



**T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANA BİLİM DALI**

**BAZI SİKLOBÜTAN BİLEŞİKLERİN X-IŞINI KIRINIMI VE
SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLER KULLANILARAK
DENEYSEL VE TEORİK OLARAK İNCELENMESİ**

Yüksek Lisans Tezi

Okan ŞİMŞEK

Danışman
Prof. Dr. Muharrem DİNÇER

SAMSUN
2022

T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANA BİLİM DALI



**BAZI SİKLOBÜTAN BİLEŞİKLERİN X-IŞINI KIRINIMI VE
SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLER KULLANILARAK
DENEYSEL VE TEORİK OLARAK İNCELENMESİ**

Yüksek Lisans Tezi

Okan ŞİMŞEK

Danışman

Prof. Dr. Muharrem DİNÇER

SAMSUN
2022

TEZ KABUL VE ONAYI

Okan ŞİMŞEK tarafından, Prof. Dr. Muharrem DİNÇER danışmanlığında hazırlanan “Bazı Siklobütan Bileşiklerin X-Işını Kırınımı ve Spektroskopik Yöntemler Kullanılarak Deneysel ve Teorik Olarak İncelenmesi” başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından 17.1.2022 tarihinde yapılan sınav sonucunda oy birliği ile başarılı bulunarak Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

	Unvanı Adı Soyadı Üniversitesi Ana Bilim/Ana Sanat Dalı	İmza	Sonuç
Başkan	Prof. Dr. Muharrem DİNÇER Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fizik Ana Bilim Dalı		<input checked="" type="checkbox"/>
			Kabul
			<input type="checkbox"/>
			Ret
Üye	Doç. Dr. Necmi DEGE Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fizik Ana Bilim Dalı		<input checked="" type="checkbox"/>
			Kabul
			<input type="checkbox"/>
			Ret
Üye	Dr. Öğr. Üyesi Sevgi KANSIZ Samsun Üniversitesi Temel Bilimler Ana Bilim Dalı		<input checked="" type="checkbox"/>
			Kabul
			<input type="checkbox"/>
			Ret

Bu tez, Enstitü Yönetim Kurulunca belirlenen ve yukarıda adları yazılı jüri üyeleri tarafından uygun görülmüştür.

ONAY

... / ... / ...

Prof. Dr. Ali BOLAT
Enstitü Müdürü

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK BEYANI

Hazırladığım Yüksek Lisans tezinin bütün aşamalarında bilimsel etiğe ve akademik kurallara riayet ettiğimi, çalışmada doğrudan veya dolaylı olarak kullandığım her alıntıya kaynak gösterdiğimi ve yararlandığım eserlerin Kaynaklar'da gösterilenlerden oluştuğunu, her unsurun enstitü yazım kılavuzuna uygun yazıldığını ve TÜBİTAK Araştırma ve Yayın Etiği Kurulu Yönetmeliği'nin 3. bölüm 9. maddesinde belirtilen durumlara aykırı davranılmadığını taahhüt ve beyan ederim.

Etik Kurul Gerekli mi ?

Evet (Gerekli ise ekler kısmına ekleyiniz)

Hayır

İmza
03 / 01 / 2022
Okan ŞİMŞEK

TEZ ÇALIŞMASI ÖZGÜNLÜK RAPORU BEYANI

Tez Başlığı: Bazı Siklobütan Bileşiklerin X-Işını Kırınımı ve Spektroskopik Yöntemler Kullanılarak Deneysel ve Teorik Olarak İncelenmesi

Yukarıda başlığı belirtilen tez çalışması için şahsım tarafından 03.01.2022 tarihinde intihal tespit programından alınmış olan özgünlük raporu sonucunda;

Benzerlik oranı : % Bir öge seçin.

Tek kaynak oranı : % Bir öge seçin. çıkmıştır.

İmza
03 / 01 / 2022
Prof. Dr. Muharrem DİNÇER

ÖZET

BAZI SİKLOBÜTAN BİLEŞİKLERİN X-IŞINI KIRINIMI VE SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLER KULLANILARAK DENEYSEL VE TEORİK OLARAK

İNCELENMESİ

Okan ŞİMŞEK

Ondokuz Mayıs Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Fizik Ana Bilim Dalı

Yüksek Lisans, Ocak/2022

Danışman: Prof. Dr. Muharrem DİNÇER

Bu tez çalışmasında; 5-(3-metil-3-fenilsiklobutil)-6H-1,3,4-tiadiazin-2-amin ($C_{14}H_{17}N_3S$) (I), 4,4'-Bis(3-mesitil-3-metilsiklobutil)-2,2'-bitiazol ($C_{34}H_{40}N_2S_2$) (II), N-(4-(3-metil-3-mesitilsiklobutil)-1H-imidazol-2-yl)asetamid ($C_{19}H_{25}N_3O$) (III) ve 4-((4-(3-metil-3-fenilsiklobutil)tiazol-2-yl)amino)-4-oksobut-2-enoik-asit ($C_{18}H_{18}N_2O_3S$) (IV) adlı siklobütan halkası içeren dört adet bileşik incelenmiştir. Sikloalkan bileşiği olan siklobütanlar, tek halkaya sahiptir ve renksizdir. Siklobütanlar, biyoaktif doğal ürünlerde benzersiz bir yapısal özellik sunan dört üyeli karboksillerdir (Hui, et al., 2021). Yalnız başına çok önemli bir özelliğe sahip değil iken; karmaşık türevleri, biyoloji ve biyoteknoloji uygulamalarında çok önemli bir yere sahiptir. Siklobütanların karboksilik asit türevlerinden oluşan bileşiklerin anti-inflamatuar ve antidepresan aktivitelerine ve ayrıca sıvı kristal özelliklerine sahip oldukları bilinmektedir (Dehmlow and Schmidt, 1990).

Bu tezde incelenen kristaller, Fırat Üniversitesi Kimya Bölümü Laboratuvarı'nda sentezlenmiş ve kristallerin FT-IR, 1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları deneysel olarak elde edilmiştir. X-ışını kırınım verileri ise Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fizik Bölümü Kristalografi Laboratuvarı'ndaki STOE IPDS-II difraktometresinden elde edilmiştir. X-ışını kırınım verileri kullanılarak, WinGX paket programları ile kristallerin yapı analizi yapılmıştır. Deneysel verileri desteklemek amacıyla, bileşiklerin X-ışını kırınımından elde edilen moleküler geometrileri Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT) ve B3LYP yöntemi kullanılarak, Gaussian 09W ve GaussView 5.0.9 paket programları ile optimize edilmiş, teorik olarak IR ve NMR spektrumları hesaplanmıştır. Teorik hesaplamalarda baz seti olarak 6-31G (d) ve 6-31G (d, p) kullanılmıştır. Elde edilen teorik değerler ile deneysel değerler karşılaştırılmış ve birbiriyle uyumlu olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Ayrıca, CrystalExplorer 17.5 programı ile Hirshfeld yüzey analizi yapılarak moleküller arası etkileşimlerin üç boyutlu görselleri ve molekül içi atomik etkileşimlerin iki boyutlu parmak izi gösterimi oluşturulmuştur.

Anahtar Sözcükler: Siklobütan, X-Işını Kırınımı, XRD, FT-IR, NMR, Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi, YFT, Hirshfeld Yüzey Analizi.

ABSTRACT

EXPERIMENTAL AND THEORETICAL INVESTIGATION OF SOME CYCLOBUTANE COMPOUNDS USING X-RAY DIFFRACTION AND SPECTROSCOPIC METHODS

Okan SIMSEK

Ondokuz Mayıs University
Institute of Graduate Studies

Department of Physics

Master, January/2022

Supervisor: Prof. Dr. Muharrem DINCER

In this thesis study; four compounds containing the cyclobutane ring named 5-(3-methyl-3-phenylcyclobutyl)-6H-1,3,4-thiadiazine-2-amine ($C_{14}H_{17}N_3S$) (I), 4,4'-Bis(3-mesityl-3-methylcyclobutyl)-2,2'-bithiazole ($C_{34}H_{40}N_2S_2$) (II), N-(4-(3-methyl-3-mesitylcyclobutyl)-1H-imidazol-2-yl)acetamide ($C_{19}H_{25}N_3O$) (III) and 4-((4-(3-methyl-3-phenylcyclobutyl)thiazol-2-yl)amino)-4-oxobut-2-enoic acid ($C_{18}H_{18}N_2O_3S$) (IV) were investigated. Cyclobutane, which is a cycloalkane compound, has a single ring and is colorless. Cyclobutanes are four-membered carboxyls that present a unique structural feature in bioactive natural products (Hui, et al., 2021). While it does not have a very important feature on its own; complex derivatives have a very important place in biology and biotechnology applications. It is known that compounds consisting of carboxylic acid derivatives of cyclobutane have anti-inflammatory and antidepressant activities as well as liquid crystal properties (Dehmlow and Schmidt, 1990).

The crystals examined in this thesis were synthesized in the Laboratory of the Chemistry Department of Firat University and the FT-IR, 1H -NMR and ^{13}C -NMR spectra of the crystals were obtained experimentally. X-ray diffraction data were obtained from the STOE IPDS-II diffractometer at Ondokuz Mayıs University, Department of Physics, Crystallography Laboratory. By using X-ray diffraction data, the structure analysis of the crystals was done with WinGX package programs. In order to support the experimental data, the molecular geometries of the compounds obtained from X-ray diffraction were optimized with the Gaussian 09W and GaussView 5.0.9 package programs, using the Density Functional Theory (DFT) and B3LYP method, theoretically, IR and NMR spectra were calculated. In the theoretical calculations, 6-31G (d) and 6-31G (d, p) basis sets were used. The theoretical values obtained and the experimental values were compared and it was concluded that they were compatible with each other. In addition, three-dimensional visuals of intermolecular interactions and two-dimensional fingerprint representation of intramolecular atomic interactions were created by performing Hirshfeld surface analysis with the CrystalExplorer 17.5 program.

Keywords: Cyclobutane, X-Ray Diffraction, XRD, FT-IR, NMR, Density Functional Theory, DFT, Hirshfeld Surface Analysis.

ÖN SÖZ VE TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans çalışmalarım boyunca yardım ve desteğini esirgemeyen, her konuda bilgi ve tecrübesinden yararlandığım çok değerli danışman hocam Prof. Dr. Muharrem Dinçer'e en içten duygularıyla teşekkür ediyorum.

Kristallerin sentezi ile FT-IR ve NMR spektrumlarının elde edilmesinde büyük emeği geçen Prof. Dr. Alaaddin Çukurovalı hocama çok teşekkür ediyorum.

Oviedo Üniversitesi'ndeki (İspanya) Yüksek Lisans staj sürecinde danışmanlığımı yapan Prof. Dr. Juan Francisco Van der Maelen'a katkılarından dolayı çok teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca her türlü desteklerini gördüğüm değerli hocalarım Prof. Dr. Orhan Büyükgüngör'e, Doç. Dr. Namık Özdemir'e, Doç. Dr. Necmi Dege'ye, Dr. Öğr. Üyesi Sevgi Kansız'a, Öğr. Gör. Hakan Bülbül'e ve OMÜ Fizik Bölümü'ndeki tüm hocalarıma çok teşekkür ederim.

Maddi ve manevi karşılıksız destekleriyle bugünlere gelmemde en büyük pay sahibi olan sevgili aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ocak 2022, Samsun

Okan ŞİMŞEK

İÇİNDEKİLER

TEZ KABUL VE ONAYI	i
BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK BEYANI	ii
TEZ ÇALIŞMASI ÖZGÜNLÜK RAPORU BEYANI	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
ÖN SÖZ VE TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
TABLOLAR DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
1.1. Amaç ve Kapsam	1
1.2. Siklobütan Bileşiklerin Özellikleri.....	2
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. X-Işınları	3
2.1.1. X-Işınlarmın Oluşumu	4
2.1.2. Sürekli X-Işınları	5
2.1.3. Karakteristik X-Işınları	6
2.1.4. X-Işınlarmın Madde ile Etkileşmesi ve Kırınım.....	7
2.2. X-Işını Kristalografisi	8
2.2.1. X-Işını Kristalografisinin Temelleri	8
2.2.2. Göz, Mikroskop, Görünür Işık ve X-Işınları Arasındaki İlişki.....	9
2.2.3. Kristal Yapının Temelleri	10
2.2.4. Kristal Tarafından Kırınıma Uğrayan X-Işınları.....	13
2.2.5. Fourier Dönüşümü	14
2.2.6. Kırınım Verilerinin İndirgenmesi	15
2.2.7. Kristal Yapı Çözümü ve Yöntemleri	16
2.2.7.1. Patterson Sentezi	16
2.2.7.2. Direk Yöntemler.....	17
2.2.8. Temel Yapının Tamamlanması.....	18
2.2.9. Kristal Yapıların Arıtımı.....	19
2.2.9.1. Fark Fourier Yöntemi.....	20
2.2.9.2. En Küçük Kareler Yöntemi.....	20
2.2.9.3. Yapı Çözümünde Uyum Kriterleri	21
2.3. Hidrojen Bağları.....	22
2.3.1. D—H···A Tipi Hidrojen Bağları	22
2.3.2. D—H···π Tipi Hidrojen Bağları	23
2.3.3. π···π Tipi Etkileşmeler.....	23
2.4. Kırmızı Ötesi (IR) Spektroskopisi	23
2.4.1. Kırmızı Ötesi Işınlarmın Soğurulma Bölgeleri	24
2.5. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektroskopisi	24
2.6. Moleküler Modelleme Yöntemleri.....	25
2.6.1. Moleküler Mekanik Yöntemler.....	26
2.6.2. Elektronik Yapı Yöntemleri.....	26
2.7. Hirshfeld Yüzey Analizi	27
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	29
3.1. Tez Kristallerinin Sentezi.....	29
3.1.1. [5-(3-metil-3-fenilsiklobutil)-6H-1,3,4-tiadiazin-2-amin] (I) Kristalinin Sentezi	29
3.1.2. [4,4'-bis(3-mesitil-3-metilsiklobutil)-2,2'-bitiazol] (II) Kristalinin Sentezi	29
3.1.3. [N-(4-(3-metil-3mesitilsiklobutil)-1H-imidazol-2-yl)asetamid] (III) Kristalinin Sentezi.....	30
3.1.4. [4-((4-(3-metil-3-fenilsiklobutil)tiazol-2-yl)amino)-4-oksobut-2-enoik asit] (IV) Kristalinin Sentezi.....	31

4. BULGULAR VE TARTIŞMA	32
4.1. C ₁₄ H ₁₇ N ₃ S (I) Kristalinin Deneysel ve Teorik Olarak İncelenmesi	33
4.1.1. C ₁₄ H ₁₇ N ₃ S (I) Kristalinin X-Işını Kırınımı Bulguları	33
4.1.2. C ₁₄ H ₁₇ N ₃ S (I) Kristalinin IR Spektrumu	41
4.1.3. C ₁₄ H ₁₇ N ₃ S (I) Kristalinin NMR Spektrumu	43
4.1.4. C ₁₄ H ₁₇ N ₃ S (I) Kristalinin Hirshfeld Yüzey Analizi	45
4.2. C ₃₄ H ₄₀ N ₂ S ₂ (II) Kristalinin Deneysel ve Teorik Olarak İncelenmesi.....	47
4.2.1. C ₃₄ H ₄₀ N ₂ S ₂ (II) Kristalinin X-Işını Kırınımı Bulguları	47
4.2.2. C ₃₄ H ₄₀ N ₂ S ₂ (II) Kristalinin IR Spektrumu	55
4.2.3. C ₃₄ H ₄₀ N ₂ S ₂ (II) Kristalinin NMR Spektrumu	57
4.2.4. C ₃₄ H ₄₀ N ₂ S ₂ (II) Kristalinin Hirshfeld Yüzey Analizi.....	59
4.3. C ₁₉ H ₂₅ N ₃ O (III) Kristalinin Deneysel ve Teorik Olarak İncelenmesi.....	61
4.3.1. C ₁₉ H ₂₅ N ₃ O (III) Kristalinin X-Işını Kırınımı Bulguları	61
4.3.2. C ₁₉ H ₂₅ N ₃ O (III) Kristalinin IR Spektrumu.....	69
4.3.3. C ₁₉ H ₂₅ N ₃ O (III) Kristalinin NMR Spektrumu.....	71
4.3.4. C ₁₉ H ₂₅ N ₃ O (III) Kristalinin Hirshfeld Yüzey Analizi	73
4.4. C ₁₈ H ₁₈ N ₂ O ₃ S (IV) Kristalinin Deneysel ve Teorik Olarak İncelenmesi	75
4.4.1. C ₁₈ H ₁₈ N ₂ O ₃ S (IV) Kristalinin X-Işını Kırınımı Bulguları	75
4.4.2. C ₁₈ H ₁₈ N ₂ O ₃ S (IV) Kristalinin IR Spektrumu	83
4.4.3. C ₁₈ H ₁₈ N ₂ O ₃ S (IV) Kristalinin NMR Spektrumu	85
4.4.4. C ₁₈ H ₁₈ N ₂ O ₃ S (IV) Kristalinin Hirshfeld Yüzey Analizi	87
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	90
KAYNAKLAR	94
ÖZGEÇMİŞ	98

SİMGELER VE KISALTMALAR

SİMGELER

a, b, c, α, β, γ	: Birim Hücre Parametreleri
h, k, l	: Miller indisleri
d_{hkl}	: hkl Düzlemleri Arası Uzaklık
Mo Kα	: Molibden K-alfa
ppm	: Milyonda Bir Kısım (parts per million)
K	: Kelvin
μm	: Mikrometre
nm	: Nanometre
Å	: Angstrom
h	: Planck sabiti
ν	: Işıma Frekansı
λ	: Dalga Boyu
c	: Işık Hızı

KISALTMALAR

TLC	: İnce Tabaka Kromatografisi (Thin Layer Chromatography)
YFT (DFT)	: Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (Density Functional Theory)
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü Kırmızı Ötesi
FT	: Fourier Dönüşümü (Fourier Transform)
IR	: Kırmızı Ötesi (Infra-red)
UV-Vis	: Morötesi Görünür Bölge (Ultraviolet–Visible)
HF	: Hartree-Fock
HF-SCF	: Hartree-Fock Self-Consistent Field
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
B3LYP	: Becke, 3-parametre, Lee-Yang-Parr
XRD	: X-Işını Kırınımı (X-Ray Diffraction)
CCDC	: Cambridge Kristalografik Veri Merkezi (Cambridge Crystallographic Data Centre)

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Siklobütan halkasının kelebek konformasyonu	2
Şekil 1.2. Siklobütan halkasının top çubuk gösterimi	2
Şekil 2.1. Elektromanyetik spektrum	4
Şekil 2.2. X-ışını tüpünün şematik gösterimi	5
Şekil 2.3. X-ışını tüpü	5
Şekil 2.4. Sürekli X-ışınları	6
Şekil 2.5. Molibdenin X-ışını spektrumu	6
Şekil 2.6. Karakteristik X-ışınları	7
Şekil 2.7. Bragg Yasası'nın şematik gösterimi	8
Şekil 2.8. Bravais örgüleri	13
Şekil 2.9. X-ışını kırınım deseni	14
Şekil 2.10. Bir yapı için Patterson haritasının bir bölümü	17
Şekil 2.11. NMR spektrumunda kimyasal kayma.....	25
Şekil 2.12. Parmak izi grafiğine bir örnek	28
Şekil 2.13. Hirshfeld yüzeyine bir örnek	28
Şekil 3.1. C ₁₄ H ₁₇ N ₃ S (I) kristalinin sentez şeması	29
Şekil 3.2. C ₃₄ H ₄₀ N ₂ S ₂ (II) kristalinin sentez şeması.....	30
Şekil 3.3. C ₁₉ H ₂₅ N ₃ O (III) kristalinin sentez şeması	31
Şekil 3.4. C ₁₈ H ₁₈ N ₂ O ₃ S (IV) kristalinin sentez şeması	31
Şekil 4.1. C ₁₄ H ₁₇ N ₃ S (I) kristalinin kimyasal diyagramı.....	33
Şekil 4.2. C ₁₄ H ₁₇ N ₃ S (I) kristalinin ORTEP-3 diyagramı	34
Şekil 4.3. C ₁₄ H ₁₇ N ₃ S (I) kristalinin Mercury diyagramı	36
Şekil 4.4. C ₁₄ H ₁₇ N ₃ S (I) kristalinin üç boyutlu uzayda paketlenmesi	37
Şekil 4.5. C ₁₄ H ₁₇ N ₃ S (I) kristalinin optimize edilmiş moleküler diyagramı	37
Şekil 4.6. C ₁₄ H ₁₇ N ₃ S (I) kristalinin IR spektrumu (teorik)	41
Şekil 4.7. C ₁₄ H ₁₇ N ₃ S (I) kristalinin IR spektrumu (deneysel)	42
Şekil 4.8. C ₁₄ H ₁₇ N ₃ S (I) kristalinin ¹ H-NMR spektrumu	43
Şekil 4.9. C ₁₄ H ₁₇ N ₃ S (I) kristalinin ¹³ C-NMR spektrumu	44
Şekil 4.10. C ₁₄ H ₁₇ N ₃ S (I) kristalinin atomlar arası etkileşim grafiği	45
Şekil 4.11. C ₁₄ H ₁₇ N ₃ S (I) kristalinin parmak izi grafikleri ve Hirshfeld yüzeyleri (d _{norm}).....	46
Şekil 4.12. C ₃₄ H ₄₀ N ₂ S ₂ (II) kristalinin kimyasal diyagramı	47
Şekil 4.13. C ₃₄ H ₄₀ N ₂ S ₂ (II) kristalinin ORTEP-3 diyagramı	48
Şekil 4.14. C ₃₄ H ₄₀ N ₂ S ₂ (II) kristalinin Mercury diyagramı	50
Şekil 4.15. C ₃₄ H ₄₀ N ₂ S ₂ (II) kristalinin üç boyutlu uzayda paketlenmesi	51
Şekil 4.16. C ₃₄ H ₄₀ N ₂ S ₂ (II) kristalinin optimize edilmiş moleküler diyagramı	51
Şekil 4.17. C ₃₄ H ₄₀ N ₂ S ₂ (II) kristalinin IR spektrumu (teorik)	55

Şekil 4.18. C ₃₄ H ₄₀ N ₂ S ₂ (II) kristalinin IR spektrumu (deneysel)	56
Şekil 4.19. C ₃₄ H ₄₀ N ₂ S ₂ (II) kristalinin ¹ H-NMR spektrumu	57
Şekil 4.20. C ₃₄ H ₄₀ N ₂ S ₂ (II) kristalinin ¹³ C-NMR spektrumu	58
Şekil 4.21. C ₃₄ H ₄₀ N ₂ S ₂ (II) kristalinin atomlar arası etkileşim grafiği	59
Şekil 4.22. C ₃₄ H ₄₀ N ₂ S ₂ (II) kristalinin parmak izi grafikleri ve Hirshfeld yüzeyleri (d _{norm}) ...	60
Şekil 4.23. C ₁₉ H ₂₅ N ₃ O (III) kristalinin kimyasal diyagramı	61
Şekil 4.24. C ₁₉ H ₂₅ N ₃ O (III) kristalinin ORTEP-3 diyagramı	62
Şekil 4.25. C ₁₉ H ₂₅ N ₃ O (III) kristalinin Mercury diyagramı	64
Şekil 4.26. C ₁₉ H ₂₅ N ₃ O (III) kristalinin üç boyutlu uzayda paketlenmesi.....	65
Şekil 4.27. C ₁₉ H ₂₅ N ₃ O (III) kristalinin optimize edilmiş moleküler diyagramı	66
Şekil 4.28. C ₁₉ H ₂₅ N ₃ O (III) kristalinin IR spektrumu (teorik)	69
Şekil 4.29. C ₁₉ H ₂₅ N ₃ O (III) kristalinin IR spektrumu (deneysel)	70
Şekil 4.30. C ₁₉ H ₂₅ N ₃ O (III) kristalinin ¹ H-NMR spektrumu	71
Şekil 4.31. C ₁₉ H ₂₅ N ₃ O (III) kristalinin ¹³ C-NMR spektrumu	72
Şekil 4.32. C ₁₉ H ₂₅ N ₃ O (III) kristalinin parmak izi grafikleri ve Hirshfeld yüzeyleri (d _{norm}) ..	74
Şekil 4.33. C ₁₉ H ₂₅ N ₃ O (III) kristalinin atomlar arası etkileşim grafiği.....	75
Şekil 4.34. C ₁₈ H ₁₈ N ₂ O ₃ S (IV) kristalinin kimyasal diyagramı	75
Şekil 4.35. C ₁₈ H ₁₈ N ₂ O ₃ S (IV) kristalinin ORTEP-3 diyagramı	76
Şekil 4.36. C ₁₈ H ₁₈ N ₂ O ₃ S (IV) kristalinin Mercury diyagramı	78
Şekil 4.37. C ₁₈ H ₁₈ N ₂ O ₃ S (IV) kristalinin üç boyutlu uzayda paketlenmesi	79
Şekil 4.38. C ₁₈ H ₁₈ N ₂ O ₃ S (IV) kristalinin optimize edilmiş moleküler diyagramı	79
Şekil 4.39. C ₁₈ H ₁₈ N ₂ O ₃ S (IV) kristalinin IR spektrumu (teorik)	83
Şekil 4.40. C ₁₈ H ₁₈ N ₂ O ₃ S (IV) kristalinin IR spektrumu (deneysel)	84
Şekil 4.41. C ₁₈ H ₁₈ N ₂ O ₃ S (IV) kristalinin ¹ H-NMR spektrumu	86
Şekil 4.42. C ₁₈ H ₁₈ N ₂ O ₃ S (IV) kristalinin ¹³ C-NMR spektrumu	87
Şekil 4.43. C ₁₈ H ₁₈ N ₂ O ₃ S (IV) kristalinin atomlar arası etkileşim grafiği	88
Şekil 4.44. C ₁₈ H ₁₈ N ₂ O ₃ S (IV) kristalinin parmak izi grafikleri ve Hirshfeld yüzeyleri(d _{norm})	89

TABLolar DİZİNİ

Tablo 2.1. Kristal Sistemler	12
Tablo 2.2. Hidrojen bağlarının sınıflandırılması.....	22
Tablo 2.3. Kırmızı ötesi spektral bölgeleri	24
Tablo 4.1. C ₁₄ H ₁₇ N ₃ S (I) kristaline ait veriler, veri toplama ve arıtım bilgileri	35
Tablo 4.2. C ₁₄ H ₁₇ N ₃ S (I) kristaline ait hidrojen bağı geometrisi.....	36
Tablo 4.3. C ₁₄ H ₁₇ N ₃ S (I) kristaline ait bağ uzunlukları ve bağ açıları	38
Tablo 4.4. C ₁₄ H ₁₇ N ₃ S (I) kristaline ait torsiyon açıları	39
Tablo 4.5. C ₁₄ H ₁₇ N ₃ S (I) kristalindeki atomların yer değiştirme parametreleri	39
Tablo 4.6. C ₁₄ H ₁₇ N ₃ S (I) kristalindeki atomların kesirsel koordinatları ve $U_{izo}^*/U_{eş}$	40
Tablo 4.7. C ₃₄ H ₄₀ N ₂ S ₂ (II) kristaline ait veriler, veri toplama ve arıtım bilgileri	49
Tablo 4.8. C ₃₄ H ₄₀ N ₂ S ₂ (II) kristaline ait bağ uzunlukları ve bağ açıları	52
Tablo 4.9. C ₃₄ H ₄₀ N ₂ S ₂ (II) kristaline ait torsiyon açıları.....	53
Tablo 4.10. C ₃₄ H ₄₀ N ₂ S ₂ (II) kristalindeki atomların yer değiştirme parametreleri	53
Tablo 4.11. C ₃₄ H ₄₀ N ₂ S ₂ (II) kristalindeki atomların kesirsel koordinatları ve $U_{izo}^*/U_{eş}$	54
Tablo 4.12. C ₁₉ H ₂₅ N ₃ O (III) kristaline ait veriler, veri toplama ve arıtım bilgileri.....	63
Tablo 4.13. C ₁₉ H ₂₅ N ₃ O (III) kristaline ait hidrojen bağı geometrisi	64
Tablo 4.14. C ₁₉ H ₂₅ N ₃ O (III) kristaline ait bağ uzunlukları ve bağ açıları.....	66
Tablo 4.15. C ₁₉ H ₂₅ N ₃ O (III) kristaline ait torsiyon açıları	67
Tablo 4.16. C ₁₉ H ₂₅ N ₃ O (III) kristalindeki atomların yer değiştirme parametreleri	67
Tablo 4.17. C ₁₉ H ₂₅ N ₃ O (III) kristalindeki atomların kesirsel koordinatları ve $U_{izo}^*/U_{eş}$	68
Tablo 4.18. C ₁₈ H ₁₈ N ₂ O ₃ S (IV) kristaline ait veriler, veri toplama ve arıtım bilgileri	77
Tablo 4.19. C ₁₈ H ₁₈ N ₂ O ₃ S (IV) kristaline ait hidrojen bağı geometrisi.....	78
Tablo 4.20. C ₁₈ H ₁₈ N ₂ O ₃ S (IV) kristaline ait bağ uzunlukları ve bağ açıları	80
Tablo 4.21. C ₁₈ H ₁₈ N ₂ O ₃ S (IV) kristaline ait torsiyon açıları	81
Tablo 4.22. C ₁₈ H ₁₈ N ₂ O ₃ S (IV) kristalindeki atomların yer değiştirme parametreleri	81
Tablo 4.23. C ₁₈ H ₁₈ N ₂ O ₃ S (IV) kristalindeki atomların kesirsel koordinatları ve $U_{izo}^*/U_{eş}$...	82

1. GİRİŞ

1.1. Amaç ve Kapsam

Bu tez çalışması, siklobütan halkası içeren dört yeni kristalin X-ışını kırınımı ve spektroskopik yöntemler kullanılarak, deneysel ve teorik olarak incelenmesini kapsamaktadır.

Kristaller, atomların ve moleküllerin üç boyutlu uzayda periyodik bir düzen içerisinde kendilerini tekrarlaması ile oluşurlar. Oluşturulan bu periyodik düzen sayesinde kristaller X-ışınları aracılığı ile incelenebilir. Kristallerin atomik boyutları, X-ışınlarının dalga boyları ile çok yakın olduğundan, kristaller doğal bir kırınım ağı şeklinde davranarak üzerlerine gönderilen X-ışınını saçarlar (Kabak, 2004).

X-ışını kırınımı yöntemi, tek kristal yapı analizi için kullanılan en yaygın ve en güvenilir yöntemlerden biridir. X-ışını kırınımı (XRD), özellikle kristal malzemeler için X-ışınlarının madde tarafından kırınımına dayanan analitik bir tekniktir. Bu teknik aracılığıyla molekülleri oluşturan atomların konumları belirlenebilir. Ayrıca atomların arasındaki bağ uzunlukları, bağlanma açıları ve torsiyon açıları gibi molekülün geometrisine ait özellikler bulunabilir.

Kristalin moleküler yapısının ortaya çıkarılmasında spektroskopik yöntemler de önemli rol oynamaktadır. Kırmızı-ötesi (Infra-red, IR) ve Nükleer Manyetik Rezonans (¹H-NMR, ¹³C-NMR) spektroskopileri bu yöntemlerden bazılarıdır. Kırmızı ötesi spektrumu sentezlenen bir molekül için, spektrumdaki piklerin şiddetleri ve bu piklerin frekans değerleri, yapıya ait atom ve atom grupları hakkında detaylı bilgiler verir. ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumu oluşturulan bir molekül için, molekülün yapısında bulunan hidrojen ve karbon atomlarına ait kimyasal kayma değerleri yapı hakkında detaylı bilgiler verir. Deneysel olarak elde edilen moleküler geometri, bu titreşim frekansları ve kimyasal kayma değerleriyle karşılaştırılarak doğru sonuçlar elde edilir.

Teorik hesaplamalarda 6-31G (d) ve 6-31G (d, p) baz setleri kullanılmıştır. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) ile yapılan hesaplamalarda B3LYP karma fonksiyoneli kullanılmıştır (Becke, 1988; Becke, 1993a, 1993b; Lee, et al., 1988).

Bu tez çalışmasında, siklobütan halkası içeren dört yeni molekül incelenmiştir:

[5-(3-metil-3-fenilsiklobutil)-6H-1,3,4-tiadiazin-2-amin],

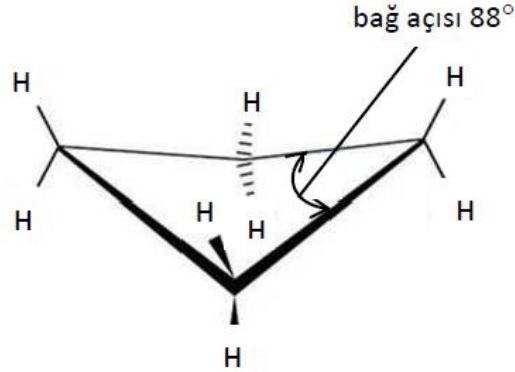
[4,4'-bis(3-mesitil-3-metilsiklobutil)-2,2'-bitiazol],

[N-(4-(3-metil-3-mesitilsiklobutil)-1H-imidazol-2-yl)asetamid],

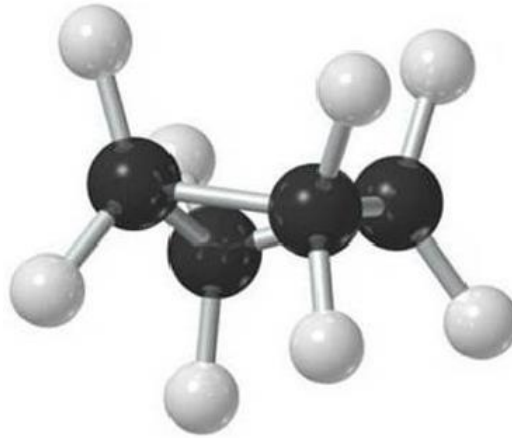
[4-((4-(3-metil-3-fenilsiklobutil)tiazol-2-yl)amino)-4-oksobut-2-enoik asit].

1.2. Siklobütan Bileşiklerin Özellikleri

Siklobütan, bir sikloalkan bileşiğidir. Tek halkaya sahiptir ve renksizdir, ticari olarak temin edilmesi kolaydır. Siklobütan, karbonların sp^3 hibritleşmesinden kaynaklanan halka gerginliğini azaltmak için belirli ve planlı bir konfigürasyonu benimser (Coghi, et al., 1976). Siklobütanlar, biyoaktif doğal ürünlerde benzersiz bir yapısal özellik sunan dört üyeli karboksillerdir (Hui, et al., 2021). Yalnız başına çok önemli bir özelliğe sahip değil iken; karmaşık türevleri, biyoloji ve biyoteknoloji uygulamalarında çok önemli bir yere sahiptir. Siklobütanların karboksilik asit türevlerinden oluşan bileşiklerin anti-inflamatuar ve antidepresan aktivitelerine ve ayrıca sıvı kristal özelliklerine sahip oldukları bilinmektedir (Dehmlow and Schmidt, 1990). Siklobütanın erime noktası $-91\text{ }^{\circ}\text{C}$, kaynama noktası $12.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ olup, yoğunluğu 0.720 g/cm^3 'tür (Coghi, et al., 1976).



Şekil 1.1. Siklobütan halkasının kelebek konformasyonu



Şekil 1.2. Siklobütan halkasının top çubuk gösterimi

2. GENEL BİLGİLER

2.1. X-Işınları

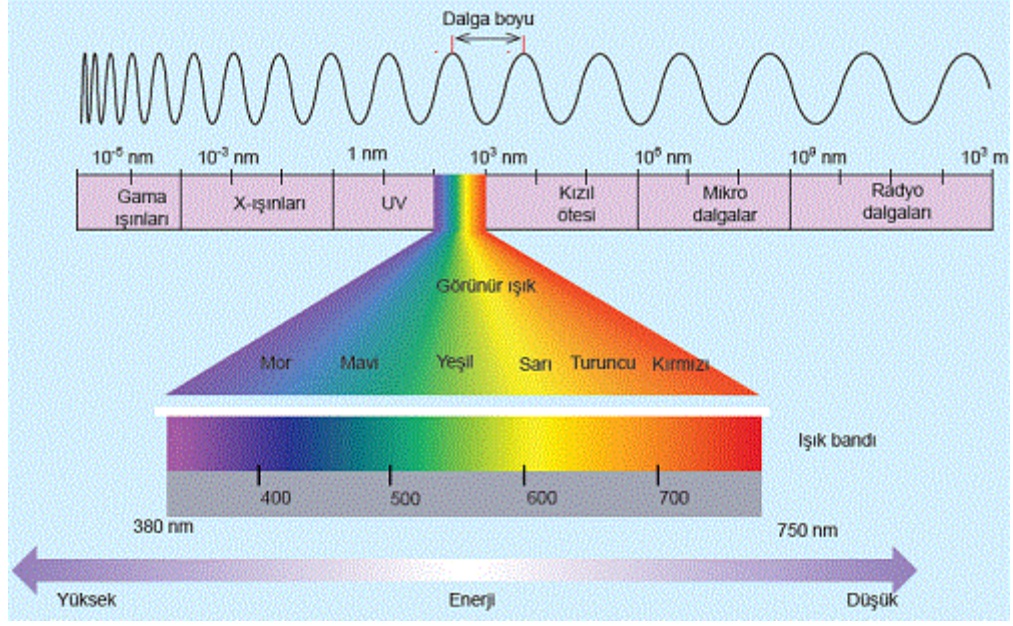
Alman bilim insanı Wilhelm Conrad Röntgen tarafından 1895 yılında keşfedilen X-ışınları, bilinen görüntüleme yöntemlerinin başlangıcı olmuş ve tıp alanında kullanılan görüntüleme yöntemlerine farklı bir bakış açısı getirmiştir. X-ışınlarının keşfi, Röntgen'e 1901 yılında Nobel Fizik Ödülü'nü kazandırmıştır. Aynı zamanda bu ödül ilk Nobel Fizik Ödülü'dür.

Max von Laue'nin 1912 yılında X-ışınlarının kristal tarafından kırınımına uğradığını bulması sonucunda, X-ışınlarını kullanarak kristal yapının aydınlatılabileceği anlaşılmıştır (Eckert, 2012). 1912 yılındaki bu değerli buluş sayesinde 1914'te verilen Nobel Fizik Ödülü'nü almaya hak kazanmıştır.

William Lawrence Bragg ve babası William Henry Bragg 1913 yılında bir numunedeki atomların konumlarını doğru bir şekilde belirleyip kristal yapıyı çözmüşler ve matematiksel bir ifade türetmişlerdir. Bragg yasası olarak adlandırılan bu eşitlik, numunenin birçok özelliğini gösteren kristal yapının atomik düzeyde çözülmesinin önünü açmıştır (Schneegans, 2013). Bragg ve babası bu buluşlarıyla 1915'te verilen Nobel Fizik Ödülü'nü almaya hak kazanmışlardır.

X-ışınları, enerjisi yüksek olan elektronların yavaşlatılması ya da atomların iç kabuğundaki elektronların geçişleriyle oluşan elektromanyetik dalgalardır. Doğası gereği X-ışınları kırınım, girişim ve kutuplanma gibi dalga özelliklerinin yanı sıra; gazları iyonlaştırmak, buldukları ortamda floresans ve fotoelektrik olay oluşturmak, fotoğraf plağı üzerine etkimek gibi tanecik özelliklerini de birlikte sergilerler.

X-ışınlarının dalga boyları 0.1-100 Å arasında değişir. Dolayısıyla elektromanyetik spektrumda gama ışınları ile mor ötesi ışınların arasında gösterilirler (Şekil 2.1). Kristalografide 0.5-2.5 Å dalga boylarındaki yumuşak X-ışınları kullanılır. X-ışınlarının frekansı görünür ışığın frekansından ortalama 1000 kat daha büyüktür ve X-ışını fotonu görülen ışığın fotonundan daha yüksek enerjiye sahiptir. Hem dalga hem tanecik özelliği gösteren bu ışınları belirleyen iki özellik, kısa dalga boyu ve yüksek enerjiye sahip olmalarıdır (Kittel, 2004).



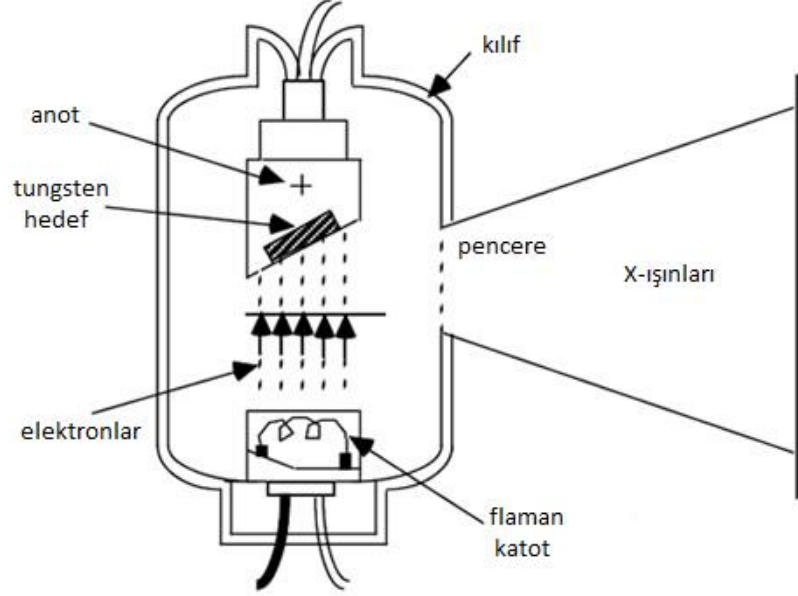
Şekil 2.1. Elektromanyetik spektrum

2.1.1. X-ışınlarının Oluşumu

X-ışınları; doğal X-ışınları ve yapay X-ışınları olmak üzere iki şekilde meydana gelir. Doğal X-ışınları, atom çekirdeğinin K enerji kabuğundan elektron yakalanması, alfa bozunumu, iç dönüşüm ve beta bozunumu olaylarıyla ortaya çıkabilmektedir. Atoma dışarıdan gelen veya gönderilen yüksek enerjili elektronlar o atomun ilk halkalarından elektronlar kopmasına neden olurlar. Doğal X-ışını oluşumunda, atomdan kopan bu elektronun oluşturduğu boşluğa daha yüksek seviyelerden elektronlar geçerek kopan elektronun yerindeki boşluğu doldururlar. Bu olay gerçekleştiğinde ortaya çıkan enerji fazlalığı X-ışını şeklinde dışarı verilir.

Yapay X-ışınları; maddenin elektron, proton veya iyonlar gibi hızlandırılmış parçacıklarla etkileşime girmesinden ya da X-ışını tüpü düzeneğinden veya uygun bir radyoaktif kaynaktan çıkan fotonlar ile etkileşime girmesinden oluşur. X-ışını tüpü, yüksek voltajlı katot ışını tüpü şeklinde de ifade edilebilir. Tüp, yüksek vakumlu cam malzemedir üretilmiştir. Tungsten materyalden yapılmış olan katot flaman ısıtılıp elektron salınımı meydana getirilir. Katottan fırlayan elektronlar anoda doğru yönelir. Fırlayan elektronlar, yüksek gerilimin oluşturduğu elektrik alanının etkisinde anoda doğru hızlanır ve yüksek hızda metal hedefe çarpar. Oluşan yüksek hızlı elektronlar hedef materyale çarptıklarında enerjilerini ona aktararak foton yayınlamasına sebep olurlar. Hedef metal olarak tungsten, krom, molibden gibi metaller kullanılır (Dikici, 2013).

X-ışını tüpünün şematik gösterimi ve örnek bir X-ışını tüpü sırasıyla Şekil 2.2 ve Şekil 2.3'te gösterilmiştir.



Şekil 2.2. X-ışını tüpünün şematik gösterimi

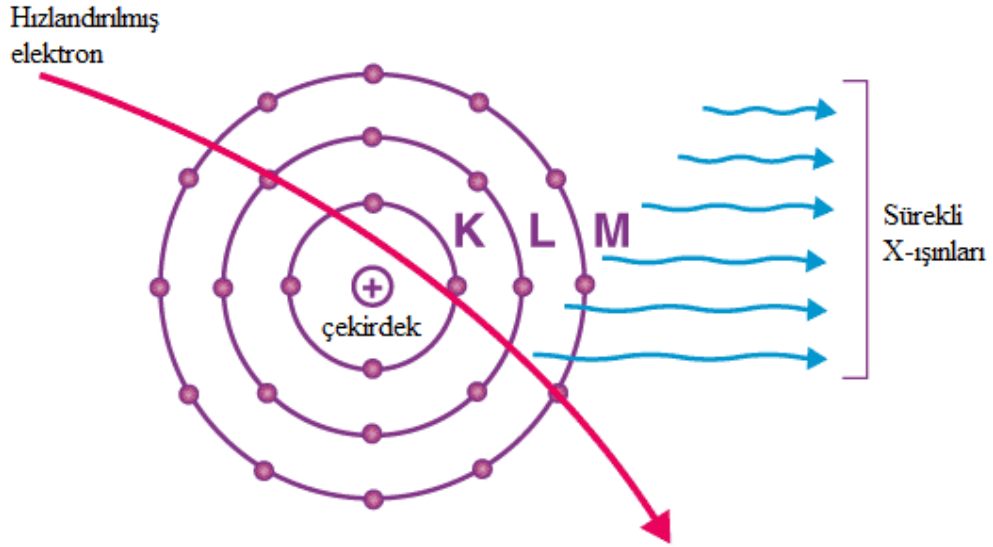


Şekil 2.3. X-ışını tüpü

X-ışınlarının iki farklı spektrumu oluşabilir. Bu spektrumlar sürekli spektrum ve karakteristik spektrum olarak isimlendirilir.

2.1.2. Sürekli X-ışınları

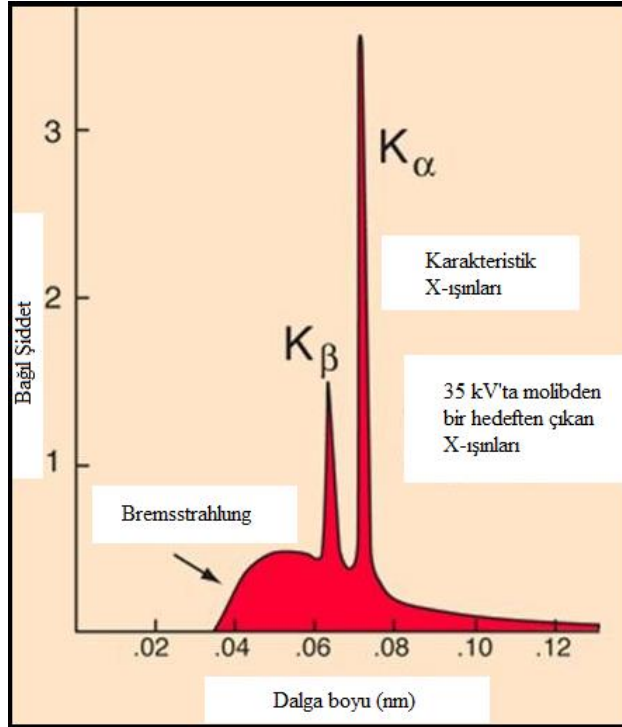
İvmelendirilmiş bir şekilde katottan çıkan elektronların anoda çarpmaları sonucu sahip oldukları kinetik enerjilerinin büyük bir bölümü ısı enerjisine, geriye kalan enerjileri ise X-ışınlarına dönüşür. Kesintisiz sürekli enerji spektrumu olan fotonlara sürekli X-ışınları, meydana gelen bu olaya da Bremsstrahlung veya frenleme radyasyonu olayı denilmektedir (Bulakbaşı, 2012). Sürekli X-ışınlarının oluşum şeması Şekil 2.4'te gösterilmiştir.



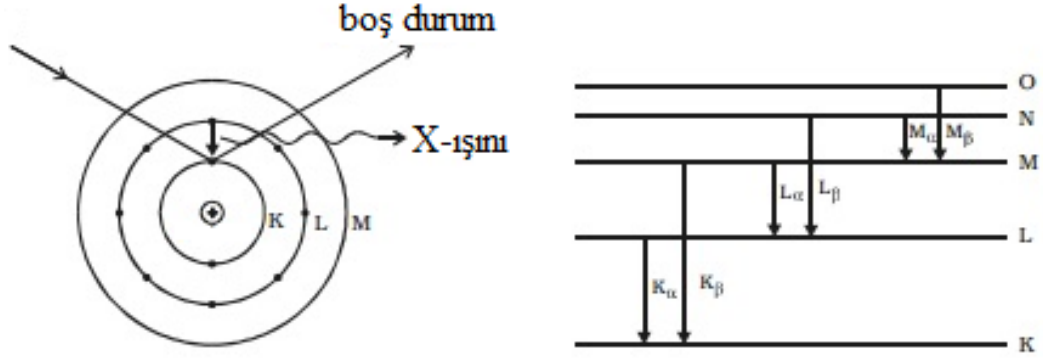
Şekil 2.4. Sürekli X-ışınları

2.1.3. Karakteristik X-ışınları

Hedef metali bombardıman eden elektronlardan birisi yeterli seviyede kinetik enerjiye sahip ise hedef metaldeki atomun kabuğunda bulunan bir elektronu uyarabilir ve oluşan boşluk daha üst kabuklardan gelen elektron tarafından doldurulur. Bu geçiş karakteristik X-ışınlarını meydana getirir. Enerjisi, iki enerji düzeyi arasındaki farka eşit olan bu fotonlara karakteristik X-ışınları denir (Bulakbaşı, 2012). Molibdenin X-ışını spektrumu Şekil 2.5'te, karakteristik X-ışınları ise Şekil 2.6'da gösterilmiştir.



Şekil 2.5. Molibdenin X-ışını spektrumu

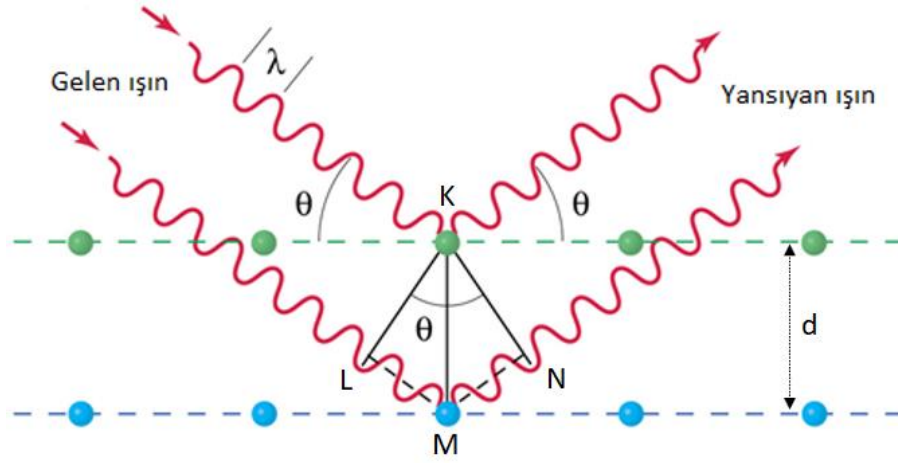


Şekil 2.6. Karakteristik X-ışınları

2.1.4. X-Işınlarının Madde ile Etkileşmesi ve Kırınım

X-ışınları kristal yapıya gönderildiğinde, katı yüzeyinden küçük geliş açılarıyla tam yansımaya uğrarlar ve kristaldeki atomların paralel düzlemleri tarafından saçılırlar. Kristal yapıda meydana gelen bu saçılmalar kırınım olayı olarak adlandırılır ve kırınım olayı çok sayıda atomu içeren saçılmalarından oluşur (Omar, 1975). Max von Laue kristal tarafından kırınım uğrayan X-ışınlarını kullanarak kristal yapının aydınlatılabileceğini ortaya koymuştu. William Lawrence Bragg ise X-ışını kırınımı ile ilgili Bragg Yasası olarak adlandırılan matematiksel bir ifade türetmiştir.

Kırınımın gerçekleşebilmesi için gelen X-ışını demetinin belirli bir açı ile gelmesi gerekir. Bu açı ile gelmeyen ışınlar atomlardan rastgele saçılırlar. Bragg, belirli θ açıları ile gelen X-ışınlarının kristaldeki düzlemlerden yansımaya uğradığını ve bunun basit bir formül ile tanımlanabileceğini söylemiştir. Uyumlu tipte ışınım her atomdaki elektronlar tarafından bütün doğrultularda saçılırlar. Farklı doğrultularda saçılmış ışınlar, çeşitli miktarlarda zıt fazlı olup birbirlerini yok ederler. Fakat sadece aynı fazda saçılmış ışınların şiddetleri yüksek olur. Bunun nedeni, girişimin bu doğrultuda giden bütün ışınlar için meydana gelmesi ve bundan farklı doğrultularda kristalden çıkan ışınlar için meydana gelmemesidir. Bu nedenle, üst düzeyin atomları tarafından saçılan ışın ile ikinci düzeyin atomları tarafından saçılan ışın tam olarak aynı fazlıdır. Kristal düzlemlerinden θ açısı ile çıkan ışınların doğrultusunda girişim kuvvetli ve diğer bütün doğrultularda zayıf olacaktır. Bunun için, θ açısının ve λ dalga boyunun Bragg Yasası'na uyması gerekir (Kittel, 2004). Bragg Yasası'nın şematik gösterimi Şekil 2.7'de gösterilmiştir.



Şekil 2.7. Bragg Yasası'nın şematik gösterimi

Şekil 2.7'de de görüldüğü gibi iki X-ışını arasındaki yol farkı;

$$|LM| + |MN| = d \sin \theta + d \sin \theta \quad (2.1)$$

$$\Delta = 2d \sin \theta \quad (2.2)$$

Yapıcı girişim oluşması için yol farkı, dalga boyunun tam katları olmalıdır;

$$\Delta = n\lambda \quad (2.3)$$

Böylece Bragg yasası;

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.4)$$

Burada d ; düzlemler arası mesafeyi, θ ; gelen X-ışını ile kristal düzlemi arasındaki açığı, n ; kırınım mertebesini ($n=1, 2, 3, \dots$), λ ise X-ışınlarının dalga boyunu ifade etmektedir.

Kırınım; sadece gelen ışının dalga boyunun, düzlemler arasındaki uzaklık mertebesinde olduğunda gerçekleşir. Bragg Yasası'na bakıldığında bu kural basit bir şekilde görülebilir. Çünkü $\sin \theta$, 1'den büyük olamayacağı için $n\lambda$ da $2d$ 'den büyük olamaz (Dikici, 2013).

$$\frac{n\lambda}{2d} = \sin \theta \Rightarrow -1 \leq \sin \theta \leq +1 \Rightarrow n\lambda \leq 2d \quad (2.5)$$

2.2. X-ışını Kristalografisi

2.2.1. X-ışını Kristalografisinin Temelleri

Hem moleküler hem de moleküler olmayan maddelerin yapılarındaki bilgi, maddelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin uygun bir biçimde anlaşılması için gereklidir. 'Yapı' terimi birçok anlama sahiptir fakat kristalografide çalışılan maddeyi oluşturan atom veya iyonların pozisyonları ile ilgili olan anlamı alınacak olursa;

böylece bağlı uzunluklar ve açılar, torsiyon açıları ve diğer yapı ölçümleri, molekül içi ve moleküller arası bağlı olmayan uzaklıklar, hidrojen bağı gibi etkileşimler ve diğer ilgili nicelikler bakımından geometrik bir tanım oluşacaktır.

Yapının bilgisi, yeni sentezlenmiş bir bileşiğin tanımlanması ve nasıl oluştuğunun anlaşılması için bir araç olarak aranabilir veya ayrıntılı geometrisi; reaktivite, bağlanma, kiralite, yapı-enerji ilişkileri vb. daha fazla araştırma için önemli olabilir.

Bir maddenin araştırılan yapısının birçok deneysel yöntemi ışımının soğurulmasına veya emisyonuna bağlıdır. Spektroskopinin çeşitli biçimleri vardır. Işımanın ν frekansında soğurma meydana gelir ve böylece kuantum enerjisi $h\nu$ olur. Numunede bazı enerji seviyelerinde bir fark oluşur. Bu yüzden soğurmanın gözlemlenen frekansları, enerji seviyeleri hakkında bazı bilgiler sağlar ve bu bilgilerden bazıları maddenin yapısı hakkında sonuç çıkarabilir.

Çoğu spektroskopik tekniklerde ölçülen şey; numunenin frekansı veya dalgaboyu aracılığıyla, geçen ışımının şiddetinin özel bir doğrultudaki çeşitliliğidir. Şiddetin çeşitliliği özel frekansların soğurulmasıyla üretilir ve bu da numunede enerji değişikliklerine neden olur. Dolayısıyla dalga boyu sabit tutulup doğrudan şiddetin çeşitliliği ölçülür. Yani tek renkli ışımının saçılması ölçülür. Bu ölçümlerden numunedeki atomların konumlarını hesaplamak mümkündür ve böylece yapının geometrik tanımı elde edilir. Şiddetin çeşitliliğine ise girişim etkileri neden olur. Bu, kırınım olarak da bilinir.

Kristal yapı tayini için yapılan işlemler karmaşık matematik işlemlerinden oluşur. Fakat kristalografide hemen hemen tüm hesaplamalar bilgisayar programları aracılığıyla yapılır. Kristal yapı tayini, çok küçük moleküller ve basit tuzlardan sentetik ve doğal polimerlere ve proteinler gibi biyolojik makromoleküllere kadar geniş bir yapı boyutuna uygulanabilir (Clegg, 2015).

2.2.2. Göz, Mikroskop, Görünür Işık ve X-Işınları Arasındaki İlişki

Makroskobik boyuttaki nesnelere, üzerlerine düşen ışığı saçtıkları için görünürler. Göz merceğinin işlevi, ışın demetini bir araya getirmek ve ışınları retinada bir görüntüye yeniden birleştirmektir. Işık dalgalarından oluşur ve her saçılan ışık ışını özel bir şiddete sahiptir ve nispeten diğer saçılmış ışıklara göre saçılmadan kaynaklanan özel bir fazdır. Bu bağıl şiddetler ve fazlar gözde oluşturulan görüntünün doğasını

belirler. Bu da görüntülenen nesnenin bir temsili olarak beyinde anlaşılır. Bu yüzden nesnenin yapısındaki bilgi, saçılan ışık dalgalarının şiddet ve fazlarında taşınırlar.

Daha küçük nesnelere görebilmek adına göz, daha büyük bir görüntü elde edebilmek için daha güçlü merceklerin yardımına ihtiyaç duyar. Çalışma prensibi aynıdır. Saçılan ışığın orantısı mikroskop merceği sistemi tarafından toplanır ve gözlemcinin gözünde hepsini bir araya getirmek için kırınım oluşturulur.

Yeterli büyütme gücüne sahip bir mikroskop ile net bir şekilde görülen nesnelerin boyutlarındaki alt sınır, görünen ışığın (400-750 nm) dalga boyu ile sınırlıdır. Moleküller gibi bundan daha küçük olan nesnelere, ışığın kayda değer bir saçılmasını vermez. Moleküllerin yapılarını görmek için bir ya da birkaç angstrom boyutundaki atom bileşenlerini çözmek gerekir. Bu yüzden görünen ışığın yerine X-ışınları kullanılır.

Moleküller tarafından saçılan X-ışınları bir görüntüyü bir araya getirmeyi fiziksel olarak yapamaz. Ancak saçılan X-ışınlarının deseni fotoğrafik filmde veya X-ışını hassas dedektörlerinde kaydedilebilir. Daha sonra fiziksel olarak mümkün olan birleşme bilgisayar programları yardımıyla matematiksel olarak uygulanabilir. Dolayısıyla moleküler yapıyı belirlemek için X-ışınının saçılmış desenini kaydetmek ve ardından matematiksel olarak birleştirmeyi oluşturmak gerekiyor. Bu da bir mikroskop aracılığıyla bir nesneyi gözlemlemek gibi anlık olacak bir şey değildir.

Numunenin atomlarındaki her özgün elektron ve X-ışınının etkileşimi anlık olmasına rağmen, modern araç-gereç ve ekipmanlarla saçılan deseni kaydetmek için geçen toplam süre genellikle dakikalar veya saatler alır. Mevcut en hızlı yöntemler bile elektronların hareketine kıyasla çok daha yavaştır. Bu yüzden bu durum, elektron yoğunluğunun zamana göre ortalaması alınmış sonuçların bir resmiidir.

X-ışınının saçılan deseni kaydedildiğinde; özgün dalga genlikleri, bağıl şiddetleri gibi korunur fakat bağıl fazlar kaybolur. Bu durum kristalografinin temel zorluklarından biridir (Clegg, 2015).

2.2.3. Kristal Yapının Temelleri

Mükemmel kristal yapıya katı bir madde, oldukça düzenli bir yapıya sahip olmak için, tüm yönlerde tekrarlanan, düzenli bir şekilde dizilmiş çok sayıda molekülden oluşur. Mikroskopik bir kristalde bile bu tekrarlanma atomik ölçekte sonsuzdur. Bu yapısal birimin tekrarlanması saf bir ötelemeyle boşluk doldurma biçimidir. 3 boyutlu

kristalde; dönme, öteleme, yansıma, inversiyon, vida eksenini veya kayma düzlemi gibi simetrikler mevcut olabilir. Dönme veya yansıma simetrisi, öteleme simetrisiyle birleştiğinde sırasıyla vida eksenini ve kayma düzlemini verir.

Gerçek bir kristal yapının iki boyutlu izdüşümü üzerinden devam edilecek olursa; burada temel yapı birimi tek bir moleküldür ve tüm bu moleküller özdeşdir. Eğer her molekül sadece tek bir nokta tarafından temsil edilirse, sonuç; yapının tekrarlanmasını gösteren noktaların düzenli bir dizilişidir fakat temel yapı biriminin ayrıntılı içeriklere sahip gerçek bir dizilişi değildir. Öteleme simetrisiyle birbirine eşdeğer olan özdeş noktaların bu dizilişi, yapının örgüsü olarak adlandırılır.

Yapının tekrar eden geometrisini tanımlamak için dört örgü noktasının oluşturduğu bir paralelkenar seçilir ve yapının birim hücresi olarak adlandırılır. Birim hücrenin birçok farklı seçimi herhangi bir örgü için mümkündür. Bu seçime yön verecek kurallar vardır. Her birim hücre birden çok molekülün parçasını içerebilir fakat toplam içerik sadece bir moleküldür. Yani her birim hücre bir örgü noktasının eşdeğerini içerir.

Üç boyutta birim hücre üç kenar ve üç açığı sahiptir. Klasik olarak eksenler a , b , c ve açılar α , β , γ olarak adlandırılır. Her üç boyutlu örgü inversiyon simetrisine sahip olduğu için inversiyon simetrisi herhangi bir örgü geometri kısıtlaması uygulamaz. Fakat dönme ve yansıma simetrisi birim hücre parametrelerinde özel değerler ve kısıtlamalar uygulanır. Bu kısıtlamaların sonucunda, kristal simetri; 7 kristal sistemleri olarak adlandırılan yedi kısma ayrılır.

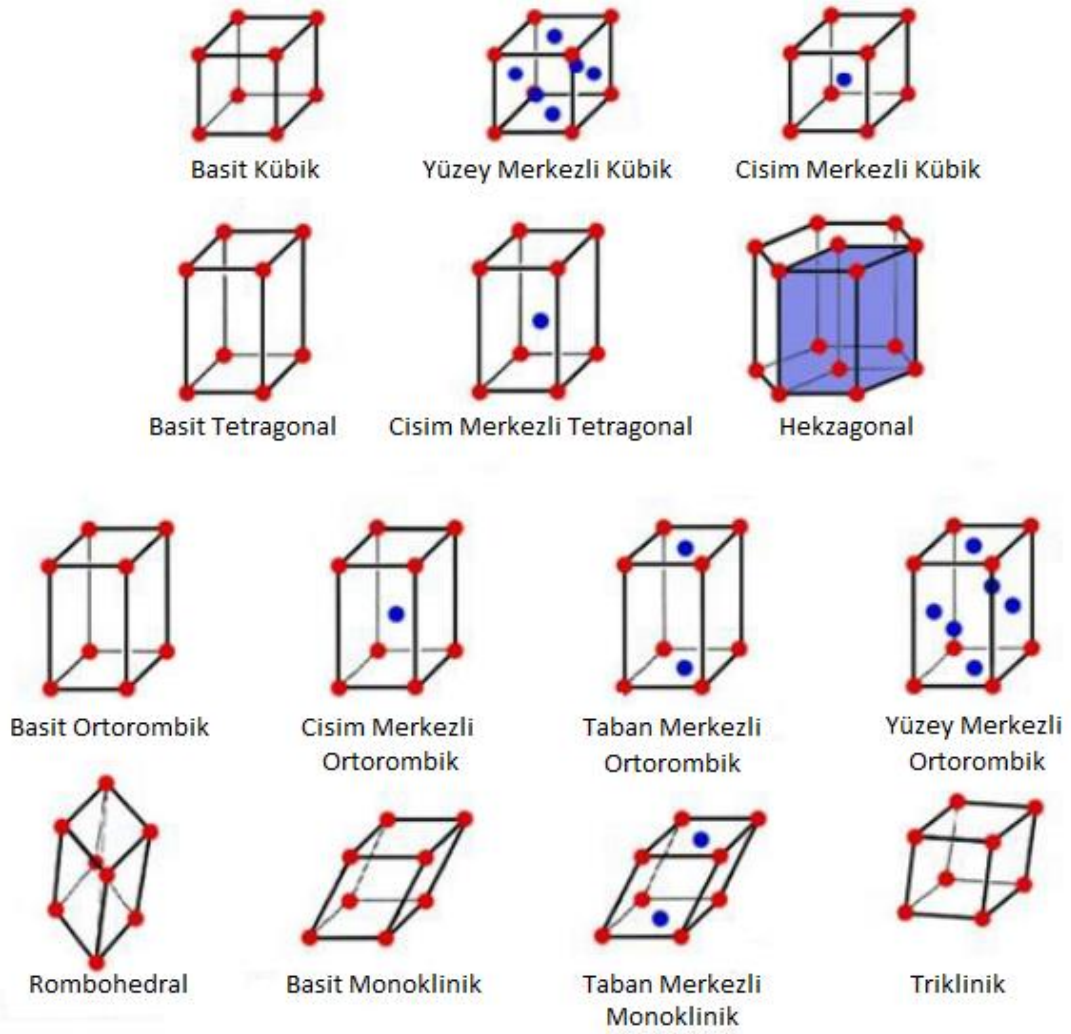
Tek bir moleküldeki simetri elemanlarının tümü tek bir noktadan geçer ve simetri elemanlarının mümkün olan çeşitli kombinasyonları nokta grupları olarak adlandırılır. Bir kristalde ise, simetri elemanlarının tümü tek bir noktadan geçmez fakat örgü öteleme simetrisine göre boşlukta düzenli bir şekilde dizilirler. Katı halde simetri elemanlarının mümkün olan 230 dizilişi vardır ve bunlar 230 uzay grupları olarak adlandırılır.

Kristal yapının asimetric birimi olarak adlandırılan kısmı, yapının eşsiz bir parçası ve genellikle birim hücrenin bir kesridir. Bu asimetric birimdeki uzay grubunun tüm dönme, yansıma, inversiyon ve öteleme simetri elemanlarının işlemleri kristal yapının tamamını oluşturur. Asimetric birim; bir molekül, bir molekülden daha fazlasını veya bir molekülün bir kısmını içerebilir (Clegg, 2015).

Tablo 2.1 kristal sistemlerinin isimlerini, eksen uzunlukları ve açılar arasındaki ilişkileri, Bravais örgülerini ve örgü sembollerini göstermektedir. Şekil 2.8’de ise mümkün olan 14 (on dört) Bravais örgülerinin birim hücreleri gösterilmiştir.

Tablo 2.1. Kristal Sistemler

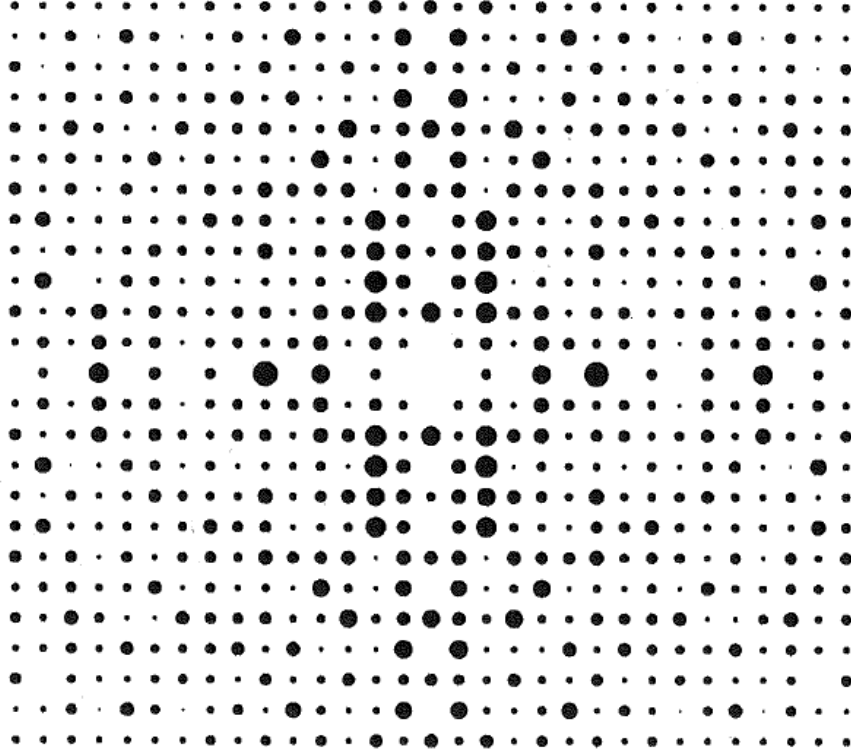
Sistem	Eksen Uzunlukları ve Açıları	Bravais Örgüsü	Örgü Sembolü
Kübik	Eksen uzunluklarının hepsi birbirine eşittir. Açı değerlerinin hepsi 90° ’ye eşittir. $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Basit Cisim - Merkezli Yüzey - Merkezli	P I F
Tetragonal	Eksen uzunluklarından ikisi birbirine eşittir. Açı değerlerinin hepsi 90° ’ye eşittir. $a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Basit Cisim - Merkezli	P I
Ortorombik	Eksen uzunlukları birbirinden farklıdır. Açı değerlerinin hepsi 90° ’ye eşittir. $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Basit Cisim - Merkezli Taban - Merkezli Yüzey - Merkezli	P I C F
Rombohedral	Eksen uzunluklarının hepsi birbirine eşittir. Açı değerlerinin hepsi birbirine eşit, ama 90° ’den farklıdır. $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	Basit	P
Hekzagonal	Eksen uzunluklarından ikisi birbirine eşittir. Açı değerlerinin ikisi 90° , diğeri ise 120° ’dir. $a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	Basit	P
Monoklinik	Eksen uzunlukları birbirinden farklıdır. Açı değerlerinin ikisi birbirine eşit ve 90° ’dir. $a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	Basit Taban - Merkezli	P C
Triklinik	Eksen uzunlukları ve açı değerleri birbirinden farklıdır. $a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	Basit	P



Şekil 2.8. Bravais örgüleri

2.2.4. Kristal Tarafından Kırınımına Uğrayan X-Işınları

Şekil 2.9'da, saçılan X-ışınlarının oluşturduğu kırınım deseninin bir kısmı gösterilmektedir ve bu kırınım deseni tek kristalden saçılan X-ışınları tarafından oluşmuştur. Bu kırınım deseni, X-ışını demetinin etkisi altındaki kristalin döndürülmesiyle kaydedilebilir. Kristal tarafından saçılan X-ışınlarını kaydetmek için farklı ekipmanlar kullanılabilir fakat her durumda iyi kalitede bir kristal, farklı şiddetleri ifade eden noktalar desenini verir. Farklı şiddetler, noktaların farklı boyutları ile temsil edilir. Bu noktalar rastgele olmayan kesin konumlardadır ve kristalden belirli doğrultularda saçılan özgün X-ışınları tarafından dedektörde üretilir. Ayrıca, kırınım deseni, noktaların irili ufaklı olması; noktanın temsil ettiği düzlem takımındaki atom yoğunluğu, atomlar arası mesafe ve atomların cinsine bağlıdır. Bu kırınım deseni geometrisi, kristal yapının örgü ve birim hücre geometrisi ile ilişkilidir (Clegg, 2015).



Şekil 2.9. X-ışını kırınım deseni

Kırınım deseninde eşit şiddetleri ifade eden noktalar, desenin merkezine göre simetriye ve düzenli bir dizilime sahiptir. Kırınım deseni simetrisi, kristal yapının birim hücre simetrisi ile yani kristal sistem ve uzay grubu ile doğrudan ilişkilidir. Şekil 2.9'daki kırınım deseni hem düşeyde hem de yatayda yansıma simetrisine ve desenin merkezine göre inversiyon simetrisine sahiptir (Clegg, 2015).

Sonuç olarak; saçılan X-ışınları tarafından oluşturulan kırınım deseninin geometrisi ve simetrisi, birim hücre geometrisi ve simetrisi hakkında bilgi elde edilmesini sağlar. Dolayısıyla kristal yapı tayini için kırınım deseni önem arz etmektedir.

2.2.5. Fourier Dönüşümü

Kırınımına uğrayan X-ışınlarının şiddetleri ve kristal yapının birim hücresindeki atomların dizilimi birbiriyle ve Fourier dönüşümü ile ilişkilidir. Elektron yoğunluğunun Fourier dönüşümü kırınım desenini verir. Yapı faktörü (hkl yansıması için) matematiksel olarak;

$$F(hkl) = \int_{\text{hücre}} \rho(xyz) \cdot \exp[2\pi i(hx + ky + lz)] dV \quad (2.6)$$

ifadesi ile verilir. Burada $\rho(xyz)$; birim hücrenin her noktasındaki elektron

yoğunluğudur. X-ışını kırınım desenindeki her nokta; h, k, l indisleriyle adlandırılabilir. Kristalografi ile ilgilenen bilim insanları geleneksel olarak h, k ve l harflerini kullanırlar.

Kırınım deseninin ters Fourier dönüşümü ise elektron yoğunluğunu verir (Clegg, 2015). Elektron yoğunluğu matematiksel olarak;

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{h,k,l} F(hkl) \cdot \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \quad (2.7)$$

ifadesi ile verilir. Bir kristalin kırınım deseni, difüz (yayınık) bir desenden ziyade kesikli yansılardan oluştuğu için buradaki işlem integral yerine bir toplamdır.

2.2.6. Kırınım Verilerinin İndirgenmesi

Bir X-ışını demetinin şiddeti dalga genliğinin karesiyle orantılıdır. Ölçülen şiddet çeşitli faktörlerden etkilenir ve bazı düzeltmelerin yapılması gerekir. Ayrıca, yansıyan ışın kısmen polarize olduğu için de bir düzeltmeye ihtiyaç vardır. Lorentz-polarizasyon faktörleri olarak bilinen geometrik düzeltmeler yapılması gerekir. Lorentz-polarizasyon faktörü, kırınım açısına göre X-ışını şiddetini kontrol eden deneysel büyüklüklerin en önemlisidir.

Soğurma etkilerinin önemli olduğu durumlarda da uygun bir düzeltme yapılmalıdır. Her yansıma, soğurmada farklı şekilde etkilenir. Çünkü soğurma, kristal boyunca X-ışınlarının yol uzunluğuna bağlıdır ve kristalin yönelimi değiştikçe değişir. Birçok farklı tipte soğurma düzeltmesi kullanılır. Bunlardan bazıları, kristal şeklinin ve boyutlarının dikkatli bir şekilde ölçülmesine ve yol uzunluklarının hesaplanmasına dayanırken; bazıları ise, eşit olması gereken ancak soğurma etkileri nedeniyle eşit olmayan eşdeğer yansımaların şiddetlerinin karşılaştırılmasına dayanır.

Kırınım görüntüleri için özgün skala faktörleri, eşdeğer yansımaların şiddetini mümkün olduğunca eşit hale getirmek için soğurma etkilerini modelleyen diğer parametrelerle birlikte artırılır.

Veri indirgeme süreci; özgün, düzeltilmiş ve ölçeklenmiş bir veri seti üretmek için tekrarlanan ve eşdeğer ölçümlerin birleştirilmesini ve ortalamasını da içerebilir. Bu işlem bazen daha sonra yapıyı çözmede ve iyileştirmede kullanılan programlar tarafından da yapılabilir. Bu hesaplama, verilerin kalitesinin ve uygulanan düzeltmelerin uygunluğunun bir göstergesi olan eşdeğer yansımalar arasındaki uyuşmanın sayısal bir ölçüsünü verir (Clegg, 2015).

2.2.7. Kristal Yapı Çözümü ve Yöntemleri

Kırınım verileri ölçüldükten ve uygun şekilde düzeltildikten sonra birim hücredeki atomik konumların elde edildiği yapı çözümü aşamasına geçilir.

Bu süreç matematiksel olarak (2.8)'deki denklem ile ifade edilir. $F(hkl)$ genlikleri ölçülmüştür, her bir hkl yansımasının her xyz konumuna katkısı için son üstel terim hesaplanabilir, ancak yansımaların fazları ne yazık ki bilinmediğinden hesaplama hemen yapılamaz.

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{h,k,l} |F(hkl)| \cdot \exp[i\phi(hkl)] \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \quad (2.8)$$

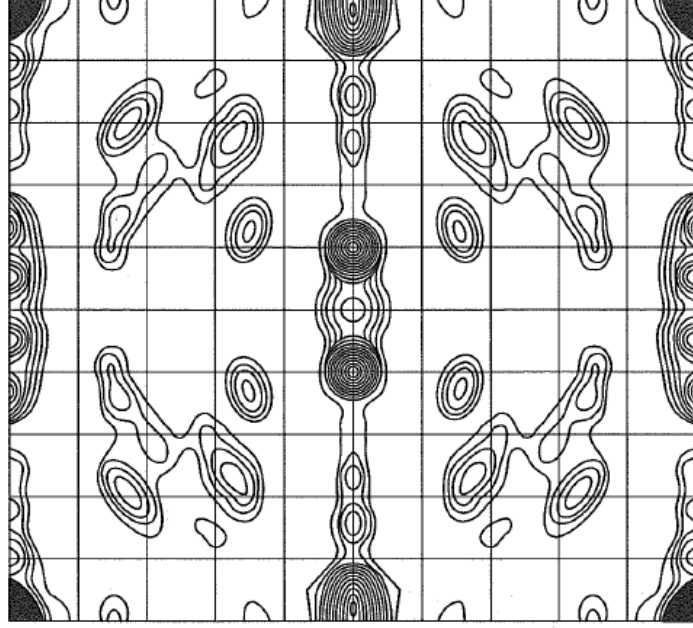
Sadece iki dalganın bile eklenmesinin sonucu, bağıl fazlarına bağlı olarak toplamlarından genliklerinin farkına kadar değişir ve binlerce dalgaya deneme yanılma yöntemlerini uygulamak imkansızca yakın bir iştir. Bu durumda yaygın olarak kullanılan iki çeşit yöntem vardır. Bunlardan biri ağır atom içeren yapılar için iyi sonuç verir. Diğeri de hafif atom içeren yapılar için daha uygun olsa da pratikte çoğu yapıyı çözmek için bu yöntem kullanılır (Clegg, 2015).

2.2.7.1. Patterson Sentezi

Gözlemlenen ve kırınımına uğrayan ışınların genliklerinin Fourier dönüşümü doğru elektron yoğunluğunu verir, ancak tüm yansımaların fazları hakkında bilgi gerektirir. Tüm fazların sıfıra eşit olduğu genliklerin karelerinin Fourier dönüşümü ise Patterson sentezini verir. Buna Patterson fonksiyonu veya Patterson haritası da denir.

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{h,k,l} |F_o(hkl)|^2 \cdot \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \quad (2.9)$$

Patterson haritası çeşitli konumlarda pozitif yoğunluk piklerine sahip olduğu için daha çok bir elektron yoğunluk haritasına benzemektedir (Şekil 2.10). Ancak bunlar atomların konumları değildir. Patterson haritası elektron yoğunluğunu vermez. Burada atomların arasındaki uzaklıklar vektörlerle ifade edilmiştir (Clegg, 2015).



Şekil 2.10. Bir yapı için Patterson haritasının bir bölümü

Şekil 2.10'dan örnek verilecek olursa; buradaki Patterson haritasına göre merkezinde iki tane ağır atom saptanmıştır. Ancak bu ağır atomların konumları belirtilmemiştir. Sadece bu atomdan iki tane veya kaç tane olduğu belirtilmiştir ve bu iki atom arasındaki uzaklık vektör cinsinden ifade edilmiştir.

Ağır atom ile ağır atom arasındaki vektör; ağır atom ile hafif atom arasındaki veya hafif atom ile hafif atom arasındaki vektörden büyüktür (Clegg, 2015).

Özellikle ağır atomları olmayan yapılar için bile, Patterson sentezi bazı durumlarda bir çözüm yöntemi sağlayabilir. Molekülün önemli bir kısmı bilinen bir şekle sahipse, bu atomlar tarafından üretilen bir vektör grubu hesaplanabilir. Böyle bir desen Patterson haritasında ortaya çıkar, ancak yönü bilinmemektedir ve molekülün geri kalanını içeren diğer vektörlerle ve farklı moleküllerdeki atomlar arasındaki vektörlerle karıştırılır. Dolayısıyla Patterson yönteminde ağır atom yoksa sonuç almak zordur. Direk yöntemlerde ise hafif atom veya ağır atom var mı yok mu şartı aranmaz.

2.2.7.2. Direk Yöntemler

Bu yöntem, başka hiçbir bilgi olmaksızın ölçülen şiddetlerden, yaklaşık yansıma fazlarını elde etmeye çalışan çok çeşitli yöntemlere verilen genel bir isimdir. Ancak bu durumun böyle bir açıklaması yanıltıcı olabilir. Belirlenmeye çalışılan elektron yoğunluğunun çeşitli yönlerinde, eksik fazlarının bulunmasına yardımcı olacak başka bilgiler de olabilir.

Elektron yoğunluğu, kırınım deseninin Fourier dönüşümüdür. Bu, elektron yoğunluk dağılımını üretmek için bir dizi dalganın bir araya toplanması anlamına gelir. Sabit ve pozitif olan $F(000)$ hariç, her dalganın değerinin yarısı pozitif ve yarısı negatiftir. Ancak elektron yoğunluğu her yerde pozitif veya sıfırdır; negatif bölgeleri olamaz. Ayrıca, belirli kompakt bölgelerde yoğunlaşmıştır. Bu yüzden dalgalar, pozitif bölgeleri oluşturacak ve yoğunlaştıracak ve negatif bölgeleri iptal edecek şekilde bir araya getirilmelidir. Bu durum, özellikle toplama en fazla katkıda bulunan en şiddetli olanlar olmak üzere farklı yansımaların fazları arasındaki ilişkilere önemli kısıtlamalar getirir.

i. Burada atomların konumları belirlidir ve atom olmayan konumlardaki hkl değerleri ve şiddetleri ile atomların bulunduğu konumlardaki hkl değerleri ve şiddetleri farklıdır. Bu nedenle şiddetler gelişigüzel değildir ve bu da hkl ve şiddetlerin düzenli olmasını sağlar. Bu düzen de bazı kısıtlamalar oluşturur.

ii. Atom olmayan yerlerde ρ elektron yoğunluğu 0'dır. Atom olan yerlerde ($\rho > 0$)'dır. Bu da hkl listelerine ve şiddetlere bir düzen getirir ve bu da bazı kısıtlamalar oluşturur.

iii. Elektron yoğunluğu 0'dan küçük olamaz ($\rho \nless 0$).

Sonuç olarak direk yöntemler; en önemli yansımaları seçmeyi, fazları arasındaki olası ilişkileri çözmeyi ve ardından farklı olası fazları denemeyi içerir (Clegg, 2015).

2.2.8. Temel Yapının Tamamlanması

Elde edilen model yapıda tüm atomların konumları bilinmiyorsa ve sadece bazı atomların konumları biliniyorsa şu işlemler uygulanabilir.

Öncelikle model yapının elektron yoğunluğuna Fourier dönüşümü uygulanırsa F_{hes} ve ϕ_{hes} elde edilir.

$$\text{Model yapı} \xrightarrow{FT} F_{hes} \text{ kümesi} \quad (2.10)$$

Model yapı için F_{hes} ve ϕ_{hes} ile yapılan ters Fourier dönüşümü yeni bir şey katmayacaktır.

$$|F_{hes}| \text{ ile } \phi_{hes} \xrightarrow{FT^{-1}} \rho \text{ (model yapı için)} \quad (2.11)$$

Ancak $|F_{g\ddot{o}z}|$ ve ϕ_{hes} 'nin birleşimiyle ters Fourier dönüşümü yapılırsa yeni bir model yapı elde edilir.

$$|F_{g\ddot{o}z}| \text{ ile } \phi_{hes} \xrightarrow{FT^{-1}} \rho \text{ (yeni bir model yapı için)} \quad (2.12)$$

Bu şekilde konumları bilinmeyen atomlar bulunur. Eğer hala bulunacak atom varsa işlem tekrarlanabilir.

Eğer model yapıdaki konumları bilinmeyen atomların işlem sonrasında karışıklık olmasın diye görünmesi istenmiyorsa, sadece bulunacak atomların görünmesi isteniyorsa $|F_{g\ddot{o}z}| - |F_{hes}|$ ile ϕ_{hes} 'nin birleşimiyle ters Fourier dönüşümü yapılabilir (Clegg, 2015).

$$|F_{g\ddot{o}z}| - |F_{hes}| \text{ ile } \phi_{hes} \xrightarrow{FT^{-1}} \rho \text{ (Fark Fourier haritası)} \quad (2.13)$$

Sonunda tüm atomlar bulunur ve Fourier dönüşüm hesaplamaları daha fazla bir gelişme sağlamaz.

2.2.9. Kristal Yapıların Arıtımı

Kristal yapıyı oluşturan atomların birim hücre içerisindeki konumları bulunarak kristal yapının çözümü yapıldıktan sonra koordinatların ve sıcaklık faktörünün en uygun değeri hesaplanarak, hataların minimuma indirgenmesi işlemlerine yapı arıtımı denilmektedir. Yapı arıtımı işlemiyle yapının çözümü aşamasında bulunamayan atomlar ve hidrojen atomlarının konumları belirlenmeye çalışılır. Ayrıca atomların termal titreşim genliklerinin büyüklükleri ve yönelimleri bu arıtım aşamasında belirlenir. Bilinen en iyi arıtım yöntemleri, Fark Fourier yöntemi ile en küçük kareler yöntemidir (Glusker and Trueblood, 2010).

İzotropik arıtımda, her atomun konumuna bağlı üç tane koordinat noktası (x, y, z) ve U yer değiştirme parametresi olmak üzere dört tane arıtım parametresi vardır.

Anizotropik arıtımda ise kristal yapıda N adet atom varsa (x, y, z) koordinatlarına ek olarak altı adet U parametresi $U_{11}, U_{22}, U_{33}, U_{12}, U_{13}, U_{23}$ olmak üzere 9N adet arıtım parametresi vardır (Clegg, 2015).

$|F_{g\ddot{o}z}|$ ve $|F_{hes}|$ değerlerini aynı skalada belirten bir skala faktörü (FVAR) de arıtılmalıdır.

2.2.9.1. Fark Fourier Yöntemi

Ölçülen ve hesaplanan elektron yoğunlukları arasındaki farkı incelemek için Fark Fourier yöntemi kullanılır.

Hesaplanan elektron yoğunluğu ve ölçülen elektron yoğunluğu sırasıyla denklem (2.14) ve denklem (2.15)'teki gibi ifade edilir.

$$\rho_{hes}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} |F_{hes}(hkl)| e^{-2\pi i(\vec{h} \cdot \vec{r})} \quad (2.14)$$

$$\rho_{ölç}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} |F_{ölç}(hkl)| e^{-2\pi i(\vec{h} \cdot \vec{r})} \quad (2.15)$$

Sonuç olarak bu iki ifadenin farkı alınır;

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \rho_{hes}(\vec{r}) - \rho_{göz}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} |F_{hes}(hkl) - F_{göz}(hkl)| e^{-2\pi i(\vec{h} \cdot \vec{r})} \quad (2.16)$$

elde edilir. Bu işlem ile yapılan arıtım Fark Fourier yöntemidir ve bu yöntem ile kristal yapıda bulunamayan atomlarla birlikte atomik parametreler de arıtılır ve dolayısıyla çözüm işleminin daha duyarlı hale getirilmesi sağlanır (Clegg, 2015).

2.2.9.2. En Küçük Kareler Yöntemi

Kristal yapı modelinden gözlemlenen kırınım deseniyle hesaplanan kırınım deseni arasındaki en iyi uyumu üretmek için skala faktörünün ve birim hücre içindeki atomların konum ve sıcaklık parametrelerinin ayarlanması gerekmektedir (Ladd and Palmer, 2013). Aynı fiziksel büyüklüklerin farklı ve birden fazla ölçümü yapılmış ise ve bu ölçümlerde sadece rastlantısal hatalar var ise, en küçük kareler yöntemi kullanılarak hataların kareleri toplamını minimum yapan değer hesaplanır (Müller, et al., 2006).

Fazlar gözlemlenemediği için gözlemlenen ve hesaplanan kırınım deseninin karşılaştırılması, $|F_{göz}|$ ve $|F_{hes}|$ genlikleri ile yapılır. Gözlemlenen $|F_{göz}|$ 'ler değiştirilemeyeceği için yapısal parametreler değiştirilir ve bu da $|F_{hes}|$ 'leri etkiler. Buradaki amaç; $|F_{göz}|$ ve $|F_{hes}|$ 'lerin en iyi uyumunu bulmaktır. Her yansımanın katkısı toplanır.

2.2.9.3. Yapı Çözümünde Uyum Kriterleri

R güvenilirlik faktörü; deneysel olarak elde edilen verilerle, hesaplanan veriler arasındaki uyumu gösterir. R değeri ne kadar küçük ise kristal yapı o kadar doğrudur. Yapı arıtımının başlangıcında büyük değerler alan R değerinin, yapı arıtımı yapıldıktan sonra 0,06'dan daha küçük değerlere düşmesi beklenir. Kristal yapıda disorder gibi herhangi bir uyumsuzluk olması veya veri kalitesinin iyi olmaması R değerinin biraz büyük çıkmasına neden olur. En küçük kareler yönteminde ağırlıksız güvenilirlik faktörü;

$$R = \frac{\sum_{hkl} \left(\left| F_{göz}(hkl) \right| - \left| F_{hes}(hkl) \right| \right)}{\sum_{hkl} \left| F_{göz}(hkl) \right|} \quad (2.17)$$

ve ağırlıklı güvenilirlik faktörü ise;

$$R_w = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w \left(\left| F_{göz}(hkl) \right|^2 - \left| F_{hes}(hkl) \right|^2 \right)}{\sum_{hkl} \left(\left| F_{göz}(hkl) \right|^2 \right)}} \quad (2.18)$$

şeklinde ifade edilir.

Goodness of Fit ($Goof$), model yapının gözlemlenen kırınım deseni ile hesaplanan kırınım deseninin uyumunun ne kadar iyi olduğunu gösteren parametredir ($Goof \approx 1$ olmalıdır). S harfi ile de gösterilir (Clegg, 2015).

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w \left(\left| F_{göz}(hkl) \right|^2 - \left| F_{hes}(hkl) \right|^2 \right)}{(n - p)}} \quad (2.19)$$

Ölçüm sayısı (n), parametre sayısından (p) en az altı kat fazla olmalıdır ($n \geq 6p$), fakat ideal olarak on katı veya daha fazla olmalıdır ($n \approx 10p$). Arıtma aşaması genellikle bir kristal yapı belirlemede kullanılan hesaplama kaynaklarının büyük çoğunluğunu içerir, çünkü hesaplamalar çok sayıda ve çok tekrarlıdır.

Ayrıca yapı çözümündeki aşamalar; çözüm, tamamlama ve arıtma işlemleridir. Tamamlama kısmında; kısmen modeli esas alıp Fourier değeri hesaplandıktan sonra faz değerleri belirlenir, Fourier hesaplamaları yapılır ve anizotropik arıtım yapıldıktan sonra hidrojen atomları bağlanır (Clegg, 2015).

2.3. Hidrojen Bağları

Hidrojen atomu flor (F), azot (N) ve oksijen (O) gibi atomlar ile kovalent bağ yaptığında bağdaki elektronları kendilerine doğru çekerler. Buradaki durum, elektron alma eğiliminden ziyade bağdaki elektronları çekebilme gücü ile ilgilidir. Bağdaki elektronları çekebilme gücü yüksek olan atomlar, yani elektronegativitesi yüksek olan atomlar, elektronları kendilerine doğru çektiklerinde hidrojen atomu pozitif (kısmen), elektronegativitesi yüksek olan atom ise negatif (kısmen) yüklenir ve pozitif yüklenen hidrojen atomu, kristali oluşturan moleküllerden bir diğerindeki flor, azot ve oksijen gibi atomlar ile bağ yaparlar. Bu bağa hidrojen bağı denir. Kovalent bağ gibi güçlü bir bağ değildir fakat moleküller arası yapılan hidrojen bağı, kristalin paketlenmesinde ve oluşmasında önemli bir yere sahiptir. Hidrojen bağının en iyi örneklerinden biri de DNA'dır. DNA'yı oluşturan molekülün farklı bölümlerinde yaptığı hidrojen bağları DNA'nın sarmal şeklini oluşturur (Köksal, vd., 1999).

Hidrojenin bir diğer moleküldeki elektronegativitesi yüksek olan atom ($H\cdots A$) ile hidrojen bağı yapabilmesi için bu atomların van der Waals yarıçaplarının toplamının, aralarındaki uzaklıktan daha büyük olması gerekiyor (Bondi, 1964). Uzaklık olarak 3.0 ya da 3.2 Å olması gerekirken, açı değeri olarak ise hidrojen, molekülünde bağlı olduğu atom ve diğer moleküldeki hidrojen bağı yaptığı atom arasındaki açı ($X-H\cdots A$) ise 90° ya da 110° ' den daha büyük olması gerekir. Zayıf, orta ve kuvvetli hidrojen bağları olarak üçe ayrılırlar ve kuvvetli olanların kristaldeki moleküllerin istiflenmesinde ve kristalin oluşumunda etkisi çok büyüktür (Jeffrey, 1997). Tablo 2.2'de hidrojen bağlarının sınıflandırılması gösterilmiştir.

Tablo 2.2. Hidrojen bağlarının sınıflandırılması

Nicelik	Kuvvetli	Orta	Zayıf
D ($H\cdots A$) aralığı (Å)	2.2–2.5	2.5–3.2	3.2–4.0
D (D–H) aralığı (Å)	1.2–1.5	1.5–2.2	2.2–3.0
θ ($X-H\cdots A$) ($^\circ$)	175–180	130–180	90–130

2.3.1. D—H \cdots A Tipi Hidrojen Bağları

Hidrojen bağlarının çeşitleri vardır ve bu çeşitlerden en çok rastlanılan hidrojen bağı D–H \cdots A biçiminde olan bağıdır. Burada D atomu; hidrojenin içinde bulunduğu moleküldeki kovalent bağ yaptığı atomu ifade eder ve donör (verici) kelimesinin baş harfi ile gösterilir. H; hidrojen atomunu, A ile gösterilen ve akseptör (alıcı) kelimesinin

baş harfini alan atom ise hidrojenin bir diğer moleküldeki elektronegatiflikten dolayı bağ yaptığı atomdur.

2.3.2. D—H··· π Tipi Hidrojen Bağları

D—H··· π şeklinde gösterilen hidrojen bağları, aromatik halkaların merkezinde oluşan negatif yük yoğunluğundan dolayı halka ile hidrojen arasında kurulan bağıdır. Bu yüzden A yerine π yazılır.

2.3.3. π ··· π Tipi Etkileşmeler

Aromatik halka içeren kristallerde nispeten daha fazla görülen bir diğer etkileşme çeşidi ise π ··· π etkileşmeleridir. Halkaların (kısmen) pozitif yüklü bölümleri ile (kısmen) negatif yüklü bölümleri arasında meydana gelen etkileşmelerdir (Wolf, 2011).

2.4. Kırmızı Ötesi (IR) Spektroskopisi

Kırmızı ötesi ışınım 0.8-500 μm dalga boyu aralığındaki ışımalarıdır. Bazı kaynaklarda kırmızı ötesi ışınımın sınırları 2.5-15 μm aralığında alınır. Elektromanyetik spektrumda görünür bölge ve mikrodalgalar arasında yer alan bu ışımaların 0.8-2.5 μm (12500-4000 cm^{-1}) bölgesine yakın kırmızı ötesi, 2.5-25 μm (4000-400 cm^{-1}) bölgesine orta kırmızı ötesi ve 25-500 μm (400-20 cm^{-1}) bölgesine ise uzak kırmızı ötesi bölgesi denilmektedir. Organik yapı analizinde yakın ve uzak bölgeler pek yararlı değildir. Kırmızı ötesi spektrumunda organik maddenin içerisindeki fonksiyonlu gruplar bulunabilir ve iki maddenin aynı olup olmadığı anlaşılabilir. İncelenecek numunelerden IR spektrumu alınması için bileşiğin gaz, sıvı, katı veya çözelti halinde oluşuna göre farklı yöntemler geliştirilmiştir. Bileşiğin fiziksel durumu moleküller arası etkileşimi değiştireceğinden farklı fazlarda alınan spektrumlarda farklı frekans kaymaları ortaya çıkar, bu nedenle spektrumun hangi yöntemle alındığı iyi bir yorum için bilinmelidir. IR ışınları moleküldeki bağları kırmaya ve elektronik uyarılmaya yetecek enerjiye sahip olmadığından soğurma ancak moleküllerin titreşim genliklerini artırır. Molekülde bağların ve atom gruplarının dipol momentlerinde değişme yapabilen bu enerji, molekülün geometrisine, bağ yapan atomların büyüklüğüne ve bağların kuvvetine bağlıdır.

Net elektrik dipol moment değişimi olmayan N_2 , O_2 , Cl_2 gibi homonükleer ve simetrik moleküller dışında tüm moleküller IR ışınlarını soğururlar (Erdik, 2007).

2.4.1. Kırmızı Ötesi Işınlarda Soğurulma Bölgeleri

Kırmızı ötesi (Infra-red, IR) bölge, yakın kırmızı ötesi (yakın IR), orta kırmızı ötesi (orta IR) ve uzak kırmızı ötesi (uzak IR) olmak üzere üç bölümde gruplandırılmıştır (Tablo 2.3).

Tablo 2.3. Kırmızı ötesi spektral bölgeleri

Bölge	Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Dalga Boyu (μm)	Frekans (Hz)
Yakın IR	4000–12800	0.78–2.5	1.2×10 ¹⁴ –3.8×10 ¹⁴
Orta IR	200–4000	2.5–50	1.2×10 ¹⁴ –6×10 ¹²
Uzak IR	10–200	50–1000	6×10 ¹² –3×10 ¹¹

Bu bölgelerden Orta Kırmızı ötesi bölge, kendi içinde tekrar iki bölgeye ayrılmıştır. Bunlar, fonksiyonel gruplar için belirgin soğurma bantlarının görüldüğü 1500-4000 cm⁻¹ bölgesi, fonksiyonel grup bölgesi ve molekülün tümünün titreşimine ait soğurma bantlarının görüldüğü 400-1500 cm⁻¹ bölgesi, parmak izi bölgesi olarak isimlendirilmektedir.

IR spektroskopisinde numune üzerine kırmızı ötesi bölgede tüm frekansları içeren elektromanyetik dalga gönderildikten sonra geçen ve soğurulan ışık incelenir. Molekül ν frekanslı bir ışın soğurduğunda molekülün μ elektriksel dipol momenti veya bileşenlerinden en az biri bu frekansta titreşecektir. Böyle bir titreşim, spektrumun kırmızı ötesi bölgesine düşer (Ersöz, 2010).

2.5. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektroskopisi

Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) spektroskopisi fizik, kimya, biyokimya, eczacılık ve tıp alanında moleküllerin yapı tayininde ve bazı özelliklerinin incelenmesinde kullanılmaktadır.

NMR spektroskopisi, kuvvetli bir manyetik alan içerisine yerleştirilen bir molekülde bulunan bazı atom çekirdeklerinin radyo frekansı alanındaki elektromanyetik ışınları soğurması üzerine kurulmuş bir yapı aydınlatma yöntemidir. NMR spektroskopisinde soğurma bantları "pik" olarak, soğurma sonucu oluşan piklere karşı frekansların işaretlenmesi ile elde edilen grafikler de "NMR spektrumu" olarak isimlendirilir (Kılıcıgil, 2018).

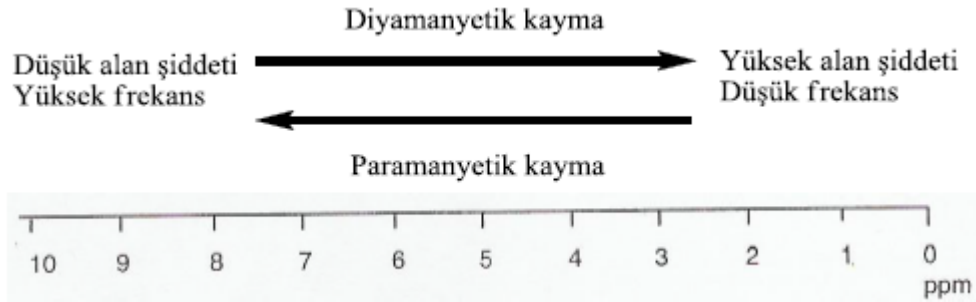
NMR spektroskopisi, diğer spektroskopik yöntemlerden farklıdır ve atom çekirdeğinin manyetik karakterine bağlı olarak, molekülün iskeleti hakkında bilgi verir. Diğer spektroskopik yöntemler elektronlarla, NMR spektroskopisi çekirdek ile

ilgilidir. NMR için, kuvvetli bir manyetik alan ve elektromanyetik spektrumun çok uzun dalga boylu ışınları olan radyo dalgaları gerekmektedir. NMR spektroskopisi molekülü parçalamaya yönelik bir yöntem olmadığı için, analiz örnekleri UV ve IR spektroskopilerinde olduğu gibi tekrar kullanılabilir.

Elektronik çevreleri farklı olan protonlar, farklı frekanslarda rezonans oluştururlar. Çünkü enerjinin soğurulduğu alan şiddetinin değeri farklıdır. Bir çekirdeğin rezonans frekansı ile kullanılan iç standardın rezonans frekansı arasındaki fark, kimyasal kayma olarak adlandırılır. Spektrumdaki proton sinyallerinin yeri, bir referans standart madde ile karşılaştırılarak belirlenir ve referans standart madde olarak genellikle TMS (tetrametilsilan) kullanılır.

$$\Delta\nu = \nu_{numune} - \nu_{standart} \quad (2.20)$$

TMS için $\nu_{standart} = 0$ olduğu için, TMS sinyali ile protonun sinyali arasındaki uzaklık, o protonun kimyasal kaymasıdır. Kimyasal kayma değerleri, ppm ile ifade edilmektedir (Kılıcıgil, 2018).



Şekil 2.11. NMR spektrumunda kimyasal kayma

Organik bileşiklerin analizinde yaygın olarak kullanılan iki tür NMR spektroskopi yöntemi vardır. Bunlar; ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektroskopileridir.

Bir organik bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumu; molekülde bulunan farklı tiplerdeki karbon atomlarının sayısını ve elektronik çevresini verir. Ayrıca bir karbonun komşularının sayısı hakkında da bilgi içerir. ^1H NMR ile karşılaştırıldığında, ^{13}C NMR’ da integral alınmaz ve proton için rezonans aralığı 0-12 ppm iken ^{13}C NMR’ da 0-220 ppm dir (Giray, 2019).

2.6. Moleküler Modelleme Yöntemleri

Moleküler modelleme bir molekülün özelliklerinin fizik bilim insanlarının tespit ettiği doğa yasalarından hareketle bilgisayarla hesaplanmasıdır. Moleküler modelleme fizik, kimya, biyoloji, ilaç sanayisi ve malzeme biliminde geniş bir uygulama alanına

sahiptir. Deneysel çalışmaları desteklemek veya elde edilecek sonuçları deneysel çalışma yapmadan tahmin edebilmek amacıyla moleküler modelleme yöntemleri kullanılır. Moleküler modellemede enerji ifadesini elde etmek için kullanılan farklı yaklaşımlar ve farklı çıkış noktalarıyla birbirinden ayrılan dört temel yöntem vardır (Katırcı, 2005).

Bunlar;

- i. Moleküler Mekanik (MM) Yöntem
- ii. Elektronik Yapı Yöntemleri
 - Yarı Deneysel (YD) Yöntemler
 - Ab-initio Yöntemler
 - Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (YFT)

2.6.1. Moleküler Mekanik Yöntemler

Moleküler mekanik yöntemler, moleküllerin yapılarını ve özelliklerini incelerken klasik mekanik yasalarını kullanır ve elektronun hareketleri ihmal edilip sistemin enerjisi çekirdeklerin pozisyonlarına göre hesaplanır. Moleküler mekanik, Van der Waals ve kulombik etkileşimlerinden kaynaklanan geometrideki bozulmaları açıklar. Bu özellik moleküler mekaniği, elektronik yapı yöntemlerinden ayıran en önemli özelliktir. Hesaplamalar atomlar arasındaki bağ uzunluklarına göre yapılır ve bu yüzden çok sayıda atom içeren moleküllerin hesaplamaları çok kısa sürede yapılabilir fakat elektronik etkilerden kaynaklanan özellikler hakkında bilgi sağlamada yeterli değildir (Katırcı, 2005).

2.6.2. Elektronik Yapı Yöntemleri

Elektronik yapı yöntemlerinde, elektronların hareketleri hesaplamalara dahil edilir ve kuantum mekaniği yasaları kullanılır.

Yarı deneysel yöntemlerde hesaplama yapılırken kuantum mekaniğinin yanında bazı deneysel parametreler kullanılır. Ayrıca Schrödinger denkleminin çözümünde de bazı yaklaşımlar yapılır. Hesaplanması çok zor olan integralleri çözerken bazılarını ihmal eder, bazılarını da yaklaşımlar uygulayarak çözer. Yarı deneysel yöntemler içindeki orbitallere ait integrallerin yerine parametreler kullanır. Bu parametreleri belirlemek için atomik spektrum, iyonlaşma enerjileri, oluşma entalpileri, elektrik dipol momenti gibi birçok deneysel bilgilerden yararlanır (Katırcı, 2005).

Ab-initio yöntemler, kuantum yasalarının doğrudan uygulandığı hesaplamalı yöntemlerdir. Ayrıca hesaplamalarda bazı yaklaşımlar kullanılarak işlemler daha basit hale getirilmiştir. Diğer moleküler orbital yöntemler ile karşılaştırıldığında çok hassas hesapların yapılabilirdiği bir yöntem olmasına karşın hesaplama zamanı diğer yöntemlere göre daha uzundur. Çok büyük moleküllere uygulanması zordur. Ab-initio hesaplamalarını yapabilen bilgisayar programları HF-SCF teorisini kullanarak Schrödinger denklemini çözerler (Tüzün, 2002).

Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (YFT / DFT), atom ve moleküllerin elektronik yapılarını açıklayan bir yaklaşımdır. Hartree-Fock hesaplamalarında N elektronlu bir molekülün dalga fonksiyonu, N tane dalga fonksiyonundan oluşan bir kümenin Slater determinantı olarak ifade edilmektedir. YFT ise tek elektronlu fonksiyonları içerir. Aynı zamanda toplam elektronik enerji ve elektron yoğunluk dağılımını hesaplar. YFT'nin ana fikri, molekülün elektronik enerjisinin molekülün elektron yoğunluğuyla ilişkili olmasıdır (Parr and Yang, 1989).

Elektronik yapı yöntemleri kullanılarak moleküllerin titreşim frekansları hesaplanırken genellikle teorik olarak hesaplanan frekans değerleri bir skala ile çarpılır. Bu sayede deneysel değerler ile teorik değerlerin daha uyumlu olduğu sonuçlar elde edilir. Bu tez çalışmasında hesaplanan titreşim frekansları için skala değeri B3LYP/6-31G (d, p) baz seti için 0.9608'dir.

2.7. Hirshfeld Yüzey Analizi

Kristal yapısındaki moleküler Hirshfeld yüzeyleri, küresel atom elektron yoğunluklarının toplamı olarak hesaplanan elektron dağılımı temel alınarak yapılandırılmıştır (Hirshfeld, 1977; Spackman, et al., 2008). Belirli bir kristal yapı ve küresel atomik elektron yoğunlukları için, Hirshfeld yüzeyi özgündür (McKinnon, et al., 2004). Bir molekülün Hirshfeld yüzeyinin elde edilmesinde iki parametre tanımlanır: Bunlar;

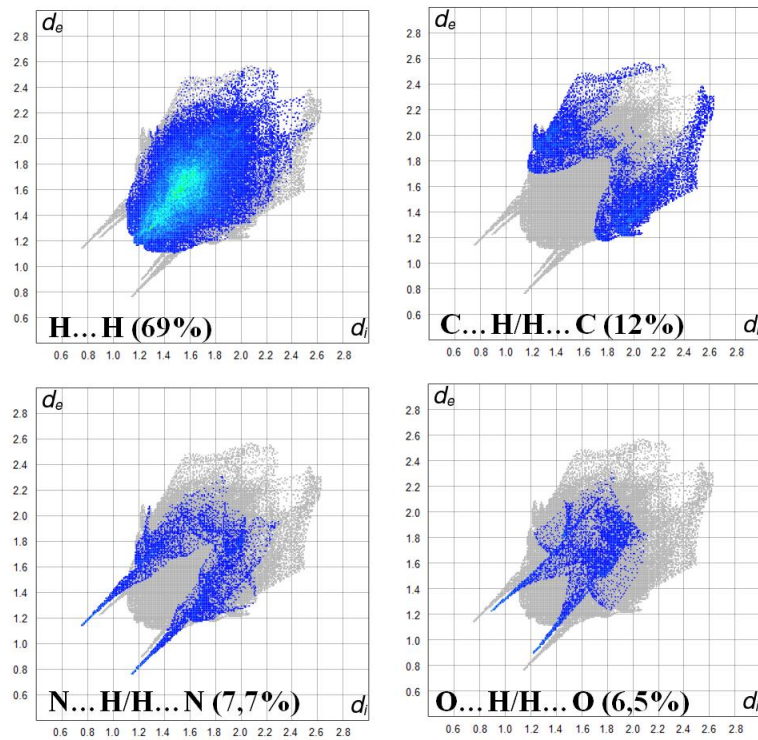
d_i : Yüzeyin içindeki en yakın çekirdeğe karşılık gelen uzaklıktır.

d_e : Hirshfeld yüzeyinden yüzeyin dışındaki en yakın çekirdeğe olan uzaklıktır.

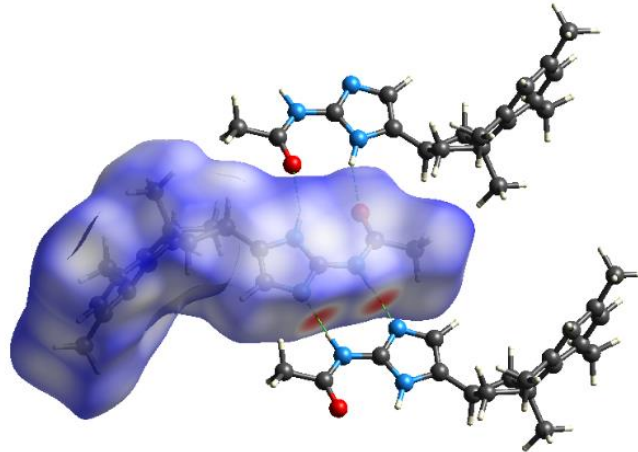
Normalize temas mesafesi olan d_{norm} ise; d_i , d_e ve atomun Van der Waals yarıçapına bağlıdır. d_{norm} kırmızı, beyaz ve mavi renkten oluşur. Eğer atomların moleküller arası yaptıkları bağ, Van der Waals yarıçaplarının toplamından daha kısa ise, bu bağlar yüzey üzerinden kırmızı bir nokta ile verilir.

Van der Waals yarıçaplarının toplamından uzak ise mavi, yakın ise beyaz renk ile gösterilir (Spackman and McKinnon, 2002; Turner, et al., 2017).

2D parmak izi grafiği (Parkin, et al., 2007; Rohl, et al., 2008) biçimindeki d_i ve d_e kombinasyonu, kristal içindeki moleküller arası temasların bir özetini verir (Spackman and McKinnon, 2002). Hirshfeld yüzeyleri d_{norm} kullanılarak haritalandırılmıştır ve bu tezde sunulan Hirshfeld yüzeyleri ve 2D parmak izi grafikleri CrystalExplorer 17.5 programı (Turner, et al., 2017) kullanılarak oluşturulmuştur. Şekil 2.12 ve Şekil 2.13'te; bu tezde çalışılan kristallere ait olan örnek birer parmak izi grafiği ve Hirshfeld yüzeyi gösterilmiştir.



Şekil 2.12. Parmak izi grafiğine bir örnek



Şekil 2.13. Hirshfeld yüzeyine bir örnek

3. MATERYAL VE YÖNTEM

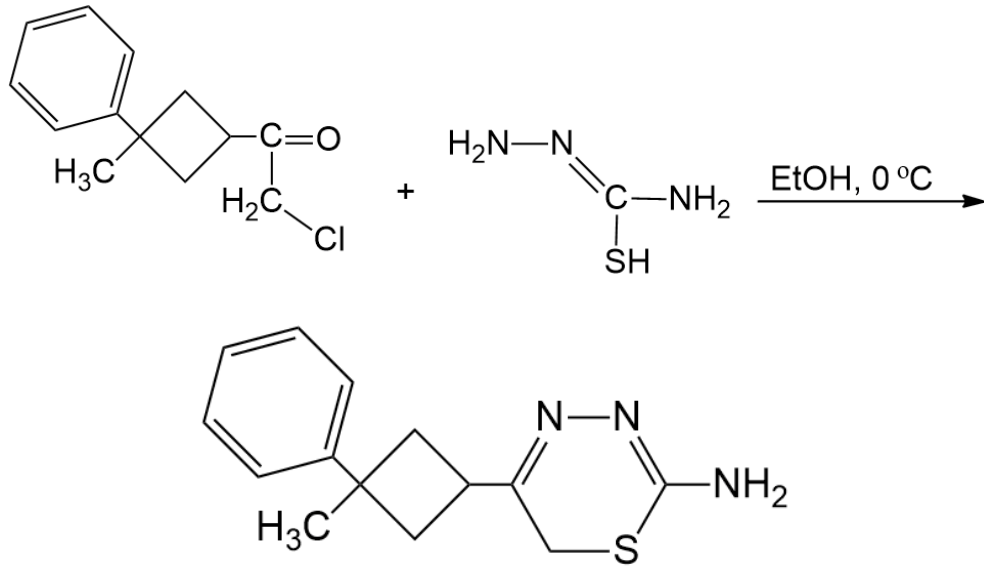
3.1. Tez Kristallerinin Sentezi

Bu tez çalışmasında incelenen ve siklobütan halkası içeren kristaller, $C_{14}H_{17}N_3S$ (I), $C_{34}H_{40}N_2S_2$ (II), $C_{19}H_{25}N_3O$ (III) ve $C_{18}H_{18}N_2O_3S$ (IV), Fırat Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü Laboratuvarı'nda Prof. Dr. Alaaddin Çukurovalı tarafından sentezlenmiştir.

3.1.1. [5-(3-metil-3-fenilsiklobutil)-6H-1,3,4-tiadiazin-2-amin]

(I) Kristalinin Sentezi

20 mL saf etanol içindeki tiyosemikarbazid (0.9114 g, 10 mmol) çözeltisine, 10 mL saf etanol içindeki 2-kloro-1-(3-metil-3-fenilsiklobutil)etanon (2.2271 g, 10 mmol) çözeltisi $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de eklendi ve elde edilen karışım yarım saat daha karıştırıldı. İnce tabaka kromatografisi (Thin Layer Chromatography, TLC) ile takip edildi. Kirli sarı çökelti emilme yöntemi ile ayrıştırılarak bol suyla iyice yıkandı. Daha sonra oda sıcaklığında kurutularak asetonla kristalize edildi. Sentez şeması Şekil 3.1'de gösterilen kristalin verimi %92, erime noktası ise 450 K 'dir.



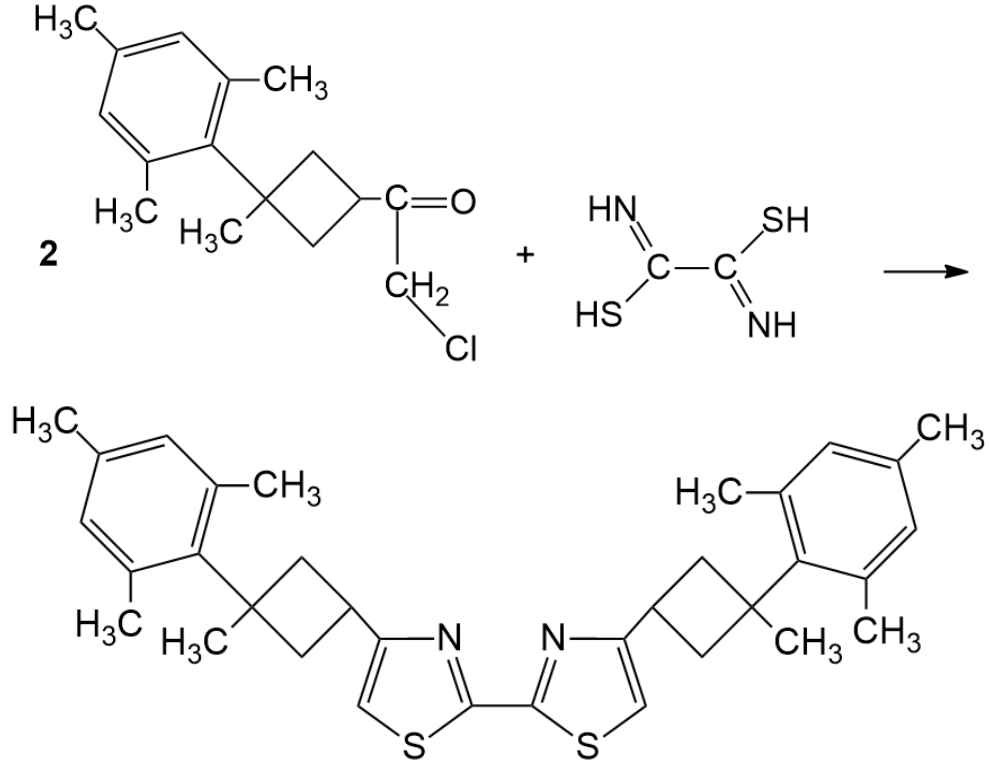
Şekil 3.1. $C_{14}H_{17}N_3S$ (I) kristalinin sentez şeması

3.1.2. [4,4'-bis(3-mesitil-3-metilsiklobutil)-2,2'-bitiazol]

(II) Kristalinin Sentezi

20 mL saf etanol içindeki ditiyooksamid (0.601 g, 5 mmol) çözeltisine, 10 mL saf etanol içindeki 2-kloro-1-(3-metil-3-fenilsiklobutil)etanon (2.6479 g, 10 mmol) çözeltisi oda sıcaklığında eklendi. α -halo keton ilave edildikten sonra sıcaklık $323\text{-}328\text{ K}$ 'e yükseltildi ve bu sıcaklıkta iki saat tutularak ince tabaka kromatografisi (Thin

Layer Chromatography, TLC) ile takip edildi. Çözelti oda sıcaklığına soğutuldu ve daha sonra sulu bir NH₃ (%5) çözeltisi ile alkali hale getirildi. Oluşan parlak kahverengi çökelti emilme yöntemi ile ayrıştırıldı. Sulu NH₃ solüsyonu ile birkaç kez yıkandı. Daha sonra havada kurutularak etanolden kristalleştirildi. Elde edilen ve sentez şeması Şekil 3.2’de gösterilen kristalin verimi %45, erime noktası ise 555 K’dir.

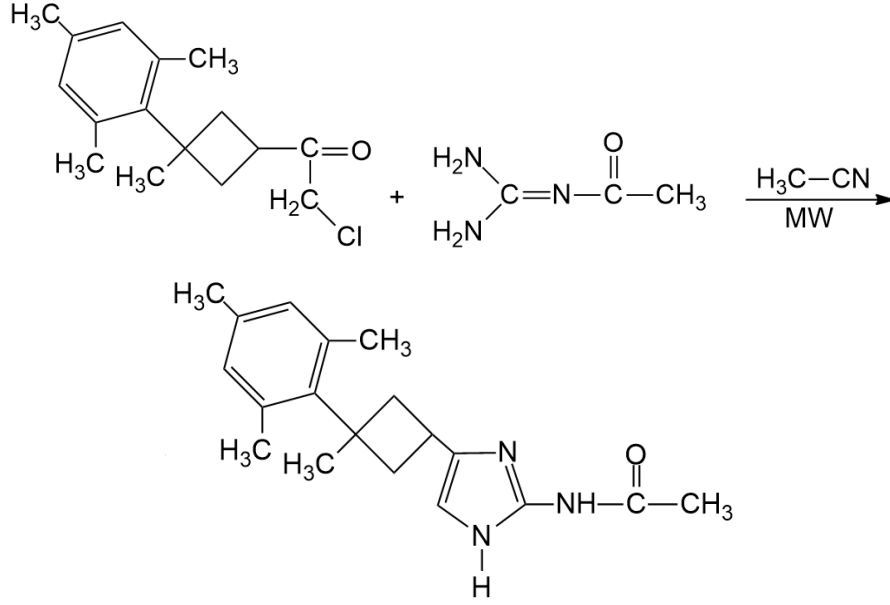


Şekil 3.2. C₃₄H₄₀N₂S₂ (II) kristalinin sentez şeması

3.1.3. [N-(4-(3-metil-3mesitilsiklobutil)-1H-imidazol-2-yl)asetamid]

(III) Kristalinin Sentezi

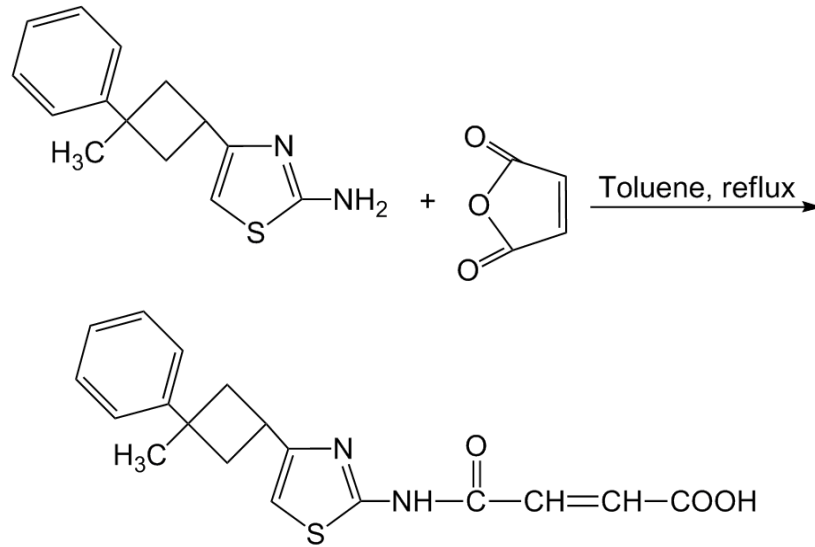
30 mL kuru asetonitril içindeki bir 2-kloro-1(3-metil-3-mesitilsiklobutil)etanon (2.6479 g, 10 mmol) ve N(diaminometilen)asetamid (1.0111 g, 10 mmol) karışımı, 8 saat boyunca mikrodalga (MW) ışınmasına tabi tutuldu. İnce tabaka kromatografisi (Thin Layer Chromatography, TLC) ile takip edildi. Çözücünün fazlası, indirgenmiş basınç altında çıkarıldı. Elde edilen toprak, su ile öğütülerek toz haline getirildikten sonra sulu amonyak (%5) ile pH 9'a nötrleştirildi. Çökelti süzüldükten sonra bol su ile iyice yıkandı ve etanolden kristalleştirildi. Elde edilen ve sentez şeması Şekil 3.3'te gösterilen kristalin verimi %14, erime noktası ise 551 K'dir.



Şekil 3.3. $C_{19}H_{25}N_3O$ (III) kristalinin sentez şeması

3.1.4. [4-((4-(3-metil-3-fenilsiklobutil)tiazol-2-yl)amino)-4-oksobut-2-enoik asit] (IV) Kristalinin Sentezi

4-(3-metil-3-fenilsiklobutil)tiazol-2-amin (2.4436 g, 10 mmol) ve maleik anhidrit (0.9806 g, 10 mmol) karışımı 20 mL kuru toluen içinde, argon atmosferi altında 12 saat boyunca buharı yoğunlaştırılarak geri akıtıldı. İnce tabaka kromatografisi (Thin Layer Chromatography, TLC) ile takip edildi. Çözücü, indirgenmiş basınç altında çıkarıldı ve geriye kalan tortu, etanolden kristalleştirildi. Elde edilen ve sentez şeması Şekil 3.4'te gösterilen parlak sarı renkli kristalin verimi %94, erime noktası ise 460 K'dir.



Şekil 3.4. $C_{18}H_{18}N_2O_3S$ (IV) kristalinin sentez şeması

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında incelenen ve siklobütan halkası içeren kristallerin X-ışını verileri, Samsun Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü X-ışını Laboratuvarı'ndaki STOE IPDS II difraktometresi ile Mo-K α ışınması kullanılarak elde edilmiştir. Veri toplama ve indirgeme süreçlerinde sırasıyla X-AREA ve X-RED (Stoe and Cie, 2002) programları kullanılmıştır. Verileri toplanan bileşiklerin kristal yapıları direkt yöntemler kullanılarak elde edilmiştir. Fourier haritasında bulunan ağır atomlara ait şiddetli pikler isimlendirilerek hidrojen haricindeki tüm atomların konumları belirlendikten sonra en küçük kareler yöntemi ile arıtım işlemi yapılmıştır. Kristal yapıların arıtım işlemleri SHELXL-2017/1 (Sheldrick, 2017) programı ile yapılmıştır. Arıtım işleminin ilk aşamasında sıcaklık titreşim parametreleri izotropik alınmıştır. Hidrojen atomları bulunmadan önce sıcaklık parametrelerini optimize etmek için hidrojen dışındaki diğer atomlara anizotropik arıtım yapılmıştır. Daha sonra hidrojen atomları geometrik olarak yerleştirilip izotropik arıtım işlemi gerçekleştirilmiştir. Yapı ağırlık fonksiyonu beklenen değerine eşitlenene kadar arıtım işlemlerine devam edilmiştir.

Kristal yapının çözümü ve arıtım işlemleri bittikten sonra moleküler çizimler için ORTEP-3 (Farrugia, 1997) programı, hesaplamalar için ise PLATON (Spek, 2003), Win-GX (Farrugia, 1999) ve PARST (Nardelli, 1995) programları kullanılmıştır.

Deneysel olarak FT-IR spektrumlarını elde etmek amacıyla kristaller sentezlendikten sonra öncelikle toz haline getirilmiştir. Daha sonra KBr ile disk haline getirilip 400-4000 cm⁻¹ aralığında, spektrumları elde edilmiştir. Deneysel olarak kaydedilen spektrumlar, Fırat Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü Laboratuvarı'nda MATTSON 1000 FT-IR spektrometresi ile elde edilmiştir.

Teorik olarak FT-IR titreşim frekans değerleri, optimize edilmiş moleküler geometri kullanılarak hesaplanmış ve FT-IR spektrumları elde edilmiştir. Teorik hesaplamaları, Gaussian 09W (Frisch, 2009) ve GaussView 5.0 (Dennington, et al., 2008) bilgisayar programları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kuramsal hesaplama yöntemlerinden Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (Parr, 1980) ve B3LYP karma fonksiyoneli kullanılmış ve 6-31G (d) ve 6-31G (d, p) baz setleri seçilmiştir. Teorik

olarak hesaplanan titreşim frekans değerleri ve FT-IR spektrumları, deneysel olarak elde edilen titreşim frekans değerleri ve FT-IR spektrumları ile karşılaştırılmıştır.

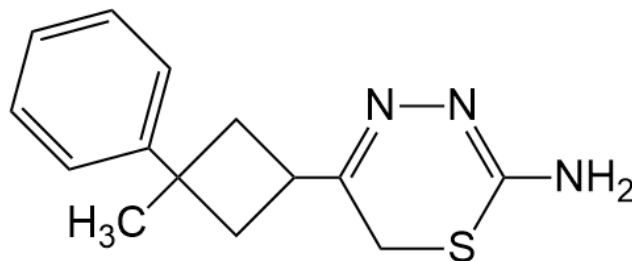
Ayrıca kristallerin teorik olarak $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ kimyasal kayma değerleri, optimize edilmiş moleküler geometri kullanılarak hesaplanmış ve NMR spektrumları elde edilmiştir. Teorik hesaplamaları, Gaussian 09W (Frisch, 2009) ve GaussView 5.0 (Dennington, et al., 2008) bilgisayar programları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kuramsal hesaplama yöntemlerinden Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (Parr, 1980) ve B3LYP karma fonksiyoneli kullanılmış ve 6-31G (d) ve 6-31G (d, p) baz setleri seçilmiştir. Teorik olarak hesaplanan kimyasal kayma değerleri ve NMR spektrumları, deneysel olarak elde edilen kimyasal kayma değerleri ve NMR spektrumları ile karşılaştırılmıştır. Bu dört kristalin deneysel $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları ise Fırat Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü Laboratuvarı'nda elde edilmiştir.

4.1. $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{S}$ (I) Kristalinin Deneysel ve Teorik Olarak İncelenmesi

Bu bölümde fenil, siklobütan ve tiyadiazin halkalarını içeren $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{S}$ (I) kristalinin elde edilen moleküler ve spektroskopik özellikleri, X-ışını kırınımı bulguları, titreşim frekans değerleri ile FT-IR spektrumu, kimyasal kayma değerleri ile $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları ve Hirshfeld yüzeyleri ile iki boyutlu parmak izi grafikleri incelenmiştir.

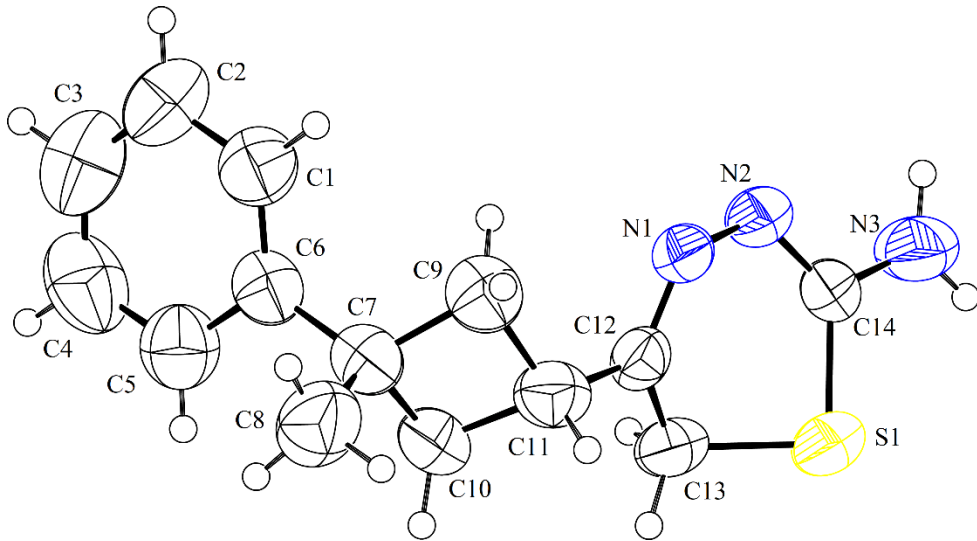
4.1.1. $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{S}$ (I) Kristalinin X-ışını Kırınımı Bulguları

$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{S}$ (I) kristalinin kimyasal diyagramı Şekil 4.1'de, %50 olasılıklı elipsoitlerle çizilmiş olan ORTEP-3 diyagramı ise Şekil 4.2'de verilmiştir. Kristalin CCDC (Cambridge Kristalografik Veri Merkezi, Cambridge Crystallographic Data Centre) numarası 2033623'tür.



Şekil 4.1. $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{S}$ (I) kristalinin kimyasal diyagramı

Birim hücre parametrelerinden; eksen uzunlukları, angstrom cinsinden $a = 8.9339 (4)$, $b = 13.0690 (5)$, $c = 24.5145 (11)$ ve açı değerleri ise derece cinsinden $\alpha = \gamma = 90$ ve $\beta = 100.361 (4)$ 'dir. Elde edilen eksen ve açı değerlerinden de anlaşılacağı üzere eksen uzunluklarının üçü de birbirinden farklıdır fakat açı değerlerinden ikisi birbirine eşit ve 90° 'dir. Dolayısıyla kristal sistemi monokliniktir. Uzay grubu Pc (uzay grup numarası; 7) olan kristalin birim hücresindeki molekül sayısı ise 8'dir. Renksiz ve kimyasal formülü $C_{14}H_{17}N_3S$ olan kristalin formül ağırlığı 259.36 a.k.b.'dir. Ayrıca kristal boyutları mm cinsinden $0.58 \times 0.42 \times 0.15$ olan kristalin birim hücre hacmi \AA^3 cinsinden 2815.6 (2)'dir. En küçük kareler yöntemi ile yapılan arıtım işlemleri sonucunda elde edilen ağırlıksız güvenilirlik faktörünü ifade eden R değeri 0.048, ağırlıklı güvenilirlik faktörünü ifade eden wR değeri ise 0.109'dur. Kırınım desenleri arasındaki uyumu ifade eden ve 1'e yakın olması beklenen GooF (S) parametresi ise 0.88 olarak elde edilmiştir. Kristale ait veriler ile veri toplama ve arıtım parametrelerini içeren bilgiler, Tablo 4.1'de ayrıca gösterilmiştir.



Şekil 4.2. $C_{14}H_{17}N_3S$ (I) kristalinin ORTEP-3 diyagramı

$C_{14}H_{17}N_3S$ (I) kristalinde; fenil halkası (C1-C2-C3-C4-C5-C6), siklobütan halkası (C7-C9-C10-C11) ve tiyadiazin halkası (C12-C13-S1-C14-N2-N1) mevcuttur. Siklobütan halkası, fenil halkasına C6 atomu ile, tiyadiazin halkasına ise C12 atomu ile bağlanmıştır. Fenil halkası ile siklobütan halkasının düzlemleri arasındaki dihedral açı $46.524 (0.532)^\circ$, fenil halkası ile tiyadiazin halkasının düzlemleri arasındaki dihedral açı $66.368 (0.300)^\circ$ ve siklobütan halkası ile tiyadiazin halkasının düzlemleri arasındaki dihedral açı ise $40.290 (0.461)^\circ$ 'dir.

Tablo 4.1. C₁₄H₁₇N₃S (I) kristaline ait veriler, veri toplama ve arıtım bilgileri

Kristale ait Veriler	
CCDC Numarası	2033623
Renk	Renksiz
Kimyasal Formül	C ₁₄ H ₁₇ N ₃ S
Formül Ağırlığı (a.k.b.)	259.36
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	Pc (No:7)
Z	8
F(000)	1104
Sıcaklık (K)	296
<i>a</i> (Å), <i>b</i> (Å), <i>c</i> (Å)	8.9339 (4), 13.0690 (5), 24.5145 (11)
α (°), β (°), γ (°)	90, 100.361 (4), 90
Kristal Boyutları (mm)	0.58 × 0.42 × 0.15
Birim Hücresinin Hacmi, <i>V</i> (Å ³)	2815.6 (2)
Soğurma Katsayısı, μ (mm ⁻¹)	0.22
Hesaplanan Yoğunluk (Mg/m ³)	1.224
Veri Toplama	
Difraktometre	STOE IPDS 2
X-Işını	Mo K α
Dalgaboyu (Å)	$\lambda = 0.71073$
Veri Toplama Aralığı θ (°)	1.6 - 27.5
Dizin Aralıkları (h, k, l)	$h = -9 \rightarrow 10, k = -15 \rightarrow 15, l = -29 \rightarrow 29$
Veri Toplama Yöntemi	ω (döndürme yöntemi) taraması
Ölçülen Yansıma Sayısı	16370
Bağımsız Yansıma Sayısı	9234
Gözlenen Yansıma Sayısı [$I > 2\sigma(I)$]	5399
Soğurma Düzeltmesi	Entegrasyon
T_{\min}, T_{\max}	$T_{\min} = 0.427, T_{\max} = 0.714$
R_{int}	0.067
Arıtım Bilgileri	
Arıtım Yöntemi	F ² 'de en küçük kareler yöntemi
Parametre Sayısı	656
$\Delta\rho_{\min}, \Delta\rho_{\max}$ (e/Å ³)	$\Delta\rho_{\min} = -0.18, \Delta\rho_{\max} = 0.13$
Goof = S	0.88
R[F ² > 2 σ (F ²)]	0.048
wR(F ²)	0.109

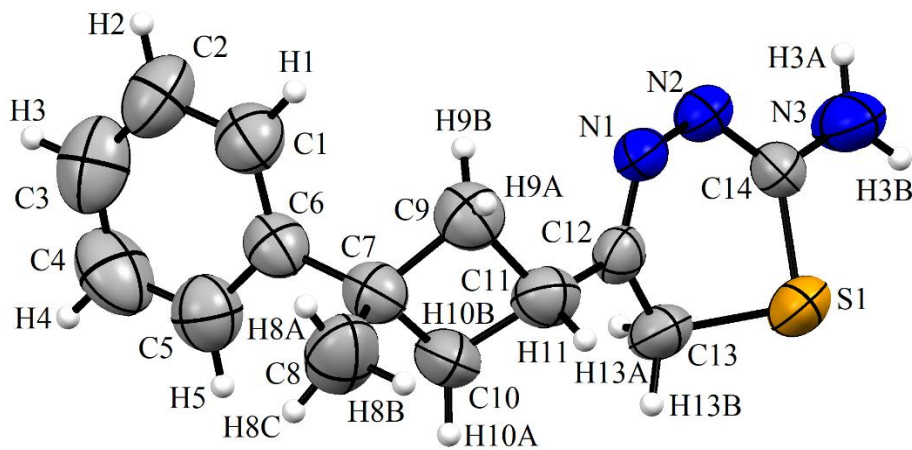
Kelebek konformasyonuna sahip olan siklobütan halkasında bulunan karbon atomları arasındaki bağ uzunlukları, ortalama 1.555 Å'dur. Siklobütan halkasını oluşturan dört karbonun her bir üçlü seçimi tarafından oluşturulan bağ açıları ise 88°'dir (Solomons and Fryhle, 2002). C₁₄H₁₇N₃S (I) kristalindeki değerleri ise; karbon atomları arasındaki bağ uzunluğu için ortalama 1.541 Å, üçlü karbon atomları arasındaki bağ açısının ortalama değeri ise 89.2°'dir. Bu değerler, literatürdeki değerler ile uyumlu olduğunu göstermektedir. Ayrıca C₁₄H₁₇N₃S (I) kristalindeki siklobütan halkasını oluşturan (C7-C9-C10-C11) karbon atomları arasındaki torsiyon açısı ise 13.00 (8)°'dir.

(I) kristali; üç boyutlu uzayda C13—H13B···N3ⁱ [simetri kodu; (i) x+1, y, z], N3—H3A···N2ⁱⁱ [simetri kodu; (ii) x-1, y, z], N3ⁱⁱ—H3Aⁱⁱ···N2 [simetri kodu; (ii) x-1, y, z] moleküller arası hidrojen bağları ile paket yapısını oluşturmaktadır. (I) kristaline ait hidrojen bağı geometrisi Tablo 4.2'de, Mercury diyagramı Şekil 4.3'te, üç boyutlu uzayda paketlenmesi ise Şekil 4.4'te gösterilmiştir.

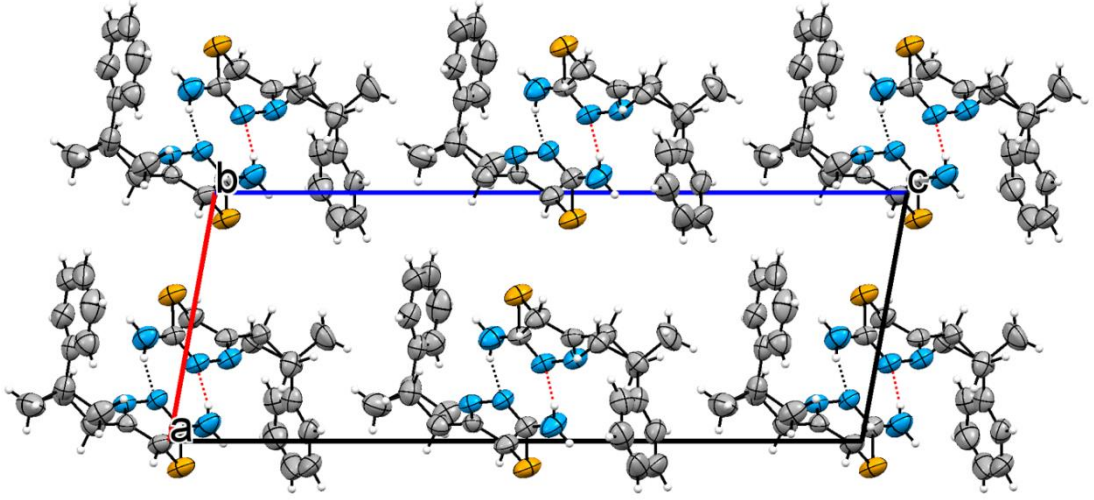
Tablo 4.2. C₁₄H₁₇N₃S (I) kristaline ait hidrojen bağı geometrisi

<i>D—H···A</i>	<i>D—H</i> (Å)	<i>H···A</i> (Å)	<i>D···A</i> (Å)	<i>D—H···A</i> (°)
C13—H13B···N3 ⁱ	0.97	2.63	3.297 (11)	127
N3—H3A···N2 ⁱⁱ	0.86	2.12	2.961 (11)	165
N3 ⁱⁱ —H3A ⁱⁱ ···N2	0.86	2.12	2.943 (11)	161

D: Donör; A: Akseptör; [Simetri kodları: (i) x+1, y, z; (ii) x-1, y, z]

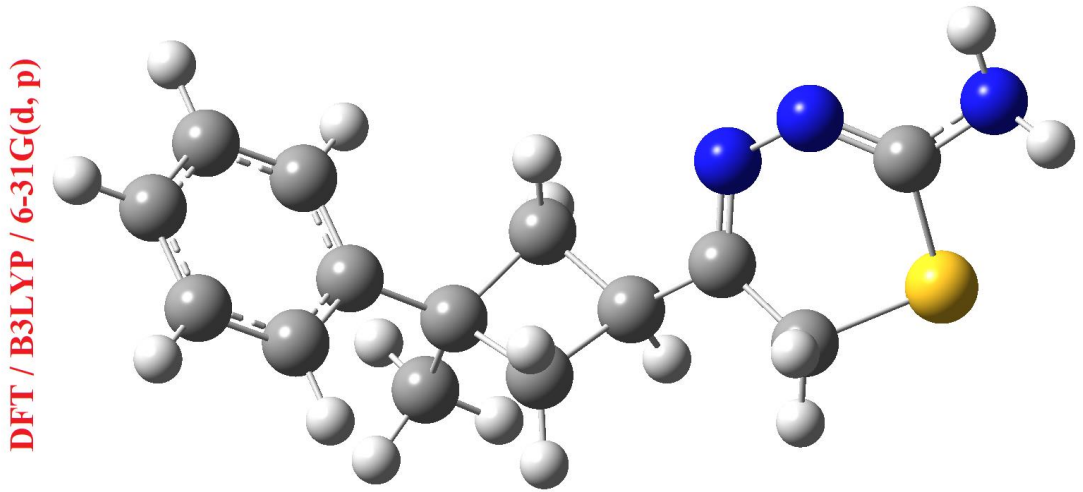


Şekil 4.3. C₁₄H₁₇N₃S (I) kristalinin Mercury diyagramı



Şekil 4.4. $C_{14}H_{17}N_3S$ (I) kristalinin üç boyutlu uzayda paketlenmesi

$C_{14}H_{17}N_3S$ (I) kristali 6-31G (d, p) baz seti seçilerek ve DFT/B3LYP yöntemi kullanılarak optimize edilmiş ve X-ışını kırınımı yöntemi ile elde edilen bağ uzunluklarının, bağ açılarının ve torsiyon açılarının değerleri ile karşılaştırılmıştır. Optimize edilen kristalin moleküler diyagramı Şekil 4.5'te, bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açılarının karşılaştırılması da Tablo 4.3 ve Tablo 4.4'te verilmiştir. Tablodan da anlaşılacağı üzere XRD ve DFT/B3LYP yöntemleri ile elde edilen veriler birbirleriyle uyumludur. Kristaldeki siklobütan halkasının karbon atomları arasındaki bağ uzunluğu ortalama 1.559 Å, üçlü karbon atomları arasındaki bağ açısının ortalama değeri ise 88.7°'dir. Bu değerler, literatürdeki değerler ile (1.555 Å, 88°) uyumlu olduğunu göstermektedir. Ayrıca $C_{14}H_{17}N_3S$ (I) kristalindeki siklobütan halkasını oluşturan (C7-C9-C10-C11) karbon atomları arasındaki torsiyon açısı ise 16.97°'dir.



Şekil 4.5. $C_{14}H_{17}N_3S$ (I) kristalinin optimize edilmiş moleküler diyagramı

C₁₄H₁₇N₃S (I) kristaline ait bağ uzunlukları ve bağ açıları Tablo 4.3'te, torsiyon açıları Tablo 4.4'te, atomların yer değiştirme parametreleri Tablo 4.5'te, atomların kesirsel koordinatları ile izotropik veya eşdeğer izotropik yer değiştirme parametreleri (Å²) ise Tablo 4.6'da gösterilmiştir.

Tablo 4.3. C₁₄H₁₇N₃S (I) kristaline ait bağ uzunlukları bağ açıları

Bağ uzunlukları (Å)	XRD	DFT/B3LYP
C1—C2	1.397 (17)	1.396
C6—C7	1.525 (15)	1.518
C7—C8	1.517 (16)	1.539
C7—C9	1.535 (13)	1.563
C7—C10	1.552 (14)	1.565
C9—C11	1.543 (14)	1.545
C10—C11	1.534 (14)	1.565
C11—C12	1.499 (13)	1.501
C12—N1	1.281 (11)	1.285
C12—C13	1.462 (13)	1.512
C13—S1	1.794 (11)	1.841
C14—N2	1.277 (11)	1.289
C14—N3	1.346 (11)	1.377
C14—S1	1.741 (10)	1.787
N1—N2	1.405 (9)	1.392
Bağ Açılıarı (°)	XRD	DFT/B3LYP
C6—C5—C4	120.5 (12)	121.0
C8—C7—C6	109.4 (9)	109.8
C6—C7—C9	116.7 (9)	117.3
C9—C7—C10	88.8 (7)	88.1
C7—C9—C11	89.7 (8)	89.4
C11—C10—C7	89.5 (8)	88.6
C12—C11—C9	117.2 (8)	119.3
C10—C11—C9	89.1 (8)	88.8
C13—C12—C11	117.1 (8)	118.2
C12—C13—S1	110.0 (7)	107.8
N2—C14—N3	118.7 (9)	120.4
N2—C14—S1	125.7 (8)	124.6
N3—C14—S1	115.6 (7)	114.9
C12—N1—N2	118.8 (7)	119.9
C14—N2—N1	120.3 (8)	120.5

Tablo 4.4. C₁₄H₁₇N₃S (I) kristaline ait torsiyon açıları

Torsiyon Açılı (°)	XRD	DFT/B3LYP
C1 – C2 – C3 – C4	0.10 (19)	0.08
C1 – C6 – C7 – C8	105.70 (12)	92.13
C1 – C6 – C7 – C10	-125.70 (11)	-139.64
C7 – C9 – C11 – C10	13.00 (8)	16.97
C10 – C11 – C12 – N1	124.60 (9)	108.80
N1 – C12 – C13 – S1	42.00 (11)	46.58
C13 – C12 – N1 – N2	4.20 (13)	2.48
C11 – C12 – N1 – N2	-175.30 (7)	-178.34
N2 – C14 – S1 – C13	27.90 (9)	28.46
N3 – C14 – S1 – C13	-152.30 (7)	-153.89

Tablo 4.5. C₁₄H₁₇N₃S (I) kristalindeki atomların yer değiştirme parametreleri

	U ¹¹ (Å ²)	U ²² (Å ²)	U ³³ (Å ²)	U ¹² (Å ²)	U ¹³ (Å ²)	U ²³ (Å ²)
C1	0.090 (8)	0.086 (8)	0.068 (7)	0.000 (7)	0.003 (6)	-0.003 (6)
C2	0.076 (8)	0.128 (11)	0.081 (8)	0.013 (8)	0.003 (6)	-0.006 (9)
C3	0.113 (11)	0.138 (13)	0.065 (7)	0.032 (10)	0.017 (7)	0.004 (8)
C4	0.157 (14)	0.078 (8)	0.090 (9)	0.013 (9)	0.021 (9)	-0.018 (7)
C5	0.094 (9)	0.089 (9)	0.086 (8)	0.004 (7)	0.018 (7)	0.006 (7)
C6	0.085 (8)	0.063 (6)	0.051 (6)	0.001 (6)	0.009 (5)	-0.005 (5)
C7	0.079 (7)	0.063 (6)	0.057 (6)	-0.006 (5)	0.010 (5)	0.000 (5)
C8	0.077 (8)	0.117 (11)	0.122 (9)	0.001 (7)	0.025 (7)	0.028 (9)
C9	0.086 (7)	0.076 (7)	0.069 (6)	-0.001 (6)	0.013 (5)	-0.003 (5)
C10	0.084 (7)	0.056 (6)	0.102 (8)	-0.012 (6)	-0.004 (6)	0.003 (6)
C11	0.064 (6)	0.074 (7)	0.081 (7)	-0.009 (5)	0.015 (5)	-0.003 (6)
C12	0.044 (5)	0.059 (6)	0.059 (6)	0.005 (4)	0.009 (4)	0.005 (5)
C13	0.051 (6)	0.076 (6)	0.077 (6)	-0.012 (5)	-0.002 (5)	0.003 (6)
C14	0.060 (6)	0.046 (5)	0.064 (6)	-0.001 (4)	0.004 (5)	0.002 (5)
N1	0.047 (4)	0.052 (4)	0.069 (5)	0.001 (4)	-0.001 (3)	-0.007 (4)
N2	0.053 (4)	0.064 (5)	0.060 (5)	-0.005 (4)	-0.003 (4)	0.000 (4)
N3	0.080 (6)	0.092 (6)	0.089 (6)	-0.026 (5)	-0.016 (5)	0.013 (5)
S1	0.0552 (9)	0.0837 (9)	0.096 (2)	-0.0079(9)	-0.0129(9)	0.0113 (9)

Tablo 4.6. C₁₄H₁₇N₃S (I) kristalindeki atomların kesirsel koordinatları ve $U_{izo}^*/U_{e\varsigma}$

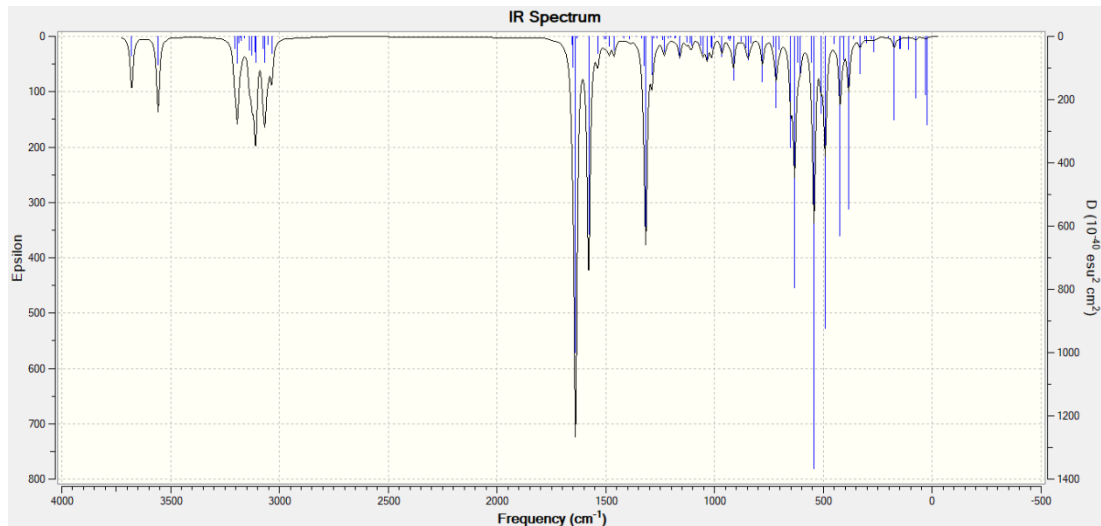
	x	y	z	$U_{izo}^*/U_{e\varsigma}$ (Å ²)
C1	0.4949 (14)	0.0575 (9)	0.3127 (4)	0.083 (3)
H1	0.505299	-0.007816	0.298828	0.100*
C2	0.3483 (16)	0.0957 (12)	0.3115 (6)	0.096 (4)
H2	0.262896	0.057089	0.297063	0.115*
C3	0.3347 (17)	0.1900 (13)	0.3320 (5)	0.105 (4)
H3	0.237737	0.216179	0.331522	0.126*
C4	0.457 (2)	0.2488 (10)	0.3534 (5)	0.109 (5)
H4	0.443874	0.313830	0.367105	0.130*
C5	0.6046 (16)	0.2093 (10)	0.3543 (5)	0.089 (3)
H5A	0.689156	0.248409	0.369063	0.107*
C6	0.6245 (13)	0.1117 (8)	0.3333 (4)	0.067 (3)
C7	0.7856 (12)	0.0719 (7)	0.3344 (4)	0.067 (3)
C8	0.8544 (15)	0.1257 (11)	0.2899 (6)	0.105 (4)
H8A	0.792908	0.112706	0.254249	0.157*
H8B	0.955467	0.100335	0.290397	0.157*
H8C	0.858295	0.197979	0.296919	0.157*
C9	0.8057 (13)	-0.0447 (7)	0.3343 (4)	0.077 (3)
H9C	0.838383	-0.070650	0.301250	0.093*
H9D	0.717916	-0.082144	0.341808	0.093*
C10	0.8874 (13)	0.0751 (8)	0.3927 (5)	0.083 (3)
H10C	0.970360	0.123832	0.395826	0.100*
H10D	0.830865	0.083840	0.422697	0.100*
C11	0.9356 (11)	-0.0358 (8)	0.3849 (4)	0.073 (3)
H11A	1.035492	-0.038903	0.373766	0.087*
C12	0.9285 (9)	-0.1049 (7)	0.4331 (4)	0.054 (2)
C13	1.0125 (10)	-0.0728 (8)	0.4872 (4)	0.069 (3)
H13A	0.942755	-0.042878	0.508870	0.083*
H13B	1.087042	-0.021345	0.482266	0.083*
C14	0.9432 (11)	-0.2563 (7)	0.5118 (4)	0.058 (2)
N1	0.8496 (8)	-0.1871 (5)	0.4249 (3)	0.0573 (18)
N2	N2 0.8336 (8)	-0.2480 (5)	0.4707 (3)	0.0607 (19)
N3	N3 0.9355 (10)	-0.3291 (7)	0.5500 (3)	0.091 (3)
H3A	H3A 0.857731	-0.368908	0.546499	0.109*
H3B	H3B 1.008300	-0.335747	0.577954	0.109*
S1	1.1066 (3)	-0.1808 (2)	0.52347 (12)	0.0816 (8)

4.1.2. C₁₄H₁₇N₃S (I) Kristalinin IR Spektrumu

C₁₄H₁₇N₃S (I) kristalinin titreşim frekans değerleri hesaplanmadan önce optimize edilmiştir. Daha sonra optimize edilmiş moleküler geometri kullanılarak titreşim frekans değerleri teorik olarak hesaplanmış ve FT-IR spektrumları elde edilmiştir. Teorik hesaplamalar yapılırken Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi ve B3LYP karma fonksiyoneli kullanılmış ve baz seti olarak 6-31G (d, p) seçilmiştir. Teorik olarak hesaplanan titreşim frekans değerleri ve IR spektrumu, deneysel değerler ve spektrum ile karşılaştırılmıştır. Teorik ve deneysel IR spektrumları sırasıyla Şekil 4.6 ve Şekil 4.7’de gösterilmiştir.

Aromatik bileşiklerde (benzen ve türevleri) asimetrik C—H gerilme titreşimleri genellikle 3100-3000 cm⁻¹ (Socrates, 2004) aralığında izlenmektedir. C₁₄H₁₇N₃S (I) bileşiği için aromatik C—H gerilme titreşimleri, deneysel olarak FT-IR spektrumunda 3123-3049 cm⁻¹ aralığında gözlenirken bu değerler B3LYP/6-31G (d, p) baz seti için 3079-3049 cm⁻¹ aralığında izlenmiştir.

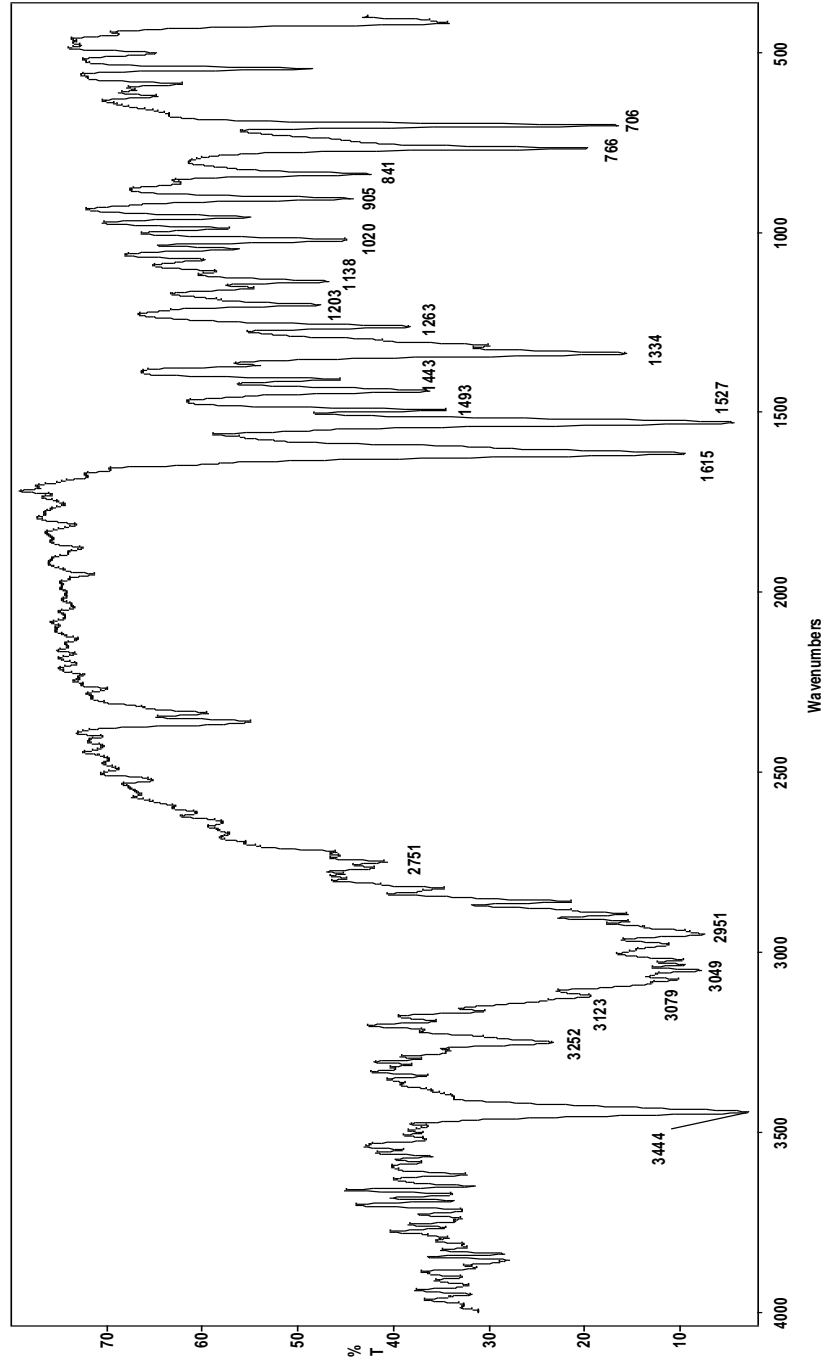
N—H gerilme titreşimleri 3300–3500 cm⁻¹ aralığında görülmektedir (Bellamy, 1980). N—H grubu içeren (hetero) aromatik bileşikler için bu soğurma frekansı 3220–3500 cm⁻¹ aralığında gözlenmektedir (Socrates, 2004; Dollish, et al., 1997). C₁₄H₁₇N₃S (I) bileşiği için N—H gerilme titreşimleri, deneysel olarak FT-IR spektrumunda 3262 ve 3444 cm⁻¹ gözlenirken bu değerler B3LYP/6-31G (d, p) baz seti için 3417 ve 3533 cm⁻¹ olarak kaydedilmiştir.



Şekil 4.6. C₁₄H₁₇N₃S (I) kristalinin IR spektrumu (teorik)

Siklobütan halkasına ait simetrik ve asimetrik C—H₂ titreşim modları genellikle 2900-3100 cm⁻¹ aralığında görülmektedir. C—H₂ titreşim modları deneysel olarak 2951 cm⁻¹, teorik olarak 2953 cm⁻¹ izlenmiştir.

Tiyadiyazin halkasındaki C=N gerilme titreşim modları deneysel olarak 1616 ve 1527 cm⁻¹, B3LYP/6-31G (d, p) baz seti için 1587 ve 1517 cm⁻¹ olarak, C—S gerilme titreşim modları ise deneysel olarak 766 cm⁻¹, teorik olarak 729 cm⁻¹ gözlenmiştir.

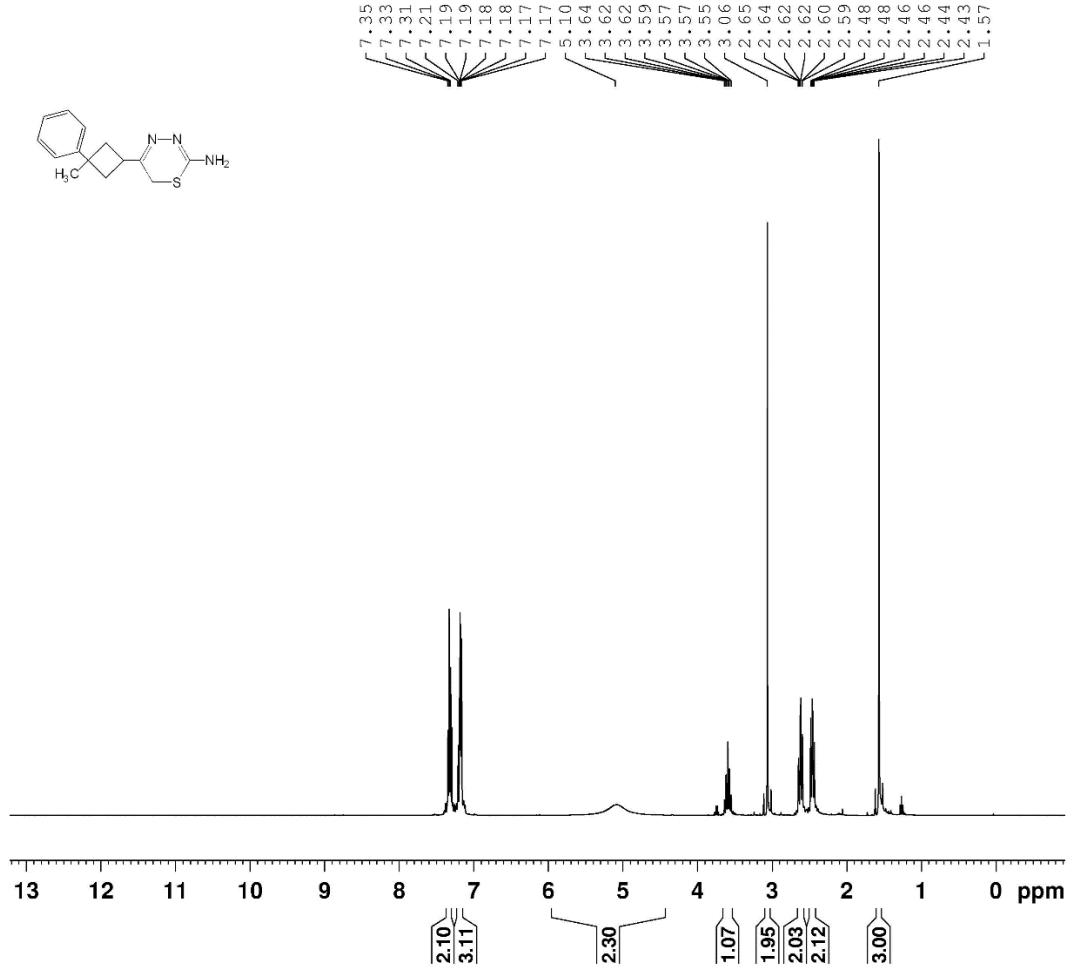


Şekil 4.7. C₁₄H₁₇N₃S (I) kristalinin IR spektrumu (deneysel)

4.1.3. C₁₄H₁₇N₃S (I) Kristalinin NMR Spektrumu

C₁₄H₁₇N₃S (I) kristalinin ¹H-NMR ve ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri hesaplanmadan önce optimize edilmiştir. Daha sonra optimize edilmiş moleküler geometri kullanılarak kimyasal kayma değerleri teorik olarak hesaplanmış ve NMR spektrumları ayrı ayrı elde edilmiştir. Teorik olarak hesaplanan kimyasal kayma değerleri ve NMR spektrumları, deneysel olarak elde edilen kimyasal kayma değerleri ve NMR spektrumları ile karşılaştırılmıştır. C₁₄H₁₇N₃S (I) kristalinin ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları sırasıyla Şekil 4.8 ve Şekil 4.9’da verilmiştir.

Fenil halkasındaki protonların ortalama 7.00 ppm’de pik yaptığı bilinmektedir. C₁₄H₁₇N₃S (I) kristalinin ¹H-NMR spektrumuna bakıldığında, fenil halkasının meta-konumundaki H2 ve H4, para- konumundaki H3 protonlarına ait pikler ortalama 7.19 ppm ve orto- konumundaki H1 ve H5 protonlarına ait pikler ortalama 7.33 ppm olarak kaydedilirken, B3LYP/6-31G (d, p) baz seti için ortalamalar sırasıyla 5.82 ve 5.79 ppm olarak hesaplanmıştır.



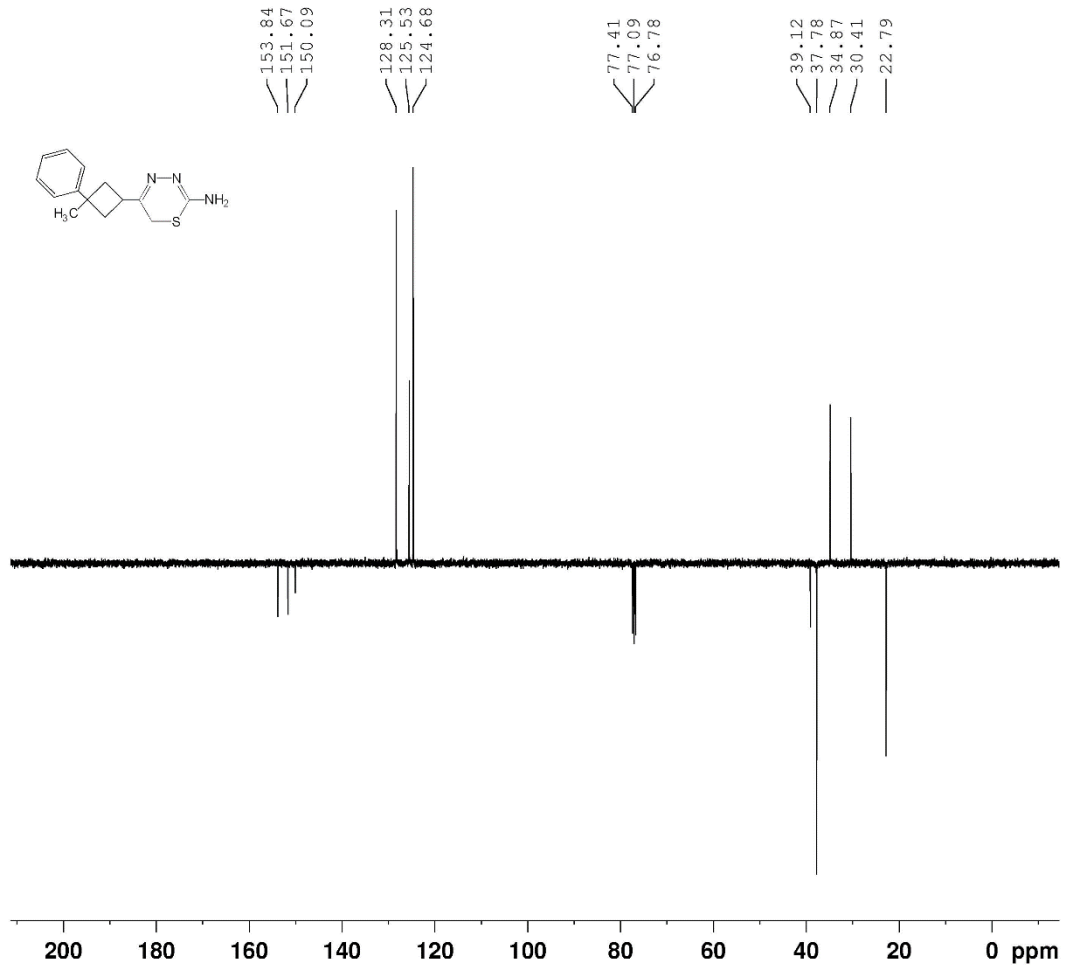
Şekil 4.8. C₁₄H₁₇N₃S (I) kristalinin ¹H-NMR spektrumu

Siklobütan halkasındaki C9 ve C10 atomlarına bağlı olan hidrojen atomlarına ait pikler 2.43-2.65 ppm aralığında kaydedilirken yine siklobütan halkasına bağlı metildeki protonlara ait pikler 1.57 ppm değerinde gözlemlenmiştir.

C₁₄H₁₇N₃S (I) kristalinin ¹³C-NMR spektrumuna bakıldığında; fenil halkasının meta- konumundaki C2 ve C4 atomlarına ait pikler sırasıyla 124.04 ve 120.83 ppm, orto- konumundaki C1 ve C5 atomlarına ait pikler sırasıyla 121.16 ve 121.26 ppm, para- konumundaki C3 atomuna ait pik 115.07 ppm olarak görülmüştür.

Siklobütan halkasındaki C9, C10 ve C11 atomlarına ait pikler sırasıyla 25.77, 30.18 ve 30.98 ppm olarak, C7 atomuna bağlı metildeki C8 atomuna ait kimyasal kayma değeri ise 14.23 ppm olarak kaydedildi.

Tiyadiyazin halkasındaki C12, C13 ve C14 atomlarının kimyasal kayma değerleri ise sırasıyla 151.27, 17.72 ve 147.13 ppm olarak izlenmiştir.

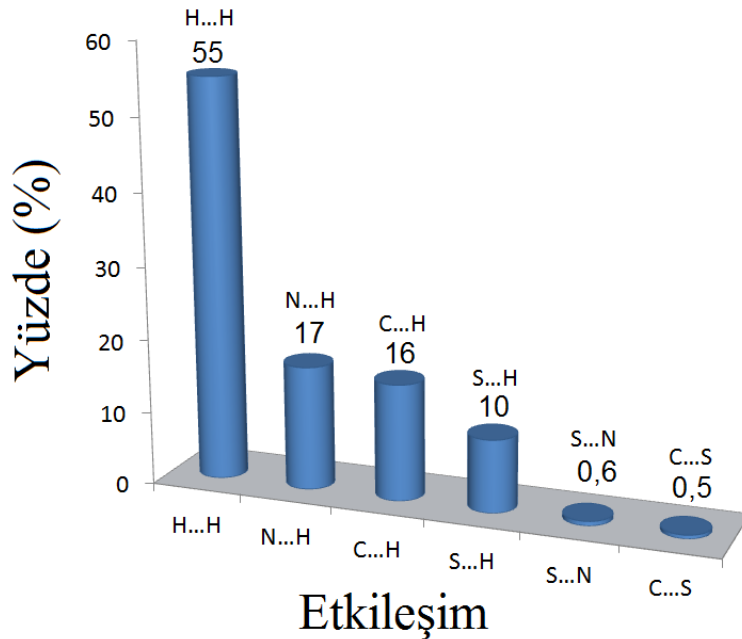


Şekil 4.9. C₁₄H₁₇N₃S (I) kristalinin ¹³C-NMR spektrumu

4.1.4. C₁₄H₁₇N₃S (I) Kristalinin Hirshfeld Yüzey Analizi

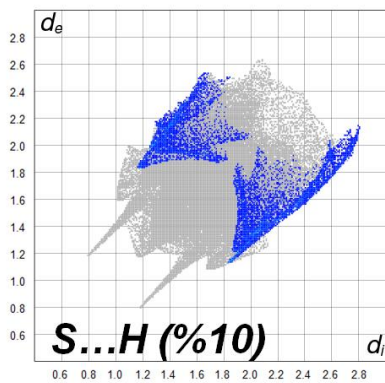
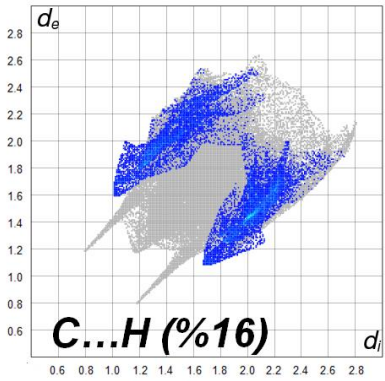
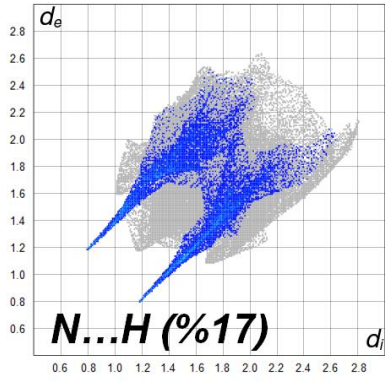
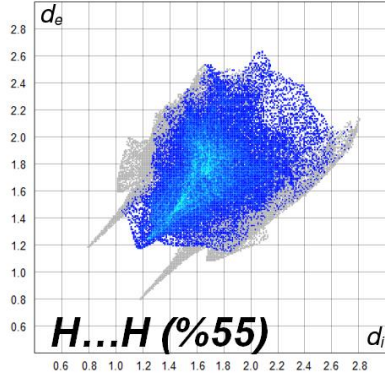
C₁₄H₁₇N₃S (I) kristalinin Hirshfeld yüzey analizi CrystalExplorer 17.5 programı kullanılarak gerçekleştirilmiş ve kristal için Hirshfeld yüzeyi (d_{norm}) oluşturulmuştur. Bu yüzeyler 3 boyutlu olarak kırmızı ve mavi renk skalasında elde edilmiştir. Hirshfeld yüzeyinde (d_{norm}) koyu kırmızı noktalar açık kırmızı noktalara göre daha kuvvetli hidrojen bağlarını göstermektedir. Hirshfeld yüzeyi Tablo 4.2’de verilen C13—H13B \cdots N3ⁱ [simetri kodu; (i) x+1, y, z], N3—H3A \cdots N2ⁱⁱ [simetri kodu; (ii) x-1, y, z], N3ⁱⁱ—H3Aⁱⁱ \cdots N2 [simetri kodu; (ii) x-1, y, z] moleküller arası hidrojen bağlarını doğrular niteliktedir.

C₁₄H₁₇N₃S (I) kristali için yüzeyin içindeki en yakın çekirdeğe karşılık gelen uzaklığa karşılık (d_i), Hirshfeld yüzeyinden yüzeyin dışındaki en yakın çekirdeğe olan uzaklık (d_e) grafiği oluşturulmuştur. Grafikte gösterilen orijindeki keskin sivri uç H \cdots H etkileşimlerine aittir. H \cdots H etkileşimleri parmak izi çiziminin %55’ini oluşturur ve bu etkileşim çizime katkıda bulunan en büyük etkileşimdir. N \cdots H etkileşimleri %17’lik, C \cdots H etkileşimleri ise %16’lık katkı ile H \cdots H etkileşimlerinden sonra en önemli etkileşimlerdir. Parmak izi grafiğinde orijinin iki yanındaki sivri uçlar N \cdots H etkileşimlerine aittir. S \cdots H etkileşimleri ise %10 ile parmak izi grafiğindeki yerini almıştır. S \cdots N ve C \cdots S etkileşimleri ise sırasıyla %0.6 ve %0.5’tir. Kristalin atomlar arası etkileşim grafiği Şekil 4.10’da, parmak izi grafikleri ve Hirshfeld yüzeyleri Şekil 4.11’de verilmiştir.

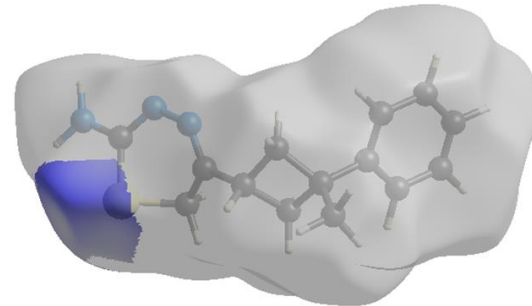
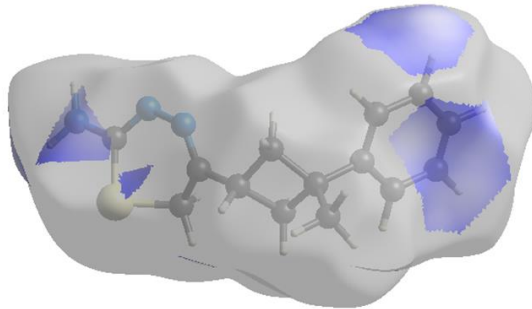
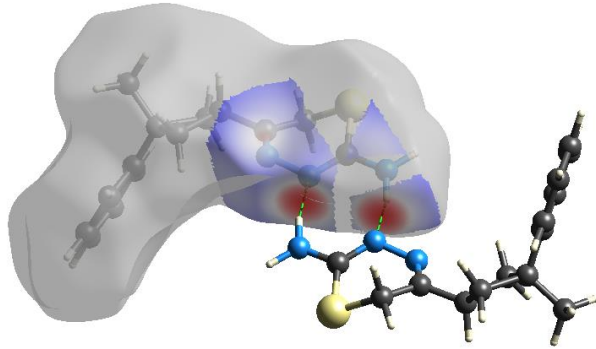
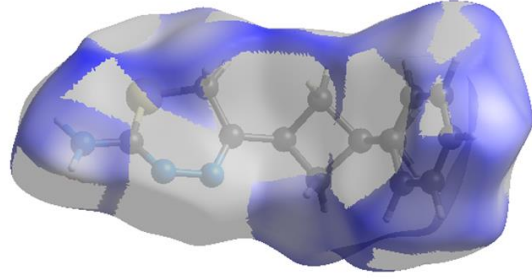


Şekil 4.10. C₁₄H₁₇N₃S (I) kristalinin atomlar arası etkileşim grafiği

Parmak izi grafikleri



d_{norm}



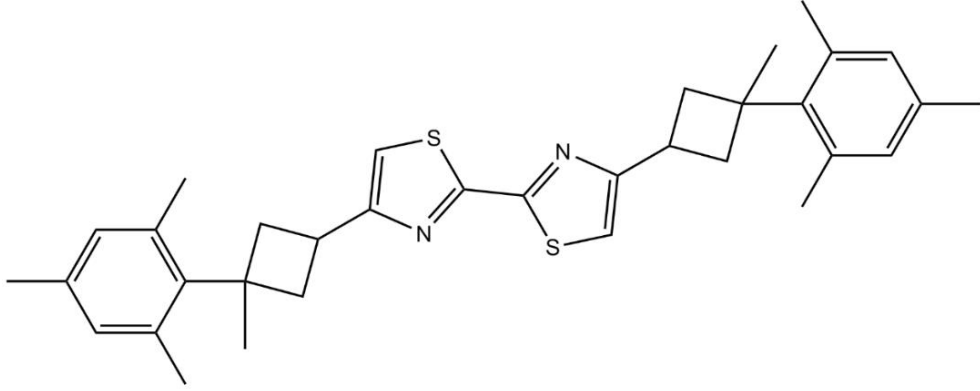
Şekil 4.11. $C_{14}H_{17}N_3S$ (I) kristalinin parmak izi grafikleri ve Hirshfeld yüzeyleri (d_{norm})

4.2. C₃₄H₄₀N₂S₂ (II) Kristalinin Deneysel ve Teorik Olarak İncelenmesi

Bu bölümde mesitilen, siklobütan ve tiyazol halkalarını içeren C₃₄H₄₀N₂S₂ (II) kristalinin elde edilen moleküler ve spektroskopik özellikleri, X-ışını kırınımı bulguları, titreşim frekans değerleri ile FT-IR spektrumu, kimyasal kayma değerleri ile ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları ve Hirshfeld yüzeyleri ile iki boyutlu parmak izi grafikleri incelenmiştir.

4.2.1. C₃₄H₄₀N₂S₂ (II) Kristalinin X-ışını Kırınımı Bulguları

C₃₄H₄₀N₂S₂ (II) kristalinin kimyasal diyagramı Şekil 4.12’de, %50 olasılıklı elipsoitlerle çizilmiş olan ORTEP-3 diyagramı ise Şekil 4.13’te verilmiştir. Kristalin CCDC numarası 1953656’dır.

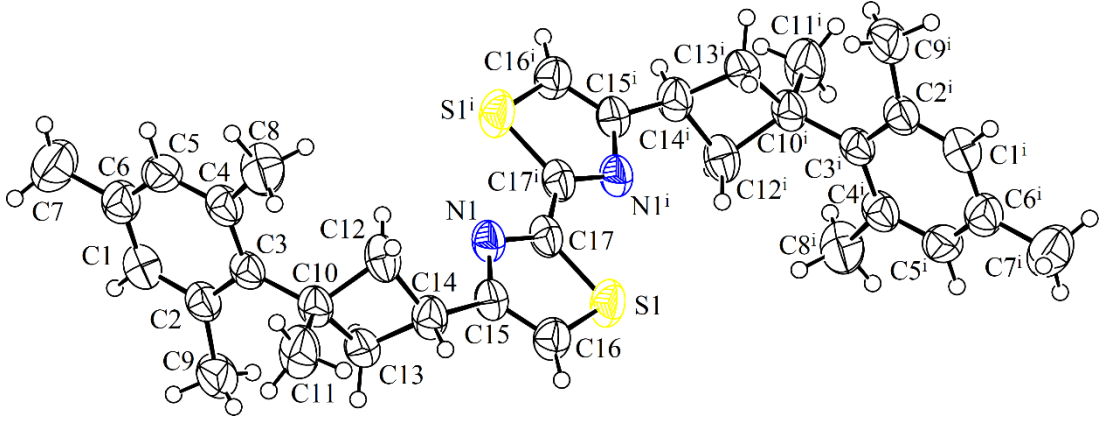


Şekil 4.12. C₃₄H₄₀N₂S₂ (II) kristalinin kimyasal diyagramı

Birim hücre parametrelerinden; eksen uzunlukları, angstrom cinsinden $a = 8.7847 (7)$, $b = 9.7800 (7)$, $c = 10.1924 (7)$ ve açı değerleri ise derece cinsinden $\alpha = 107.591 (6)$, $\beta = 93.610 (6)$ ve $\gamma = 113.432 (6)$ ’dir. Elde edilen eksen ve açı değerlerinden de anlaşılacağı üzere eksen uzunlukları da açı değerleri de birbirinden farklıdır. Dolayısıyla kristal sistemi triklinikdir. Uzay grubu $P\bar{1}$ (uzay grup numarası; 2) olan kristalin birim hücreindeki molekül sayısı ise 1’dir. Turuncu renge sahip ve kimyasal formülü C₃₄H₄₀N₂S₂ olan kristalin formül ağırlığı 540.80 a.k.b.’dir. Ayrıca kristal boyutları mm cinsinden $0.55 \times 0.35 \times 0.10$ olan kristalin birim hücre hacmi Å³ cinsinden 748.91 (10)’dir.

En küçük kareler yöntemi ile yapılan arıtım işlemleri sonucunda elde edilen ağırlıksız güvenilirlik faktörünü ifade eden R değeri 0.046, ağırlıklı güvenilirlik faktörünü ifade eden wR değeri ise 0.121’dir. Kırınım desenleri arasındaki uyumu ifade eden ve 1’e yakın olması beklenen GooF (S) parametresi ise 1.04 olarak elde

edilmiştir. Ölçülen yansıma, bağımsız yansıma ve gözlenen yansıma sayıları sırasıyla; 10765, 2935 ve 2165'tir. Kristale ait veriler ile veri toplama ve arıtım parametrelerini içeren bilgiler, Tablo 4.7'de ayrıca gösterilmiştir.



Şekil 4.13. $C_{34}H_{40}N_2S_2$ (II) kristalinin ORTEP-3 diyagramı

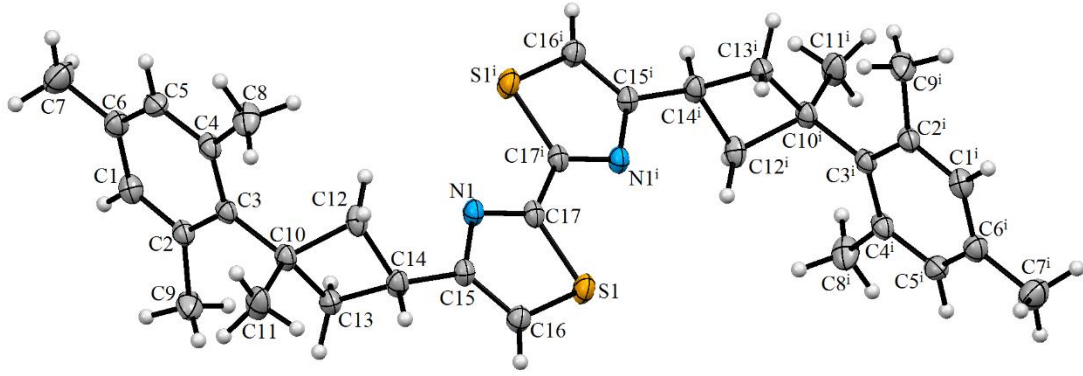
$C_{34}H_{40}N_2S_2$ (II) kristalinde; mesitilen halkaları (C1-C2-C3-C4-C5-C6), (C1ⁱ-C2ⁱ-C3ⁱ-C4ⁱ-C5ⁱ-C6ⁱ), siklobütan halkaları (C10-C13-C14-C12), (C10ⁱ-C13ⁱ-C14ⁱ-C12ⁱ) ve tiyazol halkaları (C15-C16-S1-C17-N1), (C15ⁱ-C16ⁱ-S1ⁱ-C17ⁱ-N1ⁱ) mevcuttur. Siklobütan halkaları, mesitilen halkalarına C3 ve C3ⁱ atomları ile, tiyazol halkalarına ise C15 ve C15ⁱ atomları ile bağlanmıştır. Mesitilen halkası ile siklobütan halkasının düzlemleri arasındaki dihedral açı $36.427 (0.075)^\circ$, mesitilen halkası ile tiyazol halkasının düzlemleri arasındaki dihedral açı $89.716 (0.076)^\circ$ ve siklobütan halkası ile tiyazol halkasının düzlemleri arasındaki dihedral açı ise $74.736 (0.110)^\circ$ dir.

Kelebek konformasyonuna sahip olan siklobütan halkasında bulunan karbon atomları arasındaki bağ uzunlukları, ortalama 1.555 \AA 'dur. Siklobütan halkasını oluşturan dört karbonun her bir üçlü seçimi tarafından oluşturulan bağ açıları ise 88° 'dir (Solomons and Fryhle, 2002). $C_{34}H_{40}N_2S_2$ (II) kristalindeki değerleri ise; karbon atomları arasındaki bağ uzunluklarının ortalama değeri 1.545 \AA , üçlü karbon atomları arasındaki bağ açılarının ortalama değeri ise 88.16° 'dir. Bu değerler, literatürdeki değerler ile uyumlu olduğunu göstermektedir. Ayrıca $C_{34}H_{40}N_2S_2$ (II) kristalindeki siklobütan halkalarını oluşturan karbon atomları arasındaki torsiyon açıları ise $20.14 (16)^\circ$ 'dir.

$C_{34}H_{40}N_2S_2$ (II) kristalinin Mercury diyagramı Şekil 4.14'te, üç boyutlu uzayda paketlenmesi ise Şekil 4.15'te gösterilmiştir.

Tablo 4.7. C₃₄H₄₀N₂S₂ (II) kristaline ait veriler, veri toplama ve arıtım bilgileri

Kristale ait Veriler	
CCDC Numarası	1953656
Renk	Turuncu
Kimyasal Formül	C ₃₄ H ₄₀ N ₂ S ₂
Formül Ağırlığı (a.k.b.)	540.80
Kristal Sistemi	Triklinik
Uzay Grubu	P $\bar{1}$ (No:2)
Z	1
F(000)	290
Sıcaklık (K)	296
a (Å), b (Å), c (Å)	8.7847 (7), 9.7800 (7), 10.1924 (7)
α (°), β (°), γ (°)	107.591 (6), 93.610 (6), 113.432 (6)
Kristal Boyutları (mm)	0.55 × 0.35 × 0.10
Birim Hücresinin Hacmi, V (Å ³)	748.91 (10)
Soğurma Katsayısı, μ (mm ⁻¹)	0.20
Hesaplanan Yoğunluk (Mg/m ³)	1.199
Veri Toplama	
Difraktometre	STOE IPDS 2
X-Işını	Mo K α
Dalgaboyu (Å)	$\lambda = 0.71073$
Veri Toplama Aralığı θ (°)	2.1 - 28.5
Dizin Aralıkları (h, k, l)	$h = -10 \rightarrow 10, k = -12 \rightarrow 12, l = -12 \rightarrow 12$
Veri Toplama Yöntemi	ω (döndürme yöntemi) taraması
Ölçülen Yansıma Sayısı	10765
Bağımsız Yansıma Sayısı	2935
Gözlenen Yansıma Sayısı [$I > 2\sigma(I)$]	2165
Soğurma Düzeltmesi	Entegrasyon
T_{\min}, T_{\max}	$T_{\min} = 0.909, T_{\max} = 0.979$
R_{int}	0.071
Arıtım Bilgileri	
Arıtım Yöntemi	F ² 'de en küçük kareler yöntemi
Parametre Sayısı	176
$\Delta\rho_{\min}, \Delta\rho_{\max}$ (e/Å ³)	$\Delta\rho_{\min} = -0.20, \Delta\rho_{\max} = 0.19$
Goof = S	1.04
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.046
wR(F ²)	0.121



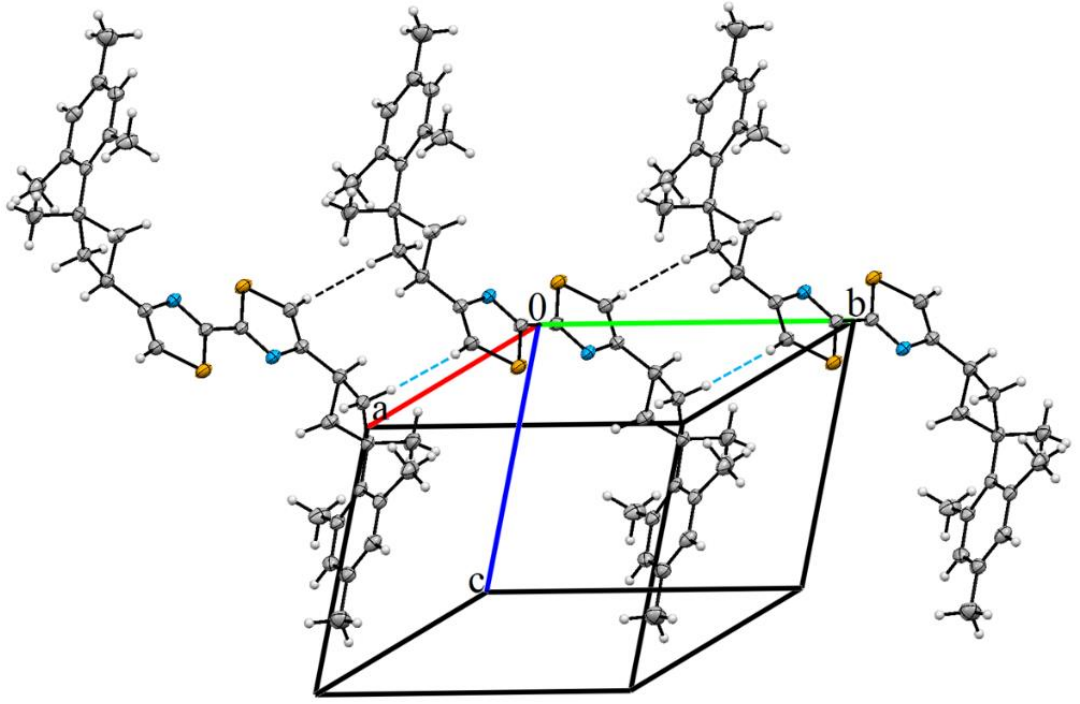
Şekil 4.14. $C_{34}H_{40}N_2S_2$ (II) kristalinin Mercury diyagramı

$C_{34}H_{40}N_2S_2$ (II) kristali 6-31G (d, p) baz seti seçilerek ve DFT/B3LYP yöntemi kullanılarak optimize edilmiş ve X-ışını kırınımı yöntemi ile elde edilen bağ uzunluklarının, bağ açılarının ve torsiyon açılarının değerleri ile karşılaştırılmıştır.

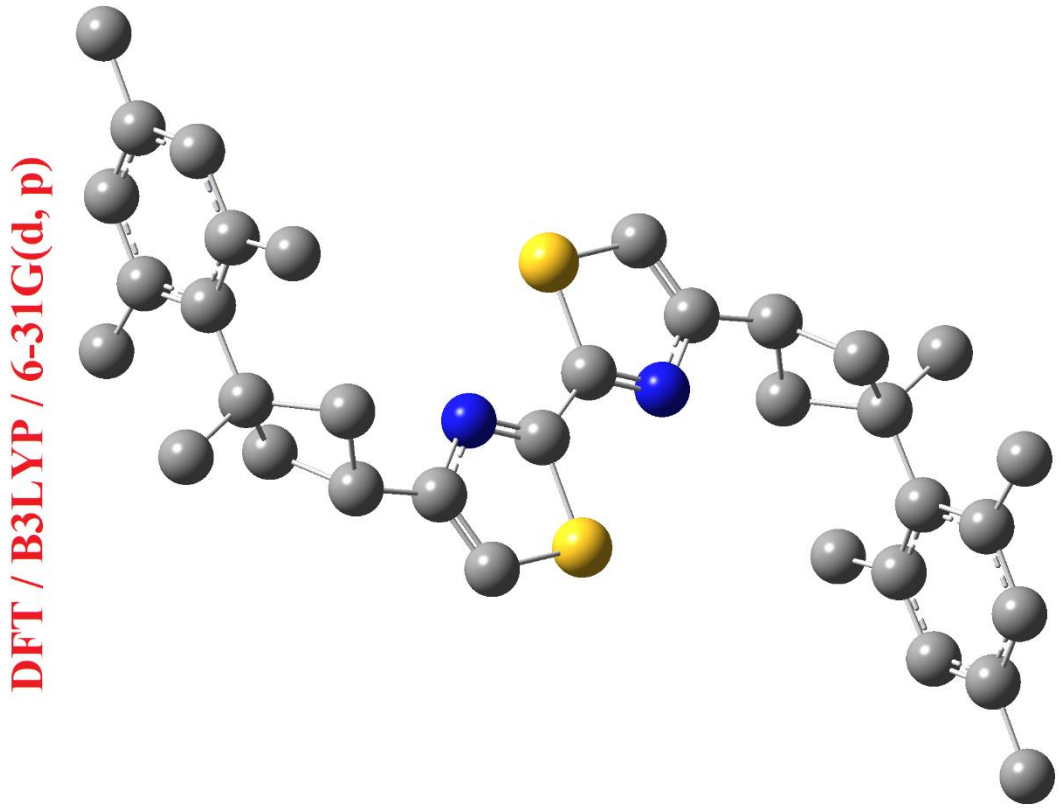
Optimize edilen kristalin moleküler diyagramı Şekil 4.15'te, bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açılarının karşılaştırılması da Tablo 4.8 ve Tablo 4.9'da verilmiştir. Tablodan da anlaşılacağı üzere XRD ve DFT/B3LYP yöntemleri ile elde edilen veriler birbiriyle uyumludur.

Kristaldeki siklobütan halkalarının (C_{10} - C_{13} - C_{14} - C_{12} ve C_{10}^i - C_{13}^i - C_{14}^i - C_{12}^i) karbon atomları arasındaki bağ uzunluklarının ortalama değeri 1.561 Å, üçlü karbon atomları arasındaki bağ açılarının ortalama değeri ise 88.35°'dir. Bu değerler, literatürdeki değerler ile (1.555 Å, 88°) uyumlu olduğunu göstermektedir.

Ayrıca $C_{34}H_{40}N_2S_2$ (II) kristalindeki siklobütan halkalarını oluşturan (C_{10} - C_{13} - C_{14} - C_{12} ve C_{10}^i - C_{13}^i - C_{14}^i - C_{12}^i) karbon atomları arasındaki torsiyon açıları ise 19.2°'dir.



Şekil 4.15. $C_{34}H_{40}N_2S_2$ (II) kristalinin üç boyutlu uzayda paketlenmesi



Şekil 4.16. $C_{34}H_{40}N_2S_2$ (II) kristalinin optimize edilmiş moleküler diyagramı

$C_{34}H_{40}N_2S_2$ (II) kristaline ait bağ uzunlukları ve bağ açıları Tablo 4.8’de, torsiyon açıları Tablo 4.9’da, atomların yer değiştirme parametreleri Tablo 4.10’da, atomların kesirsel koordinatları ile izotropik veya eşdeğer izotropik yer değiştirme parametreleri (\AA^2) ise Tablo 4.11’de gösterilmiştir.

Tablo 4.8. $C_{34}H_{40}N_2S_2$ (II) kristaline ait bağ uzunlukları ve bağ açıları

Bağ uzunlukları (\AA)	XRD	DFT/B3LYP
S1—C16	1.702 (2)	1.732
S1—C17	1.723 (2)	1.758
N1—C17	1.304 (2)	1.307
N1—C15	1.372 (3)	1.377
C15—C16	1.353 (3)	1.372
C15—C14	1.492 (3)	1.496
C3—C4	1.407 (3)	1.418
C3—C10	1.520 (3)	1.534
C12—C14	1.535 (3)	1.551
C12—C10	1.556 (3)	1.571
C10—C11	1.536 (3)	1.542
C10—C13	1.560 (3)	1.571
C17—C17 ⁱ	1.446 (4)	1.451
C14—C13	1.527 (3)	1.551
C6—C7	1.504 (3)	1.510
Bağ Açıları ($^\circ$)	XRD	DFT/B3LYP
C16—S1—C17	88.64 (10)	88.1
C17—N1—C15	110.79 (17)	111.7
C16—C15—N1	114.39 (17)	114.4
C16—C15—C14	125.5 (2)	126.0
N1—C15—C14	120.03 (18)	119.6
C4—C3—C10	120.88 (17)	121.0
C2—C3—C10	121.71 (18)	120.9
C14—C12—C10	89.67 (16)	89.9
C3—C10—C13	117.64 (17)	118.3
C12—C10—C13	85.64 (14)	86.1
N1—C17—C17 ⁱ	123.9 (2)	124.3
N1—C17—S1	114.87 (16)	114.7
C17 ⁱ —C17—S1	121.21 (19)	121.0
C15—C14—C13	120.65 (19)	118.5
C13—C14—C12	87.49 (15)	87.5
C1—C2—C3	120.17 (19)	119.9
C15—C16—S1	111.31 (17)	111.2
C14—C13—C10	89.82 (16)	89.9

Tablo 4.9. C₃₄H₄₀N₂S₂ (II) kristaline ait torsiyon açıları

Torsiyon Açılıarı (°)	XRD	DFT/B3LYP
C17—N1—C15—C16	-0.10 (3)	-0.005
C17—N1—C15—C14	-177.55 (18)	-179.9
C4—C3—C10—C13	-45.00 (2)	-44.8
C14—C12—C10—C11	-91.10 (2)	92.1
C14—C12—C10—C13	20.14 (16)	19.2
C15—N1—C17—C17i	179.60 (2)	179.9
C15—N1—C17—S1	0.30 (2)	0.02
C16—S1—C17—N1	-0.37 (17)	-0.02
C16—S1—C17—C17i	-179.60 (2)	-179.9
C16—C15—C14—C13	150.80 (2)	127.7
C10—C12—C14—C15	-144.16 (19)	-140.6
C6—C5—C4—C3	0.60 (3)	1.0
N1—C15—C16—S1	-0.20 (2)	-0.01
C17—S1—C16—C15	0.31 (17)	0.02

Tablo 4.10. C₃₄H₄₀N₂S₂ (II) kristalindeki atomların yer değiştirme parametreleri

	U ¹¹ (Å ²)	U ²² (Å ²)	U ³³ (Å ²)	U ¹² (Å ²)	U ¹³ (Å ²)	U ²³ (Å ²)
S1	0.0882 (4)	0.0513 (3)	0.0484 (3)	0.0263 (3)	0.0073 (3)	0.0016 (2)
N1	0.0596 (10)	0.0397 (8)	0.0482 (9)	0.0172 (7)	0.0034 (7)	0.0045 (7)
C15	0.0544 (11)	0.0421 (10)	0.0493 (8)	0.0179 (9)	0.0019 (9)	0.0087 (8)
C3	0.0484 (10)	0.0333 (9)	0.0547 (9)	0.0139 (8)	0.0079 (8)	0.0078 (8)
C12	0.0545 (12)	0.0482 (11)	0.0553 (8)	0.0113 (9)	0.0099 (9)	0.0076 (9)
C10	0.0607 (12)	0.0353 (9)	0.0542 (9)	0.0162 (9)	0.0050 (9)	0.0090 (8)
C5	0.0624 (13)	0.0558 (12)	0.0630 (9)	0.0190 (10)	0.0230 (11)	0.0120 (10)
C17	0.0517 (11)	0.0417 (9)	0.0512 (7)	0.0172 (8)	0.0014 (8)	0.0029 (8)
C14	0.0725 (13)	0.0406 (10)	0.0523 (9)	0.0187 (10)	0.0028 (10)	0.0116 (9)
C4	0.0494 (11)	0.0444 (10)	0.0641 (9)	0.0183 (9)	0.0082 (9)	0.0044 (9)
C2	0.0486 (11)	0.0458 (10)	0.0571 (9)	0.0154 (9)	0.0058 (9)	0.0079 (9)
C6	0.0723 (15)	0.0516 (12)	0.0579 (8)	0.0205 (11)	0.0085 (11)	0.0165 (10)
C16	0.0691 (13)	0.0525 (12)	0.0518 (9)	0.0242 (10)	0.0080 (10)	0.0143 (9)
C13	0.0602 (12)	0.0465 (10)	0.0620 (9)	0.0266 (10)	-0.0027 (9)	0.0040 (9)
C1	0.0563 (12)	0.0547 (12)	0.0652 (9)	0.0221 (10)	0.0011 (10)	0.0133 (10)
C9	0.0488 (12)	0.0961 (19)	0.0744 (7)	0.0224 (13)	0.0087 (11)	0.0059 (14)
C11	0.122 (2)	0.0412 (11)	0.0669 (9)	0.0217 (13)	0.0045 (14)	0.0136 (11)
C8	0.0676 (15)	0.0867 (17)	0.0831 (8)	0.0457 (14)	0.0104 (13)	0.0007 (14)
C7	0.119 (2)	0.105 (2)	0.0657 (9)	0.0474 (19)	0.0202 (16)	0.0317 (16)

Tablo 4.11. C₃₄H₄₀N₂S₂ (II) kristalindeki atomların kesirsel koordinatları ve $U_{izo}^*/U_{eş}$

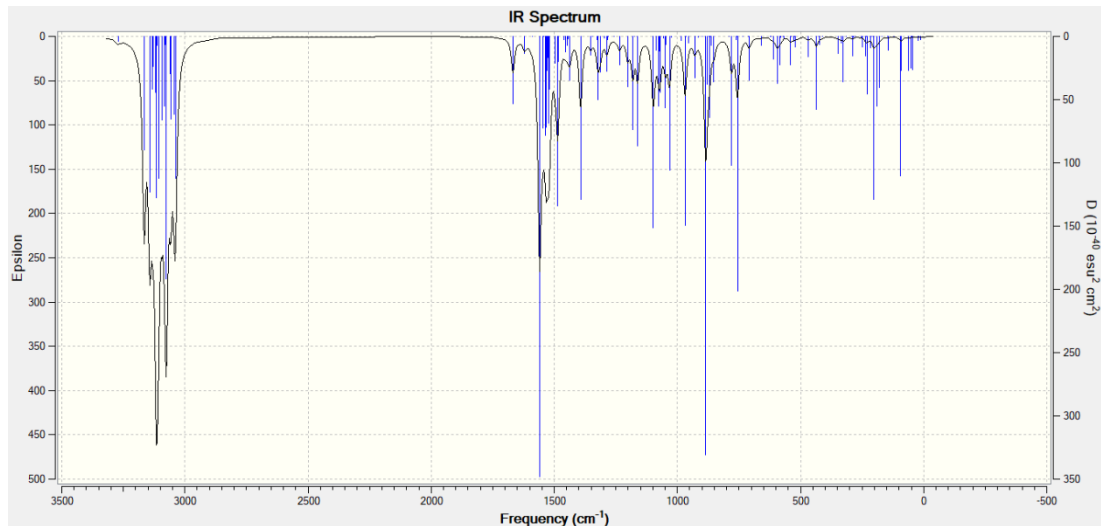
	x	y	z	$U_{izo}^*/U_{eş}$ (Å ²)
S1	0.06474 (8)	0.06834 (7)	-0.18177 (6)	0.0685 (2)
N1	0.0811 (2)	0.21458 (18)	0.07758 (17)	0.0540 (4)
C15	0.1433 (2)	0.3289 (2)	0.0181 (2)	0.0521 (5)
C3	0.3608 (2)	0.7098 (2)	0.4725 (2)	0.0490 (4)
C12	0.3821 (3)	0.5792 (2)	0.2096 (2)	0.0593 (5)
H12A	0.476468	0.641063	0.175393	0.071*
H12B	0.406824	0.505309	0.242245	0.071*
C10	0.3168 (3)	0.6824 (2)	0.3172 (2)	0.0538 (5)
C5	0.2888 (3)	0.7467 (3)	0.7021 (2)	0.0646 (6)
H5	0.211059	0.754094	0.758449	0.078*
C17	0.0348 (2)	0.0726 (2)	-0.0154 (2)	0.0532 (5)
C14	0.2104 (3)	0.5011 (2)	0.1067 (2)	0.0590 (5)
H14	0.213378	0.563258	0.046567	0.071*
C4	0.2464 (2)	0.7231 (2)	0.5606 (2)	0.0574 (5)
C2	0.5200 (2)	0.7320 (2)	0.5357 (2)	0.0552 (5)
C6	0.4405 (3)	0.7595 (3)	0.7620 (2)	0.0639 (6)
C16	0.1431 (3)	0.2708 (2)	-0.1205 (2)	0.0600 (5)
H16	0.181005	0.333407	-0.175233	0.072*
C13	0.1356 (3)	0.5542 (2)	0.2329 (2)	0.0598 (5)
H13A	0.083635	0.472592	0.272855	0.072*
H13B	0.059220	0.599045	0.215263	0.072*
C1	0.5546 (3)	0.7537 (2)	0.6764 (2)	0.0621 (6)
H1	0.659575	0.765052	0.715076	0.075*
C9	0.6634 (3)	0.7414 (3)	0.4572 (3)	0.0827 (8)
H9A	0.646163	0.635588	0.402276	0.124*
H9B	0.769719	0.794980	0.523613	0.124*
H9C	0.664941	0.799644	0.396076	0.124*
C11	0.3585 (4)	0.8424 (3)	0.2981 (3)	0.0837 (8)
H11A	0.302940	0.896541	0.356266	0.126*
H11B	0.319542	0.823482	0.201254	0.126*
H11C	0.478901	0.907277	0.324733	0.126*
C8	0.0770 (3)	0.7175 (3)	0.5103 (3)	0.0828 (8)
H8A	0.092138	0.783987	0.454932	0.124*
H8B	0.032759	0.755299	0.590134	0.124*
H8C	-0.001214	0.609644	0.454051	0.124*
C7	0.4832 (4)	0.7832 (4)	0.9149 (3)	0.0966 (9)
H7B	0.395385	0.797708	0.960388	0.145*
H7A	0.589250	0.875904	0.959217	0.145*
H7C	0.492132	0.691215	0.922822	0.145*

4.2.2. C₃₄H₄₀N₂S₂ (II) Kristalinin IR Spektrumu

C₃₄H₄₀N₂S₂ (II) kristalinin titreşim frekans değerleri hesaplanmadan önce optimize edilmiştir. Daha sonra optimize edilmiş moleküler geometri kullanılarak titreşim frekans değerleri teorik olarak hesaplanmış ve FT-IR spektrumları elde edilmiştir. Teorik hesaplamalar yapılırken Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi ve B3LYP karma fonksiyoneli kullanılmış ve baz seti olarak 6-31G (d) seçilmiştir. Teorik olarak hesaplanan titreşim frekans değerleri ve IR spektrumu, deneysel değerler ve spektrum ile karşılaştırılmıştır. Teorik ve deneysel IR spektrumları sırasıyla Şekil 4.17 ve Şekil 4.18'de gösterilmiştir.

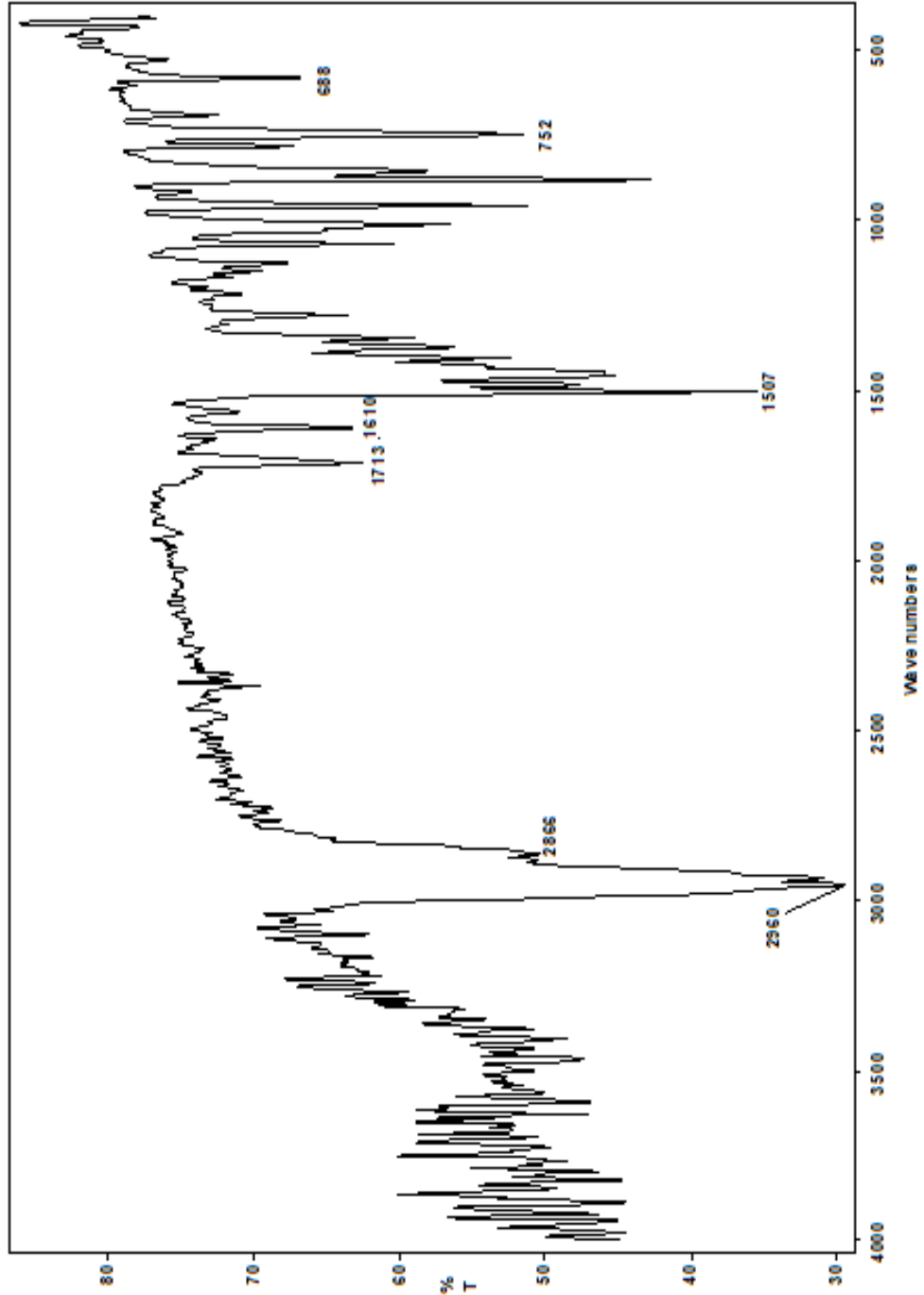
Aromatik organik bileşiklerde (benzen ve türevleri) asimetrik C—H gerilme titreşimleri genellikle 3100-3000 cm⁻¹ (Socrates, 2004) aralığında görülmektedir. C₃₄H₄₀N₂S₂ (II) bileşiği için simetrik C—H gerilme titreşimi 3164 cm⁻¹ olarak elde edilmiştir. Metil grubundaki C—H gerilme titreşimleri aromatik halkadaki C—H gerilme titreşimlerinden daha düşük düzeydedir. Metil grubundaki C—H₃ gerilme titreşimlerinin B3LYP/6-31G (d) baz seti için 3037 cm⁻¹ ve 3131 cm⁻¹ aralıklarında oldukları gözlenmiştir. Alifatik C—H₂ ve C—H₃ simetrik gerilmelerine ait değerler ise deneysel olarak sırasıyla 2960 cm⁻¹ ve 2866 cm⁻¹ olarak kaydedilmiştir.

Siklobütan halkasına ait simetrik ve asimetrik C—H₂ titreşim modları genellikle 2900-3100 cm⁻¹ aralığında görülmektedir. C₃₄H₄₀N₂S₂ (II) kristali için C—H₂ titreşim modları B3LYP/6-31G (d) baz seti için teorik olarak 2953 cm⁻¹ değerinde izlenmiştir.



Şekil 4.17. C₃₄H₄₀N₂S₂ (II) kristalinin IR spektrumu (teorik)

Tiyazol halkasına ait C=N gerilmesi FT-IR spektrumunda 1610 cm^{-1} 'de karakteristik güçlü bir pike sahiptir. B3LYP/6-31G (d) baz seti için ise tiyazol C=N gerilmesi 1589 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. Bu değerler literatür değerleri ile karşılaştırıldığında önemli derecede bir farkın olmadığı görülmüştür (Özdemir, vd., 2009). Yine, tiyazol halkası için C—S gerilme titreşim modları ise deneysel olarak 752 cm^{-1} , teorik olarak 749 cm^{-1} değerlerinde gözlenmiştir.



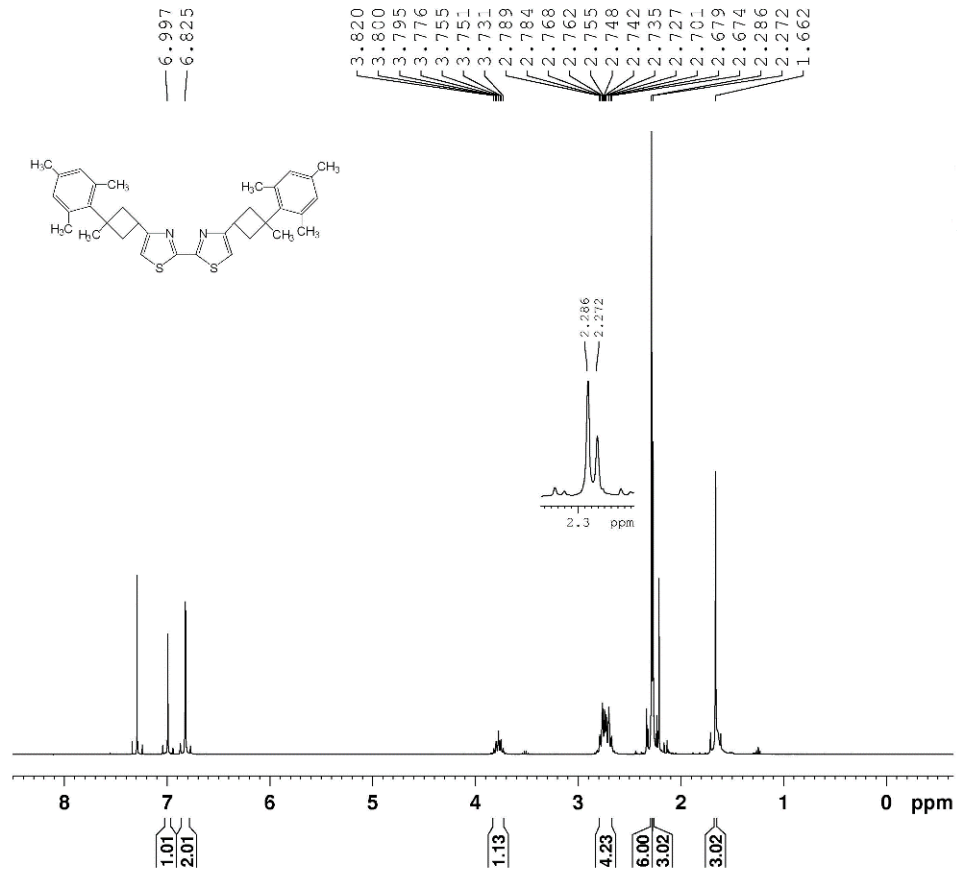
Şekil 4.18. C₃₄H₄₀N₂S₂ (II) kristalinin IR spektrumu (deneysel)

4.2.3. C₃₄H₄₀N₂S₂ (II) Kristalinin NMR Spektrumu

C₃₄H₄₀N₂S₂ (II) kristalinin ¹H-NMR ve ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri hesaplanmadan önce optimize edilmiştir. Daha sonra optimize edilmiş moleküler geometri kullanılarak kimyasal kayma değerleri teorik olarak hesaplanmış ve NMR spektrumları ayrı ayrı elde edilmiştir. Teorik olarak hesaplanan kimyasal kayma değerleri ve NMR spektrumları, deneysel olarak elde edilen kimyasal kayma değerleri ve NMR spektrumları ile karşılaştırılmıştır. C₃₄H₄₀N₂S₂ (II) kristalinin ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları sırasıyla Şekil 4.19 ve Şekil 4.20’de verilmiştir.

C₃₄H₄₀N₂S₂ (II) kristali için ¹H-NMR kimyasal kayma değerleri deneysel olarak 1.66 ppm ile 7.00 ppm aralığında gözlemlenirken, teorik olarak ise 1.82 ppm ile 7.08 ppm aralığında izlenmiştir.

Mesitilen halkalarındaki metil gruplarına bağlı hidrojen atomlarına ait pikler deneysel olarak ortalama 2.27 ppm olarak kaydedilmiştir. Mesitilen halkalarındaki diğer dört hidrojen atomuna ait piklerin deneysel olarak ortalama değerleri 6.82 ppm olarak gözlenmiştir.

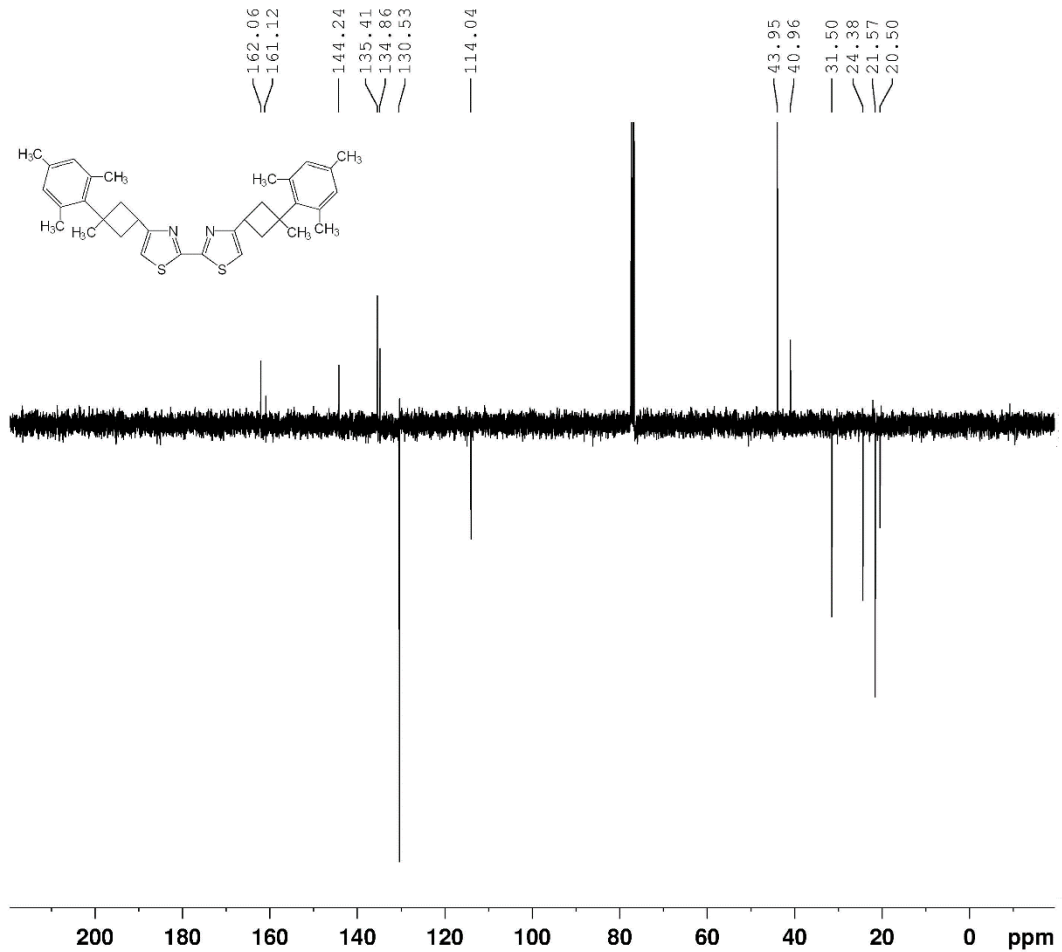


Şekil 4.19. C₃₄H₄₀N₂S₂ (II) kristalinin ¹H-NMR spektrumu

Bu protonların teorik değerleri ise sırasıyla ortalama 2.33 ppm ve 7.08 ppm'dir. Aromatik halkaların dışında kalan metil gruplarına bağlı toplam altı protonun ortalama pik değerleri ise 1.66 ppm olarak izlenmiştir. Siklobütan halkalarındaki CH₂ gruplarına bağlı sekiz hidrojenin kimyasal kayma değerleri 2.67 ppm ile 2.79 ppm aralığında izlenirken, C14 ve C14ⁱ atomlarına bağlı iki protonun kimyasal kayma değerleri ortalama 3.79 ppm olarak gözlenmiştir.

Tiyazol halkalarındaki C16 ve C16ⁱ atomlarına bağlı protonların ortalama pik değerleri ise 7.00 ppm olarak kaydedilmiştir.

C₃₄H₄₀N₂S₂ (II) kristalinin ¹³C-NMR spektrumuna bakıldığında ise; kimyasal kayma değerleri deneysel olarak 20.50 ppm ile 162.06 ppm aralığında gözlemlenmiştir. Teorik olarak ise 31.65 ppm ile 170.59 ppm aralığında izlenmiştir.



şekil 4.20. C₃₄H₄₀N₂S₂ (II) kristalinin ¹³C-NMR spektrumu

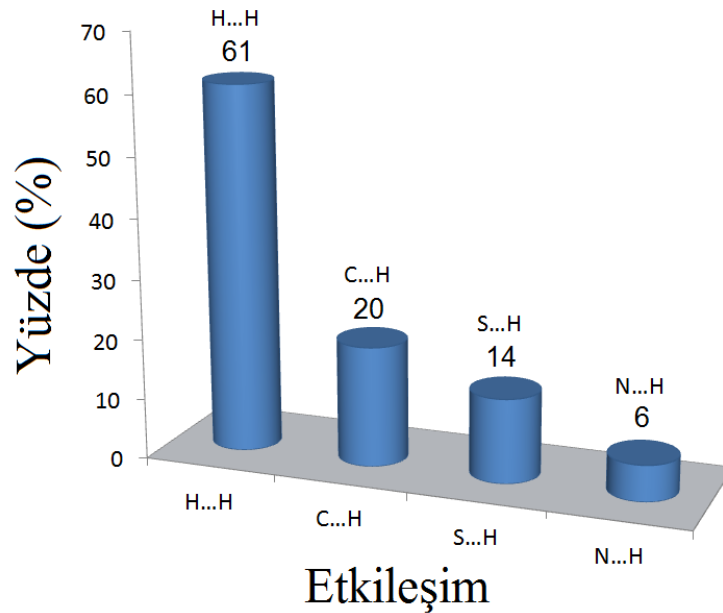
4.2.4. C₃₄H₄₀N₂S₂ (II) Kristalinin Hirshfeld Yüzey Analizi

C₃₄H₄₀N₂S₂ (II) kristalinin Hirshfeld yüzey analizi CrystalExplorer 17.5 programı kullanılarak gerçekleştirilmiş ve kristal için Hirshfeld yüzeyi (d_{norm}) oluşturulmuştur. Bu yüzeyler 3 boyutlu olarak kırmızı ve mavi renk skalasında elde edilmiştir.

C₃₄H₄₀N₂S₂ (II) kristali için yüzeyin içindeki en yakın çekirdeğe karşılık gelen uzaklığa karşılık (d_i), Hirshfeld yüzeyinden yüzeyin dışındaki en yakın çekirdeğe olan uzaklık (d_e) grafiği oluşturulmuştur. Elde edilen bu parmak izi grafiğinde gösterilen ve orta bölgeyi büyük ölçüde kaplayan H...H etkileşimleri, parmak izi çiziminin %61'ini oluşturmuş ve bu etkileşim, çizime katkıda bulunan en büyük etkileşim olmuştur.

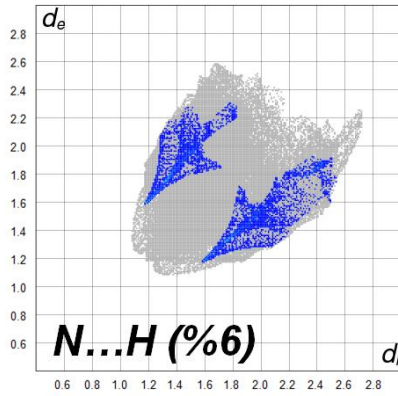
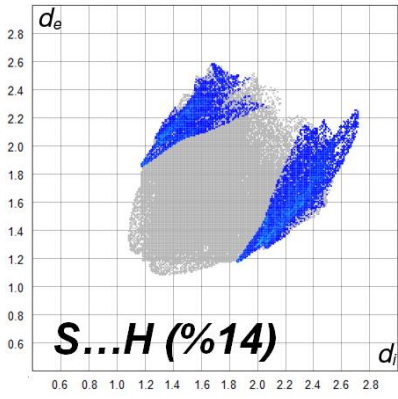
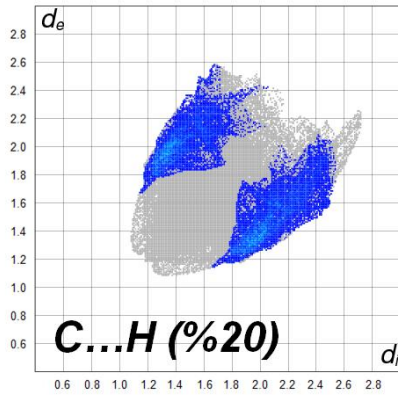
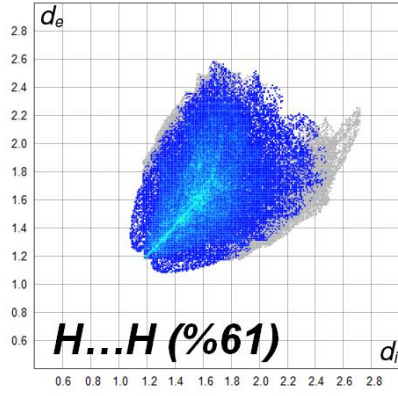
C...H etkileşimleri %20'lik, S...H etkileşimleri ise %14'lük katkı ile H...H etkileşimlerinden sonra en önemli etkileşimlerdir.

N...H etkileşimleri ise %6 ile parmak izi grafiğindeki yerini almıştır. Kristalin atomlar arası etkileşim grafiği Şekil 4.21'de, parmak izi grafikleri ve Hirshfeld yüzeyleri ise Şekil 4.22'de verilmiştir.

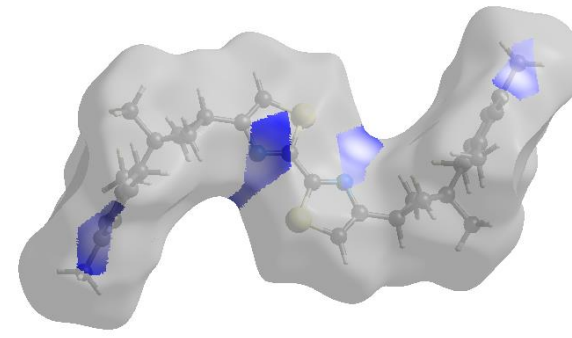
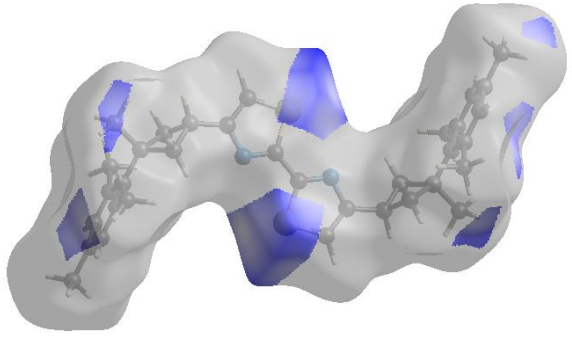
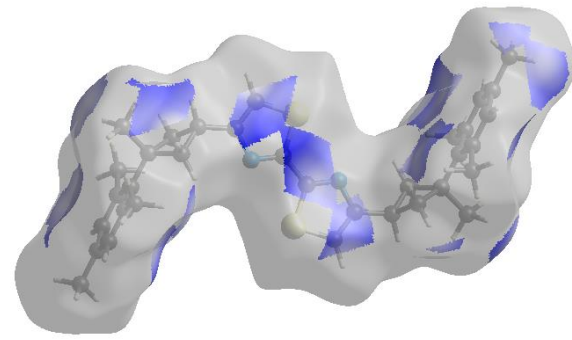
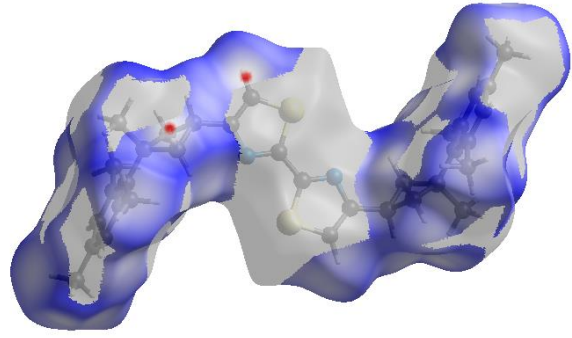


Şekil 4.21. C₃₄H₄₀N₂S₂ (II) kristalinin atomlar arası etkileşim grafiği

Parmak izi grafikleri



d_{norm}



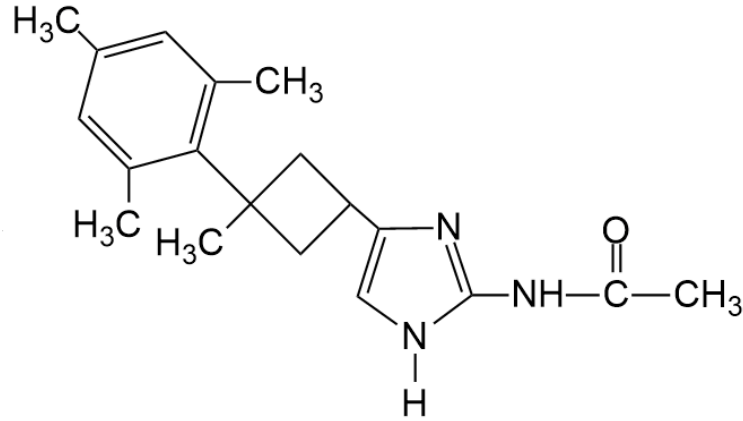
Şekil 4.22. $C_{34}H_{40}N_2S_2$ (II) kristalinin parmak izi grafikleri ve Hirshfeld yüzeyleri (d_{norm})

4.3. C₁₉H₂₅N₃O (III) Kristalinin Deneysel ve Teorik Olarak İncelenmesi

Bu bölümde mesitilen, siklobütan ve imidazol halkalarını içeren C₁₉H₂₅N₃O (III) kristalinin elde edilen moleküler ve spektroskopik özellikleri, X-ışını kırınımı bulguları, titreşim frekans değerleri ile FT-IR spektrumu, kimyasal kayma değerleri ile ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları ve Hirshfeld yüzeyleri ile iki boyutlu parmak izi grafikleri incelenmiştir.

4.3.1. C₁₉H₂₅N₃O (III) Kristalinin X-İşını Kırınımı Bulguları

C₁₉H₂₅N₃O (III) kristalinin kimyasal diyagramı Şekil 4.23'te, %50 olasılıklı elipsoitlerle çizilmiş olan ORTEP-3 diyagramı ise Şekil 4.24'te verilmiştir. Kristalin CCDC numarası 1953657'dir.

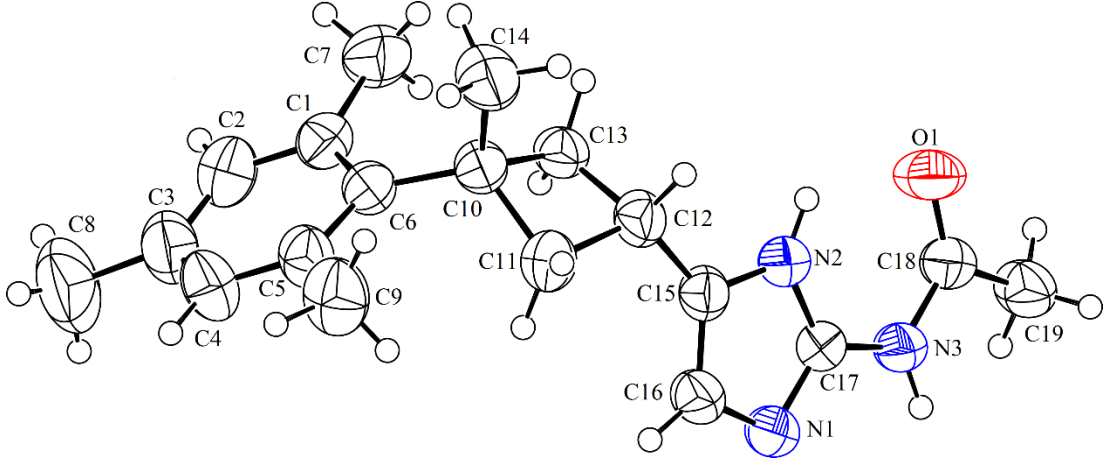


Şekil 4.23. C₁₉H₂₅N₃O (III) kristalinin kimyasal diyagramı

Birim hücre parametrelerinden; eksen uzunlukları, angstrom cinsinden $a = 5.7067$ (4), $b = 7.1818$ (5), $c = 21.9901$ (15) ve açı değerleri ise derece cinsinden $\alpha = 84.980$ (5), $\beta = 82.734$ (5) ve $\gamma = 76.245$ (5)'dir. Elde edilen eksen ve açı değerlerinden de anlaşılacağı üzere eksen uzunlukları da açı değerleri de birbirinden farklıdır. Dolayısıyla kristal sistemi triklinikdir. Uzay grubu $P\bar{1}$ (uzay grup numarası; 2) olan kristalin birim hücresindeki molekül sayısı ise 2'dir. Renksiz ve kimyasal formülü C₁₉H₂₅N₃O olan kristalin formül ağırlığı 311.42 a.k.b.'dir. Ayrıca kristal boyutları mm cinsinden $0.71 \times 0.39 \times 0.05$ olan kristalin birim hücre hacmi \AA^3 cinsinden 866.83 (11)'tür.

En küçük kareler yöntemi ile yapılan arıtım işlemleri sonucunda elde edilen ağırlıksız güvenilirlik faktörünü ifade eden R değeri 0.066, ağırlıklı güvenilirlik faktörünü ifade eden wR değeri ise 0.162'dir. Kırınım desenleri arasındaki uyumu ifade eden ve 1'e yakın olması beklenen GooF (S) parametresi ise 0.98 olarak elde

edilmiştir. Ölçülen yansıma, bağımsız yansıma ve gözlenen yansıma sayıları sırasıyla; 9055, 3389 ve 2144'tür. Kristale ait veriler ile veri toplama ve arıtım parametrelerini içeren bilgiler, Tablo 4.12'de ayrıca gösterilmiştir.



Şekil 4.24. $C_{19}H_{25}N_3O$ (III) kristalinin ORTEP-3 diyagramı

$C_{19}H_{25}N_3O$ (III) molekülünde; mesitilen halkası (C1-C2-C3-C4-C5-C6), siklobütan halkası (C10-C11-C12-C13) ve imidazol halkası (C15-C16-S1-C17-N1) mevcuttur. Siklobütan halkası, mesitilen halkasına C6 atomu ile, imidazol halkasına ise C15 atomu ile bağlanmıştır. Mesitilen halkası ile siklobütan halkasının düzlemleri arasındaki dihedral açı $45.178 (0.085)^\circ$, mesitilen halkası ile imidazol halkasının düzlemleri arasındaki dihedral açı $88.349 (0.074)^\circ$ ve siklobütan halkası ile imidazol halkasının düzlemleri arasındaki dihedral açı ise $52.686 (0.103)^\circ$ 'dir.

Kelebek konformasyonuna sahip olan siklobütan halkasında bulunan karbon atomları arasındaki bağ uzunlukları, ortalama 1.555 \AA 'dur. Siklobütan halkasını oluşturan dört karbonun her bir üçlü seçimi tarafından oluşturulan bağ açıları ise 88° 'dir (Solomons and Fryhle, 2002). $C_{19}H_{25}N_3O$ (III) kristalindeki değerleri ise; karbon atomları arasındaki bağ uzunluğu için ortalama 1.544 \AA , üçlü karbon atomları arasındaki bağ açısının ortalama değeri ise 88.47° 'dir. Bu değerler, literatürdeki değerler ile uyumlu olduğunu göstermektedir. Ayrıca $C_{19}H_{25}N_3O$ (III) kristalindeki siklobütan halkasını oluşturan (C10-C11-C12-C13) karbon atomları arasındaki torsiyon açısı ise $18.46 (15)^\circ$ 'dir.

Tablo 4.12. C₁₉H₂₅N₃O (III) kristaline ait veriler, veri toplama ve arıtım bilgileri

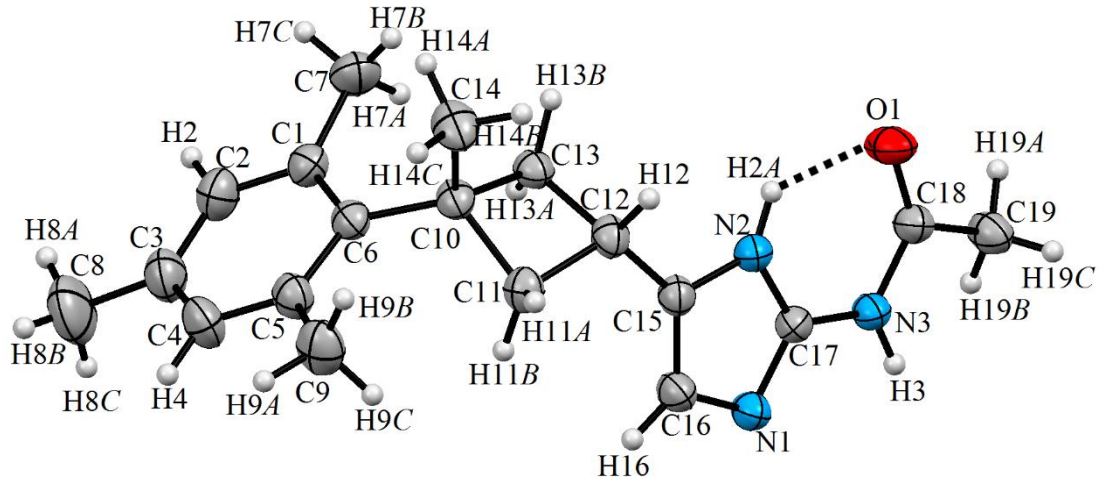
Kristale ait Veriler	
CCDC Numarası	1953657
Renk	Renksiz
Kimyasal Formül	C ₁₉ H ₂₅ N ₃ O
Formül Ağırlığı (a.k.b.)	311.42
Kristal Sistemi	Triklinik
Uzay Grubu	P $\bar{1}$ (No:2)
Z	2
F(000)	336
Sıcaklık (K)	296
a (Å), b (Å), c (Å)	5.7067 (4), 7.1818 (5), 21.9901 (15)
α (°), β (°), γ (°)	84.980 (5), 82.734 (5), 76.245 (5)
Kristal Boyutları (mm)	0.71 × 0.39 × 0.05
Birim Hücresinin Hacmi, V (Å ³)	866.83 (11)
Soğurma Katsayısı, μ (mm ⁻¹)	0.08
Hesaplanan Yoğunluk (Mg/m ³)	1.193
Veri Toplama	
Difraktometre	STOE IPDS 2
X-Işını	Mo K α
Dalgaboyu (Å)	$\lambda = 0.71073$
Veri Toplama Aralığı θ (°)	1.9 – 27.3
Dizin Aralıkları (h, k, l)	$h = -6 \rightarrow 7, k = -8 \rightarrow 8, l = -27 \rightarrow 27$
Veri Toplama Yöntemi	ω (döndürme yöntemi) taraması
Ölçülen Yansıma Sayısı	9055
Bağımsız Yansıma Sayısı	3389
Gözlenen Yansıma Sayısı [$I > 2\sigma(I)$]	2144
Soğurma Düzeltmesi	Entegrasyon
T_{\min}, T_{\max}	$T_{\min} = 0.427, T_{\max} = 0.714$
R_{int}	0.114
Arıtım Bilgileri	
Arıtım Yöntemi	F ² 'de en küçük kareler yöntemi
Parametre Sayısı	213
$\Delta\rho_{\min}, \Delta\rho_{\max}$ (e/ Å ³)	$\Delta\rho_{\min} = -0.42, \Delta\rho_{\max} = 0.42$
Goof = S	0.98
R[F ² > 2 σ (F ²)]	0.066
wR(F ²)	0.162

$C_{19}H_{25}N_3O$ (III) kristali; üç boyutlu uzayda $N2-H2A \cdots O1^i$ [simetri kodu; (i) $-x+1, -y+1, -z+1$] ve $N3-H3 \cdots N1^{ii}$ [simetri kodu; (ii) $-x, -y, -z+1$] moleküller arası hidrojen bağları ile paket yapısını oluşturmaktadır. Ayrıca $N2-H2A \cdots O1$ şeklinde molekül içi hidrojen bağı da mevcuttur. (III) kristaline ait hidrojen bağı geometrisi Tablo 4.13'te, Mercury diyagramı Şekil 4.25'te, üç boyutlu uzayda paketlenmesi ise Şekil 4.26'da gösterilmiştir.

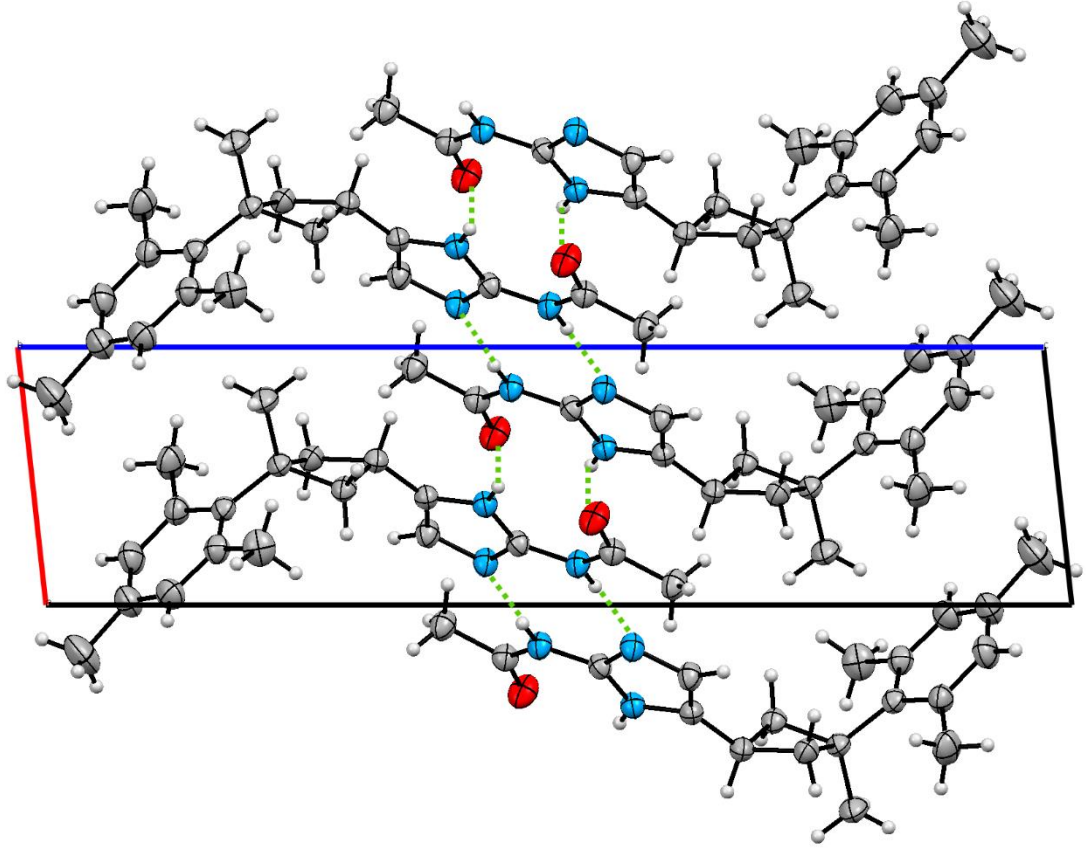
Tablo 4.13. $C_{19}H_{25}N_3O$ (III) kristaline ait hidrojen bağı geometrisi

$D-H \cdots A$	$D-H$ (Å)	$H \cdots A$ (Å)	$D \cdots A$ (Å)	$D-H \cdots A$ (°)
$N2-H2A \cdots O1$	0.86	2.29	2.773 (2)	115.8
$N2-H2A \cdots O1^i$	0.86	2.28	3.096 (2)	159.2
$N3-H3 \cdots N1^{ii}$	0.86	2.07	2.925 (2)	174.5

D: Donör; A: Akseptör; [Simetri kodları: (i) $-x+1, -y+1, -z+1$; (ii) $-x, -y, -z+1$]



Şekil 4.25. $C_{19}H_{25}N_3O$ (III) kristalinin Mercury diyagramı



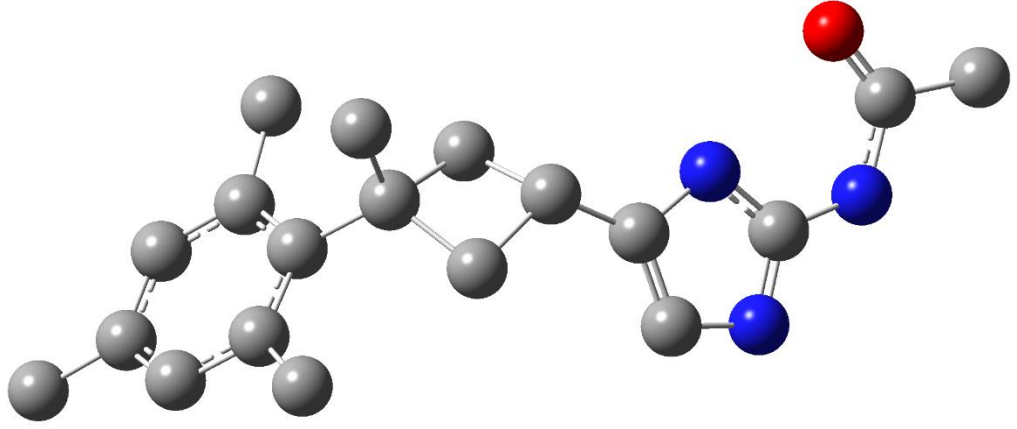
Şekil 4.26. $C_{19}H_{25}N_3O$ (III) kristalinin üç boyutlu uzayda paketlenmesi

$C_{19}H_{25}N_3O$ (III) kristali 6-31G (d, p) baz seti seçilerek ve DFT/B3LYP yöntemi kullanılarak optimize edilmiş ve X-ışını kırınımı yöntemi ile elde edilen bağ uzunluklarının, bağ açılarının ve torsiyon açılarının değerleri ile karşılaştırılmıştır.

Optimize edilen kristalin moleküler diyagramı Şekil 4.27’de, bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açılarının karşılaştırılması da Tablo 4.14 ve Tablo 4.15’te verilmiştir. Tablodan da anlaşılacağı üzere XRD ve DFT/B3LYP yöntemleri ile elde edilen veriler birbiriyle uyumludur. Kristaldeki siklobütan halkasının (C10-C13-C14-C12) karbon atomları arasındaki bağ uzunluklarının ortalama değeri 1.560 \AA , üçlü karbon atomları arasındaki bağ açılarının ortalama değeri ise 88.4° ’dir. Bu değerler, literatürdeki değerler ile (1.555 \AA , 88°) uyumlu olduğunu göstermektedir. Ayrıca $C_{19}H_{25}N_3O$ (III) kristalindeki siklobütan halkasını oluşturan (C10-C13-C14-C12) karbon atomları arasındaki torsiyon açısı ise 18.93° ’dir.

$C_{19}H_{25}N_3O$ (III) kristaline ait atomların yer değiştirme parametreleri Tablo 4.16’da, atomların kesirsel koordinatları ile izotropik veya eşdeğer izotropik yer değiştirme parametreleri (\AA^2) ise Tablo 4.17’de gösterilmiştir.

DFT / B3LYP / 6-31G(d, p)



Şekil 4.27. C₁₉H₂₅N₃O (III) kristalinin optimize edilmiş moleküler diyagramı

Tablo 4.14. C₁₉H₂₅N₃O (III) kristaline ait bağ uzunlukları ve bağ açıları

Bağ uzunlukları (Å)	XRD	DFT/B3LYP
C3—C8	1.510 (4)	1.510
C6—C10	1.521 (3)	1.534
C10—C14	1.536 (3)	1.542
C11—C12	1.533 (3)	1.544
C12—C15	1.486 (3)	1.489
C15—N2	1.382 (3)	1.391
C16—N1	1.389 (3)	1.383
C17—N2	1.344 (3)	1.359
C17—N3	1.381 (3)	1.396
C18—O1	1.218 (2)	1.230
C18—N3	1.351 (3)	1.370
C18—C19	1.494 (3)	1.516
Bağ Açıları (°)	XRD	DFT/B3LYP
C6—C10—C14	111.15 (18)	110.1
C12—C11—C10	90.01 (16)	90.0
C15—C12—C11	118.15 (17)	118.3
N2—C15—C12	122.19 (17)	122.3
N1—C17—N3	121.76 (18)	123.5
N2—C17—N3	125.80 (17)	123.3
O1—C18—N3	123.1 (2)	122.4
O1—C18—C19	123.27 (19)	122.0
N3—C18—C19	113.64 (18)	115.6
C17—N1—C16	103.82 (16)	104.0
C17—N2—C15	107.50 (15)	106.8
C18—N3—C17	125.92 (17)	125.5

Tablo 4.15. C₁₉H₂₅N₃O (III) kristaline ait torsiyon açıları

Torsiyon Açılıarı (°)	XRD	DFT/B3LYP
C1—C2—C3—C8	-174.5 (3)	-178.0
C7—C1—C6—C5	172.6 (2)	174.0
C14—C10—C13—C12	92.7 (2)	92.5
C10—C11—C12—C13	18.46 (15)	18.9
C13—C12—C15—N2	73.4 (3)	76.6
C11—C12—C15—N2	176.7 (2)	178.6
N2—C15—C16—N1	0.3 (3)	0.05
N3—C17—N2—C15	178.1 (2)	179.8
O1—C18—N3—C17	4.0 (4)	0.1
C19—C18—N3—C17	-175.6 (2)	-179.9

Tablo 4.16. C₁₉H₂₅N₃O (III) kristalindeki atomların yer değiştirme parametreleri

	U ¹¹ (Å ²)	U ²² (Å ²)	U ³³ (Å ²)	U ¹² (Å ²)	U ¹³ (Å ²)	U ²³ (Å ²)
C1	0.0676 (16)	0.0602 (13)	0.0555 (14)	-0.0188 (9)	-0.0093 (9)	-0.0072 (9)
C2	0.0776 (18)	0.0776 (16)	0.0676 (17)	-0.0089 (9)	-0.0019 (8)	-0.0164 (8)
C3	0.084 (2)	0.096 (2)	0.0610 (16)	-0.0212 (8)	0.0079 (14)	-0.0081 (9)
C4	0.091 (2)	0.0875 (18)	0.0562 (16)	-0.0248 (9)	0.0007 (14)	0.0123 (13)
C5	0.0700 (16)	0.0690 (14)	0.0494 (13)	-0.0168 (7)	-0.0095 (9)	0.0035 (11)
C6	0.0527 (13)	0.0622 (13)	0.0477 (12)	-0.0202 (9)	-0.0098 (8)	-0.0023 (9)
C7	0.108 (2)	0.0560 (14)	0.0835 (19)	-0.0211 (8)	-0.0070 (9)	-0.0061 (9)
C8	0.128 (3)	0.157 (3)	0.093 (3)	-0.030 (3)	0.044 (2)	-0.015 (2)
C9	0.099 (2)	0.0771 (17)	0.0669 (17)	-0.0028 (9)	-0.0175 (9)	0.0121 (13)
C10	0.0476 (12)	0.0670 (13)	0.0470 (12)	-0.0213 (8)	-0.0087 (7)	-0.0027 (9)
C11	0.0572 (14)	0.0611 (12)	0.0518 (13)	-0.0086 (9)	-0.0113 (9)	-0.0011 (9)
C12	0.0502 (13)	0.0706 (13)	0.0464 (12)	-0.0199 (9)	-0.0049 (8)	-0.0034 (8)
C13	0.0543 (13)	0.0592 (12)	0.0507 (12)	-0.0229 (7)	-0.0088 (9)	0.0012 (9)
C14	0.0594 (16)	0.115 (2)	0.0656 (16)	-0.0381 (9)	-0.0147 (7)	-0.0001 (9)
C15	0.0512 (13)	0.0592 (12)	0.0434 (11)	-0.0151 (8)	-0.0040 (9)	-0.0041 (8)
C16	0.0684 (15)	0.0644 (13)	0.0477 (12)	-0.0274 (9)	-0.0081 (8)	0.0050 (10)
C17	0.0541 (13)	0.0527 (11)	0.0450 (11)	-0.0200 (7)	-0.0009 (9)	-0.0069 (9)
C18	0.0620 (14)	0.0533 (12)	0.0553 (13)	-0.0211 (9)	-0.0072 (9)	-0.0009 (7)
C19	0.0783 (17)	0.0739 (15)	0.0585 (15)	-0.0327 (8)	-0.0181 (8)	0.0115 (12)
N1	0.0694 (13)	0.0645 (11)	0.0480 (10)	-0.0323 (9)	-0.0086 (9)	0.0013 (8)
N2	0.0575 (11)	0.0534 (9)	0.0473 (10)	-0.0213 (8)	-0.0046 (8)	-0.0036 (8)
N3	0.0635 (12)	0.0571 (10)	0.0470 (10)	-0.0277 (7)	-0.0096 (8)	-0.0003 (8)
O1	0.0954 (13)	0.0719 (10)	0.0779 (12)	-0.0484 (9)	-0.0290 (7)	0.0106 (8)

Tablo 4.17. C₁₉H₂₅N₃O (III) kristalindeki atomların kesirsel koordinatları ve $U_{izo}^*/U_{eş}$

	x	y	z	$U_{izo}^*/U_{eş}$ (Å ²)
C1	0.2154 (4)	0.4602 (3)	0.82721 (11)	0.0600 (6)
C2	0.0414 (5)	0.4791 (4)	0.87747 (12)	0.0756 (7)
H2	-0.061961	0.598893	0.883455	0.091*
C3	0.0138 (6)	0.3291 (4)	0.91910 (13)	0.0815 (8)
C4	0.1828 (6)	0.1600 (4)	0.91138 (12)	0.0793 (8)
H4	0.175500	0.058579	0.940344	0.095*
C5	0.3651 (5)	0.1321 (3)	0.86240 (10)	0.0628 (6)
C6	0.3727 (4)	0.2812 (3)	0.81645 (10)	0.0527 (5)
C7	0.2211 (6)	0.6406 (3)	0.78614 (14)	0.0822 (8)
H7A	0.123213	0.645856	0.753329	0.123*
H7B	0.385319	0.638723	0.769344	0.123*
H7C	0.158545	0.751486	0.809774	0.123*
C8	-0.1925 (8)	0.3511 (7)	0.97021 (18)	0.1307 (14)
H8A	-0.258641	0.485064	0.976136	0.196*
H8B	-0.133231	0.288248	1.007450	0.196*
H8C	-0.316570	0.294099	0.959520	0.196*
C9	0.5536 (6)	-0.0550 (4)	0.86296 (13)	0.0841 (8)
H9A	0.543741	-0.118791	0.903108	0.126*
H9B	0.712208	-0.029747	0.852776	0.126*
H9C	0.524889	-0.135342	0.833364	0.126*
C10	0.5434 (4)	0.2477 (3)	0.75748 (10)	0.0522 (5)
C11	0.5673 (4)	0.0572 (3)	0.72562 (10)	0.0572 (6)
H11A	0.719511	-0.035216	0.730081	0.069*
H11B	0.430649	-0.001948	0.737091	0.069*
C12	0.5600 (4)	0.1687 (3)	0.66290 (10)	0.0548 (5)
H12	0.724755	0.170070	0.644130	0.066*
C13	0.4498 (4)	0.3507 (3)	0.69725 (10)	0.0530 (5)
H13A	0.274256	0.388692	0.699330	0.064*
H13B	0.521838	0.457928	0.682370	0.064*
C14	0.7936 (5)	0.2812 (4)	0.76522 (12)	0.0767 (8)
H14A	0.776285	0.411224	0.775580	0.115*
H14B	0.897906	0.258538	0.727495	0.115*
H14C	0.863121	0.194703	0.797434	0.115*
C15	0.4172 (4)	0.1164 (3)	0.61771 (9)	0.0509 (5)
C16	0.2779 (4)	-0.0124 (3)	0.62015 (10)	0.0584 (6)
H16	0.259798	-0.099613	0.653257	0.070*
C17	0.2382 (4)	0.1422 (3)	0.53354 (9)	0.0495 (5)
C18	0.2048 (4)	0.3594 (3)	0.44209 (10)	0.0556 (6)
C19	0.0787 (5)	0.4002 (3)	0.38522 (11)	0.0677 (7)
H19A	0.060802	0.533294	0.371954	0.101*
H19B	-0.078615	0.371509	0.393681	0.101*

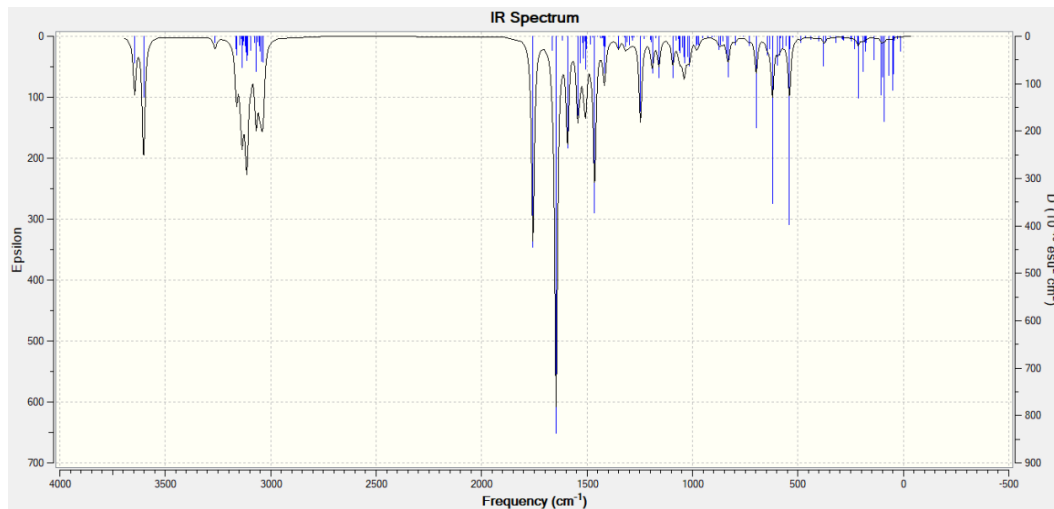
Tablo 4.17. Devamı

	x	y	z	$U_{izo}^*/U_{eş}$ (Å ²)
H19C	0.172742	0.321987	0.353468	0.101*
N1	0.1650 (4)	0.0015 (3)	0.56704 (8)	0.0579 (5)
N2	0.3902 (3)	0.2152 (2)	0.56130 (8)	0.0514 (4)
H2A	0.458222	0.306759	0.546629	0.062*
N3	0.1587 (3)	0.2050 (2)	0.47693 (8)	0.0534 (5)
H3	0.071930	0.139835	0.462546	0.064*
O1	0.3358 (3)	0.4567 (2)	0.45601 (8)	0.0760 (5)

4.3.2. C₁₉H₂₅N₃O (III) Kristalinin IR Spektrumu

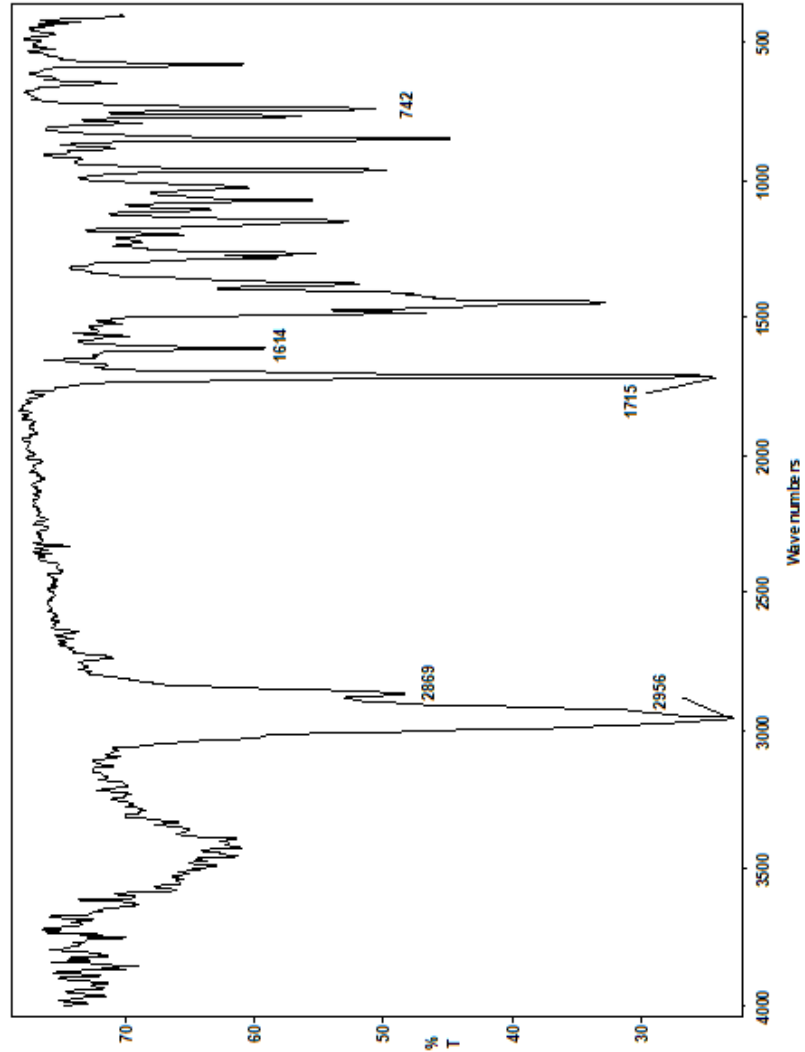
C₁₉H₂₅N₃O (III) kristalinin titreşim frekans değerleri hesaplanmadan önce optimize edilmiştir. Daha sonra optimize edilmiş moleküler geometri kullanılarak titreşim frekans değerleri teorik olarak hesaplanmış ve FT-IR spektrumları elde edilmiştir. Teorik hesaplamalar yapılırken Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi ve B3LYP karma fonksiyoneli kullanılmış ve baz seti olarak 6-31G (d, p) seçilmiştir. Teorik olarak hesaplanan titreşim frekans değerleri ve IR spektrumu, deneysel değerler ve spektrum ile karşılaştırılmıştır. Teorik ve deneysel IR spektrumları sırasıyla Şekil 4.28 ve Şekil 4.29’da gösterilmiştir.

Aromatik organik bileşiklerde (benzen ve türevleri) asimetrik C—H gerilme titreşimleri genellikle 3100-3000 cm⁻¹ (Socrates, 2004) aralığında görülmektedir. C₁₉H₂₅N₃O (III) kristalinde, metil grubundaki C—H₃ gerilme titreşimlerinin B3LYP/6-31G (d, p) baz seti için 2915 cm⁻¹ ve 3007 cm⁻¹ aralıklarında oldukları gözlenmiştir.

Şekil 4.28. C₁₉H₂₅N₃O (III) kristalinin IR spektrumu (teorik)

Siklobütan halkasına ait simetrik ve asimetrik C—H₂ titreşim modları genellikle 2900-3100 cm⁻¹ aralığında görülmektedir. C₁₉H₂₅N₃O (III) kristali için C—H₂ titreşim modları deneysel olarak 2931 ve 2961 cm⁻¹ aralığında, teorik olarak ise B3LYP/6-31G (d, p) baz seti için 2948 ve 3014 cm⁻¹ aralığında izlenmiştir.

İmidazol halkasına bakıldığında, N-H gerilme titreşimi karakteristik bir pike sahiptir ve deneysel olarak 3307 cm⁻¹ değerinde kaydedilmiştir. C=O gerilme titreşimlerinin 1600-1800 cm⁻¹ aralığında keskin bir pike sahip olduğu bilinmektedir. C₁₉H₂₅N₃O (III) kristali için C=O gerilme titreşimi FT-IR spektrumunda 1683 cm⁻¹'de gözlenmiştir. Teorik olarak ise bu titreşim frekansı B3LYP/6-31G (d, p) baz seti için 1687 cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Ayrıca C=N gerilme titreşimi FT-IR spektrumunda 1635 cm⁻¹'de gözlenirken, teorik olarak bu titreşim frekansı 1646 cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır.

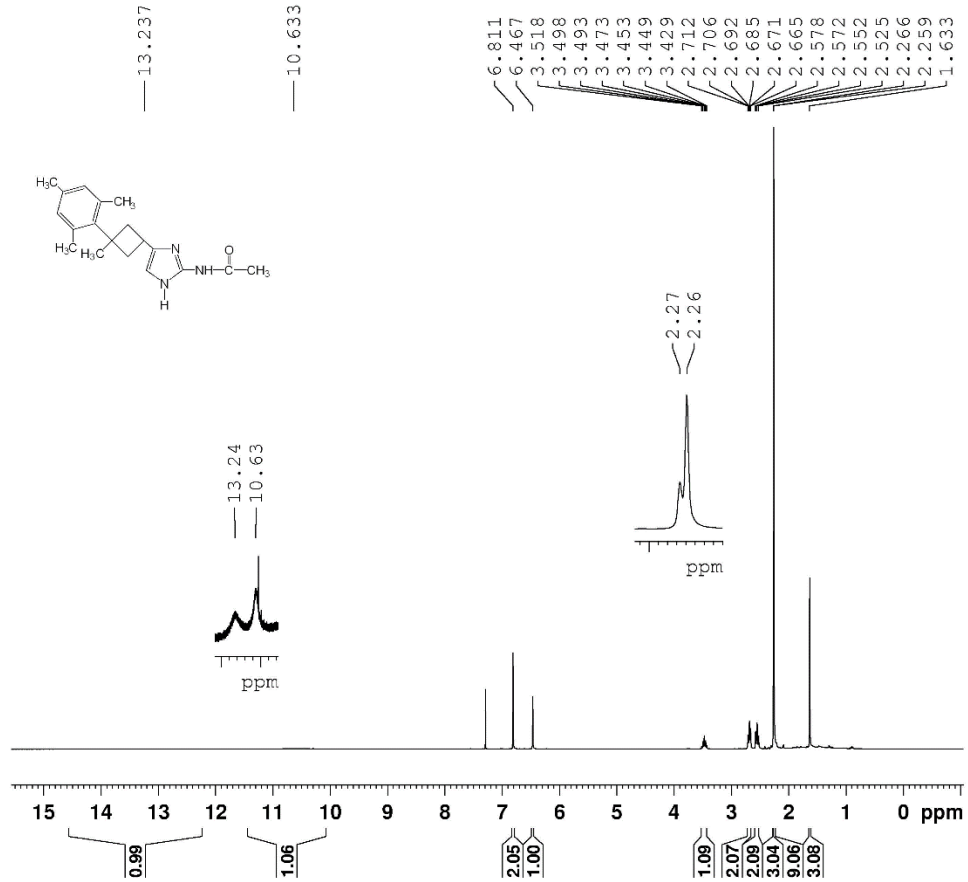


Şekil 4.29. C₁₉H₂₅N₃O (III) kristalinin IR spektrumu (deneysel)

4.3.3. C₁₉H₂₅N₃O (III) Kristalinin NMR Spektrumu

C₁₉H₂₅N₃O (III) kristalinin ¹H-NMR ve ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri hesaplanmadan önce optimize edilmiştir. Daha sonra optimize edilmiş moleküler geometri kullanılarak kimyasal kayma değerleri teorik olarak hesaplanmış ve NMR spektrumları ayrı ayrı elde edilmiştir. Teorik olarak hesaplanan kimyasal kayma değerleri ve NMR spektrumları, deneysel olarak elde edilen kimyasal kayma değerleri ve NMR spektrumları ile karşılaştırılmıştır. C₁₉H₂₅N₃O (III) kristalinin ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları sırasıyla Şekil 4.30 ve Şekil 4.31’de verilmiştir.

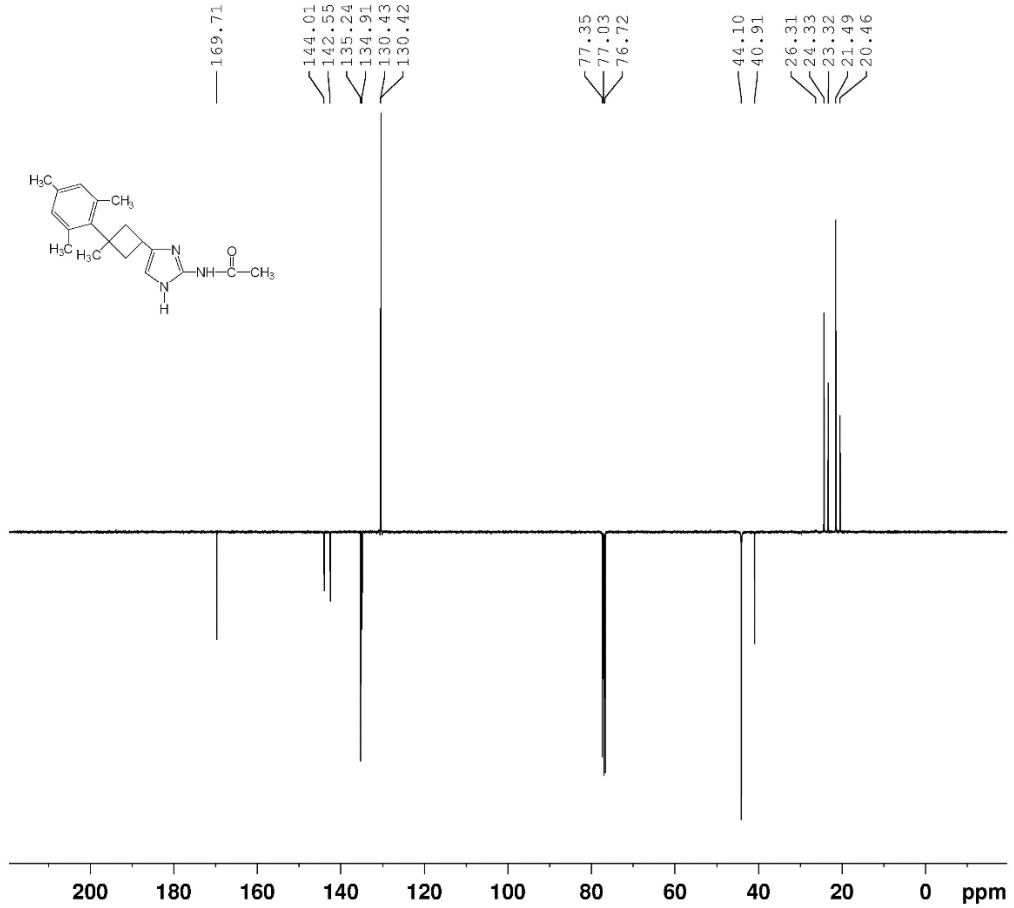
C₁₉H₂₅N₃O (III) kristali için ¹H-NMR kimyasal kayma değerleri deneysel olarak 1.63 ppm ile 13.24 ppm aralığında, teorik olarak B3LYP/6-31G (d, p) baz seti için 2.23 ppm ile 11.31 ppm aralığında gözlenmiştir. Mesitilen halkasındaki metil gruplarına bağlı hidrojen atomlarına ait pikler deneysel olarak ortalama 2.26 ppm iken, teorik olarak bu değer ortalama 2.99 ppm olarak hesaplanmıştır. Mesitilen halkasındaki diğer iki hidrojen (H2 ve H4) atomuna ait piklerin deneysel ve teorik ortalama değerleri sırasıyla 6.81 ve 7.74 ppm olarak gözlenmiştir.



Şekil 4.30. C₁₉H₂₅N₃O (III) kristalinin ¹H-NMR spektrumu

İmidazol halkasındaki N2 atomuna bağlı proton için deneysel ve teorik değerler sırasıyla 13.24 ve 11.31 ppm iken, N3 atomuna bağlı proton için bu değerler sırasıyla 10.63 ve 8.27 ppm olarak izlenmiştir.

Aromatik halka dışında kalan metil grupları için kimyasal kayma değerleri incelenecek olursa; siklobütan halkasındaki C10 atomuna bağlı metil grubundaki protonlara ait piklerin ortalama değerleri deneysel ve teorik olmak üzere sırasıyla 1.63 ve 2.36 ppm olarak kaydedilirken oksijenle bağ yapan C18 atomuna bağlı metil grubunun protonlarına ait piklerin ortalama değerleri deneysel ve teorik olmak üzere sırasıyla 2.27 ve 2.85 ppm olarak kaydedilmiştir. Siklobütan halkasına bağlı CH₂ gruplarına bağlı hidrojenlerin kimyasal kayma değerleri 2.52 ile 2.71 ppm aralığında izlenirken, C12 atomuna bağlı proton için deneysel olarak kimyasal kayma değeri 3.48 ppm olarak gözlenmiştir.



Şekil 4.31. C₁₉H₂₅N₃O (III) kristalinin ¹³C-NMR spektrumu

C₁₉H₂₅N₃O (III) kristalinin ¹³C-NMR spektrumu incelendiğinde ise; kimyasal kayma değerleri deneysel olarak 20.46 ppm ile 169.71 ppm aralığında gözlenirken,

teorik olarak ise 29.36 ppm ile 169.64 ppm aralığında hesaplanmıştır. Mesitilen halkasına bağlı C8 atomuna ait pikler deneysel ve teorik olmak üzere sırasıyla 20.46 ve 29.36 ppm olarak izlenmiştir. Bunun yanı sıra oksijen atomuna bağlı C18 atomuna ait pikler yine deneysel ve teorik olmak üzere sırasıyla 169.71 ve 169.64 ppm olarak kaydedilmiştir.

4.3.4. C₁₉H₂₅N₃O (III) Kristalinin Hirshfeld Yüzey Analizi

C₁₉H₂₅N₃O (III) kristalinin Hirshfeld yüzey analizi CrystalExplorer 17.5 programı kullanılarak gerçekleştirilmiş ve kristal için Hirshfeld yüzeyi (d_{norm}) oluşturulmuştur. Bu yüzeyler 3 boyutlu olarak kırmızı ve mavi renk skalasında elde edilmiştir. Hirshfeld yüzeyinde (d_{norm}) koyu kırmızı noktalar açık kırmızı noktalara göre daha kuvvetli hidrojen bağlarını göstermektedir.

Hirshfeld yüzeyleri, Tablo 4.13'te verilen N2—H2A···O1ⁱ [simetri kodu; (i) $-x+1, -y+1, -z+1$] ve N3—H3···N1ⁱⁱ [simetri kodu; (ii) $-x, -y, -z+1$] moleküller arası hidrojen bağlarını doğrular niteliktedir.

C₁₉H₂₅N₃O (III) kristali için yüzeyin içindeki en yakın çekirdeğe karşılık gelen uzaklığa karşılık (d_i), Hirshfeld yüzeyinden yüzeyin dışındaki en yakın çekirdeğe olan uzaklık (d_e) grafiği oluşturulmuştur. Elde edilen bu parmak izi grafiğinde gösterilen ve orta bölgeyi büyük ölçüde kaplayan H···H etkileşimleri, parmak izi çiziminin %69'unu oluşturmuş ve bu etkileşim, çizime katkıda bulunan en büyük etkileşim olmuştur.

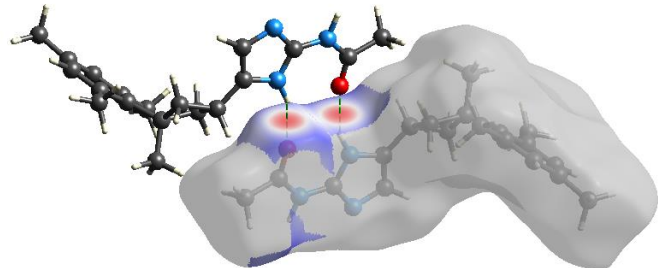
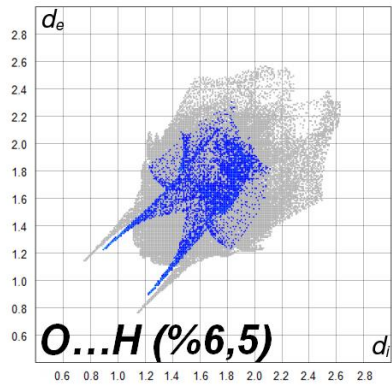
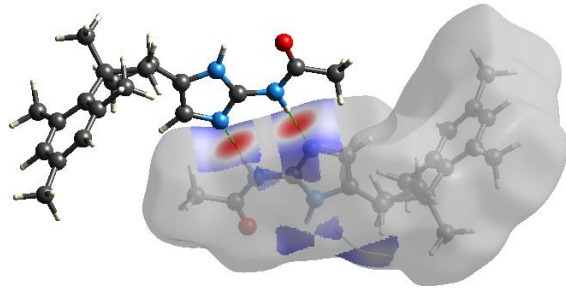
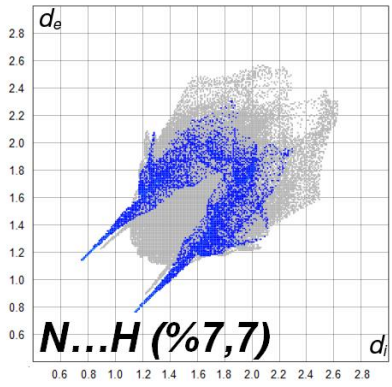
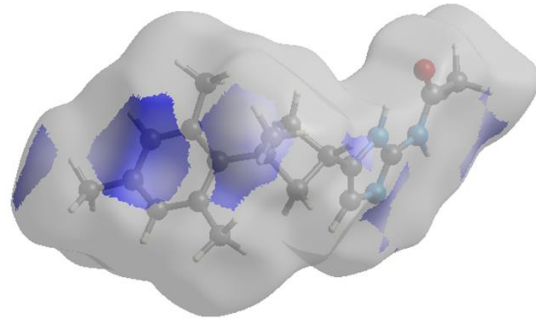
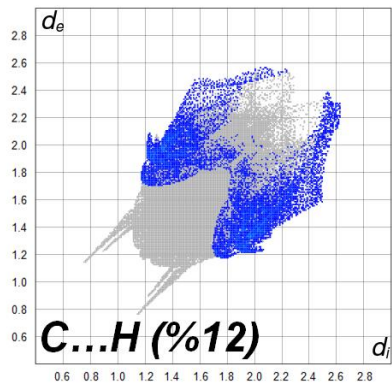
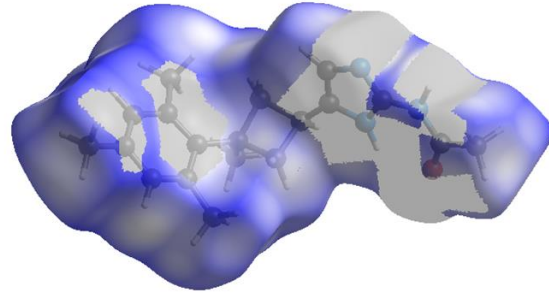
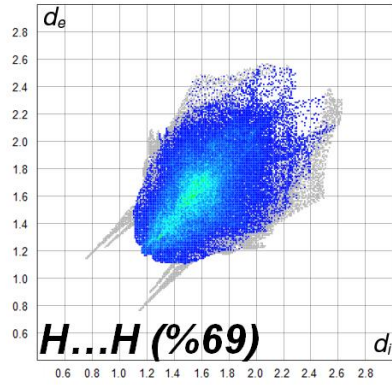
Parmak izi grafiğinde orijinin en dış iki yanındaki sivri uçlar N···H etkileşimlerine, iç taraftaki sivri uçlar ise O···H etkileşimlerine aittir. C···H etkileşimleri %12'lik, N···H etkileşimleri ise %7.7'lik katkı ile H···H etkileşimlerinden sonra en önemli etkileşimlerdir.

O···H etkileşimleri %6.5 ile C···C, C···N ve C···O etkileşimleri ise sırasıyla %1.2, %1.2 ve %0.7'lik katkı ile parmak izi grafiğindeki yerini almıştır. Kristalin atomlar arası etkileşim grafiği Şekil 4.33'te verilmiştir.

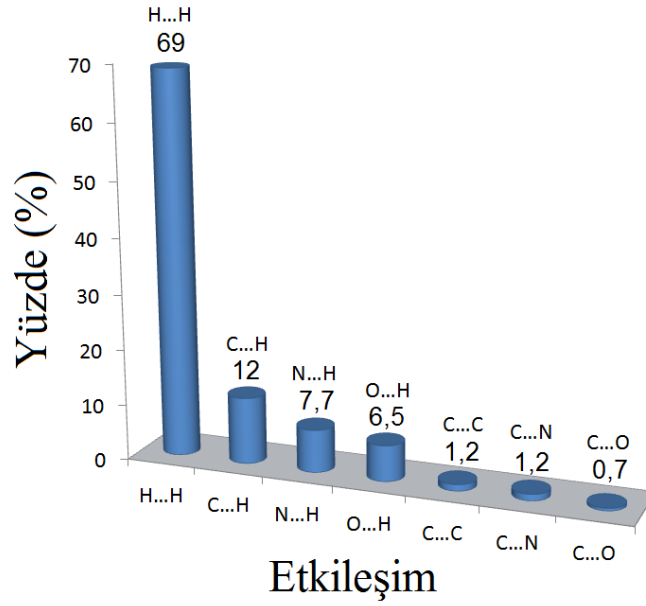
Şekil 4.32'de verilen parmak izi grafikleri ve Hirshfeld yüzeyleri incelendiğinde, kırmızı noktaları oluşturan N—H···O ve N—H···N hidrojen bağları açıkça görülmektedir.

Parmak izi grafikleri

d_{norm}



Şekil 4.32. $C_{19}H_{25}N_3O$ (III) kristalinin parmak izi grafikleri ve Hirshfeld yüzeyleri (d_{norm})



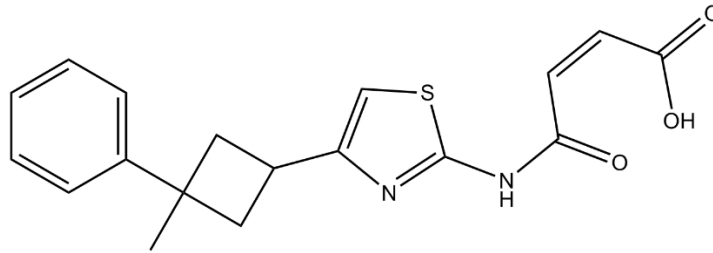
Şekil 4.33. C₁₉H₂₅N₃O (III) kristalinin atomlar arası etkileşim grafiği

4.4. C₁₈H₁₈N₂O₃S (IV) Kristalinin Deneysel ve Teorik Olarak İncelenmesi

Bu bölümde siklobütan halkası içeren C₁₈H₁₈N₂O₃S (IV) kristalinin elde edilen moleküler ve spektroskopik özellikleri, X-ışını kırınımı bulguları, titreşim frekans değerleri ile FT-IR spektrumu, kimyasal kayma değerleri ile ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları ve Hirshfeld yüzeyleri ile iki boyutlu parmak izi grafikleri incelenmiştir.

4.4.1. C₁₈H₁₈N₂O₃S (IV) Kristalinin X-Işını Kırınımı Bulguları

C₁₈H₁₈N₂O₃S (IV) kristalinin kimyasal diyagramı Şekil 4.34'te, %50 olasılıklı elipsoitlerle çizilmiş olan ORTEP-3 diyagramı ise Şekil 4.35'te verilmiştir. Kristalin CCDC numarası 1953658'dir.



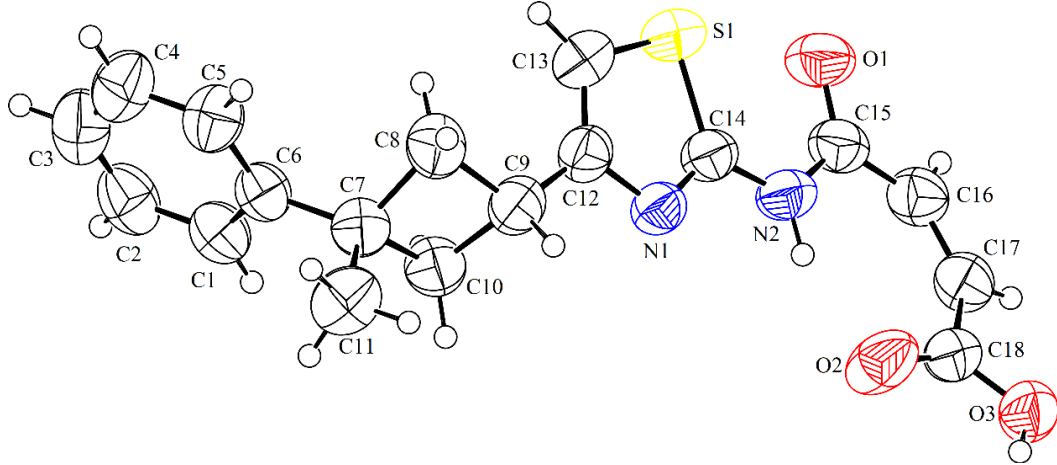
Şekil 4.34. C₁₈H₁₈N₂O₃S (IV) kristalinin kimyasal diyagramı

Birim hücre parametrelerinden; eksen uzunlukları, angstrom cinsinden $a = 5.9685 (4)$, $b = 11.0580 (9)$, $c = 26.215 (2)$ ve açı değerleri ise $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 'dir. Eksen ve açı değerlerinden de anlaşılacağı üzere açı değerleri birbirine ve 90° 'ye eşit, eksen uzunlukları ise birbirinden farklıdır. Dolayısıyla kristal sistemi ortorombiktir. Uzay grubu P2₁2₁2₁ (uzay grup numarası; 19) olan kristalin birim hücresindeki molekül sayısı ise 4'tür. Parlak sarı renge sahip ve kimyasal formülü

$C_{18}H_{18}N_2O_3S$ olan kristalin formül ağırlığı 342.40 a.k.b.'dir. Kristal boyutları mm cinsinden $0.78 \times 0.71 \times 0.64$ olan kristalin birim hücre hacmi $1730.2 (2) \text{ \AA}^3$ 'tür.

En küçük kareler yöntemi ile yapılan arıtım işlemleri sonucunda elde edilen ağırlıksız güvenilirlik faktörünü ifade eden R değeri 0.045, ağırlıklı güvenilirlik faktörünü ifade eden wR değeri ise 0.113'tür. Kırınım desenleri arasındaki uyumu ifade eden ve 1'e yakın olması beklenen GooF (S) parametresi ise 0.97 olarak elde edilmiştir. Kristale ait veriler ile veri toplama ve arıtım parametrelerini içeren bilgiler, Tablo 4.18'de ayrıca gösterilmiştir.

$C_{18}H_{18}N_2O_3S$ (IV) kristalinde; fenil halkası (C1-C2-C3-C4-C5-C6), siklobütan halkası (C7-C8-C9-C10) ve tiyazol halkası (C12-C13-S1-C14-N1) mevcuttur. Siklobütan halkası, fenil halkasına C6 atomu ile, tiyazol halkasına ise C12 atomu ile bağlanmıştır. Fenil halkası ile siklobütan halkasının düzlemleri arasındaki dihedral açı $40.232 (0.167)^\circ$, fenil halkası ile tiyazol halkasının düzlemleri arasındaki dihedral açı $88.287 (0.107)^\circ$ ve siklobütan halkası ile tiyazol halkasının düzlemleri arasındaki dihedral açı ise $58.116 (0.161)^\circ$ 'dir. Ayrıca (IV) kristalindeki siklobütan halkasını oluşturan (C7-C8-C9-C10) karbon atomları arasındaki torsiyon açısı ise $15.8 (3)^\circ$ 'dir.



Şekil 4.35. $C_{18}H_{18}N_2O_3S$ (IV) kristalinin ORTEP-3 diyagramı

Kelebek konformasyonuna sahip olan siklobütan halkasında bulunan karbon atomları arasındaki bağ uzunlukları, ortalama 1.555 \AA 'dur. Siklobütan halkasını oluşturan dört karbonun her bir üçlü seçimi tarafından oluşturulan bağ açıları ise 88° 'dir (Solomons and Fryhle, 2002). $C_{18}H_{18}N_2O_3S$ (IV) kristalindeki değerleri ise; karbon atomları arasındaki bağ uzunluğu için ortalama 1.551 \AA , üçlü karbon atomları arasındaki bağ açılarının ortalama değeri ise 88.8° 'dir. Bu değerler, literatürdeki değerler ile uyumlu olduğunu göstermektedir.

Tablo 4.18. C₁₈H₁₈N₂O₃S (IV) kristaline ait veriler, veri toplama ve arıtım bilgileri

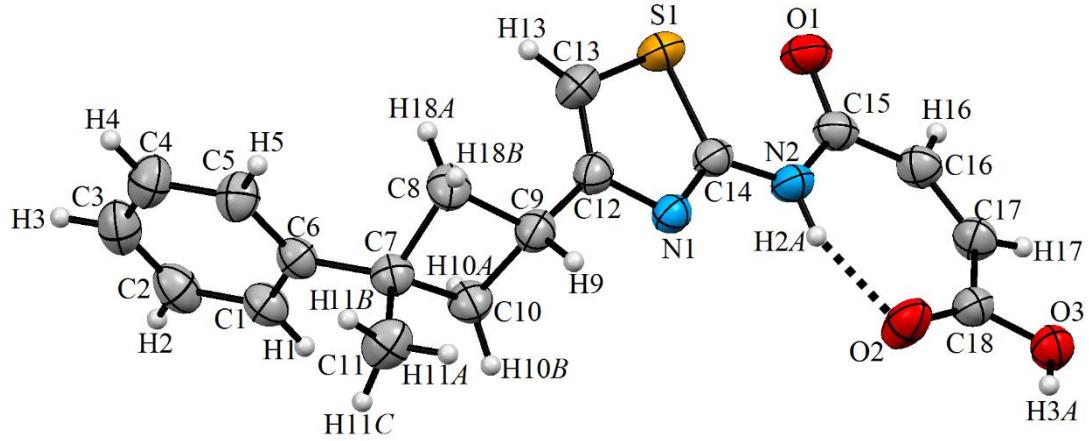
Kristale ait Veriler	
CCDC Numarası	1953658
Renk	Parlak Sarı
Kimyasal Formül	C ₁₈ H ₁₈ N ₂ O ₃ S
Formül Ağırlığı (a.k.b.)	342.40
Kristal Sistemi	Ortorombik
Uzay Grubu	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (No:19)
Z	4
F(000)	720
Sıcaklık (K)	296
<i>a</i> (Å), <i>b</i> (Å), <i>c</i> (Å)	5.9685 (4), 11.0580 (9), 26.215 (2)
α (°), β (°), γ (°)	90, 90, 90
Kristal Boyutları (mm)	0.78 × 0.71 × 0.64
Birim Hücresinin Hacmi, V (Å ³)	1730.2 (2)
Soğurma Katsayısı, μ (mm ⁻¹)	0.21
Hesaplanan Yoğunluk (Mg/m ³)	1.314
Veri Toplama	
Difraktometre	STOE IPDS 2
X-Işını	Mo K α
Dalgaboyu (Å)	$\lambda = 0.71073$
Veri Toplama Aralığı θ (°)	1.6 – 27.3
Dizin Aralıkları (h, k, l)	h = -7→7, k = -13→12, l = -32→30
Veri Toplama Yöntemi	ω (döndürme yöntemi) taraması
Ölçülen Yansıma Sayısı	7546
Bağımsız Yansıma Sayısı	3338
Gözlenen Yansıma Sayısı [$I > 2\sigma(I)$]	2648
Soğurma Düzeltmesi	Entegrasyon
T_{\min} , T_{\max}	$T_{\min} = 0.832$, $T_{\max} = 0.899$
R_{int}	0.058
Arıtım Bilgileri	
Arıtım Yöntemi	F ² 'de en küçük kareler yöntemi
Parametre Sayısı	218
$\Delta\rho_{\min}$, $\Delta\rho_{\max}$ (e/ Å ³)	$\Delta\rho_{\min} = -0.16$, $\Delta\rho_{\max} = 0.20$
Goof = S	0.97
R[F ² > 2 σ (F ²)]	0.045
wR(F ²)	0.113

$C_{18}H_{18}N_2O_3S$ (IV) kristali; üç boyutlu uzayda $C16—H16\cdots O1^i$ [simetri kodu; (i) $x-1/2, -y+5/2, -z+1$] ve $O3—H3A\cdots N1^{ii}$ [simetri kodu; (ii) $x-1/2, -y+3/2, -z+1$] moleküller arası hidrojen bağları ile paket yapısını oluşturmaktadır. (IV) kristaline ait hidrojen bağı geometrisi Tablo 4.19’da, Mercury diyagramı Şekil 4.36’da, üç boyutlu uzayda paketlenmesi ise Şekil 4.37’de gösterilmiştir.

Tablo 4.19. $C_{18}H_{18}N_2O_3S$ (IV) kristaline ait hidrojen bağı geometrisi

$D—H\cdots A$	$D—H$ (Å)	$H\cdots A$ (Å)	$D\cdots A$ (Å)	$D—H\cdots A$ (°)
$C16—H16\cdots O1^i$	0.93	2.35	3.233 (4)	158.7
$N2—H2A\cdots O2$	0.86	1.83	2.651 (4)	158.2
$O3—H3A\cdots N1^{ii}$	0.82	1.81	2.607 (3)	164.9

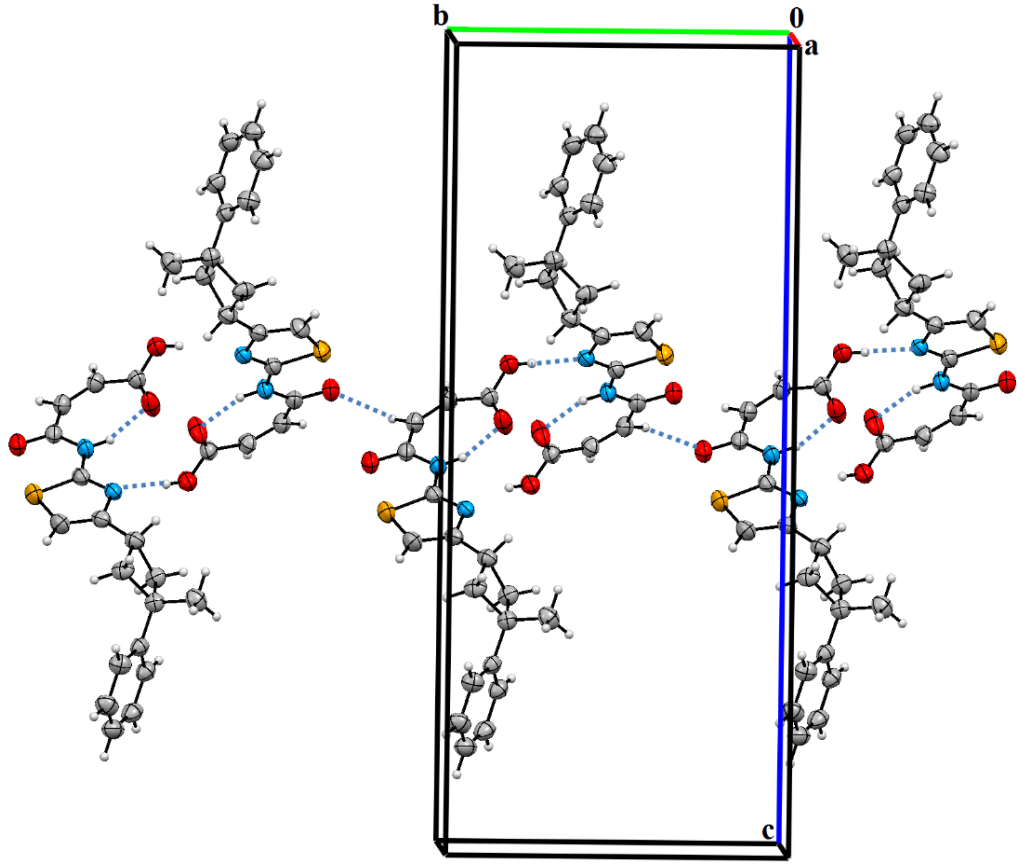
D: Donör; A: Akseptör; [Simetri kodları: (i) $x-1/2, -y+5/2, -z+1$; (ii) $x-1/2, -y+3/2, -z+1$]



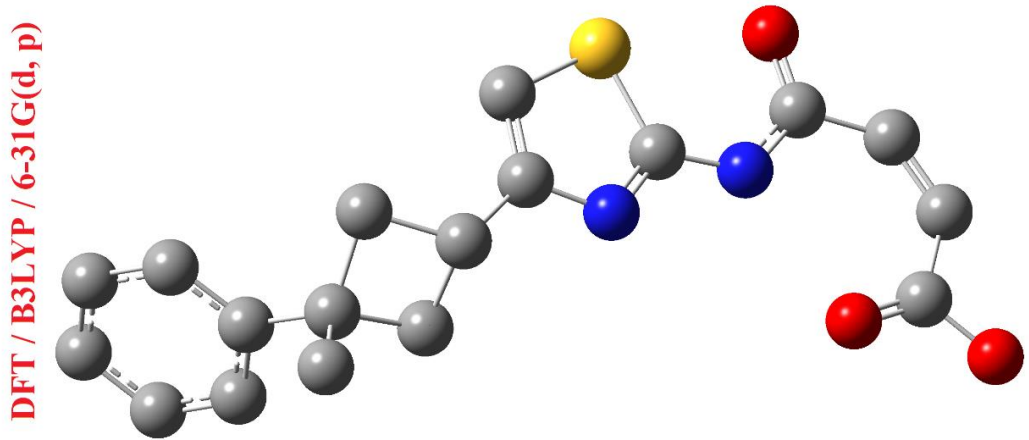
Şekil 4.36. $C_{18}H_{18}N_2O_3S$ (IV) kristalinin Mercury diyagramı

$C_{18}H_{18}N_2O_3S$ (IV) kristali 6-31G (d, p) baz seti seçilerek ve DFT/B3LYP yöntemi kullanılarak optimize edilmiş ve X-ışını kırınımı yöntemi ile elde edilen bağ uzunluklarının, bağ açılarının ve torsiyon açılarının değerleri ile karşılaştırılmıştır. Optimize edilen kristalin moleküler diyagramı Şekil 4.38’de, bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açılarının karşılaştırılması da Tablo 4.20 ve Tablo 4.21’de verilmiştir. Tablolardan da anlaşılacağı üzere XRD ve DFT/B3LYP yöntemleri ile elde edilen veriler birbiriyle uyumludur. Kristaldeki siklobütan halkasının (C7-C8-C9-C10) karbon atomları arasındaki bağ uzunluklarının ortalama değeri 1.558 Å, üçlü karbon atomları arasındaki bağ açılarının ortalama değeri ise 88.6°’dir. Bu değerler, literatürdeki değerler ile (1.555 Å, 88°) uyumlu olduğunu göstermektedir. Ayrıca $C_{18}H_{18}N_2O_3S$ (IV) kristalindeki siklobütan halkalarını oluşturan (C7-C8-C9-C10) karbon atomları arasındaki torsiyon açısı ise 17.66°’dir. $C_{18}H_{18}N_2O_3S$ (IV) kristaline

ait atomların yer değiştirme parametreleri Tablo 4.22’de, atomların kesirsel koordinatları ile izotropik veya eşdeğer izotropik yer değiştirme parametreleri (\AA^2) ise Tablo 4.23’te gösterilmiştir.



şekil 4.37. $C_{18}H_{18}N_2O_3S$ (IV) kristalinin  boyutlu uzayda paketlenmesi



şekil 4.38. $C_{18}H_{18}N_2O_3S$ (IV) kristalinin optimize edilmiş moleküler diyagramı

Tablo 4.20. C₁₈H₁₈N₂O₃S (IV) kristaline ait bağ uzunlukları ve bağ açıları

Bağ uzunlukları (Å)	XRD	DFT/B3LYP
C6—C7	1.511 (4)	1.517
C7—C11	1.526 (5)	1.539
C7—C10	1.550 (4)	1.563
C7—C8	1.553 (4)	1.564
C8—C9	1.547 (5)	1.548
C9—C12	1.488 (5)	1.497
C9—C10	1.553 (5)	1.558
C12—C13	1.346 (5)	1.366
C12—N1	1.386 (4)	1.383
C13—S1	1.727 (4)	1.742
C14—N1	1.301 (4)	1.304
C14—N2	1.377 (4)	1.385
C14—S1	1.716 (3)	1.759
C15—O1	1.230 (4)	1.232
C15—N2	1.360 (4)	1.364
C15—C16	1.475 (5)	1.497
C16—C17	1.338 (5)	1.347
C17—C18	1.479 (5)	1.478
C18—O2	1.215 (4)	1.223
C18—O3	1.295 (4)	1.347
Bağ Açıları (°)	XRD	DFT/B3LYP
C8—C9—C10	88.1 (2)	88.6
N1—C12—C9	117.8 (3)	117.9
C12—C13—S1	111.6 (3)	111.1
N1—C14—N2	121.2 (3)	120.8
N1—C14—S1	115.3 (2)	115.6
N2—C14—S1	123.5 (3)	123.6
O1—C15—N2	121.1 (3)	122.7
O1—C15—C16	119.0 (3)	117.8
N2—C15—C16	119.9 (3)	119.5
O2—C18—O3	123.1 (3)	121.4
O2—C18—C17	125.4 (3)	128.0
O3—C18—C17	111.5 (3)	110.6
C14—N1—C12	111.3 (3)	110.8
C15—N2—C14	124.5 (3)	124.3
C14—S1—C13	88.22 (18)	87.5

Tablo 4.21. C₁₈H₁₈N₂O₃S (IV) kristaline ait torsiyon açıları

Torsiyon Açılıarı (°)	XRD	DFT/B3LYP
C1—C6—C7—C8	133.0 (3)	142.2
C7—C8—C9—C10	15.8 (3)	17.7
C15—C16—C17—C18	-2.2 (7)	-0.01
C16—C17—C18—O2	19.8 (6)	0.01
C16—C17—C18—O3	-160.4 (4)	-179.8
N2—C14—N1—C12	179.7 (3)	-179.8
O1—C15—N2—C14	1.0 (5)	0.01
N1—C14—N2—C15	175.5 (3)	179.8
N1—C14—S1—C13	0.3 (3)	0.1
N2—C14—S1—C13	-179.5 (3)	-179.9

Tablo 4.22. C₁₈H₁₈N₂O₃S (IV) kristalindeki atomların yer değıştirme parametreleri

	U ¹¹ (Å ²)	U ²² (Å ²)	U ³³ (Å ²)	U ¹² (Å ²)	U ¹³ (Å ²)	U ²³ (Å ²)
C1	0.0678 (18)	0.073 (2)	0.0730 (18)	0.0039 (18)	0.0067 (16)	0.0099 (16)
C2	0.093 (3)	0.088 (3)	0.0708 (19)	0.018 (2)	0.018 (2)	0.0131 (17)
C3	0.104 (3)	0.098 (3)	0.067 (2)	0.025 (3)	-0.006 (2)	-0.0036 (9)
C4	0.082 (2)	0.100 (3)	0.082 (2)	0.007 (2)	-0.016 (2)	-0.012 (2)
C5	0.0613 (18)	0.092 (3)	0.076 (2)	0.0016 (18)	-0.0035 (9)	-0.0028 (9)
C6	0.0600 (16)	0.0635 (19)	0.0644 (15)	0.0079 (16)	-0.0002 (9)	0.0052 (13)
C7	0.0552 (16)	0.070 (2)	0.0676 (16)	-0.0017 (9)	0.0036 (13)	0.0008 (14)
C8	0.0637 (19)	0.095 (3)	0.0663 (18)	-0.0158 (8)	0.0057 (14)	0.0062 (16)
C9	0.0714 (18)	0.075 (2)	0.0626 (16)	-0.0095 (9)	-0.0003 (9)	-0.0063 (9)
C10	0.0590 (17)	0.077 (2)	0.0757 (18)	-0.0103 (9)	-0.0003 (9)	0.0048 (16)
C11	0.076 (2)	0.087 (3)	0.096 (2)	0.012 (2)	0.0016 (19)	-0.016 (2)
C12	0.0735 (19)	0.071 (2)	0.0550 (15)	-0.0107 (9)	0.0018 (15)	-0.0046 (9)
C13	0.095 (3)	0.073 (3)	0.079 (2)	-0.015 (2)	-0.015 (2)	-0.0097 (8)
C14	0.073 (2)	0.058 (2)	0.0592 (15)	-0.0101 (9)	0.0050 (14)	-0.0059 (9)
C15	0.083 (2)	0.0537 (19)	0.0677 (18)	-0.0004 (9)	0.0095 (16)	0.0001 (13)
C16	0.077 (2)	0.060 (2)	0.0762 (19)	0.0093 (16)	-0.0005 (9)	0.0013 (15)
C17	0.0756 (19)	0.061 (2)	0.0759 (18)	0.0136 (17)	-0.0069 (9)	0.0009 (15)
C18	0.0757 (19)	0.0570 (18)	0.0696 (17)	-0.0036 (9)	-0.0085 (8)	-0.0025 (9)
N1	0.0687 (15)	0.0577 (15)	0.0565 (13)	-0.0073 (8)	0.0034 (12)	-0.0068 (8)
N2	0.0778 (16)	0.0501 (14)	0.0753 (15)	-0.0039 (7)	-0.0071 (9)	-0.0072 (9)
O1	0.1089 (18)	0.0548 (14)	0.0940 (15)	-0.0059 (9)	0.0042 (14)	-0.0051 (7)
O2	0.1046 (19)	0.0668 (16)	0.128 (2)	0.0217 (15)	-0.0505 (8)	-0.0262 (9)
O3	0.0922 (16)	0.0679 (14)	0.0727 (13)	0.0082 (12)	-0.0112 (9)	-0.0049 (8)
S1	0.1047 (7)	0.0564 (5)	0.0875 (6)	-0.0127 (5)	-0.0120 (5)	-0.0076 (4)

Tablo 4.23. C₁₈H₁₈N₂O₃S (IV) kristalindeki atomların kesirsel koordinatları ve U_{izo}^*/U_{es}

	x	y	z	U_{izo}^*/U_{es} (Å ²)
C1	0.4002 (6)	0.8359 (3)	0.80585 (12)	0.0711 (8)
H1	0.274222	0.794587	0.794336	0.085*
C2	0.4122 (8)	0.8741 (4)	0.85639 (13)	0.0839 (11)
H2	0.293567	0.858606	0.878430	0.101*
C3	0.5971 (8)	0.9343 (4)	0.87390 (14)	0.0897 (12)
H3	0.604483	0.958968	0.907768	0.108*
C4	0.7710 (7)	0.9581 (4)	0.84151 (14)	0.0877 (11)
H4	0.896441	0.999348	0.853340	0.105*
C5	0.7611 (6)	0.9208 (4)	0.79108 (13)	0.0764 (9)
H5	0.880417	0.937415	0.769367	0.092*
C6	0.5764 (5)	0.8595 (3)	0.77256 (11)	0.0626 (7)
C7	0.5717 (5)	0.8175 (3)	0.71772 (11)	0.0642 (8)
C8	0.6388 (6)	0.9135 (4)	0.67725 (13)	0.0751 (9)
H8A	0.628167	0.996095	0.689444	0.090*
H8B	0.783448	0.898561	0.661620	0.090*
C9	0.4381 (6)	0.8741 (3)	0.64378 (12)	0.0695 (8)
H9	0.486075	0.814897	0.618184	0.083*
C10	0.3400 (5)	0.8091 (4)	0.69128 (12)	0.0706 (9)
H10A	0.223403	0.854686	0.708437	0.085*
H10B	0.291717	0.726837	0.684630	0.085*
C11	0.7026 (7)	0.6997 (4)	0.71183 (14)	0.0864 (10)
H11A	0.698104	0.674197	0.676846	0.130*
H11B	0.855370	0.712428	0.721945	0.130*
H11C	0.636589	0.638486	0.732996	0.130*
C12	0.2935 (6)	0.9681 (3)	0.62006 (11)	0.0664 (8)
C13	0.3006 (7)	1.0888 (3)	0.62654 (14)	0.0823 (10)
H13	0.408013	1.128814	0.645944	0.099*
C14	-0.0010 (6)	1.0208 (3)	0.57345 (11)	0.0636 (8)
C15	-0.3247 (6)	1.0930 (3)	0.52675 (12)	0.0682 (8)
C16	-0.5193 (6)	1.0635 (3)	0.49439 (13)	0.0712 (9)
H16	-0.622658	1.126176	0.491776	0.085*
C17	-0.5769 (6)	0.9646 (3)	0.46806 (12)	0.0710 (8)
H17	-0.714462	0.969359	0.451502	0.085*
C18	-0.4561 (6)	0.8490 (3)	0.46116 (12)	0.0674 (8)
N1	0.1187 (4)	0.9299 (2)	0.58924 (9)	0.0609 (6)
N2	-0.1832 (5)	1.0037 (2)	0.54206 (10)	0.0677 (7)
H2A	-0.209319	0.931474	0.531402	0.081*
O1	-0.2951 (5)	1.1985 (2)	0.54005 (10)	0.0859 (7)
O2	-0.3074 (5)	0.8116 (2)	0.48857 (12)	0.0998 (9)
O3	-0.5286 (4)	0.7906 (2)	0.42168 (8)	0.0776 (7)
H3A	-0.459781	0.726735	0.418911	0.116*
S1	0.0856 (2)	1.16026 (8)	0.59435 (4)	0.0829 (3)

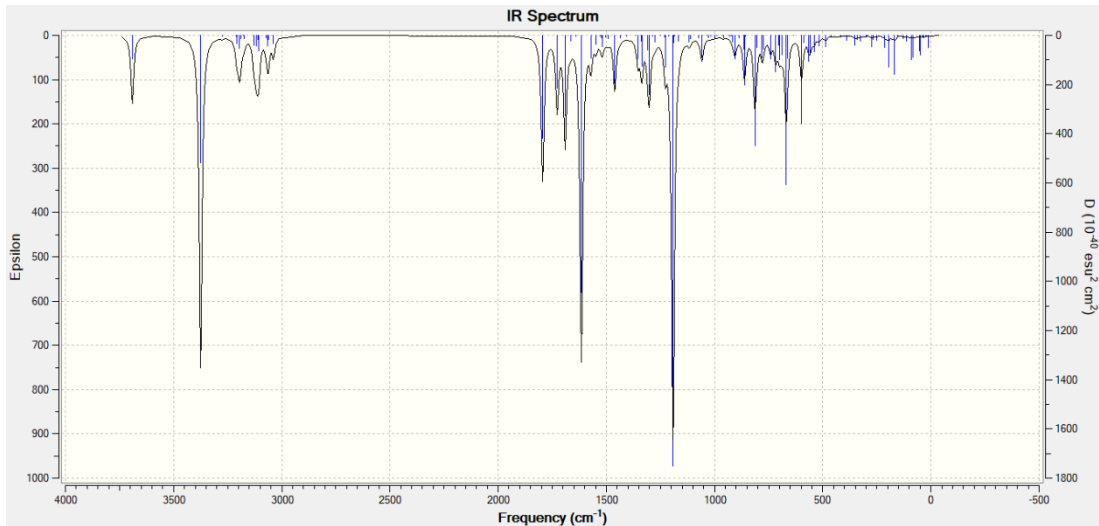
4.4.2. C₁₈H₁₈N₂O₃S (IV) Kristalinin IR Spektrumu

C₁₈H₁₈N₂O₃S (IV) kristalinin titreşim frekans değerleri hesaplanmadan önce optimize edilmiştir. Daha sonra optimize edilmiş moleküler geometri kullanılarak titreşim frekans değerleri teorik olarak hesaplanmış ve FT-IR spektrumları elde edilmiştir. Teorik hesaplamalar yapılırken Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi ve B3LYP karma fonksiyoneli kullanılmış ve baz seti olarak 6-31G (d) seçilmiştir. Teorik olarak hesaplanan titreşim frekans değerleri ve IR spektrumu, deneysel değerler ve spektrum ile karşılaştırılmıştır. Teorik ve deneysel IR spektrumları sırasıyla Şekil 4.39 ve Şekil 4.40'da gösterilmiştir.

Aromatik organik bileşiklerde (benzen ve türevleri) asimetrik C—H gerilme titreşimleri genellikle 3100-3000 cm⁻¹ (Socrates, 2004) aralığında görülmektedir. C₁₈H₁₈N₂O₃S (IV) kristali için simetrik C—H gerilme titreşimi B3LYP/6-31G (d) baz seti için 3049 cm⁻¹ olarak elde edilmiştir.

Alifatik C—H₂ ve C—H₃ simetrik gerilmelerine ait değerler ise deneysel olarak sırasıyla 2975 cm⁻¹ ve 2855 cm⁻¹ olarak kaydedilmiştir.

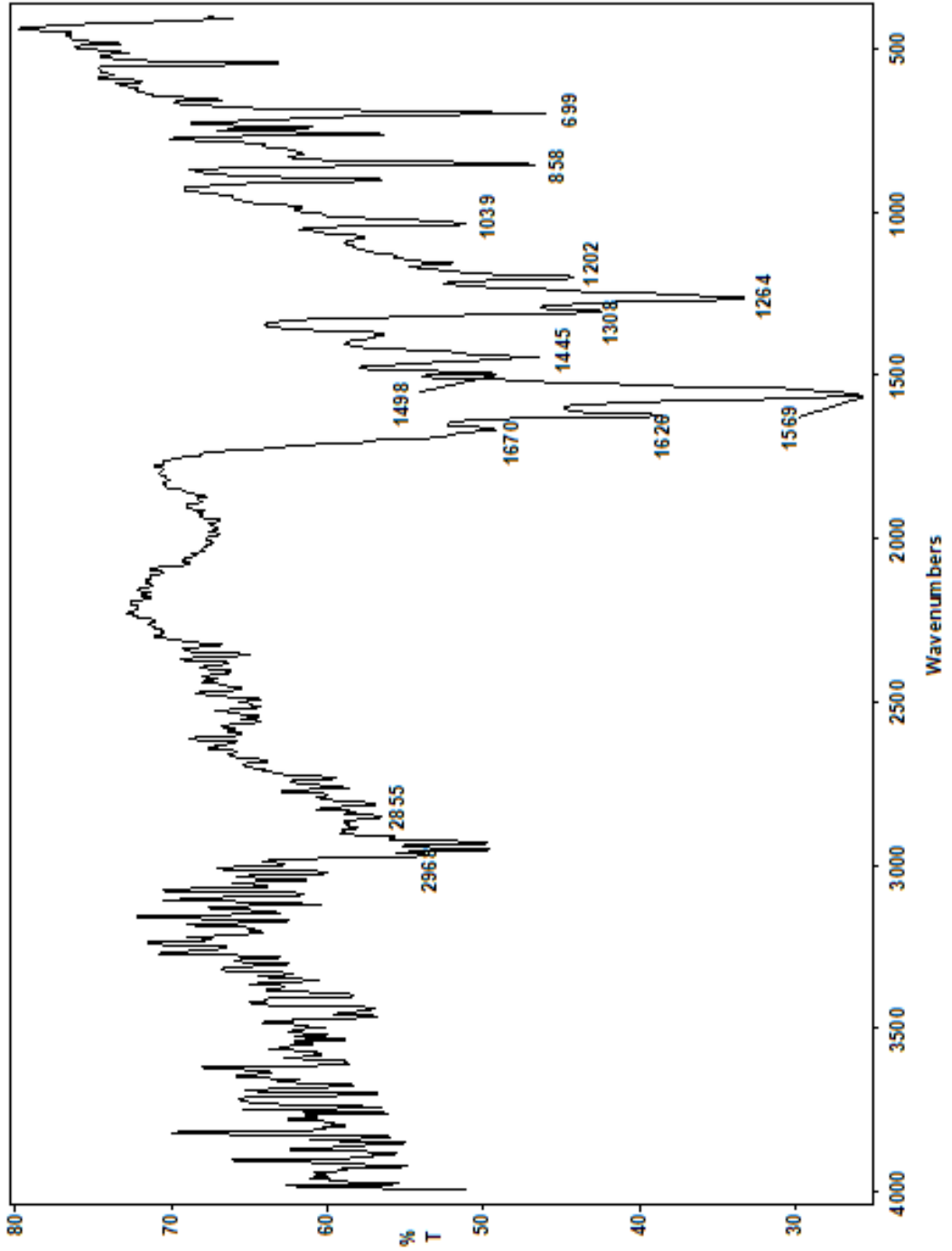
C=O gerilme titreşimlerinin 1600-1800 cm⁻¹ aralığında keskin bir pike sahip olduğu bilinmektedir. C₁₈H₁₈N₂O₃S (IV) kristali için C=O gerilme titreşimi FT-IR spektrumunda 1626 ve 1670 cm⁻¹ olarak gözlenmiştir. Teorik olarak ise bu titreşim frekansları B3LYP/6-31G (d) baz seti için 1659 ve 1724 cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.39. C₁₈H₁₈N₂O₃S (IV) kristalinin IR spektrumu (teorik)

Deneyel olarak FT-IR spektrumunda azometin C=N gerilmesi 1569 cm^{-1} 'de gözlemlenirken, teorik olarak bu titreşim frekansı B3LYP/6-31G (d) baz seti için 1518 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır.

C—S gerilme titreşim modları ise deneyel olarak 699 cm^{-1} değerinde izlenirken, teorik olarak 664 cm^{-1} değerinde hesaplanmıştır.



Şekil 4.40. C₁₈H₁₈N₂O₃S (IV) kristalinin IR spektrumu (deneysel)

4.4.3. C₁₈H₁₈N₂O₃S (IV) Kristalinin NMR Spektrumu

C₁₈H₁₈N₂O₃S (IV) kristalinin ¹H-NMR ve ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri hesaplanmadan önce optimize edilmiştir. Daha sonra optimize edilmiş moleküler geometri kullanılarak kimyasal kayma değerleri teorik olarak hesaplanmış ve NMR spektrumları ayrı ayrı elde edilmiştir. Teorik olarak hesaplanan kimyasal kayma değerleri ve NMR spektrumları, deneysel olarak elde edilen kimyasal kayma değerleri ve NMR spektrumları ile karşılaştırılmıştır. C₁₈H₁₈N₂O₃S (IV) kristalinin ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları sırasıyla Şekil 4.41 ve Şekil 4.42’de verilmiştir.

C₁₈H₁₈N₂O₃S (IV) kristali için ¹H-NMR kimyasal kayma değerleri deneysel olarak 1.26 ppm ile 7.00 ppm aralığında, teorik olarak B3LYP/6-31G (d) baz seti için 1.39 ppm ile 13.23 ppm aralığında gözlenmiştir.

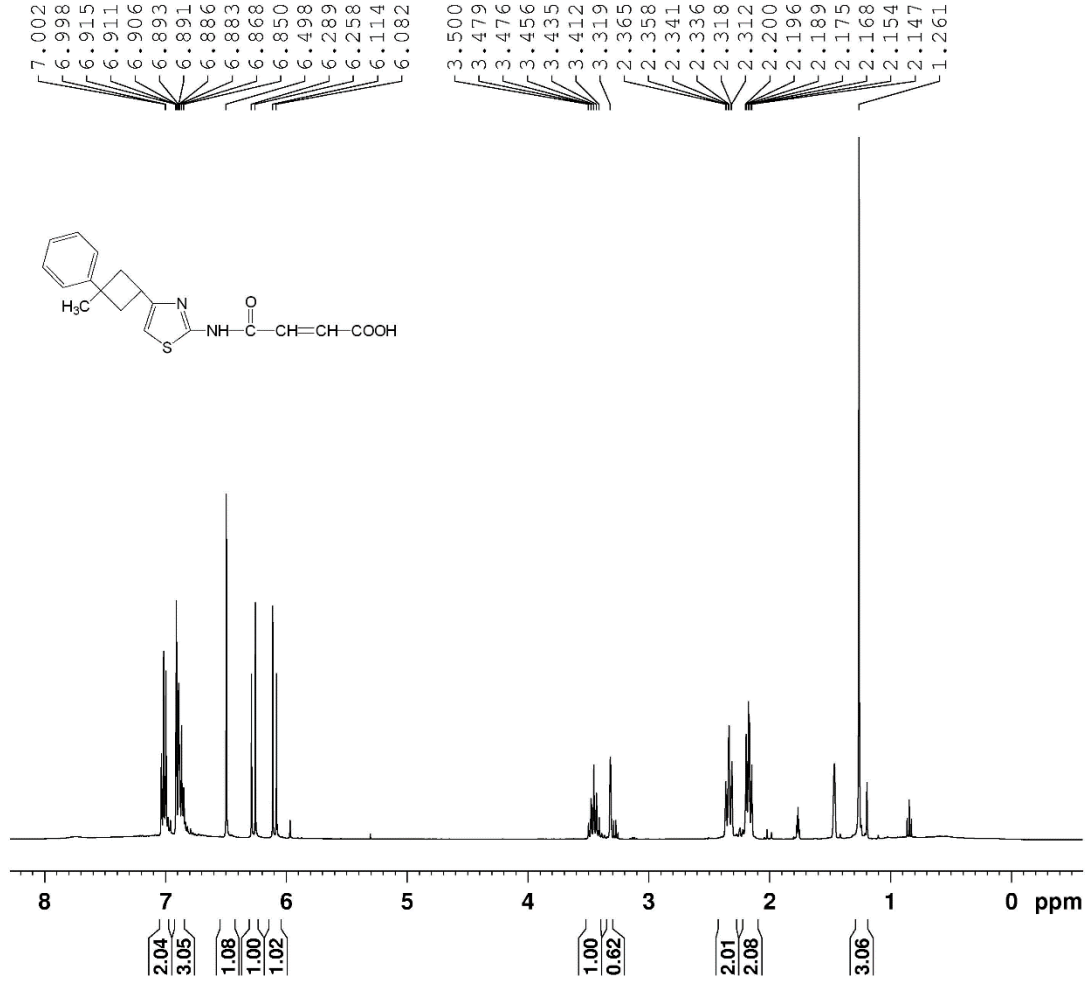
Fenil halkasındaki protonların ortalama 7.00 ppm değerinde pik yaptığı bilinmektedir. C₁₈H₁₈N₂O₃S (IV) kristalinin ¹H-NMR spektrumuna bakıldığında, fenil halkasının meta- konumundaki (H2 ve H4) ve para- konumundaki (H3) protonlara ait pikler 6.89-6.92 ppm aralığında değişirken, orto- konumundaki H1 ve H5 protonlarına ait pikler ortalama 7.00 ppm olarak kaydedilmiş ve bu değerlerin literatürdeki değerler ile uyum içinde oldukları net bir şekilde görülmüştür.

Siklobütan halkasındaki CH₂ gruplarında, C8 ve C10 atomlarına bağlı hidrojenlerin kimyasal kayma değerleri deneysel olarak 2.15 ile 2.36 ppm aralığında izlenirken, teorik olarak 2.35 ile 2.88 ppm aralığında gözlenmiştir. C9 atomuna bağlı proton için ise deneysel ve teorik değerler sırasıyla 3.48 ppm ve 3.90 ppm olarak kaydedilmiştir.

Tiyazol halkasındaki C13 atomuna bağlı H13 atomuna ait pik değerleri deneysel ve teorik olmak üzere sırasıyla 6.50 ppm ve 6.51 ppm olarak izlenmiştir.

¹H-NMR spektrumunda oksijen ve azot atomlarına bağlı olan protonların kimyasal kayma değerleri deneysel olarak tayin edilememiştir. Bu değerler teorik olarak sırasıyla 6.62 ppm ve 13.23 ppm olarak hesaplanmıştır.

C₁₈H₁₈N₂O₃S (IV) kristalinin ¹³C-NMR spektrumuna bakıldığında ise; kimyasal kayma değerleri deneysel olarak 29.35 ppm ile 165.30 ppm aralığında gözlenirken, teorik olarak ise 22.20 ppm ile 151.44 ppm aralığında hesaplanmıştır.

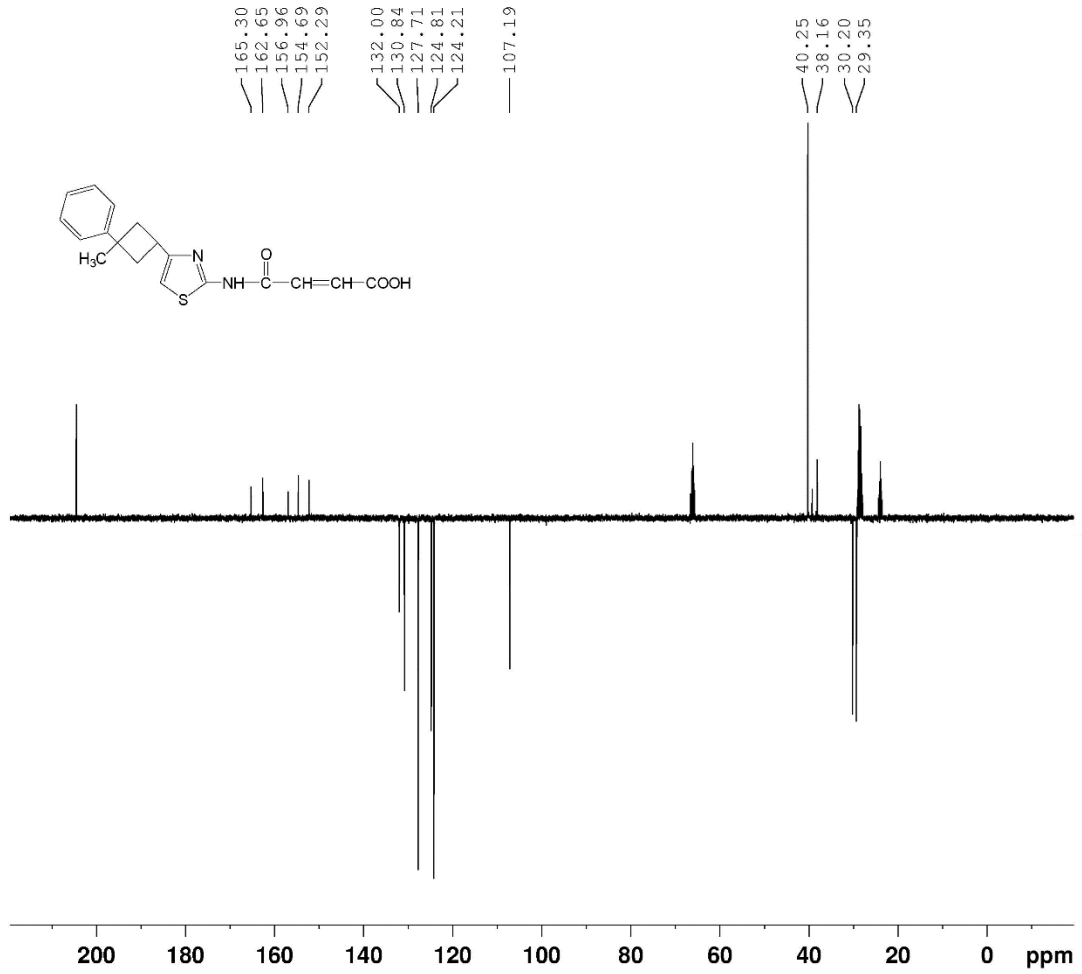


Şekil 4.41. C₁₈H₁₈N₂O₃S (IV) kristalinin ¹H-NMR spektrumu

Fenil halkasının meta- konumundaki C2 ve C4 atomlarına ait pikler sırasıyla 113.40 ve 113.38 ppm, orto- konumundaki C1 ve C5 atomlarına ait pikler sırasıyla 110.45 ve 110.30 ppm, para- konumundaki C3 atomuna ait pik 110.56 ppm olarak görülmüştür.

Siklobütan halkasındaki C7, C8, C9 ve C10 atomlarına ait pikler sırasıyla 34.00, 28.37, 24.37 ve 33.37 ppm olarak, C7 atomuna bağlı metildeki C8 atomuna ait kimyasal kayma değeri ise 22.20 ppm olarak kaydedilmiştir.

Tiyazol halkasındaki C12, C13 ve C14 atomlarının kimyasal kayma değerleri ise sırasıyla 140.92, 100.12 ve 147.54 ppm olarak izlenmiştir. Oksijen, kükürt ve azot atomlarına bağlı C14, C15 ve C18 atomlarına ait deneysel pik değerleri sırasıyla 162.65, 156.96 ve 165.30 ppm olarak gözlenmişken, teorik pik değerleri ise yine sırasıyla 147.64, 143.42 ve 151.44 ppm olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.42. C₁₈H₁₈N₂O₃S (IV) kristalinin ¹³C-NMR spektrumu

4.4.4. C₁₈H₁₈N₂O₃S (IV) Kristalinin Hirshfeld Yüzey Analizi

C₁₈H₁₈N₂O₃S (IV) kristalinin Hirshfeld yüzey analizi CrystalExplorer 17.5 programı kullanılarak gerçekleştirilmiş ve kristal için Hirshfeld yüzeyi (d_{norm}) oluşturulmuştur. Bu yüzeyler 3 boyutlu olarak kırmızı ve mavi renk skalasında elde edilmiştir. Hirshfeld yüzeyinde (d_{norm}) koyu kırmızı noktalar açık kırmızı noktalara göre daha kuvvetli hidrojen bağlarını göstermektedir.

Hirshfeld yüzeyi, Tablo 4.19'da verilen C16—H16···O1ⁱ [simetri kodu; (i) $x-1/2, -y+5/2, -z+1$] ve O3—H3A···N1ⁱⁱ [simetri kodu; (ii) $x-1/2, -y+3/2, -z+1$] moleküller arası hidrojen bağlarını doğrular niteliktedir.

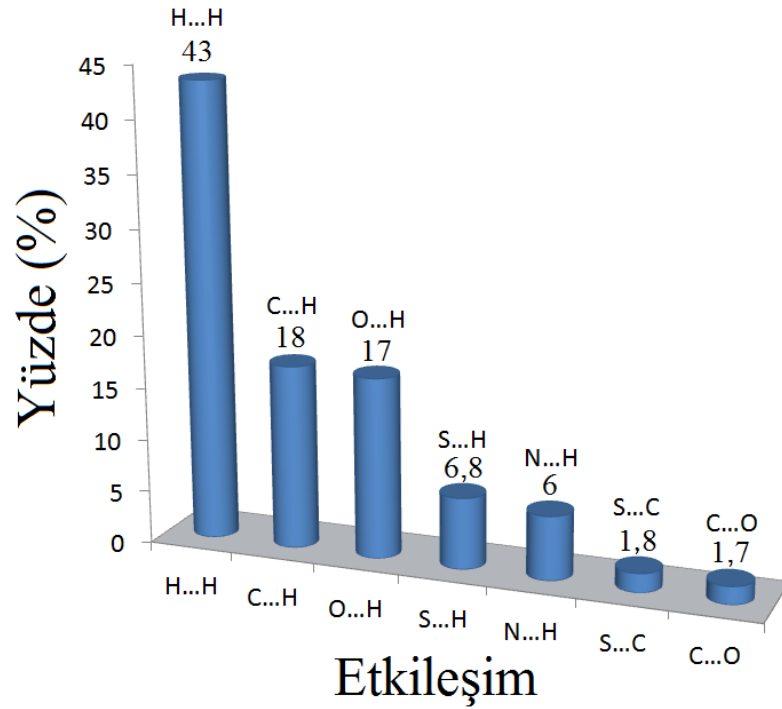
C₁₈H₁₈N₂O₃S (IV) kristali için yüzeyin içindeki en yakın çekirdeğe karşılık gelen uzaklığa karşılık (d_i), Hirshfeld yüzeyinden yüzeyin dışındaki en yakın çekirdeğe olan uzaklık (d_e) grafiği oluşturulmuştur. Elde edilen bu parmak izi grafiğinde gösterilen ve orta bölgeyi büyük ölçüde kaplayan H···H etkileşimleri, parmak izi çiziminin %43'ünü oluşturmuş ve bu etkileşim, çizime katkıda bulunan en büyük etkileşim

olmuştur.

Parmak izi grafiğinde orijinin en dış iki yanındaki uzun ve sivri uçlar N...H etkileşimlerine, iç taraftaki kısa ve sivri uçlar ise O...H etkileşimlerine aittir. C...H etkileşimleri %18'lik, O...H etkileşimleri ise %17'lik katkı ile H...H etkileşimlerinden sonra en önemli etkileşimlerdir.

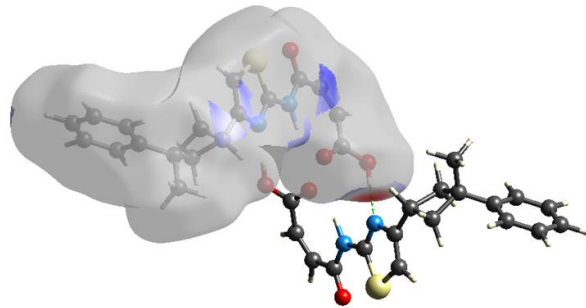
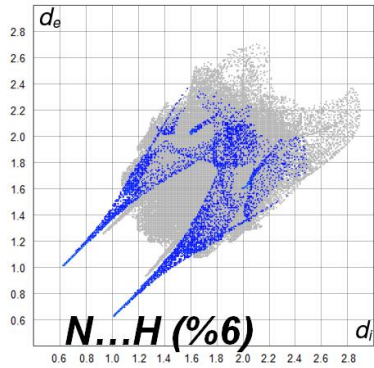
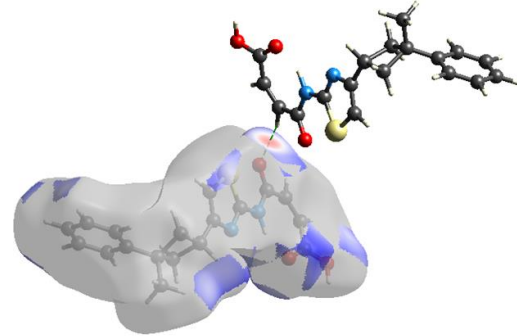
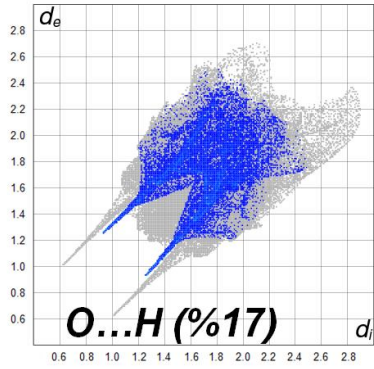
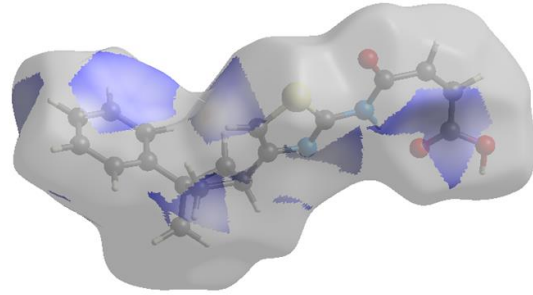
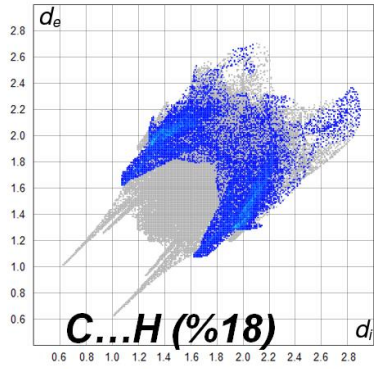
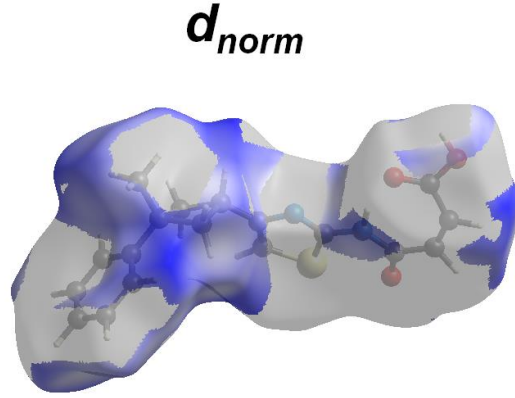
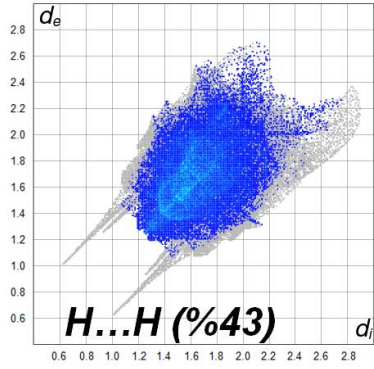
S...H etkileşimleri %6.8'lik, N...H etkileşimleri %6'lık, S...C ve C...O etkileşimleri ise sırasıyla %1.8 ve %1.7'lik katkı ile parmak izi grafiğindeki yerini almıştır. Kristalin atomlar arası etkileşim grafiği Şekil 4.43'te verilmiştir.

Şekil 4.44'te verilen parmak izi grafikleri ve Hirshfeld yüzeyleri incelendiğinde, kırmızı noktaları oluşturan C—H...O ve O—H...N hidrojen bağları açıkça görülmektedir.



Şekil 4.43. C₁₈H₁₈N₂O₃S (IV) kristalinin atomlar arası etkileşim grafiği

Parmak izi grafikleri



Şekil 4.44. $C_{18}H_{18}N_2O_3S$ (IV) kristalinin parmak izi grafikleri ve Hirshfeld yüzeyleri (d_{norm})

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, siklobütan halkası içeren dört adet yeni kristal; deneysel, teorik ve spektroskopik (FT-IR ve NMR) olarak incelenmiş ve sunulmuştur. Bu kristaller Fırat Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü Laboratuvarı'nda sentezlenmiştir. Sentezlenen kristallerin X-ışını kırınımı verileri Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, X-ışını Laboratuvarı'nda toplanmıştır. Kristal yapılar, toplanan veriler yardımıyla ve kişisel bilgisayarda gerekli programlar aracılığıyla çözülmüştür. Kristallerin deneysel FT-IR ve NMR spektrumları sentezlendiği laboratuvarında elde edilmiştir. X-ışını kırınımı yöntemiyle elde edilen veriler kullanılarak çözülen moleküler yapılar, teorik olarak da incelenmiştir. Benzer şekilde FT-IR ve NMR spektrumları, teorik hesaplamalar sonucunda elde edilmiştir.

Tezde incelenen dört adet kristalin X-ışını kırınımı yöntemiyle elde edilen sonuçlar ile DFT/B3LYP yöntemiyle teorik olarak hesaplanan sonuçlar karşılaştırılmıştır. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (Parr, 1980) ve B3LYP karma fonksiyoneli kullanılarak ve 6-31G (d) ve 6-31G (d, p) baz setleri seçilerek hesaplamalar yapılmıştır.

Siklobütan halkası içeren bu dört adet yeni bileşiğin deneysel ve teorik yapısı incelendiğinde ve literatürde çalışılan diğer yapılarla kıyaslandığında benzer özellikler taşıdığı ve teorik sonuçların deneysel sonuçlarla uyum içinde olduğu görülmüştür. Teorik ve deneysel sonuçlar arasındaki küçük farklılıklar, teorik yapının yalıtılmış gaz fazda tek molekül üzerinde çalışıldığından kaynaklanmaktadır.

Kimyasal formülü $C_{14}H_{17}N_3S$ olan (I) numaralı renksiz kristalin uzay grubu Pc (uzay grup numarası; 7) ve kristal sistemi monokliniktir. Eksen uzunlukları, angstrom cinsinden $a = 8.9339$ (4), $b = 13.0690$ (5), $c = 24.5145$ (11) ve açı değerleri ise derece cinsinden $\alpha = \gamma = 90$ ve $\beta = 100.361$ (4) olan kristal; fenil, siklobütan ve tiyadiazin halkalarına sahiptir. Fenil halkası ile siklobütan halkasının düzlemleri arasındaki dihedral açı 46.524 (0.532)°, fenil halkası ile tiyadiazin halkasının düzlemleri arasındaki dihedral açı 66.368 (0.300)° ve siklobütan halkası ile tiyadiazin halkasının düzlemleri arasındaki dihedral açı ise 40.290 (0.461)°'dir. Siklobütan halkasındaki karbon atomları arasındaki bağ uzunluğu için ortalama 1.541 Å, üçlü karbon atomları arasındaki bağ açısının ortalama değeri ise 89.2 °'dir. Ayrıca (I) kristalindeki siklobütan halkasını oluşturan karbon atomları arasındaki torsiyon açısı

ise 13.00 (8)°'dir. DFT/B3LYP yöntemiyle hesaplanan teorik değerleri ise siklobütan halkasının karbon atomları arasındaki bağ uzunluğu için ortalama 1.559 Å, üçlü karbon atomları arasındaki bağ açısının ortalama değeri ise 88.7°'dir. Bu değerler, literatürdeki değerler ile (1.555 Å, 88°) uyumlu olduğunu göstermektedir.

Kimyasal formülü C₃₄H₄₀N₂S₂ olan (II) numaralı turuncu renginde olan kristalin uzay grubu P $\bar{1}$ (uzay grup numarası; 2) ve kristal sistemi triklinikdir. Eksen uzunlukları, angstrom cinsinden $a = 8.7847$ (7), $b = 9.7800$ (7), $c = 10.1924$ (7) ve açı değerleri ise derece cinsinden $\alpha = 107.591$ (6), $\beta = 93.610$ (6) ve $\gamma = 113.432$ (6) olan kristal; mesitilen, siklobütan ve tiyazol halkalarına sahiptir. Mesitilen halkası ile siklobütan halkasının düzlemleri arasındaki dihedral açı 36.427 (0.075)°, mesitilen halkası ile tiyazol halkasının düzlemleri arasındaki dihedral açı 89.716 (0.076)° ve siklobütan halkası ile tiyazol halkasının düzlemleri arasındaki dihedral açı ise 74.736 (0.110)°'dir. Siklobütan halkasındaki karbon atomları arasındaki bağ uzunluklarının ortalama değeri 1.545 Å, üçlü karbon atomları arasındaki bağ açılarının ortalama değeri ise 88.16°'dir. Ayrıca (II) kristalindeki siklobütan halkasını oluşturan karbon atomları arasındaki torsiyon açıları ise 20.14 (16)°'dir. DFT/B3LYP yöntemiyle hesaplanan teorik değerleri ise siklobütan halkasının karbon atomları arasındaki bağ uzunluğu için ortalama 1.561 Å, üçlü karbon atomları arasındaki bağ açılarının ortalama değeri ise 88.35°'dir. Bu değerler, literatürdeki değerler ile (1.555 Å, 88°) uyumlu olduğunu göstermektedir.

Kimyasal formülü C₁₉H₂₅N₃O olan (III) numaralı renksiz olan kristalin uzay grubu P $\bar{1}$ (uzay grup numarası; 2) ve kristal sistemi triklinikdir. Eksen uzunlukları, angstrom cinsinden $a = 5.7067$ (4), $b = 7.1818$ (5), $c = 21.9901$ (15) ve açı değerleri ise derece cinsinden $\alpha = 84.980$ (5), $\beta = 82.734$ (5) ve $\gamma = 76.245$ (5) olan kristal; mesitilen, siklobütan ve imidazol halkalarına sahiptir. Mesitilen halkası ile siklobütan halkasının düzlemleri arasındaki dihedral açı 45.178 (0.085)°, mesitilen halkası ile imidazol halkasının düzlemleri arasındaki dihedral açı 88.349 (0.074)° ve siklobütan halkası ile imidazol halkasının düzlemleri arasındaki dihedral açı ise 52.686 (0.103)°'dir. Siklobütan halkasındaki karbon atomları arasındaki bağ uzunluklarının ortalama değeri 1.544 Å, üçlü karbon atomları arasındaki bağ açısının ortalama değeri ise 88.47°'dir. Ayrıca (III) kristalindeki siklobütan halkasını oluşturan karbon atomları arasındaki torsiyon açısı ise 18.46 (15)°'dir. DFT/B3LYP yöntemiyle hesaplanan

teorik değerleri ise siklobütan halkasının karbon atomları arasındaki bağ uzunluğu için ortalama 1.560 Å, üçlü karbon atomları arasındaki bağ açılarının ortalama değeri ise 88.4°'dir. Bu değerler, literatürdeki değerler ile (1.555 Å, 88°) uyumlu olduğunu göstermektedir.

Kimyasal formülü C₁₈H₁₈N₂O₃S olan (IV) numaralı parlak sarı renge sahip olan kristalin uzay grubu P2₁2₁2₁ (uzay grup numarası; 19) ve kristal sistemi ortorombiktir. Eksen uzunlukları, angstrom cinsinden $a = 5.9685 (4)$, $b = 11.0580 (9)$, $c = 26.215 (2)$ ve açısı değerleri ise $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ olan kristal; fenil, siklobütan ve tiyazol halkalarına sahiptir. Fenil halkası ile siklobütan halkasının düzlemleri arasındaki dihedral açısı 40.232 (0.167)°, fenil halkası ile tiyazol halkasının düzlemleri arasındaki dihedral açısı 88.287 (0.107)° ve siklobütan halkası ile tiyazol halkasının düzlemleri arasındaki dihedral açısı ise 58.116 (0.161)°'dir. Siklobütan halkasındaki karbon atomları arasındaki bağ uzunluklarının ortalama değeri 1.551 Å, üçlü karbon atomları arasındaki bağ açılarının ortalama değeri ise 88.8°'dir. Ayrıca (IV) kristalindeki siklobütan halkasını oluşturan karbon atomları arasındaki torsiyon açısı ise 15.8 (3)°'dir. DFT/B3LYP yöntemiyle hesaplanan teorik değerleri ise siklobütan halkasının karbon atomları arasındaki bağ uzunluğu için ortalama 1.551 Å, üçlü karbon atomları arasındaki bağ açılarının ortalama değeri ise 88.8°'dir. Bu değerler, literatürdeki değerler ile (1.555 Å, 88°) uyumlu olduğunu göstermektedir.

Ayrıca tezde incelenen bu dört kristalin, C₁₄H₁₇N₃S (I), C₃₄H₄₀N₂S₂ (II), C₁₉H₂₅N₃O (III) ve C₁₈H₁₈N₂O₃S (IV), formül ağırlıkları a.k.b. cinsinden sırasıyla 259.36, 540.80, 311.42 ve 342.40, birim hücre hacimleri Å³ cinsinden sırasıyla 2815.6 (2), 748.91 (10), 866.83 (11) ve 1730.2 (2) olarak hesaplanmış, erime noktaları ise sırasıyla 450 K, 555 K, 551 K ve 460 K olarak ölçülmüştür.

Tezde çalışılan bu dört adet yeni kristalin FT-IR spektrum değerlerine ve hesaplama sonuçlarına bakıldığında literatürdeki çalışmalarla paralel olduğu görülmüştür. Deneysel ve teorik FT-IR değerleri küçük farklılıklarla birbirlerine yakın olduğu gözlenmiştir. Bu farklılıklar, molekülde oluşan kimyasal bağlar sebebiyle oluşmaktadır. Çünkü teorik sonuçlar yalıtılmış gaz fazda hesaplatılarak elde edilmiştir.

Aynı sonuçları NMR spektrumları için de söylemek mümkündür. Kimyasal kayma değerleri literatür değerleri ile örtüşmektedir. Teorik ve deneysel sonuçlar arasındaki farklar teorik sonuçların yalıtılmış gaz fazda hesaplatılarak elde

edilmesinden kaynaklanmaktadır. Moleküllerde oluşan hidrojen bağları bazı atomlarda NMR değerlerinin farklılaşmasına neden olmuştur.

Hirshfeld yüzey analizi ve parmak izi grafiklerinin sonuçlarına bakıldığında ise (I) kristali için H···H etkileşimleri parmak izi çiziminin %55'ini oluşturmuş ve bu etkileşim çizime katkıda bulunan en büyük etkileşim olmuştur. N···H etkileşimleri %17'lik, C···H etkileşimleri ise %16'luk katkı ile H···H etkileşimlerinden sonra en önemli etkileşimlerdir. (II) kristali için H···H etkileşimleri, parmak izi çiziminin %61'ini oluşturmuş ve C···H etkileşimleri %20'lik, S···H etkileşimleri ise %14'lük katkı ile H···H etkileşimlerinden sonra en önemli etkileşimler olmuştur. (III) kristali için H···H etkileşimleri %69, C···H etkileşimleri %12, N···H etkileşimleri ise %7.7 ile parmak izi grafiğindeki yerini almıştır. (IV) kristali için ise H···H etkileşimleri %43, C···H etkileşimleri %18, O···H etkileşimleri ise %17 ile parmak izi grafiğine katkı yapmıştır.

Tezde kullanılan dört kristal için bundan sonra yapılacak olan çalışmalarda, UV-Vis spektrumları, yarı deneysel yöntemlerle teorik çalışmaları, Raman spektrumları, termodinamik özellikleri, farklı çözücü içerisindeki davranışları ve diğer teorik hesaplama yöntemleriyle araştırmaları yapılabilir. Ayrıca kristallerin biyolojik aktiviteleri incelenebilir, moleküler yerleştirme (docking) programları kullanılarak hedef proteinler ile olan etkileşimleri araştırılabilir.

KAYNAKÇA

- Becke, A. D. (1988). Density–functional exchange–energy approximation with correct asymptotic behaviour. *Phys. Rev. A*, 38(6), 3098–3100.
- Becke, A. D. (1993a). A new mixing of Hartree – Fock and local density – functional theories. *J. Chem. Phys.*, 98(2), 1372–1377.
- Becke, A. D. (1993b). Density–functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.*, 98(7), 5648–5652.
- Bellamy, L. J. (1980). *The infrared spectra of complex molecules*, cilt 2, London: Chapman and Hall.
- Bondi, A. (1964). Van der Waals Volumes and Radii. *The Journal of Physical Chemistry*, 68(3), 441-451. doi: 10.1021/j100785a001.
- Bulakbaşı, N. (2012). Temel Röntgen Fiziği. Türk Radyoloji Derneği, Kış Okulu Sunumları. Lefkoşa: Yakın Doğu Üniversitesi, Tıp Fakültesi, Radyoloji Ana Bilim Dalı.
- Clegg, W. (2015). *X-Ray Crystallography*, Oxford: Oxford University Press.
- Coghi, L., Lanfredi, A. M. M. ve Tiripicchio, A. (1976). Crystal and molecular structure of thiosemicarbazide hydrochloride. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions* 2:15, 1808-1810. doi: 10.1039/P29760001808.
- Dehmlow, E. V., Schmidt, S. (1990). *Liebigs Ann. Chem.* 5, 411–414.
- Dennington, R. D., Keith, T. A. and Millam, J. M. (2008). *GaussView 5.0*. 8. Gaussian Inc. Wallingford CT.
- Desiraju, G. R. and Thomas, S. (2001). *The Weak Hydrogen Bond: In Structural Chemistry and Biology*, Oxford: International Union of Crystallography.
- Dikici, M. (2013). *Katıhal Fiziği*. Ankara: Seçkin Yayıncılık.
- Dollish, F. R., Fateley, W. and Bentley, F. (1997). *Characteristic Raman Frequencies of Organic Compounds*, New York: John Wiley & Sons.
- Eckert, M. (2012). ‘Max von Laue and the discovery of X-ray diffraction in 1912’ *Annalen der Physik*, cilt 524, no. 5, p. A83–A85.
- Erdik, E. (2007). *Organik Kimya’da Spektroskopik Yöntemler*. Ankara: Gazi Kitabevi.
- Ersöz, A. (2010). *Aletli Analiz*. Eskişehir: Anadolu Üniversitesi Yayınları.
- Farrugia, L. J. (1997). ORTEP-3 for Windows-a version of ORTEP-III with a Graphical User Interface (GUI). *Journal of Applied Crystallography*, 30:5, 565-565. doi: 10.1107/S0021889897003117.
- Farrugia, L. J. (1999). WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography. *Journal of Applied Crystallography*, 32:4, 837-838. doi: 10.1107/S0021889899006020.
- Frisch, A. (2009). *Gaussian 09W Reference*. Wallingford, USA.
- Giray, E. S. V. (2019). *NMR Spektroskopisi*. Adana: Çukurova Üniversitesi, Kimya Ana Bilim Dalı.
- Glusker, J. P. and Trueblood, K. N. (2010). *Crystal structure analysis: a primer*. Oxford: Oxford University Press.
- Harker, D. and Kasper, J. S. (1948). Phases of Fourier coefficient directly from crystal diffraction data. *Acta Cryst.*, 1, 70-75.
- Hirshfeld, F. L. (1977). “Bonded-Atom Fragments for Describing Molecular Charge Densities”, *Theoretica Chimica Acta* 44(2), 129–138.

- Hui, C., Brieger, L., Strohmann, C. & Antonchick, A. P. (2021). *J. Am. Chem. Soc.* 143, 18864–18870.
- James, R. W., Bragg, S. L. and Bragg, W. L. (1948). *The Optical Principles of the Diffraction of X-rays*. London: Bell.
- Jayashree, Y., Nandini, V. A. and Tonannavar, J. (2010). Hydrogen bond, dimerization and vibrational modes in 2-chloro-3-hydroxybenzaldehyde and 3-chloro-4-hydroxybenzaldehyde from vibrational and ab initio studies. *Spectrochimica Acta Part A*. 77, 1025-1033.
- Jeffrey, G. A. (1997). *An Introduction to Hydrogen Bonding*, New York: Oxford University Press.
- Kabak, M. (2004). *X-Işınları Kristalografisi*. Ankara: Aydan Ofset.
- Katırcı, R. (2005). Karbonil ylidlerin halkalaşma tepkimelerinde regioselektivitenin hesaplamalı kimya yöntemleri ile modellenmesi: α , β -konjuge ketonlar, Yüksek Lisans Tezi. İstanbul: İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı.
- Kılıçgil, G.A. (2018). Açık Ders Malzemeleri. Ankara: Ankara Üniversitesi, Farmasötik Kimya Ana Bilim Dalı.
- Kittel, C. (2004). *Introduction to Solid State Physics*. New York: John Willey & Sons.
- Köksal, F., Dinçer, M., Altunbaş, M. ve Başaran, E. (1999). *Katıhal Fiziği*. İstanbul: Literatür Yayınları.
- Ladd, M. and Palmer, R. (2013). *X-Rays and X-Ray Diffraction*. In: *Structure Determination by X-ray Crystallography*. Springer, Boston, MA.
- Lee, C., Yang, W., Parr, R.G. (1988). Development of the Colle–Salvetti correlation–energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*, 37(2), 785–789.
- Macrae, C.F. Edgington, P.R. McCabe, P. Pidcock, E. Shields, G.P. Taylor, R. Towler M. and J. van de Streek, (2006). *J. Appl. Cryst.* 39, 453-457.
- McKinnon, J. J., Mitchell, A. S. and Spackman, M. A. (1998). Hirshfeld surfaces: a new tool for visualising and exploring molecular crystals. *A European Journal*, 4(11), 2136-2141. doi: 10.1002/(SICI)1521-3765(19981102)4:11<2136::AIDCHEM2136> 3.0.CO;2-G.
- McKinnon, J. J., Spackman, M. A. and Mitchell, A. S. (2004). Novel tools for visualizing and exploring intermolecular interactions in molecular crystals. *Acta Crystallographica*, B60(6), 627-668. doi: 10.1107/S0108768104020300.
- Müller, P., Herbst-Irmer, R., Spek, A., Schneider, T. and Sawaya, M. (2006). *Crystal Structure Refinement*, Oxford Science Publications, England.
- Nardelli, M. (1995). PARST95-an update to PARST: a system of Fortran routines for calculating molecular structure parameters from the results of crystal structure analyses. *Journal of Applied Crystallography*, 28:5, 659-659. doi:10.1107/S0021889895007138.
- Omar, M. A. (1975). *Elementary solid state physics: principles and applications*. Pearson Education India, India.
- Özdemir, N., Dinçer, M., Çukurovalı, A. ve Büyükgüngör, O. (2009). Experimental and theoretical investigation of the molecular and electronic structure of 5-(4-aminophenyl)-4-(3-methyl-3-phenylcyclobutyl)thiazol-2-amine. *Journal of Molecular Modeling*, cilt 15, no. 12, p. 1435–1445.

- Parkin, A., Barr, G., Dong, W., Gilmore, C. J., Jayatilaka, D., Mckinnon, J. J., Spackman, M. A. and Wilson, C.C. (2007). Comparing entire crystal structures: structural genetic fingerprinting. *Crystal Engineering Communication*, 9, 648-652. doi: 10.1039/B704177B.
- Parr, R.G. (1980). *Horizons of Quantum Chemistry*. Springer, Holland.
- Parr, R.G. and Yang, W. (1989). *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*. New York: Oxford University Press.
- Petek, H. (2004). Tek kristal X-ışınları kırınımı yöntemiyle $C_{23}H_{13}N_2O$, $C_{21}H_{14}N_2O$, $C_{28}H_{14}N_4O_2S$ ve $C_{22}H_{18}Cl_2N_4$ moleküllerinin kristal yapısı çözümü. Yüksek Lisans Tezi. Samsun: Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Rohl, A. L., Moret, M., Kaminsky, W., Claborn, K., Mckinnon, J. J. and Kahr, B. (2008). Hirshfeld surfaces identify inadequacies in computations of intermolecular interactions in crystals: pentamorphic 1, 8-dihydroxyanthraquinone. *Crystal Growth Design*, 8(12), 4517-4525. doi: 10.1021/cg8005212.
- Schneegans, S. (2013). 'Crystallography matters'. Paris: The United Nations Educational Scientific and Cultural Organization.
- Sheeja, S. R., Mangalam, N. A., Kurup, M. P., Mary, Y. S., Raju, K., Varghese, H. T. and Panicker, C. Y. (2010). Vibrational spectroscopic studies and computational study of quinoline-2-carbaldehyde benzoyl hydrazone. *J. Mol. Struct.* 973, 36-46.
- Sheldrick, G.M. SHELXL17/1, (2017). Program for the Refinement of the Crystal Structures, Univ. of Göttingen, Germany.
- Sheldrick, G.M. (2008). *Acta Cryst.* A64, 112-122.
- Socrates, G. (2004). *Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts*. John Wiley & Sons, New York.
- Solomons, T. W. G. and Fryhle, C. B. (2002). *Organic Chemistry*, New York: John Wiley & Sons.
- Spackman, M. A. and Byrom, P. G. (1997). A novel definition of a molecule in a crystal. *Chemical Physics Letters*, 267(3-4), 215-220. doi: 10.1016/S0009-2614(97)00100-0.
- Spackman, M. A. and McKinnon, J. J. (2002). Fingerprinting intermolecular interactions in molecular crystals. *Crystal Engineering Communication*, 4, 378-392. doi: 10.1039/B203191B.
- Spackman, M. A., McKinnon, J. J. and Jayatilaka, D. (2008). Electrostatic potentials mapped on Hirshfeld surfaces provide direct insight into intermolecular interactions in crystals. *Crystal Engineering Communication*, 10(4), 377-388. doi: 10.1039/B715227B.
- Spek, A. (2003). Single-crystal structure validation with the program PLATON. *Journal of Applied Crystallography*, 36:1, 7-13. doi: 10.1107/S0021889802022112.
- Stoe and Cie (2002). X-Area and X-RED32. Stoe and Cie, Darmstadt, Germany.
- Stout, G.H. and Jensen, L.H. (1989). *X-ray Structure Determination* (2. baskı). New York: John Willey and Sons, 453p.
- Şen, F. (2018). 4-(3-metil-3-fenilsiklobütil)-2-(2-(piridin-4-ylmetilen)hidrazinil) tiyazol'un Sentezi, Karakterizasyonu, Kristalografik Yapısı ve Hirshfeld Yüzeyinin İncelenmesi. *İğdır: İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitü Dergisi*, 8(1), 157-168. doi: 10.21597/jist.407864.
- Turner, M. J. McKinnon, J. J. Wolff, S.K. Grimwood, D.J. Spackman, P.R. Jayatilaka, D. and Spackman, M.A. (2017). *CrystalExplorer 17.5*, University of Western Australia.

- Tüzün, N. (2002). Analysis of the Radical Polymerizability of Diallyl Monomers, Doktora Tezi. İstanbul: Boğaziçi Üniversitesi.
- Uyanık, C. (2011). X-Işınları Kristalografisi. Edirne: Trakya Üniversitesi.
- Wolf, L. (2011). π - π (π -stacking) Interactions: Origin and Modulation. Denmark: SED Group Meeting.

ÖZ GEÇMİŞ

Okan Şimşek, Samsun Anadolu Lisesi'ni bitirdikten sonra Ondokuz Mayıs Üniversitesi Eğitim Fakültesi Fizik Öğretmenliği Bölümü'nden 2017 yılında mezun oldu. 2018 yılında OMÜ Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans programına girdi. 2019 yılında Oviedo Üniversitesi'nde (İspanya) Fiziksel Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans stajını tamamladıktan sonra 2020 yılında OMÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nde Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı. Halen görevine devam etmekte olan Okan Şimşek, iyi derecede İngilizce, orta derecede İspanyolca bilmektedir. Kristalografi ve Yoğun Madde Fiziği, temel ilgi alanlarına girmektedir (31.12.2021).

ORCID ID : 0000-0003-1157-4088

Yayımlar:

- 1. Simsek, O., Dincer, M., Yilmaz, I., Cukurovali, A.** (2021). Crystal Structure and Hirshfeld Surface Analysis of Compound N-(4-(3-methyl-3-mesitylcyclobutyl)-1H-imidazol-2-yl)acetamide. Uluslararası Ege Bilimsel Araştırmalar Sempozyumu, 25-26 Aralık (International Aegean Scientific Research Symposium, 25-26 December). Poster Bildiri Sunumu, Çevrimiçi. Bildiri Kitabı, ISBN: 978-605-74014-2-7, 456-457.
- 2. Simsek, O., Dincer, M., Dege, N., Saif, E., Yilmaz, I., Cukurovali, A.** (2022). Crystal Structure and Hirshfeld Surface Analysis of Compound (Z)-4-((4-(3-methyl-3-phenylcyclobutyl)thiazol-2-yl)amino)-4-oxobut-2-enoic acid. Acta Crystallographica Section E, Vol. 78, Part 2. doi: 10.1107/S2056989022000032.