

DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI BENZOFURAN TÜREVLERİNİN
KRİSTALOGRAFİK VE KUANTUM
MEKANİKSEL
YÖNTEMLERLE YAPISAL ANALİZİ

Gül YAKALI

Ağustos, 2016

İZMİR

**BAZI BENZOFURAN TÜREVLERİNİN
KRİSTALOGRAFİK VE KUANTUM
MEKANİKSEL
YÖNTEMLERLE YAPISAL ANALİZİ**

Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Doktora Tezi

Fizik Anabilim Dalı

Gül YAKALI

Ağustos, 2016

İZMİR

DOKTORA TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

GÜL YAKALI tarafından YRD. DOÇ. DR. MUHİTTİN AYGÜN yönetiminde hazırlanan “BAZI BENZOFURAN TÜREVLERİNİN KRİSTALOGRAFİK VE KUANTUM MEKANİKSEL YÖNTEMLERLE YAPISAL ANALİZİ” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir doktora tezi olarak kabul edilmiştir.



Yrd. Doç. Dr. Muhittin Aygün

Danışman



Prof. Dr. Serap Alp

Tez İzleme Komitesi Üyesi



Doç. Dr. Hasan Karabıyık

Tez İzleme Komitesi Üyesi



Prof. Dr. Lütfi Öğüzer

Jüri Üyesi



Prof. Dr. Orhan Büyükgüngör

Jüri Üyesi



Prof. Dr. Ayşe Okur

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince desteğini esirgemeyen, her zaman yapıcı eleştiri ve önerileriyle bana yol gösteren, tez danışmanım, değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Muhittin AYGÜN'e

Tez çalışması kapsamında incelenen örneklerle ait tek kristal numunelerini sentezleyen Doç. Dr. Cumhur KIRILMIŞ ve Doç. Dr. Safiye EMİRDAĞ'a

Desteklerini, yardımlarını, yakın ilgilerini hiçbir zaman esirgemeyen sayın hocalarım, Doç. Dr. Hasan KARABIYIK, Doç. Dr. Aytaç Gürhan GÖKÇE, Araş. Gör. Dr. Resul SEVİNÇEK ve Araş. Gör. Dr. Betül ŞEN'e

Son olarak sürekli desteğini hissettiğim aileme, sevgili eşime ve kendisine ayıracağım zamanı çaldığımda anlayışlı davranan canım OĞLUM RÜZGARIM'A

Sonsuz Teşekkürler.

Gül YAKALI

BAZI BENZOFURAN TÜREVLERİNİN KRİSTALOGRAFİK VE KUANTUM MEKANİKSEL YÖNTEMLERLE YAPISAL ANALİZİ

ÖZ

Bu tez kapsamında incelenen bileşiklerin moleküler ve kristal yapıları tek kristal X-ışını kırınımı yöntemiyle belirlenmiştir. Kristal yapısı incelenen bileşiklerin kuantum mekaniksel hesaplamalarla moleküler modellemesi yapılarak taban durum geometrileri elde edilmiştir. Elde edilen bu sonuçlar kristalografik verilerle karşılaştırılarak molekülün kristal yapısının geometri üzerine etkisi araştırılmıştır. Bileşiklerin HOMO- LUMO enerji değerleri hesaplanmış ve moleküler elektrostatik potansiyel enerji yüzeyi belirlenmiştir. Ayrıca optimize edilen yapıdan yola çıkarak FT-IR titreşim kipleri hesaplanarak deneysel değerlerle karşılaştırılmıştır.

1-(5-Bromobenzofuran-2-il)-2-mesitiletanon oksime bileşiğinin monoklinik kristal sisteminde ve $P2_{1/c}$ uzay grubunda kristallendiği belirlenmiştir. Oksim türevi olarak da ele alınabilen bileşik ketoksim yapısında olup Z konformasyonundadır. Kristal yapı içinde moleküller O-H...N tipi moleküller arası hidrojen bağları ile sentrosimetrik dimerik yapı oluşmaktadır. Ayrıca moleküller arası $\pi\cdots\pi$ ve O-H... π halka etkileşimleri sonucunda iki boyutlu supramoleküler yapı ortaya çıkmaktadır.

1-(5-bromobenzofuran-2-il)-2-mesitiletanon-O-(2-fenilasetil) oksime bileşiği triklinik kristal sisteminde ve P-1 uzay grubunda kristallendiği belirlenmiştir. Bileşik ketoksim yapısında ve Z konformasyonundadır. Kristal yapı içinde moleküller, moleküller arası C-H...O ve $\pi\cdots\pi$ etkileşimleri ile *b* eksen boyunca iki boyutlu sonsuz supramoleküler zincir yapı şeklinde istiflenmişlerdir.

Kristalografik olarak tekrar incelenen 1-(1-Benzofuran-2-il)-2-mesitiletanon bileşiği ise triklinik sistemde ve $P2_{1/c}$ uzay grubunda kristallenmiştir. Bileşikteki benzofuran halka sistemi düzlemsel olup mesitil gruba asetil grup aracılığıyla bağlıdır. Bu bileşikte de moleküller C-H...O tipi moleküllerarası hidrojen bağlarıyla sentrosimetrik dimerler oluşturmaktadır.

N-(2-asetil-benzofuran-3-il) metakrilamid bileşığının monoklinik kristal sistemde $P2_{1/c}$ uzay grubunda kristallendiğı belirlenmiştir. Bileşik hemen hemen düzlemseldir. Bileşikte moleküller arası hidrojen bağı bulunmayıp molekül içi hidrojen bağı mevcuttur. Molekül içi etkileşimlerle, Bernstein Graph set notasyonu ile ifade edilebilecek üç farklı halkasal yapı oluşmaktadır. Halka merkezleri arasındaki uzaklık 3,764(5) Angstrom olan $\pi \dots \pi$ etkileşmesiyle b doğrultusunda 1 boyutlu (1D) supramoleküler yapı ortaya çıkmaktadır.

Biyolojik aktif özellikleri ile öne çıkan (3-[2-(1,3-benzodioksol-5-il)-7-metoksi-1-benzofuran-5-il] propil) dietilamin bileşığının monoklinik kristal sistemde, $P2_{1/c}$ uzay grubunda kristallendiğı belirlenmiştir. Bileşğin kristal yapısında kristalografik olarak bağımsız bir su molekülü ve bir klor iyonu gözlenmiştir. Kristal yapıda molekül içi ve moleküller arası çok sayıda hidrojen bağı ve etkileşim saptanmıştır. Kristal simetrisinden dolayı iki su molekülü ve iki klor iyonu, güçlü molekül içi N-H...Cl ve Ow-Hw...Cl *bifurcate* hidrojen bağlarıyla ve güçlü moleküller arası Ow-Hw...Cl hidrojen bağlarıyla 101 doğrultusunda tetramerik supramoleküler zincirler oluşturmaktadır.

Anahtar kelimeler: Benzofuran, oksim, X-ışını kristalografisi, moleküler modelleme, yoğunluk fonksiyon teorisi, supramoleküler yapı, FT-IR frekansı.

STRUCTURAL ANALYSIS OF SOME BENZOFURAN DERIVATIVES WITH CRYSTALLOGRAPHIC AND QUANTUM MECHANICAL METHODS

ABSTRACT

In this thesis, molecular and crystal structures of investigated compounds were determined by single crystal X-ray diffraction technique. Compounds whose crystal structure is examined were modeled by quantum mechanical calculations and their ground state geometries were determined. The obtained results were compared to the crystallographically determined geometries to investigate the effects of crystallization on the molecular conformation. HOMO- LUMO energy values of the compounds are calculated and molecular electrostatic potential surfaces are determined. Furthermore, based on the optimized structure, FT-IR vibration modes values are calculated and compared to experimental values.

1-(5-Bromobenzofuran-2-yl)-2- mesitylethanone oxime compound crystallizes in the monoclinic crystal system in space group $P2_{1/c}$. The compound which is handled as an oxime derivative, adopts *Z* conformation and it has ketoxim structure. In the crystal structure, molecules are packed as centrosymmetric dimeric structure by intramolecular O-H...N type hydrogen bonds. In addition, one dimensional supramolecular structure is formed with intermolecular $\pi\cdots\pi$ and O-H... π ring interactions.

1-(5-bromobenzofuran-2-yl)-2-mesitylethanone-O-(2-phenylacetyl) oxime crystallizes in the monoclinic crystal system in space group $P2_{1/c}$. The compound adopts *Z* conformation and it has ketoxim structure. In the crystal structure, molecules are stacked that in the form of infinite supramolecular chains by intermolecular C-H...O and $\pi\cdots\pi$ interactions along the *b* axis.

1-(1-Benzofuran-2-yl)-2-mesitylethanone which is redetermined as crystallographic again crystallizes in the triclinic crystal system in space group $P2_{1/c}$.

In the compound the benzofuran ring system is essentially planar and is linked to the mesityl group by an acetyl group. In this compound, molecules are formed as centrosymmetric dimers with intermolecular C-H...O hydrogen bonds.

N-(2-acetyl-benzofuran-3-yl)methacrylamide compound crystallizes in the monoclinic crystal system in $P2_{1/c}$ space group. The compound is essentially planar. There are not any intermolecular hydrogen bonds but there are intramolecular hydrogen bonds. With these intramolecular interactions three different ring systems are observed which is expressed by Bernstein Graph set notation. 1D supramolecular structure is formed with the $\pi\cdots\pi$ interactions where the distance between the ring systems is 3,764(5) Å along the *b* axis.

(3-[2-(1,3-benzodioxol-5-yl)-7-methoxy-1-benzofuran-5-yl] propyl) diethylamine compound featured with its biological activity crystallizes in the monoclinic crystal system in $P2_{1/c}$ space group. In the crystal structure of the compound, as crystallographic independent one water molecule and one chloride ion are observed. In the crystal structure, a great number of intermolecular and intramolecular hydrogen bonds and interactions are determined. Because of the crystal symmetry, two water molecules and two chloride ions are created tetrameric supramolecular chains by strong intramolecular N-H...Cl and O_w-H_w...Cl *bifurcate* hydrogen bonds and strong intermolecular O_w-H_w...Cl hydrogen bonds along the *101* direction.

Keywords: Benzofuran, oxime, X-ray crystallography, density functional theory, supramolecular structure, FT-IR frequencies.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
DOKTORA TEZİ SINAV SONUÇ FORMU	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZ	iv
ABSTRACT.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	xi
TABLolar LİSTESİ.....	xiv

BÖLÜM BİR-GİRİŞ..... 1

1.1 Benzofuran Türevi Bileşiklerin Genel Yapısı ve Kullanım Alanları.....	1
1.2 Oksim Türevi Bileşiklerin Genel Yapısı ve Kullanım Alanları.....	2
1.3 Amaç ve Anahatlar.....	5

BÖLÜM İKİ – TEK KRİSTAL X-IŞINI KRİSTALOGRAFİSİ 7

2.1 Kristal Seçimi.....	7
2.2 Kırınım Şiddetlerini Etkileyen Faktörler	8
2.2.1 Lorentz Faktörü.....	9
2.2.2 Kutuplanma Düzeltmesi.....	10
2.2.3 Soğurma Düzeltmesi	10
2.2.4 Sönüm Düzeltmesi	11
2.2.5 Sıcaklık Düzeltmesi	12
2.3 Oxford Kırınımmetresi.....	12
2.3.1 Xcalibur Eos Kırınımmetresi	13
2.4 Kristal Yapı Çözümü	18
2.4.1 Kristal Yapı Faktörü ve Elektron Yoğunluğu Arasındaki İlişki	18
2.4.2 Kristalografide Faz Problemi	19
2.4.3 Kristal Yapı Çözüm Yöntemleri	20
2.4.4 Faz Belirleme Süreci İşlemleri.....	23
2.4.5 Faz Seti Doğruluk Kriterleri.....	24

2.5 Kristal Yapı Arıtımı	26
2.5.1 Fark- Fourier Sentezi İle Arıtım İşlemi.....	26
2.5.2 En Küçük Kareler Yöntemi İle Arıtım İşlemi.....	27
2.6 Kristal Yapılarda Düzensizlik (Disorder) ve İkizlenme.....	29
2.6.1Düzensizlik Çeşitleri	30
2.6.1.1 Konumsal Düzensizlikler.....	30
2.6.1.2 Dinamik Düzensizleşme.....	30
2.6.1.3 Statik Düzensizleşme	31
2.6.1.4 Çözücünden Kaynaklanan Düzensizleşme	32
2.6.2 Düzensizleşmede Yapı Faktörü Fazı.....	33
2.6.3 İkizlenme (Twinning).....	33
2.6.4 Düzensiz Yapılarda Arıtım	34
BÖLÜM ÜÇ-GİRİŞ MOLEKÜLER MODELLEME.....	35
3.1 Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramının Temel İlkeleri.....	37
3.1.1 Hohenberg - Kohn Kuramları	37
3.1.2 Kohn - Sham Enerjisi ve Kohn - Sham Denklemleri.....	38
3.1.3 Değiş Tokuş – Korelasyon Enerjisi Fonksiyoneli.....	41
3.2 Baz Setleri	42
3.3 Geometri Optimizasyonu	44
3.4 Moleküler Orbital Enerji.....	46
3.5 Moleküler Elektrostatik Potansiyel.....	47
3.6 FT-IR Titreşim Frekansı	47
BÖLÜM DÖRT- DENEYSEL AYRINTILAR VE HESAPLAMALAR.....	48
4.1 Bileşik 1	48
4.1.1 1-(5-Bromobenzofuran-2-il)-2- mezitiletanon Oksim bileşiğinin X-ışını Kristalografisine Ait Ayrıntıları	48
4.2 Bileşik 2	52

4.2.1	1-(5-Bromobenzofuran-2-il)-2-mezitiletanon-O-(2-fenilasetil) oxime bileşiğinin X-ışını Kristalografisine Ait Ayrıntıları	52
4.3	Bileşik 3	57
4.3.1	1-(1-Benzofuran-2-il)-2-mezitiletanon X-ışını Kristalografisine Ait Ayrıntılar.....	57
4.4	Bileşik 4	61
4.4.1	N-(2-asetil-benzofuran-3-il)metakrilamid X-ışını Kristalografisine Ait Ayrıntılar	61
4.5	Bileşik 5	66
4.5.1	(3-[2-(1,3-benzodioksol-5-yl)-7-metoksi-1-benzofuran-5-il] propil) diethylamine X-ışını Kristalografisine Ait Ayrıntılar	66
BÖLÜM BEŞ- SONUÇLAR ve TARTIŞMA		71
5.1	Moleküler Yapı, Kristal Yapı ve Teorik Hesaplamalar	71
5.1.1	1-(5-Bromobenzofuran-2-il)-2- mesitiletanon oksime (B1)	71
5.1.2	1-(5-Bromobenzofuran-2-il)-2-mezitiletanon O-fenilasetiloksim (B2)..	76
5.1.3	(1-Benzofuran-2-il)-2-mezitiletanon (B3)	81
5.1.4	N-(2-asetil-benzofuran-3-il)metakrilamid (B4)	86
5.1.5	(3-[2-(1,3 - benzodioksol -5-il) -7- metoksi-1-benzofuran-5-il] propil) dietilamine (B5).....	91
KAYNAKLAR		98
EKLER.....		113

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 Benzofuranların (a: kumaron, b: izobenzofuran) kimyasal yapısı.....	1
Şekil 1.2 Benzofuran içeren bazı biyolojik moleküller.....	2
Şekil 1.3 Oksim gruplarının kimyasal yapısı (a: ketoksim, b:aldoksim)	3
Şekil 1.4 Oksim esterlerin genel yapısı.....	4
Şekil 1.5 Oksim yapılarda hidrojen bağlarının oluşumu.....	4
Şekil 2.1 XCalibur Eos kırınım metresinin bileşenleri: (1) Molibden X-ışını kaynağı, (2) Eos CCD dedektör, (3) 4 eksenli kappa gonyometre, (4) Kolimatör (5) Gonyometre başlığı, (6) Video kamera, (7) Video kameranın monitörü, (8) Kurşun eşdeğeri ışınım geçirmeyen cam, (9) Demet durdurucu, (10) Gonyometre hareket kumandası, (11) Kabin aydınlatma lambası	14
Şekil 2.2 2-eksenli kappa geometrisine sahip gonyometredeki eksenlerin şekil üzerinde gösterimi.	15
Şekil 2.3 Tek dalgaboylu x-ışını kaynağının şekil üzerinde gösterimi	15
Şekil 2.4 Düzensiz ve ikiz kristal örgünün şematik temsili.	30
Şekil 2.5 Konumsal düzensizlik çözülmeden önce (a) ve çözüldükten sonra (b).	30
Şekil 2.6 Sıcaklığın statik düzensizleşme ve dinamik düzensizleşmeye olan etkisi..	33
Şekil 3.1 Potansiyel Elektron Yüzeyinin (PEY) gösterimi.	45
Şekil 4.1 $C_{19}H_{18}BrNO_2$ bileşiği.	48
Şekil 4.2 $C_{27}H_{24}BrNO_3$ bileşiği	52
Şekil 4.3 $C_{19}H_{18}O_2$ bileşiği.....	57
Şekil 4.4 $C_{14}H_{13}NO_3$ bileşiği.....	61
Şekil 4.5 $C_{23}H_{30}ClNO_5$ bileşiği	66
Şekil 5.1(a) B1'in %50 olasılık düzeyinde çizilmiş termal elipsoit görünümü (Farrugia, 1997), (b) Bileşiğin en uygun konformasyonunun optimize edilmiş geometrisi.	71
Şekil 5.2 B1'in moleküller arası O-H...N ve molekül içi C-H...O hidrojen bağı sonucu oluşan sentrosimetrik dimer yapısı.....	73
Şekil 5.3 B1'in O-H...N ve C-H...O etkileşimi sonucu oluşan moleküler paketlenme düzeninin b eksenı boyunca görünümü.....	73

Şekil 5.4 B1'in kristal yapısının $\pi\cdots\pi$ ve O-H... π etkileşimleriyle oluşan 1D supramoleküler yapısı.	74
Şekil 5.5 B1'in moleküler orbital yüzeyleri.....	75
Şekil 5.6 B1'in moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyi	75
Şekil 5.7 B2'nin %50 olasılık düzeyinde çizilmiş termal elipsoit görünümü (Farrugia, 1997), (b) Bileşiğin en uygun konformasyonunun optimize edilmiş geometrisi.....	76
Şekil 5.8 B2'nin moleküller arası ve molekül içi C-H...O hidrojen bağlarıyla <i>b</i> eksenini boyunca sonsuz bir boyutlu zincir yapısı.	78
Şekil 5.9 B2'nin C-H...O hidrojen bağları sonucu oluşan moleküler paketlenme düzeninin <i>c</i> eksenini boyunca görünümü.	78
Şekil 5.10 B2'nin kristal yapısının $\pi\cdots\pi$ ve C-H... π etkileşimleriyle oluşan 1D supramoleküler yapısı.	79
Şekil 5.11 B2'nin moleküler orbital yüzeyleri.....	80
Şekil 5.12 B2'nin moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyi	80
Şekil 5.13 B3'ün %50 olasılık düzeyinde çizilmiş termal elipsoit görünümü, (b) Bileşiğin en uygun konformasyonunun optimize edilmiş geometrisi.....	81
Şekil 5.14 B3'ün moleküller arası C-H...O hidrojen bağı sonucu oluşan sentrosimetrik dimer yapısı	82
Şekil 5.15 B3'ün kristal yapısının $\pi\cdots\pi$ ve C-H...O etkileşimleriyle oluşan 1D supramoleküler yapısı.	83
Şekil 5.16 Bileşik 3'ün C-H...O hidrojen bağıyla oluşan <i>a</i> eksenindeki paketlenme düzeni.	83
Şekil 5.17 C-H... π ve C-H...O etkileşimlerinin gösterimi.....	84
Şekil 5.18 B3'ün moleküler orbital yüzeyleri.....	85
Şekil 5.19 B3'ün moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyi.	85
Şekil 5.20 (a) B4'ün %50 olasılık düzeyinde çizilmiş termal elipsoit görünümü, (b) Bileşiğin en uygun konformasyonunun optimize edilmiş geometrisi.....	86
Şekil 5.21 B4'ün molekül içi hidrojen bağlarının gösterimi.....	87
Şekil 5.22 B4'ün molekül içi C-H...O hidrojen bağıyla oluşan <i>a</i> eksenindeki paketlenme düzeni.....	88

Şekil 5.23 B4'ün kristal yapısının $\pi - \pi$ etkileşimleriyle oluşan 1D supramoleküler yapısı.	88
Şekil 5.24 B4'ün moleküler orbital yüzeyleri.	89
Şekil 5.25 B4'ün moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyi.	89
Şekil 5.26 (a) B5'in %50 olasılık düzeyinde çizilmiş termal elipsoit görünümü, (b) Bileşiğin en uygun konformasyonunun optimize edilmiş geometrisi.	91
Şekil 5.27 B5'in inversiyon merkezi civarında moleküller arası C-H5...O1W, O1W-H1WB...Cl hidrojen bağları ve molekül içi N-H...Cl, O1W-H1WA...Cl bağlarıyla sentrosimetrik dimer yapısının oluşumu.	93
Şekil 5.28 B5'in molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarının gösterimi.	93
Şekil 5.29 Kristal yapıda a, b, c eksen boyunca tetramer yapıların gösterimi.	94
Şekil 5.30 $\pi \dots \pi$ etkileşimleri ve hidrojen bağlarıyla kristal yapının paket düzleminin 2D supramoleküler yapısının oluşumu.	95
Şekil 5. 31 B5'in moleküler orbital yüzeyleri.	96
Şekil 5.32 B5'in moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyi.	97

TABLÖLER LİSTESİ

Sayfa

Tablo 4.1 Bileşik 1'e ait kristalografik veriler, veri toplama ve arıtım sürecine ilişkin ayrıntılar.....	49
Tablo 4.2 Bileşik 1 için X-ışını kırınımından ve teorik hesaplamadan elde edilen geometrik parametreler.....	50
Tablo 4.3 Bileşik 1'e ait molekül içi ve moleküller arası etkileşimler.....	51
Tablo 4.4 Bileşik 1'in hesaplanan enerji değerleri, Dipol momenti, orbital enerji değerleri ve kimyasal reaktivitesi.....	51
Tablo 4.5 Bileşik 1'in teorik IR frekans değerleri..	52
Tablo 4.6 Bileşik 2'e ait kristalografik veriler, veri toplama ve arıtım sürecine ilişkin ayrıntılar.....	53
Tablo 4.7 Bileşik 2 için X-ışını kırınımından ve teorik hesaplamadan elde edilen geometrik parametreler.....	54
Tablo 4.8 Bileşik 2'e ait molekül içi ve moleküller arası etkileşimler.....	55
Tablo 4.9 Bileşik 2'nin hesaplanan enerji değerleri, Dipol momenti, orbital enerji değerleri ve kimyasal reaktivitesi.....	56
Tablo 4.10 Bileşik 2'nin teorik IR frekans değerleri..	56
Tablo 4.11 Bileşik 3'e ait kristalografik veriler, veri toplama ve arıtım sürecine ilişkin ayrıntılar.....	57
Tablo 4.12 Bileşik 3 için X-ışını kırınımından ve teorik hesaplamadan elde edilen geometrik parametreler	59
Tablo 4.13 Bileşik 3'e ait molekül içi ve moleküller arası etkileşimler.....	59
Tablo 4.14 Bileşik 3'ün hesaplanan enerji değerleri, Dipol momenti, orbital enerji değerleri ve kimyasal reaktivitesi.....	60
Tablo 4.15 Bileşik 3'ün teorik IR frekans değerleri..	60
Tablo 4.16 Bileşik 4'e ait kristalografik veriler, veri toplama ve arıtım sürecine ilişkin ayrıntılar.....	61
Tablo 4.17 Bileşik 4 için X-ışını kırınımından ve teorik hesaplamadan elde edilen geometrik parametreler	63
Tablo 4.18 Bileşik 4'e ait molekül içi hidrojen bağları	64

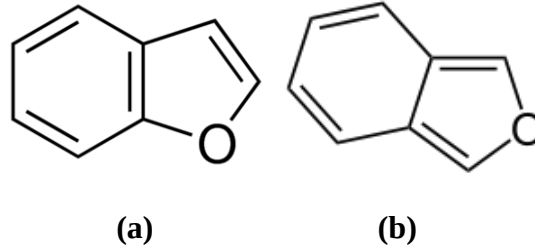
Tablo 4.19 Bileşik 4'ün hesaplanan enerji değerleri, Dipol momenti, orbital enerji değerleri ve kimyasal reaktivitesi.....	64
Tablo 4.20 Bileşik 4'ün teorik IR frekans değerleri..	65
Tablo 4.21 Bileşik5'e ait kristalografik veriler, veri toplama ve arıtım sürecine ilişkin ayrıntılar.....	67
Tablo 4.22 Bileşik 5 için X-ışını kırınımından ve teorik hesaplamadan elde edilen geometrik parametreler	68
Tablo 4.23 Bileşik 5'e ait molekül içi ve moleküller arası etkileşimler.....	69
Tablo 4.24 Bileşik 5'in hesaplanan enerji değerleri, Dipol momenti, orbital enerji değerleri ve kimyasal reaktivitesi.....	70
Tablo 4.25 Bileşik 5'in teorik IR frekans değerleri..	70

BÖLÜM BİR

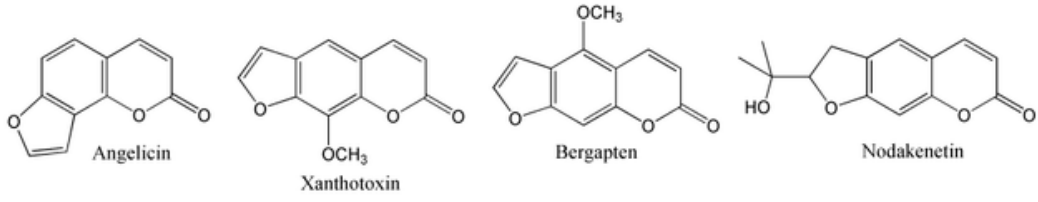
GİRİŞ

1.1 Benzofuran Türevi Bileşiklerin Genel Yapısı ve Kullanım Alanları

Benzofuran molekülü, benzen ve furan halkasının bir araya gelmesiyle oluşmuş halkalı bir yapıdır. Benzofuranın, furan halkası ile kaynaşmış türevleri Şekil 1.1’de görüldüğü gibi iki çeşit olmakla birlikte 2,3 benzofuran ve 3,4 benzofurandır (izobenzofuran). Yapılan teorik hesaplamalarda 2,3 benzofuranın C-C bağ uzunluklarına bakılarak daha kararlı yapıda olduğu kanıtlanmıştır. Kumaron olarak da adlandırılan 2,3 benzofuran (benzofuran) kaynama noktası 170°C olan renksiz bir sıvıdır (Kırılmış, 2006). Benzofuranlar birçok doğal ürün, sentetik tıbbi ürünler ve kozmetik ürünlerde oldukça fazla bulunmaktadır. Benzofuran türevleri doğal ürünlerde oldukça fazla bulunmasından dolayı günümüzde organik bileşiklerin çok önemli bir sınıfını oluştururlar. Dahası benzofuranlar optik parlaklaştırıcılar için inşa edilmiş bloklardır. Doğal benzofuranların çoğu fizyolojik, farmakolojik ve toksik özelliklere sahiptirler. Benzofuran türevlerinin heterosiklik furan halkasına bağlı olarak antimikrobakteriyel özelliği de ortaya çıkmaktadır. Kumarondan elde edilen sentetik reçine, yağlıboya, katkı maddesi olarak kullanılabilir. En çok bilinen benzofuran türevleri *amiodarone*, *angelicin xanthotoxin*, *bergapten*, *nodekenetin* olmak üzere Şekil 1.2’de verilmiştir. Ayrıca benzofuran halka sistemi temel iskeletinde kardiyovasküler aktivitelere sahip çeşitli bileşikler içermektedir (Emirdağ, 2008).



Şekil 1.1 Benzofuranların (a: kumaron, b: izobenzofuran) kimyasal yapısı.



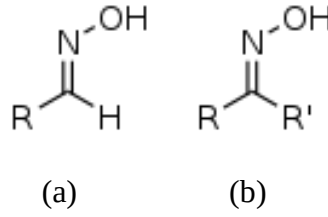
Şekil 1.2 Benzofuran içeren bazı biyolojik moleküller.

Benzofuran bileşikleri, düzlemsel bir yapıya sahip oldukları için halka halka (π - π) etkileşimleri oldukça güçlü olmakta ve bu etkileşimler sayesinde kristal yapıda supramoleküler yapılar ortaya çıkmaktadır.

1.2 Oksim Türevi Bileşiklerin Genel Yapısı ve Kullanım Alanları

Oksimler, aldehit ve ketonların hidroksilaminle reaksiyonları sonunda ortaya çıkan, yapısında karbon-azot (C=N) çifte bağı taşıyan ve azota bağlı olarak hidroksil grubu içeren bileşiklerdir. Bir çok tepkime sonucunda, aldehitlerden oluşan oksimlere aldoksim, ketonlardan oluşanlara ise ketoksim adı verilmektedir. Bu yapılar Şekil 1.3’de gösterilmiştir (Migrdichian, 1957; Singh ve diğer., 1979).

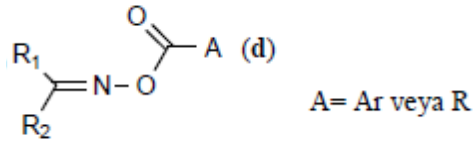
Oksim yapısı içeren bileşikler, yapılarında karbon azot çifte bağı içermelerinden dolayı geometrik izomeri gösterirler (Werner, 1890). Yapısında bulunan çifte bağı uçlarındaki atomların bağlı olduğu grupların birbirlerine göre konumları oksimlerde *cis* (*Z*) ve *trans* (*E*) yapıları ortaya çıkarır. *Cis* aldoksimlerde hidrojen atomu ile hidroksil grubu molekül düzlemin aynı tarafında bulunurken *trans* izomerlerde bu atom ve gruplar molekül düzleminin farklı taraflarında bulunur. *Cis* ketoksimlerde hidroksil grubu ile keton isminde önce söylenen alkil grubu molekül düzleminin aynı tarafındadır. *Trans* izomerlerde ise bu gruplar molekül düzleminin farklı taraflarında bulunurlar. Diğer bir deyişle karbona bağlı gruplardan büyük olanının hidroksil grubu ile aynı tarafta bulunması durumunda molekül *Z*, farklı taraflarda bulunması durumunda ise *E* izomeridir (Kurtoğlu, 1999).



Şekil 1.3 Oksim gruplarının kimyasal yapısı (a: aldoksim, b:ketoksim).

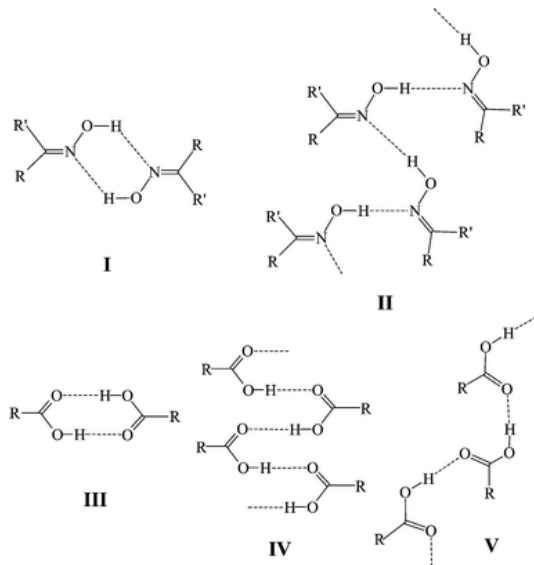
Oksim türevlerinin fiziksel, kimyasal ve sterik özellikleri birbirinden oldukça farklı olmasından dolayı izomerizm bu tür bileşiklerde önemlidir. C=C çift bağı için geçerli olan izomer türleri C=N çift bağı içinde mümkündür. C=N ve N—OH gruplarını içermesinden dolayı aktif ve kararlı bileşiklerdir ve buna bağlı olarak kolayca reaksiyona giren ve ortam etkenlerinden etkilenen bileşiklerdir. Her iki izomerin erime ve kaynama dereceleri, çözünürlük, hidrojen bağı yapma ve biyolojik aktivite gibi özellikleri birbirinden farklılık gösterir. Bundan dolayı izomerler iki ayrı madde gibi düşünülmelidir. Örneğin; *Anti*- formu daha kararlı bir yapıya sahip olup organik reaksiyonlar için daha uygundur. Birçok katılma ve ayrılma reaksiyonları bu formda oluşur (Burakevich ve diğer., 1971). Bazı durumlarda da *syn* yapılarının erime noktaları *anti*- yapılarına göre daha düşüktür (Alagöz, 2011; Smith, 1966). Oksimlerin farklı pH ortamlarındaki ısıyla etkileşimi onların konformasyonlarında da değişiklik yapabilmektedir (Kurtoğlu, 2008).

Oksimlerin hidroksil grubundaki hidrojen atomunun bir açıl grubu ile yer değiştirmesi sonucunda Şekil 1.4’de verildiği gibi “oksim ester” türevleri oluşur (Sarı, 2012). Oksim esterlerin sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanılan oksim molekülünün konfigürasyonu, oluşan oksim ester molekülünün konfigürasyonunu etkilemektedir (Massolini, Kitsos, Gandini ve Caccialanza, 1989).



Şekil 1.4 Oksim esterlerin genel yapısı.

Oksimlerde katı fazda genellikle moleküller arası hidrojen bağı gözlenmektedir (Allen, 2002). Bertolasi ve arkadaşları kristallenmiş oksimlerdeki hidrojen bağı örneklerini analiz etmişler ve aromatik ve alifatik dioksimlerdeki hidrojen bağlarını yeniden incelemişlerdir. Bu çalışmalarda farklı hidrojen bağı motifleri oluştuğu, aldoksimler ve ketoksimlerdeki oluşan motifler üzerindeki akseptörlerin etkisini açıklamışlardır. Sonuçta, oksimlerin genellikle 2,8 Å uzunluğunda O-H...N hidrojen bağı yaptıkları görülmüştür. Oksimler hidrojen bağ donorü olarak (-O-H) ve hidrojen bağ alıcısı olarak (-C=N ve -O-H) etki ederler (Lowa, Santos, Lima, Brandao, Gomes, 2010). En yaygın hidrojen bağı motifleri O-H...N=C ve O-H...OH hidrojen bağlarıyla oluşan $R_2^2(6)$ dimer yapı ve C3 katemer yapıdır (Şekil 1.4). $R_2^2(6)$ dimer yapısını oluşturan O-H...N hidrojen bağı dioksim yapılarda supramoleküler yapıların sentezi için synthons olarak kullanılırlar. Bu durum DNA'nın yapısındaki gen sentezi ile aynıdır. Bu oksim gruplarındaki hidrojen bağları oldukça güçlüdür (Aakeröy ve diğer., 2013).



Şekil 1.5 Oksim yapılarda hidrojen bağlarının oluşumu.

Oksim bileşikleri biyolojik ve fotokimyasal reaksiyonlardaki çeşitli etkinlikleriyle bilinen bileşiklerdir. Son yıllarda oksimler boyar maddeler için ara ürünler olarak, yakıtlarda oktan miktarının artırılmasında, manyetik teyp bantlarının yapısında, değerli metallerin geri kazandırılmasında, tatlandırıcılarda, parfümlerde ve kozmetik nemlendiricilerde kullanılmaktadır (Dawood, 2013).

1.3 Amaç ve Anahatlar

Bu tez çalışmasında benzofuran türevi bileşiklerinin moleküler ve kristal yapıları, tek kristal X-ışını kırınımı yöntemiyle aydınlatılmıştır. Bu çalışmaya ek olarak bileşiklerin moleküler modelleme çalışmaları ile geometrik yapıları belirlenmiştir. Deneyel ve teorik olarak elde edilen sonuçlar birbirleriyle karşılaştırılmıştır.

İkinci bölümde, tek kristal X-ışını kırınımı deneyi sonuçları anlatılmıştır. Kristal seçimiyle başlayıp, kırınım verilerinin elde edilmesi, veri indirgeme aşamaları, yapı çözümü, yapı arıtımı ve kristal yapı arıtımında karşılaşılan düzensizlikler de dahil olmak üzere tek kristal X-ışını kırınımı yöntemi anlatılmıştır. Bu kısımda kristal yapı faktörü kavramı, kristal yapı faktörü ile elektron yoğunluğu arasındaki ilişki, yapı çözümünde kullanılan direkt yöntemlerin teorik alt yapısı, yapı arıtımında kullanılan yöntemlerin teorik temelleri anlatılmıştır.

Üçüncü bölümde zamandan bağımsız Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı'nın (YFK) temeli hakkında bilgi verilmiş, Hohenberg ve Kohn (1964) tarafından öne sürülen teoremlerden ve Kohn ve Sham (1965) tarafından öne sürülen çözüm yönteminden bahsedilmiştir. YFK'nın çözümünde kullanılan değiş tokuş – korelasyon fonksiyonelleri hakkında temel bilgiler verilmiştir. Modellemede, molekülün geometrisinin belirlenmesinde çekirdek konumlarının, toplam enerjinin minimum olacak şekilde belirlenmesi olarak ifade edilen geometri optimizasyonu anlatılmıştır. Son olarak kuantum mekaniksel modellemede kullanılan baz setleri incelenmiştir.

Dördüncü bölümde, tez çalışması kapsamında incelenen bileşiklerin tek kristal X-ışını kırınımı deneyi ile kuantum mekaniksel hesaplamalarına (optimizasyon) ilişkin ayrıntılar anlatılmıştır.

Beşinci bölümde bileşiklerin tek kristal X-ışını kristalografisi ile belirlenen moleküler ve kristal yapıları, moleküllerin kuantum mekaniksel hesaplama sonuçları verilmiş ve karşılaştırılmıştır. Ayrıca, moleküllerin HOMO-LUMO yapıları incelenmiş ve Moleküler Elektrostatik Potansiyel Yüzeyinden (MEP) donör ve akseptör bölümleri gösterilmiştir. Optimize edilen yapılardan yola çıkılarak moleküllerin hesaplanan FT-IR frekans değerleri belirlenmiştir.



BÖLÜM İKİ

TEK KRİSTAL X-IŞINI KRİSTALOGRAFİSİ

Geçmiş zamanda kristallerin, doğanın ilgisini çekmesinin en önemli sebepleri sahip oldukları düzen ve simetrilerdir. Bununla ilgili ilk bilimsel çalışmalar 1611’de Johannes Kepler’in kar tanesi kristallerinin hegzagonal simetrisinin küresel su taneciklerinin düzenli dizilişine bağlı olduğunu ileri sürmesiyle ve 1669’da Danimarkalı bilim adamı Nicolas Steno’nun deneysel olarak kristal simetrisini ilk defa inceleyerek kristal büyütme süreci boyunca yüzeyler arasındaki açının aynı olduğunu gözlemlemesiyle başlamıştır (Schneer, 1960; Friedman, 1990). Birçok bilim adamı tarafından kristal geometrisiyle ilgili ortaya konan çalışmaların sonuçlandığı dönemde X-ışınları, Wilhelm Conrad Röntgen (1895; 1896) tarafından keşfedilmiştir. M. Von Laue ve P. P Ewald’ın 1912’de kristallerin X-ışınları için bir kırınım ağı olarak kullanılabileceği düşüncesini ortaya atmalarından hemen sonra aynı yıl M. Von Laue kristallerde ilk X-ışını kırınımı deneyini gerçekleştirerek kristaldeki birim hücreler arası mesafelerin büyüklük ve yönelmesi arasındaki ilişkiyi açıklamıştır (Friedrich, Knipping ve von Laue, 1913). Daha sonra W. H. Bragg ve W. L Bragg gözlemlenen X-ışını kırınımı deneyi sonucunda kristalde düzenli aralıklarla dizilmiş yüzeylerden yansımaların ilişkisini açıklayan **Bragg kanununu** bulmuş, kırınım desenlerinin şiddetlerini ve konumlarını kristal düzlemleri ile ilişkilendirerek kristalin atomik yapısı hakkında ayrıntılı bilgi edinilebileceği gerçeğine ulaşmıştır. O günden sonra morfolojik düzeyde kalan kristalografi bilimi etkin bir deneysel inceleme aracına dönüşmüştür (Gökçe, 2008).

Malzemenin karakteristik özelliğini anlamamızı sağlayan X-ışını kristalografisi biliminin yolu; fizik, kimya, matematik, biyoloji, mineraloji, malzeme bilimi, ziraat, gıda, tıp, eczacılık ve arkeoloji gibi pek çok bilim dalı ile kesişmektedir.

2.1 Kristal Seçimi

X-ışını kırınımı yöntemiyle kristal yapıyı belirleme işleminde ilk yapılacak iş uygun tek kristal örneğinin seçilmesidir. Bu örneği seçmek için kullanılacak olan

mikroskopun ışığı kutuplayıcı özelliğe sahip olması gerekir. Seçilmiş olan örnek, kutuplayıcı mikroskop altında döndürüldükçe örneğin karardığı daha sonra tekrar aydınlandığı görülür. Bu sönümleme 90°'de bir gerçekleşiyorsa, seçilen örneğin tek kristal olduğuna karar verilir (Massa, 2004). Örnek seçiminde dikkat edilecek başka bir konu örneğin (tek kristalin) boyutlarıdır. Kristalin ideal boyutları, seçilen X-ışınının dalga boyuna ve buna bağlı olarak soğurulmasına göre farklılık göstermektedir. Işının kristal tarafından soğurulma ilişkisini açıklayan *Lambert-Beer* yasasında μ çizgisel soğurma katsayısı olmak üzere kristalin ideal boyutlarının $2/\mu$ olduğu söylenebilir. Genel olarak, boyutları 0,5 mm' den büyük olan kristal seçilirse, soğurmada dolayı X-ışını şiddeti çok azalacak ve kırınım verileri belirlenemeyecektir. Ayrıca, düzgün iç ve dış morfolojiye sahip, dış yüzeyinde çapaklanma, içinde ise optik kusurlar (hava kabarcığı, çatlak, belirgin bölgecikler,...) barındırmayan örneklerin seçilmesine özen gösterilmelidir. Büyüklük ve şekil bakımından kristal deney yapmaya uygun değilse kesilerek istenilen uygun duruma getirilebilir (Karabıyık, 2008).

Uygun kristal seçildikten sonra gonyometre başlığı üzerine takılır. Daha sonra gelen X-ışınlarının tamamının örnek üzerine düşmesini sağlamak amacıyla merkezleme yapılır. Merkezleme doğru yapılmadığında kırınım verilerinin sağlıklı bir şekilde değerlendirilmesi mümkün olmayacaktır.

2.2 Kırınım Şiddetlerini Etkileyen Faktörler

Tek kristal X-ışını kırınımı deneyi sonucunda, kristalin birim hücresindeki atomların yerleşimlerini belirleyebilmek amacıyla, kristal tarafından bazı θ açılarında kırınıma uğrayan ışının şiddetlerini ölçmek gerekmektedir. Bu açılar (θ), kristal örgü konumlarına yerleşen atomları içeren birbirine paralel düzlemler arasındaki mesafeye ve kullanılan ışığın dalga boyuna bağlıdır (W.H. Bragg ve W. L. Bragg, 1913; Bragg, 1914). Bu şiddet verileri kristalin yapı çözümü ve yapı arıtımı işlemlerinde kullanılacak olan şiddet verileridir (Bragg, 1929). Kristal yapı faktörünün genliği ($|F_h|$) kristalin birim hücresindeki tüm elektronlar tarafından saçılan X-ışını genliğinin, tek bir

elektron tarafından saçılan X-ışını genliğine oranıdır. Kırınımına uğratılan X-ışınlarının şiddeti ile yapı faktörü arasındaki ilişki şöyledir:

$$I_h = k_1 k_2 L P T A E |F_h|^2. \quad (2.1)$$

Burada $k_1 = \frac{e^4}{m^2 c^4}$, $k_2 = \frac{\lambda_3 \Omega}{V}$ (Ω = kristalin hacmi, V =birim hücrenin hacmi) şeklinde verilir. L: Lorentz faktörü; P: Kutuplanma (polarizasyon) faktörü; T: Debye-Waller sıcaklık faktörü; A: Soğurma faktörü; E: Sönüm faktörü. Bu sembollerin anlamları aşağıdaki alt bölümlerde açıklanacaktır.

2.2.1 Lorentz Faktörü

Lorentz Faktörü geometrik bir düzeltme çarpanı olup kırınımın geometrisine bağlı olan bir düzeltme faktörüdür. Bragg yansıma koşulunun sağlanabilmesi için herhangi bir ters örgü noktasının yansıma küresi üzerinde bulunması gerekir (Giacovazza, 1995). Kristal ω açısal hızıyla dönerken her bir karşıt örgü noktası farklı çizgisel hızlara sahip olur. Bu nedenle daha hızlı dönen karşıt örgü noktalarından elde edilen kırınım şiddetleri daha yavaş olanlardan alınanlara kıyasla küçük olacaktır. Her bir karşıt örgü noktasının yansıma küresindeki yansıma konumunda kalma süresi 2θ (bragg açısı) ile değişir ve her bir karşıt örgü noktası için farklıdır (Kabsch, 1988).

Lorentz Faktörü düzeltmesi, her bragg yansıma şiddetinin yansımanın olduğu (hkl) düzleminin yansıma konumundan geçiş süresinin düzeltilmesini sağlar. Bu düzeltme ω - 2θ taramalı nokta dedektör sistemler için,

$$L = \frac{1}{\sin(2\theta_h)} \quad (2.2)$$

şeklindedir (Lipson, Langford, Hu, 2004). Lorentz faktörü şiddet toplama yöntemine göre farklı değerler alır.

2.2.2 Kutuplanma Düzeltmesi

Kutuplanma düzeltmesi, kırınımın geometrisine bağlı olmayıp Bragg yansıma açısına bağlıdır. Bundan dolayı her (hkl) düzlemi için farklı bir kutuplanma faktörü etkisi olacaktır. X-ışını demeti kristal üzerine etki ettiği zaman molekülün elektronları farklı doğrultularda titreşim yaparlar. Bu titreşimlerden dolayı gelen ışınların büyük çoğunluğu kendi titreşim doğrultularına dik olarak yayılırken, az bir kısmı da asimetrik olarak yayılır. Sonuçta kristalden yansıyan bu X-ışınları 2θ olarak bildiğimiz bragg açısına bağlı olarak kutuplanırlar. Bu kutuplanmadan dolayı şiddetlerinde bir azalma gözlenir (Azaroff, 1955). Şiddetteki bu azalma, veri toplama sırasında $p = (1 + g \cos^2 2\theta)/(1 + g)$ çarpanıyla düzeltilir. Monokromatör kullanılmadığında $g=1$ iken, monokromatör kullanılması durumunda $g \neq 1$ dir. Monokromatör kullanıldığında bile $MoK\alpha$ ışınımı için kutuplanma düzeltmesi ihmal edilebilir düzeyde olmaktadır (Massa, 2004).

2.2.3 Soğurma Düzeltmesi

Bir kristal üzerine X-ışınları geldiği zaman, bu ışınların kristalin atomları tarafından soğurulma miktarı, ışınların kristal içinde aldığı yola (t) ve çizgisel soğurma katsayısına (μ) bağlı olup Lambert- Beer yasası ile verilir (Petricek ve diğer., 1953):

$$I=I_0 \exp(-\mu t). \quad (2.3)$$

Burada I_0 kristale gelen X-ışını şiddeti, I kristalden çıkan X-ışını şiddeti, t X-ışınlarının içinden geçtiği maddenin kalınlığı, μ ise çizgisel soğurma katsayısıdır, moleküldeki atomların kütle soğurma katsayısına (μ/ρ), kristalin yoğunluğuna (d) atomların moleküler ağırlık yüzdelereine bağlı olmak üzere;

$$\mu = \rho_k \sum_i P_i \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_i \quad (2.4)$$

şeklindedir. Bu ifadeye göre çizgisel soğurma katsayısını bilirse; Bragg yansıma

şiddetlerine soğurma düzeltmesi yapıp yapmamız gerektiğine karar verebiliriz. Maksimum bir yansıma elde etmek için optimum kalınlık $t=2/\mu$ olmalıdır. Ağır atom bulundurmeyen yapılarda çizgisel soğurma katsayısı 10 cm^{-1} 'den küçükse soğurma düzeltmesi uygulanmayabilir (Massa, 2004).

2.2.4 Sönüm Düzeltmesi

Genellikle mozaik bloklardan oluşan kristalin iç düzlemlerinden yansıyarak kırınıma uğrayan X-ışınlarının şiddetlerinde bir azalma meydana gelir. Meydana gelen bu azalmayı düzeltmek amacıyla kristale sönüm faktörü düzeltmesi yapılır. Birincil ve ikincil olmak üzere iki farklı sönüm düzeltme faktörü vardır. Daha çok dikkate alınan ikincil sönüm gelen ilk ışının büyük bir miktarının tabakalardan yansıması sonucu şiddetinin azalma oluşmasıdır. Küçük $\sin\theta/\lambda$ değerlerinde ve ideal kristal yapılarda bu azalma çok iyi gözlenebilir (Giacovazzo, 2002). İkincil sönüm düzeltmesini matematiksel bir ifadeyle açıklayalım:

$W(\Delta)$ kristal numunesindeki mozaik blokların düzlemden sapmasını gösteren dağılım fonksiyonudur. Δ düzlemden sapma açısıdır. Örgü düzleminin düzlemden sapma açısı θ için ideal bragg yansıma açısı θ_B olsun. Bir hacim elemanındaki kırınım şiddetinin beklenen değeri;

$$dP(\theta, \phi) = I_0(\phi) / (\phi, \theta) dV \quad (2.5)$$

şeklinde ifade edilir.

$$\sigma(\theta, \phi) = W(\theta_B - \theta) Q(\phi). \quad (2.6)$$

Burada ϕ polarize olmuş bir ışının elektrik alan vektörü ile normali arasındaki açıdır. Q ; toplam kırınım şiddetidir. P ve I_0 hacim elemanında ölçülebirlirler (Zachariasen, 1963).

Zachariasen tarafından türetilen yapı faktörü düzeltmesi;

$$F_{düz} = F_0 [1 + KI_0 \beta(2\theta)] \quad (2.7)$$

şeklindedir. Burada F_0 gözlenen yapı faktörü ve $F_{düz}$ yapı faktörünün ikinci sönüm düzeltmesi formudur. $\beta(2\theta) = \frac{2(1+\cos^4 2\theta)^2}{(1+\cos^2 2\theta)}$ verilir. I_0 rastgele skalada gözlenen şiddet, K skala faktörüdür (Absink ve Werner, 1965). Bu ifadeden yola çıkılarak en küçük kareler yöntemiyle *Sönüm Faktörü* $F_{düz}$ hesaplanır ve gerekli düzeltme yapılır (Giacovazzo ve diğer., 2002).

Sönüm katsayısının diğer bir türü olan birincil sönüm ise her bir mozaik bloğun içindeki dinamik etkilerden dolayı şiddet kaybının düzeltilmesini sağlar. Birincil ve ikincil sönüm faktörlerinin katkıları Zachariasen (1952) tarafından belirtilmiştir.

2.2.5 Sıcaklık Düzeltmesi

Kristal içerisindeki her bir atom durgun ve en az enerjili olarak farklı bir bağlanma kuvveti ile çevresindeki atomlara bağlıdır. Gerçek durumda ise kristal içerisindeki atomlar durgun değildir. Bu atomlar yerleştikleri örgü noktaları etrafında sıcaklıktan dolayı titreşim hareketi yaparlar (Tilley, 2006). Atomlar sıcaklığın etkisiyle titreşim hareketi yaptığı zaman -ki bu titreşim hareketleri anizotropik ve izotropik olmak üzere 2 çeşittir- elektron bulutu daha geniş bir alana yayılır ve bu durumda atomların atomik saçılma faktörü, mutlak sıfırdaki atomik saçılma faktöründen farklı olur. Kırınımına uğrayan X-ışınlarının şiddetlerindeki sıcaklığa bağlı azalma 'T' Debye - Waller sıcaklık çarpanı ile düzeltilir. T sıcaklık çarpanı; B atomik sıcaklık faktörü, λ kullanılan x-ışınının dalgaboyu, θ kırınım açısı olmak üzere $\exp(-B \sin^2 \theta / \lambda^2)$ ile verilir (Wilson, 1949). Atomik sıcaklık faktörü ile ısı yerdeğiştirme parametresi U arasında $B = 8\pi^2 U^2$ ilişkisi vardır ve birimi $\text{\AA}^2$ dir. Isıl yerdeğiştirme parametresi $U^2 = \langle r^2 \rangle$ olarak tanımlanmaktadır.

2.3 Oxford Kırınımnetresi (Difraktometresi)

Moleküllerin karakteristik yapılarını aydınlatmak amacıyla X-ışını kırınım datalarını toplamakta kullanılan aletin adı kırınımnetredir. Molekül kristal yapıdaysa, yapıya ait birim hücre parametreleri, atomlar arası bağ uzunlukları, bağ açıları, atomların konumları ve atomların titreşim hareketleri belirlenebilir. Bu amaçla, kullanılan çeşitli kırınımnetreler vardır (Özkan, 2010).

Doktora tez çalışmasında, tek kristal yapıların analizi için Rigaku Xcalibur Eos Oxford kırınımnetresi kullanılmıştır.

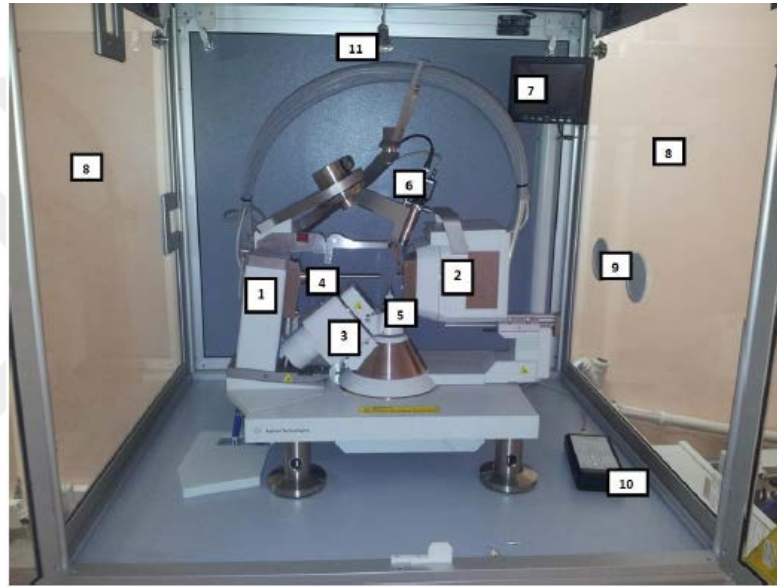
2.3.1 Xcalibur Eos Kırınımnetresi

Xcalibur Eos Difraktometresi küçük molekülü kristal yapıları aydınlatmak amacıyla kullanılan cihazdır. Bu difraktometre tek dalgaboylu kullanılan bir cihaz olup yüksek yoğunluklu bir X-ışını arttırıcı kaynağının eklenmesiyle çift dalga boylu sisteme genişletilebilir. Tek dalgaboylu bir cihaz olarak kullanıldığında genellikle karakteristik bir X-ışını olan molibden ya da bakır kullanılır. Bu çalışmada, $M_oK\alpha$ ışınları kullanılmıştır.

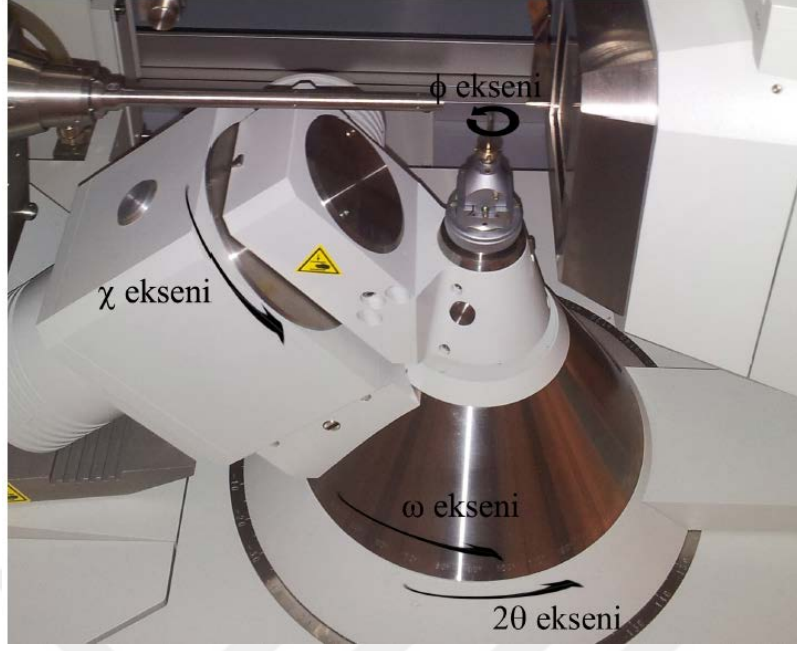
Difraktometreler detektörlerden, gonyometreden, X-ışını kaynağından ve elde edilen sonuçların analizini görebilmek amacıyla bir bilgisayardan oluşur. Oxford difraktometresinde dedektör olarak 2 çeşit dedektörden bahsedilir. Bunlar Atlas ve Eos CCD dedektörleridir. Bu çalışmada kullanılan difraktometrede Eos CCD dedektörü mevcuttur. Kristal üzerine gelen X-ışını verilerini toplamak amacıyla kullanılan yazılım programı CrysAlisPro'dur. Aynı şekilde yine bir yazılım programı olan *AutoChemtm* programıyla kristal yapı çözümü ve arıtımı işlemi gerçekleştirilir. Bu difraktometre Cryojet veya Helijet dondurucu cihazlarını içerir.

Xcalibur Eos difraktometresinin elemanları ve çalışma ilkesi aşağıda açıklanmıştır.

Kappa Gonyometresi: Şekil (2.1) de görüldüğü gibi dört eksenli geometriye sahip olup 120× büyütme mikroskop ile bağlantılıdır. Ayrıca döndürülebilir demet durdurucusu içermektedir. Uygun bir şekilde kristal seçimi gerçekleştirildikten sonra, seçilen tek kristal örnek gonyometre başlığına fiber aracılığıyla yerleştirilip merkezleme işlemi gerçekleştirilir. Sonra w açısının sistematik olarak değiştirilip ϕ açısının her w açısında 0–180° veya 0–360° değerlerinin taraması ile data toplama işlemi sonuçlandırılır (Sevinçek, 2012).



Şekil 2.1 XCalibur Eos kırınım metresinin bileşenleri: (1) Molibden X-ışını kaynağı, (2) Eos CCD dedektör, (3) 4 eksenli kappa gonyometre, (4) Kolimatör, (5) Gonyometre başlığı, (6) Video kamera, (7) Video kameranın monitörü, (8) Kurşun eşdeğeri ışınım geçirmez cam, (9) Demet durdurucu, (10) Gonyometre hareket kumandası, (11) Kabin aydınlatma lambası.



Şekil 2.2 2-eksenli kappa geometrisine sahip gonyometredeki eksenlerin şekil üzerinde gösterimi.

Tek Dalga Boylu X-ışını Kaynağı: Tek dalga boylu X-ışını kaynağı olarak molibden ya da bakır kullanılır. Maksimum şiddeti elde edebilecek duruma ayarlanır. Uzun ince seramik X-ışını tüpü, X-ışını radyatör kapağı içeren bu alet tek dalgaboylu (monokromatik) ışın oluşturur.



Şekil 2.3 Tek dalgaboylu x-ışını kaynağının şekil üzerinde gösterimi.

Eos CCD Dedektörleri: Difraktometrelerdeki CCD dedektörleri hazırlanırken hız, duyarlılık, verim, hassaslık ve dinamik alan gibi bir çok faktör göz önünde bulundurulur.

Hız diğer bir deyişle 'Duty cycle ' (görev zamanı: 512x512 pixel mod içinde 0,28 saniyedir), dataları sayısal bir hale getirerek ve bunları data toplama aletlerine yazdıran bir faktördür.

Bir diğerk faktör olan duyarlılık (Detective Quantum Efficiency (DQE)), yansıma şiddetlerini ölçmeye yarar. Zayıf yansımaların da ölçülmesinde oldukça duyarlıdır.

Verim ise kristaldeki elektronların fotonlara dönüşme olasılığıdır. Eos dedektörleri 330e/X-ışını molibden kazanımı sağlar.

Hassaslık, difraktometredeki kristale gelen her bir X-ışını şiddetinin dijital sinyale dönüşümüyle ilişkilidir.

Dinamik alan, zayıf ve güçlü yansımaları aynı anda ölçebilme yeteneğidir.

CrysAlisPro Yazılım Programı: CrysAlisPro, tek kristal x-ışını kırınım verilerinin toplamada ve indirgemedede kullanılan Oxford difraktometresi yazılım programıdır. CCD ve RED programlarına bağlı olan CrysAlisPro doğrudan otomatik data toplama ve indirgeme işlemine ulaşmayı sağlar. Buradaki CCD ve RED programları birbirlerine paralel olarak çalışırlar.

CrysAlisPro yazılım programının kurulumunda CrysAlisPro171.xx.yy.exe programı difraktometreye bağlı olan bilgisayara kurulur. Buradaki xx ve yy değerleri her yeni yazılımın güncellenmesiyle değişir. Bilgisayarımıza kurulu olan yazılım programı CrysAlisPro171.34.49.exe programıdır. Bilgisayarda difraktometreye özel olan düzeltme (correction) klasörü açmamız gerekir. Bu klasör olmadan yazılım programı doğru çalışmayabilir.

CrysAlisPro'nun önemi, otomatik kristal görüntüleme, data toplama ve yazılım birimi stratejisidir. Bir kristal için deney öncesinde beş dakikadan daha kısa bir sürede kristal kalitesini değerlendirmek için kayıt alınır ve hızlı ve yüksek kalitede data toplamak için uygun koşullar hesaplanır. İlk data işleminde CrysAlisPro kristal kalitesini değerlendirir ve kullanıcıya birim hücre hakkında ve tüm data toplama için önerilen zaman ve çözüm aralığında hesaplanan şiddet hakkında bilgi verir. Buna ek olarak sınırlamalar ve

kısıtlamalar da yapılabilir.

Data toplamanın başlaması ile otomatik olarak en iyi data kalitesini elde edebilmek için uygun parametrelerle data indirgeme işlemi yapılır. Otomatik data indirgeme işlemiyle birlikte deneysel absorpsiyon düzeltmesi dataya uygulanır.

Özellikleri;

- İleri seviyede birim hücre bulma
- Uzay grubu belirleme
- İkizlenme

CrysAlisPro data çıktılarını HKLF formatında verir ve OLEX2 (Dolomanov, Bourhis, Gildea, Howard ve Puschmann, 2009), Jana 2006 (Petricek, Dusek ve Palatinus, 2006), SHELX(Sheldrick, 1997), programlarında ve MOSFLM(Leslie ve Powell, 2007) ve XDS(Kabsch, 1988) içeren data indirgeme programlarında kullanılır.

Data Toplama: Data toplama kullanıcı yada strateji sınırlamaları kullanılarak otomatik olarak başlayacaktır. 25 *frame*'dan sonra data indirgeme otomatik olarak başlayacak, otomatik absorpsiyon düzeltmesi, otomatik uzay grubu tayini ve ins dosyası yaratılacaktır (Özkan, 2010).

Strateji Hesaplama Teknikleri: Strateji hesaplama teknikleri otomatik bir şekilde Laue sınıfını, detektör mesafesini, deneyde maruz kalınan zamanı hesaplar ve data toplama stratejisini belirler; kullanıcı parametrelerine ulaşmamızı sağlar. Bu parametreler 'lower' sınıfı friedel eşliği ve dedektör mesafesini içerir. Hücre merkezleme uygulanır. Strateji ω yada Θ açısını sınırlar. Her bir Θ pozisyonu için farklı zamanlar seçilir. Data toplama stratejilerini uygulama, en iyi datayı toplamak için en iyi yoldur (Sevincek, 2012).

AutoChem Yazılım Programı: Autochem yapı çözüm ve arıtım programıdır. CrysAlisPro yazılım programı ile birlikte data toplama boyunca yapı çözümü ve arıtımı işlemini yapar. Autochem programı kullanılarak CrysAlisPro kristalografik yapı analizini tamamlar. Autochem Olex2'nin tüm versiyonunu içerir. Bu program yardımıyla kullanıcı sürecin herhangi bir aşamasında geriye dönebilir ve gerekirse değişiklikler yapabilir. Bu program Patterson, direk yöntemler ya da charge flipping yapı arıtım yöntemlerini kullanır. Yapı testleri 15 saniyenin altında tamamlanır.

Tüm bu bilgilerle sırasıyla kristal seçimi, data toplama, toplanan dataların indirgenmesi ve kristal yapı çözümü ve arıtımı işlemleri tamamlanır. Sonuç olarak tek kristalin yapısı aydınlatılmıştır.

2.4 Kristal Yapı Çözümü

2.4.1 Kristal Yapı Faktörü ve Elektron Yoğunluğu Arasındaki İlişki

Tek kristal bir örnekten kırınımına uğrayan X-ışınlarının genlik ve faz bilgilerinin elde edilmesi, elektronların birim hücredeki atomlar etrafındaki dağılımı olan elektron yoğunluğu dağılımının, Fourier dönüşümü yardımıyla üç boyutlu haritasının (E-map) oluşturulmasıyla mümkündür (Bragg, 1929). f_j j. atomdan saçılan dalga'nın genliğinin bir elektrondan saçılan dalga'nın genliğine oranı olmak üzere yapı faktörü bu f_j 'lerin birim hücre üzerinden toplanmasıdır:

$$F_h = \sum_j f_j \exp(2\pi i r_j h). \quad (2.8)$$

Burada r normal örgü öteleme vektörünü, h (hkl) kırınımın olduğu Miller indisleri ile ifade edilen düzlemi gösterir. $r \cdot h$ çarpımı $hx_j + ky_j + lz_j$ 'dir. Elektron yoğunluğu ile kristal yapı faktörü arasındaki ilişki denklem (2.9) daki gibidir:

$$\rho(r) = \frac{1}{V} \sum_{hkl=-\infty}^{+\infty} F_h \exp(-2\pi i hr). \quad (2.9)$$

V birim hücrenin hacmini göstermektedir. Kristal yapıyı aydınlatabilmek için kristal yapı faktörünün tam olarak bilinmesi gerekmektedir. Bu durumda faz açılarına ihtiyaç vardır. Ancak faz açıları deneysel olarak belirlenememektedir. Bu sorun kristalografide faz problemi olarak karşımıza çıkar (Stout ve Jensen, 1989).

2.4.2 Kristalografide Faz Problemi

Bir kristal yapı analizinin amacı; elde edilen kırınım şiddet verileri yardımıyla o yapıya ait elektron yoğunluğu haritasını elde etmektir. Kırınım şiddet verilerinden her biri bir şiddeti temsil eden normalize yapı faktörleri (U_h) türetilir. Bununla birlikte kristal yapı faktörü kompleks bir nicelik olduğundan dolayı kristal yapıların çözümünde kompleks normalize yapı faktörlerine ihtiyaç vardır. Kristal yapı faktörü;

$$F_{hkl} = |F_{hkl} \exp(i\varphi_h)| \quad (2.10)$$

şeklinde genlik ve faz bileşenlerine ayrılabilir. Kristal yapı faktörlerinin karesi X-ışını kırınım şiddetini vereceği gerçeğinden yola çıkarak;

$$I = F_{hkl} F_{hkl}^* \exp(i\varphi_h) \exp(-\varphi_h) = |F_{hkl}|^2 \quad (2.11)$$

yazılacaktır. Ancak bu ifadede de görüldüğü gibi X-ışını kırınım deneyinde sadece yapı faktörleri hakkında bilgi edinebiliyorken fazlar hakkında bilgi elde edemiyoruz. Yapı faktörlerinin fazları ancak matematiksel yaklaşımlar sonucu elde edilebilmektedir. Bu matematiksel ifadeler kristalografide kristal yapı çözüm yöntemleri olarak bilinmektedir.

2.4.3 Kristal Yapı Çözüm Yöntemleri

Bu tez kapsamında incelenen moleküllerin kristal yapılarının çözümü direkt yöntemlerle yapılmıştır. Bu yöntemleri kristal yapılara uygulayabilmek için

yapının simetri merkezine sahip olma zorunluluğu yoktur. Tüm kristal yapılara uygulanabilir. Bu yöntemlerde dikkate alınan konu, yapı faktörleri ile fazlar arasında direkt bir ilişkinin var olduğu gerçeğidir (Harker ve Karsper, 1948).

Kristal yapıdaki elektron yoğunluğu üzerine getirilen iki yaklaşımla direkt yöntemler yapı çözümünde uygulanır. Bu yaklaşımlardan ilki; kristal yapıda elektron yoğunluğu negatif değer alamaz (pozitiflik). İkinci yaklaşım ise kristal yapıdaki atomların, birbirlerinden ayrık küresel nesneler olarak betimlenmesidir (atomicity). Bu özellikten yararlanarak Harker ve Kasper (1948) ve Karle ve Hauptman (1953) kendi isimleriyle anılan eşitsizlikleri geliştirmişlerdir. Kristal yapılardaki atomların periyodik yerleşimden dolayı elektron yoğunluğu da periyodiktir. Sonuç olarak hem periyodik olan hem de pozitif olarak kabul edilen elektron yoğunluğu her yerde pozitif bir değer alan fourier fonksiyonuyla temsil edilir.

Harker ve Kasper sentrosimetrik ve sentrosimetrik olmayan yapılar için faz bilgisinin doğrudan kristal yapı faktörlerinden elde edilebileceğini gösteren eşitsizlikler türetmek amacıyla matematikte bilinen Cauchy Schwartz eşitsizliğini $(|\sum_{j=1}^N a_j b_j|^2 \leq \sum_{j=1}^N |a_j|^2 \sum_{j=1}^N |b_j|^2)$ kullanmış ve bu yöntemle elde ettikleri eşitsizliklere Harker Karsper eşitsizlikleri adını vermişlerdir (Okaya ve Nitta, 1952). Çalışmalar sonucu birçok matematiksel ifadeler elde etmişlerdir:

- 1) $F_{hkl}^2 \leq Z^2$ ifadesiyle; hiçbir kristal yapı faktörünün değeri, birim hücredeki toplam elektron sayısı Z değerinden büyük olamaz gerçeğini ifade etmişlerdir.
- 2) Simetri merkezine sahip bir kristal için Schwartz eşitsizliğini uygulayarak;

$$F_{hkl}^2 = Z \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2} F_{2h,2k,2l} \right) \quad (2.12)$$

ifadesini elde etmişlerdir (Harker ve Kasper, 1948). Normalize yapı faktörleriyle (Normalize yapı faktörü (Hauptman ve Karle, 1953) yapı faktöründeki saçılma açısına olan bağımlılığın ortadan kaldırılması için kullanılmaktadır) ifade etmek istersek; $(U = \frac{F_{hkl}}{f_{hkl}})$

$$U_{hkl}^2 \leq \frac{1}{2} + \frac{1}{2} U_{2h,2k,2l} \quad (2.13)$$

olarak verilir.

3) Bu yapı faktörleri yeterince büyük genliğe sahipse, yapı faktörlerinin işaretleri arasında $s(h)s(k)s(h-k) \approx +1$ eşitliği bulunur. Burada $s(h)$ h indisli yapı faktörünün işaretini gösterir.

Harker-Kasper eşitsizlikleri şiddetli yansımalar için faz bilgisi belirlemede kullanılabilse de kristal yapının belirlenmesi için gereken faz sayısını belirlemede yetersiz kalmaktadır.

Gillis (1948), MacGillavry (1950), KarleHauptman (1950), GoedKoop (1950, 1952), Nita (1952), VonEller (1955), Bouman (1956) ve Löfgren (1960) tarafından bu problem genişletilmeye çalışılmıştır (Naya, 1961). Bunlardan Karle ve Hauptman determinantsal eşitsizlikler üzerine önemli bir çalışma geliştirmişlerdir. Elektron yoğunluğu fonksiyonunun her yerde pozitif olması fiziksel gerçeğinden yola çıkarak kristal yapı faktörlerinin $(n+1)$. dereceden hermisyen bir matris şeklinde gösterileceğini ifade etmişlerdir. Harker-Kasper eşitsizliklerinden elde edilen işaret ilişkisi Zachariasen (1952) tarafından fazlara semboller atfedilerek şu şekilde geliştirilmiştir:

$$s(h) \approx s\{\sum_k U_k U_{h-k}\}. \quad (2.14)$$

Sentrosimetrik olan kristal yapılarda, yapı faktörünün faz açısı 0° veya 180° değerlerini alacağından faz değeri yapı faktörünün genliğini değiştirmeyecektir. Simetri merkezi olmayan yapılar [faz açısı tüm değerleri alabilir] için işaretin doğru olma olasılığı:

$$P^+ = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \tanh(N|U_h U_k U_{h-k}|). \quad (2.15)$$

Aynı $s(h)$ değerini veren birden fazla bağıntı olması durumunda,

$$s(h) \approx s(k_j)s(h - k_j) \quad j = 1, 2, \dots, r \quad (2.16)$$

yazılır. Son iki denklem birleştirildiğinde eşit olmayan atomlardan oluşan yapılara hassas bir şekilde faz işareti belirleme işlemini Cochran ve Woolfson (1955), Bertaut (1955) ve Klug (1958) uygulamasını yapmışlardır.

$$P^+ = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \tanh(|U_h| \sum_{j=1}^r |U_k U_{h-k}|) \quad (2.17)$$

Elektron yoğunluğu üzerine yapılan ikinci yaklaşım kristal yapıdaki atomların, birbirlerinden ayrık küresel nesneler olarak betimlenmesidir. Sayre (1952) elektron yoğunluğu ($\rho(r)$) ve karesi ($\rho^2(r)$) fonksiyonlarının aynı karakterde olmasından yararlanarak direkt yöntemlerde kullanılan kendi adıyla anılan eşitliği türetmiştir.

$$F_h = \frac{\theta_h}{V} \sum_h F_h F_{h-h'}. \quad (2.18)$$

Burada θ_h , $\rho(r)$ ve $\rho^2(r)$ pik şekillerinin farklılığını açıklar. Simetri merkezinin olup olmamasından bağımsızdır. Sayre denkleminin reel ve sanal kısımlarının birbirlerine oranlanmasıyla asentrik (simetri merkezi olmayan) kristal yapıların fazların yapılarını belirlemede kullanılan bir eşitlik olan tanjant eşitliği elde edilir (Cochran, 1955).

$$\tan(\phi_h) = \frac{\sum_k |F_k F_{h-k}| \sin(\phi_k + \phi_{h-k})}{\sum_k |F_k F_{h-k}| \cos(\phi_k + \phi_{h-k})}. \quad (2.19)$$

Tanjant formülü kullanılarak, fazı bilinen yansımalar aracılığıyla faz bilgisi olmayan yansımaların fazları elde edilebilir (Karle ve Hauptman, 1956).

2.4.4 Faz Belirleme Süreci İşlemleri

- 1) Normalize yapı faktörlerinin hesaplanmasıyla kristal yapının simetri merkezine sahip olup olmadığı açıklanır.
- 2) Yapı değişmezlerinin olasılık olarak tahmini yapılarak olasılık dağılımlarına göre fazlara işaret atanır.

Yapı değişmezleri: Direkt yöntemler ile ölçülen genliklerden doğrudan faz bilgisi elde edilir. Bu fazlar sadece yapıya bağımlı olduklarından yapı değişmezleri (Hauptman ve Karle, 1953, 1956) olarak adlandırılır.

Başlıca yapı değişmezleri:

- $F_{000} = \sum_{j=1}^N Z_j$, Z_j birim hücredeki elektron sayısıdır; fazı her zaman sıfırdır.
- $F_h F_{-h} = |F_h|^2$ faz bilgisi içermez.
- $F_{-h} F_k F_{h-k}$ 'nin fazı $\phi_{-h} + \phi_k + \phi_{h-k}$ 'dir ve 'üçlü (triplet)' değişmez olarak anılır.
- $F_{-h} F_k F_l F_{h-k-l}$ 'nin fazı $\phi_{-h} + \phi_k + \phi_l + \phi_{h-k-l}$ 'dir ve 'dörtlü (quartet)' değişmez olarak anılır.
- Üçlü ve dörtlüler gibi benzer şekilde beşli, altılı yapı değişmezleri de türetilir.

- 3) Triplet değişmezleri araştırılarak her bir h yansıması için büyük $|E|$ değerlerine sahip tüm k ve $h - k$ yansıma çiftleri araştırılır. Her bir triplet için $K_{h;k}$ niceliği hesaplanarak güvenilirliği kontrol edilir.
- 4) Orijin belirlenir ve bu belirleme yapılırken şiddetli olan yansımalar kullanılır. Orijine bağlı olmayan yapı değişmezleri belirlenir ve bunlar başlangıç faz seti olarak adlandırılır.
- 5) Tripletler yardımıyla fazlara sembolik değerler atanır. Bu semboller sentrik durumlar için + ve - işaretleri, asentrik durumlar için $\pi/4, 3\pi/4, 5\pi/4$ gibi sayısal değerlerdir.

6) Tanjant eşitliği genellikle hesaplamada kullanılan fazlar için doğrudur. Bu nedenle bu formülün bazı ağırlık terimleri ile düzeltilmesi gerekmektedir. Sonuç olarak ağırlıklı tanjant formülü elde edilmiştir (Germain ve diğer., 1971; Hull ve Irwin, 1978; Debaerdemaeker ve Woolfson, 1985; Karabıyık, 2008).

$$\langle \tan \beta_h \rangle = \frac{\sum_i \omega(h) \omega(k_i) G_{hk_i} \sin(\phi_k + \phi_{h-k})}{\sum_i \omega(h) \omega(k_i) G_{hk_i} \cos(\phi_k + \phi_{h-k})} \quad (2.20)$$

2.4.5 Faz Seti Doğruluk Kriterleri

Kristal yapının çözümünün sonucunun güvenilir olup olmadığına karar vermek amacıyla her bir faz setinin doğruluğunun tahmin edilmesini sağlayan fonksiyonlara faz seti doğruluk kriterleri (Figures of Merit (FOM)) denir. Doğru bir faz setinin maksimum ya da minimum değeri alması beklenir (Fiske ve diğer., 1980).

MABS : Triplet ilişkilerinin arasındaki tutarlılığı gösterir.

$$MABS = \frac{\sum_h \alpha_h}{\sum_h \langle \alpha_h \rangle} \quad (2.21)$$

Doğru bir yapı için $MABS \approx 1$ olması beklenir. $MABS$ değerinin 0,9-1,3 arasında değerler alması faz setinin doğru olduğunu ifade etmektedir (Germain, Main ve Woolfson, 1970b).

R_α fom: Her bir tripletin beklenen istatistiksel dağılımdan ne kadar saptığını gösterir. Doğru faz seti için minimum olmalıdır (Roberts, Petterson, Sheldrick, Isaacs ve Kennard, 1973).

$$R_\alpha = 100 \frac{(\sum_h |\alpha_h - \langle \alpha_h \rangle|)}{\sum_h \langle \alpha_h \rangle} \quad (2.22)$$

ϕ_0 fom (Cochran ve Douglas, 1957):

$$\varphi_0 = \frac{\sum_h (|\sum_k E_k E_{h-k}|)}{\sum_h (|\sum_k E_k E_{h-k}|^2)^{1/2}} \quad (2.23)$$

φ_0 'ın fazların doğru bir seti için küçük değerler alması beklenir.

NQUAL: Bu fom,

$$NQUAL = \frac{\sum_h |\alpha(h)\eta(h)|}{\sum_h |\alpha(h)||\eta(h)|} \quad (2.24)$$

$$\eta(h) = \frac{1}{N} \left| U_h \sum_{k,l} U_k U_l U_{h-k} \right| \quad (2.25)$$

şeklindedir. Bu fomun -1'e yakın değerler alması faz setinin doğru olduğunu işaret eder (Clegg, 2001).

Ağırlıkları farklı olmak üzere yukarıda ifade edilen faz seti doğruluk kriterlerinin birleşimi, *birleşik doğruluk kriteri* (CFOM: *Combined Figures of Merit*) olarak kullanılır. CFOM fonksiyonları yapı çözümünde kullanılan yazılıma göre değişiklik gösterir. SHELX programında kullanılan CFOM fonksiyonu şu şekilde tanımlanır (Sheldrick, 1990):

$$CFOM = \begin{cases} R_\alpha & NQUAL < \omega n \\ R_\alpha(\omega n - NQUAL)^2 & NQUAL \geq \omega n \end{cases} \quad (2.26)$$

2.5 Kristal Yapı Arıtımı

Kristal yapının çözüm işlemi aşamasında kristal yapı arıtımına geçilebilir. Çözüm işleminde yapıdaki atomların konumları yaklaşık olarak belirlenmekte deneysel olarak elde edilen elektron yoğunluğu ile teorik olarak oluşturulan elektron yoğunluğu tam olarak birbiriyle uyum içinde olmamaktadır. Bu iki yoğunluğun tam olarak birbiriyle uyumunu sağlamak amacıyla yapılan işleme *kristal yapı arıtımı* işlemi denilmektedir. Bu aşamada göz önünde bulundurulacak parametreler koordinatlar ve sıcaklık faktörleridir. Ve bu faktörler moleküler ve kristal yapıya bağlıdır. Atomların ısısal titreşimlerinin büyüklükleri ve yönelimleri

de bu aşamada belirlenir (Drenth, 1994). Kristal yapı arıtım işleminde kullanılan yöntemler en küçük kareler ve Fark -Fourier sentezi yöntemidir.

2.5.1 Fark-Fourier Sentezi ile Arıtım İşlemi

Fark-Fourier sentezi ile arıtım işleminde, gözlenen ve hesaplanan kristal yapı faktörlerinden elde edilen elektron yoğunlukları hesaplanarak karşılaştırma işlemi yapılır. Elektron yoğunlukları hesaplandığında, gözlenen verilere göre atomların bulunduğu konumları içeren piklerin atomların (yapı çözümü sonunda elde edilen elektron haritalarının) bulunması gereken konumdaki piklere (deneysel gözlemlerden elde edilen elektron haritası) ne kadar benzediği hesaba alınır.

Gözlenen kristal yapı faktörleri için elektron yoğunlu fonksiyonu;

$$\rho_{ölç} = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F_o(hkl) e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} + S_o \quad (2.27)$$

Deneysel kristal yapı faktörleri için elektron yoğunluğu fonksiyonu;

$$\rho_{hes} = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F_c(hkl) e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} + S_c \quad (2.28)$$

şeklinde yazarız. Bu iki elektron yoğunluğu ifadesinin farkı alındığında;

$$\Delta\rho = \rho_o - \rho_c \quad (2.29)$$

$$= \frac{1}{V} \sum_{hkl} (F_o(hkl) - F_c(hkl)) e^{-2\pi i(hx+ky+lz)}$$

olarak tanımlanır. Fourier dönüşümü işleminde tüm (hkl) ler üzerinden sonsuz toplam işlemi yapıldığından, deneysel veriler ise sonlu değerde olmasında dolayı hesaplanan elektron yoğunluk değerlerinde artık kısım oluşacaktır. Bu artık kesimler deneysel ve hesaplanan elektron yoğunlukları için sırasıyla S_o ve S_c 'dir. Bu artık kısımların birbirlerini götürdüğü yaklaşımı, elektron yoğunlukları arasındaki farkdan ötürü sonuçta belirgin bir hataya neden olmayacaktır (Barut,

2008). Ölçülen Fourier sentezinde kullanılan fazların $\phi_c(hkl)$ hesaplananlara eşit olduğu varsayımı ile;

$$\Delta\rho = \frac{1}{V} \sum_{hkl} \left(|F_o(hkl)| - |F_c(hkl)| \right) e^{\{-2\pi i(hx+ky+lz)+i\phi_c(hkl)\}} \quad (2.30)$$

sonucuna ulaşılır. Burada (2.27) ve (2.28) eşitliklerindeki artık terimlerin birbirlerine yaklaşık olarak eşit olduğu kabul edilir (Karabıyık, 2008). Bu eşitlik dikkate alınarak yapılan arıtım işlemine *Fark Fourier Sentezi Yöntemi* denir (Drenth, 1994). Bu yöntemle yapı çözümünde konumu belirlenemeyen yada konumları kısmen belirlenmiş yapılarda eksik atomların konumları belirlenir.

2.5.2 En Küçük Kareler Yöntemi ile Arıtım İşlemi

Kristal yapı arıtımı sırasında sıcaklık ve mutlak ölçek faktörlerinde küçük değişiklikler yapılarak atomik parametrelerin hassasiyeti arttırılır. Bu işlem, yöntemin adından da anlaşılacağı gibi deneysel ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki farkın karesinin minimum olması işlemine dayanır. Bu fark atomik parametrelerin sistemli bir şekilde değiştirilmesiyle minimum hale getirilmeye çalışılır. Tez çalışmasında kullanılan arıtım programı SHELXL programıdır. Bu program tam matris en küçük kareler yöntemi ile küçük moleküllerin arıtımını gerçekleştirmektedir (Müller, 2006).

$$\Delta F_i = F_i^{hes} - F_i^{\text{ölç}} \quad (2.31)$$

Minimize edilecek fonksiyon şu şekildedir:

$$G = \sum_h \omega \Delta_i \quad (i=1,2). \quad (2.32)$$

Burada ω ağırlık fonksiyonudur. Datayı oluşturan çeşitli yansımalar aynı doğrulukta ölçülememektedir. Bu yüzden ω ağırlık fonksiyonu kullanılır. a ve b , kırınım açısı ve şiddetinin farklı aralıklarındaki yansımalar için değişimdeki

farklılıkları minimize edecek şekilde seçilen uygun parametreleri, σ ise standart sapmayı göstermek üzere, ağırlık fonksiyonu $w = 1/(\sigma^2 + (aP)^2 + (bP)^2)$, P sayısı $1/3 [(F^{ölç})^2 - (F^{hes})^2]$ olarak belirlenmiştir.

En küçük kareler yönteminde standart sapmanın artmaması için F^2 kullanılmaktadır (Hirshfeld ve Rabinovich, 1973; Arnberg, Hovmöller ve Westman, 1979).

Arıtım sürecinden sonra yapı çözümü aşamasında belirlediğimiz model yapının gerçek yapıya ne kadar uygun olduğuna karar verebilmemiz için kriter olarak belirlediğimiz bazı parametre değerleri vardır. Bu parametrelerden en önemlisi güvenilirlik faktörü olup hesaplanan yapı faktörleri ile ölçülen yapı faktörlerinin uyumunu gösterir. Bu iki faktör arasındaki fark ne kadar küçük olursa model yapı gerçek yapıya o kadar yaklaşmış olup güvenilirlik faktörü küçük bir değer olacaktır.

$$R = \frac{\sum_h (|F_h^{den}| - |F_h^{hes}|)}{\sum_h (|F_h^{den}|)} \quad (2.33)$$

Bir diğer faktör ağırlıklı güvenilirlik faktörüdür. Bu faktörün önemi hatası fazla olan yansımaların arıtımda daha az kullanılmasıdır (Müller ve diğer., 2006). Ağırlıklı güvenilirlik faktörü:

$$R_\omega = \sqrt{\frac{\sum_h \omega [(F_h^{den})^2 - (F_h^{hes})^2]}{\sum_h \omega (|F_h^{den}|)^2}} \quad (2.34)$$

R değerinin 0,06'dan, wR değerinin 0,15'den küçük olması beklenir.

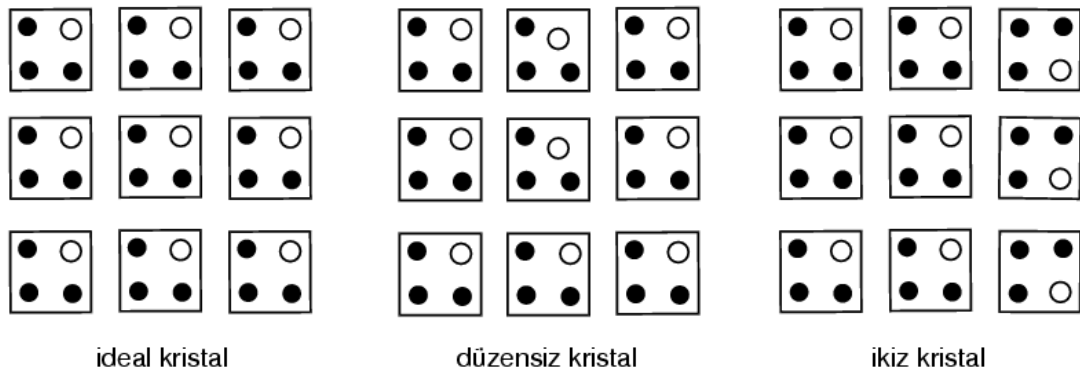
Arıtımdaki bir diğer kriter ise yerleştirme faktörüdür.

$$GOOF = \sqrt{\frac{\sum_h \omega [(F_h^{den})^2 - (F_h^{hes})^2]}{(n-m)}} \quad (2.35)$$

Arıtım sonunda GOOF değerinin, 1 civarında olması istenir.

2.6 Kristal Yapılarda Düzensizlik (Disorder) ve İkizlenme

Mozaik bloklar olarak adlandırılan tek kristal örneklerin atomik yerleşimi birbirinin hemen hemen aynısıdır. Ancak bazı durumlarda bazı atomlar kristaldeki diğer mozaik bloklardan konumsal olarak farklı olabilmektedir. Bu farklılığın farkına varılma durumu arıtım aşamasında doğruluk kriterleri olarak adlandırılan atomik yer değiştirme parametrelerinin beklenenden daha büyük çıkmasıyla kendini gösterir. Ve bu aykırılıklar düzensizleşme ve ikizlenme olarak 2 gruba ayrılır (Bragg, Darwin ve James, 1926).

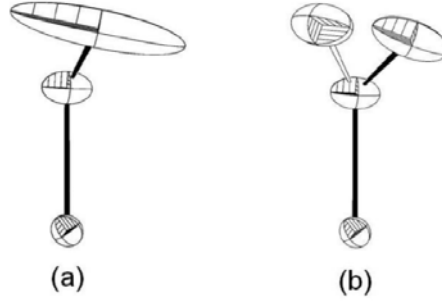


Şekil 2.4 Düzensiz ve ikiz kristal örgünün şematik temsili.

2.6.1 Düzensizlik Çeşitleri

2.6.1.1 Konumsal Düzensizlikler

Bir atom, birden fazla konumu işgal etmiş olabilir. Bu durum tek bir birim hücre içinde olabileceği gibi (sürekli ya da dinamik disorder), farklı birim hücreler (statik yada kesikli disorder) arasında da görülebilir. Hem dinamik hem statik düzensizlikte arıtım boyunca aynı işlemler yapılır. Böyle düzensizlikler genellikle mineraller ve tuz benzeri kristallerde ortaya çıkar. En açık belirtisi çok büyük ya da çok küçük anizotropik yer değiştirme parametresine sahip olmasıdır (Berlepsch, 1996).



Şekil 2.5 Konumsal düzensizlik çözülmeden önce (a) ve çözüldükten sonra (b).

2.6.1.2 Dinamik Düzensizleşme

Bir kristal içerisindeki her bir atom farklı türden bağlanma kuvveti ile diğer atomlara bağlı ve durgun olarak kristalin minimum enerjili halini oluştururlar. Gerçekte ise kristal içerisindeki atomlar, yerleştikleri örgü noktaları etrafında sıcaklığın etkisiyle şiddeti yaklaşık 10^{14} hertz olan titreşim hareketi yaparlar (Tilley, 2006). Sıcaklık arttıkça, atomların titreşim genlikleri artmakta ve buna bağlı olarak bulundukları koordinatları da değişmekte ve sonuçta kırınım desenleri de farklı olmaktadır.

Standart yapı çözümünde “independent atom model” ya da IAM model olarak adlandırılan modelde atomların hareketi bir harmonik osilatörün hareketine benzetilir. Bu modelde elektronların çekirdek civarında küresel olarak dağıldığı varsayılarak bu yapılarda termal hareketten dolayı deformasyon gözlenir. Bu durumda atom civarındaki elektron yoğunluğu 9 tane parametreyle belirlenebilir. Bunlardan 3 tanesi koordinat ve 6 tanesi yer değiştirme parametresidir. Atomun hareketi genellikle dairesel bir yol üzerindedir ve IAM model atomun titreşimini harmonik kabul ederek artık elektron yoğunluğunda atomun elektron yoğunluğunu daha büyük bulur. Bu dinamik düzensizleşme olup sıcaklığa duyarlıdır. Data toplamada ortamın sıcaklığı azaldıkça bu etki düşer (Neuburger, 2012).

2.6.1.3 Statik Düzensizleşme

Kristallenme sürecinde düşük enerjili hali almak isteyen her molekül için birden fazla olasılık vardır. Buna bağlı olarak statik düzensizleşmede bir molekül benzer iki konformasyona sahip olup ortalama alandan bakıldığında her iki konformasyon üst üste görülür. Bu iki konum ayrı atomik bölgeler gibi karşımıza çıkar.

Bir yapıda statik düzensizleşmeden etkilenen kısımlar ortam değişkenleri değişse bile aynı kalacaktır. Sıcaklık azaldığında düzensizleşen kısmın yer değiştirme parametresi tabi ki azalacak; fakat düzensizliğin kendisi bundan etkilenmeyecektir (Margareta, 1995).

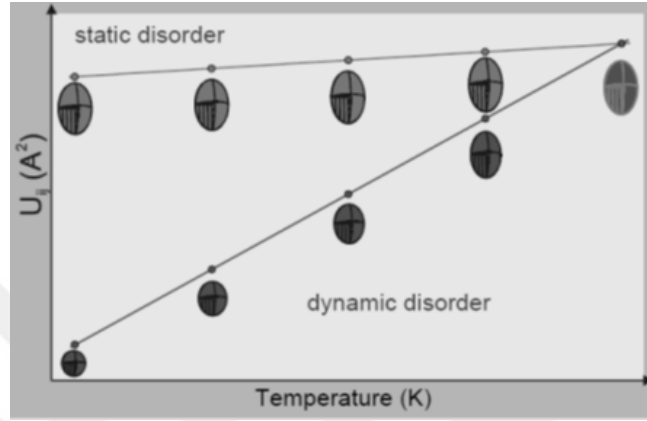
2.6.1.4 Çözücünden Kaynaklanan Düzensizleşme

Çözücü molekülünde düzensizleşme büyük moleküldekinden daha fazladır. Bu problem çoğunlukla yapının %40'ı su molekülünden oluşuyorsa ortaya çıkar. Bu durumda kristal sünger gibi davranır, hidrojen bağları artar fakat kristal sonunda soğuyarak yönelim değiştirir ve yapı tamamen değişir. Genellikle böyle yapıların arıtımında iyi sonuçlar alınmayabilir.

Düzensizleşme molekülün bir kısmında ya da tümünde görülebilir. Yer değiştirme parametrelerinin şiddetlerine baktığımızda U değerleri molekülün merkezinde daha düşüktür ve burada serbestlik derecesi sınırlı olmasına rağmen molekülün merkezinde de düzensizleşme olan örnekler vardır. Molekülün tamamında görülen düzensizleşme data toplama esnasındaki işlemlerden ya da kristalin kalitesinden kaynaklanabilir.

Düzensizleşmeyi belirlemede yer değiştirme parametreleri bize ipucu vermekle birlikte onun doğası hakkında cevap vermezler. Deneysel zaman ve deneysel beceride bu aşama da önemlidir. Düzensizleşmenin doğasını anlamadaki ipuçlarından biri de farklı sıcaklıklarda data toplamaktır.

Dinamik düzensizleşme problemi sıcaklığın azalmasıyla azalırken statik düzensizleşme bundan etkilenmemektedir. Genellikle düşük sıcaklıkta data toplama işlemi yapılır ve bu sıcaklık deney için standart sıcaklık olacaktır. Sonuç olarak farklı sıcaklıklarda aynı kristalden aynı yapının bir serisi elde edilir (Neuburger, 2012).



Şekil 2.6 Sıcaklığın statik düzensizleşme ve dinamik düzensizleşmeye olan etkisi.

2.6.2 Düzensizleşmede Yapı Faktörü Fazı

Kristalin her birim hücresi aynı örgüye sahiptir ve fiziksel parametrelerden bağımsızdır. Deney boyunca kristalde gözlenen elektron yoğunluğu denklemdeki gibi verilir:

$$F_{hkl} = \int_v \rho_{xyz} e^{2\pi i(hx+ky+lz]} dv. \quad (2.36)$$

Düzensiz yapı artırılırken bütün fiziksel parametrelerin yapı faktörü fazı toplanır ve en doğru sonuç yazılır.

$$F_{hkl} = \sum_j F_j e^{2\pi i(hx+ky+lz]} + occ_1 f_1 e^{2\pi i(hx_1+ky_1+lz_1]} + occ_2 f_2 e^{2\pi i(hx_2+ky_2+lz_2]} \quad (2.37)$$

occ_1 ve occ_2 atomik yerleşme faktörleri olup toplamaları 1'e eşit olmalıdır (Petric, Duseck ve Paratinus, 2006).

2.6.3 İkizlenme (Twinning)

Her biri iç içe geçmiş ters örgüler içeren ve bu durumdan ötürü kimi kırınım lekelerinin üst üste binmesiyle iki kısımlı kristaller olarak düşünülen kristallere ikiz kristaller adı verilir. Kristalden çıkan şiddetler kristalin her iki tarafından gelen dataları içerirler. Kristal yapıda oluşan bu farklı yönelimler yapıların çözüm ve arıtımı sırasında kayda değer bir engel oluşturmaktadır (Nespolo ve Ferraris, 2004). Gözlenen şiddeti iki şiddetin toplamı şeklinde yazalım (Watkin, 2008):

$$F_0^2 = t_1 F_1^2 + t_2 F_2^2. \quad (2.38)$$

Burada t_1 ve t_2 , her bir bileşene karşı gelen oranı temsil eden parametreler olup arıtmıda kullanılmaktadır.

2.6.4 Düzensiz Yapılarda Arıtım

Kristal yapılarda düzensizliğin olup olmadığını arıtım işlemi sonunda ortaya çıkan doğruluk kriterlerinden anlayabiliriz. Eğer yapıda düzensizlik olduğu ortaya çıkarsa yapı arıtımında bazı ek işlemlere gerek duyulur.

Bu işlemde düzensiz atom olduğuna karar verdiğimiz atomun elektron yoğunluğu iki farklı atomik yerleşim arasında paylaştırılır (Sheldrick, 2008). Bu paylaştırma işlemi SHELXL programında PART komutu kullanılır. Bu komutla yapıdaki düzensiz olan atom, atom gruplarına ayrılarak arıtma işlemi gerçekleştirilir. Eğer atom civarındaki elektron yoğunluğunun paylaşımında atomik konumların eşit oranda pay almasını istemiyorsak SUMP komutu kullanarak bölünmüş kısımlara farklı doluluk oranı atayabiliriz (Karabıyık, 2008). Burada önemli olan SOF değerleri toplamının 1 olmasıdır. Atom sentrosimetrik merkezdeyse SOF değeri 0,5 dir. Eğer atom yüksek simetride özel bir konumdaysa SOF değeri 0,5 den daha küçük olacaktır (Müller, 2006).

BÖLÜM ÜÇ

MOLEKÜLER MODELLEME

Moleküler modelleme klasik mekanik ve kuantum mekaniği yasalarını kullanarak bir molekülün özelliklerinin bilgisayar yardımıyla hesaplanmasıdır. Bir molekülün geometrisini oluşturan büyüklükler (bağ uzunlukları, bağ açıları, torsiyon açıları), enerjisi, dipol momenti, iyonizasyon potansiyeli, atomik yükleri, kararlılığı, tepkime yolları ve mekanizmaları, moleküler titreşim frekansları, atomik orbitallerin moleküler orbitallere katkıları gibi birçok özelliği sistemin enerjisinin matematiksel bir ifadesinin bilinerek moleküler modelleme yoluyla hesaplanan nicelikleridir. Moleküler modellemede enerji ifadesini elde etmekte kullanılan dört temel yöntem vardır. Klasik mekanik yasaları kullanılarak yapılan *moleküler mekanik (MM)* ve kuantum mekanik yasaları kullanılarak yapılan *yarı deneysel yöntemler (YD)*, *ab initio yöntemler* ve *Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi'dir (YFT)*. Bunlar, temelde çok parçacıklı sistemler için yazılan zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin yaklaşık çözümler getirmeyi hedeflemektedirler. *ab initio* hesaplamalarında deneysel hiçbir parametre kullanılmazken, yarı-deneysel yöntemlerde deneysel parametreler ilave edilerek *ab initio* hesaplamalarında karşılaşılan matematiksel zorluklardan kaçınılmaya çalışılır. Her iki yöntemde de yapılan hesaplamalar dalga fonksiyonu temellidir. Ancak YFT hesaplamaları, dalga fonksiyonu yerine deneysel olarak gözlenebilir bir nicelik olan elektron yoğunluğu fonksiyonu kullanılarak yapılır ve taban durumu elektronik enerjisinin taban durumu elektron yoğunluğu (ρ) ile tam olarak belirlenebileceği düşüncesine dayanır (Karabıyık, 2008).

ab initio yöntemleri herhangi bir molekülü tarif eden dalga fonksiyonunun belirlenmeye çalışılmasıyla ortalama alan yaklaşımı olarak bilinen olan Hartree-Fock Öz Uyumlu Alan (HF-ÖUA) yaklaşımı temelli bir yöntemdir.

Kuantum mekaniğine göre herhangi bir sistemin gözlenebilirliği onun dalga fonksiyonunu da içeren Schrödinger denkleminin çözülmesi olarak tanımlanabilir (Hehre ve diğer., 1985). Bir sistemin N tane parçacıktan oluştuğunu dikkate aldığımızda, dalga fonksiyonundaki parametre sayısı spin de dikkate alınarak $4N$

olarak belirlenir. Teorik hesaplamalarda amaç sisteme en yakın olan dalga fonksiyonunu bulmak olduğu için, spini içermeyen 3N tane parametre iteratif yöntemlerle öz uyum sağlanana kadar artılacaktır. Bu şekilde en yakın dalga fonksiyonu hesaplanabilecektir.

ab initio yöntemlerde hidrojen atomu dışında yani birden fazla elektron içeren moleküllerde, Schrödinger denklemi çözülürken belirli yaklaşımlar kullanılır. Kullanılan bu yaklaşımlar sonucunda sistemin gerçek enerjisi ile HF enerjisi arasında fark çıkmaktadır. Ortaya çıkan bu fark elektron korelasyonu hatasıdır (Löwdin, 1959; Gruninger, Öhrn ve Löwdin, 1970). Korelasyon hatasının giderilmesi için Møller - Plesset pertürbasyon yöntemi (MP2) (2. mertebe pertürbasyon), Møller - Plesset pertürbasyon yöntemi (MP4) (4. Mertebe pertürbasyon), konfigürasyon etkileşimi, çiftlenmiş küme (Sinanoğlu, 1962) gibi yöntemler geliştirilmiştir. Geliştirilen bu yöntemler sonuçlarda düzelme sağlamıştır ancak hesaplama zamanı kayda değer bir oranda artmıştır.

ab initio yöntemler moleküler geometriyi optimize etmekle birlikte geçiş durumundaki yapılarda nötr veya yüklü örnekler için geometri ve enerjiyi, temel ve uyarılmış enerji düzeylerini, iyonizasyon enerjisini, elektron çekiciliğini, normal modları, NMR kimyasal kaymalarını, IR ve Raman şiddetlerini, titreşim frekanslarını, moleküler orbitalleri, atomik yükleri, elektrostatik potansiyeli, elektron ve spin yoğunluklarını, dipol, kuadropol ve daha üstü momentleri, radyoaktif geçiş olasılıklarını ve kutuplanabilirlik özelliklerini inceleyebilir (Özek, 2010).

ab initio yöntemlerindeki matematiksel zorluklardan dolayı, deneysel parametreler arttırılarak yarı deneysel yöntemler ortaya çıkmıştır. Bu yöntemler, atom ve moleküllerin geometri optimizasyonunu yapabilir, elektronik özelliklerini, atomik yükleri, dipol momentleri, oluşum ısını, kuvvet sabitlerini, iyonlaşma enerjisini, titreşim spektrumunu ve statik enerjisini hesaplayabilir (Sevinçek, 2012).

Yoğunluk Fonksiyon Kuramı (YFK), temeli kuantum mekaniksel hesaplamalar olan bir yöntemdir. En önemli fikri, atomun ve molekülün tüm özelliklerinin elektron

yoğunluğu fonksiyonundan elde edileceğidir. Ayrıca bir sistemin taban durum elektron enerjisinin taban durum elektron yoğunluğundan (ρ) (3 uzaysal değişkenin fonksiyonu) hesaplanabileceği fikrini kabul eder. Bu yöntemdeki esas amaç elektron yoğunluğu ile enerjiyi ilişkilendiren fonksiyonellerin elde edilmesidir (Gökçe, 2008).

3.1 Yoğunluk Fonksiyon Kuramının Temel İlkeleri

Yoğunluk Fonksiyon Kuramı'nın temeli 1927'de Fermi ve Dirac'ın ideal bir elektron gazı üzerine yaptıkları çalışmanın sonucuna dayanmaktadır (Griffiths, 1995). Bu çalışmada atomlar homojen bir elektron gazı içinde yerleşmiş pozitif potansiyelli sistemler olarak modellendiler (Thomas-Fermi modeli). Ancak bu model atomlar için iyi derecede sonuç vermesine rağmen moleküller için başarısızlıkla sonuçlanmıştır. Yine de bilim adamları bu fikirden yola çıkarak YFK'nın bugünkü temelini atılmasını sağlamışlardır.

3.1.1 Hohenberg-Kohn Kuramları

Hohenberg ve Kohn (1964)'un ileri sürdüğü YFK'nın, elektron yoğunluğu hakkındaki iki teoremi üzerine iki temel fikri şunlardır:

- Taban elektronik durumundaki bir molekülün tüm özellikleri taban durumu elektron yoğunluğu $\rho_0(x,y,z)$ yoluyla belirlenebilir. Başka bir deyişle, bir molekülün taban durumu özellikleri (enerjisi gibi) taban durumu elektron yoğunluğunun fonksiyonelidir. Fonksiyonel ise bir fonksiyonu sayıya çevirir.

$$E_0 = F[\rho_0] = E[\rho_0] \quad (3.1)$$

- Herhangi bir deneme elektron yoğunluğunun gerçek taban durumu enerjisinden daha yüksek (veya gerçek elektron yoğunluğuna eşit ise eşit) bir enerji değeri vereceğini söylemektedir.

Hohenberg – Kohn teoremlerinden ilki ‘varlık teoremi’, ikincisi de ‘teklik teoremi’ olarak ifade edilebilir. Varlık teoremine göre moleküler özellikleri elektron yoğunluğu fonksiyonundan hesaplanabilir. Günümüze kadar uygulamalarda süre gelen YFK eşitlikleri Kohn ve Sham (1965) tarafından türetilmiş eşitliklerdir.

3.1.2 Kohn – Sham (KS) Enerjisi ve Kohn – Sham (KS) Denklemleri

Yoğunluk Fonksiyon Kuramı’nda KS yaklaşımının ardında iki temel fikir bulunur:

- Moleküler enerjiyi, bilinmeyen bir fonksiyonel içeren terimin diğerlerine göre daha az katkı verecek şekilde bir toplam olarak yazmak. Böylece bu terim içindeki çok büyük hatalar bile toplam enerjide büyük problemlere yol açamayacaktır.
- KS orbitallerinin bir başlangıç setini hesaplamak için KS eşitliklerinde tahmini başlangıç elektron yoğunluğu kullanmak ve bu orbitalleri öz uyumlu hale getirerek son durumdaki orbitalleri belirlemektir.

Kohn ve Sham (1965) eşitlikleri ile N parçacık için spin de dahil edilmek üzere $4N$ parametreye sahip dalga fonksiyonu Hohenberg - Kohn teoremlerinden yararlanarak üç uzaysal parametreye indirgenir.

Born-Oppenheimer yaklaşımı (Born ve Oppenheimer, 1927) altında gerçek molekülün taban durumu elektronik enerjisi, herbiri taban durumu elektron yoğunluğunun fonksiyoneli olan elektron kinetik enerjileri, çekirdek-elektron etkileşim potansiyel enerjileri ve elektron-elektron itme potansiyel enerjilerinin toplamıdır:

$$E_0 = \langle T[\rho] \rangle + \langle V_{Ne}[\rho] \rangle + \langle V_{ee}[\rho] \rangle \quad (3.2)$$

$$\langle V_{Ne} \rangle = \sum_{i=1}^{2N} \sum_A -\frac{Z_A}{r_{iA}} = \sum_{i=1}^{2n} v(r_i) \quad (3.3)$$

Çekirdek elektron etkileşme terimi; $\langle V_{Ne} \rangle = \langle \psi | \widehat{V_{Ne}} | \psi \rangle$ göz önünde bulundurularak şu şekilde yazılır:

$$\langle V_{Ne} \rangle = \int \rho_0(r) v(r) dr. \quad (3.4)$$

Toplam enerjiyi tekrar yazmak istersek,

$$E_0 = \int \rho_0(r) v(r) dr + \langle T[\rho_0] \rangle + \langle V_{ee}[\rho_0] \rangle \quad (3.5)$$

denklemini elde ederiz. $\langle T[\rho_0] \rangle$ ve $\langle V_{ee}[\rho_0] \rangle$ fonksiyonelleri bilinmediği için etkileşimsiz elektronlardan oluşan bir referans sistemi tanımlanır. $\Delta \langle T[\rho_0] \rangle$ gerçek sistem ile referans sistemin kinetik enerjisindeki fark olmakla birlikte,

$$\Delta \langle T[\rho_0] \rangle = \langle T[\rho_0] \rangle - \langle Tr[\rho_0] \rangle \quad (3.6)$$

ile verilir. Klasik elektrostatik itme enerjisi olan $\Delta \langle V_{ee}[\rho_0] \rangle$ şu şekilde tanımlanır:

$$\langle V_{ee}[\rho_0] \rangle = \langle V_{ee}[\rho_0] \rangle - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_0(r_1) \rho_0(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2. \quad (3.7)$$

Taban durumu enerjisini tekrar yazalım:

$$E_0 = \int \rho_0(r) v(r) dr + \langle Tr[\rho_0] \rangle + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_0(r_1) \rho_0(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + \Delta \langle T[\rho_0] \rangle - \Delta \langle V_{ee}[\rho_0] \rangle \quad (3.8)$$

1. ve 3. terimler ρ_0 yoğunluğu bilinirse hesaplanabilir. 2. terim birbiriyle etkileşmeyen elektronlar için kinetik enerji terimidir. Son iki terim ise değiş-tokuş korelasyon enerjisi terimidir. Bu terimi hesaplamak için uygun bir yöntemeye ihtiyaç vardır. Taban durum enerjisini daha açık yazalım:

$$\begin{aligned}
E_0 = & - \sum_A Z_A \int \frac{\rho_0(r_1)}{r_{1A}} dr_1 \\
& - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{2n} \langle \psi_i^{KS}(1) | \nabla_1^2 | \psi_i^{KS}(1) \rangle \\
& + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_0(r_1)\rho_0(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{XC}(\rho_0)
\end{aligned} \tag{3.9}$$

Buradaki en küçük terim ve hatalara en çok maruz kalan terim $E_{XC}(\rho_0)$ terimidir. YFK'nın temel amaçlarından biri bu terimi hesaplayabilmektir.

Kohn Sham Denklemleri: ψ_i^{KS} KS uzaysal orbitallerini temsil etmek üzere, gerçek sistem ile aynı olan referans sisteminin elektron yoğunluğu:

$$\rho_o = \rho_r = \sum_{i=1}^{2n} |\psi_i^{KS}(1)|^2 \tag{3.10}$$

ifadesiyle verilir. Bunu taban durumu enerjisinde yerine yazarsak KS denklemleri elde edilir:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum \frac{Z_A}{r_{1A}} + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 + v_{XC}(1) \right] \psi_i^{KS}(1) = \epsilon_i^{KS} \psi_i^{KS}(1). \tag{3.11}$$

Burada ϵ_i^{KS} KS enerji düzeylerini temsil eder. v_{XC} değiş-tokuş korelasyon potansiyelidir ve matematiksel olarak şu şekilde ifade edilir:

$$v_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}(r)}{\delta \rho(r)} \tag{3.12}$$

KS eşitlikleri KS $\hat{h}^{KS}$ işlemcisi olmak üzere kapalı hali ile aşağıdaki gibi yazılabilmektedir:

$$\hat{h}^{KS}(1) \psi_i^{KS}(1) = \epsilon_i^{KS} \psi_i^{KS}(1). \tag{3.13}$$

Eğer $\rho(r)$ yoğunluğu ve $E_{XC}(r)$ değiş-tokuş korelasyon enerjisi bilinirse KS

enerji ifadesi doğru sonucu verecektir. Ayrıca bu denklemlerin çözümü için ψ_i^{KS} dalga fonksiyonlarına ihtiyaç duyulmaktadır.

$$\hat{h}^{KS}(1) = \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum \frac{Z_A}{r_{1A}} + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 + v_{XC}(1) \right] \quad (3.14)$$

Üçüncü terim elektron - elektron coulomb itmesini betimleyen Hartree terimidir. Son terim v_{XC} *değiş tokuş- korelasyon potansiyeli* olarak bilinir. v_{XC} terimi tüm çok parçacık etkileşimlerini içerir. Hartree ve v_{XC} terimi elektron yoğunluğuna, elektron yoğunluğu terimi ψ_i^{KS} orbitallerine, bu orbitaller de $\hat{h}^{KS}(1)$ 'ye bağlıdır. Bu terimlerin birbirlerine bağlı olması Kohn - Sham denklemlerinin öz-uyumlu olarak çözülebilmesini sağlamaktadır.

3.1.3 Değiş Tokuş – Korelasyon Enerjisi Fonksiyoneli

Sistemin kesin olarak taban durum enerjisini belirleyebilmek için değiş tokuş korelasyon enerjisini kesin olarak bilmemiz gerekmektedir. Her ne kadar bu korelasyon enerjisini kesin olarak bilsek de $v_{XC}(r)$ hakkında kesin bir bilgi sahibi olamayız. Ancak kısmi yaklaşımlar kullanarak potansiyel önerilerinde bulunabiliriz. Kullandığımız kısmi yaklaşımlar özetle şu şekilde ifade edilir:

Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYA): Elektron yoğunluğu fonksiyonu bazı sistemlerde konumla oldukça yavaş değişmektedir. Bu sistemler için YYA yaklaşımı geliştirilmiştir. Yerel ifadesi sadece belli başlı noktalar dikkate alındığı için kullanılmıştır. YYA için değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli E_{XC}^{LDA} ve bunun türevi v_{XC}^{LDA} hesaplanabilir.

Yerel Spin Yoğunluk Yaklaşımı (YSYY): Bu yaklaşımda elektronların spinleri de dikkate alınır. Her bir elektronun spininin yönü zıt olduğu için ψ_α^{KS} ve ψ_β^{KS} KS orbitallerini farklı uzaysal orbitallermiş gibi göz önünde bulundurulur.

Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGY): Elektron yoğunluğunun bir atomda ya da bir molekülde konuma bağlı bir şekilde değişim göstermesiyle ilgili bir yaklaşımdır. Buna bağlı olarak değiş-tokuş enerji fonksiyonellerinin elektron yoğunluğunun gradyentine de bağlı olduğunu söyler.

Harman Değiş-Tokuş Korelasyon Fonksiyonelleri: Bu fonksiyoneller değiş-tokuş HF teorisinde bir terim ekleyerek değiş tokuş korelasyon enerjisinin artmasını sağlar. KS orbitallerine bağlı bir HF değiş-tokuş enerjisi E_X^{HF} türetilir. HF değiş tokuş terimi şu şekildedir:

$$E_X^{HF} = -\frac{1}{2} \sum_{ij\sigma} \frac{\phi_{i\sigma}^*(r) \phi_{j\sigma}(r) \phi_{j\sigma}^*(r') \phi_{i\sigma}(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (3.15)$$

Literatürde birbirinden farklı bir çok harman fonksiyonelleri türetilmiştir (Becke, 1996, 1997, 1998, Zhao ve Truhlar, 2008) ve kullanılmıştır. Yoğunluk Fonksiyon Teorisinde en çok kullanılan fonksiyonel fonksiyonel B3LYP fonksiyoneli (Cohen, Mori-Sánchez ve Yang, 2012). B3LYP fonksiyoneli,

$$E_{XC}^{B3LYP} = 0,2E_X^{HF} + 0,8E_X^{LDA} + 0,72\Delta E_X^{B88} + 0,81E_C^{LYP} + 0,19E_C^{VWN} \quad (3.16)$$

ifadesiyle verilir (Lee, Yang ve Parr, 1988; Miehlich, Savin, Stoll ve Preuss, 1989).

3.2 Baz Setleri

Yoğunluk Fonksiyon Teorisi hesaplamalarında atomik orbitalleri temsil etmek amacıyla fonksiyonlar kümesi oluşturulmuştur. Bu fonksiyonlar kümesine baz setleri ya da atomik orbitaller denmektedir. Moleküler orbitaller ise atomik orbitallerin lineer birleşimi olarak yazılırlar. Slater Tipi Orbitaller ve Gaussian Tipi Orbitaller (Cramer, 2004) olmak üzere iki çeşit baz seti mevcuttur.

$$\text{STO: } X_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \phi) = N Y_{l,m}(\theta, \phi) r^{n-1} e^{-\zeta r} \quad (3.17)$$

$$\text{GTO: } X_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \phi) = NY_{l,m}(\theta, \phi)r^{2n-2-l}e^{-\zeta r^2} \quad (3.18)$$

N normalizasyon sabiti, $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ küresel harmoniklerdir.

Baz setlerini elde ederken deneysel datalarda daha iyi sonuçlar elde edebilmek için STO ve GTO'ların lineer kombinasyonları kullanılır. Moleküler yapı hesaplamalarında doğru seçilen baz seti güvenilir sonuçlar oluşmasını sağlamaktadır (Hinchliffe, 1987). {Baz setleri ile ilgili ayrıntılı çalışma Hehre, Radom, von R. Schleyer ve Pople (1986), Hehre (1995) tarafından yapılmıştır}.

Minimal baz seti: Genel yapısı STO-nG şeklindedir (n; bir tane STO'yu oluşturmak için kullanılan ilkel Gauss sayısıdır). En çok kullanılan minimal baz seti STO-3G'dir .

Bölünmüş-Değerlik (Split-valance) Baz Seti: Bu baz seti k-nlmG genel yapısına sahiptir. Burada, k iç orbitalleri göstermektedir. Yani kaç tane ilkel Gauss kullanıldığını söyler. nlm değerlik orbitallerinin kaç tane temel fonksiyona bölündüğünü ve bunları temsil eden kaç tane ilkel Gauss'un kullanıldığını gösterir. 3-21G, 6-31G, 6-311G en genel bölünmüş-değerlilik baz setleridir (Binkley ve diğer., 1980; Dobbs ve Hehre, 1987; Gordon ve diğer., 1982, Hehre ve diğer., 1972).

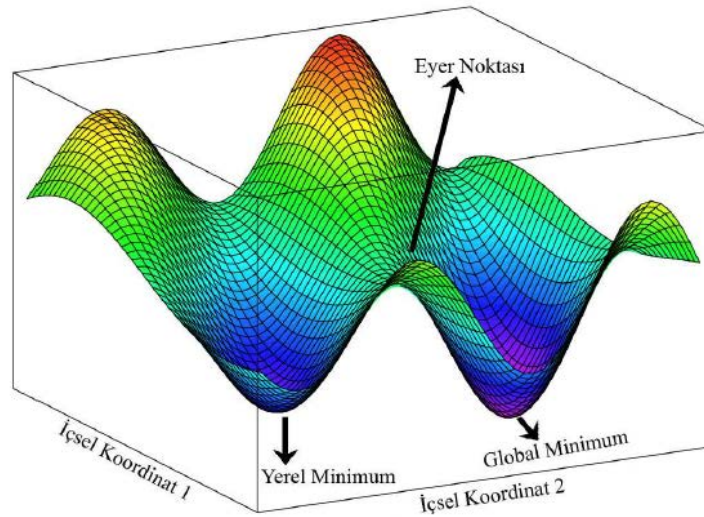
Kutuplanmış Baz Seti: Yüksek açısız kuantum sayısını içeren orbitaller eklenerek kutuplanmış baz setleri elde edilir. Eğer bir baz setinin sonunda * işareti varsa, (6-31G* gibi) bütün ağır atomlara kutuplanmış fonksiyonlar eklenmiş ve ** işareti varsa, (6-31G** gibi) bu fonksiyon hidrojenlere de eklenmiş demektir (Özek, 2010).

Yaygın (Diffuse) Baz Seti: Eğer elektronlar çekirdekten oldukça uzaktaysa, moleküller çiftlenmemiş elektronlara sahipse bu durumda yaygın baz setleri kullanılır. Bir baz setinin sonunda "+" işareti varsa, (6-31G+ gibi) bütün ağır atomlara yaygın fonksiyonların uygulandığı, "++" işareti varsa, (6-31G++ gibi) hidrojen atomlarına da bu fonksiyonların uygulandığı anlaşılmaktadır (Özek, 2010).

3.3 Geometri Optimizasyonu

Bir molekülün yapısal parametrelerinde değişiklik yapıldığı zaman enerjisi gibi diğer özellikleri de farklılık göstermektedir. Oluşan bu değişiklikler potansiyel enerji yüzeyi üzerinden izlenebilir. Molekülün elektronik enerjisinin N tane geometrik parametresine bağlı değişimini veren N+1 boyutlu grafiğin oluşturduğu yüzey *Potansiyel Enerji Yüzeyi (PEY)*'dir. PEY'de min. konumlar oluşturmak amacıyla atomların konumları yer değiştirilir. Bu işleme *geometri optimizasyonu* adı verilir (Jensen, 2004).

PEY'deki oluşan minimum noktalardan en düşük enerjili noktaya global minimum noktası adı verilir ve bu nokta molekülün dengede olduğu duruma karşılık gelir. Minimum nokta koşulu $\frac{\partial E}{\partial q_i} = 0$ ve $\frac{\partial^2 E}{\partial q_i \partial q_j} > 0$ olmalıdır. Bu formül bize enerjinin sürekli ve türevlenebilir olmasını söyler. PEY' deki global minimum dışındaki diğer yerel minimum noktalar, tek molekül için farklı konformasyonları ve yapısal izomerleri, birden fazla bileşene sahip sistemler için reaksiyondaki giren ve ürün moleküllerini ifade eder. PEY üzerindeki minimumları bir araya getiren veya geçiş yapısını oluşturan minimum noktalara eyer noktaları adı verilir (Cramer, 2004).



Şekil 3.1 Potansiyel Elektron Yüzeyinin (PEY) gösterimi

Geometri optimizasyonda PEY deki minimum noktalar bulunurken gradiyent ve Hessian matrisi nicelikleri kullanılır. Başlangıç geometrisi ile optimize geometri arasındaki ilişki şöyledir:

$$q_0 = q_i - \frac{(dE/dq)_i}{d^2E/dq^2}. \quad (3.19)$$

Burada q_0 optimize edilen geometri fonksiyonu, q_i iki atomlu molekülde başlangıç koordinatı, E optimize edilen enerjidir. Koordinat sayısı fazla olduğunda bu eşitlik matris formunu alır.

$$q_0 = q_i - H^{-1}g_i \quad (3.20)$$

g_i gradiyent matrisidir ve şu şekilde tanımlanır:

$$g_i = \begin{bmatrix} q_1 \\ q_2 \\ q_3 \\ \vdots \\ q_N \end{bmatrix}_i. \quad (3.21)$$

H Heissien matrisi elemanları toplam enerjinin içsel koordinatlara göre ikinci türevi olan $(3n - 6) \times (3n - 6)$ boyutlu bir kare matristir. (İçsel koordinatlar kartezyen koordinatlardan farklı olarak orijin olarak seçilen bir atoma göre diğer atomların konumlarını belirler. İçsel koordinat sayısı N tane atom için 3N-6 tanedir.) N tane koordinat için şu şekilde tanımlanır:

$$H_i = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial q_1 \partial q_1} & \cdots & \frac{\partial^2 E}{\partial q_1 \partial q_N} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial q_2 \partial q_1} & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 E}{\partial q_N \partial q_1} & \cdots & \frac{\partial^2 E}{\partial q_N \partial q_N} \end{bmatrix}. \quad (3.22)$$

Gradiyentin sıfır ve Hessian matrisinin tüm özdeğerlerinin pozitif olduğu nokta yerel minimum noktasına karşılık gelir. Özdeğerlerden birinin negatif olması ise eyer noktasını işaret eder.

3.4 Moleküler Orbital Enerji

İşgal edilmiş en yüksek moleküler orbital (HOMO) ve işgal edilmiş en düşük moleküler orbital (LUMO) kimyasal kararlılıkta rol alan temel orbitallerdir. HOMO molekülün elektron verebilme yeteneğini temsil ederken, LUMO elektron alabilme yeteneğini temsil eder. HOMO ve LUMO'nun güçlü olduğu yerler bileşiğin elektrofilik ve nükleofilik doğasını gösterir.

Bu tez çalışmasında, kimyasal reaktivite indisleri kimyasal sertlik (η), elektronegatiflik (χ), elektronik kimyasal potansiyel (μ) ve elektrofilicity indeksi (ω), YFT yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. Kimyasal sertlik kimyasal sistemin kararlılığı ve reaktivitesiyle ilgilidir ve $\eta = (E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}})/2$ eşitliğiyle hesaplanır. Elektronegativity $\chi = -(E_{\text{HOMO}} + E_{\text{LUMO}})/2$ eşitliğiyle hesaplanır. Elektronik kimyasal potansiyel bir molekülün elektronegatifliğinin negatifliği olarak belirlenir ve $\mu = (E_{\text{HOMO}} + E_{\text{LUMO}})/2$ eşitliğiyle hesaplanır. Elektrofilik indeksi (ω), $\omega = \mu^2/2\eta$ eşitliğiyle hesaplanır.

3.5 Moleküler Elektrostatik Potansiyel

Moleküler elektrostatik potansiyel organik molekülün hidrojen bağ etkileşimlerini, nükleofilik reaksiyonunu ve elektrofilik atak gösterdiği bölgeleri belirleyen oldukça kullanışlı bir haritadır. Moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritasında negatif bölge kırmızıyla gösterilip elektrofilik reaktiviteyi gösterirken, pozitif bölge mavi renkte olup nükleofilik reaktiviteyi gösterir.

3.6 FT-IR Titreşim Frekansı

Organik moleküllerin titreşim spektrumları onların moleküler yapısı, molekül içi ve moleküller arası bağlarını anlamamıza yardımcı olur. Titreşim analizinin çok geniş bir çoğunluğu deneysel kuvvet alanları kullanılarak geliştirilmiştir. Kuantum mekaniksel hesaplamalarda Hartre Fock yöntemiyle dalga sayıları hesaplanmış, ancak bulunan sonuçlar deneysel dalga sayıları değerinden % 10 civarında daha

yüksek çıkmıştır. Bunun sebebi elektron korelasyon ve anharmonik etkinin ihmal edilmesidir. Yoğunluk Fonksiyon Teorisi'nin (YFT) geliştirilmesiyle elektron korelasyon etkisi de dikkate alınmış ve titreşim analizinin geliştirilmesinde özellikle büyük moleküllerde oldukça faydalı olmuştur (Takeuchi ve Harada, 1986; Schlegel ve Wolfe, 1975; Blom ve Alona, 1976) . Bu deneysel çalışmada da bileşiklerin FT-IR frekans değerleri YFK kullanılarak hesaplanmış ve deneysel sonuçlarla karşılaştırılmıştır.



BÖLÜM DÖRT

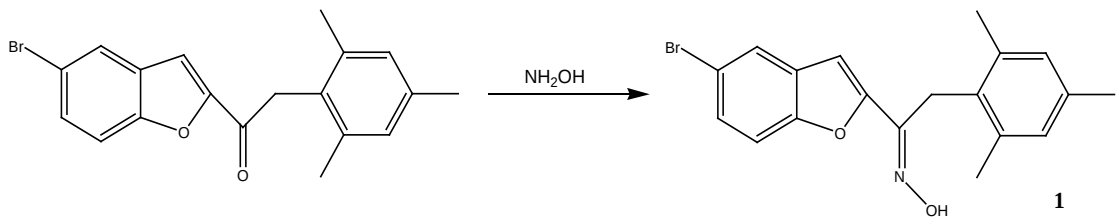
DENEYSEL AYRINTILAR VE HESAPLAMALAR

Bu bölümde tez çalışması kapsamında, analizi yapılan benzofuran türevi bileşiklerin X-ışını kırınımı deneyi, yapı çözümü ve yapı arıtımına ilişkin ayrıntılar verilmiştir. Bu çalışmalara ek olarak bileşiklerin moleküler modellemeye bağlı kuantum mekaniksel çalışmalarına yer verilmiştir.

Bileşiklerin geometri optimizasyonunu başlatmak için kristal yapı analizi çalışmalarından elde edilen geometriler ele alınmıştır. Taban durum geometri optimizasyonu YFK ile Becke'nin üç parametrelili harman değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli B3LYP kullanılarak 6-311G (d,p) baz seti üzerinden yapılmıştır. Optimize edilen yapılardan yola çıkılarak her molekülün IR frekans değerleri hesaplanmıştır. Tez çalışmasındaki bütün teorik hesaplamalar Gaussian09 paket programı (Frisch ve diğer., 2010) kullanılarak yapılmıştır.

4.1 Bileşik 1

4.1.1 1-(5-Bromobenzofuran-2-il)-2- mezitiletanon oksim bileşiğinin X-ışını Kristalografisine Ait Ayrıntıları



Şekil 4.1 C₁₉H₁₈BrNO₂ bileşiği.

Kristal yapısı incelenen bileşiğin hazırlanış diagramı Şekil 4.1'deki gibidir. 1-(5-Bromobenzofuran-2-il)-2- mezitiletanon oksime bileşiğine ait (0,6792 × 0,4075 × 0,2721 mm³) boyutlarında tek kristal numune seçilip kırınım metrenin gonyometre başlığına yerleştirilmiştir. Bileşiğe ait kristalografik verilerin ayrıntıları Tablo 4.1'de verilmiştir.

Tablo 4.1 Bileşik 1'e ait kristalografik veriler, veri toplama ve arıtım sürecine ilişkin ayrıntılar.

Kapalı Formül	C ₁₉ H ₁₈ BrNO ₂
Renk/Şekil	Renksiz
Formül Ağırlığı	372,25
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	P 2 ₁ /c
Birim Hücre Parametreleri	a=9,6803(6)Å;b=10,7302(8)Å; c=17,0775(8)Å, β = 102.088(5)°,
Birim Hücre Hacmi (Å ³)	1734,5(2)
Z	4
Yoğunluk (g/cm ³)	1,426
Kırınım metre	Xcalibur Eos
Ölçüm Yöntemi	ω-taraması
F ₀₀₀	760
Arıtım Yöntemi	F ² tam matris en küçük kareler
Bağımsız Yansıma Sayısı	3538
Gözlenen Yansıma Sayısı	6866
Veri / Parametre	3538/215
S(F ²)	1,010
R indisleri [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0,0441, wR ₂ = 0,0827
R indisleri (Tüm Veriler)	R ₁ = 0,0984, wR ₂ = 0,0986
Ağırlık Çarpanı	$\omega = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0379P)^2 + 0,10P]$ $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Δρ _{min} ; Δρ _{mak} (e Å ⁻³)	-0,33 ; 0,27

Kırınım deneyi oda sıcaklığında M₀K_α (λ=0,72073 Å) ışınımı kullanılarak Xcalibur Eos kırınım metresiyle gerçekleştirilmiştir. Kırınım desenindeki sistematik sönümler ve şiddet simetrisi değerlendirilerek bileşiğin monoklinik P2₁/c uzay grubunda kristallendiği belirlenmiştir. Birim hücre parametreleri 2,94 < θ < 26,37 aralığında toplanan 6866 yansımayla CrysAlis Pro (Clark ve Reid, 1995) yazılım programı kullanılarak saptanmıştır. Kristal yapının belirlenmesinde 2,94 < θ < 26,37 aralığında 3538 tanesi bağımsız olmak üzere toplam 10404 yansıma

$-7 < h < 12$, $-13 < k < 8$, $-18 < l < 21$ değerleri için toplanmıştır. Toplanan veriler üzerinden Lorentz, kutuplanma ve analitik olarak soğurma düzeltmesi CrysAlis Pro yazılımı ile yapılmıştır. Yapı Olex2 (Dolomanov ve diğer., 2009) program arayüzü kullanılarak ShelXS-97 programı ile çözülmüştür. Yapı arıtımı hidrojen dışındaki atomlara ait konumsal ve yön bağısız ısı yer değiştirme parametrelerini içeren 215 kristalografik parametre üzerinden tam matris en küçük kareler yöntemi ve ShelXL-97 yazılımı aracılığıyla gerçekleştirilmiştir. C17-C18-C19 metil grupları için C-H bağ uzunlukları 0,96 Å olacak şekilde binici modelle hidrojen atomları konumlandırılmış, metilen ve aromatik gruba bağlı hidrojen atomları C-H bağ uzunlukları sırasıyla 0,96 Å ve 0,93 Å olacak şekilde fark fourier haritasından bulunmuştur. Bileşiğin X-ışını kırınımından ve teorik hesaplama sonuçlarından elde edilen geometrik parametreler Tablo 4.2’de gösterilmiştir.

Tablo 4.2 Bileşik 1 için X-ışını kırınımından ve teorik hesaplamadan elde edilen geometrik parametreler. (Å; °)

Bağ Uzunlukları	X- ışını kırınımı	YFT
Br(1) - C(5)	1,893(3)	1,916(2)
N(1) - C(9)	1,280(3)	1,291(2)
O(1) - C(1)	1,385(3)	1,391(2)
O(2) - N(1)	1,389(3)	1,401(2)
Bağ Açıları		
Br(1) - C(5) - C(4)	120,0(2)	119,028(2)
Br(1) - C(5) - C(6)	117,4(2)	118,26(2)
N(1) - C(9) - C(1)	125,8(2)	125,890(2)
N(1) - C(9) - C(10)	116,3(2)	116,750(2)
C(1) - O(1) - C(8)	106,0(2)	106,720(2)
O(2) - N(1) - C(9)	113,2(2)	113,267(2)
O(1) - C(1) - C(2)	110,5(2)	110,633(2)
O(1) - C(1) - C(9)	113,3(2)	114,492(2)
Torsiyon Açısı		
Br(1) -C(5) -C(6)-C(7)	-179,4(2)	-179,998(2)
N(1)-C(9)-C(10)-C(11)	-2,6(4)	-0,011(2)
C(1)-C(9)-N(1)-O(2)	-0,2 (4)	0,0013(2)
C(1)-C(9)-C(10)-C(11)	178,2(3)	179,997(2)

Kristal yapısı incelenen bileşiğin molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağı ve O-H... π etkileşimi Tablo 4.3’de gösterilmiştir.

Tablo 4.3 Bileşik 1’e ait molekül içi ve moleküller arası etkileşimler. Simetri işlemi: [a:2-x,1-y,1-z]

D-H...A	D-H (Å)	H...A(Å)	D...A(Å)	D-H...A(°)
O(2)-H(2)...N(1) ^a	0,78(3)	2,08(3)	2,791(3)	151(3)
C(2)-H(2A)...O(2)	0,93	2,36	2,772(3)	107
O2 -H2... Cg(3) ^a	0,78(3)	2,88(3)	3,291(2)	115(2)

Bileşiğin moleküler modellemesi Gaussian 09W paketi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bileşiğin moleküler yapısı taban durumda B3LYP hibrit fonsiyonları kullanılarak 6-311G (d,p) baz seti kullanılarak yoğunluk fonksiyon teorisi yöntemiyle optimize edilmiştir. Geometrik parametreler (bağ açıları, bağ uzunlukları ve dihedral açılar), moleküler orbital enerjileri, moleküler elektrostatik potansiyel analizi optimize edilen yapıdan yola çıkılarak elde edilmiştir. Ayrıca bileşiğin infrared frekans (IR) değerleri aynı teoriyle hesaplanmıştır. Tablo 4.4 ve Tablo 4.5’de bileşiğin teorik hesaplama sonucunda elde edilen bilgileri verilmiştir.

Tablo 4.4 Bileşik 1’in hesaplanan enerji değerleri, dipol momenti, orbital enerji değerleri ve kimyasal rekativitesi.

Bas Seti	B3LYP/6-311G(d,p)
E _{total} (Hartree)	-3511,752
E _{HOMO} (eV)	-6,03
E _{LUMO} (eV)	-1,59
E _{HOMO} - E _{LUMO} (energy gap) (eV)	-4,44
Kimyasal sertlik (η)	2,22
Kimyasal potansiyel (μ)	-3,81
Elektronegatiflik (χ)	3,81
Elektrofilik indexi(ω)	3,27
Dipol moment (μ)	1,5777

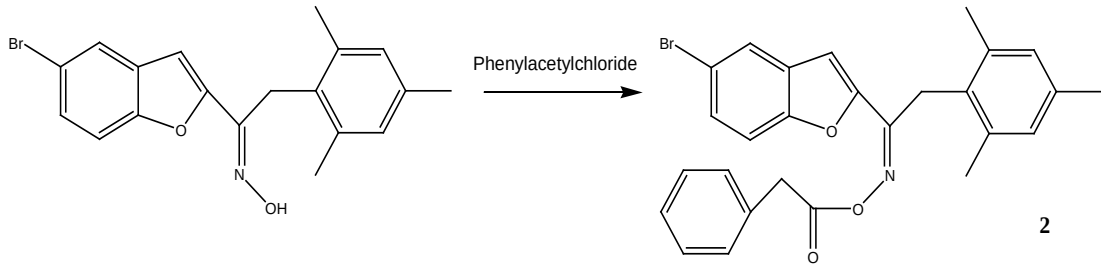
Tablo 4.5 Bileşik 1'in teorik IR frekans değerleri.

Hesaplanan frekans (cm ⁻¹)	Titreşim Modu
1659,69	$\nu(\text{C}=\text{N})$
3231,42	$\nu(\text{C-H}) (\text{R}_1)$
1627,56	$\nu(\text{C}=\text{C})$
1070,25	$\nu(\text{C}=\text{Br})$
742,8	$w(\text{C-H}) (\text{R}_1)$
743,2	$w(\text{C-H}) (\text{R}_2)$
3126,02	$\nu_{\text{asym}}(\text{CH}_3, \text{CH}_2)$
3035,60	$\nu_{\text{sym}}(\text{CH}_3, \text{CH}_2)$
1148,31	$\beta(\text{C-H})$

Titreşim modu: ν ; gerilme, β ; bükülme, sym; simetrik, asym; antisimetrik, w; düzlem dışı gerilme. R_1 (benzofuran halkası), R_2 (mesitil halkası).

4.2 Bileşik 2

4.2.1 1- (5 - bromobenzofuran - 2 - yl) - 2 - mezitiletanon - O - (2-fenilasetil) oxime Bileşiğinin X-ışını Kristalografisine Ait Ayrıntıları



Şekil 4.2 $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{BrNO}_3$ bileşiği.

Kristal yapısı incelenen bileşiğin hazırlanış diagramı Şekil 4.2'deki gibidir. 1-(5-bromobenzofuran-2-il)-2-mezitiletanon-O-(2-fenilasetil)oksime bileşiğine ait $(0,6247 \times 0,2426 \times 0,1953 \text{ mm}^3)$ boyutlarında tek kristal numune seçilip kırınım metrenin gonyometre başlığına yerleştirilmiştir. Bileşiğe ait kristalografik verilerin ayrıntıları Tablo 4.6'da verilmiştir.

Tablo 4.6 Bileşik 2'ye ait kristalografik veriler, veri toplama ve arıtım sürecine ilişkin ayrıntılar.

Kapalı Formül	C ₂₇ H ₂₄ BrNO ₃
Renk/Şekil	Renksiz
Formül Ağırlığı	490,38
Kristal Sistemi	Triklinik
Uzay Grubu	P-1
Birim Hücre Parametreleri	$a=8,2079(3)\text{\AA}$; $b=10,9999(8)\text{\AA}$; $c=13,5020(6)\text{\AA}$, $\alpha = 75.322(5)^\circ$, $\beta = 82.682(4)^\circ$, $\gamma = 86.746(4)^\circ$
Birim Hücre Hacmi ($\text{\AA}^3$)	1169,2(2)
Z	2
Yoğunluk (g/cm^3)	1,393
Kırınım metre	Xcalibur Eos
Ölçüm Yöntemi	ω -taraması
F ₀₀₀	504
Arıtım Yöntemi	F ² tam matris en küçük kareler
Bağımsız Yansıma Sayısı	4779
Gözlenen Yansıma Sayısı	9061
Veri / Parametre	4779/317
S(F ²)	1,016
R indisleri [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0433$, $wR_2 = 0,0883$
R indisleri (Tüm Veriler)	$R_1 = 0,0791$, $wR_2 = 0,1030$
Ağırlık Çarpanı	ω $= 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0379P)^2 + 0,10P]$ $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$\Delta\rho_{min}$; $\Delta\rho_{mak}$ ($\text{e \AA}^{-3}$)	-0,36 ; 0,42

Kırınım deneyi oda sıcaklığında MoK α ($\lambda=0,72073\text{\AA}$) ışınımı kullanılarak Xcalibur Eos kırınım metresiyle gerçekleştirilmiştir. Kırınım desenindeki sistematik yokluklar ve şiddet simetrisi değerlendirilerek bileşiğin triklinik P-1 uzay grubunda kristallendiği belirlenmiştir. Birim hücre parametreleri $3,11 < \theta < 26,37$ aralığında

toplanan 9061 yansımayla CrysAlisPro (Clark ve Reid, 1995) yazılım programı kullanılarak belirlenmiştir. Kristal yapının belirlenmesinde $3,11 < \theta < 26,37$ aralığında 4779 tanesi bağımsız olmak üzere toplam 13830 yansıma $-10 < h < 9, -8 < k < 13, -16 < l < 16$ değerleri için toplanmıştır. Toplanan veriler üzerinden Lorentz, kutuplanma ve analitik olarak soğurma düzeltmesi CrysAlisPro yazılımı ile yapılmıştır. Yapı Olex2 (Dolomanov ve diğer, 2009) program arayüzü kullanılarak ShelXS-97 programı ile çözülmüştür. Yapı arıtımı asimetrik birimdeki hidrojen dışındaki atomlara ait konumsal ve yön bağısız ısıl yer değiştirme parametrelerini içeren 317 kristalografik parametre üzerinden tam matris en küçük kareler yöntemi ve ShelXL-97 yazılımı aracılığıyla gerçekleştirilmiştir. C11, C18, C19 metil grupları için C-H bağ uzunlukları 0,96 Å olacak şekilde binici modelle hidrojen atomları konumlandırılmış, aromatik gruba bağlı hidrojen atomları fark fourier haritasından konumlandırılmış ve serbest arıtılmıştır. Aromatik grupta metilene bağlı hidrojen atomlarının C-H bağ uzunlukları 0,97 Å olarak konumlandırılırken, aromatik grupta diğer bölgelere bağlı hidrojen atomlarının C-H bağ uzunlukları 0,93 Å olarak konumlandırılmıştır. Kristal yapıda O3 atomu düzensiz bir atomdur. Bu atom SHELXL97 programının önerdiği gibi PART komutuyla ikiye ayrılmış O3A ve O3B olarak iki farklı grup oluşturulmuştur. Bu gruplara sınırlama yapılmamış, serbest arıtılmıştır. O3A ve O3B atomları sırasıyla %55 ve %45 lik kısımları işgal ederler. Bileşiğin X-ışını kırınımından ve teorik hesaplama sonuçlarından elde edilen geometrik parametreler Tablo 4.7’de gösterilmiştir.

Tablo 4.7 Bileşik 2 için X-ışını kırınımından ve teorik hesaplamadan elde edilen geometrik parametreler. (Å; °)

Bağ Uzunlukları	X-ışını kırınımı	YFT
Br1- C7	1,890(3)	1,920(2)
N1-C2	1,279(3)	1,290(2)
O1-C3	1,383(3)	1,391(2)
O2-N1	1,436(3)	1,421(2)
Bağ Açıları		
O1-C3-C2	113,3(2)	114,272(2)
C3-O1-C10	106,15(19)	106,716(2)

Tablo 4.7 Bileşik 2 için X-ışını kırınımından ve teorik hesaplamadan elde edilen geometrik parametreler. (Å; °) (devamı).

O2-N1-C2	110,0(2)	111,850(2)
Br1-C6-C7	119,8(2)	118,243(2)
Br1-C7-C8	117,8(2)	118,243(2)
N1-C2-C3	127,8(2)	127,146(2)
N1-C2-C1	115,2(2)	115,760(2)
Br1-C7- C8-C9	-178,9(2)	179,960(2)

Kristal yapısı incelenen bileşiğin molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağı ve C-H... π etkileşimi Tablo 4.8’de gösterilmiştir.

Tablo 4.8 Bileşik 2’ye ait molekül içi ve moleküller arası etkileşimler. Simetri işlemi: [b:-1+x,y,z ; c: 1-x,2-y,1-z; d: 1+x,y,z]

D-H...A	D-H (Å)	H...A(Å)	D...A(Å)	D-H...A(°)
C4-H4...O2	0,93	2,41	2,798(3)	105
C19-H19C ..O3B ^b	0,96	2,47	3,32(3)	148
C4-H4... Cg4	0,93	2,76	3,646(3)	161
C11 -H11A...Cg3 ^c	0,96	2,94	3,754(4)	143
C27-H27...Cg2 ^d	0,93	2,81	3,705(3)	162

Bileşiğin moleküler modellemesi Gaussian 09W paketi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bileşiğin moleküler yapısı taban durumda B3LYP hibrit foksionları kullanılarak 6-311G (d,p) baz seti kullanılarak yoğunluk fonksiyon teorisi yöntemiyle optimize edilmiştir. Geometrik parametreler (bağ açıları, bağ uzunlukları ve dihedral açılar), moleküler orbital enerjileri, moleküler elektrostatik potansiyel analizi optimize edilen yapıdan yola çıkılarak elde edilmiştir. Ayrıca bileşiğin infrared frekans (IR) değerleri aynı teoriyle hesaplanmıştır. Tablo 4.9 ve Tablo 4.10’da bileşiğin teorik hesaplama sonucunda elde edilen bilgileri verilmiştir.

Tablo 4.9 Bileşik 2'nin hesaplanan enerji değerleri, dipol momenti, orbital enerji değerleri ve kimyasal reaktivitesi.

Bas Seti	B3LYP/6-311G(d,p)
E_{total} (Hartree)	-3970,56
E_{HOMO} (eV)	-5,97
E_{LUMO} (eV)	-1,81
$E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$ (energy gap) (eV)	-4,16
Kimyasal sertlik (η)	2,08
Kimyasal potansiyel (μ)	-2,08
Elektronegatiflik (χ)	3,81
Elektrofilik indexi(ω)	1,4
Dipol moment (μ)	1,6531

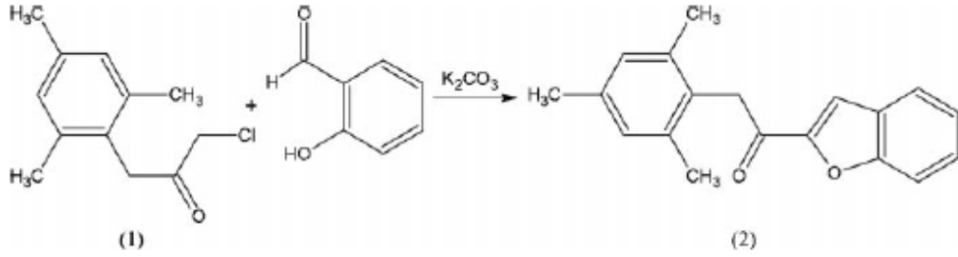
Table 4.10 Bileşik 2'nin teorik IR frekans değerleri.

Hesaplanan frekans (cm^{-1})	Titreşim modu
1680,90	$\nu(\text{C}=\text{N})$
323,54	$\nu(\text{C-H}) (\text{R}_1; \text{R}_2)$
1657,11	$\nu(\text{C}=\text{C})$
1437,89	$\nu(\text{C}=\text{O})$
949,01	$\nu(\text{N-O})$
1081,25	$\nu(\text{C}=\text{Br})$
710,96	$w(\text{C-H})$
3088,02	$\nu_{\text{asym}}(\text{CH}_3, \text{CH}_2)$
3095,26	$\nu_{\text{sym}}(\text{CH}_3, \text{CH}_2)$
1162,17	$\beta(\text{C-H})$

Titreşim modu: ν ; gerilme, β ; bükülme, sym; simetrik, asym; antisimetrik, w; düzlem dışı gerilme.
 R_1 (benzofuran halkası), R_2 (mesitil halkası)

4.3 Bileşik 3

4.3.11-(1-Benzofuran-2-il)-2-mezitiletanon bileşiğinin X-ışını Kristalografisine Ait Ayrıntılar



Şekil 4.3C₁₉H₁₈O₂ bileşiği.

Kristal yapısı incelenen bileşiğin hazırlanış diagramı Şekil 4.3'deki gibidir. 1-(1-Benzofuran-2-il)-2-mezitiletanon bileşiğine ait (0,7197×0,2844×0,1296 mm³) boyutlarında tek kristal numune seçilip kırınım metrenin gonyometre başlığına yerleştirilmiştir. Kırınım deneyi düşük sıcaklıkta (100 K) MoK α ($\lambda=0,72073$ Å) ışınımı kullanılarak Xcalibur Eos kırınım metresiyle gerçekleştirilmiştir. Bileşiğe ait kristalografik verilerin ayrıntıları Tablo 4.11'de verilmiştir.

Tablo 4.11 Bileşik 3'e ait kristalografik veriler, veri toplama ve arıtım sürecine ilişkin ayrıntılar.

Kapalı Formül	C ₁₉ H ₁₈ O ₂
Renk/Şekil	Renksiz
Formül Ağırlığı	278,33
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	P 2 ₁ /c
Birim Hücre Parametreleri	$a=11,6442(5)\text{\AA}$; $b=15,5404(9)\text{\AA}$; $c=8,0269(4)\text{\AA}$, $\beta = 95.500(5)^\circ$
Birim Hücre Hacmi (Å ³)	1445,8(2)
Z	4
Yoğunluk (g/cm ³)	1,279
Kırınım metre	Xcalibur Eos

Tablo 4.11 Bileşik 3'e ait kristalografik veriler, veri toplama ve arıtım sürecine ilişkin ayrıntılar (devamı).

Ölçüm Yöntemi	ω -taraması
F_{000}	592
Arıtım Yöntemi	F^2 tam matris en küçük kareler
Bağımsız Yansıma Sayısı	2943
Gözlenen Yansıma Sayısı	5935
Veri / Parametre	2943/193
$S(F^2)$	1,034
R indisleri [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0438$, $wR_2 = 0,0975$
R indisleri (Tüm Veriler)	$R_1 = 0,0581$, $wR_2 = 0,1044$
Ağırlık Çarpanı	ω $= 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0379P)^2 + 0,10P]$ $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$\Delta\rho_{min}$, $\Delta\rho_{mak}$ ($e \text{ \AA}^{-3}$)	-0,26; 0,20

Kırınım desenindeki sistematik yokluklar ve şiddet simetrisi değerlendirilerek bileşiğin triklinik $P2_1/c$ uzay grubunda kristallendiği belirlenmiştir. Birim hücre parametreleri $3,11 < \theta < 26,37$ aralığında toplanan 5935 yansımayla CrysAlis Pro (Clark ve Reid, 1995) yazılım programı kullanılarak belirlenmiştir. Kristal yapının belirlenmesinde $3,16 < \theta < 26,37$ aralığında 2943 tanesi bağımsız olmak üzere toplam 8878 yansıma $-14 < h < 10$, $-19 < k < 15$, $-10 < l < 10$ değerleri için toplanmıştır. Toplanan veriler üzerinden Lorentz, kutuplanma ve analitik olarak soğurma düzeltmesi CrysAlisPro yazılımı ile yapılmıştır. Yapı Olex2 (Dolomanov ve diğer, 2009) program arayüzü kullanılarak ShelXS-97 programı ile çözülmüştür. Yapı arıtımı asimetrik birimdeki hidrojen dışındaki atomlara ait konumsal ve yön bağımsız ısıl yer değiştirme parametrelerini içeren 193 kristalografik parametre üzerinden tam matris en küçük kareler yöntemi ve ShelXL-97 yazılımı aracılığıyla gerçekleştirilmiştir. C17, C18, C19 metil grupları için C-H bağ uzunlukları 0,98 Å, C10 metilen grubu için C-H bağ uzunluğu 0,99 Å olacak şekilde binici modelle hidrojen atomları konumlandırılmış, aromatik gruba bağlı hidrojen grupları için C-H bağ uzunluğu 0,95 Å olacak şekilde konumlandırılmıştır. Bileşiğin X-ışını

kırınımından ve teorik hesaplama sonuçlarından elde edilen geometrik parametreler Tablo 4.12’de gösterilmiştir.

Tablo 4.12 Bileşik 3 için X-ışını kırınımından ve teorik hesaplamadan elde edilen geometrik parametreler. (Å; °)

Bağ Uzunlukları	X-ışını kırınımı	YFK
O1-C18	1,370(2)	1,360(2)
O1-C9	1,385(2)	1,380(2)
O2-C1	1,216(2)	1,220(2)
Bağ Açıları		
C12- C19- O1	111,2(2)	110,99(2)
O1- C19- C1	115,9(2)	116,055(2)
O1-C18-C17	125,2(2)	125,930(2)
O2-C1-C19	121,2(2)	120,667(2)
O2-C1-C2	123,0(2)	122,060(2)
Torsiyon Açıları		
O2-C1-C19-O1	-0,7(2)	-1,67(2)
C2-C1-C19-O1	178,5(2)	176,30(2)
C18-O1-C19-C1	178,8(2)	-179,676(2)
C17-C18-O1-C19	-178.0(2)	-179,911(2)

Kristal yapısı incelenen bileşiğin moleküller arası hidrojen bağı ve C-H... π etkileşimi Tablo 4.13’de gösterilmiştir.

Tablo 4.13 Bileşik 3’e ait molekül içi ve moleküller arası etkileşimler. Simetri işlemi: [a: -x, 1-y, 1-z, b: -x,1-y,-z, c: x, 1/2 – y, -1/2 +z]

D-H...A	D-H (Å)	H...A(Å)	D...A(Å)	D-H...A(°)
C17-H1...O1 ^a	0,95	2,47	3,396(2)	165
C2-H2B...Cg2 ^b	0,98	2,98	3,881(2)	151
C5-H5B...Cg3 ^c	0,98	2,93	3,748(2)	141

Bileşiğin moleküler modellemesi Gaussian 09W paketi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bileşiğin moleküler yapısı taban durumda B3LYP hibrit foksiyonları kullanılarak 6-311G (d,p) baz seti kullanılarak yoğunluk fonksiyon teorisi yöntemiyle optimize edilmiştir. Geometrik parametreler (bağ açıları, bağ uzunlukları ve dihedral açılar), moleküler orbital enerjileri, moleküler elektrostatik potansiyel analizi optimize edilen yapıdan yola çıkılarak elde edilmiştir. Ayrıca bileşiğin infrared frekans (IR) değerleri aynı teoriyle hesaplanmıştır. Tablo 4.14 ve Tablo 4.15’de bileşiğin teorik hesaplama sonucunda elde edilen bilgileri verilmiştir.

Tablo 4.14 Bileşik 3’ün hesaplanan enerji değerleri, Dipol moment, orbital enerji değerleri ve kimyasal rekativitesi.

Bas Seti	B3LYP/6-311G (d,p)
E_{total} (Hartree)	-885,346
E_{HOMO} (eV)	-6,002
E_{LUMO} (eV)	-1,864
$E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$ (energy gap) (eV)	-4,138
Kimyasal sertlik (η)	2,069
Kimyasal potansiyel (μ)	-3,933
Elektronegatiflik (χ)	- 3,933
Elektrofilik indexi(ω)	3,706
Dipol moment (μ)	3,4895

Tablo 4.15 Bileşik 3’ün teorik IR frekans değerleri.

Hesaplanan frekans (cm^{-1})	Titreşim modu
1765,83	$\nu(\text{C=O})$
3210,34	$\nu_{\text{sym}}(\text{C-H}) (\text{R}_1;\text{R}_2)$
3199,15	$\nu_{\text{asym}}(\text{C-H}) (\text{R}_1;\text{R}_2)$
1593,50	$\nu(\text{C=C})$
1095,18	$\nu(\text{C=Br})$

Tablo 4.15 Bileşik 3'ün teorik IR frekans değerleri (devamı).

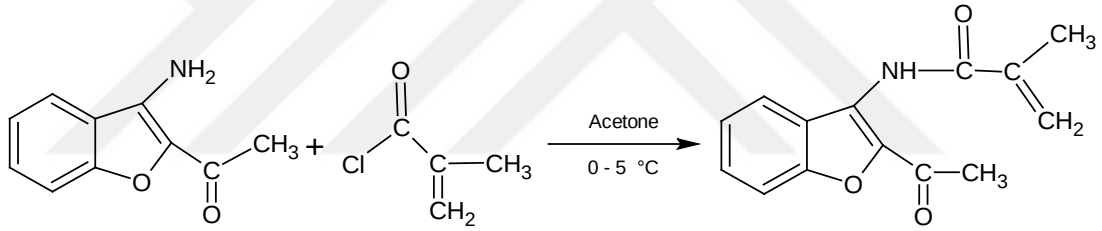
897,02	w(C-H)
3122,42	$\nu_{asym}(\text{CH}_3, \text{CH}_2)$
3055,42	$\nu_{sym}(\text{CH}_3, \text{CH}_2)$
1227,05	$\beta(\text{C-H})$
3122,42	$\nu_{asym}(\text{CH}_3, \text{CH}_2)$

Titreşim modu: ν ; gerilme, β ; bükülme, sym; simetrik, asym; antisimetrik, w; düzlem dışı gerilme.

R₁(benzofuran halkası), R₂ (mesitil halkası)

4.4 Bileşik 4

4.4.1 N-(2-asetil-benzofuran-3-yl)metakrilamid bileşiğin X-ışını Kristalografisine Ait Ayrıntıları



Şekil 4.4 C₁₄H₁₃NO₃ bileşiği.

Kristal yapısı incelenen bileşiğin hazırlanış diagramı Şekil 4.4'deki gibidir. N-(2-asetil-benzofuran-3-yl)metakrilamid bileşiğine ait (0,3918 × 0,3469 × 0,2147 mm³) boyutlarında tek kristal numune seçilip kırınım metrenin gonyometre başlığına yerleştirilmiştir. Kırınım deneyi oda sıcaklığında MoK α ($\lambda=0,72073 \text{ \AA}$) ışını kullanılarak Xcalibur Eos kırınım metresiyle gerçekleştirilmiştir. Bileşiğe ait kristalografik verilerin ayrıntıları Tablo 4.16'da verilmiştir.

Tablo 4.16 Bileşik 4'e ait kristalografik veriler, veri toplama ve arıtım sürecine ilişkin ayrıntılar.

Kapalı Formül	C ₁₄ H ₁₃ NO ₃
Renk/Şekil	Sarı
Formül Ağırlığı	243,25
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	P 2 ₁ /c
Birim Hücre Parametreleri	a=15,416(6) Å; b=11,775(3)Å; c=7,143(2)Å, β=102.95(3)°
Birim Hücre Hacmi (Å ³)	1263,6(7)
Z	4
Yoğunluk (g/cm ³)	1,279
Kırınım metre	Xcalibur Eos
Ölçüm Yöntemi	ω-taraması
F ₀₀₀	512
Arıtım Yöntemi	F ² tam matris en küçük kareler
Bağımsız Yansıma Sayısı	2303
Gözlenen Yansıma Sayısı	2303
Veri / Parametre	2303/165
S(F ²)	1,197
R indisleri [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0,1534, wR ₂ = 0,3395
R indisleri (Tüm Veriler)	R ₁ = 0,2147, wR ₂ = 0,3736
Ağırlık Çarpanı	ω = 1/[σ ² (F _o ²) + (0,0379P) ² + 0,10P] P = (F _o ² + 2F _c ²)/3
Δρ _{min} , Δρ _{mak} (e Å ⁻³)	-0,70 ; 1,08

Kırınım desenindeki sistematik yokluklar ve şiddet simetrileri değerlendirilerek bileşiğin monoklinik P2₁/c uzay grubunda kristallendiği belirlenmiştir. Birim hücre parametreleri 3,22 < θ < 26,44 aralığında toplanan 2303 yansımayla CrysAlisPro (Clark ve Reid, 1995) yazılım programı kullanılarak belirlenmiştir. Kristal yapının belirlenmesinde 3,22 < θ < 26,44 aralığında 2303 tanesi bağımsız olmak üzere toplam 4606 yansıma -19 < h < 19, -14 < k < 14, -8 < l < 5 değerleri için

toplanmıştır. Toplanan veriler üzerinden Lorentz, kutuplanma ve analitik olarak soğurma düzeltmesi CrysAlisPro yazılımı ile yapılmıştır. Yapı Olex2 (Dolomanov ve diğer, 2009) program ara yüzü kullanılarak ShelXS-97 programı ile çözülmüştür. Yapı arıtımı asimetrik birimdeki hidrojen dışındaki atomlara ait konumsal ve yön bağısız ısı yer değiştirme parametrelerini içeren 165 kristalografik parametre üzerinden tam matris en küçük kareler yöntemi ve ShelXL-97 yazılımı aracılığıyla gerçekleştirilmiştir. C1, C13 metil grupları için C-H bağ uzunlukları 0,96 Å, C14 metilen grubu için C-H bağ uzunluğu 0,93 Å olacak şekilde binici modelle hidrojen atomları konumlandırılmış, aromatik gruba bağlı hidrojen grupları için C-H bağ uzunluğu 0,93 Å olacak şekilde konumlandırılmış, N1'e bağlı hidrojen grubu 0,86 Å olarak konumlandırılmıştır. Bileşiğin X-ışını kırınımından ve teorik hesaplama sonuçlarından elde edilen geometrik parametreler Tablo 4.17'de gösterilmiştir.

Tablo 4.17 Bileşik 4 için X-ışını kırınımından ve teorik hesaplamadan elde edilen geometrik parametreler. (Å; °)

Bağ uzunlukları	X-ışını kırınımı	YFK
O1-C2	1,22(2)	1,212(2)
O3-C11	1,19(2)	1,193(2)
N1-C4	1,38(2)	1,386(2)
N1-C11	1,35(2)	1,367(2)
Bağ açıları		
N1-C11-O3	123,0(8)	123,29(2)
C4-N1-C11	129,5(8)	127,940(2)
O1-C2-C3	120,4(8)	120,246(2)
O2-C3-C2	119,6(2)	118,595(2)
N1-C4-C3	119,8(7)	121,868(2)
N1-C11-C12	114,5(2)	114,556(2)
Torsiyon açıları		
C4-N1-C11-C12	-178,2(9)	175,726(2)
O1-C2-C3-C4	-177,9(2)	-2,219(2)

Kristal yapısı incelenen bileşiğin molekül içi hidrojen bağları Tablo 4.18’de gösterilmiştir.

Tablo 4.18 Bileşik 4’e ait molekül içi hidrojen bağları

D-H...A	D-H (Å)	H...A(Å)	D...A (Å)	D-H...A(°)
N1 --H1...O1	0,86	2,10	2,768(9)	134
C1-H1A...O2	0,96	2,48	2,820(2)	101
C6-H6...O3	0,93	2,29	2,957(2)	128

Bileşiğin moleküler modellemesi Gaussian 09W paketi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bileşiğin moleküler yapısı taban durumda B3LYP hibrit fonsiyonları kullanılarak 6-311G (d,p) baz seti kullanılarak yoğunluk fonksiyon teorisi yöntemiyle optimize edilmiştir. Geometrik parametreler (bağ açıları, bağ uzunlukları ve dihedral açılar), moleküler orbital enerjileri, moleküler elektrostatik potansiyel analizi optimize edilen yapıdan yola çıkılarak elde edilmiştir. Ayrıca bileşiğin infrared frekans (IR) değerleri aynı teoriyle hesaplanmıştır. Tablo 4.19 ve Tablo 4.20’de bileşiğin teorik hesaplama sonucunda elde edilen bilgileri verilmiştir.

Tablo 4.19 Bileşik 4’ün hesaplanan enerji değerleri, dipol moment, orbital enerji değerleri ve kimyasal reaktivitesi.

Bas Seti	B3LYP/6-31G (d,p)
E_{total} (Hartree)	-816,954
E_{HOMO} (eV)	-8,333
E_{LUMO} (eV)	1,780
$E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$ (energy gap) (eV)	-10,313
Kimyasal sertlik (η)	5,156
Kimyasal potansiyel (μ)	-3,276
Elektronegatiflik (χ)	+/3,276
Elektrofilik indexi(ω)	1,04
Dipol Moment (μ)	1,199

Tablo 4.20 Bileşik 4'ün teorik IR frekans değerleri.

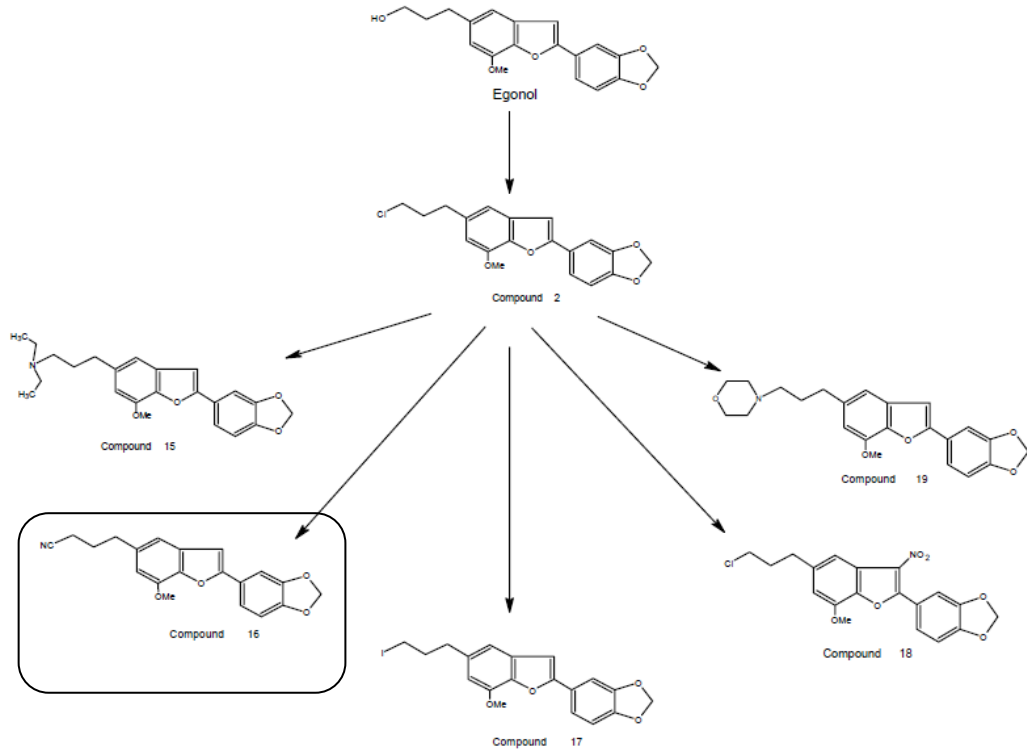
Hesaplanan frekans (cm ⁻¹)	Titreşim modu
1869,65	$\nu(\text{C}=\text{O})$
3287,15	$\nu(\text{N-H})$
3303,23	$\nu_{\text{sym}}(\text{CH}_2)$
3400,26	$\nu_{\text{asym}}(\text{CH}_2)$
3184,99	$\nu_{\text{sym}}(\text{CH}_3)$
3247,20	$\nu_{\text{asym}}(\text{CH}_3)$
1842,33	$\nu(\text{C}=\text{C})(\text{metilen})$
1750,47	$\nu(\text{C}=\text{N})$
1816,80	$\nu(\text{C-N})$
3345,87	$\nu_{\text{sym}}(\text{C-H}) (\text{R}_1)$
3327,62	$\nu_{\text{asym}}(\text{C-H}) (\text{R}_1)$
1363,46	$\beta(\text{C-H})$
1480,62	$\nu(\text{C}=\text{O}) (\text{metil})$

Titreşim modu: ν ; gerilme, β ; bükülme, sym; simetrik, asym; antisimetrik, w; düzlem dışı gerilme.

R₁(benzofuran halkası)

4.5 Bileşik 5

4.5.1{3-[2-(1,3-benzodioksol-5-il)-7-metoksi-1-benzofuran-5-il] propil} dietilamin bileşiğinin X-ışını Kristalografisine Ait Ayrıntıları



Şekil 4.5 $C_{23}H_{30}ClNO_5$ bileşiği (Bileşik 16) .

Kristal yapısı incelenen bileşiğin hazırlanış diagramı Şekil 4.5'deki gibidir. {3-[2-(1,3-benzodioksol-5-yl)-7-metoksi-1-benzofuran-5-il] propil} diethylamine bileşiğine ait ($0,27 \times 0,23 \times 0,10 \text{ mm}^3$) boyutlarında tek kristal numune seçilip kırınımometrenin gonyometre başlığına yerleştirilmiştir. Bileşiğe ait kristalografik verilerin ayrıntıları Tablo 4.21'da verilmiştir.

Tablo 4.21 Bileşik 5'e ait kristalografik veriler, veri toplama ve arıtım sürecine ilişkin ayrıntılar.

Kapalı Formül	C ₂₃ H ₃₀ ClNO ₅
Renk/Şekil	Turuncu
Formül Ağırlığı	435,93
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	P 2 ₁ /c
Birim Hücre Parametreleri	a=15,230(4) Å; b=11,418(2) Å; c=12,880(3) Å, β = 94.56(3)°
Birim Hücre Hacmi (Å ³)	2232,8(9)
Z	4
Yoğunluk (g/cm ³)	1,297
Kırınım metre	Xcalibur Eos
Ölçüm Yöntemi	ω-taraması
F ₀₀₀	928
Arıtım Yöntemi	F ² tam matris en küçük kareler
Bağımsız Yansıma Sayısı	4954
Gözlenen Yansıma Sayısı	8286
Veri / Parametre	4954/286
S(F ²)	0,879
R indisleri [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0,0652, wR ₂ = 0,1095
R indisleri (Tüm Veriler)	R ₁ = 0,2128, wR ₂ = 0,1516
Ağırlık Çarpanı	ω = 1/[σ ² (F _o ²) + (0,0379P) ² + 0,10P] P = (F _o ² + 2F _c ²)/3
Δρ _{min} ; Δρ _{mak} (e Å ⁻³)	-0,19; 0,27

Kırınım deneyi oda sıcaklığında MoKα (λ=0,72073 Å) ışınımı kullanılarak Xcalibur Eos kırınım metresiyle gerçekleştirilmiştir. Kırınım desenindeki sistematik yokluklar ve şiddet simetrisi değerlendirilerek bileşiğin monoklinik P2₁/c uzay grubunda kristallendiği belirlenmiştir. Birim hücre parametreleri 3,11 < θ < 26,37 aralığında toplanan 8286 yansımayla CrysAlisPro (Clark ve Reid, 1995) yazılım programı kullanılarak belirlenmiştir. Kristal yapının belirlenmesinde

$3,17 < \theta < 29,04$ aralığında 4954 tanesi bağımsız olmak üzere toplam 13420 yansıma $-17 < h < 20, -8 < k < 15, -16 < l < 16$ değerleri için toplanmıştır. Toplanan veriler üzerinden Lorentz, kutuplanma ve analitik olarak soğurma düzeltmesi CrysAlisPro yazılımı ile yapılmıştır. Yapı Olex2 (Dolomanov ve diğer, 2009) program ara yüzü kullanılarak ShelXS-97 programı ile çözülmüştür. Yapı arıtımı asimetrik birimdeki hidrojen dışındaki atomlara ait konumsal ve yön bağımsız ısı yer değiştirme parametrelerini içeren 286 kristalografik parametre üzerinden tam matris en küçük kareler yöntemi ve ShelXL-97 yazılımı aracılığıyla gerçekleştirilmiştir. C1, C4, C14 metil grupları için C-H bağ uzunlukları 0,96 Å, C2, C3, C5, C6, C7 metilen grupları için C-H bağ uzunluğu 0,97 Å olacak şekilde binici modelle hidrojen atomları konumlandırılmış, aromatik gruba bağlı hidrojen grupları için C-H bağ uzunluğu 0,93 Å olacak şekilde konumlandırılmıştır. Bileşiğin X-ışını kırınımından ve teorik hesaplama sonuçlarından elde edilen geometrik parametreler Tablo 4.22’de gösterilmiştir.

Tablo 4.22 Bileşik 5 için X-ışını kırınımından ve teorik hesaplamadan elde edilen geometrik parametreler. (Å; °)

Bağ uzunlukları	X-ışını kırınımı	YFK
O2-C12	1,363(5)	1,355(2)
O2-C14	1,421(4)	1,431(2)
O3-C11	1,386(4)	1,365(2)
O3-C16	1,396(5)	1,380(2)
O4-C19	1,384(5)	1,374(2)
O4-C23	1,428(5)	1,437(2)
O5-C20	1,379(5)	1,370(2)
O5-C23	1,424(5)	1,436(2)
N1-C5	1,509(5)	1,507(2)
N1-C2	1,509(6)	1,508(2)
Torsiyon açıları		
N1-C5-C6-C7	175,7(3)	-66,850(2)
C2-N1-C3-C4	-179,8(4)	-66,603(2)
C2-N1-C5-C6	64,4(5)	160,906(2)
C3-N1-C2-C1	-68,3(6)	-176,198(2)

Kristal yapısı incelenen bileşiğin molekül içi, moleküller arası hidrojen bağları ve C-H... π etkileşimleri Tablo 4.23’de gösterilmiştir.

Tablo 4.23 Bileşik 5’e ait molekül içi ve moleküller arası etkileşmeler. Simetri işlemi: [a: 1-x, 1-y, 1-z, b: 2-x,-1/2+y,1/2-z, c: 1-x, 1/2 + y, 3/2 -z, d: x, 3/2-y, 1/2 + z]

D-H...A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A(Å)	D-H...A(°)
N1-H1...Cl1	1,02(5)	2,12(5)	3,113(5)	164(4)
O1-H1D...Cl1 ^a	0,93(5)	2,24(5)	3,17(7)	174(5)
O1-H1E...Cl1	0,81(7)	2,45(7)	3,238(6)	167(7)
C23-H23...O2 ^b	0,97	2,46	3,296(6)	145
C22-H22...O3	0,93	2,49	2,819(6)	101
C5-H5A...O1 ^c	0,97	2,47	3,331(8)	148
C6-H6A...Cg1 ^d	0,97	2,96	3,473(5)	114
C9-H9...Cg4 ^d	0,93	2,93	3,770(5)	152
C15-H15...Cg2 ^d	0,93	2,93	3,727(5)	145

Bileşiğin moleküler modellemesi Gaussian 09W paketi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bileşiğin moleküler yapısı taban durumda B3LYP hibrit fonsiyonları kullanılarak 6-311G (d,p) baz seti kullanılarak yoğunluk fonksiyon teorisi yöntemiyle optimize edilmiştir. Geometrik parametreler (bağ açıları, bağ uzunlukları ve dihedral açılar), moleküler orbital enerjileri, moleküler elektrostatik potansiyel analizi optimize edilen yapıdan yola çıkılarak elde edilmiştir. Ayrıca bileşiğin infrared frekans (IR) değerleri aynı teoriyle hesaplanmıştır. Tablo 4.24 ve Tablo 4.25’de bileşiğin teorik hesaplama sonucunda elde edilen bilgileri verilmiştir.

Tablo 4.24 Bileşik 5'in hesaplanan enerji değerleri, dipol momenti, orbital enerji değerleri ve kimyasal reaktivitesi.

Bas Seti	B3LYP/6-311G (d,p)
E_{total} (Hartree)	-1785,947
E_{HOMO} (eV)	-5,63
E_{LUMO} (eV)	-1,438
$E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$ (energy gap) (eV)	-4,192
Kimyasal sertlik (η)	2,096
Kimyasal potansiyel (μ)	-2,096
Elektronegatiflik (χ)	3,534
Elektrofilik indexi(ω)	-3,534
Dipol Moment (μ)	10,0819

Tablo 4.25 Bileşik 5'in deneysel ve teorik IR frekans değerleri.

Hesaplanan frekans	Titreşim modu
3878,98	$\nu_{\text{sym}}(\text{O-H}) (\text{H}_2\text{O})$
3587,75	$\nu_{\text{asym}}(\text{O-H}) (\text{H}_2\text{O})$
3195,01	$\nu(\text{C-H})$ (rings)
2758,41	$\nu(\text{N-H})$
1666,63	$w(\text{O-H}) (\text{H}_2\text{O})$
1659,75	$\nu(\text{C=C})$ (rings)
1384,10	$\nu(\text{C=O})$ (out ring)
3165,59	$\nu_{\text{sym}}(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$
3128,04	$\nu_{\text{asym}}(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$
1523,17	$\beta(\text{C-H})$

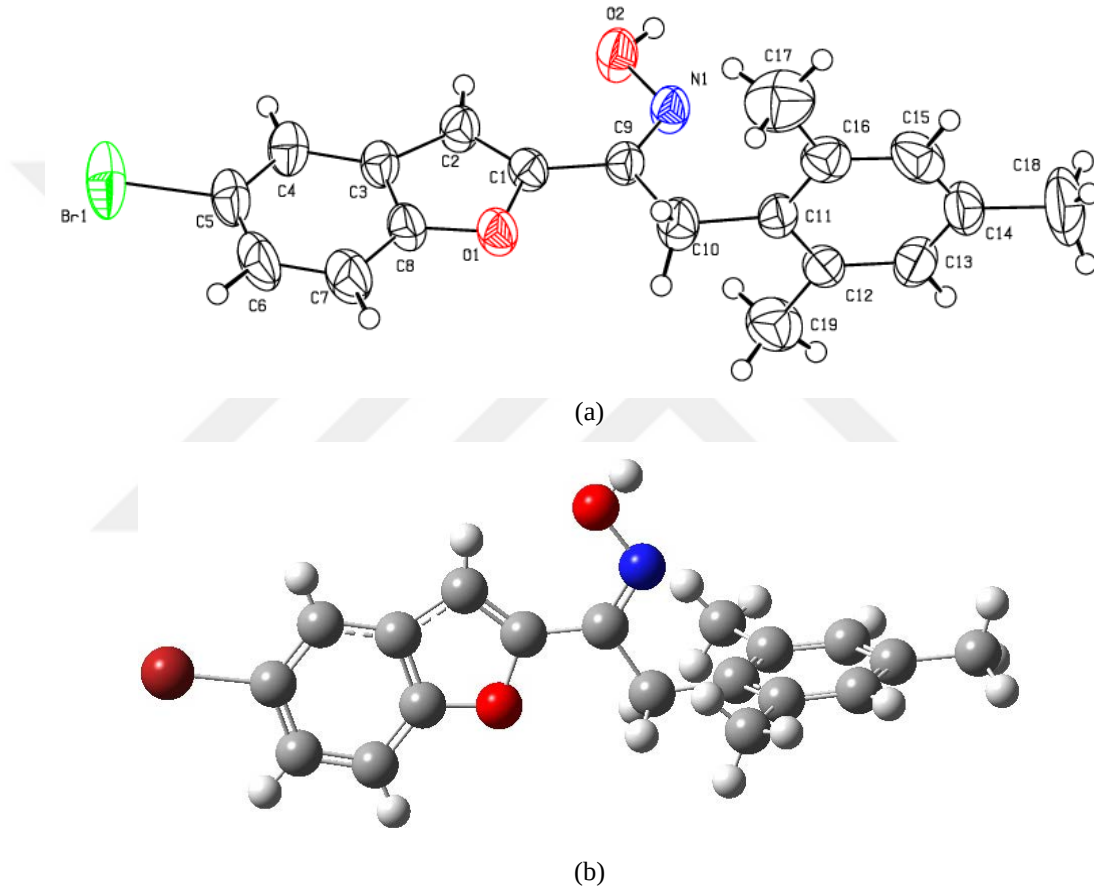
Titreşim modu: ν ; gerilme, β ; bükülme, sym; simetrik, asym; antisimetrik, w; düzlem dışı gerilme.
R₁(benzofuran halkası)

BÖLÜM BEŞ

SONUÇLAR ve TARTIŞMA

5.1 Moleküler Yapı, Kristal Yapı ve Teorik Hesaplamalar

5.1.1 1-(5-Bromobenzofuran-2-il)-2- mezitiletanon oksime (B1)



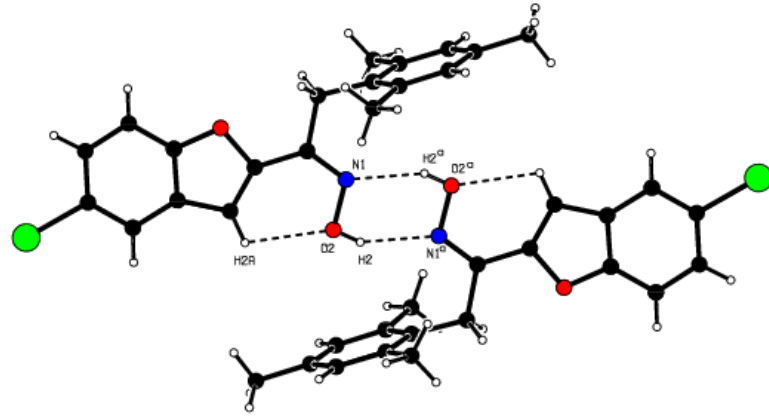
Şekil 5.1 (a) B1'in %50 olasılık düzeyinde çizilmiş termal elipsoit görünümü (Farrugia, 1997), (b) Bileşiğin en uygun konformasyonunun optimize edilmiş geometrisi.

1-(5-Bromobenzofuran-2-il)-2- mesitiletanon oksime moleküler yapısı ve bileşiğin optimize edilmiş geometrisi Şekil 5.1' de gösterildiği gibidir. Kristal yapısının birim hücre içindeki kartezyen koordinatları ve termal yöne bağlı yer değiştirme parametreleri Tablo A1.1'de verilmiştir. Bileşikte benzofuran halka sistemini mesitil halkasına bağlayan grup oxime grubudur. B1'e oksim türevi de denilebilir. Oksim türevi olarak ele alınan bileşik ketoksim yapısında olup Z

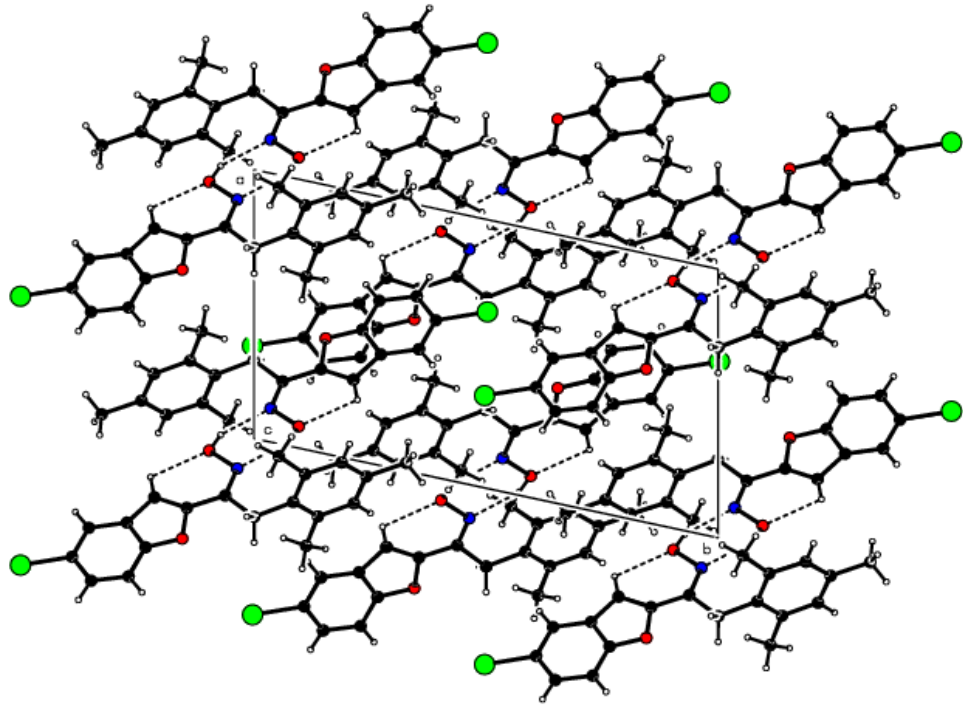
konformasyonundadır. Çünkü hidroksil grubunun yönü adlandırmada ilk yazılan gruba doğrudur. Oksim gurubunda C1-C9 bağı civarında bükülme olmuş C1-C9-C10 bağ açısı değeri $117,9(2)^\circ$ olup literatürdeki çalışmalarla (Arici ve diğer., 2004, Yılmaz ve diğer., 2005) benzerlik göstermektedir. Seçilmiş bağ uzunlukları, bağ açıları, torsiyon açıları değerleri Tablo 4.2’de verilmiştir. Benzofuran halka sisteminin Br1-C5, O1-C1, O1-C8 bağ uzunlukları, Br1-C5-C4, Br1-C5-C6 bağ açıları gibi geometrik parametreleri literatürdeki çalışmalarla (Choi ve diğer., 2013) uyum içindedir.

Bileşikteki benzofuran halka sistemi ve mesitil grup hemen hemen düzlemseldir. Benzofuran halka sistemi düzleminden (O1/C1/C8) maksimum sapma gösteren atom $0,016(2) \text{ \AA}$ değeriyle C1 atomudur. Mesitil grup düzleminden (C10-C18) maksimum sapma gösteren atom ise $-0,057(3) \text{ \AA}$ değeriyle C10 atomudur. Her iki halka sistemi arasındaki dihedral açı $87,61(10)^\circ$ olup, bu iki sistemde hemen hemen birbirine diktir. Bileşiğin oksim grubundaki torsiyon açıları C1-C9-N1-O2= $-0,1(4)^\circ$ ve O1-C1-C9-C10= $0,9(3)^\circ$ ’dir.

B1’in molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları ve etkileşimleri Tablo 4.3’de verilmiştir. B1’in inversiyon merkezi civarında O2-H2...N1^a moleküller arası hidrojen bağı ($a=2-x, 1-y, 1-z$) ve C-H-O molekül içi zayıf hidrojen bağı aracılığıyla sentrosimetrik dimer yapısı oluşmaktadır (Şekil 5.2). Bu dimerik yapıda, Bernstein graph-set notasyonu (Bernstein, Davis, Shimoni ve Chang, 1995) ile $R_2^2(6)$ halkamsı şekillenim oluşmaktadır. Molekülün paket yapısı molekül içi ve molekül arası hidrojen bağlarıyla kararlı yapıda olup *b* eksenine boyuncadır (Şekil 5.3). Ayrıca bileşikte moleküller arası N1-N1 [$2,89 \text{ \AA}$] kısa etkileşmesi de görülmektedir.

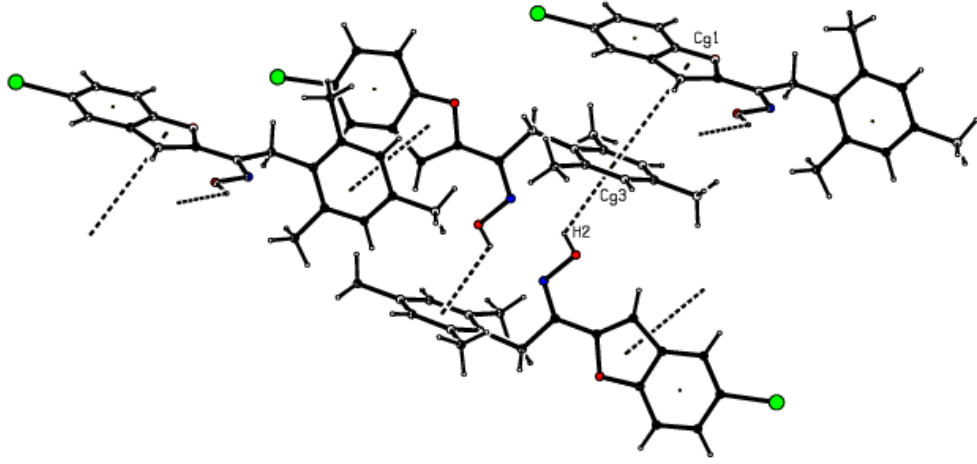


Şekil 5.2 B1'in moleküller arası O-H...N ve molekül içi C-H-O hidrojen bağı sonucu oluşan sentrosimetrik dimer yapısı.



Şekil 5.3 B1'in O-H...N ve C-H-O etkileşimi sonucu oluşan moleküler paketlenme düzeninin b eksenini boyunca görünümü.

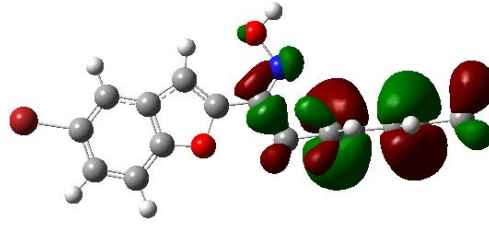
Bileşiğin $\pi - \pi$ staking [$\text{Cg1} \dots \text{Cg3}^b = 4,0336 \text{ \AA}$, Cg1 Furan halkasının merkezi; Cg3 Mesitil halkasının merkezi; simetri kodu: $x, 1/2-y, -1/2+z$] ve O-H- π [$\text{O2-H2} \dots \text{Cg3}^a$] halka etkileşimleri sonucunda 1D supramoleküler yapı oluşmaktadır (Şekil 5.4).



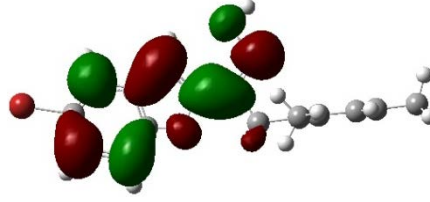
Şekil 5.4 B1'in kristal yapısının $\pi - \pi$ ve O-H- π etkileşimleriyle oluşan 1D supramoleküler yapısı.

X-ışını kırınımı ile elde edilen geometrik parametreler ile optimizasyon sonucu elde edilen geometrik parametreler Tablo 4.2 de karşılaştırılmıştır. Karşılaştırma sonuçlarından da görüldüğü gibi kristalografik sonuçlarla deneysel sonuçlar birbirleriyle uyum içindedir. Bu sonuçlardan molekülün geometrisinin kristal yapı içerisinde fazla değişime uğramadığı ve kararlı bir yapıda olduğu söylenebilir.

B1'in enerji gap değeri B3LYP/6-311G (d,p) yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. En yüksek elektronik enerji 95. orbitaldedir. Mesitil halkası ve oksim grubuna doğru uzanmış olup enerjisi -6,03 eV değerindedir. Aynı şekilde en düşük enerji 96. orbitaldedir ve benzofuran halkasına doğru uzanmış olup enerjisi -1,59 eV değerindedir (Şekil 5.5). HOMO ve LUMO enerji gap değeri bu sonuçlara bağlı olarak -4,44 eV olup bu sonuç molekülün yüksek kararlılıkta ve düşük reaktivitede olduğunu gösterir. B1'in hesaplanan enerji değerleri, dipol momenti, orbital enerji değerleri ve kimyasal reaktivite değerleri Tablo 4.4'de verilmiştir.



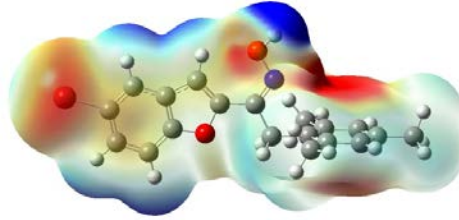
HOMO



LUMO

Şekil 5.5 B1'in moleküler orbital yüzeyleri.

B1'in moleküler elektrostatik potansiyel negatif bölge mesitil halkası civarında ve oksijen atomları ve oksim grubu civarında toplanmıştır. Bu bölge molekül içi ve molekül dışı hidrojen bağlarının olduğu bölgeyi göstermektedir. Maksimum pozitif bölge hidrojen atomları civarında toplanmış olup bu bölge nükleofilik atak bölgesidir (Şekil 5.6).

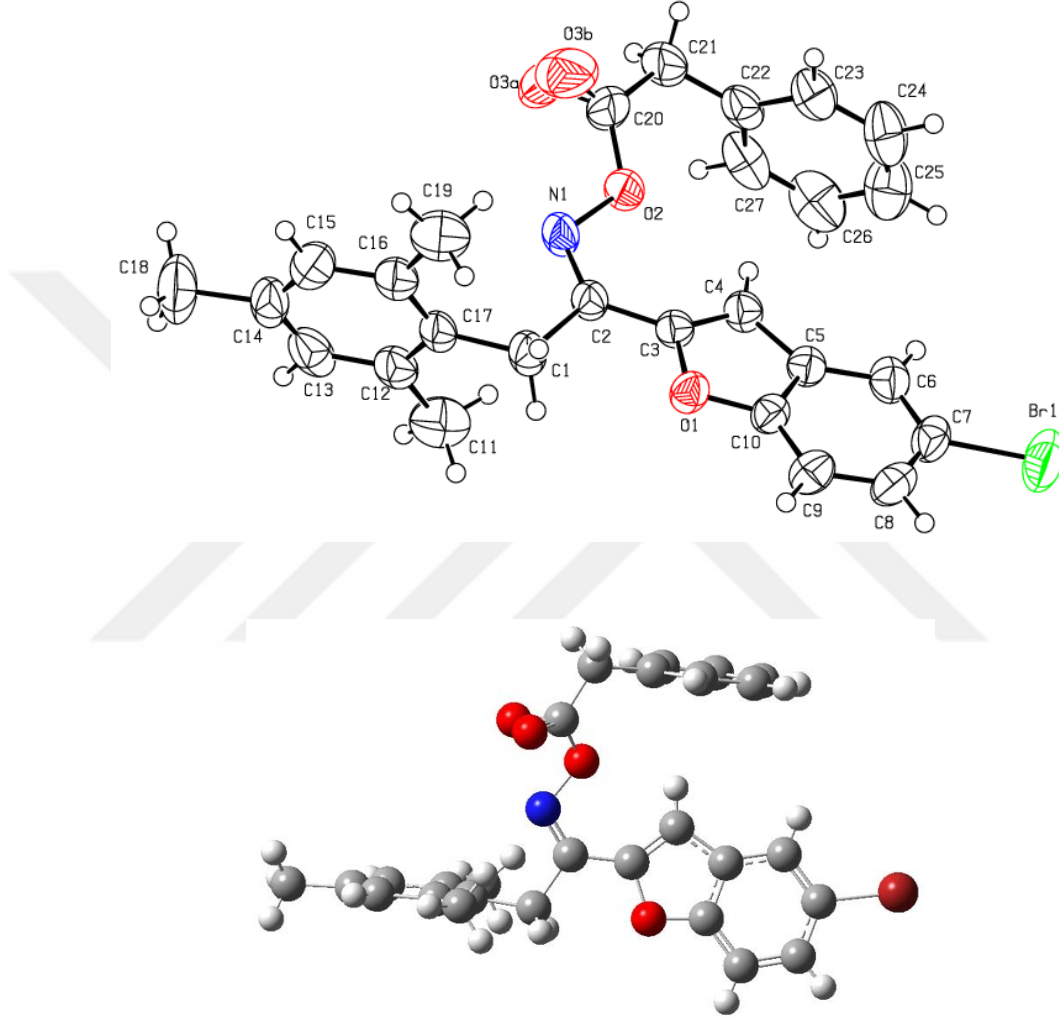


Şekil 5.6 B1'in moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyi.

B1'in IR titreşim frekans değerleri gaussian programı B3LYP/6-311G methodu kullanılarak hesaplanmıştır. Hesaplanan değerler Tablo 4.5'de görülmektedir. Titreşim frekansları hesaplamasında 9 titreşim modu analiz edilmiş ve bulunan sonuçların literatürde verilen değerlerle uyum içinde olduğu görülmüştür (Singh, 2006).

C-H titreşim frekansı değerleri 3000 ile 4000 cm^{-1} arasında hesaplanmıştır. C=N titreşim frekansı değeri 1659,69 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. 1000 cm^{-1} den düşük olan titreşim frekansları daha çok düzlem dışı gerilmeleri göstermektedir.

5.1.2 1-(5-Bromobenzofuran-2-il)-2-mezitiletanon O-fenilasetiloksim (B2)



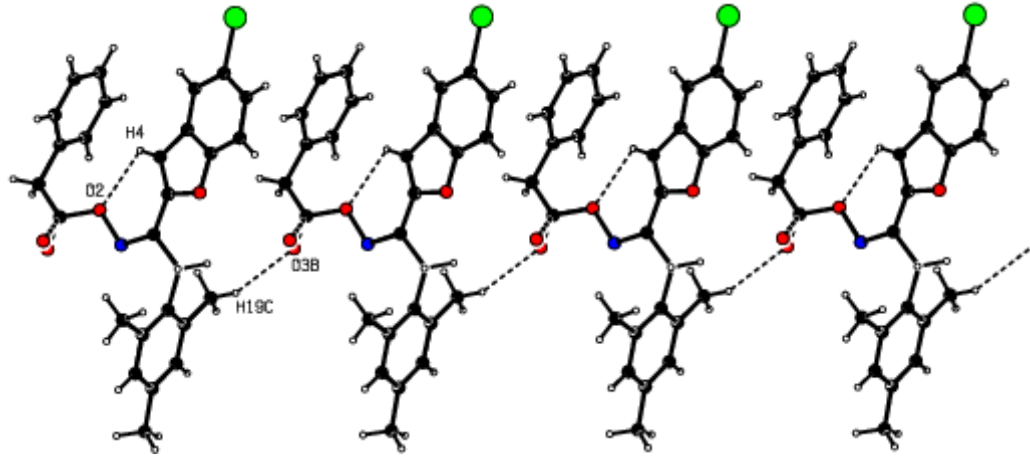
Şekil 5.7 B2'nin %50 olasılık düzeyinde çizilmiş termal elipsoit görünümü (Farrugia, 1997), (b) Bileşiğin en uygun konformasyonunun optimize edilmiş geometrisi.

1-(5-Bromobenzofuran-2-il)-2-mezitiletanon O-fenilasetiloksim bileşiğinin moleküler yapısı Şekil 5.7'de gösterildiği gibidir. Kristal yapısının birim hücre içindeki kartezyen koordinatları ve termal doğrultuya bağlı yerdeğiştirme parametreleri Tablo A1.2'de verilmiştir. Benzofuran halka sisteminin Br1-C5, O1-C1, O1-C8 bağ uzunlukları, Br1-C5-C4, N1-C9-C1, O2-N1-C9 bağ açıları gibi

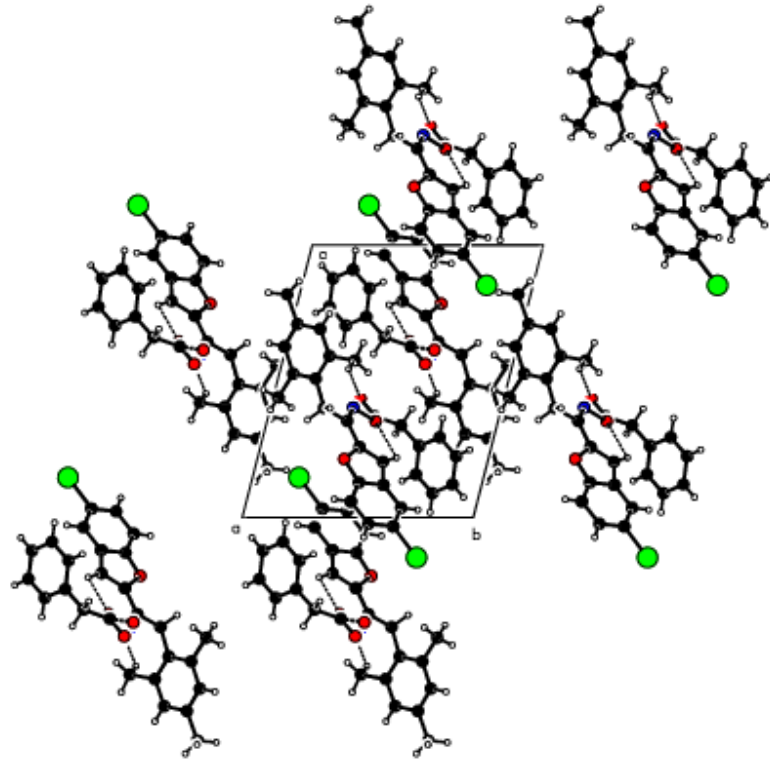
geometrik parametreleri literatürdeki çalışmalarla benzerlik göstermektedir (Arici ve diğer., 2004, Yilmaz ve diğer., 2005). Bileşikte benzofuran halka sistemini mesitil halkasına bağlayan grup oksim ester grubudur. B2 de B1’de olduğu gibi oksim türevi olarak adlandırılabilir. Bileşik ketoksim yapısında ve Z konformasyonundadır. B1 ve B2 arasındaki grupların farklılığından dolayı bileşiklerin bazı torsiyon açıları karşılaştırıldığında farklılık göstermektedir. B2’nin B1’den farklı kısmı her iki halkayı da bağlayan grubun farklı olmasıdır. B1’in oksim grubu civarındaki torsiyon açıları C19-C10-C11-N1 -2,6(4) Å, C1-C9-N1-O2 -0,2 (4) Å, O1-C1-C9-C10 0,9(4) Å iken, B2’nin oxime ester grubu civarındaki torsiyon açıları C1-C2-C17-N1 12,8(4) Å, C2-C3-N1-O2 2,1(4) Å, O1-C1-C2-C3 -12,2 Å dur. Oxime ester grubu moleküle C2 atomuyla bağlanmış buradaki C1-C2-C3 bağ açısı 117,0(2)° olup B1 ile benzerlik içindedir. B1 ve B2’nin aynı bölgedeki bağ uzunlukları ve bağ açıları tipik olarak benzerdir. Seçilmiş bağ uzunlukları, bağ açıları, torsiyon açıları değerleri Tablo 4.7’de verilmiştir.

Bileşikteki benzofuran halka sistemi ve diğer halka grupları hemen hemen düzlemseldir. Benzofuran halka sisteminden maksimum sapma gösteren atom 0,029(2) Å ile C4 atomudur. Mesitil grup da düzlemsel olup maksimum sapma gösteren atom 0,015(2) Å C17 olup benzofuran halka sistemiyle arasındaki dihedral açı 78,47(12)°’dir. Bileşikteki diğer düzlemsel grup fenil halkası grubudur ve halkadan maksimum sapma gösteren atom 0,013(3) Å ile C23 atomudur. Benzofuran halka sisteminin fenil halka sistemi arasındaki dihedral açı 80,23(11)° iken, mesitil grupla fenil halkası arasındaki dihedral açı 3,26(15)° dir. Yani mesitil grup ve fenil grup hemen hemen aynı düzlemdedir.

B2’nin kristal yapısında moleküller arası C19–H19C...O3B^a hidrojen bağıyla *b* eksenini boyunca bir boyutlu sonsuz zincir yapısı oluşmaktadır (Şekil 5.8). Molekülün paket yapısı moleküller arası C19–H19C...O3B^b hidrojen bağı ve molekül içi C4–H4...O2 hidrojen bağıyla oluşmaktadır (Şekil 5.9).



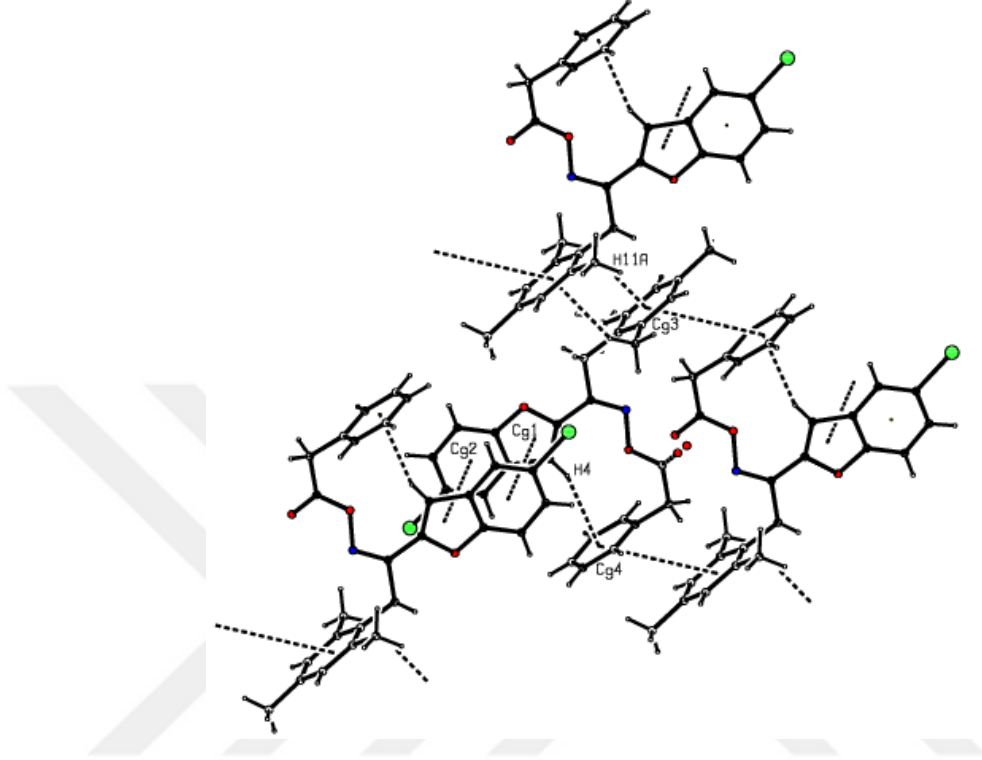
Şekil 5.8 B2'nin moleküller arası ve molekül içi C-H...O hidrojen bağlarıyla *b* eksenini boyunca sonsuz bir boyutlu zincir yapısı.



Şekil 5.9 B2'in C-H...O hidrojen bağları sonucu oluşan moleküler paketlenme düzeninin *c* eksenini boyunca görünümü.

Bileşiğin iki tane $\pi - \pi$ staking [$\text{Cg1} \dots \text{Cg2}^e = 3,7118(15) \text{ \AA}$, Cg1 ve Cg2 sırasıyla benzofuran halka sisteminde furan ve benzen halkalarının merkezi; simetri kodu: 1-x,1-y,2-z], [$\text{Cg3} \dots \text{Cg4}^f = 4,3467(19) \text{ \AA}$, Cg3 ve Cg4 sırasıyla (C12-C17) ve

(C22-C27) benzen halkalarının merkezi; simetri kodu: 2-x,1-y,1-z] ve iki tane C-H... π [C4-H4...Cg4, C11-H11A...Cg3] halka etkileşimleri sonucunda 2D supramoleküler yapı oluşmaktadır (Şekil 5.10).

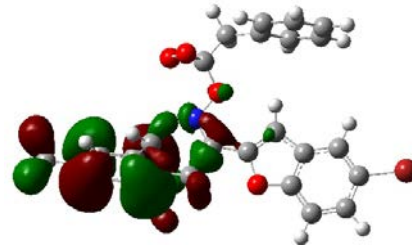


Şekil 5.10 B2'nin kristal yapısının $\pi - \pi$ ve C-H- π etkileşimleriyle oluşan 2D supramoleküler yapısı.

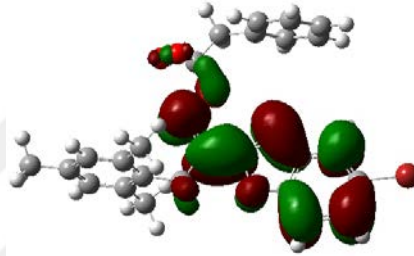
X-ışını kırınımı ile elde edilen geometrik parametreler ile optimizasyon sonucu elde edilen geometrik parametreler Tablo 4.7'de karşılaştırılmıştır. Karşılaştırma sonuçlarından da anlaşılacağı gibi kristalografik sonuçlarla hesapsal sonuçlar uyum içindedir. Buradan molekülün geometrisinin kristal yapı içerisinde fazla değişime uğramadığı söylenebilir.

B2'nin enerji gap değeri B3LYP/6-311G (d,p) yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. En yüksek elektronik enerji 130. orbitaldedir ve mesitil halkasına doğru uzanmış olup enerjisi -5,97 eV değerindedir. Aynı şekilde en düşük enerji 131. orbitaldedir ve benzofuran halkasına doğru uzanmış olup enerjisi -1,81 eV değerindedir (Şekil 5.11). HOMO ve LUMO enerji gap değeri bu sonuçlara bağlı olarak -4,16 eV olup bu sonuç molekülün yüksek kararlılıkta ve düşük reaktivitede

olduğunu gösterir. B2'nin hesaplanan enerji değerleri, dipol momenti, orbital enerji değerleri ve kimyasal reaktivite dğerleri Tablo 4.9'de verilmiştir.



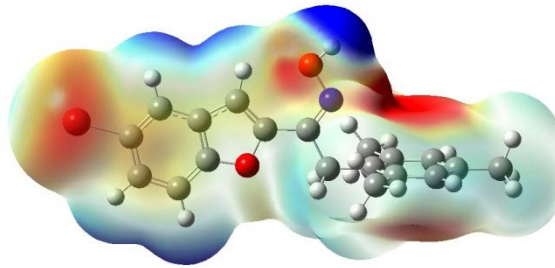
HOMO



LUMO

Şekil 5. 11 B2'in moleküler orbital yüzeyleri.

B2'nin MEP yüzeyinde negatif bölge mesitil halkası civarında ve oksijen atomları ve oksim ester grubu civarında toplanmıştır. Bu bölge molekül içi ve molekül dışı hidrojen bağlarının olduğu bölgeyi göstermektedir. Maksimum pozitif bölge hidrojen atomları civarında toplanmıştır ve bu bölge nükleofilik atak bölgesidir (Şekil 5.12).



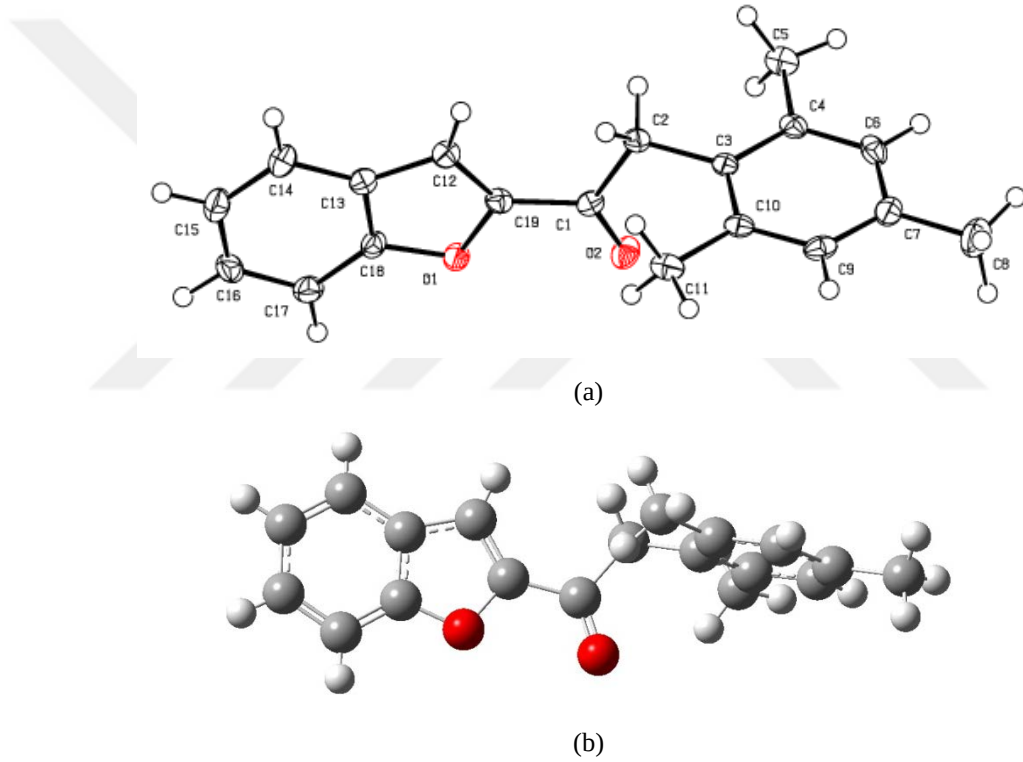
Şekil 5.12 B2'in moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyi.

B2'nin IR titreşim frekans değerleri gaussian programı B3LYP/6-311G methodu kullanılarak hesaplanmıştır. Hesaplanan değerler Tablo 4.10'da görülmektedir. Titreşim frekansları hesaplamasında 10 titreşim modu analiz edilmiş ve bulunan

sonuçların literatürde verilen değerlerle uyum içinde olduğu görülmüştür (Singh, 2006).

C-H titreşim frekansı değerleri 3000 ile 4000 cm^{-1} arasında hesaplanmıştır. C=N titreşim frekansı değeri 1680,90 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. C=O titreşim frekansı değeri 1437,89 cm^{-1} , N-O titreşim frekansı değeri 949,01 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. 1000 cm^{-1} den düşük olan titreşim frekansları daha çok düzlem dışı gerilmeleri göstermektedir. Bileşiğin C-H bükülme frekansı değeri 1162,17 cm^{-1} 'dir.

5.1.3 (1-Benzofuran-2-il)-2-mezitiletanon (B3)



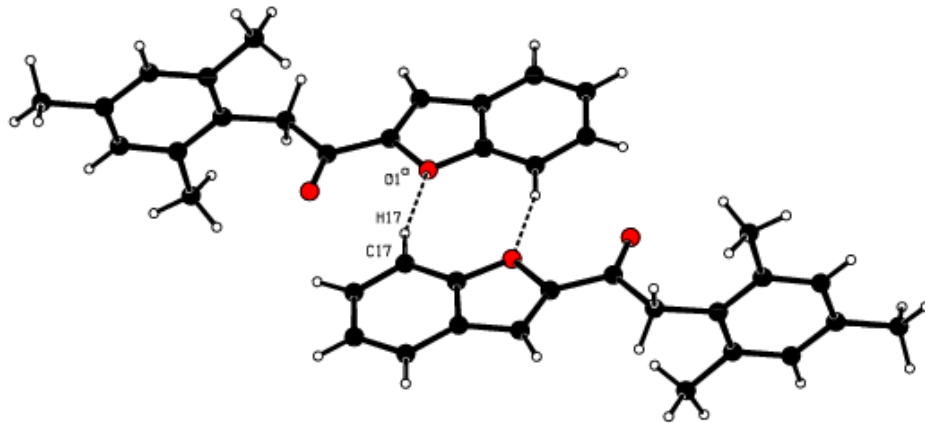
Şekil 5.13 (a) B3'ün %50 olasılık düzeyinde çizilmiş termal elipsoit görünümü (Farrugia, 1997), (b) Bileşiğin en uygun konformasyonunun optimize edilmiş geometrisi.

(1-Benzofuran-2-il)-2-mezitiletanon bileşiğinin moleküler yapısı Şekil 5.13'de gösterildiği gibidir. Kristal yapısının birim hücre içindeki kartezyen koordinatları ve termal yöne bağlı yer değiştirme parametreleri Tablo A1.3'de verilmiştir. Bağ uzunlukları, bağ açıları, torsiyon açıları değerleri Tablo 4.12'de verilmiştir. $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_2$ bileşiğindeki benzofuran halka sistemi düzlemsel olup mesitil gruba asetil grup aracılığıyla bağlıdır. Asetil grup C1-C19 bağı civarında ikiye katlanmış olup

O2-C1-C19-O1 ve C1-C19-C2-C12 torsiyon açıları sırasıyla -0,7(2) ve -2,3(2) değerlerindedir. Bu değerler literatürdeki değerle uyum içindedir (Arıcı ve diğer, 2004). Bileşiğin daha önce datası toplanmış ve elde edilen kristalografik sonuçlar yayınlanmış ancak bileşiğin datası Oxford difraktometresiyle düşük sıcaklıkta tekrar toplanmıştır.

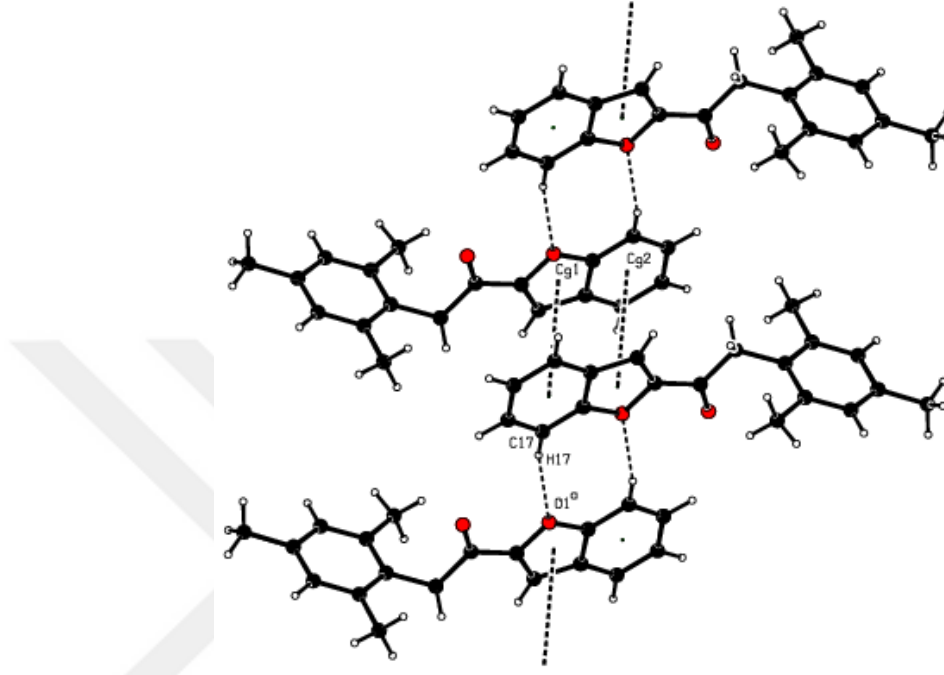
Bileşikte benzofuran halka sistemi düzlemsel olup maksimum sapma gösteren atomlar C19 ve C13 olup sırasıyla 0,018(1) Å, -0,017(1) Å değerindedir. Mesitil grup da hemen hemen düzlemsel olup maksimum sapma gösteren atomlar C6 ve C7 olup sırasıyla -0,005(19) Å, 0,005(1) Å değerindedir. Her iki grup arasındaki dihedral açı 87,45(6)°'dir. Bu değer literatürdeki değerle uyum içindedir (Arıcı ve diğer, 2004).

Bileşiğin inversiyon merkezi civarında C17-H17-O1^a moleküllerarası hidrojen bağı (a=-x, 1-y, 1-z) aracılığıyla sentrosimetrik dimer yapısı oluşmaktadır (Şekil 5.14). Bu dimerik yapıda, Bernstein graph-set notasyonu (Bernstein,Davis, Shimoni ve Chang, 1995) ile $R_2^2(8)$ halkamsı şekillenim görülmektedir. Molekülün paket yapısı molekül arası hidrojen bağıyla kararlı yapıda olup *a* eksenini boyuncadır (Şekil 5.16).

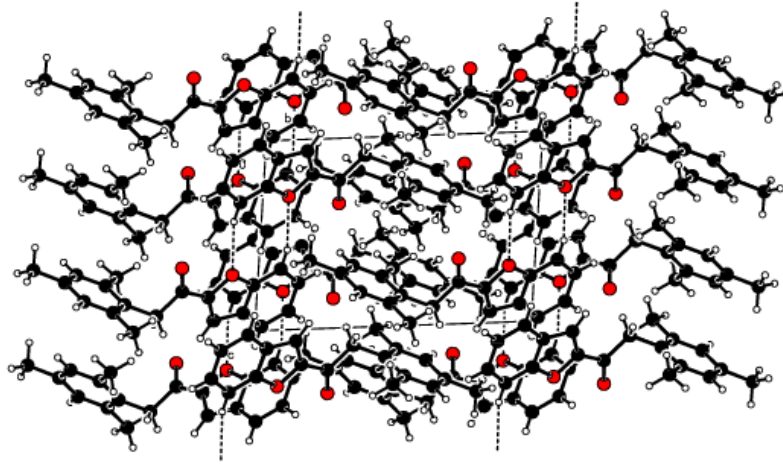


Şekil 5.14 B3'ün moleküller arası C17-H17...O1^a hidrojen bağı sonucu oluşan sentrosimetrik dimer yapısı.

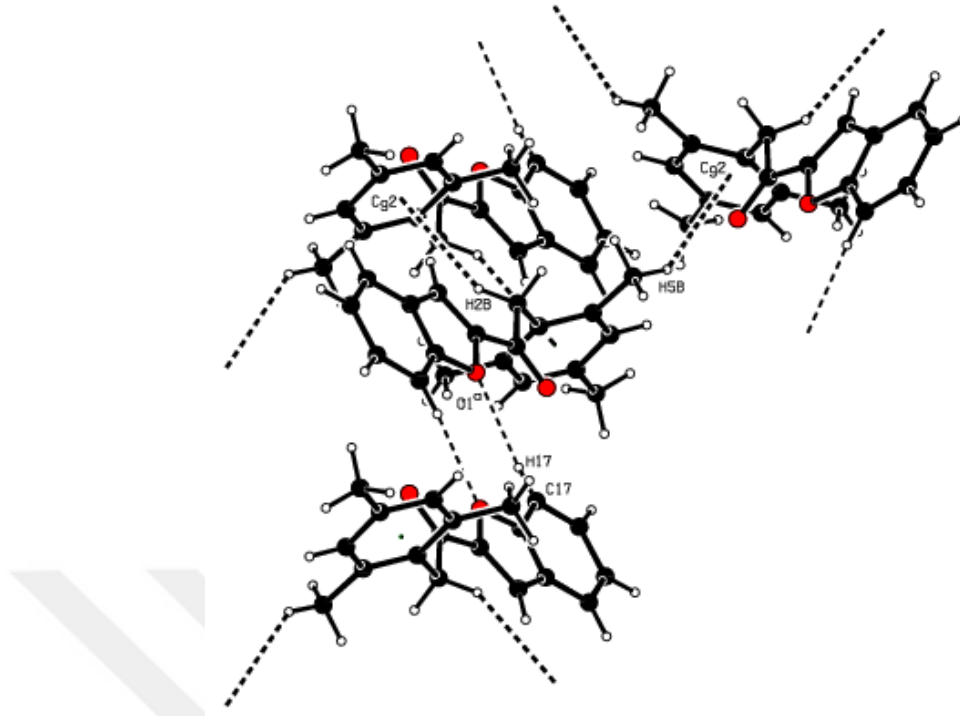
Bileşiğin $\pi - \pi$ staking $[Cg1 \dots Cg2^b = 3,9024(9) \text{ \AA}$, Cg1 Furan halkasının merkezi; Cg2 mesitil halkasının merkezi; simetri kodu: $x,1-y,-z]$ ve C-H...O etkileşimleri sonucu 1D supramoleküler yapı oluşmaktadır (Şekil 5.11).



Şekil 5.15 B3'ün kristal yapısının $\pi - \pi$ ve C-H- O etkileşimleriyle oluşan 1D supramoleküler yapısı.



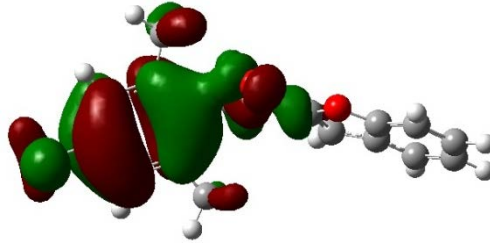
Şekil 5.16 B3'ün C-H..O hidrojen bağıyla oluşan a eksenindeki paketlenme düzeni. Kesik çizgilerle gösterilen hidrojen bağıdır.



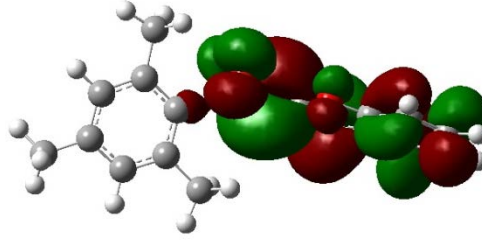
Şekil 5.17 B3'ün C-H... π ve C-H...O etkileşimlerinin gösterimi.

X-ışını kırınımı ile elde edilen geometrik parametreler ile optimizasyon sonucu elde edilen geometrik parametreler Tablo 4.12' de karşılaştırılmıştır. Karşılaştırma sonuçlarından da anlaşılacağı gibi kristalografik sonuçlarla hesapsal sonuçlar uyum içindedir. Buradan molekülün geometrisinin kristal yapı içerisinde fazla değişime uğramadığı söylenebilir.

B3'ün enerji gap değeri B3LYP/6-311G(d, p) yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. En yüksek elektronik enerji 74. orbitaldedir ve enerjisi -6,002 eV değerindedir (Şekil 5.18). Aynı şekilde en düşük enerji 75. orbitaldedir ve enerjisi -1,864 eV değerindedir. HOMO ve LUMO enerji gap değeri bu sonuçlara bağlı olarak -4,138 eV olup bu sonuç molekülün yüksek kararlılıkta ve düşük reaktivitede olduğunu gösterir. B3'ün hesaplanan enerji değerleri, dipol moment, orbital enerji değerleri ve kimyasal reaktivite tanımı Tablo 4.14'de verilmiştir.



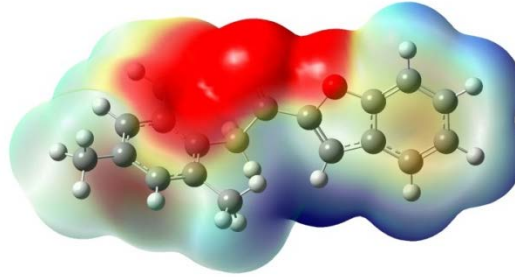
HOMO



LUMO

Şekil 5. 18 B3'ün moleküler orbital yüzeyleri.

B3'ün MEP yüzeyinde negatif bölge oksijen atomları civarında toplanmıştır. Bu bölge molekül içi ve molekül dışı hidrojen bağlarının olduğu bölgeyi göstermektedir. Maksimum pozitif bölge benzofuran halkası civarında ve bu bölge nükleofilik atak bölgesidir (Şekil 5.19).

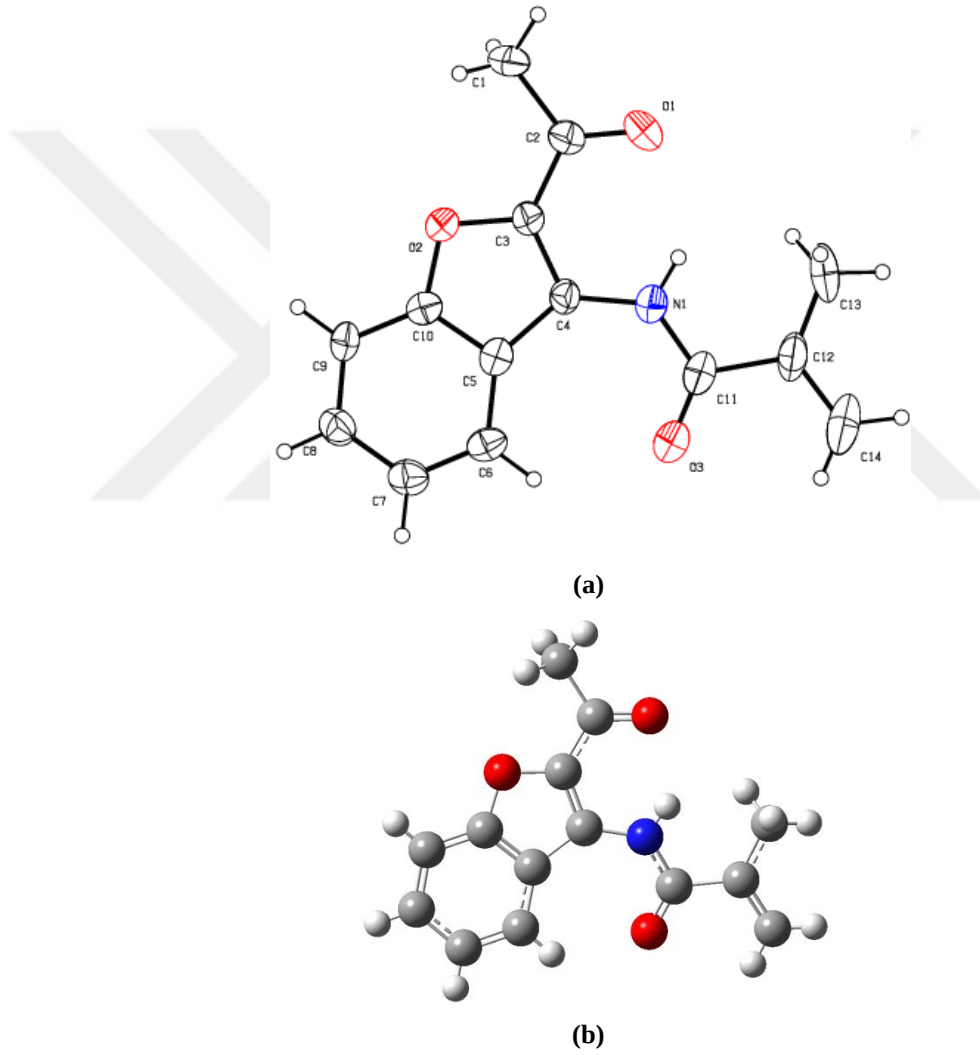


Şekil 5.19 B3'ün moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyi.

B4'ün IR titreşim frekans değerleri gaussian programı B3LYP/6-31G methodu kullanılarak hesaplanmıştır. Hesaplanan değerler Tablo 4.15'de görülmektedir. Titreşim frekansları hesaplamasında 10 titreşim modu analiz edilmiş ve bulunan sonuçların literatürde verilen değerlerle uyum içinde olduğu görülmüştür (Singh, 2006).

C-H titreşim frekansı değerleri 3000 ile 4000 cm^{-1} arasında hesaplanmıştır. C=O titreşim frekansı değeri 1765,83 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. C=C ve C= Br titreşim frekansı değerleri sırasıyla 1593,50 cm^{-1} ve 1095,18 cm^{-1} 'dir. 1000 cm^{-1} den düşük olan titreşim frekansları daha çok düzlem dışı gerilmeleri göstermektedir. Bileşiğin C-H bükülme frekansı değeri 1227,05 cm^{-1} 'dir.

5.1.4 N-(2-asetil-benzofuran-3-yl)metakrilamid (B4)

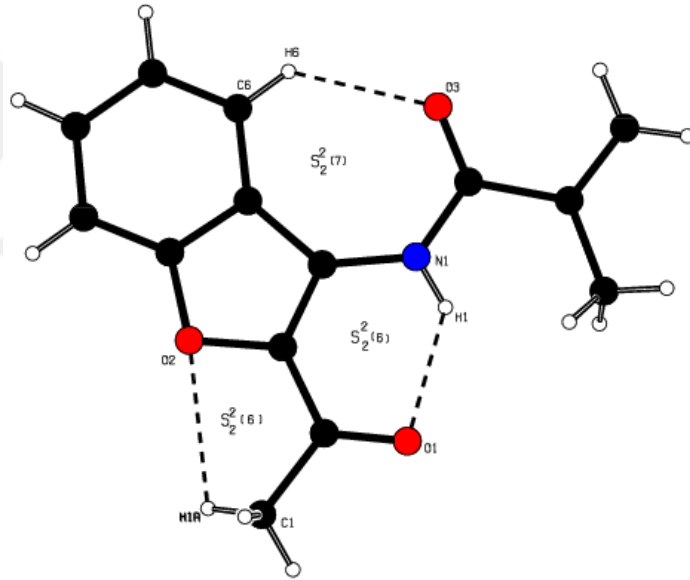


Şekil 5.20 B4'ün %50 olasılık düzeyinde çizilmiş termal elipsoit görünümü (Farrugia, 1997), (b) Bileşiğin en uygun konformasyonunun optimize edilmiş geometrisi.

N-(2-asetil-benzofuran-3-yl)metakrilamid bileşiğinin moleküler yapısı şekil 5.20'de gösterildiği gibidir. Kristal yapısının birim hücre içindeki kartezyen

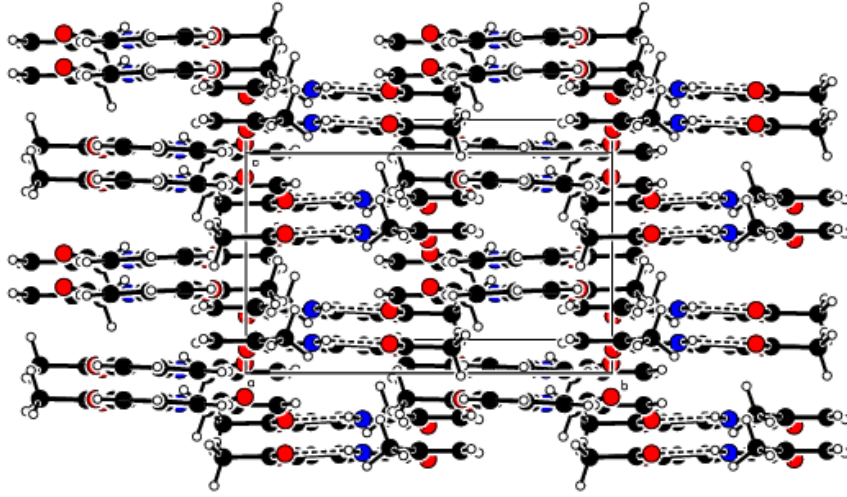
koordinatları ve termal yöne bağlı yer değiştirme parametreleri Tablo A1.4’de verilmiştir. Bileşiğin seçilmiş bağ uzunlukları, bağ açıları, torsiyon açıları değerleri Tablo 4.17’de verilmiştir. Bileşik 4’ün de diğer bileşiklerle ortak tarafı benzofuran halka grubu içermesidir. Bileşik hemen hemen düzlemseldir. Halka sistemi düzleminden maksimum sapma gösteren atom 0,012 (10) Å değeriyle C8 atomudur.

Bileşikte moleküller arası hidrojen bağı bulunmayıp molekül içi hidrojen bağı mevcuttur (Tablo 4.18). Molekül içi etkileşimlerle Bernstein Graph set notasyonu ile ifade edilebilecek üç farklı halkasal yapı oluşmaktadır (Şekil 5.21). Birinci halkasal yapı N1-H1...O1 arasında oluşan 6 üyeli $S_2^2(6)$ halkası, ikincisi C1-H1A...O2 arasında oluşan 6 üyeli $S_2^2(6)$ halkası, üçüncüsü C6-H6-...O3 arasında oluşan 7 üyeli $S_2^2(7)$ halkasıdır.

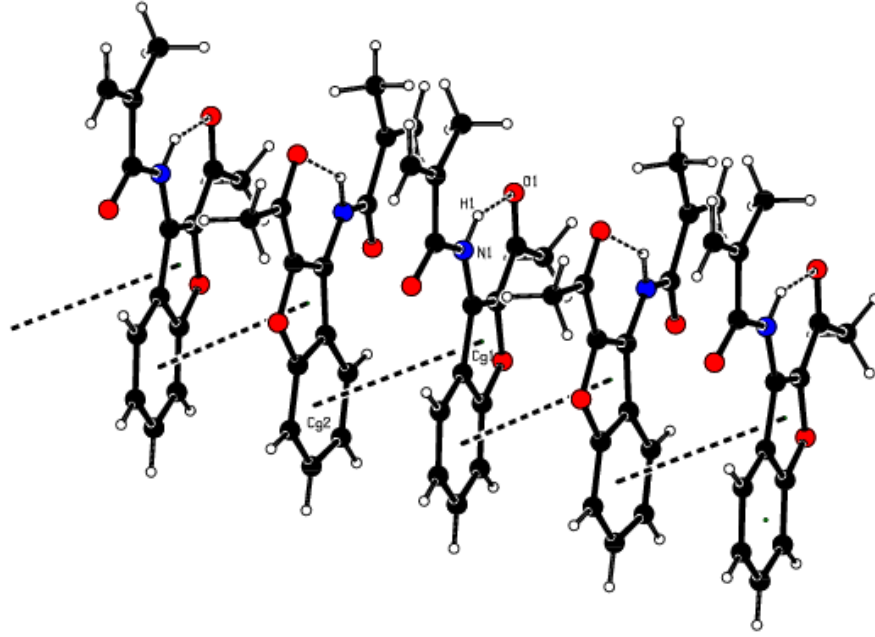


Şekil 5.21 B4'ün molekül içi hidrojen bağlarının gösterimi. Kesikli çizgiler hidrojen bağlarını göstermektedir.

Molekülün paketlenme düzeni C-H...O hidrojen bağıyla *a* eksenine doğrultusunda olmaktadır (Şekil 5.22). (x,y,z) orijinli molekülün furan halkası ile (x,1/2-y,-1/2+z) orijinli molekülün benzen halkası arasında π - π etkileşmesi bulunmaktadır. Halka merkezleri arasındaki uzaklık 3,764(5) Å'dur. Bu etkileşmeyle *b* eksenine doğrultusunda 1 boyutlu (1D) supramoleküler yapı ortaya çıkmaktadır (Şekil 5.23).



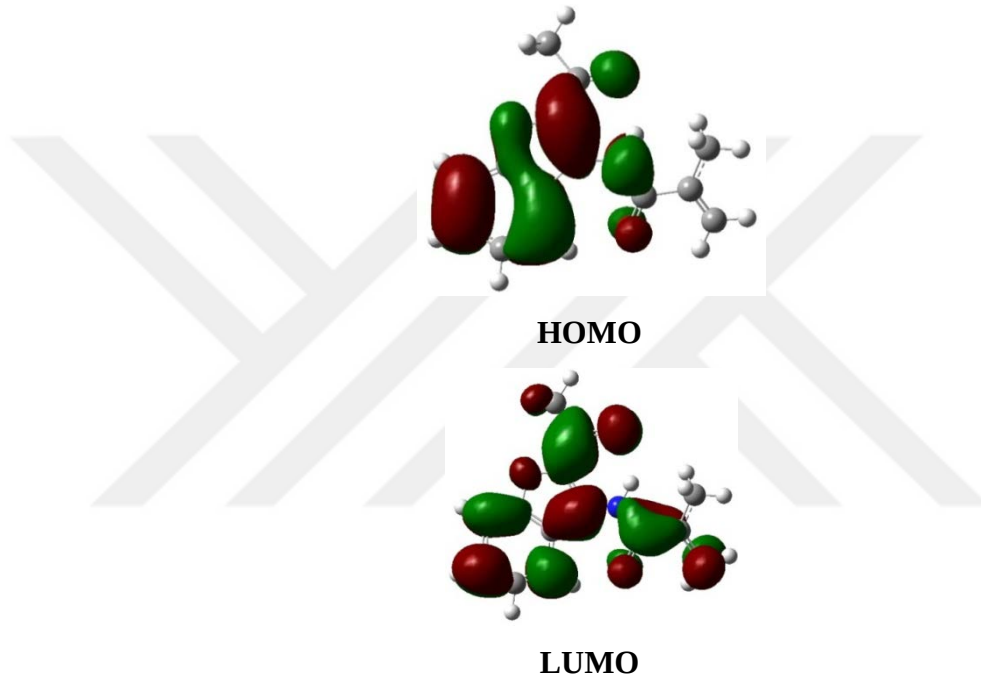
Şekil 5.22 B4'ün molekül içi C-H...O hidrojen bağıyla oluşan a eksenindeki paketlenme düzeni. Kesik çizgilerle gösterilen hidrojen bağıdır.



Şekil 5.23 B4'ün kristal yapısının $\pi - \pi$ etkileşimleriyle oluşan 1D supramoleküler yapısı.

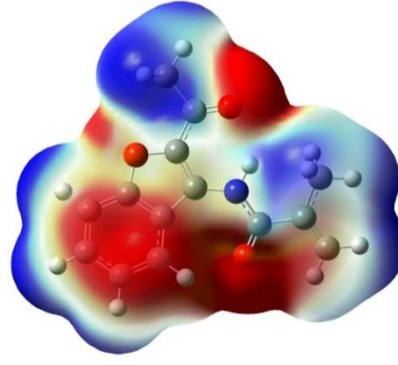
X-ışını kırınımı ile elde edilen geometrik parametreler ile optimizasyon sonucu elde edilen geometrik parametreler Tablo 4.17'de karşılaştırılmıştır. Karşılaştırma sonuçlarından da anlaşılacağı gibi kristalografik sonuçlarla hesapsal sonuçlar uyum içindedir. Buradan molekülün geometrisinin kristal yapı içerisinde fazla değişime uğramadığı söylenebilir.

B4'ün enerji gap değeri B3LYP/6-31G(d, p) yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. En yüksek elektronik enerji 64. orbitaldedir ve enerjisi -8,333 eV değerindedir. Aynı şekilde en düşük enerji 65. orbitaldedir ve enerjisi 1,780 eV değerindedir (Şekil 5.24). HOMO ve LUMO enerji gap değeri bu sonuçlara bağlı olarak -10,113 eV olup bu sonuç molekülün yüksek kararlılıkta ve düşük reaktivitede olduğunu gösterir. B4'ün hesaplanan enerji değerleri, dipol momenti, orbital enerji değerleri ve kimyasal reaktivite tanımı Tablo 4.19'da verilmiştir.



Şekil 5. 24 Bileşik 4'ün moleküler orbital yüzeyleri

B4'ün MEP yüzeyinde negatif oksijen atomları civarında toplanmıştır. Bu bölge molekül içi ve molekül dışı hidrojen bağlarının olduğu bölgeyi göstermektedir. Maksimum pozitif bölge ise hidrojen atomlarının bulunduğu bölgelere toplanmıştır ve bu bölge nükleofilik atak bölgesidir (Şekil 5.25).

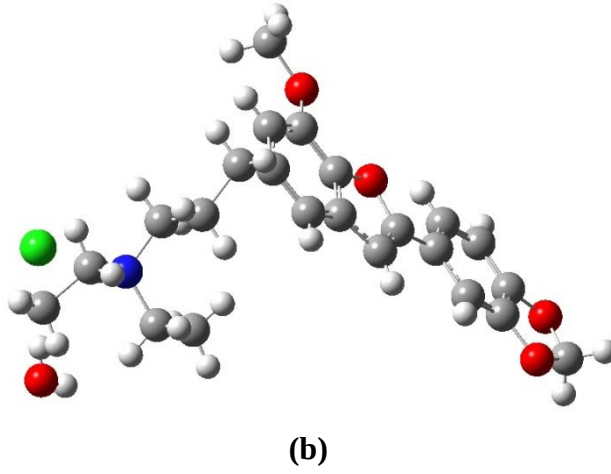
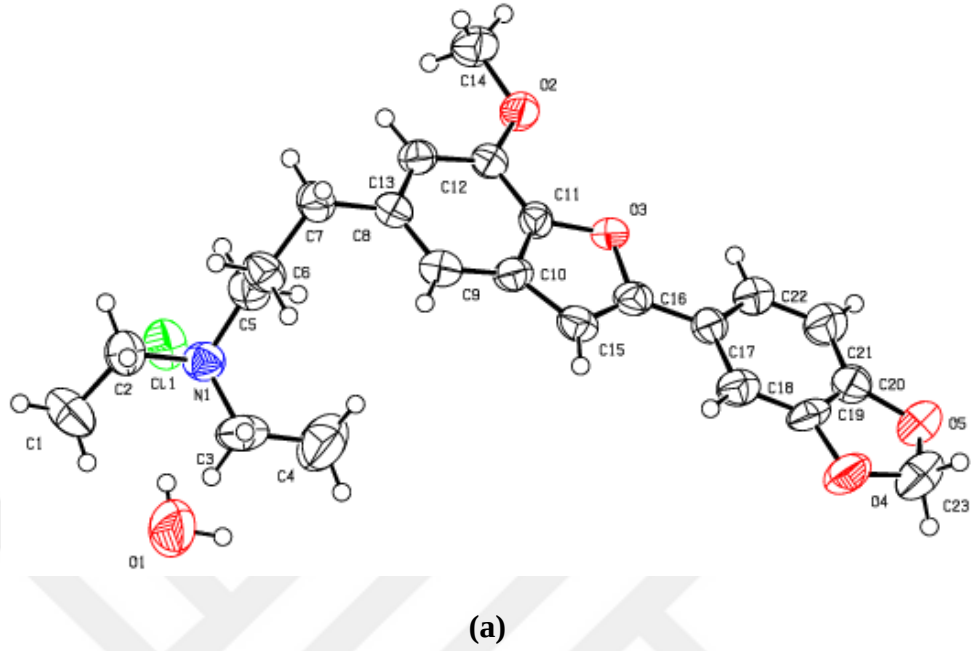


Şekil 5.25 B4'ün moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyi

Bileşik 4'ün IR titreşim frekans değerleri gaussian programı B3LYP/6-311G methodu kullanılarak hesaplanmıştır. Hesaplanan değerler Tablo 4.20'de görülmektedir. Titreşim frekansları hesaplamasında 12 titreşim modu analiz edilmiş ve bulunan sonuçların literatürde verilen değerlerle uyum içinde olduğu görülmüştür (Singh, 2006).

C-H titreşim frekansı değerleri 4000 ile 6000 cm^{-1} arasında hesaplanmıştır. C=O titreşim frekansı değeri 1869,65 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. C=C ortalama frekansı değerleri 1720,33 cm^{-1} dir. N-H titreşim frekans değeri 5824,51 cm^{-1} , C=N 1480,6 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. Bileşiğin C-H bükülme frekansı değeri 1363,46 cm^{-1} 'dir.

5.1.5 (3-[2-(1,3-benzodioksol-5-il)-7-metoksi-1-benzofuran-5-il] propil) dietilamine (B5)



Şekil 5.26 (a) B5'in %50 olasılık düzeyinde çizilmiş termal elipsoit görünümü (Farrugia, 1997), (b) Bileşiğin en uygun konformasyonunun optimize edilmiş geometrisi.

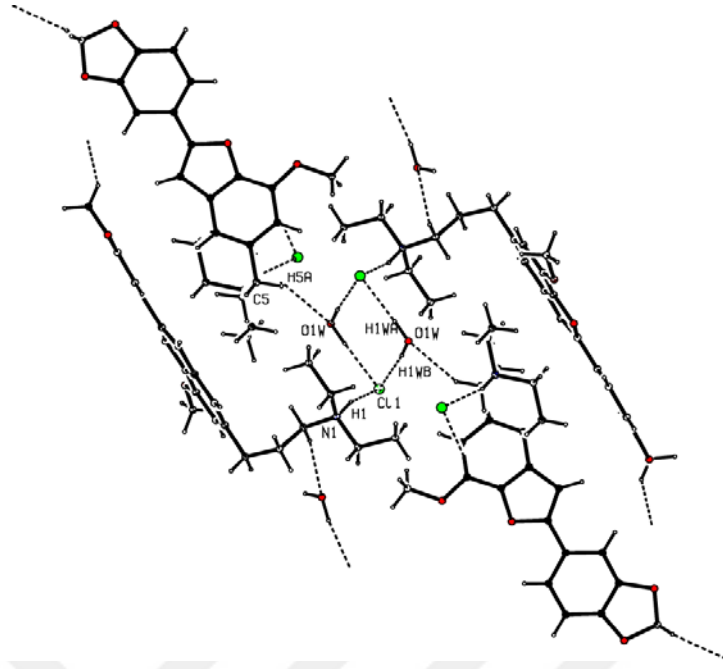
(3-[2-(1,3-benzodioksol-5-il)-7-metoksi-1-benzofuran-5-il] propil) dietilamin bileşiğinin moleküler yapısı Şekil 5.26'da gösterildiği gibidir. Kristal yapısının birim hücre içindeki Kartezyen koordinatları ve termal yöne bağlı yer değiştirme parametreleri Tablo A1.10'da verilmiştir. Seçilmiş bağ uzunlukları, bağ açıları, torsiyon açıları değerleri Tablo 4.22'de verilmiştir. Kristal yapısı incelenen molekül

benzofuran türevidir. Halka sistemi olarak benzofuran halka sistemi ve benzodioksol halka sistemini içermektedir. Her iki halka sistemi de düzlemseldir. Benzofuran halka sisteminden maksimum sapma gösteren atom -0,021(4)Å değeriyle C10 atomu, benzodioksol halka sisteminden maksimum sapma gösteren atom -0,058(6) Å değeriyle C23 atomudur. Her iki halka düzlemi arasındaki dihedral açı 7,38(14)°'dir.

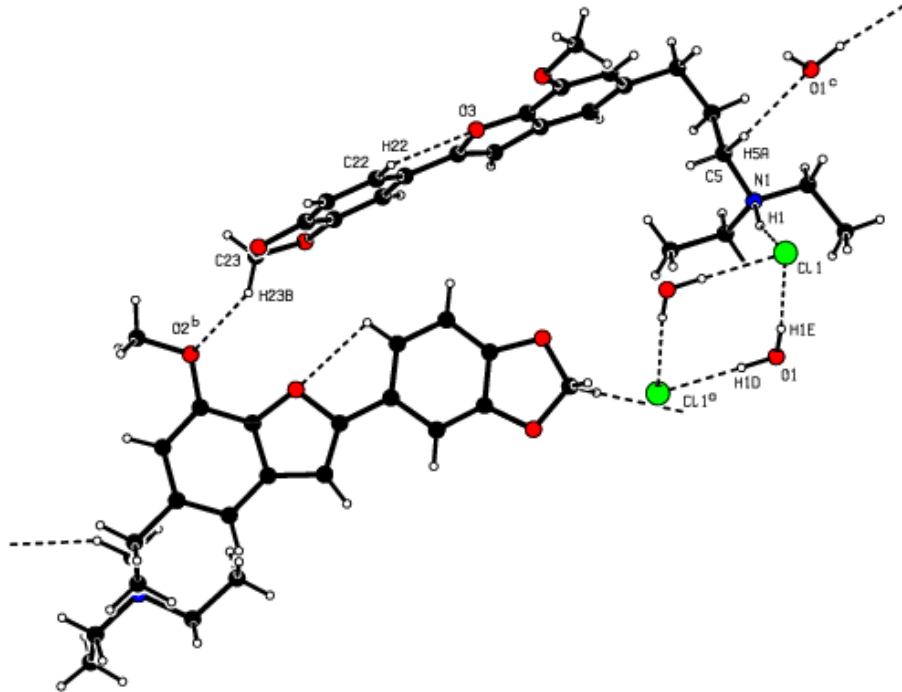
Kompleks bileşiğin kristal yapısında kristalografik olarak bağımsız bir su molekülü ve bir klor iyonu gözlenmiştir. Ayrıca bileşiğin kristal yapısı, $[C_{23}H_{28}NO_4]^+$ katyon organik molekülü ve su molekülüyle bir araya gelmiş anyon klor iyonunun oluşturduğu molekül ile ikiye ayrılmıştır. Hidrojen bağıyla oluşmuş klorid hidrat anyon molekülü $[(H_2O)Cl]^-$ N1-H1...Cl1 and O1W-H1WA...Cl1 molekül içi hidrojen bağlarıyla oluşturulmuştur.

Kristal yapıda molekül içi ve molekül dışı olmak üzere çok fazla hidrojen bağı ve etkileşim vardır (Tablo 4.23; Şekil 5.28). Molekül içi etkileşimlerle Bernstein Graph set notasyonu ile ifade edilebilecek bir halkasal yapı oluşmaktadır. Bu halkasal yapı C22-H22...O3 arasında oluşan 5 üyeli $S_2^2(5)$ halkasıdır. Molekül içi N1-H1...Cl1 ve moleküller arası O1-H1D...Cl1 etkileşimleriyle bifurcate (ikili çatallanmış) hidrojen bağı yapısı oluşmaktadır (Şekil 5.27). Bu yapı klor atomuna bağlanarak oluşur.

Kristal simetrisinden dolayı iki su molekülü ve iki klor iyonu güçlü molekül içi N1-H1...Cl1, O1W-H1WA...Cl1 bifurcate hidrojen bağlarıyla ve güçlü moleküller arası O1W-H1WB...Cl1 hidrojen bağıyla 101 yönünde 4 üyeli halka oluşturmaktadır.

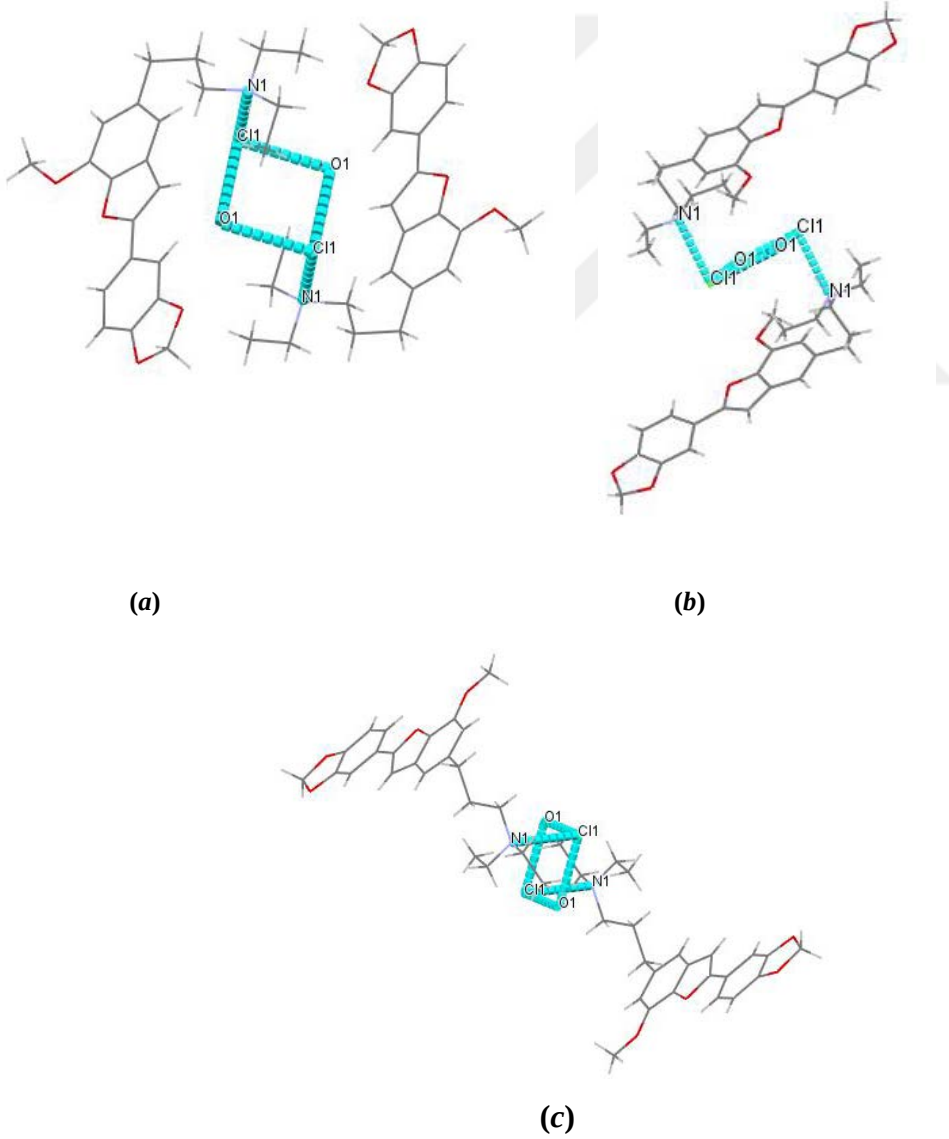


Şekil 5.27 B5'in inversiyon merkezi civarında moleküller arası C5-H5...O1W, O1W-H1WB...Cl hidrojen bağları ve molekül içi N-H...Cl, O1W-H1WA...Cl bağlarıyla sentrosimetrik dimer yapısının oluşumu.



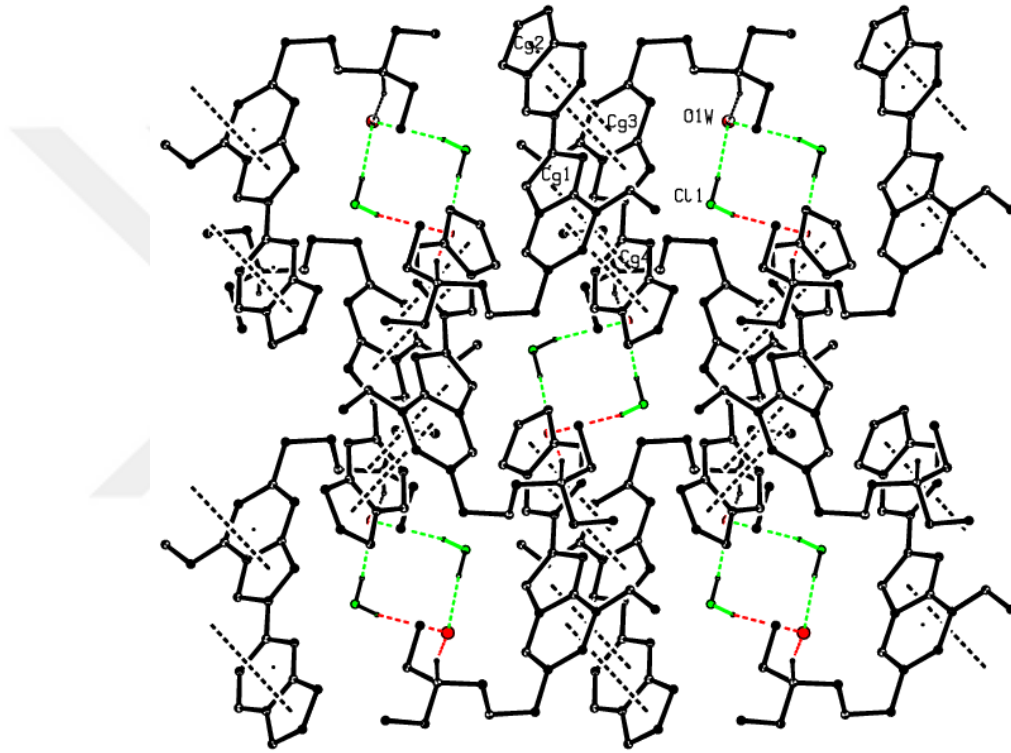
Şekil 5.28 B5'in molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarının gösterimi. Kesikli çizgiler hidrojen bağlarını göstermektedir.

Su molekülünün hidrojen atomunun Cl atomuna doğru olduğu açıkça görülmektedir. N-H...Cl ve O-H...Cl açıları sırasıyla $164(4)^\circ$ ve $174(4)^\circ$ 'dir [O-H...Cl = $172,1(2)^\circ$ J. Dai et al, 2007]. 4 üyeli halka içerisinde O-Cl-O açısı $77,6(2)^\circ$ iken Cl-O-Cl açısı $102,4(2)^\circ$ 'dir. Bu dört üyeli halka tetramer kümelerinden oluşmuştur (Şekil 5.29). 2 boyutlu supramoleküler yapılarda hidrojen bağlarıyla oluşturulan motifler tetramer, kare, üçgen, dikdörtgen olarak gruplandırılabilir. Molekülde O...Cl uzaklığı $3,2(2)$ Å'dur. N...Cl uzunluğu ise $3,113$ Å olarak bulunmuştur.



Şekil 5.29 Kristal yapıda *a*, *b*, *c* eksenini boyunca tetramer yapıların gösterimi.

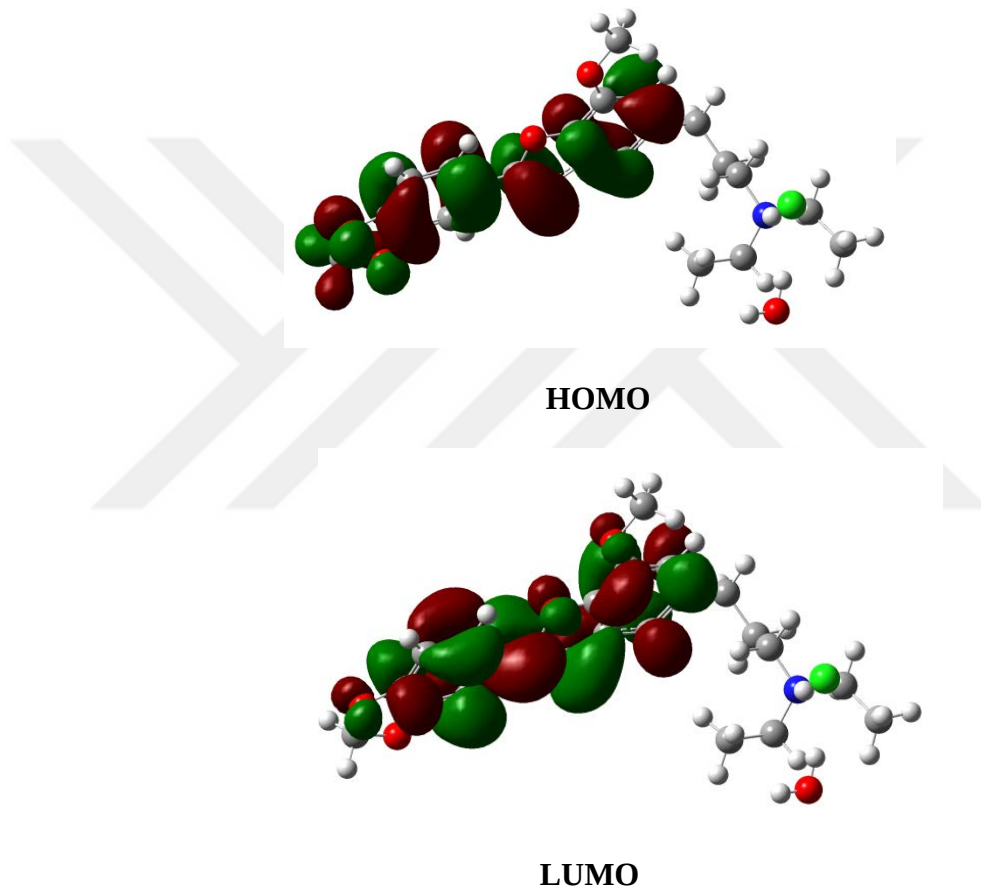
Güçlü molekül içi N1-H1..Cl1, O1-H1WA...Cl1 bifurcate hidrojen bağları ve güçlü moleküller arası O1W-H1WB...Cl1 hidrojen bağları ve π - π etkileşimleri [$\text{Cg1} \dots \text{Cg4}^f = 3,931 \text{ \AA}$, Cg1: furan halkasının merkezi (O3/C10/C11/C15/C16) ve $\text{Cg2} \dots \text{Cg3} = 3,857(3) \text{ \AA}$, Cg4: mesitil halkasının merkezi (C17-C22), simetri kodu (f) $x, 1/2-y, -1/2+z$, $\text{Cg2} \dots \text{Cg3} = 3,857(3) \text{ \AA}$, Cg2: benzoookso halkasının merkezi (O4/O5/C19/C20/C23) ve Cg3: mesitil halkasının merkezi (C8-C13)] kristal yapının paketlenmesinde sorumludur (Şekil 5.30).



Şekil 5.30 $\pi \dots \pi$ etkileşimleri ve hidrojen bağlarıyla kristal yapının paket düzleminde 2D supramoleküler yapının oluşumu. Hidrojenler gösterilmemiştir.

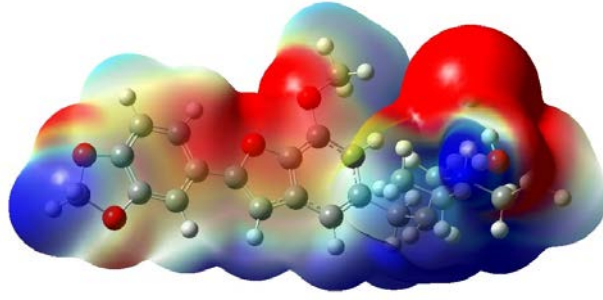
X-ışını kırınımı ile elde edilen geometrik parametreler ile optimizasyon sonucu elde edilen geometrik parametreler Tablo 4.22’de karşılaştırılmıştır. Karşılaştırma sonuçlarından da anlaşılacağı gibi kristalografik sonuçlarla hesapsal sonuçlar uyum içindedir. Buradan molekülün geometrisinin kristal yapı içerisinde fazla değişime uğramadığı söylenebilir.

B5'in enerji gap değeri B3LYP/6-311G(d,p) yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. En yüksek elektronik enerji 116. orbitaldedir ve enerjisi -5,63 eV değerindedir. Aynı şekilde en düşük enerji 117. Orbitaldedir ve enerjisi -1, 438 eV değerindedir (Şekil 5.31). HOMO ve LUMO enerji gap değeri bu sonuçlara bağlı olarak -4,192 eV olup bu sonuç molekülün yüksek kararlılıkta ve düşük reaktivitede olduğunu gösterir. B5'in hesaplanan enerji değerleri, dipol moment, orbital enerji değerleri ve kimyasal reaktivite tanımları Tablo 4.24'de verilmiştir.



Şekil 5. 31 B5'in moleküler orbital yüzeyleri.

B5'in MEP yüzeyinde negatif bölge benzofuran halkası ve klor atomu civarında toplanmıştır. Bu bölge molekül içi ve molekül dışı hidrojen bağlarının olduğu bölgeyi göstermektedir. Maksimum pozitif bölge ise hidrojen ve su molekülleri civarında toplanmıştır. bu bölge nükleofilik atak bölgesidir (Şekil 5.32).



Şekil 5.32 B5'in moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyi.

B5'in IR titreşim frekans değerleri gaussian programı B3LYP/6-311G methodu kullanılarak hesaplanmıştır. Hesaplanan değerler Tablo 4.25'de görülmektedir. Titreşim frekansları hesaplamasında 10 titreşim modu analiz edilmiş ve bulunan sonuçların literatürde verilen değerlerle uyum içinde olduğu görülmüştür (Singh, 2006).

C-H titreşim frekansı değerleri 3000 ile 4000 cm^{-1} arasında hesaplanmıştır. C=O titreşim frekansı değeri 1384,10 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. C=C ortalama frekansı değerleri 1659,75 cm^{-1} 'dir. N-H titreşim frekans değeri 2758,41 cm^{-1} , C=O 1384,10 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. Bileşiğin C-H bükülme frekansı değeri 1523,17 cm^{-1} 'dir.

KAYNAKLAR

- Aakeröy, C. B., Sinha, A. S., Epa, K. N., Chopade, P. D., Smith, M.M. ve Desper, J. (2013). Structural chemistry of oximes. *Crystal Growth Design*, 13, 2687–2695.
- Anuradha, G., Vasuki, G., Khan, I. A. Ve Kulkarni, M. V. (2012). Crystal and molecular structure of N-[2-(6-Methoxy-2-oxo-2H-Chromen-4-yl-Benzofuran-3-yl)- Benzamide. *Crystal Structure Theory and Applications*, 1, 107-113.
- Arıcı, C., Ülkü, D., Koca, M. ve Ahmedzade, M. (2004). 1-(1-Benzofuran-2- yl)-2-mesitylethanone. *Acta Crystallography*, E60, 941-942.
- Arnberg, L., Hovmöller, S. ve Westman, S. (1979). On the significance of ‘nonsignificant’ reflexions. *Acta Crystallographica*, A35(3), 497–499.
- Ayala, R., Martínez, J. M., Pappalardo, R. R. ve Marcos, E. S. (2003). Interaction of 2,4,6-tris(2-pyrimidyl)-1,3,5-triazine (TPymT) with CoX₂ (X = Cl, Br) in water: trapping of new self-assembled water–chloride/bromide clusters in a [Co(bpca)₂]⁺ host (bpca = bis(2- pyrimidylcarbonyl)amidate anion)[†]. *Journal Chemical Physic*, 119, 9538.
- Azaroff, V. L. (1955). Polarization correction for crystal-monochromatized X-radiation. *Acta Crystallography*. 8, 701.
- Barut, D. (2008). *Bazı oksalamid ve karbazol türevlerinin moleküler ve kristal yapı analizi*. Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.
- Becke, A. D. (1993). Density-functional thermochemistry. iii. the role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, 98(7), 5648–5652.

- Becke, A. D. (1996). Density-functional thermochemistry. iv. a new dynamical correlation functional and implications for exact-exchange mixing. *The Journal of Chemical Physics*, 104(3), 1040–1047.
- Berlepsch, P. (1996): Crystal structure and crystal chemistry of the homeotypes edenharterite (TlPbAs₃S₆) and jentschite (TlPbAs₂SbS₆) from Lengenbach, Binntal (Switzerland). 25.500. *Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, 76, 147-157.
- Bernstein, J., Davis, R.E., Shimoni, L., ve Chang, N. L. (1995). *Patterns in Hydrogen Bonding: Functionality and Graph Set Analysis in Crystals Angewandte. Chemie. Internationa. Edition*, 34, 1555–1573.
- Bertalosi, V., Gilli, G. ve Veronese, A. (1982). Structures of *E,E*-3-(*p*-tolylimino)-2-butanone oxime and *E,Z*-4-(*p*-tolylimino)-2,3-pentanedione 3-oxime. An X-ray crystallographic investigation on bonding in oximes. *Acta Crystallography B*, 38, 502–511.
- Binkley, J. S., Pople, J. A. ve Hehre, W. J. (1980). Self-consistent molecular orbital methods. 21. small split-valence basis sets for first-row elements. *Journal of The American Chemical Society*, 102(3), 939–947.
- Bogdal, D., Warzala, M. (2000). Microwave-Assisted Preparation of Benzo [b]furans under Solventless Phase-Transfer Catalytic Conditions. *Tetrahedron*, 56, 8769-8773.
- Born, M. ve Oppenheimer, R. (1927). Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der.*
- Bragg, W. H., Bragg, W. L. (1913). The reflection of X-rays by crystals. Proceedings of the Royal Society of London. *Series A*, 88 (605), 428-438.

- Bragg, W. L. (1914). The analysis of crystals by the X-ray spectrometer. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, 89 (613), 468-489.
- Bragg, W. L. (1929). The determination of parameters in crystal structures by means of Fourier series. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, 123 (792), 537-559.
- Bragg, W. L., Darwin, C. G., James, R. W. (1926). The intensity of reflection of X-rays by crystals. *Philosophical Magazine*, 1, 897-922.
- Bruton, E. A., Brammer, L., Pigge, F. C., Aakeröy, C.B. ve Leinen, D.S.(2003). Hydrogen bond patterns in aromatic and aliphatic dioximes. *New Journal Chemistry*, 27, 1084-1094.
- Burakevich, J. V., Lore, A. M., Volpp G.P. (1971). Phenylglyoxime Separation, Characterization and Structure of Three Isomers. *J.Org.Chemistry*, 36, 1.
- Burnett, M.N., Johnson, C. K.(1996). *ORTEP III. Report ORNL-6895*, Oak Ridge National Laboratory, TN, USA.
- Chakrabarty, R., Mukherjee, P. S. ve Stang, P. J.(2011). Supramolecular Coordination: Self-Assembly of Finite Two- and Three-Dimensional Ensembles. *Chemical Review*, 111(11), 6810-6918.
- Choi, H. D., Seo, P. J., Sonb, B. W., Leeb, U.(2006). 5-Bromo-2-(4-fluorophenyl)-7-methyl-3-phenylsulfinyl-1-benzofuran. *Acta Crystallography E*, 62, 2335-2336.
- Clegg, W. (Ed.). (2001). *Crystal structure analysis: Principles and practice*. Oxford: Oxford University Press.
- Cochran, W. (1955). Relations between the phases of structure factors. *Acta Crystallographica*, 8 (8), 473-478.

- Cochran, W. ve Douglas, A. S. (1957). The use of a high-speed digital computer for the direct determination of crystal structures. II. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, 243, 281-288.
- Cohen, A. J., Mori-Sánchez, P. ve Yang, W. (2012). Challenges for density functional theory. *Chemical Reviews*, 112(1), 289–320.
- Cramer, C. J. ve Truhlar, D. G. (1999). Implicit solvation models: Equilibria, structure, correlation energies. *The Journal of Chemical Physics*, 52(11), 5551–5554.
- Cramer, C. J. ve Truhlar, D. G. (1999). Implicit solvation models: Equilibria, structure, spectra, and dynamics. *Chemical Reviews*, 99(8), 2161–2200.
- CrysAlis PRO and CrysAlis RED. (2002). Agilent Technologies, Yarnton, Oxfordshire, England.
- Custelcean, R. ve Gorbunova, M. G. (2005). A Metal–Organic Framework Functionalized with Free Carboxylic Acid Sites and Its Selective Binding of a $\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_4^-$ Cluster. *Journal of the American Chemical Society*, 127, 16362.
- Dawood, K. M. (2013). Benzofuran derivatives: a patent review. *Expert Opinion Therapeutic Patents*, 23(9), 1133-1156.
- Demetgül, C. (2008). *Katı desteğe tutturulmuş oksim bileşiklerinin ve metal komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu*. Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Desiraju, G. R. (1989). *Crystal Engineering: The Design of Organic Solids*. Amsterdam: Elsevier.

- Dolomanov, O. V., Bourhis, L. J., Gildea, R. J., Howard, J. A. K. ve Puschmann, H.(2009). OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program. *Journal Applied. Crystallography*, 42, 339-341.
- Drenth, J. (1994). *Principles of protein X-ray crystallography*. New York: Springer-Verlag.
- Emirdağ, S. (2008). *Synthesis of some benzofurans and their activities*. Doktora Tezi, Ege Üniversitesi, İzmir.
- Etter, M. C., MacDonald, J. C. ve Bernstein, J.(1990). Graph-set analysis of hydrogen-bond patterns in organic crystals. *Acta Crystallography B*, 46, 256 – 262.
- Fiske, P., S.J., Hull, S.E., Lessinger, L., Germain, G., Declercq, J.P. ve Woolfson, M.M. (1980). *MULTAN-80: A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. of York, England and Louvain, Belgium.
- Friedrich, W., Knipping, P. ve von Laue, M. (1913). Interferenzererscheinungen bei Röntgen strahlen. *Annalen der Physik*, 346 (10), 971-988.
- Germain, G., Main, P. ve Woolfson, M. M. (1970b). On the application of phase relationships to complex structures. ii. getting a good start. *Acta Crystallographica*, B26(3), 274–285.
- Giacovazzo, C. (2002). The diffraction of X-rays by crystals. C. Giacovazzo, (Ed.), *Fundamentals of crystallography* (2. Baskı) içinde (153-225). Oxford: Oxford University Press.
- Giacovazzo, C. (Ed.) (1995). *Fundamentals of Crystallography* (2nd ed.). *International Union of Crystallography*. Oxford: Oxford University Press.

- Giacovazzo, C., MOnaco, H. L., Viterbo, D., Scordari, F., Gilli, G., Zanotti, G. ve Catti, M.(2002). Fundamentals of Crystallography. *IUCR Texts on Crystallography*, No. 2. Oxford: Oxford University Press.
- Gowda, R., Jadhav, V. B., Kulkarni, M. V. Ve Gowda, K. V. A. (2009). *X-ray Structure Analysis Online*, 25.
- Gökçe, A. G. (2008). *Bazı palladyum(II) n-heterosiklik karben komplekslerinin kristalografik ve kuantum mekaniksel yöntemlerle* ~~Doktora Tezi~~, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.
- Hanand, W. W. ve Wu, J. L. (2014). Crystal structure of 5-((4-bromophenyl)(2-hydroxy-6-oxocyclohex-1-en .*Zeitschrift Kristallographie NCS*, 229, 27-28.
- Harker, D. ve Kasper, J. S. (1948). Phases of Fourier coefficient directly from crystal diffraction data. *Acta Crystallographica*, 1(2), 70-75.
- Hauptman, H. ve Karle, J. (1953). Solution of the phase problem. I. The centrosymmetric crystal. American Crystallographic Association Monograph No. 3. Ohio: Polycrystal Book Service.
- Hehre, W. J. (1995). Practical strategies for electronic structure calculation. *International Journal of Quantum Chemistry: Quantum Chemistry Symposium*,
- Hirshfeld, F. L. ve Rabinovich, D. (1973). Treating weak reflexions in least-squares calculations. *Acta Crystallographica*, A29(5), 510–513.
- Jeffrey, G. A., Takagi, S. (1978). Hydrogen-bond structure in carbohydrate crystals. *Accounts of Chemical Research*, 11, 264.
- Jensen, F. (2004). *Introduction to computational chemistry*.USA: John Wiley & Sons, Ltd.

- Kabsch, W. (1988). Evaluation of single-crystal x-ray diffraction data from a position-sensitive detector. *Journal of Applied Crystallography*, 21 (6), 916-924.
- Kalia, J. ve Raines, R. T.(2008). Hydrolytic stability of hydrazones and oximes. *Angewandte Chemie International Edition*, 47, 7523–7526.
- Karabıyık, H.(2008). *Bazı rodyum(I) 8-heterosiklik karben komplekslerinin kristalografik ve kuantum mekaniksel yöntemlerle incelenmesi*. Doktora Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.
- Karaburun, N. G., Benkli, K., Tunalı, Y., Uçucu, Ü. ve Demirayak, Ş.(2006). Benzofuran türevli ditiyokarbamat esterlerinin sentezi. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 1, 651–656.
- Karle, J. ve Hauptman, H. (1956). A theory of phase determination for the four types non-centrosymmetric space groups 1p222, 2p22, 3p12, 3p22. *Acta Crystallographica*, 9(8), 635–651.
- Kemp, D. D. ve Gordon, M. S.(2005). Theoretical study of the solvation of fluorine and chlorine anions by water. *Journal of Physical Chemistry*, 109, 7688.
- Khanam, H., S. (2015). Bioactive Benzofuran derivatives: A review. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 97, 483e504.
- Khanam, H. ve Shamsuzzaman. (2015). Bioactive Benzofuran derivatives: A review. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 97, 483-504.
- Kırılmış, C. (2006). *Klormetil ketonların 2-hidroksi-benzaldehitlerle etkileştirilerek benzofuran halkası içeren ketonlar ve onların çeşitli türevlerinin sentezi*. Doktora Tezi, Adıyaman Üniversitesi, Adıyaman.

- Kirilmis, C. Ahmedzade, M. Servi, S., Koca, M., Kizirgil, A. ve Kazaz, C. (2008). Synthesis and antimicrobial activity of some novel derivatives of benzofuran: Part 2. The synthesis and antimicrobial activity of some novel 1-(1-benzofuran-2-yl)-2-mesitylethanone derivatives. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 43, 300-308.
- Kohn, W. ve Sham, L. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140(4A), A1133–A1138.
- Koner, R. ve Goldberg, I. (2008). Square-grid coordination networks of diaqua-bis(4,4'-bipyridyl)copper(II) crosslinked by hydrogen bonds through two monoanions of 1-benzofuran-2,3-dicarboxylic acid and five molecules of water. *Acta Crystallographica C*, 65, m37-m41.
- Kossakowski, J., Krawiecka, M., Kuran, B., Stefańska, J. ve Wolska, I. (2010). *Molecules*, 15, 4737-4749.
- Krawiecka, M., Kuran, B., Kossakowski, J. ve Wolska, I., Kierzkowska, M. ve Meynarczyk, G. (2012). Synthesis and preliminary evaluation of the antimicrobial activity of selected 3-benzofurancarboxylic acid derivatives. *Polish Pharmaceutical Society*, 69, 6 1055-1065.
- Kurtoglu, M., İspir, E., Kurtoglu ve N. Serin, S. (2008). Novel vic-dioximes: synthesis, complexation with transition metal ions, spectral studies and biological activity. *Dyes And Pigments*, 77, 75-80.
- Lakshminarayanan, P. S., Suresh, E. ve Ghosh, P. (2006). A hybrid water–chloride structure with discrete undecameric water moieties self-assembled in heptaprotonated octaamino cryptand. *Angewandte Chemie, International Edition.*, 45, 3807.

- Lee, C., Yang, W. ve Parr, R. G. (1988). Development of the colle-salvetti correlationenergy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, 37(2), 785–789.
- Li, F., Li, T. H., Su, W., Gao, S. Y. ve Cao, R.(2006). Formation of two 1D polymeric water morphologies. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 1582 – 1587.
- Liebhafsky, H. A. ve Pfeiffer, H. G.(1953). Beer's law in analytical chemistry. *Journal of Chemical Education*, 30 (9), 450.
- Lipson, H., Langford, J. I. ve Hu, H.-C. (2004) Trigonometric intensity factors. Prince, E. (Ed.). International tables for crystallography (vol. C): *Mathematical, physical and chemical tables* (3. baskı) içinde (596-599). Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.
- Liu, X. H., Pan, L., Tan, C. X., Weng, J. Q., Wang, B. L. ve Lİ, Z. M. (2011). Synthesis, crystal structure, bioactivity and DFT calculation of new oxime ester derivatives containing cyclopropane moiety. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 101, 143–147.
- Low, J. N., Santos, L. M. N. B. F., Lima, C. F. R. A. C., Brandão, P. ve Gomes, L. R.(2010). The supramolecular structures of oximes: an update and the crystal structure of 1, 3-diphenyl-propan-2-one oxime. *European Journal of Chemistry*, 1, 61–66.
- Löwdin, P.O. (1959). Correlation problem in many-electron quantum mechanics i. review of different approaches and discussion of some current ideas. *Advances In Chemical Physics*, 2(1), 207–322.
- Massa, W. (2004a). *Crystal structure determination* (2. Baskı). Heidelberg: SpringerVerlag.

- Massa, W. (2004b). *Crystal structure determination* (2. Baskı). Heidelberg: Springer- Verlag.
- Massolini, G., Kitsos, M., Gandini, C. ve Caccialanza G. (1989). Fungicidal activity of a series of phenyl-pyridyl ketoxi-mes and their O-acetyl-derivatives. *Pesticide Science*, 26, 209-214.
- McKinnon, J.J., Jayatilaka, D. ve Spackman, M. A.(2007). Towards quantitative analysis of intermolecular interactions with Hirshfeld surfaces. *Chemical Communication*, 3814–3816.
- Mehnaz, K., Shakya, A. K. ve Talha, J.(2011). Recent Updates on Antimicrobial Potential of Novel Furan Derivatives. *International Journal of Medical and Pharmaceutical Sciences*, 13, 1-15.
- Miehlich, B., Savin, A., Stoll, H. ve Preuss, H. (1989). Results obtained with the correlation-energy density functionals of becke and lee, yang and parr. *Chemical Physics Letters*, 157(3), 200–206.
- Migrdichian, V. (1957). Organic synthesis, open-chain saturated compounds. New York: Reinhold Public Corporation.
- Müller, P. (2006). SHELXL. Müller, P. (Ed.). *Crystal structure refinement* içinde (1–6). Oxford: Oxford University Press.
- Müller, P. (2006). SHELXL. Müller, P. (Ed.). *Crystal structure refinement* içinde (1–6). Oxford: Oxford University Press.
- Nespolo, M. ve Ferraris, G. (2004). “Applied geminography - symmetry analysis of twinned crystals and definition of twinning by reticular polyholohedry”, *Acta Crystallographica A60*, 89–95.

- Neuburger, M. (2012). *Disorder in crystal structures: new approaches in finding the best model*. Zur Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie vorgelegt der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel.
- Nevagi, R. J. ve Dighe, S. N.(2015). Biological and medicinal significance of benzofuran. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 97, 561-581.
- Ohtaki H.ve Radnai, T.(1993). Structure and dynamics of hydrated ions. *Chemical Review*, 93, 1157.
- Okaya, J. ve Nitta, I. (1952). Linear structure factor inequalities and the application to the structure determination of tetragonal ethylenediamine sulphate. *Acta Crystallographica*, 5(5), 564-570.
- Ooyama, Y., Mamura, T. ve Yoshida, K. (2006). Heterocyclic Quinol-Type Fluorophores: Synthesis, X-ray Crystal Structures, and Solid-State Photophysical Properties of Novel 5-Hydroxy-5-substituent-benzo[*b*]naphtho[1,2-*d*]furan-6-one and 3-Hydroxy-3-substituent-benzo[*kl*]xanthen-2-one Derivatives[†].*Chemical European Journal*, 12, 7827–7838.
- Özkan, G.(2010). *Bazı isoksazolin ve karbazol türevlerinin moleküler ve kristal yapı analizi*. Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.
- Öztürk, S. E., Akgül, Y. ve Anıl, H.(2008). Synthesis and antibacterial activity of egonol derivatives. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 16, 4431-4437.
- Öztürk, S. E., Karayıldırım, T. ve Anıl, H. (2011). Synthesis of egonol derivatives and their antimicrobial activities. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 19, 1179–1188.

- Petricek,V., Dusek,M. ve Palatinus,L.(2006). Jana2006. The crystallographic computing system. Institute of Physics, Praha, Czech Republic. *Physik (Leipzig)*, 389(20), 457–484.
- Roberts, P. J., Petterson, R. C., Sheldrick, G. M., Isaacs, N. W. ve Kennard, O. (1973). Crystal and molecular structure of 17 β -hydroxyandrost-4-en-3-one (testosterone). *Journal of Chemical society, Perkin Transcations*, 2(14), 1978–1984.
- Robertson, W. H., Johnson, M. A. (2003). Molecular aspects of halide ion hydration: The cluster approach. *Annual Reviewer of Physical Chemistry*, 54, 173.
- Rozas, I., Alkorta, I. ve Elguero, J.(1998). Bifurcated hydrogen bonds: Three-centered interactions. *Journal of Physical. Chemistry*, 102, 9925-9932.
- Sakaizumi, T., Takeda, S. Ohashi, O. ve Iijima K. (1999). Microwave spectrum and molecular structure of (Z)-chloroacetaldehyde oxime. *Journal of Molecular spectroscopy*, 179, 324–333.
- Sarıbıyık, O. Y. (2008). *Oksim içeren tiyoüre bileşiklerinin ve metal komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana.
- Schlegel, H.B., Wolfe, S. ve Bernardi, F.(1975). Abinitio computation of force constants. The second and third period hydrides. *Journal of Chemical Physics*, 63 3632-3642.
- Sepencer, J., Mendham, A. P., Chowdhry, B. Z., Palmer, R. A., Lisgarten, D. R., Trost, B. M., Cramer, N., Male, L. ve Coles, S. J. (2014). *Journal of Pharmaceutical Chemistry*, 1(3), 44-49.
- Sevincek, R. (2012). *Bazı oksazolon türevlerinin yapısal ve fotofiziksel özelliklerinin incelenmesi*. Doktora Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.

- Sheldrick, G. M. (1990). Phase annealing in SHELX-90: direct methods for larger structures. *Acta Crystallographica A*, 46(6), 467-473.
- Sheldrick, G. M. (2008). A short history of SHELX. *Acta Crystallographica A*, 64, 112.
- Sinanoğlu, O. (1962). Many-electron theory of atoms and molecules. i. shells, electron pairs vs many-electron correlations. *The Journal of Chemical Physics*, 36(3), 706–717.
- Singh, R.B., Garg, B. S. ve Singh, R. P. (1979). Oximes as Spectrophotometric Reagents-A Review. *Tetrahedron*, 26, 425-44.
- Singh, V. B. (2006). *Ab initio and DFT studies of the vibrational spectra of benzofuran and some of its derivatives*. *Spectrochimica Acta Part A*, 65, 1125–1130.
- Slater, J. C. (1951). A simplification of the hartree-fock method. *Physical Review*, 99(8), 2161–2200.
- Spackman, M. A. ve Jayatilaka, D.(2009). Hirshfeld surfaces analysis. *Crystal Engineering Communication*, 11, 19–32.
- Spackman, M. A. ve McKinnon, J. J.(2002). Fingerprinting intermolecular interactions in molecular crystals. *Crystal Engineering Communication*, 4, 378–392.
- Takeuchi, H. ve Harada I.(1986). Vibrational force field for trans polyene chains of intermediate conjugation lengths. *Journal of Chemical Physics*, 85, 1707.

- Titi, H. M. ve Goldberg, I. (2010). Crystal engineering with 1-benzofuran-2, 3-dicarboxylic acid: co-crystals with bipyridyl ligands, discrete complexes and coordination polymers with metal ions. *Crystal Engineering Communication*, 12, 3914–3922.
- Trzybinski, D. ve Sikorski, A.(2013). Solvent-bridged frameworks of hydrogen bonds in crystals of 9-aminoacridinium halides. *Crystal Engineering Communication*, 15, 6808–6818.
- Vektariene, A., Vektaris, G. ve Svoboda J.(2009). A theoretical approach to the nucleophilic behavior of benzofused thieno[3,2-b]furans using DFT and HF based reactivity descriptors. *ARKIVOC (vii)*, 311-329.
- Watkin, D. (2008). Structure refinement: some background theory and practical strategies. *Journal of Applied Crystallography*, 41, 491–522.
- Werner, A. (1890). Ueber zwei stereochemisch isomere derivate des furfuraldoxims. *Chemische Berichte*, 2361, 2336-2339.
- Wilson, A. J. C. (1949a). The probability distribution of x-ray intensities. *Acta Crystallographica*, 2 (5), 318-321.
- Yilmaz, V.T., Kazak, C., Kirilmis, C., Koca, M. ve Heinemann, F. W.(2005). C—H... O, C—H... π and π – π interactions in three benzofuran-2-yl ketone derivatives. *Acta Crystallographica C*, 61, 438-441.
- Zachariasen, W. H. (1952). A new analytical method for solving complex crystal structures. *Acta Crystallographica*, 5(1), 68-73.
- Zhao, Y. ve Truhlar, D. G. (2008). The m06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing

of four m06- class functionals and 12 other functionals. *Theoretical Chemistry Accounts*, 120(1- 3), 215–241.



EKLER

1.1 Kristal Yapılara İlişkin Tablolar

Tablo A1.1 1-(5-Bromobenzofuran-2-il)-2- mesitiletanon oksime (Bileşik 1) kristalinin atomlarının kartezyen koordinatlardaki konumları ve yön bağılı termal yerdeğiş tirme parametreleri (*U*_{iso}). *U*_{eq} *U* tensörünün diyagonal toplamının 1/3'ü olarak hesaplanmıştır.

Atom	x	y	z	U(eq)
Br1	2466,4(5)	2011,1(4)	11470,6(3)	88,94(18)
O1	4370,7(19)	6231,0(16)	7852,3(13)	46,7(4)
O2	8741,0(2)	5296,2(17)	6467,5(14)	56,6(5)
O3A	11030,0(20)	6451,0(13)	6150,0(30)	99,0(6)
O3B	10970,0(20)	6210,0(30)	5640,0(30)	126,0(10)
N1	7904,0(3)	6421,0(2)	5963,8(16)	53,3(6)
C1	5477,0(3)	7680,0(3)	5980,0(2)	53,3(7)
C2	6486,0(3)	6533,0(2)	6452,7(18)	43,1(6)
C3	5757,0(3)	5710,0(2)	7404,8(18)	40,4(6)
C4	6051,0(3)	4530,0(2)	7951,9(18)	44,3(6)
C5	4794,0(3)	4256,0(2)	8802,0(18)	42,9(6)
C6	4395,0(3)	3236,0(3)	9637,0(2)	53,1(7)
C7	3069,0(3)	3367,0(3)	10328,0(2)	54,4(7)
C8	2129,0(3)	4470,0(3)	10228,0(2)	58,9(8)
C9	2486,0(3)	5480,0(3)	9407,0(2)	56,1(7)
C10	3810,0(3)	5340,0(2)	8708,8(18)	43,4(6)
C11	7739,0(4)	9781,0(3)	5586,0(3)	79,0(1)
C12	7120,0(3)	9393,0(3)	4719,0(2)	52,8(7)
C13	7569,0(4)	10069,0(3)	3717,0(3)	66,1(9)
C14	7056,0(4)	9760,0(3)	2894,0(2)	69,1(9)
C15	6103,0(4)	8724,0(4)	3075,0(2)	68,9(9)
C16	5618,0(3)	8015,0(3)	4069,0(2)	54,2(7)
C17	6109,0(3)	8367,0(2)	4897,3(19)	45,6(6)
C18	7519,0(6)	10539,0(4)	1806,0(3)	116,8(17)

Tablo A1.1 1-(5-Bromobenzofuran-2-il)-2- mesitiletanon oksime (Bileşik 1) kristalinin atomlarının kartezyen koordinatlardaki konumları ve yön bağılı termal yerdeğiş tirme parametreleri (*U*_{iso}). *U*_{eq} *U* tensörünün diyagonal toplamının 1/3'ü olarak hesaplanmıştır (devamı).

C19	4578,0(4)	6882,0(4)	4232,0(3)	85,3(11)
C20	10384,0(4)	5393,0(4)	6280,0(3)	73,3(10)
C21	11253,0(3)	4155,0(3)	6619,0(2)	70,8(9)
C22	10296,0(3)	3135,0(3)	7369,0(2)	53,1(7)
C23	9374,0(4)	2345,0(3)	7053,0(2)	68,7(9)
C24	8472,0(5)	1426,0(3)	7746,0(3)	82,8(10)
C25	8510,0(5)	1269,0(3)	8783,0(3)	81,8(10)
C26	9446,0(5)	2036,0(3)	9108,0(2)	77,0(1)
C27	10324,0(4)	2961,0(3)	8416,0(2)	63,5(8)

Tablo A1.2 Bileşik 1 için kristal yapısında atomların yön bağısız termal yer değiştirme parametreleri.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Br1	109,4(3)	85,9(3)	59,6(2)	8,16(18)	-0,87(18)	-42,6(2)
O1	44,9(10)	43,4(10)	46,4(10)	-7,1(8)	4,7(8)	3,7(8)
O2	43,6(10)	53,4(12)	58,6(11)	5,1(9)	0,7(8)	16,3(8)
O3A	71,0(5)	68,0(6)	144,0(15)	7,0(7)	-20,0(7)	-19,0(4)
O3B	54,0(5)	132,0(12)	132,0(13)	60,0(10)	22,0(5)	16,0(5)
N1	49,6(13)	52,3(15)	46,2(12)	3,0(11)	-0,8(10)	17,8(10)
C1	52,8(16)	52,1(18)	45,1(15)	-0,8(14)	0,5(12)	15,5(13)
C2	42,6(14)	42,3(15)	39,9(13)	-5,0(12)	-2,1(11)	6,9(11)
C3	38,6(13)	41,8(15)	39,7(13)	-9,9(12)	-3,3(10)	4,3(10)
C4	45,8(14)	44,2(16)	41,3(14)	-10,0(12)	-3,6(11)	6,2(12)
C5	46,0(14)	43,0(15)	40,7(14)	-10,5(12)	-7,4(11)	-5,1(11)
C6	61,8(17)	47,9(18)	48,2(16)	-5,8(13)	-11,4(13)	-7,9(14)
C7	61,6(17)	61,0(2)	40,4(14)	-7,4(14)	-5,6(13)	-25,7(15)
C8	50,3(16)	74,0(2)	52,0(17)	-17,1(16)	6,5(14)	-20,6(15)
C9	50,8(16)	59,0(2)	56,8(17)	-16,6(15)	5,5(13)	-3,6(14)
C10	43,2(14)	45,6(16)	41,2(14)	-10,8(12)	-2,0(11)	-8,2(11)
C11	70,0(2)	79,0(3)	94,0(3)	-32,0(2)	-12,0(19)	8,3(18)
C12	48,0(15)	50,1(18)	55,2(17)	-10,3(14)	-1,3(13)	17,7(13)
C13	56,1(18)	49,3(19)	77,0(2)	2,2(17)	9,2(16)	14,4(15)
C14	63,7(19)	67,0(2)	54,8(19)	11,3(17)	8,0(15)	26,0(17)
C15	64,6(19)	94,0(3)	45,4(17)	-19,2(18)	-10,6(15)	34,7(19)
C16	49,0(15)	55,2(18)	54,9(17)	-10,6(14)	-7,3(13)	15,7(13)
C17	43,6(14)	43,3(16)	42,6(14)	-3,7(12)	-0,2(11)	18,0(12)
C18	119,0(3)	125,0(4)	63,0(2)	31,0(2)	22,0(2)	39,0(3)
C19	71,0(2)	96,0(3)	95,0(3)	-34,0(2)	-14,0(2)	0(2)
C20	45,8(18)	85,0(3)	66,0(2)	11,0(19)	10,2(15)	14,2(17)
C21	48,9(17)	87,0(3)	62,5(19)	-1,5(18)	-1,2(15)	27,1(16)
C22	52,4(16)	56,8(19)	47,5(16)	-12,1(14)	-9,0(13)	23,3(13)
C23	95,0(2)	64,0(2)	52,1(19)	-21,6(17)	-26,6(17)	29,8(18)
C24	110,0(3)	55,0(2)	93,0(3)	-25,0(2)	-38,0(2)	8,0(2)
C25	112,0(3)	49,0(2)	77,0(2)	-5,9(19)	-3,0(2)	1,0(2)
C26	116,0(3)	69,0(2)	44,5(18)	-14,0(17)	-10,3(18)	1,02(2)
C27	77,0(2)	64,0(2)	53,3(18)	-17,9(16)	-17,5(15)	6,1(16)

Tablo A1.3 1-(5-bromobenzofuran-2-il)-2-mesitiletanon-O-(2-fenilasetil) oxime (Bileşik 2) kristalinin atomlarının kartezyen koordinatlardaki konumları ve yön bağılı termal yerdeğiş tirme parametreleri (*U*_{iso}). *U*_{eq} U tensörünün diyagonal toplamının 1/3'ü olarak hesaplanmıştır.

Atom	x	y	z	U(eq)
Br1	3432,4(4)	3444,4(4)	-30,0(2)	86,9(2)
O1	5707,6(19)	2800,9(17)	3453,8(11)	50,2(5)
O2	9193(2)	4969(2)	4037,7(12)	59,4(6)
N1	8750(2)	4306(2)	4639,2(13)	47,2(6)
C1	6890(3)	3559(2)	3556,0(16)	40,6(7)
C2	7021(3)	4055(3)	2854,5(16)	45,2(7)
C3	5862(3)	3624(2)	2263,4(16)	41,9(7)
C4	5365(3)	3819(3)	1442,2(17)	52,1(8)
C5	4155(3)	3227(3)	1080,5(17)	54,8(8)
C6	3414(3)	2450(3)	1491(2)	68,2(10)
C7	3876(3)	2263(3)	2298,5(19)	66,4(9)
C8	5093(3)	2862(3)	2663,8(17)	47,6(7)
C9	7648(3)	3645(2)	4382,2(16)	41,4(7)
C10	7089(3)	2908(3)	5004,9(16)	55,8(8)
C11	7951(3)	3008(3)	5845,4(16)	42,8(7)
C12	9083(3)	2207(3)	6103,9(16)	44,9(7)
C13	9809(3)	2266(3)	6888,8(18)	57,2(8)
C14	9487(4)	3095(3)	7425,8(18)	62,0(9)
C15	8385(4)	3897(3)	7154(2)	65,4(10)
C16	7614(3)	3881(3)	6378,0(19)	53,9(8)
C17	6430(4)	4801(3)	6125(3)	95,2(13)
C18	10306(5)	3114(4)	8280(2)	109,4(15)
C19	9541(4)	1294(3)	5536(2)	71,9(10)

Tablo A1.4 Bileşik 2 için kristal yapısında atomların yön bağısız termal yerdeğiştirme parametreleri.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Br1	68,3(3)	136,3(4)	45,0(2)	-7,9(2)	-13,80(17)	20,5(2)
O1	46,7(12)	57,7(13)	41,7(11)	1,2(10)	-0,8(9)	-17,9(11)
O2	52,8(14)	77,0(15)	43,1(12)	12,5(11)	-2,1(11)	-30,2(13)
N1	42,4(15)	57,6(15)	38,0(13)	7,6(12)	0,5(11)	-15,8(13)
C1	31,7(15)	45,0(16)	42,0(16)	-0,1(14)	0,5(12)	-7,3(14)
C2	39,0(17)	54,0(18)	40,0(17)	4,8(14)	2,4(13)	-7,4(15)
C3	35,2(16)	49,8(18)	37,5(15)	-2,5(14)	0,8(13)	5,5(14)
C4	43,3(18)	67(2)	41,8(17)	0,2(15)	0,8(14)	5,8(16)
C5	46,2(19)	72(2)	40,2(17)	-9,9(16)	-4,2(15)	14,5(18)
C6	53(2)	80(2)	58(2)	-18,7(19)	-16,7(17)	-8(2)
C7	59(2)	74(2)	59(2)	-3,8(18)	-4,9(17)	-22,4(19)
C8	44,2(18)	52,9(18)	40,2(17)	-5,1(14)	-3,4(14)	-3,2(16)
C9	39,7(17)	45,2(17)	36,7(15)	3,3(13)	1,8(13)	-4,2(15)
C10	49,8(19)	71(2)	43,4(17)	7,3(15)	2,0(15)	-20,5(17)
C11	44,5(17)	50,0(17)	34,4(15)	5,4(14)	9,2(13)	-15,4(16)
C12	54,7(19)	43,5(17)	37,7(16)	-0,9(14)	12,2(14)	-10,9(16)
C13	59(2)	60(2)	48,1(19)	11,5(17)	1,6(16)	-1,6(18)
C14	78(3)	71(2)	34,3(17)	-1,6(17)	5,9(17)	-21(2)
C15	86(3)	64(2)	54(2)	-19,0(17)	32(2)	-17(2)
C16	57(2)	51,2(18)	56(2)	1,7(16)	17,8(17)	-5,6(17)
C17	79(3)	86(3)	121(4)	3(3)	22(3)	22(2)
C18	133(4)	151(4)	34,7(19)	-7(2)	-4(2)	-36(3)
C19	85(3)	66(2)	68(2)	-10,9(18)	25(2)	1(2)

Tablo A1.5 1-(Benzofuran-2-il)-2-mezitiletanon (Bileşik 3) kristalinin atomlarının kartezyen koordinatlardaki konumları ve yön bağılı termal yerdeğiş tirme parametreleri (*U*_{iso}). *U*_{eq} *U* tensörünün diyagonal toplamının 1/3'ü olarak hesaplanmıştır.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> (eq)
O1	933,1(8)	5031,2(7)	2976,6(12)	20,5(3)
O2	2771,2(9)	3954,1(7)	3429,8(12)	24,5(3)
C3	4777,1(12)	4073,8(9)	1612,1(16)	15,6(3)
C19	1760,8(12)	5027,1(9)	1847,4(17)	17,5(3)
C10	5505,0(12)	4611,8(10)	2643,2(17)	18,0(3)
C6	6259,3(13)	2988,1(10)	1854,1(18)	21,9(3)
C4	5161,1(12)	3251,8(9)	1214,0(17)	17,8(3)
C13	464,0(12)	6028,9(9)	955,9(17)	18,5(3)
C7	6984,4(12)	3508,3(11)	2889,4(18)	22,8(3)
C18	152,0(12)	5651,1(10)	2419,5(18)	18,8(3)
C9	6589,6(12)	4322,4(10)	3260,2(18)	21,4(3)
C1	2716,9(12)	4417,0(9)	2203,1(17)	17,2(3)
C16	-1466,7(13)	6539,7(11)	2454,9(19)	25,0(4)
C12	1515,3(12)	5612,0(9)	617,0(18)	18,8(3)
C17	-806,9(13)	5888,9(11)	3207,7(18)	24,4(4)
C2	3605,5(12)	4400,2(10)	936,7(17)	18,6(3)
C11	5126,8(14)	5505,1(10)	3071,5(19)	23,7(4)
C14	-228,7(13)	6689,3(10)	213(2)	22,9(3)
C15	-1181,5(13)	6937,6(10)	986(2)	25,1(4)
C5	4407,2(13)	2640,2(10)	137,3(19)	23,5(4)
C8	8158,8(14)	3205,0(13)	3600(2)	36,7(5)

Tablo A1.6 Bileşik 3 için kristal yapısında atomların yön bağısız termal yerdeğiştirme parametreleri.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
O1	17,7(5)	26,8(6)	17,6(5)	5,6(5)	47(4)	3,4(5)
O2	23,0(5)	28,6(6)	22,3(5)	1,4(5)	4,6(4)	3,1(5)
C3	16,3(7)	19,3(7)	12,1(6)	2,6(6)	5,3(5)	-0,4(6)
C19	15,6(7)	20,9(8)	16,4(7)	0,1(6)	4,6(5)	-2,6(6)
C10	22,0(7)	20,3(8)	12,6(6)	2,2(6)	6,2(6)	-2,4(6)
C6	24,9(8)	19,6(8)	22,7(8)	3,7(6)	10,7(6)	4,9(7)
C4	21,0(7)	18,6(8)	14,9(7)	1,7(6)	6,9(6)	-0,4(6)
C13	17,7(7)	18,7(7)	18,8(7)	-0,3(6)	0,4(6)	-2,9(6)
C7	18,1(7)	31,8(9)	19,0(7)	6,7(7)	5,2(6)	3,1(7)
C18	15,7(7)	20,5(8)	19,5(7)	-0,6(6)	-2,5(6)	0,2(6)
C9	19,7(7)	29,8(9)	14,6(7)	1,1(6)	2,0(6)	-6,8(7)
C1	17,7(7)	17,4(7)	16,3(7)	0,8(6)	0,2(6)	-2,9(6)
C16	165(7)	32,8(9)	25,6(8)	-8,5(7)	1,7(6)	3,3(7)
C12	170(7)	21,4(8)	18,5(7)	2,5(6)	3,6(6)	-2,6(6)
C17	20,3(8)	35,3(9)	17,8(7)	-0,3(7)	2,2(6)	1,0(7)
C2	21,2(7)	20,6(8)	14,5(7)	1,2(6)	3,5(6)	1,7(6)
C11	31,5(8)	20,8(8)	19,4(7)	-1,9(6)	5,3(6)	-3,0(7)
C14	19,1(7)	22,3(8)	26,5(8)	4,2(7)	-1,7(6)	-1,6(6)
C15	19,7(8)	23,1(8)	31,1(8)	0,0(7)	-4,7(6)	2,3(7)
C5	29,4(8)	19,7(8)	22,2(8)	-0,2(7)	5,5(6)	-4,1(7)
C8	23,3(8)	51,3(12)	35,5(10)	9,7(9)	2,9(7)	7,7(8)

Tablo A1.7 N-(2-asetil-benzofuran-3-yl)metakrilamid (Bileşik 4) kristalinin atomlarının kartezyen koordinatlardaki konumları ve yön bağılı termal yerdeğiştirme parametreleri (*U*_{iso}). *U*_{eq} U tensörünün diyagonal toplamının 1/3'ü olarak hesaplanmıştır.

Atom	x	y	z	U(eq)
O1	3590(4)	3927(5)	1881(11)	86(2)
O2	1256(4)	4098(4)	1374(9)	60,0(17)
N1	2803(5)	1810(6)	1804(12)	66(2)
C5	1105(5)	2178(6)	1502(11)	47,5(19)
C10	679(5)	3220(6)	1359(12)	48,2(19)
C3	2084(5)	3620(7)	1538(14)	55(2)
O3	2280(5)	33(6)	1430(20)	137(4)
C6	587(6)	1197(7)	1492(12)	55(2)
C9	-220(5)	3337(7)	1194(12)	55(2)
C1	2689(7)	5620(7)	1580(20)	97(4)
C4	2036(5)	2455(7)	1621(12)	51(2)
C11	2896(7)	671(9)	1727(17)	80(3)
C7	-303(6)	1308(8)	1350(12)	62(2)
C8	-712(5)	2366(8)	1173(14)	64(2)
C2	2842(6)	4338(7)	1647(14)	64(2)
C12	3845(6)	270(8)	2050(18)	82(3)
C13	4570(7)	1066(11)	2300(30)	164(9)
C14	3978(10)	-865(10)	2070(30)	143(6)

Tablo A1.8 Bileşik 4 için kristal yapısında atomların yön bağısız termal yerdeğiştirme parametreleri.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
O1	48(3)	86(4)	122(6)	-2(4)	18(4)	-10(3)
O2	54(3)	44(3)	80(4)	-3(3)	14(3)	3(3)
N1	51(4)	56(4)	87(6)	1(4)	9(4)	10(3)
C5	57(5)	55(5)	30(4)	1(4)	10(4)	9(4)
C10	60(5)	46(4)	41(5)	-2(4)	15(4)	-2(4)
C3	43(4)	50(4)	70(6)	-5(4)	7(4)	1(4)
O3	74(4)	60(4)	277(13)	-2(7)	39(6)	14(4)
C6	76(6)	48(5)	43(5)	5(4)	21(4)	-3(4)
C9	50(5)	56(5)	61(6)	0(4)	17(4)	16(4)
C1	61(5)	55(5)	167(12)	8(7)	9(6)	-18(5)
C4	45(4)	50(4)	58(5)	-8(4)	14(4)	6(4)
C11	68(6)	63(6)	111(9)	3(6)	24(6)	22(5)
C7	69(6)	64(5)	57(6)	9(4)	25(4)	-7(5)
C8	54(5)	69(6)	72(7)	6(5)	22(4)	-3(5)
C2	53(5)	57(5)	83(7)	-10(5)	14(4)	-8(4)
C12	63(6)	81(7)	103(8)	7(6)	22(5)	34(6)
C13	51(6)	141(12)	300(30)	2(14)	38(10)	39(7)
C14	101(9)	116(10)	215(18)	16(12)	42(10)	64(8)

Tablo A1.9 (3-[2-(1,3-benzodioksol-5-il)-7-metoksi-1-benzofuran-5-il] propil) dietilamin (Bileşik 5) kristalinin atomlarının kartezyen koordinatlardaki konumları ve yön bağlı termal yerdeğiş tirme parametreleri (*U*_{iso}). *U*_{eq} U tensörünün diyagonal toplamının 1/3'ü olarak hesaplanmıştır.

Atom	x	y	z	U(eq)
Cl1	4270,3(9)	6053,4(12)	6397,1(9)	68,1(5)
O1	4806(4)	3448(5)	5678(5)	129(2)
O2	7307(2)	11173(3)	5327(2)	55,9(9)
O3	8639,8(19)	9851(2)	4497(2)	45,9(8)
O4	11549(2)	7607(3)	2188(3)	71,0(11)
O5	11103(2)	8875(3)	822(2)	73,5(11)
N1	6094(3)	5766(4)	7642(3)	52,8(11)
C1	5231(4)	4300(4)	8589(4)	83,7(19)
C2	5788(3)	5404(4)	8673(3)	62,3(15)
C3	6749(3)	4915(4)	7261(4)	72,5(17)
C4	7070(4)	5271(5)	6214(4)	103(2)
C5	6405(3)	7021(4)	7688(3)	55,4(14)
C6	7212(3)	7224(4)	8440(3)	55,1(13)
C7	7525(3)	8506(4)	8375(3)	54,8(14)
C8	7787(3)	8868(4)	7318(3)	48,8(12)
C9	8447(3)	8257(4)	6878(3)	50,9(13)
C10	8694(3)	8621(4)	5902(3)	45,9(12)
C11	8295(3)	9600(4)	5436(3)	40,8(11)
C12	7636(3)	10222(4)	5866(3)	42,7(12)
C13	7394(3)	9835(4)	6823(3)	46,2(12)
C14	6689(3)	11880(4)	5810(3)	64,0(15)
C15	9334(3)	8257(4)	5216(3)	47,9(12)
C16	9282(3)	8995(4)	4395(4)	46,9(12)
C17	9739(3)	9048(4)	3449(4)	45,8(12)
C18	10449(3)	8262(4)	3349(4)	51,8(13)
C19	10848(3)	8290(4)	2443(4)	50,0(13)
C20	10596(3)	9049(4)	1648(4)	56,5(14)
C21	9918(3)	9821(4)	1724(4)	65,2(16)
C22	9498(3)	9804(4)	2639(3)	54,4(14)
C23	11746(4)	8035(5)	1190(4)	78,3(19)

Tablo A1.10 Bileşik 5 için kristal yapısında atomların yön bağısız termal yerdeğiştirme parametreleri.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Cl1	62,3(9)	74,4(10)	67,5(8)	11,6(8)	5,4(7)	-2,2(8)
O1	162(5)	92(4)	145(5)	44(4)	89(4)	35(4)
O2	64(2)	46(2)	60(2)	11,7(19)	19,2(18)	16,7(19)
O3	50(2)	34,4(17)	54,2(18)	-6,5(17)	12,7(16)	0,5(17)
O4	66(3)	70(2)	80(2)	-18(2)	23(2)	13(2)
O5	79(3)	75(3)	70(2)	-11(2)	28(2)	7(2)
N1	62(3)	49(3)	47(2)	-2(2)	2(2)	1(3)
C1	100(5)	58(4)	92(4)	17(4)	6(4)	-15(4)
C2	73(4)	61(4)	54(3)	8(3)	12(3)	0(3)
C3	78(4)	52(3)	89(4)	-18(3)	9(3)	12(3)
C4	96(5)	131(6)	86(4)	-35(5)	31(4)	-16(5)
C5	55(3)	49(3)	62(3)	11(3)	3(3)	8(3)
C6	58(3)	45(3)	62(3)	12(3)	0(3)	3(3)
C7	69(4)	50(3)	46(3)	6(3)	9(3)	-3(3)
C8	54(3)	38(3)	55(3)	-5(3)	10(3)	-7(3)
C9	55(3)	42(3)	55(3)	-2(3)	0(3)	2(3)
C10	42(3)	41(3)	55(3)	-8(3)	6(2)	2(2)
C11	40(3)	43(3)	40(2)	-3(2)	5(2)	-8(2)
C12	47(3)	36(3)	45(3)	4(2)	5(2)	3(3)
C13	46(3)	41(3)	52(3)	-8(3)	7(2)	-1(3)
C14	64(4)	54(3)	75(3)	5(3)	11(3)	21(3)
C15	42(3)	37(3)	64(3)	1(3)	1(3)	1(3)
C16	40(3)	39(3)	61(3)	-11(3)	5(3)	-5(3)
C17	36(3)	42(3)	60(3)	-9(3)	10(2)	-9(3)
C18	46(3)	48(3)	61(3)	-8(3)	2(3)	4(3)
C19	41(3)	50(3)	59(3)	-27(3)	6(3)	2(3)
C20	57(4)	51(3)	62(3)	-14(3)	13(3)	-13(3)
C21	71(4)	59(3)	66(3)	3(3)	16(3)	10(3)
C22	60(4)	47(3)	57(3)	-3(3)	12(3)	4(3)
C23	77(4)	96(5)	64(4)	-18(4)	19(3)	9(4)