)
C14	0.0625(1)	0.0563(1)	0.0516(9)	0.0041(8)	0.0209(9)	0.0025(9)
C15	0.0777(2)	0.0720(1)	0.0576(1)	0.0106(9)	0.0219(1)	0.0021(1)
C16	0.0798(2)	0.1046(2)	0.0596(1)	0.0173(1)	0.0131(2)	-0.0013(1)
C17	0.0630(2)	0.119 (2)	0.0697(1)	0.0228(1)	0.0104(1)	0.0006(1)
C18	0.0620(2)	0.0829(1)	0.0636(1)	0.0088(1)	0.0214(1)	-0.0025(1)
C19	0.0585(1)	0.0518(1)	0.0526(9)	0.0003(8)	0.0196(8)	0.0029(9)
C20	0.0554(1)	0.0495(1)	0.0484(8)	-0.0003(7)	0.0215(8)	0.0016(8)
C21	0.0542(1)	0.0591(1)	0.0475(9)	0.0007(8)	0.0217(8)	0.0053(9)
C22	0.0566(1)	0.0551(1)	0.0480(9)	0.0009(8)	0.0222(8)	0.0021(9)

Tablo 6.15 $C_{22}H_{17}N_3O$ molekülüne ait bağ uzunlukları (Å).

Atomlar	Bağ uzunluğu	Atomlar	Bağ uzunluğu
O1–C11	1.373 (2)	C8–C9	1.368 (3)
O1–C22	1.449 (2)	C9–C10	1.389 (3)
N1–C22	1.419 (2)	C11–C20	1.363 (2)
N1–C21	1.483 (2)	C11–C12	1.415 (2)
N2–C4	1.331 (3)	C12–C13	1.359 (3)
N2–C5	1.332 (2)	C13–C14	1.404 (3)
N3–C8	1.328 (3)	C14–C15	1.414 (2)
N3–C7	1.342 (2)	C14–C19	1.422 (2)
C1–C2	1.374 (2)	C15–C16	1.341 (3)
C1–C5	1.381 (2)	C16–C17	1.402 (3)
C1–C21	1.522 (2)	C17–C18	1.372 (3)
C2–C3	1.384 (3)	C18–C19	1.409 (3)
C3–C4	1.365 (3)	C19–C20	1.431 (2)
C6–C10	1.374 (2)	C20–C21	1.520 (2)
C6–C7	1.378 (2)	C21–H21	0.975 (2)
C6–C22	1.512 (2)	C22–H22	1.032 (2)

Tablo 6.16 $C_{22}H_{17}N_3O$ molekülüne ait bağ açıları (Å).

Atomlar	Bağ açısı	Atomlar	Bağ açısı
C11–O1–C22	113.7(1)	C16–C15–C14	121.3(2)
C21–N1–H1	113.5(1)	C15–C16–C17	119.8(2)
C22–N1–C21	111.5(1)	C18–C17–C16	120.6(2)
C22–N1–H1	109.1(1)	C17–C18–C19	121.2(2)
C4–N2–C5	116.5(2)	C18–C19–C14	117.3(2)
C8–N3–C7	116.9(2)	C18–C19–C20	123.3(2)
C2–C1–C5	116.7(2)	C14–C19–C20	119.4(2)
C2–C1–C21	124.5(2)	C11–C20–C19	118.1(1)
C5–C1–C21	118.8(2)	C11–C20–C21	119.7(1)
C1–C2–C3	119.4(2)	C19–C20–C21	122.2(2)
C4–C3–C2	119.0(2)	N3–C8–C9	123.6(2)
N2–C4–C3	123.3(2)	C8–C9–C10	118.7(2)
N2–C5–C1	125.2(2)	C6–C10–C9	119.1(2)
C10–C6–C7	117.8(2)	N1–C21–C20	111.5(2)
C10–C6–C22	123.4(2)	N1–C21–C1	108.8(1)
C7–C6–C22	118.8(2)	C20–C21–C1	115.1(1)
N3–C7–C6	124.0(2)	N1–C21–H21	105.9(9)
C20–C11–C12	122.8(2)	C20–C21–H21	108.8(9)
O1–C11–C12	113.3(2)	C1–C21–H21	106.2(1)
C20–C11–O1	123.9(2)	N1–C22–O1	113.4(1)
C13–C12–C11	119.1(2)	N1–C22–C6	112.3(1)
C12–C13–C14	121.1(2)	O1–C22–C6	105.6(1)
C13–C14–C19	119.3(2)	N1–C22–H22	108.7(9)
C13–C14–C15	121.0(2)	O1–C22–H22	107.5(8)
C15–C14–C19	119.6(2)	C6–C22–H22	109.2(9)

Tablo 6.17 $C_{22}H_{17}N_3O$ molekülüne ait torsiyon açıları ($^{\circ}$).

Atomlar	Torsiyon açısı	Atomlar	Torsiyon açısı
C5–C1–C2–C3	-0.3(3)	C13–C14–C19–C18	175.6(2)
C21–C1–C2–C3	178.0(2)	C15–C14–C19–C18	-2.6(3)
C1–C2–C3–C4	1.4(3)	C13–C14–C19–C20	-4.4(2)
C5–N2–C4–C3	0.1(3)	C15–C14–C19–C20	177.4(2)
C2–C3–C4–N2	-1.3(3)	O1–C11–C20–C19	-178.2(2)
C4–N2–C5–C1	1.0(3)	C12–C11–C20–C19	2.2(2)
C2–C1–C5–N2	-0.9(3)	O1–C11–C20–C21	4.2(2)
C21–C1–C5–N2	-179.4(2)	C12–C11–C20–C21	-175.4(2)
C8–N3–C7–C6	0.7(3)	C18–C19–C20–C11	-178.0(2)
C10–C6–C7–N3	-0.6(3)	C14–C19–C20–C11	1.9(2)
C22–C6–C7–N3	179.2(2)	C18–C19–C20–C21	-0.5(3)
C7–N3–C8–C9	-0.1(3)	C14–C19–C20–C21	179.5(2)
N3–C8–C9–C10	-0.6(3)	C22–N1–C21–C20	-41.2(2)
C7–C6–C10–C9	-0.1(3)	C22–N1–C21–C1	86.8(2)
C22–C6–C10–C9	-179.9(2)	C11–C20–C21–N1	10.0(2)
C8–C9–C10–C6	0.7(3)	C19–C20–C21–N1	-167.5(2)
C22–O1–C11–C20	13.0(2)	C11–C20–C21–C1	-114.6(2)
C22–O1–C11–C12	-167.4(1)	C19–C20–C21–C1	67.9(2)
C20–C11–C12–C13	-3.9(3)	C2–C1–C21–N1	-109.5(2)
O1–C11–C12–C13	176.4(2)	C5–C1–C21–N1	68.8(2)
C11–C12–C13–C14	1.3(3)	C2–C1–C21–C20	16.4(3)
C12–C13–C14–C15	-179.1(2)	C5–C1–C21–C20	-165.3(2)
C12–C13–C14–C19	2.7(3)	C21–N1–C22–O1	61.2(2)
C13–C14–C15–C16	-176.6(2)	C21–N1–C22–C6	-179.2(1)
C19–C14–C15–C16	1.6(3)	C11–O1–C22–N1	-46.2(2)
C14–C15–C16–C17	0.5(4)	C11–O1–C22–C6	-169.6(1)
C15–C16–C17–C18	-1.6(4)	C10–C6–C22–N1	-111.9(2)
C16–C17–C18–C19	0.5(4)	C7–C6–C22–N1	68.3(2)
C17–C18–C19–C14	1.6(3)	C10–C6–C22–O1	12.1(2)
C17–C18–C19–C20	-178.5(2)	C7–C6–C22–O1	-167.6(2)

Tablo 6.18 $C_{22}H_{17}N_3O$ kristaline ait hidrojen bağ geometrisi (\AA , $^\circ$).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N1-H1 \cdots N3 ⁱ	0.98(2)	2.04(2)	3.009(2)	170.7(17)

Simetri kodu: (i) $-x + 1, y + 1/2, -z + 1/2$.

Tablo 6.19 $C_{22}H_{17}N_3O$ bileşiğine ait belirlenen d¼zlemler. Burada ^b ile belirtilen atomlar d¼zlemi oluşturmaktadır.

D¼zlem-I		D¼zlem-II		D¼zlem-III		D¼zlem-IV	
Atom	Sapma(\AA)	Atom	Sapma(\AA)	Atom	Sapma(\AA)	Atom	Sapma(\AA)
O1 ^b	0.109 (1)	C1 ^b	0.002(1)	C6 ^b	0.002(1)	C11 ^b	-0.033 (1)
N1 ^b	0.286 (1)	C2 ^b	0.005(1)	C7 ^b	-0.004(1)	C12 ^b	0.043 (2)
C20 ^b	-0.069 (1)	C3 ^b	-0.008(2)	C8 ^b	0.002(2)	C13 ^b	0.037 (2)
C21 ^b	-0.091 (1)	C4 ^b	0.004(2)	C9 ^b	-0.004(2)	C14 ^b	-0.015 (2)
C22 ^b	-0.302 (1)	C5 ^b	-0.007(1)	C10 ^b	0.003(1)	C15 ^b	-0.041 (2)
C11 ^b	0.068 (1)	N2 ^b	0.004(1)	N3 ^b	0.003(1)	C16 ^b	-0.023 (2)
						C17 ^b	0.034 (2)
						C18 ^b	0.038 (2)
						C19 ^b	-0.005 (2)
						C20 ^b	-0.035 (1)
						C21	-0.014 (3)
						O1	-0.097 (2)

Tablo 6.19 da verilen düzlemlerin denklemleri;

$$\begin{aligned}
 \text{Düzlem I} & : -2.311(8) x + 7.303(3) y + 7.85(1)z = 4.303(4) \\
 \text{Düzlem II} & : -6.891(8) x + 3.066(6) y - 8.58(1)z = 0.091(3) \\
 \text{Düzlem III} & : 8.907(7) x - 4.845(5) y - 10.80(1)z = 0.162(7) \\
 \text{Düzlem IV} & : -3.391(6) x + 7.277(2) y + 7.60(1)z = 3.93(4)
 \end{aligned}$$

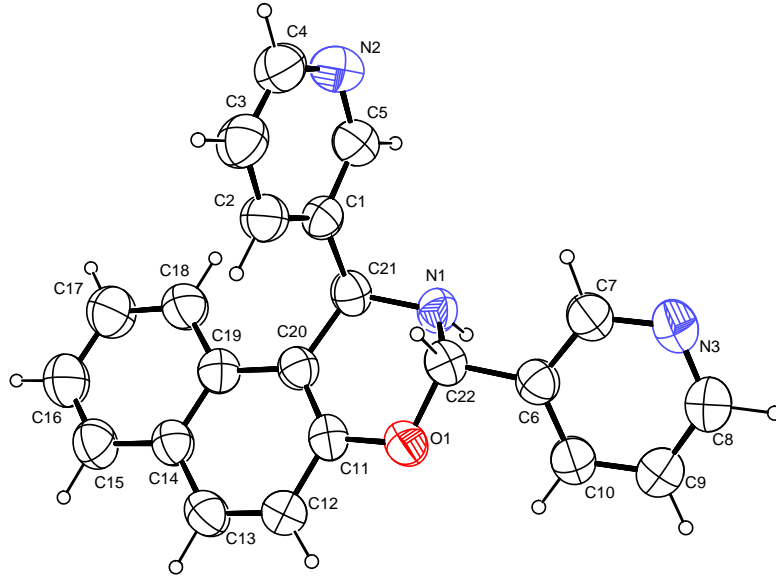
Düzlemler arasındaki dihedral açılar ise,

$$\begin{aligned}
 \text{I-II} & : 79.6(1)^0 & \text{I-IV} & : 5.88(1)^0 & \text{II-IV} & : 83.6(1)^0 \\
 \text{I-III} & : 36.4(1)^0 & \text{II-III} & : 65.8(1)^0 & \text{III-IV} & : 31.6(1)^0
 \end{aligned}$$

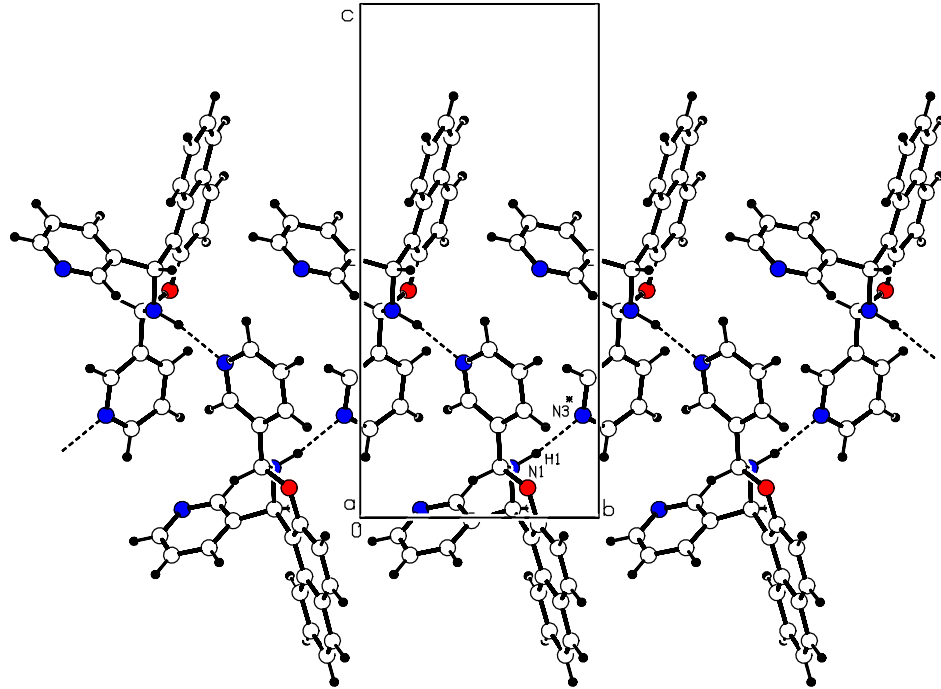
şeklinde verilir.

6.2.3 $C_{22}H_{17}N_3O$ Bileşiğinin Moleküler Grafikleri

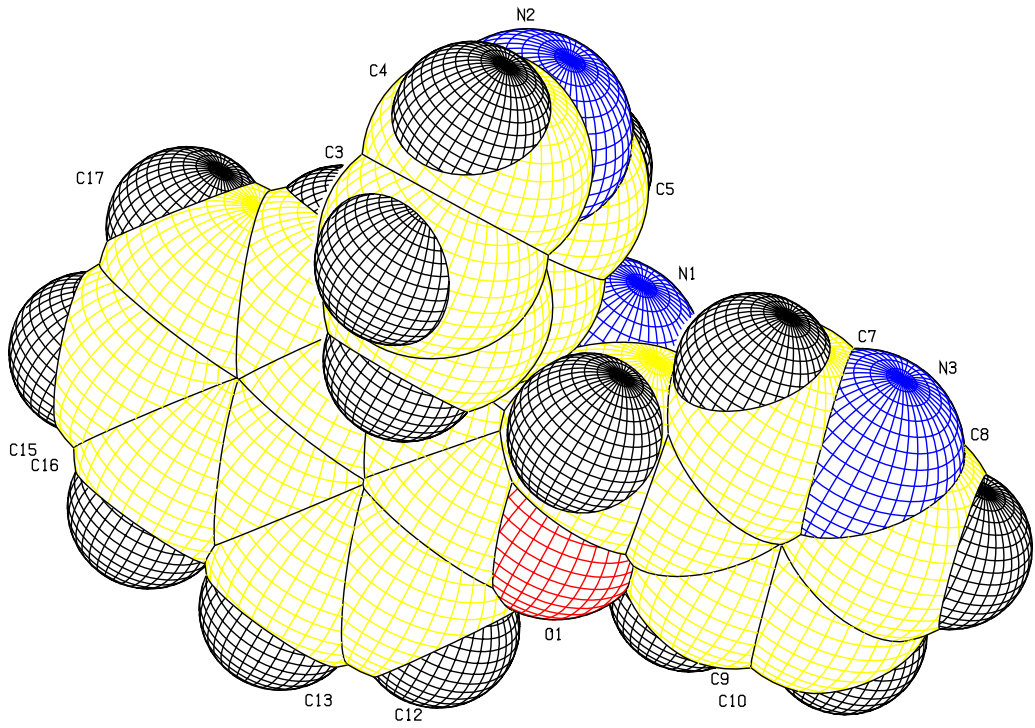
$C_{22}H_{17}N_3O$ molekülünün H dışındaki atomların %50 olasılıklı elipsoitlerle oluşturulan ORTEP3 çizimi Şekil 6.6 de verilmiştir. Şekil 6.7 de moleküllerin N-H...N hidrojen bağı ile bağlaması sonucu oluşan, b eksenine doğrultusunda ilerleyen, zigzag zincir yapısı birim hücre içerisinde a eksenine izdüşümünde sıkıştırılmış çizimle oluşturulmuştur.



Şekil 6.6 $C_{22}H_{17}N_3O$ molekülünün ORTEP3 çizimi. H dışındaki atomların elipsoid yerdeğistirmeleri %50 olasılıkla gösterilmiştir.



Şekil 6.7 $C_{22}H_{17}N_3O$ bileşiminin a ekseninden bakışla birim hücre içinde sıkıştırılmış gösterimi. Burada hidrojen bağları kesikli çizgilerle gösterilmiştir.



Şekil 6.8 $C_{22}H_{17}N_3O$ molekülünün atomlarının uzay boşluklarını dolduracak biçimde oluşturulan çizimi.

BÖLÜM YEDİ

SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu çalışmada ‘2-Methoxy-4-[(5-oxo-2-phenyl-4,5-dihydro-1,3-oxazol-4-ylidene)methyl]phenyl 4-methylbenzenesulfonate’ ($C_{24}H_{19}NO_6S$) ve ‘1,3-Di-3-pyridyl-2,3-dihydro-1H-naphth[1,2-e][1,3]oxazine’ ($C_{22}H_{17}N_3O$) bileşiklerinin moleküler ve kristal yapıları tek kristal X-ışını kırınımı yöntemiyle belirlenmiştir.

Şekil 6.1 de ORTEP3 şekli gösterilen $C_{24}H_{19}NO_6S$ molekülü Z konfigürasyonundadır. Moleküldeki oksazolon halkası, 2-fenil (C19-C24) ve metoksifenil (C8-C13) halkaları ile hemen hemen düzlemsel olup bu halkalarla arasındaki dihedral açı değerleri sırası ile $6.41(2)^\circ$ ve $7.61(1)^\circ$ dir. 4-metilfenil (C1-C6) halkasına göre ise $57.93(10)^\circ$ lik bir bükülme sözkonusudur. Oksazolon halkası neredeyse tamamen düzlemseldir ve halka düzleminden en büyük sapmaya sahip olan O5 ve C18 atomlarının sapma değerleri sırasıyla $0.0045(16)$ Å ve $-0.0039(17)$ Å dır.

Oksazolon halkasındaki bağ uzunlukları ve bağ açıları literatürdeki benzer yapılarla uyum içindedir (Haasbroek ve diğer., 2003; Sun ve Cui, 2008) ve ayrıntılar Tablo 7.1 de verilmiştir.

Aromatik halkalardaki π elektron sistemlerinin konjugasyonu ve eşdüzlemselliği, oksazolon ve metoksifenil halkaları arasındaki C-C bağ uzunluklarının farklı olmasına neden olmuştur. C15-C16 bağı C11-C15 bağından dikkat çekici bir ölçüde kısadır. Oksazolon ve aromatik ringlerin sterik engellerinden dolayı C15 atomu daha önceki çalışmalarda rapor edilen ideal trigonal geometriden önemli ölçüde saparak bozulmuş trigonal geometridedir (Delgado ve diğer., 2005; Delgado ve diğer., 2006). O1–S1–O2, O2–S1–O3, O3–S1–C6 açıları sırasıyla $120,99(13)^\circ$, $103,02(11)^\circ$ ve $103,24(12)^\circ$ değerlerindedir. S atomunun bağ uzunlukları ise S1–O1, S1–O2, S1–O3 ve S1–C6 için sırasıyla $1,419(2)$ Å,

Tablo 7.1 $C_{24}H_{19}NO_6S$ molekülünde oksazolon halkasının literatürdeki verilerle karşılaştırılması.

	Tez çalışması	Haasbroek (2003)	Sun(2008)
O5–C18	1.385(3)Å	1.381(3)Å	1.381(2)Å
O6–C17	1.202(3)Å	1.193(3)Å	1.196(2)Å
N1–C18	1.283(4)Å	1.279(3)Å	1.285(2)Å
C15–C16	1.338(4)Å	1.340(3)Å	1.345(3)Å
C17–O5–C18	105.0(2) ⁰	105.9(2) ⁰	105.4(1) ⁰
C16–N1–C18	105.8(2) ⁰	106.4(2) ⁰	105.7(2) ⁰
O5–C18–C19	117.6(2) ⁰	115.7(2) ⁰	117.5(2) ⁰
N1–C18–C19	126.4(2) ⁰	128.8(2) ⁰	126.6(2) ⁰

1,418(2)Å, 1,601(2)Å ve 1,753(3) Å tür. Bundan dolayı S atomu da bozulmuş geometriye sahiptir (Arulmozhi ve diğer., 2008).

van der Waals etkileşimlerinin dışında kristal yapı molekül içi ve moleküller arası zayıf etkileşimlerle kararlı durumdadır (Tablo 6.8). Tabloda verilenler dışında 4-metilfenil halkası (C1-C6) [halka merkezi kesirsel koordinatları: 0.89955(2); 0.33992(1); 0.23409(6), $C_g(3)$] ile 2-fenil halkası (C19-C24) [halka merkezi kesirsel koordinatları: $-0.0923(2)$; $0.08007(2)$; $0.38498(9)$, $C_g(4)$] olmak üzere $C_g(3) - C_g(4)^i$ arasında zayıf $\pi - \pi$ istiflenme etkileşimi vardır $\{i : [1 + x, 1 + y, z]$ 4-metilfenil halkası ve 2-fenil halkası arasındaki dik uzaklık $5.881(2)$ Å dır.

Bileşiğin kristal yapısı zayıf $C - H \cdots O$ etkileşimleri ile belirlenmiştir (Desiraju ve Steiner, 1999). Moleküller arası $C - H \cdots O$ tipi zayıf hidrojen bağı ile birbirine bağlanan moleküller kristal içinde 14 atomlu sentrosimetrik dimerik yapı oluşturacak şekilde a eksenine doğrultusunda istiflenirler (Aygün ve diğer., 1998). Bu zayıf hidrojen bağı ile oluşan dimerik yapının graf set gösterimi $R_2^2(14)$ tür (Bernstein ve diğer., 1995).

Şekil 6.6 da ORTEP3 şekli verilen $C_{22}H_{17}N_3O$ molekülündeki oksazin halkası yarım sandalye konformasyonundadır. Oksazin halkasında C11–C20–C21–O1 atomları, bu atomlarca tanımlanan en küçük kareler düzleminden 0.014 Å sapma miktarı ile düzlemseldir. C22 ve N1 atomlarının bu düzlemden yerdeğiştirme değerleri sırası ile -0.375(3) Å ve 0.308 (3) Å dır. Oksazin halkası için hesaplanan buruşma parametreleri $Q = 0.451(2)$ Å, $\theta = 126.2(2)^\circ$ ve $\phi = 92.4(3)^\circ$ dir (Cremer ve Pople, 1975). (N2/C1–C6) ve (N3/C6–C10) atomlarının oluşturduğu piridin halkaları ile oksazin halkası arasındaki dihedral açı değerleri sırası ile $79.62(9)^\circ$ ve $36.40(9)^\circ$ olarak hesaplanmıştır. N1 atomunun açılarının toplamı 334.1° olup sp^3 hibritleşmesi ile uyumludur. C22 ve C21 atomlarına bağlı H atomları aksiyal konumda olup birbirlerine göre trans konumdadır. Molekül sentrosimetriktir ve oksazin halkasındaki C21 ve C22 atomlarından dolayı iki streojenik merkeze sahiptir. Bu karbon atomlarının konfigürasyonları RS ve SR dir.

Kristal yapı, Tablo 6.18 de geometrisi verilen moleküller arası N-H...N tipi hidrojen ve van der Waals etkileşmeleriyle kararlı durumdadır. Yapı içindeki moleküller N-H...N hidrojen bağı ile uzayda Graf seti C(6) olarak tanımlanan (Bernstein ve diğer., 1995), sonsuz 1-boyutlu polimerik zincir formunda istiflenir (Şekil 6.7).

Yarı-deneysel yöntemlerden biri olan PM3 yöntemi kullanılarak elde edilen sonuçlar, kristal yapı içindeki molekülün yapısal özelliklerini tam olarak ifade edemez. Bunun nedeni; PM3 yönteminde bazı atomik orbitallerin üstüste binmelerinin ihmal edilmesi ve molekülün kristal örgü içinde ele alınmamasıdır. Ayrıca PM3 yöntemi amino gruplarındaki azotu üçgen piramit şekillenimine sahip olarak ele almaktadır.

$C_{24}H_{19}NO_6S$ molekülü için geometrik izomerini (E veya Z) belirleyen torsiyon açısı T1(N1-C16-C15-C11) dir. Bu nedenle molekülün en kararlı

konformasyonunu bulmak için T1 torsiyon açısı seçilmiştir.

$C_{24}H_{19}NO_6S$ molekülü için T1 torsiyon açısı X-ışını kırınımı sonuçlarından $0,8(5)^0$ ve PM3 yarı-deneysel yöntemle optimizasyonu sonuçlarından $-0,037^0$ bulunmuştur. Molekülün T1 torsiyon açısının değişimine göre toplam enerjisinin değişimi Tablo 6.10 ve Şekil 6.5 te verilmiştir. Buradan da T1 torsiyon açısının 0^0 komşuluğunda olduğu durumda molekülün minimum enerjiye sahip olduğu görülmekte ve bu sonuç da X-ışını sonuçlarıyla uyum içindedir. T1 torsiyon açısının değiştirilmesi ile molekül içi hidrojen bağları oluşmaktadır. Bu oluşan hidrojen bağlarının bağ uzunluğu ve bağ açısı değerlerinin incelenmesi sonucunda oluşan $C - H \cdots O$ hidrojen bağının en olası durumunun T1= -160^0 ve T1= 180^0 olduğu duruma karşılık geldiği görülmüştür. -160^0 de O6-H12 arası 1.6789 \AA , $C12 - H12 \cdots O6$ bağ açısı $146,98^0$; 180^0 de ise O6-H12 arası 1.9144 \AA , $C12 - H12 \cdots O6$ bağ açısı 124.78^0 olarak bulunmuştur. Bundan dolayı Şekil 6.5 de de görüldüğü gibi bu T1 açı değerlerinde minimumlar görülmektedir.

$C_{22}H_{17}N_3O_6$ molekülü için X-ışını kırınımı sonuçlarından elde edilen bulgularla PM3 yarı-deneysel yöntemle yapılan geometri optimizasyonu sonucu elde edilen veriler örtüşmektedir.

Tablo 7.2 $C_{22}H_{17}N_3O_6$ molekülündeki oksazin halkasının bağ uzunlukları için kristalografik ve PM3 yarı-deneysel sonuçlarının karşılaştırılması.

Atomlar	Kristalografik	PM3 yarı-deneysel
O1–C11	1.373(2) Å	1.3772 Å
O1–C22	1.449(2) Å	1.4402 Å
N1–C22	1.419(2) Å	1.4841 Å
N1–C21	1.483(2) Å	1.4950 Å
C11–C20	1.363(2) Å	1.3832 Å
C20–C21	1.520(2) Å	1.5061 Å

Tablo 7.3 $C_{22}H_{17}N_3O_6$ molekülündeki oksazin halkasının bağ açıları için kristalografik ve PM3 yarı-deneysel sonuçlarının karşılaştırılması.

Atomlar	Kristalografik	PM3 yarı-deneysel
C11–O1–C22	113.7(1) ^o	115.31 ^o
C22–N1–C21	111.5(1) ^o	112.65 ^o
C20–C11–O1	123.9(2) ^o	124.36 ^o
C11–C20–C21	119.7(1) ^o	119.83 ^o
N1–C21–C20	111.5(2) ^o	111.66 ^o
N1–C22–O1	113.4(1) ^o	112.28 ^o

KAYNAKLAR

- Arulmozhi, R., Vennila, J.P., Babu, S. M., Kavitha, H.P., Manivannan, V. (2008). 1-Naphthyl 9H-carbazole-4-sulfonate. *Acta Cryst.*, *E64*, o1208.
- Avenoza, A., Busto, J.H., Cativiela, C., Peragrina, J.M. (2002). Reactivity of (Z)-4-arylidene-5(4H)-oxazolones: [4+2] cycloaddition versus [4+3] cycloaddition/nucleophilic trapping. *Tetrahedron Letters*, *43*, 4167-4170.
- Aygün, M. (1997). *Tek kristal X-ışını kırınımı yöntemiyle C₁₂H₁₀N₄O₄S, C₁₆H₁₈ClO₂PS ve C₁₇H₁₅ClO₃ moleküllerinin kristal yapı çözümü*. Samsun: Doktora Tezi.
- Aygun, M., Işık, Ş., Öcal, N., Tahir, M. N., Kaban, Ş., Büyükgüngör, O. (1998). Thiophene-2-carbaldehyde N-(2,4-Dinitrophenyl)-N-methylhydrazone. *Acta Cryst.*, *C54*, 527-529.
- Beccalli, E.M., Clerici, F., Gelmi, M.L. (1999) 5(4H)-oxazolones. Part XIII. A new synthesis of 4-ylidene-5(4H)-oxazolones by the Stille reaction. *Tetrahedron*, *55*, 781-786.
- Bernstein, J., Davis, R. E., Shimoni, L., Chang, N.-L. (1995). Patterns in Hydrogen Bonding: Functionality and Graph Set Analysis in Crystals. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, *34*, 1555-1573.
- Clark, T. (1985). *A Handbook of Computational Chemistry*. John Wiley and Sons Inc, USA.
- Cochran, W. (1952). A relation between the signs of structure factors. *Acta Cryst.*, *5*, 65-67.
- Cochran, W. (1953). Sayre's equation and Zachariasen's method. *Acta Cryst.*, *6*, 810-811.

- Cochran, W. (1954). The determination of signs of structure factors from the intensities. *Acta Cryst.*, 7, 581-583.
- Cochran, W. (1955). Relations between the phase of structure factors. *Acta Cryst.*, 8, 473-478.
- Cochran, W. ve Woolfson, M. M. (1955). The theory of sign relations between structure factors. *Acta Cryst.*, 8, 1-12.
- Cremer, D. ve Pople, J. A. (1975). A general definition of ring puckering coordinates. *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 1354-1358.
- Cullity, B. D. (1966). *X-Işınlarının Difraksiyonu.*(A. Sümer, Çev.). Gümüşsuyu: Teknik Üniversite Matbaası.
- Delgado, P., Quiroga, J., Cobo, J., Low, J.N., Glidewell, C. (2005). Supramolecular structures of four (Z)-5-arylmethylene-2-thioxothiazolidin-4-ones: Hydrogen-bonded dimers, chains of rings and sheets. *Acta Cryst.*, C61, o477-o482.
- Delgado, P., Quiroga, J., de la Torre, J.M., Cobo, J., Low, J.N., Glidewell, C. (2006). Three substituted (Z)-5-benzylidene-2-thioxothiazolidin-4-ones: hydrogen-bonded dimers that can be effectively isolated or linked into chains either by aromatic π - π stacking interactions or by dipolar carbonyl-carbonyl interactions. *Acta Cryst.*, C62, o382-o385.
- Dewar, M. J. S. ve Thiel, W. (1977). Grand States of Molecules 38. The MNDO method approximations and parameters. *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 4899-4907.
- Dewar, M. J. S., Zoebisch, E. G., Healy, E. F., Stewart, J. J. P. (1985). AM1: A New General Purpose Quantum Mechanical Molecular Model. *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 3902-3909.
- Desiraju, G. R. ve Steiner, T. (1999). *The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology.* Oxford University Press.

- 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.
- 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. ve Frisch, A. (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.
- 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.
- Haasbroek, P. P., Oliver, D. W., Carpy, A. J. M. (2003). Evidence of the structure of 4-(40-acetoxybenzylidene)-2-methyl-5-oxazolone and its phenylpropenoic acid derivatives. *Journal of Molecular Structure*, 648, 61-67.
- Harker, D. ve Kasper, J. S. (1948). Phases of Fourier coefficient directly from crystal diffraction data. *Acta Cryst.*, 1, 70-75.
- 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.

- Karabiyık, H. ve Aygün, M. (2005). Generalized Formulation of Quantum and Classical Crystallography Using Greens Functions. *Int. J. Quantum Chem.*, *103*, 781-791,
- Karle, J. ve Hauptman, H. (1950). The phases and magnitudes of the structure factors. *Acta Cryst.*, *3*, 258-261.
- Karle, J. & Hauptman, H. (1956). Structure invariants and seminvariants four non-centrosymmetric space groups. *Acta Cryst.*, *9*, 45-55.
- Kurz, T. (2005). Synthesis of novel pyrido[2,3-e][1,3]oxazines. *Tetrahedron*, *61*, 3091-3096.
- Ladd, M. F. ve Palmer, R. A. (1985). *Structures Determination By X-Ray Crystallography*. New York: Planum Press.
- Lowe, J.P. (1993). *Quantum Chemistry* (2nd ed.). Academic Press, USA.
- Mesaik, M. A., Rahat, S., Khan, K.M., Ullah, Z., Choudhary, M.I., Murad, S., İsmail, Z., Atta-ur-Rahman, Ahmet, A. (2004). Synthesis and immunomodulatory properties of selected oxazolone derivatives. *Bioorg. Med. Chem.*, *12*, 2049-2057.
- Motherwell, W. D. S. ve Cleegg, W. (1978). *PLUTO. Program for Plotting Molecular and Crystal Structures*. University of Cambridge, England.
- Paul, S., Puja, N., Gupta, R., Loupy, A. (2004). Calcium acetate catalyzed synthesis of 4-arylidene-2-phenyl-5(4H)-oxazolones under solvent-free conditions. *Tetrahedron Letters*, *45*, 425-427.
- Roothaan, C. C. J. (1951). New developments in molecular orbital theory. *Review of modern physics*, *23*, 69-89.
- Sayre, D. (1952). The squaring method: a new method for phase determination. *Acta. Cryst.*, *5*, 60-65.

- 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 Cryst., A46*, C34.
- Stewart, J. J. P. (1989). *Journal of Computational Chemistry*, 10, 209-221.
- Stewart, J. J. P. (1990). *Reviews in Computational Chemistry*. Edited by Lipkowitz, K. B., Boyd, D. B. VCB Publishersa Inc., USA.
- Stout, G. H. ve Jensen, L. H. (1989). *X-Ray Structure Determination*. John Wiley and Sons.
- Sun, Yi-F.ve Cui, Yi-P. (2008). 2-Phenyl-4-(3,4,5-trimethoxybenzylidene)- 1,3-oxazol-5(4H)-one. *Acta Cryst., E64* , o678.
- Szatmari, I., Martinek, T.A., Lazar, L., Fülöp, F. (2003). Substituent effects in the ring-chain tautomerism of 1,3-diaryl-2,3-dihydro-1H-naphth[1,2-e] [1,3]oxazines. *Tetrahedron*, 59, 2877-2884.
- Szatmari, I., Martinek, T.A., Lazar, L., Fülöp, F. (2004). Synthesis of 2,4-diaryl-3,4-dihydro-2H-naphth[2,1-e][1,3]oxazines and study of the effects of the substituents on their ring-chain tautomerism. *Eur. J. Org.Chem* pp. 2231-2238.
- Şen, B., Öztürk, G., Alp, S., Aygün, M., Büyükgüngör, O. (2007). 2-Methoxy-4-[(5-oxo-2-phenyl-4,5-dihydro-1,3-oxazol-4-ylidene)methyl]phenyl 4-methylbenzenesulfonate' *Acta Cryst., C63*, o223-o224.
- Şen, B., Turgut, Z., Pelit, E., Aygün, M., (2008). 1,3-Di-3-pyridyl-2,3-dihydro-1H-naphth[1,2-e][1,3]oxazine. *Acta Cryst., C64*, o573 .

- Turgut, Z., Pelit, E., Köycü, A. (2007). Synthesis of New 1,3-Disubstituted-2,3-dihydro-1H-naphth- [1,2e][1,3]oxazines. *Molecules*, 12, 345-352.
- Woolfson, M. M. (1954). The statistical theory of sign relationships. *Acta Cryst.*, 7, 61-64.
- Woolfson, M. M. (1997). *An Introduction to X-ray Crystallography*. Cambridge University Press.
- Zachariasen, W. H. (1952). A new analytical method for solving complex crystal structures. *Acta Cryst.*, 5, 68-73.