

**T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SÜLFONAMİT TÜREVİ BİLEŞİKLERİN SENTEZİ, YAPI ANALİZİ VE
SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Yunus Emre YAVUZ

Fizik Anabilim Dalı

**HAZİRAN 2013
SAMSUN**



**T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



FİZİK ANABİLİM DALI

**SÜLFONAMİT TÜREVİ BİLEŞİKLERİN SENTEZİ, YAPI ANALİZİ VE
SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

YUNUS EMRE YAVUZ

10210024

Tezin Savuma Tarihi : 10.07.2013

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ahmet BULUT

Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalında

Yunus Emre YAVUZ tarafından hazırlanan

**SÜLFONAMİT TÜREVİ BİLEŞİKLERİN SENTEZİ, YAPI
ANALİZİ VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**başlıklı bu çalışma jürimiz tarafından 10.07.2013 tarihinde yapılan
sınav ile YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.**

Başkan : Prof. Dr. Ahmet BULUT

Ondokuz Mayıs Üniversitesi

Jüri : Doc. Dr. Hanife SARAÇOĞLU

Ondokuz Mayıs Üniversitesi

Jüri : Doc. Dr. Tevfik ÖZEN

Ondokuz Mayıs Üniversitesi

Prof. Dr. Recep TAPRAMAZ

Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenimim boyunca bilgisi ve kaynaklarıyla bana yardımını esirgemeyen danışman hocam Sayın Prof. Dr. Ahmet BULUT'a teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans tez aşamam boyunca, her türlü yardım ve desteği esirgemeyen ve kendisini bir hocadan daha çok abla gibi sevdiğim Sayın Araş. Gör. Filiz ÖZTÜRK'e teşekkürlerimi sunarım.

X-ışınları kristal verilerinin toplanmasındaki emeklerinden dolayı sayın hocam Prof. Dr. Orhan BÜYÜKGÜNGÖR'e teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

Ayrıca tez jürisi olarak katkıda bulunan Doç. Dr. Tevfik ÖZEN hocama ve Rize üniversitesinden de tanıdığım ve sevdiğim hocam sayın Doç. Dr. Hanife SARAÇOĞLU'na da teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam süresince yaşadığım bütün zorluklarda her zaman yanımda olan, yapmayı hedeflediğim bütün konularda desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen AİLEM'e ne kadar teşekkür etsem azdır.

Temmuz 2013

Yunus Emre YAVUZ

Yüksek Fizikçi

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	V
İÇİNDEKİLER.....	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ	xi
ÖZET	xv
ABSTRACT	xvii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Kimyasal Bağlar.....	3
2.2. Hidrojen Bağları.....	4
2.3. Hidrojen Bağının Özellikleri.....	5
2.4. Hidrojen Bağının Sınıflandırılması	6
2.4.1. Hidrojen bağı desenleri	7
2.4.2. Çok kuvvetli hidrojen bağları.....	8
2.4.3. Kuvvetli hidrojen bağları	8
2.4.4. Zayıf hidrojen bağları.....	8
2.4.5. Homonükleer ve heteronükleer hidrojen bağları.....	9
2.4.6. Hidrojen bağının uzunluk özellikleri	9
2.4.7. D—H $\cdots$ π Etkileşimi.....	10
2.4.8. $\pi \cdots \pi$ Etkileşimi	11
2.5. Sülfonamitlerin Gösterdiği Tipik Hidrojen Bağ Tipleri.....	12
3. TEMEL KAVRAMLAR.....	15
3.1. Kristalografi	15
3.1.1. Kristal, simetri operasyonları ve simetri elemanları	16
3.2. X-Işınları	18
3.2.1. X-Işınlının özelliği	18
3.2.2. X-Işını oluşumu.....	19
3.2.3. X-ışınlarının madde ile etkileşmesi ve kırınımı	20
3.2.4. Yapı çarpanı ve faz.....	24
3.2.5. X-Işını şiddetini etkileyen faktörler	27
3.2.6. Kristal yapı analizi	28
3.3. İnfrared Spektroskopisi	31
3.3.1. İnfrared bölge soğurma	32
3.3.2. Çok atomlu moleküllerin yapabileceği temel titreşim hareketleri	33

3.3.3. Gerilme titreşimleri (Stretching): ν	34
3.3.4. Grup frekansları.....	36
3.4. Ultraviyole Spektroskopisi	38
3.4.1. Ultraviyole absorpsiyon türleri	38
3.4.2. UV spektroskopisinde geçiş türleri.....	40
4. MATERYAL METOD	41
4.1. Materyal.....	41
4.2. Metod.....	42
4.3. Komplekslerin Sentezi.....	43
4.3.1. 2:2 sülfatiazol ($C_9H_9N_3O_2S_2$) – 2-amino-4,6-dimetoksi-pirimidin ($C_6H_9N_3O_2$) bileşiği'nin elde edilmesi	43
4.3.2. 2:2 sülfametazin ($C_{12}H_{14}N_4O_2S$) - niflumik asit ($C_{13}H_9F_3N_2O_2$) bileşiği'nin elde edilmesi.....	43
4.3.3. 1:1 sülfametiiazol ($C_9H_{10}N_4O_2S_2$) - 2-amino-4,6-dimetoksi-pirimidin ($C_6H_9N_3O_2$) bileşiği'nin elde edilmesi	44
4.3.4. 2:1 sülfametazin ($C_{12}H_{14}N_4O_2S$) - teofilin ($C_7H_8N_4O_2$) bileşiği'in elde edilmesi.....	44
5. BULGULAR VE TARTIŞMA	45
5.1. Komplekslerin X-ışını Tek Kristal Çalışmaları	45
5.1.1. sülfatiazol (STZ) 2-amino-4,6-dimetoksi pirimidin (ADHP) ($C_{15}H_{18}N_6O_4S_2$) kristalinin yapı çözümü ve arıtımı	45
5.1.2. 2:2 sülfametazin (SMT) - niflumik asit (NFA) ($C_{50}H_{46}F_6N_{12}O_8S_2$) kristalinin yapı çözümü ve arıtımı	52
5.1.3. sülfametiiazol (SMTZ) 2-amino-4,6-dimetoksi pirimidin (ADHP) ($C_{15}H_{19}N_7O_4S_2$) kristalinin yapı çözümü ve arıtımı	59
5.1.4. 2:1 sülfametazin (SMT) - teofilin (THEO) ($C_{31}H_{36}N_{12}O_6S_2$) kristalinin yapı çözümü ve arıtımı	63
5.2. Komplekslerin IR Spektroskopi Çalışması.....	69
5.2.1. STZ-ADHP ($C_{15}H_{18}N_6O_4S_2$) çkristalinin IR spektroskopi Çalışması.....	69
5.2.2. SMT-NFA ($C_{15}H_{18}N_6O_4S_2$) kristalinin IR spektroskopi çalışması	72
5.2.3. SMTZ-ADHP ($C_{15}H_{19}N_7O_4S_2$) kristalinin IR spektroskopi çalışması	75
5.3. Komplekslerin UV Spektroskopi Çalışması	78
5.3.1. STZ-ADHP ($C_{15}H_{18}N_6O_4S_2$) kristalinin UV spektroskopi çalışması.....	78
5.3.2. SMT-NFA ($C_{15}H_{18}N_6O_4S_2$) kKristalinin UV spektroskopi çalışması.....	79
5.3.3. SMTZ-ADHP ($C_{15}H_{19}N_7O_4S_2$) kristalinin UV spektroskopi çalışması ...	80
6. ÖNERİLER.....	81
KAYNAKÇA	83
ÖZGEÇMİŞ.....	87

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1: (a) Prontosil ve (b) Prontosil'in aktif metaboliti olan sülfanilamitin kimyasal	1
Şekil 1.2: Sülfonamitin kimyasal yapısı	2
Şekil 2.1: Hidrojen bağının şematik gösterimi	4
Şekil 2.2: a) Bir alıcılı hidrojen bağı, b) ikili çatallanmış hidrojen bağı, c) üç kola kola ayrılmış hidrojen bağı	4
Şekil 2.3: Molekül içi (solda) ve moleküller arası (sağda) hidrojen bağları.....	5
Şekil 2.4: DNA baz çiftleri ve protein zincirinde hidrojen bağı	6
Şekil 2.5: Hidrojen bağı desenleri.....	7
Şekil 2.6: (a) Homonükleer hidrojen bağı $X-H\cdots X$, (b) Heteronükleer hidrojen bağı.....	9
Şekil 2.7: Hidrojen bağının oluşum geometrisi	9
Şekil 2.8: $C-H\cdots O$ etkileşmesine örnek.....	10
Şekil 2.9: Bir molekülde $C-H\cdots\pi$ etkileşmesi.....	10
Şekil 2.10: İki molekül arasında halkaların $\pi\cdots\pi$ etkileşmesi	11
Şekil 2.11: Genel Sülfonamit ve R grup yapıları	12
Şekil 2.12: Amino N_4 protonunu kapsayan hidrojen bağı desenleri.....	13
Şekil 2.13: Amino N_1 protonunu kapsayan hidrojen bağı desenleri.....	13
Şekil 3.1: Optik bir mikroskop ile X-ışını kırınımı arasındaki ilişki.	15
Şekil 3.2: 35 kV potansiyel fark altında Molibden spektrumu	19
Şekil 3.3: Havası boşaltılmış tüp içerisinde X-ışınlarının oluşumu.....	20
Şekil 3.4: X-ışınlarının madde ile etkileşmesi	20
Şekil 3.5: Bragg saçılması.....	21
Şekil 3.6: O ve r noktasındaki hacim elemanları tarafından saçılma.....	22
Şekil 3.7: Ewald küresi ve ters örgü noktalarının temsili şekli.....	23
Şekil 3.8: Üç atomlu bir yapı için F_{hkl} yapı çarpanını oluşturan bileşenlerin geometrik temsili	25
Şekil 3.9: Molekül titreşim türleri (a) Simetrik gerilme, (b) Asimetrik gerilme, (c) Açık bükülmesi, (d) Makaslama, (e) Sallanma, (f) Dalgalanma,(g) Kıvrılma, (h) Burulma, (i) Düzlem dışı açı bükülmesi.....	35
Şekil 3.10: Moleküler orbital şekillenimleri	39
Şekil 4.1: Sülfatiazol ve 2-Amino-4,6-dimetoksi pirimidin'nin şema gösterimi	43
Şekil 4.2: Sülfametazin ve Niflumik asit'in şema gösterimi	43
Şekil 4.3: Sülfametiazol ve 2-Amino-4,6-dimetoksi pirimidin'nin şema gösterimi	44

Şekil 4.4: Sülfametazin ve Teofilin'in şema gösterimi.....	44
Şekil 5.1: STZ-ADHP C ₁₅ H ₁₈ N ₆ O ₄ S ₂ Kristalinin ORTEP III çizimi	46
Şekil 5.2: STZ-ADHP C ₁₅ H ₁₈ N ₆ O ₄ S ₂ Kristalinin hidrojen bağı ve $\pi - \pi$ etkileşmesi	46
Şekil 5.3: STZ-ADP C ₁₅ H ₁₈ N ₆ O ₄ S ₂ Kristaline ait hidrojen bağları.....	49
Şekil 5.4: STZ-ADP C ₁₅ H ₁₈ N ₆ O ₄ S ₂ Kristaline ait hidrojen bağları.....	50
Şekil 5.5: SMT-NFA C ₅₀ H ₄₆ F ₆ N ₁₂ O ₈ S ₂ kristalinin ORTEP III çizimi.....	52
Şekil 5.6: SMT-NFA C ₅₀ H ₄₆ F ₆ N ₁₂ O ₈ S ₂ kristalinin hidrojen bağı $C - H \cdots \pi$ etkileşmesi	53
Şekil 5.7: SMT-NFA C ₅₀ H ₄₆ F ₆ N ₁₂ O ₈ S ₂ Kristaline ait hidrojen bağları.....	56
Şekil 5.8: SMT-NFA C ₅₀ H ₄₆ F ₆ N ₁₂ O ₈ S ₂ Kristaline ait hidrojen bağları.....	57
Şekil 5.9: SMTZ-ADHP C ₁₅ H ₁₉ N ₇ O ₄ S ₂ Kristalinin ORTEP III çizimi.....	59
Şekil 5.10: SMTZ-ADHP C ₁₅ H ₁₉ N ₇ O ₄ S ₂ Kristalinin hidrojen bağ etkileşimi	59
Şekil 5.11: SMTZ-ADHP C ₁₅ H ₁₉ N ₇ O ₄ S ₂ Kristalinin hidrojen bağları.....	61
Şekil 5.12: SMTZ-ADHP C ₁₅ H ₁₉ N ₇ O ₄ S ₂ Kristalinin hidrojen bağları.....	61
Şekil 5.13: SMT-THEO C ₃₁ H ₃₆ N ₁₂ O ₆ S ₂ kristalinin ORTEP III çizimi.....	63
Şekil 5.14: SMT-THEO C ₃₁ H ₃₆ N ₁₂ O ₆ S ₂ kristalinin hidrojen bağı etkileşimi	64
Şekil 5.15: SMT-THEO C ₃₁ H ₃₆ N ₁₂ O ₆ S ₂ kristalinin hidrojen bağları	67
Şekil 5.16: SMT-THEO C ₃₁ H ₃₆ N ₁₂ O ₆ S ₂ kristalinin hidrojen bağları	67
Şekil 5.17: STZ-ADP C ₁₅ H ₁₈ N ₆ O ₄ S ₂ kristalinin KBr ile kaydedilen IR spektrumu.	70
Şekil 5.18: SMT-NFA C ₁₅ H ₁₈ N ₆ O ₄ S ₂ kristalinin KBr ile kaydedilen IR spektrumu.	73
Şekil 5.19: SMTZ'nin tautomerik yapısı	75
Şekil 5.20: SMTZ-ADHP C ₁₅ H ₁₉ N ₇ O ₄ S ₂ kristalinin KBr ile kaydedilen IR spektrumu.	76
Şekil 5.21: STZ-ADHP UV spektrum grafiği	78
Şekil 5.22: SMT-NFA UV spektrum grafiği	79
Şekil 5.23: SMTZ-ADHP UV spektrum grafiği.....	80

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1: Molekül içi ve moleküller arası etkileşmelerin karşılaştırılması.....	5
Çizelge 2.2: Hidrojen bağlarının sınıflandırılması ve etkileşme tipleri.....	7
Çizelge 3.1: Kristal sistemleri 14 bravais örgü ve birim hücre parametreleri	17
Çizelge 3.2: İnfrared spektral bölge.....	31
Çizelge 3.3: Bazı grup frekansları	37
Çizelge 4.1: Komplekslerde kullanılan maddeler ve özellikleri.....	41
Çizelge 5.1: STZ-ADHP $C_{15}H_{18}N_6O_4S_2$ kristaline ait kristalografik verileri	47
Çizelge 5.2: STZ-ADHP $C_{15}H_{18}N_6O_4S_2$ kristali ile literatürdeki bağ uzunluk ve açılarının karşılaştırılması	48
Çizelge 5.3: STZ-ADP $C_{15}H_{18}N_6O_4S_2$ kristaline ait hidrojen bağ etkileşimleri ...	51
Çizelge 5.4: SMT-NFA $C_{50}H_{46}F_6N_{12}O_8S_2$ kristaline ait kristalografik veriler	54
Çizelge 5.5: SMT-NFA $C_{50}H_{46}F_6N_{12}O_8S_2$ kristaline literatürdeki bağ uzunluk ve açılarının karşılaştırılması	55
Çizelge 5.6: SMT-NFA $C_{50}H_{46}F_6N_{12}O_8S_2$ kristaline ait hidrojen bağ etkileşmesi	58
Çizelge 5.7: SMTZ-ADHP $C_{15}H_{19}N_7O_4S_2$ kristalinin kristalografik verileri	60
Çizelge 5.8: SMTZ-ADHP $C_{15}H_{19}N_7O_4S_2$ kristaline ait hidrojen bağ etkileşimleri	62
Çizelge 5.9: SMT-THEO $C_{31}H_{36}N_{12}O_6S_2$ kristaline ait kristalografik verileri.....	65
Çizelge 5.10: SMT-THEO $C_{31}H_{36}N_{12}O_6S_2$ kristaline literatürdeki bağ uzunluk ve açılarının karşılaştırılması.....	66
Çizelge 5.11: SMT-THEO $C_{31}H_{36}N_{12}O_6S_2$ kristaline ait hidrojen bağ etkileşimleri	68
Çizelge 5.12: STZ-ADHP $C_{15}H_{18}N_6O_4S_2$ kristalinin ve literatür değerleri (dalga sayısı: cm^{-1}).....	71
Çizelge 5.13: SMT-NFA $C_{15}H_{18}N_6O_4S_2$ kristalinin ve literatür değerleri (dalga sayısı: cm^{-1})	74
Çizelge 5.14: SMTZ-ADHP $C_{15}H_{19}N_7O_4S_2$ kristalinin ve literatür değerleri (dalga sayısı: cm^{-1})	77

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler;

D	Donör (Verici)
A	Akseptör (Alıcı)
G	Hidrojen Bağ Deseni Tipi
r	Hidrojen Bağ Deseni Derecesi
S	Self (Molekül İçi) Hidrojen Bağ Deseni
C	Chain (Zincir) Hidrojen Bağ Deseni
R	Ring (Halka) Hidrojen Bağ Deseni
D	Discrete (Sonlu) Hidrojen Bağ Desen
λ	Dalga Boyu
h	Planck Sabiti
$\hbar$	h Planck Sabitinin 2π 'ye bölümü
k	Boltzman Sabiti
ψ	Dalga Fonksiyonu
$\vec{G}$	Ters Örgü Vektörü
$\rho(\vec{r})$	Elektron Yoğunluğu
F_{hkl}	Yapı Çarpanı
ϕ_{hkl}	Faz Açısı
L	Lorenz Çarpanı
P	Polarizasyon Çarpanı
T	Debye–Waller Sıcaklık Çarpanı
A	Soğurma Çarpanı
E	Sönüm Katsayısı
$\vec{\mu}$	Elektriksel Dipol
α	Dipolluk Katsayısı
$\vec{E}$	Elektriksel Alan

Kısaltmalar;

SMT	Sülfametazin
STZ	Sülfatiazol
SMTZ	Sülfametiiazol

ADHP	2-Amino-4,6-dimetoksi pirimidin
HFA	Niflumik Asit
THEO	Teofilin

SÜLFONAMİT TÜREVİ BİLEŞİKLERİN SENTEZİ, YAPI ANALİZİ VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Bu çalışmada, yavaş buharlaştırma yöntemiyle sentezlenen sülfatiazol-2-Amino-4,6-dimetoksi pirimidin (STZ-ADHP, [I], $C_{15}H_{18}N_6O_5S_2$), Sülfametazin-niflumik asit (SMT-NFA, [II], $C_{25}H_{23}F_3N_6O_4S$), sülfametiiazol-2-Amino-4,6-dimetoksi pirimidin (SMTZ-ADHP, [III], $C_{15}H_{19}N_7O_4S_2$), ve Sülfametazin-Teofilin (SMT-THEO, [IV], $C_{31}H_{36}N_{12}O_6S_2$), bileşiklerinin kristal yapıları, tek kristal X-ışını kırınımı yöntemiyle belirlenmiştir. Her kristal için ayrıca elektronik ve titreşim özelliklerini belirlemek amacıyla UV-vis ve IR spektrumları kaydedilmiştir.

[I] bileşiği $Pbn\ 2_1$ ortorombik uzay gurubuna ait olduğu saptanmış ve birim hücre içerisindeki molekül sayısı $Z = 8$ olacak şekilde yerleştiği belirlenmiştir. [I] yapısında STZ ile ADHP molekülleri arasında (010) düzleminde $R_2^2(8)$ halkalı ve C(16) zincir hidrojen bağı deseni oluşturduğu belirlenmiştir. Ayrıca iki simetrik molekül arasında $\pi - \pi$ etkileşmesi bulunduğu belirlenmiştir.

[II] bileşiği $P\ 2_1/c$ monoklinik uzay gurubuna ait olduğu saptanmış ve birim hücre içerisindeki molekül sayısı $Z = 4$ olacak şekilde yerleştiği belirlenmiştir. [II] yapısında SMT ile NFA molekülleri arasında S(6) molekül içi ve $R_4^4(26)$ halkalı hidrojen bağı deseni oluşturduğu belirlenmiştir. Ayrıca iki simetrik molekül arasında $C - H \cdots \pi$ ve $\pi \cdots \pi$ etkileşmesi bulunduğu belirlenmiştir.

[III] bileşiği $P\ 1$ triklinik uzay gurubuna ait olduğu saptanmış ve birim hücre içerisindeki molekül sayısı $Z = 2$ olacak şekilde yerleştiği belirlenmiştir. [III] yapısında SMTZ ile ADHP molekülleri arasında S(5) molekül içi ve moleküler arası C(8) zincir, $R_2^2(8)$ ve $R_6^6(20)$ halkalı hidrojen bağı deseni oluşmaktadır. Ayrıca iki molekül arasında $C - H \cdots \pi$ ve $\pi \cdots \pi$ etkileşmesi bulunduğu belirlenmiştir.

[IV] bileşiği $Pbn\ 2_1$ monoklinik uzay gurubuna ait olduğu saptanmış ve birim hücre içerisindeki molekül sayısı $Z = 4$ olacak şekilde yerleştiği belirlenmiştir. [IV] yapısında SMT ile THEO molekülleri arasında S(5) molekül içi, C(8) zincir, $R_2^2(9)$ ve $R_6^6(32)$ halkalı hidrojen bağı bulunduğu belirlenmiştir.

Tez de sunulan kristallerin karakteristik titreşim bantlarını ve elektronik özelliklerini belirlemek için IR ve UV-vis spektroskopik çalışmaları da yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler : Sülfametazin, Sülfatiazol, Sülfametiiazol, 2-Amino-4,6-dimetoksi-pirimidin, Niflumik Asid, Teofilin, Hidrojen Bağ desenleri, FT-IR spectrum, UV-vis spektrum, Tek kristal X-ışını kırınımı

**SYNTHESIZING, STRUCTURAL AND SPECTROSCOPIC
INVESTIGATION OF DERIVATIVES OF SULFONAMIDE BASED
COMPOUNDS
ABSTRACT**

In this study, the crystal structure of compounds Sulfathiazole-2-Amino-4,6-dimethoxy pyrimidine (STZ-ADHP, [I], $C_{15}H_{18}N_6O_5S_2$), Sulfamethazine-Niflumic Acid (SMT-NFA, [II], $C_{25}H_{23}F_3N_6O_4S$), Sulfamethiazole-2-Amino-4,6-dimethoxy pyrimidine (SMTZ-ADHP, [III], $C_{15}H_{19}N_7O_4S_2$) and Sulfamethazine-2-Amino-4,6-dimethoxy pyrimidine (SMT-THEO, [IV], $C_{31}H_{36}N_{12}O_6S_2$) which have synthesized by slow evaporation method have been determined by single crystal x-ray diffraction measurements. UV-vis and IR spectra of all the compounds were also recorded to determine the electronic and vibration proportion.

The crystal structure of [I] was found to be in $Pbn2_1$ orthorhombic space group with $Z = 8$ molecules in each unit cell. In the structure of [I], $R_2^2(8)$ ring and C(16) chain hydrogen bonding pattern between STZ and ADHP molecules in (010) plane were observed. Apart from that $\pi \cdots \pi$ interaction between two symmetric molecule was observed.

The crystal structure analysis of [II] was indicated that the compound crystallizes in $P2_1/c$ monoclinic space group with $Z = 4$ molecules in each unit cell. The hydrogen bonding pattern between SMT and NFA were found to be S(6) intermolecular and $R_4^4(26)$ ring type. $C - H \cdots \pi$ and $\pi \cdots \pi$ type interactions were also found between two symmetric molecular.

The x-ray diffraction analysis of [III] SMTZ-ADHP have shown that the structure is $P1$ triclinic space group with $Z = 2$ molecules in each unit cell. The hydrogen bonding pattern that observed in the crystal structure of [III] are C(8) chain, $R_2^2(8)$ and $R_6^6(20)$ types. $C - H \cdots \pi$ and $\pi - \pi$ type interactions were also observed here in the structure of [III].

The final compound studied in this thesis is IV. The crystal structure analysis of IV has indicated that the molecule crystallizes in $P2_1/c$ monoclinic space group with $Z = 4$ in the unit cell. The observed hydrogen bonding pattern between SMT and THEO were C(8), $R_2^2(9)$ and $R_6^6(32)$ type.

The thesis, also covers the IR and UV-vis spectra results of compounds to determine the characteristic vibration bonds together with electronic structure.

Key words : Sulfamethazine, Sulfathiazole, Sulfamethiazole, 2-Amino-4,6-dimethoxy pyrimidine, Niflumic Acid, Theophylline, hydrogen bond motifs, FT-IR, UV-vis spectra, single crystal x-ray diffraction

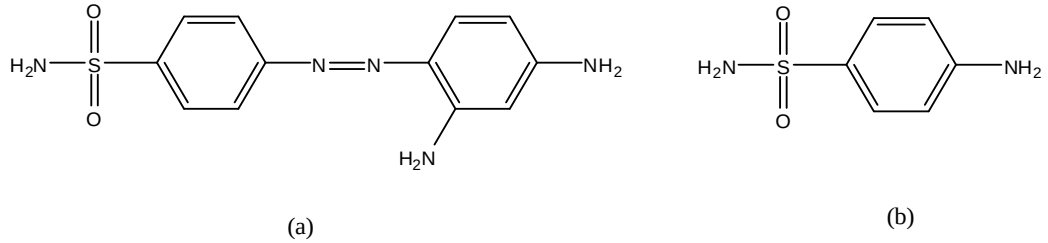
1. GİRİŞ

Sülfonamidler, birçok kullanım alanına sahip olan moleküllerdir. Özellikle farmakolojik özellikleri nedeniyle tıp ve veterinerlik alanında yaygın çalışma konusu olmuştur. İnsanlarda bakteri enfeksiyonlarında bakteri üremesini engellemek amacıyla kullanılan ilk ilaç grubu olması nedeniyle özelliğinin keşfinden sonra birçok türevinin sentezi yapılmış olan sülfonamidler, günümüzde daha dar alanlarda fakat kesin endikasyonlarda başarılı bir şekilde kullanılmaktadır [1].

En yanı yönleri; ucuz tedaviye olanak sağlayan antibiyotik olmalarıdır. Ayrıca tedavi amaçlı uygulamalarda çok geniş bir spektruma sahiptir.

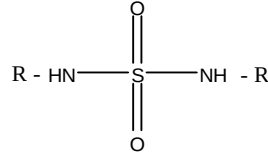
İlaç etken maddesi olarak çeşitli sülfonamid türevlerinin sentezlenmesi etkinliklerini anlamak ve artırmak için önemlidir. Bu etkinliği artırmak içinde yapılarının ayrıntılı olarak bilinmesi önemlidir.

1932’de Alman kimyacılar, Klarer ve Mietzch yün polenleri üzerine bağlanan prontosil adlı bileşiği sentezlemiş, 1935’de Gerhard Domagk ve arkadaşları bu bileşiği hasta fareler üzerinde deneyerek bazı enfeksiyonların tedavisinde kullanılacağını göstermiştir. Kemoterapinin ilk adımı olarak kabul edilen bu keşifden dolayı Domagk 1939 da Nobel Tıp ödülünü almıştır [2; 3]. 1936 yılında Fransa’da Jacques ve Therese Trefouel ekibi Pastör Enstitüsü’nde Prontosil’in sülfanilamite metabolize olduğunu bulmuş ve Prontosil’in aktif metaboliti olan sülfanilamid sentez edilmiştir Şekil 1.1.



Şekil 1.1: (a) Prontosil ve (b) Prontosil’in aktif metaboliti olan sülfanilamidin kimyasal yapısı

Sülfanilamit, sülfonamitlerin en basit yapılı olanıdır. Bu maddenin sülfonamit ($\text{SO}_2\text{—NH}_2$) grubundaki N atomunda H atomlarından birinin yerine uygun gruplar bağlanarak çeşitli sülfonamit türevleri sentez edilmiştir Şekil 1.2.



Şekil 1.2: Sülfonamitin kimyasal yapısı

Bu türevler sülfonamit'te erime noktalarına, suda çözünürlüklerine ve etkilerine (antimikrobiyal aktivite) göre farklılık gösterir. Sülfonamitler genellikle beyaz, kokusuz, suda az çözünen, serum ve safrada iyi çözünen, tadı acı kristalize tozduurlar [4].

Sülfonamit bileşiklerinin de ilaç etken madde olarak etkisinin, hidrojen bağ tipi ile ilişkisi düşünüldüğünde, bunların hidrojen bağ tiplerinin belirlenmesi son derece önemlidir. Böylece bu tezde sunulan ve ilk defa sentezlenen sülfonamit bileşiklerin hidrojen bağ desenlerini belirlemek temel amacımızdır.

Bu tezde ele alınan tüm kristal yapılar tek kristal X-ışını kırınımı yöntemiyle incelenmiş ve yapıları aydınlatılmıştır. Deneysel kısmında belirtilen sentez aşamalarının sonunda elde edilen kristaller arasından en uygun olanları veri toplama sürecine dahil edilmiştir. Kristallere ait kırınım şiddeti verileri Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fizik Bölümü bünyesinde bulunan STOE IPDS II difraktometresiyle toplanmıştır. Yapı çözümü sırasında WinGX [5] paketi içindeki SHELXS-97 [6] yazılımı kullanılmıştır. Yapıların arıtımı sırasında ise SHELXL-97 yazılımından yararlanılmıştır. Bulunan sonuçları görsel hale getirmekte ORTEP-III [5], PLATON [6] ve MERCURY yazılımları kullanılmıştır.

Hidrojen bağ tiplerini belirleme amacı ile STZ-ADHP [I], SMT-NFA [II], SMTZ-ADHP [III] SMT-THEO [IV] kristalleri sentezlenmiş ve bulunan yapısal ve spektroskopik özellikleri bu tezde sunulmuştur. Tezin birinci bölümünde kullanılan tekniklerin teorik kısımları ayrıntıya girilmeden verilmiştir. İkinci bölümde kullandığımız tekniklerin özelliklerini ve çalışma prensipleri anlatılmaktadır. Üçüncü bölümde kristallerin sentezlenme metodları ve kullanılan cihazların modelleri hakkında çalışma ilkeleri sunulmuştur. Son bölüm sonuç ve öneriler kısmına ayrılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

Bu bölümde çeşitli sülfonamit türevi olan moleküllerle ilk defa sentezlen bileşiklerin yapısal özelliklerini tanımlamak için kullandığımız teknikler ve bunların anlaşılması için gerekli temel bilgiler sunulacaktır. Bölüme öncelikle sülfonamit bazlı moleküllerin gösterdiği hidrojen bağ türlerinin tartışılmasıyla başlanacaktır. Daha sonra kullandığımız X-ışınları Tek Kristal FT-IR ve UV-vis yöntemleri hakkında bilgi verilecektir.

Sentezlenen sülfonamit türevi bileşiklerin yapısal özelliklerinin ve hidrojen bağ tiplerinin incelenmesi hedeflendiğinden burada hidrojen bağları üzerinde durulmuştur. Hidrojen bağlarına geçmeden önce moleküllerin oluşmasını sağlayan kimyasal bağların genel özelliklerinden kısaca bahsedeceğiz.

2.1. Kimyasal Bağlar

Tüm atomlar, moleküler yapıda birbirlerine kimyasal bağ ile bağlanmıştır. Atom veya atom gruplarını belirli bir uzaklıkta ve bir arada tutan çekim kuvveti **kimyasal bağ** olarak adlandırılır. Tüm bağlanmalar, çekirdekler ve elektronlar arasındaki elektrostatik etkileşmenin bir sonucudur. Atomlar arasındaki bağlanmanın ne şekilde olacağı en yüksek enerji düzeyindeki elektronlar tarafından belirlenir. Bir moleküldeki atomların uzayda diziliş şekilleri, bileşiklerin kimyasal ve fiziksel özellikleri atomlar arası kuvvetler ile açıklanır [7].

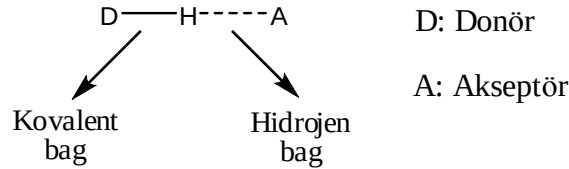
Kimyasal bağlar molekül içi ve moleküller arası bağlar olarak iki gruba ayrılır.

Molekül içi bağlar iyonik bağ, kovalent bağ ve metalik bağ iken moleküller arası etkileşmeleri; etkileşme türü ve kuvvetini dikkate alarak gruplandırıldığında dipol-dipol etkileşimleri, Van der Waals etkileşimleri ve hidrojen bağları olmak üzere üçe ayrılır.

Tez konumuz ile ilişkili olduğundan hidrojen bağları aşağıda ayrıntılı olarak incelenmiştir.

2.2. Hidrojen Bağları

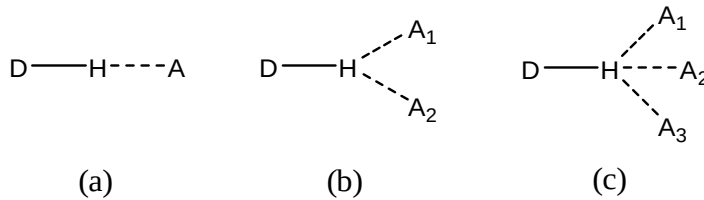
Elektronegatifliği yüksek bir atoma kovalent bağlı bir hidrojen atomu ile, elektronegatifliği az olan bir atomun yalnız (bağ yapmamış) elektronları arasındaki bağa *Hidrojen Bağ*ı denir [7] ve hidrojen bağları genellikle F, O, N, Cl ve S gibi elektronegatif atomlar arasında oluşur. Hidrojen bağı şematik olarak Şekil 2.1’ da gösterilmiştir [8].



Şekil 2.1: Hidrojen bağının şematik gösterimi

Hidrojen bağının oluşabilmesi için $H \cdots A$ mesafesinin, H ve A atomlarının Van der Waals yarıçapının toplamından daha büyük olması gerekir [9]. Eğer mesafe için bir aralık verilecek olursa $H \cdots A$ mesafesi $1.2 \leq d(H \cdots A) \leq 3.2 \text{ Å}$ aralığında olmalıdır [10]. Bağlanma enerjisi yaklaşık olarak $0.2 \leq E_{HB} \leq 45 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ve açisal sınırlama ise $(D - \widehat{H} \cdots A) > 90^\circ$ olmalıdır.

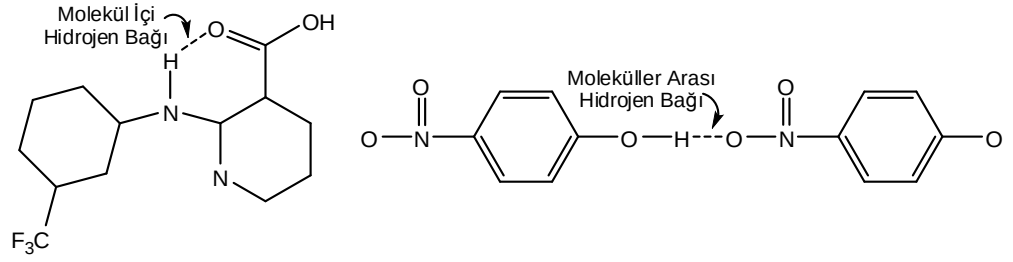
Basit bir hidrojen bağında verici atom bir alıcı atom ile etkileşir. Hidrojen bağı uzun mesafeli olduğunda, bir verici aynı anda iki veya üç alıcı ile etkileşebilir. Teorik olarak üçten fazla alıcılı hidrojen bağı olabilir, ancak bunlara çok nadiren rastlanır. Çünkü alıcı atomların büyük uzaysal sıklıkta bulunmalarına ihtiyaç vardır. İki kola ayrılmış veya çatallanmış (bifurcated) ve üç kola ayrılmış (trifurcated) terimleri bu tür hidrojen bağları için sıkça kullanılmaktadır Şekil 2.2.



Şekil 2.2: a) Bir alıcılı hidrojen bağı, b) ikili çatallanmış hidrojen bağı, c) üç kola ayrılmış hidrojen bağı

2.3. Hidrojen Bağının Özellikleri

- Hidrojen bağları yalnız moleküller arasında meydana gelmez, molekül içi hidrojen bağları da oluşabilir. Molekülde hidrojen bağlarını oluşturacak atomlar mevcut ve uygun geometride bulunuyorlarsa molekül içi hidrojen bağları meydana gelebilir Şekil 2.3.
- Hidrojen bağları moleküller arası etkileşim olduğu için bir bileşiğin kaynama noktasının yükselmesine neden olur.



Şekil 2.3: Molekül içi (solda) ve moleküller arası (sağda) hidrojen bağları

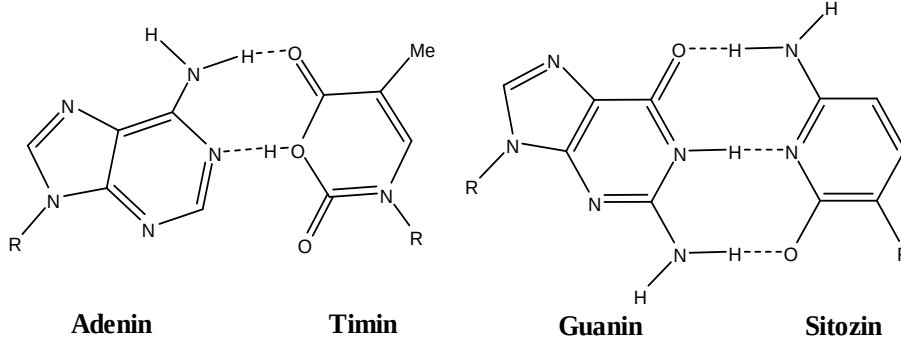
Molekül içi ve moleküller arası etkileşmelerin karşılaştırılması Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1: Molekül içi ve moleküller arası etkileşmelerin karşılaştırılması

	Etkileşme	Modelleme	Etkileşen Fiziksel Nicelik	Enerji ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	Örnek
Molekül içi	İyonik		Kasyon-Anyon	400-4000	NaCl
	Kovalent		Çekirdek-Paylaşılmış elektron çifti	150-1100	H-H
	Metalik		Kasyonlar-Delokalize olmuş elektronlar	75-1000	Au
Moleküller arası	H-Bağı		Polar Hidrojen-Yüklü dipol	10-40	$\text{OH}_2 \cdots \text{OH}_2$
	Dipol-Dipol		Yüklü dipoller	5-25	$\text{I-Cl} \cdots \text{I-Cl}$
	Dipol-İndüklenmiş dipol		Yüklü dipol-Polarize olmuş elektron bulutu	3-15	$\text{H-Cl} \cdots \text{H-Cl}$
	İndüklenmiş dipol-İndüklenmiş dipol		Polarize olmuş elektron bulutu-Polarize olmuş elektron bulutu	0.05-2	$\text{F-F} \cdots \text{F-F}$

- Hidrojen bağları bileşiklerin suda çözünürlüğünü artırır.

- Büyük moleküllerin kendilerine özgü düzenli biçimlerde tutulmalarını sağlar. Örneğin bitkisel ve hayvansal hücrelerin genetik materyali olan DNA molekülündeki baz çiftlerini hidrojen bağları bir arada tutar. Proteinlerin yapısındaki hidrojen bağları da molekülü düzenli bir şekilde tutar (
- Şekil 2.4).



Şekil 2.4: DNA baz çiftleri ve protein zincirinde hidrojen bağı

2.4. Hidrojen Bağının Sınıflandırılması

Hidrojen bağı çok kuvvetli durumda kovalent karakterde olurken, çok zayıf olduğunda van der Waals etkileşmesi karakterinde özellik gösterir. Gerçekte hidrojen bağı sürekli kovalent, saf iyonik, katyon- π ve van der Waals gibi etkileşme türlerine geçiş özelliği gösterir [10].

Hidrojen bağı sınıflandırılırken; bağ enerjisi ya da bağ uzunluğuna göre kuvvetli, orta veya zayıf mı olduğu, moleküler içi veya moleküller arası bağ mı yaptığı, homonükleer ($X-H\cdots X$) veya heteronükleer mi ($X-H\cdots Y$) olduğu, hidrojenin kaç tane atomla bağ yaptığı, proton durumlarının simetrik ya da asimetrik mi olduğu ve bağlar arasındaki açının doğrusal ya da eğrisel mi olduğu durumlar incelenerek sınıflandırma yapılır.

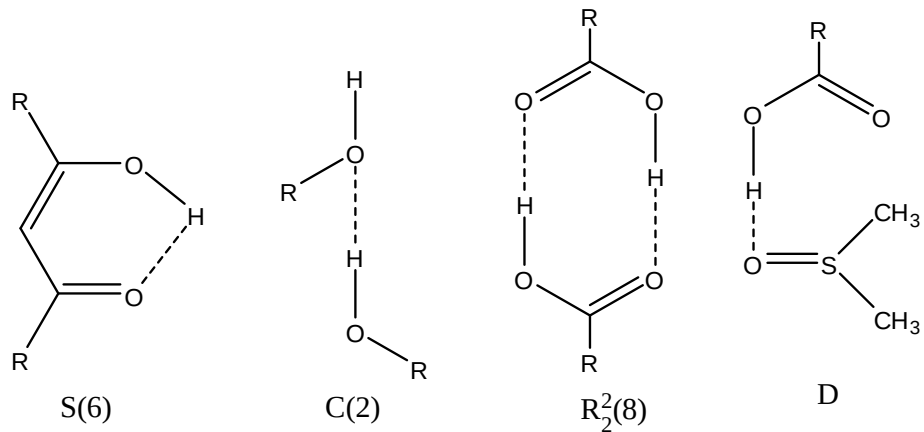
G.A. Jeffrey'in yaptığı bir sınıflandırmaya göre $4 - 15 \text{ kcal mol}^{-1}$ enerji aralığında su veya karbonhidrat molekülleri arasındaki hidrojen bağ etkileşmesine benzeyenler orta derecede kuvvetli hidrojen bağları, bu bağ enerjisinden yüksek ve düşük olan hidrojen bağları ise sırayla kuvvetli ve zayıf olarak adlandırılmıştır [10]. Aşağıda bu sınıflandırma ile ilgili bilgiler Çizelge 2.2'de verilmiştir.

Çizelge 2.2: Hidrojen bağlarının sınıflandırılması ve etkileşme tipleri

	Çok Kuvvetli	Kuvvetli	Zayıf
Etkileşme tipi	Çoğunlukla Kovalent	Çoğunlukla Elektrostatik	Elektrostatik/ Dispersiyon
Bağ uzunluğu (Å)	$D-H \approx H \cdots A$	$D-H < H \cdots A$	$D-H \ll H \cdots A$
$H \cdots A$ (Å)	1.2-1.5	1.5-2.2	2.2-3.2
$D \cdots A$ (Å)	2.2-2.5	2.5-3.2	3.2-4.0
Bağ açısı (°)	165-180	130-180	90-150
Bağ enerjisi ($kJ \cdot mol^{-1}$)	14-40	4-15	<4
Örnekler	Kuvvetli asitler Veya bazların gaz fazı dimerleri HF kompleksleri	Asitler Fenoller Alkoller Hidratlar Bütün biyolojik moleküller	Zayıf asit veya Bazların gaz fazı Dimerleri $C-H \cdots O/N$ Bağları $C-H \cdots \pi$

2.4.1. Hidrojen bağı desenleri

Hidrojen bağlarının oluşturduğu bazı özel yapılar vardır. Bu özel yapılar Graf setlerle tanımlanır [11]. Graf setleri $G_d^a(r)$ şeklinde gösterilir [12]. Burada; ‘a’ hidrojen bağı oluşturulan alıcı atom sayısını, ‘d’ hidrojen bağı oluşturulan verici atom sayısını, ‘r’ derecesini (kaç atomlu bir üyeye sahip olduğu) ve ‘G’ ise Hidrojen bağı desenini belirtir. S(self), C(chain), R(ring) ve D(discrete) olmak üzere 4 çeşit desen vardır (Şekil 2.5).



Şekil 2.5: Hidrojen bağı desenleri

2.4.2. Çok kuvvetli hidrojen bağları

Elektron yoğunluğu düşük verici grup (D) (örneğin; $-O^+ - H, = N^+ - H$) elektron yoğunluğu yüksek alıcı grup (A) (örneğin; $F^-, C - O^-, P - O^-, = N^-$) arasında meydana gelen hidrojen bağıdır.

Bu tür hidrojen bağları, hidrojeni üzerindeki elektron yoğunluğu oldukça azaltılmış D ile elektron yoğunluğu fazla olan negatif yüklü A arasında meydana geldiğinden bazen iyonik hidrojen bağları olarak da adlandırılırlar [7].

2.4.3. Kuvvetli hidrojen bağları

Genellikle nötral verici **D** ve **A** alıcı grupları arasında meydana gelen hidrojen bağları olup normal hidrojen bağları olarak bilinirler. Bu tür bağların ortak özelliği, hidrojenden daha elektronegatif **D** atomu ile ortaklanmamış elektron çifti taşıyan **A** atomu arasında meydana gelmesi gösterilebilir.

2.4.4. Zayıf hidrojen bağları

C-H, Si-H bağlarında olduğu gibi çok az elektronegatiflik farkı olan atomlara bağlı hidrojen ile ortaklanmamış elektron çiftine sahip olmayan fakat p-elektronları olan $C \equiv C$ ya da iki aromatik halka arasında meydana gelen hidrojen bağları zayıf hidrojen bağlarıdır. Bu etkileşmeler van der Waals etkileşmelerine benzer geometri ve enerjili etkileşmeler olmakla beraber yönlenmiş D-H bağıyla bu etkileşmelerden ayırt edilirler [13]. Çok kuvvetli hidrojen bağları bir tek alıcı atomu ile doğrusal olarak meydana gelirken, zayıf hidrojen bağları iki alıcı atomu içerebilir [13].

Hidrojen bağlarını çok kuvvetli, kuvvetli ve zayıf diye sınıflandırmanın yanı sıra zayıf hidrojen bağları da kendi aralarında adlandırılabilir [13].

- Zayıf verici - Güçlü alıcıyla oluşan hidrojen bağı ($C-H \cdots O=C$)
- Güçlü verici - Güçlü alıcıyla oluşan hidrojen bağı ($O-H \cdots C=C$)
- Zayıf verici - Zayıf alıcıyla oluşan hidrojen bağı ($C-H \cdots Cl-C$)

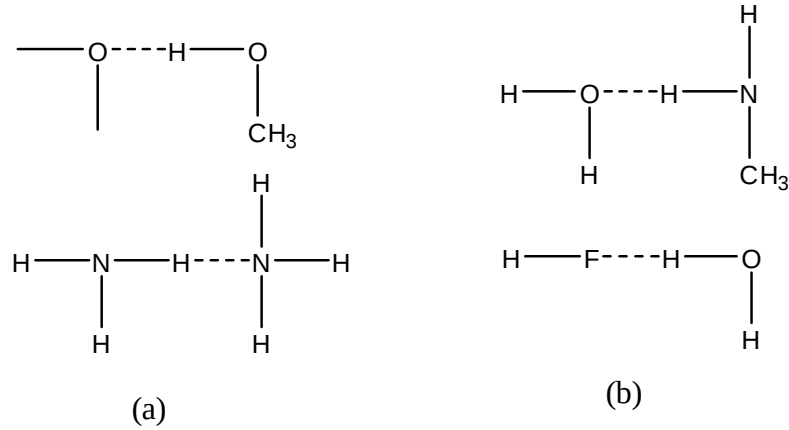
Zayıf hidrojen bağları, güçlü hidrojen bağlarından daha uzundur, aynı zamanda zayıf bağların geometrisi, güçlü bağlara göre daha çabuk bozulmaktadır. Güçlü hidrojen bağları için bağ açısı, $130^\circ-180^\circ$ arasında iken zayıf hidrojen bağları için bu aralık $90^\circ-150^\circ$ dir. Kristal yapı çözümlerinde en çok karşımıza çıkan hidrojen bağı $C-H \cdots O$ ve $C-H \cdots N$ bağlarıdır. Bilindiği gibi periyodik

çizelgede elektronegatiflik soldan sağa gidildikçe artar. Buna göre C, N ve O den daha az elektronegatifdir.

Bağ uzunlukları karbon atomunun sp , sp^2 , sp^3 hibritleşmesine göre hidrojen bağları $C(sp^3)-H > C(sp^2)-H > C(sp)-H$ şeklinde sıralanabilir. Burada da görüldüğü gibi orbitallerin s karakterlerinin artmasıyla C—H bağ uzunlukları düzenli bir şekilde kısalmaktadır. sp^3 hibritleşmesi yapan karbon atomunun bağ uzunluğu sp^2 hibritleşmesine göre daha uzundur. Bu durum s orbitallerinin çekirdeğe daha yakın olmasından dolayı bu orbitaller de bulunan elektronların çekirdek tarafından daha kuvvetli bir şekilde çekilmesinin bir sonucudur [13].

2.4.5. Homonükleer ve heteronükleer hidrojen bağları

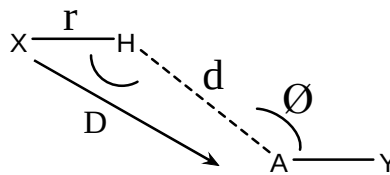
Hidrojen bağı oluşumunda verici ve alıcı atomlar aynı atomlar ise oluşan bağ homonükleer hidrojen bağı, farklı ise heteronükleer hidrojen bağı olarak adlandırılır Şekil 2.6.



Şekil 2.6: (a) Homonükleer hidrojen bağı $X-H\cdots X$, (b) Heteronükleer hidrojen bağı $X-H\cdots Y$

2.4.6. Hidrojen bağının uzunluk özellikleri

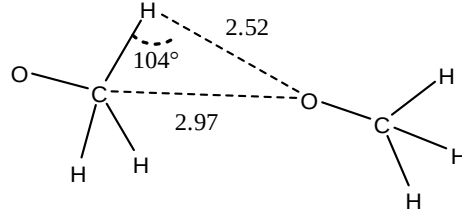
Yapı çözümlerinde karşımıza çıkan $X-H\cdots A$ hidrojen bağlarının d veya D mesafesi bize bu hidrojen bağının karakteristik özellikleri hakkında bilgi vermektedir (Şekil 2.7).



Şekil 2.7: Hidrojen bağının oluşum geometrisi

Güçlü hidrojen bağlarında $H\cdots A$ ve $X\cdots A$ mesafeleri (d , D) ayrı ayrı van der Waals yarıçaplarının toplamı ile karşılaştırılabilir [13].

Kısa bağlar güçlü vericinin güçlü alıcıyla bileşiminden oluşur. Bundan dolayı $C-H\cdots N$ bağları $C-H\cdots O$ bağından daha uzundur. Şekil 2.8’de de moleküller arası çok kısa $C-H\cdots O$ etkileşmesi verilmiştir.

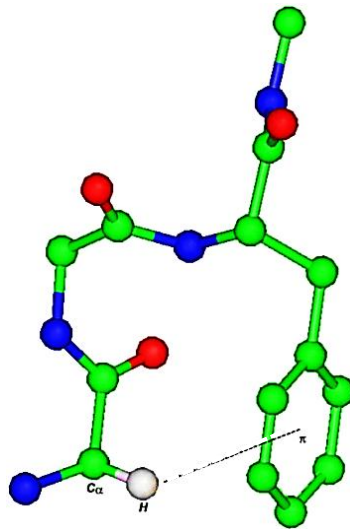


Şekil 2.8: $C-H\cdots O$ etkileşmesine örnek

Şekil 2.8’ de görülen $C-H\cdots O$ etkileşmesinin d mesafesi 2.52 (Å), D mesafesi 2.97 (Å) ve θ açısı 104 (°) dir. Görüldüğü gibi D mesafesi 3.0 ve 4.0 (Å) arasında değil daha kısadır. Bu tür etkileşmelere çok kısa $C-H\cdots O$ etkileşmesi denilmektedir.

2.4.7. $D-H \cdots \pi$ Etkileşimi

$D-H\cdots A$ şeklindeki hidrojen bağlarının dışında, molekülde halkalı yapı bulunuyorsa kristalin kararlı hale gelmesinde $D-H\cdots\pi$ şeklinde tanımlanan etkileşimlerde gözlenebilmektedir. Halkalı karbon bileşiklerinde halka düzlemine dik p orbitallerinin delokalizasyonu ile oluşan elektron yoğunluğu ile $C-H$ vericisi arasında oluşan bağa $C-H\cdots\pi$ hidrojen bağı denilmektedir. En iyi bilinen π alıcıları, fenil zincirleri, $C\equiv C$ ve $C=C$ gibi çeşitli bağlardır [7] Şekil 2.9.

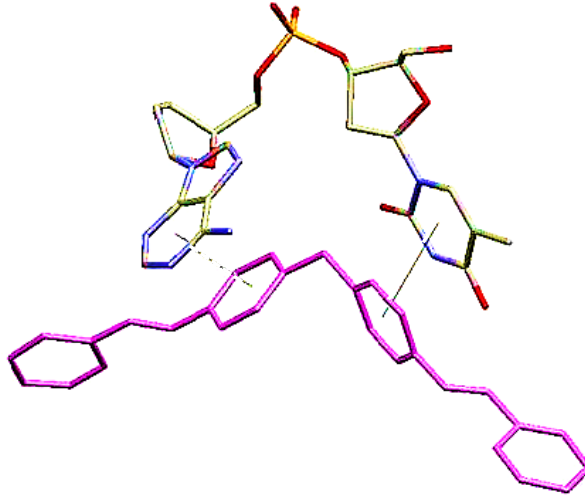


Şekil 2.9: Bir molekülde $C-H\cdots\pi$ etkileşmesi

D–H $\cdots\pi$ etkileşimleri de hidrojen bağları gibi davranmaktadır ve molekül içi ve molekül arası etkileşimler olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Bu etkileşimler, zayıf etkileşimler olduğundan dolayı başka etkileşimler tarafından kolayca bozulabilir.

2.4.8. $\pi \cdots \pi$ Etkileşimi

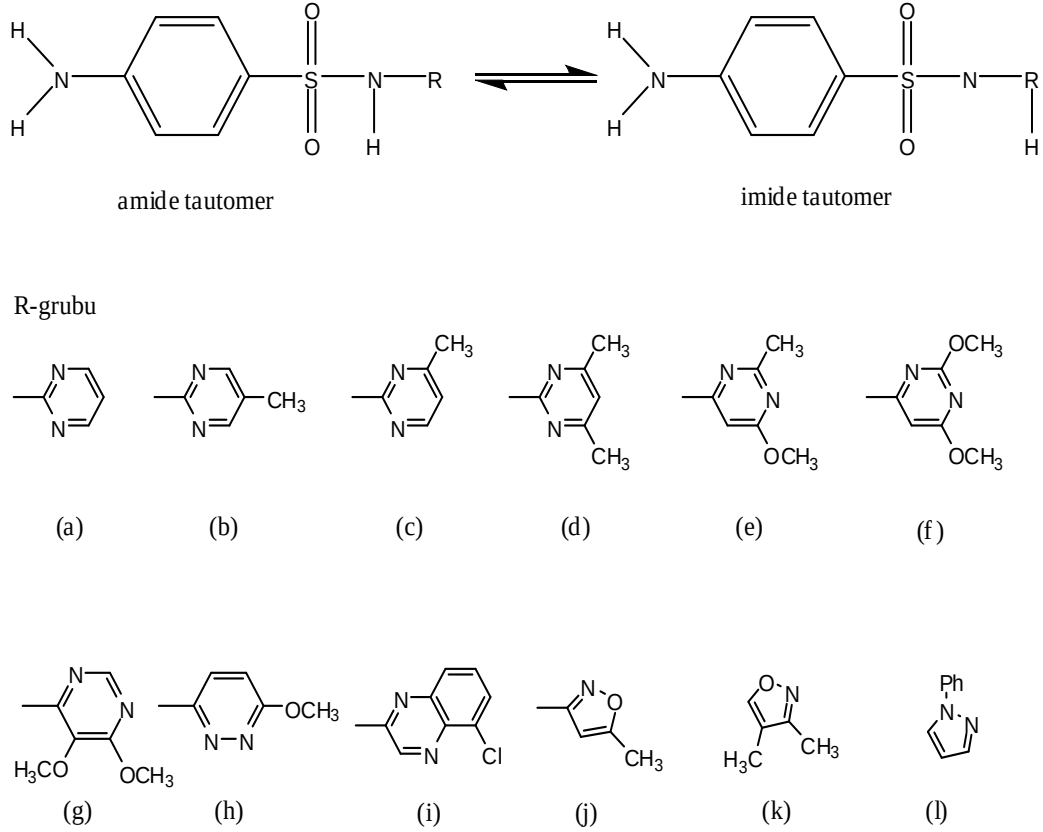
$\pi \cdots \pi$ etkileşimleri; π sistemlerinin birbirine yakın ve paralel olması durumunda gözlenen zayıf etkileşimlerdir ve çoğunlukla paketlenme etkileşmesi olarak kabul edilir. Bağ enerjisi sadece birkaç *kCal/mol*'dür. $\pi \cdots \pi$ etkileşimlerinin en güçlü olduğu durum π sistemlerinin karşılıklı olduğu durumdur (Şekil 2.10). Fakat bu etkileşimler genellikle birkaç derecelik açılarla meydana gelir.



Şekil 2.10: İki molekül arasında halkaların $\pi \cdots \pi$ etkileşmesi

2.5. Sülfonamidlerin Gösterdiği Tipik Hidrojen Bağ Tipleri

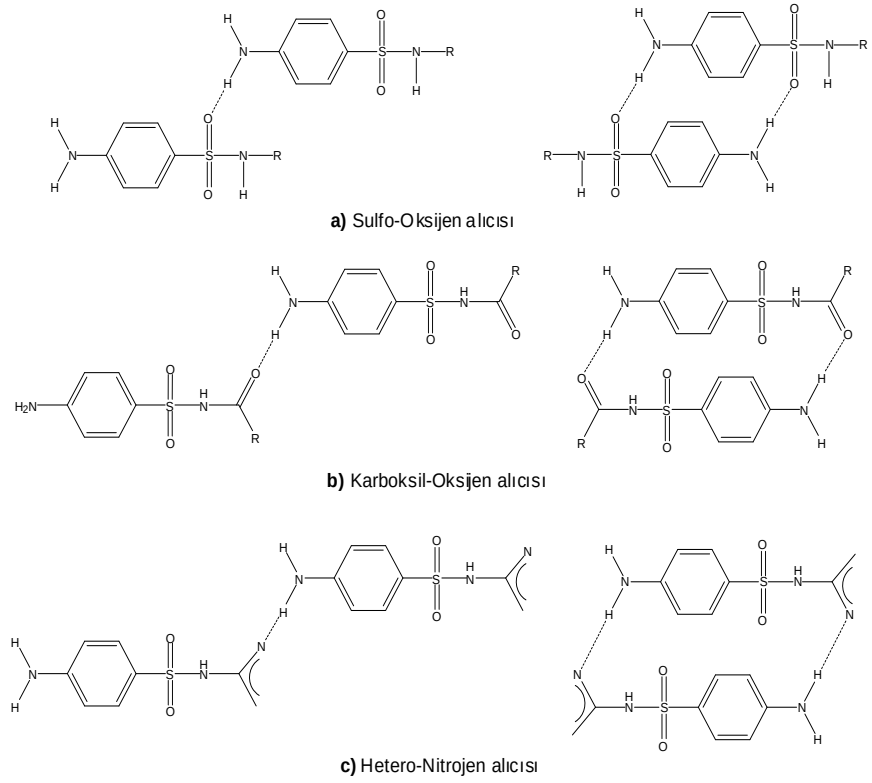
Sülfonamid'in yapısından dolayı N atomuna bağlanabilen bir çok ara moleküllere (R grubu) sahiptir. Bu ara moleküller yerine koyulduğunda farklı etkiler ve hidrojen bağı desenleri göstermektedir [12].



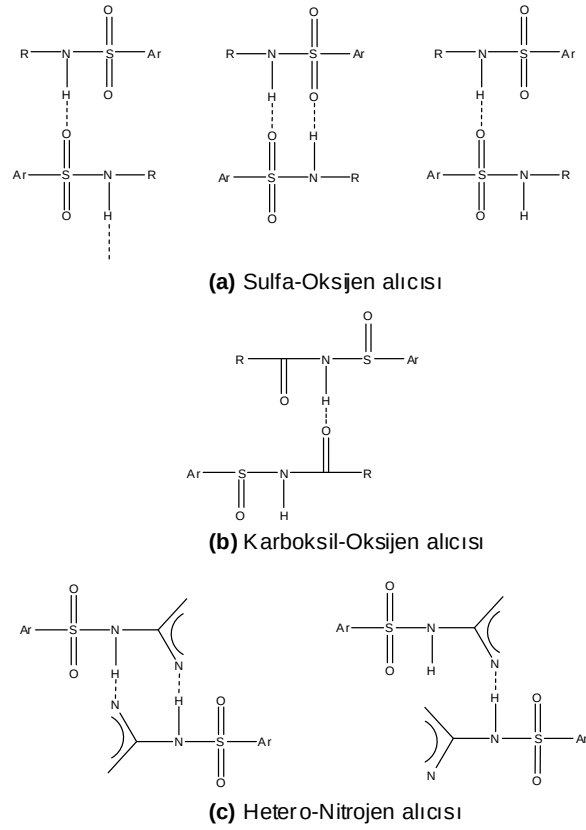
Şekil 2.11: Genel Sülfonamid ve R grup yapıları

Şekil 2.11'de amido nitrojen atomuna bağlanabilen 14 farklı R grubu gösterilmiştir.

Sülfonamid yapıların moleküler hidrojen bağı desenleri, Molekül içi (S), zincir (C), halka (R) ve döngüsel olmayan (D) desenler olabilir. Şekil 2.11'de verilen 14 yapının oluşturduğu yaygın desenler zincir (S) veya halka (R) olarak belirlenmiştir [12].



Şekil 2.12: Amino N₄ protonunu kapsayan hidrojen bağı desenleri



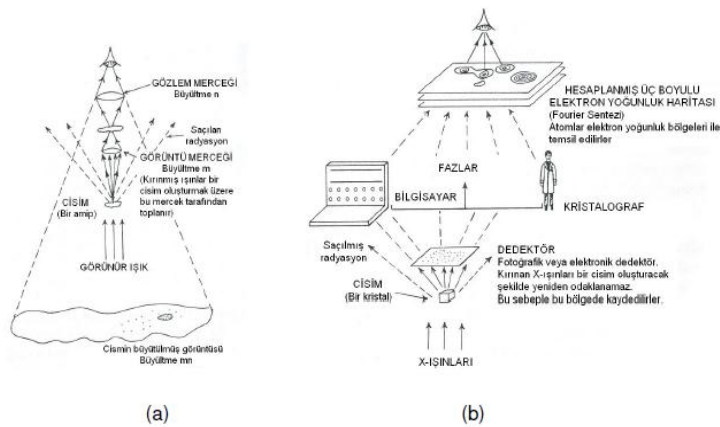
Şekil 2.13: Amino N₁ protonunu kapsayan hidrojen bağı desenleri

3. TEMEL KAVRAMLAR

Kullandığımız tekniklerin çalışmalarını temel alan fiziksel kavramları bu bölümde sunacağız. Öncelikle sentezlenen kristallerin uzaysal yapılarını elde etmek için kullandığımız kristalografi tekniği hakkında kısa bilgi verelim.

3.1. Kristalografi

Optik bir mikroskopta veya elektron mikroskobunda, cisim tarafından saçılan radyasyon, bir mercek sistemi ile toplanarak saçıcı maddenin büyütülmüş bir görüntüsünü verecek şekilde birleştirilebilir (odaklanabilir) (Şekil 3.1.a). X-ışınları da atomlar tarafından saçılır fakat, merceklerle odaklanamazlar. Kırılan X-ışınlarının birleştirilmesi bilgisayar yardımı ile kristalograf tarafından matematiksel bir hesap olan Fourier sentezi ile yapılır. Bu işlem kristal yapı çözümünün temelidir. Kırılan X-ışınlarının birleştirilmesi işlemi, kırılmış farklı demetlerin arasındaki faz ilişkileri deneysel olarak ölçülemediği için doğrudan yapılamaz (faz problemi). Bununla beraber bu fazlar bir şekilde belirlenebilirse (örn. tahminle, sonuç çıkartmakla, direkt yöntemlerle vb.) saçıcı cismin yaklaşık bir görüntüsü elde edilebilir (Şekil 3.1.b). Daha sonra çözülen yapı arıtılarak, atomik parametrelerin (koordinatlar, sıcaklık) en iyi değeri alması sağlanır. Arıtımın ne zaman sonlandırılacağı, ilerleyen bölümlerde incelenmiş olan, belirli bir takım testlerin sonucunda ve kristalografin tecrübesi ile anlaşılır.



Şekil 3.1: Optik bir mikroskop ile X-ışını kırınımı arasındaki ilişki.

3.1.1. Kristal, simetri operasyonları ve simetri elemanları

Kristaller, atom gruplarının uzayda üç boyutta periyodik aralıklarla aynı yönelimde dizilmesi ile oluşmuş katılardır. Bir kristalin temel yapı tasına birim hücre denir, öyle ki birim hücre üç boyutta ötelenerek tüm kristal yapı elde edilebilir. Her bir birim hücre kendisine has birim hücre parametrelerine sahiptir. Çizelge 3.1' te, üç boyutta, kristal sistemleri, 14 Bravais Örgüsü ve birim hücre parametreleri listelenmiştir.

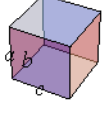
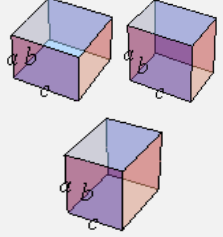
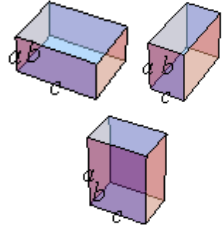
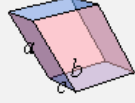
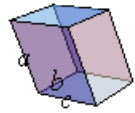
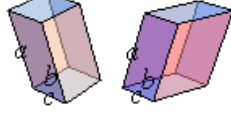
Bir birim hücre bir dörtgen prizmanın kösesini oluşturan üç vektörle $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ verilir. Asimetrik birim ise, bir kristalin hiçbir simetriye (düzlem, eksen, nokta veya ötelenme) sahip olmayan benzersiz bir kısmıdır. Bir asimetrik birime, ait olduğu kristalin uzay grubu simetri operasyonlarının uygulanması ile kristalin birim hücresinin tüm içeriği ve birim hücrenin de üç boyutta ötelenmesi ile tüm kristal yapı elde edilir. Bir kristaldeki asimetrik birimler birer nokta ile temsil edilirse, bu noktaların uzaydaki düzenlenişi bir kristal örgü oluşturur. Doğada 14 farklı kristal (Bravais) örgü vardır.

Simetri operasyonları bir cismi sadece döndürerek, döndürüp tersleyerek, öteleyerek, döndürüp öteleyerek veya kaydırarak başlangıç durumundan ayırt edilemez duruma getiren hareketlerdir. Simetri operasyonlarından dönme ve dönme terslenme makroskopik simetri operasyonları ya da nokta grubu operasyonları olarak bilinir.

Nokta grubu operasyonları üç boyutta ancak 32 farklı durum (32 nokta grubu) verebilir. Nokta grubu operasyonları uygulandıkları cismin en az bir noktasını hareketsiz bırakır. Diğer yandan, dönme + ötelenme ve kayma operasyonları ise mikroskobik simetri operasyonlarıdır.

Mikroskobik simetri operasyonları, nokta grubu operasyonlarına ötelenmenin ilave edilmesi ile ortaya çıkar. 32 nokta grubuna ötelenme ilave edilip 14 Bravais örgüsüne uygulanırsa, 230 farklı uzay grubu elde edilir. Uzay grubu sonsuz yayılmış, düzenli tekrar eden bir desenle uyum içerisinde olan bir grup veya operasyonlar dizisidir. [14]

Çizelge 3.1: Kristal sistemleri 14 bravais örgü ve birim hücre parametreleri

Kristal Sistemi (Birim hücre)	Kristal (Bravais) Örgü	Birim hücre parametreleri	Birim hücre şekilleri
Kübik	Basit (P)	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
	Cisim merkezli (I)		
	Yüz merkezli (F)		
Tetragonal	Basit (P)	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
	Cisim merkezli (I)		
Ortorombik	Basit (P)	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
	Cisim merkezli (I)		
	Yüz merkezli (F)		
	Taban merkezli (C)		
Hegzagonal	Basit (P)	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	
Trigonal (Rombohedral)	Basit(P), (R)	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	
Monoklinik	Basit (P)	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta \neq 90^\circ$	
	Taban merkezli (C)		
Triklinik	Basit (P)	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	

Doğadaki kristallerde, birim hücre veya kristal düzlemleri yoktur. Bu kavramlar sadece kristal yapıyı açıklamakta kullanılan varsayımlardır. Bir kristali karakterize ederken birim hücre boyutları verilmelidir çünkü birim hücre boyutları bir kristalin karakteristik özelliklerinden bir tanesidir, bu durum bir varsayım olan birim hücrenin kristal yapıdaki önemini ortaya koymaktadır.

3.2. X-Işınları

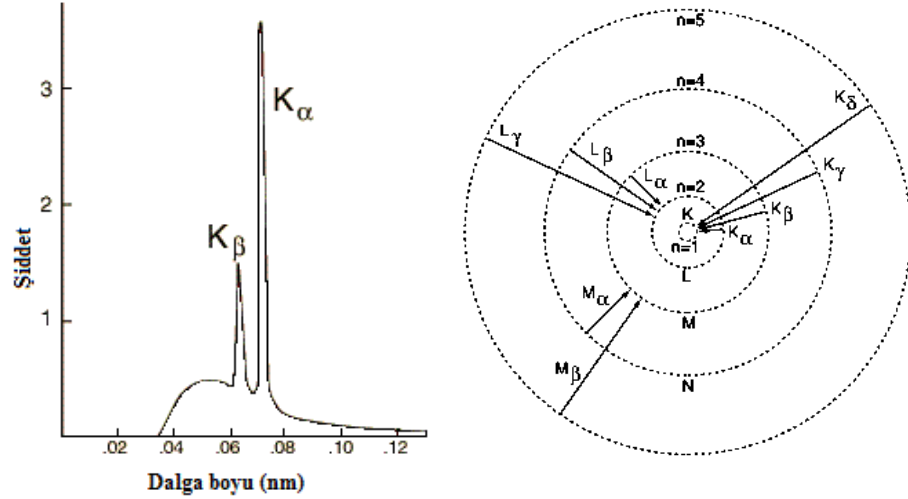
X-ışını (veya nötron) difraksiyonu ile kristal yapı analizinin temel amacı, incelenen kristalin içeriğinin ayrıntılı bir resmini atomik seviyede elde etmektir. Bu resme dayanarak yapıdaki tüm atomların konumları bilindikten sonra, atomlar arası mesafe (bağ uzunlukları), bağ açıları, belirli atomların oluşturduğu düzlemler (düzlem denklemleri), düzlemler arası açılar, bağlar etrafındaki torsiyon açıları gibi ilgilenilen moleküler geometriye ait diğer özellikler de hesaplanabilir. Bir moleküle ait özelliklerin incelenebilmesi için moleküle ait tüm bilgilerin elde edilmesi gerekir. Molekülün “kimliği” tespit edildikten sonra, molekül, örneğin canlı dokular üzerindeki etkileri araştırılarak, ilaç ham maddesi olarak kullanılabilir veya ortaya koyduğu elektriksel, optik, termal vb. özelliklerden faydalanılarak yeni teknolojik malzemelerin yapımında kullanılabilir.

Kristaller, düzenli tekrar eden iç yapıları nedeni ile, X-ışınları incelemesine çok uygundur. Kristaller üç boyutta periyodik aralıklarda aynı yönde dizilmiş olan atom gruplarıdır. Atomik boyutlar, kullanılan X-ışınlarının dalga boyları ile uyumlu olduğu için kristaller X-ışınları için doğal bir kırınım ağı gibi davranarak, üzerlerine gelen radyasyonu saçarlar. Saçılan bu radyasyon da belirli kristalografik yönlerde (Bragg açısında) birbirlerini kuvvetlendirerek maksimumlar ve bazı yönlerde de söndürerek minimumlar yani bir kırınım deseni oluşturur. Bu kırınım deseninden faydalanılarak, kristal yapı uzun ve karmaşık işlemlerin sonucunda çözülür. Günümüzde hızlı bilgisayarların gelişmesi sonucu, karmaşık kristal yapıları çözmek oldukça kolaylaşmıştır. Bununla beraber kristalografik bilgi ve tecrübesi kristal yapının çözülmesine ve yorumlanmasına temel teşkil eder.

3.2.1. X-Işınlının özelliği

X-ışınları dalga boyları $0.1 - 0.001 \text{ nm}$ aralığında, yani görünür ışıktan 1000 kat daha kısa dalga boylu, elektromagnetik dalgalardır. Dalga boyu kısa olduğundan foton enerjileri görünür ışığa göre daha büyük olur. İlk kez 1895’de Roentgen, yüksek enerjili elektronları metal bir hedefle çarpıştırarak elde ettiği bu ışınların doğasını anlayamadığı için bunlara “X-ışınları” adını vermişti. Yüksek enerjili elektronlar metalin elektronları tarafından yavaşlatılması ve iç yörünge

elektronlarıyla etkileşmesiyle ortaya çıkar. Bu yüzden X-ışınlarının iki tür spektrumu vardır; üst üste binmiş olarak oluşan bu spektrumlardan, elektronların yavaşlatılması yoluyla elde edileni sürekli, diğeri ise metalin karakteristik özelliğini ortaya koyacak keskin bir çizgi şeklindedir. Sürekli spektrum beyaz ışınım olarak da tanımlanır. Beyaz ışınımın enerjisi hedef metalin atom ağırlığı ve elektronları hızlandırmada kullanılan potansiyel farkın karesiyle doğru orantılıdır [15].



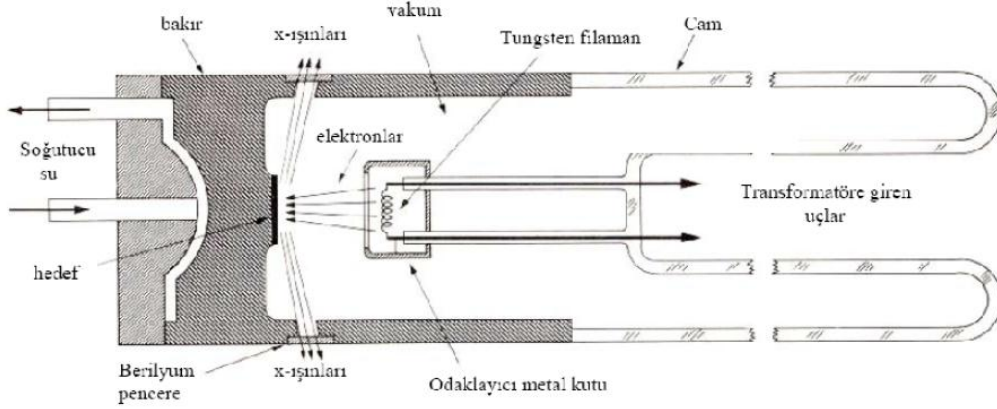
Şekil 3.2: 35 *kV* potansiyel fark altında Molibden spektrumu

Barkla'nın 1909'da [16] keşfettiği sürekli spektrum üzerinde görülen bu keskin pikler Molibdenin K_{α} ve K_{β} çizgileridir Şekil 3.2. Kırınım deneyleri için en uygun ışınım K_{α} çizgisinden elde edilendir.

3.2.2. X-Işını oluşumu

Kristalografik çalışmalar için kullanılan X-ışınları, yüksek enerjili elektron demeti ile metal hedefin (veya anot) bombardıman edilmesi sonucu elde edilir. Bu elektronlar, $10^{-6} - 10^{-8} \text{ mmHg}$ basıncına sahip bir tüp içerisindeki katodun (flaman) ısıtılması sonucu elde edilir Şekil 3.3. Flamandan gelen elektron demeti 10 – 100 *kV* potansiyel altında hızlandırılarak metal hedefe gönderilir. Yüksek enerjili elektronlar metale çarptığı anda büyük bir ivmelenme ile yavaşlar. Elektronların çoğu tek bir çarpışmada enerjilerini kaybetmezler, bu çarpışmalar çoklu şekilde gerçekleşir. Elektronlar hedef metale ulaştıklarında hedef atomların Coulomb alanının etkisiyle elektronlar sürekli hız kaybeder. Sonuç olarak beyaz

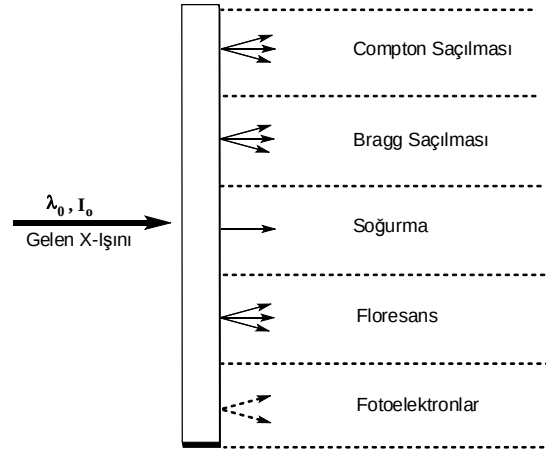
radyasyon olarak isimlendirilen (Bremsstrahlung) ve dalga boyu sürekli bir dağılıma sahip olan X-ışınları oluşur.



Şekil 3.3: Havası boşaltılmış tüp içerisinde X-ışınlarının oluşumu

3.2.3. X-ışınlarının madde ile etkileşmesi ve kırınımı

X-ışını fotonları bir madde üzerine düşürüldüğünde Şekil 3.4’de gösterildiği gibi çeşitli etkileşmelere uğrar. Burada bunlardan ayrıntılı bahsetmeyeceğiz. Bu etkileşmelerden X-ışınlarının dalga boyu değişmeden maddeden saçılması (elastik veya Bragg saçılması) X-ışını kırınımının açıklanmasına imkân verir. Kristal yapı aydınlatma çalışmalarında madde üzerine tek renkli X-ışını düşürülür, bu ışınların dalga boyu kristal örgü parametreleri ile kıyaslanabilir aralıktadır [17].



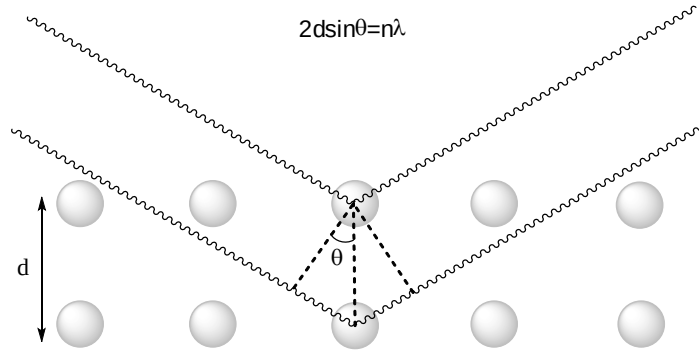
Şekil 3.4: X-ışınlarının madde ile etkileşmesi

X-ışınlarının dalga boyu, katılardaki atomlar arası mesafelerle kıyaslanabilir büyüklüktedir. Bu durum X-ışınları için kristalin üç boyutlu kırınım ağı gibi davranabileceği anlamına gelir. Optiksel bir kırınım deneyinde kırınım ağı üzerindeki çizgilerin mesafesini, kırınım maksimumlarının aralarındaki uzaklıkların ölçülmesinden elde etmek mümkündür. Farklı mertebelerdeki

maksimumların bağıl şiddetlerini ölçerek de ağ üzerindeki çizgilerin yapısı hakkında bilgi elde edilebilir. Tümüyü benzer bir yolla, bir kristalden oluşan X-ışını kırınım maksimumlarının aralarındaki uzaklıkların ölçülmesi, birim hücrenin büyüklüğünü belirlememize izin verir ve kırınım uğramış demetlerin şiddetlerinden de hücre içindeki atomların düzenlenmesi hakkında bilgi elde ederiz [18].

Kristallerde kırınım olayını fiziksel bir modele oturtmamızı sağlayan Bragg Kanunu çalışmalarda kullandığımız önemli bir bağıntıdır.

W.L. Bragg tarafından türetilen bu kanuna göre; tek dalga boyu bir X-ışın demeti bir kristalin yüzeyine düştüğünde, o kristaldeki atomların paralel düzlemleri tarafından saçılır. Her düzlem, X-ışınının sadece küçük bir oranını yansıtır ve yansıma sadece gelme açısı uygun değerler aldığında meydana gelir. Bu değerler, ışının dalga boyuna ve kristalin örgü sabitine bağlıdır. Atomların paralel düzlemleri tarafından yansıtılan ışınlar kuvvetlendirici girişim meydana getirecek şekilde üst üste geldiklerinde ise yapıcı kırınım oluşur.



Şekil 3.5: Bragg saçılması.

Şekil 3.5’de d aralıklı paralel örgü düzlemleri gösterilmektedir. Kristal üzerine düşen X-ışını demeti, düz ayna gibi davranan paralel düzlemlerin her biri tarafından esnek olarak yansıtılır. Ardışık düzlemlerden yansıyan ışınlar arasındaki yol farkı X-ışınının dalga boyunun tam katı olduğunda, kuvvetlendirici girişim meydana gelir. Yani;

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (1)$$

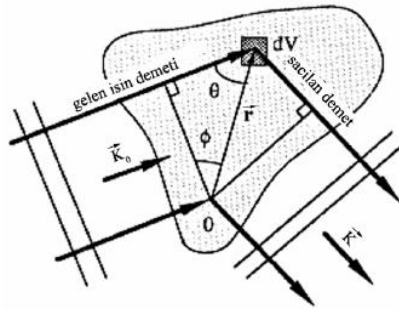
eşitliği elde edilir ve bu eşitlik Bragg yasası olarak tanımlanmaktadır. Eş. 1’deki n , yansımanın mertebesini gösterir. Yansıyan ışının şiddeti, mertebe büyüdükçe kısmen azalır, bu nedenle $n = 1$ alınarak birinci mertebe yansımaları kullanılır. Bu eşitlikte λ , kullanılan X-ışınları difraktometresine bağlı bir değer olup deneyde

değişen θ değerlerine karşı gözlenen şiddet piklerinin d konumları hesaplanmaya çalışılır. Eş. 1;

$$\sin\theta = \frac{\lambda}{2d} \quad (2)$$

şeklinde düzenlendiğinde λ dalgaboyu ve d örgü aralıkları arasında $\lambda \leq 2d$ eşitsizliği bulunur ki bu kriter görünür ışıqla kristal yapı analizi yapılamayacağının açık göstergesidir [18].

Bragg yansıması ile verilen kırınım olayı, gelen dalganın kristalin atomları tarafından saçılması ve saçılan dalgaların girişimi olarak bağımsız iki olay halinde incelenebilir. Gelen dalganın kristalden saçılması; önce bir elektrondan sonra atomun bütün elektronlarından ve belirli bir geometriye sahip atomlardan saçılma şeklinde sıralanabilir. Şekil 3.6'de da kristal üzerine düşürülen ışın demetinin kristal atomları etrafındaki elektron bulutundan saçılması verilmiştir.



Şekil 3.6: O ve r noktasındaki hacim elemanları tarafından saçılma

Şekil 3.7'da $\vec{K}_0$ gelen ve $\vec{K}$ saçılan dalganın dalga vektörü olmak üzere O orijini ve orijine göre $\vec{r}$ konumundaki dV hacim elemanından saçılan dalga arasındaki faz farkı,

$$e^{i(\vec{K}_0 - \vec{K}) \cdot \vec{r}} \quad (3)$$

faz çarpanı ile verilir. Kristal içinde saçılan dalganın genliği birim hücredeki elektron yoğunluğu ile doğru orantılıdır. Bu durumda kristalin periyodik fonksiyonlarından olan $V(\vec{r})$ kristal potansiyelinden sonra, ikincisi olan elektron yoğunluğu $\rho(\vec{r})$ hesaba katılarak kristalin birim hücresinden saçılan toplam saçılma genliği

$$A(\vec{k}) = \int dV \rho(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (4)$$

şeklinde yazılabilir. Burada $\vec{k} = \vec{K}_0 - \vec{K}$ olarak tanımlanan saçılma vektörüdür. İntegral birim hücre hacmi üzerinden alınmaktadır. $\rho(\vec{r})$ elektron yoğunluğu kristalin tanımı gereği periyodiktir ve periyodik fonksiyonların Fourier uzayında seriye açılmaları işlem kolaylığı sağlamaktadır. Bu seriye açılım

$$\rho(\vec{r}) = \sum_G \rho_G e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} \quad (5)$$

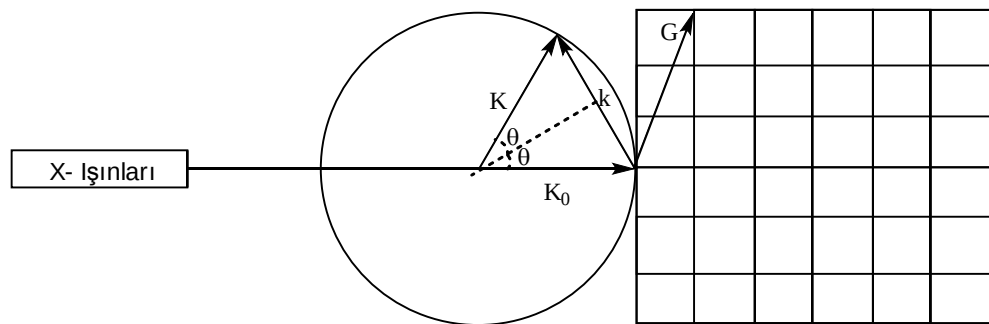
şeklinde kristalin $\vec{G}$ ters örgü vektörleri üzerinden yapılabilir. $\vec{G}$ ters örgü vektörü; kristaldeki her bir (hkl) indisli düzlem eş Fourier uzayında (Ters uzay) büyüklüğü $\left| \frac{2\pi}{d_{hkl}} \right|$ olan, doğrultusu ilgili düzlem normali boyunca çizilen vektörler olarak tanımlanabilir ve

$$\vec{G} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \quad (6)$$

şeklinde ifade edilen vektördür. Eşitlikteki $\vec{a}^*$, $\vec{b}^*$ ve $\vec{c}^*$ ters örgünün birim hücre parametreleridir. Eş. 5, Eş. 4'te yerine yazılırsa,

$$A(\vec{k}) = \int dV \rho_G(\vec{r}) e^{i(\vec{G} - \vec{k}) \cdot \vec{r}} \quad (7)$$

eşitliği elde edilir. Yapıcı girişim Eş. 7'de üstel terimin katkısının 1 olduğu $\vec{G} = \vec{k}$ durumlarında gözlenir ki bu da kristale ait örgü aralıklarının tersine karşı gelen $\vec{G}$ ters örgü vektörü ve kristalden saçılan ışınlar ait saçılma vektörünü birbirine bağlayan temel eşitliktir [19]. Bu kırınım şartının geometrisi yansıma (Ewald) küresi yardımı ile aşağıdaki gibi de gösterilebilir.



Şekil 3.7: Ewald küresi ve ters örgü noktalarının temsili şekli

Şekilde $\vec{K}_0$ ve $\vec{K}$ Ewald küresi merkezindeki kristale gelen ve saçılan ışınları $\vec{k}$ ise saçılma vektörünü göstermektedir. Şekilde çizilen temsili ters örgü herhangi bir doğrultu etrafında döndürüldüğünde $\vec{G}$ ters örgü vektörlerinden bazıları $\vec{k}$

saçılma vektörü ile çakışacaktır. Bu $\vec{G} = \vec{k}$ yapıcı girişimin sağlandığı 2θ açılara karşılık gelmektedir. Eş. 7, kristaldeki N birim hücre üzerinden yazılırsa toplam saçılma genliği;

$$A(\vec{k}) = N \int dV \rho(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} = N F_{hkl} \quad (8)$$

olarak elde edilir. Burada F_{hkl} niceliğine yapı çarpanı denilir. Eş. 8 ile verilen A toplam saçılma genliğinin karesi bize kristalden saçılan kırınım şiddetini verir ve şiddet ifadesi;

$$I(\vec{k}) = A(\vec{k}) A^*(\vec{k}) \quad (9)$$

olarak yazılabilir. Burada $A(\vec{k})$ ve $A^*(\vec{k})$ yerine yazılırsa;

$$I(\vec{k}) = \int \rho(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} dV_r \int \rho(\vec{r}^*) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}^*} dV_{r^*} \quad (10. a)$$

$$I(\vec{k}) = \int \rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}^*) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}^*} dV_r dV_{r^*} \quad (10. b)$$

elde edilir. Burada $\rho(\vec{r})$ ve $\rho(\vec{r}^*)$ keyfi bir orijine göre $\vec{r}$ ve $\vec{r}^*$ konumlarındaki elektron yoğunluğudur. Eş. 10 ile tanımlanan şiddet ifadelerinden çok önemli bir sonuç ortaya çıkmaktadır. Şiddet yalnızca atomlar arası bağıl konum vektörüne bağlıdır. Gerçek atomik koordinatlardan bağımsız olduğundan orijinin keyfi seçimi şiddeti etkilemez.

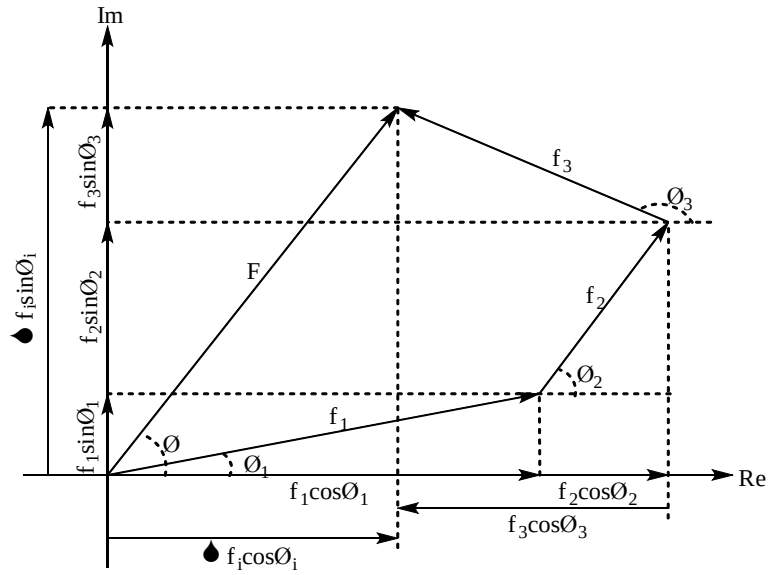
3.2.4. Yapı çarpanı ve faz

Kristal yapının belirlenmesi için önemli olan ifadelerden biri yapı çarpanı (F_{hkl}) dir. Birim hücredeki tüm atomlardan saçılan toplam dalga genliğinin, bir elektrondan saçılan dalga genliğine oranı olarak tanımlanır [18] ve hkl düzlemlerinden yansımanın bir fonksiyonu olup, birim hücredeki atomların bağıl konumlarını içerir. Eş. 8’de verilen F_{hkl} yapı çarpanı birim hücredeki atomlar üzerinden toplam alınarak,

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^s f_j e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}_j} \quad (11)$$

şeklinde yazılabilir. Bu eşitlikte f_j , birim hücredeki r_j konumundaki j ’yinci atoma ait atomik yapı çarpanı, $\phi_j = \vec{G} \cdot \vec{r}_j$ çarpanı ise birim hücre orjine göre

j 'yinci atoma ait faz değerini gösterir. Yapı çarpanının hesaplanması için atomların bağıl konumlarına ihtiyaç vardır ki ϕ_j faz değeri hesaplanabilsin.



Şekil 3.8: Üç atomlu bir yapı için F_{hkl} yapı çarpanını oluşturan bileşenlerin geometrik temsili.

Şekil 3.8'de F_{hkl} yapı çarpanının vektörel faz diyagramı görülmektedir. Bu diyagramda toplam dalga;

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^s f_j e^{i\phi_j} \quad (12)$$

olur. j 'yinci atoma ait faz değeri şöyle hesaplanabilir. $\vec{G}$ ters örgü vektörü ve j 'inci atomun konum vektörü sırasıyla

$$\vec{G} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$$

$$\vec{r}_j = x_j\vec{a} + y_j\vec{b} + z_j\vec{c}$$

olarak yazılabilir. Burada $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ kristalin örgü vektörleri x_j, y_j, z_j , j 'inci atomun kesirsel koordinatları, $\vec{a}^*, \vec{b}^*$ ve $\vec{c}^*$ ters örgünün örgü vektörleridir. Bunlar $\phi_j = \vec{G} \cdot \vec{r}_j$ de yerine yazılırsa Eş. 12;

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^s f_j e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (13)$$

şeklinde bulunmuş olur. Bu eşitlikten bir hkl yansımasına ait yapı çarpanının büyüklüğü birim hücredeki atomların atomik saçılma çarpanına ve konumlarının

kesirsel koordinatlarına bağlı olduğu açıkça görülmektedir. Eş.13 açık yazılırsa anlamı daha kolay anlaşılabilir.

$$F_{hkl} = f_1 e^{i2\pi(hx_1 + ky_1 + lz_1)} + f_2 e^{i2\pi(hx_2 + ky_2 + lz_2)} + \dots + f_s e^{i2\pi(hx_s + ky_s + lz_s)} \quad (14)$$

Eş. 14'teki terimlerden her biri genliği f_j , fazı $\phi_j = i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)$ olan bir dalgayı temsil eder ki bu trigonometrik gösterimde bileşenler

$$F_{hkl} = f_1 \cos \phi_1 + f_2 \cos \phi_2 + \dots + f_s \cos \phi_s + i(f_1 \sin \phi_1 + f_2 \sin \phi_2 + \dots + f_s \sin \phi_s) \quad (15)$$

şeklinde yazılabilir. Eş. 15, şekil 3.8'deki temsili gösterimin matematiksel ifadesidir. Genel olarak kompleks bir sayı olan yapı çarpanı bileşke dalganın hem genliğini hem de fazını ifade eder ve kompleks gösterimde

$$F_{hkl} = A_{hkl} + iB_{hkl} \quad (16)$$

olarak yazılabilir. Burada A_{hkl} ve B_{hkl} sırasıyla gerçel ve sanal bileşenler olmak üzere, Eş. 16

$$F_{hkl} = (A_{hkl}^2 + B_{hkl}^2)^{1/2} \quad (17)$$

eşitliğine dönüşür. Dolayısı ile yapı çarpanı birim hücredeki atomlardan saçılan dalganın bileşkesidir. Argand diyagramı da denilen bu çizimden Şekil 3.8; yapı çarpanının büyüklüğünün, bileşenlerinin izdüşümlerinin toplamalarının karesinin saçılma şiddetini verdiği görülmektedir. Eş. 15, Eş. 17'de yerine yazılırsa;

$$F^2 = \left[\left(\sum_{j=1}^s f_j \cos \phi_j \right)^2 + \left(\sum_{j=1}^s f_j \sin \phi_j \right)^2 \right] \quad (18)$$

ifadesi elde edilir ve birim hücrenin orjinine göre ϕ toplam faz açısı bileşenler cinsinden Şekil 3.8, de dikkate alınarak

$$\phi = \tan^{-1} \frac{\sum_j f_j \sin \phi_j}{\sum_j f_j \cos \phi_j} \quad (19)$$

şeklinde yazılabilir. Burada;

$$A_{hkl} = \sum_{j=1}^s f_j \cos \phi_j \quad (20)$$

$$B_{hkl} = \sum_{j=1}^s f_j \sin \phi_j \quad (21)$$

$$\phi_{hkl} = \tan^{-1} \left(\frac{B_{hkl}}{A_{hkl}} \right) \quad (22)$$

Deneyssel olarak yapı çarpanının büyüklüğü yani saçılma şiddeti ölçülebilmekte fakat faz değerini bulmak zor olmaktadır. Bu sonuç, kristal yapı çözümünde faz problemi denen güçlüğü özetler. Atomların birim hücre içindeki yerleri Eş. 13 ve 15'deki faz çarpanına bağlı olduğundan kristal yapı yani atomların koordinatları fazlar hesaplanmadıkça bulunamaz [20].

3.2.5. X-Işını şiddetini etkileyen faktörler

X-ışını kırınımı ile yapı analizinde, çok sayıda Bragg yansımasının şiddet ölçümleri dikkate alınır. Bragg şartı sağlanarak elde edilmiş olan demetin şiddeti,

$$I(hkl) \propto F_{hkl}^2 \quad (23)$$

yapı çarpanının karesiyle orantılıdır. Ancak saçılma şiddetini veren eşitlik,

$$I(hkl) = k_1 \cdot k_2 \cdot I_0 \cdot L \cdot P \cdot T \cdot A \cdot E \cdot |F_{hkl}|^2 \quad (24)$$

olarak yazılabilir. Burada F_{hkl} dışındaki parametreler, geometrik ve fiziksel düzeltme çarpanlarıdır [21,22].

- > I_0 : Gelen X-ışını demetinin şiddeti.
- > $k_1 : e^2 / (m^2 c^4)$ (Evrensel Sbt.).
- > $k_2 : \lambda \Omega / V$ (λ : Dalga Boyu, Ω : Kristalin hacmi, V : Birim hücrenin hacmi).
- > L : Lorenz Çarpanı.
- > P : Polarizasyon Çarpanı.
- > T : Debye–Waller Sıcaklık Çarpanı
- > A : Soğurma çarpanı.
- > E : Sönüm Katsayısı.

Bir kristale ait saçılma şiddetlerinin yapı analizinde kullanılabilmesi için bu düzeltme çarpanlarının uygulanması ve daha sonra F_{hkl} değerinin belirlenmesi gerekir.

3.2.6. Kristal yapı analizi

3.2.6.1 Elektron yoğunluğu fonksiyonu

Yapı analizi kırınım verilerini kullanarak kristalin atomik elektron yoğunluğu dağılımını ve buna bağlı olarak da atomların kesirsel koordinatlarının hesaplanması amacını taşır. Kristal yapı içerisindeki atomlar periyodik bir düzen içerisinde. Atomik konumların bir göstergesi olan elektron yoğunluğu fonksiyonu, $\rho(\vec{r})$ Eş. 13'den yapı çarpanı F_{hkl} 'nin ters Fourier dönüşümü yapılarak üç boyutlu Fourier serisi ile;

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F_{hkl} e^{-i2\pi(hx+ky+lz)} \quad (25)$$

şeklinde yazılabilir. Bu eşitlikte V birim hücrenin hacmi, x, y, z , ise kesirsel koordinatlardır. Eş. 18'den F_{hkl} yapı çarpanı,

$$|F_{hkl}| = \left\{ \left[\sum_{j=1}^s f_j \cos(2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)) \right]^2 + \left[\sum_{j=1}^s f_j \sin(2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)) \right]^2 \right\} \quad (26)$$

şeklinde yazılabilir. Bu eşitlik basitçe;

$$F_{hkl} = A_{hkl} + iB_{hkl} \quad (27)$$

şeklinde olup, burada;

$$A_{hkl} = \sum_{j=1}^s f_j \cos(2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)) \quad (28)$$

$$B_{hkl} = \sum_{j=1}^s f_j \sin(2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)) \quad (29)$$

dir. Herhangi bir F_{hkl} kristal yapı çarpanının faz açısı ϕ_{hkl} ise Eş. 22 tekrar yazılırsa;

$$\phi_{hkl} = \tan^{-1} \left(\frac{B_{hkl}}{A_{hkl}} \right) \quad (30)$$

olur. hkl ve $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ düzlem takımlarından saçılma şiddeti aynı olacağı için (Friedel Yasası),

$$|F_{hkl}| = |F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}| \quad (31)$$

dir. Bu durumda Eş. 30' ile verilen faz değeri için,

$$|\phi_{hkl}| = |\phi_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}| \quad (32)$$

sonucu elde edilir. Ayrıca Şekil 3.8 incelendiğinde,

$$A_{hkl} = |F_{hkl}| \cos \phi_{hkl} \quad (33)$$

$$B_{hkl} = |F_{hkl}| \sin \phi_{hkl} \quad (34)$$

olduğundan bu değerler Eş. 27 'de yerine yazıldığında,

$$F_{hkl} = |F_{hkl}|(\cos \phi_{hkl} + i \sin \phi_{hkl}) = |F_{hkl}|e^{i\phi_{hkl}} \quad (35)$$

sonucu elde edilir. Bu sonuç Eş. 26'de yerine yazılırsa,

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} |F_{hkl}| e^{-i2\pi(hx+ky+lz)-i\phi_{hkl}} \quad (36)$$

elde edilir. Bu üstel ifadeyi trigonometrik fonksiyon cinsinden yazıp Eş. 30 ile verilen Friedel yasası uygulandığında Sinüs'lü terimler birbirlerini yok edeceğinden elektron yoğunluğu fonksiyonu için,

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} |F_{hkl}| \cos[(hx + ky + lz) - i\phi_{hkl}] \quad (37)$$

sonucu elde edilir. Bu eşitlikten elektron yoğunluğunun daima pozitif olacağı daha açık olarak görülmektedir. Bir yapıya ait elektron yoğunluğu haritalarını elde etmek için kristal yapı çarpanı ve ilgili kristal yapı çarpanına ait faz açısına ihtiyaç vardır. Bu ifadedeki $|F_{hkl}|$ yapı çarpanının değeri difraktometre ile doğrudan elde edilmesine rağmen, ϕ_{hkl} faz açısı değerini doğrudan ölçmek mümkün olamamaktadır.

Elektron yoğunluğu haritaları hesaplanırken, hesap kolaylığı ve zaman kazanma açısından genellikle bir eksen sabit tutularak bu eksene dik düzlem dikkate alınır. Örneğin, c –eksenine dik düzlem için elektron yoğunluğu fonksiyonu,

$$\rho(x, y) = \frac{1}{A} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} |F_{hkl}| \cos[(hx + ky) - i\phi_{hkl}] \quad (38)$$

şeklinde olur. Burada A birim hücredeki xy düzleminin alanıdır.

Yapı faktörlerinin ϕ_{hkl} fazını bulmakta bir çok metod olmakla birlikte bizim çözümlememizde direkt metodları kullanıldığından burada direct metodlar hakkında bilgiler verilecektir.

3.2.6.2 Direkt yöntemler

Direkt yöntemler, matematiksel bağıntılar yolu ile gözlenen verilerden doğrudan yapı faktörlerinin ϕ_{hkl} fazını bulmaya çalışan metotlardır. Direkt yöntemlerle çözüm yapılırken elektron yoğunluğu fonksiyonunun şu iki önemli özelliği göz önüne alınır [22];

- a) Elektron yoğunluğu her yerde pozitifdir. ($\rho \geq 0$)
- b) Elektron yoğunluğu fonksiyonu atomik konumlarda küresel ve simetrik pikler şeklinde oluşurken diğer yerlerde yaklaşık sıfırdır.

Simetri merkezli kristal yapılarda, kristal yapı faktörlerinin faz açısı 0° veya 180° olacağından faz açısını belirlemek daha kolaydır. Bu nedenle kristal yapı faktörü $F_{\vec{h}} = |F_{\vec{h}}| \cos \phi$ ile verildiğinden $F_{\vec{h}}$ değeri ya $|F_{\vec{h}}|$ ya da $-|F_{\vec{h}}|$ değerine sahip olacaktır. Simetri merkezine sahip olmayan atomlarda ise durum çok daha karmaşık olacaktır. Çünkü kristal yapı faktörlerinin faz açısında herhangi bir sınırlama yoktur. Bununla birlikte faz belirlemede eşitsizlikler ve işaret belirleme yöntemleri oldukça isabetli sonuçların ortaya çıkmasına katkıda bulunmuştur.

Faz problemini çözmede karşılaşılan zorluklardan birisi de simetri elemanları ve hücrenin tüm içeriğine göre birim hücrenin orijinini tam olarak belirlemektir. Orijinin keyfi olarak kaydırılması yapı genliklerini etkilemez fakat fazları değiştirebilir. Sonuç olarak fazların seçimi orijinin seçimine sıkı sıkıya bağlıdır. Bununla birlikte hücre orijinlerinin keyfi olarak tahsis edilmesine aldırmadan değişmeyen belirli faz kombinasyonları vardır ve bunlar yapı değişmezleri olarak adlandırılırlar. Ayrıca aynı simetri karakteristiklerine sahip olan alternatif orijinler arasında kaymalarla değişmeyen belirli faz kombinasyonları vardır ve bunlarda yapı yarı değişmezleri olarak adlandırılırlar [22]. Yapı yarı değişmezlerinin en büyük özelliği bir yada daha çok eşdeğer simetrik faz çiftlerinin eklenmesiyle bir yapı değişmezine dönüşebilmesidir [22].

Direkt yöntemler, bir takım faz bağıntıları yardımıyla fazların, deneysel olarak ölçülen şiddet verilerinden hesaplanmasını sağlamaktadır. Bu nedenle direkt yöntemlerin ilk amacı mümkün olduğu kadar çok sayıda faz bağıntıları tanımlamaktır. Bunun için öncelikle şiddetli yansımaların yapı faktörleri

kullanılarak oluşturulan bağıntılar yardımı ile faz farkları arasında bazı bağıntılar elde edilir. Bu bağıntıların sayısı ne kadar çok olursa sonuca o denli kolay ulaşılır. Birkaç uygun yansıma seçilip, bunların fazları sayısal olarak belirlenip orijin tespit edilir ve sabit tutulur. Sonuçta elde edilen faz bağıntıları kullanılarak, yeni fazlar hesaplanabilir. Başlangıçta kullanılan yansımaların sayısı arttırılarak çok daha fazla faz seti elde edilebilir.

Bu açıklama direkt metotların çok kısa bir özetidir. Metot, aynen bir kartopu şeklinde gelişmektedir. Orijini belirleyen yansımaların fazları, seçilenler üzerine kurulu bir şekilde elde edilmektedir.

Direkt yöntemlerin dayandığı fiziksel düşünce, elektron yoğunluğunun birbirinden ayrı, küresel şekle sahip atomlardan oluştuğu varsayımı ve birim hücredeki elektron yoğunluğunun hiçbir zaman eksi olmayacağı gerçeğidir[22].

3.3. İnfrared Spektroskopisi

İnfrared spektroskopisi, görünür ve mikrodalga bölgeleri arasındaki infrared bölgede, elektromanyetik dalganın moleküller ya da kimyasal gruplar tarafından soğurulmasını inceler. Bu yöntemle, bir organik bileşiğin yapısının buna bağlı olarak, kimyasal özelliklerinin aydınlatılması, yapı tayini, bağ titreşimleri ve ayrıca hidrojen bağlarının bulunması, bağ uzunlukları ve bağ açılarının bulunması mümkündür. İnfrared spektroskopisi tekniği, belirli dalga boylarında örnek hücrelerine giren ve çıkan ısıların şiddetlerinin karşılaştırılması ve dalga boylarına göre grafiğe geçirilmesi prensibine dayanır [23].

İnfrared ışık soğurulması durumunda bir molekülün titreşim ve dönü enerji düzeylerinde değişiklikler meydana getirir [24].

İnfrared spektroskopisi dalga boyuna, frekansa veya dalga sayısına göre yakın, orta ve uzak infrared bölge olmak üzere üç kısma ayrılır. Bu kısımlar Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2: İnfrared spektral bölge

Bölge	$\lambda(\mu m)$	$\bar{\nu}(cm^{-1})$	$\nu(Hz)$	Enerji (Kcal/mol)
Yakın IR	0.78 – 2.5	12800 – 4000	$3.8 \cdot 10^{14} - 1.2 \cdot 10^{14}$	10 – 37
Orta IR	2.5 – 50	4000 – 200	$1.2 \cdot 10^{14} - 6 \cdot 10^{12}$	1 – 10
Uzak IR	50 – 1000	200 – 10	$6 \cdot 10^{12} - 3 \cdot 10^{11}$	0.1 – 1

Yakın İnfrared Bölge: 12800 cm^{-1} ile 4000 cm^{-1} dalga sayısı aralığındadır. Molekülün titreşim frekanslarının üstü ve harmoniklerinin gözlemlendiği bölgedir.

Orta İnfrared Bölge: 4000 cm^{-1} ile 200 cm^{-1} dalga sayısı aralığındadır. Moleküllerin hemen hemen bütün titreşimleri bu bölgede gözlenmektedir. Bu bölge grup frekansı bölgesi ve parmak izi bölgesi olmak üzere ikiye ayrılmıştır.

Uzak İnfrared Bölge: 200 cm^{-1} ile 10 cm^{-1} dalga sayısı aralığındadır. Moleküllerin iskeletlerini oluşturan ağır atomların titreşimleri ile çoğunlukla da örgü titreşimlerinin gözlemlendiği bölgedir [25; 26].

3.3.1. İnfrared bölge soğurma

İnfrared bölgedeki soğurma olayı klasik elektrodinamiğe ve kuantum mekaniksel fiziğe göre iki ayrı durumda incelenebilir. Klasik elektrodinamiğe göre, molekül üzerine gönderilen (ν) frekanslı bir elektromanyetik dalganın , elektrik alan vektörü molekülün çekirdek ve elektronları ile etkileşerek molekülün yapısını değiştirir. Bu nedenle, başlangıçta dipol momente sahip olmayan molekülde, elektriksel net alan etkisiyle (+) ve (-) yük merkezleri meydana gelir. Böylece molekül dipol momente sahip olur. Eğer başlangıçta molekülde dipolluk var ise, bu dipol moment elektromagnetik dalganın elektrik alanı ile orantılı olarak indüklenir.

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E} \quad (39)$$

olarak ifade edilir. Burada $\vec{\mu}$ elektriksel dipol, α dipolluk katsayısı ve $\vec{E}$ elektriksel alanı ifade etmektedir.

Molekülün $\vec{\mu}$ dipol momentinin kartezyen koordinatlarda üç bileşeni vardır. ($\vec{\mu}_x, \vec{\mu}_y, \vec{\mu}_z$). Bir molekül, üzerine gelen (ν) frekanslı bir radyasyon ile etkileştiğinde molekülün $\vec{\mu}$ dipol momentini veya moment bileşenlerinden en az biri bu frekansta titreşecektir. Böyle bir titreşim spektrumu infrared bölgeye düşer. Basit harmonik yaklaşımda molekül dipol momentinin titreşim genliği her bir titreşim koordinatının (Q) fonksiyonudur. Molekülün denge konumu civarında $\vec{\mu}$ dipol momentinin Taylor serisine açılımı,

$$\vec{\mu}_r = \mu_0 + \left[\frac{d\vec{\mu}}{dr} \right] Q + \frac{1}{2} \left[\frac{d^2\vec{\mu}}{dr^2} \right] Q^2 + \dots \quad (40)$$

olarak ifade edilir. Burada μ_0 daimi elektriksel dipol momenti, $Q = \vec{r} - \vec{r}_0$ denge konumundan uzaklaşmadır. Genlikli salınımlar için Q 'nın birinci dereceden terimini alıp, daha yüksek dereceden terimleri ihmal edersek;

$$\vec{\mu}_r = \mu_0 + \left[\frac{d\vec{\mu}}{dr} \right] Q \quad (41)$$

olur. Klasik teoriye göre, bir titreşimin infrared spektroskopisinde incelenebilir olabilmesi için, molekülün elektriksel dipol momentindeki (veya bileşenlerinden en az birindeki) değişimin sıfırdan farklı olması veya başka bir ifade ile:

$$\left[\frac{d\vec{\mu}_i}{dr} \right] \neq 0, (i = x, y, z) \quad (42)$$

olması gerekir. Kuantum mekaniğin ise, sırasıyla n . ve m . seviyedeki $\psi^{(n)}$ ve $\psi^{(m)}$ dalga fonksiyonları ile belirtilen iki titreşim enerji düzeyi arasında geçiş olabilmesi için, ısıtımın soğurma şiddetini gösteren, μ_{nm} geçiş momentinin bileşenlerinden en az birinin sıfırdan farklı olması gerekir. Buna göre,

$$\vec{\mu}_{nm} = \int \psi^{(n)} \vec{\mu} \psi^{(m)} d\tau \neq 0 \quad (43)$$

şeklinde yazılır. Burada $\vec{\mu}_{nm}$ n . ve m . titreşim düzeyleri arasındaki geçiş dipol momentidir. Eş. 41 ile 42' kullanılırsa,

$$\vec{\mu}_{nm} = \mu_0 \int \psi^{(n)} \vec{\mu} \psi^{(m)} d\tau + \left\{ \left[\frac{d\vec{\mu}}{dr} \right] \int \psi^{(n)} Q \psi^{(m)} d\tau \right\} \quad (44)$$

Denklemin sağ tarafındaki birinci terimi dalga fonksiyonları ortagonal olduğu için sıfır olur ve geçiş dipol momenti,

$$\vec{\mu}_{nm} = \left[\frac{d\vec{\mu}}{dr} \right] \int \psi^{(n)} Q \psi^{(m)} d\tau \quad (45)$$

şeklinde ifade edilir. Burada $\vec{\mu}_{nm} \neq 0$ olduğu durumda geçiş olasıdır.

3.3.2. Çok atomlu moleküllerin yapabileceği temel titreşim hareketleri

N atomlu bir molekülün her atomunun uzaysal konumu x, y, z yer değiştirme koordinatları ile belirlenir. Çok atomlu moleküllerin titreşim hareketi karışık olmakla beraber hesaplanabilmektedir. Bir molekülün temel titreşim kipleri

(normal mod), bütün atomların aynı fazda ve aynı frekansta yaptıkları titreşim hareketleridir. Fakat genlikler (kütlelerle ters orantılı) farklıdır.

N atomlu bir molekülün $3N$ tane serbestlik derecesi vardır. Lineer olmayan bir molekül için 3 eksen boyunca öteleme ve 3 eksen etrafında dönme titreşimleri serbestlik derecesinden çıkarılırsa, $3N - 6$ tane (molekül lineer ise $3N - 5$) temel titreşim elde edilir. Kapalı halka oluşturmayan N atomlu bir molekülün $N - 1$ bağ gerilmesi, $2N - 5$ açılı bükülme (lineer ise $2N - 4$) titreşimi vardır. Çok atomlu bir molekülün herhangi bir gözlenen bandına karşılık gelen titreşim hareketi $3N - 6$ temel titreşimden bir veya birkaçının üst üste binmesi şeklinde açıklanabilir. Çok atomlu moleküllerin titreşimini dört grupta inceleyebiliriz [27].

3.3.3. Gerilme titreşimleri (Stretching): ν

Bağın kendi eksenini doğrultusunda, periyodik uzama ve kısalma hareketine neden olan titreşimlerdir. Yer değiştirme vektörleri bağ uzunluğundaki değişmeyi verir. Bu tür titreşim hareketleri bağ açısını değiştirmez. Bağ simgesi “ ν ” ile gösterilir. Simetrik ve asimetrik (anti-simetrik) gerilme olarak ikiye ayrılır.

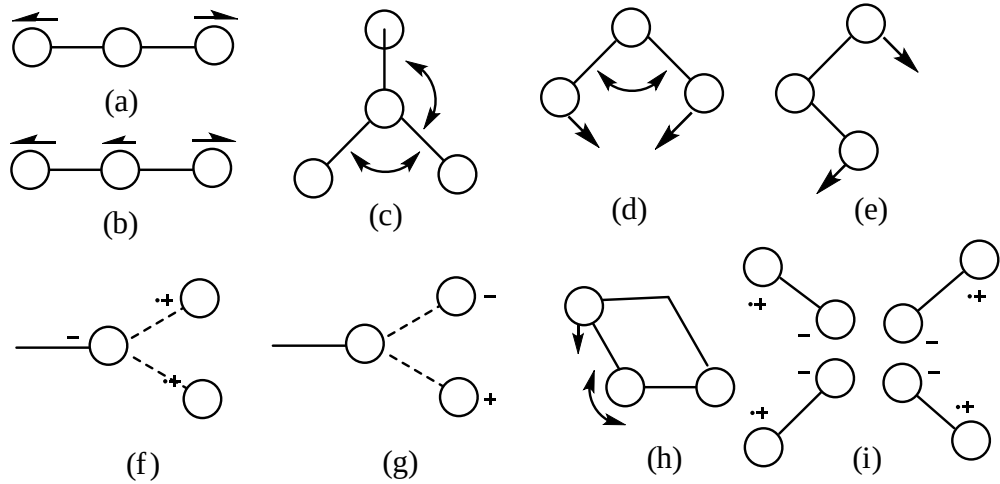
- Simetrik gerilme ν_s : Molekülün tüm bağlarının aynı anda uzaması ve kısalması hareketidir Şekil 3.9(a). “ ν_s ” ile gösterilir.
- Asimetrik (anti-simetrik) gerilme ν_a : Moleküldeki bağların biri veya birkaçı uzarken diğeri kısalır Şekil 3.9(b). “ ν_a ” ile gösterilir.

Titreşim türleri ise dörde ayrılır;

- Açılı bükülme (bending) titreşimleri δ : İki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişerek deformasyona uğraması hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna diktir. “ δ ” ile gösterilir Şekil 3.9(c). Molekül grupları için açılı bükülmesinin özel şekilleri aşağıdaki gibidir.
- Makaslanma (scissoring) δ_s : Yer değiştirme vektörlerinin bağa dik doğrultuda ve aynı noktaya doğru olduğu titreşim hareketidir Şekil 3.9(d). “ δ_s ” ile gösterilir.
- Sallanma (rocking) ρ_r : Bir grup atomla (atomlar arasındaki açı yer değiştirmeden) bir bağ yada iki bağ arasındaki açının bükülmesidir Şekil 3.9(e). “ ρ_r ” ile gösterilir.
- Dalgalanma (wagging) ω : Bir bağ ile iki bağ tarafından tanımlanan bir düzlem arasındaki açının değişimine neden olan titreşim hareketidir Şekil

3.9(f). Molekölün tüm atomları denge konumunda düzlemsel iken, bir atomu bu düzleme dik hareket etmesidir. “ ω ” ile gösterilir.

- Kıvrırma (twisting) t ; Bir bağ ile bağ düzlemi arasındaki açı değişimidir. “ t ” ile gösterilir. Lineer ve düzlemsel olmayan moleküllerde bağların atomlar tarafından bükülmesine neden olur. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna dik ve zıt yöndedir Şekil 3.9(g).
- Burulma (torsion) τ ; İki düzlem arasındaki açının bir bağ veya açığı bozarak periyodik olarak değişim hareketidir Şekil 3.9(h). “ τ ” ile gösterilir.
- Düzlem dışı açı bükülmesi (out of plane bending) γ ; Bir düzleme (en yüksek simetriye sahip düzlem) dik doğrultudaki açı değişimidir. Atomların hareketi ile bir düzlem yok edilmiş olur. Bu titreşim hareketi “ γ ” ile gösterilir. Genelde kapalı bir halka oluşturan moleküllerde görülür ve hareketin biçiminden dolayı “şemsiye” titreşimi olarak bilinir. Şekil 3.9'deki (+) ve (-), sırasıyla kağıt düzlemin üstüne ve altına olan hareketleri göstermektedir.



Şekil 3.9: Molekül titreşim türleri (a) Simetrik gerilme, (b) Asimetrik gerilme, (c) Açı bükülmesi, (d) Makaslama, (e) Sallanma, (f) Dalgalanma, (g) Kıvrırma, (h) Burulma, (i) Düzlem dışı açı bükülmesi

Boltzman olasılık dağılımına göre moleküllerin oda sıcaklığında taban titreşim enerji düzeyinde, çok az bir kısmı da uyarılmış titreşim enerji düzeyinde bulunabilir. Bu nedenle bir molekülün infrared spektrumunda şiddetli bandları birinci titreşim düzeylerinden kaynaklanan ($v = 0 \rightarrow 1$) geçişlerinde gözlenir. Bu geçişlerde gözlenen titreşim frekanslarına temel titreşim frekansı denir. Temel

titreşim bandları yanında, üst ton, birleşim ve fark bandları da bulunur. Temel titreşim frekansının iki, üç veya daha fazla katlarında (2ν , 3ν) üst ton geçişleri gözlenir. İki veya daha fazla temel titreşim frekansının toplamı ve farkı olarak ortaya çıkan frekanslarda da birleşim ve fark bandları oluşur. Bu bandların şiddeti, temel titreşim bandlarına göre zayıftır. Bu titreşimlerin gözlenebilir olması daha önce ifade ettiğimiz infrared gözlenebilirlik şartı ile mümkündür.

Rezonans şartı ise, aynı simetri türünde olan bir titreşim ile bir üst ton ve birleşim frekansı birbirine çok yakın olduğu durumlardaki etkileşmeler için olasıdır. Bu durumda spektrumda şiddetli bir temel titreşim bandı ile zayıf bir üst ton veya birleşim bandı gözleneceği yerde, temel titreşim bandı civarında gerçek değerlerden sapmış farklı iki şiddetli band gözlenir. Bu olay Fermi rezonansı olarak adlandırılır.

Moleküllerin spektrumu çekildiğinde titreşim, frekans ve kip tayininde en çok yararlanılan grup frekanslarıdır. İzotropik yer değiştirmeden de yararlanılmaktadır.

3.3.4. Grup frekansları

Moleküllerin titreşimsel spektrumlarını yorumlayabilmek için grup frekanslarının önemli bir yeri vardır. İnfrared ve Raman spektrumları incelenirken aynı grubun bulunduğu değişik moleküllerde grubun karakteristik infrared bandının, moleküle ait geri kalan kısmı ne olursa olsun, yaklaşık olarak aynı frekansta soğurma verdikleri gözlenmiştir. Moleküllerin temel titreşimleri aynı, genlikleri farklı ise; bu fark bazı grupların molekülün geri kalan kısmından bağımsız olarak hareket etmesine sebep olur [28]. Bu gruplar molekülün diğer atomuna kıyasla hafif atomlar ($-\text{CH}_3$, $\text{C}=\text{O}$) veya ağır atomlar ($\equiv\text{C}-\text{Br}$, $\equiv\text{C}-\text{F}$) içeren gruplardır.

Bağ kuvveti sabitlerinin molekülden moleküle değişmemesi sonucu grup frekansı sabit kalmaktadır. Karışık bir molekülün karakteristik grup frekanslarından oluşan infrared spektrumunun incelenmesi, infrared spektroskopisinin yapı analizinde önemli bir yöntem olduğunu ortaya koyar.

Gerilme (stretching) ve bükülme (bending) hareket şekilleri kıyaslandığında, bükülme kuvvet sabiti gerilme kuvvet sabitinden daha küçüktür. Bu nedenle gerilme titreşiminin neden olduğu frekans bölgesi bükülme titreşiminin neden olduğundan daha yüksek bölgededir. Aynı atoma bağlı bağların aynı anda gerildiği ve büküldüğü titreşim kipleri de mümkündür. Aynı grubun

bulunduğu çeşitli moleküllerde çevre düzeni farklı olduğundan dolayı grup frekanslarında da küçük değişimler söz konusudur. Çizelge 3.3'te bazı grupların grup frekansları verilmiştir.

Çizelge 3.3: Bazı grup frekansları

Grup	Gösterim	Titreşim Dalga Sayısı Aralığı (cm^{-1})
–O–H gerilme	$\nu (OH)$	3640 – 3600
–N–H gerilme	$\nu (NH)$	3500 – 3380
–C–H gerilme (aromatik halka)	$\nu (CH)$	3100 – 3000
–C–H gerilme	$\nu (CH)$	3000 – 2900
–CH ₃ gerilme	$\nu (CH_3)$	2962 ± 10 ve 2872 ± 5
–CH ₂ gerilme	$\nu (CH_2)$	2926 ± 10 ve 2853 ± 10
–C≡C gerilme	$\nu (CC)$	2260 – 2100
–C≡N gerilme	$\nu (CN)$	2200 – 2000
–C=O gerilme	$\nu (CO)$	1800 – 1600
–NH ₂ bükülme	$\delta (NH_2)$	1600 – 1540
–CH ₂ bükülme	$\delta (CH_2)$	1465 – 1450
–CH ₃ bükülme	$\delta (CH_3)$	1450 – 1375
C–CH ₃ bükülme	$\rho_r(CH_3)$	1150 – 850
–S=O gerilme	$\nu (SO)$	1080 – 1000
–C=S gerilme	$\nu (CS)$	1200 – 1050
–C–H düzlem dışı açı bükülme	$\gamma (CH)$	650 – 800

Moleküllerin normal titreşimlerini iskelet ve karakteristik grup titreşimleri olarak iki gruba ayırabiliriz. İskelet titreşimleri genellikle 1400 – 700 (cm^{-1}) dalga sayısı aralığında gözlenir. Grup titreşim frekansları iskelet titreşim frekanslarından daha yüksek veya daha düşük frekanslardır.

3.4. Ultraviyole Spektroskopisi

II. Dünya savaşı sırasında Amerikan ordusu askerlerinin gıda ihtiyaçlarını tam olarak karşılayabilmek için verdikleri gıdaların içinde hangi vitaminlerin hangi oranda olduğunu tespit edecek bir sistem arayışına girdiler. 1930’larda vitaminlerin UV bölgesinde soğurma yaptığının tespiti, IR ve NMR yöntemlerinin henüz gelişmemiş olması Amerikan ordusunu bu alana yönlendirdi. Cary ve Beckman’ın 1941’de tasarladığı ilk UV spektroskopisi ile bu probleme çözüm bulunduğu gibi yeni bir spektroskopik yöntemin doğmasında sağladı [29]. Ultraviyole veya mor ötesi ışınlar elektromanyetik spektrumda görünür bölge ile x-ışınları arasında yer alır ve dalga boyları 10-400 nm aralığındadır. Görünür bölge ise 400-800 nm aralığında olup bu ışınların birlikte kullanılmasıyla elde edilen spektroskopi tekniği “UV-visible” morötesi-görünür bölge spektroskopisi veya kısaca UV spektroskopisi olarak adlandırılır. Ultraviyole veya görünür ışının soğurulması, çoğunlukla bağlı elektronların uyarılması ile sonuçlanır; bunun sonucu olarak da, test edilen maddede bulunan bağların tipleri ile ilişkili dalga boylarında soğurma pikleri elde edilir. Madde aldığı enerjiyi elektronlarını üst uyarılmış durumlara geçirmek için kullandığından bu elektronik spektroskopi olarak da adlandırılır [30]. Soğurma spektroskopisi bu nedenle bir moleküldeki fonksiyonel grupların teşhisinde ve ayrıca, tipik soğurma bantları veren bileşiklerin kantitatif analizlerinde de uygulanabilir.

3.4.1. Ultraviyole absorpsiyon türleri

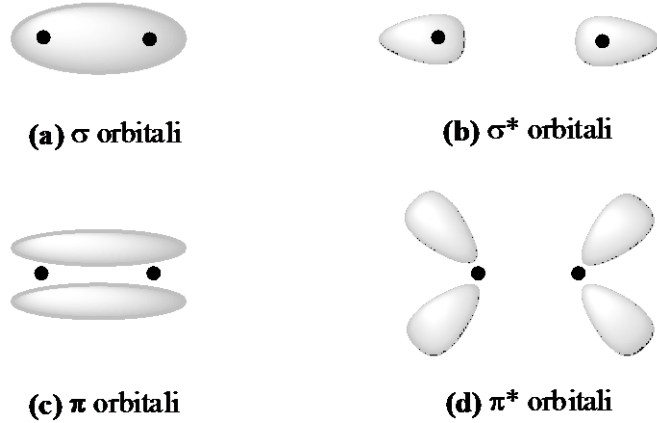
UV spektroskopisinde geçiş yapan elektronların türüne göre üç geçiş türünden söz etmek mümkündür. Bunlar;

- I. σ , π , ve n elektronları
- II. d, f elektronları
- III. yük transfer elektronları

olarak ayrılabilir. Bir organik molekülün ışın soğurmasını sağlayan elektronlar iki grupta sınıflandırılabilir. Atomlar arasında bağ oluşturan ve bu nedenle birden fazla atoma bağlı olan σ ve π elektronları, oksijen, halojenler, kükürt ve azot gibi atomlar etrafında yerleşmiş (lokalize) ve başka bir atomla paylaşılmamış veya bağ yapmamış olan n elektronlarıdır.

Kovalent bağ oluşturan elektronlar, iki atomik merkezin bulunduğu bir alanda hareket ederek bu merkezler arasındaki Coulomb itme kuvvetlerini en düşük düzeye indirirler. Bağlı elektronlu, atomların arasındaki alana “moleküler orbitaller” denir ve atomik orbitallerin üst üste gelmesiyle oluştuğu kabul edilir. İki atomik orbital birleştiğinde ya düşük enerjili bir “bağ moleküler orbitali” veya yüksek enerjili bir “anti-bağ moleküler orbitali” meydana gelir. Bir molekülün elektronları, temel halde iken birinci durumdaki yerleşmeyi tercih ederler.

Organik moleküllerde tek bağların olduğu moleküler orbitallere “sigma, σ , orbitalleri”, ve bunları oluşturan elektronlara da σ elektronları denir. Şekil 3.10(a)’da görüldüğü gibi bir sigma orbitalinin yük yoğunluğunun dağılımı, bağ eksenini etrafında simetriktir. İki pozitif çekirdek etrafında iki elektronun hareketiyle yaratılan ortalama negatif yük yoğunluğu Şekil 3.10(a)’daki gölgeli kısmın büyüklüğüyle belirtilir. Bu orbitalin karşıt orbitali σ^* orbitali olarak isimlendirilir Şekil 3.10(b).



Şekil 3.10: Moleküler orbital şekillenimleri

Çift bağlı organik molekülde bağlardan biri σ ve diğeri π olmak üzere iki tip moleküler orbital bulunur. π moleküler orbitali p atomik orbitallerin paralel olarak üst üste gelmesiyle oluşur. Bunların yük dağılımları, bağın bulunduğu eksenenden geçen hareketsiz düzlem (düşük yük yoğunluğu bölgesi) ile bu düzlemin üstündeki ve altındaki bölgelerdeki maksimum yoğunlukla tanımlanır Şekil 3.10(c). Bu orbitalin karşıt orbitali π^* orbitali olarak isimlendirilir Şekil 3.10(d).

Pek çok organik bileşik bağlı olmayan elektronlar içerirler. Bu paylaşılmamış veya bağ yapmamış elektronlar n sembolüyle gösterilir [31].

3.4.2. UV spektroskopisinde geçiş türleri

$\sigma \rightarrow \sigma^*$: bir molekülün σ orbitalindeki bir elektron, molekülün ışını soğurmasıyla uyarılarak σ^* orbitaline geçer. Gerekli enerji, diğeri elektronik geçişlerle kıyaslandığında çok fazla olup UV spektrumunda elde edilemez.

$n \rightarrow \sigma^*$: bu tip geçişte $\sigma \rightarrow \sigma^*$ tipindeki geçişten daha az enerjiyle, 150-250 nm arasındaki bölgede çoğunlukla da 200 nm'nin altındaki dalga boylarında gerçekleşir. Bu tip soğurmalarda molar absorbtivitelerin (ϵ) büyüklüğü orta derecelerdir ve çoğunlukla 100-3000 lt/cm.mol aralığında bulunur. Su veya etanol gibi polar çözücülerin bulunması durumunda, maksimum soğurma daha kısa dalga boylarına kayar. UV bölgede $n \rightarrow \sigma^*$ geçişiyle oluşan pikleri veren organik fonksiyonel grupların sayısı azdır.

$n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$: UV spektroskopisinin bileşiklere uygulanmasında yararlanılan elektronik geçişlerin hemen hepsi n veya π elektronlarının π^* uyarılmış duruma geçirilmesi temeline dayanır. Bu geçişler için gerekli enerji tam olarak UV spektrum bölgesine (200-700 nm) denk gelir.

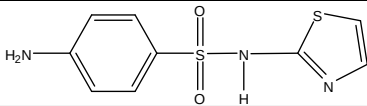
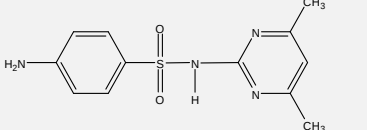
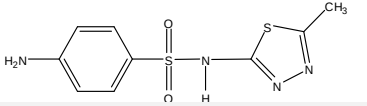
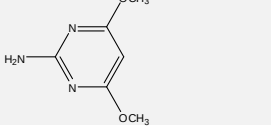
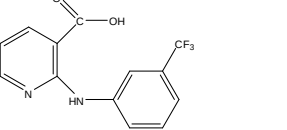
4. MATERYAL METOD

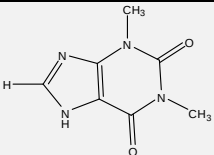
Bu bölümün materyal kısmında kristalleri sentezlerken kullandığımız maddeler ve bunların bazı özelliklerini açıklamaya çalıştık. Metod kısmında ise; kristallerin yapı analizlerini belirlemek için kullandığımız STOE IPDS-II difraktometresi, titreşim spektrumlarını belirlemek için kullandığımız Vertex 80V Model FT-IR Spektrofotometresi ile elektronik geçişlerin tespitinde kullanılan *Unicam UV2* marka UV-vis spektrometresi hakkında kısaca bilgi verilmektedir

4.1. Materyal

Başlangıç maddesi olarak Sülfatiazol, Sülfametazin’le sülfametiiazol ikinci ligand olarak da 2-Amino-4,6-dimetoksi-pirimidin, Niflumik asit, Teofilin kullanıldı. Komplekslerin sentezlenmesinde metanol ve dimetilformamit (DMF) çözücülerini kullanılmıştır (Çizelge 4.1).

Çizelge 4.1: Komplekslerde kullanılan maddeler ve özellikleri

Maddeler	M _A (gmol ⁻¹)	Kapalı Formül	Kimyasal Formül
Sülfatiazol	255.32	C ₉ H ₉ N ₃ O ₂ S ₂	
Sülfametazin	278.33	C ₁₂ H ₁₄ N ₄ O ₂ S	
sülfametiiazol	270.33	C ₉ H ₁₀ N ₄ O ₂ S ₂	
2-Amino-4,6-dimetoksi pirimidin	155.15	C ₆ H ₉ N ₃ O ₂	
Niflumik asit	282.2	C ₁₃ H ₉ F ₃ N ₂ O ₂	

Teofilin	180.43	C ₇ H ₈ N ₄ O ₂	
----------	--------	---	--

4.2. Metod

1. Komplekslerin IR spektrumları üniversitemizde KBr disk yapılarak Bruker marka Vertex 80V Model FT-IR Spektrofotometresiyle 4000-400 cm⁻¹ aralığında kaydedilmiştir.

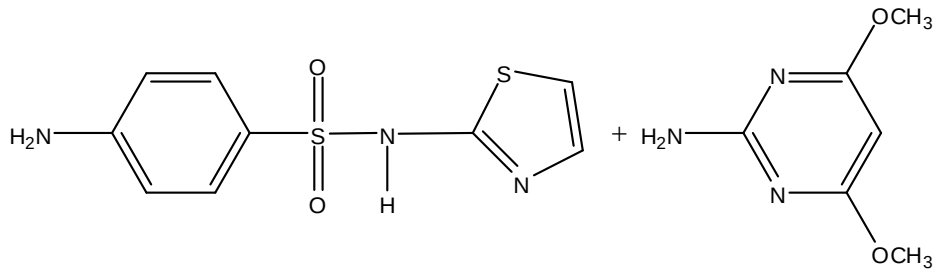
2. Komplekslerin elektronik spektrumları, *Unicam UV2* marka UV-Vis spektrometresi kullanılarak DMF ortamında 190-900 nm aralığında kaydedildi. Molar absorpsiyon katsayısı Beer-Lambert eşitliği ile hesaplandı. Komplekslerin molar konsantrasyonu 5x10⁻³ M alındı.

3. Komplekslerin x-ışını tek kristal çalışmalarında Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nde bulunan STOE IPDS-II difraktometresi kullanıldı. X-ışını kaynağı olarak grafit monokromatörlü MoK α (= 0,71073) kullanıldı. Tüm yapılar SHELXS97 kullanılarak çözüldü ve SHELXL97 ile artırıldı. Moleküler grafikler ORTEPIII ve XP grafik programı kullanılarak çözüldü ve F2' ye bağlı tam matriks en küçük kareler yöntemine uygun olarak rafine edildi.

4.3. Komplekslerin Sentezi

4.3.1.2:2 sülfatiazol ($C_9H_9N_3O_2S_2$) – 2-amino-4,6-dimetoksi-pirimidin ($C_6H_9N_3O_2$) bileşiği'nin elde edilmesi

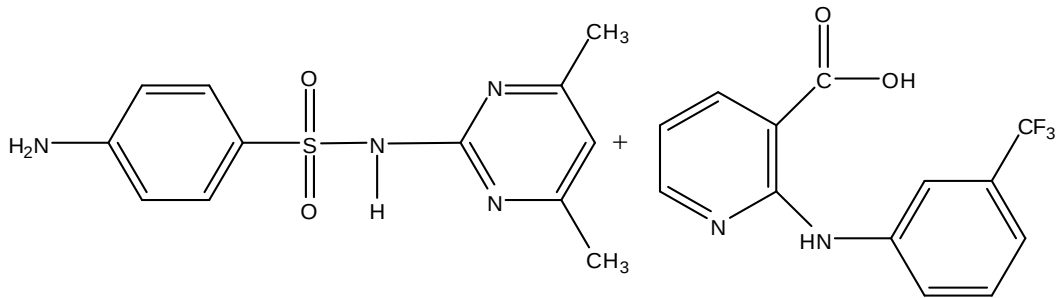
Bileşiğin elde edilebilmesi için önce; 25 mL metanole Sülfatiazol (0.12g, 0.5mmol) eklenip çözünmesi sağlanır. 25 mL metanolde 2-Amino-4,6-dimetoksi pirimidin (0.07g, 0.5mmol) eklenip çözündükten sonra, bu iki çözelti 50 °C de, 30 dakika boyunca karıştırıldı. Daha sonra çözelti oda sıcaklığında ağzı kapalı bir şekilde bekletildi. Yaklaşık 2 hafta sonunda kabın dibinde bulunan kristaller süzülerek kurutuldu (Şekil 4.1).



Şekil 4.1: Sülfatiazol ve 2-Amino-4,6-dimetoksi pirimidin'in şema gösterimi

4.3.2.2:2 sülfametazin ($C_{12}H_{14}N_4O_2S$) - niflumik asit ($C_{13}H_9F_3N_2O_2$) bileşiği'nin elde edilmesi

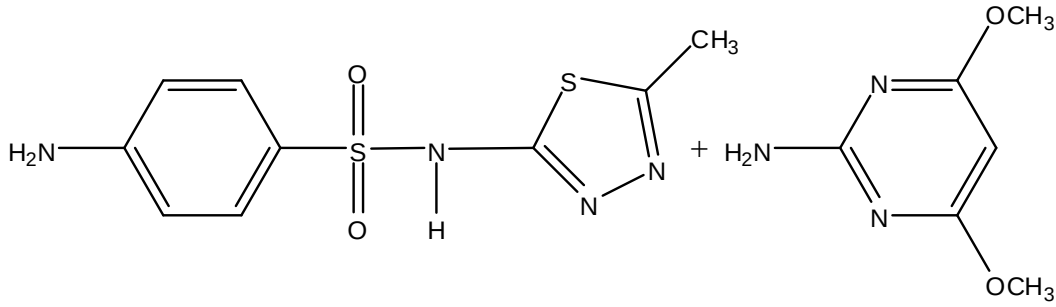
Bileşiğin elde edilebilmesi için önce; 25 mL metanole Sülfametazin (0.14g, 0.5mmol) eklenip çözünmesi sağlanır. 25 mL metanole Niflumik asit (0.14g, 0.5mmol) eklenip çözündükten sonra, bu iki çözelti 50 °C de, 30 dakika boyunca karıştırıldı. Daha sonra çözelti oda sıcaklığında ağzı kapalı bir şekilde bekletildi. Yaklaşık 4 hafta sonra kabın dibinde bulunan kristaller süzülerek kurutuldu (Şekil 4.2).



Şekil 4.2: Sülfametazin ve Niflumik asit'in şema gösterimi

4.3.3.1:1 sülfametiiazol ($C_9H_{10}N_4O_2S_2$) - 2-amino-4,6-dimetoksi-pirimidin ($C_6H_9N_3O_2$) bileşiğı'nin elde edilmesi

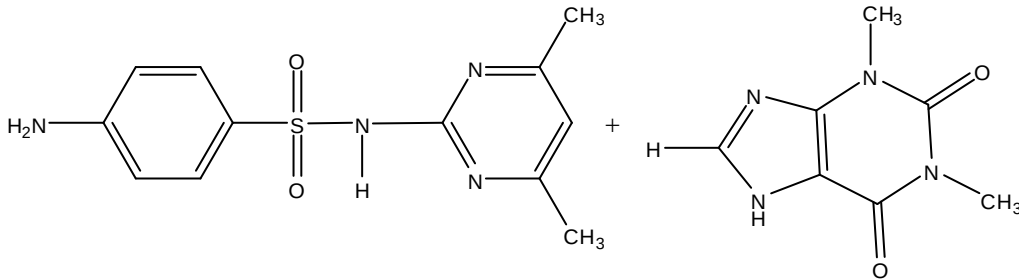
Bileşiğın elde edilebilmesi için önce; 25 mL metanole Sülfametiiazol (0.12g, 0.5mmol) eklenip çözünmesi sağlanır. 25 mL metanole 2-Amino-4,6-dimetoksi pirimidin (0.07g, 0.5mmol) eklenip çözündükten sonra, bu iki çözelti 50 °C de, 30 dakika boyunca karıştırıldı. Daha sonra çözelti oda sıcaklığında ağızı kapalı bir şekilde bekletildi. Yaklaşık 2 hafta sonra kabın dibinde bulunan kristaller süzülerek kurutuldu (Şekil 4.3).



Şekil 4.3: Sülfametiiazol ve 2-Amino-4,6-dimetoksi pirimidin'nin şema gösterimi

4.3.4.2:1 sülfametazin ($C_{12}H_{14}N_4O_2S$) - teofilin ($C_7H_8N_4O_2$) bileşiğı'in elde edilmesi

Bileşiğın elde edilebilmesi için önce; 25 mL metanole Sülfametazin (0.14g, 0.5mmol) eklenip çözünmesi sağlanır. 25 mL metanole Teofilin (0.09g, 0.5mmol) eklenip çözündükten sonra, bu iki çözelti 40 °C de, 30 dakika boyunca karıştırıldı. Daha sonra çözelti oda sıcaklığında ağızı kapalı bir şekilde bekletildi. Yaklaşık 3 hafta sonra kabın dibinde bulunan kristaller süzülerek kurutuldu (Şekil 4.4).



Şekil 4.4: Sülfametazin ve Teofilin'in şema gösterimi

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

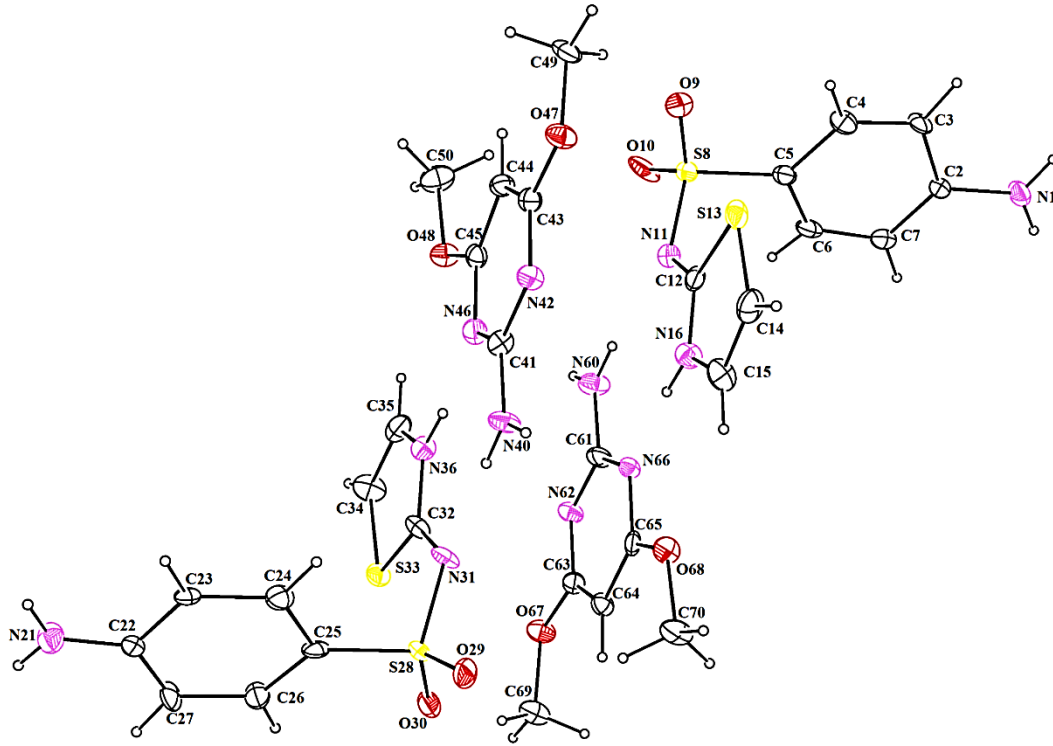
5.1. Komplekslerin X-ışını Tek Kristal Çalışmaları

Bu bölümde dört adet sülfonamit türevli komplekslerin kristal yapı analizi yapılmıştır. Sentezlenen kompleksler farklı tiplerde hidrojen bağ desenleri oluştururken kristal paketlenmelerinde C–H... π ve π ... π etkileşmeleriyle ilerlediği görülmüştür. Aşağıda bu kristallerle ilgili daha detaylı yapı analizi sonuçları verilmiştir.

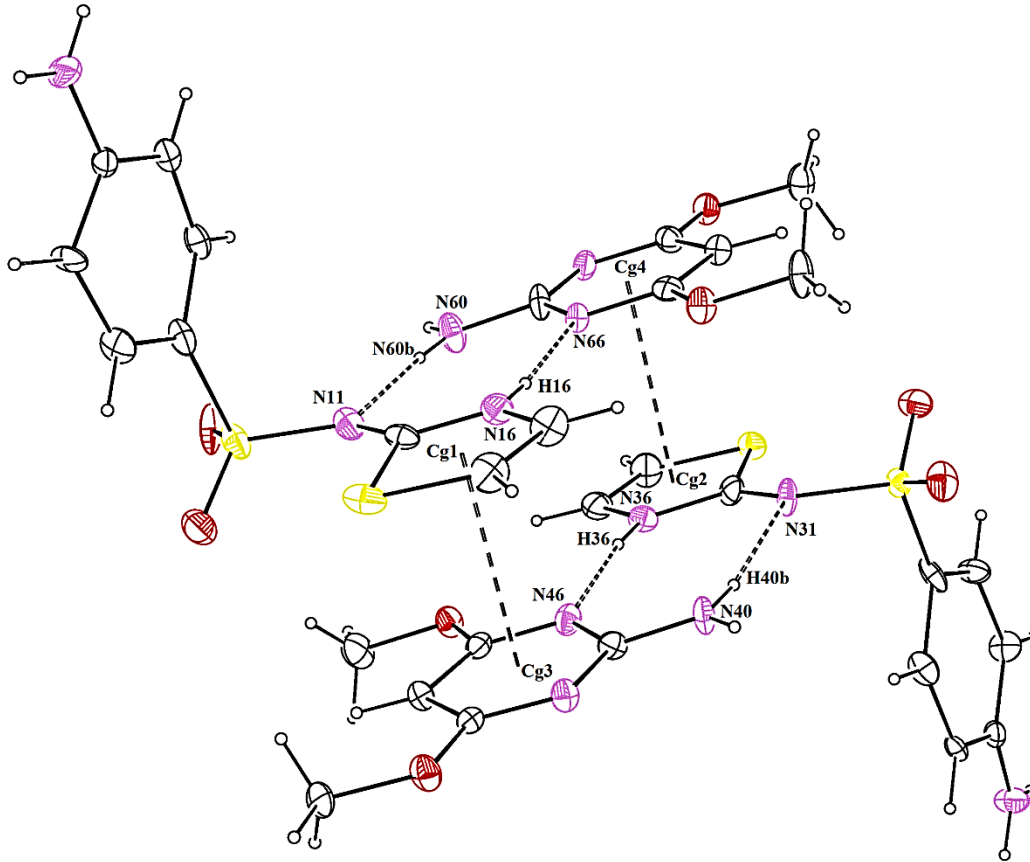
5.1.1.sülfatiazol (STZ) 2-amino-4,6-dimetoksi pirimidin (ADHP) ($C_{15}H_{18}N_6O_4S_2$) kristalinin yapı çözümü ve arıtımı

$C_{15}H_{18}N_6O_4S_2$ kristalinin ORTEP III çizimi Şekil 5.1’de görülmektedir. Kristalin x-ışını kırınımı ve yapı arıtım verileri Çizelge 5.1 verilmiştir. Kristalin $P b n 21$ ortorombik uzay gurubuna ait olduğu saptanmış ve birim hücre içerisindeki molekül sayısı $Z = 8$ olacak şekilde yerleştiği bulunmuştur.

STZ ile ADHP arasında $N36-H36 \cdots N46$, $N60-H60 \cdots N11$, $N16-H16 \cdots N66$, $N40-H40 \cdots N31$ hidrojen bağı ile (010) düzleminde $R_2^2(8)$ halkaları oluşturmaktadır. Bu bağlar D...A uzunluklarından dolayı kuvvetli hidrojen bağlarıdır. Ayrıca iki simetrik moleküller arasında $Cg1 \cdots Cg3 = 3.577(7) \text{ Å}$ [C12, S13, C14, C15, N16 $\rightarrow$ C41, N42, C43, C44, C45, N46] ve $Cg2 \cdots Cg4 = 3.573(7) \text{ Å}$ [C32, S33, C34, C35, N36 $\rightarrow$ C61, N62, C63, C64, C65, N66] uzunluğunda $\pi - \pi$ etkileşmesi vardır (Şekil 5.2).



Şekil 5.1: STZ-ADHP $C_{15}H_{18}N_6O_4S_2$ Kristalinin ORTEP III çizimi



Şekil 5.2: STZ-ADHP $C_{15}H_{18}N_6O_4S_2$ Kristalinin hidrojen bağı ve $\pi - \pi$ etkileşmesi

Çizelge 5.1: STZ-ADHP C₁₅H₁₈N₆O₄S₂ kristaline ait kristalografik verileri

Kimyasal Formül	C ₁₅ H ₁₈ N ₆ O ₄ S ₂
Moleküler Ağırlık	410.47
Sıcaklık (K)	293
Dalga Boyu (Å)	0.71073
Kristal Sistemi	Ortorombik
Uzay Grubu	<i>P b n</i> 21
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	7.9208 (2) , 16.3036 (6) ,29.2061 (9)
<i>a</i> , <i>β</i> , <i>γ</i> (°)	90.000 ,90.000 , 90.000
V(Å ³)	3771.6 (2) Å ³
<i>Z</i>	8
Hesaplanan yoğunluk	1.446 Mg m ⁻³
Çizgisel Soğurma Katsayısı (μ)	0.32 mm ⁻¹
<i>F</i>(000)	1712.0
Kristal boyutları	0.540 × 0.287 × 0.110
θ aralığı	1.4° – 24.6°
<i>h</i>, <i>k</i>, <i>l</i> aralığı	– 9 ≤ <i>h</i> ≤ 9; – 18 ≤ <i>k</i> ≤ 18; – 34 ≤ <i>l</i> ≤ 34
Toplanan Yansıma Sayısı	28597
Bağımsız Yansıma sayısı	6330
Gözlenen yansıma (<i>I</i> > 2σ)	4032
Soğurma düzeltmesi <i>T</i>_{min}, <i>T</i>_{max}	0.8940 , 0.9761
Artım yöntemi	En küçük kareler yöntemi
Goof (S)	1.132
R1, wR2	<i>R</i> ₁ = 0.1317 ; <i>wR</i> ₂ = 0.3291
Δρ_{mak.}, Δρ_{min.} (e/Å ³)	1.26, –0.35

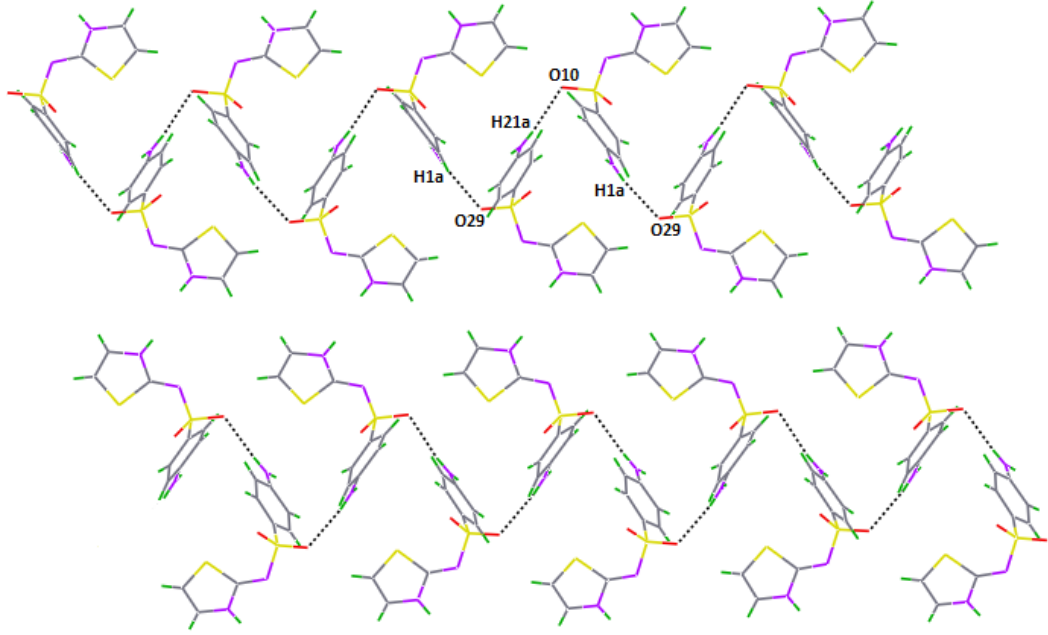
Sülfatiazolün önemli olan bazı bağ uzunlukları ve bu bağlar arasında oluşturduğu açılar ile literatür kompleksiyle karşılaştırılmak üzere değerleri Çizelge 5.2’de verilmiştir [32]. Literatürle yapılan karşılaştırma arasındaki farkın çok az olduğu görülmüştür. Kompleksteki kükürtün karbon atomuyla yaptığı bağ uzunluğu S8–C5[1.744 (14)Å]_{STZ(1)} ve S28–C25[1.679 (13)Å]_{STZ(2)} iken Azotla

yaptığı bağ S8–N11[1.559 (12)Å]_{STZ(I)} ve S28–N31[1.607 (9)Å]_{STZ(II)} uzunluğundadır. STZ(I) ve STZ(II) arasındaki bu bağ uzunluk farklılığının nedeninin N11 ve N31 atomlarının yapmış olduğu hidrojen bağlarından kaynaklandığı düşünülmektedir. STZ[I]’de O9 ve O10 alıcı atomlarının hidrojen ile yaptığı bağın uzunluğu sırasıyla (2.33Å , 2.46Å) iken, STZ[II]’nin O29 ve O30 alıcı atomlarının hidrojen ile yaptığı bağın uzunluğu sırasıyla (2.42Å , 2.44Å) dur. Ayrıca STZ’ler deki Oksijen atomlarının arasındaki açının da farklılık göstermesi bazı bağ uzunluklarının farklılıklar göstermesine sebep olduğu düşünülmektedir.

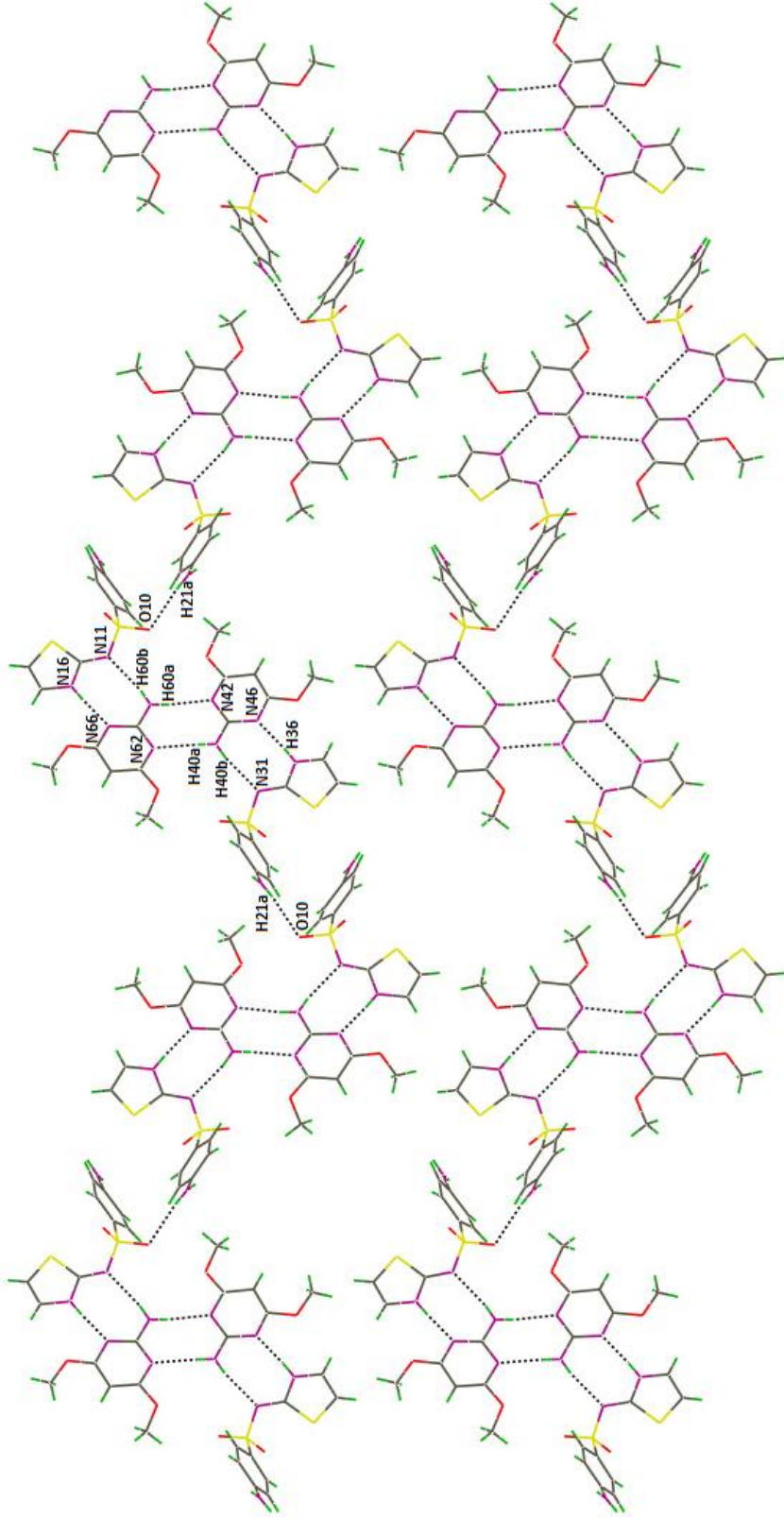
Çizelge 5.2: STZ-ADHP C₁₅H₁₈N₆O₄S₂ kristali ile literatürdeki bağ uzunluk ve açılarının karşılaştırılması

Bağ Uzunlukları (Å)			
STZ(I)		STZ(II)	<u>POLY. OF STZ</u> [32]
S8–C5	1.744 (14)	S28–C25	1.679 (13)
S8–O9	1.424 (12)	S28–O29	1.382 (10)
S8–O10	1.464 (12)	S28–O30	1.440 (9)
S8–N11	1.559 (12)	S28–N31	1.607 (9)
N11–C12	1.326 (16)	N31–C32	1.335 (15)
C12–S13	1.769 (11)	C32–S33	1.729 (12)
C12–N16	1.321 (16)	C32–N36	1.345 (15)
N16–C15	1.418 (16)	N36–C35	1.326 (17)
Bağ Açıları (°)			
STZ(I)		STZ(II)	<u>POLY. OF STZ</u> [32]
O9–S8–O10	117.9 (7)	O29–S28–O30	116.0 (7)
O9–S8–N11	116.2 (7)	O29–S28–N31	106.1 (6)
O10–S8–N11	105.4 (6)	O30–S28–N31	111.5 (6)
O9–S8–C5	107.1 (6)	O29–S28–C25	111.1 (6)
O10–S8–C5	103.6 (7)	O30–S28–C25	105.7 (5)
N11–S8–C5	105.2 (6)	N31–S28–C25	106.2 (5)
C12–N11–S8	121.4 (10)	C32–N31–S28	118.3 (8)
N16–C12–N11	121.0 (11)	N36–C32–N31	121.3 (10)
N16–C12–S13	111.2 (9)	N36–C32–S33	108.2 (9)
N11–C12–S13	127.6 (10)	N31–C32–S33	130.5 (9)
C12–N16–C15	115.0 (11)	C32–N36–C35	116.3 (11)

Kompleksin kristal paketlenmesinde moleküller arası hidrojen ve C—H $\cdots$ π bağları ile ilerlediği görülmektedir. Kristal paketleme sonucunda moleküller arası hidrojen bağları STZ ve ADHP'nin azot ile oksijen atomları arasında Şekil 5.3'de görülmektedir. STZ'lerin birbirleriyle karşılıklı olarak yaptıkları N—H $\cdots$ O hidrojen bağı etkileşimi ile C(16) zincirleri oluşturmaktadır. Ayrıca STZ'nin ADP molekülleriyle karşılıklı olarak yaptığı N—H $\cdots$ N hidrojen bağı etkileşimi ile $R_2^2(8)$ halka desenini oluşturmaktadır (Şekil 5.4).



Şekil 5.3: STZ-ADP $C_{15}H_{18}N_6O_4S_2$ Kristaline ait hidrojen bağları



Şekil 5.4: STZ-ADP $C_{15}H_{18}N_6O_4S_2$ Kristaline ait hidrojen bağları

Çizelge 5.3: STZ-ADP C₁₅H₁₈N₆O₄S₂ kristaline ait hidrojen bağ etkileşimleri

D—H⋯A	D—H (Å)	H⋯A (Å)	D⋯A (Å)	D—H⋯A (°)
N36—H36⋯N46	0.86	1.96	2.814 (14)	173
N36—H36⋯O48	0.86	2.65	3.144 (13)	127
N16—H16⋯N66	0.86	1.90	2.762 (13)	174
N16—H16⋯O68	0.90	2.62	3.201 (15)	126
N60—H60A⋯N42 ⁱ	0.86	2.28	3.045 (14)	148
N60—H60B⋯N11	0.86	2.32	3.176 (16)	171
N40—H40A⋯N62 ⁱⁱ	0.86	2.38	3.134 (15)	146
N40—H40B⋯N31	0.86	2.33	3.185 (14)	171
N21—H21A⋯O10 ⁱⁱⁱ	0.86	2.46	3.256 (17)	153
N21—H21B⋯O30 ^{iv}	0.86	2.44	3.002 (15)	124
N1—H1A⋯O29 ^v	0.86	2.42	3.249 (16)	161
N1—H1B⋯O9 ^{vi}	0.86	2.33	3.002 (16)	135
C—H⋯ π	H⋯ π (Å)		C—H⋯ π (°)	
C49—H49B⋯Cg5	3.3253		114.47	
C69—H69⋯Cg2 ^{vi}	3.1126		139.46	
π ⋯ π	π ⋯ π (Å)			
Cg1⋯Cg3	3.577(7)			
Cg2⋯Cg4	3.573(7)			

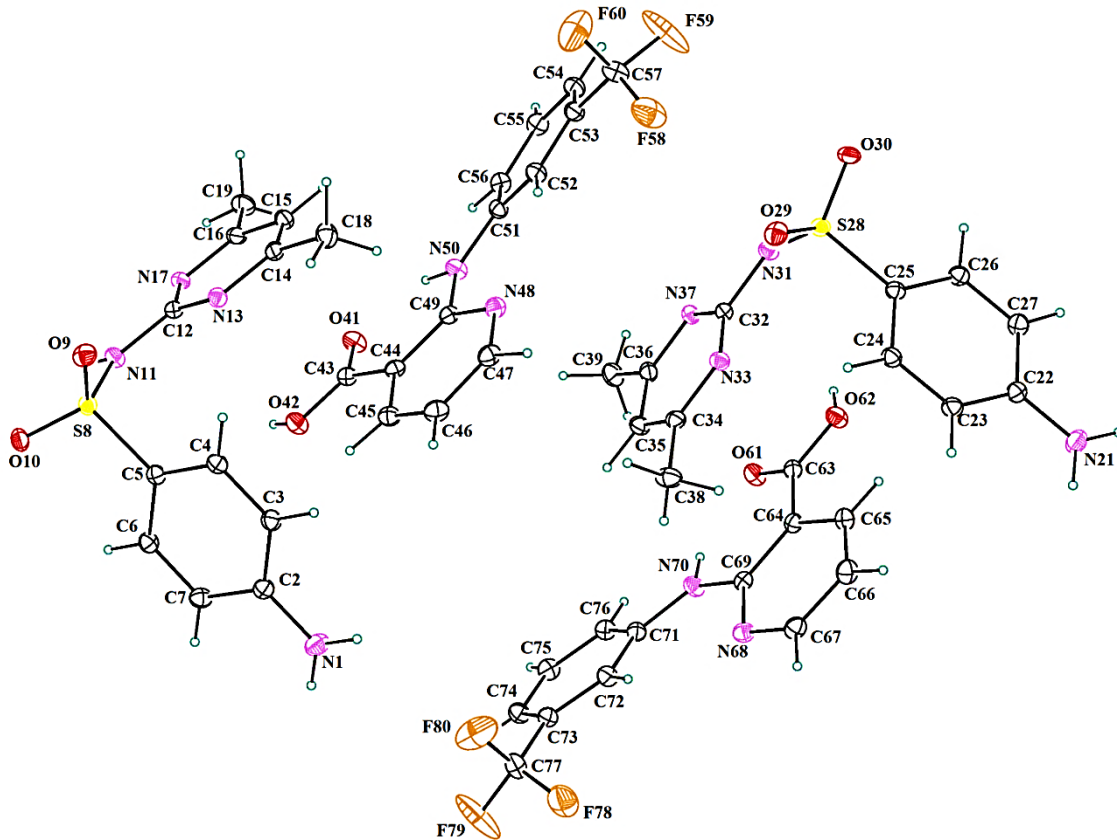
Simetri kodları : (i) $-x+1/2, y+1/2, z$; (ii) $-x+1/2, y-1/2, z$; (iii) $-x, -y+1, z-1/2$; (iv) $x-1, y, z$; (v) $x+1/2, -y+1/2, z+1/2$; (vi) $x+1, y, z$.

5.1.2.2:2 sülfametazin (SMT) - niflumik asit (NFA) ($C_{50}H_{46}F_6N_{12}O_8S_2$)

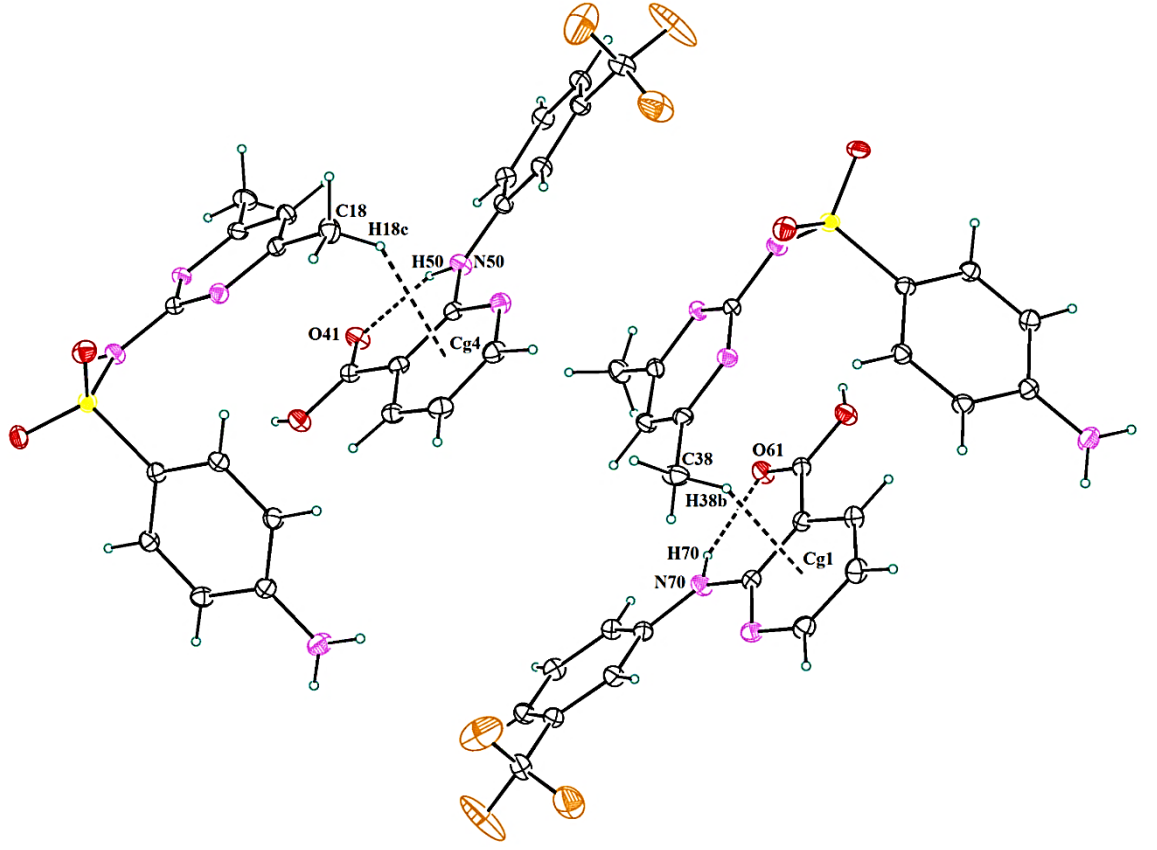
kristalinin yapı çözümü ve arıtımı

$C_{50}H_{46}F_6N_{12}O_8S_2$ kristalinin ORTEP III çizimi Şekil 5.5’de görülmektedir. Kristalin x-ışını kırınımı ve yapı arıtım verileri Çizelge 5.4’de verilmiştir. Kristalin $P 2_1/c$ monoklinik uzay gurubuna ait olduğu saptanmış ve birim hücre içerisindeki molekül sayısı $Z = 4$ olacak şekilde yerleştiği bulunmuştur.

SMT ile NFA arasında $N50-H50 \cdots O41$, $N70-H70 \cdots O61$, (heteronükleer) $S(6)$ molekül içi hidrojen bağları bulunmaktadır Şekil 5.6. Bu bağlar $D \cdots A$ uzunluklarından dolayı kuvvetli hidrojen bağlarıdır. Ayrıca iki simetrik molekül arasında $C18-H18c \cdots Cg1$ ($Cg1 \rightarrow C64, C65, C66, C67, N68, C69$) ve $C38-H38b \cdots Cg4$ ($Cg4 \rightarrow C44, C45, C46, C47, N48, C49$) uzunluğunda $C-H \cdots \pi$ etkileşmesi vardır.



Şekil 5.5: SMT-NFA $C_{50}H_{46}F_6N_{12}O_8S_2$ kristalinin ORTEP III çizimi



Şekil 5.6: SMT-NFA $C_{50}H_{46}F_6N_{12}O_8S_2$ kristalinin hidrojen bağı $C - H \cdots \pi$ etkileşmesi

Çizelge 5.4: SMT-NFA C₅₀H₄₆F₆N₁₂O₈S₂ kristaline ait kristalografik veriler

Kimyasal Formül	C ₅₀ H ₄₆ F ₆ N ₁₂ O ₈ S ₂
Moleküler Ağırlık	1121.11
Sıcaklık	293 K
Dalga Boyu	0.71073 Å
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	$P 2_1/c$
a, b, c (Å)	14.731 (5) , 22.287 (5) , 15.812 (5)
α, β, γ (°)	90.000 (5) , 89.973 (5) , 90.000 (5)
Birim Hücresinin Hacmi	5191 (3) Å ³
Birim Hücredeki Molekül Sayısı	4
Hesaplanan yoğunluk	1.434 Mg m ⁻³
Çizgisel Soğurma Katsayısı (μ)	0.19 mm ⁻¹
$F(000)$	2320
Kristal boyutları	0.650×0.337×0.130
θ aralığı	1.4° – 26.0°
h, k, l aralığı	$-18 \leq h \leq 18$; $-27 \leq k \leq 27$; $-19 \leq l \leq 19$
Toplanan Yansıma Sayısı	74103
Bağımsız Yansıma sayısı	10197
Gözlenen yansıma ($> 2\sigma$)	6426
Soğurma düzeltmesi T_{min}, T_{max}	0.9150 , 0.9744
Aritim yöntemi	En küçük kareler yöntemi
Goof (S)	1.060
Sonuç R indisi [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0686$; $wR_2 = 0.1963$
$\Delta\rho_{mak}, \Delta\rho_{min}$ (e/Å ³)	0.76 , -0.45

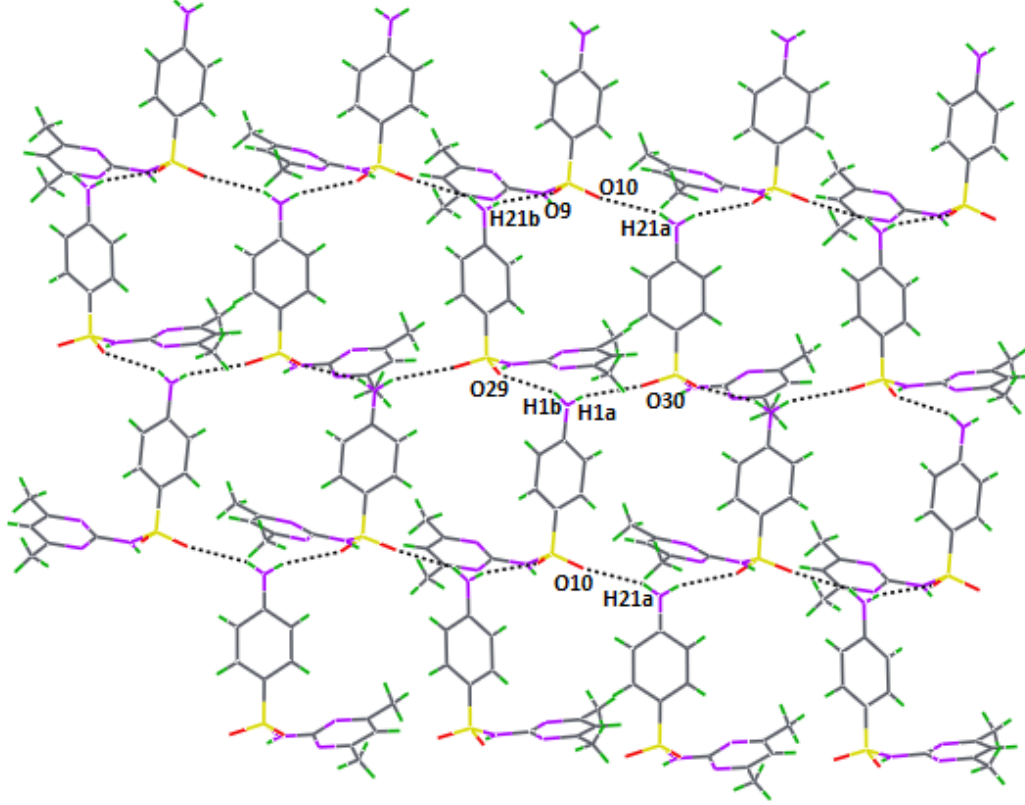
Sülfametazin'in önemli olan bazı bağ uzunlukları ve bu bağlar arasında oluşturduğu açılar literatür ile karşılaştırılmak üzere değerleri Çizelge 5.5'de verilmiştir [33]. Literatürle yapılan karşılaştırma arasındaki farkın çok az olduğu görülmüştür. Kompleksteki kükürt'ün karbon atomuyla yaptığı bağ uzunluğu

S8–C5[1.747 (3)Å]_{STZ(I)} ve S28–C25[1.742 (3)Å]_{STZ(2)} iken Azotla yaptığı bağ S8–N11[1.636 (4)Å]_{STZ(I)} ve S28–N31[1.633 (3)Å]_{STZ(II)} uzunluğundadır. STZ(I) ve STZ(II) arasındaki bu bağ uzunluk farklılığın N11 ve N31 atomlarının yapmış olduğu hidrojen bağlarından kaynaklandığı düşünülmektedir. SMT (I)’de O9 ve O10 alıcı atomlarının hidrojen ile yaptığı bağın uzunluğu sırasıyla (2.37Å , 2.45Å) iken, SMT (II)’nin O29 ve O30 alıcı atomlarının hidrojen ile yaptığı bağın uzunluğu sırasıyla (2.43Å , 2.47Å) dur.

Çizelge 5.5: SMT-NFA C₅₀H₄₆F₆N₁₂O₈S₂ kristaline literatürdeki bağ uzunluk ve açılarının karşılaştırılması

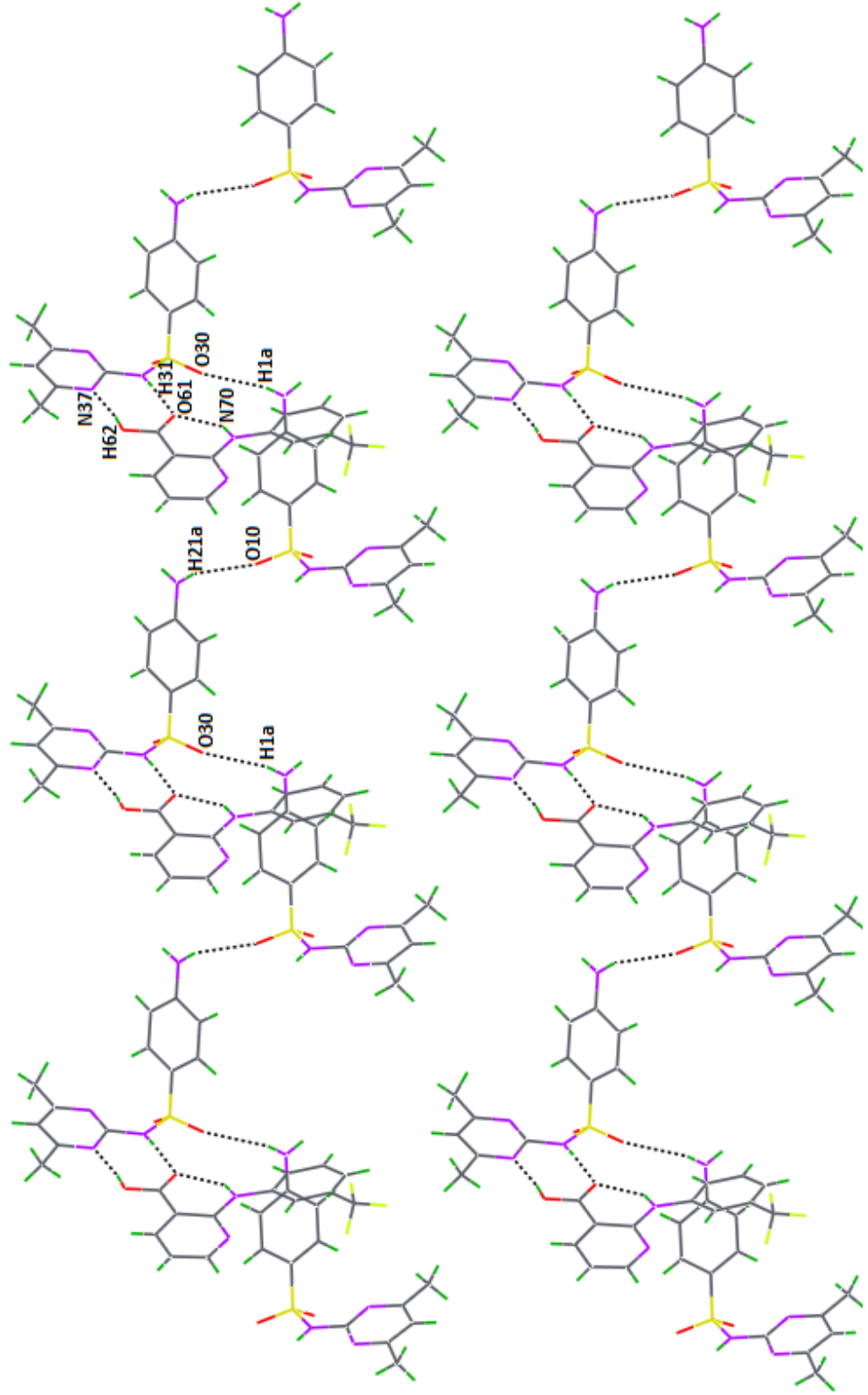
Bağ Uzunlukları				
SMT(I)		SMT(II)		2:1 SMT-THEO [33]
S8–C5	1.747(3)	S28–C25	1.742(3)	1.743 (5)
S8–O9	1.427(3)	S28–O29	1.424(3)	1.418 (4)
S8–O10	1.432(3)	S28–O30	1.437(3)	1.438 (4)
S8–N11	1.636(4)	S28–N31	1.633 (3)	1.647 (5)
N11–C12	1.382(4)	N31–C32	1.381(5)	1.391 (6)
C12–N13	1.329 (5)	C32–N33	1.330 (5)	1.325 (6)
C12–N17	1.340 (5)	C32–N37	1.341 (5)	1.337 (6)
N17–C16	1.346 (5)	N37–C36	1.349 (5)	1.344 (7)
Bağ Açıları				
SMT(I)		SMT(II)		2:1 SMT-THEO
O9–S8–O10	119.78(18)	O29–S28–O30	119.57(19)	119.0 (2)
O9–S8–N11	108.88(17)	O29–S28–N31	108.79(18)	109.1 (2)
O10–S8–N11	102.48(17)	O30–S28–N31	102.59(18)	102.4 (2)
O9–S8–C5	108.79(17)	O29–S28–C25	109.09(18)	109.9 (2)
O10–S8–C5	108.85(17)	O30–S28–C25	108.56(17)	107.5 (2)
N11–S8–C5	107.34(17)	N31–S28–C25	107.55(17)	108.4 (2)
C12–N11–S8	128.1(3)	C32–N31–S28	128.2(2)	124.8 (4)
N17–C12–N11	114.7 (3)	N37–C32–N31	114.7 (3)	117.7 (5)
N17–C12–N13	127.0 (3)	N37–C32–N33	127.2 (3)	127.5 (5)
N11–C12–N13	118.2 (3)	N31–C32–N33	118.1 (3)	114.8 (4)
C12–S8–N11–C12	-70.0(3)	C32–S28–N31–C32	70.1(4)	-

Kompleksin kristal paketlenmesinde moleküller arası hidrojen bağları ile ilerlediği görülmektedir. Kristal paketleme sonucunda moleküller arası hidrojen bağları SMT ve NFA'nın azot ile oksijen atomları arasında Şekil 5.7'de görülmektedir. SMT'lerin birbirleriyle karşılıklı olarak yaptıkları $N - H \cdots O$ hidrojen bağı etkileşimi ile $R_4^4(22)$ halkaları oluşturmaktadır.



Şekil 5.7: SMT-NFA $C_{50}H_{46}F_6N_{12}O_8S_2$ Kristaline ait hidrojen bağları

Ayrıca SMT'nin NFA molekülleriyle karşılıklı olarak yaptığı $N - H \cdots O$ ve $O - H \cdots N$ hidrojen bağı etkileşimi ile $R_2^2(8)$ halkalarının yanında $C(16)$ zincir deseni oluşturmaktadır (Şekil 5.7).



Şekil 5.8: SMT-NFA $C_{50}H_{46}F_6N_{12}O_8S_2$ Kristaline ait hidrojen bağları

Çizelge 5.6: SMT-NFA C₅₀H₄₆F₆N₁₂O₈S₂ kristaline ait hidrojen bağ etkileşmesi

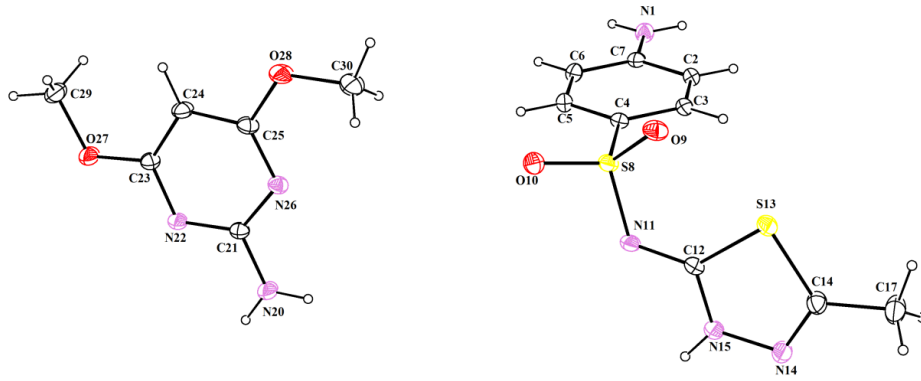
D—H···A	D—H (Å)	H···A (Å)	D···A (Å)	D—H···A (°)
N50—H50···O41	0.94 (6)	1.86 (6)	2.657 (5)	140 (5)
N70—H70···O61	0.86	1.95	2.662 (4)	140
O42—H42···N17 ⁱ	0.82	1.85	2.659 (4)	172
N11—H11···O41 ⁱ	0.86	1.98	2.832 (4)	174
O62—H62···N37 ⁱⁱ	0.82	1.84	2.656 (4)	172
N1—H1A···O30 ⁱⁱⁱ	0.86	2.47	3.266 (5)	154
N1—H1B···O29 ^{iv}	0.86	2.43	3.229 (5)	155
N21—H21A···O10 ^v	0.88 (6)	2.45 (6)	3.267 (6)	155 (5)
N21—H21B···O9 ^{vi}	0.92 (5)	2.37 (5)	3.230 (6)	155 (4)
C—H··· π	H··· π (Å)	C—H··· π (°)		
C18—H18C···Cg3	2.7124	138.75		
C38—H38A···Cg4 ⁱ	3.11(6)	113(5)		
π ··· π	π ··· π (Å)			
Cg1···Cg3	3.577(7)			
Cg2···Cg4	3.573(7)			

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

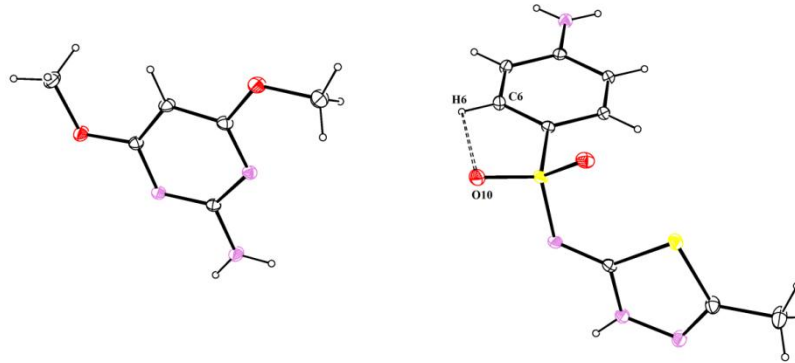
5.1.3.sülfametiiazol (SMTZ) 2-amino-4,6-dimetoksi pirimidin (ADHP) ($C_{15}H_{19}N_7O_4S_2$) kristalinin yapı çözümü ve arıtımı

$C_{15}H_{19}N_7O_4S_2$ kristalinin ORTEP III çizimi Şekil 5.9'de görülmektedir. Kristalin x-ışını kırınımı ve yapı arıtım verileri Çizelge 5.7 verilmiştir. Kristalin $P 1$ triklinik uzay gurubuna ait olduğu saptanmış ve birim hücre içerisindeki molekül sayısı $Z = 2$ olacak şekilde yerleştiği bulunmuştur.

SMTZ-ADHP kristalinde $C6-H6 \cdots O10$ (heteronükleer) $S(5)$ molekül içi hidrojen bağı bulunmaktadır Şekil 5.10. Bu bağlar $D \cdots A$ uzunluklarından dolayı kuvvetli hidrojen bağlarıdır.



Şekil 5.9: SMTZ-ADHP $C_{15}H_{19}N_7O_4S_2$ Kristalinin ORTEP III çizimi

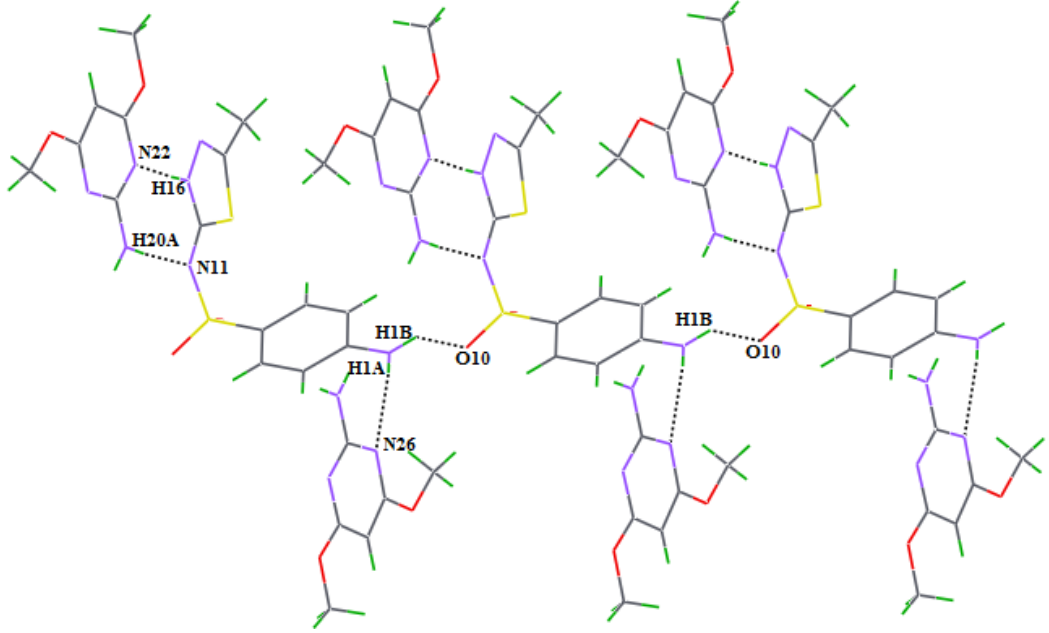


Şekil 5.10: SMTZ-ADHP $C_{15}H_{19}N_7O_4S_2$ Kristalinin hidrojen bağı etkileşimi

Çizelge 5.7: SMTZ-ADHP C₁₅H₁₉N₇O₄S₂ kristalinin kristalografik verileri

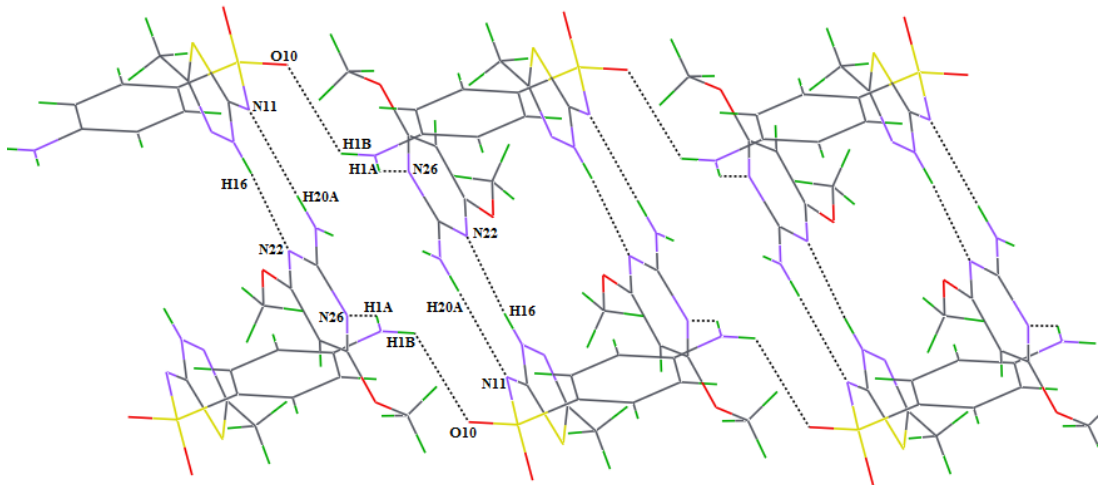
Kimyasal Formül	C ₅₀ H ₄₆ F ₆ N ₁₂ O ₈ S ₂
Moleküler Ağırlık	425,49
Sıcaklık	293 K
Dalga Boyu	0.71073 Å
Kristal Sistemi	Triklinik
Uzay Grubu	<i>P</i> 1
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	7.9645(5) , 10,3576 (6) , 12,7222 (7)
α , β , γ (°)	101,576 (5) , 101.640 (5) , 100,566 (5)
Birim Hücresinin Hacmi	979,21 (10) Å ³
Birim Hücredeki Molekül Sayısı	2
Hesaplanan yoğunluk	1.443 Mg m ⁻³
Çizgisel Soğurma Katsayısı (μ)	0.31 mm ⁻¹
<i>F</i> (000)	444
Kristal boyutları	0.550×0.503×0.430
θ aralığı	2.7° – 26.0°
<i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i> aralığı	- 9 ≤ <i>h</i> ≤ 9; - 12 ≤ <i>k</i> ≤ 12; - 15 ≤ <i>l</i> ≤ 15
Toplanan Yansıma Sayısı	17073
Bağımsız Yansıma sayısı	3850
Gözlenen yansıma (> 2 σ)	3438
Soğurma düzeltmesi <i>T</i> _{min} , <i>T</i> _{max}	0.7869, 0.9277
Aritim yöntemi	En küçük kareler yöntemi
Goof (S)	1.08
Sonuç <i>R</i> indisi [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.054; w <i>R</i> ₂ = 0,119
$\Delta\rho_{mak.}$, $\Delta\rho_{min.}$ (e/Å ³)	0.84, - 0.63

Kompleksin kristal paketlenmesinde moleküller arası hidrojen bağları ile ilerlediği görülmektedir. Kristal paketleme sonucunda moleküller arası hidrojen bağları SMTZ ve ADHP'nin azot ile oksijen atomları arasında Şekil 5.11'de görülmektedir. SMTZ'lerin birbirleriyle karşılıklı olarak yaptıkları $N - H \cdots O$ hidrojen bağı etkileşimi ile $C(8)$ zincir, ADHP ile karşılıklı olarak yaptıkları $N - H \cdots N$ hidrojen bağı etkileşimi ile $R_2^2(8)$ halka deseni oluşturmaktadır.



Şekil 5.11: SMTZ-ADHP $C_{15}H_{19}N_7O_4S_2$ Kristalinin hidrojen bağları

Ayrıca SMTZ'nin ADHP molekülleriyle karşılıklı olarak yaptığı $N - H \cdots O$ ve $N - H \cdots N$ hidrojen bağı etkileşimi ile $R_6^6(20)$ halka deseni oluşturmaktadır



Şekil 5.12: SMTZ-ADHP $C_{15}H_{19}N_7O_4S_2$ Kristalinin hidrojen bağları

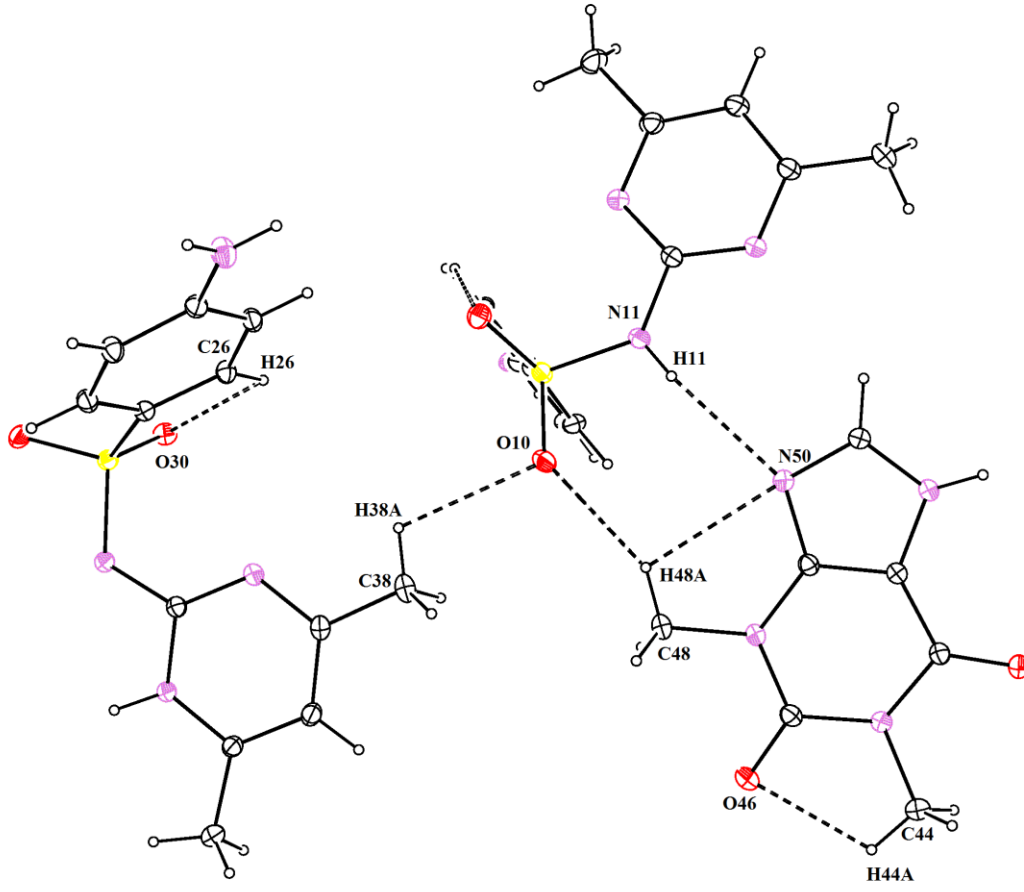
Çizelge 5.8: SMTZ-ADHP C₁₅H₁₉N₇O₄S₂ kristaline ait hidrojen bağ etkileşimleri

D—H⋯A	D—H (Å)	H⋯A (Å)	D⋯A (Å)	D—H⋯A (°)
C6—H6⋯O10	0.93	2.51	2.890 (3)	152
N1—H1A⋯N26 ⁱ	0.86	2.35	3.149 (3)	154
N1—H1B⋯O10 ⁱⁱ	0.86	2.43	3.020 (3)	126
N1—H1B⋯N20 ⁱⁱⁱ	0.86	2.69	3.184 (3)	118
N20—H20B⋯N1 ⁱⁱⁱ	0.86	2.63	3.184 (3)	123
N20—H20A⋯N11 ^{iv}	0.86	2.30	3.160 (3)	175
N16—H16⋯N22 ^v	0.84(3)	2.00	2.843 (3)	176 (3)
C—H⋯ π	H⋯ π (Å)		C—H⋯ π (°)	
C29—H29C⋯Cg3 ⁱⁱⁱ	2.9674		116.28	
C17—H17A⋯Cg3 ^v	3.11(6)		113(5)	
π ⋯ π	π ⋯ π (Å)			
Cg2⋯Cg2 ^{vi}	3.550 (13)			

Simetri kodları: (i) 1- x , 1 - y , 1- z , (ii) x-1, y , z (iii) 1-x , -y , -z +1, (iv) x , y , z-1, (v) -x,- y , 1- z; (vi) 2-x, - y,- z, (v) x , y , 1+z

Cg2 → C21 , N22 , C23 , C24 , C25

Cg3 → C2 , C3 , C4 , C5 , C6 , C7



Şekil 5.14: SMT-THEO $C_{31}H_{36}N_{12}O_6S_2$ kristalinin hidrojen bağı etkileşimi

Çizelge 5.9: SMT-THEO C₃₁H₃₆N₁₂O₆S₂ kristaline ait kristalografik verileri

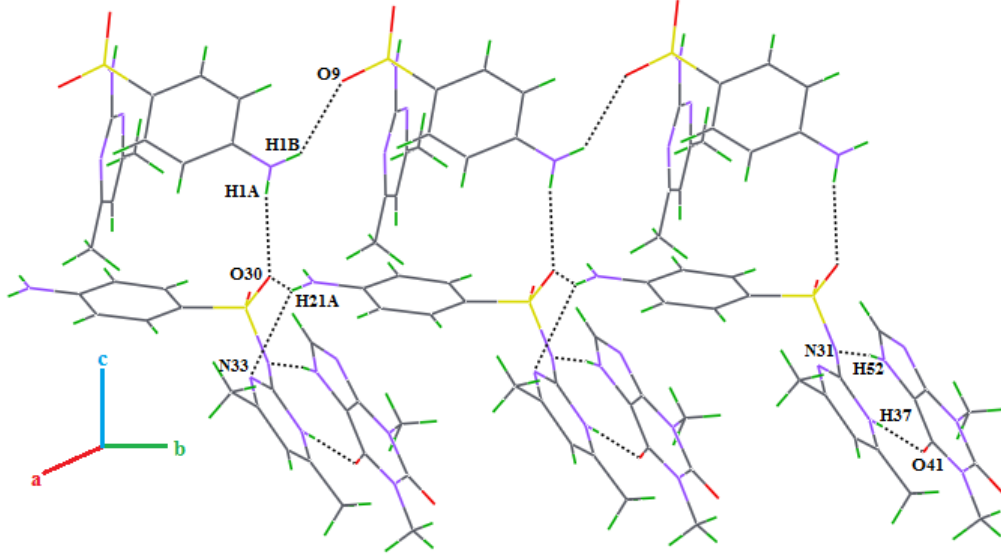
Kimyasal Formül	C ₅₀ H ₄₆ F ₆ N ₁₂ O ₈ S ₂
Moleküler Ağırlık	736.86
Sıcaklık	293 K
Dalga Boyu	0.71073 Å
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	15.844 (5) , 8.081 (5) , 27.819 (5)
α , β , γ (°)	90.000 (5) , 91,896(5) , 90.000 (5)
Birim Hücresinin Hacmi	3560 (3)Å ³
Birim Hücredeki Molekül Sayısı	4
Hesaplanan yoğunluk	1.375 Mg m ⁻³
Çizgisel Soğurma Katsayısı (μ)	0,21 mm ⁻¹
<i>F</i> (000)	1.544
Kristal boyutları	0.51×0.32×0.21
θ aralığı	1.46° – 26.0°
<i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i> aralığı	- 20 ≤ <i>h</i> ≤ 20; - 10 ≤ <i>k</i> ≤ 10; - 35 ≤ <i>l</i> ≤ 35
Toplanan Yansıma Sayısı	23241
Bağımsız Yansıma sayısı	6901
Gözlenen yansıma (> 2 σ)	4916
Soğurma düzeltmesi <i>T</i> _{min} , <i>T</i> _{max}	0.900, 0.957
Arıtım yöntemi	En küçük kareler yöntemi
Goof (S)	0.995
Sonuç <i>R</i> indisi [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.048; <i>wR</i> ₂ = 0,140
$\Delta\rho_{mak.}$, $\Delta\rho_{min.}$ (e/Å ³)	0.49, - 0.38

Sülfametazin'in önemli olan bazı bağ uzunlukları ve bu bağlar arasında oluşturduğu açılar literatürle karşılaştırılmak üzere değerleri Çizelge 5.5'de verilmiştir [33]. Literatürle yapılan karşılaştırma arasındaki farkın çok az olduğu görülmüştür.

Çizelge 5.10: SMT-THEO $C_{31}H_{36}N_{12}O_6S_2$ kristaline literatürdeki bağ uzunluk ve açılarının karşılaştırılması

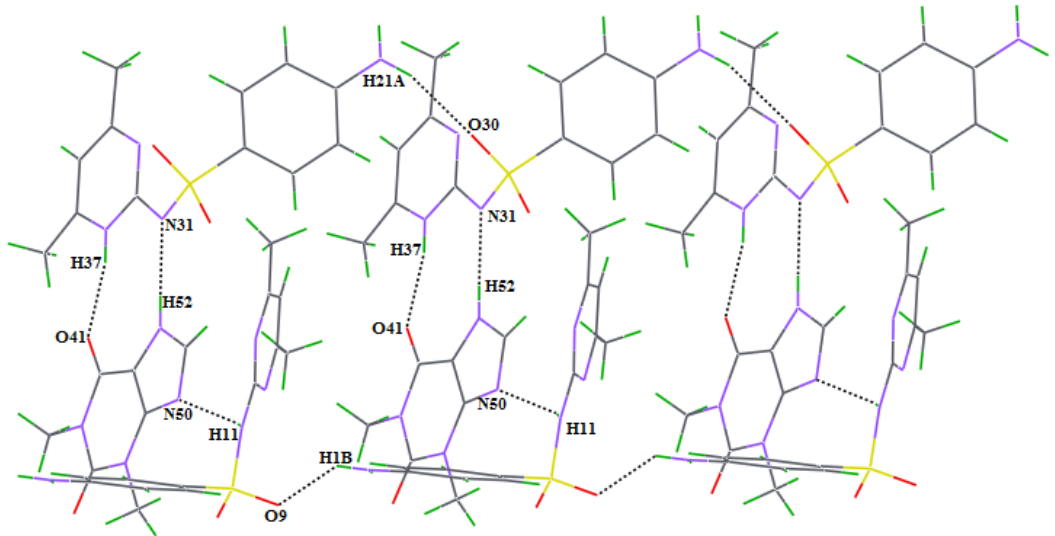
Bağ Uzunlukları					
SMT(I)		SMT(II)		2:1 SMT-THEO [33]	
S8—C5	1.734 (3)	S28—C25	1.753 (2)	1.743 (5)	
S8—O9	1,4258 (18)	S28—O29	1,4363 (18)	1.418 (4)	
S8—O10	1.4306 (18)	S28—O30	1,4460 (19)	1.438 (4)	
S8—N11	1.642 (2)	S28—N31	1.610 (2)	1.647 (5)	
N11—C12	1.396 (3)	N31—C32	1.330 (3)	1.391 (6)	
C12—N13	1.325 (3)	C32—N33	1.336 (3)	1.325 (6)	
C12—N17	1.324 (3)	C32—N37	1.365 (3)	1.337 (6)	
N17—C16	1.339 (3)	N37—C36	1.350 (3)	1.344 (7)	
Bağ Açıları					
SMT(I)		SMT(II)		2:1 SMT-THEO [33]	
O9—S8—O10	118.71 (12)	O29—S28—O30	116.62 (11)	119.0 (2)	
O9—S8—N11	109.48 (12)	O29—S28—N31	103.57 (11)	109.1 (2)	
O10—S8 —N11	102.34 (10)	O30—S28 —N31	110.94 (11)	102.4 (2)	
O9—S8—C5	108.38 (12)	O29—S28—C25	107.09 (11)	109.9 (2)	
O10—S8—C5	109,73 (11)	O30—S28—C25	106.55 (11)	107.5 (2)	
N11—S8—C5	107.63 (12)	N31—S28—C25	112.14 (11)	108.4 (2)	
C12—N11—S8	125.60 (17)	C32—N31—S28	120.63 (17)	124.8 (4)	
N17—C12—N11	117.9 (2)	N37—C32—N31	124.8 (2)	117.7 (5)	
N17—C12—N13	128.5 (2)	N37—C32—N33	127.2 (3)	127.5 (5)	
N11—C12—N13	113.6 (2)	N31—C32—N33	120.4 (2)	114.8 (4)	

Kompleksin kristal paketlenmesinde moleküller arası hidrojen bağları ile ilerlediği görülmektedir. Kristal paketleme sonucunda moleküller arası hidrojen bağları SMT ve THEO'nun azot ile oksijen atomları arasında Şekil 5.15'de görülmektedir. SMT'lerin birbirleriyle karşılıklı olarak yaptıkları $N - H \cdots O$ hidrojen bağı etkileşimi ile $R_3^3(20)$ halkaları, THEO ile karşılıklı olarak yaptıkları $N - H \cdots N$ hidrojen bağı etkileşimi ile $R_2^2(8)$ halkalarını oluşturmaktadır.



Şekil 5.15: SMT-THEO $C_{31}H_{36}N_{12}O_6S_2$ kristalinin hidrojen bağları

Ayrıca SMT'nin THEO molekülleriyle karşılıklı olarak yaptığı $N - H \cdots O$ ve $N - H \cdots N$ hidrojen bağı etkileşimi ile $R_6^6(32)$ halkalarının yanında $C(8)$ zincir deseni oluşturmaktadır (Şekil 5.16).



Şekil 5.16: SMT-THEO $C_{31}H_{36}N_{12}O_6S_2$ kristalinin hidrojen bağları

Çizelge 5.11: SMT-THEO C₃₁H₃₆N₁₂O₆S₂ kristaline ait hidrojen bağ etkileşimleri

D—H⋯A	D—H (Å)	H⋯A (Å)	D⋯A (Å)	D—H⋯A (°)
N11—H11⋯N50	0.86	2.38	3.122 (3)	145
C26—H26⋯O30	0.93	2.53	2.886 (3)	103
C38—H38A⋯O10	0.96	2.57	3.029 (3)	109
C48—H48A⋯O10	0.96	2.30	3.174 (3)	151
C48—H48A⋯N50	0.96	2.53	2.966 (3)	108
C11—H11⋯N50	0.86	2.38	3.122 (3)	145
C44—H44A⋯O46	0.96	2.22	2.682 (4)	109
N1—H1A⋯O30 ⁱ	0.86	2.22	3.015 (3)	153
N1—H1B⋯O9 ⁱⁱ	0.86	2.29	3.009 (3)	141
N21—H21A⋯O30 ⁱⁱⁱ	0.86	2.37	3.092 (3)	142
N52—H52⋯N31 ^{iv}	0.86	2.09	2.950 (3)	175
N52—H52⋯O29 ^{iv}	0.86	2.53	3.066 (3)	122
N52—H52⋯S28 ^{iv}	0.86	2.91	3.689 (2)	151
N37—H37⋯N41 ^v	0.86	1.93	2.773 (3)	166
C—H⋯ π	H⋯ π (Å)		C—H⋯ π (°)	
C38—H38C⋯Cg3 ^{vi}	2.8021		131.90	
N21—H21B⋯Cg5 ^{vii}	2.9003		168.13	
π ⋯ π	π ⋯ π (Å)			
Cg1⋯Cg4 ^{vii}	3.527(3)			

(i) $-x+1, y+1/2, -z+1/2$, (ii) $x, y+1, z$, (iii) $x, y-1, z$, (iv) $x-1, y, z$, (v) $x+1, y, z$ (vi) $1-x, 1-y, -z$ (vii) $1-x, -1/2+y, 1/2-z$ (viii) $-x, 1-y, -z$.

Cg3 $\rightarrow$ C32 , N33 , C34 , C35 , C36 , N37 ;

Cg4 $\rightarrow$ C42 , N43 , C45 , C47 , C49 , C53 ;

Cg5 $\rightarrow$ C2 , C3 , C4 , C5 , C6 , C7 ;

5.2. Komplekslerin IR Spektroskopi Çalışması

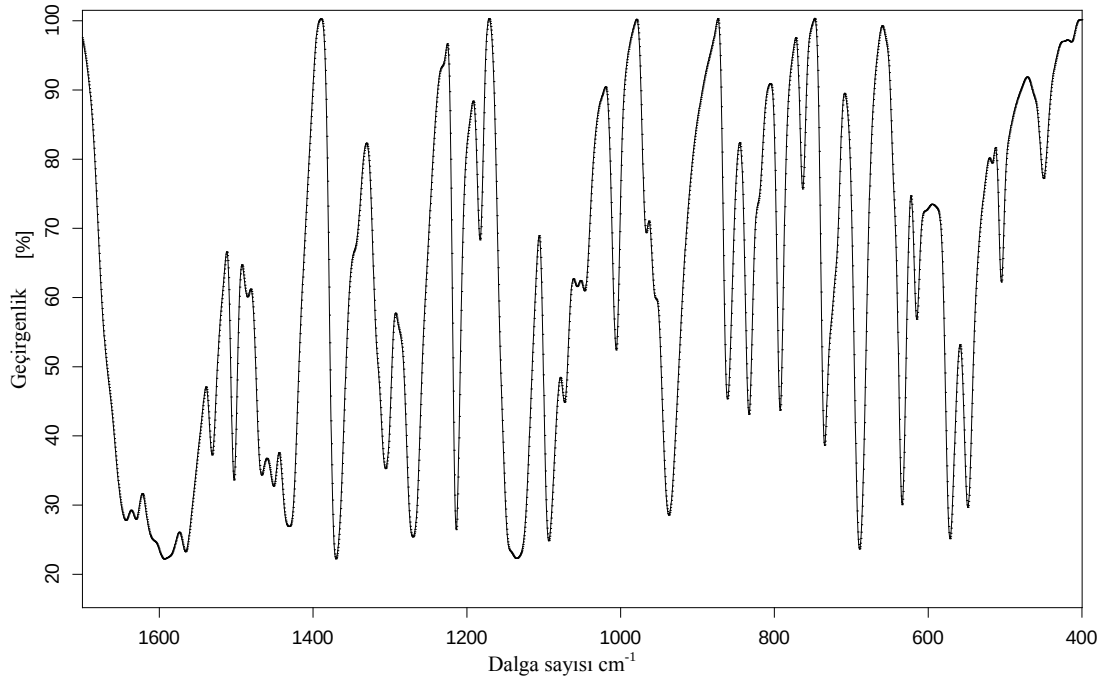
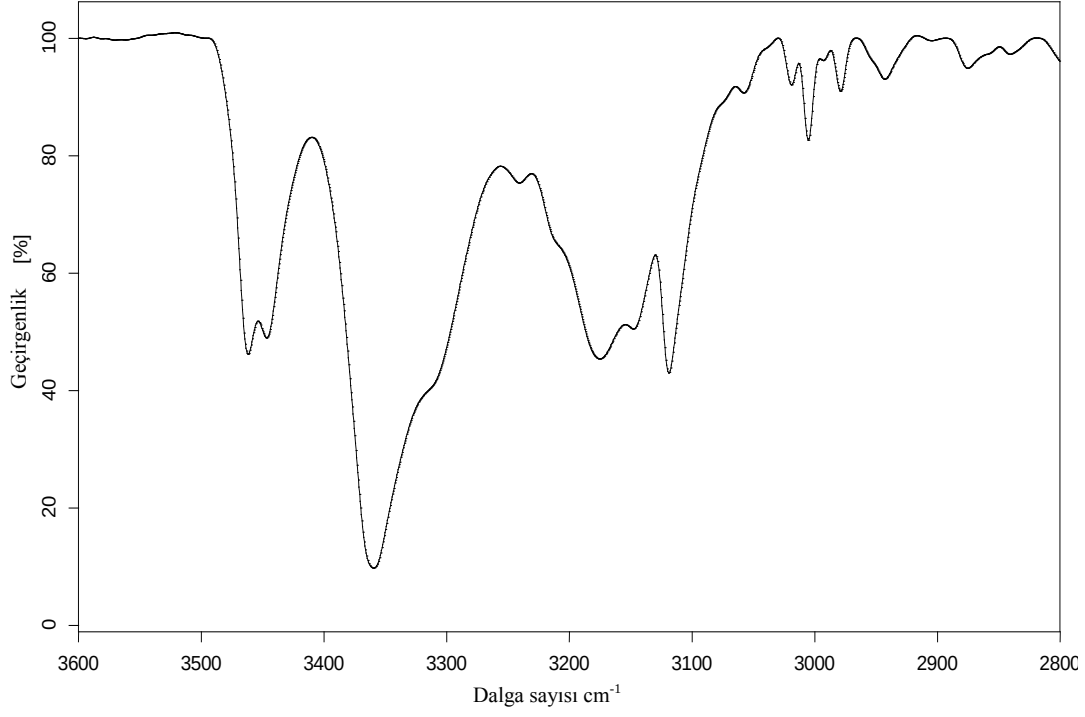
Tezin bu bölümünde dört adet sülfonamit türevli komplekslerin IR çalışması yapılmıştır. Kristallerde hidrojen bağı yapan grupların piklerinde kaymalar olduğu görülmüştür. Bu pik değerleri ve kristallerin detaylı IR spektrum çalışması aşağıda verilmiştir.

5.2.1. STZ-ADHP ($C_{15}H_{18}N_6O_4S_2$) çkristalinin IR spektroskopi Çalışması

STZ-ADP $C_{15}H_{18}N_6O_4S_2$ kristalinin IR spektrumu incelendiğinde $4000-400\text{ cm}^{-1}$ aralığında karakteristik ve şiddetli pikler gözlenmektedir Şekil 5.17. Kristalin IR spektrumunda gözlenen titreşim pik değerler Çizelge 5.12’de verilmektedir.

Spektrumda NH_2 grubuna ait asimetric ve simetric titreşim pikleri $3465-3317$ ve 3302 cm^{-1} de ortaya çıkmaktadır. Serbest Sülfatiazol karşılık gelen pikler ($3353-3320$, 3280 cm^{-1}) göz önüne alındığında meydana gelen pozitif yöndeki kaymaların Sülfatiazol’ün NH_2 ve SO_2 grubu arasındaki hidrojen bağı etkileşimlerinden olduğu düşünülmektedir.

Spektrumda SO_2 grubuna ait gerilme titreşim piki 1306 cm^{-1} ’de ortaya çıkmaktadır. Serbest Sülfatiazol’e karşılık gelen pikler 1297 cm^{-1} ’de olduğu göz önüne alındığında meydana gelen pozitif yöndeki kaymaların Sülfatiazol’ün SO_2 grubunun yapmış olduğu hidrojen bağı etkileşiminden dolayı olduğu düşünülmektedir.



Şekil 5.17: STZ-ADP $C_{15}H_{18}N_6O_4S_2$ kristalinin KBr ile kaydedilen IR spektrumu.

Çizelge 5.12: STZ-ADHP C₁₅H₁₈N₆O₄S₂ kristalinin ve literatür değerleri (dalga sayısı:cm⁻¹).

TİTREŞİM	STZ	ADHP [34]	STZ-ADHP
$\nu_{as}(\text{NH}_2)$	3353ç, 3346om, 3320ç	-	3465ş, 3446ş, 3360ç, 3317om,
$\nu_s(\text{NH}_2)$	3280ş	-	30302om, 3244ş,
$\nu(\text{NH})$	3194ş	-	3175ş
$\nu(\text{CH})_{\text{tiyazol}} + \nu(\text{CH})_{\text{halka}}$	3135ş-2805ş	2850	3149ş, 3117ş, 3059z, 3019z, 3004z,
$\nu_{as}(\text{NH}_2)_{\text{adhp}}$	-	2960o	3004z, 2979z,
$\nu_s(\text{NH})_{\text{adhp}}$	-	2910	2946z,
$\delta(\text{NH}_2)$	1660ş, 1627o	1698	1640ç, 1630ç, 1612om
Halka gerilme (piridin)	1596ş, 1573ş	-	1595ç, 1566ç
$\delta(\text{NH}) + \nu(\text{C=N})(\text{tiyazol})$	1530g.çş	1550	1531ç
$\nu(\text{C=C})(\text{tiyazol})$	1496çş, 1474om	-	1502o, 1486ş, 1466ş, 1453o
$\delta(\text{CH})(\text{pridin})$	1429çş	-	1432ç, 1370ş
$\gamma(\text{NH})$	1331ş	-	1344om
$\nu_{as}(\text{SO}_2)$	1297ş	-	1306ş
$\delta(\text{CH})(\text{pridin})$	1272gş	-	1306o, 1270ç,
$\delta(\text{NH})$	1219o	-	1213ç
$\delta(\text{CH})$	1178z	-	1185ş, 1147om,
$\nu_s(\text{SO}_2)$	1137g.çş	-	1136ç
$\nu(\text{CN}) + \delta(\text{CH})(\text{tiyazol})$	1092ş, 1073ş	-	1093ç, 1073o 1010o
$\nu(\text{SN})$	940g.çş	-	936ş

(ç: çok şiddetli; ş: şiddetli; o: orta şiddetli; z: zayıf; çz: çok zayıf; om: omuz; s: simetrik; as: asimetrik; hs: halka soluklanma; ν : gerilme; δ : düzlem-içi aç bükülme; γ : düzlem-dışı aç bükülme; ω : dalgalanma; t: kıvrırma; r: sallanma titreşimlerinin temsilidir.)

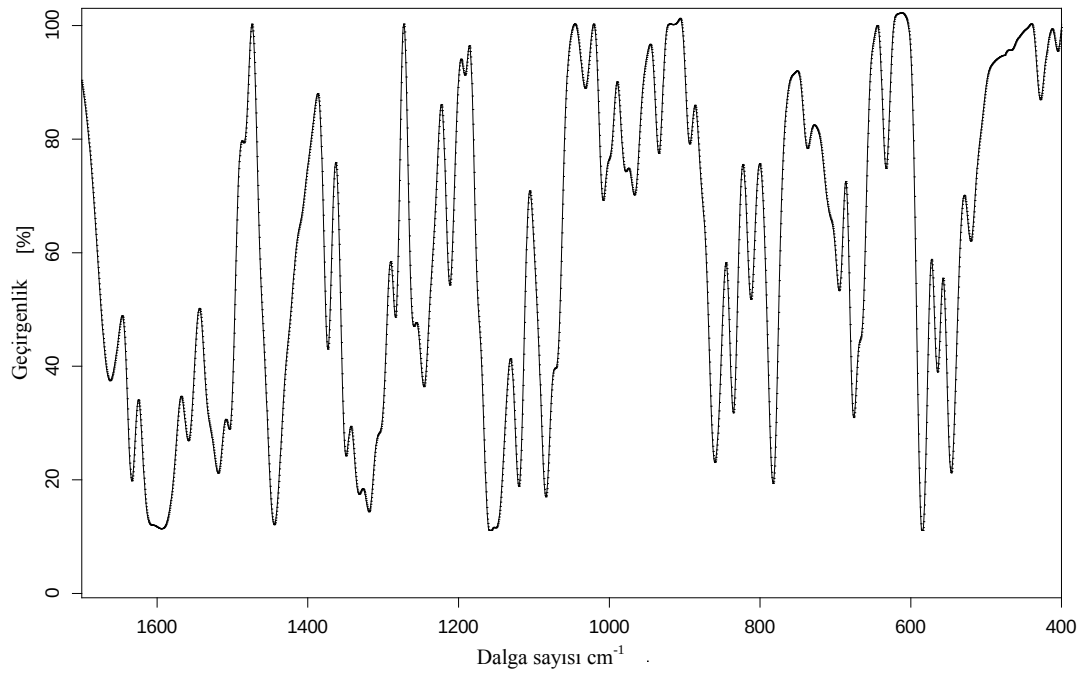
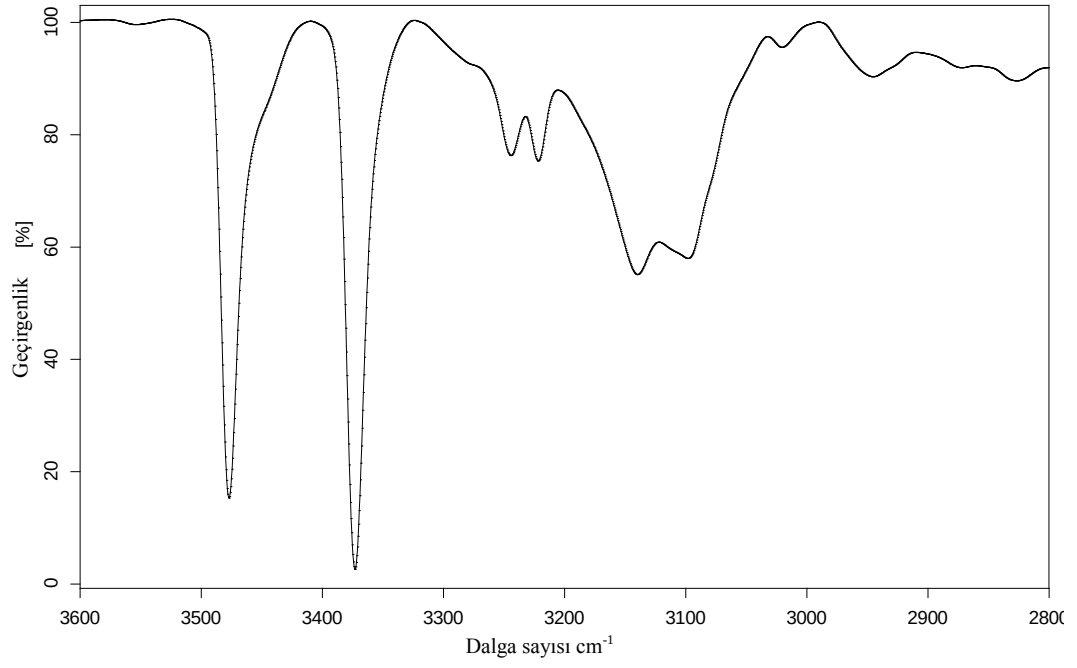
5.2.2. SMT-NFA (C₁₅H₁₈N₆O₄S₂) kristalinin IR spektroskopi çalışması

SMT-NFA C₁₅H₁₈N₆O₄S₂ kristalinin *IR* spektrumu incelendiğinde 4000-400 cm⁻¹ aralığında karakteristik ve şiddetli pikler gözlenmektedir Şekil 5.18. Kristalin IR spektrumunda gözlenen titreşim pik değerler Çizelge 5.13’de verilmektedir.

Spektrumda NH₂ grubuna ait asimetric ve simetric titreşim pikleri 3476-3443 cm⁻¹ ve 3373 cm⁻¹’de ortaya çıkmaktadır. Serbest Sülfametazin karşılık gelen pikler (3438-3341, 3245 cm⁻¹) göz önüne alındığında meydana gelen pozitif yöndeki kaymaların Sülfametazinin NH₂ ve SO₂ grubu arasındaki hidrojen bağı etkileşimlerinden dolayı olduğu düşünülmektedir.

Spektrumda SO₂ grubuna ait gerilme titreşim piki 1373-1318 cm⁻¹’de ortaya çıkmaktadır. Serbest Sülfametazin karşılık gelen pikler 1370-1302 cm⁻¹’de olduğu göz önüne alındığında meydana gelen pozitif yöndeki kaymaların Sülfametazinin NH grubunun yapmış olduğu molekül içi hidrojen bağı etkileşiminden dolayı olduğu düşünülmektedir.

3140-3023 cm⁻¹ aralığında gözlenen zayıf ve orta şiddetteki titreşim pikleri Sülfametazin ve NFA ligantına ait C-H titreşim modlarına karşılık gelmektedir. Serbest Sülfametazin ve NFA ait titreşim pikleri ile karşılaştırıldığında dikkate değer bir kaymanın olmadığı görülmektedir.



Şekil 5.18: SMT-NFA $C_{15}H_{18}N_6O_4S_2$ kristalinin KBr ile kaydedilen IR spektrumu.

Çizelge 5.13: SMT-NFA C₁₅H₁₈N₆O₄S₂ kristalinin ve literatür değerleri (dalga sayısı: cm⁻¹).

TİTREŞİM	SMT	NFA [36]	SMT-NFA
$\nu_{as}(\text{NH}_2)$	3438ş, 3408om	-	3476ş, 3443om
$\nu_s(\text{NH}_2)$	3345ş	-	3373ş
$\nu(\text{NH})$	3245ş	-	3276om, 3246o, 3224o
$\nu(\text{CH})_{\text{halka}}$	3094o, 3067o, 3059om, 3039o	3092s, 3077s, 3057w, 3043w	3140o, 3100o, 3065,om 3023z
$\nu(\text{CH}_3)$	3003z, 2963z, 2922z	-	3020z, 2946z
$\delta(\text{NH}_2)$	1640ç	-	1663o, 1633ş
Halka gerilme (piridin)	1597ç	1593s	1595ş
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1571ş, 1561ş, 1549ş	-	1559ş
$\delta_{as}(\text{CH}_3)$	1507ş	-	1519ş, 1505ş
$\delta(\text{NH})$	1477o	1398s	1484z
$\nu_{as}(\text{SO}_2)$	1370ş, 1302ş	-	1373ş, 1318ş
$\delta_s(\text{CH}_3)$	1341ş	-	1349ş
$\gamma(\text{NH})$	1326ş	-	1332ş, 1319ş
$\nu_{as}(\text{CN})$	-	1211o	1211o
$\nu_F(\text{CF})$	-	1160ş	1160çş
$\delta(\text{NH})$	1189ş	-	1190z
$\nu_s(\text{SO}_2)$	1146ç	-	1158ş
$\nu(\text{CN})$	1092ş, 1072ş	-	1120ş
$\nu(\text{CN})(\text{piridin})$	1085ş	-	1084
$\nu(\text{SN})$	974ş	-	1000om

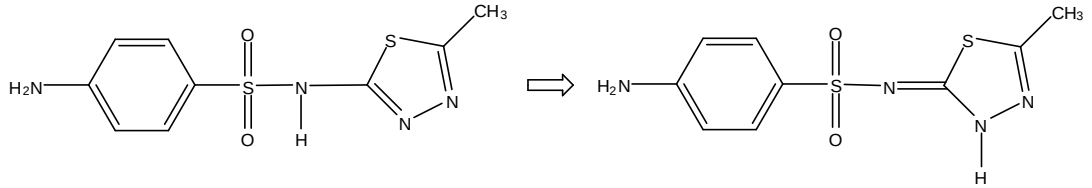
(ç: çok şiddetli; ş: şiddetli; o: orta şiddetli; z: zayıf; çz: çok zayıf; om: omuz; s: simetrik; as: asimetrik; hs: halka soluklanma; ν : gerilme; δ : düzlem-içi açı bükülme; γ : düzlem-dışı açı bükülme; ω : dalgalanma; t: kıvrırma; r: sallanma titreşimlerinin temsilidir.)

5.2.3. SMTZ-ADHP (C₁₅H₁₉N₇O₄S₂) kristalinin IR spektroskopisi çalışması

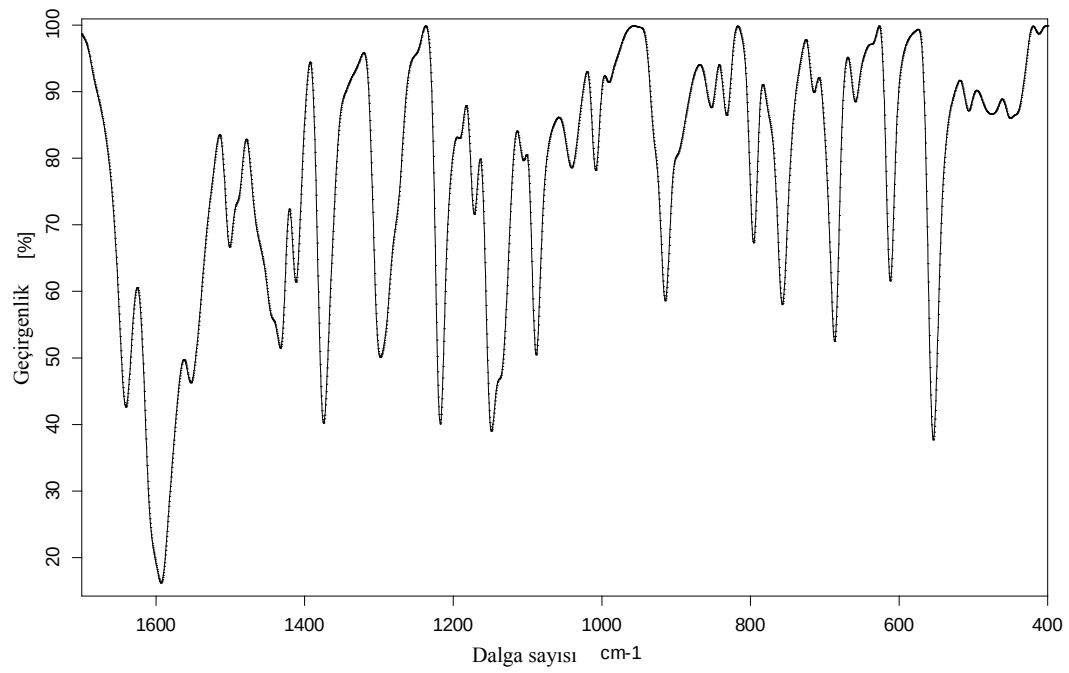
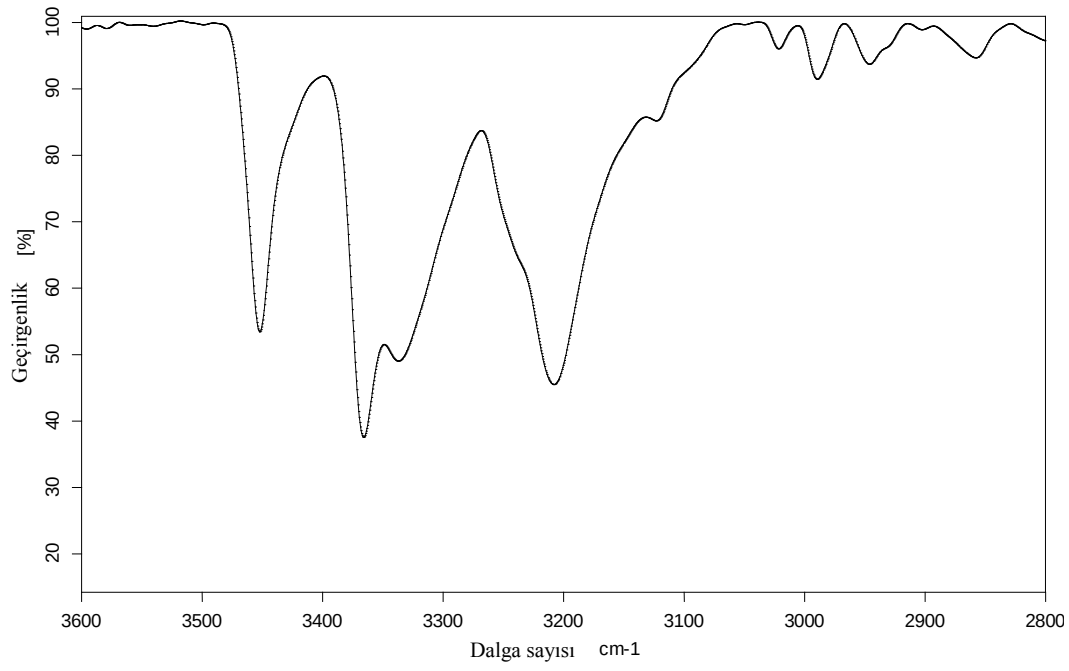
SMTZ-ADHP C₁₅H₁₉N₇O₄S₂ kristalinin IR spektrumu incelendiğinde 4000-400 cm⁻¹ aralığında karakteristik ve şiddetli pikler gözlenmektedir Şekil 5.18. Kristalin IR spektrumunda gözlenen titreşim pik değerleri Çizelge 5.14’de verilmektedir.

Spektrumda NH₂ grubuna ait asimetric ve simetric titreşim pikleri 3454, 3367-3336 cm⁻¹’de ortaya çıkmaktadır. Serbest sülfametyazole karşılık gelen pikler (3447, 3359 cm⁻¹) göz önüne alındığında meydana gelen pozitif yöndeki kaymaların sülfametyazol NH₂ ve SO₂ grubu arasındaki hidrojen bağı etkileşimlerinden dolayı olduğu düşünülmektedir.

X-ışını yapı analizi sonucunda SMTZ’nin tautomerik yapıya sahip olduğu görülmektedir. Kristalin yapı analizinde sülfonamido bölümündeki azot atomuna bağlı hidrojenin tiyazol halkasındaki azot atomuna bağlandığı görülmektedir. IR spektrum analizinde NH grubuna ait titreşim piki, serbest SMTZ’ de sülfonamido grubunda, komplekste ise tiyazol grubunda olduğu görülmektedir. (Şekil 5.19).



Şekil 5.19: SMTZ’nin tautomerik yapısı



Şekil 5.20: SMTZ-ADHP $C_{15}H_{19}N_7O_4S_2$ kristalinin KBr ile kaydedilen IR spektrumu.

Çizelge 5.14: SMTZ-ADHP C₁₅H₁₉N₇O₄S₂ kristalinin ve literatür değerleri (dalga sayısı: cm⁻¹)

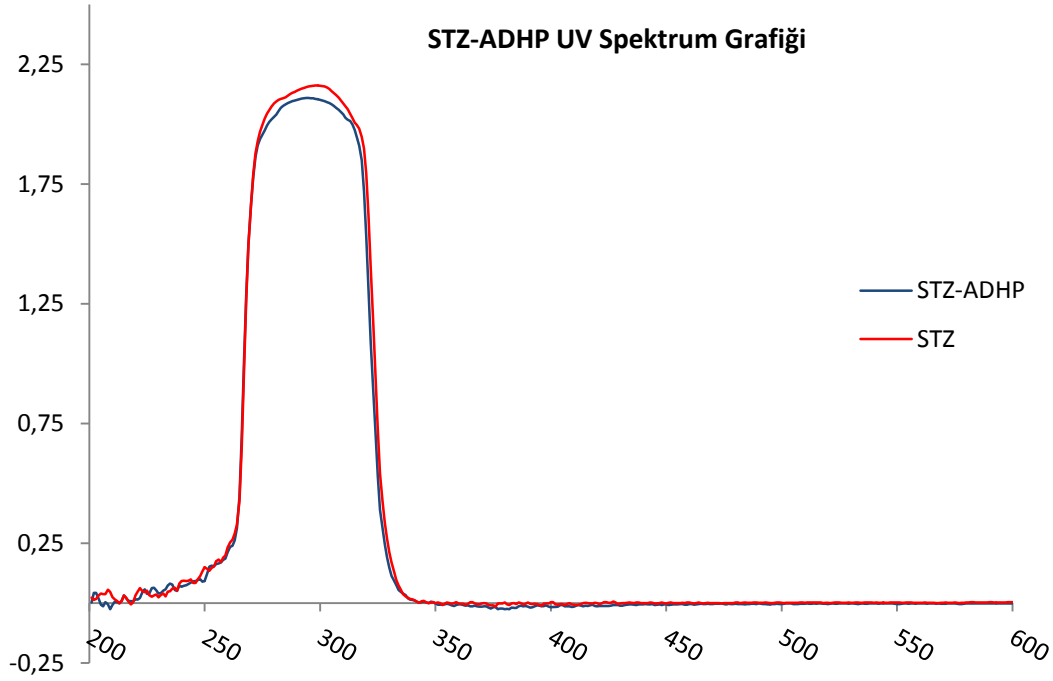
TİTREŞİM	SMTZ	ADHP [34]	SMTZ-ADHP
$\nu_{as}(\text{NH}_2)$	3447çş	-	3454ş
$\nu_s(\text{NH}_2)$	3359ş	-	3367ş, 3336ş
$\nu(\text{NH})_{\text{tiyazol}} + \nu(\text{NH})_{\text{sülfo}}$	3253ç, 3239ş, 3163om	-	3239om, 3210ş-
$\nu_{as}(\text{NH}_2)_{\text{adhp}} + \nu_s(\text{NH})_{\text{adhp}}$	-	2960o, 2910	3120z, 3097om
$\nu(\text{CH})_{\text{tiyazol}} + \nu(\text{CH})_{\text{halka}}$	3050o, 3038o, 2899o, 2827z, 2799z	2850	3022z, 2990z, 2946z, 2862z
$\delta(\text{NH}_2)$	1650ş	1698	1644ş
Halka gerilme (piridin)	1601ç, 1596ç	-	1596ç
$\delta(\text{NH})$ (sülfonamido)	1577çş, 1544çg.ş.	-	-
$\delta(\text{NH})$ (tiyazol)	-	1550	1551ş
$\delta_{as}(\text{CH}_3)$	1504ş	-	1489om, 1500ş
$\delta(\text{C}=\text{N})(\text{tiyazol})$	1434ş	-	1443om, 1431ş
$\nu_{as}(\text{SO}_2)$	1376ş	-	1374ş
$\delta(\text{CH})(\text{pridin})$	1303ş, 1292ş	-	1277ş,
$\gamma(\text{NH})$ (sülfonamido)	1325ş	-	-
$\gamma(\text{NH})$ (tiyazol)	-	-	1217ç
$\delta(\text{CH})$	1186ş	-	1190z
$\nu_s(\text{SO}_2)$	1147ş, 1127ş	-	1147ş, 1136om
$\nu(\text{CN}) + \delta(\text{CH})(\text{tiyazol})$	1082ç	-	1088ş
$\nu(\text{SN})$	923ş	-	914ş

(ç: çok şiddetli; ş: şiddetli; o: orta şiddetli; z: zayıf; çz: çok zayıf; om: omuz; s: simetrik; as: asimetrik; hs: halka soluklanma; v: gerilme; δ: düzlem-içi açı bükülme; γ: düzlem-dışı açı bükülme; ω: dalgalanma; t: kıvrırma; r: sallanma titreşimlerinin temsilidir.)

5.3. Komplekslerin UV Spektroskopi Çalışması

5.3.1. STZ-ADHP ($C_{15}H_{18}N_6O_4S_2$) kristalinin UV spektroskopi çalışması

STZ ve sentez edilen bileşik (STZ-ADHP) ile 10^{-5} molar'lık DMF çözeltisi hazırlanarak yapıların UV spektrumları elde edilmiştir Şekil 5.21. Tarama 200-600 nm'ler arasında yapılmıştır.

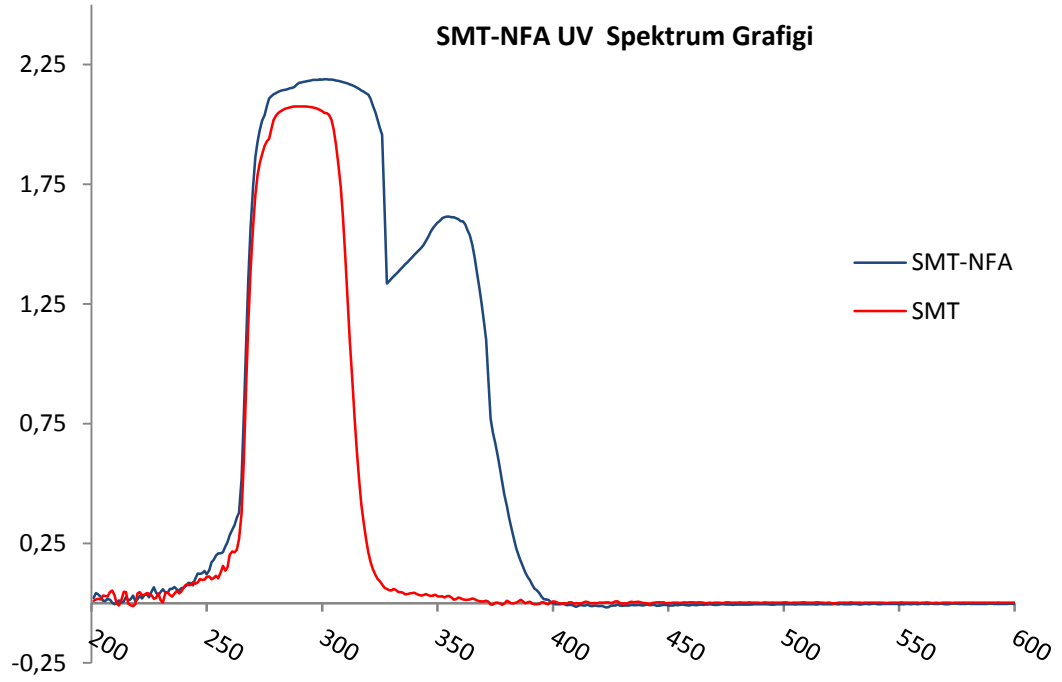


Şekil 5.21: STZ-ADHP UV spektrum grafiği

Elde edilen UV spektrum grafiğinde STZ ile STZ-ADHP kompleksi 290 nm de maksimum pik göstermiştir. Bu pik değerlerinin $n \rightarrow \pi^*$ yada $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

5.3.2. SMT-NFA ($C_{15}H_{18}N_6O_4S_2$) kKristalinin UV spektroskopi çalışması

SMT ve sentez edilen bileşik (SMT-NFA) ile 10^{-5} molar'lık DMF çözeltisi hazırlanarak yapıların UV spektrumları elde edilmiştir Şekil 5.22. Tarama 200-600 nm'ler arasında yapılmıştır.

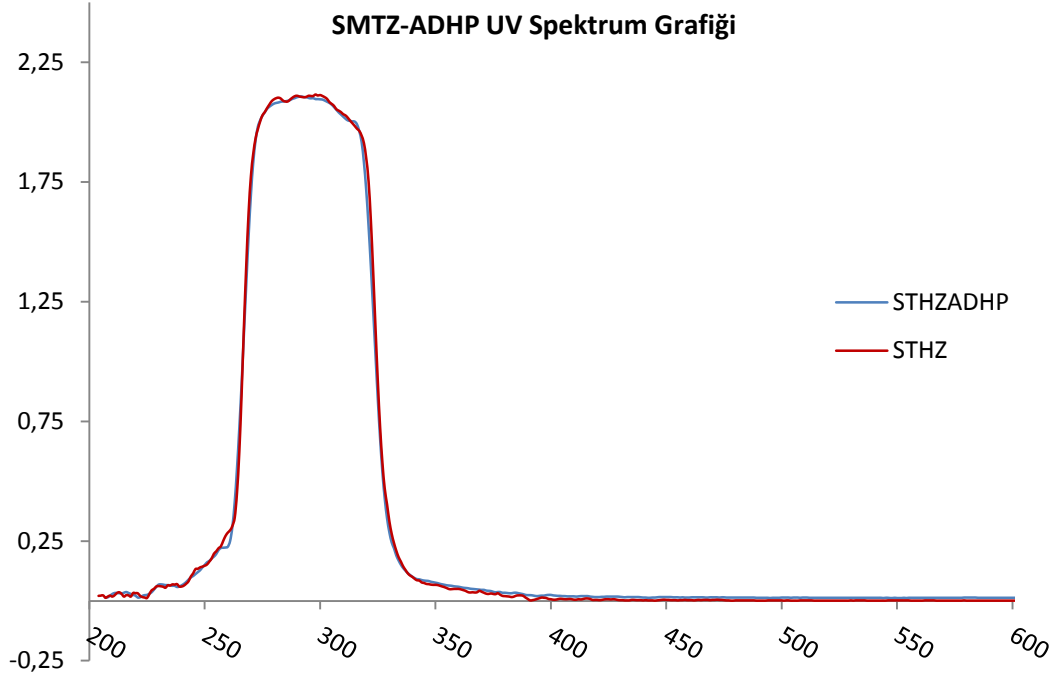


Şekil 5.22: SMT-NFA UV spektrum grafiği

Elde edilen UV spektrum grafiğinde SMT 290 nm de maksimum pik gösterirken, SMT-NFA kompleksi 300 nm ve 354 nm de maksimum pik göstermiştir. Bu pik değerlerinin $n \rightarrow \pi^*$ yada $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

5.3.3. SMTZ-ADHP ($C_{15}H_{19}N_7O_4S_2$) kristalinin UV spektroskopi çalışması

SMTZ ve sentez edilen bileşik (SMTZ-ADHP) ile 10^{-3} molarlık DMF çözeltisi hazırlanarak yapıların UV spektrumları elde edilmiştir Şekil 5.22. Tarama 200-800 nm'ler arasında yapılmıştır.



Şekil 5.23: SMTZ-ADHP UV spektrum grafiği

Elde edilen UV spektrum grafiğinde SMTZ ile SMTZ-ADHP kompleksi 290 nm de maksimum pik göstermiştir. Bu pik değerlerinin $n \rightarrow \pi^*$ yada $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

6. ÖNERİLER

Sülfonamitlerin antibakteriyel özelliğinden dolayı tıp ve ilaç sanayisinde yoğun bir şekilde kullanım olanağı bulunduğu ve daha etkin ve fonksiyonel kullanılması için çalışmaların devam ettiği bilinmektedir.

Bu çalışmada, sülfonamit türevlerinin sentezlenmesi ve bunların yapısal analizini ve hidrojen bağ tiplerini belirleyerek bu tür maddelerin ilaç sanayinde daha etkin kullanımına katkıda bulunmayı amaçlanmıştır. Yapıları ve bağ tipleri bilinen bu bileşiklerin etkinliklerini, nasıl bir endikasyon tedavisinde kullanılacağına incelenmesiyle arttırılabileceğini düşünmekteyiz.

Yapı içindeki fonksiyonların aktiviteleri ve etkinlikleri elektrokimyasal yöntemlerle incelenebilir. Diğer taraftan yeni sentezlenen bu moleküllerin antimikrobiyal etkinlikleri de çalışılarak daha ileri çalışmalar için bir yöntem geliştirilebilir.

KAYNAKÇA

- [1] **Başcı, N. E.; Bozkurt, A.; Kayaalp, S. O.; Sayal, A.;** *Omission of deconjugation step in urine analysis and unaltered outcome of CYP2D6 phenotyping with dextromethorphan.* *Eur. J. Drug. Metab. Pharmacokinet.* 1998. 309/314.
- [2] **Dökmeci, İ.** *Farmakoloji.* İstanbul : Saray Kitapevleri, 1996. 827/833.
- [3] **Hansch, C.; Sammes, P. G.; Taylor, J. B.** *In Comprehensive Medicinal Chemistry.* Oxford : Pergamon Pres, 1990. 255.
- [4] **Dural, E.** *Farmakoloji.* İstanbul : Nobel Tıp Kitapevi, 2002. 454/457.
- [5] **Farrugia, J. L.** *J. Appl. Cryst.* 1999. 32, 837-838..
- [6] **Sheldrick, G. M.** *SHELXS97 and SHELXL97.* Germany : University of Göttingen, 1997.
- [7] **Fessenden, R. J.; Logue, M. W.; Fessenden, R. S.** *Organik Kimya. s.l. : Güneş kitapevi,* 2001.
- [8] **Çetinkaya, B.** *Anorganik Kimya.* Samsun : İnönü Üni. Basımevi, 1993.
- [9] **Bondi, A.** *van der Waals Volumes and Radii, Journal of Physical Chemistry.* 1964. 441/451.
- [10] **Jeffrey, G. A.** *An Introduction to Hydrogen Bonding.* Oxford : Oxford University Pres, 1999.
- [11] **Bernstein, J.; Davis, R. E.; Shimoni, L.; Chang, N. L.** *Angew. Chem.Int. Ed. Engl.* 34. 1995. 1555-1573.
- [12] **Daniel, A.; David, J. W.** *Department of Pharmaceutics, College of Pharmacy, University of Minnesota.* Minneapolis : s.n., 2000. 55455/0343.
- [13] **Desiraji, G. R.; Steiner, T.** *The Weak Hydrogen Bond.* 1999.
- [14] **Glusker, J. P. ve Trueblood, K. N.** *Crystal structure analysis .* New York : a primer Oxford Univ., 1972.
- [15] **Durlu, T. N.** *Katıhal Fiziğine Giriş.* ANKARA/TÜRKİYE : Zirve Ofset, 1996. 311s.
- [16] **Barkla, C. G. ve Collier, V.** *Philosophical Magazine.* 1912. 23, pp. 987-997.
- [17] **Erdik, E.** *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler.* Ankara : Gazi Büro Kitapevi, 1993.
- [18] **Sümer, A.** *X-Işınlarının Difraksiyonu.* İstanbul : İstanbul Teknik Üni. Matbaası, 1966.
- [19] **Dikici, M.** *Katıhal Fiziğine Giriş.* Samsun : Ondokuz Mayıs Üni. Yayınları, 1993.

- [20] **Stout, G. H. ve Jensen, L. H.** *X-Ray Structure Determination*. 1989.
- [21] **Ladd, M. F. ve Palmer, R. A.** *structure Determination X-Ray Crystallography*. New York : Planum Pres, 1985.
- [22] **Giacovazzo, C.; Monaco, H. L.; Viterbo, D.; Scordari, F.; Gilli, G.; Zanotti, G.; Catti, M.** *Fundamentals of Crystallography*. International Union of Crystallography. s.l. : Oxford Uni. Pres., 1992.
- [23] **Turnell, G.** *Infrared and Raman Spectra of Crystals*. Newyork : Academic Press, 1972. 75.
- [24] **Gündüz, T.** *Ensturmental Analiz*. Ankara : A. Ü. Fen Fakültesi Fizik Bölümü, 1992. 17:38.
- [25] **Cotton, F. A.** *Chemical Applications of Group Theory*. s.l. : Wiley-Interscience, 1970. 18, 297-332.
- [26] **Banwell, C. N.** *Fundamentals of Molecular Spektroskopy*. s.l. : Mc Graw-Hill Berkshire, 1983. 16:11, 72, 124-128..
- [27] **Gans, p.** *Vibrating Molecules*. s.l. : Chapman and Hall, 1971. 18-59.
- [28] **Herzberg, G.** *Molecular Spectra and Molecular Structure, II. Infrared and Raman Spectra of Polyatamic Molecules*. s.l. : VRN Company, 1945. 35, 190-241.
- [29] **Cary, H. H.; Beckman, A. O.** *A Quartz Photoelectric Spectrophotometer*. s.l. : J. Opt. Soc. Am., 1941. 31,682-689.
- [30] **Solomons, T.W. G. ve Fryhle, C. B.** *Organic Chemistry*. John Willey and Sons. New York : s.n., 1999. 1232 s.
- [31] **Skoog, D. A., Holler, F. ve Crouch, S. H.** *Principles of Instrumental Analysis*. California : Thomson Brooks/Cole., 2007. 1039s..
- [32] *A new polymorph of sulfathiazole.* **Huges, D. S.; Hursthouse, M. B.; Threlfall, T.; Tavener, S.** Heslington : Acta Cryst, 1999, Cilt C55. 1831-1833.
- [33] *A 2:1 Sülfametazin–theophylline cocrystal exhibiting two tautomers of Sülfametazin.* **Lu, J.; Cruz-Cabeza, A. J.; Rohani, S.; Jennings, M. C.** Canada : Acta Crystallographica Section C, 2011. 0108-2701.
- [34] *DFT simulations and vibrational analysis of FTIR and FT-Raman spectra of 2-amino-4,6-dihydroxypyrimidine.* **Krishnakumar, V.; Prabavathi, N.** 39, India : JOURNAL OF RAMAN SPECTROSCOPY, 2008. 679–684.
- [35] **Hossain, G. M.; Amoroso, A. J.; Banu, A.; Malik, K.M. A.** *polyhedron* 26. 2007. 967-974.
- [36] *An experimental and theoretical vibrational spectroscopic study on niflumic acid,.* **Balci, K.; Akkaya, Y.; Akyüz, S.** 53, Istanbul, Turkey : Vibrational Spectroscopy, 2010. 239–247.
- [37] **Stout, G. H. ve Jensen, L. H.** *X-ray Structure Determination*, John Wiley & Sons, Inc. United States of America. : s.n., 1989.

- [38] **Uçar, İ.** *Bazı sukuarat komplekslerinin sentezlenmesi, yapılarının analizi, spektroskopik ve voltametrik özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi.* Samsun : Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2007.
- [39] **Azaroff, F. L.** *Elements of X-Ray Crystallography.* , . New York : M.C. Graw- Hill Company, 1969. 595 p.
- [40] **Stoe & Cie.** *X-AREA (Version 1.18) and X-RED 32 (Version 1.04).* s.l. : Darmstadt, Germany, 2002.
- [41] **Scozzafava, A. ve Supuran, C. T.** *Carbonic anhydrase and matrix metalloproteinase inhibitors. Sulfonlated amino acid hydroxamates withMMP inhibitory properties act as efficient inhibitors of carbonic anhydrase isozymes I, II and IV, and N-hydroxysulfonamides inhibit both these zinc enzym.* s.l. : J. Med. Chem, 2000. 3677/3687.
- [42] **Taylor, John R.; Zafiratos, Chris D.; Dubson, Michael A.** *Modern physics for scientist and engineers.* Colorado : Copyright, 2004.
- [43] **Depre , M.; Ehrich, E.; Van Hecken, A.; De Lepeleire, I.; Dallob, A.; Wong, P.; Porras, A.; Gertz, B. J.; De Schepper, P. J.** *Pharmacokinetics, COX-2 specifity, and tolerability of supratheraupethic doses of rofecoxib in humans.* *Eur J Pharmacol.* 2000. 167/174.
- [44] **Santavy, M.; Labute, P.** *The scientific vector language,*Chemical Computing Group. 1998.
- [45] **Petterson, A. L.** *Z. Krist.* 1935. 517.
- [46] *(E)-1-[4-(2-hydroxy-5-methoxybenzylideneamino)-phenyl]ethanone and (E)-1-[4-(2-hydroxy-4-methoxybenzylideneamino)phenyl]ethanone:X-ray.* **Şahin, O.; Büyükgünger, O.; Albayrak, Ç.; Odabaşoğlu, M.** 2010.

ÖZGEÇMİŞ



Adı Soyadı : Yunus Emre YAVUZ

Doğum Yeri ve Tarihi : Samsun - 01/03/1987

Adresi : Bahçelievler mh. Mert sk. No: ½
İlkadım/SAMSUN

E posta : yunusemre617@hotmail.com

Lisans : Rize Üniversitesi – Fen Edebiyat Fakültesi – Fizik
Bölümü (2006-2010)

Yüksek Lisans : Ondokuz Mayıs Üniversitesi – Fen Bilimler
Enstitüsü – Fizik bölümü (2010-2013)