

TEK KRİSTAL X-IŞINLARI KIRINIM YÖNTEMİ İLE

$C_{21}H_{22}N_2O_6 \cdot H_2O$, $C_{16}H_{21}ClO$, $C_{23}H_{19}N_7S_2$, $C_{13}H_{15}N_7S_2$ ve $C_9H_{12}N_4$

KRİSTALLERİNİN YAPI ANALİZLERİ

SİBEL DEMİR

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

T.C.

ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TEK KRİSTAL X-IŞINLARI KİRİNİM YÖNTEMİYLE

$C_{21}H_{22}N_2O_6 \cdot H_2O$, $C_{16}H_{21}ClO$, $C_{23}H_{19}N_7S_2$, $C_{13}H_{15}N_7S_2$ ve $C_9H_{12}N_4$

KRİSTALLERİNİN

YAPI ANALİZLERİ

SİBEL DEMİR

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

DANIŞMAN

PROF. DR. MUHARREM DİNÇER

SAMSUN - 2006

ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Bu çalışma jürimiz tarafından 07 /09 / 2006 tarihinde yapılan sınav ile Fizik Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Muharrem DİNÇER

Üye : Yrd. Doç. Şamil IŞIK

Üye : Doç. Dr. Ömer ANDAÇ

ONAY :

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

...../...../2006

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ÖZET

Bu çalışmada, 5-Karboksilat-5-hidroksi-4-(4-metoksibenzol)-3-(4-metoksifenil)-1,1-dimetil-4,5-dihidro-1H-payrazol-1-immonohidrat ($C_{21}H_{22}N_2O_6 \cdot H_2O$), 2- Kloro-1-(3-mesitil- 3 metilsiklobütil)- etanon ($C_{16}H_{21}ClO$), 4,4'-Dibenzil-5,5'-(piridin-2,6-diyil)-bis(3,4-dihidro- 2H-1,2,4-triazol-3 tiyon) ($C_{23}H_{19}N_7S_2$), 5,5'-piridin-2,6-diyilbis(4-etil-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-tiyon) ($C_{13}H_{15}N_7S_2$), Asetofenonaminoguanidin ($C_9H_{12}N_4$) bileşiklerinin moleküler ve kristal yapıları, tek kristal X-ışını kırınımı yöntemiyle çözülmüştür. Yapılar, SHELXS-97 (Sheldrick, 1997) programı yardımı ile direkt yöntemler kullanılarak çözülmüş ve SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) programı yardımı ile en küçük kareler yöntemi ile arıtılmıştır.

$C_{21}H_{22}N_2O_6 \cdot H_2O$ (I) bileşikteki, payrazolyum halkası zarf konformasyonuna sahiptir. Payrazoller, biyolojik aktiviteli bileşiklerin önemli sınıflarından biridir. Bazı payrazollerin önemli antimikrobiyal (Mahajan et.al., 1991), antivirüs (Baraldi et Al., 1998), ateş düşürücü (Chen & Li, 1998), böcek zehiri (Londershausen, 1996), soğuk algınlığı önleyici (Mishra et al., 1998) ve antidepresant (Bailey et al., 1985) özelliklerine sahip olduğu rapor edilmiştir. Moleküldeki iki benzen halkası arasındaki dihedral açı $82.5(6)^\circ$ dir. Monoklinik P $2_1/c$ uzay grubuna ait $C_{21}H_{22}N_2O_6 \cdot H_2O$ kristalinin birim hücre parametreleri ve arıtım sonunda ulaşılan bazı değerler: $a= 16.5325(8) \text{ \AA}$, $b= 16.0283(11) \text{ \AA}$, $c= 7.8717(4) \text{ \AA}$, $\beta= 94.896(4)^\circ$, $V= 2078.3(2) (\text{ \AA}^3)$, $Z=4$, $D_x=1.331 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu= 0.10\text{mm}^{-1}$, $R=0.047$, $wR=0.130$, $S=1.02$ 'dir.

$C_{16}H_{21}ClO$ (II), bileşikteki siklobütan karboksilik asit türevleri antidepresant aktiviteleri ve likit kristal özelliklerine sahiptir (Dehmlow & Schmidt, 1990; Escaler et al., 1977). α - haloketonlar, (I) bileşiği gibi, farklı amaçlar için özellikle heterosilik maddelerin sentezinde kullanılır (Çukurovalı et al., 2002; Gommper & Christmann, 1959). Molekülümüz düzlemsel değildir. Bu çalışmadaki $C_2 / C_3 / C_4$ düzlemiyle $C_4 / C_1 / C_2$ düzlemi arasındaki dihedral açı $23.8(3)^\circ$ dir. Monoklinik P $2_1/c$ uzay grubuna ait $C_{16}H_{21}ClO$ kristalinin birim hücre parametreleri ve arıtım sonunda ulaşılan bazı değerler: $a= 8.3808(17)\text{ \AA}$, $b= 15.236(4)\text{ \AA}$, $c= 12.472(3)\text{ \AA}$, $\beta= 112.173(15)^\circ$, $V= 1474.8(6) (\text{ \AA}^3)$, $Z=4$, $D_x=1.192\text{Mg m}^{-3}$, $\mu= 0.25\text{mm}^{-1}$, $R=0.070$, $wR=0.195$, $S=0.96$ 'dir.

$C_{23}H_{19}N_7S_2$ (III) bileşiği, asimetrik birimde birbirinden bağımsız olan iki molekül içerir. 1,2,4-triazol ve türevleri bileşiklerin biyolojik aktivitelerinin en önemlilerinden birini gösterir, geniş bir aktivite spektrumuna sahiptir. Antibakteriyel, ateş düşürücü, antivirüs, antidepresant, antihipertansiyon, analjezik, ve hipoglisemik özellikler içerir (Abbas et al., 2005; Koparır et al., 2005; Holla et al., 1998). Bu bileşik ketoamin tautomerik formda görülür. Triklirik P -1 uzay grubuna ait $C_{23}H_{19}N_7S_2$ kristalinin birim hücre parametreleri ve arıtım sonunda ulaşılan bazı değerler: $a=10.6469(7)$ Å, $b=10.8127(7)$ Å, $c=21.9501(13)$ Å, $\alpha=89.500(5)^\circ$, $\beta=89.496(5)^\circ$, $\gamma=61.774(5)^\circ$, $V=2226.3(2)$ (Å³), $Z=4$, $D_x=1.365$ Mg m⁻³, $\mu=0.27$ mm⁻¹, $R=0.038$, $wR=0.093$, $S=0.90$ 'dir.

$C_{13}H_{15}N_7S_2$ (IV) bileşiği üç aromatik halka içerir. İki triazol halkası merkez piridin halkasından sırasıyla $11.7(2)^\circ$ ve $41.8(1)^\circ$ sapmıştır. Kristal paketlenmesi molekül içi N-H...N ve N-H...S hidrojen bağı içerir. Monoklinik P 2₁/c uzay grubuna ait $C_{13}H_{15}N_7S_2$ kristalinin birim hücre parametreleri ve arıtım sonunda ulaşılan bazı değerler: $a=6.7330(6)$ Å, $b=18.4906(13)$ Å, $c=12.3576(12)$ Å, $\beta=100.162(8)^\circ$, $V=1514.4(2)$ (Å³), $Z=4$, $D_x=1.463$ Mg m⁻³, $\mu=0.36$ mm⁻¹, $R=0.055$, $wR=0.163$, $S=0.98$ 'dir.

$C_9H_{12}N_4$ (V), guanidrazonlar (alkilenaminoguanidinler, karboksimideamide hidrazonlar, diaminometilen hidrazonlar) aminoguanidinlerle okzo bileşiklerinin yoğunlaşmış ürünleridir. Bileşiklerin bu sınıfı uzun zamandır bilinmektedir (Thiele,1892) ve birçok örnekler için farklı farmakolojik aktivitelerin geniş bir çeşidinden dolayı önemli olduğu düşünülür (Richter et al., 1993; Schleuder et al., 1993). Bileşik C=N çift bağı etrafında E konfigürasyonundadır. Kristal paketlenmesi molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağı etkileşimleriyle sağlanmıştır. Ortorombik P b c a uzay grubuna ait $C_9H_{12}N_4$ kristalinin birim hücre parametreleri ve arıtım sonunda ulaşılan bazı değerler: $a=8.2673(9)$ Å, $b=9.0198(7)$ Å, $c=26.565(2)$ Å, $V=1981(3)$ (Å³), $Z=8$, $D_x=1.182$ Mg m⁻³, $\mu=0.076$ mm⁻¹, $R=0.089$, $wR=0.124$, $S=1.026$ 'dir.

Anahtar Kelimeler: payrazol, piridin, triazol .

ABSTRACT

In this thesis, molecular and crystal structures of 5-Carboxylato-5-hydroxy-4-(4-methoxybenzoyl)-3-(4-methoxyphenyl)-1,1-dimethyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-iummonohydrate ($C_{21}H_{22}N_2O_6 \cdot H_2O$), 2-Chloro-1-(3-mesityl-3-methylcyclobutyl)-ethanone ($C_{16}H_{21}ClO$), 4,4'-Dibenzyl-5,5'-(pyridine-2,6-diyl)-bis(3,4-dihydro-2H-1,2,4-triazole-3-tion) ($C_{23}H_{19}N_7S_2$), 5,5'-pyridine-2,6-diylbis(4-ethyl-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazole-3-thione) ($C_{13}H_{15}N_7S_2$) and 2-(1-phenylethylideneamino)guanidin ($C_9H_{12}N_4$) were elucidated by single crystal X-ray diffraction method. The structures have been solved by using direct methods with the program SHELXS-97 (Sheldrick, 1997) and refined by using least squares refinement with the program SHELXL-97 (Sheldrick, 1997).

In the title compound, $C_{21}H_{22}N_2O_6 \cdot H_2O$ (I), the pyrazolium ring is in an envelope conformation. Pyrazoles are one of the important classes of biologically active compounds. Some pyrazoles have been reported to possess significant antimicrobial (Mahajen et. al., 1991), antiviral (Baraldi et. al., 1998), antifungal (Chen & Li, 1998), pesticidal (Londershousen, 1996), antihistaminic (Mishra et.al., 1998) and antidepressant activities (Bailey et. al., 1985). The two benzene rings in the molecule form a dihedral angle of $82.5(6)^\circ$. Parameters related to unit cell and crystallographic refinement process of crystal structure of $C_{21}H_{22}N_2O_6 \cdot H_2O$ adopted monoclinic $P 2_1/c$ space group are given as follows:

$a = 16.5325(8) \text{ \AA}$, $b = 16.0283(11) \text{ \AA}$, $c = 7.8717(4) \text{ \AA}$, $\beta = 94.896(4)^\circ$, $V = 2078.3(2) (\text{ \AA}^3)$, $Z = 4$, $D_x = 1.331 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu = 0.10 \text{ mm}^{-1}$, $R = 0.047$, $wR = 0.130$, $S = 1.02$.

The title compound, $C_{16}H_{21}ClO$ (II), has a non-planar configuration. It has been shown that 3-substituted cyclobutane carboxylic acid derivatives have antidepressant activities and liquid crystal properties (Dehmlow & Schmidt, 1990; Escaler et al., 1977). Substituted α -haloketones, like title substance, are used for different purposes, especially in the synthesis of heterocyclic substances (Çukurovalı et al., 2002; Gommper & Christmann, 1959). In this study, the dihedral angle between the $C_4 / C_1 / C_2$ plane and the $C_2 / C_3 / C_4$ plane is $23.8(3)^\circ$. Parameters related to unit cell and crystallographic refinement process of crystal structure of $C_{16}H_{21}ClO$ adopted monoclinic $P 2_1/c$ space group are given as follows: $a = 8.3808(17) \text{ \AA}$, $b = 15.236(4) \text{ \AA}$,

$c= 12.472(3)\text{\AA}$, $\beta= 112.173(15)^\circ$, $V= 1474.8(6) (\text{\AA}^3)$, $Z=4$, $D_x=1.192\text{Mg m}^{-3}$, $\mu=0.25\text{mm}^{-1}$, $R=0.070$, $wR=0.195$, $S=0.96$.

The asymmetric unit of the compound, $C_{23}H_{19}N_7S_2$ (III), contains two independent molecules in the asymmetric unit. 1,2,4-triazoles and its derivatives represent one of the most biologically active classes of compounds, possessing a wide spectrum of activities, including antibacterial, antifungal, antiviral, antiinflammatory, anticonvulsant, antidepressant, antihypertensive, analgesic, and hypoglycemic properties (Abbas et al., 2005; Koparir et al., 2005; Holla et al., 1998). This compound adopts the ketoamine tautomeric form. Parameters related to unit cell and crystallographic refinement process of crystal structure of $C_{23}H_{19}N_7S_2$ adopted triclinic $P\bar{1}$ space group are given as follows: $a= 10.6469(7) \text{\AA}$, $b=10.8127(7) \text{\AA}$, $c=21.9501(13) \text{\AA}$, $\alpha=89.500(5)^\circ$, $\beta=89.496(5)^\circ$, $\gamma=61.774(5)^\circ$, $V=2226.3(2) (\text{\AA}^3)$, $Z=4$, $D_x=1.365\text{Mg m}^{-3}$, $\mu =0.27\text{mm}^{-1}$, $R=0.038$, $wR=0.093$, $S=0.90$.

The compound, $C_{13}H_{15}N_7S_2$ (IV), contains three aromatic rings. The two triazole rings are twisted away from the central pyridine ring by $11.7(2)^\circ$ and $41.8(1)^\circ$, respectively. The crystal packing is controlled by intramolecular N-H...N and N-H...S hydrogen bonds. Parameters related to unit cell and crystallographic refinement process of crystal structure of $C_{13}H_{15}N_7S_2$ adopted monoclinic $P 2_1/c$ space group are given as follows: $a=6.7330(6)\text{\AA}$, $b=18.4906(13)\text{\AA}$, $c=12.3576(12)\text{\AA}$, $\beta=100.162(8)^\circ$, $V=1514.4(2) (\text{\AA}^3)$, $Z=4$, $D_x=1.463\text{Mg m}^{-3}$, $\mu =0.36 \text{mm}^{-1}$, $R=0.055$, $wR=0.163$, $S=0.98$.

The compound, $C_9H_{12}N_4$ (V), Guanyldrazones (alkylenaminoguanidines, carboximideamidehydrazones, diaminomethylene hydrazones) are condensation products of oxo- compounds with aminoguanidines. This class of compounds has been known for a long time (Thiele, 1892) and is of considerable interest due to a wide variety of different pharmacological activities found for many representatives (Richter et al., 1993; Schleuder et al., 1993). The title compound is in the E configuration at the C=N double bond. The crystal packing is mainly stabilized by intramolecular and intermolecular hydrogen - bonding interactions. Parameters related to unit cell and crystallographic refinement process of crystal structure of $C_9H_{12}N_4$ adopted orthorhombic $P b c a$ space group are given as follows: $a=8.2673(9)\text{\AA}$, $b=9.0198(7)\text{\AA}$,

$c=26.565(2)\text{\AA}$, $V=1981(3)\text{ (\AA}^3\text{)}$, $Z=8$, $D_x=1.182\text{Mg m}^{-3}$, $\mu =0.076\text{ mm}^{-1}$, $R=0.089$,
 $wR=0.124$, $S=1.026$.

Key Words: pyrazol, pyridine, triazole .

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimimin her aşamasında bilgi ve önerileri ile çalışmalarına yön veren ve her konuda destek olan değerli tez danışmanı hocam Sayın Prof. Dr. Muharrem DİNÇER' e;

Fikir ve görüşleri ile her zaman yanımızda olan hocam Sayın Prof. Dr. Orhan BÜYÜKGÜNGÖR' e;

Çalışmalarım sırasında yardımlarını gördüğüm arkadaşlarım Serap YAZICI' ya ve Hakan BİNGÖL' e;

Maddi ve manevi desteklerini karşılıksız olarak hiçbir zaman esirgemeyen çok değerli, aileme tüm kalbim ile teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
TABLolar DİZİNİ	x
1.GİRİŞ	1
2. X-IŞINLARI İLE MADDELERİN ETKİLEŞMESİ	3
2.1. X-Işınının Seçimi	3
2.2. X-Işınının soğurulması ve filtrelenmesi	3
2.3. X-Işını Kırınımı ve Bragg yansıması	5
3. VERİ TOPLAMA VE DEĞERLENDİRME	8
3.1. STOE IPDS II Difraktometresi	8
3.2. Gonyometre	11
3.3. Alan Dedektörleri	13
3.4. Veri Toplama Süreci	14
3.5. X-Işınları Şiddetini Etkileyen Faktörler	15
3.5.1. Lorentz Faktörü Düzeltmesi	15
3.5.2. Polarizasyon Düzeltmesi	16
3.5.3. Sıcaklık Faktörü Düzeltmesi	17
3.5.4. Soğurma Faktörü Düzeltmesi	17
4. KRİSTAL YAPI ÇÖZÜM METODLARI	19
4.1. Elektron Yoğunluğu Fonksiyonu	19
4.2. Patterson Yöntemi	21
4.3. Direkt Yöntemler	23
4.4. Ağır Atom Yöntemi	24
5. KRİSTAL YAPI ARITIM METODLARI	25
5.1. Kristal Yapıların Doğruluk Derecesi	25
5.2. Elektron Yoğunluğu Sentezi Yöntemi İle Arıtım İşlemi	28
5.3. En Küçük Kareler Yöntemi ile Arıtım İşlemi	30

6. DENEYSSEL ÇALIŞMALAR	34
6.1. C₂₁H₂₂N₂O₆ .H₂O Kristali	34
6.1.1. C₂₁H₂₂N₂O₆ .H₂O Kristalinin Elde Edilişi	34
6.1.2. C₂₁H₂₂N₂O₆ .H₂O Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı	35
6.2. C₁₆H₂₁ClO Kristali	43
6.2.1. C₁₆H₂₁ClO Kristalinin Elde Edilişi	43
6.2.2. C₁₆H₂₁ClO Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı	43
6.3. C₂₃H₁₉N₇S₂ Kristali	50
6.3.1. C₂₃H₁₉N₇S₂ Kristalinin Elde Edilişi	50
6.3.2. C₂₃H₁₉N₇S₂ Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı	51
6.4. C₁₃H₁₅N₇S₂ Kristali	59
6.4.1. C₁₃H₁₅N₇S₂ Kristalinin Elde Edilişi	59
6.4.2. C₁₃H₁₅N₇S₂ Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı	60
6.5. C₉H₁₂N₄ Kristali	66
6.5.1. C₉H₁₂N₄ Kristalinin Elde Edilişi	66
6.5.2. C₉H₁₂N₄ Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı	66
7. SONUÇ	72
KAYNAKLAR	74
ÖZGEÇMİŞ	77

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Aynı element için karakteristik pikleri ile bir X-ışını spektrumu ve dalga boyunun fonksiyonu olarak soğurma katsayısı eğrisi	4
Şekil 2.2. β filtresi kullanılmış bir ışımının spektrumu	4
Şekil 2.3. Yansımanın gerçekleştiği paralel düzlemler	6
Şekil 3.1. STOE IPDS II Görüntü Tabakalı Difraktometresinin dış kısımları	8
Şekil 3.2. STOE IPDS II nin detayları	9
Şekil 3.3. Difraktometredeki temel kısımlar	10
Şekil 3.4. STOE IPDS II cihazında numune konumlandırılmasını gösteren kesit	12
Şekil 3.5. İki Eksenli Gonyometre	13
Şekil 3.6. İncelenecek kristalin en uygun konumu	15
Şekil 6.1.1. $C_{21}H_{22}N_2O_6 \cdot H_2O$ molekülünün kimyasal şekli	34
Şekil 6.1.2 $C_{21}H_{22}N_2O_6 \cdot H_2O$ molekülünün OrtepIII şekli	37
Şekil 6.1.3. $C_{21}H_{22}N_2O_6 \cdot H_2O$ molekülünün PLUTON paket çizimi	37
Şekil 6.2.1 $C_{16}H_{21}ClO$ molekülünün kimyasal diyagramı	43
Şekil 6.2.2 $C_{16}H_{21}ClO$ molekülünün OrtepIII şekli	46
Şekil 6.2.3. $C_{16}H_{21}ClO$ molekülünün PLUTON paket çizimi	46
Şekil 6.3.1 $C_{23}H_{19}N_7S_2$ molekülünün kimyasal diyagramı	50
Şekil 6.3.2 $C_{23}H_{19}N_7S_2$ molekülünün OrtepIII şekli	53
Şekil 6.3.3. $C_{23}H_{19}N_7S_2$ molekülünün birim hücre içindeki PLUTON paket çizimi	53
Şekil 6.4.1 $C_{13}H_{15}N_7S_2$ molekülünün kimyasal diyagramı	59
Şekil 6.4.2 $C_{13}H_{15}N_7S_2$ molekülünün OrtepIII şekli	62
Şekil 6.4.3. $C_{13}H_{15}N_7S_2$ molekülünün birim hücre içindeki ORTEP paket çizimi	62
Şekil 6.5.1 $C_9H_{12}N_4$ molekülünün kimyasal diyagramı	66
Şekil 6.5.2 $C_9H_{12}N_4$ molekülünün OrtepIII şekli	69

TABLolar DİZİNİ

Tablo 6.1.1. $C_{21}H_{22}N_2O_6 \cdot H_2O$ Kristaline ait kristal verileri, data toplama ve arıtım değerleri	36
Tablo 6.1.2. $C_{21}H_{22}N_2O_6 \cdot H_2O$ kristaline ait hidrojen atomu dışında ki atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri.	38
Tablo 6.1.3. $C_{21}H_{22}N_2O_6 \cdot H_2O$ kristalindeki hidrojen atomlarının kesirsel koordinatları ve izotropik sıcaklık parametreleri	39
Tablo 6.1.4. $C_{21}H_{22}N_2O_6 \cdot H_2O$ molekülüne ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve torsiyon açıları	41
Tablo 6.1.5. $C_{21}H_{22}N_2O_6 \cdot H_2O$ Kristali için hidrojen bağlanma geometrisi (Å, °)	42
Tablo 6.2.1. $C_{16}H_{21}ClO$ Kristaline ait kristal verileri, data toplama ve arıtım değerleri	45
Tablo 6.2.2. $C_{16}H_{21}ClO$ kristaline ait hidrojen atomu dışında ki atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri	47
Tablo 6.2.3. $C_{16}H_{21}ClO$ kristalindeki hidrojen atomlarının kesirsel koordinatları ve izotropik sıcaklık parametreleri	48
Tablo 6.2.4. $C_{16}H_{21}ClO$ molekülüne ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve torsiyon açıları	49
Tablo 6.3.1. $C_{23}H_{19}N_7S_2$ Kristaline ait kristal verileri, data toplama ve arıtım değerleri	52
Tablo 6.3.2. $C_{23}H_{19}N_7S_2$ kristaline ait hidrojen atomu dışında ki atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri	54
Tablo 6.3.3. $C_{23}H_{19}N_7S_2$ kristalindeki hidrojen atomlarının kesirsel koordinatları ve izotropik sıcaklık parametreleri	57
Tablo 6.3.4. $C_{23}H_{19}N_7S_2$ Kristali için hidrojen bağlanma geometrisi (Å, °)	58
Tablo 6.4.1. $C_{13}H_{15}N_7S_2$ Kristaline ait kristal verileri, data toplama ve arıtım değerleri	61
Tablo 6.4.2. $C_{13}H_{15}N_7S_2$ kristaline ait hidrojen atomu dışında ki atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri	63
Tablo 6.4.3. $C_{13}H_{15}N_7S_2$ kristalindeki hidrojen atomlarının kesirsel koordinatları ve izotropik sıcaklık parametreleri	64

Tablo 6.4.4. $C_{13}H_{15}N_7S_2$ Kristali için hidrojen bağlanma geometrisi ($\text{\AA},^\circ$)	65
Tablo 6.5.1. $C_9H_{12}N_4$ Kristaline ait kristal verileri, data toplama ve arıtım değerleri	68
Tablo 6.5.2. $C_9H_{12}N_4$ kristaline ait hidrojen atomu dışında ki atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri	69
Tablo 6.5.3. $C_9H_{12}N_4$ kristalindeki hidrojen atomlarının kesirsel koordinatları ve izotropik sıcaklık parametreleri	70
Tablo 6.5.4 $C_9H_{12}N_4$ Kristali için hidrojen bağlanma geometrisi ($\text{\AA},^\circ$)	71

1.GİRİŞ

Katı cisimler doğada iki şekilde bulunurlar: Amorf ve kristal. Atom, molekül veya atom ve molekül gruplarının uzayda üç boyutta periyodik olarak düzenlenerek birikmiş hallerine kristal denir. Eğer katı madde içinde böyle periyodik bir dizilme yoksa ona amorf denir.

Kristallerin düzgün ve belli açılarla birbirine bağlı dış yüzeyleri vardır. Bu özellikleri jeologlarca minerallerin tanınmasında kullanılmıştır. Tuğlalar gibi birtakım yapı birimlerinin düzenli bir şekilde yığılmaları sonucunda kristalin dışında gördüğümüz düzgün yüzeylerin meydana geldiğini 1784 de Abbe Haüy bulmuştur. Haüy, 1700 yılların sonu 1800 lü yılların başında yaşamıştır, kristalleri belirli geometrik şekillere göre matematiksel olarak sınıflandırmıştır. Christian Westfeld (1746–1823) birim hücre kavramını ortaya koymuştur. Christian Weiss (1780-1856) kristalleri bugün hala kullanılan farklı kristal sistemlerine ayırmıştır. 1895 de Röntgen ışınlarının keşfi ile kristallerin incelenmesinde yeni bir yöntem kazanılmıştır. Bu buluş ile X-ışınlarının dalga karakterinde olduğu ortaya çıktığı gibi, kristallerin X-ışını demeti karşısında üç boyutlu optik bir ağ gibi davrandığı hem teorik hem de deneysel olarak ispatlanarak kristal yapı tayininde de yeni bir yöntem bulunmuş oldu. Bu gelişme sayesinde kristalografi, optik ağın üç doğrultudaki ağ sabitlerini yani örgü parametrelerini ve bu örgü parametreleriyle belirlenen birim hücre içerisindeki atomların konumlarını bularak, maddenin atomik düzeyde yapısının araştırılmasına olanak sağlamıştır.

Bu çalışmada, 5-Karboksilat-5-hidroksi-4-(4-methoksibenzoyil)-3-(4-methoksi fenil)-1,1-dimetil-4,5-dihidro-1H-payrazol-1-iummonohidrat ($C_{21}H_{22}N_2O_6 \cdot H_2O$), 2-Kloro-1-(3-mesitil-3 metilsiklolobutil)- etanon ($C_{16}H_{21}ClO$), 5,5'-piridin-2,6-diyilbis(4-benzil-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-tiyon) ($C_{23}H_{19}N_7S_2$), 5,5'-piridin-2,6-diyilbis(4-etil-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-tiyon) ($C_{13}H_{15}N_7S_2$), 2-(1-feniletildeneamino) guanidin ($C_9H_{12}N_4$) bileşiklerinin X-ışınları kırınımıyla kristal yapıları incelenmiştir.

İncelenen yapıların tek kristalleri Erciyes ve Fırat Üniversiteleri, Fen ve Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü Organik Kimya Araştırma Laboratuvarında sentezlenmiş ve tek kristalleri elde edilmiştir. Elde edilen tek kristallere ait X-ışını kırınım şiddetleri,

Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümünde bulunan kristalografi laboratuvarındaki STOE IPDS II difraktometresiyle toplanmıştır. Veri toplama işlemi bittiğinde, kristale ait örgü parametreleri, kristal sistemi ve uzay grubu belirlenmiştir. Toplanan tüm şiddet verileri Shelxs-97 (Sheldrick, 1997) kristal yapı çözme programıyla direkt yöntemler kullanılarak çözülmüş ve atomik parametreler ise Shelxl-97 (Sheldrick, 1997) kristal yapı arıtım programı ile en küçük kareler ve fark-fourier yöntemleri uygulanarak arıtılmıştır.

Bu çalışmada yer alan kristal yapılara ait moleküler şekillerin çizimi ve geometrik hesaplamalarda ORTEPIII (Burnet ve Johnson, 1996) programı kullanılmıştır. Kimyasal diyagramlar için CHEMWIN (SoftShell International Ltd.) programından yararlanılmıştır.

2. X-IŞINLARI İLE MADDELERİN ETKİLEŞMESİ

2.1. X-Işınının Seçimi

Kırınım verisi toplarken kullanılacak ışımının seçimi bir çok etkene dayanır. Bakır K_{α} 'sı (CuK_{α}) organik moleküllerin incelenmesinde uzun zamandır kullanılan bir ışımadır ve fotografik olarak kaydedilen kırınım verileri için hala en kullanışlı olanıdır.

İkinci yaygın ışımaya seçimi ise Molibden K_{α} (MoK_{α}) dır. Bu, oldukça girişken bir ışımadır ve fotografik film yöntemine uyarlanması mümkün olduğu gibi, genellikle difraktometrelerde kullanılan ışımaya türüdür (Omar, 1975).

Protein kristalografisinde ise atom numaraları daha büyük olan Fransiyum ve Rutenyum gibi elementlerden elde edilen X-ışınları kullanılır. Kısaca, kristali incelerken kullanılacak olan X-ışınının seçimi uygulanan metoda, kullanılan detektöre ve incelenen kristalin birim hücre boyutlarına bağlı olarak yapılır.

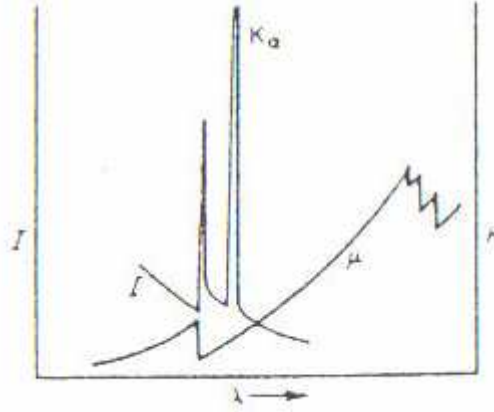
2.2. X-Işınlarının Soğurulması ve Filtrelenmesi

Kırınım olayında kullanılacak olan ışınlar olabildiğince tek renkli yani tek dalga boylu olmalıdır. Bunun nedenine daha sonraki bölümde değinilecektir. K_{α} çizgileri bu gereksinimi yerine getirir fakat K_{β} çizgilerinin de ona eşlik etmeleri durumu sıkıntı vericidir. Filtreleme adı verilen işlem sayesinde K_{α} dan çok az kayıp vererek K_{β} çizgilerinden kurtulmak mümkündür.

X-ışınının bir katı tarafından soğurulması, diğer soğurulma olayları ile aynıdır.

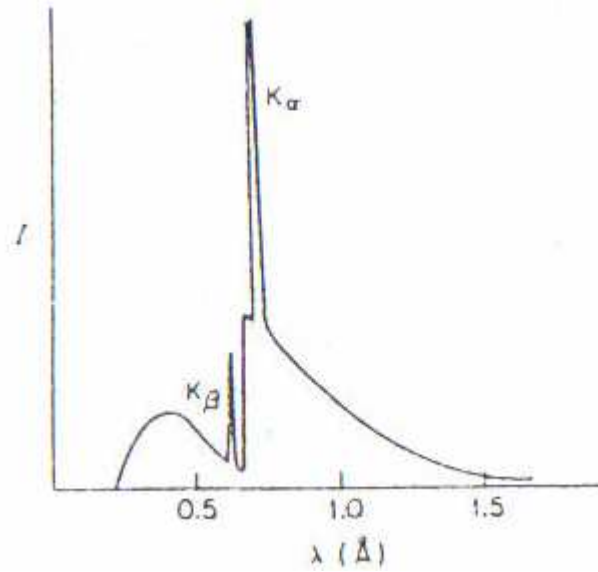
$$I = I_0 e^{-\mu\tau} \quad (2.1)$$

Bu ifade, bir madde tarafından soğurulan X-ışınının maddeden çıkıştaki şiddetini verir. Burada μ maddeye ait çizgisel soğurma sabiti ve τ katıdan geçiş sırasında kat edilen mesafedir. Eğer verilen element için λ ya göre bir μ grafiği çizilecek olursa, keskin atlamalarla bağlanan bir grafik görülür.



Şekil 2.1. Aynı element için karakteristik pikleri ile bir X-ışını spektrumu ve dalga boyunun fonksiyonu olarak soğurma katsayısı eğrisi

Bu keskin atlamalar, soğurulma sınırlarıdır ve gelen kuantumlu X-ışınlarının elektronu atomik orbitalinin dışına çıkarabilmek için gereken enerjiye tam olarak sahip olduğu dalga boylarında meydana gelir. Özellikle bir elementin K soğurma sınırı bu elementin K_{β} çizgilerinin kısa dalga boyu kenarına kadar uzanır. Karakteristik çizgiler gibi soğurma sınırı da Z 'nin azalması ile çok uzun dalga boyları için kayma gösterir. Z atom numaralı bir elementin K_{β} çizgilerini filtrelemek için $Z-1$ atom numaralı element kullanılır. Şekil 2.2., Molibden ($Z=42$) ışınması için Niobiyum ($Z=41$) elementinin β filtresi olarak kullanılması sonucunda elde edilen ışınma spektrumunu göstermektedir.

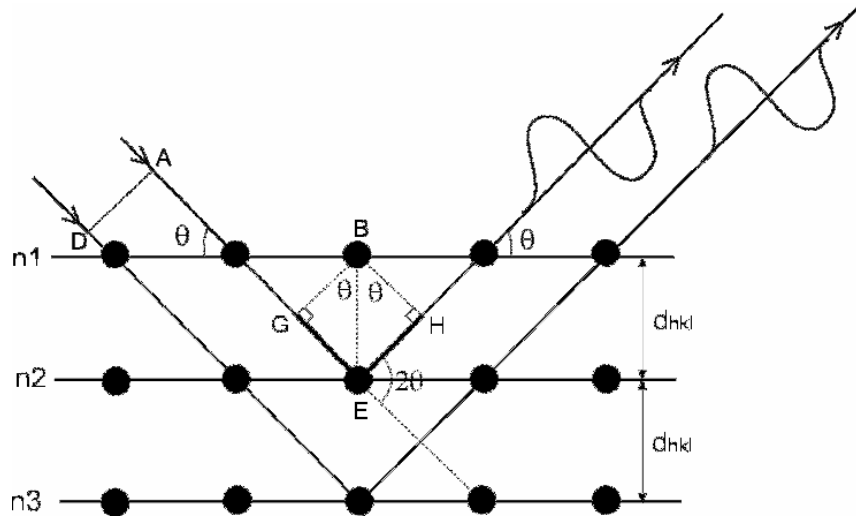


Şekil 2.2. β filtresi kullanılmış bir ışınmanın spektrumu

Tek dalga boylu (tek renkli) X-ışınları elde etmenin bir diğer yolu da kristal bir monokromatör kullanmaktır. Bu durumda X-ışınları tüpünden gelen demet uygun bir maddenin tek kristalinden kırınımına uğratılır. X-ışını kırınımı olayının doğası gereği, verilen kristal yerleşiminden dalga boyunun çok sınırlı bir bandı ortaya çıkar ve sonuç olarak kırılan demet neredeyse tek renkli hale gelir. Prensipinde oldukça seçkin bir yöntem olan bu yöntem bazı avantajlı durumlara da sahiptir, bunlardan biri de veri toplama sürecinde meydana gelen şiddet kayıplarıdır. Tüm bunlara rağmen kristal monokromatörlerin difraktometrelerde kullanımı oldukça yaygındır.

2.3. X-ışını Kırınımı-Bragg Yasası

Kristallerden X-ışını kırınımı 1912 de Max von Laue tarafından gözlemlendi. X ışınları 1895 de Roentgen tarafından keşfedilmiş olmasına rağmen kırınım deneyine kadar doğaları anlaşılamamıştı. Fakat X-ışınlarının bir kristalden kırınımına uğratılması deneyi ile hem dalga hem de parçacık karakterleri de anlaşılmış oldu. X-ışını kırınımı deneyleri sürerken, W. L. Bragg, olağan yansımaya olan benzerliğine dikkat etti ve kırınım için örgüdeki düzlemlerden yansımada olduğu gibi basit bir bağıntı elde etti. Bağıntıyı tanımlamak için n_1 ve n_2 paralel düzlemlerinin üzerine düşen bir X-ışını demetini düşünelim. Gelen A ve D ışınları düzlemlerle θ açısı yapar. B ve E deki elektronlar gelen demetin titreşen elektrik alanı tarafından titreşmeye zorlanır ve titreşen yükler olarak tüm yönlerde ışımaya yaparlar. Özel bir durum için, ikincil demetler de paralel düzlemlerle θ açısı yapacak şekilde yansıyacaktır. Eğer dalgalar bu ışınlarla temsil edilebiliyorsa, kırılan demet en büyük şiddete sahip olacaktır.



Şekil 2.3. Yansımanın gerçekleştiği paralel düzlemler

B den G ve H' a çizilen diklere göre, **Hata! Düzenleme alan kodlarından nesnel oluşturulamaz.**ve **Hata! Düzenleme alan kodlarından nesnel oluşturulamaz.**açıları θ ya eşittir. Bu sebeple $AC = BC$ olacaktır. 1θ ve 2θ dalgalarının tepe-tepe uzaklıkları düşünüldüğünde ise yol farkı

$$GE + EH = 2GE \quad (2.2)$$

olacaktır. n 'in bir tamsayı olduğu ve şekilden de $GE = d \sin\theta$ de göz önüne alındığında,

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (2.3)$$

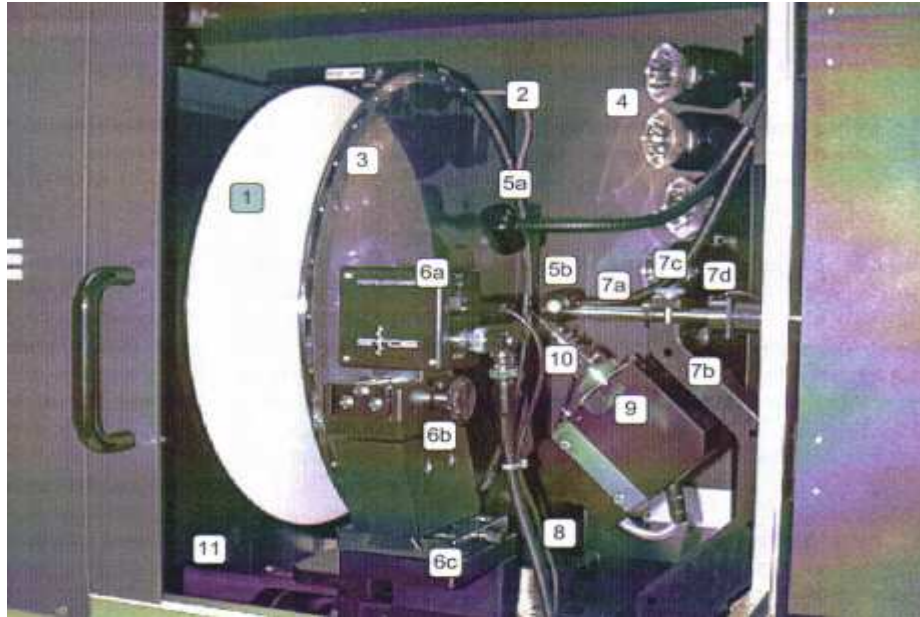
olarak Bragg yasası elde edilir. Yansıma süreci, sabit kristal düzlemleri ile θ açısı yapan gelen ve yansıyan demetler cinsinden bu şekilde tanımlanabilir.

Tanım olarak kısaca, tek renkli bir X-ışını demeti bir kristalin yüzeyine düştüğünde o kristalin atomlarının paralel düzlemleri tarafından saçılırlar. Her düzlem X-ışınının yalnızca küçük bir oranını yansıtır ve yansıma sadece gelme açısına uygun değerler aldığında meydana gelir. Bu değerler kristalin örgü sabitine ve gelen ışığın dalga boyuna bağlıdır. Atomların paralel düzlemleri tarafından yansıtılan ışınlar kuvvetlendirici girişim yapacak şekilde üst üste geldikleri zaman kırınım oluşur.

Bragg yasası bağıntısında görülen n terimi yansımanın mertebesini gösterir ve yansıyan ışığın şiddeti n büyüdükçe azalır. λ bağımsız olarak belirlenebildiğinden ve θ açısı yansıma deneyinde doğrudan ölçülebildiğinden, düzlemler arası uzaklık d yi hesaplamak için Bragg eşitliği kullanılır. $\sin\theta$, 1 den büyük olamayacağı için kırınım deneyinde kullanılabilen X-ışınlarının dalga boyu $\lambda \leq 2d$ ile sınırlıdır.

Şekil 3.1. deki kısımlar kısaca şöyledir (Stoe & Cie, 2002):

- 1a: Gonyometre ve tarayıcıyı barındıran ve ışılardan koruyan kapak
- 1b: Kilitli kapak
- 1c: Kristali aydınlatma düğmesi
- 1d: Ana yönelim düzlemi
- 1e: X-ışını tüpünü barındıran yuva
- 1f: X-ışını gönderici
- 1g: Gönderici ışığı
- 1h: Monokromatör
- 1i: Güvenlik devresi (sigorta)
- 2: Çalışma alanı
- 3: Sistemi barındıran raf
- 4: Difraktometrenin kontrol edildiği ana bilgisayar sistemi
- 5: Şalterli ana birim
- 6: Toz filtreli fan
- 7: Çekmece
- 8: Jeneratör
- 9: Acil durum kapatma düğmesi

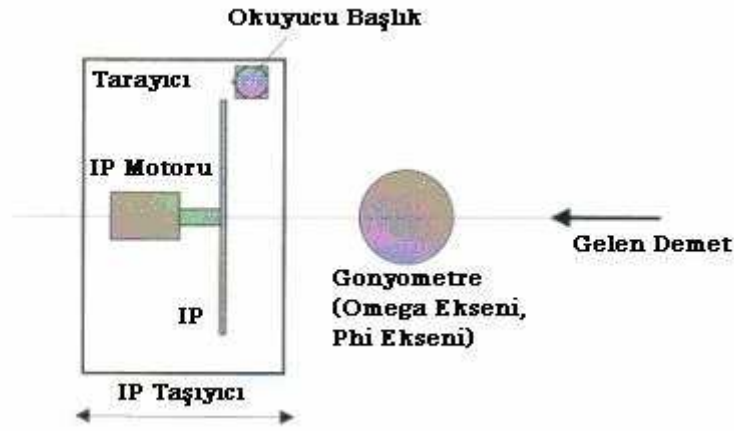


Şekil 3.2. STOE IPDS II nin detayları

Difraktometrenin detayları:

- 1: Görüntü tabakası
- 2: Okuyucu başlık
- 3: Birincil demeti durdurma tabakası
- 4: Silme ışıkları
- 5: Kristali aydınlatan iki ışık kaynağı
- 6: Video kamera
- 7: Kolimatör
- 8: Omega halkası
- 9: Phi halkası
- 10: Gonyometre başlığı
- 11: Görüntüleme tabakası taşıyıcı

Difraktometrenin en önemli parçası 34 cm yarıçapındaki görüntü tabakasıdır. Görüntü tabakası 0.3 mm kalınlığında BaFBr: Eu⁺² tabakasından oluşmuştur.



Şekil 3.3. Difraktometredeki temel kısımlar

STOE IPDS II, 5 ana motor ile donatılmıştır.

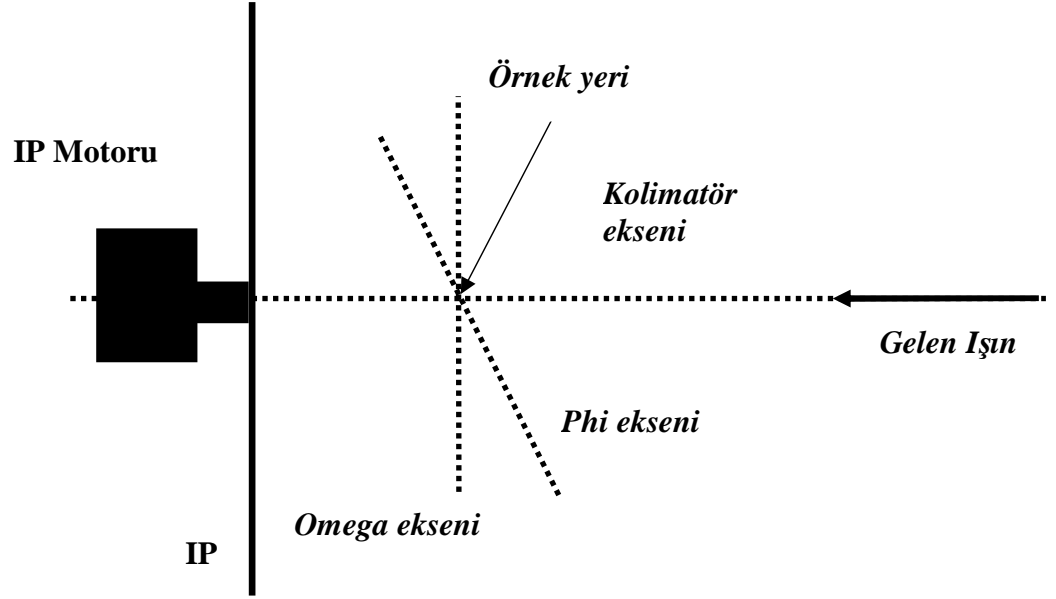
- 1- Omega çemberi
- 2- Phi çemberi
- 3- Görüntü tabakası taşıyıcı
- 4- Görüntü tabakası motoru
- 5- Okuyucu başlık sürücüsü

Omega ve Phi çemberleri gonyometrenin parçalarıdır ve incelenecek kristalin yansıma konumuna getirilmesi için kullanılır. Tarayıcı, görüntü tabakası ve okuyucu başlığın birlikte taşınabildiği, görüntü tabakası üzerindeki depolanan bilgiyi taramak için kullanılan bir elektro-mekanik birimdir.

3.2. Gonyometre

Kristalin yönlendirilmesine, kırınım odağına merkezlenmesine ve veri ölçümü esnasındaki gerekli dönme hareketlerine imkan sağlayan sistem gonyometredir. Gonyometre başlığı gonyometrenin bir parçası olup kristalin tutturulması ve merkezlenmesi için kullanılır.

Kristal numune, kullanılan kolimatöre bağlı olarak (0.5 mm'lik veya 0.8 mm'lik) X-ışını demeti içinde kalacak şekilde seçilmelidir. Bu nedenle tek kristal seçerken kristalin boyutlarına dikkat etmek gerekir. Seçilen tek kristal ince bir cam çubuk ucuna yapıştırılır ve bu cam çubuk da gonyometre başlığına takılacak olan metal iğneye (pin) uygun bir mum ile sabitlenir. Ölçüm için pin üzerindeki cam çubuğa sabitlenen kristal, gonyometre başlığına takılarak, kristalin kolimatör, Φ ve w eksenlerinin kesim noktasında olması için ayarlamalar yapılır. Şekil 3.4' de STOE IPDS II cihazında numune konumlandırılmasını gösteren kesit verilmiştir. Şekilde ifade edilen w eksenini, w çemberinin eksenini göstermektedir ve numune bu düşey eksen etrafında $0-180^0$ kadar dönebilir. Φ çemberi, w çemberi üzerinde vidalıdır ve w çemberine göre 45^0 eğimlidir. Gonyometre başlığı Φ çemberine takılır. Φ çemberi -360 ile $+360^0$ 'ye kadar dönebilir.



Şekil 3.4. STOE IPDS II cihazında numune konumlandırılmasını gösteren kesit

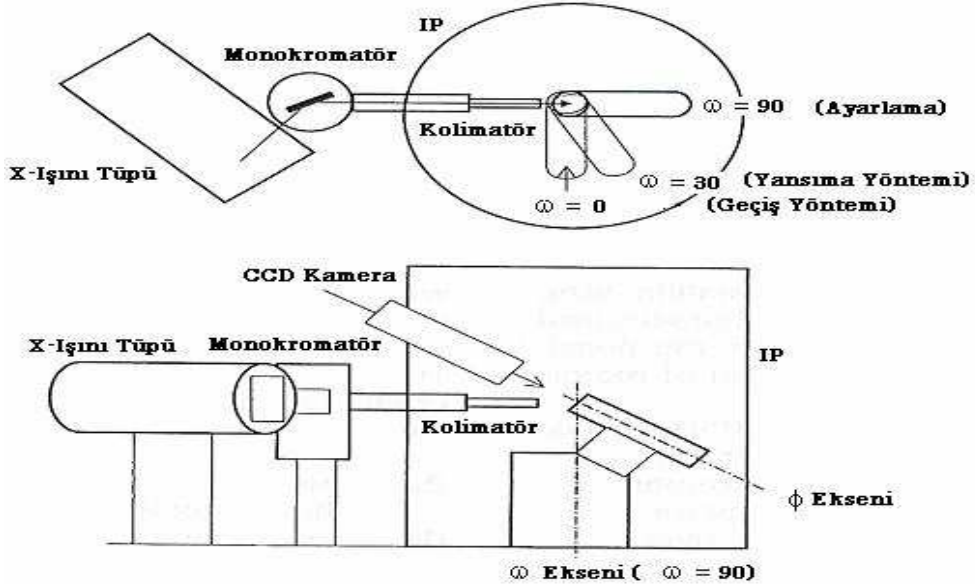
X-ışını demeti kolimatör kesitinden geçerek tek kristal numunesine ulaşır ve Bragg kanununa uygun olarak kırınıma uğrar. Kırınıma uğrayan X-ışınlarının şiddetleri ve doğrultuları, birim hücre içindeki atomların konumlarına göre ve atomdaki elektronların sayılarına bağlı olarak değişir.

3.3. Alan Dedektörleri

Alan dedektörlü bir tek kristal X-ışını difraktometresinin temel kısımları, X-ışını kaynağı, gonyometre ve dedektördür.

Gonyometre, verisinin toplanması amacıyla difraktometreye monte edilmiş olan kristalin değişik açılarla dönebilmesini sağlamak amacıyla difraktometrede bulunan sistemdir. En sık kullanılanları Euler Gonyometresi, Kappa Gonyometresi ve İki Eksenli Gonyometredir. Veri toplamada kullanılan difraktometrede mevcut olan gonyometre sistemi, diğerlerine nazaran en basit geometriye sahip olan iki eksenli gonyometredir. Bu sistemde, birbirlerine 45° açı ile yerleşmiş olan Φ ve ω eksenlerinin ω açısı $0-180^\circ$, Φ açısı ise $0-360^\circ$ dönebilirler. Gonyometre başlığı ise Φ eksenli üzerindedir. İki eksenli bir gonyometrenin geometrisi Şekil 3.5 da görülmektedir.

Difraktometrelerin önemi büyük olan diğer parçası ise dedektörlerdir. Alan ve sintilasyon dedektörleri en yaygın olanlarıdır ve veri toplama süresi açısından en elverişli olan dedektörler alan dedektörleridir. Alan dedektörleri, X-ışını filmi, tv dedektörleri, CCD dedektörü, çoktelli orantılı dedektörler ve görüntü tabakalarıdır.



Şekil 3.5. İki Eksenli Gonyometre

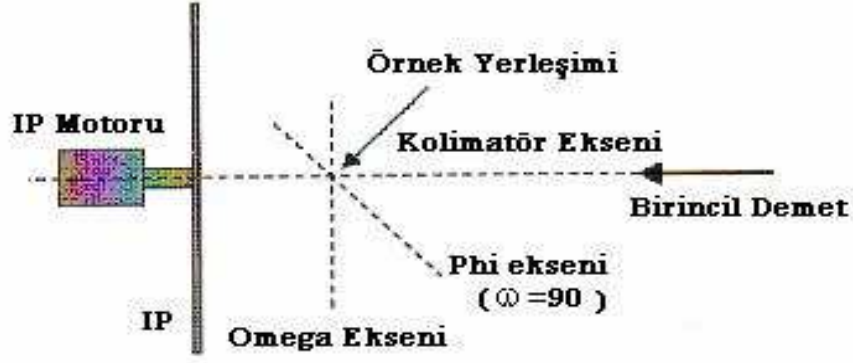
Çalışmada kullanılan difraktometrede dedektör olarak görüntü tabakası (imaging plate) kullanılmaktadır. Görüntü tabakaları, kristal üzerine düşen X-ışınlarının yansımalarını tabakada görüntülemek üzere fosfor maddesini kullanır ve görüntüleme sırasında gerçekleşen olay optik uyarımlı ışıldama olayıdır.

3.4. Veri Toplama Süreci

Veri toplama süreci, kısmi süreçlerin art arda uygulanması ile gerçekleşir. Bunları kısaca şu şekilde açıklayabiliriz :

- 1- *Konumlandırma I* : Gonyometre incelenecek örneği olması gereken konuma getirir. Aynı zaman diliminde, görüntü tabakası taşıyıcı da doğru pozun alınacağı konuma doğru hareket eder.
- 2- *Poz* : Objektif kapağı olarak daha önce bölüm 3.1. de gösterilen kısmın kapağı, poz alma süresince açık kalır, incelenen örnek bu aşamada dönebilir.
- 3- *Konumlandırma II* : Tarayıcı okuma konumuna doğru getirilir.
- 4- *Tarama* : Tarama süresince okuyucu başlık, tabakanın merkezi civarına sürüldüğü sırada görüntü tabakası hızla dönme hareketi yapar ve tabaka üzerindeki bilgiler okunur.
- 5- *Silme* : Birden parlayan ışık veren ışık kaynağı sayesinde görüntü tabakası üzerine geçmiş olan veri silinir.
- 6- *Dönüştürme* : Taramadan sonra tüm veri tek boyutlu uzun bir dizide depolanır ve silme aşamasında da bu veri diğer taraftan kartezyen koordinatlara dönüştürülür.

Şekil 3.6. dikkate alındığında görülecektir ki, kristalin bulunması gereken yer omega eksenini, phi eksenini ve kolimatör ekseninin kesişim noktasıdır.



Şekil 3.6. İncelenecek kristalin en uygun konumu

3.5. X-Işınları Şiddetini Etkileyen Faktörler

Kristalden kırınımına uğrayan X- ışınlarının şiddetini etkileyen fiziksel ve geometrik faktörler vardır. Kristalin herhangi bir (hkl) indisli düzleminden kırınımına uğrayan X-ışınlarının şiddeti,

$$I(hkl) = K.L.P.A.T |F(hkl)|^2 \quad (3.1)$$

ifadesi ile verilebilir. Bu ifadede:

K- Ölçülen ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki orantı katsayısı (skala faktörü).

L- Lorentz faktörü

P- Polarizasyon (kutuplanma) faktörü

A- Soğurma faktörü

T- Debye-Waller Sıcaklık Faktörü

F_{hkl} - Kristal yapı faktörü

Deneysel olarak ölçülen $I(hkl)$ şiddetlerinden yararlanarak $|F(hkl)|$ yapı faktörü genliklerinin hesaplanabilmesi için bu şiddetler üzerinde bazı düzeltmelerin yapılması gerekir.

3.5.1. Lorentz Faktörü Düzeltmesi

Lorentz faktörü, şiddet ölçümlerinin yapıldığı yönteme bağlı olarak ortaya çıkan geometrik bir faktördür. Bragg yansıması koşulunu sağlamak için ters örgü noktalarının yansıma küresinin üzerinde olma zorunlulukları vardır.

Bir (hkl) düzleminin yani ters örgüdeki tanımı ile bir ters örgü noktasının yansıma konumunda kalma süresi o düzleme ait Bragg açısı (2θ) ile değişecektir. Bu sebeple de ölçülen her yansımanın şiddeti, yansımanın gerçekleştiği (hkl) düzleminin yansıma konumundan geçiş süresine bağlı olarak düzeltilir. Bir (hkl) düzleminden yansıyan X-ışını için Lorentz düzeltme terimi

$$L = \frac{1}{\sin 2\theta_{hkl}} \quad (3.2)$$

olarak verilir (Azaroff, 1968).

3.5.2. Polarizasyon Faktörü Düzeltmesi

X-ışınları tüpünden doğrudan kristalin üzerine gönderilen ışınlar kutuplanmamış elektromanyetik dalgalardır. Işının üzerine düştüğü maddenin titreşen elektronları ışığı asimetric olarak yayarlar. Işının çoğu kısmı kendi titreşim doğrultusuna dik olarak yayılırken çok az kısmı bu doğrultu boyunca yayılmayı seçer. Ve bu şekilde kristalden yansıyan X-ışınları kutuplanmış olur. X-ışını demetinin kutuplanması olayı Bragg yansıması şiddetlerini etkileyecektir. Bu etkiyi gidermek amacıyla Bragg yansıması şiddetlerine kutuplanma faktörü düzeltmesi uygulanır. Bir elektrondan saçılan X-ışınlarının r uzaklıktaki şiddetleri Thomson tarafından,

$$I = I_0 \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \left[\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right] \quad (3.3)$$

olarak verilmiştir. Bu eşitlikteki $(1 + \cos^2 2\theta)/2$ ifadesi kutuplanma faktörü olarak bilinir (Buerger, 1960).

3.5.3. Sıcaklık Faktörü Düzeltmesi

Isıl etkileşme sonucunda, kristaldeki atomlar ortalama konumları etrafında elipsoid geometride ve anizotropik ısısal titreşimler yaparlar ve sıcaklık arttıkça bu titreşimlerin genlikleri de artar. Atomların yaptığı bu ısısal titreşimler, atomlar arasındaki bağ türüne ve sayısına da bağlı olarak atomların konumlarını değiştirdiğinden, düzlemlerden (ters örgü noktalarından) saçılan X-ışınları şiddetini etkiler.

Debye ve Waller, mutlak sıfır sıcaklığında atomik saçılma faktörü f_0 olan bir atom içeren bir kristal için T sıcaklığındaki atomik saçılma faktörünü izotropik olarak;

Hata! Düzenleme alan kodlarından nesnel oluşturulamaz.

(3.4)

şeklinde ifade edilebilir (Waller, 1927). Bu eşitlikte; B sıcaklık faktörü $B = 8\pi \overline{U^2}$ 'dir. $\overline{U^2}$, atomun yansıma düzlemine dik titreşim genliğinin karesinin ortalamasıdır.

3.5.4. Soğurma Faktörü Düzeltmesi

X-ışınları bir maddeden geçerken, bir kısmı madde tarafından soğurulur, bir kısmı maddeden geçer. X-ışınlarının soğurulma miktarı

$$I = I_0 e^{-\mu\tau} \quad (3.5)$$

ifadesi ile belirlidir. Burada τ , X-ışınlarının içinden geçtiği maddenin kalınlığı, μ ise maddenin çizgisel soğurma katsayısıdır. Bu katsayı, moleküldeki atomların kütle soğurma katsayıları (μ / ρ), kristalin yoğunluğu (d) ve atomların moleküldeki ağırlık yüzdeleri P olmak üzere;

Hata! Düzenleme alan kodlarından nesnel oluşturulamaz.

(3.6)

ile verilir.

Maddenin çizgisel soğurma katsayısı bilindiği takdirde, en az şiddet kaybı olacak şekilde hangi kalınlıktaki bir maddenin kullanılması gerektiği anlaşılabilir. Optimum yani en uygun kalınlık $\tau_{op} = 2/\mu$ olacaktır. Çizgisel soğurma katsayısına bakılarak, Bragg yansıma şiddetlerine soğurma düzeltmesi uygulanıp uygulanmaması gerektiğine karar verilir.

4. KRİSTAL YAPI ÇÖZÜM METODLARI

4.1. Elektron Yoğunluğu Fonksiyonu

Kristal içerisinde bulunan atomlar periyodik bir düzen içerisinde. Atomik konumların bir göstergesi olan elektron yoğunluğu fonksiyonu $\rho(r)$, yine periyodik bir fonksiyon olan Fourier serisi ile üç boyutta şu şekilde gösterilebilir,

Hata! Düzenleme alan kodlarından nesnel oluşturulamaz.

(4.1)

burada, r ve s ile gösterilen kristal örgü ve ters örgü vektörü değerleri yerine yazıldığında,

Hata! Düzenleme alan kodlarından nesnel oluşturulamaz.

(4.2)

şeklini alır. Burada x, y, z kesirsel koordinatlardır. 4.2 eşitliğinin sağ tarafında sanal terimler bulunmasına rağmen elektron yoğunluğunun değeri daima pozitiftir. Kristal yapı faktörü gerçel ve sanal bileşenlere ayrıldığında,

$$F_{hkl} = A_{hkl} + i B_{hkl} \quad (4.3)$$

$$A_{hkl} = \text{Hata! Düzenleme alan kodlarından nesnel oluşturulamaz. } f_j \cos 2\pi (hx_j + ky_j + lz_j) \quad (4.4)$$

$$B_{hkl} = \text{Hata! Düzenleme alan kodlarından nesnel oluşturulamaz. } f_j \sin 2\pi (hx_j + ky_j + lz_j) \quad (4.5)$$

olacaktır.

Herhangi bir F_{hkl} kristal yapı faktörünün faz açısı Φ_{hkl} ise,

$$\Phi_{hkl} = \tan^{-1} \frac{F_{hkl} \sin \Phi_{hkl}}{F_{hkl} \cos \Phi_{hkl}} \quad \text{Hata! Düzenleme alan kodlarından nesnel oluşturulamaz.} \quad (4.6)$$

olur. 4.3 ve 4.6 eşitliklerini beraber düşündüğümüzde,

$$|F_{hkl}| = |F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}| \quad (4.7)$$

$$\frac{F_{hkl}}{|F_{hkl}|} = \frac{F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}}{|F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}|} \quad \text{Hata! Düzenleme alan kodlarından nesnel oluşturulamaz.} \quad (4.8)$$

sonuçları elde edilir. Ayrıca A_{hkl} ve B_{hkl} değerlerini F_{hkl} de yerine yazarsak yapı faktörü için,

$$F_{hkl} = |F_{hkl}| (\cos \Phi_{hkl} + i \sin \Phi_{hkl}) = |F_{hkl}| e^{i \Phi_{hkl}} \quad (4.9)$$

elde edilir. Bu sonuç 4.2 ifadesinde yerine yazıldığında,

$$\rho(x,y,z) = \sum_{h,k,l} |F_{hkl}| e^{i \Phi_{hkl}} e^{i 2\pi (hx+ky+lz)-\Phi_{hkl}} \quad \text{Hata! Düzenleme alan kodlarından nesnel oluşturulamaz.} \quad (4.10)$$

elde edilir. Bu ifadeyi geometrik fonksiyonlar cinsinden yazıp 4.7 de verilen Friedel yasası uygulandığında sinüslü terimler birbirini yok edeceğinden elektron yoğunluğu fonksiyonu için,

$$\rho(x,y,z) = \frac{1}{V} \sum_{k=-\infty}^{\infty} |F_{hkl}| \cos[2\pi (hx+ky+lz)-\Phi_{hkl}] \quad \text{Hata! Düzenleme alan kodlarından nesnel oluşturulamaz.} \quad (4.11)$$

sonucu elde edilir. Bu eşitlikten elektron yoğunluğunun daima pozitif olacağı daha açık olarak görülmektedir. Bir yapıya ait elektron yoğunluğu haritalarını elde etmek için kristal yapı faktörü ve ilgili kristal yapı faktörüne ait faz açısına ihtiyaç vardır. Bu ifadedeki $|F_{hkl}|$ yapı genliği ifadesi difraktometre çıktısından doğrudan elde edilmesine rağmen, Φ_{hkl} faz açısı değerini doğrudan ölçmek mümkün olmamaktadır.

4.2. Patterson Fonksiyonu

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

$$P(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_h |F_h|^2 e^{-2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}} \quad (4.12)$$

fonksiyonunu önerdi. 4.11 ifadesindeki elektron yoğunluğu fonksiyonunda faz bilgisi olmasına rağmen Patterson fonksiyonu için faz bilgisi gerekmemektedir. Patterson fonksiyonu da gerçel olduğundan **Hata! Düzenleme alan kodlarından nesnel oluşturulamaz.** şeklindeki Friedel yasası 4.11 eşitliğine uygulandığında,

$$\mathbf{Hata! Düzenleme alan kodlarından nesnel oluşturulamaz.} \quad (4.13)$$

şeklindeki çok kullanılan Patterson fonksiyonu elde edilmiş olur. Normalde, F_h ve $|F_h|^2$ değerleri sadece ters örgü noktalarında sonlu değere sahiptirler. Elektron yoğunluğu fonksiyonu 4.1 ve Patterson fonksiyonu 4.12 karşılaştırıldığında,

$$\frac{1}{V} F_h \mathbf{Hata! Düzenleme alan kodlarından nesnel oluşturulamaz.} \rho(r)$$

$$\text{ve } \frac{1}{V} F_h \Rightarrow \rho(-r) = \varphi(r)$$

alınabileceği görülür. Buradan,

Hata! Düzenleme alan kodlarından nesnel oluşturulamaz.

(4.14)

sonucu elde edilir. $\varphi(r) = \rho(-r)$ olarak tanımlandığından $\varphi(r-u) = \rho(u-r)$ yazılabilir. Patterson fonksiyonu simetrik olduğundan $\varphi(r-u) = \rho(u-r) = \rho(u+r)$ olur ve Patterson fonksiyonunu elektron yoğunluğu fonksiyonuna bağlayan ifade,

Hata! Düzenleme alan kodlarından nesnel oluşturulamaz.

(4.15)

şeklin de bulunur. Patterson fonksiyonu birim hücre içerisindeki atom çiftlerinin oluşturacağı piklerin üst üste gelmesi durumunu gösterir. Eğer üst üste binen Patterson pikleri yoksa bu durumda Patterson fonksiyonu birim hücredeki atomlar arası tüm vektörlerin konumlarını gösterecektir. Eğer bir elektron yoğunluğu haritasında N tane pik varsa, Patterson fonksiyonu toplam N^2 tane pik gösterecektir. Bunlardan N tanesi $r=0$ vektörüne karşılık gelen pikin orijindeki şiddetli piki oluştururken, geriye kalan $N^2 - N = N(N-1)$ tane pik de orijin etrafındaki $r_i - r_j$ ve $r_j - r_i$ vektör çiftlerinden oluşan simetrik konumlarda oluşacaktır. Orijinde oluşan pikin değerini bulmak için 4.25 eşitliğinde $r=0$ değeri yerine yazılırsa,

$$P(0) = \frac{1}{V} \sum_h |F_h|^2 \quad (4.16)$$

sonucu elde edilir. Elektron yoğunluğu fonksiyonu atomların birim hücredeki koordinatlarına bağlı iken, Patterson fonksiyonu atomların koordinatlarından bağımsız olup sadece atomlar arası uzaklığa bağlıdır. Elektron yoğunluğu fonksiyonu simetrik olsun veya olmasın Patterson fonksiyonu daima simetrik bir dağılım gösterir. Elektron yoğunluğu haritasındaki pikler arasındaki uzaklık Patterson fonksiyonunda pikin ortak orijine olan uzaklığına karşılık gelir.

4.3. Direkt Yöntemler

Ağır atom yöntemi ve diğer birçok yöntemde, elektron yoğunluğu haritasını elde etmek için, faz bilgisinin ayıklanarak sonuca gidilmesi hedeflenmiştir. Harker ve Kasper 1948 yılında yayınladıkları makale ile kristal yapı faktörleri ile faz bilgisi arasında kesin bir ilişkinin var olduğunu ve faz bilgisinin doğrudan kristal yapı faktörlerinden türetilebileceğini gösterdiler (Harker & Kasper, 1948). Kristal yapı çözümünde devrim niteliğinde olan bu buluştan sonra geliştirilen, faz bilgisini direk olarak kristal yapı faktöründen bulmaya yönelik yöntemlere direkt yöntemler denilmektedir. Faz bilgileri kristal yapı faktörlerinden (veya yansıma şiddetlerinden) direkt olarak bulunurken şu iki fiziksel gerçekten yararlanılır:

- a) Elektron yoğunluğu asla negatif olamaz.
- b) Elektron yoğunluğu, atomik konumlar civarında birbirinden izole edilmiş küresel simetrik dağılım gösteren pikler şeklinde olup diğer bölgelerde sıfıra yakın değerler alır.

Simetri merkezli kristal yapılarda, kristal yapı faktörlerinin faz açısı 0 veya 180 derece olacağından, faz açısını belirlemek daha kolaydır. Bu nedenle kristal yapı faktörü, $F_h = |F_h| \cos\Phi$ ile verildiğinden, F_h ya $|F_h|$ yada $-|F_h|$ değerine sahip olacaktır. Yapı için N tane yansıma gözlenmiş ise elektron yoğunluğu haritası sayısı 2^N tane olup, bunlardan sadece bir tanesi gerçek atoma ait olacaktır. Simetri merkezine sahip olmayan yapılarda ise durum çok daha karmaşık olacaktır, çünkü kristal yapı faktörlerinin faz açısında herhangi bir sınırlama yoktur. Bununla birlikte faz belirlemede, eşitsizlikler ve işaret belirleme yöntemleri, oldukça isabetli sonuçların ortaya çıkmasına katkıda bulunmuştur.

4.4. Ağır Atom Yöntemi

Ağır atom yöntemi kullanılırken kristal yapıdaki ağır atomların yerlerinin belirlenmesi amaçlanır. Bu nedenle Patterson fonksiyonu kullanılarak, elektron yoğunluğu fonksiyonundaki faz bilgisine gerek kalmadan, yapı araştırması yapılır. Bu yöntem yapıdaki ağır atom sayısı ne kadar az ise o derece iyi sonuç verir, eğer yapıdaki ağır atom sayısı çok ise Patterson piklerinden hangisinin hangi atoma karşılık geldiğini kestirmek zorlaşacaktır. Her bir birim hücrede, konumları Patterson fonksiyonu kullanılarak belirlenebilen n tane ağır atom içeren bir yapı düşünüldüğünde, birim hücredeki toplam atom sayısı N iken, hafif atom sayısı ise $N-n$ olacaktır. Yapıdaki ağır atomların kristal yapı faktörüne olan katkısı C_h olsun. Bu durumda kristal yapı faktörü,

$$F_h = C_h + K_h \cos 2\pi \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_j = C_h + K_h \quad (4.17)$$

olur. Buradaki K_h kristal yapı faktörüne hafif atomların katkısını göstermektedir. Ağır atomların kristal yapı faktörüne olan katkısı daha çok ise bu durumda kristal yapı faktörlerinden çoğunun işareti ağır atomlara ait kristal yapı faktörlerinin işareti ile aynı olacağından ve ayrıca hafif atomların bir kısmı birbirleri ile zıt fazda olabileceklerinden, sadece ağır atomların işaretleri dikkate alınarak Fourier sentezi yapılabilir. Eğer ağır atomlar çok ağır değil ise kristal yapı faktörlerinin işaretlerini belirlemek zorlaşacağından yapı çözümü zorlaşır. Ağır atomların çok ağır olması durumunda ise ağır atomların şiddete olan katkıları hafif atomların katkıları ile karşılaştırılabilir düzeye gelir. Ağır atom yönteminin uygulanabilmesi için en ideal durum; ağır atomların toplamının ve hafif atomların toplamının şiddete olan katkılarının eşit olmasıdır. Bu ise ağır atomların atomik saçılma faktörlerinin kareleri toplamının hafif atomların atomik saçılma faktörlerinin kareleri toplamına eşit olması ile mümkündür.

5. KRİSTAL YAPI ARITIM METODLARI

Kristal içerisindeki atomların birim hücredeki konumları belirlenerek yapı çözümünün tamamlanmasından sonra koordinatların ve sıcaklık faktörünün en iyi değerlerinin hesaplanarak hataların en aza indirilmesi işlemlerine arıtım denir.

5.1. Kristal Yapıların Doğruluk Derecesi

Kristal yapıdaki atomların birim hücre içerisinde buldukları konumları belirleme işlemi olan yapı çözümü aşamasından sonra, atomların konumlarının ve termal parametrelerinin en iyi değerlerini bulma işlemi olan arıtım aşamasına geçilir. Bazen yapı çözümü aşamasında birim hücre içerisindeki atomların tamamının konumları belirlenemese bile arıtım işlemine geçilebilir. Yapı çözümü aşamasında yerleri belirlenemeyen atomların konumları arıtım aşamasının ilk evrelerinde fark Fourier arıtımı sonucunda bulunabilir. Yapı çözümünde atomların tümünün yerleri belirlenemese bile arıtım işlemine geçilip geçilemeyeceğine karar vermek için, kristal yapı faktörleri hesaplanarak deneysel olarak gözlenen değerlerle uyumlu olup olmadığına bakılır. Gözlenen ve hesaplanan kristal yapı faktörleri arasındaki uyum “Güvenilirlik Faktörü” denilen bir oran ile gösterilir. Bu oran,

Hata! Düzenleme alan kodlarından nesnel oluşturulamaz.

(5.1)

ifadesi ile verilir.

Arıtım işlemi yapılmamış fakat atomların konumlarının belirlendiği düşünülen yapıya “Deneme Yapı” denir. Genellikle deneme yapıları için güvenilirlik faktörü değerleri hesaplanmaz, ancak bu aşamada hesaplanan R_1 değerleri aslında deneme yapısının doğruluk derecesi ve arıtım işlemine geçilmesinin gerekip gerekmediği hakkında yararlı ipuçları verir. Wilson, doğru sayı ve türdeki atomların birim hücre içerisinde rasgele koordinatlara yerleşmesi durumunda güvenilirlik faktörünün olası değerlerinin;

a) simetri merkezli kristaller için,

$$R_{\bar{1}} = 2(\sqrt{2}-1) \cong 0.828 \quad (5.2)$$

b) simetri merkezine sahip olmayan kristaller için,

$$R_1 = 2-\sqrt{2} \cong 0.586 \quad (5.3)$$

olacağını istatistiksel olarak göstermiştir. Bu iki eşitlikten aynı zamanda,

$$R_{\bar{1}} = \sqrt{2} R_1 \quad (5.4)$$

olacağı sonucuna da varılır. Bu sonuçlardan yola çıkarak deneme yapıları için, arıtım işlemine geçmeden önce, güvenilirlik faktörüne bakılır. Eğer;

a) simetri merkezli kristaller için,

$$R_{\bar{1}} < 0.40 \quad (5.5)$$

b) simetri merkezine sahip olmayan kristaller için,

$$R_1 < 0.30 \quad (5.6)$$

ise, atomların yaklaşık olarak yerleştiklerine karar vererek arıtım işlemine başlanabilir.

Yapıların, arıtım aşamasında, doğruluğunu test etmek için birde “Ağırlıklı Güvenilirlik Faktörü” kullanılır. Bu ise,

Hata! Düzenleme alan kodlarından nesnel oluşturulamaz.

(5.7)

şekline tanımlanır. Burada W, ağırlık faktörü olup değeri yapı çözümüne bağlı olarak değişir. İncelenen kristallerin yapılarını arıtmak için kullanılan SHELXL97 yapı arıtım programında ağırlık faktörü olarak,

Hata! Düzenleme alan kodlarından nesnel oluşturulamaz.

(5.8)

alınır. Burada P,

Hata! Düzenleme alan kodlarından nesnel oluşturulamaz.

(5.9)

şeklinde olup a, b, d ve e yapının durumuna bağlı değerler alan katsayılarıdır. Bu iki güvenilirlik faktörüne ek olarak yapıların doğruluk derecesini belirlemede kriter olarak alınan üçüncü faktör ise,

$$GooF = S = \sqrt{\frac{\sum [\omega(F_0^2 - F_c^2)^2]}{(n-p)}} \quad (5.10)$$

şeklinde tanımlanan “Yerleştirme Faktörü” ’dür. Bu ifadede, n arıtım işleminde kullanılan toplam yansıma sayısı, p ise arıtılmakta olan toplam parametre sayısıdır. Bu faktörün değerinin bir olması beklenir.

5.2. Elektron Yoğunluğu Sentezi Yöntemi İle Arıtım İşlemi

Gözlenen ve hesaplanan kristal yapı faktörleri ile elektron yoğunluğu haritaları ayrı ayrı hesaplandığında, birinci durumda atomların gözlenen verilere göre bulunduğu konumları içeren pikler yer alırken, ikinci durumda ise atomların bulunması gereken konumlara ait pikler yer alacaktır. Gözlenen kristal yapı faktörleri için elektron yoğunluğu fonksiyonu, 4.1 ve 4.11 eşitliklerinden,

$$\text{Hata! Düzenleme alan kodlarından nesnel oluşturulamaz.} \quad (5.11)$$

iken hesaplanan kristal yapı faktörleri için elektron yoğunluğu fonksiyonu,

$$\rho_c(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_h (F_c)_h e^{-2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}} = \frac{1}{V} \sum_h |(F_c)_h| e^{-2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r} + i(\Phi_c)_h} \quad (5.12)$$

şeklinde olacaktır. Bu iki elektron yoğunluğu fonksiyonu ifadesinin farkı alındığında,

$$\text{Hata! Düzenleme alan kodlarından nesnel oluşturulamaz.} \quad (5.13)$$

sonucu elde edilir. Bu ise, katsayıları $[(F_0)_h - (F_c)_h]$ şeklinde kristal yapı faktörlerinin farkı olan bir Fourier serisidir. Bu eşitlik dikkate alınarak yapılan işlemlere “Fark Fourier Sentez Yöntemi” denir. Bu yöntemle elde edilecek elektron yoğunluğu haritasında, eğer atomlar doğru olarak yerleşmişler ise $[(F_0)_h - (F_c)_h] = 0$ olacağından, elektron yoğunluğu haritası düz bir plato şeklinde olacaktır. Atomlar doğru olarak yerleştirilmemiş ise; gözlenen atomlara ait pozitif pikler gözlenirken hesaplanan atomlara ait negatif pikler gözlenecektir.

Bir yapıyı arıtma işlemi, gözlenen ve hesaplanan kristal yapı faktörleri arasındaki uyumu arttırmak amacı ile, koordinatların ve sıcaklık faktörlerinin uygun bir şekilde değiştirilmesi işlemlerini kapsar. Gözlenen kristal yapı faktörlerine göre yerleştirilen atomlar ile hesaplanan kristal yapı faktörlerine göre önerilen atomlar arasındaki uyumsuzluklar değişik şekillerde olabilir. Bu uyumsuzluklar fark Fourier haritasında kendini şu şekillerde gösterebilir:

- a) Atomlar doğru konumdan sapsmış ise,

Yapıda önerilen bir atomun konumu yaklaşık olarak doğru olmasına karşın, konumda küçük bir dx düzeltmesi gerekebilir. Bu durum önerilen atom konumunda $\Delta \rho = \rho_0 - \rho_c$ nin eğimini verir. Bu durumda ρ_c ' yi ρ_0 ile uyumlu hale getirmek için atom eğime doğru hareket ettirilmelidir

b) F_0 ' ların ölçeği çok büyük ise

Bu durum ρ_0 değerlerinin ρ_c değerlerinden sistematik olarak büyük olmasına neden olacağından, atomik merkezde $\Delta \rho = \rho_0 - \rho_c$ değeri pozitif olacaktır. Önerilen atom konumlarının çoğu $\Delta \rho = \rho_0 - \rho_c$ ' nin pozitif bölgelerine düştüğü zaman F_0 ölçeğinin büyük bir olasılıkla çok büyük olması anlamındadır. Aynı şekilde, eğer önerilen atomlar $\Delta \rho = \rho_0 - \rho_c$ ' nin negatif bölgelerinde yer almışlar ise F_0 ölçeğinin büyük bir olasılıkla çok küçük olduğu düşünülebilir. Bu durumda ölçek faktörü uygun şekilde değiştirilerek arıtıma devam edilir.

c) İzotropik Sıcaklık Faktörünün Etkisi.

F_c değerlerini hesaplamakta kullanılan izotropik sıcaklık faktörleri çok büyük ise, ρ_c değerleri ρ_0 değerlerine göre çok daha yaygın görülecektir. Bunun etkisi sonucu atomik merkezde $\Delta \rho$ değerleri pozitif olurken, merkezden belirli bir uzaklıkta ise negatif olacaktır. F_c hesaplanırken eğer sıcaklık faktörleri çok küçük yapılmış ise bunun tersi bir durum görülür.

d) Anizotropik Sıcaklık Faktörünün Etkisi.

Normal olarak Fourier yöntemleri ile arıtıma başlandığında bütün atomlara uygulanan izotropik bir sıcaklık faktörünün olduğu kabul edilir. Anizotropik etki ρ_c da kendini gösterir. Böylece, anizotropik titreşim dikkate alınmadığında, $\Delta \rho = \rho_0 - \rho_c$ haritası anizotropik hareketin bir karakteristiği olan quadrapol türü bir görünüme sahip olur, çünkü ρ_c elektron yoğunluğu dairesel bir görünüme sahip iken, anizotropik etkiden dolayı ρ_0 elektron yoğunluğu elipsoitler şeklinde olur. Bu iki elektron yoğunluğunu farkı ise dört kutuplu bir görünüme sahip olur.

5.3. En Küçük Kareler Yöntemi İle Arıtım İşlemi

Bir fiziksel büyüklüğün çok sayıda ölçümü yapılmış ise en küçük kareler yöntemine göre ölçülen büyüklüklerin en olası değerleri büyüklüklerdeki hataların kareleri toplamını minimum yapan değerdir. Bundan yararlanarak ölçümlerdeki hataların en aza indirilmesi için yapılan arıtım işlemine “En Küçük Kareler Yöntemi” denir. Bu yöntemin amacı, hesaplanan yapı faktörü değerleri ile gerçek, yani gözlenen yapı faktörü değerleri arasındaki farkı tanımlayan bir fonksiyon tanımlayarak bu fonksiyonu minimum yapan değerleri bulmaktır. Yapı arıtımı sırasında atom parametrelerinde, sıcaklık ve mutlak ölçek faktörlerinde küçük değişiklikler yapılarak, hesaplanan kristal yapı faktörleri değerlerinin gözlenen kristal yapı faktörleri değerlerine yaklaştırılmaya çalışılır.

Kristal yapı faktörü gibi uygun değişkenlerin en iyi değerlerinin bulunması işleminde şu yöntem izlenir: Gözlenebilir bir q büyüklüğü x, y, z değişkenlerinin lineer bir fonksiyonu ise,

$$q = ax + by + cz + \dots \quad (5.14)$$

olur, gözlem hataları olmasa idi q gibi n tane farklı büyüklük için n tane de denklem olacağından n bilinmeyenli denklemden bu büyüklükler belirlenebilecektir. Fakat kristal yapı faktörlerinin ölçümünde E gibi farklı gözlem hataları olsun. Gözlenen büyüklüklerin sayısı m , değişkenlerin sayısı n 'den fazla olursa bir anda dikkate alınan eşitlikler aynı çözümü vermez. En kabul edilebilir çözüm ise en küçük kareler yönteminden, gözlem hataları, E 'nin kareleri toplamını minimum yapan değer olacaktır. q' ya karşılık gelen hata E ise,

$$q + E = ax + by + cz + \dots \quad (5.15)$$

şeklinde yazılır ve her bir büyüklüğün gözlenmesindeki hata,

$$E = ax + by + cz + \dots - q \quad (5.16)$$

olur. Gözlenebilir değişkenlerin sayısı m ise, hatalar,

$$E_1 = a_1x + b_1y + c_1z + \dots - q_1$$

$$E_2 = a_2x + b_2y + c_2z + \dots - q_2 \quad (5.17)$$

$$E_3 = a_3x + b_3y + c_3z + \dots - q_3$$

$$E_m = a_mx + b_my + c_mz + \dots - q_m$$

olurken, hataların kareleri toplamı ise,

$$E_1^2 + E_2^2 + E_3^2 + \dots + E_m^2 = \sum_{j=1}^m E_j^2 \quad (5.18)$$

şeklinde yazılabilecektir. O halde,

$$\sum_{j=1}^m E_j^2 = \sum_{j=1}^m (a_jx + b_jy + c_jz + \dots - q_j)^2 \quad (5.19)$$

olup, bu eşitliğin değeri, en küçük kareler yöntemine göre minimum olmalıdır. Bu eşitliğin, değerinin minimum olması için her değişkene göre kısmi türevlerinin sıfıra eşit olması gerekir. Bu durumda,

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[\sum_{j=1}^m E_j^2 \right] = 2 \sum_{j=1}^m (a_jx + b_jy + c_jz + \dots - q_j) a_j = 0 \quad (5.20)$$

$$\frac{\partial}{\partial y} \left[\sum_{j=1}^m E_j^2 \right] = 2 \sum_{j=1}^m (a_jx + b_jy + c_jz + \dots - q_j) b_j = 0$$

$$|E^2 - 1| = 0.738$$

olur. Buradan,

Hata! Düzenleme alan kodlarından nesnelere oluşturulamaz.

Hata! Düzenleme alan kodlarından nesnelere oluşturulamaz.

$$\left(\sum c_j a_j \right) x + \left(\sum c_j b_j \right) y + \left(\sum c_j^2 \right) z + \dots = \sum_j c_j q_j \quad (5.21)$$

yazılabilir, bu eşitliklere n bilinmeyenli n eşitlikten oluşan “Normal Eşitlikler” denir. Gözlemler yapılırken, bazı gözlemlerde yapılan hatalar diğerlerine göre daha fazla olabilir. Bu durumda değişik q_j gözlemleri w_j ağırlıkları ile verilebilir, w_j ağırlıkları ise bağıl doğruluk tahminlerini gösterir. Bu durumda, 5.14 eşitliğinin her iki tarafı w_j ile çarpılır. En küçük kareler yöntemi kristal yapı faktörlerine şu şekilde uygulanır: Kristal yapı faktörü hesaplanırken her bir kristal yapı faktörü şu şekilde yazılır:

$$F_c = \sum_r f_r e^{2\pi i(hx_r + ky_r + lz_r)} \quad (5.22)$$

Taylor serisinin ilk iki terimi kullanılarak üstel olan x, y, z değişkenleri lineer şekilde yazılabilir. Taylor serisinden,

Hata! Düzenleme alan kodlarından nesnel oluşturulamaz.

yazılabilir. Bu uygulamada $f(x,y,z)$ fonksiyonu şu şekilde dikkate alınır: Önerilen yapıdaki her atom az miktarda yanlış olan x,y,z konumunda kabul edilir. Doğru konumu bulmak için bu koordinatlara e düzeltmesi eklenebilir. Yukarıdaki Taylor eşitliği uygulandığında,

$$\Delta F = F_0 - F_c = \sum_r \left[\epsilon_x \frac{\partial}{\partial x_r} F_c + \epsilon_y \frac{\partial}{\partial y_r} F_c + \epsilon_z \frac{\partial}{\partial z_r} F_c \right] \quad (5.23)$$

şeklını alır. Yapıdaki toplama işlemi toplam atom sayısı R üzerinden alınır. En küçük kareler yöntemi ile arıtımın birçok avantajı vardır. Fourier yönteminin karakteristiği olan seri sonu hatalarından bağımsızdır. Arıtım işlemi sırasında tüm kristal yapı faktörlerinin bir kısmı ile arıtım yapmak mümkün iken bu durum Fourier arıtımı ile mümkün olmamaktadır. Bu sebeple yanlış olduğu düşünülen herhangi bir kristal yapı faktörü değeri ihmal edilebilir. En küçük kareler yöntemi ile sıcaklık faktörü ve skala faktörünün de arıtılması mümkündür. Genel olarak her bir atomun birbirinden farklı ve anizotropik termal hareketi dikkate alındığında 5.23 eşitliğindeki F_c değeri, her atomdan gelen katkı dikkate alınarak,

$$t = e^{-(U_{11}h^2 + U_{22}k^2 + U_{33}l^2 + U_{12}hk + U_{13}hl + U_{23}kl)} \quad (5.24)$$

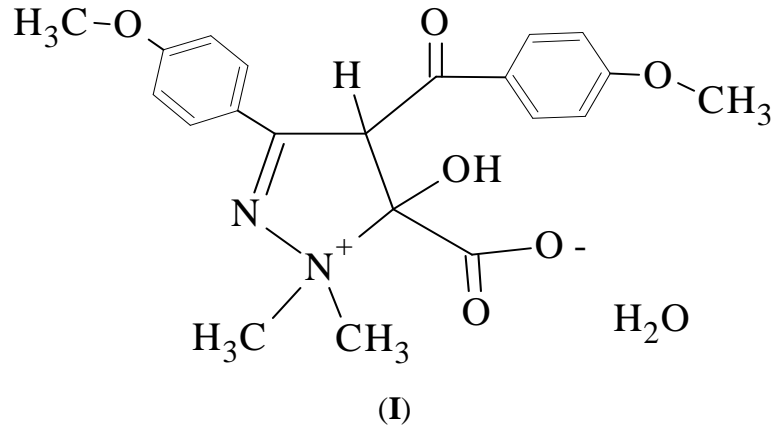
atsayısı ile çarpılır. Anizotropik termal hareket elipsoitler şeklinde olup altı bağımsız değişken ile tanımlanır (U_{11} , U_{22} , U_{33} , U_{12} , U_{13} , U_{23}). Bu altı parametreden ilk üç tanesi birbirine dik üç elipsoit eksenini boyunca titreşim miktarını gösterirken, son üç parametre ise elipsoit ekseninin kristal eksenine göre sapma miktarının göstergesidir.

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

6.1. $C_{21}H_{22}N_2O_6 \cdot H_2O$ Kristali

6.1.1. $C_{21}H_{22}N_2O_6 \cdot H_2O$ Kristalinin Elde Edilişi

$C_{21}H_{22}N_2O_6 \cdot H_2O$ [5-Karboksilat-5-hidroksi-4-(4-metoksibenzil)-3-(4-metoksifenil)-1,1-dimetil-4,5-dihidro-1H-payrazol-1-ium monohidrat] molekülü, Erciyes Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Organik Kimya Araştırma laboratuvarında büyütülmüştür.



Şekil 6.1.1. $C_{21}H_{22}N_2O_6 \cdot H_2O$ molekülünün kimyasal şekli.

24 saat oda sıcaklığında 30 ml benzende 0.14 ml N,N- dimetil hidrazin ve 0.60 gr 4-(4-metoksibenzil)-5- (4-metoksifenil)-2,3-dihidrofuran-2,3-dion [(Hökelek et. al., 2002) ve Ziegler et. al. (1967) tarafında tanımlandı] karıştırıldı. Renksiz çözelti, 2-propanolden yeniden kristallendi ve süzüldü (verim 0,70 gr, % 98; e.n: 402-403 K). Çözeltiler kullanılmadan önce damıtılmış ve kurutucu etkenlerin arıtımı ile geri soğutucu altında ısıtılarak kurutulmuş. Bütün diğer ayraçlar Merck, Fluka, Aldirich ve acros kimyasal şirketleri tarafından elde edilmiştir.

6.1.2. C₂₁H₂₂N₂O₆·H₂O Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı

C₂₁H₂₂N₂O₆·H₂O kristali için STOE IPDS-II difraktometresinde MoK_α (λ= 0.71073 Å) X-ışınları kullanılarak şiddet verileri ölçülen kristalin monoklinik P 2₁/c uzay grubunda olduğu belirlenmiştir. Toplam 19824 yansıma gözlenmiş ve bunların 4084 tanesinin bağımsız olduğu görülmüştür. I>2σ(I) koşulunu sağlayan 2753 yansıma gözlenen yansıma olarak alınıp, SHELXS 97 (Sheldrick, 1997) yapı çözümleme programı ile direkt yöntemler kullanılarak yapı çözülmüştür. Bileşiğin moleküler yapısına ait ORTEP III çizimi ve birim hücre içerisindeki paketlenmesini gösteren PLUTON çizimleri sırasıyla Şekil 6.1.2 ve Şekil 6.1.3'te verilmiştir.

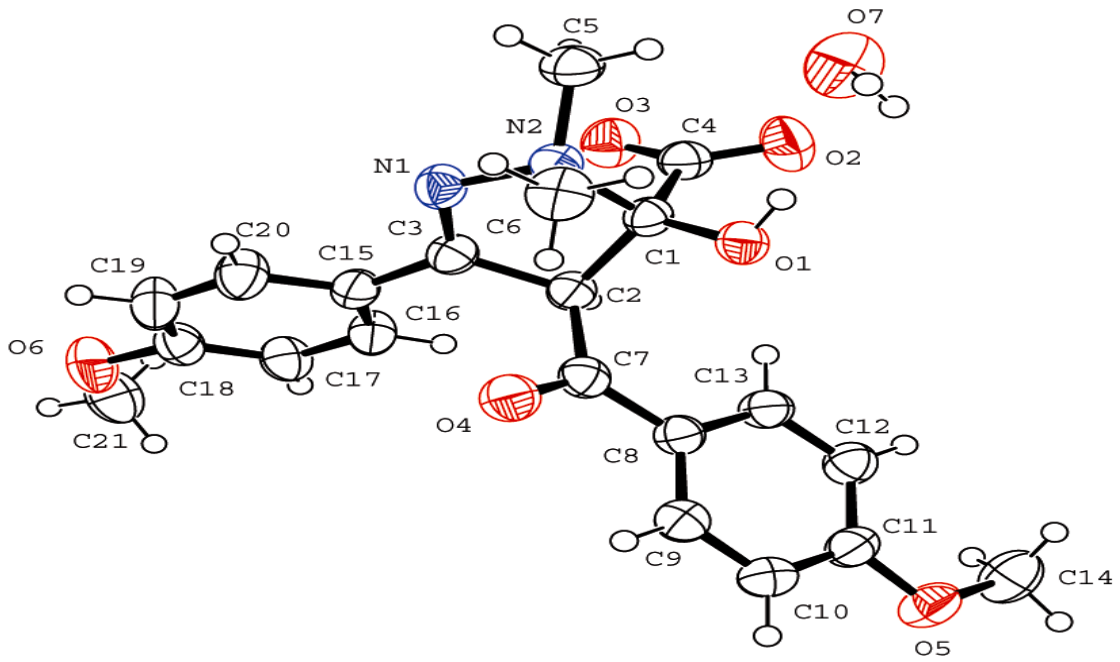
SHELXS 97 programı ile yapılan çözüm işleminde hidrojen dışındaki atomların konumları bulunmuştur. Çözüm işleminden sonra SHELXL 97 (Sheldrick, 1997) programı ile yapı arıtımına başlanmıştır. Arıtımın ilk aşamasında atomların konumlarının daha duyarlı hale gelmesi ve eksik atomların belirlenmesi için izotropik arıtım yapılmıştır. Arıtım sonucunda hidrojen atomları dışında eksik atom olmadığı görülmüştür ve anizotropik arıtım yapılmıştır. Yapı çözümünde gözlenemeyen hidrojen atomları geometrik olarak yerleştirilmiş ve izotropik olarak arıtılmıştır. Hidrojen atomlarının arıtımında riding model kullanılarak, aromatik C-H bağ uzunluğu 0.93Å olarak sabitlendi.

Arıtımda kullanılan 4084 yansımaya karşılık yapıya ait kristalografik parametre sayısı 280 dir. Arıtım sonucunda R= 0.047 olarak bulunmuştur.

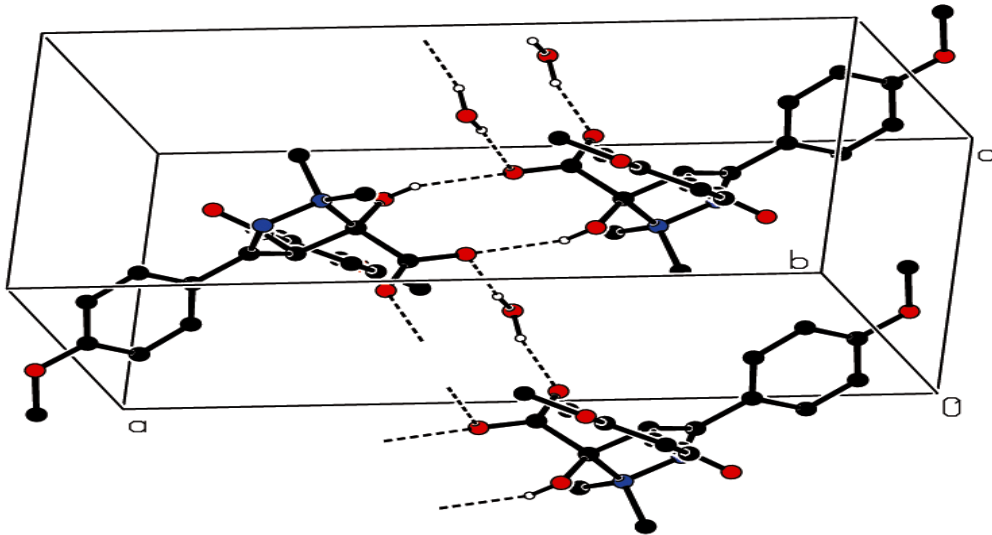
C₂₁H₂₂N₂O₆·H₂O kristaline ait kristal verilerden, Tablo 6.1.1'de veri toplama ve arıtım işlemlerine ait bilgiler, Tablo 6.1.2'de hidrojen haricindeki atomların koordinatları ve izotropik sıcaklık titreşim genlikleri, Tablo 6.1.3'de H atomları için koordinat ve izotropik titreşim genlikleri, Tablo 6.1.4'de bazı atomlar arası bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları verilmiştir.

Tablo 6.1.1. C₂₁H₂₂N₂O₆.H₂O Kristaline ait kristal verileri, data toplama ve arıtım değerleri

Kimyasal Formül	C ₂₁ H ₂₂ N ₂ O ₆ .H ₂ O
Kristal Rengi ve Biçimi	Renksiz, tabaka
Kristal Boyutları (mm)	0.49 x 0.37 x 0.18
Formül Ağırlığı	416.42
Kırınım Toplanılan Cihaz	STOE IPDS II
Kırınım Toplama Metodu	w taraması
X – ışını ve Dalga Boyu (Å)	MoK _α , 0.71073
Monokromatör	Grafit
Veri Toplama Sıcaklığı	296 K
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	P2 ₁ /c
a (Å)	16.5325(8)
b (Å)	16.0283(11)
c (Å)	7.8717(4)
β (°)	94.896(4)
Birim Hücre Hacmi (Å ³)	2078.3(2)
Birim Hücredeki Molekül Sayısı	4
Hesaplanan Yoğunluk (Mg.m ⁻³)	1.331
F ₀₀₀	880
Gözlenen Yansıma Sayısı	19824
Bağımsız Yansıma Sayısı	4084, 2753 (I>2σ(I))
θ _{min} , θ _{max} aralığı (°)	1.8 – 28
Çizgisel Soğurma Katsayısı (mm ⁻¹)	0.10
T _{min} , T _{max}	0.970, 0985
h, k, l aralığı	-20→20, -19→19, -9→9
Kullanılan Programlar	SHELXS97, SHELXL97, WinGx
Yapı Çözülmesi	Direkt Metodlar
Yapı Arıtımı	Tam matris (F ²)’ye göre
Ağırlık Fonksiyonu	1/σ(F ²)
Hidrojen Atomlarının Yerleştirilmesi	Geometrik ve İzotropik arıtım
Parametre Sayısı	280
R _{int}	0.059
R, R _w (I>σ(I))	0.047,0.130
S(F ²)	1.02
Son kayma/Standart Sapma (Δ/σ) _{max}	0.001
Δρ _{min} , Δρ _{mak} (e/Å ³)	-0.33, 0.71



Şekil 6.1.2 $C_{21}H_{22}N_2O_6.H_2O$ molekülünün OrtepIII şekli. Burada H atomları içi boş ve küresel olarak gösterilmiş ve adlandırılmamış, diğer atomlar %50 olasılıklı elipsoidlerle gösterilmiştir.



Şekil 6.1.3. $C_{21}H_{22}N_2O_6.H_2O$ molekülünün PLUTON paket çizimi. Buradaki kesikli çizgiler moleküller arası O-H...O hidrojen bağlarını göstermektedir.

Tablo 6.1.2. $C_{21}H_{22}N_2O_6 \cdot H_2O$ kristaline ait hidrojen atomu dışında ki atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri.(Parantez içindeki değerler standart sapmalardır.)

Hata! Düzenleme alan kodlarından nesnel oluşturulamaz.

Atom	x	y	z	$U_{eq}(\text{Å}^2)$
O1	0.36803 (8)	0.49197 (9)	0.44050 (17)	0.04228 (36)
O2	0.48369 (9)	0.46283 (12)	0.67675 (22)	0.06136 (48)
O3	0.40206 (10)	0.39727 (10)	0.84515 (19)	0.05526 (43)
O4	0.15722 (9)	0.50954 (10)	0.46082 (21)	0.05262 (41)
O5	0.28545 (11)	0.87931 (9)	0.51194 (22)	0.05651 (44)
O6	-0.01103 (10)	0.36338 (12)	1.14849 (22)	0.06409 (49)
O7	0.47588 (14)	0.37338 (14)	0.17639 (25)	0.07374 (57)
N1	0.24977 (10)	0.33359 (11)	0.61030 (22)	0.04419 (43)
N2	0.31392 (10)	0.35724 (10)	0.65300(21)	0.04025 (41)
C1	0.34661 (12)	0.44523 (12)	0.57335 (25)	0.03651 (44)
C2	0.27131 (12)	0.47772 (12)	0.65459 (24)	0.03612 (43)
C3	0.22719 (12)	0.39837 (12)	0.68864 (25)	0.03866 (45)
C4	0.41855 (13)	0.43261 (13)	0.71305 (26)	0.04128 (47)
C5	0.37739 (14)	0.29067 (14)	0.51612 (31)	0.05087 (55)
C6	0.27759 (15)	0.36307 (15)	0.32412 (28)	0.05235 (58)
C7	0.21795 (12)	0.53750 (13)	0.54126 (25)	0.03951 (47)
C8	0.23922 (12)	0.62612 (13)	0.53666 (26)	0.03908 (45)
C9	0.18450 (13)	0.68183 (14)	0.45335 (29)	0.04626 (52)
C10	0.20076 (14)	0.76572 (14)	0.44931 (31)	0.05136 (56)
C11	0.27451 (13)	0.79592 (13)	0.52422 (27)	0.04413 (50)
C12	0.33036 (13)	0.74137 (14)	0.60392 (28)	0.04547 (51)
C13	0.31248 (12)	0.65775 (13)	0.61078 (27)	0.04230 (48)
C14	0.35977 (17)	0.91258 (16)	0.59081 (35)	0.06416 (70)

C15	0.16302 (12)	0.39318 (12)	0.80519 (26)	0.04038 (47)
C16	0.15889 (13)	0.44991 (14)	0.93687 (28)	0.04540 (51)
C17	0.10169 (13)	0.44240 (15)	1.05447 (28)	0.04734 (53)
C18	0.04648 (13)	0.37788 (15)	1.03913 (28)	0.04676 (52)
C19	0.04752 (15)	0.32217 (16)	0.90336 (33)	0.05726 (63)
C20	0.10540 (14)	0.32905 (15)	0.79000 (30)	0.05268 (58)
C21	-0.01000 (16)	0.41405 (20)	1.29771 (34)	0.06735 (74)

Tablo 6.1.3. $C_{21}H_{22}N_2O_6 \cdot H_2O$ kristalindeki hidrojen atomlarının kesirsel koordinatları ve izotropik sıcaklık parametreleri (parantez içindeki değerler standart sapmalardır).

Sıcaklık Faktörü;

izotropik atomlar için, **Hata! Düzenleme alan kodlarından nesnel oluşturulamaz.** olmak üzere, $\exp(-T)$ 'te

anizotropik atomlar için, **Hata! Düzenleme alan kodlarından nesnel oluşturulamaz.** olmak üzere, $\exp(-T)$ 'dir.

Burada **Hata! Düzenleme alan kodlarından nesnel oluşturulamaz.** ters eksensel uzunluklar ve h_i yansıma indisleridir.

Atom	x	y	z	$U_{izo}(\text{\AA}^2)$
H1	0.40815	0.47145	0.40234	0.06342
H2	0.28826	0.50522	0.76301	0.04334
H7a	0.45950 (233)	0.38419 (244)	0.06319(282)	0.12031 (1146)
H7b	0.48790 (193)	0.42794(130)	0.20842 (409)	0.08714 (931)
H5a	0.40138	0.28640	0.63122	0.07631
H5b	0.41856	0.30454	0.44194	0.07631
H5c	0.35301	0.23831	0.48173	0.07631
H6a	0.23670	0.40575	0.31538	0.07852
H6b	0.25357	0.31051	0.28997	0.07852
H6c	0.31936	0.37668	0.25119	0.07852

H10	0.16276	0.80231	0.39683	0.06164
H12	0.37987	0.76120	0.65274	0.05456
H13	0.35002	0.62153	0.66598	0.05076
H14a	0.36079	0.97187	0.57395	0.09624
H14b	0.40815	0.47145	0.40234	0.06342
H7a	0.4595 (23)	0.3841 (24)	0.0632(28)	0.1203 (115)
H7b	0.4879 (19)	0.4279(13)	0.2084 (41)	0.0871 (931)
H5a	0.40138	0.28640	0.63122	0.07631
H5b	0.41856	0.30454	0.44194	0.07631
H5c	0.35301	0.23831	0.48173	0.07631
H6a	0.23670	0.40575	0.31538	0.07852
H6b	0.25357	0.31051	0.28997	0.07852
H6c	0.31936	0.37668	0.25119	0.07852
H9	0.13611	0.66176	0.39956	0.05551
H10	0.16276	0.80231	0.39683	0.06164
H12	0.37987	0.76120	0.65274	0.05456
H13	0.35002	0.62153	0.66598	0.05076
H14a	0.36079	0.97187	0.57395	0.09624
H14b	0.40482	0.88755	0.54066	0.09624
H14c	0.36354	0.90061	0.71073	0.09624
H16	0.19543	0.49412	0.94650	0.05448
H17	0.10053	0.48060	1.14316	0.05681
H19	0.16276	0.28017	0.88982	0.06871
H20	0.10649	0.29062	0.70170	0.06322
H21a	-0.05317	0.39727	1.36441	0.10103
H21b	-0.01722	0.47147	1.26514	0.10103
H21c	0.04111	0.40752	1.36397	0.10103

Tablo 6.1.4. C₂₁H₂₂N₂O₆.H₂O molekülüne ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve torsiyon açıları

O2- C4	1.236(3)
O3 - C4	1.235(3)
N1- N2	1.446(2)
N2- C1	1.585(3)
C11- O5- C4	116.86(19)
C18- O6- C21	117.72(19)
C3- C2- C7	111.63(16)
C7-C2- C1	114.51(15)
N1-C3- C15	120.87(18)
O3 - C4- O2	129.3(2)
C8-C7- C2	119.50(18)
O5-C11- C12	124.7(2)
C16-C15- C3	121.11(18)
O6-C18- C17	124.6(2)
C4-C1-C2-C7	146.42(17)
N2-N1-C3-C15	-179.58(17)
O1-C1-C4-O3	173.61(18)
O4-C7-C8-C13	-172.4(2)
C2-C7-C8-C9	170.85(19)
C14-O5-C11-C10	178.7(2)
C9-C10-C11-O5	179.2(2)
O5-C11-C12-C13	179.2(2)
C7-C8-C13-C12	180.0(2)
N1-C3-C15-C20	-23.5(3)
C3-C15-C16-C17	-175.7(2)
C16-C17-C18-O6	-178.6(2)
C3-C15-C20-C19	177.2(2)

Tablo 6.1.5. C₂₁H₂₂N₂O₆.H₂O Kristali için hidrojen bağlanma geometrisi (Å, °)

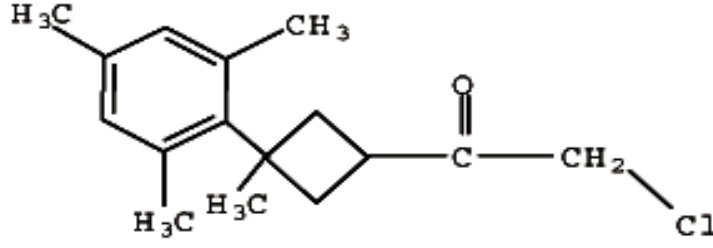
<i>D-H...A</i>	<i>D-H</i>	<i>H...A</i>	<i>D...A</i>	<i>D-H...A</i>
C6-H6A...O4	0.96	2.46	3.316(3)	148
C5-H5A...O3	0.96	2.45	3.101(3)	125
C16-H16...O5 ⁱ	0.93	2.54	3.465(3)	172
O7-H7B...O2 ⁱⁱ	0.93(2)	2.01(2)	2.923(3)	169(3)
O7-H7A...O3 ⁱⁱⁱ	0.93(2)	190.2(2)	2.809(3)	167(4)
C5-H5C...O3 ^{iv}	0.96	2.59	3.339(3)	136
C21H21C...O4 ^v	0.96	2.59	3.321(3)	134
O1-H1...O2 ⁱⁱ	0.82	2.21	2.788(2)	128
C14H14C...O1 ⁱ	0.93	2.54	3.465(3)	172
C21H21B...Cg1 ^{iv}	0.93(2)	2.01(2)	2.923(3)	169(3)

Simetri kodu: (i) $x, -y+3/2, z+1/2$; (ii) $-x+1, -y+1, -z+1$; (iii) $x, y, z-1$; (iv) $x, -y+1/2, z-1/2$; (v) $x, y, z+1$; (vi) $-x, -y+1, -z+2$.

6.2. C₁₆H₂₁ClO Kristali

6.2.1. C₁₆H₂₁ClO Kristalinin Elde Edilişi

C₁₆H₂₁ClO 2-Kloro-1-(3-mesitil-3-mesitilsiklobutil) etanon molekülü, Fırat Üniversitesi, Kimya Bölümünde Şekil 6.2.1.'de verilen tepkime ile elde edilip kristallendirilmiştir.



(I)

Şekil 6.2.1 C₁₆H₂₁ClO molekülünün kimyasal diyagramı.

Reaksiyon şemasında olduğu gibi, bu bileşiğin sentezi bazı değişikliklerin Akhmedov et. al. (1991) 'in literatür metoduna göre bazı değişikliklerin olduğunun farkına varılmıştır. X- ışınları analizi için elverişli parlak kristaller etanolle kristallenerek gözlenmiştir (verim: % 80 ,e.n. 366 K). IR (KBr, γ cm⁻¹): 1724 (C=O), 732 (-CH₂-Cl). ¹H NMR (CDCl₃): δ 1.63 (s,3H, siklobütan üzerinde CH₃), 2.22 (s, 3H, mesitilen üzerinde p-CH₃), 2.25 (s, 6H, mesitilen üzerindeki o-CH₃), 2.42- 2.78 (m,4H, -CH₂-),6.80 (s, 2H, mesitilen üzerindeki aromatikler). ¹³C NMR (CDCl₆): δ 48.88 (C₁), 205.47 (C₂), 41.89 (C₃), 42.59 (C₉),136.96 (C₁₀), 22.46 (C₁₁), 23.37 (C₁₂).

6.2.2 C₁₆H₂₁ClO Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı

C₁₆H₂₁ClO kristali için STOE IPDS-II difraktometresinde MoK _{α} (λ = 0.71073 Å) X-ışınları kullanılarak şiddet verileri ölçülen kristalin monoklinik P 2₁/c uzay grubunda olduğu belirlenmiştir. Toplam 23037 yansıma gözlenmiş ve bunların 3378 tanesinin bağımsız olduğu görülmüştür. I>2 σ (I) koşulunu sağlayan 1993 yansıma gözlenen yansıma olarak alınıp, SHELXS 97 (Sheldrick, 1997) yapı çözümüleme programı ile

direkt yöntemler kullanılarak yapı çözülmüştür. Bileşiğin moleküler yapısına ait ORTEP III çizimi ve birim hücre içerisindeki paketlenmesini gösteren PLUTON çizimleri sırasıyla Şekil 6.2.2 ve Şekil 6.2.3'te verilmiştir.

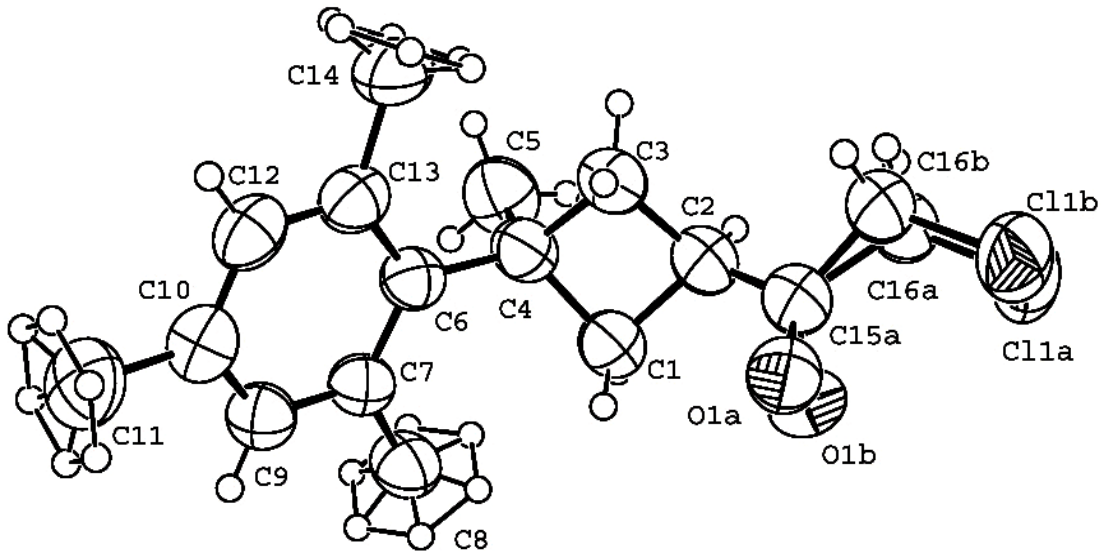
SHELXS 97 programı ile yapılan çözüm işleminde hidrojen dışındaki atomların konumları bulunmuştur. Çözüm işleminden sonra SHELXL 97 (Sheldrick, 1997) programı ile yapı arıtımına başlanmıştır. Arıtımın ilk aşamasında atomların konumlarının daha duyarlı hale gelmesi ve eksik atomların belirlenmesi için izotropik arıtım yapılmıştır. Arıtım sonucunda hidrojen atomları dışında eksik atom olmadığı görülmüştür ve anizotropik arıtım yapılmıştır. Yapı çözümünde gözlenemeyen hidrojen atomları geometrik olarak yerleştirilmiş ve izotropik olarak arıtılmıştır. Hidrojen atomlarının arıtımında riding model kullanılarak, aromatik C-H bağ uzunluğu 0.93Å olarak sabitlendi.

Arıtımda kullanılan 3378 yansıma karşılık yapıya ait kristalografik parametre sayısı 194'dır. Arıtım sonucunda R= 0.070 olarak bulunmuştur.

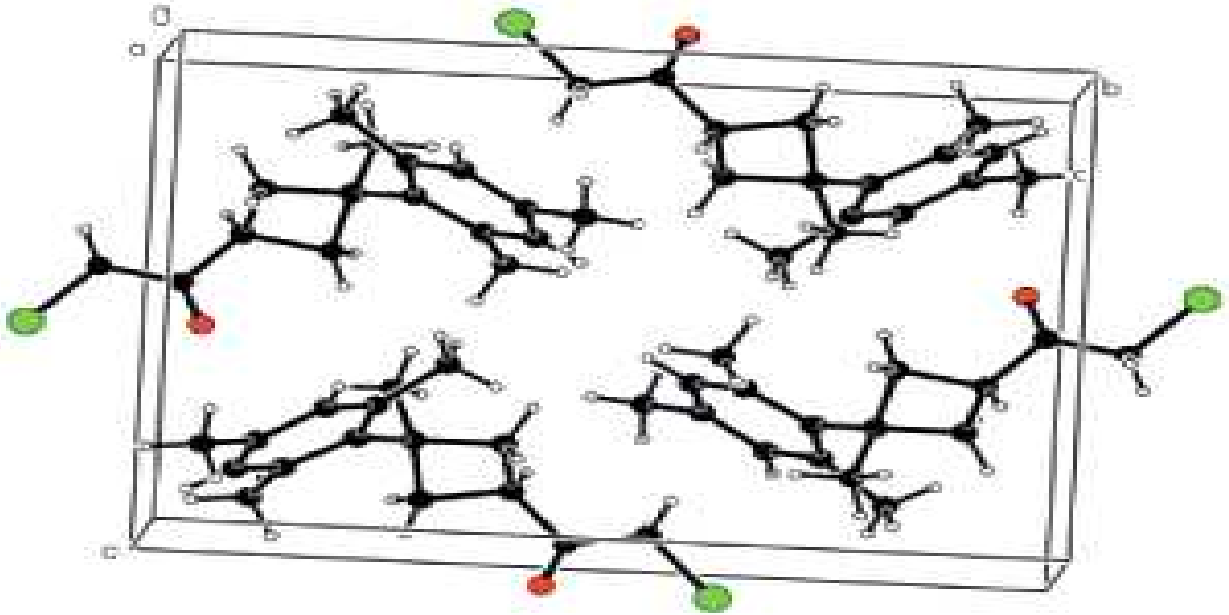
C₁₆H₂₁ClO kristaline ait kristal verilerden, Tablo 6.2.1'de veri toplama ve arıtım işlemlerine ait bilgiler, Tablo 6.2.2'de hidrojen haricindeki atomların koordinatları ve izotropik sıcaklık titreşim genlikleri, Tablo 6.2.3'de H atomları için koordinat ve izotropik titreşim genlikleri, Tablo 6.2.4'de bazı atomlar arası bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları verilmiştir.

Tablo 6.2.1. C₁₆H₂₁ClO Kristaline ait kristal verileri, data toplama ve arıtım değerleri

Kimyasal Formül	C ₁₆ H ₂₁ ClO
Kristal Rengi ve Biçimi	Renksiz, prizma
Kristal Boyutları (mm)	0.73 x 0.57 x 0.37
Formül Ağırlığı	264.78
Kırınım Toplanılan Cihaz	STOE IPDS II
Kırınım Toplama Metodu	w taraması
X – ışını ve Dalga Boyu (Å)	MoK _α , 0.71073
Monokromatör	Grafit
Veri Toplama Sıcaklığı	296 K
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	P2 ₁ /c
a (Å)	8.3808(17)
b (Å)	15.236(4)
c (Å)	12.472(3)
β (°)	112.173(15)
Birim Hücre Hacmi (Å ³)	1474.8(6)
Birim Hücredeki Molekül Sayısı	4
Hesaplanan Yoğunluk (Mg.m ⁻³)	1.192
F ₀₀₀	568
Gözlenen Yansıma Sayısı	23037
Bağımsız Yansıma Sayısı	3378, 1993 (I>2σ(I))
θ _{min.} , θ _{max} aralığı (°)	2.2 – 27.9
Çizgisel Soğurma Katsayısı (mm ⁻¹)	0.25
T _{min} , T _{max}	0.841, 0.914
h, k, l aralığı	-10→10, -19→20, -16→16
Kullanılan Programlar	SHELXS97, SHELXL97
Yapı Çözülmesi	Direkt Metodlar
Yapı Arıtımı	Tam matris (F ²)'ye göre
Ağırlık Fonksiyonu	1/σ(F ²)
Hidrojen Atomlarının Yerleştirilmesi	Geometrik ve İzotropik arıtım
Parametre Sayısı	194
R _{int}	0.069
R, R _w (I>σ(I))	0.070,0.195
S(F ²)	0.96
Son kayma/Standart Sapma (Δ/σ) _{max}	0.001
Δρ _{min.} ,Δρ _{mak} (e/Å ³)	-0.24, 0.39



Şekil 6.2.2 $C_{16}H_{21}ClO$ molekülünün OrtepIII şekli. Burada H atomları içi boş ve küresel olarak gösterilmiş ve adlandırılmamış, diğer atomlar %50 olasılıklı elipsoidlerle gösterilmiştir.



Şekil 6.2.3. $C_{16}H_{21}ClO$ molekülünün PLUTON paket çizimi.

Tablo 6.2.2. C₁₆H₂₁ClO kristaline ait hidrojen atomu dışında ki atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri.(Parantez içindeki değerler standart sapmalardır).

$$U_{eş} = \frac{1}{3} \sum_{i,j} a_i^* a_j^* a_i a_j U_{ij}$$

Atom	x	y	z	U _{eş} (Å ²)
Cl1A_a	0.17923 (163)	1.12853 (53)	0.44108 (73)	0.10453 (218)
Cl1B_b	0.22378 (199)	1.13251 (60)	0.45259 (76)	0.10262 (253)
O1A_a	0.29851 (144)	0.94502 (47)	0.44973 (51)	0.10453 (218)
O1B_b	0.21263 (184)	0.93871 (48)	0.43412 (37)	0.10428 (216)
C1	0.28394 (12)	0.80614 (23)	0.60902 (31)	0.07541 (78)
C2	0.29761 (50)	0.90511 (23)	0.63438 (31)	0.07707 (75)
C3	0.48513 (29)	0.88882 (13)	0.71714 (17)	0.07428 (77)
C4	0.44726 (29)	0.79063 (13)	0.71916 (17)	0.06703 (67)
C5	0.40082 (29)	0.76683 (13)	0.82593 (17)	0.08956 (105)
C6	0.58134 (38)	0.72585 (18)	0.71045 (24)	0.05885 (60)
C7	0.52952 (38)	0.64814 (19)	0.64620 (24)	0.05948 (62)
C8	0.34444 (43)	0.61736 (23)	0.59509 (34)	0.07457 (85)
C9	0.65111 (40)	0.59340 (22)	0.63116 (25)	0.06405 (66)
C10	0.82487 (43)	0.61071 (23)	0.67965 (29)	0.06963 (70)
C11	0.95182 (54)	0.54886 (33)	0.65994 (40)	0.09501 (114)
C12	0.87551 (42)	0.68355 (23)	0.74927 (28)	0.07025 (71)
C13	0.75827 (42)	0.74084 (20)	0.76665 (28)	0.06655 (69)
C14	0.83162 (54)	0.81573 (25)	0.85249 (34)	0.09005 (110)
C15A_a	0.26881 (689)	0.96637 (38)	0.53568 (120)	0.08350 (110)
C15B_b	0.26832(825)	0.96531 (41)	0.53473 (143)	0.08323 (121)
C16A_a	0.22780 (170)	1.05800 (38)	0.55844 (61)	0.08290 (140)
C16B_b	0.30634 (190)	1.05928 (37)	0.56732 (61)	0.08280 (153)

Tablo 6.2.3. C₁₆H₂₁ClO kristalindeki hidrojen atomlarının kesirsel koordinatları ve izotropik sıcaklık parametreleri (parantez içindeki değerler standart sapmalardır).

Sıcaklık Faktörü;

izotropik atomlar için, $T = 8x\pi^2xUx\left(\sin\frac{\theta}{\lambda}\right)^2$ olmak üzere, exp(-T)'te

anizotropik atomlar için, $T = 2x\pi^2x\sum_{ij}h_ixh_jxU_{ij}xA_i^*xA_j^*$ olmak üzere, exp(-T)'dir.

Burada A_i^* ters eksensel uzunluklar ve h_i yansıma indisleridir.

Atom	x	y	z	U _{izo} (Å ²)
H1a	0.29834	0.79067	0.53776	0.09050
H1b	0.18083	0.77941	0.61229	0.09050
H2	0.22615	0.92168	0.67780	0.09248
H3a	0.56930	0.90212	0.68334	0.08914
H3b	0.51512	0.91724	0.79179	0.08914
H5a	0.37701	0.70514	0.82494	0.13434
H5b	0.30098	0.79948	0.82240	0.13434
H5c	0.49597	0.78127	0.89597	0.13434
H8a	0.27166	0.66011	0.61050	0.11186
H8b	0.33418	0.56230	0.62936	0.11186
H8c	0.30994	0.61013	0.51295	0.11186
H8d	0.33886	0.56159	0.55804	0.11186
H8e	0.27634	0.65939	0.53918	0.11186
H8f	0.30058	0.61156	0.65559	0.11186
H9	0.61396	0.54300	0.58659	0.07686
H11a	1.06671	0.57063	0.69936	0.14252
H11b	0.92779	0.54479	0.57851	0.14252
H11c	0.94169	0.49181	0.68943	0.14252
H11d	0.89075	0.50086	0.61218	0.14252

H11e	1.02967	0.52669	0.73302	0.14252
H11f	1.01577	0.57968	0.62210	0.14252
H12	0.99265	0.69499	0.78619	0.08430
H14a	0.95517	0.81446	0.88043	0.13508
H14b	0.79526	0.80907	0.91639	0.13508
H14c	0.79058	0.87076	0.81464	0.13508
H12	0.37987	0.76120	0.65274	0.05456
H13	0.35002	0.62153	0.66598	0.05076
H14a	0.36079	0.97187	0.57395	0.09624
H14b	0.40482	0.88755	0.54066	0.09624
H14c	0.36354	0.90061	0.71073	0.09624
H14d	0.73883	0.84840	0.86054	0.13508
H14e	0.89875	0.85379	0.82459	0.13508
H14f	0.90343	0.79210	0.92633	0.13508
H16A_a	0.32552	1.08158	0.62222	0.09948
H16B_a	0.13056	1.05656	0.58261	0.09948
H16C_b	0.43031	1.06685	0.60229	0.09936
H16D_b	0.25968	1.07391	0.62539	0.09936

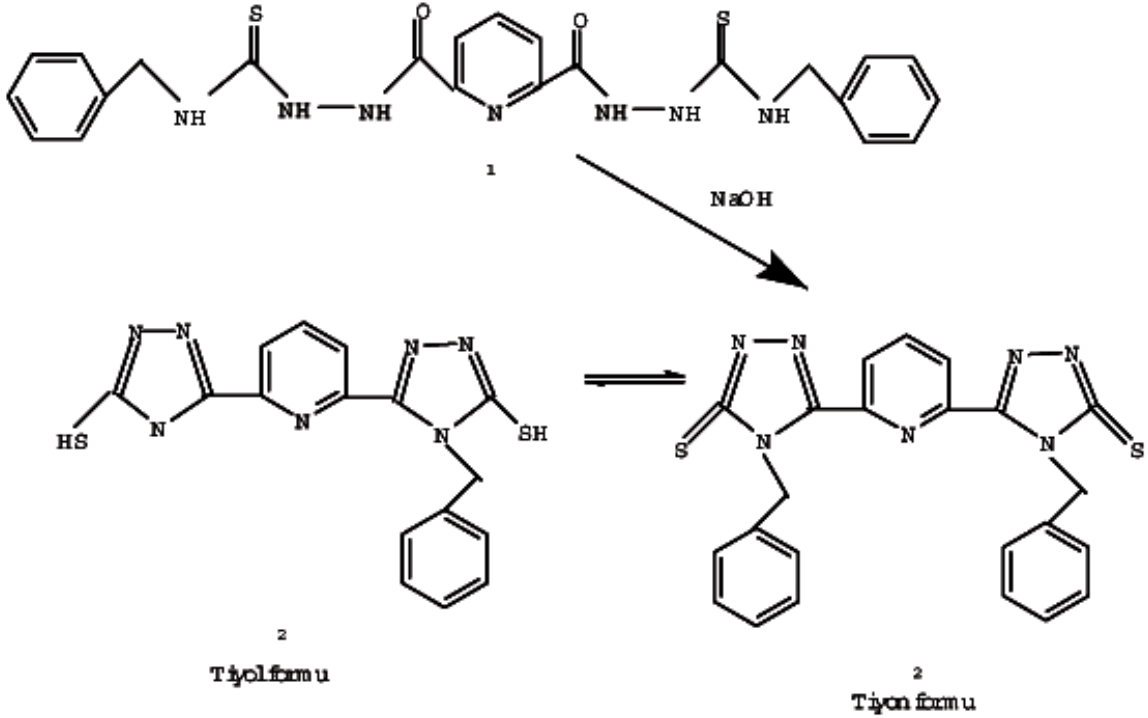
Tablo 6.2.4. C₁₆H₂₁ClO molekülüne ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve torsiyon açıları

Cl1a- C16a	1.807(12)	O1a-C15a-C16a	126.3(12)
Cl1b - C16b	1.68(2)	O1b-C15b-C16b	115.3(18)
O1a-C15a	1.187(16)	O1b-C15b-C2	125.8(18)
O1b-C15b	1.22(2)	Cl1a- C16a-C2	120.87(18)
O1a-C15a-C2	121.2(11)	Cl1b-C16bC15b	113.8(13)

6.3. C₂₃H₁₉N₇S₂ Kristali

6.3.1. C₂₃H₁₉N₇S₂ Kristalinin Elde Edilişi

C₂₃H₁₉N₇S₂ 4,4'-Dibenzil-5,5'-piridin-2,6-diyilbis(4-benzil-2,4-dihidro- 3H-1,2,4-triazol-3-tion) molekülü, Elazığ Üniversitesi, Kimya Bölümünde Şekil 6.2.1.'de verilen tepkime ile elde edilip kristallendirilmiştir.



(I)

Şekil 6.3.1 C₂₃H₁₉N₇S₂ molekülünün kimyasal diyagramı.

0.01 mol piridin-2,6-dikarbohidrazit karışımı ve 100 ml mutlak etanoldeki 0.01 mol uygun benzil izotiyosirat 8 saat için geri soğutucu altında ısıtılır. (1)' i vermek için soğutmada süzülmeden elde edilen katı materyel dietil eterle yıkanmış, kurutulmuş ve etanolden kristallendirilmiştir. (2) bileşiğinin sentezi, (0.479g, 1 mmol) (1) bileşiğinin karışımı ve (40 mg, 1 mmol, çözülmüş 2N olarak) sodyum hidroksit 4 saat karıştırılarak geri soğutucu altında ısıtılmıştır. Soğutulduktan sonra, çözelti hidroklorik asit ile birlikte ve oluşan çökelek soğutulmadan, (2:1) metanoldioksanenin karışımından kristallenir (verim: 0.37g, % 80; e.n. 531 K). IR (KBr, γ cm⁻¹): 3130- 3020 (aril CH), 2950- 2910

(alifatik CH), 2945- 2762- 2560 (S-H); ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , δ ,p.p.m): 14.29 (br,2H, 2* SH), 8.05 (t, J= 5.70 Hz, 1H, Pr- CH), 7.90 (d, J= 6.00 Hz, 2H, Pr- CH) 7.18- 7.30 (m, 10H, 2* Pr- CH), 5.17 (s, 4H, 2* N-CH₂-Ph).

6.3.2 C₂₃H₁₉N₇S₂ Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı

C₂₃H₁₉N₇S₂ kristali için STOE IPDS-II difraktometresinde MoK $_{\alpha}$ ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) X-ışınları kullanılarak şiddet verileri ölçülen kristalin monoklinik P 2₁/c uzay grubunda olduğu belirlenmiştir. Toplam 32857 yansıma gözlenmiş ve bunların 10510 tanesinin bağımsız olduğu görülmüştür. $I > 2\sigma(I)$ koşulunu sağlayan 6295 yansıma gözlenen yansıma olarak alınıp, SHELXS 97 (Sheldrick, 1997) yapı çözümüleme programı ile direkt yöntemler kullanılarak yapı çözülmüştür. Bileşiğin moleküler yapısına ait ORTEP III çizimi ve birim hücre içerisindeki paketlenmesini gösteren PLUTON çizimleri sırasıyla Şekil 6.3.2 ve Şekil 6.3.3'te verilmiştir.

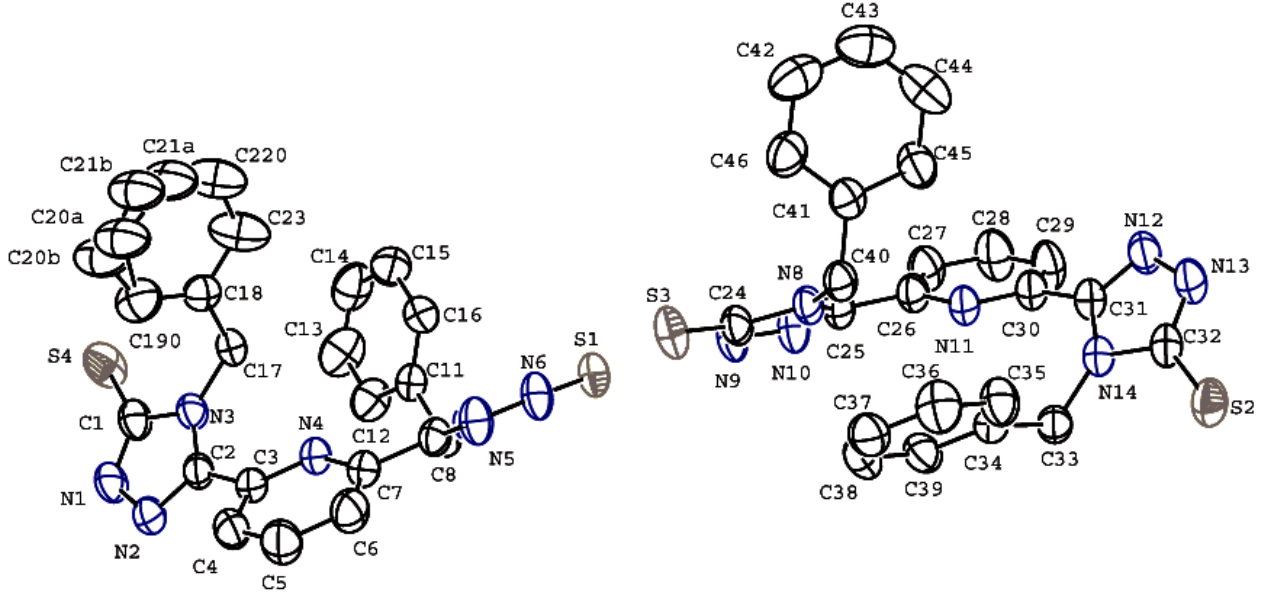
SHELXS 97 programı ile yapılan çözüm işleminde hidrojen dışındaki atomların konumları bulunmuştur. Çözüm işleminden sonra SHELXL 97 (Sheldrick, 1997) programı ile yapı arıtımına başlanmıştır. Arıtımın ilk aşamasında atomların konumlarının daha duyarlı hale gelmesi ve eksik atomların belirlenmesi için izotropik arıtım yapılmıştır. Arıtım sonucunda hidrojen atomları dışında eksik atom olmadığı görülmüştür ve anizotropik arıtım yapılmıştır. Yapı çözümünde gözlenemeyen hidrojen atomları geometrik olarak yerleştirilmiş ve izotropik olarak arıtılmıştır. Hidrojen atomlarının arıtımında riding model kullanılarak, aromatik C-H bağ uzunluğu 0.93Å olarak sabitlendi.

Arıtımda kullanılan 10510 yansıma karşılık yapıya ait kristalografik parametre sayısı 578 dir. Arıtım sonucunda R=0.038 olarak bulunmuştur.

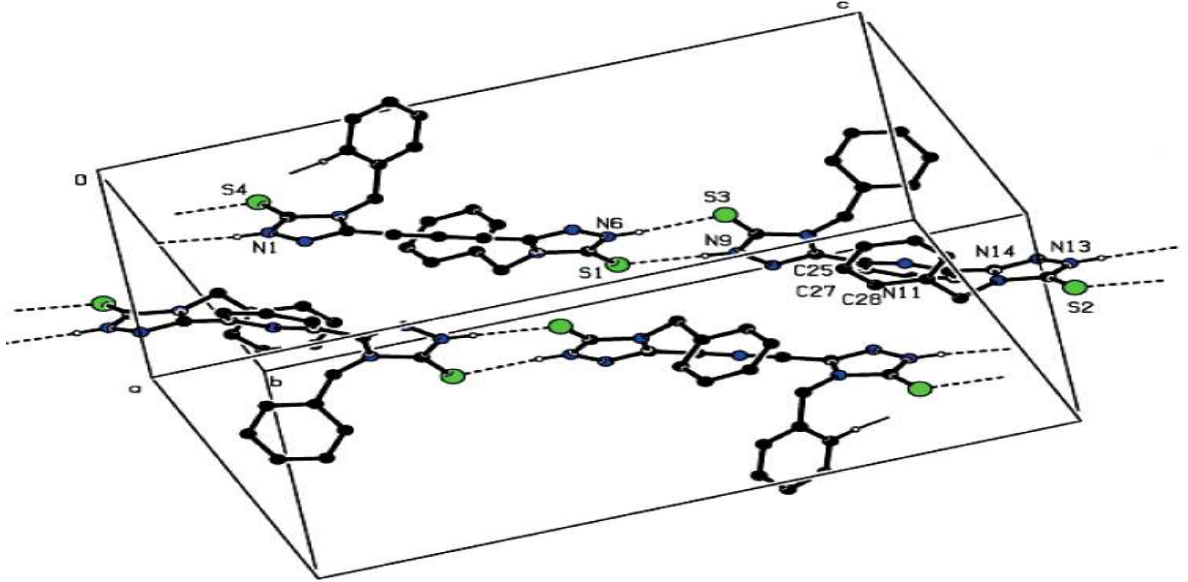
C₂₃H₁₉N₇S₂ kristaline ait kristal verilerden, Tablo 6.3.1'de veri toplama ve arıtım işlemlerine ait bilgiler , Tablo 6.3.2'de hidrojen haricindeki atomların koordinatları ve izotropik sıcaklık titreşim genlikleri, Tablo 6.3.3'de H atomları için koordinat ve izotropik titreşim genlikleri verilmiştir.

Tablo 6.3.1. C₂₃H₁₉N₇S₂ Kristaline ait kristal verileri, data toplama ve arıtım değerleri

Kimyasal Formül	C ₂₃ H ₁₉ N ₇ S ₂
Kristal Rengi ve Biçimi	Renksiz, prizma
Kristal Boyutları (mm)	0.62 x 0.48 x 0.26
Formül Ağırlığı	457.57
Kırınım Toplanılan Cihaz	STOE IPDS II
Kırınım Toplama Metodu	w taraması
X – ışını ve Dalga Boyu (Å)	MoK _α , 0.71073
Monokromatör	Grafit
Veri Toplama Sıcaklığı	296 K
Kristal Sistemi	Triklinik
Uzay Grubu	P-1
a (Å)	10.6469(7)
b (Å)	10.8127(7)
c (Å)	21.9501(13)
α(°)	89.5(5)
β (°)	89.496(5)
γ (°)	61.774(5)
Birim Hücre Hacmi (Å ³)	2226.3(2)
Birim Hücredeki Molekül Sayısı	4
Hesaplanan Yoğunluk (Mg.m ⁻³)	1.365
F ₀₀₀	952
Gözlenen Yansıma Sayısı	32857
Bağımsız Yansıma Sayısı	10510, 6295 (I>2σ(I))
θ _{min.} , θ _{max} aralığı (°)	1.8 – 28
Çizgisel Soğurma Katsayısı (mm ⁻¹)	0.10
T _{min} , T _{max}	0.853, 0934
h, k, l aralığı	-13→14, -13→14, -28→28
Kullanılan Programlar	SHELXS97, SHELXL97
Yapı Çözülmesi	Direkt Metodlar
Yapı Arıtımı	Tam matris (F ²)’ye göre
Ağırlık Fonksiyonu	1/σ(F ²)
Hidrojen Atomlarının Yerleştirilmesi	Geometrik ve İzotropik arıtım
Parametre Sayısı	578
R _{int}	0.094
R, R _w (I>σ(I))	0.038,0.093
S(F ²)	0.90
Son kayma/Standart Sapma (Δ/σ) _{max}	0.001
Δρ _{min.} ,Δρ _{mak} (e/Å ³)	0.71, -0.33



Şekil 6.3.2 $C_{23}H_{19}N_7S_2$ molekülünün OrtepIII şekli. Burada H atomları içi boş ve küresel olarak gösterilmiş ve adlandırılmamış, diğer atomlar %30 olasılıklı elipsoidlerle gösterilmiştir.



Şekil 6.3.3. $C_{23}H_{19}N_7S_2$ molekülünün birim hücre içindeki PLUTON paket çizimi. Buradaki kesikli çizgiler hidrojen bağlarını göstermektedir.

Tablo 6.3.2. C₂₃H₁₉N₇S₂ kristaline ait hidrojen atomu dışında ki atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri (Parantez içindeki değerler standart sapmalardır).

$$U_{eş} = \frac{1}{3} \sum_{i,j} a_i^* a_j^* a_i a_j U_{ij}$$

Atom	x	y	z	U _{eş} (Å ²)
S1	0.27795 (8)	0.60010 (7)	0.53147 (3)	0.05573 (18)
S2	0.60251 (8)	0.79718 (8)	1.06475 (3)	0.05856 (19)
S3	0.39898 (8)	0.37039 (7)	0.71413 (3)	0.06335 (21)
S4	0.20957 (8)	0.08275 (10)	0.17813 (3)	0.07501 (25)
N1	0.49482 (23)	-0.04307 (23)	0.19937 (8)	0.05289 (48)
N2	0.59149 (22)	-0.06384 (23)	0.24392 (9)	0.05140 (47)
N3	0.37035 (20)	0.06339 (20)	0.27719 (8)	0.04433 (41)
N4	0.51024 (20)	0.10454 (21)	0.38837 (8)	0.04443 (41)
N5	0.51157 (26)	0.19521 (23)	0.54392 (9)	0.05607 (52)
N6	0.43462 (25)	0.32723 (23)	0.56645 (8)	0.05624 (52)
N7	0.41483 (20)	0.35203 (20)	0.47032 (7)	0.04256 (40)
N8	0.30028 (19)	0.61976 (20)	0.77476 (8)	0.04317 (41)
N9	0.28977 (25)	0.64177 (23)	0.67809 (8)	0.05644 (52)
N10	0.23878 (27)	0.77485 (24)	0.69930 (9)	0.05827 (54)
N11	0.26779 (20)	0.85638 (20)	0.85255 (8)	0.04419 (41)
N12	0.21927 (23)	0.99813 (23)	0.99910 (9)	0.05359 (49)
N13	0.31878 (23)	0.95281 (23)	1.04409 (9)	0.05420 (50)
N14	0.43461 (20)	0.85561 (20)	0.96314 (8)	0.04300 (40)
C1	0.35895 (28)	0.03287 (27)	0.21773 (10)	0.05105 (55)
C2	0.29083 (25)	0.00031 (24)	0.29083 (10)	0.04341 (47)

C3	0.57812 (24)	-0.00355 (25)	0.35085 (10)	0.04533 (49)
C4	0.70566 (27)	-0.12098 (29)	0.36460 (13)	0.05848 (63)
C5	0.76448 (29)	-0.12789 (32)	0.42081 (14)	0.06790 (77)
C6	0.69628 (29)	-0.01852 (31)	0.46099 (13)	0.06107 (66)
C7	0.57091 (25)	0.09564 (26)	0.44239 (10)	0.04637 (50)
C8	0.49842 (25)	0.21306 (25)	0.48505 (10)	0.04545 (49)
C9	0.37569 (26)	0.42648 (26)	0.52360 (9)	0.04705 (51)
C10	0.38816 (25)	0.41889 (26)	0.41046 (9)	0.04465 (49)
C11	0.24953 (24)	0.44552 (24)	0.38202 (10)	0.04473 (48)
C12	0.23765 (33)	0.46384 (31)	0.31928 (12)	0.06167 (67)
C13	0.11239 (39)	0.49583 (38)	0.29011 (15)	0.07836 (93)
C14	-0.00215 (35)	0.51051 (34)	0.32255 (18)	0.07840 (95)
C15	0.00656 (31)	0.49070 (36)	0.38475 (17)	0.07667 (89)
C16	0.13392 (29)	0.45831 (32)	0.41473 (13)	0.06102 (66)
C17	0.24702 (25)	0.13554 (25)	0.31697 (10)	0.04606 (49)
C18	0.19517 (24)	0.04213 (26)	0.34556 (10)	0.04655 (50)
C190	0.25039 (34)	-0.09735 (32)	0.33164 (16)	0.06949 (76)
C20A_a	0.18640 (125)	-0.16775 (109)	0.36932 (59)	0.08170 (192)
C20B_b	0.21623 (116)	-0.19225 (120)	0.34931 (66)	0.08170 (192)
C21A_a	0.07988 (103)	-0.09293 (118)	0.41232 (57)	0.08170 (192)
C21B_b	0.1054 (112)	-0.14493 (116)	0.39374 (60)	0.08170 (192)
C220	0.03625 (39)	0.01905 (49)	0.41617 (18)	0.09182 (82)
C23	0.0858(37)	0.09975 (48)	0.38775 (18)	0.09182 (82)
C24	0.32930 (25)	0.54359 (26)	0.72185 (10)	0.04835 (53)
C25	0.24633 (25)	0.75864 (25)	0.75844 (10)	0.04625 (50)
C26	0.20060 (25)	0.87901 (25)	0.79929 (10)	0.04634 (50)
C27	0.09415 (28)	1.00822 (30)	0.78084 (12)	0.06037 (67)
C28	0.05420 (32)	1.11991 (31)	0.81981 (14)	0.07139 (83)

C29	0.12004 (31)	1.09925 (29)	0.87536 (13)	0.06469 (73)
C30	0.22538 (25)	0.96507 (25)	0.88990 (10)	0.04683 (50)
C31	0.29293 (25)	0.93832 (24)	0.95018 (10)	0.04602 (49)
C32	0.45124 (27)	0.86893 (25)	1.02463 (10)	0.04694 (50)
C33	0.55326 (25)	0.78759 (25)	0.91986 (10)	0.04523 (48)
C34	0.59743 (22)	0.63632 (24)	0.90601 (9)	0.04194 (45)
C35	0.61765 (31)	0.53936 (29)	0.95156 (11)	0.05801 (62)
C36	0.66464 (36)	0.40046 (31)	0.93743 (13)	0.06682 (72)
C37	0.69126 (29)	0.35513 (30)	0.87840 (13)	0.06006 (64)
C38	0.67215 (29)	0.45010 (30)	0.83283 (12)	0.05962 (64)
C39	0.62539 (26)	0.58968 (28)	0.84658 (11)	0.05169 (55)
C40	0.32090 (23)	0.55573 (24)	0.83594 (9)	0.04422 (48)
C41	0.18679 (24)	0.57094 (25)	0.86557 (10)	0.04535 (49)
C42	0.00849 (35)	0.49669 (42)	0.87986 (16)	0.07906 (95)
C43	-0.04635 (34)	0.58472 (42)	0.92862 (17)	0.07876 (94)
C44	0.01173 (37)	0.66566 (38)	0.94579 (15)	0.07921 (94)
C45	0.12809 (32)	0.66012 (31)	0.91472 (12)	0.06241 (67)
C46	0.12552 (31)	0.48936 (32)	0.84849 (13)	0.06186 (67)

Tablo 6.3.3. C₂₃H₁₉N₇S₂ kristalindeki hidrojen atomlarının kesirsel koordinatları ve izotropik sıcaklık parametreleri (parantez içindeki değerler standart sapmalardır).

Sıcaklık Faktörü;

izotropik atomlar için, $T = 8x\pi^2 x U x \left(\sin \frac{\theta}{\lambda} \right)^2$ olmak üzere, exp(-T)'te

anizotropik atomlar için, $T = 2x\pi^2 x \sum_{ij} h_i x h_j x U_{ij} x A_i^* x A_j^*$ olmak üzere, exp(-T)'dir.

Burada A_i^* ters eksensel uzunluklar ve h_i yansıma indisleridir.

Atom	x	y	z	U _{izo} (Å ²)
H1	0.51863	-0.07548	0.16306	0.06346
H20A_a	0.21755	-0.26320	0.36430	0.09804
H21A_a	0.04653	-0.14036	0.43777	0.09248
H20B_b	0.26028	-0.28330	0.33424	0.09804
H21B_b	0.07322	-0.20490	0.40963	0.09804
H13	0.10639	0.50740	0.24802	0.09404
H28	-0.01678	1.20863	0.80864	0.08567
H12	0.31594	0.45426	0.29662	0.07400
H14	-0.08749	0.53415	0.30276	0.09408
H29	0.09468	1.17312	0.90242	0.07763
H27	0.05059	1.01963	0.74317	0.07244
H15	-0.07201	0.49883	0.40676	0.09201
H10A	0.46552	0.35997	0.38332	0.05359
H10B	0.38925	0.50772	0.41407	0.05359
H16	0.14006	0.44549	0.45676	0.07323
H9	0.29608	0.62237	0.63991	0.06773
H33A	0.63509	0.79305	0.93590	0.05428
H33B	0.52693	0.84036	0.88195	0.05428
H13A	0.29808	0.97616	1.08165	0.06504

H17A	0.16999	0.20779	0.29358	0.05528
H17B	0.27125	0.18169	0.34900	0.05528
H39	0.61255	0.65315	0.81533	0.06203
H666	0.42480	0.34516	0.60481	0.06749
H23	0.04569	0.19478	0.39684	0.11019
H38	0.69073	0.42044	0.79257	0.07155
H4	0.75024	-0.19312	0.33658	0.07018
H40A	0.36278	0.59827	0.86201	0.05307
H40B	0.38825	0.45661	0.83284	0.05307
H45	0.16714	0.71672	0.92695	0.07490
H6	0.73341	-0.02135	0.49948	0.07328
H35	0.59938	0.56820	0.99194	0.06961
H190_a	0.31992	-0.14254	0.30201	0.08339
H5	0.84960	-0.20572	0.43163	0.08148
H44	-0.02656	0.72577	0.97876	0.09505
H220_a	-0.04302	0.06509	0.44135	0.11019
H46	0.16297	0.42878	0.81562	0.07423
H37	0.72185	0.26132	0.86928	0.07207
H36	0.67853	0.33638	0.96854	0.08018
H43	-0.12398	0.58862	0.94996	0.09451
H42	-0.03266	0.44183	0.86776	0.09487

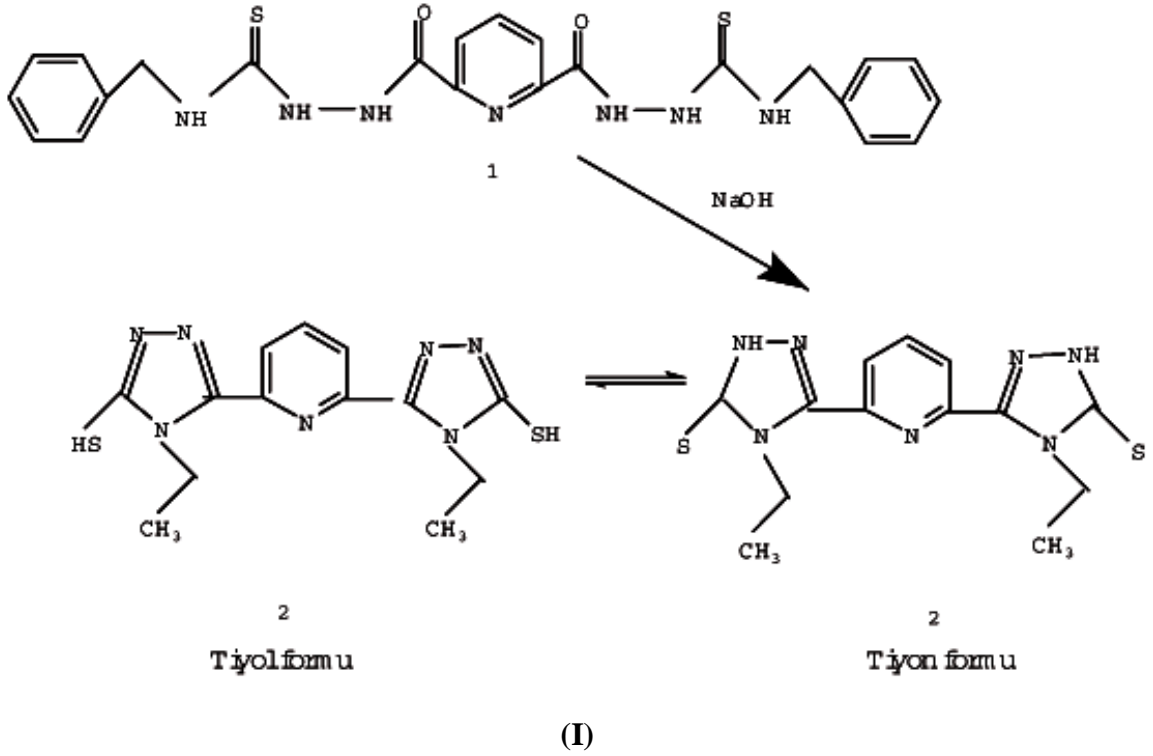
Tablo 6.3.4. C₂₃H₁₉N₇S₂ Kristali için hidrojen bağlanma geometrisi (Å, °)

<i>D-H...A</i>	<i>D-H</i>	<i>H...A</i>	<i>D...A</i>	<i>D-H...A</i>
C17-H17b...N4	0.97	2.44	3.099(2)	125
C40-H40a...N11	0.97	2.49	3.054(2)	117

6.4. C₁₃H₁₅N₇S₂ Kristali

6.4.1. C₁₃H₁₅N₇S₂ Kristalinin Elde Edilişi

C₁₃H₁₅N₇S₂ 5,5'-piridin-2,6-diyilbis(4-etil-2,4-dihidro-1,2,4-triazol-3(2H)-tion) molekülü, Fırat Üniversitesi, Kimya Bölümünde Şekil 6.2.1.'de verilen tepkime ile elde edilip kristallendirilmiştir.



Şekil 6.4.1 C₁₃H₁₅N₇S₂ molekülünün kimyasal diyagramı.

(0.47g, 1mmol) 5,5'-piridin-2,6-diyilbis(N-etilhidrazin karbotiomit) bileşiğinin karışımı ve (40 ml, 1 mmol, çözülmüş 2N olarak) sodyum hidroksit 4 saat karıştırılarak geri soğutucu altında ısıtılmıştır. Soğutulduktan sonra, çözelti hidroklorik asit ile birlikte oluşan çökelek soğutulmadan (1:1) methanoldioksanenin karışımından kristallenir (verim:0.28g, % 85; e.n. 600.7 K). IR (KBr, γ cm⁻¹): 3160- 3010 (aril CH), 2920- 2870 (alifatik CH), 2940- 2756- 2560 (S-H); ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ 14.16 (br,2H, 2* SH), 8.10- 8.23 (m, 3H, aril CH), 4.42 (q, J= 6.80, 2*2H, N-CH₂-CH₃), 4.42 (q, J= 6.80, 2*2H, N-CH₂-CH₃) 4.42 (t, J= 6.82, 2*3H, N-CH₂ - CH₃).

6.4.2. C₁₃H₁₅N₇S₂ Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı

C₁₃H₁₅N₇S₂ kristali için STOE IPDS-II difraktometresinde MoK_α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) X-ışınları kullanılarak şiddet verileri ölçülen kristalin monoklinik P 2₁/c uzay grubunda olduğu belirlenmiştir. Toplam 15631 yansıma gözlenmiş ve bunların 3574 tanesinin bağımsız olduğu görülmüştür. $I > 2\sigma(I)$ koşulunu sağlayan 2126 yansıma gözlenen yansıma olarak alınıp, SHELXS 97 (Sheldrick, 1997) yapı çözümleme programı ile direkt yöntemler kullanılarak yapı çözülmüştür. Bileşiğin moleküler yapısına ait ORTEP III çizimi ve birim hücre içerisindeki paketlenmesini gösteren ORTEP çizimleri sırasıyla Şekil 6.4.2 ve Şekil 6.4.3'te verilmiştir.

SHELXS 97 programı ile yapılan çözüm işleminde hidrojen dışındaki atomların konumları bulunmuştur. Çözüm işleminden sonra SHELXL 97 (Sheldrick, 1997) programı ile yapı arıtımına başlanmıştır. Arıtımın ilk aşamasında atomların konumlarının daha duyarlı hale gelmesi ve eksik atomların belirlenmesi için izotropik arıtım yapılmıştır. Arıtım sonucunda hidrojen atomları dışında eksik atom olmadığı görülmüştür ve anizotropik arıtım yapılmıştır. Yapı çözümünde gözlenemeyen hidrojen atomları geometrik olarak yerleştirilmiş ve izotropik olarak arıtılmıştır. Hidrojen atomlarının arıtımında riding model kullanılarak, aromatik C-H bağ uzunluğu 0.93Å olarak sabitlendi.

Arıtımda kullanılan 3574 yansıma karşılık yapıya ait kristalografik parametre sayısı 201 dir. Arıtım sonucunda R=0.055 olarak bulunmuştur.

C₁₃H₁₅N₇S₂ kristaline ait kristal verilerden, Tablo 6.4.1'de veri toplama ve arıtım işlemlerine ait bilgiler, Tablo 6.4.2'de hidrojen haricindeki atomların koordinatları ve izotropik sıcaklık titreşim genlikleri, Tablo 6.4.3'de H atomları için koordinat ve izotropik titreşim genlikleri verilmiştir.

Tablo 6.4.1. $C_{13}H_{15}N_7S_2$ Kristaline ait kristal verileri, data toplama ve arıtım değerleri.

Kimyasal Formül	$C_{13}H_{15}N_7S_2$
Kristal Rengi ve Biçimi	Renksiz, prizma
Kristal Boyutları (mm)	0.46 x 0.32 x 0.21
Formül Ağırlığı	333.46
Kırınım Toplanılan Cihaz	STOE IPDS II
Kırınım Toplama Metodu	w taraması
X – ışını ve Dalga Boyu (Å)	MoK α , 0.71073
Monokromatör	Grafit
Veri Toplama Sıcaklığı	296 K
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	P2 $_1$ /c
a (Å)	6.7330(6)
b (Å)	18.496(13)
c (Å)	12.3576(12)
β (°)	100.162(8)
Birim Hücre Hacmi (Å 3)	1514.4(2)
Birim Hücredeki Molekül Sayısı	4
Hesaplanan Yoğunluk (Mg.m $^{-3}$)	1.463
F $_{000}$	688
Gözlenen Yansıma Sayısı	15631
Bağımsız Yansıma Sayısı	3574, 2126 (I>2 σ (I))
θ_{min} , θ_{max} aralığı (°)	2 – 28
Çizgisel Soğurma Katsayısı (mm $^{-1}$)	0.10
T $_{min}$, T $_{max}$	0.875, 0.931
h, k, l aralığı	-8→8, -24→24, -16→16
Kullanılan Programlar	SHELXS97, SHELXL97
Yapı Çözülmesi	Direkt Metodlar
Yapı Arıtımı	Tam matris (F 2)’ye göre
Ağırlık Fonksiyonu	1/ σ (F 2)
Hidrojen Atomlarının Yerleştirilmesi	Geometrik ve İzotropik arıtım
Parametre Sayısı	201
R $_{int}$	0.110
R, R $_w$ (I> σ (I))	0.055,0.163
S(F 2)	0.98
Son kayma/Standart Sapma (Δ/σ) $_{max}$	0.001
$\Delta\rho_{min}$, $\Delta\rho_{mak}$ (e/Å 3)	-0.63, 0.43

Tablo 6.4.2. C₁₃H₁₅N₇S₂ kristaline ait hidrojen atomu dışında ki atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri (Parantez içindeki değerler standart sapmalardır).

$$U_{eş} = \frac{1}{3} \sum_{i,j} a_i^* a_j^* a_i a_j U_{ij}$$

Atom	x	y	z	U _{eş} (Å ²)
C1	0.1574 (4)	0.52020 (14)	0.18860 (2)	0.0530 (6)
C2	0.1663 (4)	0.41173 (12)	0.2652 (2)	0.0453 (5)
C3	0.36685 (48)	0.43138 (14)	0.10918 (21)	0.05648 (71)
C4	0.58092 (53)	0.44602 (19)	0.15840 (29)	0.07665 (93)
C5	0.20207 (39)	0.33480 (13)	0.29432 (20)	0.04598 (56)
C6	0.14263 (42)	0.31071 (14)	0.39066 (20)	0.05101 (62)
C7	0.16639 (46)	0.23884 (14)	0.41841 (21)	0.05378 (65)
C8	0.24823 (42)	0.19291 (14)	0.34960 (21)	0.05110 (61)
C9	0.29903 (39)	0.22071 (13)	0.25501 (20)	0.04599 (57)
C10	0.36672 (39)	0.16960 (12)	0.17762 (19)	0.04479 (55)
C11	0.53376 (43)	0.11560 (13)	0.06170 (22)	0.05140 (62)
C12A_a	0.70923 (94)	0.22528 (31)	0.16078 (48)	0.05931 (71)
C12B_b	0.60711 (106)	0.24754 (31)	0.08705 (55)	0.05931 (71)
C13A_a	0.72030 (88)	0.27553 (28)	0.06555 (45)	0.05931 (71)
C13B_b	0.79389 (105)	0.79389 (36)	0.16444 (54)	0.05931 (71)
N1	0.23062 (34)	0.45113 (11)	0.18439 (16)	0.04780 (51)
N2	0.05286 (39)	0.51659 (12)	0.27087 (19)	0.05988 (61)
N3	0.05600 (38)	0.45050 (12)	0.31958 (19)	0.05675 (58)
N4	0.28048 (34)	0.29102 (11)	0.22639 (17)	0.04833 (51)
N5	0.51934 (40)	0.17756 (12)	0.11961 (22)	0.06735 (72)
N6	0.28124 (32)	0.10695 (10)	0.15842 (16)	0.04626 (50)
N7	0.38725 (32)	0.07463 (10)	0.08689 (16)	0.04721 (51)

S1	0.19464 (16)	0.59157 (4)	0.11263 (7)	0.07397 (30)
S2	0.69633 (14)	0.09592 (4)	-0.02218 (8)	0.07615 (31)

Tablo 6.4.3. C₁₃H₁₅N₇S₂ kristalindeki hidrojen atomlarının kesirsel koordinatları ve izotropik sıcaklık parametreleri (parantez içindeki değerler standart sapmalardır).

Sıcaklık Faktörü;

izotropik atomlar için, $T = 8x\pi^2 xUx \left(\sin \frac{\theta}{\lambda} \right)^2$ olmak üzere, exp(-T)'te

anizotropik atomlar için, $T = 2x\pi^2 x \sum_{ij} h_i x h_j x U_{ij} x A_i^* x A_j^*$ olmak üzere, exp(-T)'dir.

Burada A_i^* ters eksensel uzunluklar ve h_i yansıma indisleridir.

Atom	x	y	z	U _{izo} (Å ²)
H3a	0.33140	0.45871	0.04152	0.06778
H3b	0.35083	0.38040	0.09123	0.06778
H4a	0.66637	0.43243	0.10727	0.11497
H4b	0.61692	0.41846	0.22480	0.11497
H4c	0.59767	0.49662	0.17489	0.11497
H6	0.08781	0.34274	0.43541	0.06122
H7	0.12813	0.22142	0.48229	0.06454
H7A	0.36126	0.03187	0.06082	0.05666
H8	0.26845	0.14422	0.36698	0.06131
H12A_a	0.69327	0.25233	0.22596	0.07117
H12B_a	0.82981	0.19575	0.17748	0.07117
H12C_b	0.63176	0.24533	0.01211	0.07117
H12D_b	0.51800	0.28789	0.09375	0.07117
H13A_a	0.83509	0.30680	0.08403	0.08896
H13B_a	0.59955	0.30412	0.05046	0.08896

H13C_a	0.73328	0.24759	0.00169	0.08896
H13D_b	0.86266	0.29727	0.14939	0.08896
H13E_b	0.87770	0.21277	0.15756	0.08896
H13F_b	0.76547	0.25598	0.23782	0.08896

Tablo 6.4.4. C₁₃H₁₅N₇S₂ Kristali için hidrojen bağlanma geometrisi (Å, °)

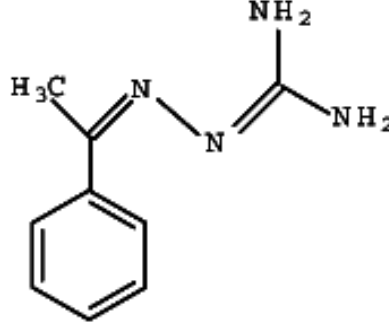
<i>D-H...A</i>	<i>D-H</i>	<i>H...A</i>	<i>D...A</i>	<i>D-H...A</i>
N2-H2...N6 ⁱ	0.86	2.26	3.051(3)	154
N7-H7a...S2 ⁱⁱ	0.86	2.43	3.278(2)	169

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

6.5. C₉H₁₂N₄ Kristali

6.5.1. C₉H₁₂N₄ Kristalinin Elde Edilişi

C₉H₁₂N₄ 2-(1-feniletideneamino)guanidin molekülü, Kayseri Üniversitesi, Kimya Bölümünde Şekil 6.5.1.'de verilen tepkime ile elde edilip kristallendirilmiştir.



(I)

Şekil 6.5.1 C₉H₁₂N₄ molekülünün kimyasal diyagramı.

Asetofenon (2.24 g) ve aminoguanidin nitrat (2.74 g) yaklaşık olarak 12 saat oda sıcaklığında 20 ml su içinde karıştırıldı. Sonra, 3g NaOH nötürleştirilmiş karışıma eklendi ve 0 C° ye soğutuldu ve bir gece o sıcaklıkta bekletildi. Asetofenonaminoguanidin çökeltisi filtrelendi ve sudan yeniden kristallendirildi ve P₂O₅ üzerinde kurumaya bırakıldı (verim 2.30 g (%75); e.n.: 191 C° ; C₉H₁₂N₄; C, 61.36.17; H, 6.82; N, 31.82. Bulunan; C, 61.20; H, 6.91; N, 31.75.

6.5.2. C₉H₁₂N₄ Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı

C₉H₁₂N₄ kristali için STOE IPDS-II difraktometresinde MoK_α (λ= 0.71073 Å) X-ışınları kullanılarak şiddet verileri ölçülen kristalin ortorombik P bca uzay grubunda olduğu belirlenmiştir. Toplam 8590 yansıma gözlenmiş ve bunların 1741 tanesinin bağımsız olduğu görülmüştür. I>2σ(I) koşulunu sağlayan 1085 gözlenen yansıma olarak alınıp, SHELXS 97 (Sheldrick, 1997) yapı çözümleme programı ile direkt yöntemler kullanılarak yapı çözülmüştür. Bileşiğin moleküler yapısına ait ORTEP III çizimi ve

birim hücre içerisindeki paketlenmesini gösteren ORTEP çizimleri sırasıyla Şekil 6.5.2 ve Şekil 6.5.3'te verilmiştir.

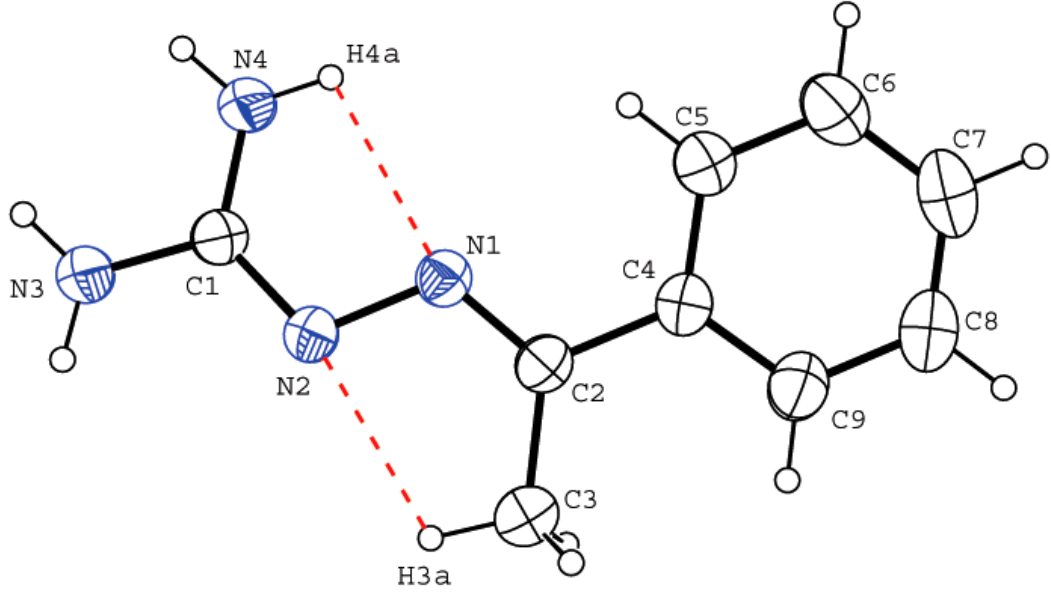
SHELXS 97 programı ile yapılan çözüm işleminde hidrojen dışındaki atomların konumları bulunmuştur. Çözüm işleminden sonra SHELXL 97 (Sheldrick, 1997) programı ile yapı arıtımına başlanmıştır. Arıtımın ilk aşamasında atomların konumlarının daha duyarlı hale gelmesi ve eksik atomların belirlenmesi için izotropik arıtım yapılmıştır. Arıtım sonucunda hidrojen atomları dışında eksik atom olmadığı görülmüştür ve anizotropik arıtım yapılmıştır. Yapı çözümünde gözlenemeyen hidrojen atomları geometrik olarak yerleştirilmiş ve izotropik olarak arıtılmıştır. Hidrojen atomlarının arıtımında riding model kullanılarak, aromatik C-H bağ uzunluğu 0.93Å olarak sabitlendi.

Arıtımda kullanılan 1741 yansıma karşılık yapıya ait kristalografik parametre sayısı 116'dır. Arıtım sonucunda $R=0.0491$ olarak bulunmuştur.

$C_9H_{12}N_4$ kristaline ait kristal verilerden, Tablo 6.5.1'de veri toplama ve arıtım işlemlerine ait bilgiler, Tablo 6.5.2'de hidrojen haricindeki atomların koordinatları ve izotropik sıcaklık titreşim genlikleri, Tablo 6.5.3'de H atomları için koordinat ve izotropik titreşim genlikleri, Tablo 6.5.4'de bazı atomlar arası bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları verilmiştir.

Tablo 6.5.1. C₉H₁₂N₄ Kristaline ait kristal verileri, data toplama ve arıtım değerleri

Kimyasal Formül	C ₉ H ₁₂ N ₄
Kristal Rengi ve Biçimi	Renksiz, prizma
Kristal Boyutları (mm)	0.76 x 0.35 x 0.11
Formül Ağırlığı	176.23
Kırınım Toplanılan Cihaz	STOE IPDS II
Kırınım Toplama Metodu	w taraması
X – ışını ve Dalga Boyu (Å)	MoK _α , 0.71073
Monokromatör	Grafit
Veri Toplama Sıcaklığı	296 K
Kristal Sistemi	Ortorombik
Uzay Grubu	P b c a
a (Å)	8.2673(9)
b (Å)	9.0198(7)
c (Å)	26.565(2)
Birim Hücre Hacmi (Å ³)	1981.0(3)
Birim Hücredeki Molekül Sayısı	8
Hesaplanan Yoğunluk (Mg.m ⁻³)	1.182
F ₀₀₀	752
Gözlenen Yansıma Sayısı	8590
Bağımsız Yansıma Sayısı	1741, 1085 (I>2σ(I))
θ _{min} , θ _{max} aralığı (°)	1.5 – 24.9
Çizgisel Soğurma Katsayısı (mm ⁻¹)	0.10
T _{min} , T _{max}	0.959, 0991
h, k, l aralığı	-9→9, -8→10, -31→31
Kullanılan Programlar	SHELXS97, SHELXL97
Yapı Çözülmesi	Direkt Metodlar
Yapı Arıtımı	Tam matris (F ²)’ye göre
Ağırlık Fonksiyonu	1/σ(F ²)
Hidrojen Atomlarının Yerleştirilmesi	Geometrik ve İzotropik arıtım
Parametre Sayısı	116
R _{int}	0.0813
R, R _w (I>σ(I))	0.0483,0.1201
S(F ²)	1.02
Son kayma/Standart Sapma (Δ/σ) _{max}	0.001
Δρ _{min} , Δρ _{mak} (e/Å ³)	-0.12, 0.15



Şekil 6.5.2. C₉H₁₂N₄ molekülünün OrtepIII şekli. Burada bütün atomlar %40 olasılıklı elipsoidlerle gösterilmiştir.

Tablo 6.5.2. C₉H₁₂N₄ kristaline ait hidrojen atomu dışında ki atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri.(Parantez içindeki değerler standart sapmalardır.)

$$U_{eş} = \frac{1}{3} \sum_{i,j} a_i^* a_j^* a_i a_j U_{ij}$$

Atom	x	y	z	U _{eş} (Å ²)
C1	0.2947(2)	0.6960(2)	0.01877(7)	0.0593(7)
C2	0.0368(3)	0.7532(2)	0.11660(7)	0.0553(5)
C3	-0.0524(4)	0.6089(3)	0.12246(12)	0.0960(10)
C4	0.0027(3)	0.8771(3)	0.15181(8)	0.0555(6)
C5	-0.1070(3)	0.8614(3)	0.19047(9)	0.0727(7)
C6	-0.1373(4)	0.9770(4)	0.22378(11)	0.0862(9)
C7	-0.0599(4)	1.1092(4)	0.21852(11)	0.0850(9)
C8	0.0487(4)	1.1273(4)	0.17971(12)	0.0854(9)

C9	0.0795(3)	1.0136(3)	0.14645(10)	0.0726(7)
N1	14298(19)	0.77811(19)	0.08227(6)	0.0519(5)
N2	0.1717(2)	0.66272(19)	0.04813(6)	0.0531(5)
N3	0.3339(3)	0.5973(3)	-0.01763(9)	0.0690(6)
N4	0.3809(3)	0.8209(2)	0.02081(9)	0.0685(6)

Tablo 6.5.3. C₉H₁₂N₄ kristalindeki hidrojen atomlarının kesirsel koordinatları ve izotropik sıcaklık parametreleri (parantez içindeki değerler standart sapmalardır).

Sıcaklık Faktörü;

izotropik atomlar için, $T = 8x\pi^2 xUx \left(\sin \frac{\theta}{\lambda} \right)^2$ olmak üzere, exp(-T)'te

anizotropik atomlar için, $T = 2x\pi^2 x \sum_{ij} h_i x h_j x U_{ij} x A_i^* x A_j^*$ olmak üzere, exp(-T)'dir.

Burada A_i^* ters eksensel uzunluklar ve h_i yansıma indisleridir.

Atom	x	y	z	U _{izo} (Å ²)
H3a	-0.0229	0.5431	0.0956	0.144
H3b	-0.1668	0.6269	0.1214	0.144
H3c	-0.0246	0.5645	0.1541	0.144
H4a	0.357(3)	0.888(3)	0.0456(10)	0.074(8)
H4b	0.466(3)	0.833(3)	0.0020(10)	0.074(8)
H5	-0.164(3)	0.769(4)	0.1935(11)	0.099(10)
H6	-0.211(4)	0.960(4)	0.2514(14)	0.113(10)
H7	-0.081(3)	1.188(3)	0.2430(11)	0.091(8)
H8	0.105(4)	1.217(4)	0.1763(12)	0.110(11)
H9	0.162(3)	1.025(3)	0.1211(12)	0.103(10)
H33a	0.279(3)	0.513(4)	-0.0183(9)	0.083(8)
H33b	0.424(4)	0.613(4)	-0.0355(11)	0.101(10)

Tablo 6.5.4 C₉H₁₂N₄ Kristali için hidrojen bağlanma geometrisi (Å,°)

<i>D-H...A</i>	<i>D-H</i>	<i>H...A</i>	<i>D...A</i>	<i>D-H...A</i>
N3-H33a...N4 ⁱ	0.89(3)	2.41(3)	3.227(3)	153(2)
N3-H33b...N1 ⁱⁱ	0.90(3)	2.40(3)	3.227(3)	165(3)
N4-H4a...N2 ⁱⁱⁱ	0.92(3)	2.49(3)	3.197(3)	134(2)
N4-H4b...N2 ⁱⁱ	0.87(3)	2.16(3)	3.026(3)	173(2)
N4-H4a...N1	0.92(3)	2.25(3)	2.585(3)	100.6(19)
C3-H3a...N2	0.96	2.31	2.751(3)	107

Simetri kodu: (i) $-x+1/2, y-1/2, z$; (ii) $x+1/2, -y+3/2, -z$; (iii) $-x+1/2, y+1/2, z$

7. SONUÇ

Benzoin tiyosemikarbazon (I) bileşiği, $C_{21}H_{22}N_2O_6 \cdot H_2O$ ' in birim hücresi monoklinik P $2_1/c$ uzay grubuna aittir. Hücre parametreleri $a = 16.5325(8) \text{ \AA}$, $b = 16.0283(11) \text{ \AA}$, $c = 7.8717(4) \text{ \AA}$, $\beta = 94.896(4)^\circ$ olarak elde edilmiştir. Molekülün dört tane molekül içi yedi tane moleküller arası hidrojen bağı yaptığı saptanmıştır. Yapı çözümü ve arıtımından sonra elde edilen güvenilirlik faktörü (R) 0.047 dir.

$C_{21}H_{22}N_2O_6 \cdot H_2O$ bileşiğinde, payrazolyum halkası zarf konformasyonuna sahiptir. Bu kristal yapıda, moleküller arası O-H...O hidrojen bağı [001] boyunca şerit şeklindedir. Bir benzen halkası (C₈-C₁₃) ve bağlı metoksi grubu (C₁₄-O₅) aslında aynı düzlemedir (r.m.s. sapma= 0.099 Å). Ek olarak, C-H...O ve C-H...π etkileşimi üç boyutlu ağ içinde moleküllerle birbirine bağlıdır.

2- Kloro-1-(3 mesitilsiklobutil)- ethanon (II), $C_{16}H_{21}ClO$ ' in birim hücresi monoklinik P $2_1/c$ uzay grubuna aittir. Hücre parametreleri $a = 8.3808(17) \text{ \AA}$, $b = 15.236(4) \text{ \AA}$, $c = 12.472(3) \text{ \AA}$, $\beta = 112.173(15)^\circ$ ve olarak elde edilmiştir. Molekülün bir tane molekül içi iki tane moleküller arası hidrojen bağı yaptığı saptanmıştır. Yapı çözümü ve arıtımından sonra elde edilen güvenilirlik faktörü (R) 0.070 dir.

$C_{16}H_{21}ClO$ molekülünün kimyasal şekli, Şekil 6.2.1'de, moleküldeki atomların ORTEPIII çizimi Şekil 6.2.2'de ve birim hücre içindeki görünüşü de Şekil 6.2.3'de görülmektedir. Molekül düzlemsel olmayan görünümündedir. Siklobütan halkasındaki bükülme parametresi $Q = 0.228(2) \text{ \AA}$ dur. Kloroasetaldehit grubu disorder gösterir. Kristal paketlenmesi, esas olarak C-H...O hidrojen bağı etkileşimleri tarafından desteklenmiştir.

4,4'-Dibenzil-5,5'-(piridin – 2,6 – diyil)-bis(3,4- dihidro- 2H- 1,2,4- triazol- 3 tiyon) (III), $C_{23}H_{19}N_7S_2$ nin birim hücresi triklinik P-1 uzay grubuna aittir. Hücre parametreleri $a = 10.6469(7) \text{ \AA}$, $b = 10.8127(7) \text{ \AA}$, $c = 21.9501(13) \text{ \AA}$, $\alpha = 89.500(5)^\circ$, $\beta = 89.496(5)^\circ$ ve $\gamma = 61.774(5)^\circ$ olarak elde edilmiştir. Molekülün iki tane molekül içi hidrojen bağı yaptığı saptanmıştır. Yapı çözümü ve arıtımından sonra elde edilen güvenilirlik faktörü (R) 0.038 dir.

5,5'-piridin-2,6-diyilbis(4-benzil-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-tiyon) molekülü asimetrik birimde iki molekül içerir ve bileşik tautomerik formda görülür. $C_{23}H_{19}N_7S_2$ molekülünün kimyasal şekli, Şekil 6.3.1'de, moleküldeki atomların ORTEPIII çizimi Şekil 6.3.2'de ve birim hücre içindeki görünüşü de Şekil 6.3.3'de görülmektedir. Bileşimimiz de C-H...N ve C-H... π etkileşimi vardır. Şekildeki C=N çift bağ uzunluğunun ortalama değeri 1.302 (2) Å dur.

5,5'-piridin-2,6-diyilbis(4-etil-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-tiyon)(IV), $C_{13}H_{15}N_7S_2$ nin birim hücresi monoklinik $P2_1/c$ uzay grubuna aittir. Hücre parametreleri $a = 6.7330(6)$ Å, $b = 18.4906(13)$ Å, $c = 12.3576(12)$ Å, $\beta = 100.162(8)$ ve olarak elde edilmiştir. Molekülün iki tane molekül içi hidrojen bağı yaptığı saptanmıştır. Yapı çözümü ve arıtımından sonra elde edilen güvenilirlik faktörü (R) 0.055 dir.

$C_{13}H_{15}N_7S_2$ bileşiği merkez piridin halkasından bükülmüş iki triazole halkası içerir. Şekil 6.4.2 bileşiği $N_1-N_3\backslash C_1\backslash C_2$ ve $N_5-N_7\backslash C_{10}\backslash C_{11}$ halkaları anılan sıraya göre $11.7(2)$ ve $41.8(1)^\circ$ ile piridin halkasının merkezinden bükülmüştür. Moleküller N-H...S hidrojen bağları ile bağlıdır ve N-H...N hidrojen bağları zincir şeklinde dimerlerle bağlıdır.

2-(1-feniletildeneamino)guanidin (V), $C_9H_{12}N_4$ nin birim hücresi ortorombik $P bca$ uzay grubuna aittir. Hücre parametreleri $a = 8.2673(9)$ Å, $b = 9.0198(7)$ Å, $c = 26.565(2)$ Å olarak elde edilmiştir. Molekülün iki tane molekül içi dört tane moleküller arası hidrojen bağı yaptığı saptanmıştır. Yapı çözümü ve arıtımından sonra elde edilen güvenilirlik faktörü (R) 0.089 dur.

$C_9H_{12}N_4$ bileşiğinde, aminoguanidin grubundaki N-N bağ uzunluğu $1.401(2)$ Å dir, yaklaşık olarak tek bağ (1.41 Å, Burke- Laing & Laing,1976). Kristal yapı N-H...N hidrojen bağları tarafından stabilize edilmiştir. İntra moleküler N-H...N hidrojen bağı aminoguanidin grubundaki beş üyeli halkanın oluşumuna yol açar. C2 atomuna bağlanmış metil grubunun sterik etkisinden dolayı benzen halkasının halka içi bağ açılarının normal değeri hemen hemen 120° eşit iken, C9-C4-C5 açısı 117.8° dir.

KAYNAKLAR

- Abbas, A. A. & Khalil, N. S. A. M.** (2005). *Nucleos. Nucleot. Nucl.* 24, 1353--1372.
- Akhmedov, M.A.,** Sardarov, I.K., Akhmedov, I.M., Kostikov R.R.,Kisin, A.V., Babaev,N.M., *Zh.org.Khim.* 1991, 27(7), 1434-1440, (USSR); *Chem. Abstr.* 1992, 116, 807.
- Allen, F.H.,** Kennard, O., Watson, D.G., Brammer, L., Orpen, A.G.& Taylor, R. (1987). *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, pp. S1-19.
- Azarof, L. V.,** 1968. *Elements of X-Ray Crystallography*, McGraw-Hill Book Company Inc., New York.
- Bailey, D. M.,** Hansen, P. E., Hlavac, A. G., Baizman, E. R., Pearl, J., Defelice, A. F. & Feigenson, M. E. (1985). *J. Med. Chem.*, 28, 256-263.
- Baraldi, P. G.,** Manfredini, S., Romagnoli, R., Stevanato, L., Zaid, A. N. & Manservigi, R. (1998). *Nucleosides and Nucleotides*, 17, 2165-2171.
- Buerger, M. J.** 1960. *Crystal Structure Analysis*, John Wiley and Sons, Inc. New York, London.
- Burnett, M. N. & Johnson, C. K.,** 1996, Report ORNL-6895. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
- Cansız, A.,** Koparır, M. & Demirdağ, A. (2004). *Molecules*, 9, 204-212.
- Coyanis, E. M.,** Vedova, D. C. O., Has, A. & Winter, M. (2002). *J. Fluorine Chem.* 117, 185-192.
- Chen, H. S. & Li, Z. M.** (1998). *Chem. J. Chinese Univ.*, 19, 572-576.
- Çukurovalı,A.,** Yılmaz, I.,Özmen, H., Ahmedzade, M., *Transit. Met. Chem.*, 27 (2), 171 (2002).
- Dehmlow, E.V.,** and Schmidt, S.S., *Liebigs Ann. Chem.*, 411 (1990).
- Farrugia, L. J.** (1997). *J. Appl. Cryst.* 30, 565.
- Farrugia, L. J.** (1999). *J. Appl. Cryst.* 32, 837-838.
- Gompper, R.,** and Christmann, O., *Chem. Ber.*, 92, 1994 (1959).
- Hatheway, G. J.,** Hansch, C., Kim, K. H., Milstein, S. R., Schimidt, C. L., Smith, R. N. & Quin, F. R. (1978). *J. Med. Chem.*, 21, 563-567.
- Harker, D. & Kasper, J. S.,** 1948, Phases of Fourier coefficient directly from crystal diffraction data. *Acta Cryst.*, 1, 70-75.
- Holla, B. S.,** Sarojini, B. K. & Gonsalves, R. (1998). *Il Farmaco*, 53, 395-398.

- Hökelek, T., Sarıpınar, E., Yıldırım, İ., Akkurt, M. & Akcamur, Y.** (2002). *Acta Cryst.*, E58, o30-o32.
- Koparı, M., Çetin, A. & Cansız, A.** (2005). *Molecules*, 10, 475-480.
- Londershausen, M.** (1996). *Pestic. Sci.*, 48, 269-274.
- Mahajan, R. N., Havaladar, F. H. & Fernandes, P.S.** (1991). *J. Indian Chem. Soc.*, 68, 245-249.
- Mishra, P. D., Wahidullah, S. & Kamat, S. Y.** (1998). *Indian J. Chem. Sec. B*, 37, 199.
- Omar, M. A.,** 1975, *Elementary Solid State Physics : Principles and Applications*, Adison & Wesley, Lowell.
- Reid, J. R. & Heindel, N. D.** (1976). *J. Heterocyclic Chem.*13, 925-926 .
- Richter, P. H., Wunderlich, I., Schleuder, M. & Keckeis, A.** (1993). *Pharmazie*, 48 (2), 83-94.
- Richter, P. H., Wunderlich, I., Schleuder, H.;Keckeis, A.** (1993). *Pharmazie*, 48(3), 163-164.
- Roger, E., Pierre, C.J., Pualette, V., Gerard, G., Chepat, J.P., and Robert, G.,** *Eur. J. Med. Chem., Chem. Ther.*, 12, 501 (1977).
- Sarıpınar E, Akçamur Y, Kollenz G,** *Asian J.Chem.* 17 :395 - 403.
- Sheldrick, G. M., 1997,** SHELXS97 ve SHELXL97, University of Göttingen, Germany
- Stoe & Cie, 2002,** X-AREA ve X-RED, Stoe & Cie, Dramstadt, Germany.
- Spek, A.L.** (2003). *J. Appl. Cryst.* 36, 7-13.
- Stoe & Cie** (2002). X-AREA (Version 1.18) and X-RED32 (Version 1.04). Stoe & Cie, Darmstadt, Germany.
- Sheldrick, G. M.** (1997). SHELXS-97 and SHELXL-97. University of Göttingen, Germany.
- Spek, A. L.** (2003). *J. Appl. Cryst.* 36, 7--13.
- Swenson, D.C., Yamamoto, M. & Burton, D.J.** (1997). *Acta Cryst.* C53, 1445 -1447.
- Thiele, J.** (1892). *Liebigs Ann. Chem.* 270, 1-63.
- Waller, I.** 1927. *Ann Physik* 83, 153-183.
- Yüksektepe,Ç, Saraçoğlu, H., Koca, M., Çukurovalı, A. & Çalışkan.** (2004). *Acta Cryst.* (2004). C60, o509- o510.

Ziegler, E., Eder, M., Belegatis, C. & Prewedourakis, E. (1967). *Monatsh. Chem.*, 98, 2249-2251.

Zoltan, G., Holzer, W. & Mereiter, K. (1999). *Monatsh. Chem.* 130, 899-913.

ÖZGEÇMİŞ

25.10.1981' de Ankara'da doğdu İlkokul, Ortaokul ve Liseyi Gaziantep' te bitirdikten sonra Samsun Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümüne girdi ve 2002 yılında mezun oldu. 2003 yılında aynı üniversitede yüksek lisans öğrenimine başladı.