

**TEK KRİSTAL X-IŞINLARI YÖNTEMİ
İLE $C_{25}H_{17}F_2N_3OS$, $C_{19}H_{20}FN_3O_2(I)$ ve
 $C_{19}H_{20}FN_3O_2(II)$ KRİSTALLERİNİN
YAPI ANALİZLERİ**

YAVUZ KÖYSAL

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI**

T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TEK KRİSTAL X-IŞINLARI KIRINIM YÖNTEMİYLE
 $C_{25}H_{17}F_2N_3OS$, $C_{19}H_{20}FN_3O_2(I)$, $C_{19}H_{20}FN_3O_2(II)$ KRİSTALLERİNİN
YAPI ANALİZLERİ

YAVUZ KÖYSAL

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

DANIŞMAN
Yrd. Doç Dr. ŞAMİL IŞIK

SAMSUN - 2005

**ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Bu çalışma jürimiz tarafından 26 / 01 / 2005 tarihinde yapılan sınav ile Fizik Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Ahmet ERDÖNMEZ

Üye : Yrd. Doç. Dr. Şamil IŞIK

Üye : Yrd. Doç. Dr. Erbil AĞAR

ONAY :

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

...../...../2005

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ÖZET

Bu çalışmada merkezi simetrik olmayan ($C_{25}H_{17}F_2N_3OS$), 6-(2-florobenzildien)-2-[1-(2-floro-4-bifenil)etil]-tiyazol[3,2-b][1,2,4]-triazol-5(6H)-on, kristali ile merkezi simetrik yapıya sahip olan, ($C_{19}H_{20}FN_3O_2$) (I), 3-[4-(4-florofenil)-1-piperazinil-metil]-5-metil-1,3-benzoksazol-2(3H)-on, ($C_{19}H_{20}FN_3O_2$) (II), 3-[4-(2-florofenil)-1-piperazinil-metil]-5-metil-1,3-benzoksazol-2(3H)-on kristallerinin yapısı x-ışını difraksiyonu yöntemiyle analiz edilmiştir.

($C_{25}H_{17}F_2N_3OS$), Ortorombik, Fdd2, $a = 24.059(3)\text{\AA}$, $b = 54.213(5)\text{\AA}$, $c = 6.5223(5)\text{\AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 8507.3(2)\text{\AA}^3$, $Z = 16$, $D_x = 1.391\text{ Mg/m}^3$, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073\text{\AA}$, $\mu = 0.19\text{mm}^{-1}$, $T = 293(2)^\circ\text{K}$, $R = 0.037$, $R_w = 0.069$, $S = 0.67$, $F(000) = 291$, $\text{Flack}(x) = 0.1(14)$.

($C_{25}H_{17}F_2N_3OS$), kristali 6-(benzildien)tiyazol[3,2-b][1,2,4]-triazol-5(6H)-one yapısından sentezlenmiştir. Yapıda bulunan birleşik tiyazol[3,2-b][1,2,4]-triazol sistemi düzlemsel olmakla birlikte, kristalin molekülleri arasında hidrojen bağı etkileşimleri mevcuttur. Yapı merkezi simetrik olmamasından ötürü mutlak yapı parametresi olarak isimlendirilen Flack parametresini (değerini) içermektedir.

3-[4-(4-florofenil)-1-piperazinil-metil]-5-metil-1,3-benzoksazol-2(3H)-one, ($C_{19}H_{20}FN_3O_2$)(I), Monoklinik, $P2_1/c$, $a = 8.1788(6)\text{\AA}$, $b = 6.1512(4)\text{\AA}$, $c = 34.090(3)\text{\AA}$, $\beta = 103.067(7)^\circ$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $V = 1670.6(2)\text{\AA}^3$, $Z = 4$, $D_x = 1.357\text{ Mg/m}^3$, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073\text{\AA}$, $\mu = 0.10\text{mm}^{-1}$, $T = 293(2)^\circ\text{K}$, $R = 0.080$, $R_w = 0.250$, $S = 1.07$, $F(000) = 240$.

3-[4-(2-florofenil)-1-piperazinil-metil]-5-metil-1,3-benzoksazol-2(3H)-one, ($C_{19}H_{20}FN_3O_2$)(II), Monoklinik, $P2_1/c$, $a = 15.7467(10)\text{\AA}$, $b = 9.5470(4)\text{\AA}$, $c = 11.4779(6)\text{\AA}$, $\beta = 91.422(5)^\circ$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $V = 1724.98(16)\text{\AA}^3$, $Z = 4$, $D_x = 1.314\text{ Mg/m}^3$, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073\text{\AA}$, $\mu = 0.09\text{mm}^{-1}$, $T = 293(2)^\circ\text{K}$, $R = 0.041$, $R_w = 0.124$, $S = 1.07$, $F(000) = 246$.

($C_{19}H_{20}FN_3O_2$)(I), ($C_{19}H_{20}FN_3O_2$)(II), kristallerinin her ikisinde C-N bağ uzunlukları birbirinden farklı olmayan, esasen düzlemsel benzoksazoline halka sisteminden meydana gelmişlerdir. Bu yapılar molekül arası etkileşime sahiptirler.

Anahtar Kelimeler: Merkezi simetrik, merkezi simetrik olmayan, mutlak yapı, Flack Parametresi.

ABSTRACT

The crystal structure of non-centrosymmetric 6-(2-fluorobenzylidene)-2-[1-(2-fluoro-4-biphenyl)ethyl]-thiazolo[3,2-b][1,2,4]-triazol-5(6H)-one, ($C_{25}H_{17}F_2N_3OS$), crystal and centrosymmetric 3-[4-(4-fluorophenyl)piperazin-1-ylmethyl]-5-methyl-1,3-benzoxazol-2(3H)-one, ($C_{19}H_{20}FN_3O_2$)(I) and 3-[4-(2-fluorophenyl)piperazin-1-ylmethyl]-5-methyl-1,3-benzoxazol-2(3H)-one, ($C_{19}H_{20}FN_3O_2$)(II), have been determined by x-ray diffraction method in this study.

($C_{25}H_{17}F_2N_3OS$), Orthorhombic, $Fdd2$, $a = 24.059(3)\text{\AA}$, $b = 54.213(5)\text{\AA}$, $c = 6.5223(5)\text{\AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 8507.3(2)\text{\AA}^3$, $Z = 16$, $D_x = 1.391\text{ Mg/m}^3$, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073\text{\AA}$, $\mu = 0.19\text{mm}^{-1}$, $T = 293(2)^\circ\text{K}$, $R = 0.037$, $R_w = 0.069$, $S = 0.67$, $F(000) = 291$, $\text{Flack}(x) = 0.1(14)$.

The 6-(2-fluorobenzylidene)-2-[1-(2-fluoro-4-biphenyl)ethyl]-thiazolo[3,2-b][1,2,4]-triazol-5(6H)-one, ($C_{25}H_{17}F_2N_3OS$), crystal was synthesized from 6-(benzylidene)thiazolo[3,2-b][1,2,4]-triazol-5(6H)-one. Although the fused thiazolo[3,2-b][1,2,4]-triazole system in the structure is planar, hydrogen bond interactions are present between molecules of the crystal. The structure contains absolute structure parameter (Flack Parameter) due to its non-centrosymmetry.

($C_{19}H_{20}FN_3O_2$)(I), 3-[4-(4-Fluorophenyl)piperazin-1-ylmethyl]-5-methyl-1,3-benzoxazol-2(3H)-one, Monoclinic, $P2_1/c$, $a = 8.1788(6)\text{\AA}$, $b = 6.1512(4)\text{\AA}$, $c = 34.090(3)\text{\AA}$, $\beta = 103.067(7)^\circ$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $V = 1670.6(2)\text{\AA}^3$, $Z = 4$, $D_x = 1.357\text{ Mg/m}^3$, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073\text{\AA}$, $\mu = 0.10\text{mm}^{-1}$, $T = 293(2)^\circ\text{K}$, $R = 0.080$, $R_w = 0.250$, $S = 1.07$, $F(000) = 240$.

($C_{19}H_{20}FN_3O_2$)(II), 3-[4-(2-fluorophenyl)piperazin-1-ylmethyl]-5-methyl-1,3-benzoxazol-2(3H)-one, Monoclinic, $P2_1/c$, $a = 15.7467(10)\text{\AA}$, $b = 9.5470(4)\text{\AA}$, $c = 11.4779(6)\text{\AA}$, $\beta = 91.422(5)^\circ$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $V = 1724.98(16)\text{\AA}^3$, $Z = 4$, $D_x = 1.314\text{ Mg/m}^3$, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073\text{\AA}$, $\mu = 0.09\text{mm}^{-1}$, $T = 293(2)^\circ\text{K}$, $R = 0.041$, $R_w = 0.124$, $S = 1.07$, $F(000) = 246$.

Both ($C_{19}H_{20}FN_3O_2$)(I), ($C_{19}H_{20}FN_3O_2$)(II), crystals are composed of planar benzoxazolinone ring systems, with slightly different C-N bond distances. These structures have intermolecular interactions.

Keywords: Centrosymmetry, non- centrosymmetry, absolute structure, Flack Parameter.

TEŞEKKÜR

Çalışmamın her aşamasında babacan tavırları, tecrübe ve düşünceleri ile katkıda bulunan, her konuda yardımını esirgemeyen tez danışmanım sayın Yrd. Doç. Dr. Şamil Işık'a;

Yüksek lisans çalışmam süresince destek ve yardımlarını esirgemeyen Arş. Gör. Nazan Ocak İskeleli ve çalışma arkadaşlarıma;

Her zaman her konuda yanımda olan aileme en içten dileklerimle teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar DİZİNİ	xiii
SEMBOLLER VE KISALTMALAR	xv
1. GİRİŞ	1
2. X-IŞINI VE TEK KRİSTAL YAPI ANALİZİ	3
2.1 Giriş.....	3
2.2 Difraktometre.....	4
2.2.1 X-ışını Kaynağı.....	5
2.2.2 Gonyometre.....	7
2.2.3 X-ışını Dedektörü.....	8
2.3 Bragg Yansıması.....	9
2.3.1 Bragg Yansıma ve Yapı Faktörü.....	10
2.3.2 Şiddet İfadesi.....	12
2.4 Tek Kristalin Seçilmesi ve Takılması.....	16
2.5 Birim Hücresinin Belirlenmesi.....	17
2.6 Tüm Kristal Verilerinin Toplanması.....	20
2.7 Faz Sorunu.....	20
2.7.1 Faz sorunu Nedir?.....	20
2.7.2 Direkt Yöntemler.....	21
2.7.3 Patterson Yöntemi.....	23
2.8 Kristal Yapının Arıtımı.....	24
2.8.1 Fark Fourier Sentezi.....	25
2.8.2 En Küçük Kareler Yöntemi.....	26
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	29
3.1 Flack Parametresi.....	29
3.1.1 Flack Parametresi Nedir?.....	29

3.1.2 Flack Parametresinin Ortaya Çıkacağı Durumlar Nelerdir?.....	29
3.1.4 Hidrojen Bağı.....	30
3.2 C ₂₅ H ₁₇ F ₂ N ₃ OS Kristali.....	31
3.2.1 C ₂₅ H ₁₇ F ₂ N ₃ OS Kristalinin Sentezi.....	31
3.2.2 C ₂₅ H ₁₇ F ₂ N ₃ OS Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı.....	32
3.3 (C ₁₉ H ₂₀ FN ₃ O ₂)(I) Kristali.....	41
3.3.1 (C ₁₉ H ₂₀ FN ₃ O ₂)(I) Kristalinin Sentezi.....	41
3.3.2 (C ₁₉ H ₂₀ FN ₃ O ₂)(I) Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı.....	42
3.4 (C ₁₉ H ₂₀ FN ₃ O ₂)(II) Kristali.....	50
3.4.1 (C ₁₉ H ₂₀ FN ₃ O ₂)(II) Kristalinin Sentezi.....	50
3.4.2 (C ₁₉ H ₂₀ FN ₃ O ₂)(II) Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı.....	50
4. SONUÇ-YORUM	58
KAYNAKLAR	61
ÖZGEÇMİŞ	64

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>		<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1	STOE IPDS II'nin dıştan görünümü.....	4
Şekil 2.2	Karakteristik x-ışınları eğrisi.....	6
Şekil 2.3	x-ışınları tüpü.....	7
Şekil 2.4	İki eksenli gonyometre sisteminin geometrisi.....	8
Şekil 2.5	IP Graphic programında görüntü tabakasının görünümü	9
Şekil 2.6	Bragg yansıması.....	10
Şekil 2.7	Pin ve üzerine takılı örnek görülmektedir.....	17
Şekil 2.8	Bravais Örgüleri (7 uzay sistemine ait birim hücreler)....	19
Şekil 2.9	a) Gerçek elektron yoğunluğu.....	26
Şekil 2.9	b) Hesaplanan elektron yoğunluğu.....	26
Şekil 3.1.1	C ₂₅ H ₁₇ F ₂ N ₃ OS molekülünün kimyasal şekli.....	31
Şekil 3.1.2	Terslenmemiş (C ₂₅ H ₁₇ F ₂ N ₃ OS) molekülünün OrtepIII şekli. Burada H atomları içi boş ve küresel olarak gösterilmiş ve diğer atomlar %50 olasılıklı elipsoidlerle gösterilmiştir.....	33
Şekil 3.1.3	Terslenmiş (C ₂₅ H ₁₇ F ₂ N ₃ OS) molekülünün OrtepIII şekli. Burada H atomları içi boş ve küresel olarak gösterilmiş ve diğer atomlar %50 olasılıklı elipsoidlerle gösterilmiştir.....	35
Şekil 3.1.4	Terslenmiş (C ₂₅ H ₁₇ F ₂ N ₃ OS) molekülünün paket diyagramı.....	36
Şekil 3.1.5	Terslenmiş (C ₂₅ H ₁₇ F ₂ N ₃ OS) molekülünde C14-C19 halkası ile tiyazol-triazol düzlemlerinin dikliğini belirleyen MERCURY çizimi.....	36
Şekil 3.2.1	(C ₁₉ H ₂₀ FN ₃ O ₂)(I) molekülünün kimyasal şekli..	42
Şekil 3.2.2	(C ₁₉ H ₂₀ FN ₃ O ₂)(I) molekülünün OrtepIII şekli. Burada H atomları içi boş ve küresel olarak gösterilmiş ve diğer atomlar %50 olasılıklı elipsoidlerle gösterilmiştir.....	48

Şekil 3.2.3	(C ₁₉ H ₂₀ FN ₃ O ₂)(I) molekülünün paket diyagramı.....	49
Şekil 3.2.4	(C ₁₉ H ₂₀ FN ₃ O ₂) molekülünde piperazin halkasının C atomları ile benzoksazolin halkasının dikliğini belirleyen MERCURY çizimi.....	49
Şekil 3.3.1	(C ₁₉ H ₂₀ FN ₃ O ₂)(II) molekülünün kimyasal şekli.....	50
Şekil 3.3.2	(C ₁₉ H ₂₀ FN ₃ O ₂)(II) molekülünün OrtepIII şekli. Burada H atomları içi boş ve küresel olarak gösterilmiş ve diğer atomlar %50 olasılıklı elipsoidlerle gösterilmiştir.....	56
Şekil 3.3.3	(C ₁₉ H ₂₀ FN ₃ O ₂)(II) molekülünün paket diyagramı.....	57
Şekil 3.3.4	(C ₁₉ H ₂₀ FN ₃ O ₂)(II) molekülünde piperazin halkasının C atomları ile benzoksazolin halkasının dikliğini belirleyen MERCURY çizimi.....	57

TABLOLAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>		<u>Sayfa</u>
Tablo 2.1	Kristal Sistemleri.....	18
Tablo 3.1	7-Kristal sınıfına ait merkezi simetrik olan ve olmayan nokta grupları.....	30
Tablo 3.2	Hidrojen ile ilgili bileşiklerin erime sıcaklıkları(°K).....	31
Tablo 3.1.1	Terslenmemiş (C ₂₅ H ₁₇ F ₂ N ₃ OS) kristaline ait hidrojen bağı geometrisi(Å , °).....	33
Tablo 3.1.2	(C ₂₅ H ₁₇ F ₂ N ₃ OS) molekülünde bazı atomların yapı terslenmeden önceki kesirsel koordinatları.....	34
Tablo 3.1.3	(C ₂₅ H ₁₇ F ₂ N ₃ OS) molekülünde bazı atomların yapı terslendikten sonraki kesirsel koordinatları.....	34
Tablo 3.1.4	Terslenmiş (C ₂₅ H ₁₇ F ₂ N ₃ OS) Kristaline ait hidrojen bağı geometrisi (Å , °).....	35
Tablo 3.1.5	Terslenmiş (C ₂₅ H ₁₇ F ₂ N ₃ OS) Kristaline ait kristal verileri, data toplama ve arıtım değerleri.....	37
Tablo 3.1.6	Terslenmiş (C ₂₅ H ₁₇ F ₂ N ₃ OS) kristaline ait atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri (Å ²).....	38
Tablo 3.1.7	(C ₂₅ H ₁₇ F ₂ N ₃ OS) kristaline ait atomların anizotropik sıcaklık parametreleri (Å ²).....	39
Tablo 3.1.8	(C ₂₅ H ₁₇ F ₂ N ₃ OS) molekülüne ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve torsiyon açıları (°).....	41
Tablo 3.2.1	(C ₁₉ H ₂₀ FN ₃ O ₂)(I) kristaline ait kristal verileri, data toplama ve arıtım değerleri.....	44
Tablo 3.2.2	(C ₁₉ H ₂₀ FN ₃ O ₂)(I) kristaline ait atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri (Å ²).....	45
Tablo 3.2.3	(C ₁₉ H ₂₀ FN ₃ O ₂)(I) kristaline ait atomların anizotropik sıcaklık parametreleri (Å ²).	46

Tablo 3.2.4	(C ₁₉ H ₂₀ FN ₃ O ₂)(I) molekülüne ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve torsiyon açıları (°).....	47
Tablo 3.2.5	(C ₁₉ H ₂₀ FN ₃ O ₂)(I) Kristaline ait hidrojen bağı geometrisi(Å , °).....	48
Tablo 3.3.1	(C ₁₉ H ₂₀ FN ₃ O ₂)(II) Kristaline ait kristal verileri, data toplama ve arıtım değerleri.....	52
Tablo 3.3.2	(C ₁₉ H ₂₀ FN ₃ O ₂)(II) kristaline ait atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri (Å ²).....	53
Tablo 3.3.3	(C ₁₉ H ₂₀ FN ₃ O ₂)(II) kristaline ait atomların anizotropik sıcaklık parametreleri (Å ²).	54
Tablo 3.3.4	(C ₁₉ H ₂₀ FN ₃ O ₂) molekülüne ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve torsiyon açıları (°).....	55
Tablo 3.3.5	(C ₁₉ H ₂₀ FN ₃ O ₂)(II) kristaline ait hidrojen bağı geometrisi(Å , °).....	56

SEMBOLLER VE KISALTMALAR

hkl	: Miller indisleri
$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$	: Birim hücre parametreleri
I	: Şiddet
F	: Yapı faktörü
ρ	: Elektron yoğunluğu
L	: Lorentz faktörü
P	: Kutuplanma faktörü
S	: Sönüm faktörü
A	: Soğurma faktörü
T	: Sıcaklık faktörü
K	: Skala faktörü
D	: Anormal saçılma faktörü
μ	: Çizgisel soğurma katsayısı
R	: Güvenirlik katsayısı
R_w	: Ağırlıklı güvenilirlik katsayısı
x	: Flack parametresi
CCD	:Yük Çiftlenimli Cihaz (Charge-Coupled Device)
IPDS II	: Görüntü Tabakalı Difraksiyon Sistemi Model II (Imaging Plate Diffraction System Model II)

1. GİRİŞ

X-ışınları kristalografisi, kristal yapılarını çözmekte kullanılan standart bir tekniktir. Temel teorisi x-ışınlarının keşfinin hemen sonrasına dayanmaktadır. Buna rağmen gelişen süreç içerisinde veri toplamakta kullanılan metotlar da sürekli gelişim kaydedilmiştir. Son yıllarda, sinkretron radyasyonu alanındaki araştırmalar, data toplamakta kullanılan cihazlardaki gelişim ve daha hızlı bilgisayar teknolojisinin de kullanımıyla x-ışınları kristalografisi daha da etkin bir duruma gelmiştir. Günümüzde, özellikle madde analizi ve biyolojik araştırmalarda geniş kullanım alanına sahip olmanın yanı sıra, protein, DNA ve virütik parçacıkların analizinde önemli bir rol oynar.

X-ışınlarının teması, kristalin sahip olduğu birim hücrede, yansıma datalarının toplanarak elektron yoğunluğu haritasının oluşturulması üzerine kuruludur. Tam bir doğruluğa ulaşmak için mümkün olan tüm yansımalar birçok kez ölçülerek sistematik ve istatistiksel hatalar minimuma indirgenir. Bunu yapmanın en iyi yolu geniş açı değerlerinde yansıma datalarının toplandığı alan dedektörlerini kullanmaktır. X-ışınları kristalografisi yapı analizinde karşılaşılan temel zorluk, yansıma datalarının sadece genliğe bağlı olmasından kaynaklanan faz problemdir. Süreç içerisinde bu problemi çözmek amaçlı olarak direkt yöntemler, izomorfik yer değiştirme ve çoklu dalgaların anormal yasıma (MAD) metotları geliştirilmiştir (Woofson, 1997).

Bu tez çalışmasında, 3-[4-(4-florofenil)-1-piperazinil-metil]-5-metil-1,3-benzoksazol-2(3H)-on, ($C_{19}H_{20}FN_3O_2$)(I), 3-[4-(2-florofenil)-1-piperazinil-metil]-5-metil-1,3-benzoksazol-2(3H)-on, ($C_{19}H_{20}FN_3O_2$)(II) ve 6-(2-florobenzildien)-2-[1-(2-floro-4-bifenil)etil]-tiyazol[3,2-b][1,2,4]-triazol-5(6H)-on, ($C_{25}H_{17}F_2N_3OS$) kristallerinin yapıları tek kristal x-ışınları yöntemiyle çözülmüştür.

İncelenen bu yapılar, Yeditepe Üniversitesi Eczacılık Fakültesi ile Hacettepe Üniversitesi Eczacılık Fakültesi, Kimya Bölümü laboratuvarlarında sentezlenmiştir. Sentezlenen tüm bu kristallerin x-ışını kırınım verileri, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümündeki STOE IPDS II difraktometresinden elde edilmiştir. Toplanan kırınım verileri SHELXS97 (Sheldrick, 1997) tek kristal yapı çözüm programı ile direkt yöntemler

uygulanılarak çözülmüş ve atomik parametreler de SHELXL97 (Sheldrick, 1997) programı ile en küçük kareler ve fark Fourier yöntemleri uygulanarak arıtılmıştır. Bu çalışmada adı geçen kristal yapılarına ait moleküler şekillerin çizimi için ORTEP III (Burnet & Johnson, 1996), MERCURY (Bruno v.d., 2002) programları ile bunların yanı sıra yardımcı programlar olan WinGX (Farrugia, 1999), PARST (Nardelli, 1995) kullanılmıştır.

2. X-IŞINI ve TEK KRİSTAL YAPI ANALİZİ

2.1.GİRİŞ

X-ışını kırınımından faydalanılarak bilinmeyen kristal yapı hakkında sağlıklı bilgiler edinmek mümkündür. Bu doğrultuda yapıyı belirlerken öncelikli amaç molekül içerisindeki atomların türlerini ve konumlarını belirlemektir. Böylelikle kısmen moleküler yapı oluşturulmuş olunur. Bu başlangıç işleminden sonra, kristal yapıdaki bir molekülün diğeriyle olan ilişkisi, molekül içerisindeki atomların diğer atomlara göre konumları ile titreşim parametrelerinin belirlenmesi amaçlanır. Bu doğrultuda yapılması gereken işlemleri aşağıdaki şekilde sıralayabiliriz.

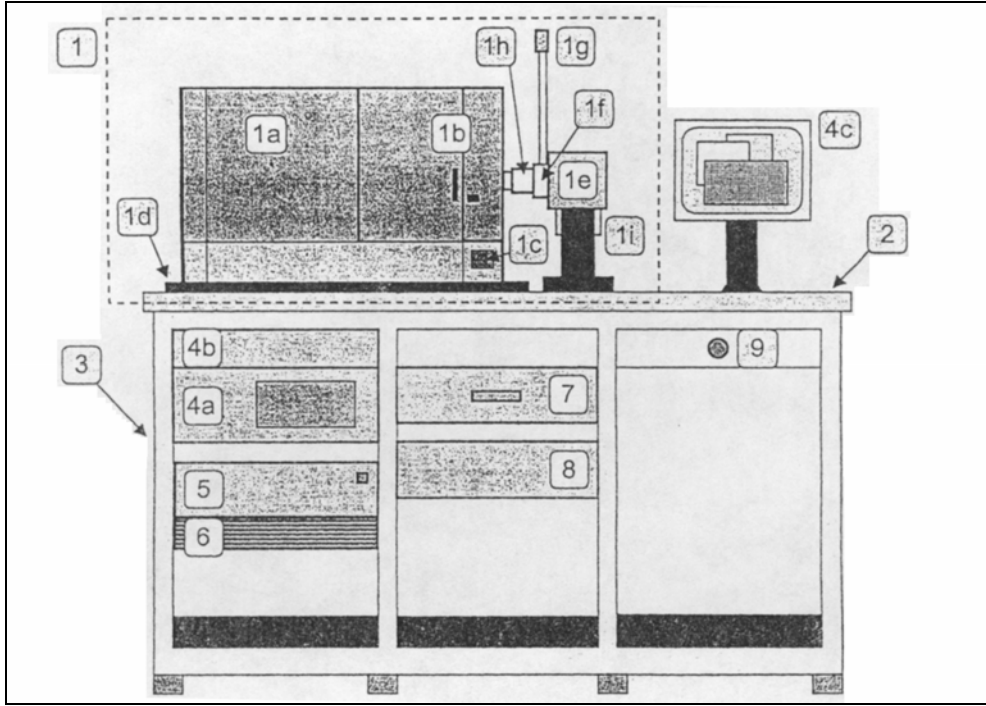
1. Hakkında bilgi edinilecek kristal difraktometreye takıldıktan sonra cihazdan birkaç ölçüm alınarak kristale ait atomik parametrelerden a, b, c uzunlukları ile bu uzunluklar arasındaki açı değerleri olan α , β , γ belirlenir.
2. Difraktometre, bilinmeyen kristale ait şiddet ve yansıma değerlerini ölçmek üzere ayarlanır.
3. Difraktometreden alınan bilgiler dahilinde, kristale ait yansıma ve şiddet verilerini içeren dosyalar oluşturulur.
4. Elde edilen bu veriler doğrultusunda gereken yollarla çözüme gidilerek kristal yapıdaki atomların konumları kabaca belirlenir.
5. Elde edilen model ile mutlak yapı içerisinde ise bir sonraki adım olan arıtım işlemine geçilir. Arıtımın amacı modeli mükemmel yapı değerlerine yaklaştırmaktır.
6. Arıtım işlemi tamamlanıp en doğru yaklaşım elde edildikten sonra, molekül içerisindeki atomların birbirleriyle olan ilişkisi, molekülün geri kalan kısmına göre yönelimi ve titreşim hareketleri yorumlanabilir.

Sonuç olarak, x-ışınlarının kristal içerisindeki kırınımının, kristalin iç dünyasını öğrenmemize yarayan çok önemli bir yol olduğunu söyleyebiliriz.

2. 2. DİFRAKTOMETRE

Kullanıldıkları amaç ve teknolojik olarak farklılıkları bulunan difraktometreleri üç ana kısım altında toplamak mümkündür.

- X- Işınları Kaynağı
- Gonyometre
- X-ışını Dedektörü



Şekil 2.1 STOE IPDS II'nin dıştan görünümü.

Şekil 2.1'de numaralandırılmış durumdaki parçalar şu şekilde sıralanabilir.

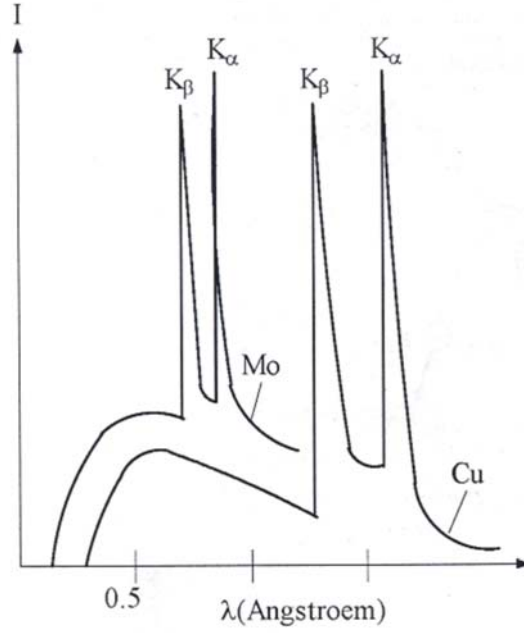
- 1a. Gonyometreli ve tarayıcılı radyasyondan koruma kabini
- 1b. Kilitli kapak
- 1c. Örnek ışıklandırması için kadran
- 1d. Düzenleme için ana plaka
- 1e. X-ışını tüpü kısmı
- 1f. X-ışını panjuru
- 1g. Panjur ışığı
- 1h. Monokromatör
- 1i. Güvenlik halkası

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

2. 2. 1. X–ışını Kaynağı

X ışınları ilk olarak 1895’te Alman fizikçi Wilhelm Roentgen tarafından keşfedilmiştir. X-ışınları kısa dalga boylu ($\lambda = 0.1-100 \text{ Å}$) elektromanyetik ışınlardır. Vakumlu ortam içerisinde metal hedeflere hızlandırılmış elektronların yollanması ile elde edilirler. X-ışınları elektronların metal atomları tarafından yavaşlatılması ve iç yörünge elektronlarının uyarılması ile ortaya çıkmaktadır. Bu sebepten ötürü, x-ışınlarının sahip olduğu iki tür spektrum söz konusudur. Üst üste binmiş durumda olan bu spektrumlar, elektronların metal hedef tarafından yavaşlatılması ile oluşan sürekli ve hedef metalin kimliğini ortaya koyacak şekilde keskin çizgi şeklindedir. Sürekli spektrumun bir diğer adı da “beyaz ışıınım” dır. Enerji hedef metalin atom ağırlığı ile elektronları hızlandırmak için kullanılan gerilimin büyüklüğünün karesi ile orantılıdır. Hedef metalin karakterini ortaya koyan ışıınım ise ancak belirli hızlandırma gerilim değerleri üzerine çıkıldığı takdirde elde edilir, bunun içinde hızlandırıcı gerilim değeri atomun iç yörünge elektronlarından herhangi birini yerinden sökecek kadar yüksek olmalıdır (Michette & Burkley, 1993).

Şekil 2.2 ’de molibden ve bakır hedefler ile belirli bir hızlandırıcı gerilim altında elde edilen x-ışınları spektrumu görölmektedir. Sürekli spektrumda görölen keskin pikler K_{α} ve K_{β} çizgilerine karşılık gelmektedir.



Şekil 2.2 Karakteristik x-ışınları eğrisi

X-ışınlarının oluşumu sırasında ortaya çıkan ışıının frekansı;

$$eV = h\gamma = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.1)$$

bağıntısı ile bulunabilir. Burada;

e: elektron yükü

V: uygulanan hızlandırma gerilimi

h: Planck sabiti

γ: ortaya çıkan ışıının frekansıdır

c ışık hızı olmak üzere ışıının dalga boyu ile frekansı için

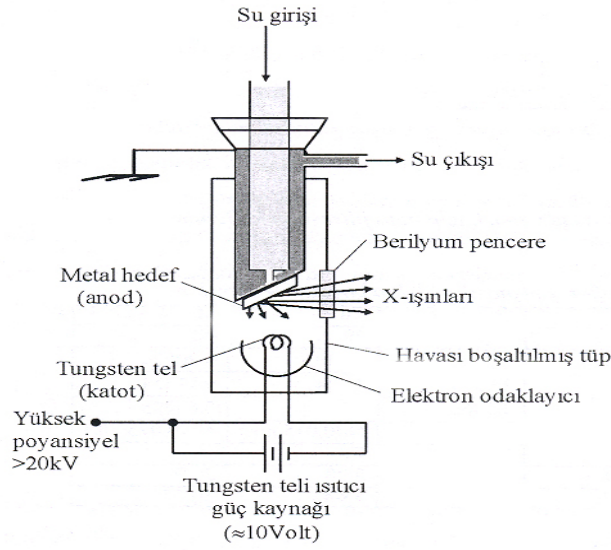
$$\gamma (\text{\AA}) = \frac{12.4}{\varepsilon (\text{Kev})} \quad (2.2)$$

bağıntısı dikkate alınırsa ışıının dalga boyu;

$$\lambda (\text{\AA}) = \frac{12.4}{\varepsilon (\text{Kev})} \quad (2.3)$$

olarak bulunur. Kristalografik çalışmalarda kullanılan X-ışınları için enerji aralığı ε ; 10-50 Kev mertebesindedir.

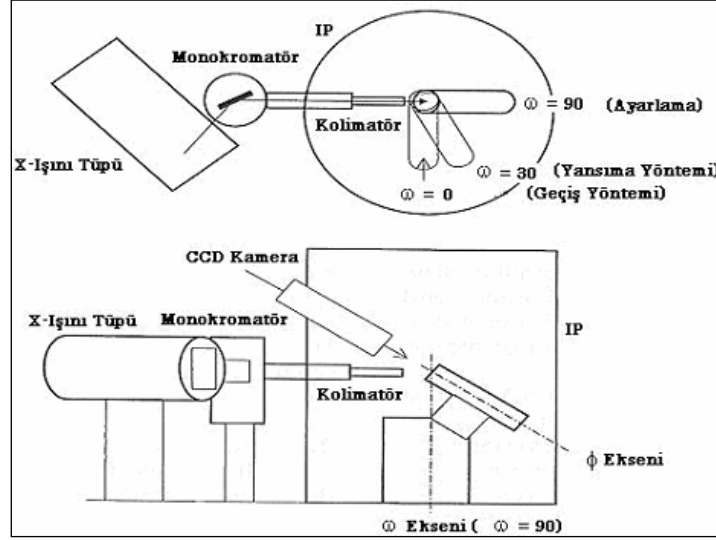
X-ışınları ile kristalin atomlarının etkileşmesinde, ışın atoma geldiğinde ışığın elektrik alanı atomun elektronları ile etkileşerek onların bir tür titreşim hareketi yapmalarına neden olur. Bilindiği üzere, yüklü cisimler hareket ettikleri sürece elektromanyetik ışıyım yayarlar. Tüm elektronlardan çıkan ışıyımlar bir araya gelecek olursa, tek bir kaynaktan çıkan ışıyım oluşur. Bu olay tüm atomlar için düşünülürse, her bir atomdan gelen ışıyımlar üst üste binerek kırımın olayını gerçekleştirebilirler (Guiner, 1994). X-ışını cihazında, elektronlarla etkileşmenin olması sebebiyle hedefin ısınmasından ötürü bir şekilde soğutulması gerekmektedir. Aşırı sıcak ortamlarda gaz veya yağ ile soğutma yöntemleri yetersiz kalmaktadır, böyle bir durumda soğutucu akışkan içinden geçirilen hortum ile su dolaştırmak vasıtası ile ısıнын fazlası alınır (Şekil 2.3).



Şekil 2.3 x-ışınları tüpü

2.2.2. Gonyometre

Gonyometreler, numuneyi farklı açılar altında sabit bir nokta etrafında döndürmeye yarayan iki, üç yada dört çemberli sistemlerdir. Bu çalışmada, kristal yapı analizleri için kullanılan STOE IPDS II difraktometresinin gonyometresi Şekil 2.4 'te görüldüğü üzere iki çemberlidir.



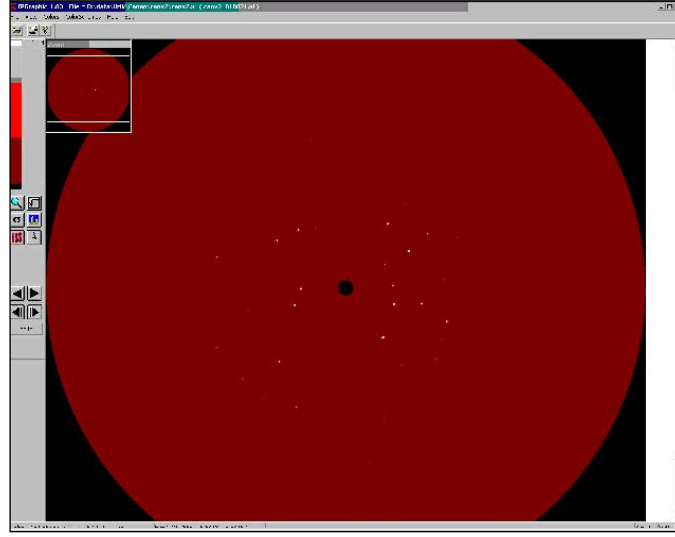
Şekil 2.4 İki eksenli gonyometre sisteminin geometrisi

Bu çemberler Φ ve ω dönem eksenlerine sahip olmakla, kristal düşey ω eksen etrafında 0° den 180° ye kadar dönebilir. Φ çemberi ω çemberi üzerine onunla 45° eğimli olacak şekilde vidalanmış olup, Φ çemberi 0° den $+360^\circ$ ye kadar dönebilir.

Bu çalışmada kullanılan STOE IPDS II difraktometresi için Φ sabit tutularak ω açısının 0° - 180° arasındaki her değeri için görüntü tabakasında kırınım deseni elde edilmiştir.

2.2.3. X-ışını Detektörü

X-ışını kırınım deneyleri için geliştirilmiş çok sayıda dedektör mevcuttur. Bunlardan bazıları; nokta dedektörler, optik dedektörler, elektronik algılayıcı dedektörler vs... Alan dedektörleri, protein ve diğer makro moleküllü kristallerden veri toplamak için kullanılan, görüntü plakalı çok telli orantılı sayıcılar, TV kameralı ve CCD dedektörleri içerir.



Şekil 2.5 IP Graphic programında görüntü tabakasının görünümü

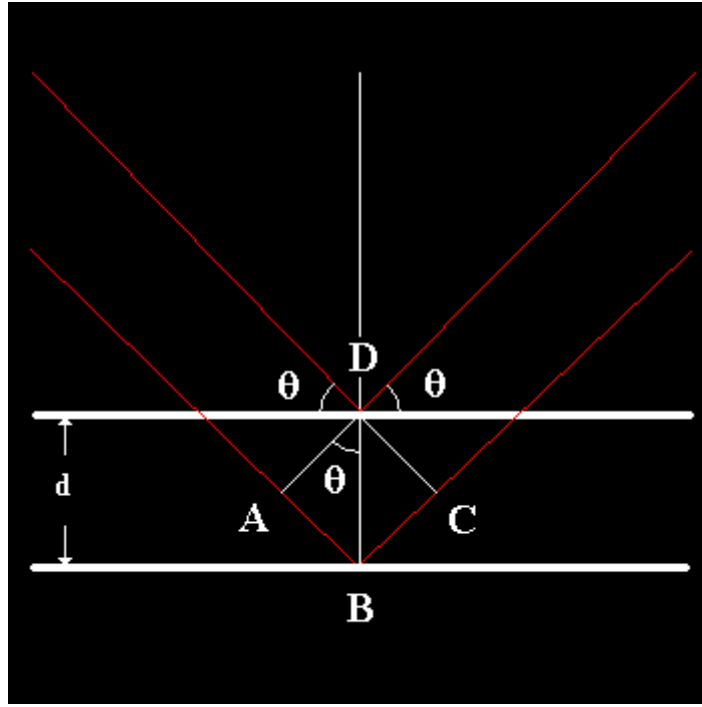
Bu çalışmada kullanılan STOE IPDS II difraktometresinin sahip olduğu alan dedektörü için, görüntü plakası 0.5mm kalınlığında esnek polyester bir film olup çapı 340 mm'dir. 2θ açısı maksimum 77° ye kadar ayarlanabilirken kristal ile dedektör arasındaki mesafe 40 mm ile 200 mm arasında değişebilen değerlere sahiptir.

2.3. BRAGG YANSIMASI

Kristallerde, kırınım olayını fiziksel açıdan yorumlamamızı sağlayan kanunlardan biri de Bragg yasasıdır. Bu kanunun açıklanmasında şekilde görüldüğü gibi Miller indisleri ile temsil edilen, birbirine paralel atomik düzlemlerden yararlanır.

Şekil 2.6 'da, düzlemler üzerindeki B ve D noktalarına gelen her iki ışın arasındaki yol farkı AB ve bu noktalardan yansıyarak yollarına devam eden ışınlar arasındaki optik yol farkı is BC olsun. Bu yol farkları iki düzlem arasındaki d uzaklığı ve gelme açısı θ cinsinden ifade edilecek olursa;

$$AB=BC=dsin\theta \quad (2.4)$$



Şekil 2.6 Bragg yansıması

bulunur. İki düzlemde gelen ışınların birbirlerini kuvvetlendirme şartları;

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.5)$$

olacaktır. n burada 0,1,2,3,... gibi bir tam sayı, d kristalin düzlemleri arasındaki uzaklık, λ ışının dalga boyudur. Bu bağıntı Bragg kanunu olarak bilinir.

2.3.1. Bragg Yansıma ve Yapı Faktörü

Kristalin yapının çözümü, kristalin yapıyı meydana getiren molekülün sahip olduğu birim hücre içerisindeki atomların koordinatlarının belirlenmesi, söz konusu atomların bağ uzunlukları, bağ açıları, torsiyon açılarının hesaplanması ve bu atomların termal titreşim değerlerinin belirlenmesini içermektedir.

Kristalin yapı çözümlerinin deneysel kısımlarının içeren çalışmalar ise kristale gönderilen X-ışınlarının, Bragg yansıma şartının sağlandığı θ açılarının dedekte edilmesi ile gerçekleşir. Deneysel süreçten sonra, elde edilen verilerin

değerlendirilip işlendiği sürece geçilir. Bu süreçte, kristal yapısının çözümlerine uygun teorilere dayanarak algoritması oluşturulmuş bilgisayar programları kullanılarak yapı çözümlerine ulaşılması amaçlanır. Kristal yapı çözümünde başlangıç noktasını oluşturan temel ilke Bragg yansımasının deneysel olarak ölçülen şiddeti $I(hkl)$ nin yapı faktörü olan $F(hkl)$ ile arasındaki ilişkinin belirlenmesidir (Cullity & Stock, 2001).

$$I(hkl) \propto F(hkl)^2 \quad (2.6)$$

Tanım olarak yapı faktörü birim hücredeki tüm atomlar tarafından saçılan dalga genliğinin , tek bir elektronun saçtığı dalga genliğine oranıdır. Kristal yapıya ait birim hücrede bulunan N tane atomdan her biri ve çevresindeki elektron bulutu birer saçıcı merkez konumunda olur. Bu durum yapı faktörü ifadesini, elektron yoğunluğu ifadesi ile birleştirmeyi mümkün kılar. $\rho(x, y, z)$ herhangi bir noktadaki elektron yoğunluğu olmak üzere, dV hacmindeki elektron yoğunluğu ;

$$\rho(x, y, z) dV \quad (2.7)$$

olarak elde edilir. Belirlenen hacim elemanından saçılan net dalga fonksiyonunu üstel formda,

$$\rho(x, y, z) e^{2\pi i(hx + ky + lz)} dV \quad (2.8)$$

şeklinde yazmak mümkündür. Elde edilen bu denklem, kristal yapıdaki birim hücrenin tüm hacmi üzerinden alınacak olunursa, yapı faktörünü elektron yoğunluğu cinsinden ;

$$F_{hkl} = \int_V \rho(x, y, z) e^{2\pi i(hx + ky + lz)} dV \quad (2.9)$$

şeklinde yazmak mümkündür.

Şu durumda $I(hkl) \propto F(hkl)^2$ bağıntısından, bağıntının eşitlik haline dönüştürülmesi ile ölçülen ve hesaplanan değerler arasındaki ilişkiye ulaşılabilir.

2.3.2. Şiddet İfadesi

Deneysel çalışmalar süresince, birim hücreden saçılan dalganın şiddeti ile yapı faktörünün karesi arasında bir doğru orantı söz konusudur. Bu orantıyı eşitliğe dönüştürmek için verilerin toplandığı geometrik ve fiziksel faktörlerde düşünülerek şiddet eşitliği üzerinde bazı düzeltmelere ihtiyaç duyulur (Stout & Jensen, 1985). Bu faktörlerin yardımıyla elde edilen şiddet ifadesi;

$$I(hkl) = L.P.S.A.T.K.D. |F(hkl)|^2 \quad (2.10)$$

şekline dönüşür. Şiddet ifadesinde yer alan düzeltme faktörlerini iki ana grup altında birleştirmek mümkündür.

Geometrik Düzeltme Faktörü:

- L: Lorentz Faktörü

ve

Fiziksel Düzeltme Faktörleri:

- P: Kutuplanma Faktörü
- S: Sönüm Faktörü
- A: Soğurma Faktörü
- T: Sıcaklık Faktörü
- K: Skala Faktörü
- D: Anormal Saçılma Faktörü şeklindedir.

Bu alanda geliştirilen bilgisayar programları aracılığı ile kırınım cihazında toplanan yansıma verileri, gerekli hesaplamalar yapılarak daha anlaşılır sayısal değerleri içerecek şekilde düzenlenir. Bu düzeltmeler sonucunda toplanan verilere ait yansıma koordinatlarının (Miller indisleri) ve bunlara karşı gelen şiddet değerlerini içeren bir liste elde edilir.

Lorentz Faktörü: Lorentz faktörü, ters örgü noktalarının yansıma küresinden geçiş süresi ile ilgili geometrik bir faktördür. Veri toplama süresince şiddete katkı getiren düzlemlerin sayısını artırmak amacıyla kristal ω eksenine etrafında döndürülür. Bu esnada gerçek uzayın karşılık geldiği ters örgü noktalarının yansıma konumunda kalma süreleri hkl ile temsil edilen tüm düzlemler için aynı değildir. Böyle bir durum şiddet değerlerinin olması gerekenden farklı olarak ortaya çıkmasına neden olur. Bu sorunu gidermek için elde edilen şiddet düzeltme terimi olan;

$$L = \frac{1}{\sin 2\theta_{hkl}} \quad (2.11)$$

ile çarpılması gerekir. Burada, L , Lorentz faktörü olmak üzere, $2\theta_{hkl}$ gelen ve kırılan X-ışını arasındaki açı değeridir.

Kutuplanma Faktörü: Bilindiği üzere, kristal üzerine düşürülen X-ışını ile yansıyan X-ışını arasındaki en belirgin fark kutuplanmadır. Kristal üzerine düşürülen X-ışını kutuplanmadığı halde yansıyan ışın kutuplanmıştır. Bu durumda ışının kısmen de olsa kutuplanması, şiddetinde bir miktar azalmaya neden olur. Kutuplanma faktörü (P) kullanılan yöntemden bağımsız olup sadece yansıma açısına bağlıdır. Kutuplanma için düzeltme terimi;

$$P = \left[\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right] \quad (2.12)$$

bağıntısı ile verilir.

Sönüm Faktörü: Genelde ideal kristal tanımına uygun yapılarda gözlemlenen düzeltme faktörüdür. İdeal kristal üzerine düşürülen ışınım, kristalin birbirine paralel olan düzlemlerinden yansımaya uğrayabilir. İç düzlemlerden yansımaya uğrayan bu ikincil ışınların, ilk yansıyan ışınlarla göre farklı fazda olması beklenir, bu da gözlenen şiddet değerinde bir azalmaya neden olur.

Soğurma Faktörü: Kristalden geçen X-ışınlarının belirli bir kısmı kristal tarafından soğrulur. Bu soğurma miktarı, kristalin kalınlığı t ve kristalin bir karakteristiği olan çizgisel soğurma katsayısına bağlı olarak;

$$I = I_0 \exp(-\mu t) \quad (2.13)$$

bağıntısı ile verilir. Çizgisel soğurma katsayısı olan μ , molekül içerisindeki atomların kütle soğurma katsayılarına, kristal içerisindeki her bir atomun moleküldeki ağırlık yüzdelerine ve kristalin yoğunluğuna bağlı olarak değişim gösterir.

$$\mu = \rho_x \sum_n P_n (\mu / \rho)_n \quad (2.14)$$

Bu eşitlikte;

ρ_x , kristale ait yoğunluğa,

P_n , her bir atomun molekülündeki ağırlık yüzdesine,

$(\mu / \rho)_n$, atomların kütle soğurma katsayılarına karşılık gelmektedir.

Kütle soğurma katsayısı, kullanılan X-ışınının dalga boyuna bağlı olup $\text{cm}^2.\text{g}^{-1}$ boyutundadır.

Soğurma düzeltmesi iki şekilde uygulanabilir;

- Sayısal düzeltme
- Yarı- Ampirik düzeltme

Sayısal düzeltme için gerek ve yeter şart, kristalin boyutlarının bilinmesidir. Yarı ampirik düzeltmede ise farklı gonyometre şartlarında toplanmış özel yansımalarla ihtiyaç duyulur.

Örneğin; ($\text{C}_{25}\text{H}_{17}\text{F}_2\text{N}_3\text{OS}$) kristalinin çizgisel soğurma katsayısı ;

$$\mu = \rho_x \left\{ P_c \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_c + P_H \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_H + P_F \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_F + P_N \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_N + P_O \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_O + P_S \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_S \right\} \text{ dir.}$$

Sıcaklık Faktörü: Kristalli oluşturan atomlar, ortalama konumları etrafında titreşim hareketi yaparlar. Hareketin genliği her bir atom için farklı değerlerdedir. Bu titreşim hareketi üç boyutlu olup elipsoidal bir hacim içerisinde gerçekleşir fakat elipsoidal hacimler her atom için aynı değerde değildir. Kısacası farklı büyüklüklerde ve farklı yönlerde olabilme imkanları sözkonusudur. Böyle bir durum yapı faktörünün hesaplanan değerinden daha küçük olarak ortaya çıkmasına neden olur. Isısal titreşim hareketinin şiddet ölçümlerine etkisi sıcaklık faktörü ile düzeltilebilir. Debye ve Waller tek tip atom içeren kübik kristaller için sıcaklık faktörü üzerindeki düzeltmeyi;

$$f = f_0 \exp(-B \sin^2 \theta / \lambda^2) \quad (2.15)$$

eşitliği ile vermiştir. Burada;

f , deneyin gerçekleştiği ortamdaki saçılma faktörü (genliği)

f_0 , mutlak sıfırdaki saçılma faktörü

B , atomun ortalama konumundan ayrılması ile ilgili olan “sıcaklık katsayısı”dır.

B atomun cinsine ve sıcaklık değerine bağlı olarak değişim gösterir.

Burada belirtilmesi gereken diğer faktörlerde izotropiklik ve anizotropiklik ifadeleridir. Atomların uzayda ortalama konumları etrafında aynı genlikli titreşimler yaptığını kabul eden yaklaşım “izotropik inceleme” olarak tanımlanır fakat atomların titreşim genlikleri seçilen doğrultuya bağlı olarak değişim gösteriyorsa bu yaklaşım “anizotropik inceleme” adı altında tanımlanır.

Skala Faktörü: Skala faktörü, ölçülen yansıma şiddetlerinin mutlak skalaya getirilmesi gerektiği için uygulanan düzeltme faktörüdür. Buna göre;

$$|F_c(hkl)|^2 = K |F_o(hkl)|^2 \quad (2.16)$$

olmalıdır. Burada;

K ; skala faktörü

F_c ; hesaplanan yapı faktörü

F_o ; gözlenen yapı faktörü

Yukarıda ve sıcaklık faktöründeki eşitliklerden yararlanarak,

$$|F_c(hkl)|^2 = K \left| \sum_j f c_j^2 \exp(-2B \sin^2 \theta / \lambda) \right| \quad (2.17)$$

şeklinde yazılabilir. Bu denklem düzenlendiğinde;

$$\frac{|F_o(hkl)|^2}{\sum_j f c_j^2} = K \exp(-2B \sin^2 \theta / \lambda) \quad (2.18)$$

$$\ln \left[\frac{|F_o(hkl)|^2}{\sum_j f c_j^2} \right] = \ln K - 2B \sin^2 \theta / \lambda^2 \quad (2.19)$$

elde edilir. Eşitlikte $\sin^2 \theta / \lambda^2$ nin çizgisel bir fonksiyon olduğu bilinmektedir ve $\theta = 0$ olduğu durumlar için;

$$K = \frac{|F_o(hkl)|^2}{\sum_j f c_j^2} \quad (2.20)$$

skala faktörü hesaplanabilir.

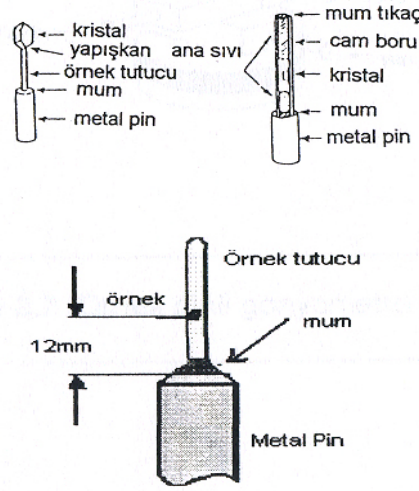
Anormal Saçılma Faktörü: Kristal üzerine gelen X-ışınlarının, elektronlar tarafından saçılması atomik saçılma faktörü ile ilişkilidir. Bu saçılma faktörü, elektronun serbest elektron yada bağlı elektron olmasına göre değişim gösterdiği için, anormal saçılma faktörünün de göz önünde bulundurulması gerekmektedir. Kullanılan X-ışınının dalga boyu kristaldeki atomların soğurma kenarına eşdeğer ise bu faktör önem kazanır.

2.4 Tek Kristalin Seçilmesi ve Takılması

Yapısı hakkında bilgimizin olmadığı bir kristali analiz ederken dikkat etmemiz gereken noktalardan biride kristalin boyutlarıdır. Kristalin üzerine gönderilen X-ışınları demetine maruz kalması için uygun boyutlarda olması gerekmektedir. Herhangi bir şekilde kristalin boyutları, gönderilen ışınların dışında olursa, uygun ölçümler almak için kristalin kesilerek küçültülmesi

gerekmektedir. Kullanılan kolimatörlerin 0.5mm yada 0.8mm olduğu göz önünde bulundurulursa ideal bir kristalin boyutları 0.2-0.3mm civarında olmalıdır.

Seçilen tek kristalin uygun boyutları elde edildikten sonra gonyometre başlığına takılacak olan metal iğneye ince bir cam çubuk vasıtası ile montajı sağlanır. Numunenin cam çubuğa yapıştırılması, soğuk nitrojen gazı altında ani dondurma, mühür mumu yada cam çubuğa kristali tamamen yapıştırmak gibi bir çok yol ile gerçekleştirmek mümkündür. Şekil 2.7 'de pin ve pinli gonyometre başlığı gösterilmektedir.



Şekil 2.7 Pin ve üzerine takılı örnek görülmektedir.

Bundan sonraki aşamada, gonyometre başlığını cihaz içindeki yerine tutturup, kristali bu çalışmada kullanılan çift çemberli STOE IPDS II difraktometresinin ω ve Φ çemberlerine göre odaklanması amaçlanır. Numune ω eksenini etrafında 0-180° aralığında dönebilirken, ω çemberi üzerine 45° ile eğimli bir şekilde tutturulmuş çember ile Φ keseni etrafında 0-360° arasında hareket edebilir.

2.5 Birim Hücrenin Belirlenmesi

Kristaller bir takım yapı birimlerinin düzenli ve kurallı tekrarlanmaları ile meydana gelmektedir. Kristali meydana getiren bu yapı birimine birim hücre denir.

Kristal yapının birim hücresinin belirlenmesi bu çalışmaların önemli bir adımını oluşturmaktadır. Çünkü birim hücresi yanlış belirlenmiş bir yapının çözümü de tamamen yanlış olacaktır. Birim hücrenin boyutları birkaç angstrom mertebesinde birkaç yüz angstroma kadar çıkabilmektedir.

Üç boyutlu birim hücrelerin yapısı prizmatiktir. Bu prizmanın geometrik şekline göre birim hücrelerin oluşturduğu kristal yedi sistemden birine dahil olur. Birim hücre küp şeklinde ise kristal “kübik”.

Birim hücre kare prizma şeklinde ise kristal “tetragonal”

Birim hücre dikdörtgen prizma şeklinde ise kristal “ortorombik”

Birim hücre altıgen prizma biçiminde ise kristal “heksagonal”

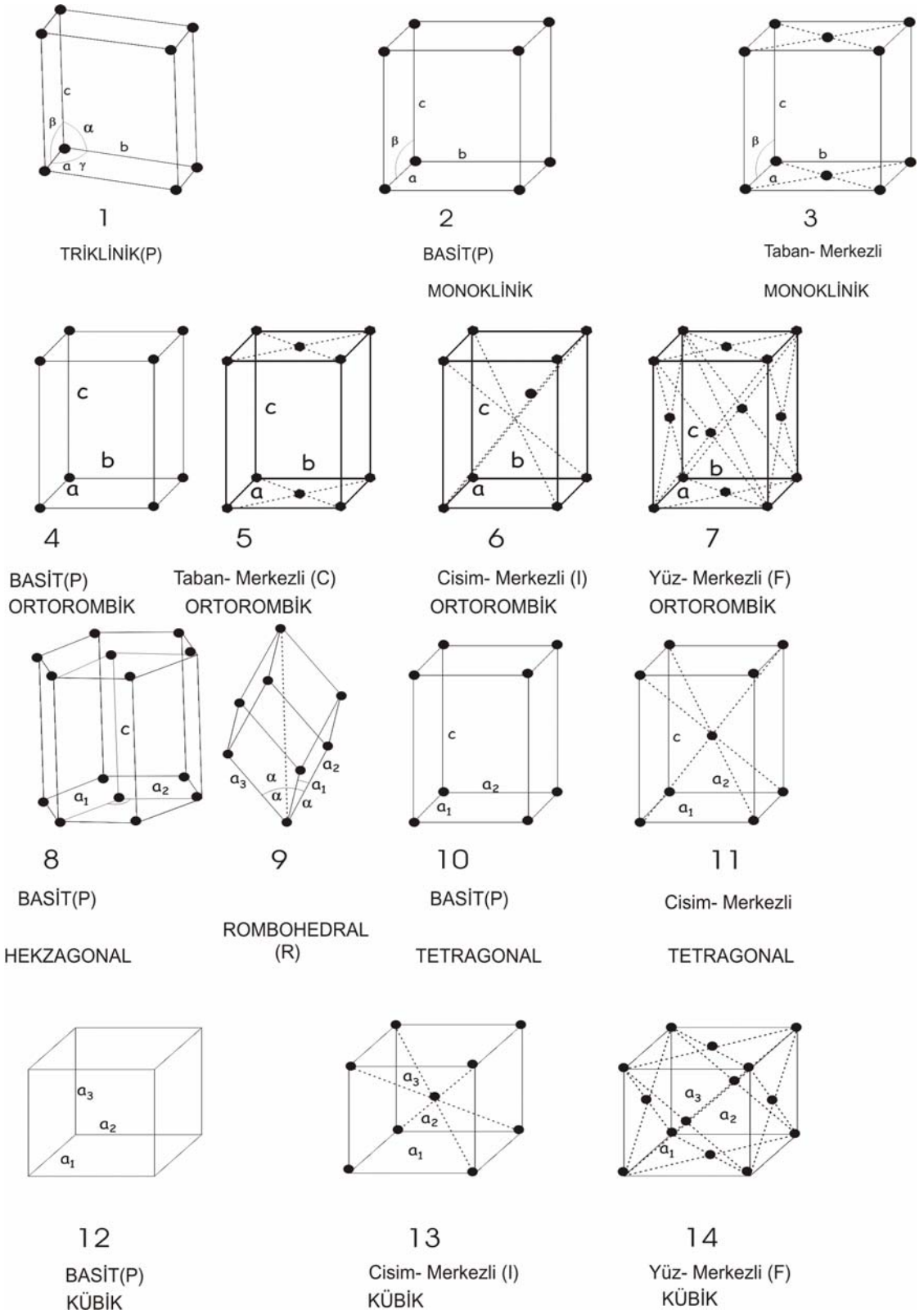
Birim hücre paralel kenar dik prizma biçiminde ise kristal “monoklinik”

Birim hücre eşkenar prizma biçiminde ise kristal “rombohedral” kristal sistemi dahilinde bulunur. Tablo 2.1 'de bu kristal sistemlerine ait bilgiler görülmektedir.

Tablo 2.1 Kristal Sistemleri

Triklinik	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
Monoklinik	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$
Ortorombik	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Kübik	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Hegzagonal (Trigonal)	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Rombohedral	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$

Aynı zamanda, birim hücreler ait oldukları kristal sistemleri içerisinde sahip oldukları örgü noktalarının bulundukları konumlara göre P (yalın), C (taban merkezli), F (yüz merkezli) ve I (hacim merkezli) olmak üzere çeşitlilik gösterirler. Şekil 2.8 'de 14 uzay örgüsüne ait birim hücre modelleri verilmektedir.



Şekil 2.8 Bravais Örgüleri (7 uzay sistemine ait birim hücreler)

2.6 Tüm Kristal Verilerinin Toplanması

Tek kristalden saçılan x-ışınları, Bragg yasasına uygun olacak şekilde kırınımına uğrar. Kırınımına uğrayan x-ışınlarının şiddet verileri kullanılarak birim hücre parametreleri elde edildikten sonra tüm dataların eldesi için ölçüm işlemine başlanır.

Bu çalışmada kullanılan alan dedektörlü STOE IPDS II difraktometresinde Φ sabit tutularak ω açısı belirli bir süre içerisinde $\Delta\omega$ kadar döndürülerek kırınım maruz kalan x-ışınlarının alan dedektöründe kırınım deseni oluşturması sağlanır. Daha sonra bu kırınım deseni lazer tarafından okunur ve işlenmek üzere ham datalar halinde kaydedilir. Toplanan yansıma değerleri için, kırınım şiddetine etkiyen faktörlerden Lorentz düzeltmesi, kutuplanma faktörü düzeltmesi ve sıcaklık faktörü düzeltmesi STOE IPDS II difraktometresi tarafından otomatik olarak gerçekleştirilir.

2.7 Faz Sorunu

2.7.1. Faz sorunu nedir?

X-ışını kırımında kristal yapıyı analiz etmekteki amaç, elde edilen verilerden yararlanarak atomik konumları belirlemektir. Bu amaca ulaşmak istenirken karşılaşılan problemlerden en zorlu olanı ise “faz sorunu” adı altında karşılaşılan güçlütür. Bilindiği üzere, deneysel verilerden yapı faktörlerine ulaşmak mümkündür, buna karşın bu faktörlerin sahip olduğu faz değerlerine tek bir yolla ulaşmak mümkün değildir. O halde öncelikli olarak elde edilen yapı faktörlerine ait faz değerlerine ulaşılması gerekmektedir(Ladd & Palmer, 1986).

Kristal yapıya ait yapı faktörleri ve fazlar arasındaki ilişki biliniyorsa birim hücredeki atomların konumlarını dolayısıyla elektron yoğunluğunu aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplamamız mümkündür.

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F(hkl)| \cos 2\pi(hx + ky + lz - \Phi_{hkl}) \quad (2.21)$$

Buna göre, ρ elektron yoğunluğu, $|F(hkl)|$ genlikli, h,k,l ile belirlenen dalga boyuna sahip Φ_{hkl} fazları ile belirlenen ve orijininde maksimum değere ulaşan kosinüs formlu düzlem dalgaların üst üste binmeleriyle oluşur.

X-ışınları kırınımıyla deneysel olarak elde edilen veriler $I(hkl)$ ve $|F(hkl)|^2$ değerleri olmak üzere elde edilen elektron yoğunluğu $\rho(x,y,z)$ 'nin hesaplanması için eksik kalmaktadır. Yani deneysel veriler Φ_{hkl} faz bilgisine sahip değildir. Direkt yöntemler ve Patterson yöntemi bu faz problemini ortadan kaldırmak için geliştirilmiş yöntemlerdir.

2.7.2. Direkt Yöntemler: Direkt yöntemler, ağır atom içermeyen yapılar için, bazı faz bağıntıları yardımıyla elde edilen şiddet verilerinden direkt olarak matematiksel yollarla Φ_{hkl} fazlarını hesaplamaya çalışır (Ladd & Palmer, 1986).

1950'li yılların başında kullanılmaya başlanılan bu metod, yapı faktörlerinde yer alan genlik ifadeleri ile fazlar arasındaki ilişkiyi inceleyip doğrudan ölçülen genlikler için faz değerlerinin eldesini mümkün kılar. Bu doğrultuda direkt yöntemlerin dayandığı fiziksel özellikler;

- Elektron yoğunluğunun her noktada pozitif olduğu
- Elektron yoğunluğunun birbirinden ayrı küresel ve simetrik atomlardan oluştuğudur.

Bu yöntemde, öncelikli olarak güçlü yansımaların neticesinde, yapı faktörleri arasında meydana getirilen bağıntılar yardımıyla faz farkları arasında bağıntılar elde edilir. Bu bağıntıların sayıca fazlalığı sonuca ulaşmayı kolaylaştırır. Her ne kadar faz değerleri deneysel olarak elde edilemese de, bunların $|F_o|$ içerisinde kodlandığı düşünülebilir. Bir sonraki adımda uygun yansımalar seçilerek elde edilen faz ifadeleri ile orijin sabitletlenir. Orijin belirlemedeki amaç kristal yapıyı bütünüyle tanımlamak için bazı referans noktalarına göre atomların konumlarını tanımlamak gereğidir. Bunun içinde herhangi bir eksen takımı birim hücrede orijin olarak tanımlanan bölgeye yerleştirilir. Böylelikle elde edilen fazlarla yeni faz değerleri elde edilir.

Küçük moleküllü yapıları içeren kristallerde, faz sorununu çözmek için geliştirilen direkt metodların gelişimi aşağıda belirtilen ana başlıklar altında incelenebilir.

Harker–Kasper Eşitsizliği: Patterson metoduyla birlikte, birimsel yapı faktörü tanımlanarak atomların noktasal saçıcı oldukları kabul edilmiştir. Belli bir simetriye sahip olan kristaller için ise, yansıma şiddetlerinin büyüklüklerine dair bilgiler edinilip bunlardan faz açısının hesaplanması irdelenmiştir. Bu bilgilere nasıl ulaşılması gerektiğine dair problemler ise Harker ve Kasper'in geliştirmiş olduğu matematiksel yaklaşım teorileri ile mümkün olmuştur.

$$\left| \sum_{j=1}^N a_j b_j \right|^2 \leq \left(\sum_{j=1}^N |a_j|^2 \right) \left(\sum_{j=1}^N |b_j|^2 \right) \quad (2.22)$$

Harker-Kasper eşitliğinin hareket noktası olan denklem 2.23 teki Cauchy-Schwartz eşitsizliğinden yararlanılarak, hkl ve $2h2k2l$ yansıma düzlemleri arasında karşılaştırma yapılarak fazların yorumlanması sağlanabilir. Buna rağmen uygun büyüklüğe sahip yansıma sayılarının az oluşu nedeniyle bu eşitliklerin türetilip, faz ile ilgili yorumların yapılması sınırlandırıldığı için, Harker-Kasper eşitliği pratik değildir (Woolfsan, 1987).

Sayre eşitliği: Harker-Kasper'den sonra faz sorununu ele alanlardan biride Sayre'dir. Sayre, atomların tamamı ile özdeş ve birbirleri ile etkileşmediği durumlar için elektron yoğunluğu ifadesinin karesinin değişmez kaldığını kendi adı altında bir eşitlik elde ederek bilinen iki faz ile bilinmeyen üçüncü bir fazın eldesini mümkün kılmıştır (Sayre, 1952).

Olasılık Yöntemleri: Sayre eşitliğinin, fazlara ait genlik değerlerinin normalden küçük olduğu durumlarda , yetersiz kaldığını gözlemlemiştir. Bu durumda fazlar için;

$$\phi_H = \phi_{H'} + \phi_{H'-H} \quad (2.23)$$

alınarak, simetri merkezi olmayan yapılarda faz'ın genliğe bağıllığı denklem 2.25 ile ifade edilebilir.

$$P(\phi_{HH'}) = \prod_{j=1}^r P(\phi_j) = A e^{\sum_{j=1}^r G_{HH'} \cos(\phi_H - \phi_{H'} - \phi_{H-H'})} \quad (2.24)$$

A normalizasyon sabiti ve E_H fazdan bağımsız olan normalize yapı faktörü olmak üzere, denklem 2.25 te gerekli dönüşümler yapılacak olunursa, simetri merkezi olmayan yapılarda faz açısı hesaplamakta önemli bir bağıntı olan Sayre-Tanjant eşitliğine ulaşılır;

$$\tan \phi_H = \frac{\sum_{H'} |E_{H'} E_{H-H'}| \sin[\phi_{H'} + \phi_{H-H'}]}{\sum_{H'} |E_{H'} E_{H-H'}| \cos[\phi_{H'} + \phi_{H-H'}]} \quad (2.25)$$

2.7.3. Patterson Yöntemi: Ağır atom içeren kristal yapı çözümlerinde Patterson fonksiyonu atomik koordinatları elde etmekte başarılı sonuçlar ortaya koymuştur. İlk kez adını aldığı Patterson tarafından kullanılan bu yöntemde, verilen kristal yapısı için atomlar arası uzaklık ifadesi vektörel olarak yer almaktadır.

Herhangi bir A noktasında yer alan elektron yoğunluğu ile bu noktadan u, v, w vektörel ifadeleri ile belirlenmiş uzaklıktaki B noktasında oluşan elektron yoğunluğunu düşünüp birim hücre üzerinden integrasyonu göz önüne alınacak olursa;

$$P(u, v, w) = \int_0^a \int_0^b \int_0^c \rho(x, y, z) \rho(x+u, y+v, z+w) dx dy dz \quad (2.26)$$

yazılabilir.

Burada; $\rho(x, y, z)$ ve $\rho(x+u, y+v, z+w)$ ifadeleri sırasıyla A ve B noktalarındaki elektron yoğunluklarına karşılık gelmektedir. Denklem 2.27 'yi $F(hkl)$ ile temsil edilen Fourier eşitliği ile göstermek mümkündür.

$$P(u, v, w) = \frac{2}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F(hkl)|^2 \cos(hu, kv, lw) \quad (2.27)$$

Eşitlikte yalnızca $|F(hkl)|^2$ değerlerini içerdiği için bu eşitliğin hesaplanmasında faz açılarının bilinmesine ihtiyaç yoktur.

Bu yöntem dahilinde molekül içerisinde ağır atomlar bulunursa bu atomlardan saçılan dalga fazları molekül içerisindeki diğer atomlardan farklı olacağı için Patterson yöntemindeki ağır atom pikleri hemen fark edilir. Ağır atomların konumları tespit edildikten sonra bu atomun fazı tüm kristalin fazı olarak kabul edilir. Bu durumda fazı belirlemek için gerek şart, ağır atomların atom numaraları karelerinin toplamının, hafif atomların atom numaraları kareleri toplamına oranının bir'e yakın olması gerektiğidir.

$$\frac{\sum Z_A^2}{\sum Z_H^2} \approx 1 \quad (2.28)$$

Bu durum göz önünde bulundurulursa Patterson yöntemi kristal yapı tayinindeki faz sorununu sınırlı yapılar için çözüme kavuşturur (Ladd & Palmer, 1986).

2.8. Kristal Yapının Arıtımı

Herhangi bir kristal yapının analizi çalışmasında, ilk aşamalarda atomlarının birçoğunun yeri kısmen belirlenerek model yapı oluşturulur. Fakat önemli olan, üzerinde çalışılan numune ile elde edilen model yapının gerçek yapıya uygun olmasıdır. Bu uyumun sağlanabilmesi için atomik parametrelerin sistematik olarak değiştirilerek yorumlanması gerekmektedir. Yapı analizi çalışmasının bu bölümü arıtım olarak isimlendirilir. Arıtım aşaması “en küçük kareler metodu” ve “fourier sentezi” olmak üzere iki ana yöntemden oluşur.

Arıtım işlemi süresince, hidrojen dışında hidrojen gibi hafif atomların konumları belirlenmeye çalışılır, bu başarıldıktan sonra tekrar arıtım yapılmalıdır. Bir sonraki adım hidrojen atomlarının konumlarının tespit edilmesi ve model yapı ile gerçek yapı arasındaki uyumun maksimum seviyede elde edilmesidir.

2.8.1.Fark Fourier Sentezi

Çözümüne ulaşılması güç olan zorluk derecesi yüksek yapılarda, Fourier sentezinin yetersiz kaldığı gözlemlenen bir durumdur. Bu özel durumlar aşağıda belirtildiği gibidir.

- Tümüyle yanlış konumda bulunan atomların, Fourier süreciyle doğru olan kesirli koordinatlara dönme eğiliminde bulunmaları.
- Doğru konumlarda bulunan atomlara yanlış atom numaralarının tahsis edildiği durumlarda, örneğin karbon için azot yada yanlış değerlendirilen sıcaklık faktörü, durumlarında.
- Kesirli koordinatlardaki küçük düzeltmelerin Fourier haritası ile mümkün olamaması durumlarında.

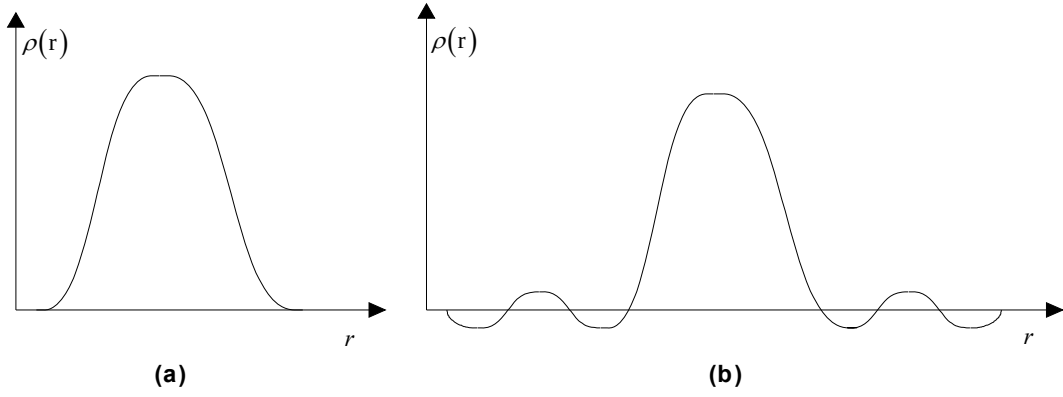
Bu durumlarda Fark Fourier sentezi önem kazanmaktadır. Fark Fourier sentezi ile $\Delta\rho(x, y, z)$ sade bir hesaplama ile elde edilebilir.

$$\Delta\rho(x, y, z) = \frac{2}{V_c} \sum_h \sum_k \sum_l (|F_o| - |F_c|) \cos[2\pi(hx + ky + lz) - \phi_c] \quad (2.29)$$

Burada, F_o ve F_c sırası ile gözlenen ve hesaplanan yapı faktörleri olmak üzere V_c , hacim , ϕ_c ise faz farkıdır.

Ayrı ayrı her bir nokta için hesaplamalar yapıp denklem 2.29 'un sağlandığı gerekçesiyle fark Fourier sentezi oldukça doğru bir sentezdir. Fark Fourier sentezinin özelliklerini aşağıda olduğu haliyle belirtmek mümkündür.

- Yüksek elektron yoğunluklu $\rho_c(x, y, z)$ ve düşük elektron yoğunluklu $\rho_o(x, y, z)$ bölgelerinde yanlış pozisyon almış elektronlar için ; $\Delta\rho(x, y, z)$ değeri negatif olur.



Şekil 2.9

- a) Gerçek elektron yoğunluğu
b) Hesaplanan elektron yoğunluğu

- Küçük atom numarasına sahip yada yüksek sıcaklık faktörüne sahip doğru konumda bulunan atomlar için, $\Delta\rho$ pozitif olarak belirir, tersi bir durumda ise $\Delta\rho$ 'da negatif pikler meydana gelir.
- En küçük kareler metodu ile arıtım yapıp faz değerleri doğru bir şekilde elde edilirse hidrojen gibi hafif atomların varlığına fark fourier sentezi ile kolaylıkla ulaşılabilir. Bu ifade $(\sin \theta)/\lambda$ 'nın 0.35 ten küçük olan değerleri için bir avantajdır. Çünkü bu değer üstündeki hidrojen saçılmaları göz ardı edilir.

2.8.2. En Küçük Kareler Yöntemi

En küçük kareler yöntemi, örnek yapıya ait F_c değeri ile gerçek yapıya ait F_o değerlerinin arasındaki farkı belirleyen bir fonksiyon olarak tanımlanır. Yöntemin amacı fonksiyon değerini minimum yapan parametre değerlerine ulaşmaktır. X-ışını kırınımı için yapı faktörüne bağlı fonksiyonel ifade, Taylor serisine bağlı olarak;

$$D = \sum_{hkl} W_{hkl} \left(|F_o| - k|F_c| \right)^2 \quad (2.30)$$

şeklinde yazılabilir. Burada W , $F_o(hkl)$ için ağırlık faktörü, k , $F_c(hkl)$ için skala faktörüne karşılık gelmek üzere, eşitlikte toplam, tüm yansıma değerleri üzerinden alınır. Yukarıda belirtilen denklemi minimum yapan parametrik değerlere ulaşmak için bu ifadenin değişken parametrelere göre türevinin alınıp sıfıra eşitlenmesi gerekmektedir. Bu işlem yapılacak olunursa;

$$\begin{aligned}
 a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + \dots + a_{1n}x_n &= V_1 \\
 a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + \dots + a_{2n}x_n &= V_2 \\
 &\vdots \\
 a_{n1}x_1 + a_{n2}x_2 + \dots + a_{nn}x_n &= V_n
 \end{aligned} \tag{2.31}$$

denklemleri elde edilir. Burada;

$$a_{ij} = \sum_{r=1}^m W_r \frac{\partial |kF_{c,r}|}{\partial P_i} \frac{\partial |kF_{c,r}|}{\partial P_j}, \quad x_j = \Delta P_j, \quad V_i = \sum_{r=1}^m W_r (\Delta F_r) \frac{\partial |kF_{c,r}|}{\partial P_i} \tag{2.32}$$

olarak ifade edilir.

m: indis ölçüm sayısı

n: parametre sayısı

P: skala, sıcaklık ve konum parametreleridir.

Taylor serisinden elde edilen denklemin hızlı ve kolay çözümü için matris temsili kullanılmaktadır. Bu denklemin matris formu;

$$\begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \dots & a_{nn} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} V_1 \\ V_2 \\ \vdots \\ V_n \end{bmatrix} \tag{2.33}$$

şeklinde ifade edilir. a_{ij} elemanlarından oluşan matris, simetrik ($a_{ij} = a_{ji}$) ve kare matristir. Matris gösterimi ile;

$$Ax = V \quad (2.34)$$

elde edilir. Bulunması istenilen değerler x ve dolayısıyla P değerleridir. Bunun için ;

$$A^{-1}Ax = A^{-1}V \quad (2.35)$$

$$x = A^{-1}V \quad (2.36)$$

işlemi bizi sonuca götürür. A^{-1} matrisinin köşegen terimleri dışında kalan eleman değerleri köşegen terimlerine göre ihmal edilebildiği takdirde “köşegen en küçük kareler matrisi” yaklaşımına gidilir. Bunun dışındaki diğer bir yöntemde “blok köşegen en küçük kareler matrisi”dir. Bu yöntemin diğerinden farkı, aynı atoma ait sıcaklık, skala ve konum parametrelerini kapsayan bloklar hesaba katılır. Belirtilen bloklar dışında kalan eleman değerleri sıfır alınır.

Arıtım sonrasında gerçek yapıya ulaşılması için bazı kriterlerin sağlanması gerekecektir. Bunları sıralayacak olursak;

1. Güvenirlik sabitinin; $R < 0.07$ olması
2. Atomların konumlarındaki standart sapma değerinin $R_w < 0.1$ olması
3. Bağ açılarındaki standart sapmanın 1° 'den, bağ uzunluklarındaki standart sapmanın $0.01 \text{ \AA}$ 'den küçük olması
4. Isısal titreşim parametrelerinin normal düzeyde çıkması ($0.03-0.5$) ve bunların standart sapmalarının 0.01 'den küçük olması

$$5. \text{ Goof (Goodness of fit) } = S = \left[\frac{\sum w \left(|F_{göz}(hkl)|^2 - |F_{hsp}(hkl)|^2 \right)}{N - N_p} \right]^{1/2} \approx 1$$

olması gereklidir. Burada (yerleşim) uyum faktörü olarak adlandırılan S eşitliğinde N toplam yansıma sayısı, N_p ise arıtime tabi tutulmuş (bağımsız) yansıma sayısını ifade eder. S değerinin 1'e gitmesi yapıdaki uyumun bir işaretidir.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Flack Parametresi

3.1.1. Flack Parametresi Nedir?

Modern tek kristal yapı analiz sistemlerinde, mutlak yapı değerini ölçmek için kullanılan parametreye, FLACK parametresi denilmektedir (Flack, 1983; Flack & Bernardinelli, 1999).

3.1.2 Flack Parametresinin Ortaya Çıkacağı Durumlar Nelerdir?

*Merkezi simetrik olmayan uzay gruplarında

*Si ve daha ağır atom içeren moleküllerde

Merkezi simetriklik tanımı uzay grubunun yapısına göre değişen bir durumdur. Bir genelleme yapılırsa orijininde inversiyon (tersleme) eksenini bulunduran uzay grupları olarak tanımlanabilir. Diğer bir tanım ise, simetri merkezi ile uyuşum içinde olmayan, yüksek simetri içeren uzay gruplarıdır. Merkezi simetrik olmayan uzay gruplarında ise orijin en yüksek simetriye sahip noktalarda bulunur. Birli eksenden daha yüksek bir simetri söz konusu değil ise, orijin, vida ekseninde, kayma düzleminde yada birçok simetri elemanının arakesitinde bulunabilir. Sonuç olarak, tüm merkezi simetrik olmayan kristal arıtimekları "mutlak yapı" parametresi içermelidir. Bu doğrultuda x arıtimekları ile yardımcı hesaplamalar bir bilgisayar programında birleştirilerek merkezi simetrik olmayan kristal yapıları için güvenilir sonuçlar elde edilebilir. Tablo 3.1 de merkezi simetrik olan ve merkezi simetrik olmayan nokta grupları verilmiştir.

Tablo 3.1 7-Kristal sınıfına ait merkezi simetrik olan ve olmayan nokta grupları

Kristal Sınıfı	Merkezi Simetrik Olmayan Nokta Grupları	Merkezi Simetrik Olan Nokta Grupları
Triklinik	1	$\bar{1}$
Monoklinik	2, m	2/m
Ortorombik	222, mm2	mmm
Tetragonal	4, 422, $\bar{4}$, 4mm, $\bar{4}2m$	4/m, 4/mmm
Rombohedral	3, 32, 3m	$\bar{3}$, $\bar{3}m$
Hegzagonal	6, 622, $\bar{6}$, 6mm, $\bar{6}m2$	6/m, 6/mmm
Kübik	23, 432, $\bar{4}3m$	$m\bar{3}$, $m\bar{3}m$

3.1.4. Hidrojen Bağı

Hidrojen bağı, dipolar tipteki etkileşimin göze çarpan bir örneğidir. Hidrojen atomu küçük bir atom olduğu için, elektronegatif atomun ortaklanmamış elektronlarına yaklaşıp kuvvetli bir elektrostatik çekime yol açar. Hidrojen atomu, iki atom arasında, özellikle F, O ve N, atomlarının da içerisinde bulunduğu bir ortamda köprü görevini üstlenerek molekül arasındaki çekim kuvvetini artırabilir. Her hidrojen bağı aynı ölçüde kuvvetli değildir. Kuvvetli, orta ve zayıf dereceli olmak üzere üç tür hidrojen bağından söz edilebilmektedir.

Kuvvetli Hidrojen Bağı: Elektron yoğunluğu düşük verici grupları ile elektron yoğunluğu yüksek alıcı grupları arasında meydana gelen hidrojen bağıdır.

Orta Dereceli Hidrojen Bağı: Nötral gruplar arasında meydana gelen hidrojen bağıdır.

Zayıf Dereceli Hidrojen Bağı: Çok az elektronegatiflik farkı olan atomlara bağlı hidrojen ile serbest elektronu olmayan karbon atomları yada aromatik halka arasında meydana gelen hidrojen bağlarıdır.

Tablo 3.2. 'de VB, VIB, ve VIIB gruplarının hidridleri içerisinde böyle bir etkileşimin olduğu kanıtlanmış bir durumdur. Normalde, su hariç erime noktasının moleküler kütlelerin büyüklüğü ile doğru orantılı olduğu bilinmektedir. Hidrojen bağı iyonik ve moleküler katıların her ikisinde de çekim kuvvetini artıran bir etkidir.

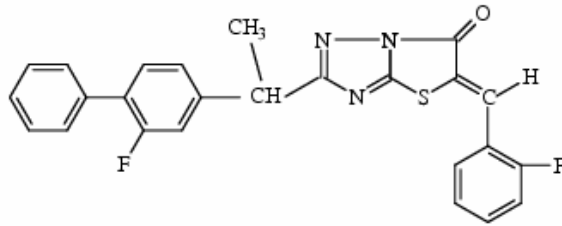
Tablo 3.2 Hidrojen ile ilgili bileşiklerin erime sıcaklıkları(°K)

NH ₃	195	H ₂ O	273	HF	190
PH ₃	140	H ₂ S	190	HCl	159
AsH ₃	157	H ₂ Se	207	HBr	186
SbH ₃	185	H ₂ Te	224	HI	222

3.2. C₂₅H₁₇F₂N₃OS Kristali

3.2.1. C₂₅H₁₇F₂N₃OS Kristalinin Sentezi

Kimyasal diyagramı Şekil 3.1.1 'de verilen, 6-(2-florobenzildien)-2-[1-(2-floro-4-bifenil)etil]-tiyazol[3,2-b][1,2,4]-triazol-5(6H)-on, molekülünün kristali Hacettepe Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Farmakoloji Bölümü Laboratuvarında sentezlenmiştir.



Şekil 3.1.1 C₂₅H₁₇F₂N₃OS molekülünün kimyasal şekli

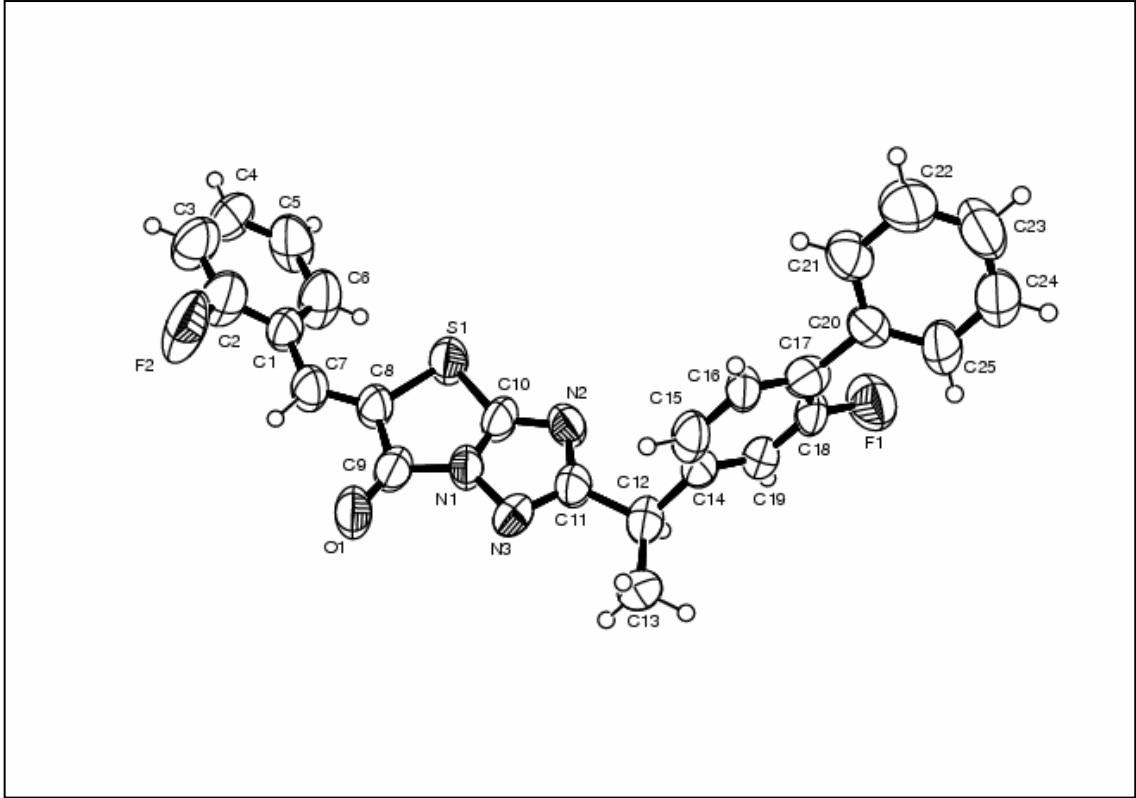
C₂₅H₁₇F₂N₃OS'nin elde edilmesi için, susuz sodyum asetat varlığında eşdeğer molarlarda 3-[1-(2-floro-4-bifenil)etil]-5-mercapto-1,2,4-triazol, kloroasetik asit ve 2-florobenzaldehit ile ısıtılıp asetik asit ve asetik anhidrit içinde çözünmesi sağlanarak aseton-su karışımı içerisinde kristallendirilmiştir.

3.2.2. $C_{25}H_{17}F_2N_3OS$ Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı

$C_{25}H_{17}F_2N_3OS$ 'nin x-ışını kırınım verileri Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fizik Bölümü, x-ışınları laboratuvarında bulunan STOE IPDS II alan dedektörlü difraktometresi ile toplanmıştır. Dalga boyu 0.71073 Å olan $MoK\alpha$ ışınları kullanılarak 10421 yansıma toplanmış ve bu yansılardan 2135 tanesi bağımsız yansıma olarak kaydedilmiştir. Soğurma düzeltmesi uygulanan verilerden 813 yansıma, gözlenen yansıma olarak dikkate alınıp $C_{25}H_{17}F_2N_3OS$ bileşiğinin kristaline ait deneme yapısı direkt yöntemle tayin edilerek, SHELXS97 (Sheldrick, 1997) programıyla yapı çözülmüştür. Fark Fourier methodu ile izotropik arıtım işlemi yapılarak yapı içersindeki hidrojen atomlarının yerleri tayin edilmiştir. Arıtım işleminde atomların konumlarının son derece hassas seviyede bulunması amaçlandığı için ilk safhada izotropik bir sonraki aşamada anizotropik olarak yapılmıştır. Bundan sonraki safhada ise H atomlarının yerleri geometrik olarak belirlenerek önceden atomik konumları belirlenen atomlara ilave edilerek arıtıma devam edilmiştir. Böylelikle H atomları izotropik diğer atomlar ise anizotropik olarak arıtılmıştır. Yapılan bu arıtım işlemi süresince 291 parametre tam matris en küçük kareler ve fark Fourier yöntemiyle, 2135 yansıma kullanılarak arıtım yapılmış ve güvenilirlik faktörü $R=0.037$ olarak elde edilmiştir.

($C_{25}H_{17}F_2N_3OS$) kristaline ait kristal verilerden, Tablo 3.1.5 'de veri toplama ve arıtım işlemlerine ait bilgiler, Tablo 3.1.6 'da kristal yapıdaki atomların koordinatları ve izotropik sıcaklık titreşim genlikleri, Tablo 3.1.7 'de atomların anizotropik sıcaklık parametreleri, Tablo 3.1.8 'de bazı atomlar arası bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları verilmiştir.

Yapı çözülüp, terslenme olmaksızın arıtım yapıldığında elde edilen parametrik değerler, $R=0.0383$, $Goof(S)=0.63$ ve $Flack(x)=0.99(10)$ olarak elde edilmiştir. Şekil 3.1.3, terslenmiş ($C_{25}H_{17}F_2N_3OS$) kristalinin Ortep çizimini, Tablo 3.1.4 aynı yapıya ait hidrojen bağı geometrisini göstermektedir.



Şekil 3.1.2 Terslenmemiş ($C_{25}H_{17}F_2N_3OS$) molekülünün OrtepIII şekli. Burada H atomları içi boş ve küresel olarak gösterilmiş ve diğer atomlar %50 olasılıklı elipsoidlerle gösterilmiştir.

Tablo 3.1.1 Terslenmemiş ($C_{25}H_{17}F_2N_3OS$) kristaline ait hidrojen bağı geometrisi(Å , °)

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
C4-H4...O1 ⁱ	0.93	2.58	3.344(8)	140
C15-H15...F2 ⁱⁱ	0.93	2.54	3.344(5)	164
C23-H23...F2 ⁱⁱⁱ	0.93	2.42	3.315(7)	162
C6-H6...S1	0.93	2.64	3.173(5)	117
C7-H7...O1	0.93	2.60	2.915(5)	100
C25-H25...F1	0.93	2.53	2.852(5)	101

Simetri kodları:(i) $x-5/4, y-1/4, -z+1/4$ (ii) $x+1/4, y+1/4, -z+1/4$ (iii) $x-3/4, -y+3/4, z-1/4$

Flack(1983)'e göre Flack(x) değerinin 1'e gittiği durumlar için yapının terslenmesi gerekir. Bu göre yapı öncelikle terslenmiş ve sonraki adımda arıtıma sokulmuştur. Yapı z eksenine göre terslenmiş ve böylelikle atomların x ve y koordinatları uzayın herhangi bir bölgesine giderken z koordinatları sabit kalmıştır. Tersleme sonucu bazı atomlar için kesirsel koordinat değişimleri tablo 3.1.2 ve 3.1.3 'de verilmiştir.

Tablo 3.1.2 ($C_{25}H_{17}F_2N_3OS$) molekülünde bazı atomların yapı terslenmeden önceki kesirsel koordinatları

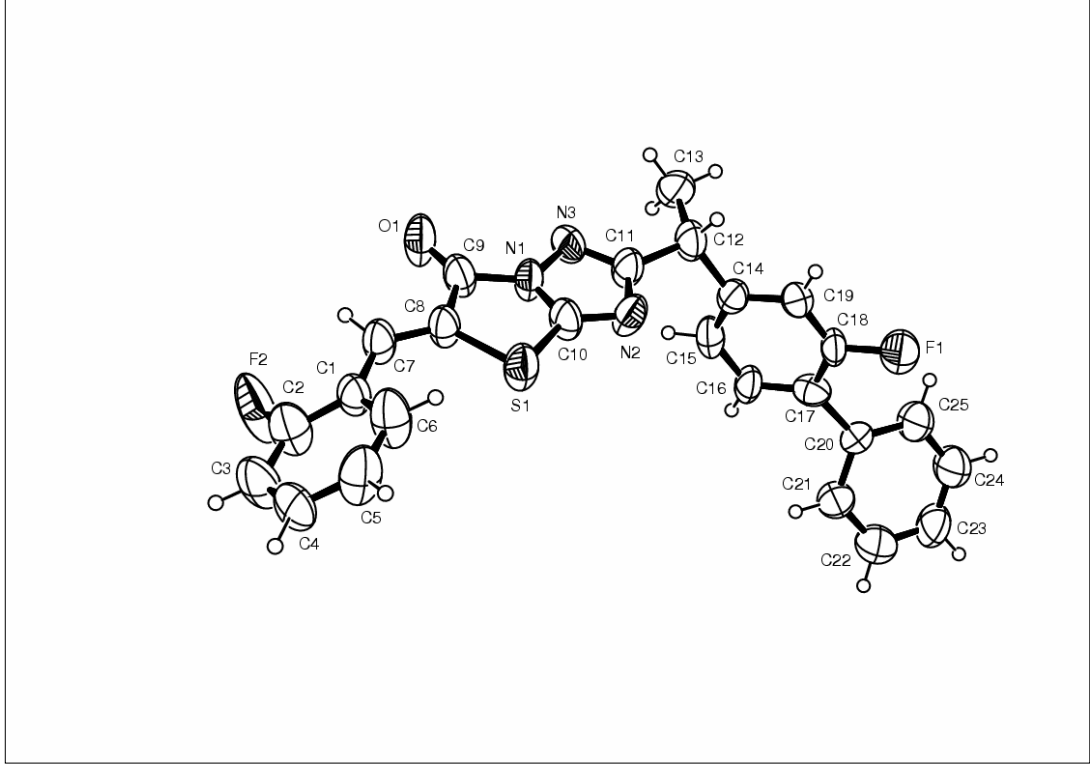
Atom	x	y	z
S1	0.335	0.173	0.076
F1	0.387	0.352	-0.055
F2	0.282	0.162	0.171
O1	0.794	0.227	0.114
C1	0.268	0.123	0.131
C2	.0189	0.127	0.155

Tablo 3.1.3 ($C_{25}H_{17}F_2N_3OS$) molekülünde bazı atomların yapı terslendikten sonraki kesirsel koordinatları

Atom	x	y	z
S1	0.915	0.327	0.076
F1	0.863	0.148	-0.055
F2	0.968	0.339	0.171
O1	0.456	0.273	0.114
C1	0.982	0.337	0.131
C2	1.061	0.373	0.155

Bu işlemler sonucunda elde edilen parametrik değerler, $R=0.0373$, $Goof(S)=0.67$ ve $Flack(x)=0.1(14)$ olarak elde edilmiştir. Tersleme işlemi sonrasında elde edilen Flack(x) değerinin sıfıra yakın bir değere gitmesi istenilen bir durum olarak belirtilmiş ve böylelikle mutlak yapı elde edilmiştir. Şekil 3.1.3, 3.1.4 ve 3.1.5 terslenmiş ($C_{25}H_{17}F_2N_3OS$) molekülünün OrtepIII,

paket diagramı ve Mercury çizimini, Tablo 3.1.4 aynı yapıya ait hidrojen bağı geometrisi göstermektedir.

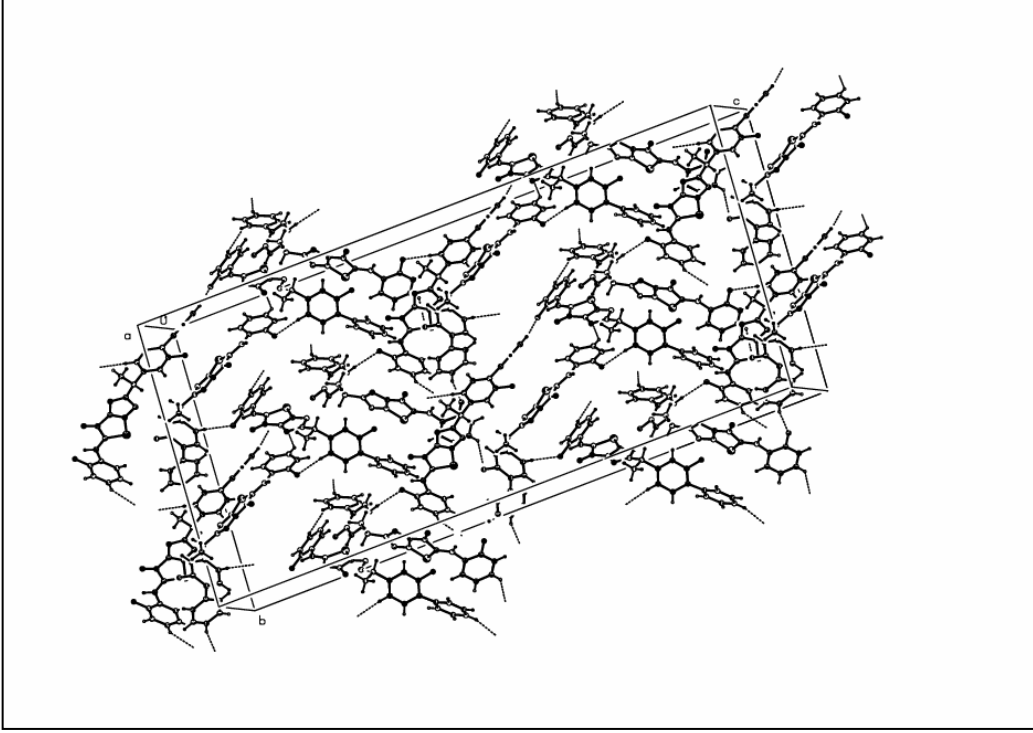


Şekil 3.1.3 Terslenmiş ($C_{25}H_{17}F_2N_3OS$) molekülünün OrtepIII şekli. Burada H atomları içi boş ve küresel olarak gösterilmiş ve diğer atomlar %50 olasılıklı elipsoidlerle gösterilmiştir

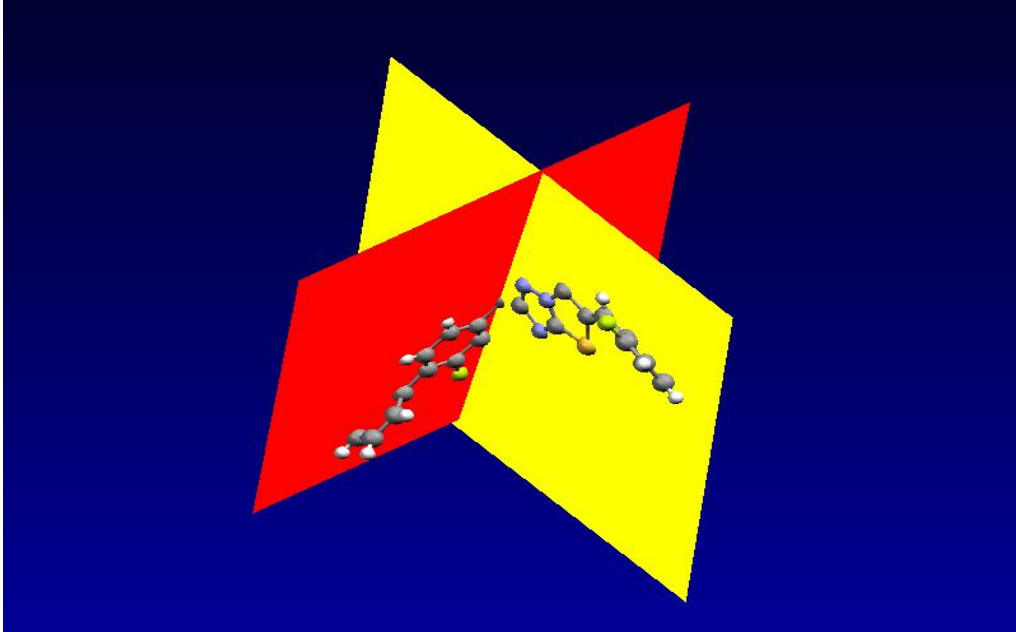
Tablo 3.1.4 Terslenmiş ($C_{25}H_{17}F_2N_3OS$) Kristaline ait hidrojen bağı geometrisi ($\text{\AA}$, $^\circ$)

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
C4-H4...O1 ⁱ	0.93	2.57	3.333(8)	140
C4-H4...N3 ⁱ	0.93	2.71	3.551(8)	150
C15-H15...F2 ⁱⁱ	0.93	2.54	3.448(6)	165
C23-H23...F2 ⁱⁱⁱ	0.93	2.41	3.307(8)	162

Simetri Kodları: (i) $1/4+x$, $1/4-y$, $5/4+z$ (ii) $x-1/4$, $1/4-y$, $z-1/4$ (iii) $-1/4-x$, $1/4+y$, $3/4+z$



Şekil 3.1.4 Terslenmiş ($C_{25}H_{17}F_2N_3OS$) molekülünün paket diyagramı



Şekil 3.1.5 Terslenmiş ($C_{25}H_{17}F_2N_3OS$) molekülünde C14-C19 halkası ile tiyazol-triazol düzlemlerinin dikliğini belirleyen MERCURY çizimi.

Tablo 3.1.5 Terslenmiş ($C_{25}H_{17}F_2N_3OS$) Kristaline ait kristal verileri, data toplama ve arıtım değerleri

Kimyasal Formül	$C_{25}H_{17}F_2N_3OS$
Kristal Rengi ve Biçimi	Sarı, prizmatik
Kristal Boyutları (mm)	0.400 x 0.227 x 0.130
Formül Ağırlığı	445.48
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	293(2) K
Kristal Sistemi	Ortorombik
Uzay Grubu	Fdd2
a (Å)	24.059(3)
b (Å)	54.213(5)
c (Å)	6.5223(5)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
Birim Hücre Hacmi (Å ³)	8507.3(15)
Birim Hücredeki Molekül Sayısı	4
Hesaplanan Yoğunluk (Mg.m ⁻³)	0.193
F ₀₀₀	3680
Gözlenen Yansıma Sayısı	10421
Bağımsız Yansıma Sayısı	2135, 813 ($I > 2\sigma(I)$)
Çizgisel Soğurma Katsayısı (mm ⁻¹)	1.391
h, k, l aralığı	-28→28, -52→64, -6→7
Kullanılan Programlar	SHELXS97, SHELXL97
Yapı Çözülmesi	Direkt Metodlar
Yapı Arıtımı	Tam matris (F^2)'ye göre
Hidrojen Atomlarının Yerleştirilmesi	Geometrik ve İzotropik arıtım
Parametre Sayısı	291
R _{int}	0.037
R _w ($I > \sigma(I)$)	0.069
S(F^2)	0.67
$\Delta\rho_{\max.}, \Delta\rho_{\min.}$ (e/Å ³)	0.24, -0.12

Tablo 3.1.6 Terslenmiş ($C_{25}H_{17}F_2N_3OS$) kristaline ait atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri ($\text{\AA}^2$).

$$U_{es} = \left(\frac{1}{3}\right) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i a_j a_i^* a_j^*$$

Atom	x	y	z	U_{es}
C1	0.1232(2)	0.13146(10)	0.2681(10)	0.0758(17)
C2	0.1267(2)	0.15508(13)	0.1893(11)	0.104(2)
C3	0.0985(3)	0.16360(12)	0.0242(12)	0.114(3)
C4	0.0645(3)	0.14781(15)	-0.0714(11)	0.112(2)
C5	0.0584(3)	0.12422(14)	-0.0036(13)	0.120(3)
C6	0.0873(3)	0.11561(12)	0.1670(11)	0.110(3)
C7	0.1568(2)	0.12471(9)	0.4411(9)	0.0805(18)
C8	0.1795(2)	0.10290(9)	0.4840(9)	0.0748(17)
C9	0.2173(2)	0.09943(11)	0.6635(10)	0.085(2)
C10	0.2208(2)	0.06169(11)	0.4993(10)	0.0764(17)
C11	0.2736(2)	0.04083(11)	0.6798(10)	0.0741(17)
C12	0.3002(2)	0.01790(10)	0.7677(9)	0.0783(17)
C13	0.3304(2)	0.02334(11)	0.9632(9)	0.0926(19)
C14	0.3380(2)	0.00527(10)	0.6069(9)	0.0691(15)
C15	0.3825(2)	0.01684(9)	0.5148(9)	0.0778(18)
C16	0.4176(2)	0.00493(9)	0.3736(9)	0.0776(16)
C17	0.4076(2)	-0.01985(10)	0.3278(9)	0.0670(15)
C18	0.3637(2)	-0.03052(9)	0.4306(9)	0.0703(16)
C19	0.3279(2)	-0.01913(9)	0.5663(9)	0.0721(15)
C20	0.4409(2)	-0.03427(10)	0.1795(9)	0.0680(15)
C21	0.4516(2)	-0.02400(11)	-0.0108(10)	0.0836(19)
C22	0.4837(2)	-0.03725(14)	-0.1538(12)	0.107(2)
C23	0.5037(3)	-0.06000(13)	-0.1012(14)	0.119(3)
C24	0.4935(3)	-0.06974(12)	0.0823(14)	0.115(2)
C25	0.4619(2)	-0.05719(11)	0.2239(11)	0.103(2)
N1	0.23904(17)	0.07564(8)	0.6466(7)	0.0722(13)
N2	0.24097(17)	0.03955(9)	0.5070(8)	0.0840(15)

N3	0.27407(16)	0.06230(8)	0.7735(7)	0.0792(13)
O1	0.22742(17)	0.11411(7)	0.7944(7)	0.1107(16)
F1	0.35179(12)	-0.05506(6)	0.3877(6)	0.1112(12)
F2	0.16137(17)	0.17090(6)	0.2829(7)	0.164(2)
S1	0.17285(6)	0.07581(3)	0.3342(3)	0.0940(5)
H3	0.1025	0.1798	-0.0208	0.137
H4	0.0448	0.1530	-0.1861	0.134
H5	0.0344	0.1136	-0.0726	0.144
H6	0.0826	0.0995	0.2123	0.133
H7	0.1636	0.1372	0.5356	0.097
H12	0.2702	0.0063	0.8005	0.094
H13A	0.3053	0.0309	1.0590	0.111
H13B	0.3607	0.0344	0.9359	0.111
H13C	0.3445	0.0083	1.0201	0.111
H15	0.3896	0.0332	0.5474	0.093
H16	0.4468	0.0134	0.3121	0.093
H19	0.2985	-0.0276	0.6269	0.086
H21	0.4378	-0.0085	-0.0438	0.100
H22	0.4911	-0.0306	-0.2825	0.129
H23	0.5248	-0.0688	-0.1953	0.143
H24	0.5078	-0.0852	0.1150	0.138
H25	0.4548	-0.0643	0.3510	0.123

Tablo 3.1.7 ($C_{25}H_{17}F_2N_3OS$) kristaline ait atomların anizotropik sıcaklık parametreleri ($\text{\AA}^2$).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C1	0.093(4)	0.057(4)	0.077(5)	0.001(4)	-0.025(4)	0.015(3)
C2	0.116(5)	0.080(5)	0.115(7)	0.002(5)	-0.046(5)	-0.002(4)
C3	0.152(6)	0.083(5)	0.109(7)	0.018(5)	-0.059(5)	0.001(4)
C4	0.142(6)	0.099(6)	0.093(6)	0.012(5)	-0.045(4)	0.043(5)
C5	0.133(5)	0.090(6)	0.138(8)	-0.033(5)	-0.077(5)	0.020(4)
C6	0.116(5)	0.073(4)	0.142(8)	-0.004(5)	-0.061(5)	0.006(4)

C7	0.102(4)	0.052(4)	0.088(5)	-0.007(4)	-0.029(3)	0.003(3)
C8	0.099(4)	0.048(4)	0.077(5)	-0.007(3)	-0.028(3)	0.006(3)
C9	0.118(5)	0.054(4)	0.084(6)	0.007(4)	-0.033(4)	0.010(3)
C10	0.089(4)	0.061(4)	0.080(5)	0.005(4)	-0.029(4)	0.020(3)
C11	0.086(4)	0.061(4)	0.076(5)	-0.009(4)	-0.020(4)	0.024(3)
C12	0.094(4)	0.059(4)	0.082(5)	0.001(4)	-0.006(4)	0.022(3)
C13	0.125(5)	0.091(5)	0.062(5)	-0.001(4)	-0.019(4)	0.038(4)
C14	0.088(4)	0.060(4)	0.059(4)	-0.003(4)	-0.019(3)	0.021(3)
C15	0.091(4)	0.045(3)	0.097(6)	-0.003(4)	-0.023(4)	0.001(3)
C16	0.109(4)	0.052(4)	0.071(4)	-0.007(4)	-0.020(4)	0.027(3)
C17	0.061(3)	0.073(4)	0.067(4)	0.008(4)	0.004(3)	0.009(3)
C18	0.099(4)	0.039(3)	0.073(5)	-0.002(3)	-0.010(4)	0.012(3)
C19	0.089(4)	0.059(4)	0.068(4)	0.005(4)	-0.002(3)	0.016(3)
C20	0.082(4)	0.060(4)	0.062(4)	-0.003(4)	0.010(3)	0.007(3)
C21	0.080(4)	0.084(5)	0.087(5)	0.002(4)	0.023(4)	0.008(3)
C22	0.118(5)	0.105(6)	0.099(6)	0.007(6)	0.030(5)	-0.002(4)
C23	0.152(6)	0.081(5)	0.124(8)	-0.017(6)	0.060(6)	0.010(5)
C24	0.147(7)	0.084(5)	0.114(7)	0.002(6)	0.029(5)	0.039(4)
C25	0.124(5)	0.081(5)	0.102(6)	0.007(5)	0.025(4)	0.040(4)
N1	0.091(3)	0.048(3)	0.078(4)	-0.009(3)	-0.030(3)	0.017(2)
N2	0.106(4)	0.071(4)	0.075(4)	-0.024(3)	-0.027(3)	0.034(3)
N3	0.100(3)	0.064(3)	0.074(4)	0.010(3)	-0.019(3)	0.017(3)
O1	0.161(3)	0.060(3)	0.111(4)	-0.022(3)	-0.068(3)	0.031(2)
F1	0.135(3)	0.079(2)	0.120(3)	-0.006(2)	0.031(2)	-0.0026(2)
F2	0.216(4)	0.070(2)	0.207(6)	0.028(3)	-0.136(4)	-0.012(3)
S1	0.1260(1)	0.0650(9)	0.0910(1)	-0.0146(1)	-0.0458(1)	0.0233(9)

Tablo 3.1.8 ($C_{25}H_{17}F_2N_3OS$) molekülüne ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları ($^{\circ}$) ve torsiyon açıları ($^{\circ}$)

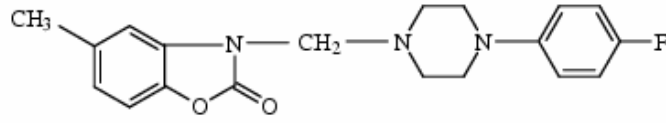
S1-C10	1.747(6)	C11-C12	1.511(7)
S1-C8	1.763(6)	F1-C18	1.391(5)
N1-N3	1.386(5)	O1-C9	1.193(6)
N1-C9	1.394(7)	C8-C7	1.331(6)
C11-N3	1.314(6)	C1-C7	1.435(7)
C11-N2	1.376(6)	N1-C10-S1	114.8(4)
C10-S1-C8	88.3(3)	N2-C10-S1	132.5(5)
C10-N1-N3	110.0(4)	C11-C12-C14	110.8(5)
C10-N1-C9	117.9(5)	C8-C7-C1	128.5(5)
N3-C11-N2	115.5(5)	S1-C8-C7-C1	1.1(9)
N1-C10-N2	112.7(5)	C2-C1-C7-C8	146.5(6)
C12-C11-N3-N1	172.5(5)		
N2-C11-C12-C14	-58.2(7)		
N3-C11-C12-C14	130.5(6)		

Merkez simetrik olmayan ($C_{25}H_{17}F_2N_3OS$) kristali, 6-(benzildien)tiyazol[3,2-b][1,2,4]-triazol-5(6H)-one yapısından sentezlenmiştir. Yapıda birleşik Tiyazol[3,2-b][1,2,4]-triazol sistemi düzlemsel olmakla birlikte, kristalin molekülleri arasında üç merkezli C-H...O tipi hidrojen bağı ile C-H...N, C-H...F tipi hidrojen bağları bulunmaktadır.

3.3. ($C_{19}H_{20}FN_3O_2$)(I) Kristali

3.3.1. ($C_{19}H_{20}FN_3O_2$)(I) Kristalinin Sentezi

Kimyasal diyagramı aşağıda verilen, 3-[4-(4-Florofenil)-1-piperazinil-metil]-5-metil-1,3-benzoksazol-2(3H)-one, ($C_{19}H_{20}FN_3O_2$)(I), molekülünün kristali Yeditepe Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Farmakoloji Bölümü Laboratuvarında sentezlenmiştir (Şekil 3.2.1).



Şekil 3.2.1 ($C_{19}H_{20}FN_3O_2$)(I) molekülünün kimyasal şekli

($C_{19}H_{20}FN_3O_2$)(I) kristalinin hazırlanışında, 0.12 mol formalin, metanol içerisinde karışmış halde bulunan 0.1 mol piperazin türevi ve 0.1 mol 5-metil-1,3-benzoksazolin-2-one içerisine katılıp, elde edilen karışım bir saat kadar banyo edilir. Daha sonra buz parçacıkları içerisine dökülerek katı parçacıklar filtre edilip, etanol-su karışımı içerisinde kristallendirilmiştir.

3.3.2. ($C_{19}H_{20}FN_3O_2$)(I) Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı

($C_{19}H_{20}FN_3O_2$)(I)'nin x-ışını kırınım verileri Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fizik Bölümü, x-ışınları laboratuvarında bulunan STOE IPDS II alan dedektörlü difraktometresi ile toplanmıştır. Dalga boyu 0.71073 Å olan MoK α ışınları kullanılarak 7820 yansıma toplanmış ve bu yansılardan 3072 tanesi bağımsız yansıma olarak kaydedilmiştir. Soğurma düzeltmesi uygulanan verilerden 2368 yansıma, gözlenen yansıma olarak dikkate alınıp ($C_{19}H_{20}FN_3O_2$) bileşiğinin kristaline ait deneme yapısı direkt yöntemle tayin edilerek, SHELXS97(Sheldrick, 1997) programıyla yapı çözülmüştür. Fark Fourier methodu ile izotropik arıtım işlemi yapılarak yapı içerisindeki hidrojen atomlarının yerleri tayin edilmiştir. Arıtım işlemi atomların konumlarının son derece hassas seviyede bulunması amaçlandığı için ilk safhada izotropik bir sonraki aşamada anizotropik olarak yapılmıştır. Bundan sonraki safhada ise H atomlarının yerleri geometrik olarak belirlenerek önceden atomik konumları belirlenen atomlara ilave edilerek arıtıma devam edilmiştir. Böylelikle H atomları izotropik diğer atomlar ise anizotropik olarak arıtılmıştır. Arıtımın ilk sürecinde elde edilen sayısal değerler yapıda soğurma düzeltmesinin gerekli olduğunu ortaya çıkarmıştır, integrasyon metodu ile soğurma düzeltmesi yapılarak arıtıma devam edilmiştir. Yapılan bu arıtım işlemi süresince 240 parametre tam matris

en küçük kareler ve fark Fourier yöntemiyle, 3072 yansıma kullanılarak elde edilmiştir. Güvenirlik faktörü $R=0.080$ dir.

($C_{19}H_{20}FN_3O_2$)(I) kristaline ait kristal veriler, Tablo 3.2.1 'de veri toplama ve arıtım işlemlerine ait bilgiler , Tablo 3.2.2 'de kristal yapıdaki atomların koordinatları ve izotropik sıcaklık titreşim genlikleri, Tablo 3.2.3 'de kristal yapıdaki atomları için koordinat ve izotropik titreşim genlikleri, Tablo 3.2.4 'de bazı atomlar arası bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları verilmiştir.

Tablo 3.2.1 ($C_{19}H_{20}FN_3O_2$)(I) Kristaline ait kristal verileri, data toplama ve arıtım değerleri

Kimyasal Formül	($C_{19}H_{20}FN_3O_2$)
Kristal Rengi ve Biçimi	Şeffaf , prizmatik
Kristal Boyutları (mm)	0.62 x 0.48 x 0.35
Formül Ağırlığı	341.22
Kırınım Toplanılan Cihaz	STOE IPDS II
Kırınım Toplama Metodu	w taraması
X – ışını ve Dalga Boyu (Å)	MoK $_{\alpha}$, 0.71073
Monokromatör	Grafit
Veri Toplama Sıcaklığı	293(2) K
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	P 2 $_1$ /c
a (Å)	8.1788(6)
b (Å)	6.1512(4)
c (Å)	34.090(3)
α (°)	90
β (°)	103.067(7)
γ (°)	90
Birim Hücre Hacmi (Å 3)	1670.6(2)
Birim Hücredeki Molekül Sayısı	4
Hesaplanan Yoğunluk (Mg.m $^{-3}$)	1.357
F $_{000}$	720
Gözlenen Yansıma Sayısı	10038
Bağımsız Yansıma Sayısı	3072, 2368 ($I > 2\sigma(I)$)
Çizgisel Soğurma Katsayısı (mm $^{-1}$)	0.10
h, k, l aralığı	-10 $\rightarrow$ 9, -7 $\rightarrow$ 7, -42 $\rightarrow$ 42
Kullanılan Programlar	SHELXS97, SHELXL97
Yapı Çözülmesi	Direkt Metodlar
Yapı Arıtımı	Tam matris (F^2)'ye göre
Hidrojen Atomlarının Yerleştirilmesi	Geometrik ve İzotropik arıtım
Parametre Sayısı	240
R $_{int}$	0.028
R $_w$ ($I > \sigma(I)$)	0.250
S(F^2)	1.07
$\Delta\rho_{max.}$, $\Delta\rho_{min.}$ (e/Å 3)	0.95, -0.43
Soğurma Düzeltmesi	İntegrasyon
T $_{min}$, T $_{max}$	0.940 , 0.969

Tablo 3.2.2 (C₁₉H₂₀FN₃O₂)(I) kristaline ait atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri (Å²).

$$U_{es} = \left(\frac{1}{3} \right) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i a_j a_i^* a_j^*$$

Atom	x	y	z	U _{es}
C1A	-0.3220(4)	0.2157(6)	0.23245(11)	0.0624(8)
C2A	-0.2266(4)	0.4004(6)	0.23707(11)	0.0661(9)
C3A	-0.0995(4)	0.4168(5)	0.21697(11)	0.0613(8)
C4A	-0.0671(3)	0.2523(4)	0.19178(9)	0.0512(7)
C5A	-0.1692(4)	0.0694(5)	0.18714(10)	0.0584(8)
C6A	-0.2963(4)	0.0526(6)	0.20758(11)	0.0661(9)
C7A	0.1183(6)	0.4709(6)	0.16319(14)	0.0859(13)
C8A	0.2901(5)	0.4735(5)	0.15245(11)	0.0641(9)
C9A	0.2595(6)	0.1032(6)	0.13649(16)	0.0903(13)
C10	0.0904(4)	0.0975(5)	0.14518(11)	0.0650(9)
C11A	0.4556(4)	0.3174(5)	0.10935(10)	0.0619(8)
C12A	0.5398(4)	0.6778(5)	0.08766(11)	0.0621(8)
C13A	0.3857(4)	0.6890(4)	0.02439(10)	0.0529(7)
C14A	0.3172(4)	0.7473(5)	-0.01371(11)	0.0634(8)
C15A	0.2082(4)	0.5990(6)	-0.03666(11)	0.0641(8)
C16A	0.1698(4)	0.4003(5)	-0.02106(10)	0.0556(7)
C17A	0.2429(3)	0.3473(5)	0.01838(9)	0.0510(7)
C18A	0.3520(3)	0.4937(4)	0.04108(9)	0.0473(6)
C19A	0.0502(4)	0.2464(7)	-0.04739(12)	0.0735(10)
F1A	-0.4451(3)	0.1980(4)	0.25278(8)	0.0883(8)
N1A	0.0705(3)	0.2670(4)	0.17372(9)	0.0623(7)
N2A	0.3002(4)	0.3067(4)	0.12303(9)	0.0709(9)
N3A	0.4476(3)	0.4915(4)	0.08023(7)	0.0523(6)
O1A	0.6376(4)	0.7349(5)	0.11743(9)	0.0921(9)
O2A	0.5004(3)	0.8047(3)	0.05353(7)	0.0634(6)
H2A	-0.2467	0.5116	0.2538	0.076(11)
H3A	-0.0336	0.5416	0.2201	0.064(9)

H5A	-0.1527	-0.0418	0.1700	0.065(9)
H6A	-0.3639	-0.0705	0.2046	0.087(12)
H71A	0.1208	0.5700	0.1855	0.103
H72A	0.0347	0.5239	0.1403	0.103
H81A	0.3007	0.6150	0.1408	0.077(11)
H82A	0.3821	0.4572	0.1757	0.123(18)
H91A	0.3419	0.0649	0.1607	0.108
H92A	0.2652	-0.0049	0.1161	0.108
H10C	0.0009	0.1073	0.1216	0.093(13)
H10D	0.0827	-0.0417	0.1574	0.085(12)
H11C	0.4743	0.1801	0.0971	0.064(9)
H11D	0.5490	0.3426	0.1321	0.083(12)
H14A	0.3420	0.8795	-0.0242	0.073(10)
H15A	0.1585	0.6333	-0.0633	0.068(10)
H19A	-0.0323	0.3280	-0.0662	0.110
H19B	-0.0047	0.1585	-0.0310	0.110
H19C	0.1112	0.1545	-0.0618	0.110
H17A	0.2191	0.2157	0.0293	0.054(8)

Tablo 3.2.3 ($C_{19}H_{20}FN_3O_2$)(I) kristaline ait atomların anizotropik sıcaklık parametreleri ($\text{\AA}^2$).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C1A	0.0516(15)	0.0680(19)	0.066(2)	0.0117(2)	0.0096(1)	0.0065(1)
C2A	0.0610(18)	0.0642(19)	0.074(2)	-0.0077(2)	0.0172(2)	0.0031(2)
C3A	0.0609(17)	0.0521(16)	0.072(2)	-0.0109(2)	0.0171(2)	-0.0044(1)
C4A	0.0486(14)	0.0472(14)	0.0533(2)	-0.0038(1)	0.0021(1)	-0.0017(1)
C5A	0.0633(17)	0.0474(15)	0.0602(2)	-0.0050(1)	0.0049(1)	-0.0052(1)
C6A	0.0591(17)	0.0591(18)	0.076(2)	0.0037(2)	0.0069(2)	-0.0087(1)
C7A	0.129(3)	0.0538(19)	0.094(3)	-0.0174(2)	0.066(3)	-0.019(2)
C8A	0.090(2)	0.0450(15)	0.063(2)	-0.0095(1)	0.0309(2)	-0.0118(2)
C9A	0.112(3)	0.055(2)	0.116(4)	-0.020(2)	0.054(3)	-0.007(2)
C10	0.080(2)	0.0411(15)	0.078(2)	-0.0144(2)	0.0261(2)	-0.0082(1)

C11A	0.078(2)	0.0553(17)	0.0538(2)	-0.0008(1)	0.0175(2)	-0.0006(2)
C12A	0.0718(19)	0.0530(16)	0.065(2)	-0.0128(1)	0.0229(2)	-0.0096(1)
C13A	0.0553(15)	0.0426(14)	0.0669(2)	-0.0011(1)	0.0268(1)	-0.0001(1)
C14A	0.0672(18)	0.0512(16)	0.076(2)	0.0152(2)	0.0251(2)	0.0076(1)
C15A	0.0628(18)	0.0675(19)	0.0616(2)	0.0130(2)	0.0130(2)	0.0128(2)
C16A	0.0482(14)	0.0577(16)	0.0614(2)	-0.0028(1)	0.0132(1)	0.0057(1)
C17A	0.0517(14)	0.0449(14)	0.0594(2)	-0.0012(1)	0.0190(1)	-0.0016(1)
C18A	0.0492(13)	0.0427(13)	0.0551(2)	-0.0022(1)	0.0226(1)	0.0010(1)
C19A	0.0630(19)	0.078(2)	0.072(2)	-0.0102(2)	0.0003(2)	0.0016(2)
F1A	0.0737(13)	0.0909(16)	0.1090(2)	0.0125(1)	0.0390(1)	0.0017(1)
N1A	0.0670(16)	0.0463(13)	0.0774(2)	-0.0192(1)	0.0245(1)	-0.0094(1)
N2A	0.107(2)	0.0521(15)	0.0659(2)	-0.0141(1)	0.0459(2)	-0.0184(2)
N3A	0.0636(14)	0.0477(12)	0.0476(1)	-0.0057(1)	0.0170(1)	-0.0058(1)
O1A	0.107(2)	0.0838(19)	0.0788(2)	-0.0247(2)	0.0064(2)	-0.0306(2)
O2A	0.0727(14)	0.0458(11)	0.0759(2)	-0.0094(1)	0.0258(1)	-0.0139(1)

(C₁₉H₂₀FN₃O₂)(I) kristali, esasen düzlemsel benzoksazolin halka sisteminden meydana gelmektedir. Yapıda, piperazin halkası koltuk şekillenimine sahip olup benzoksazolin halka sistemine diktir. Moleküler yapı C-H...O tipi hidrojen bağlarına sahiptir (Tablo 3.2.5).

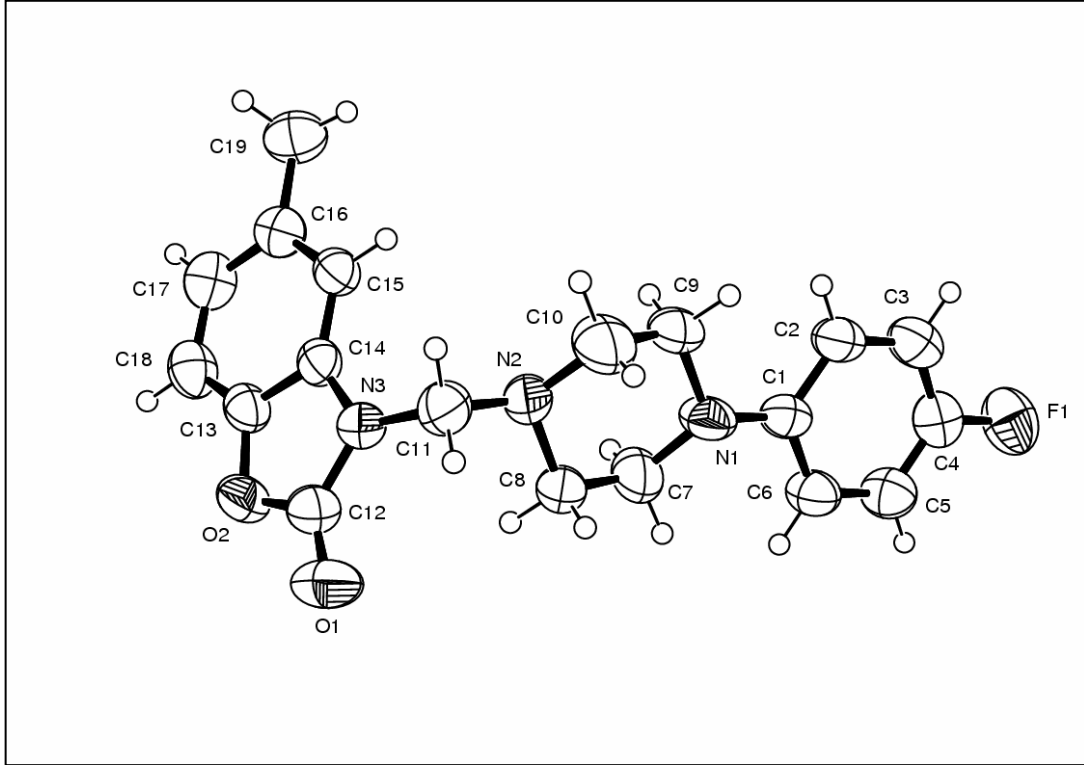
Tablo 3.2.4 (C₁₉H₂₀FN₃O₂)(I) molekülüne ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve torsiyon açıları (°)

F1-C1	1.350(4)	N2-C9	1.399(5)
O1-C12	1.194(4)	N2-C8	1.450(4)
O2-C12	1.377(4)	N2-C11	1.451(4)
O2-C13	1.397(4)	N3-C12	1.364(4)
N1-C7	1.385(4)	N3-C18	1.386(4)
N1-C4	1.402(4)	N3-C11	1.452(4)
N1-C10	1.460(4)	N2-C11-N3	110.2(3)
N1-C7-C8	113.6(3)	O1-C12-N3	129.9(4)
N2-C9-C10	113.0(3)	O1-C12-O2	122.4(3)
N1-C10-C9	111.5(3)	N1-C7-C8-N2	50.8(5)
C7-N1-C4-C5	150.7(4)	N2-C9-C10-N1	-54.9(5)
C10-N1-C4-C5	8.4(5)		

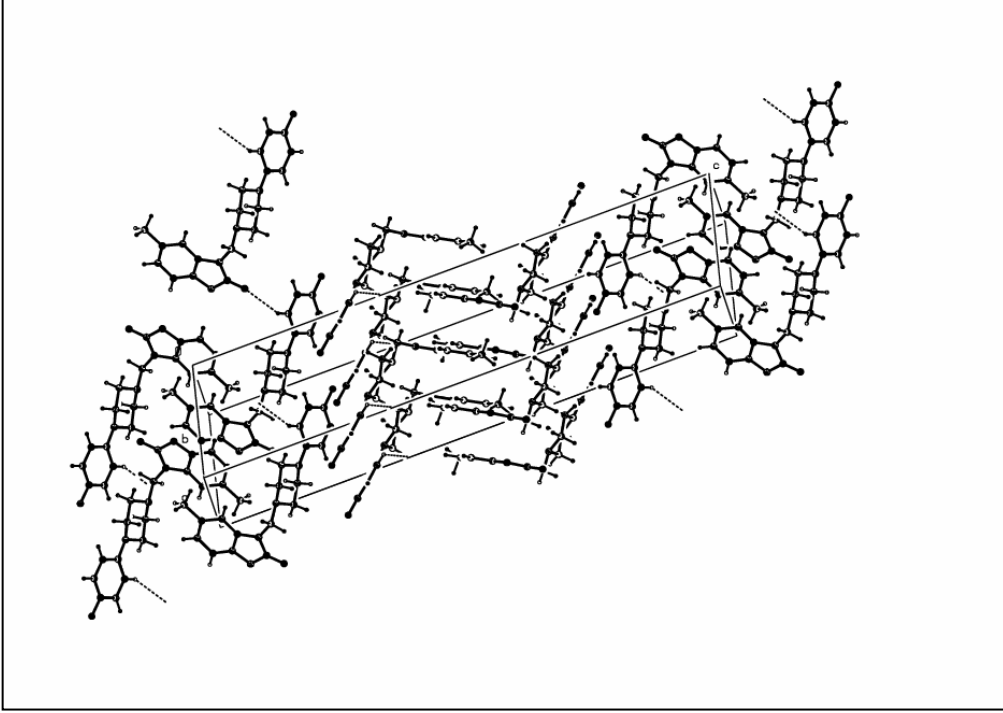
Tablo 3.2.5 ($C_{19}H_{20}FN_3O_2$)(I) Kristaline ait hidrojen bağı geometrisi(Å , °)

D-H...A	D...H	H...A	D...A	D-H...A
C5-H5...O1 ⁱ	0.93	2.58	3.268(4)	131
C14-H14...O2 ⁱⁱ	0.93	2.65	3.547(4)	163

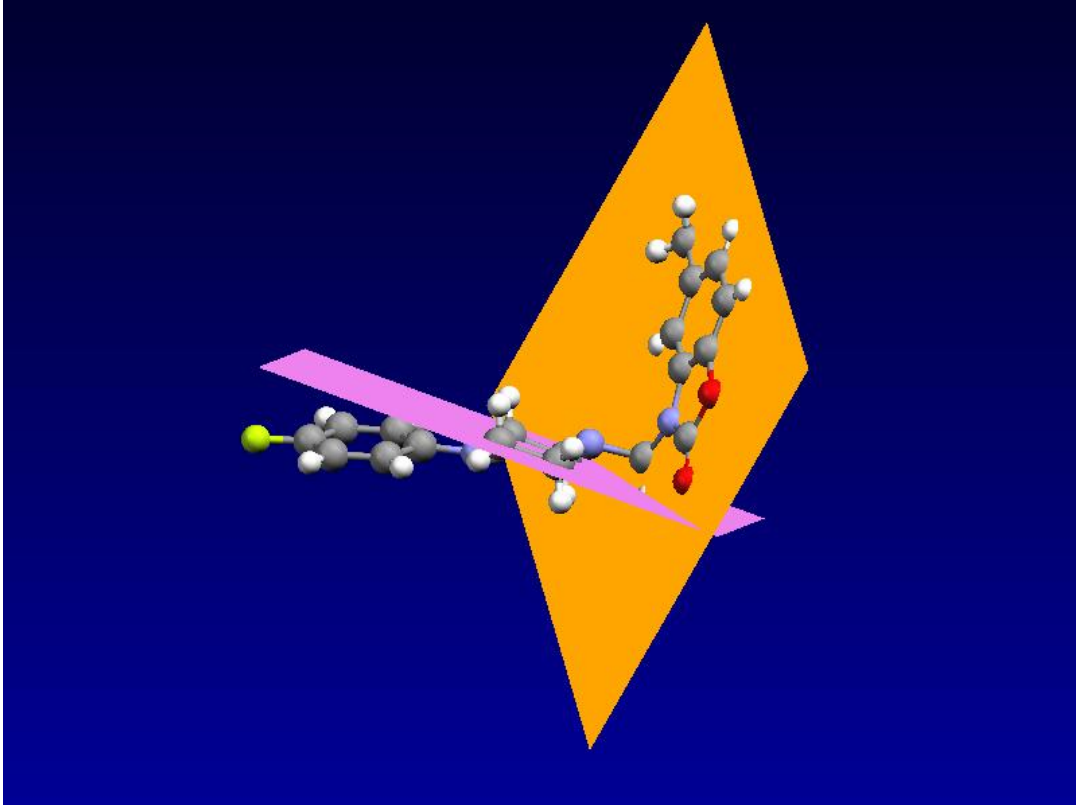
Simetri Kodları: (i) x-1, y-1, z ; (ii) 1-x, -y, -z



Şekil 3.2.2 ($C_{19}H_{20}FN_3O_2$)(I) molekülünün OrteplII şekli. Burada H atomları içi boş ve küresel olarak gösterilmiş ve diğer atomlar %50 olasılıklı elipsoidlerle gösterilmiştir.



Şekil 3.2.3 ($C_{19}H_{20}FN_3O_2$)(I) molekülünün paket diyagramı.

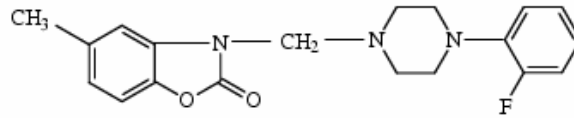


Şekil 3.2.4 ($C_{19}H_{20}FN_3O_2$) molekülünde piperazin halkasının C atomları ile benzoksazolin halkasının dikliğini belirleyen MERCURY çizimi.

3.4. (C₁₉H₂₀FN₃O₂)(II) Kristali

3.4.1. (C₁₉H₂₀FN₃O₂)(II) Kristalinin Sentezi

Kimyasal diyagramı aşağıda verilen, 3-[4-(2-florofenil)-1-piperazinil-metil]-5-metil-1,3-benzoksazol-2(3H)-on, (C₁₉H₂₀FN₃O₂)(II), kristali de 3-[4-(4-Florofenil)-1-piperazinil-metil]-5-metil-1,3-benzoksazol-2(3H)-on, kristalinin bir izomeri olarak yine Yeditepe Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Farmakoloji Bölümü Laboratuvarında sentezlenmiştir (Şekil 3.3.1).



Şekil 3.3.1 (C₁₉H₂₀FN₃O₂)(II) molekülünün kimyasal şekli.

3.4.2. (C₁₉H₂₀FN₃O₂)(II) Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı

(C₁₉H₂₀FN₃O₂)(II)'nin x-ışını kırınım verileri Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fizik Bölümü, x-ışınları laboratuvarında bulunan STOE IPDS II alan dedektörlü difraktometresi ile toplanmıştır. Dalga boyu 0.71073 Å olan MoK α ışınları kullanılarak 19436 yansıma toplanmış ve bu yansılardan 3392 tanesi bağımsız yansıma olarak kaydedilmiştir. Soğurma düzeltmesi uygulanan verilerden 2779 yansıma, gözlenen yansıma olarak dikkate alınıp (C₁₉H₂₀FN₃O₂)(II) bileşiğinin kristaline ait deneme yapısı direkt yöntemle tayin edilerek, SHELXS97 (Sheldrick, 1997) programıyla yapı çözülmüştür. Fark Fourier methodu ile izotropik arıtım işlemi yapılarak yapı içerisindeki hidrojen atomlarının yerleri tayin edilmiştir. Arıtım işlemi atomların konumlarının son derece hassas seviyede bulunması amaçlandığı için ilk safhada izotropik bir sonraki aşamada anizotropik olarak yapılmıştır. Bundan sonraki safhada ise H atomlarının yerleri geometrik olarak belirlenerek önceden atomik konumları belirlenen atomlara ilave edilerek arıtıma devam edilmiştir. Böylelikle H atomları izotropik diğer atomlar ise anizotropik olarak arıtılmış olundu. Arıtımın ilk sürecinde elde edilen sayısal değerler yapıda soğurma düzeltmesinin gerekli olduğunu ortaya çıkarmıştır, integrasyon metodu ile soğurma düzeltmesi yapılarak arıtıma devam edildi, yapılan bu arıtım işlemi süresince 246 parametre

tam matris en küçük kareler ve fark Fourier yöntemiyle, 3392 yansıma kullanılarak arıtım yapılmıştır. Güvenirlik faktörü $R=0.041$ olarak elde edilmiştir. $(C_{19}H_{20}FN_3O_2)(II)$ kristaline ait kristal verilerden, Tablo 3.3.1 'de veri toplama ve arıtım işlemlerine ait bilgiler, Tablo 3.3.2 'de moleköl yapıdaki atomların koordinatları ve izotropik sıcaklık titreşim genlikleri, Tablo 3.3.3 'de atomları koordinat ve izotropik titreşim genlikleri, Tablo 3.3.4 'de bazı atomlar arası bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları verilmiştir.

Tablo 3.3.1 ($C_{19}H_{20}FN_3O_2$)(II) Kristaline ait kristal verileri, data toplama ve arıtım değerleri.

Kimyasal Formül	($C_{19}H_{20}FN_3O_2$)
Kristal Rengi ve Biçimi	Şeffaf , prizmatik
Kristal Boyutları (mm)	0.60 x 0.42 x 0.31
Formül Ağırlığı	341.22
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	293(2) K
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	P 2 $_1$ /c
a (Å)	15.7467(10)
b (Å)	9.5470(4)
c (Å)	11.4779(6)
α (°)	90
β (°)	91.422(5)
γ (°)	90
Birim Hücre Hacmi (Å 3)	1724.98(16)
Birim Hücredeki Molekül Sayısı	4
Hesaplanan Yoğunluk (Mg.m $^{-3}$)	1.314
F $_{000}$	720
Gözlenen Yansıma Sayısı	24265
Bağımsız Yansıma Sayısı	3392, 2779 ($I > 2\sigma(I)$)
Çizgisel Soğurma Katsayısı (mm $^{-1}$)	0.09
h, k, l aralığı	-19 $\rightarrow$ 19, -11 $\rightarrow$ 11, -14 $\rightarrow$ 13
Kullanılan Programlar	SHELXS97, SHELXL97
Yapı Çözülmesi	Direkt Metodlar
Yapı Arıtımı	Tam matris (F^2)'ye göre
Hidrojen Atomlarının Yerleştirilmesi	Geometrik ve İzotropik arıtım
Parametre Sayısı	246
R $_{int}$	0.093
R $_w$ ($I > \sigma(I)$)	0.124
S(F^2)	1.07
$\Delta\rho_{max.}$, $\Delta\rho_{min.}$ (e/Å 3)	0.21, -0.15
Soğurma Düzeltmesi	İntegrasyon
T $_{min}$, T $_{max}$	0.878 , 0.980

Tablo 3.3.2 (C₁₉H₂₀FN₃O₂)(II) kristaline ait atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri (Å²).

$$U_{eş} = \left(\frac{1}{3} \right) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i a_j a_i^* a_j^*$$

Atom	x	y	z	U _{eş}
C1A	-0.06219(10)	0.75215(18)	0.09803(15)	0.0711(4)
C2A	-0.14883(11)	0.7532(2)	0.10515(19)	0.0895(6)
C3A	-0.18693(11)	0.6660(3)	0.18300(19)	0.0957(7)
C4A	-0.13785(12)	0.5789(3)	0.24992(18)	0.0979(7)
C5A	-0.05018(10)	0.5767(2)	0.23999(15)	0.0797(5)
C6A	-0.00974(9)	0.66396(16)	0.16311(12)	0.0586(3)
C7A	0.13017(9)	0.5996(2)	0.23995(12)	0.0679(4)
C8A	0.22230(9)	0.63949(19)	0.22851(11)	0.0644(4)
C9A	0.20062(8)	0.66981(17)	0.02394(12)	0.0608(4)
C10A	0.10865(9)	0.63019(18)	0.03537(11)	0.0615(4)
C11A	0.34135(8)	0.63315(15)	0.10457(11)	0.0547(3)
C12A	0.40852(8)	0.64277(16)	-0.08915(11)	0.0567(3)
C13A	0.42527(8)	0.41439(15)	-0.12344(11)	0.0547(3)
C14A	0.44493(8)	0.28826(17)	-0.17164(13)	0.0637(4)
C15A	0.42038(9)	0.17060(17)	-0.11008(14)	0.0651(4)
C16A	0.37814(9)	0.17879(15)	-0.00525(13)	0.0596(3)
C17A	0.35979(8)	0.30978(15)	0.04181(11)	0.0550(3)
C18A	0.38446(7)	0.42639(14)	-0.01861(11)	0.0495(3)
C19A	0.35196(13)	0.04793(18)	0.05641(16)	0.0813(5)
F1A	-0.02623(7)	0.84447(13)	0.02487(12)	0.1032(4)
N1A	0.07924(7)	0.67022(13)	0.15050(9)	0.0566(3)
N2A	0.25221(6)	0.60123(11)	0.11386(8)	0.0514(3)
N3A	0.37578(6)	0.56932(12)	0.00110(9)	0.0525(3)
O1A	0.41098(7)	0.76653(12)	-0.10543(10)	0.0726(3)
O2A	0.44069(6)	0.54729(11)	-0.16695(8)	0.0625(3)
H2A	-0.1814	0.8125	0.0580	0.123(8)

H3A	-0.2456	0.6656	0.1895	0.100(6)
H4A	-0.1633	0.5208	0.3039	0.117(7)
H5A	-0.0182	0.5151	0.2860	0.102(7)
H71A	0.1108	0.6258	0.3164	0.075(5)
H72A	0.1239	0.4991	0.2315	0.085(6)
H81A	0.2562	0.5918	0.2880	0.080(5)
H82A	0.2288	0.7396	0.2401	0.083(5)
H91A	0.2201	0.6424	-0.0523	0.077(5)
H92A	0.2067	0.7706	0.0310	0.071(5)
H10A	0.0747	0.6774	-0.0244	0.081(5)
H10B	0.1020	0.5300	0.0246	0.077(5)
H11A	0.3491	0.7339	0.1013	0.063(4)
H11B	0.3719	0.5984	0.1731	0.061(4)
H14A	0.4730	0.2815	-0.2418	0.081(5)
H15A	0.4328	0.0827	-0.1401	0.073(5)
H17A	0.3317	0.3178	0.1118	0.054(4)
H19A	0.3211	0.0723	0.1246	0.122
H19B	0.4016	-0.0049	0.0789	0.122
H19C	0.3164	-0.0075	0.0053	0.122

Tablo 3.3.3 (C₁₉H₂₀FN₃O₂)(II) kristaline ait atomların anizotropik sıcaklık parametreleri (Å²).

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
C1A	0.0651(8)	0.0691(9)	0.0785(1)	-0.0073(8)	-0.0075(7)	0.0010(7)
C2A	0.0625(9)	0.1030(14)	0.1022(1)	-0.0196(1)	-0.0153(9)	0.0110(9)
C3A	0.0548(9)	0.1387(19)	0.0936(1)	-0.0254(1)	0.0030(9)	-0.0036(1)
C4A	0.0688(10)	0.145(2)	0.0809(1)	-0.0046(1)	0.0165(9)	-0.0152(1)
C5A	0.0659(9)	0.1091(14)	0.0644(9)	0.0058(9)	0.0112(7)	-0.0007(9)
C6A	0.0540(7)	0.0681(8)	0.0539(7)	-0.0129(6)	0.0018(6)	0.0014(6)
C7A	0.0609(8)	0.0990(12)	0.0440(7)	0.0060(7)	0.0081(6)	0.0111(7)
C8A	0.0593(7)	0.0932(12)	0.0409(7)	-0.0065(7)	0.0018(6)	0.0121(7)
C9A	0.0597(8)	0.0784(10)	0.0445(7)	0.0056(6)	0.0034(6)	-0.0013(6)

C10A	0.0601(7)	0.0810(10)	0.0435(7)	-0.0033(6)	0.0021(6)	-0.0025(7)
C11A	0.0547(7)	0.0603(8)	0.0494(7)	-0.0089(6)	0.0056(5)	0.0009(6)
C12A	0.0521(7)	0.0659(9)	0.0524(7)	-0.0011(6)	0.0064(5)	-0.0060(6)
C13A	0.0460(6)	0.0691(8)	0.0491(7)	-0.0058(6)	0.0052(5)	-0.0021(6)
C14A	0.0541(7)	0.0811(10)	0.0563(8)	-0.0174(7)	0.0091(6)	0.0031(6)
C15A	0.0602(8)	0.0678(9)	0.0674(9)	-0.0175(7)	-0.0001(6)	0.0105(7)
C16A	0.0587(7)	0.0606(8)	0.0591(8)	-0.0037(6)	-0.0041(6)	0.0069(6)
C17A	0.0554(7)	0.0617(8)	0.0479(7)	-0.0025(6)	0.0034(5)	0.0056(6)
C18A	0.0440(6)	0.0586(7)	0.0458(6)	-0.0054(5)	0.0025(5)	0.0032(5)
C19A	0.1041(13)	0.0597(9)	0.0802(1)	0.0005(8)	0.0023(9)	0.0072(8)
F1A	0.0863(7)	0.0943(8)	0.1281(1)	0.0365(7)	-0.0140(6)	0.0026(5)
N1A	0.0525(6)	0.0705(7)	0.0470(6)	-0.0039(5)	0.0021(4)	0.0032(5)
N2A	0.0538(6)	0.0595(6)	0.0413(5)	-0.0025(4)	0.0057(4)	0.0023(5)
N3A	0.0531(6)	0.0580(6)	0.0469(6)	-0.0035(5)	0.0096(4)	-0.0002(5)
O1A	0.0836(7)	0.0659(7)	0.0688(6)	0.0060(5)	0.0142(5)	-0.0086(5)
O2A	0.0627(5)	0.0744(6)	0.0510(5)	-0.0044(4)	0.0152(4)	-0.0081(5)

(C₁₉H₂₀FN₃O₂)(I) kristalinin izomeri olan (C₁₉H₂₀FN₃O₂)(II) kristali de, esasen düzlemsel benzoksazolin halka sisteminden meydana gelmektedir. Yapıda, piperazin halkası koltuk şekillenimine sahip olup benzoksazolin halka sistemine diktir. Moleküler yapı C-H...O tipi hidrojen bağına sahiptir (Tablo 3.3.5.).

Tablo 3.3.4 (C₁₉H₂₀FN₃O₂) molekülüne ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve torsiyon açıları (°)

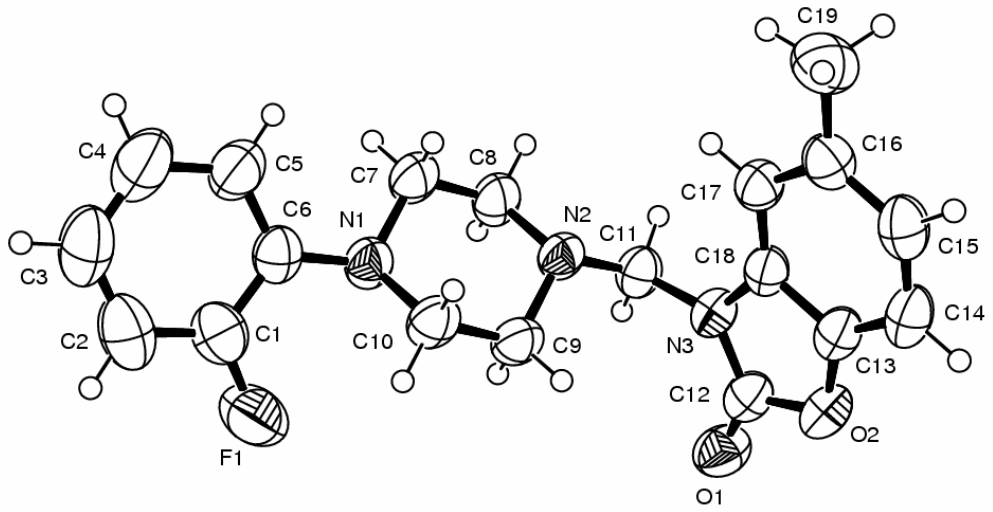
F1-C1	1.351(2)	N2-C11	1.4429(16)
O1-C12	1.1970(18)	N2-C9	1.4535(17)
O2-C12	1.3810(17)	N2-C8	1.4553(16)
O2-C13	1.3872(17)	N3-C12	1.3628(17)
N1-C6	1.4134(17)	N3-C18	1.3905(17)
N1-C7	1.4530(18)	N3-C11	1.4518(15)
N1-C10	1.4620(17)	N1-C10-C9	109.88(11)

N1-C7-C8	109.66(12)	O1-C12-N3	129.86(13)
N2-C8-C7	110.41(12)	O1-C12-N3	129.86(13)
N2-C9-C10	110.30(11)	O1-C12-O2	122.46(12)
C7-N1-C6-C5	-12.2(2)	N2-C9-C10-N1	58.71(16)
C10-N1-C6-N2	117.40(17)	C18-N3-C11-N2	-66.38(16)
N1-C7-C8-N2	-59.02(18)		

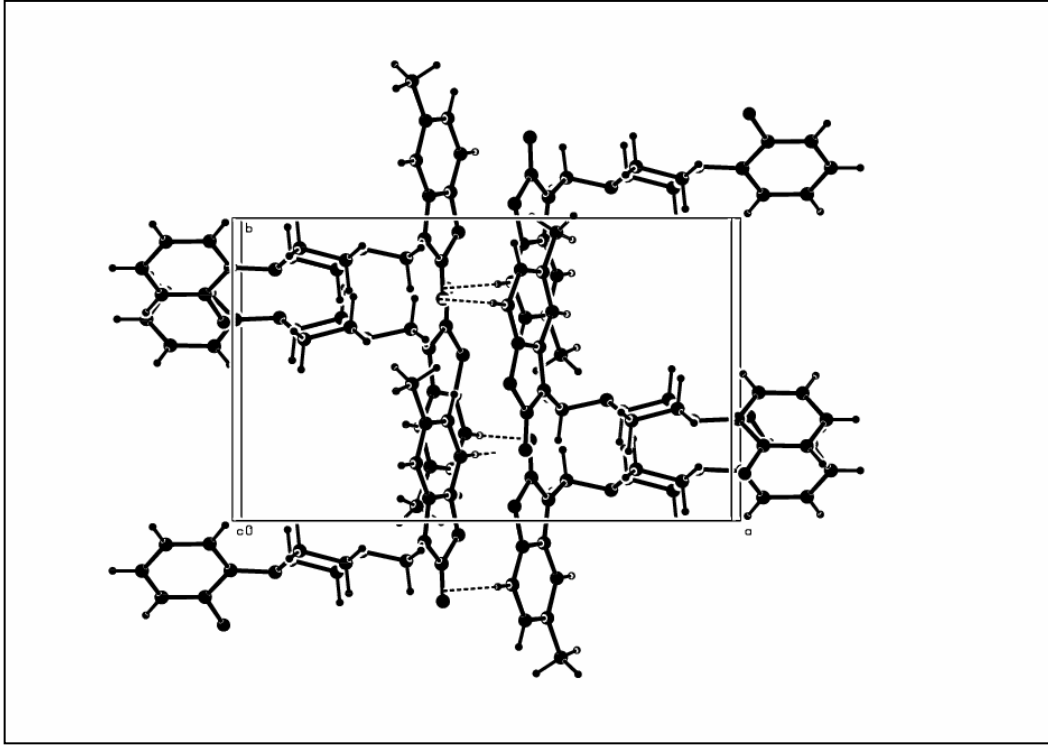
Tablo 3.3.5 ($C_{19}H_{20}FN_3O_2$)(II) kristaline ait hidrojen bağı geometrisi(Å , °)

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
C14-H14...O1 ⁱ	0.93	2.57	3.4680(18)	163

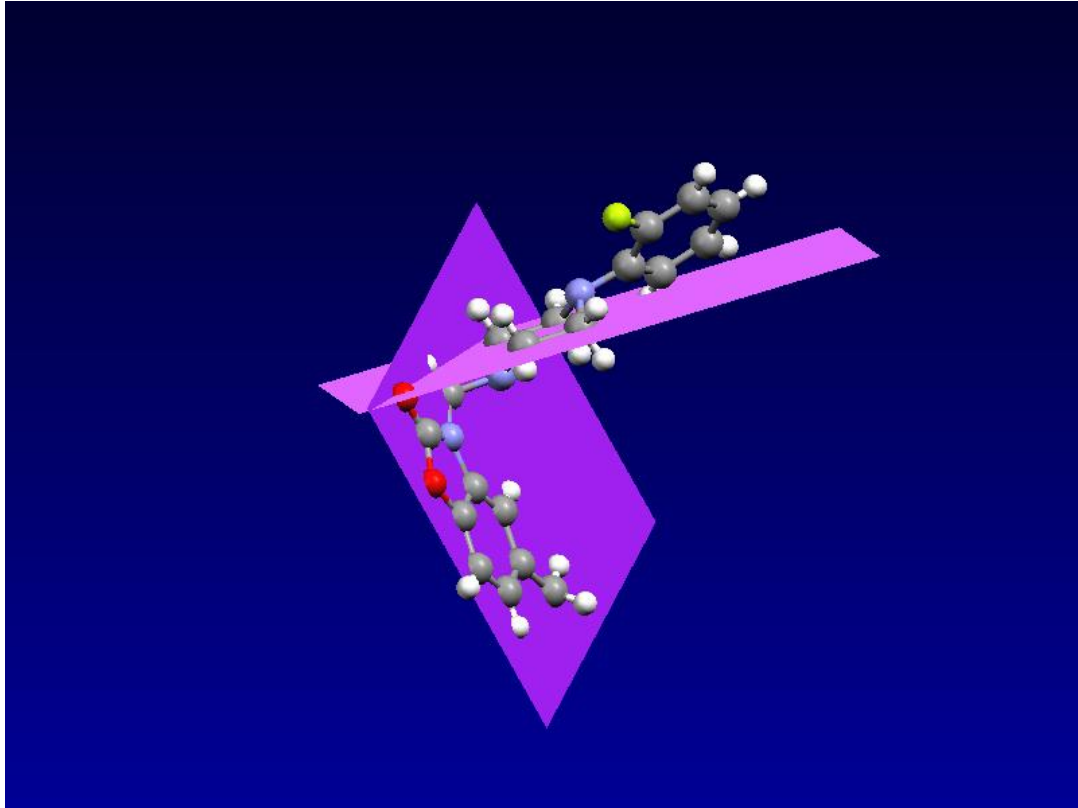
Simetri Kodu: (i) 1-x, y-1/2, -1/2-z



Şekil 3.3.2. ($C_{19}H_{20}FN_3O_2$)(II) molekülünün OrtepIII şekli. Burada H atomları içi boş ve küresel olarak gösterilmiş ve diğer atomlar %50 olasılıklı elipsoidlerle gösterilmiştir.



Şekil 3.3.3 ($C_{19}H_{20}FN_3O_2$)(II) molekülünün paket diyagramı.



Şekil 3.3.4 ($C_{19}H_{20}FN_3O_2$)(II) molekülünde piperazin halkasının C atomları ile benzoksazolin halkasının dikliğini belirleyen MERCURY çizimi.

4. SONUÇ-YORUM

Bu çalışmada x-ışınları yapı analizi üzerinde çalışılan yapılardan, 6-(2-florobenzildien)-2-[1-(2-floro-4-bifenil)etil]-tiyazol[3,2-b][1,2,4]-triazol-5(6H)-on, ($C_{25}H_{17}F_2N_3OS$), kristali merkezi simetrik olmayıp ortorombik birim hücrede Fdd2 uzay grubunda, merkezi simetrik olan diğer kristaller, 3-[4-(4-Florofenil)-1-piperazinil-metil]-5-metil-1,3-benzoksazol-2(3H)-on, ($C_{19}H_{20}FN_3O_2$)(I) ve 3-[4-(2-Florofenil)-1-piperazinil-metil]-5-metil-1,3-benzoksazol-2(3H)-on, ($C_{19}H_{20}FN_3O_2$)(II), monoklinik birim hücre, $P2_1/c$ uzay grubunda kristallenmiştir.

($C_{25}H_{17}F_2N_3OS$) kristali, merkezi simetrik olmayan bir yapıya sahip olduğu için mutlak yapı parametresinden yararlanılmıştır. Terslenmiş kristale ait kimyasal diyagram, ORTEP III çizimi, paket diyagramı ve MERCURY çizimi sırasıyla Şekil 3.1.1, Şekil 3.1.3, Şekil 3.1.4 ve Şekil 3.1.5 'de verilmektedir.

($C_{25}H_{17}F_2N_3OS$) kristali esasen bir ilaç maddesi olup 6-(benzildien)tiyazolo[3,2-b][1,2,4]-triazol-5(6H)-on yapısından sentezlenmiştir. Bu tür yapıların iltihap önleyici (anti-inflammatory) özelliğe sahip olduğu Song (1999) 'un makelesinde belirtilmiştir.

($C_{25}H_{17}F_2N_3OS$) kristaline ait arıtımın ilk aşamasında, elde edilen parametrik değerlerden Flack(x) değerine bakılıp, $x=0.99(10)$, mutlak yapı değerlerine ulaşılması için yapı terslemesi gereği görülmüştür. Bu işlem gerçekleştirilip bir sonraki aşamada tekrar arıtım yapıp Flack(x) değeri, $x=0.1(14)$, ile birlikte mutlak yapı elde edilmiştir..

($C_{25}H_{17}F_2N_3OS$) kristalinin moleküler yapısı içerisinde birleşik triazol-tiyazol sistemi hemen hemen düzlemseldir. Bu sistemi oluşturan sekiz atomlu yapıda, maksimum sapmalar $0.030(6)$ Å ve $-0.040(4)$ Å ile C9 ve N1 atomlarında görülmektedir. Birleşik sistemin C1-C6 halkası ile yaptığı açı $34.54(18)^\circ$ iken C14-C19 halkası ile yaptığı açı değeri $85.42(17)^\circ$ olup, C1-C6 ile C14-C19 halkaları arasındaki açı değeri $85.42(17)^\circ$ olarak karşımız çıkmaktadır. Düzlemler arası açı değerinin 80° den büyük olduğu durumlar diklik olarak yorumlanabilmektedir. C1-C7 ve C11-C12 arasındaki bağlar tek bağ iken C7-C8 bağı çift bağ uzunluğuna sahiptir. S1-C8 ve S1-C10 bağlarının uzanımına benzer yapı (Özbey v.d., 1999) çalışmasında rastlanmıştır. Yapı, C-H...O, C-H...N ve C-H...F tipi molekül arası bağlar ile kararlı duruma geçmiştir.

C4-H4 bağı üç merkezli (bifurcated) yapıda olup N3 ve O1 atomları alıcı durumunda bulunurlar [C4-H4...O1 ve C4-H4...N3]. Üç merkezli hidrojen bağının doğasından ötürü, büyük H...A uzaklığı ve küçük D-H...A açıları gözlenmiştir. Diğer önemli molekül arası bağlar ise C15-H15...F2 ve C23-H23...F2 olup bu bağlarda F2 atomu farklı C-N vericilerinden hidrojen bağlarını kabul eder. Yapıya ait seçilmiş bağ uzunları , bağ açıları ile hidrojen bağlarının şematik gösterimi Tablo 3.1.8 ve Tablo 3.1.4 'de verilmektedir.

3-[4-(4-florofenil)-1-piperazinil-metil]-5-metil-1,3-benzoksazol-2(3H)-on, ($C_{19}H_{20}FN_3O_2$)(I), 3-[4-(2-florofenil)-1-piperazinil-metil]-5-metil-1,3-benzoksazol-2(3H)-on, ($C_{19}H_{20}FN_3O_2$)(II), kristalleri birbirlerinin izomerleri olup monoklinik birim hücrede, $P2_1/c$ uzay gurubunda kristallenmişlerdir.

Benzoksazolinlerin, öncelikle merkezi sinir sistemi üzerine olan etkileriyle daha sonraki zamanlar içerisinde de analjezik, ateş düşürücü, uyku verici ve kas sistemi üzerine olan farmakolojik özellikleri üzerine çalışılmıştır (Sam & Valentine, 1969). Buna ek olarak, 1,3-benzoksazolin-2-one türevleri üzerine yapılan araştırmalarda antimikrobiyel ve iltihap önleyici etkileri saptanmıştır (Clark & Pessolano, 1953; Varma & Nobles, 1968; Varma & Kapoor, 1979; Vacher v.d., 1986; Erol v.d., 1989; Kalcheva v.d., 1990; Gökhan v.d., 1996; Köksal v.d., 2002). Bu çalışmadaki yapıların farmakolojik özellikleri, yapıların iyi bir analjezik aktiviteye sahip oldukları ve dikkate değer iltihap önleyici özellikler gösterdiği benzer yapı olan (Okun v.d., 1963) ile anlaşılmıştır.

($C_{19}H_{20}FN_3O_2$)(I) kristalinde, oksazolin ve benzen halkalarının birbirlerine hemen hemen paralel olması sebebiyle, benzoksazolin halka sisteminin Şekil 3.2.4 'den de görüldüğü gibi düzlemsel olduğu söylenebilir. Bu şekillenim daha önceki benzer çalışmalardan (Köysal v.d., 2003) ile uyumludur. Dokuz atomdan oluşan benzoksazolin halka sisteminde C12, C13, C15 ve C18 için gözlenen sapmalar 0.029(4) Å, -0.011(3) Å, 0.015(3) Å ve -0.012(3) Å olarak saptanmıştır. Piperazin halkasındaki C atomlarının oluşturduğu düzlem ile benzoksazolin halkası arasındaki açı değeri 89.79(15)° olup bu değer iki halka sisteminin birbirine dik olduğunu gösterir.

($C_{19}H_{20}FN_3O_2$)(II) kristali, ($C_{19}H_{20}FN_3O_2$)(I) kristaline benzer olarak düzlemsel bir benzoksazolin halkası içermektedir. Bu halkada maksimum

sapma 0.021(1) Å ile C12 atomunda gözlenmiştir. Yine (C₁₉H₂₀FN₃O₂)(I)'de olduğu gibi piperazin ve benzoksazolin halkaları arasındaki açının 82.64(6)° olması nedeniyle bir diklikten söz edilebilir.

(C₁₉H₂₀FN₃O₂)(I) kristali, molekül arası C5-H5...O1 ve C14-H14...O2 tipinde, simetri merkezi boyunca aynı parçacıkları birbirine bağlayan hidrojen bağlarını içermektedir. (C₁₉H₂₀FN₃O₂)(II) kristali ise sadece C14-H14...O1 molekül arası hidrojen bağını içerir. Bu bağları içeren yapıları birbirinden farklı kılan noktalar, (C₁₉H₂₀FN₃O₂)(I) kristalinde alıcı atom olan O, oksazolin halkasında iken ikinci yapıca alıcı grubu olan oksa, C=O halkada bulunur. Bu sebepten ötürü, (C₁₉H₂₀FN₃O₂)(II) kristalinde molekül arası bağ, molekülü parçalı bileşikler gibi bağlamak yerine sonsuza giden zincir şeklinde bağlamaktadır. Yapıya ait seçilmiş bağ uzunları , bağ açıları ile hidrojen bağlarının şematik gösterimi tablo 3.3.4 ve tablo 3.3.5 'de verilmektedir.

Her iki yapıda da $\pi - \pi$ etkileşimleri mevcuttur. Bu yapılarda benzokazolin halka sistemleri kristal içerisinde birbirlerine antiparalel olarak uzanırlar. Bunu göz önünde bulundurarak oluşan $\pi - \pi$ bağları için en yakın ve en uzak dik uzunluklar 3.4 Å ve 3.6 Å olarak saptanmıştır.

KAYNAKLAR

Bruno, I.J., Cole, J.C., Edgington, P.R., Kessler, M.K., Macrae, C.F., McCabe, P., Pearson, J. and Taylor, R., (2002). New software for searching the Cambridge Structural Database and visualising crystal structures *Acta Crystallogr.*, **B58**, 389-397.

Burnett, M. N. & Johnson, C. K., (1996). ORTEPIII. Report ORNL-6895. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.

Clark, R. L. & Pessolano, A. A., (1953). J. Am. Chem. Soc. 80, 1662-1664.

Cullity, B.D. & Stock, S.R., (2001). Elements of X-Ray Diffraction, N.J. Pearson Prentice Hall,

Erol, D. D., Erdoğan, H. & Yuluğ, N., (1989). J. Pharm. Belg. 44, 334-336.

Farrugia, L. J., (1997). J. Appl. Cryst. 30, 565.

Flack, H.D., Acta Cryst., (1983), A39, 876-881.

Flack, H.D. & Bernardinelli, G., Acta Cryst. (1999). A55, 908-915.

Gökhan, N., Erdoğan, H., Tel, B. C. & Demirdamar, R., (1996). Eur. J. Med. Chem. 31, 625-628.

Guinier, A., (1994). X-Ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals and Amorphous Bodies/ New York Pover Pub.

Kalcheva, V., Mincheva, Z. & Andreeva, P., (1990). Arz. Forsch. 40, 1030-1034.

Köksal, M., Gökhan, N., Erdoğan, H., Özalp, M. & Ekizoğlu, M., (2002).

Farmaco, 57, 535-538.

Köysal, Y., Işık, Ş., Köksal, M., Erdoğan, H. & Gökhan, N., (2003). Acta Cryst. E59, o1975-o1976.

Ladd, M.F.C., Palmer, R.A., (1986). Structure Determination by X-Ray Crystallography.

Michette, A.G. & Buckley, C., (1993). X-Ray Science and Technology, Bristol; Philadelphia: IOP Pub. c.

Nardelli, M. (1995). J. Appl. Cryst. 28, 659.

Okun, R., Liddon, S. C. & Lasagnal, L. (1963). J. Pharmacol. Exp. Ther. 139, 107.

Özbey, S., Kendi, E., Tozkoparan, B. & Ertan, M., (1999). Acta Cryst. C55, 1939-1941.

Sam, J. & Valentine, J. L., (1969). J. Pharm. Sci. 58, 1043-1054.

Sayre, D., (1952). The squaring method:a new method for phase determination. Acta Cryst., 5, 60-67.

Sheldrick, G.M., (1997). SHELXS-97, Program for the solution of crystal structures, Univ. of Goettingen, Germany.

Sheldrick, (G.M. 1997). SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures, Univ. of Goettingen, Germany.

Song, Y., Connor, D. T., Doubleday, R., Sorenson, R. J., Sercel, A. D., Unangst,

P. C., Roth, B. D., Gilbertsen, R. B., Chan, K., Schrier, D. J., Guglietta, A.,

Bornemeier, D. A. & Dyer, R. D., (1999). 42, 1151-1160.

Stout, G.H., Jensen, L.H., (1985). X-Ray Structure Determination.

**Vaccher, M. P., Lesieur, D., Lespagnol, C., Bonte, J. P., Lamar, J.,
Beaughard, M. & Dureng, G., (1986).** Farmaco, 41, 257-269.

Varma, R. S. & Kapoor, A., (1979). Indian J. Chem. Sect. B, 18, 200-204.

Varma, R. S. & Nobles, W. L., (1968). J. Pharm. Sci. 57, 39-44.

Woofson, M.M., (1997). An Introduction to X-Ray Crystallography/ Cambridge:
Cambridge University Pres.

ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında Samsun'da doğdu. İlkokul, Ortaokul ve Liseyi Samsun'da bitirdi. 1998-2002 yılları arasında Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde öğrenim gördü. 2002 yılında Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Yüksek Lisans Programına başladı. 2003 yılında O.M.U. Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümüne Araştırma Görevlisi olarak atandı ve halen aynı kurumda görevini sürdürmektedir