DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI FTALİMİDO TÜREVLERİNİN KRİSTALOGRAFİK VE KUANTUM MEKANİKSEL YÖNTEMLERLE YAPISAL ANALİZİ

Serap KÖKTAŞ KOCA

Ekim, 2015
İZMİR

DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI FTALİMİDO TÜREVLERİNİN KRİSTALOGRAFİK VE KUANTUM MEKANİKSEL YÖNTEMLERLE YAPISAL ANALİZİ

Serap KÖKTAŞ KOCA

Ekim, 2015
İZMİR

DOKTORA TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

SERAP KÖKTAŞ, tarafından **YRD.DOÇ. DR. MUHİTTİN AYGÜN** yönetiminde hazırlanan **"BAZI FTALİMİDO TÜREVLERİNİN KRİSTALOGRAFİK VE KUANTUM MEKANİKSEL YÖNTEMLERLE YAPISAL ANALİZİ"** başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Yrd.Doç. Dr. Muhittin AYGÜN

Yönetici

Prof.Dr.Serap ALP

Tez İzleme Komitesi Üyesi

Yrd.Doç.Dr. Aytaç Gürhan GÖKÇE

Tez İzleme Komitesi Üyesi

Prof. Dr. Hülya KARASUBASAT

Jüri Üyesi

Prof. Dr. Conan KAZAK

Jüri Üyesi

Prof. Dr. Ayşe OKUR

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

Doktora eğitimim boyunca bilgi ve tecrübesiyle beni yönlendiren, sıcak ilgisiyle bilimsel çalışma şevki kazandıran, karşılaştığım sorunları aşmamda büyük bir sabırla bana yardımcı olan değerli hocam Yrd . Doç. Dr. Muhittin AYGÜN'e, bu tez çalışmasına konu olan bileşiklere ait tek kristal örneklerini sentezleyen Yrd. Doç. Dr. Özlem AKGÜL'e

Fizik ve Fizikçiye verdiği değerden dolayı Salih AYVAZ'a, verdiği bilimsel destekten ötürü Resul SEVİNÇEK'e, manevi desteklerinden dolayı Serap SOP ve Betül ŞEN'e

Öğrenim hayatım boyunca yardımlarını benden esirgemeyen ve bu günlere gelmemi sağlayan, her zaman destek ve sevgilerini yanımda hissettiğim canım aileme, ayrıca desteğini sürekli hissettiğim sevgili eşim Mehmet KOCA'ya

Teşekkürü borç bilirim.

Serap KÖKTAŞ KOCA

BAZI FTALİMİDO TÜREVLERİNİN KRİSTALOGRAFİK VE KUANTUM MEKANİKSEL YÖNTEMLERLE YAPISAL ANALİZİ

ÖZ

Bu tez çalışmasında daha önce epilepsi tedavisi için antikonvulsant etkileri araştırılmış olan bazı ftalimido türevlerinin moleküler ve kristal yapıları tek kristal X-ışını yöntemiyle belirlenerek, kristallenme sürecinde klor eklenmesinin türevler üzerindeki konumsal izomerik etkileri incelenmiştir. Sonuçlar, yarı-deneysel PM6 yöntemiyle yapılan hesaplamalarla kıyaslanarak değerlendirilmiştir. Bunun yanında, benzen halkasına *para*-konumunda elektron verici metil ve elektron çekici nitro-grubunun eklenmesinin moleküler ve kristal yapıdaki değişimi incelenmiştir.

N-(2-klorofenil)-2-ftalimido etansülfonamit(I), N-(4-klorofenil)-2-ftalimido etansülfonamit(II), N-(3-klorofenil)-2-ftalimidoetansülfonamit(III), *N*-(4-metilfenil)-2-ftalimidoetansülfonamit(IV), N-(4-nitrofenil)-2-ftalimidoetansülfonamit(V) ve *N*-fenil-2-ftalimidoetansülfonamit(VI) türevleri sırasıyla, ortorombik-P212121; trikilinik-P-1; monoklinik-P21/c; ortorombik-Pna21; triklinik-P-1; trikilinik-P-1, kristal sistemleri ve simetri uzay gruplarında kristallenmiştir. (I)-türevinde molekül içi N-H…O ve C-H…O tipi hidrojen bağlarıyla S(6) ve S(8) motifleri ortaya çıkmaktadır. Moleküller arası C-H…O tipi hidrojen bağlarının *a* ve *b* eksenleri boyunca iki polimerik zincir oluşturması dolayısıyla, kristal yapı içinde moleküller *ab* düzlemine paralel iki boyutlu polimerik tabakalar şeklinde istiflenmiştir. (II)-türevinde moleküller arası N-H…O, C-H…O ve pi-pi etkileşmeleriyle dimerik moleküller bir boyutlu ikili zincir şeklinde *b*-ekseni boyunca istiflenmiştir. (III)-türevinde molekül içi C-H…O etkileşmeleriyle S(6) motifi ve moleküller arası C-H…O etkileşmeleriyle sentrosimetrik dimerik bir yapı ortaya çıkarmaktadır. Ayrıca moleküller arası N-H…O etkileşmeleriyle moleküller *a*-ekseni boyunca C(8) motifinde bir boyutlu polimerik zincirler oluşturmaktadır. Tüm etkileşmeler göz önüne alındığında, kristal yapı içinde moleküller *b*-eksenine dik, iki boyutlu tabakalar şeklinde istiflenmiştir. Klorun orto-para-meta substityenleriyle oluşan bu üç türevin konumsal izomeriye bağlı olarak uzay grubu ve kristal sistemlerinin

değiştiği belirlenmiştir. Bileşiklerin X-ışını kristalografik ve yarı-deneysel hesap sonuçlarıyla elde edilen geometrik parametreler uyum içindedir. (IV)-türevinde moleküller C-H…O tipi H bağlarıyla birleşmekte ve *c*-ekseni boyunca tek boyutta sonsuz polimerik zincirler ortaya çıkmaktadır. Kristal yapı içinde pi-pi, C-H…halka ve S-O…halka etkileşmeleri gözlenmiştir. Ayrıca metil grubuna ait H atomlarında dönüsel disorder saptanmıştır. (V)-türevinde N-H…O tipi H bağlarıyla oluşan sentrosimetrik dimerler S-O…H ve C-H…O tipi etkileşmelerle üç boyutta kafes yapı oluşturmaktadır. (VI)-türevinde moleküller C-H…O tipi ve S-O…H tipi zayıf etkileşmelerle ortaya çıkan sentrosimetrik dimerlerin periyodik tekrarıyla *c*-ekseni boyunca polimerik zincirler oluşturmaktadır.

Anahtar kelimeler: kristal yapı, konumsal izomerizasyon, antikonsulvant ilaçlar, epilepsi, etansulfonamit, zayıf etkileşmeler, yarı deneysel yöntemler.

STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF SOME PHTHALIMIDO DERIVATIVES BY CRYSTALLOGRAPHIC AND QUANTUM MECHANICAL METHODS

ABSTRACT

In this thesis, molecular and crystal structural of phtalimido derivatives which is searched anticonvulsant effects for epilepsy treatment is determined by single crystal X-ray method. It is examined positional isomeric effects on chlorine derivatives. In result, it is evaluated with comparison by calculation of semi empirical PM6 methods. In addition, methyl group which shows electron affinity, and nitro group which is electronegative, was substituted to *para*- position, molecular and crystal structure alterations were investigated.

(I) N-(2-chlorophenyl)-2-phtalimido ethanesulfonamide, (II) N-(4-chlorophenyl)-2-phtalimidoethane sulfonamide, (III) N-(3-chlorophenyl)-2-phtalimido ethanesulfonamide, (IV) N-(4- methyl phenyl)-2 phtalimido ethanesulfonamide , (V) N-(4-nitrophenyl)-2-phtalimido ethanesulfonamide, (VI) N-phenly-2-phtalimido ethanesulfonamide derivetives have crystallized orthorombic and P212121, tricilinic P-1, monoclinic P21-c, orthorombic Pna21, triclinic P-1, tricilinic P-1 space groups and crystal systems, respectively. In (I) derivation with intramolecular N-H…O and C-H…O type hydrogen bonds, S(6) and S(8) motifs were occurred. Inter-molecular C-H…O type hydrogen bonds occur two polymeric chains along *a* and *b* axis. Thus molecules in crystal structure stacked as two dimensional polymeric sheets are parallel *ab* plain. In (II), inter-molecular N-H…O, C-H…O and pi-pi interactions provide dimeric molecular structure. These dimeric molecules are stacked along *b* axis as one dimensional bi-chain. In (III), centrosymetric dimeric structure occurs with inter-molecular C-H…O and also S(6) motif with intra-molecular C-H…O interactions. In addition with intermolecular N-H…O interactions molecules in C(8) motif a long a-axis occur one dimensional polymeric chains. In the view, all interactions, molecules in crystal structure is stacked a perpendicular b axis, two dimensional sheets. Depends on ortho-para-meta substituent of chlorine and

positional isomers, it is determined space group and crystal system alteration. Comparison of the geometric parameters between X-ray crystallographic and computational results of semi-empirical calculations of the compounds are in good agreement. The molecules in (IV) combine C-H…O type H bonds and consist infinite polymeric chain along c axis on one dimension. In the crystal structure, pi-pi, C-H…ring and S-O…ring interactions are observed. In addition, H-atoms in group at methyl has got a rotational disorder. In (V), centrosymmetric dimers which are appeared by N-H…O type H bonding occurs three dimensional cage structure. In (VI), molecules with periodic repeats of centrosymmetric which is appeared by C-H…O type and S-O…H type weak interactions occur polymeric chain *a* long *c* axis.

Keywords: Crystal structure, positional isomerization, anticonsulvant drugs, epilepsy, ethansulfonamide, weak interactions, semi-empirical methods.

.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

DOKTORTA TEZİ SINAV SONUÇ FORMU ii
TEŞEKKÜR iii
ÖZ iv
ABSTRACT vi
ŞEKİLLER LİSTESİ xi
TABLOLAR LİSTESİ vix

BÖLÜM BİR - GİRİŞ 1

1.1 Giriş 1

BÖLÜM İKİ - X- IŞINI KIRINIMI 4

2.1 X-Işınları 4
2.2 Sürekli ve Kesikli X-Işınları 5
2.3 X-Işınlarının Bir Kristalden Saçılması 6
2.4 Bragg Kırınımı 9
2.5 Kırınım Şiddetlerinin Toplanması ve Verilerin Düzeltilmesi 10
2.5.1 Skala Faktörü 11
2.5.2 Lorentz Faktörü 11
2.5.3 Kutuplanma Faktörü 12
2.5.4 Debye Faktörü 12
2.5.5 Soğurma Faktörü 13
2.5.6 Sönüm Faktörü 13
2.5.7 Anormal Saçılma Faktörü 13
2.6 Kırınımmetreler 14
2.6.1 Xcalibur Eos Kırınımmetresi 14
2.7 Verilerin Toplanması 17
2.7.1 Yansıma Arama 17
2.7.2 İndisleme, Yönelim Matrisi ve Birim Hücre Belirlenmesi 18

BÖLÜM ÜÇ-KRİSTAL YAPILARIN ÇÖZÜMÜ 19

3.1 Elektron Yoğunluğu Fonksiyonu 19
3.2 Faz Sorunu 20
3.3 Direk Yöntemler 21
3.3.1 Normalize Yapı Faktörü 22
3.3.2 Birimsel Yapı Faktörü 23
3.4 Faz Seti Doğruluk Kriterleri 24
3.4.1 Mabs 24
3.4.2 R_α FOM 24
3.4.3 Nqual 25

BÖLÜM DÖRT- KRİSTAL YAPI ARITIMI 26

4.1 Arıtım Yöntemleri 26
4.1.1 En Küçük Kareler Yöntemi 26
4.1.2 Fark Fourier Yöntemi 29
4.2 Yapı Çözümünde Doğruluk Kriterleri 30
4.2.1 R (Güvenirlilik Faktörü) 30
4.2.2 Yerleştirme Faktörü 31
4.2.3 Fark Fourier Haritası 31
4.2.4 Tahmini Standart Sapmalar 31

BÖLÜM BEŞ -KUANTUM MEKANİKSEL YÖNTEMLER 32

5.1 Ab Initio Yöntemleri 32
5.1.1 Born-Oppenheimer Yaklaşımı 34
5.1.2 Öz Uyumlu Alan (Self Consistent Field) Yaklaşımı 34
5.2 Yarı Deneysel Yöntemler 34
5.2.1 Hartree-Fock Alan, HF-SCF Yöntemi 35
5.2.2 Austin Model 1 ve Parametrize Model 3-6 36

BÖLÜM ALTI- DENEYSEL ÇALIŞMALAR 39

6.1 N-Klorofenil -2- Ftalimido Etan Sülfonamit-I 39
6.1.1 I Türevine ait Deneysel Çalışmalar ve Hesaplamalar 39
6.2 N-Klorofenil -4- Ftalimido Etan Sülfonamit-II 51
6.2.1 II Türevine ait Deneysel Çalışmalar ve Hesaplamalar 51
6.3 N-Klorofenil -3- Ftalimido Etan Sülfonamit-III 62
6.3.1 III Türevine ait Deneysel Çalışmalar ve Hesaplamalar 62
6.4 N-(4-metilfenil)-2-Ftalimido Etansülfonamit-IV 75
6.4.1 IV Türevine ait Deneysel Çalışmalar ve Hesaplamalar 75
6.5 N-(4-nitrofenil)-2- Ftalimido Etan Sülfonamit-V 85
6.5.1 V Türevine ait Deneysel Çalışmalar ve Hesaplamalar 85
6.6 N-Fenil-2- Ftalimido Etansülfonamit-VI 95
6.6.1 VI Türevine ait Deneysel Çalışmalar ve Hesaplamalar 95

BÖLÜM YEDİ - SONUÇLAR 103

8.1 Sonuç ve Tartışma 103

KAYNAKLAR 108

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 'Ftalimido etan sülfonamit' kristalinin lider molekülü taltrimit 1
Şekil 1.2 'N-klorofenil ftalimido etan sülfonamit' kristalinin kimyasal diyagramı.... 2
Şekil 1.3 'Ftalimido etan sülfonamit' kristalinin türevlerinin kimyasal diyagramı .. 2
Şekil 2.1 Sürekli X-ışınları..... 4
Şekil 2.2 Kesikli X-ışınları..... 6
Şekil 2.3 Yapı faktörlerinin vektörel faz diyagramı üzerindeki gösterimi..... 7
Şekil 2.4 X-ışınlarının bir düzlemden yansıması 9
Şekil 2.5 X-ışınlarının bir kristalden geçtikten sonra oluşturduğu kırınım deseni 10
Şekil 2.6 Işınların örgü düzlemlerden çoklu yansımaları..... 13
Şekil 2.7 XCalibur Eos kırınımmetresinin bileşenleri: (1) Molibden X-ışını kaynağı, (2) Eos CCD dedektör, (3) 4 eksenli kappa gonyometre, (4) Kolimatör, (5) Gonyometre başlığı, (6) Video kamera, (7) Video kameranın monitörü, (8) Kurşun eşdeğeri ışınım geçirmeyen cam, (9) Demet durdurucu, (10) Gonyometre hareket kumandası, (11) Kabin aydınlatma lambası. 15
Şekil 2.8-Dört eksenli kappa geometrisine sahip gonyometredeki eksenlerin şekil üzerinde gösterimi 16
Şekil 4.1 Noktalar kümesinden geçen en iyi doğru parçası 26
Şekil 6.1 N-klorofenil -2- ftalimido etan sülfonamit kimyasal diyagramı..... 39
Şekil 6.2 I türevinin % 50 olasılıklı çizimi ve molekül içi etkileşimler..... 40
Şekil 6.3 I Türevine ait molekül içi ve moleküller arası etkileşimler ve $R^4_5(18)$ ve $R^4_4(18)$ motifleri..... 47
Şekil 6.4 I türevinin PM6 yarı deneysel yöntemle T(N2-C8-C7-S1) torsiyon açısına göre hesaplanan enerji profili..... 49
Şekil 6.5 I türevinin PM6 yarı deneysel yöntemle T(C8-C7-S1-N1) torsiyon açısına göre hesaplanan enerji profili..... 49
Şekil 6.6 I türevinin PM6 yarı deneysel yöntemle T(C7-S1-N1-C6) torsiyon açısına göre hesaplanan enerji profili..... 50
Şekil 6.7 I türevinin a ekseni boyunca sıkı paket yapı çizimi..... 50
Şekil 6.8 N-klorofenil-4-ftalimido etansülfonamit kimyasal diyagramı. 51

Şekil 6.9 II türevinin % 50 olasılıklı çizimi 52
Şekil 6.10 II türevinin birim hücre içinde c ekseni boyunca gösterimi ve $R_2^2(8)$ ve $R_4^4(26)$ motifleri..... 58
Şekil 6.11 II türevinin PM6 yarı deneysel yöntemle T(N2-C8-C7-S1) torsiyon açısına göre hesaplanan enerji profili..... 60
Şekil 6.12 II türevinin PM6 yarı deneysel yöntemle T(C8-C7-S1-N1) torsiyon açısına göre hesaplanan enerji profili..... 60
Şekil 6.13 II türevinin PM6 yarı deneysel yöntemle T(C7-S1-N1-C6) torsiyon açısına göre hesaplanan enerji profili..... 61
Şekil 6.14 Moleküllerin birim hücre içerisinde sıkı paket yapı çizimi 61
Şekil 6.15 N-klorofenil-3-ftalimido etan sülfonamit kimyasal diyagramı..... 62
Şekil 6.16 III türevinin % 50 olasılıklı çizimi ve molekül içi etkileşim. 63
Şekil 6.17 III molekülünün birim hücre içinde moleküller arası N-H…O etkileşimi ile oluşan $R_2^2(10)$ ve $R_4^4(30)$ motifleri..... 70
Şekil 6.18 III molekülünün birim hücre içinde moleküller arası C-H…Cl etkileşimi $R_2^2(10)$ ve $R_6^6(58)$ motifi 71
Şekil 6.19 III türevinin PM6 yarı deneysel yöntemle T(N2-C8-C7-S1) torsiyon açısına göre hesaplanan enerji profili..... 73
Şekil 6.20 III türevinin PM6 yarı deneysel yöntemle T(C8-C7-S1-N1) torsiyon açısına göre hesaplanan enerji profili..... 73
Şekil 6.21 III türevinin PM6 yarı deneysel yöntemle T(C7-S1-N1-C6) torsiyon açısına göre hesaplanan enerji profili..... 74
Şekil 6.22 III türevinin a ekseni boyunca sıkı paket yapı çizimi 74
Şekil 6.23 N-(4-metilfenil)-2-ftalimido etansülfonamit kimyasal diyagramı..... 75
Şekil 6.24 IV türevine ait % 50 olasılıklı Ortep çizimi..... 76
Şekil 6.25 IV türevine ait C7-H7B…O1 moleküller arası etkileşimi 83
Şekil 6.26 IV türevinin birim hücre içinde c ekseni boyunca sıkı paket yapıda gösterimi..... 84
Şekil 6.27 N-(4-nitrofenil)-2- ftalimido etansülfonamit kimyasal diyagramı..... 85
Şekil 6.28 V türevinin % 50 olasılıklı Ortep çizimi..... 86
Şekil 6.29 V bileşiğinin moleküller arası N2-H22…O4 hidrojen bağlarıyla oluşan sentrosimetrik dimer..... 92

Şekil 6.30 V bileşiğinin moleküller arası C13-H13…O1 zayıf etkileşimi 93
Şekil 6.31 V bileşiğinin C6-H6…O3 moleküller arası zayıf etkileşimi ile oluşan diğer sentrosimetrik dimer 94
Şekil 6.32 V bileşiğinin birim hücre içinde sıkı paket yapı çizimi. 94
Şekil 6.33 N-fenil-2- ftalimido etansülfonamit kimyasal diyagramı. 95
Şekil 6.34 VI türevine ait % 50 olasılıklı Ortep çizimi..... 96
Şekil 6.35 VI molekülüne ait hidrojenbağları..... 101
Şekil 6.36 VI bileşiğinin birim hücre içinde a ekseni boyunca sıkı paket çizimi 102

TABLOLAR LİSTESİ

Sayfa

Tablo 6.1 I türevinin kristalografik verileri..... 40
Tablo 6.2 I türevindeki atomların kesirsel koordinatları, eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri ($Å^2$)..... 42
Tablo 6.3 I türevine ait bağ uzunlukları (Å) 44
Tablo 6.4 I türevine ait bağ açıları (˚) 45
Tablo 6.5 I türevine ait torsiyon açıları (˚) 46
Tablo 6.6 I türevine ait hidrojen bağları ve etkileşmeleri (Å,°) 47
Tablo 6.7 I türevine ait PM6 yarı deneysel yöntemle T1-T2-T3 torsiyon açılarına göre hesaplanan enerji profili..... 48
Tablo 6.8 II türevinin kristalografik verileri 52
Tablo 6.9 II türevindeki atomların kesirsel koordinatları, eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri ($Å^2$)..... 54
Tablo 6.10 II türevine ait bağ uzunlukları (Å) 55
Tablo 6.11 II türevine ait bağ açıları (˚) 56
Tablo 6.12 II türevine ait torsiyon açıları (˚)..... 57
Tablo 6.13 II türevine ait hidrojen bağları ve etkileşmeleri (Å,°)..... 57
Tablo 6.14 II türevine ait PM6 yarı deneysel yöntemle T1-T2-T3 torsiyon açılarına göre hesaplanan enerji profili 59
Tablo 6.15 III türevinin kristalografik verileri..... 64
Tablo 6.16 III türevindeki atomların kesirsel koordinatları, eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri ($Å^2$)..... 66
Tablo 6.17 III türevine ait bağ uzunlukları (Å)..... 67
Tablo 6.18 III türevine ait bağ açıları (˚) 68
Tablo 6.19 III türevine ait torsiyon açıları (˚) 69
Tablo 6.20 III türevine ait hidrojen bağları ve etkileşmeleri (Å,°) 70
Tablo 6.21 III türevine ait PM6 yarı deneysel yöntemle T1-T2-T3 torsiyon açılarına göre hesaplanan enerji profili 72
Tablo 6.22 IV türevinin kristalografik verileri..... 76
Tablo 6.23 IV türevine ait bağ uzunlukları (Å)..... 78
Tablo 6.24 IV türevine ait bağ açıları (˚) 79

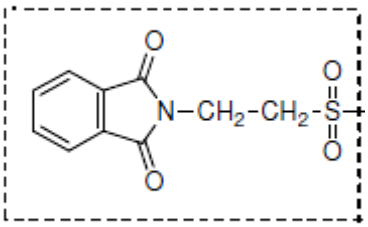
Tablo 6.25 IV türevine ait torsiyon açıları (˚) 81
Tablo 6.26 IV türevine ait hidrojen bağları ve etkileşmeleri (Å,°) 83
Tablo 6.27 V türevinin kristalografik verileri ..... .86
Tablo 6.28 V türevine ait bağ uzunlukları (Å) ..... .88
Tablo 6.29 V türevine ait bağ açıları (˚) 89
Tablo 6.30 V türevine ait torsiyon açıları (˚).. 90
Tablo 6.31 V türevine ait hidrojen bağları ve etkileşmeleri (Å,°) 92
Tablo 6.32 VI türevinin kristalografik verileri 96
Tablo 6.33 VI türevine ait bağ uzunlukları (Å) 98
Tablo 6.34 VI türevine ait bağ açıları (˚) 99
Tablo 6.35 VI türevine ait torsiyon açıları (˚).. 100
Tablo 6.36 VI türevine ait hidrojen bağları ve etkileşmeleri (Å,°) 101

BÖLÜM BİR
GİRİŞ

Kristal halindeki maddelerin fiziksel ve kimyasal yapılarını inceleyen bilim dalına kristalografi denir. Kristalin yapısının nasıl bir düzende olduğunu, bu düzen ile maddenin özellikleri ve atomun yapısı arasındaki ilişkiyi anlamlandırır. Kristalografi kimya, jeoloji, biyoloji, malzeme bilimleri, metalurji ve fizik gibi birçok bilim dalıyla iç içedir. Geniş bir alanı etkilediği içinde günümüzde büyük önem taşımaktadır.

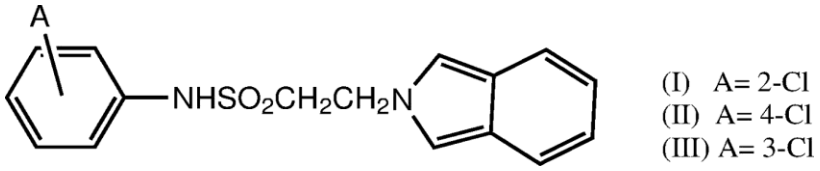
Kristal yapının belirlenmesinde en etkin yöntem tek kristal X-ışınları kırınımı tekniğidir. Bu teknik birim hücredeki atomların konumlarını, bağ açılarını, bağ uzunluklarını, örgüdeki atomların ısıl titreşim değişkenlerini ve elektron yoğunluğunu belirlemede kullanılır.

Bu tez çalışmasında 'N-(2-klorofenil)-2-ftalimidoetansülfonamit (I), N-(4-klorofenil)-2-ftalimidoetansülfonamit (II), N-(4-klorofenil)-2-ftalimido etansülfonamit (III), N-(4-metilfenil)-2-ftalimidoetansülfonamit (IV), N-(4-nitrofenil)-2- ftalimidoetansülfonamit (V) ve N-fenil-2-ftalimidoetansülfonamit (VI) bileşiklerinin moleküler ve kristal yapıları tek kristal X-ışını kırınımı yöntemiyle belirlenmiş ve Yarı Deneysel Yöntemlerden PM6 kullanılarak kuantum mekaniksel incelemesi de yapılmıştır.

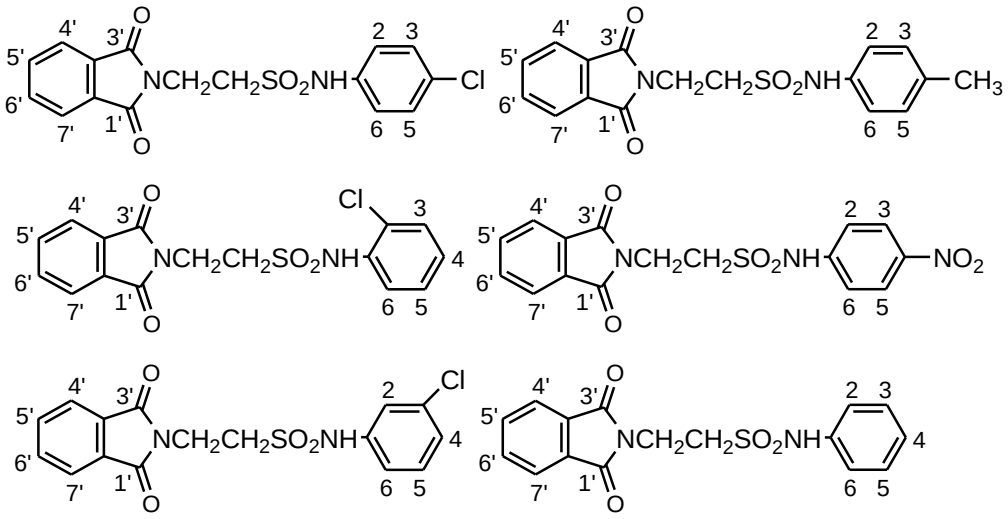


Taltrimit

Şekil 1.1 'Ftalimido etan sülfonamit' kristalinin lider molekülü taltrimit.



Şekil 1.2 'N-klorofenil ftalimido etan sülfonamit' kristalinin kimyasal diyagramı



Şekil 1.3 'Ftalimido etan sülfonamit' kristalinin türevlerinin kimyasal diyagramı

N-klorofenil ftalimido türevleri sara nöbetlerini önleyen potansiyelleri vardır (Yadav ve diğer, 2012).

Taurin anti epiteplik etkileri bilinen birçok amino asitten biridir. Taurinin yoğunluğu beynin saralı bölümünde değişime uğrar, sistematik yönetimsel veya bölgesel olarak birçok hayvan modelinde sara hastalığını bastırdığı görülmüştür (Koivisto, 1986). Taurin bağırsak epitelyum hücrelerinde en çok bulunan amino asitlerden biridir ve bağırsak fonksiyonlarında önemli rol oynadığı düşünülür.

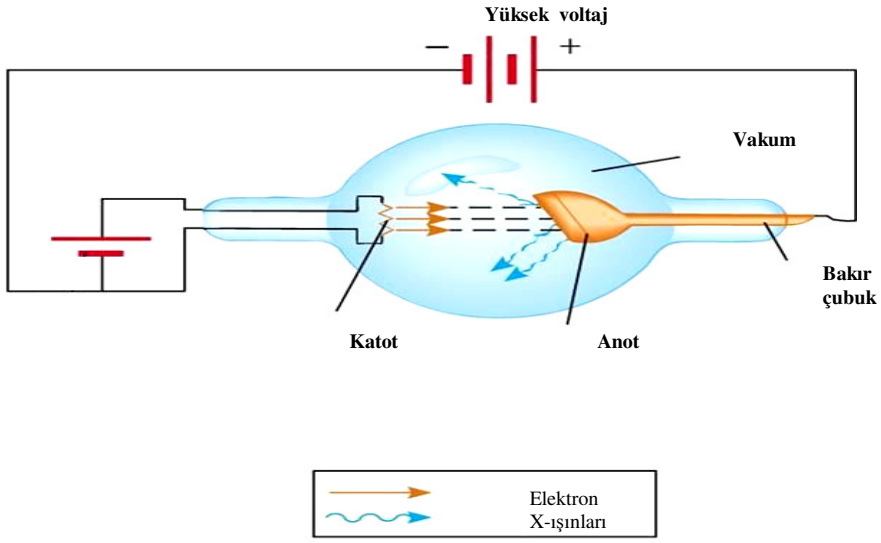
Bu çalışmada ele alınan bileşiklerin X-ışını kırınım verileri, Dokuz Eylül Üniversitesi Fizik Bölümü X ışını laboratuarlarında, Agilent XCalibur Eos difraktometresiyle toplanmıştır. Toplanan veriler Dokuz Eylül Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Kristalografi Veri Analizi Laboratuarı'nda, SHELXS-97 (Sheldrick, 1998) programıyla çözülmüş, atomik parametreler en küçük kareler ve fark fourier yöntemleriyle SHELXL-97 (Sheldrick, 1998) programı kullanılarak arıtılmıştır. Geometrik hesaplamalar ve moleküler grafikler için WINGX (Farrugia, 1999), ORTEP-III (Farrugia, 1997), PLUTON (Spek, 1990) ve PLATON (Spek, 1990) programları kullanılmıştır. Kuantum mekaniksel hesaplamalar için yarı deneysel yöntemlerden PM6 kullanılmış olup tüm bileşiklerin enerji optimizasyonları yapılmış, belirli torsiyon açılarına karşılık gelen enerji hesaplamaları yapılmıştır. Bu hesaplamalar yapılırken Gaussian 09 programı kullanılmıştır.

BÖLÜM İKİ
X- IŞINI KIRINIMI

2.1 X-Işınları

X-ışınları, Alman fizikçi Wilhelm Conrad Röntgen tarafından 8 Kasım 1895'de keşfedilmiştir. Bu tarihte Würzburg'da fizik profesörü olan W.C.Röntgen (1845-1923) tümüyle havası boşaltılmış vakum tüp kullanarak gazlarda elektriğin iletilmesi konusunda deneyler yaparken rastlantı sonucu; Baryum platin siyanür kaplı bir kağıt yaprağının, yakınında duran tamamen siyah karton kaplı bir katot ışını tüpünü açtığında ışıldamaya başladığını fark etmiş, bu tür ışıldamaya neden olan ışınlara, "**X-ışınları**" adını vermiştir (Özyetiş, 2005).

Çok hızlı elektronların bir metale çarpıp madde içinde ivmelenmeleri sonucunda X-ışınları oluşurlar. Metal hedefe çarpan serbest elektronlar enerjisinin bir kısmını veya tamamını metal atomlarına aktararır ve varolan atomların denge durumlarını bozulmaya yol açar. Böylelikle küçük dalga boyuna sahip elektromanyetik ışınımların salınmaya başlar. Anoda çarpan elektronların enerjilerinin % 98-99 kadarı ısı enerjisine, % 1-2 kadarı da X-ışınlarına dönüşür.



Şekil 2.1 Sürekli X-ışınları

Elektronlar enerjilerinin tamamını katot ile anot arasına uygulanan yüksek voltajdan alırlar. Katot ile anot arasına uygulanan voltajın büyüklüğü oluşan X-ışınlarının dalga boyu ve şiddetinin belirleyicisidir.

X-Işınlarının Temel Özellikleri:

1. X-ışınlarının dalga boyları (0,1Å - 100Å) arasındadır.
2. Dalga boyları çok küçük olduğu için girişkenlikleri yüksektir.
3. Kırınım, girişim ve kutuplanma gibi özellikleri vardır.
4. Elektrik ve manyetik alanlardan etkilenmezler.
5. Floresans etki gösterirler ve fotoelektrik olay oluştururlar.
6. kurşun levhalar tarafından durdurulabilirler.
7. Canlı hücrelerde zarar verici etkileri vardır.
8. Duyu organlarımız tarafından hissedilmezler.
9. Yayılım doğrultusu doğrusaldır. (Yılmaz, 1997).

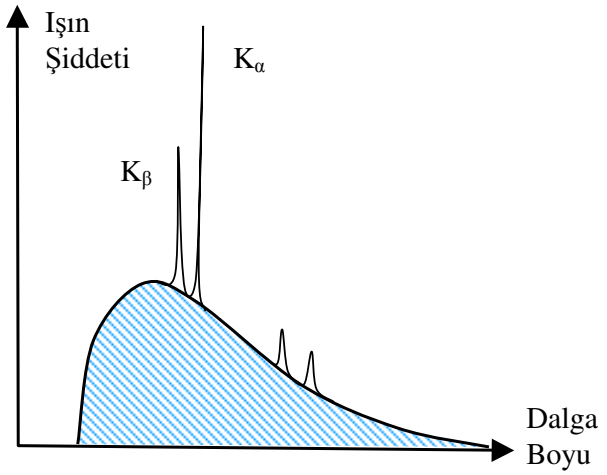
X-ışınları sürekli ve kesikli olmak üzere iki şekilde ortaya çıkar.

2.2 Sürekli ve Kesikli X ışınları

Anoda çarpan elektronlar enerjilerini çok sayıda çarpışma sonunda bitirirlerse çok farklı dalga boylarında X-ışınlarının oluştuğu görülür. Bu ışınlara sürekli X-ışınları denir, bir çok dalga boyunu içinde barındırdığı için Beyaz X-ışınları olarak da adlandırılır (Kuzucu, 2004).

$$E = eV = \frac{hc}{\lambda_1} + \frac{hc}{\lambda_2} + \frac{hc}{\lambda_3} + ... \qquad (2.1)$$

Bir atomda üst tabakalardan en iç tabakalara elektron geçişleri sırasında açığa çıkan ışınlardır. Bu ışınlar atomların yapısı hakkında bilgi verir. Bir atomdan yayılan X-ışınında hem sürekli hem de kesikli X-ışınları vardır.



Şekil 2.2 Kesikli X-ışınları

Burada K_α ve K_β çizgileri moniplen atomunun karekteristik X ışını çizgileri, geri kalanı ise sürekli X-ışını spektrumunu vermektedir. Karekteristik X-ışınları α, β, γ ve δ gibi bir seri olarak adlandırılırlar. Karekteristik X-ışınının oluşabilmesi için en içteki kabukta elektron boşluklarının olması ve bu boşluklara elektron geçişlerinin olması önemlidir (Kolsuz, 2004).

2.3 X-Işınlarının Bir Kristalden Saçılması

Z tane elektrona sahip bir atomdan Z tane saçılma olması beklenir. X-ışını dalga boyu ile bir atomun elektronları arasındaki uzaklık orantılıdır.

Elektronların her biri dalgalara engel olur ve saçılma gözlenir. Bir atomun, X-ışınını belli bir yönde saçma yeteneği atomik saçılma faktörü olarak bilinir ve bir atomun saçtığı dalga genliğinin E_a, bir elektronun saçtığı dalga genliği E_e oranına eşittir (Azarof, 1968).

$$f = \frac{E_a}{E_e} \tag{2.2}$$

Saçılma faktörü en fazla elektron sayısı Z 'ye eşittir. Bu durumda bütün elektronların fazı aynıdır. Atomik saçılma faktörü gelen ışının dalga boyuna, saçılma açısına, atomdaki elektronların sayısına ve atomdaki elektronların dağılımına bağlı olarak değişmektedir.

Saçılan dalgaların toplamını vektörel faz diyagram yardımıyla gösterebiliriz. N atomlu bir kristalde X-ışınlarının kırınıma uğradığını düşünürsek saçılan dalgaların toplamı;

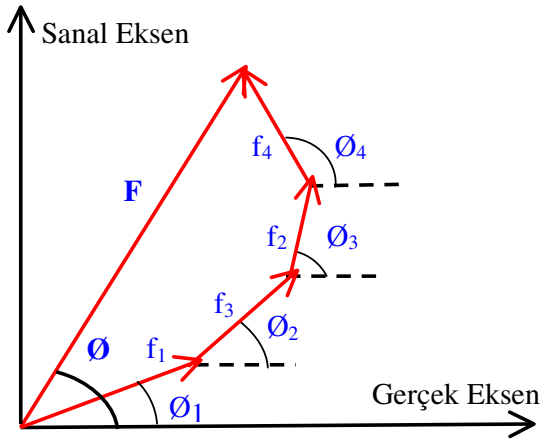
$$F = f_1.e^{i\phi_1} + f_2.e^{i\phi_2} + \ldots + f_j.e^{i\phi_j} + \ldots + f_N.e^{i\phi_N} \qquad (2.3)$$

olacaktır. Burada f_j, atomik saçılma faktörüdür.

Saçılan dalgaların toplamının vektörel faz diyagramı üzerindeki gösterimi şekil 2.3 da verilmiştir. Vektörel faz diyagramında toplam ifadesi;

$$F = |F_0|.e^{i\phi} \qquad (2.4)$$

olarak bilinir.



Şekil 2.3 Yapı faktörlerinin vektörel faz diyagramı üzerindeki gösterimi

Yapı faktörünün büyüklüğü;

$$|F|^2 = F_0 F_0^* \tag{2.5}$$

$$F^* = |F_0| . e^{-i\phi} \tag{2.6}$$

ile ifade edilir.

Burada A yapı faktörünün gerçel kısmını B sanal kısmını ve ϕ faz açısını belirtir. Buna göre;

$$|F| = (A^2 + B^2)^{1/2} \tag{2.7}$$

$$\mathrm{A} = \sum_{j=1}^{N} f_j Cos\phi_j \text{ ve } \mathrm{B} = \sum_{j=1}^{N} f_j Sin\phi_j \tag{2.8}$$

şeklinde ifade edilir. ϕ faz açısını, $\tan\phi$ = **Error!** ifadesinden elde edebiliriz.

Kesirsel koordinatları x_j, y_j, z_j (j=1,2,3...,N) olan bir kristalin birim hücresinin içinde, genel bir yapı göz önüne alırsak, j. atomdan saçılan dalgaların toplam yol farkı,

$$S_j = \lambda(hx_j + ky_j + lz_j) \tag{2.9}$$

ile ifade edilir.

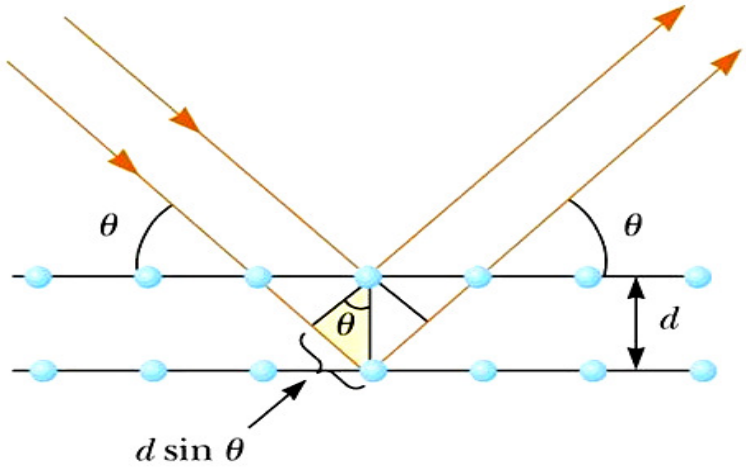
Faz farkı ise;

$$\phi_j = \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right) S_j \text{ veya } \phi_j = 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \tag{2.10}$$

olur (Altınkulp, 2006).

2.4 Bragg Kırınım Yasası

X-ışınlarının kristallerden kırınımını 1912' de keşfeden von Laue, Friedrich ve Knipping, bu olayı kırınım ağı teorisinin üç boyutta genişletilmesi olarak yorumlamışlardır. Laue'nin bu deneyleri, W. H. Bragg ve oğlu W. L. Bragg tarafından büyük ilgi görmüştür. İlk kristal yapıları çalışan Bragg' lar saçılan ışınımın açısal dağılımını, kırınıma uğramış ışın demetinin kristal örgü düzlemlerinden yansıyormuş davrandığını düşünmüşlerdir. Bu yansıma aynadan yansıma gibidir. Gelen ışının açısı yansıyan ışının açısına eşittir. W. L. Bragg, Laue'nin deneyini analiz ederek kırınım için gerekli olan şartları, Laue'nin kullandığından daha basit bir formda ifade etmiştir (Civan, 2014).



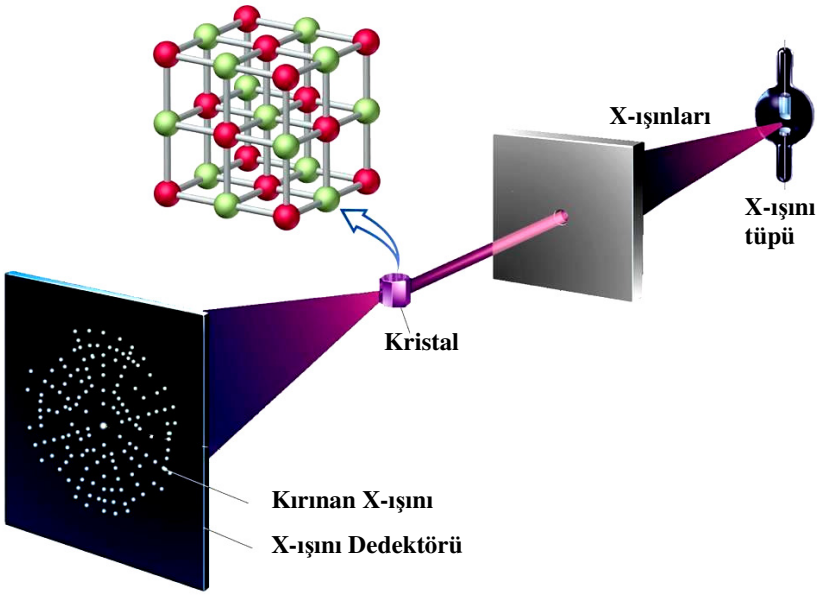
Şekil 2.4 X-ışınlarının bir düzlemden yansıması

Belirli bir açıyla kristale gelen elektromanyetik dalga kristale çarptığı anda ışımanın bir kısmı atomdan saçılır. Şekil 2.4 'te ardışık iki düzlemden yansıyan iki dalga arası yol farkı; 2dsinθ 'dır. Kırınan dalgaların aynı fazda olabilmesi için yol farkı λ dalga boyunun, tam katları olmalıdır.

$$n\lambda=2d\sin\theta \text{ (Bragg yasası)} \qquad (2.11)$$

İncelenen kristaldeki düzlemlere gelen X-ışınlarının kırınıma uğrayabilmesi için sinθ birden daha büyük olamayacağı için kullanılacak ışığın dalga boyu, kristalin düzlemler arası mesafesinin 2 katından daha küçük olması gerekir. O halde $\lambda \leq 2d$

şartı sağlanmalıdır. Bu şart bize görünür ışığın kırınım olayında neden kullanılamadığını açıklar (Yılmaz, 1997).



Şekil 2.5 X-ışınlarının bir kristalden geçtikten sonra oluşturduğu kırınım deseni

2.5 Kırınım Şiddetlerinin Toplanması ve Verilerin Düzeltilmesi

X-ışınları kırınımı yöntemiyle yapılan kristalyapı analizinde, Bragg yansımalarının şiddetlerinin ölçülmesi gereklidir. Bragg şartını sağladığı doğrultuda kırınıma uğrayan ışınların şiddeti, bileşke demetin genliğinin karesi olan $|F(hkl)|^2$ ile doğru orantılıdır. Bragg yansımalarının şiddetini etkileyen bazı fiziksel ve geometrik faktörler ile birlikte N tane atomdan oluşan bir birim hücrenin (hkl) düzleminden kırınıma uğrayan X-ışınlarının şiddeti;

$$I(hkl)=K.L.P.T.A.E.|F(hkl)|^2 \qquad (2.12)$$

ifadesi ile verilir.

K=Skala faktörü

L= Lorentz faktörü

P= Polarizasyon (Kutuplama) faktörü

T= Debye – Waller Sıcaklık faktörü

A= Soğurma faktörü

E= Sönüm katsayısı olarak gösterilir.

2.5.1 Skala Faktörü (K)

Kristale ait hkl düzlemlerinden toplanan şiddetlerin deneysel ölçüm değerleriyle hesaplanan şiddet verilerinin aynı skalaya getirilmesi için kullanılan düzeltme değeridir.

$$I_{hes} = KI_{ölç} \tag{2.13}$$

$$\left|F_{hes}\right|^2 = K\left|F_{ölç}\right|^2 \tag{2.14}$$

2.5.2 Lorentz Faktörü (L)

X-Işınlarına maruz kalan kristalin herhangi bir (*hkl*) düzleminin konumu sabit olmayıp, w Yansıma şiddetlerini kaydederken, kullanılan yönteme ve ters örgü noktalarının konumuna bağlı olarak, farklı noktaların Ewald kürelerini kesme süreleri farklıdır. Lorentz düzeltmesi bu farklılığı ortadan kaldırır ve basit bir ifadeyle; (Öztürk, 2009).

$$L = \left(\sin 2\theta\right)^{-1} \tag{2.15}$$

2.5.3 Polarizasyon (Kutuplanma) Faktörü

Bir X-ışını kaynağından çıkan x-ışınları kutuplu değildir bunun yanında ışının yayılma doğrultusuna dik olarak bütün doğrultularda elektrik ve manyetik alan vektörlerine sahiptir. Kutuplu olmayan x-ışınları kristalden kırınıma uğrayıp Bragg saçılması yaptıktan sonra polarize hale gelirler, polarize olan x-ışınların şiddetlerinde ise bir miktar azalma görülür. Bu durum aşağıdaki eşitlikle ifade edilir.

$$p = \frac{1}{2}\left(1 + cos^2 2\theta\right) \tag{2.16}$$

2.5.4 Debye – Waller Sıcaklık faktörü

Kristal yapı faktörü ifadesi oluşturulurken atomların birim hücre içerisinde durgun olduğu kabul edilmiştir. Oysaki; kristali oluşturan atomlar mutlak sıfır sıcaklığının üstündeki tüm durumlarda, sahip oldukları termal enerji nedeni ile denge konumu etrafında, titreşim hareketi yaparlar. Atomların titreşim genlikleri sıcaklıkla doğru orantılı bir şekilde artar. Titreşen atomun bağıl koordinatları değiştiğinden dolayı kırınım deseni de etkilenir. Atomların termal hareketleri onların atomik saçılma faktörünü etkileyeceğinden, T sıcaklığında bir atomun atomik saçılma faktörü için,

$$T = e^{-B\left(\sin^2\theta\right)/\lambda^2} \tag{2.17}$$

B izotropik sıcaklık faktörü olarak bilinir.

$$B = 8\pi^2\,\overline{u^2} \tag{2.18}$$

$\overline{u^2}$ atomun denge konumundan itibaren yer değiştirmesinin karesinin ortalamasıdır.

2.5.5 Soğurma Faktörü

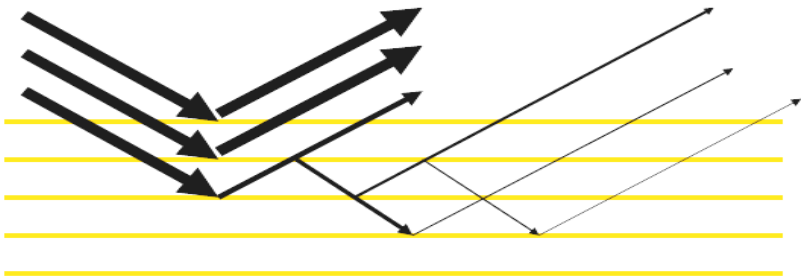
I_0 şiddetindeki bir X-ışınları demeti x kalınlığındaki bir kristali geçtiğinde şiddetinde bir azalma olur. Şiddetin azalmasına neden olan soğurma ve saçılmadır. Soğurma durumunda elektromanyetik enerji termal enerjiye dönüşür. X-Işının kristali geçtikten sonraki şiddeti,

$$I = I_0 e^{-\mu x} \tag{2.19}$$

ile gösterilir. Burada μ ; çizgisel soğurma katsayısı, x ; ışınların kristal içinde aldığı yoldur (Güneş, 2008).

2.5.6 Sönüm Faktörü

Sönüm düzeltmesi bir kristalde bulunan mozaik blokların birbirine paralel olmasından kaynaklanmaktadır. Gelen demetin örgü düzlemlerinden birincisi ile karşılaşması sonucunda, ilk şiddetin önemsiz bir kısmını yansıtır ve alttaki düzlemlere gelen ışınların daha azı düşer. Sönüm katsayısı bu şiddet azalmasını düzelten katsayıdır.



Şekil 2.6 Işınların örgü düzlemlerden çoklu yansımaları

2.5.7 Anormal Saçılma Faktörü

Bilindiği gibi elektronlar çekirdeğin çevresinde belirli kuantum durumlarında bulunmakta ve doğal frekanslarında titreşmektedirler. Gelen ışının frekansı bu elektronların frekansına yakın olduğu durumlarda rezonans olayı meydana gelir. Bu

durumdaki saçılma anormal saçılma olarak adlandırılır. Yeni saçılma faktörü f_a , şöyle ifade edilir:

$$f = f_a + \Delta f' + if'' = f' + if'' \tag{2.20}$$

$\Delta f'$ ve f'' saçılma düzeltmelerinin gerçel ve sanal kısımları olarak adlandırılır (Sevinçek, 2006).

2.6 Kırınımmetreler

Bragg şiddetlerini, kırınım verilerini toplamak için kullanılan cihazlardan biri tek kristal kırınımmetreleridir. Günümüzde bu cihazlar, küçük molekül yapılarının çözümü için gerekli olan kırınım verilerinin toplanmasının yanı sıra, makro moleküllerin yapılarının aydınlatılmasında da kullanılmaktadır.

Bir tek kristal kırınımmetresi; bir X-ışını kaynağı, dedektör, örneği tutan ve yönlendiren bir gonyometre ve bu cihazların bağlı olduğu kristalin konumlarını ayarlayan bir bilgisayardan oluşur. Tez çalışmasında kristal yapıları belirlenen kristallerin tek kristal kırınım verileri XCalibur Eos kırınımmetresinden elde edilmiştir.

2.6.1 Xcalibur Eos Kırınımmetresi

Küçük moleküller için kristal yapı belirlenmesinde, yüksek çözünürlüklü elektron yoğunluğu çalışmalarında yararlanılan, tek dalgaboyu kullanılan bir sistemdir. İyi odaklanmış molibden X-ışını kaynağına ve Eos CCD dedektöre, bunun yanında kolay kullanıma sahip arayüzüne sahiptir.

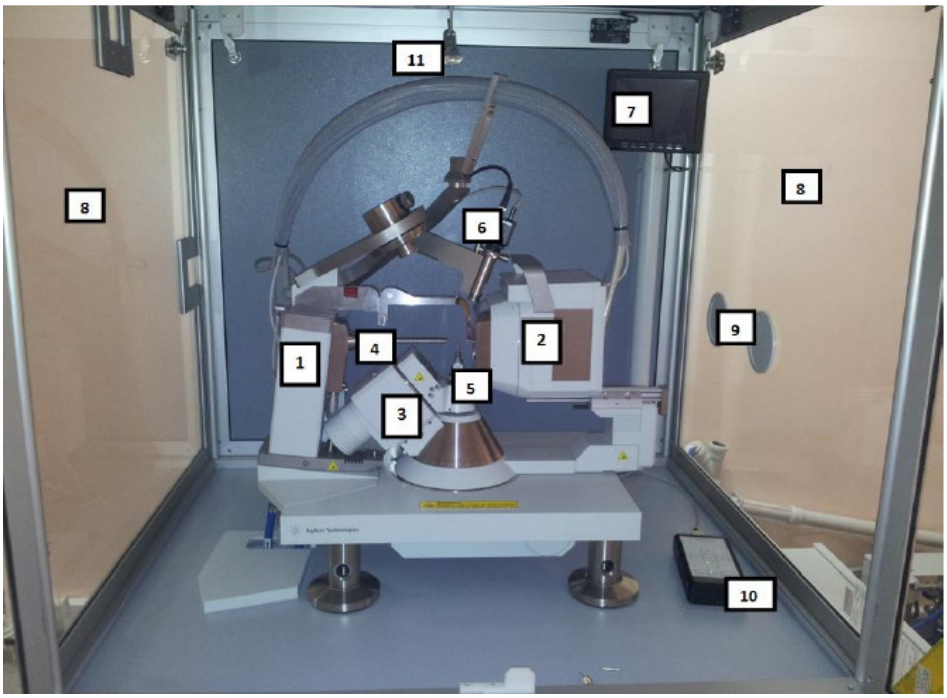
Bileşenleri kısaca şöyledir:

• Tek dalgaboylu X-ışını üreten molibden X-ışını kaynağı.

• Hızlı ve yüksek duyarlılığa sahip Eos CCD dedektör.

• 4 eksenli kappa gonyometre.

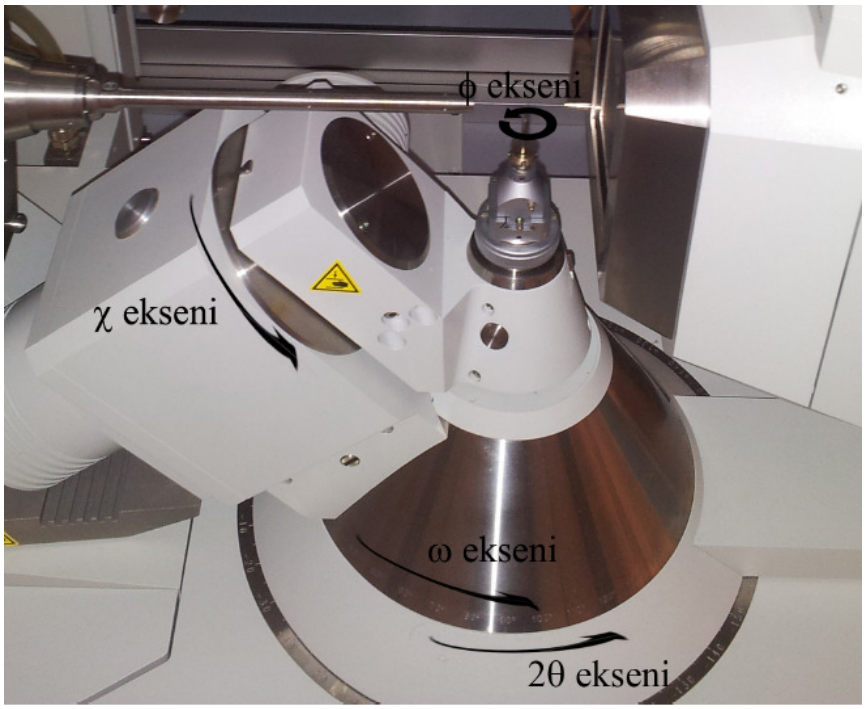
• CrysAlis Pro yazılımı.



Şekil 2.7 XCalibur Eos kırınımmetresinin bileşenleri: (1) Molibden X-ışını kaynağı, (2) Eos CCD dedektör, (3) 4 eksenli kappa gonyometre, (4) Kolimatör, (5) Gonyometre başlığı, (6) Video kamera, (7) Video kameranın monitörü, (8) Kurşun eşdeğeri ışınım geçirmeyen cam, (9) Demet durdurucu, (10) Gonyometre hareket kumandası, (11) Kabin aydınlatma lambası.

Bileşenler ayrıntılı olarak incelenecek olursa;

Kappa Gonyometresi: Dört eksenli (2θ, χ, ω ve □ eksenleri) geometriye sahiptir. (Şekil 2.8). 120× büyütmeli mikroskop ile bağlantılıdır. Kristal örneği, gonyometre başlığına takılıp gonyometreye yerleştirilerek, merkezleme yapıldıktan sonra w taraması ile, yani w açısının sistematik olarak değiştirilip □ açısının her w açısında 0–180° veya 0–360° değerlerinin taraması ile veri toplanır.



Şekil 2.8 Dört eksenli kappa geometrisine sahip gonyometredeki eksenlerin şekil üzerinde gösterimi.

X-Işını Kaynağı: Tek dalgaboylu X-ışını kaynağı, molibden yada bakır olabilir. Maksimum şiddet verecek şekilde üretilmiştir. Uzun ince seramik X-ışını tüpü (2,2 - 3kW), hızlı veri toplanmasını sağlayan X-ışını radyatör kapağı (shutter) ve tek kılcal kolimatörlerden oluşur (0,3 - 1 mm).

Eos CCD Dedektörleri:

Hız: 'Görev Zamanı' (Duty Cycle), CCD çiplerin çıktısını alan, verileri sayısallaştıran ve verilerin kayıt ortamına yazılmasının sağlandığı zamandır. Eos dedektörleri için 'görev zamanı' 512x512 pixel alan içinde 0,28 saniyedir.

Duyarlılık: Yansıma şiddetlerini ölçme yeteneği olarak adlandırılır. Yani şiddetli ve zayıf yansımaların her ikisi de ölçülürken yüksek duyarlılıkla iletilir. Eos dedektörlerde %40 dır.

Verim: Elektronların X-ışını fotonlarına dönüşme oranı verim olarak nitelendirilir. Eos dedektör için verim 330 e/X-ışını değerine sahiptir.

Hassaslık: Her bir X-ışını şiddetinin dijital sinyal olarak dönüşümü ile ilişkilidir. Eos 18 bit iletim kablosu ile yüksek hassasiyette bir CCD dedektördür. *Dinamik Alan:* Bu aynı alan üzerinde zayıf ve güçlü yansımaları aynı anda ölçebilme yeteneğidir. Eos'un dinamik alanı %50'den büyük eşittir. Eos dedektördeki aktif alan diyagonal 92 mm dir.

Crysalis Pro Yazılımı: Bu yazılım ile deney öncesinde birkaç dakikalık ön deney verisi alınarak kristal yapı hakkında bilgi elde edilir. Böylece birim hücresi belirlenen kristalin deneyi, kristal simetrisine bağlı olarak uygun strateji belirlenerek yapılır, zamandan kazanç sağlanır. Deney süresince veri indirgeme işlemleri eş zamanlı ve otomatik olarak yapılır. Crsysalis Pro yazılımı, AutoChem yazılımıyla bütünleşik olarak çalışarak mevcut alınmış verilerden yola çıkılıp deney daha sonlanmadan yapının kısmi veriyle çözümü yapılmasına olanak sağlar. Crysalis Pro yazılımı kırınım verilerini OLEX2 (Dolomanov, Bourhis, Gildea, Howard ve Puschmann, 2009), SHELX (Sheldrick, 1997), JANA2006 (Petricek, Dusek ve Palatinus, 2006) gibi kristal yapı çözüm programlarında ve MOSFLM (Leslie ve Powell, 2007) ve XDS (Kabsch, 2010) gibi veri indirgeme programlarında kullanılacak biçimde HKLF formatında verir.

2.7 Verilerin Toplanması

2.7.1 Yansıma Arama

Kristal sistemi veya birim hücre hakkında hiçbir bilgiye sahip değilken örnek kırınımmetreye yerleştirilir, bu bilgiler kesin bir şekilde elde edilir. Dört-eksenli kırınımmetrede başlangıç yönelim matrisi ve birim hücre belirlenmesinde iki temel yöntem vardır. İlk yöntemde $2\theta,\omega,\chi$ eksenleri rastgele değerler alır ve ϕ ekseni 180° veya 360° döndürülerek kırınımın gözlendiği değerler kaydedilir. Yansıma arama

işlemi burada sistematik olarak yapılabildiği gibi rastgele konumlarda denenerek de yapılabilmektedir. Bir diğer yöntem, sabit film üzerine dönme veya titreşim fotoğrafı çekilmesiyle yansıma veren konumların belirlenmesidir.

2.7.2 İndisleme, Yönelim Matrisi ve Birim Hücre Belirlenmesi

Yansıma arama işlemi sonucu yaklaşık 25 yansıma bulunur, yansımalara ait 2θ,ω,κ,□ açıları arıtılır. Bu yansımalardan birim hücre parametreleri standart sapmalarıyla beraber hesaplanır. Böylece kristal sistemi tayin edilmiş olur. Seçilen eksene göre birim hücrenin dönüşümü yapılarak 25 yansıma yeniden indislenir. Bu yansımalara ait ω taraması yapılarak yansıma şiddetlerinin profili belirlenir, yansıma piklerinin merkezlenmesinin ve simetrisinin iyi olup olmadığı incelenir. Bu aşamadan sonra veri toplama işlemine başlanır. Birim hücre ve yönelim matrisinin hassas olarak belirlenmesi, kırınım verisi toplama aşamasının hızlı olmasını ve doğru veriler elde edilmesini sağlar. Birim hücre ve yönelim matrisi ters örgü uzayında iyi merkezlenmiş 20 - 25 yansıma kullanılarak en küçük kareler yöntemi kullanılarak arıtılır. Veri toplama aşamasında ölçülen yansılamaların indisleri, önceden (25 yansımayla belirlenen) tanımlanan birim hücre kullanılarak belirlenir (Sevinçek, 2012).

BÖLÜM ÜÇ
KRİSTAL YAPILARIN ÇÖZÜMÜ

3.1 Elektron Yoğunluğu

Kırınım verileri yardımıyla bir kristale ait atomların konumlarını diğer bir ifadeyle elektron yoğunluğunu dağılımını elde edebiliriz, bu durum kristal yapı analizinin temelini oluşturmaktadır. Kristal içerisinde bulunan atomlar periyodik bir düzene sahiptirler. Atomik konumların bir göstergesi olan elektron yoğunluğu fonksiyonu, $\rho(\vec{r})$, yine periyodik bir fonksiyon olan Fourier serisi ile üç boyutta denklem 3.1 deki gibi gösterilir.

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F_{hkl} e^{-2\pi i \vec{s}\vec{r}} \tag{3.1}$$

Burada V birim hücrenin hacmini, $\vec{r}$ gerçek örgü baz vektörü, $\vec{s}$ ters örgü baz vektörünü belirtir.

$$\vec{r} = x\vec{a} + y\vec{b} + z\vec{c}$$
$$\vec{s} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \tag{3.2}$$

ile temsil edilir. F_{hkl} kristal yapı faktörüdür.

$$F_{hkl} = A_{hkl} + iB_{hkl}$$
$$A_{hkl} = \sum_{j=1}^{N} f_j \cos 2\pi \vec{r}_j \vec{s} = \sum_{j=1}^{N} f_j \cos 2\pi (hx_j + ky_j + lz_j)$$
$$B_{hkl} = \sum_{j=1}^{N} f_j \sin 2\pi \vec{r}_j \vec{s} = \sum_{j=1}^{N} f_j \sin 2\pi (hx_j + ky_j + lz_j) \tag{3.3}$$

ile temsil edilir.

Herhangi bir F_{hkl} kristal yapı faktörünün faz açısı ϕ_{hkl}'dir.

$$\phi_{hkl} = \tan^{-1}\left(\frac{B_{hkl}}{A_{hkl}}\right) \tag{3.4}$$

ile temsil edilir. A_{hkl} ve B_{hkl}'yi $\phi_{h\,k\,l}$ cinsinden yazarsak;

$A_{hkl} = |F_{h\,k\,l}|\cos\phi_{h\,k\,l}$ $B_{hkl} = |F_{h\,k\,l}|\sin\phi_{h\,k\,l}$ elde edilir.

Böylece yapı faktörü;

$F_{hkl} = |F_{h\,k\,l}|(\cos\phi_{h\,k\,l} + i\sin\phi_{h\,k\,l}) = |F_{h\,k\,l}|e^{i\phi_{h\,k\,l}}$ şeklinde yazılabilir. $\phi_{h\,k\,l}$ cinsinden elektron yoğunluğu;

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V}\sum_{h=-\infty}^{\infty}\sum_{k=-\infty}^{\infty}\sum_{l=-\infty}^{\infty} F_{hkl}e^{-[2\pi i(hx+ky+lz)-\phi_{h\,k\,l}]} \tag{3.5}$$

Bu ifade elektron yoğunluğu fonksiyonunun pozitif olacağının bir göstergesidir (Güneş, 2008).

3.2 Faz Sorunu

Bir kristalin elektron yoğunluğu fonksiyonunu belirleyebilmek için o yapıya ait kristal yapı faktörleri ve faz açılarına ihtiyaç vardır. Yapı faktörü X-ışınları şiddetlerinden elde edilmesine rağmen, faz açıları değerlerini doğrudan bulabilmek mümkün değildir. Deneysel metotlarla belirlenemeyen faz açılarının çeşitli metotlarla tespit edilmesi gerekir. Bu durum kristalografide 'faz sorunu' olarak bilinir (Türtekin, 2000).

$$F = F_0 e^{i\phi}$$
$$|F|^2 = F^* F = F_0^2 e^{i\phi}e^{-i\phi}$$
$$|F|^2 = F_0^2 \tag{3.6}$$

Faz sorununun çözümü için "Direk" yöntemler ve "Patterson" yöntemi geliştirilmiş en bilinen yöntemlerdir.

3.3 Direk Yöntemler

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

a) Elektron yoğunluğu asla negatif olamaz.

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

Elektron yoğunluğunun sıfır ya da pozitif bir değer alma sınırlaması Jerome Karle ve Herbert Hauptman tarafından 1952 yılında ifade edilmiş olan yapı faktörleri arasında eşitsizlik ilişkilerine sebep olur. Karle–Hauptman eşitsizlikleri sadece elektron yoğunluğu fonksiyonunun pozitif olmasından yola çıkılarak elde edilmiştir.

$$\begin{vmatrix} U_0 & U_{\overline{h_1}} & U_{\overline{h_2}} & \cdots & U_{\overline{h_n}} \\ U_{h_1} & U_0 & U_{h_1-h_2} & \cdots & U_{h_1-h_n} \\ U_{h_2} & U_{h_2-h_1} & U_0 & \cdots & U_{h_2-h_n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ U_{h_n} & U_{h_n-h_1} & U_{h_n-h_2} & \cdots & U_0 \end{vmatrix} \geq 0 \qquad (3.7)$$

Burada $\vec{h}_i$ biçiminde gösterilen vektörler, (hkl) yi betimlemektedir. Bunun hermityen bir matrise ait bir determinant olduğunu, $F^*(\vec{h}) = F(-\vec{h})$ eşitliğinden yararlanarak kolayca bulabiliriz. Bu eşitsizlikler, yansımaların şiddetli olup olmamasına bakılmaksızın deneysel olarak toplanan genlik bilgileriyle birleştirildiğinde bize bu yansımaların fazlarını bulma olanağı sunan, keyfi büyüklükteki n sayısına bağlı olan en genel eşitsizliklerdir. Bu eşitsizlikleri daha kullanışlı hale getirebilmek için "birimsel yapı faktörü" veya "normalize yapı faktörü" gibi yeni niceliklerin tanımlanmasına gereksinim duyulmuştur.

Direkt yöntemler, matematiksel bağıntılar yardımıyla, deneysel olarak elde edilen şiddet verilerinden fazların hesaplanmasını sağlar. Bu yöntemde, şiddetli yansımaların yapı faktörleri kullanılarak elde edilen bağıntılar yardımıyla faz farkları arasında bazı bağıntılar elde edilir. Genel olarak bir dalganın genliği ve fazı birbirinden farklı nicelikler olup, direkt yöntemlerle bu nicelikler ilişkilendirilebilir.

Direkt yöntemlerde öncelikle güçlü yansımalar göz önüne alınarak yapı faktörlerinin yardımı ile faz farkları arasında çeşitli bağıntılar elde edilir. Bu bağıntıların sayısının çok olması sonuca gitmeyi kolaylaştırır.

3.3.1 Normalize Yapı Faktörü

Direk yöntemlerde kullanılan tanımlardan birisi olan normalize yapı faktörü, Karle ve Hauptman tarafından şu şekilde tanımlamıştır.

$$E(\mathbf{h}) = \frac{F(\mathbf{h})}{\left(\varepsilon\Sigma\right)^{1/2}} \tag{3.8}$$

Normalize yapı faktörü E(**h**), yapı faktörünün içerdiği özellikleri bozmadan, bütün yansımaların normalizasyonuna izin vererek, θ' ya bağımlılığın kaldırılmasını sağlar. normalize yapı faktörü, sadece atomların düzenlenişine ve atom sayılarına bağlıdır.

Burada $\Sigma = \sum_{j=1}^{N} f_j^2$ ile tanımlanır. h indisine uygun saçılma açıları için $|F|^2$ 'nin ortalama değeri olarak düşünülebilir. Burada ε, uzay grubuna ait sistematik sönümlere bağlı olarak değişen düzeltme faktörüdür. ε faktörü genellikle 1'e eşittir. Ancak uzay grubuna ve yansımanın tipine bağlı olarak 1'den farklı küçük bir tamsayı da olabilir ve $|E|=1$ tipindeki tüm yansımalar için etkilidir.

Simetri merkezi olan kristallerin normalize yapı faktörlerinin dağılımı, simetri merkezi olmayan kristallerinkinden farklıdır. Bu nedenle normalize yapı faktörü değerlerinin dağılımı incelenerek kristalin simetri merkezinin bulunup bulunmadığı belirlenebilir (Sevinçek, 2006).

3.3.2 Birimsel Yapı Faktörü

Saçılma açısı sıfır olduğunda, atomik saçılma faktörünün değeri maksimuma ulaşarak Z=F(000) atom numarasına eşit olur. Böylece saçılan hiçbir dalganın genliği Z`den büyük olamaz. Cauchy-Schwarz eşitsizliğinden giderek ulaşılan matematiksel ifade;

$$|F(hkl)|^2 \leq Z^2 \tag{3.9}$$

şeklinde yazılır. Direk yöntemlerde F(hkl) yapı faktörü yerine kullanımı daha uygun olan U(hkl) birimsel yapı faktörü tanımlanmıştır. Bu tanım;

$$U(hkl) = \frac{F(hkl)}{Z} \tag{3.10}$$

şeklindedir. $|F(hkl)|^2 \leq Z^2$ denkleminden faydalanarak birimsel yap faktörünün

$$|U(hkl)|^2 \leq 1 \tag{3.11}$$

şartını sağladığı görülür (Sevinçek, 2006).

3.4 Faz Seti Doğruluğu Kriterleri

Fazların verilen birkaç seti için, bunlara karşılık gelen elektron yoğunluğu haritalarını hesaplamak ve yorumlamak zaman alan bir işlemdir. Faz seti doğruluğu kriterleri ile bazı uygun fonksiyonları hesaplamak daha kolaydır. FOM (Figure of Merit), her bir faz setinin doğruluğunun öncelikli tahminine izin verir. En çok kullanılan fonksiyonlar:

3.4.1 Mabs (Mutlak FOM)

Faz tahmininde çalışan triplet bağıntıların, kendi içindeki bağlılığın (tutarlılığın) bir ölçüsü olarak,

$$MABS = \frac{\sum_h \alpha_h}{\sum_h < \alpha_h >} = \frac{A}{A_e} \tag{3.12}$$

ile tanımlanır. Doğru bir yapı için, A ve teorik olarak tahmin edilen A_e birbirine yaklaşarak, MABS≈1 olur. Pratikte doğru faz setine yaklaşım için, A>Ae ve MABS değerlerinin 0,9 ile 1,3 arasında olması beklenir.

3.4.2 R_α Fom

Bu FOM ne kadar tripletin, onların beklenen istatistiksel dağılımından saptığının bir ölçüsü olup,

$$R\alpha = 100\left(\sum_h | \alpha_h - < \alpha_h > | \right) / A_e \tag{3.13}$$

ile tanımlar. Bu değer minimum olmalıdır.

3.4.3 Nqual

Bu eşitlik;

$$NQUAL = \frac{\sum\left[\sum(E_1E_2)\sum(E_3E_4E_5)\right]}{\sum\left[\left|\sum(E_1E_2)\right|\left|\sum(E_3E_4E_5)\right|\right]} \tag{3.14}$$

ile ifade edilir.

Doğru yapı çözümü için bu değer –1'e yakın olmalıdır. Rastgele fazlar için, bu eşitlik sıfırdır (Aygün, 1997).

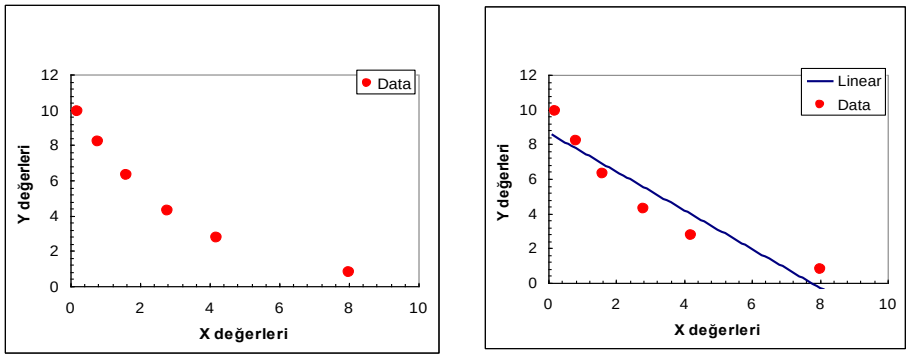
BÖLÜM DÖRT
KRİSTAL YAPI ARITIMI

4.1 Arıtım Yöntemleri

Kristali oluşturan atomların birim hücredeki konumları belirlenerek yapı çözümünün tamamlanmasından sonra koordinatların ve sıcaklık faktörünün en iyi değerlerinin hesaplanarak, hataların en aza indirilmesi işlemlerine arıtım denir (Güneş, 2015).

4.1.1 En Küçük Kareler Yöntemi

İlk olarak en küçük kareler yöntemini matematiksel biçimde ele alalım.



Şekil 4.1 Noktalar kümesinden geçen en iyi doğru parçası

Soldaki şekildeki gibi noktalar kümesi ele alalım ve bu noktalar kümesinden geçen en iyi doğruyu çizmeye çalışalım. Noktalar kümesini belirten fonksiyon $f(x_i) = y_i$, noktalar kümesinden geçen en iyi doğru ise $P(x) = ax + b$ olsun. $|P(x) - f(x)| = E$'dir. Burada E hata vektörüdür. $|E|^2$ 'nin minimum olduğu yerde hata vektörü minimum değer alır ve noktalar kümesinden geçen en iyi doğruyu çizilir.

$$|E|^2 = e_1^2 + e_2^2 + ...e_N^2 = \sum_{i=1}^{N} e_i^2 = \sum_{i=1}^{N} \left(P(x_i) - y_i \right)^2$$

$$= \sum_{i=1}^{N} \left(y_i - P(x_i) \right)^2 \qquad (4.1)$$

Burada $P(x) = ax + b$ eşitliği kullanılırsa;

$$f(a,b) = \sum_{i=1}^{N} (y_i - y(a,b))^2$$

$$f(a,b) = \sum_{i=1}^{N} (y_i - ax_i - b)^2 \qquad (4.2)$$

eşitliği elde edilir. $f(a,b)$ fonksiyonunun hem a' ya hem de b' ye göre ikinci türevi alınırsa;

$$\frac{\partial f}{\partial a} = -2\sum_{i=1}^{N} x_i(y_i - ax_i - b) = 0 \Leftrightarrow a\sum_{i=1}^{N} x_i^2 + b\sum_{i=1}^{N} x_i = -\sum_{i=1}^{N} x_i y_i$$

$$\frac{\partial f}{\partial b} = -2\sum_{i=1}^{N} (y_i - ax_i - b) = 0 \Leftrightarrow a\sum_{i=1}^{N} x_i + Nb = -\sum_{i=1}^{N} y_i \qquad (4.3)$$

$P(x) = ax + b$ denklemindeki a ve b katsayıları hesaplanır (Somalı, 2007)

Bir fiziksel büyüklüğün çok sayıda ölçümü yapılmış ise en küçük kareler yöntemine göre "Ölçülen büyüklüklerin en olası değerleri büyüklüklerdeki hataların kareleri toplamını minimum yapan değerdir." Bundan yararlanarak ölçümlerdeki hataların en aza indirilmesi için yapılan arıtım işlemine "En Küçük Kareler Yöntemi" denir. Yapı arıtımı sırasında atom parametrelerinde, sıcaklık ve mutlak ölçek faktörlerinde küçük değişiklikler yapılarak, hesaplanan kristal yapı faktörleri değerlerinin gözlenen kristal yapı faktörleri değerlerine yaklaştırılmaya çalışılır (Güneş, 2015).

Hesaplanan yapı faktörünü, atomik koordinatların ve sıcaklık faktörlerinin doğru bir seti için, simetri merkezli bir yapı ve sıcaklık faktörünün izotropik alındığı durumda,

$$F_{hes(hkl)} = \sum_{j=1} 2 f_i \exp\left(-B_j \frac{\sin^2 \theta}{\lambda} \right) \cos\left(2\pi (hx_j + ky_j + lz_j) \right) \qquad (4.4)$$

şeklinde yazabiliriz.

j. atom için parametrelerin doğru değerleri,

$$(B_j + \Delta B_j,\ x_j + \Delta x_j,\ y_j + \Delta y_j,\ z_j + \Delta z_j) \qquad (4.5)$$

ise, deneysel (gözlenen) yapı faktörü ifadesi,

$$F_{den(hkl)} = \sum_{j=1}^{N/2} 2 f_j \exp\left(-(B_j + \Delta B_j) \frac{\sin^2 \theta}{\lambda} \right) * \cos\left\{ 2\pi \left[h\left(x_j + \Delta x_j \right) + k(y_j + \Delta y_j) + l(z_j + \Delta z_j) \right] \right\} \qquad (4.6)$$

şeklinde yazılabilir. Bu iki ifade arasındaki fark,

$$\Delta F_{(hkl)} = F_{den(hkl)} - F_{hes(hkl)}$$

$$\Delta F_{(hkl)} = \sum_{j=1}^{N/2} \left\{ \frac{\partial F_{hes}(hkl)}{\partial B_j} \Delta B_j + \frac{\partial F_{hes}(hkl)}{\partial x_j} \Delta x_j + \frac{\partial F_{hes}(hkl)}{\partial y_j} \Delta y_j + \frac{\partial F_{hes}(hkl)}{\partial z_j} \Delta z_j \right\} \qquad (4.7)$$

olarak yazılabilir. Böylece iyi bir kristal yapı için;

$$R_s = \sum_h \left[F_{den}(\vec{h}) - F_{hes}(\vec{h}) \right]^2 \approx 0 \qquad (4.8)$$

olmalıdır (Woolfsoon, 1997).

En küçük kareler yöntemi kristalografide; difraksiyon açılarından gelen birim hücre değerlerinin arıtımında ve termal hareket analizinde kullanılır. En küçük kareler yöntemiyle arıtım yapmanın birçok avantajı vardır. Arıtım sırasında tüm kristal yapı faktörlerinin, bir kısmı ile arıtım yapmak mümkündür. Bu sayede şüpheli görülen herhangi bir kristal yapı faktörü değeri ihmal edilebilir. Gözlenen değişkenlerle, hesaplanan değişkenlerin küçük olması doğruluk derecesini artırır. Ağır atom değişkenlerindeki küçük bir hata, küçük atom değişkenlerinde büyük bir hatanın ortaya çıkmasına sebep olabilir (Giacovazzo, 2002).

4.1.2 Fark Fourier Yöntemi

Fark Fourier Yöntemiyle hesaplanan ve deneysel elektron yoğunlukları arasındaki fark incelenir. Fourier sentezi yardımıyla hesaplanan elektron yoğunluğu,

$$\rho_{hes}(x,y,z)=\frac{1}{V}\sum_{h}\sum_{k}\sum_{l}F_{hes}\exp\left[-2\pi i\left(hx+ky+lz\right)\right] \tag{4.9}$$

ve deneysel elektron yoğunluğu,

$$\rho_{den}\left(x,y,z\right)=\frac{1}{V}\sum_{h}\sum_{k}\sum_{l}F_{den}\exp\left[-2\pi i\left(hx+ky+lz\right)\right] \tag{4.10}$$

eşitliğiyle verilmiştir.

Bu iki elektron yoğunlu ifadesinin farkı;

$$\begin{aligned}\Delta\rho\left(x,y,z\right)&=\left(\rho_{den}-\rho_{hes}\right)\\&=\frac{1}{V}\sum_{hkl}\left[F_{den}-F_{hes}\right]\exp\left[-2\pi i\left(hx+ky+lz\right)\right]\end{aligned} \tag{4.11}$$

şeklinde yazılabilir. Eğer ölçülen ve hesaplanan elektron yoğunlukları birbirine eşit ise $\Delta\rho\left(r\right)$' nin o konumlardaki değerleri sıfırdır. Bu durumda Fark-Fourier haritasında herhangi bir pik gözlenmez. Çözülen yapıda bulunamayan herhangi bir

atom ve hidrojen atomları ise $\Delta\rho(r)$ Fark-Fourier yöntemiyle yapıda bulunamayan atomların yanı sıra, atomik konum ve titreşim gibi parametreler de arıtılarak daha duyarlı hale getirilebilir.

4.2 Yapı Çözümünde Doğruluk Kriterleri

4.2.1 R Faktörleri (Güvenirlik)

Kristalografideki en önemli faktör güvenilirlik faktörü olarak bilinir. Bu faktör hesaplanan modelin, elde edilen veriye ne kadar iyi uyduğunu belirtir ve şöyle yazılabilir:

$$R = \frac{\sum_{hkl}(\| F_{den}(hkl) | - |F_{hes}(hkl) \|)}{\sum_{hkl}\left(|F_{den}(hkl)|\right)} \qquad (4.12)$$

Hesaplanan yapıda yer alabilecek R ne kadar küçükse güvenilirlik o kadar artar. R faktörünün arıtımının başlangıcında 0,4, 0,5 gibi büyük değerler almasına rağmen R faktörü arıtımının sonunda 0,06 dan küçük değerler alır. Kristalografideki bir diğer faktör ağırlıklı R faktörü olarak bilinir. Bu faktörde bazı büyük yanlış yansımalar arıtılır ve en iyi gerçek yapıya yaklaşılır. Ağırlıklı R faktörü

$$R_{\omega} = \sqrt{\frac{\sum_{hkl}\omega\left(\|F_{den}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)\|\right)^2}{\sum_{hkl}\omega\left(|F_{den}(hkl)|\right)^2}} \qquad (4.13)$$

şeklinde verilir. Bu eşitlikte w ağırlık fonksiyonudur. w=1 için, bütün yansımalar eşit ağırlıktadır. Yapı çözme işleminde çeşitli ağırlık fonksiyonları kullanılır. Ağırlıklı R faktörü (R_w) , güvenilirlik (R) faktöründen çok az büyük bir değer alabilir.

4.2.2 Yerleştirme Faktörü

En küçük kareler arıtımından elde edilen diğer bir gösterge de "yerleştirme faktörü" dür ve S ile gösterilir. Bir birimde gözlenen standart sapma olarak da adlandırılır. Gözlenen yapı faktörleriyle hesaplanan yapı faktörleri arasındaki farkın bir ölçütüdür.

$$GOOF = S = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} \omega\left(F^2_{den}(hkl) - F^2_{hes}(hkl)\right)^2}{(n-m)}} \qquad (4.14)$$

n, arıtım periyodundaki yansıma sayısını ve m toplam parametre sayısını göstermektedir. S değeri yaklaşık 1,0 olmalıdır (Stout, Jensen).

4.2.3 Fark-Fourier Haritası

Fark-Fourier haritası, arıtılmış modelin deneysel veriye ne kadar uyum gösterdiğini kontrol etmek için,bir karşıt uzay ölçümü olan R faktörünü tanımlar. Bu değerin, 1 e/ $Å^3$ ten küçük olması istenir.

4.2.4 Tahmini Standart Sapmalar

Yapı çözümü sonunda atomik parametrelerin hassaslığını araştırırız.Yapının hassas çözümü için, koordinatları 0,001'den, bağ uzunluğu 0,01 Å' dan ve açılar için 1º 'den küçük standart sapmalar olmalıdır (Aygün, 1997).

BÖLÜM BEŞ
KUANTUM MEKANİKSEL YÖNTEMLER

Oldukça fazla zaman ve üst düzeyde bilgisayar teknolojisine gereksinim duyan kuantum mekaniksel hesaplamalar, moleküler orbital kavramını ele almakta ve bundan yararlanarak molekülün bir çok geometrik ve elektronik özelliklerini açıklamaktadır. Moleküler orbital hesapları ise ikiye ayrılır (Sevinçek, 2006).

1. ab initio yöntemleri
2. Yarı deneysel yöntemler

5.1 ab initio Yöntemleri

ab initio yöntemleri oluşum ısılarını hesaplama ve optimize moleküler geometrileri bulmak bakımından deneysel çalışma sonuçları kadar hassas ve doğru sonuçlar verir. Bu sonuçlar yardımıyla geçiş konumları ve uyarılmış haller de hesaplanır. Terim olarak ab initio hesaplamalarda sadece kuantum mekaniği kurallarını, ışık hızı ($c=2,99x10^{8}$ m/s), Planck sabiti ($h=6,626x10^{-34}$ j.s) gibi temel sabitlerin değerlerini, elektronların ve atomik çekirdeğin kütlesini ve yükünü içerir. Moleküler orbital metotlar kimyasal sistemler için baz setini kullanarak Schröndinger eşitliğini çözer.

Moleküler sistemdeki her elektronu temsil eden dalga fonksiyonlarının belirlenmesi için, sistemin Schrödinger denkleminin çözülmesi gerekir. Ancak çok elektronlu sistemlerde Schrödinger denklemi tam olarak çözülmemektedir. Bu nedenle denklemin çözümü için bilgisayar programlarından yararlanılmaktadır. Bu hesaplamalar çok fazla sayıda integral içerir.

$$H\psi = E\psi \tag{5.1}$$

ab initio yöntemi, bu integralleri hesaplarken, tek elektron integrallerini yaklaşım yaparak, çift elektron integrallerini ise yok sayarak hesaplama yapar. Bu yöntemler ile yapılan moleküler orbital hesaplamalar, molekül sistemindeki elektron dağılımlarını moleküler orbitallerin enerji düzeylerini, modeldeki bağ enerjilerini elde etmemizi sağlar.

Çok elektronlu sistemler için herhangi bir yaklaşım yapmaksızın Schrödinger denklemi tam olarak çözmek zordur. Bu nedenle ab initio yöntemi Born – Oppenheimer ve Öz Uyumlu Alan (SCF) yaklaşımını yaparak çözer (Karabıyık, 2005 ve Çelik, 1999).

ab initio yönteminin kapasitesi;

- Herhangi bir elektron konfigürasyonu ve herhangi bir element kullanılabilir.
- Dengedeki yapılarda, geçiş yapılarında nötral ve yüklü örnekler için geometriler ve enerjiler hesaplanabilir.
- Periyodik sistemlerin elektronik yapısı hesaplanabilir.
- Öz uyumlu (SCF) dalga fonksiyonları hesaplanabilir.
- Moleküler geometri optimize edilir.
- Normal modlar, titreşim frekansları, IR ve Raman şiddetleri, NMR kimyasal kaymaları hesaplanır.
- Temel ve uyarılmış enerji düzeyleri hesaplanır.
- İyonizasyon enerjileri ve elektron çekicilikleri hesaplanabilir.
- Moleküler özellikler
- Atomik yükler,
- Multipolden hegzadepole kadar momentler,
- Elektriksel alan ve elektriksel alan granyenti,
- Elektron yoğunluğu ve spin yoğunluğu hesaplanabilir.
- Radyoaktif geçiş olasılıkları, kutuplanabilirlik özellikleri incelenebilir.
- Spin-orbit çiftlenim dalga fonksiyonları hesaplanabilir (Kaynak, 2003).

5.1.1 Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Kuantum mekaniği prensipleri ile molekül yapısı açıklanırken, molekülü oluşturan atomların enerjileri ayrı ayrı hesaplanır. Daha sonra molekülün enerjisi bulunur. Molekülün enerjisi, atomların enerjisinden küçükse molekül kararlıdır. İki enerji arasındaki fark moleküldeki bağ kuvvetinin bir ölçütüdür. Fakat moleküller için bu hesapların yapılması zordur. Bu nedenle moleküler eşitliklerin yazılışında "Born Oppenheimer" yaklaşımı kullanılır. Çekirdekler elektronlardan daha ağır olduğu için, bu yaklaşıma göre, çekirdeğin konumu sabit alınır ve elektronları, çekirdeğin sabit alanında hareket ettiği düşünülür.

5.1.2 Öz Uyumlu Alan (Self Consistent Field SCF) Yaklaşımı

Öz uyumlu alan yaklaşımında her atomik elektronun, çekirdek ve geri kalan elektronların oluşturdukları etkin bir küresel simetrik potansiyel içerisinde hareket ettikleri düşünülür. Bu yaklaşımda molekül sisteminin içerisinde hareket ettikleri düşünülür. Bu yaklaşımda molekül sisteminin hamiltonyeninde yalnızca çekirdeğin Coulomb alanında, elektronların kinetik ve potansiyel enerji terimleriyle, elektronlar arsındaki elektrostatik itme terimleri dikkate alınır. Bu hamiltonyen, tek ve çift elektron kısımlarına ayrılarak "kapalı kabuk sistemi" için schrödinger denklemi çözülür. Öz uyumlu alan yöntemi üçe ayrılır. Bu yöntemlerin hepsi temelde aynı olup sadece molekülün dalga fonksiyonunun seçiminde farklılık gösterir (Karabıyık, 2005).

5.2 Yarı Deneysel Yöntemler

Yarı deneysel yöntemlerde deneysel olarak belirlenmiş değişkenler kullanılır. Esas olarak kuantum mekaniksel bir yöntemdir. Yarı deneysel yöntemlerle ab initio yöntemleri arasındaki fark; yarı deneysel yöntemlerde büyük ölçüde yaklaşımların yapılmış olmasıdır. Bu yaklaşımlar sonucu yarı deneysel yöntemlerde çok büyük sayıdaki terimin hesaplanmasına gerek olmaz. Yaklaşımlarda kullanılması gereken

değişkenler, deneysel bilgiye dayanarak kullanılıyor olması yöntemin kimyasal açıdan hassas ve güvenilir olmasını sağlar (Çelik, 1999) .

Yarı deneysel yöntemler bazı yaklaşımlara ve deney sonuçlarına dayalı olan bazı değişkenlere ihtiyaç duyar. Bu yöntemler, Hartree-Fock SCF hesaplama yöntemi temeline dayanır. Yöntemlerin güvenilirliği her şeyden önce değişkenlerin doğru olmasına bağlıdır. Günümüzde yarı deneysel yöntemler yaygın olarak kullanılan yöntemlerdir. Fakat değişkenlerin optimizasyonu çok fazla zaman almakta, birden fazla değişkenin aynı anda optimize edilmesi bazı zorluklar çıkarmaktadır. Çünkü bazı değişkenler birbirine bağlıdır. Biri optimize edilirken yapılan değişiklik diğer değişkenlerinde değişmesine neden olur (Hatipoğlu, 1998) .

Yarı deneysel yöntemlerin kapasitesi;

- Atomların ve moleküllerin elektronik özellikleri incelenebilir.
- Atomik yükler, dipol momentler hesaplanabilir,
- Oluşum ısısı hesaplanabilir,
- Moleküller, radikaller, iyonlar ve polimerler için;
- Titreşim spektrumları,
- Termodinamik nicelikler,
- Kuvvet sabitleri hesaplanabilir.
- Statik enerji hesaplanabilir.
- İyonlaşma enerjisi hesaplanabilir (Kaynak, 2003).

5.2.1 Hartree-Fock Alan, HF-SCF Yöntemi

ab initio yöntemlerinin ve yarı deneysel kuantum mekaniksel yönytemlerin çoğunun başlangıç noktası Hartree-Fock Alan yöntemidir. Yöntem ilk olarak D.R Hartree tarafından ortaya atılmış ve daha sonraları V. Fock ve J.C. Slater tarafından geliştirilmiştir.

Moleküler orbital hesaplarını en karmaşık hale getiren elektron-elektron itme enerjisinin varlığıdır. Bu enerji elektronlar arasındaki uzaklığa bağlıdır. Hartree-Fock

Alan teorisinin dayandığı yaklaşıma göre, moleküldeki bir elektron, diğer elektronların ve çekirdeklerin etkilerinden doğan enerjinin ortalaması kadar ortalama bir enerjiye sahip, küresel bir alan içinde hareket eder. Bu yaklaşım kullanılarak schrödinger denklemi sadece bu elektron ve ortalama potansiyel enerji için çözülür. Bu çözümde, kürenin içindeki toplam elektrik yükünün elektronun yerine bağlı olduğu, elektron ile çekirdek arasındaki uzaklık değiştikçe bu yükünde değişeceği kabul edilir. Bu yaklaşım diğer elektronların dalga fonksiyonlarının bilindiğini kabul eder. Gerçekte bu doğru olmadığından hesaplamalar dalga fonksiyonlarının yaklaşık şekillerinden başlar. Schrödinger denklemi bu elektron için çözülür ve hesaplamalar atom veya moleküldeki tüm elektronlar için tekrarlanır. Birinci hesaplama aşamasının sonunda moleküldeki tüm elektronlar için geliştirilmiş dalga fonksiyonları elde edilir. Bu fonksiyonlar kullanılarak ortalama potansiyel enerji hesaplanır ve hemen ardından ikinci hesaplama aşamasına geçilir. Hesaplamalara, bir aşama sonunda elde edilen geliştirilmiş dalga fonksiyonları, aşamanın başlangıcındaki dalga fonksiyonları ile aynı kalıncaya kadar devam edilir (Hatipoğlu, 1998).

5.2.2 Austin Model 1 ve Parametrize Model 3-6

AM1 (Austin Model 1) yöntemi M.S.J. Dewar ve çalışma arkadaşları tarafından 1985 yılında geliştirilmiştir. AM 1 yöntemi, bir yarı deneysel kuantum mekaniksel yöntemdir. Moleküllerin bağ uzunluğu, bağ açısı ve dihedral açıları gibi optimum geometrik değişkenleri, enerji yüzeyi, moleküler yük dağılımı, dipol moment ve oluşum ısısı gibi özelliklerini hesaplamak amacıyla kullanılır. Yarı deneysel bir yöntem olduğundan hesaplamalarda moleküldeki her atom için deneysel verilerden elde edilen bazı değişkenler kullanılmaktadır.

PM3 (Parametrize Model 3) yöntemi J.J.P Stewart tarafından 1989 yılında geliştirilmiştir. Bu yöntem moleküller üzerinde atomik yüklerin belirlenmesi için hesaplama yapar. Bu hesaplamalar ile molekülün geometrisi çok hızlı bir şekilde optimize edilebilir. Yüklerin hesaplanmasının yanında molekülü tanımlayan bir çok parametre de elde edilebilir

Hesaplamalarda sadece valans atomik orbitaller dikkate alınır, kor elektronlar ise etkin nükleer yük hesaplanırken göz önünde bulundurulur ve bir çok farklı çakışan terimler ihmal edilir. AM1 ve PM3 yöntemlerinin her ikisinde de aşağıdaki bağıntı kullanılır. Tek fark, atom başına hesaplanan Gaussian sayısında ortaya çıkmaktadır.

$$E_{AB}^{kor} = Z_A Z_B \left\langle S^A S^A \middle| S^B S^B \right\rangle \left[1 + \exp(-\alpha_A R_{AB})\right] + \left[\frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}\right] x \left[\sum_i K_{Ai} \exp - \left[L_{Ai}(R_{AB} - M_{Ai})^2\right] + \sum_j K_{Bj} \exp - \left[L_{Bj}(R_{AB} - M_{Bj})^2\right]\right] \quad (5.2)$$

$\left\langle S^A S^A \middle| S^B S^B \right\rangle$: iki merkez itme integrali

Z_i : i. Atomun kor yükü

R_{AB} : atomlar arası uzaklık diğerleri optimize edilir parametrelerdir (Çelik, 1999)

AM1 ve PM3 'te uygulanan bir çok yaklaşım PM6'da kullanılır. PM6 için çeşitli yenilemeler yapılmıştır. Voityuk ve Rösch kor-kor etkileşiminde kullanılan iki atomik birimi önerdikten sonra, bu yenileme PM3'te bir çift elementle test edilmiştir ve her seferinde ortalama hata düşmüştür. Voityuk ve Rösch 'ün kor itme fonksiyonundaki yeniliği AM1 için molibden parametizasyonunda kullanılmıştır.

$$E_{AB}^{AM1(d)} = Z_A Z_B \left\langle S^A S^A \middle| S^B S^B \right\rangle \left[1 + \delta_{AB} \exp(-\alpha_{AB} R_{AB})\right] \quad (5.3)$$

Burada δ_{AB} ve α_{AB} element çiftlerinin özel parametreleridir.

Daha sonraki araştırmalar gösterdi ki kor itme fonksiyonunda iki atomlu parametrelerin doğruluğunda her zaman bir artış gözlenmiştir. Böylece Stewart Voityuk ve Rösch 'ün MNDO ve AM1 yaklaşımı yerine PM6 kor kor etkileşimini kullanmaya karar verdi. R_{AB} atomlar arası uzaklık arttıkça, AM1 kor itme fonksiyonu tam nokta yük etkileşimi yakınsar. Buna karşın Stewart özellikle seyrek gaz etkileşiminde küçük bir pertürbasyon ilavesinin doğrulukta artışla sonuçlandığını

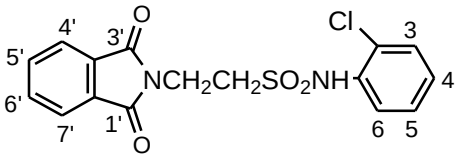
buldu. Bu yüzden PM6 ‘da kullanılan kor itme hareketinin genel formu aşağıdaki gibidir.

$$E_{AB}^{PM6} = Z_A Z_B \left\langle S^A S^A \middle| S^B S^B \right\rangle \left[1 + \delta_{AB} \exp(-\alpha_{AB}(R_{AB} + 0,0003R_{AB}^6)\right] \quad (5.6)$$

Küçük atomlar arası uzaklık için E_{AB}^{PM6} ve $E_{AB}^{AM1(d)}$ çok benzer davranışa sahiptir. Ama 3 Å ‘dan daha büyük mesafeler için PM6 kor itme fonksiyonu AM1(d) yaklaşımından daha düşük doğruluklu hale gelir.

BÖLÜM ALTI
DENEYSEL ÇALIŞMALAR

6.1 N-Klorofenil -2- Ftalimido Etan Sülfonamit-I

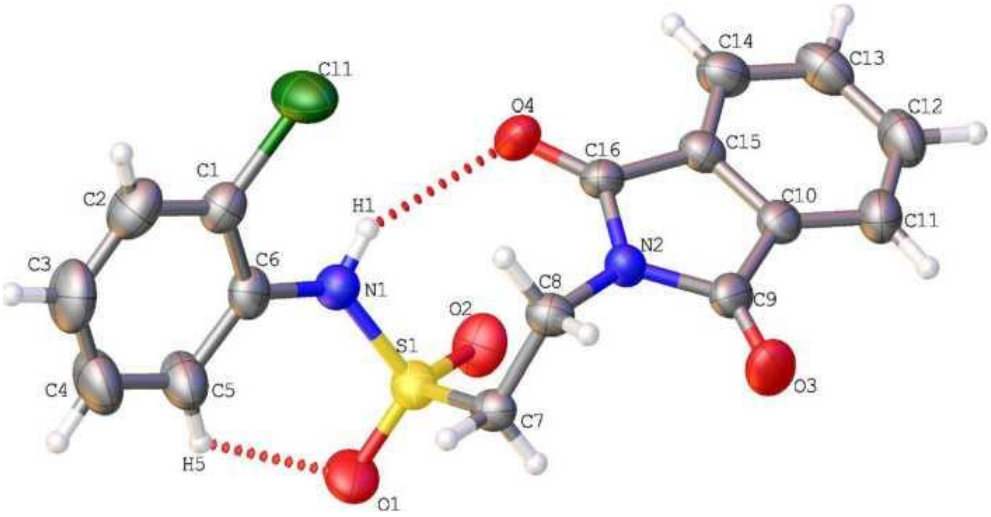


Şekil 6.1 N-klorofenil -2- ftalimido etan sülfonamit kimyasal diyagramı.

6.1.1 I Türevine Ait Deneysel Çalışmalar ve Hesaplamalar

X-ışını kırınım verileri Eos CCD alan dedektörlü Agilent Kırınım Xcalibur difraktometrisi ve monokramatik X-ışını kaynağından çıkan MoKα (λ = 0.71073 Å) ışınımı kullanılarak ω-tarama tekniği ile 293(2) K de toplanmıştır. Öncelikle I N-(2-klorofenil)-2-fitalamidoetansülfonamit bileşiğine ait 0,35 x 0,07 x 0,05 mm^3 boyutlarında X- ışını kırınımına uygun bir kristal seçilerek, gonyometre başlığına yerleştirilmiştir. Veri toplama ve veri indirgeme süreci CrysAlisPro (Agilent, 2014) programı ile gerçekleştirilmiştir. Yapı çözümü ve arıtımı OLEX2 (Dolomanov ve diğer., 2009) paket programı içinde SHELXS (Sheldrick, 2008). yapı çözüm programı kullanılarak direk yöntemlerle ve SHELXL(Müler,2006) yapı arıtım kullanılarak en küçük kareler yöntemi ile sağlanmıştır. Yapı analizinde Olex2'nin Platon (Spek, 1990) programları kullanılmıştır. Kırınım desenindeki sistematik sönümler ve şiddet simetrileri değerlendirildiğinde bileşiğin ortorombik kristal sisteminde P212121 uzay grubunda kristallendiği görülmüştür. Birim hücre parametreleri [3,9° < θ < 24,36°] kırınım aralığında toplanan 4676 yansıma kullanılarak belirlenmiştir. hmin= - 5, hmax= 6, kmin= - 9, kmax= 6, lmin= - 28, lmax= 28 aralığında 2894 bağımsız yansıma kullanılarak 269 kristalografik parametrenin anizotropik arıtımları sonucunda moleküler ve kristal yapı belirlenmiştir. C–H hidrojen atomları, C–H bağ uzunlukları aromatik gruplar için 0.93 olacak şekilde Uiso = 1.2Ueş(C) titreşim parametreli riding model kullanılarak konumlandırılmıştır. Moleküle ait şekiller OLEX2, ORTEP

(Farrugia, 1997) ve PLUTON (Spek, 1990) programları kullanılarak elde edilmiştir.



Şekil 6.2 I türevinin % 50 olasılıklı çizimi ve molekül içi etkileşimler.

Bilesiğe ait kristal verileri, veri toplama ve arıtım bilgileri Tablo 6.1'de, atomların kesirsel koordinatları ve esdeğer izotropik sıcaklık parametreleri Tablo 6.2'de, bağ uzunlukları, Tablo 6.3'te , bağ açıları Tablo 6.4'te, torsiyon açıları Tablo 6.5'da, hidrojen bağları ve etkileşmeleri Tablo 6.6'de ve yarı deneysel kuantum mekaniksel PM6 hesaplarının verileri Tablo 6.7'de verilmiştir.

Tablo 6.1 I türevinin kristalografik verileri.

Kristal Verileri

Kimyasal Formülü	C16 H13 Cl N2 O4 S
Formül Ağırlığı (a,k,b)	364,79
F(000)	752
Kristal Sistemi	Orthorombik
Uzay Grubu	P212121
a,b,c (Å)	5,4126 (2) A / 12,7656 (5) - 22,6827 (8) A
α,β,γ (°)	90-90-90

Tablo 6.1– I türevinin kristalografik verileri (devamı).

Birim Hücre Hacmi V ($Å^3$)	1567,26 (11)
Birim Hücredeki Molekül Sayısı(Z)	4
Hesaplanan Yoğunluk, $D_x(gcm^{-3})$	1,546
Çizgisel Soğurma Katsayısı, μ (mm^{-1})	0,40
$\theta_{min} - \theta_{max}$ (°)	26,4 –26,4
Renk	Renksiz
Kristal boyutları (mm)	0,35 x 0,07 x 0,05

Veri Toplama

Difraktometre	Oxford Diffraction Xcalibur CCD
Sıcaklık (K)	293
Kırınım Toplama Yöntemi	w taraması
Kullanılan Işıma / Dalgaboyu (Å)	MoK_α / 0,71073
Toplam Yansıma Sayısı	4676
Bağımsız Yansıma Sayısı	2894
Gözlenen Yansıma Sayısı $I > 2\sigma(I)$	2484
R_{int}	0,018
h, k, l Aralığı	-5<h<6 , -9<k<15 , -28< l <28

Arıtım Değişkenleri

Yansıma/ Sınırlama/ Parametre Sayıları	2894 / 0 / 269
R indisi	R_1=0,044, wR_2=0,108
R indisi (tüm yansımalar için)	R_1=0,057, wR_2=0,116
GooF (F^2)	1,06
$\Delta\rho_{min}/\Delta\rho_{max}$ e/$Å^{-3}$	−0,37/ 0,36

Tablo 6.2 I türevindeki atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri ($Å^2$)

	X	***y***	***z***	**U(es)($Å^2$)**
Cl1	0,1528 (2)	0,56965 (9)	0,18287 (5)	0,0680 (4)
S1	0,55647 (15)	0,26803 (7)	0,19537 (4)	0,0370 (2)
O1	0,5602 (5)	0,1892 (2)	0,15096 (11)	0,0553 (7)
O2	0,7807 (4)	0,2950 (2)	0,22485 (11)	0,0506 (7)
O3	0,4455 (5)	0,2256 (2)	0,40447 (10)	0,0553 (7)
O4	0,5984 (6)	0,49229 (19)	0,27603 (11)	0,0546 (8)
N1	0,4553 (6)	0,3769 (2)	0,16682 (13)	0,0393 (7)
N2	0,4780 (5)	0,3494 (2)	0,33100 (11)	0,0339 (6)
C1	0,1054 (7)	0,4755 (3)	0,12845 (15)	0,0407 (8)
C2	-0,0807 (8)	0,4903 (4)	0,0879 (2)	0,0573 (11)
C3	-0,1259 (9)	0,4152 (4)	0,0464 (2)	0,0661 (14)
C4	0,0144 (9)	0,3270 (4)	0,04528 (19)	0,0670 (14)
C5	0,2043 (8)	0,3126 (4)	0,08425 (17)	0,0541 (11)
C6	0,2538 (6)	0,3869 (3)	0,12702 (14)	0,0372 (8)
C7	0,3380 (7)	0,2312 (3)	0,24945 (15)	0,0338 (7)
C8	0,2735 (6)	0,3148 (3)	0,29420 (15)	0,0360 (8)
C9	0,5444 (7)	0,3021 (3)	0,38401 (14)	0,0374 (8)
C10	0,7535 (6)	0,3651 (3)	0,40753 (14)	0,0354 (8)
C11	0,8922 (8)	0,3531 (3)	0,45783 (16)	0,0490 (10)
C12	1,0798 (8)	0,4249 (4)	0,46783 (17)	0,0527 (11)
C13	1,1236 (8)	0,5051 (4)	0,42894 (19)	0,0522 (11)
C14	0,9833 (7)	0,5175 (3)	0,37819 (17)	0,0466 (10)
C15	0,7968 (6)	0,4469 (3)	0,36876 (14)	0,0354 (8)
C16	0,6205 (6)	0,4376 (3)	0,31878 (14)	0,0350 (8)
H8A	0,142 (5)	0,290 (2)	0,3206 (12)	0,024 (8)*
H7A	0,397 (6)	0,172 (3)	0,2652 (14)	0,039 (10)*
H14	1,007 (7)	0,574 (3)	0,3536 (16)	0,054 (12)*
H5	0,301 (7)	0,250 (3)	0,0823 (16)	0,047 (11)*
H1	0,480 (6)	0,429 (3)	0,1884 (14)	0,035 (10)*

Tablo 6.2 I türevindeki atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri ($Å^2$) (devamı).

H8B	0,206 (6)	0,379 (3)	0,2774 (14)	0,033 (9)*
H3	-0,238 (7)	0,428 (3)	0,0187 (18)	0,062 (13)*
H7B	0,202 (6)	0,211 (2)	0,2276 (14)	0,038 (10)*
H11	0,862 (7)	0,295 (3)	0,4814 (15)	0,046 (11)*
H13	1,238 (8)	0,554 (3)	0,4382 (17)	0,057 (12)*
H2	-0,165 (7)	0,546 (3)	0,0902 (16)	0,044 (12)*
H12	1,174 (7)	0,417 (3)	0,5054 (17)	0,062 (12)*
H4	-0,017 (8)	0,275 (4)	0,0182 (19)	0,074 (15)*
H1	0,480 (6)	0,429 (3)	0,1884 (14)	0,035 (10)*

Burada $U_{es} = \frac{1}{3}\sum_i \sum_j a_i a_j a_i^* a_j^*$ olarak tanımlanır, U(es) oranı U tensörünün ortagonalize olmuş halidir.

Tablo 6.3 I türevinine ait bağ uzunlukları (Å).

Cl1- C1	1,742(4)	C5-C6	1,383 (5)
S1- O1	1,424(3)	C5-H5	0,96 (4)
S1- O2	1,428(3)	C7-C8	1,514 (5)
S1- N1	1,629(3)	C7-H7A	0,90 (4)
S1- C7	1,768(4)	C7-H7B	0,92 (3)
O3- C9	1,207(4)	C8-H8A	0,98 (3)
O4- C16	1,201(4)	C8-H8B	0,97 (3)
N1- C6	1,421(4)	C9-C10	1,487 (5)
N1-H1	0,83 (3)	C10-C11	1,374 (5)
N2-C8	1,455 (4)	C10-C15	1,385 (5)
N2-C9	1,392 (4)	C11-C12	1,386 (6)
N2-C16	1,393 (4)	C11-H11	0,93 (3)
C1-C2	1,378 (5)	C12-C13	1,372 (6)
C1-C6	1,388 (5)	C12-H12	1,00 (4)
C2-C3	1,365 (7)	C13-C14	1,388 (5)
C2-H2	0,85 (4)	C13-H13	0,90 (4)
C3-C4	1,359 (7)	C14-C15	1,370 (5)
C3-H3	0,89 (4)	C14-H14	0,93 (4)
C4-C5	1,368 (6)	C15-C16	1,487 (4)
C4-H4	0,92 (4)		

Tablo 6.4 I türevine ait bağ açıları (˚).

O1-S1-O2	119,32 (15)	C8-C7-H7A	114 (2)
O1-S1-N1	109,09 (16)	C8-C7-H7B	112 (2)
O1-S1-C7	108,21 (17)	H7A-C7-H7B	105 (3)
O2-S1-N1	105,43 (16)	N2-C8-C7	115,0 (3)
O2-S1-C7	107,94 (16)	N2-C8-H8A	107,5 (16)
N1-S1-C7	106,13 (17)	N2-C8-H8B	105,0 (19)
S1-N1-H1	113 (2)	C7-C8-H8A	110,2 (17)
C6-N1-S1	125,9 (3)	C7-C8-H8B	114,5 (19)
C6-N1-H1	115 (2)	H8A-C8-H8B	104 (3)
C9-N2-C8	124,1 (3)	O3-C9-N2	124,6 (3)
C9-N2-C16	112,3 (3)	O3-C9-C10	129,6 (3)
C16-N2-C8	123,5 (3)	N2-C9-C10	105,8 (3)
C2-C1-C11	119,1 (3)	C11-C10-C9	130,8 (3)
C2-C1-C6	121,3 (4)	C11-C10-C15	121,2 (3)
C6-C1-C11	119,6 (3)	C15-C10-C9	108,0 (3)
C1-C2-H2	118 (3)	C10-C11-C12	117,5 (4)
C3-C2-C1	119,7 (4)	C10-C11-H11	118 (2)
C3-C2-H2	123 (3)	C12-C11-H11	124 (2)
C2-C3-H3	119 (3)	C11-C12-H12	117 (2)
C4-C3-C2	119,7 (4)	C13-C12-C11	120,9 (4)
C4-C3-H3	121 (3)	C13-C12-H12	122 (2)
C3-C4-C5	121,3 (5)	C12-C13-C14	121,6 (4)
C3-C4-H4	120 (3)	C12-C13-H13	119 (3)
C5-C4-H4	118 (3)	C14-C13-H13	119 (3)
C4-C5-C6	120,4 (4)	C13-C14-H14	121 (2)
C4-C5-H5	119 (2)	C15-C14-C13	117,2 (4)
C6-C5-H5	120 (2)	C15-C14-H14	122 (2)
C1-C6-N1	120,1 (3)	C10-C15-C16	108,4 (3)
C5-C6-N1	122,2 (3)	C14-C15-C10	121,4 (3)
C5-C6-C1	117,6 (3)	C14-C15-C16	130,1 (3)
S1-C7-H7A	105 (2)	O4-C16-N2	125,2 (3)
S1-C7-H7B	104 (2)	O4-C16-C15	129,3 (3)
C8-C7-S1	115,6 (3)	N2-C16-C15	105,5 (3)

Tablo 6.5 I türevine ait torsiyon açıları (˚).

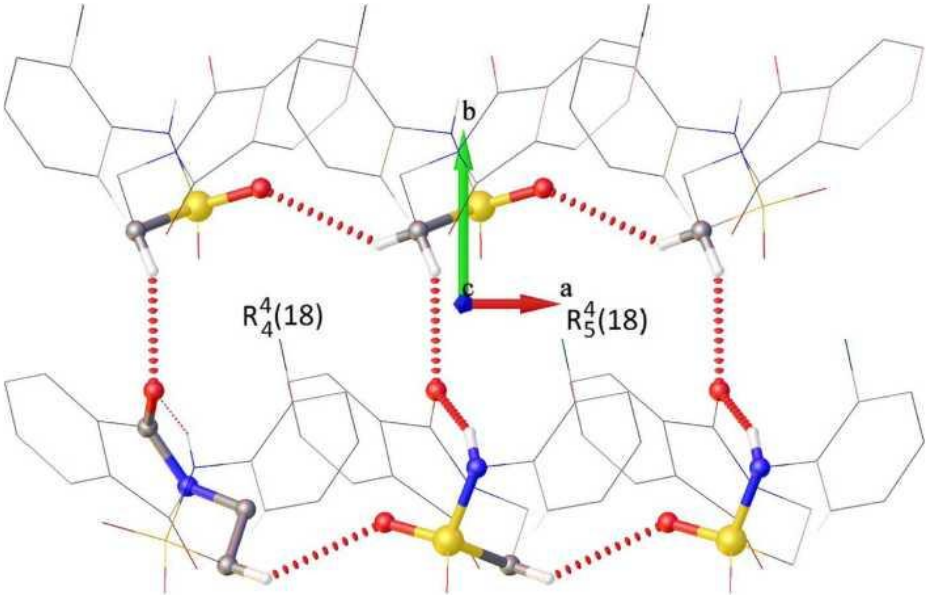
C11-C1-C2-C3	-177,5 (4)	C8-N2-C9-C10	-177,6 (3)
Cl1-C1-C6-N1	-4,8 (4)	C8-N2-C16-O4	-3,1 (5)
Cl1-C1-C6-C5	177,9 (3)	C8-N2-C16-C15	177,0 (3)
S1-N1-C6-C1	146,9 (3)	C9-N2-C8-C7	-88,2 (4)
S1-N1-C6-C5	-36,0 (5)	C9-N2-C16-O4	-179,5 (3)
S1-C7-C8-N2	-62,7 (4)	C9-N2-C16-C15	0,6 (4)
O1-S1-N1-C6	42,2 (3)	C9-C10-C11-C12	179,3 (3)
O1-S1-C7-C8	-169,0 (3)	C9-C10-C15-C14	-178,7 (3)
O2-S1-N1-C6	171,4 (3)	C9-C10-C15-C16	-1,1 (4)
O2-S1-C7-C8	60,6 (3)	C10-C11-C12-C13	0,4 (6)
O3-C9-C10-C11	1,0 (6)	C10-C15-C16-O4	-179,6 (4)
O3-C9-C10-C15	-178,6 (4)	C10-C15-C16-N2	0,3 (4)
N1-S1-C7-C8	-52,0 (3)	C11-C10-C15-C14	1,6 (5)
N2-C9-C10-C11	-179,0 (4)	C11-C10-C15-C16	179,3 (3)
N2-C9-C10-C15	1,4 (3)	C11-C12-C13-C14	-0,2 (6)
C1-C2-C3-C4	-0,6 (7)	C12-C13-C14-C15	0,7 (6)
C2-C1-C6-N1	175,6 (3)	C13-C14-C15-C10	-1,4 (6)
C2-C1-C6-C5	-1,6 (5)	C13-C14-C15-C16	-178,4 (3)
C2-C3-C4-C5	-1,3 (7)	C14-C15-C16-O4	-2,2 (6)
C3-C4-C5-C6	1,8 (7)	C14-C15-C16-N2	177,7 (4)
C4-C5-C6-N1	-177,5 (4)	C15-C10-C11-C12	-1,1 (5)
C4-C5-C6-C1	-0,3 (6)	C16-N2-C8-C7	95,7 (4)
C6-C1-C2-C3	2,1 (6)	C16-N2-C9-O3	178,8 (3)
C7-S1-N1-C6	-74,2 (3)	C16-N2-C9-C10	-1,2 (4)
C8-N2-C9-O3	2,4 (5)	C8-N2-C16-O4	-3,1 (5)

Tablo 6.6 I türevine ait hidrojen bağları ve etkileşmeleri (Å,°).

D-H-A	D-H	H-A	*D-A*	D-H-A
N1-H1- O4	0,84 (4)	2,24 (3)	2,984 (4)	148 (3)
C5-H5- O1	0,96 (4)	2,24 (4)	2,912 (5)	127 (3)
C7-H7A•••O4^{i}	0,90 (4)	2,48 (4)	3,123 (5)	129 (3)
C7-*H7B*•••O2^{ii}	0,92 (3)	2,52 (3)	3,174 (4)	128 (2)

Simetri Kodu : (i) -x+1, y-1/2, -z+1/2; (ii) x-1, *y*, z,

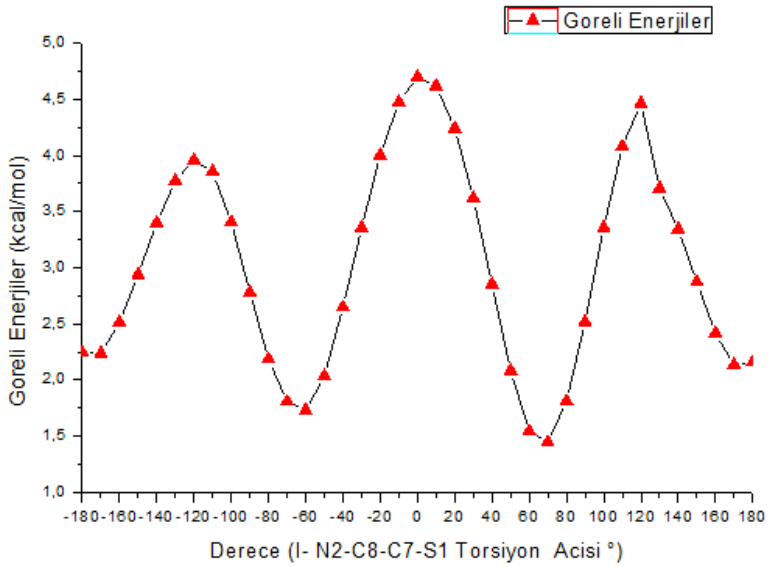
Burada D: donör, A: akseptör atomlarını betimlemektedir.



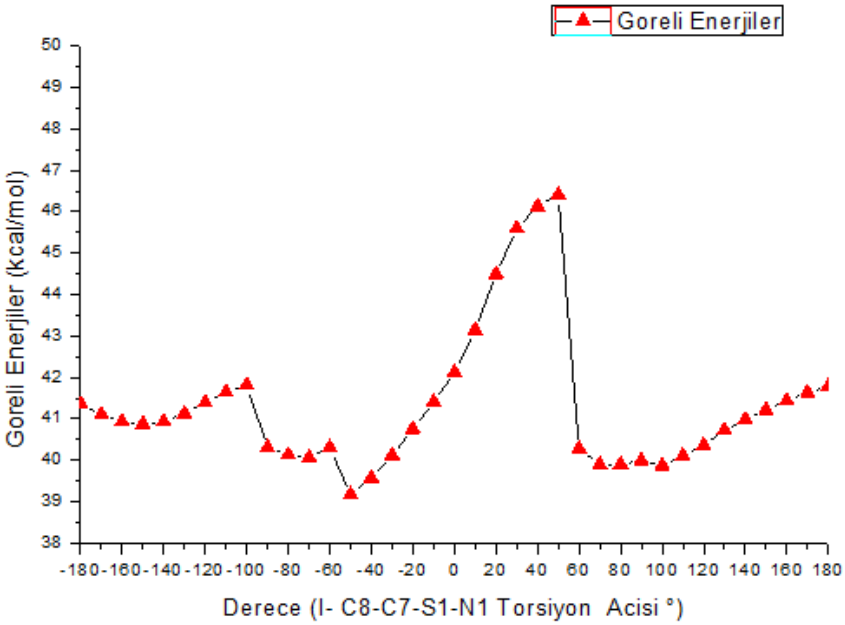
Şekil 6.3 I Türevine ait molekül içi ve moleküller arası etkileşimler ve $R_5^4(18)$ ve $R_4^4(18)$ motifleri.

Tablo 6.7 I türevine ait PM6 yarı deneysel yöntemle T(N2-C8-C7-S1), T(C8-C7-S1-N1) ve T(C7-S1-N1-C6) torsiyon açılarına göre hesaplanan enerji profili.

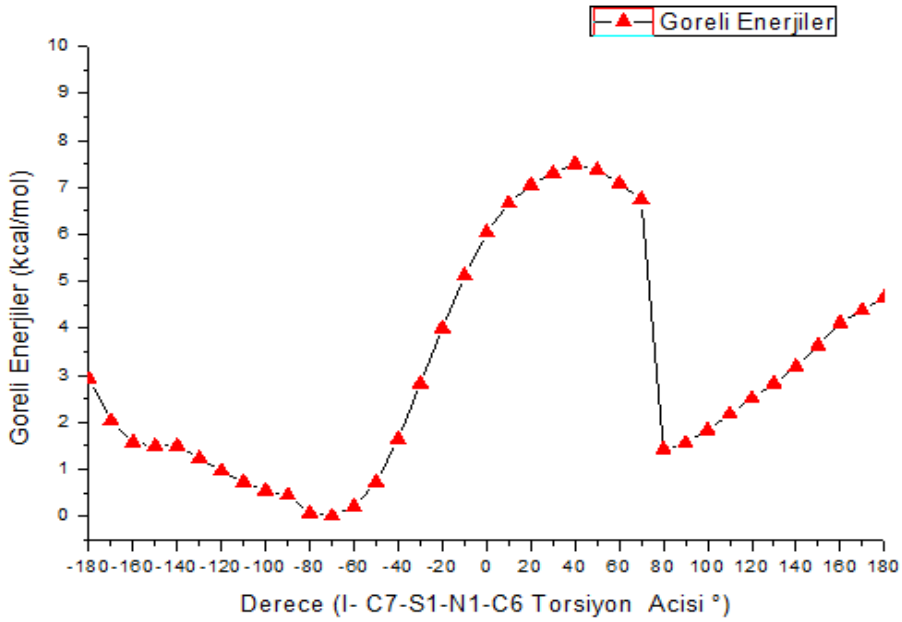
Göreli enerjiler (kcal/mol)			
Derece	T(N2-C8-C7-S1)	T(C8-C7-S1-N1)	T(C7-S1-N1-C6)
-180	2,24305403	41,3616031	2,92208214
-170	2,23874888	41,1009904	2,03194571
-160	2,51260701	40,934236	1,57144461
-150	2,93832341	40,8739982	1,4943861
-140	3,40052265	40,9312775	1,50254643
-130	3,77543702	41,1265951	1,23518694
-120	3,95798549	41,3946733	0,96536947
-110	3,8553455	41,646528	0,73109115
-100	3,40575732	41,8123421	0,55001655
-90	2,78025791	40,3082641	0,44541757
-80	2,18540881	40,1326221	0,06801993
-70	1,80866515	40,0655661	0,007106
-60	1,72947678	40,299848	0,2051209
-50	2,0337814	39,1725999	0,72412992
-40	2,64847043	39,577347	1,63952209
-30	3,35675553	40,1160773	2,82526849
-20	4,00004769	40,7564212	4,00250153
-10	4,47498262	41,4056704	5,11858514
0	4,69812475	42,1172287	6,03690491
10	4,6184042	43,1412977	6,65744224
20	4,23972119	44,4928253	7,05053716
30	3,62040524	45,5903068	7,29946591
40	2,85347825	46,1262762	7,49910121
50	2,08244365	46,4078265	7,36717812
60	1,54564959	40,277384	7,08329379
70	1,44610155	39,8944559	6,74699998
80	1,81121092	39,8988572	1,42612709
90	2,51888032	39,9977677	1,55823429
100	3,35693744	39,8753812	1,83605728
110	4,08155449	40,1056961	2,1698534
120	4,46367049	40,3564884	2,50451088
130	3,70732899	40,7330486	2,82959159
140	3,34222953	40,9862565	3,18124127
150	2,87197915	41,2140435	3,63726321
160	2,416535	41,4374056	4,11651446
170	2,13542781	41,6348665	4,37983724
180	2,16115625	41,7852818	4,65778799



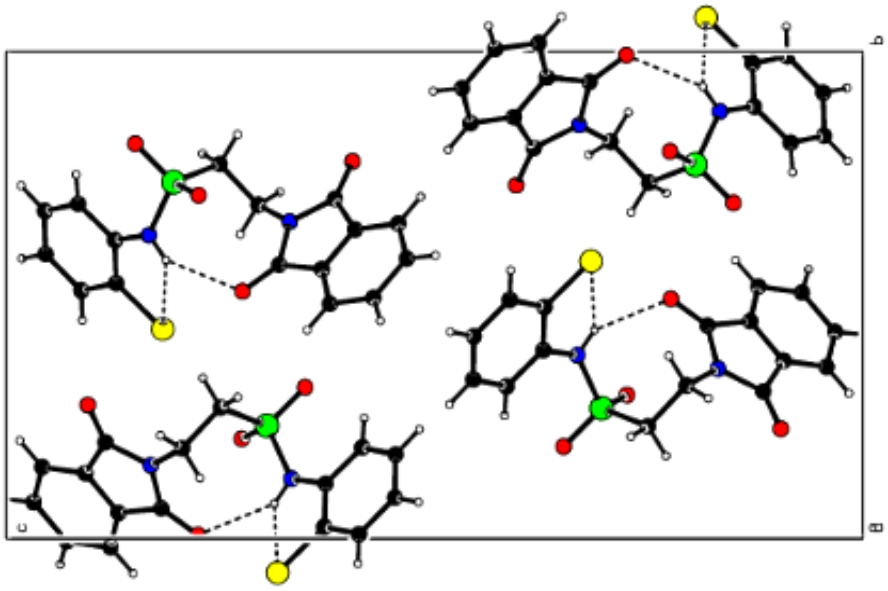
Şekil 6.4 I türevinin PM6 yarı deneysel yöntemle T(N2-C8-C7-S1) torsiyon açısına göre hesaplanan enerji profili.



Şekil 6.5 I türevinin PM6 yarı deneysel yöntemle T(C8-C7-S1-N1) torsiyon açısına göre hesaplanan enerji profili.

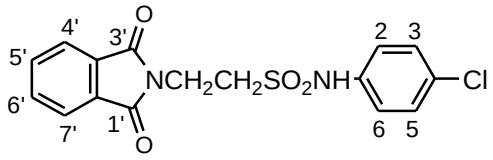


Şekil 6.6 I türevinin PM6 yarı deneysel yöntemle T(C7-S1-N1-C6) torsiyon açısına göre hesaplanan enerji profili.



Şekil 6.7 I Türevinin a ekseni boyunca sıkı paket yapı çizimi.

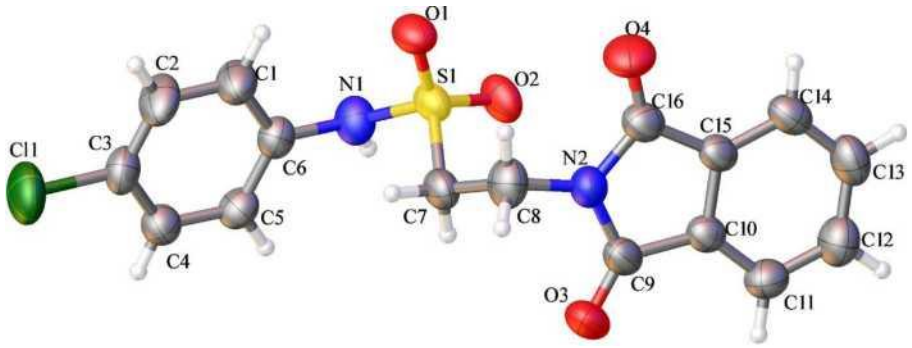
6.2 N-Klorofenil -4- Ftalimido Etansülfonamit -II



Şekil 6.8 N-klorofenil -4- ftalimido etansülfonamit kimyasal diyagramı.

6.2.1 II Türevine Ait Deneysel Çalışmalar ve Hesaplamalar

X-ışını kırınım verileri Eos CCD alan dedektörlü Agilent Kırınım Xcalibur difraktometrisi ve monokramatik X-ışını kaynağından çıkan MoKα (λ = 0.71073 Å) ışınımı kullanılarak ω-tarama tekniği ile 293(2) K de toplanmıştır. Öncelikle (II) N-(4-klorofenil)-2-fitalamidoetansülfonamit bileşiğine ait 0.18 × 0.12 × 0.06 mm boyutlarında X- ışını kırınımına uygun bir kristal seçilerek, gonyometre başlığına yerleştirilmiştir. Veri toplama ve veri indirgeme süreci CrysAlisPro (Agilent, 2014) programı ile gerçekleştirilmiştir. Yapı çözümü ve arıtımı OLEX2 (Dolomanov ve diğer., 2009) paket programı içinde SHELXS (Sheldrick, 2008). yapı çözüm programı kullanılarak direk yöntemlerle ve SHELXL(Müler,2006) yapı arıtım kullanılarak en küçük kareler yöntemi ile sağlanmıştır. Yapı analizinde Olex2'nin Platon (Spek, 1990) programları kullanılmıştır. Kırınım desenindeki sistematik sönümler ve şiddet simetrileri değerlendirildiğinde bileşiğin trikilinik kristal sisteminde P-1 uzay grubunda kristallendiği görülmüştür. Birim hücre parametreleri [3,6° < θ < 27,6°] kırınım aralığında toplanan 5967 yansıma kullanılarak belirlenmiştir. hmin= - 8, hmax= 9, kmin= - 12, kmax= 11, lmin= - 13, lmax= 13 aralığında 3287 bağımsız yansıma kullanılarak 269 kristalografik parametrenin anizotropik arıtımları sonucunda moleküler ve kristal yapı belirlenmiştir. C–H hidrojen atomları, C–H bağ uzunlukları aromatik gruplar için 0.93 olacak şekilde Uiso = 1.2Ueş(C) titreşim parametreli riding model kullanılarak konumlandırılmıştır. Moleküle ait şekiller OLEX2, ORTEP (Farrugia, 1997) ve PLUTON (Spek, 1990) programları kullanılarak elde edilmiştir.



Şekil 6.9 II türevinin % 50 olasılıklı çizimi.

Bilesiğe ait kristal verileri, veri toplama ve arıtım bilgileri Tablo 6.8'de, atomların kesirsel koordinatları ve esdeğer izotropik sıcaklık parametreleri Tablo 6.9'de, bağ uzunlukları, Tablo 6.10'te , bağ açıları Tablo 6.11'te, torsiyon açıları Tablo 6.12'da, hidrojen bağları ve etkileşmeleri Tablo 6.13'de ve yarı deneysel kuantum mekaniksel PM6 hesaplarının verileri Tablo 6.14'de verilmiştir.

Tablo 6.8 II türevinin kristalografik verileri.

Kristal Verileri

Kimyasal Formülü	C16 H13 Cl N2 O4 S
Formül Ağırlığı (a,k,b)	364,79
F(000)	376
Kristal Sistemi	Triklinik
Uzay Grubu	*P*1
a,b,c (Å)	7,5484 (7) / 9,9887 (10)- 11,2112 (10)
α,β,γ (°)	100,624 (8)- 98,405 (7)- 95,661 (8)
Birim Hücre Hacmi V ($Å^3$)	815,01 (13)
Birim Hücredeki Molekül Sayısı(Z)	2
Hesaplanan Yoğunluk, D_x(gcm^{-3})	1,487
Çizgisel Soğurma Katsayısı, μ (mm^{-1})	0,39

Tablo 6.8 II türevinin kristalografik verileri (devamı).

$\theta_{min} - \theta_{max}$ (°)	3,1 –26,4
Renk	Renksiz
Kristal boyutları (mm)	0,18 × 0,12 × 0,06

Veri Toplama

Difraktometre	Oxford Diffraction Xcalibur CCD
Sıcaklık (K)	293
Kırınım Toplama Yöntemi	w taraması
Kullanılan Işıma / Dalgaboyu (Å)	MoK_α / 0,71073
Toplam Yansıma Sayısı	5967
Bağımsız Yansıma Sayısı	3287
Gözlenen Yansıma Sayısı $I > 2\sigma(I)$	2245
R_{int}	0,023
h, k, l Aralığı	-8<h<9 , -12<k<11 , -13< l <13

Arıtım Değişkenleri

Yansıma/ Sınırlama/ Parametre Sayıları	3287 / 0 / 269
R indisi	R_1=0,044, wR_2=0,108
R indisi (tüm yansımalar için)	R_1=0,057, wR_2=0,116
GooF (F^2)	1,02
$\Delta\rho_{min}/\Delta\rho_{max}$ e/Å^{-3}	−0,37/ 0,36

Tablo 6.9 II türevindeki atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri ($Å^2$)

	x	***y***	***z***	**U(es)($Å^2$)**
S1	0,12262 (9)	0,64365 (6)	0,17046 (6)	0,0474 (2)
Cl1	0,40898 (13)	0,21113 (9)	0,55665 (7)	0,0877 (3)
O1	0,1404 (3)	0,74094 (19)	0,28272 (16)	0,0617 (5)
O2	0,0077 (2)	0,66582 (19)	0,06416 (16)	0,0613 (5)
N2	0,3718 (3)	0,8007 (2)	0,00577 (19)	0,0526 (6)
O3	0,4483 (3)	0,6276 (2)	-0,13529 (19)	0,0730 (6)
O4	0,2650 (3)	0,9967 (2)	0,09429 (19)	0,0753 (6)
N1	0,0440 (3)	0,4938 (3)	0,1914 (2)	0,0567 (6)
C15	0,2363 (3)	0,9237 (2)	-0,1272 (2)	0,0449 (6)
C10	0,2968 (3)	0,8135 (2)	-0,1968 (2)	0,0443 (6)
C11	0,2729 (4)	0,7948 (3)	-0,3226 (3)	0,0568 (7)
C5	0,1819 (3)	0,2998 (3)	0,2443 (2)	0,0475 (6)
C1	0,1694 (5)	0,4902 (3)	0,4040 (3)	0,0661 (8)
C6	0,1349 (3)	0,4282 (3)	0,2810 (2)	0,0471 (6)
C4	0,2632 (4)	0,2323 (3)	0,3294 (2)	0,0515 (7)
C3	0,3013 (4)	0,2958 (3)	0,4514 (2)	0,0543 (7)
C9	0,3824 (3)	0,7322 (3)	-0,1123 (2)	0,0503 (6)
C16	0,2867 (4)	0,9181 (3)	0,0042 (3)	0,0522 (7)
C13	0,1220 (4)	0,9958 (3)	-0,3088 (3)	0,0649 (8)
C7	0,3389 (4)	0,6241 (3)	0,1331 (3)	0,0518 (7)
C14	0,1475 (4)	1,0161 (3)	-0,1820 (3)	0,0555 (7)
C8	0,4433 (4)	0,7558 (4)	0,1163 (3)	0,0616 (8)
C2	0,2545 (5)	0,4229 (3)	0,4887 (3)	0,0696 (9)
C12	0,1851 (4)	0,8875 (4)	-0,3776 (3)	0,0664 (8)
H5	0,160 (3)	0,256(2)	0,159 (2)	0,051 (7)*
H7A	0,401 (3)	0,595(2)	0,199 (2)	0,046 (7)*
H4	0,298 (3)	0,151(3)	0,304 (2)	0,058 (8)*
H2	0,282 (4)	0,466(3)	0,567 (3)	0,069 (9)*
H8A	0,444 (4)	0,833(3)	0,185 (3)	0,069 (9)*
H14	0,112 (4)	1,085(3)	-0,133 (3)	0,066 (9)*

Tablo 6.9 II türevindeki atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri ($Å^2$) (devamı).

H7B	0,325 (3)	0,553(3)	0,063 (2)	0,056 (7)*
H11	0,315 (4)	0,72(3)0	-0,370 (3)	0,077 (9)*
H12	0,170 (5)	0,881(4)	-0,463 (3)	0,102 (12)*
H13	0,060 (4)	1,059(3)	-0,343 (3)	0,063 (8)*
H8B	0,564 (5)	0,739(4)	0,111 (3)	0,093 (11)*
H1	0,010 (3)	0,448(3)	0,130 (2)	0,047 (8)*
H1A	0,132 (3)	0,575(3)	0,428 (2)	0,063 (8)*

Tablo 6.10 II türevine ait bağ uzunlukları (Å).

S1-O1	1,4214 (18)	C5-C4	1,374 (4)
S1-O2	1,4333 (17)	C5-H5	0,96 (2)
S1-N1	1,626 (3)	C1-C6	1,379 (4)
S1-C7	1,764 (3)	C1-C2	1,381 (4)
C11-C3	1,729 (3)	C1-H1A	0,93 (3)
N2-C9	1,391 (3)	C4-C3	1,373 (4)
N2-C16	1,393 (3)	C4-H4	0,88 (3)
N2-C8	1,445 (3)	C3-C2	1,360 (4)
O3-C9	1,203 (3)	C13-C14	1,379 (4)
O4-C16	1,202 (3)	C13-C12	1,377 (5)
N1-C6	1,428 (3)	C13-H13	0,93 (3)
N1-H1	0,75 (2)	C7-C8	1,522 (4)
C15-C10	1,384 (3)	C7-H7A	0,92 (3)
C15-C16	1,480 (4)	C7-H7B	0,94 (3)
C15-C14	1,375 (4)	C14-H14	0,89 (3)
C10-C11	1,372 (4)	C8-H8A	0,98 (3)
C10-C9	1,477 (4)	C8-H8B	0,95 (3)
C11-C12	1,374 (4)	C2-H2	0,89 (3)
C11-H11	0,95 (3)	C12-H12	0,93 (4)
C5-C6	1,371 (4)		

Tablo 6.11 II türevine ait bağ açıları (˚).

O1-S1-O2	118,61 (11)	C4-C3-C11	118,9 (2)
O1-S1-N1	108,99 (13)	C2-C3-C11	120,7 (2)
O1-S1-C7	109,18 (13)	C2-C3-C4	120,5 (3)
O2-S1-N1	105,52 (12)	N2-C9-C10	105,8 (2)
O2-S1-C7	108,63 (13)	O3-C9-N2	124,6 (3)
N1-S1-C7	105,05 (13)	O3-C9-C10	129,6 (3)
C9-N2-C16	111,9 (2)	N2-C16-C15	105,9 (2)
C9-N2-C8	123,7 (2)	O4-C16-N2	124,8 (3)
C16-N2-C8	124,4 (2)	O4-C16-C15	129,3 (3)
S1-N1-H1	109 (2)	C14-C13-H13	115,8 (18)
C6-N1-S1	122,31 (18)	C12-C13-C14	121,0 (3)
C6-N1-H1	114 (2)	C12-C13-H13	123,1 (18)
C10-C15-C16	108,0 (2)	S1-C7-H7A	105,0 (15)
C14-C15-C10	121,2 (3)	S1-C7-H7B	107,9 (16)
C14-C15-C16	130,8 (2)	C8-C7-S1	114,2 (2)
C15-C10-C9	108,4 (2)	C8-C7-H7A	108,6 (15)
C11-C10-C15	120,8 (3)	C8-C7-H7B	112,4 (17)
C11-C10-C9	130,8 (2)	H7A-C7-H7B	108 (2)
C10-C11-C12	118,1 (3)	C15-C14-C13	117,7 (3)
C10-C11-H11	120,9 (19)	C15-C14-H14	117,4 (19)
C12-C11-H11	121,0 (19)	C13-C14-H14	124,9 (19)
C6-C5-C4	120,4 (2)	N2-C8-C7	113,5 (2)
C6-C5-H5	120,4 (15)	N2-C8-H8A	105,8 (17)
C4-C5-H5	119,2 (15)	N2-C8-H8B	107 (2)
C6-C1-C2	119,4 (3)	C7-C8-H8A	112,4 (18)
C6-C1-H1A	119,1 (17)	C7-C8-H8B	108 (2)
C2-C1-H1A	121,4 (17)	H8A-C8-H8B	110 (3)
C5-C6-N1	119,3 (2)	C1-C2-H2	119 (2)
C5-C6-C1	119,8 (3)	C3-C2-C1	120,3 (3)
C1-C6-N1	120,8 (3)	C3-C2-H2	121,0 (19)
C5-C4-H4	119,7 (18)	C11-C12-C13	121,1 (3)
C3-C4-C5	119,5 (3)	C11-C12-H12	121 (2)
C3-C4-H4	120,7 (18)	C13-C12-H12	118 (2)

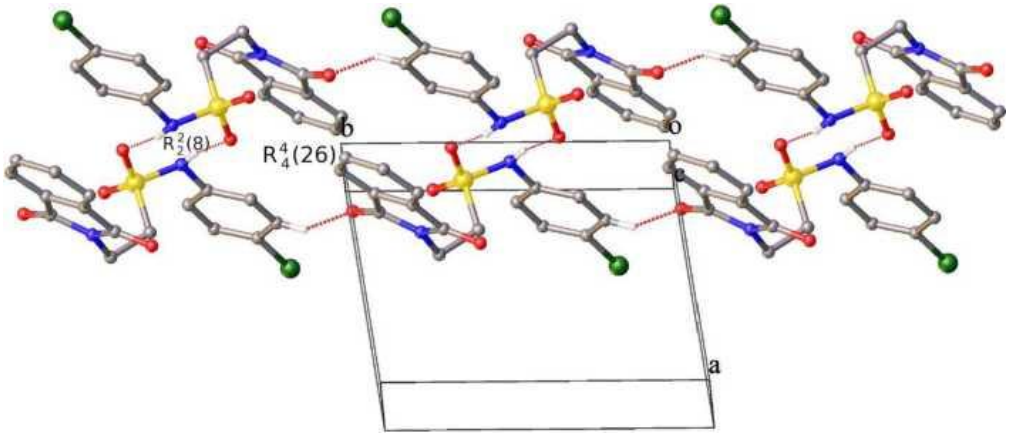
Tablo 6.12 II türevine ait torsiyon açıları (˚).

S1-N1-C6-C5	-123,3 (2)	C4-C3-C2-C1	-0,6 (5)
S1-N1-C6-C1	59,3 (3)	C9-N2-C16-O4	-178,0 (3)
S1-C7-C8-N2	-70,9 (3)	C9-N2-C16-C15	0,8 (3)
C11-C3-C2-C1	179,7 (3)	C9-N2-C8-C7	-69,7 (4)
O1-S1-N1-C6	-58,7 (2)	C9-C10-C11-C12	179,2 (3)
O1-S1-C7-C8	-60,0 (2)	C16-N2-C9-O3	-179,3 (3)
O2-S1-N1-C6	172,9 (2)	C16-N2-C9-C10	0,2 (3)
O2-S1-C7-C8	70,7 (2)	C16-N2-C8-C7	111,3 (3)
N1-S1-C7-C8	-176,8 (2)	C16-C15-C10-C11	-178,2 (2)
C15-C10-C11-C12	-0,8 (4)	C16-C15-C10-C9	1,7 (3)
C15-C10-C9-N2	-1,2 (3)	C16-C15-C14-C13	178,8 (3)
C15-C10-C9-O3	178,2 (3)	C7-S1-N1-C6	58,2 (3)
C10-C15-C16-N2	-1,6 (3)	C14-C15-C10-C11	1,3 (4)
C10-C15-C16-O4	177,2 (3)	C14-C15-C10-C9	-178,8 (2)
C10-C15-C14-C13	-0,5 (4)	C14-C15-C16-N2	179,0 (3)
C10-C11-C12-C13	-0,3 (5)	C14-C15-C16-O4	-2,2 (5)
C11-C10-C9-N2	178,7 (3)	C14-C13-C12-C11	1,1 (5)
C11-C10-C9-O3	-1,8 (5)	C8-N2-C9-O3	1,6 (4)
C5-C4-C3-C11	-178,3 (2)	C8-N2-C9-C10	-179,0 (2)
C5-C4-C3-C2	2,0 (4)	C8-N2-C16-O4	1,1 (4)
C6-C5-C4-C3	-1,7 (4)	C 8-N2-C16-C15	180,0 (2)
C6-C1-C2-C3	-1,0 (5)	C2-C1-C6-N1	178,7 (3)
C4-C5-C6-N1	-177,4 (2)	C2-C1-C6-C5	1,3 (5)
C4-C5-C6-C1	0,0 (4)	C12-C13-C14-C15	-0,6 (5)

Tablo 6.13 II türevine ait hidrojen bağları ve etkileşmeleri (Å,°).

D-H-A	D-H	H-A	*D-A*	D-H-A
N1-H1-- O2^{i}	0,75 (2)	2,24 (2)	2,961 (3)	162 (2)
C4-H4- O4^{ii}	0,89 (3)	2,53 (2)	3,196 (3)	133 (2)

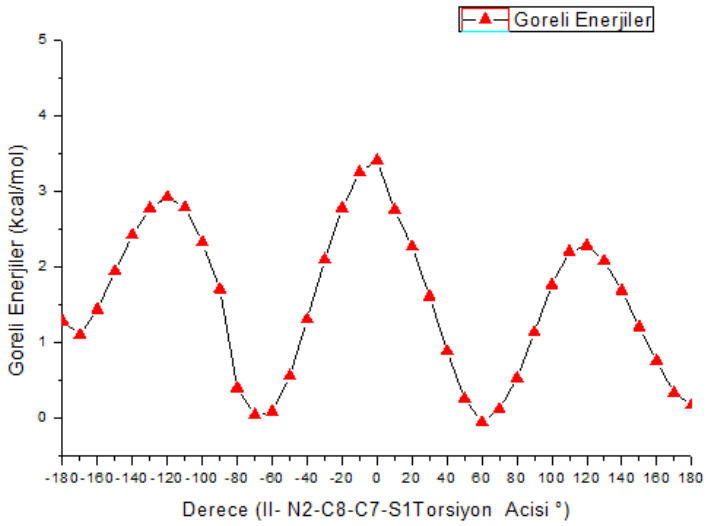
Simetri kodu: (i) -x, -y+1, -z; (ii) x, y-1, *z*, Burada D: donör, A: akseptör atomlarını betimlemektedir.



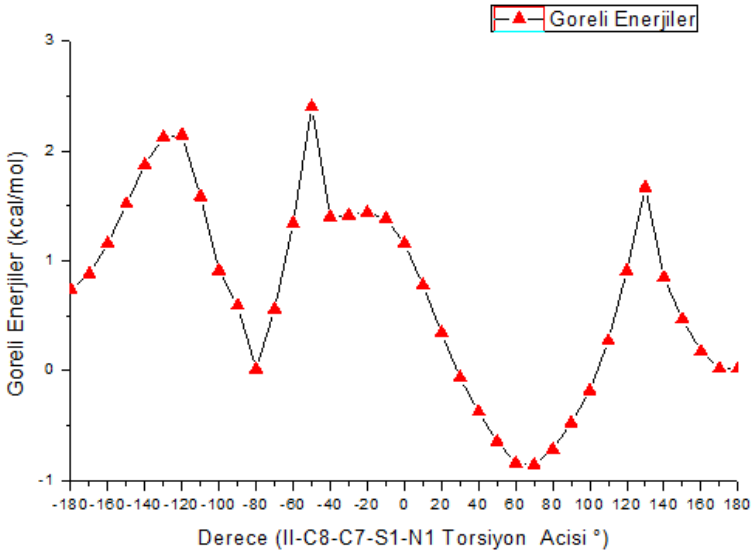
Şekil 6.10 II türevinin birim hücre içinde c ekseni boyunca gösterimi ve $R_2^2(8)$ ile $R_4^4(26)$ motifleri.

Tablo 6.14 II türevinin PM6 yarı deneysel yöntemle T(N2-C8-C7-S1), T(C8-C7-S1-N1) ve T(C7-S1-N1-C6) torsiyon açılarına göre hesaplanan enerji profili.

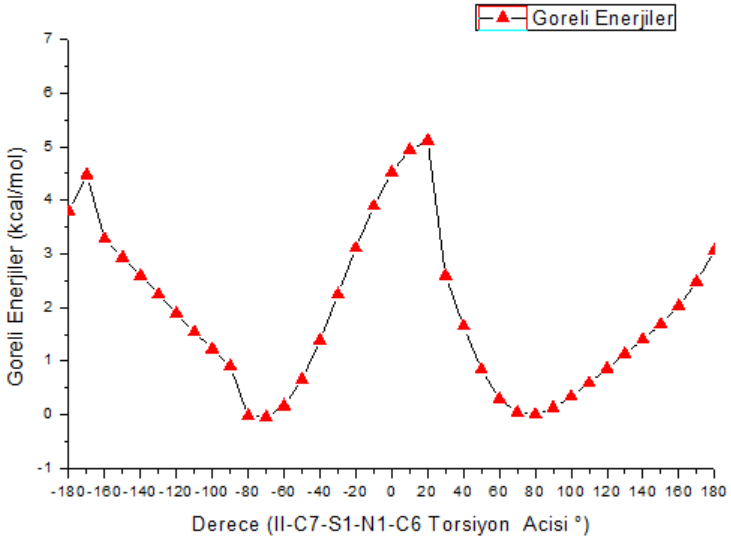
Göreli enerjiler (kcal/mol)			
Derece	T(N2-C8-C7-S1)	T(C8-C7-S1-N1)	T(C7-S1-N1-C6)
-180	1,28235906	0,73625817	3,79133636
-170	1,10052249	0,88222308	4,47432123
-160	1,43829394	1,15744847	3,27836164
-150	1,94475415	1,51593088	2,93132741
-140	2,42010153	1,87238985	2,59295707
-130	2,77431467	2,12278977	2,2445835
-120	2,92412615	2,14463154	1,88943613
-110	2,78660156	1,58507209	1,54280802
-100	2,32520502	0,91179804	1,22606566
-90	1,70623531	0,59144454	0,906644
-80	0,39819663	0,01404514	-0,02410428
-70	0,03783518	0,56123487	-0,04931278
-60	0,07947413	1,34126142	0,16612692
-50	0,5546165	2,40040518	0,65675148
-40	1,30293353	1,39925434	1,38546547
-30	2,09495531	1,41581306	2,24145824
-20	2,77777226	1,43826771	3,1072983
-10	3,25126406	1,38367346	3,89149578
0	3,41098358	1,15609508	4,52052324
10	2,75399384	0,77646963	4,93845556
20	2,26769972	0,34546692	5,11425954
30	1,60952269	-0,06293185	2,59360076
40	0,88415735	-0,37440434	1,65071374
50	0,25387307	-0,64364708	0,84017701
60	-0,05794473	-0,83989124	0,29578875
70	0,11295176	-0,85502234	0,04020587
80	0,52635453	-0,71580801	0,00985018
90	1,13082904	-0,47544458	0,12779226
100	1,76112211	-0,18260576	0,33563469
110	2,20101273	0,27044259	0,59107362
120	2,28344225	0,90722764	0,86342758
130	2,08075505	1,66670344	1,1345306
140	1,6857684	0,84998878	1,40275648
150	1,20297429	0,46907507	1,68742801
160	0,75479653	0,17610907	2,02944193
170	0,32700506	0,01986778	2,48040246
180	0,17021182	0,0185083	3,07357651



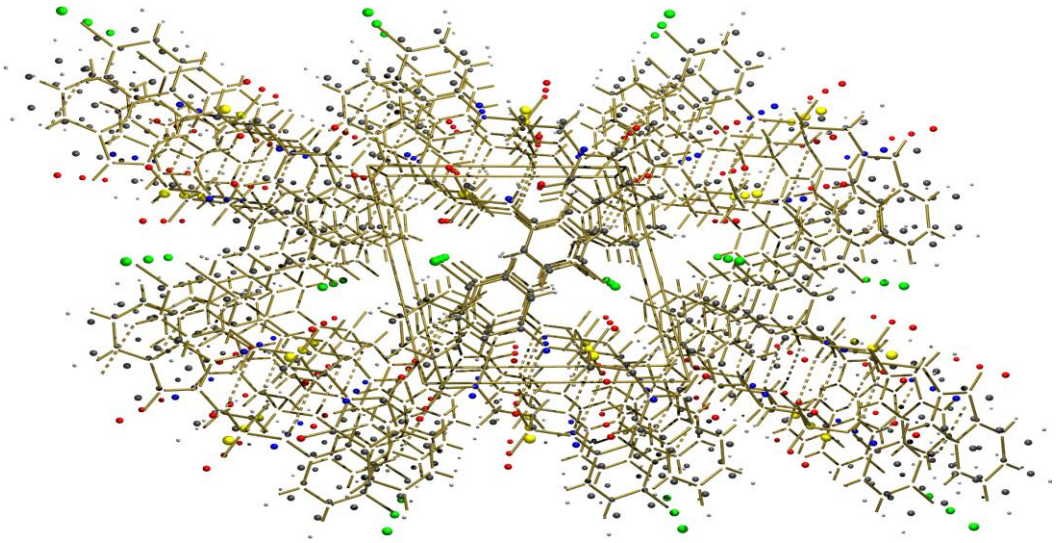
Şekil 6.11 II türevinin PM6 yarı deneysel yöntemle T(N2-C8-C7-S1) torsiyon açısına göre hesaplanan enerji profili.



Şekil 6.12 II türevinin PM6 yarı deneysel yöntemle T(C8-C7-S1-N1) torsiyon açısına göre hesaplanan enerji profili.

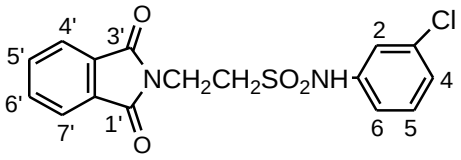


Şekil 6.13 II türevinin PM6 yarı deneysel yöntemle T(C7-S1-N1-C6) torsiyon açısına göre hesaplanan enerji profili.



Şekil 6.14 Moleküllerin birim hücre içinde sıkı paket yapı çizimi.

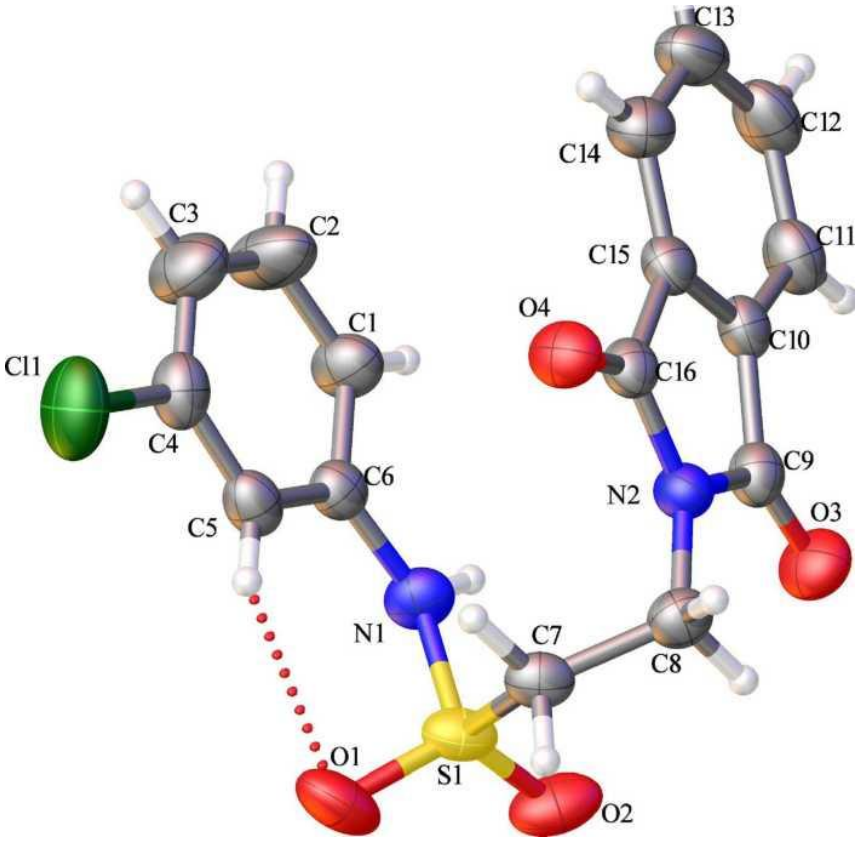
6.3 N-Klorofenil -3- Ftalimido Etan Sülfonamit – III



Şekil 6.15 N-klorofenil -3- ftalimido etan sülfonamit kimyasal diyagramı.

6.3.1 III Türevine Ait Deneysel Çalışmalar ve Hesaplamalar

X-ışını kırınım verileri Eos CCD alan dedektörlü Agilent Kırınım Xcalibur difraktometrisi ve monokramatik X-ışını kaynağından çıkan MoKα (λ = 0.71073 Å) ışınımı kullanılarak ω-tarama tekniği ile 293(2) K de toplanmıştır. Öncelikle (III) N-(3-klorofenil)-2-fitalamidoetansülfonamit bileşiğine ait 0.50 × 0.15 × 0.09mm boyutlarında X- ışını kırınımına uygun bir kristal seçilerek, gonyometre başlığına yerleştirilmiştir. Veri toplama ve veri indirgeme süreci CrysAlisPro (Agilent, 2014) programı ile gerçekleştirilmiştir. Yapı çözümü ve arıtımı OLEX2 (Dolomanov ve diğer., 2009) paket programı içinde SHELXS (Sheldrick, 2008). yapı çözüm programı kullanılarak direk yöntemlerle ve SHELXL(Müler,2006) yapı arıtım kullanılarak en küçük kareler yöntemi ile sağlanmıştır. Yapı analizinde Olex2'nin Platon (Spek, 1990) programları kullanılmıştır. Kırınım desenindeki sistematik sönümler ve şiddet simetrileri değerlendirildiğinde bileşiğin monoklinik kristal sisteminde P21/c uzay grubunda kristallendiği görülmüştür. Birim hücre parametreleri [3,7° < θ < 28,6°] kırınım aralığında toplanan 7040 yansıma kullanılarak belirlenmiştir. hmin= - 5, hmax= 6, kmin= - 31, kmax= 22, lmin= - 12, lmax= 14 aralığında 3298 bağımsız yansıma kullanılarak 269 kristalografik parametrenin anizotropik arıtımları sonucunda moleküler ve kristal yapı belirlenmiştir. C–H hidrojen atomları, C–H bağ uzunlukları aromatik gruplar için 0.93 olacak şekilde Uiso = 1.2Ueş(C) titreşim parametreli riding model kullanılarak konumlandırılmıştır. Moleküle ait şekiller OLEX2, ORTEP (Farrugia, 1997) ve PLUTON (Spek, 1990) programları kullanılarak elde edilmiştir.



Şekil 6.16 III türevinin % 50 olasılıklı çizimi, ve molekül içi etkileşim.

Bilesiğe ait kristal verileri, veri toplama ve arıtım bilgileri Tablo 6.15'de, atomların kesirsel koordinatları ve esdeğer izotropik sıcaklık parametreleri Tablo 6.16'de, bağ uzunlukları, Tablo 6.17'te , bağ açıları Tablo 6.18'te, torsiyon açıları Tablo 6.19'da, hidrojen bağları ve etkileşmeleri Tablo 6.20'de ve yarı deneysel kuantum mekaniksel PM6 hesaplarının verileri Tablo 6.21'de verilmiştir.

Tablo 6.15 III türevinin kristalografik verileri.

Kristal Verileri

Kimyasal Formülü	C16 H13 Cl N2 O4 S
Formül Ağırlığı (a,k,b)	364,79
F(000)	752
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	*P*21/c
a,b,c (Å)	5,5652 (2)/ 25,5022 (12)- 11,5536 (5)
α,β,γ (°)	90- 97,800 (4)-90
Birim Hücre Hacmi V ($Å^3$)	1624,58 (12)
Birim Hücredeki Molekül Sayısı(Z)	4
Hesaplanan Yoğunluk, D_x(gcm^{-3})	1,491
Çizgisel Soğurma Katsayısı, μ (mm^{-1})	0,39
$\theta_{min} - \theta_{max}$ (°)	3,7–28,6
Renk	Renksiz
Kristal boyutları (mm)	0,50 × 0,15 × 0,09

Veri Toplama

Difraktometre	Oxford Diffraction Xcalibur CCD
Sıcaklık (K)	293
Kırınım Toplama Yöntemi	w taraması
Kullanılan Işıma / Dalgaboyu (Å)	MoK_α / 0,71073
Toplam Yansıma Sayısı	7040
Bağımsız Yansıma Sayısı	3298
Gözlenen Yansıma Sayısı $I > 2\sigma(I)$	2582
R_{int}	0,022
h, k, l Aralığı	-5<h<6 , -31<k<22 , -12< l <14

Tablo 6.15 III türevinin kristalografik verileri (devamı).

Arıtım Değişkenleri

Yansıma/ Sınırlama/ Parametre Sayıları	3298 / 0 / 269
R indisi	R_1=0,044, wR_2=0,108
R indisi (tüm yansımalar için)	R_1=0,057, wR_2=0,116
GooF (F^2)	1,04
$\Delta\rho_{min}/\Delta\rho_{max}$ e/Å^{-3}	−0,40/ 0,19

Tablo 6.16 III türevindeki atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri ($Å^2$).

	X	*y*	***z***	**Uiso*/Ueq**
C11	-0,57180 (11)	0,26538 (2)	0,08458 (7)	0,0707 (2)
S1	0,03092 (9)	0,09436 (2)	0,03822 (4)	0,04136 (16)
O1	-0,0363 (3)	0,12447 (7)	-0,06525 (12)	0,0621 (5)
O2	0,2110 (3)	0,05457 (6)	0,03952 (14)	0,0571 (4)
O3	0,2310 (3)	0,00238 (6)	0,31988 (13)	0,0531 (4)
O4	-0,4443 (2)	0,10432 (6)	0,31218 (12)	0,0473 (4)
N1	0,1327 (3)	0,13385 (7)	0,14414 (15)	0,0408 (4)
N2	-0,1244 (3)	0,05004 (6)	0,28675 (13)	0,0367 (4)
C1	0,0852 (4)	0,19565 (9)	0,29543 (19)	0,0489 (5)
C2	-0,0380 (5)	0,23626 (11)	0,3393 (2)	0,0686 (8)
C3	-0,2418 (5)	0,25774 (11)	0,2757 (2)	0,0647 (7)
C4	-0,3173 (4)	0,23846 (8)	0,1670 (2)	0,0472 (5)
C5	-0,1972 (4)	0,19835 (8)	0,11952 (19)	0,0411 (5)
C6	0,0044 (3)	0,17622 (7)	0,18532 (16)	0,0360 (4)
C7	-0,2415 (3)	0,06659 (8)	0,07370 (17)	0,0375 (4)
C8	-0,2175 (4)	0,02790 (8)	0,17376 (18)	0,0412 (5)
C9	0,0935 (3)	0,03358 (7)	0,35299 (17)	0,0380 (4)
C10	0,1084 (3)	0,06212 (7)	0,46552 (16)	0,0375 (4)
C11	0,2853 (4)	0,06133 (9)	0,56105 (19)	0,0487 (5)
C12	0,2481 (5)	0,09233 (10)	0,6556 (2)	0,0558 (6)
C13	0,0431 (5)	0,12297 (10)	0,6528 (2)	0,0567 (6)
C14	-0,1332 (4)	0,12401 (9)	0,55640 (19)	0,0484 (5)
C15	-0,0968 (3)	0,09288 (7)	0,46262 (16)	0,0366 (4)
C16	-0,2489 (3)	0,08511 (7)	0,34885 (16)	0,0360 (4)
H7A	-0,350 (4)	0,0969 (7)	0,0854 (17)	0,036 (5)*
H14	-0,271 (4)	0,1439 (8)	0,5533 (17)	0,042 (6)*
H7B	-0,301 (4)	0,0496 (8)	0,0047 (19)	0,051 (6)*
H8A	-0,381 (4)	0,0139 (8)	0,1790 (18)	0,048 (6)*
H8B	-0,107 (4)	-0,0013 (8)	0,1612 (17)	0,045 (6)*
H1A	0,223 (4)	0,1804 (8)	0,3377 (18)	0,046 (6)*
H11	0,425 (4)	0,0413 (9)	0,562 (2)	0,059 (7)*
H5	-0,246 (4)	0,1862 (8)	0,050 (2)	0,049 (6)*

Tablo 6.16 III türevindeki atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri ($Å^2$) (devamı).

H1	0,246 (4)	0,1223 (9)	0,1910 (19)	0,045 (6)*
H12	0,366 (5)	0,0923 (10)	0,721 (2)	0,071 (8)*
H3	-0,316 (5)	0,2865 (11)	0,306 (2)	0,078 (8)*
H13	0,022 (4)	0,1425 (9)	0,715 (2)	0,066 (7)*
H2	0,020 (5)	0,2491 (11)	0,413 (3)	0,091 (9)*

Tablo 6.17 III türevine ait bağ uzunlukları (Å).

Cl1-C4	1,738 (2)	C5-C6	1,387 (3)
S1-O1	1,4274 (16)	C5-H5	0,87 (2)
S1-O2	1,4248 (16)	C7-C8	1,512 (3)
S1-N1	1,6262 (17)	C7-H7A	1,000 (19)
S1-C7	1,7711 (19)	C7-H7B	0,93 (2)
O3-C9	1,202 (2)	C8-H8A	0,99 (2)
O4-C16	1,215 (2)	C8-H8B	0,99 (2)
N1-C6	1,413 (3)	C9-C10	1,482 (3)
N1-H1	0,83 (2)	C10-C11	1,376 (3)
N2-C8	1,452 (2)	C10-C15	1,382 (3)
N2-C9	1,407 (2)	C11-C12	1,386 (3)
N2-C16	1,389 (2)	C11-H11	0,93 (2)
C1-C2	1,376 (3)	C12-C13	1,380 (4)
C1-C6	1,382 (3)	C12-H12	0,93 (3)
C1-H1A	0,94 (2)	C13-C14	1,381 (3)
C2-C3	1,378 (4)	C13-H13	0,90 (2)
C2-H2	0,93 (3)	C14-C15	1,380 (3)
C3-C4	1,360 (3)	C14-H14	0,92 (2)
C3-H3	0,93 (3)	C15-C16	1,477 (3)
C4-C5	1,376 (3)		

Tablo 6.18 III türevine ait bağ açıları (˚).

O1-S1-N1	108,78 (10)	C8-C7-H7A	113,1 (11)
O1-S1-C7	105,89 (10)	C8-C7-H7B	109,7 (13)
O2-S1-O1	119,73 (10)	H7A-C7-H7B	108,9 (17)
O2-S1-N1	105,09 (9)	N2-C8-C7	114,67 (16)
O2-S1- C7	109,62 (10)	N2-C8-H8A	107,8 (12)
N1-S1- C7	107,17 (9)	N2-C8-H8B	105,7 (12)
S1-N1--H1	115,4 (16)	C7-C8-H8A	107,2 (12)
C6-N1- S1	125,93 (14)	C7-C8-H8B	111,8 (11)
C6-N1- H1	115,2 (15)	H8A-C8-H8B	109,5 (16)
C9-N2- C8	123,32 (16)	O3-C9-N2	124,27 (19)
C16-N2--C8	124,91 (17)	O3-C9-C10	129,93 (19)
C16-N2--C9	111,38 (16)	N2-C9-C10	105,80 (15)
C2-C1- C6	119,5 (2)	C11-C10-C9	130,20 (19)
C2-C1--H1A	122,4 (13)	C11-C10-C15	121,77 (19)
C6-C1--H1A	118,1 (13)	C15-C10-C9	108,03 (17)
C1-C2- C3	121,2 (2)	C10-C11-C12	117,2 (2)
C1-C2- H2	118,2 (18)	C10-C11-H11	121,8 (14)
C3-C2- H2	120,6 (18)	C12-C11-H11	121,0 (14)
C2-C3- H3	119,2 (17)	C11-C12-H12	118,4 (16)
C4-C3- C2	118,5 (2)	C13-C12-C11	121,1 (2)
C4-C3- H3	122,1 (17)	C13-C12-H12	120,6 (16)
C3-C4- C11	119,33 (18)	C12-C13-C14	121,6 (2)
C3-C4- C5	122,1 (2)	C12-C13-H13	119,5 (16)
C5-C4- C11	118,60 (18)	C14-C13-H13	118,9 (16)
C4-C5- C6	119,0 (2)	C13-C14-H14	122,7 (13)
C4-C5- H5	121,7 (14)	C15-C14-C13	117,3 (2)
C6-C5- H5	119,3 (14)	C15-C14-H14	120,0 (13)
C1-C6- N1	117,91 (18)	C10-C15-C16	108,50 (16)
C1-C6- C5	119,76 (19)	C14-C15-C10	121,07 (19)
C5-C6- N1	122,33 (18)	C14-C15-C16	130,43 (19)
S1-C7- H7A	105,8 (11)	O4-C16-N2	124,41 (18)
S1-C7--H7B	101,9 (13)	O4-C16-C15	129,33 (18)
C8-C7- S1	116,65 (14)	N2-C16-C15	106,27 (16)

Tablo 6.19 III türevine ait torsiyon açıları (˚).

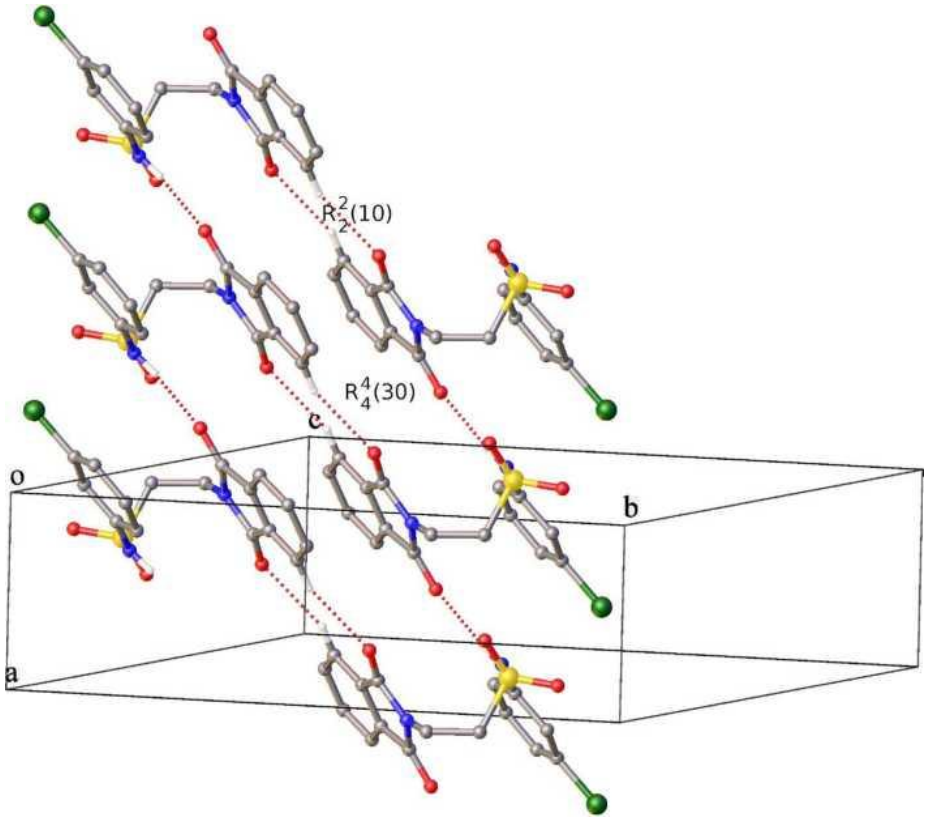
C11-C4- C5-C6	-179,24 (15)	C8-N2-C9-C10	-174,67 (16)
S1-N1--C6-C1	160,96 (16)	C8-N2-C16-O4	-5,5 (3)
S1-N1- C6-C5	-18,8 (3)	C 8-N2-C16-C15	174,53 (16)
S1-C7- C8-N2	64,7 (2)	C9-N2-C8-C7	-118,4 (2)
O1-S1- N1-C6	58,08 (18)	C9-N2-C16-O4	-178,48 (18)
O1-S1- C7-C8	173,80 (15)	C9-N2-C16-C15	1,5 (2)
O2-S1- N1-C6	-172,55 (16)	C9-C10-C11-C12	-179,51 (19)
O2-S1- C7-C8	43,34 (18)	C9-C10-C15-C14	179,86 (17)
O3-C9--C10-C11	1,4 (3)	C9-C10-C15-C16	0,0 (2)
O3-C9- C10-C15	-178,81 (19)	C10-C11-C12-C13	-0,6 (3)
N1-S1- C7-C8	-70,20 (18)	C10-C15-C16-O4	179,11 (19)
N2-C9--C10-C11	-178,86 (19)	C10-C15-C16-N2	-0,9 (2)
N2-C9--C10-C15	0,9 (2)	C11-C10-C15-C14	-0,3 (3)
C1-C2- C3-C4	-1,1 (4)	C11-C10-C15-C16	179,78 (17)
C2-C1- C6-N1	-178,8 (2)	C11-C12-C13-C14	0,1 (4)
C2-C1- C6-C5	1,0 (3)	C12-C13-C14-C15	0,3 (3)
C2-C3--C4-C11	-179,3 (2)	C13-C14-C15-C10	-0,2 (3)
C2-C3- C4-C5	0,2 (4)	C13-C14-C15-C16	179,7 (2)
C3-C4-C5-C6	1,2 (3)	C14-C15-C16-O4	-0,8 (3)
C4-C5-C6-N1	177,96 (17)	C14-C15-C16-N2	179,24 (19)
C4-C5-C6-C1	-1,8 (3)	C15-C10-C11-C12	0,7 (3)
C6-C1-C2-C3	0,5 (4)	C16-N2-C8-C7	69,4 (2)
C7-S1-N1-C6	-55,98 (19)	C16-N2-C9-O3	178,21 (18)
C8-N2-C9-O3	5,1 (3)	C16-N2-C9-C10	-1,5 (2)

Tablo 6.20 III türevine ait hidrojen bağları ve etkileşmeleri (Å,°).

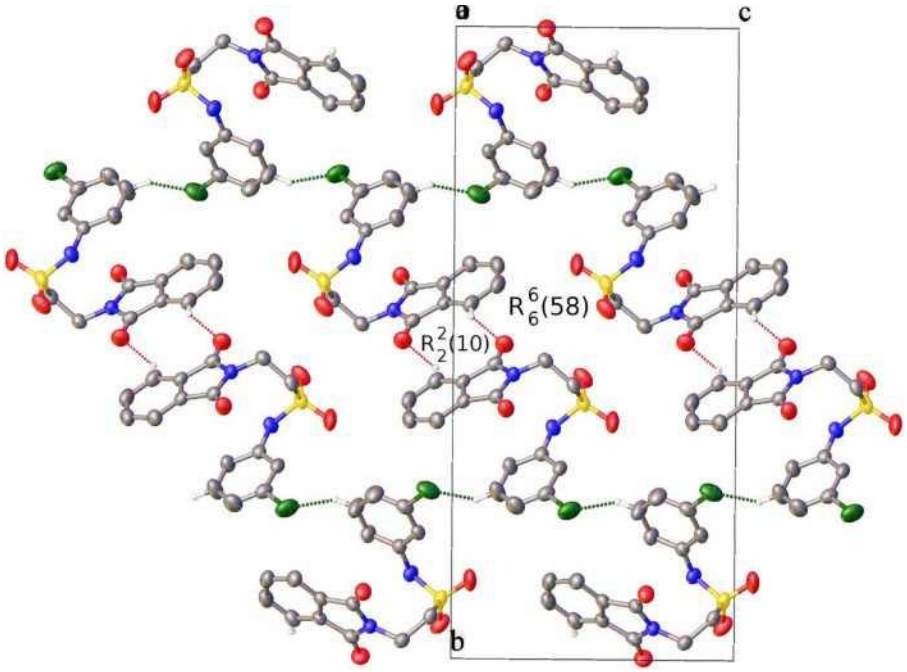
	D-H	H-A	*D-A*	D-H-A
C5-H5-O1	0,87 (2)	2,46 (2)	3,071 (3)	128 (2)
N1-H1-O4^{i}	0,83 (2)	2,12 (2)	2,939 (2)	172 (2)
C11-H11-O3^{ii}	0,93 (2)	2,46 (2)	3,282 (3)	147 (2)
C2-H2-Cl1iii	0,93 (3)	2,83 (3)	3,573 (3)	138 (2)

Simetri Kodu: (i) x+1, y, *z;* (ii) -x+1, -*y*, -z+1; (iii) x+1, -y+1/2, z+1/2,

Burada D: donör, A: akseptör atomlarını betimlemektedir.



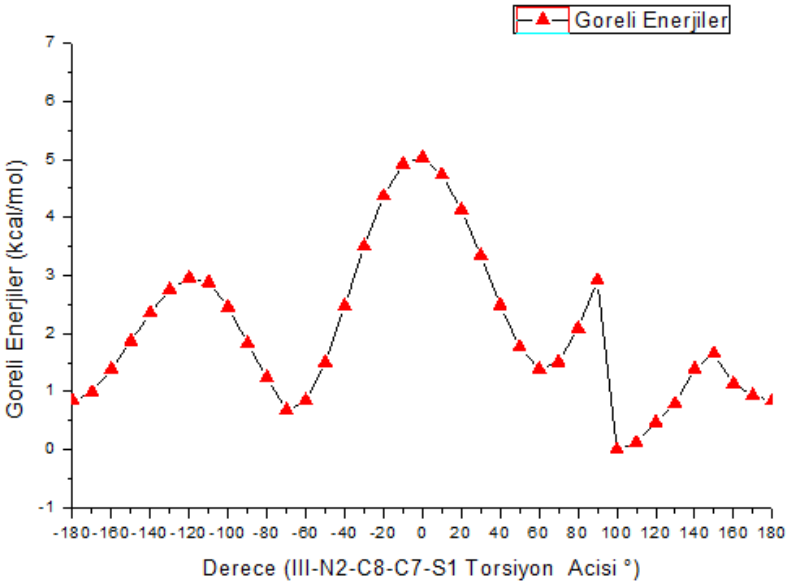
Şekil 6.17 III Molekülünün birim hücre içinde moleküller arası N—H…O etkileşimi ile oluşan $R_2^2(10)$ ve $R_4^4(30)$ motifleri.



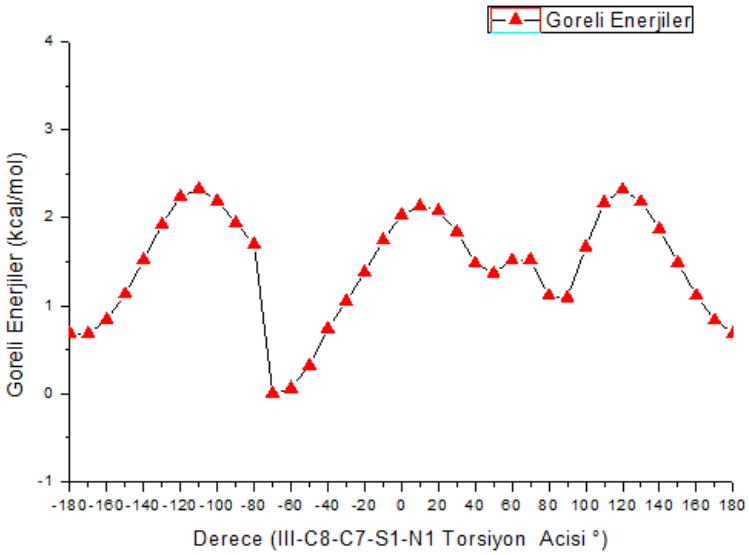
Şekil 6.18 III Molekülünün birim hücre içinde moleküller arası C—H-Cl etkileşimi $R_2^2(10)$ ve $R_6^6(58)$ motifi.

Tablo 6.21 III türevinin PM6 yarı deneysel yöntemle T(N2-C8-C7-S1), T(C8-C7-S1-N1) ve T(C7-S1-N1-C6) torsiyon açılarına göre hesaplanan enerji profili.

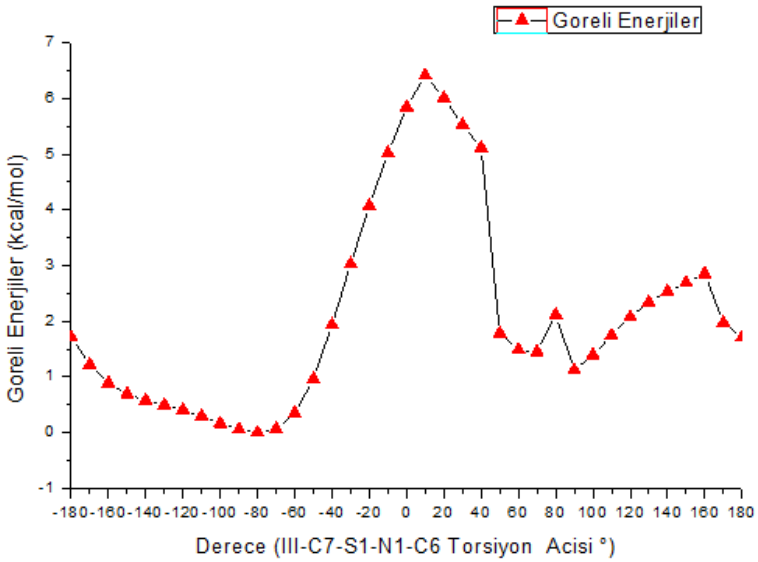
Göreli enerjiler (kcal/mol)			
Derece	T(N2-C8-C7-S1)	T(C8-C7-S1-N1)	T(C7-S1-N1-C6)
-180	0,84280209	0,68416306	1,7127664
-170	0,99157845	0,6829523	1,21771
-160	1,38769837	0,83921875	0,88761117
-150	1,86879672	1,13525487	0,69310958
-140	2,35556058	1,52131558	0,57983504
-130	2,75415247	1,92655295	0,49550895
-120	2,95884021	2,24261259	0,40374919
-110	2,88219347	2,33144487	0,29102095
-100	2,45630194	2,19093809	0,16698045
-90	1,82906819	1,94387063	0,05725392
-80	1,24095517	1,69994751	0,00045895
-70	0,67745885	0,00444546	0,06505111
-60	0,84228767	0,06158875	0,34909387
-50	1,50018791	0,32144698	0,96208695
-40	2,47187323	0,7412367	1,93501115
-30	3,50167	1,05166866	3,02855841
-20	4,36923042	1,37978321	4,06928517
-10	4,91860805	1,74480454	5,01940136
0	5,02999677	2,03356793	5,84508444
10	4,7321323	2,13040128	6,41117792
20	4,13297121	2,08155894	6,00773928
30	3,34273034	1,8413242	5,52442071
40	2,49013103	1,4827569	5,11468548
50	1,76378033	1,37113274	1,78320754
60	1,38882925	1,51427723	1,48730903
70	1,50669257	1,52339267	1,4491411
80	2,08696887	1,11398688	2,11723645
90	2,91697228	1,09364528	1,12351139
100	0,00057184	1,66663492	1,39646473
110	0,12020635	2,17278608	1,74634141
120	0,47130232	2,32121437	2,07623517
130	0,79239169	2,18489363	2,33848888
140	1,39305508	1,87183219	2,53259609
150	1,65087463	1,48791093	2,6869897
160	1,13089217	1,11758817	2,8534534
170	0,93065931	0,83511126	1,9708729
180	0,84280046	0,68412453	1,7127578



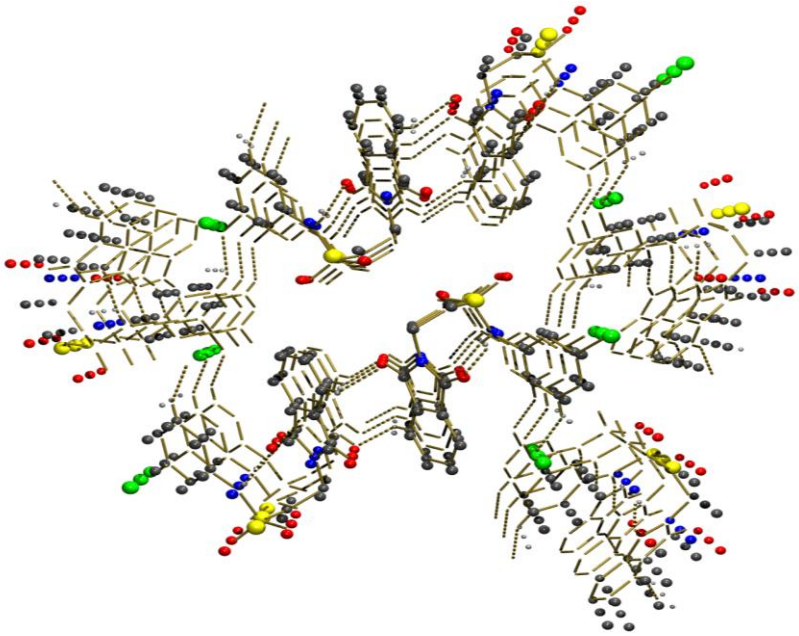
Şekil 6.19 III türevinin PM6 yarı deneysel yöntemle T(N2-C8-C7-S1) torsiyon açısına göre hesaplanan enerji profili.



Şekil 6.20 III türevinin PM6 yarı deneysel yöntemle T(C8-C7-S1-N1) torsiyon açısına göre hesaplanan enerji profili.

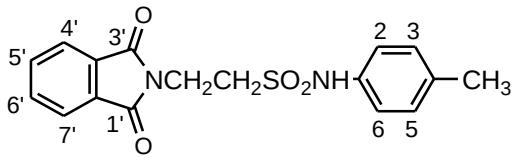


Şekil 6.21 III türevinin PM6 yarı deneysel yöntemle T(C7-S1-N1-C6) torsiyon açısına göre hesaplanan enerji profili.



Şekil 6.22 III Türevinin a ekseni boyunca sıkı paket yapı çizimi.

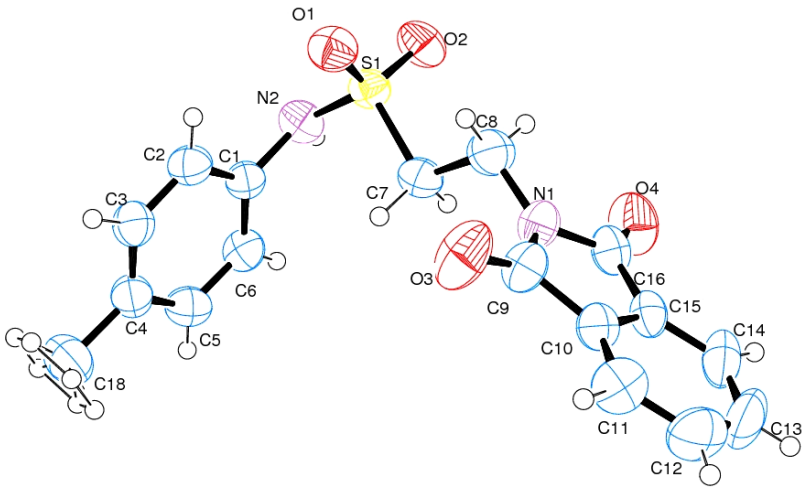
6.4 N-(4-metilfenil)-2-Ftalimido Etansülfonamit-IV



Şekil 6.23 N-(4-metilfenil)-2-ftalimido etansülfonamit kimyasal diyagramı.

6.4.1 IV Türevine Ait Deneysel Çalışmalar ve Hesaplamalar

X-ışını kırınım verileri Eos CCD alan dedektörlü Agilent Kırınım Xcalibur difraktometrisi ve monokramatik X-ışını kaynağından çıkan MoKα (λ = 0.71073 Å) ışınımı kullanılarak ω-tarama tekniği ile 293(2) K de toplanmıştır. Öncelikle N-(4-metilfenil)-2-fitalamidoetansülfonamit bileşiğine ait X- ışını kırınımına uygun bir kristal seçilerek, gonyometre başlığına yerleştirilmiştir. Veri toplama ve veri indirgeme süreci CrysAlisPro (Agilent, 2014) programı ile gerçekleştirilmiştir. Yapı çözümü ve arıtımı OLEX2 (Dolomanov ve diğer., 2009) paket programı içinde SHELXS (Sheldrick, 2008). yapı çözüm programı kullanılarak direk yöntemlerle ve SHELXL(Müler,2006) yapı arıtım kullanılarak en küçük kareler yöntemi ile sağlanmıştır. Yapı analizinde Olex2'nin Platon (Spek, 1990) programları kullanılmıştır. Kırınım desenindeki sistematik sönümler ve şiddet simetrileri değerlendirildiğinde bileşiğin Ortorombik kristal sisteminde Pna21 uzay grubunda kristallendiği görülmüştür. Birim hücre parametreleri [3,3° < θ < 29,1°] kırınım aralığında toplanan 4678 yansıma kullanılarak belirlenmiştir. hmin= - 28, hmax= 29, kmin= - 16, kmax= 15, lmin= - 7, lmax= 4 aralığında 2610 bağımsız yansıma kullanılarak 218 kristalografik parametrenin anizotropik arıtımları sonucunda moleküler ve kristal yapı belirlenmiştir. C–H hidrojen atomları, C–H bağ uzunlukları aromatik gruplar için 0.93 olacak şekilde Uiso = 1.2Ueş(C) titreşim parametreli riding model kullanılarak konumlandırılmıştır. Moleküle ait şekiller OLEX2, ORTEP (Farrugia, 1997) ve PLUTON (Spek, 1990) programları kullanılarak elde edilmiştir.



Şekil 6.24 IV türevine ait % 50 olasılıklı Ortep çizimi

Bilesiğe ait kristal verileri, veri toplama ve arıtım bilgileri Tablo 6.22'de, bağ uzunlukları, Tablo 6.23'te, bağ açıları Tablo 6.24'te, torsiyon açıları Tablo 6.25'da, hidrojen bağları ve etkileşmeleri Tablo 6.26'de verilmiştir.

Tablo 6.22 IV türevinin kristalografik verileri.

Kristal Verileri

Kimyasal Formülü	C17 H16 N2 O2 S
Formül Ağırlığı (a,k,b)	344,39
F(000)	720,0
Kristal Sistemi	Ortorombik
Uzay Grubu	Pna21
a,b,c (Å)	23,5997(11) / 12,3631(5) - 5,6612(3)
α,β,γ (°)	90-90-90
Birim Hücre Hacmi V ($Å^3$)	1651,74(13)
Birim Hücredeki Molekül Sayısı(Z)	4
Hesaplanan Yoğunluk, $D_x(gcm^{-3})$	1,3849(1)
Çizgisel Soğurma Katsayısı, μ (mm^{-1})	0,220
$\theta_{min} - \theta_{max}$ (°)	3,3-29,1
Renk	Renksiz

Tablo 6.22 IV türevinin kristalografik verileri (devamı).

Veri Toplama

Difraktometre	Oxford Diffraction Xcalibur CCD
Sıcaklık (K)	293
Kırınım Toplama Yöntemi	W taraması
Kullanılan Işıma / Dalgaboyu (Å)	MoK_{α} / 0,71073
Toplam Yansıma Sayısı	4678
Bağımsız Yansıma Sayısı	2610
Gözlenen Yansıma Sayısı $I > 2\sigma(I)$	2107
R_{int}	0,0212
h, k, l Aralığı	-28<h<29 , -16<k<15 , -7< l <4

Arıtım Değişkenleri

Yansıma/ Sınırlama/ Parametre Sayıları	2610/ 0 / 218
R indisi	R_1=0,044, wR_2=0,108
R indisi (tüm yansımalar için)	R_1=0,057, wR_2=0,116
GooF (F^2)	1,061
$\Delta\rho_{min}/\Delta\rho_{max}$ e/Å^{-3}	−0,246/ 0,232

Tablo 6.23 IV türevine ait bağ uzunlukları (Å).

S1	-O1	1,429(2)	C12	-C13	1,376(7)
S1	-O2	1,424(2)	C13	-C14	1,377(6)
S1	-N2	1,623(2)	C14	-C15	1,370(5)
S1	-C7	1,786(4)	C15	-C16	1,464(5)
O4	-C16	1,208(3)	C2	-H2A	0,89(4)
O3	-C9	1,200(4)	C3	-H3	0,94(3)
N1	-C8	1,460(5)	C5	-H5	0,90(4)
N1	-C9	1,396(4)	C6	-H6	0,93(3)
N1	-C16	1,386(4)	C7	-H7A	1,04(4)
N2	-C1	1,437(4)	C7	-H7B	1,08(4)
N2	-H2	0,85(4)	C8	-H8A	1,05(4)
C1	-C2	1,388(5)	C8	-H8B	0,96(5)
C1	-C6	1,368(5)	C11	-H11	0,97(4)
C2	-C3	1,378(5)	C12	-H12	0,82(4)
C3	-C4	1,377(5)	C13	-H13	0,81(4)
C4	-C5	1,385(5)	C14	-H14	0,92(4)
C4	-C18	1,504(5)	C18	-H18A	0,9600
C5	-C6	1,379(5)	C18	-H18B	0,9600
C7	-C8	1,516(5)	C18	-H18C	0,9600
C9	-C10	1,470(5)	C18	-H18D	0,9600
C10	-C15	1,389(4)	C18	-H18E	0,9600
C10	-C11	1,358(5)	C18	-H18F	0,9600
C11	-C12	1,388(7)			

Tablo 6.24 IV türevine ait bağ açıları (º).

O1	-S1	-O2	118,31(16)	C11	-C10	-C15	121,8(3)
O1	-S1	-N2	106,40(14)	C9	-C10	-C11	130,7(3)
O1	-S1	-C7	109,09(16)	C10	-C11	-C12	117,7(4)
O2	-S1	-N2	109,23(13)	C11	-C12	-C13	120,5(4)
O2	-S1	-C7	108,64(16)	C12	-C13	-C14	121,8(5)
N2	-S1	-C7	104,27(15)	C13	-C14	-C15	117,5(4)
C8	-N1	-C9	122,5(3)	C10	-C15	-C16	109,0(3)
C8	-N1	-C16	124,4(3)	C14	-C15	-C16	130,2(3)
C9	-N1	-C16	112,1(3)	C10	-C15	-C14	120,8(3)
S1	-N2	-C1	120,6(2)	N1	-C16	-C15	105,5(2)
C1	-N2	-H2	105(3)	O4	-C16	-N1	124,3(3)
S1	-N2	-H2	118(3)	O4	-C16	-C15	130,2(3)
N2	-C1	-C6	120,0(3)	C1	-C2	-H2A	117,2(16)
C2	-C1	-C6	119,3(3)	C3	-C2	-H2A	122,9(17)
N2	-C1	-C2	120,6(3)	C2	-C3	-H3	124(2)
C1	-C2	-C3	119,9(3)	C4	-C3	-H3	114(2)
C2	-C3	-C4	121,6(3)	C4	-C5	-H5	119,2(17)
C3	-C4	-C5	117,6(3)	C6	-C5	-H5	119,3(17)
C5	-C4	-C18	121,4(3)	C1	-C6	-H6	123(2)
C3	-C4	-C18	121,0(3)	C5	-C6	-H6	117(2)
C4	-C5	-C6	121,5(4)	S1	-C7	-H7A	109(2)
C1	-C6	-C5	120,1(3)	S1	-C7	-H7B	108(3)
S1	-C7	-C8	107,8(3)	C8	-C7	-H7A	112,3(19)
N1	-C8	-C7	111,6(3)	C8	-C7	-H7B	106(2)
O3	-C9	-N1	124,6(3)	H7A	-C7	-H7B	113(3)
N1	-C9	-C10	105,9(2)	N1	-C8	-H8A	112(2)
O3	-C9	-C10	129,5(3)	N1	-C8	-H8B	106(4)
C9	-C10	-C15	107,5(3)	C7	-C8	-H8A	106,4(19)
C7	-C8	-H8B	103(3)	H18A	-C18	-H18B	109,00
H8A	-C8	-H8B	118(4)	H18A	-C18	-H18C	109,00
C10	-C11	-H11	124,4(19)	H18A	-C18	-H18D	141,00
C12	-C11	-H11	117,9(19)	H18A	-C18	-H18E	56,00

Tablo 6.24 IV türevine ait bağ açıları (º) (devamı).

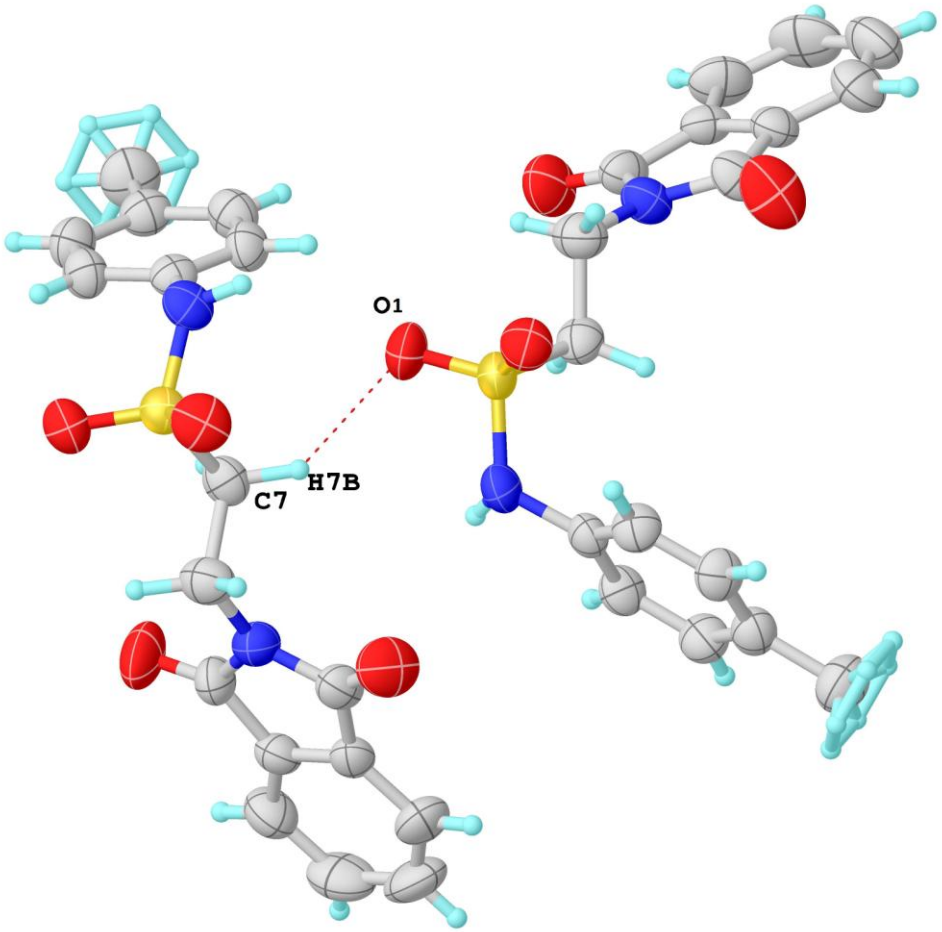
C11	-C12	-H12	118(3)	H18A	-C18	-H18F	56,00
C13	-C12	-H12	121(3)	H18B	-C18	-H18C	109,00
C12	-C13	-H13	120(3)	H18B	-C18	-H18D	56,00
C14	-C13	-H13	118(3)	H18B	-C18	-H18E	141,00
C13	-C14	-H14	119(2)	H18B	-C18	-H18F	56,00
C15	-C14	-H14	124(2)	H18C	-C18	-H18D	56,00
C4	-C18	-H18A	110,00	H18C	-C18	-H18E	56,00
C4	-C18	-H18B	110,00	H18C	-C18	-H18F	141,00
C4	-C18	-H18C	109,00	H18D	-C18	-H18E	109,00
C4	-C18	-H18D	109,00	H18D	-C18	-H18F	109,00
C4	-C18	-H18E	109,00	H18E	-C18	-H18F	109,00
C4	-C18	-H18F	110,00				

Tablo 6.25 IV türevine ait torsiyon açıları (º).

O1	-S1	-N2	-C1	-169,5(2)
O2	-S1	-N2	-C1	61,8(3)
C7	-S1	-N2	-C1	-54,2(3)
N2	-S1	-C7	-C8	-179,5(2)
O1	-S1	-C7	-C8	-66,1(3)
O2	-S1	-C7	-C8	64,2(3)
C9	-N1	-C8	-C7	93,7(4)
C16	-N1	-C9	-O3	-179,6(3)
C16	-N1	-C8	-C7	-98,8(4)
C8	-N1	-C9	-O3	-10,7(5)
C8	-N1	-C16	-C15	-168,3(3)
C9	-N1	-C16	-C15	0,4(4)
C8	-N1	-C9	-C10	168,8(3)
C8	-N1	-C16	-O4	11,2(5)
C9	-N1	-C16	-O4	179,9(3)
C16	-N1	-C9	-C10	-0,1(4)
S1	-N2	-C1	-C6	118,4(3)
S1	-N2	-C1	-C2	-63,0(4)
C6	-C1	-C2	-C3	-0,5(5)
N2	-C1	-C6	-C5	177,8(3)
N2	-C1	-C2	-C3	-179,1(3)
C2	-C1	-C6	-C5	-0,8(5)
C1	-C2	-C3	-C4	1,4(5)
C2	-C3	-C4	-C5	-0,8(5)
C2	-C3	-C4	-C18	178,4(3)
C3	-C4	-C5	-C6	-0,6(5)
C18	-C4	-C5	-C6	-179,8(3)
C4	-C5	-C6	-C1	1,4(5)
S1	-C7	-C8	-N1	-180,0(2)
O3	-C9	-C10	-C15	179,3(4)
N1	-C9	-C10	-C11	-178,2(4)
N1	-C9	-C10	-C15	-0,2(4)

Tablo 6.25 IV türevine ait torsiyon açıları (º) (devamı).

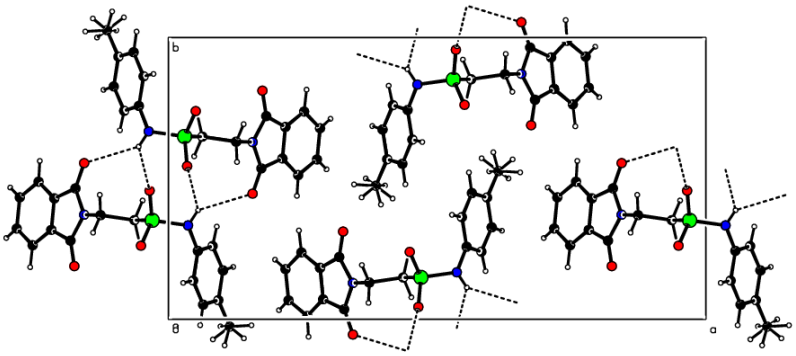
O3	-C9	-C10	-C11	1,3(7)
C11	-C10	-C15	-C14	-0,6(5)
C11	-C10	-C15	-C16	178,7(3)
C15	-C10	-C11	-C12	0,9(6)
C9	-C10	-C15	-C14	-178,8(3)
C9	-C10	-C11	-C12	178,6(4)
C9	-C10	-C15	-C16	0,5(4)
C10	-C11	-C12	-C13	-0,6(7)
C11	-C12	-C13	-C14	0,0(7)
C12	-C13	-C14	-C15	0,3(7)
C13	-C14	-C15	-C10	0,0(6)
C13	-C14	-C15	-C16	-179,1(4)
C10	-C15	-C16	-N1	-0,5(4)
C14	-C15	-C16	-O4	-0,9(6)
C14	-C15	-C16	-N1	178,6(4)
C10	-C15	-C16	-O4	-180,0(4)



Şekil 6.25 IV türevine ait C7---H7B…O1 moleküller arası etkileşimi.

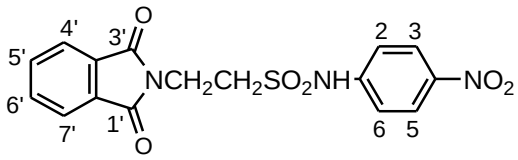
Tablo 6.26 IV türevine ait hidrojen bağları ve etkileşmeleri (Å,°)

D H A	D-H	H…A	D…A	D-H…A
N2 -- H2… O4	0,85(4)	2,54(4)	3,160(3)	131(3) 2_565
N2 -- H2 … O1	0,85(4)	2,57(4)	3,239(4)	136(3) 2_564
C2 -- H2A …O2	0,89(4)	2,56(3)	3,097(4)	120(2) -
C7 -- H7B …O1	1,08(4)	2,47(4)	3,376(4)	141(3) 2_564
C8 -- H8B ... O4	0,96(5)	2,52(6)	2,906(5)	104(5) -
C14 -- H14 …O3	0,92(4)	2,57(3)	3,183(4)	125(3) 3_544



Şekil 6.26 IV türevinin birim hücrede içinde c ekseni boyunca sıkı paket yapı gösterimi

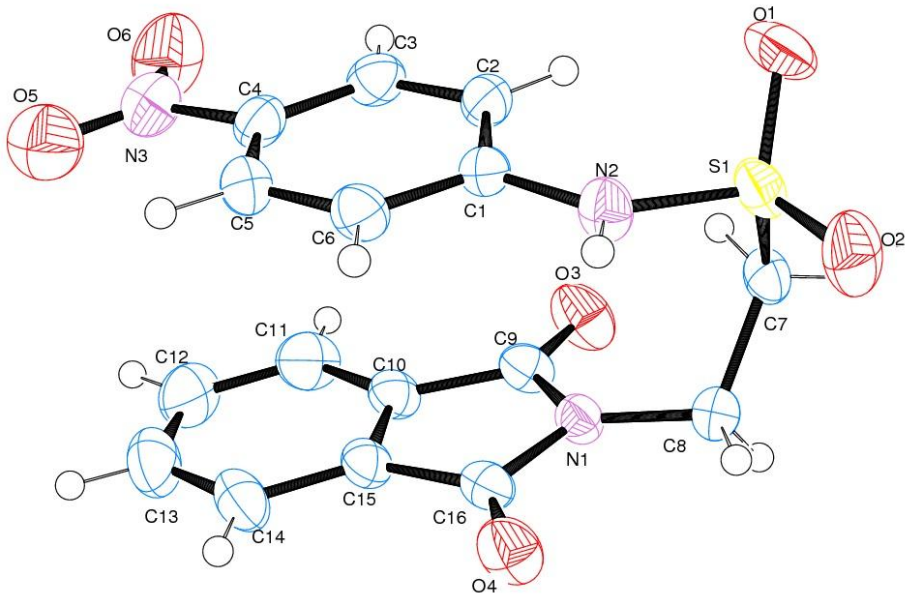
6.5 N-(4-nitrofenil)-2- Ftalimido Etan Sülfonamit-V



Şekil 6.27 N-(4-nitrofenil)-2- ftalimido etansülfonamit kimyasal diyagramı.

6.5.1 V Türevine Ait Deneysel Çalışmalar ve Hesaplamalar

X-ışını kırınım verileri Eos CCD alan dedektörlü Agilent Kırınım Xcalibur difraktometrisi ve monokramatik X-ışını kaynağından çıkan MoKα (λ = 0.71073 Å) ışınımı kullanılarak ω-tarama tekniği ile 293(2) K de toplanmıştır. Öncelikle N-(4-nitrofenil)-2-fitalamidoetansülfonamit bileşiğine ait X- ışını kırınımına uygun bir kristal seçilerek, gonyometre başlığına yerleştirilmiştir. Veri toplama ve veri indirgeme süreci CrysAlisPro (Agilent, 2014) programı ile gerçekleştirilmiştir. Yapı çözümü ve arıtımı OLEX2 (Dolomanov ve diğer., 2009) paket programı içinde SHELXS (Sheldrick, 2008). yapı çözüm programı kullanılarak direk yöntemlerle ve SHELXL (Müler,2006) yapı arıtım kullanılarak en küçük kareler yöntemi ile sağlanmıştır. Yapı analizinde Olex2'nin Platon (Spek, 1990) programları kullanılmıştır. Kırınım desenindeki sistematik sönümler ve şiddet simetrileri değerlendirildiğinde bileşiğin Triklinik kristal sisteminde P-1 uzay grubunda kristallendiği görülmüştür. Birim hücre parametreleri [3,1° < θ < 26,3°] kırınım aralığında toplanan 6202 yansıma kullanılarak belirlenmiştir. hmin= - 8, hmax= 9, kmin= - 14, kmax= 13, lmin= - 15, lmax= 13 aralığında 3650 bağımsız yansıma kullanılarak 287 kristalografik parametrenin anizotropik arıtımları sonucunda moleküler ve kristal yapı belirlenmiştir. C–H hidrojen atomları, C–H bağ uzunlukları aromatik gruplar için 0.93 olacak şekilde Uiso = 1.2Ueş(C) titreşim parametreli riding model kullanılarak konumlandırılmıştır. Moleküle ait şekiller OLEX2, ORTEP (Farrugia, 1997) ve PLUTON (Spek, 1990) programları kullanılarak elde edilmiştir.



Şekil 6.28 V türevinin % 50 olasılıklı Ortep çizimi

Bilesiğe ait kristal verileri, veri toplama ve arıtım bilgileri Tablo 6.27'de, bağ uzunlukları, Tablo 6.28'te , bağ açıları Tablo 6.29'te, torsiyon açıları Tablo 6.30'da, hidrojen bağları ve etkileşmeleri Tablo 6.31'de verilmiştir.

Tablo 6.27 V türevinin kristalografik verileri.

Kristal Verileri

Kimyasal Formülü	C16 H13 N3 O6 S
Formül Ağırlığı (a,k,b)	375,36
F(000)	388
Kristal Sistemi	Triklinik
Uzay Grubu	P-1
A,b,c (Å)	7,1474(7)- 10,4152(14)- 11,8079(18)
α,β,γ (°)	100,153(12)- 103,997(11)- 102,258(10)
Birim Hücre Hacmi V ($Å^3$)	833,8
Birim Hücredeki Molekül Sayısı(Z)	2
Hesaplanan Yoğunluk, $D_x(gcm^{-3})$	1,5408(4)
Çizgisel Soğurma Katsayısı, μ (mm^{-1})	0,242
$\theta_{min} - \theta_{max}$ (°)	3,1-26,3

Tablo 6.27 V türevinin kristalografik verileri (devamı)

Renk	Renksiz

Veri Toplama

Difraktometre	Oxford Diffraction Xcalibur CCD
Sıcaklık (K)	293
Kırınım Toplama Yöntemi	w taraması
Kullanılan Işıma / Dalgaboyu (Å)	MoK_{α} / 0,71073
Toplam Yansıma Sayısı	6202
Bağımsız Yansıma Sayısı	3650
Gözlenen Yansıma Sayısı $I > 2\sigma(I)$	2077
R_{int}	0,0331
h, k, l Aralığı	-8<h<9 , -14<k<13 , -15< l <13

Arıtım Değişkenleri

Yansıma/ Sınırlama/ Parametre Sayıları	3650/ 0 / 287
R indisi	R_1=0,049, wR_2=0,070
R indisi (tüm yansımalar için)	R_1=0,108, wR_2=0,080
GooF (F^2)	0,899
$\Delta\rho_{min}/\Delta\rho_{max}$ e/Å^{-3}	−0,316 / 0,176

Tablo 6.28 V türevine ait bağ uzunlukları (Å).

S1	-O2	1,4303(17)	C9	-C10	1,484(3)
S1	-O1	1,4273(16)	C10	-C15	1,382(3)
S1	-N2	1,626(2)	C10	-C11	1,365(4)
S1	-C7	1,773(2)	C11	-C12	1,396(5)
O4	-C16	1,202(3)	C12	-C13	1,377(5)
O3	-C9	1,208(3)	C13	-C14	1,368(4)
O5	-N3	1,224(3)	C14	-C15	1,382(3)
O6	-N3	1,221(3)	C15	-C16	1,478(3)
N1	-C8	1,456(3)	C2	-H2	0,943(19)
N1	-C9	1,386(3)	C3	-H3	0,93(2)
N1	-C16	1,395(3)	C5	-H5	0,92(2)
N2	-C1	1,401(3)	C6	-H6	0,91(2)
N3	-C4	1,462(3)	C7	-H7A	0,949(19)
N2	-H22	0,84(2)	C7	-H7B	0,97(2)
C1	-C6	1,387(3)	C8	-H8A	1,00(2)
C1	-C2	1,389(3)	C8	-H8B	0,98(2)
C2	-C3	1,366(3)	C11	-H11	0,98(2)
C3	-C4	1,369(3)	C12	-H12	0,94(2)
C4	-C5	1,375(3)	C13	-H13	1,00(2)
C5	-C6	1,361(3)	C14	-H14	0,89(2)
C7	-C8	1,524(3)			

Tablo 6.29 V türevine ait bağ açıları (º).

O2	-S1	-O1	119,91(10)	N1	-C9	-C10	106,27(18)
O2	-S1	-N2	109,79(11)	O3	-C9	-C10	129,3(2)
O2	-S1	-C7	106,01(10)	C9	-C10	-C15	107,58(18)
O1	-S1	-N2	103,93(10)	C11	-C10	-C15	121,8(2)
O1	-S1	-C7	108,57(10)	C9	-C10	-C11	130,6(2)
N2	-S1	-C7	108,22(11)	C10	-C11	-C12	116,9(3)
C8	-N1	-C9	123,6(2)	C11	-C12	-C13	121,4(3)
C8	-N1	-C16	124,5(2)	C12	-C13	-C14	121,3(3)
C9	-N1	-C16	111,75(17)	C13	-C14	-C15	117,7(3)
S1	-N2	-C1	127,71(17)	C10	-C15	-C16	108,60(19)
O5	-N3	-O6	123,3(2)	C14	-C15	-C16	130,3(2)
O5	-N3	-C4	118,3(2)	C10	-C15	-C14	121,0(2)
O6	-N3	-C4	118,5(2)	N1	-C16	-C15	105,65(18)
C1	-N2	-H22	116,6(14)	O4	-C16	-N1	124,57(19)
S1	-N2	-H22	113,4(14)	O4	-C16	-C15	129,8(2)
N2	-C1	-C6	122,6(2)	C1	-C2	-H2	118,1(11)
C2	-C1	-C6	119,82(19)	C3	-C2	-H2	122,3(11)
N2	-C1	-C2	117,6(2)	C2	-C3	-H3	120,4(14)
C1	-C2	-C3	119,6(2)	C4	-C3	-H3	119,7(14)
C2	-C3	-C4	119,9(2)	C4	-C5	-H5	118,5(12)
N3	-C4	-C3	119,9(2)	C6	-C5	-H5	121,8(12)
C3	-C4	-C5	121,0(2)	C1	-C6	-H6	118,4(13)
N3	-C4	-C5	119,2(2)	C5	-C6	-H6	121,7(13)
C4	-C5	-C6	119,7(2)	S1	-C7	-H7A	105,4(13)
C1	-C6	-C5	119,9(2)	S1	-C7	-H7B	103,9(13)
S1	-C7	-C8	117,04(18)	C8	-C7	-H7A	112,3(13)
N1	-C8	-C7	112,84(18)	C8	-C7	-H7B	107,4(13)
O3	-C9	-N1	124,5(2)	H7A	-C7	-H7B	110,4(16)
N1	-C8	-H8A	108,0(12)	C11	-C12	-H12	117,9(14)
N1	-C8	-H8B	105,7(11)	C13	-C12	-H12	120,7(14)
C7	-C8	-H8A	109,3(13)	C12	-C13	-H13	117,3(13)
C7	-C8	-H8B	111,6(13)	C14	-C13	-H13	121,4(13)

Tablo 6.29 V türevine ait bağ açıları (º) (devamı).

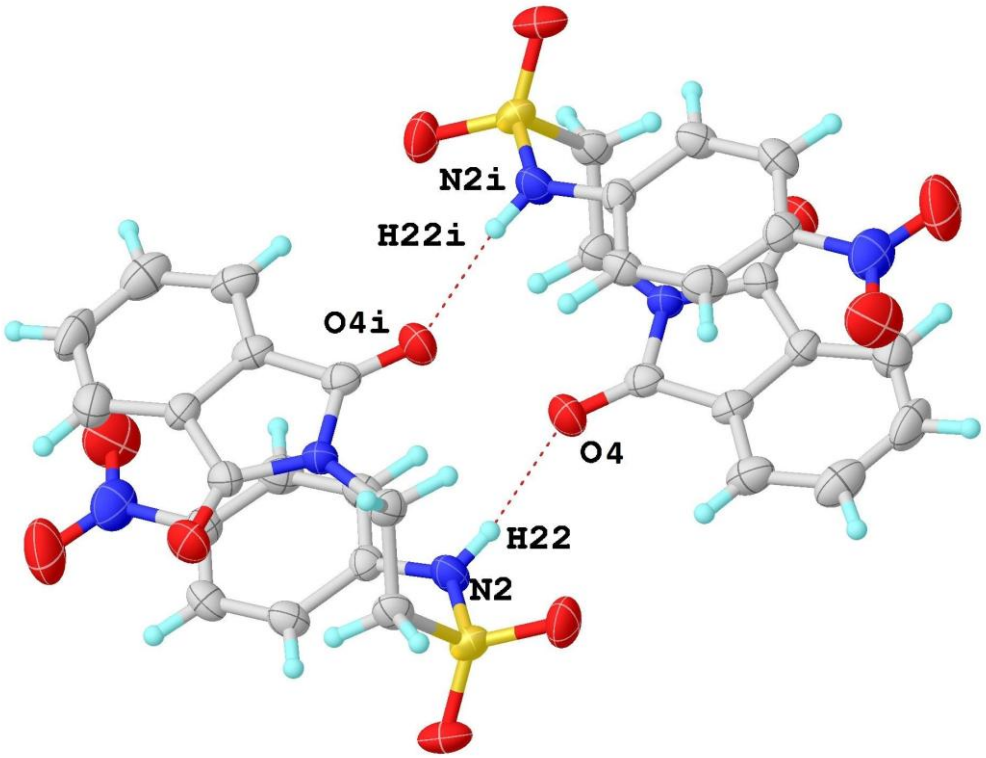
H8A	-C8	-H8B	109,3(17)	C13	-C14	-H14	122,9(14)
C10	-C11	-H11	122,2(13)	C15	-C14	-H14	119,4(14)
C12	-C11	-H11	120,9(13)				

Tablo 6.30 V türevine ait torsiyon açıları (º).

O2	-S1	-N2	-C1	54,0(2)
O1	-S1	-N2	-C1	-176,6(2)
C7	-S1	-N2	-C1	-61,3(2)
O2	-S1	-C7	-C8	-165,17(16)
O1	-S1	-C7	-C8	64,77(18)
N2	-S1	-C7	-C8	-47,44(19)
C9	-N1	-C8	-C7	60,2(3)
C16	-N1	-C8	-C7	-124,3(2)
C8	-N1	-C9	-O3	-0,9(3)
C8	-N1	-C9	-C10	179,49(18)
C16	-N1	-C9	-O3	-176,8(2)
C16	-N1	-C9	-C10	3,5(2)
C8	-N1	-C16	-O4	0,5(3)
C8	-N1	-C16	-C15	179,93(19)
C9	-N1	-C16	-O4	176,4(2)
C9	-N1	-C16	-C15	-4,1(2)
S1	-N2	-C1	-C2	172,75(18)
S1	-N2	-C1	-C6	-6,5(4)
O5	-N3	-C4	-C3	1,2(3)
O5	-N3	-C4	-C5	-179,8(2)
O6	-N3	-C4	-C3	-177,9(2)
O6	-N3	-C4	-C5	1,1(3)
N2	-C1	-C2	-C3	-176,0(2)
C6	-C1	-C2	-C3	3,2(3)

Tablo 6.30 V türevine torsiyon açıları (º) (devamı).

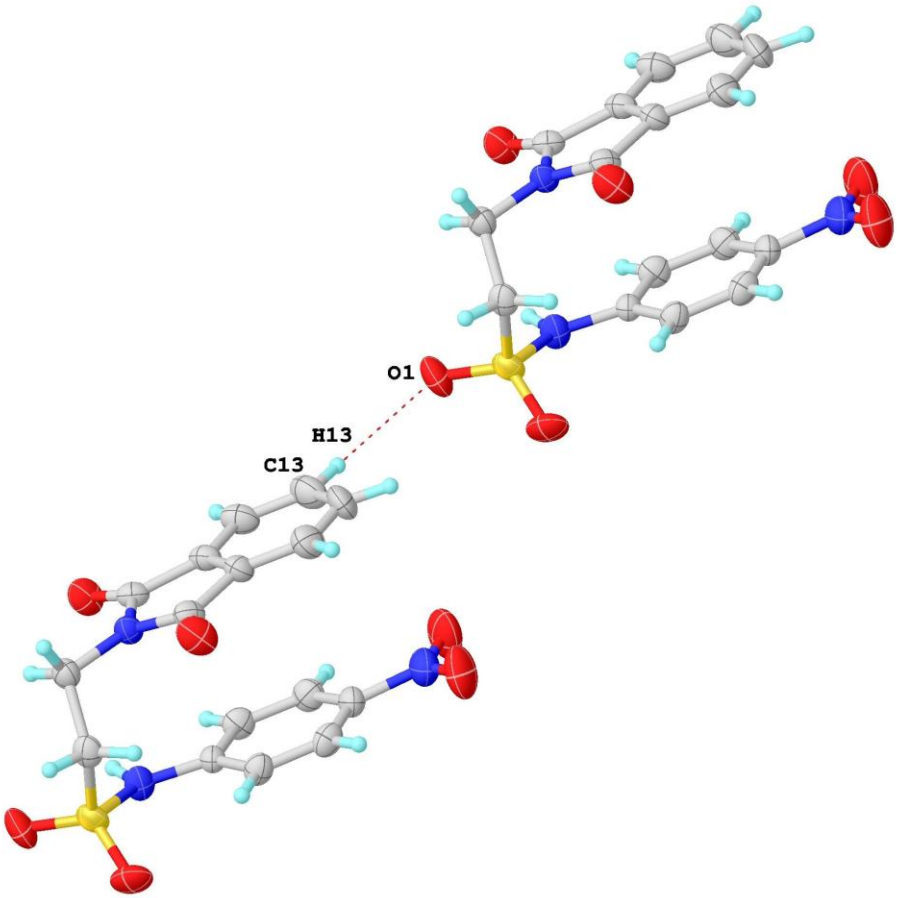
N2 -C1 -C6 -C5	175,1(2)
C2 -C1 -C6 -C5	-4,1(3)
C1 -C2 -C3 -C4	0,4(3)
C2 -C3 -C4 -N3	175,8(2)
C2 -C3 -C4 -C5	-3,2(3)
N3 -C4 -C5 -C6	-176,6(2)
C3 -C4 -C5 -C6	2,4(3)
C4 -C5 -C6 -C1	1,3(3)
S1 -C7 -C8 -N1	85,1(2)
O3 -C9 -C10 -C11	-4,0(4)
O3 -C9 -C10 -C15	179,0(2)
N1 -C9 -C10 -C11	175,6(3)
N1 -C9 -C10 -C15	-1,4(2)
C9 -C10 -C11 -C12	-177,3(3)
C15 -C10 -C11 -C12	-0,7(4)
C9 -C10 -C15 -C14	177,6(2)
C9 -C10 -C15 -C16	-1,1(3)
C11 -C10 -C15 -C14	0,3(4)
C11 -C10 -C15 -C16	-178,4(2)
C10 -C11 -C12 -C13	1,1(4)
C11 -C12 -C13 -C14	-1,1(5)
C12 -C13 -C14 -C15	0,6(5)
C13 -C14 -C15 -C10	-0,2(4)
C13 -C14 -C15 -C16	178,2(3)
C10 -C15 -C16 -O4	-177,5(2)
C10 -C15 -C16 -N1	3,1(2)
C14 -C15 -C16 -O4	4,0(4)
C14 -C15 -C16 -N1	-175,4(3)



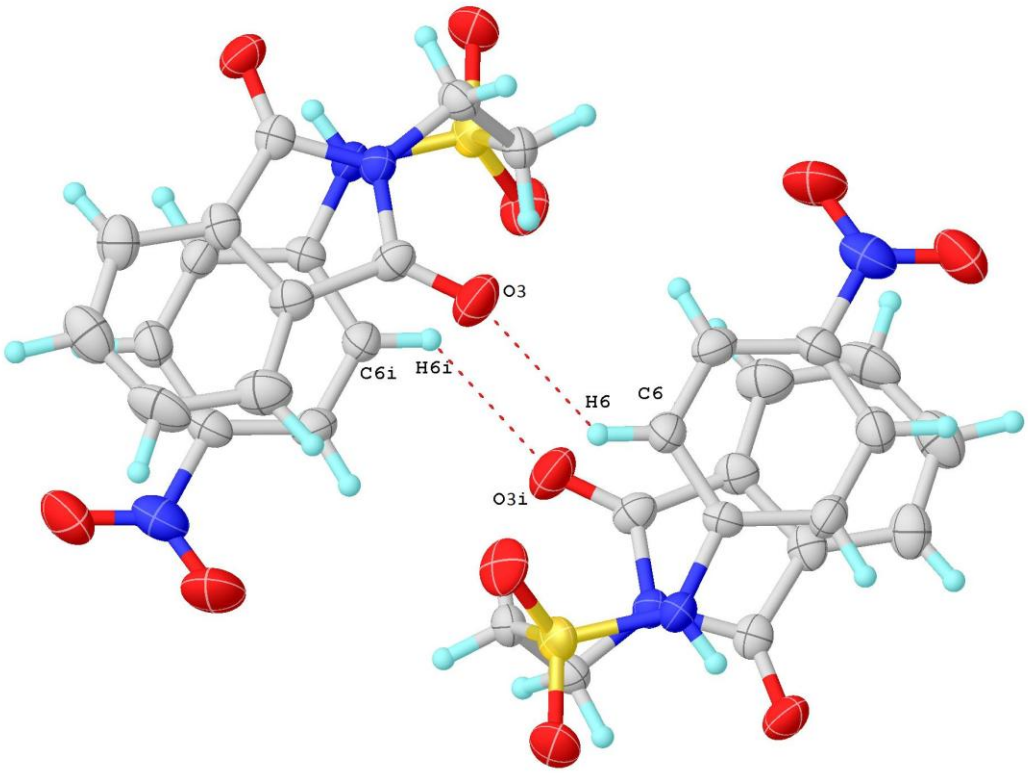
Şekil 6.29 V bileşiğinin moleküller arası N2----H22…O4 hidrojen bağlarıyla oluşan sentrosimetrik dimer.

Tablo 6.31 V türevine ait hidrojen bağları ve etkileşmeleri (Å,°)

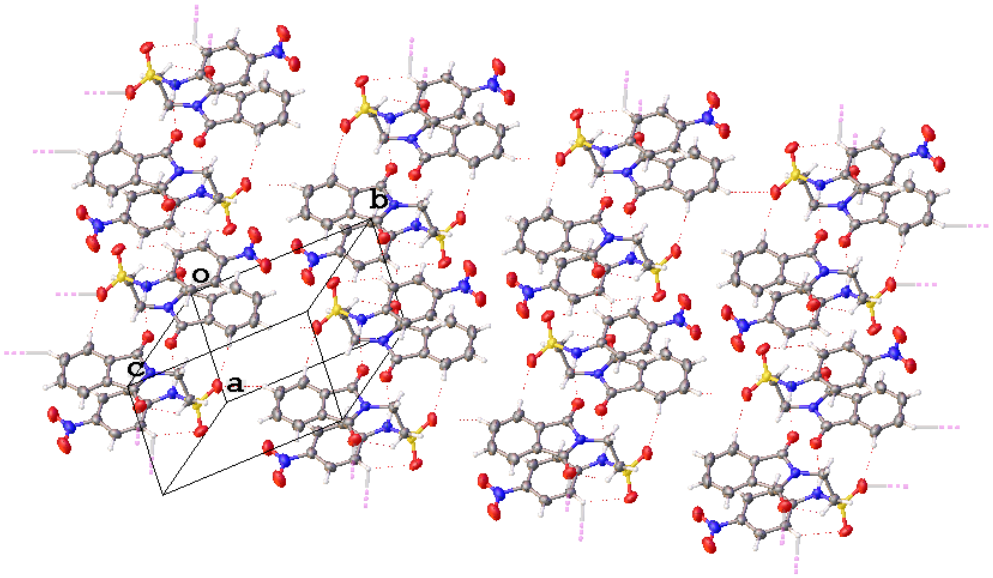
D H A	D-H	H…A	D…A	D-H…A
N2 -- H22 ,, O4	0,84(2)	2,04(2)	2,868(3)	168,4(19) 2_575
C2 -- H2 ,, O4	0,943(19)	2,568(19)	3,323(3)	137,3(15) 2_575
C5 -- H5 ,, O6	0,92(2)	2,400(19)	2,717(3)	100,2(14) ,
C6 -- H6 ,, O2	0,91(2)	2,51(2)	3,132(3)	125,5(16) ,
C6 -- H6 ,, O3	0,91(2)	2,40(2)	3,052(3)	128,8(17) 2_676
C7 -- H7A ,, O3	0,949(19)	2,50(2)	3,086(3)	119,7(16) ,
C8 -- H8B ,, O4	0,98(2)	2,47(2)	2,909(3)	106,8(13) ,
C13 -- H13 ,, O1	1,00(2)	2,42(2)	3,237(3)	138,5(18) 1_445
C14 -- H14 ,, O1	0,89(2)	2,57(2)	3,447(4)	171,3(19) 2_575



Şekil 6.30 V bileşiğinin moleküller arası C13----H13…O1 zayıf etkileşimi.

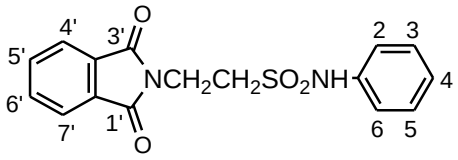


Şekil 6.31 V bileşiğinin C6----H6…O3 moleküller arası zayıf etkileşimi ile oluşan diğer sentrosimetrik dimer.



Şekil 6.32 V bileşiğinin birim hücre içinde sıkı paket yapı çizimi.

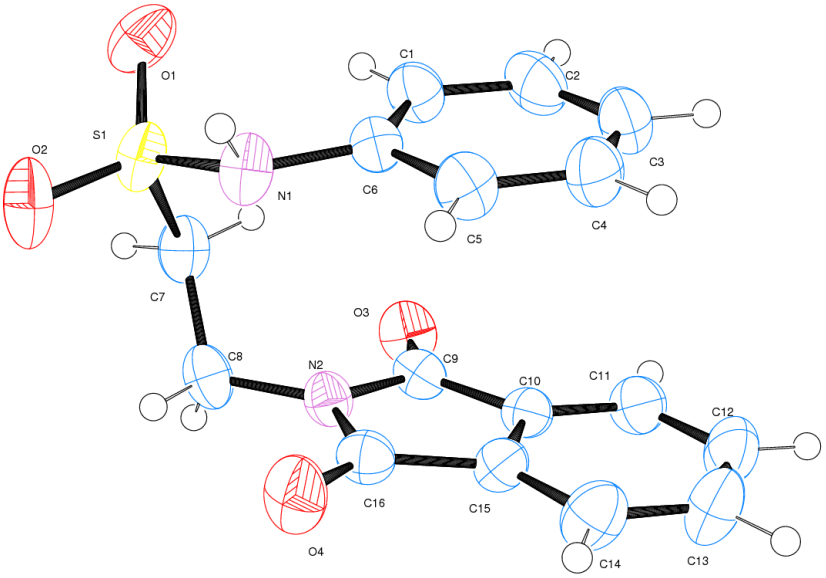
6.6 N-Fenil-2- Ftalimido Etansülfonamit-VI



Şekil 6.33 N-fenil-2- ftalimido etansülfonamit kimyasal diyagramı.

6.6.1 VI Türevine Ait Deneysel Çalışmalar ve Hesaplamalar

X-ışını kırınım verileri Eos CCD alan dedektörlü Agilent Kırınım Xcalibur difraktometrisi ve monokramatik X-ışını kaynağından çıkan MoKα (λ = 0.71073 Å) ışınımı kullanılarak ω-tarama tekniği ile 293(2) K de toplanmıştır. Öncelikle N-2-fitalamidoetansülfonamit bileşiğine ait X- ışını kırınımına uygun bir kristal seçilerek, gonyometre başlığına yerleştirilmiştir. Veri toplama ve veri indirgeme süreci CrysAlisPro (Agilent, 2014) programı ile gerçekleştirilmiştir. Yapı çözümü ve arıtımı OLEX2 (Dolomanov ve diğer., 2009) paket programı içinde SHELXS (Sheldrick, 2008). yapı çözüm programı kullanılarak direk yöntemlerle ve SHELXL (Müler,2006) yapı arıtım kullanılarak en küçük kareler yöntemi ile sağlanmıştır. Yapı analizinde Olex2'nin Platon (Spek, 1990) programları kullanılmıştır. Kırınım desenindeki sistematik sönümler ve şiddet simetrileri değerlendirildiğinde bileşiğin Triklinik kristal sisteminde P-1 uzay grubunda kristallendiği görülmüştür. Birim hücre parametreleri [3,2° < θ < 26,36°] kırınım aralığında toplanan 6202 yansıma kullanılarak belirlenmiştir. hmin= - 8, hmax= 8, kmin= - 12, kmax= 12, lmin= - 14, lmax= 14 aralığında 3093 bağımsız yansıma kullanılarak 208 kristalografik parametrenin anizotropik arıtımları sonucunda moleküler ve kristal yapı belirlenmiştir. C–H hidrojen atomları, C–H bağ uzunlukları aromatik gruplar için 0.93 olacak şekilde Uiso = 1.2Ueş(C) titreşim parametreli riding model kullanılarak konumlandırılmıştır. Moleküle ait şekiller OLEX2, ORTEP (Farrugia, 1997) ve PLUTON (Spek, 1990) programları kullanılarak elde edilmiştir.



Şekil 6.34 VI türevine ait % 50 olasılıklı Ortep çizimi.

Bilesiğe ait kristal verileri, veri toplama ve arıtım bilgileri Tablo 6.32'de, bağ uzunlukları, Tablo 6.33'te , bağ açıları Tablo 6.34'te, torsiyon açıları Tablo 6.35'da, hidrojen bağları ve etkileşmeleri Tablo 6.36'de verilmiştir.

Tablo 6.32 VI türevinin kristalografik verileri.

Kristal Verileri

Kimyasal Formülü	C16 H 4 N2 O4 S
Formül Ağırlığı (a,k,b)	330,35
F(000)	344
Kristal Sistemi	Trikilinik
Uzay Grubu	P-1
a,b,c (Å)	6,9780(5) -9,7635(7) -11,8915(9)
α,β,γ (°)	78.363(6) 74.457(6) 81.064(6)
Birim Hücre Hacmi V (Å3)	760.09(10)
Birim Hücredeki Molekül Sayısı(Z)	2
Hesaplanan Yoğunluk, Dx(gcm-3)	1,443
Çizgisel Soğurma Katsayısı, μ (mm-1)	0.235
$\theta_{min} - \theta_{max}$ (°)	3,0-29
Renk	Renksiz

Tablo 6.32 VI türevinin kristalografik verileri (devamı).

Veri Toplama

Difraktometre	Oxford Diffraction Xcalibur CCD
Sıcaklık (K)	293
Kırınım Toplama Yöntemi	w taraması
Kullanılan Işıma / Dalgaboyu (Å)	MoK_{α} / 0,71073
Toplam Yansıma Sayısı	5727
Bağımsız Yansıma Sayısı	3093
Gözlenen Yansıma Sayısı $I > 2\sigma(I)$	3093
R_{int}	0,0216
h, k, l Aralığı	-9<h<9 , -13<k<12 , -14< l <15

Arıtım Değişkenleri

Yansıma/ Sınırlama/ Parametre Sayıları	3093/ 0 / 208
R indisi	R_1=0,0464, wR_2=0,1123
R indisi (tüm yansımalar için)	R_1=0,0715, wR_2=0,1271
GooF (F^2)	1,022
$\Delta\rho_{min}/\Delta\rho_{max}$ e/Å^{-3}	−0,48/ 0,52

Tablo 6.33 VI türevine ait bağ uzunlukları (Å).

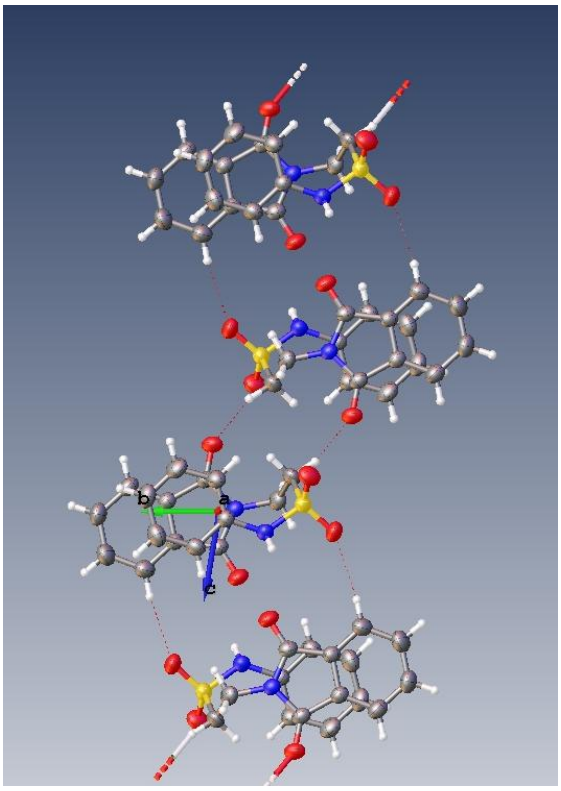
S1	-O1	1,4311	C10	-C11	1,3738			
S1	-O2	1,4240	C11	-C12	1,3898			
S1	-N1	1,6151	C12	-C13	1,3776			
S1	-C7	1,7655	C13	-C14	1,3878			
O3	-C9	1,2052	C14	-C15	1,3686			
O4	-C16	1,2089	C15	-C16	1,4843			
N1	-C6	1,4230	C1	-H1	0,9300			
N2	-C8	1,4525	C2	-H2	0,9300			
N2	-C9	1,3958	C3	-H3	0,9300			
N2	-C16	1,3889	C4	-H4	0,9300			
N1	-H1A	0,8600	C5	-H5	0,9300			
C1	-C6	1,3805	C7	-H7A	0,9700			
C1	-C2	1,3832	C7	-H7B	0,9700			
C2	-C3	1,3636	C8	-H8A	0,9700			
C3	-C4	1,3657	C8	-H8B	0,9700			
C4	-C5	1,3759	C11	-H11	0,9300			
C5	-C6	1,3901	C12	-H12	0,9300			
C7	-C8	1,5278	C13	-H13	0,9300			
C9	-C10	1,4747	C14	-H14	0,9300			
C10	-C15	1,3885						

Tablo 6.34 VI türevine ait bağ açıları (Å).

O1	-S1	-O2	119,09	C10	-C11	-C12	117,23
O1	-S1	-N1	110,45	C11	-C12	-C13	121,16
O1	-S1	-C7	105,70	C12	-C13	-C14	121,47
O2	-S1	-N1	104,57	C13	-C14	-C15	117,15
O2	-S1	-C7	108,67	C10	-C15	-C16	107,55
N1	-S1	-C7	107,97	C14	-C15	-C16	130,77
S1	-N1	-C6	126,07	C10	-C15	-C14	121,68
C8	-N2	-C9	123,81	N2	-C16	-C15	106,28
C8	-N2	-C16	124,43	O4	-C16	-N2	124,16
C9	-N2	-C16	111,67	O4	-C16	-C15	129,55
S1	-N1	-H1A	108,00	C2	-C1	-H1	120,00
C6	-N1	-H1A	108,00	C6	-C1	-H1	120,00
C2	-C1	-C6	119,21	C1	-C2	-H2	119,00
C1	-C2	-C3	121,34	C3	-C2	-H2	119,00
C2	-C3	-C4	119,27	C2	-C3	-H3	120,00
C3	-C4	-C5	120,99	C4	-C3	-H3	120,00
C4	-C5	-C6	119,63	C3	-C4	-H4	120,00
N1	-C6	-C5	117,31	C5	-C4	-H4	120,00
C1	-C6	-C5	119,53	C4	-C5	-H5	120,00
N1	-C6	-C1	123,08	C6	-C5	-H5	120,00
S1	-C7	-C8	116,10	S1	-C7	-H7A	108,00
N2	-C8	-C7	112,97	S1	-C7	-H7B	108,00
O3	-C9	-N2	124,20	C8	-C7	-H7A	108,00
N2	-C9	-C10	105,97	C8	-C7	-H7B	108,00
O3	-C9	-C10	129,83	H7A	-C7	-H7B	107,00
C9	-C10	-C15	108,50	N2	-C8	-H8A	109,00
C11	-C10	-C15	121,31	N2	-C8	-H8B	109,00
C9	-C10	-C11	130,19	C7	-C8	-H8A	109,00
C7	-C8	-H8B	109,00	C13	-C12	-H12	119,00
H8A	-C8	-H8B	108,00	C12	-C13	-H13	119,00
C10	-C11	-H11	121,00	C14	-C13	-H13	119,00
C12	-C11	-H11	121,00	C13	-C14	-H14	121,00
C11	-C12	-H12	119,00	C15	-C14	-H14	121,00

Tablo 6.35 VI türevine ait torsiyon açıları (Å).

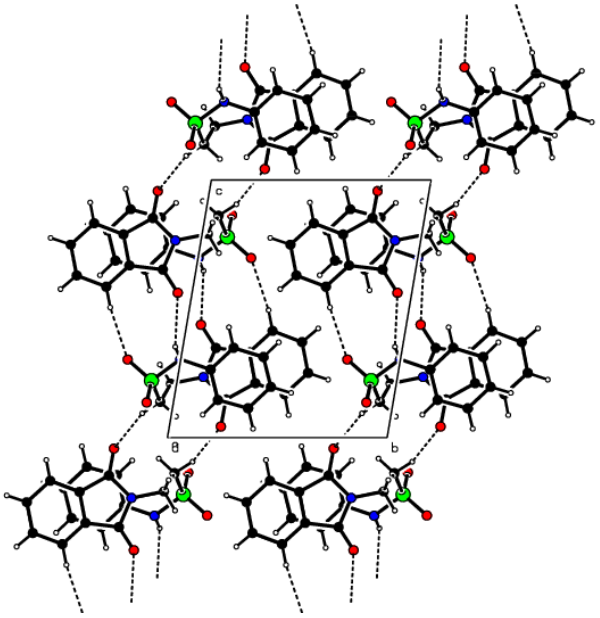
O1	-S1	-N1	-C6	-56,60
O2	-S1	-N1	-C6	174,12
C7	-S1	-N1	-C6	58,53
O1	-S1	-C7	-C8	171,36
O2	-S1	-C7	-C8	-59,74
N1	-S1	-C7	-C8	53,15
S1	-N1	-C6	-C1	9,51
S1	-N1	-C6	-C5	-167,01
C9	-N2	-C8	-C7	-62,97
C16	-N2	-C8	-C7	120,81
C8	-N2	-C9	-O3	1,11
C8	-N2	-C9	-C10	-178,54
C16	-N2	-C9	-O3	177,76
C16	-N2	-C9	-C10	-1,89
C8	-N2	-C16	-O4	-2,55
C8	-N2	-C16	-C15	178,28
C9	-N2	-C16	-O4	-179,18
C9	-N2	-C16	-C15	1,66
C6	-C1	-C2	-C3	-1,34
C2	-C1	-C6	-N1	-174,49
C2	-C1	-C6	-C5	1,96
C1	-C2	-C3	-C4	-0,27
C2	-C3	-C4	-C5	1,25
C3	-C4	-C5	-C6	-0,61
C4	-C5	-C6	-N1	175,64
C4	-C5	-C6	-C1	-1,01
S1	-C7	-C8	-N2	-84,72
O3	-C9	-C10	-C11	2,30
O3	-C9	-C10	-C15	-178,25
N2	-C9	-C10	-C11	-178,08
N2	-C9	-C10	-C15	1,37
C9	-C10	-C11	-C12	179,50
C15	-C10	-C11	-C12	0,12
C9	-C10	-C15	-C14	-179,98
C9	-C10	-C15	-C16	-0,39
C11	-C10	-C15	-C14	-0,47
C11	-C10	-C15	-C16	179,11
C10	-C11	-C12	-C13	0,33
C11	-C12	-C13	-C14	-0,44
C12	-C13	-C14	-C15	0,08
C13	-C14	-C15	-C10	0,37
C13	-C14	-C15	-C16	-179,11
C10	-C15	-C16	-O4	-179,83
C10	-C15	-C16	-N2	-0,73



Şekil 6.35 VI molekülüne ait hidrojen bağları

Tablo 6.36 VI türevine ait hidrojen bağları ve etkileşmeleri (Å,°)

D H A	**D-H**	**H…A**	**D…A**	**D-H…A**
N1 -- H1A ,, O4	0,8600	2,5000	2,9221	111,00 2_675
C1 -- H1 ,, O1	0,9300	2,5200	3,1384	124,00 ,
C7 -- H7A ,, O3	0,9700	2,3300	3,2381	156,00 2_676
C7 -- H7B ,, O3	0,9700	2,5100	3,1371	122,00 ,
C8 -- H8B ,, O4	0,9700	2,5100	2,8961	104,00 ,
C14 -- H14 ,, O2	0,9300	2,4700	3,3763	166,00 2_675



Şekil 6.36 VI bileşiğinin birim hücre içinde a ekseni boyunca sıkı paket çizimi.

BÖLÜM YEDİ
SONUÇLAR

Bu çalışmada N-(2-klorofenil)-2-ftalimido etansülfonamit (I), N-(4-klorofenil)-2-ftalimido etansülfonamit (II), N-(4-klorofenil)-2-ftalimido etansülfonamit (III), *N*-(4-metilfenil)-2-ftalimido etansülfonamit (IV), N-(4-nitrofenil)-2- ftalimido etansülfonamit (V) ve *N*-fenil-2- ftalimido etansülfonamit (VI) kristal yapıları tek kristal X- ışını kırınımı yöntemiyle belirlenmiştir. Kuantum mekaniksel yöntemlerden yarı deneysel PM6 yöntemi kullanılarak optimizasyon yapılmış ve T(N2-C8-C7-S1), T(C8-C7-S1-N1) ve T(C7-S1-N1-C6) torsiyon açısına göre 10°'lik açılarla enerjileri hesaplanmıştır.

Molekül-I C-H…O ve N-H…O molekül içi etkileşime sahiptir. Bunun dışında C7-H7A…O4i ve C7-H7B…O2ii (simetri kodu: (i) –x+1, y-1/2, z+1/2, (ii) x-1,y,z) moleküller arası etkileşime sahiptir. Bu iki etkileşimi birlikte düşünürsek 2 boyutlu polimetrik bir tabaka oluştururlar, bu tabaka ab düzlemine paraleldir. İki moleküller arası etkileşimin oluşturduğu dimerik yapı $R_4^4(18)$ ve $R_5^4(18)$ set graph notasyonu ile gösterilmektedir.

Molekül-II' de önemli moleküller arası etkileşim gözlenmemesine rağmen, N-H…O, C-H…O ve π- π etkileşimi vardır. N1–H1…O2i etkileşimi sentrosimetrik dimer oluşturur. Bu hidrojen bağına ilaveten dimer C1-C6 ile C10-C15 halkası arasındaki π- π etkileşimleri sayesinde stabil kalır. İki halkanın merkezi arasındaki uzaklık 3.8723 (18) Å olarak belirlenmiştir.

Molekül-III C5-H5…O1 hidrojen bağına sahiptir. Buna ilaveten C11-H11…O3 etkileşimi dimerik yapı oluşturur. $R_4^4(30)$ ve $R_2^2(10)$ set graph notasyonları ile bu dimekrik yapı temsil edilir.

Molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları moleküllerde ve kristal yapı konformasyonunda önemli rol oynamaktadır. 3 ana bileşiğin farklı

konformasyonlarını incelemek için, C7-C8 ve S1-C7 bağları etrafındaki torsiyon açılarını kıyalaslanır.

I, II ve III nolu bileşik için S1-C7 bağı etrafındaki konformasyonlar sırasıyla senklinal (-), antiperiplanar (+) ve senklinal (-) dir.

I, II ve III nolu bileşik için C7-C8 bağı etrafındaki konformasyonlar sırasıyla senklinal (-), senklinal (-) ve senklinal (+) dir.

Aromatik sistemler arasındaki bağ uzunlukları ve bağ açıları bileşiklerin konformasyonları farklı olmasına rağmen önemli farklılıklara sahip değildir.

Bu 3 ana bileşik, moleküler yapıları iki aromatik düzlem halka oluşturur, bu halkalar benzen ve izoindol halkalarıdır. 1-2-3 nolu bileşiklerdeki iki halka düzlemleri arasındaki dihedral açılar sırasıyla 62,7 (1) °, 12,50(9) ° ve 8,25 (7) °'dir. Bileşiklerin ilaç aktivitesini düşünürsek I bileşik diğerlerinden daha aktiftir (Akgül ve diğer, 2007). Ayrıca aromatik çiftlerin toksit etkisi aromatik olmayanlara göre daha yüksektir (Pramanik ve diğer, 2014). Bunun yanı sıra I nolu bileşik herhangi bir nörotoksit etkisi göstermemesine rağmen II ve III nolu bileşikler nörotoksit etki göstermiştir.

Moleküllerin konformasyonlarını belirleyen torsiyon açıları T(N2-C8-C7-S1), T(C8-C7-S1-N1) ve T(C7-S1-N1-C6)' dir. Bu sebeple moleküllerin en kararlı konformasyonlarını bulmak için T(N2-C8-C7-S1), T(C8-C7-S1-N1) ve T(C7-S1-N1-C6) torsiyon açıları seçilmiştir.

1. molekül T(N2-C8-C7-S1) torsiyon açısına göre -180 ile + 180 ° arasında 10°'lik açılar ile döndürüldüğünde yaklaşık olarak -60 ° ve +70 ° 'de yerel minimum 0° ' de ise maksimum enerjiye sahip olduğu görülmektedir. T(C8-C7-S1-N1) torsiyon açısına göre -180 ile + 180 ° arasında 10°'lik açılar ile döndürüldüğünde yaklaşık olarak -50° ile +100°'de yerel minimum olduğu 50° 'de maksimum enerjiye ulaştığı görülmektedir. T(C7-S1-N1-C6) torsiyon açısına göre -180 ile + 180

° arasında 10°'lik açılar ile döndürüldüğünde yaklaşık olarak -70 ile + 80 °'de yerel minimum olduğu 40 °'de ise maksimum enerjiye ulaştığı görülmektedir.

1. molekülde T(N2-C8-C7-S1) torsiyon açısı X-ışını sonuçlarında -62,7 (4) °, PM6 yarı deneysel yöntemle optimizasyon sonucunda -61,597 ° elde edilmiştir. T(C8-C7-S1-N1) torsiyon açısı X-ışını sonuçlarında -52,0 (3)°, PM6 yarı deneysel yöntemle optimizasyon sonucunda -44,884 ° elde edilmiştir. T(C7-S1-N1-C6) torsiyon açısı X-ışını sonuçlarında -74,2 (3)°, PM6 yarı deneysel yöntemle optimizasyon sonucunda -72,382 ° elde edilmiştir. İkinci torsiyon açısında T(C8-C7-S1-N1) birinci T(N2-C8-C7-S1) ve üçüncü T(C7-S1-N1-C6) torsiyon açısınındaki uyum görülmemektedir.

2. molekül T(N2-C8-C7-S1) torsiyon açısına göre -180 ile + 180 ° arasında 10°'lik açılar ile döndürüldüğünde yaklaşık olarak -70 ° ve +60 ° 'de yerel minimum 0° ' de ise maksimum enerjiye sahip olduğu görülmektedir. T(C8-C7-S1-N1) torsiyon açısına göre -180 ile + 180 ° arasında 10°'lik açılar ile döndürüldüğünde yaklaşık olarak 70° 'de minimum enerjiye ulaştığı görülmektedir. T(C7-S1-N1-C6) torsiyon açısına göre -180 ile + 180 ° arasında 10°'lik açılar ile döndürüldüğünde yaklaşık olarak -70 ile + 80 °'de yerel minimum olduğu 20 °'de ise maksimum enerjiye ulaştığı görülmektedir.

2. molekülde T(N2-C8-C7-S1) torsiyon açısı X-ışını sonuçlarında -70,9 (3)°, PM6 yarı deneysel yöntemle optimizasyon sonucunda -65,904 ° elde edilmiştir. T(C8-C7-S1-N1) torsiyon açısı X-ışını sonuçlarında -176,8 (2)°, PM6 yarı deneysel yöntemle optimizasyon sonucunda 175,124 ° elde edilmiştir. T(C7-S1-N1-C6) torsiyon açısı X-ışını sonuçlarında 58,2 (3)° , PM6 yarı deneysel yöntemle optimizasyon sonucunda 76,527 ° elde edilmiştir.

3. molekül T(N2-C8-C7-S1) torsiyon açısına göre -180 ile + 180 ° arasında 10°'lik açılar ile döndürüldüğünde yaklaşık olarak -70 ° ve +100 ° 'de yerel minimum 0° ' de ise maksimum enerjiye sahip olduğu görülmektedir. T(C8-C7-S1-N1) torsiyon açısına göre -180 ile + 180 ° arasında 10°'lik açılar ile

döndürüldüğünde yaklaşık olarak -70 ° ve +90 ° ‘de yerel maksimum 10° ‘ de ise minimum enerjiye sahip olduğu görülmektedir. T(C7-S1-N1-C6) torsiyon açısına göre -180 ile + 180 ° arasında 10°’lik açılar ile döndürüldüğünde yaklaşık olarak -80 ile + 90 °’de yerel minimum olduğu 10 °’de ise maksimum enerjiye ulaştığı görülmektedir.

3. molekülde T(N2-C8-C7-S1) torsiyon açısı X-ışını sonuçlarında 64,7 (2)°, PM6 yarı deneysel yöntemle optimizasyon sonucunda 100,637 ° elde edilmiştir. T(C8-C7-S1-N1) torsiyon açısı X-ışını sonuçlarında -70,20 (18) °, PM6 yarı deneysel yöntemle optimizasyon sonucunda -67,810 ° elde edilmiştir. T(C7-S1-N1-C6) torsiyon açısı X-ışını sonuçlarında -55,98 (19)°, PM6 yarı deneysel yöntemle optimizasyon sonucunda -79,154 ° elde edilmiştir.

C16-O4 bağ uzunluğu sırasıyla I, II, III, IV, V ve VI nolu bileşikler için, 1,201(4), 1,215 (2) 1,215 (2), 1,208(3), 1,202(3) ve 1,2089(3) Å olarak elde edilmiştir. Sonuçlar kendi içerisinde gayet uyumlu olduğu gibi literatürle de gayet uyumludur. Daha önceki çalışmalarda Rosien 1,2063 (15) Å, Christoffer Hamark 1,210 (3) Å, Namık Özdemir 1,203 Å değerlerini elde etmiştir.

S1-O1 uzunluğu sırasıyla I, II, III, IV, V ve VI nolu bileşikler için, 1,424(3), 1,4214 (18), 1,4274 (16), 1,429(2) , 1,4311 (2) Å olarak elde edilmiş ve literatürle kıyaslandığında literatürle de uyum içinde olduğu görülmüştür (Vadim, 1,443(2)° Å).

O1-S1-O2 bağ açısı I, II, III, IV, V ve VI nolu bileşikler için 119,32 (15)°, 118,61 (11)°, 119,73 (10) °, 118,31(16)° , 119,91(10), 119,09(3)° olarak elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar gerek birbirleri arasında gerekse literatürle uyum içerisindedir (Grame, 119,49(12) ° , Mohammad 119,79 (10) °).

KAYNAKLAR

Agilent Technologies. (2014). *CrysAlis Pro software system, version 1.171.37.31* Agilent Technologies UK Ltd, Oxford, UK,

Akgul, O., Kilic, F. S., Erol, K. ve Pabuçcuoğlu, V. (2007), Synthesis and Anticonvulsant activity of some N-Phenyl-2-phtalimidoethanesulfonamide derivatives *Archiv der Pharmazie – Chemistry in Life Sciences. 340*, 656–660.

Altınkulp, D. (2006). *Diokso (2,2-(1,2-Fenilenbis (Nitrilometilodin)) Bis-(Metoksi) Fenelot) (2-)-N,N,N,O,O) Uranyum Ve 4-(2,4,6 Trimetoksi Benziliden)-2-Feniloksazol -5-On bileşiklerinin yapı analizi.* Dokuz Eylül Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi, İzmir.

Aygün, M. (1997). *Tek kristal x-ışını kırınımı yöntemiyle C12H10N4O4S, C16H18ClO2PS ve C17H15ClO3 moleküllerinin kristal yapı çözümü*. On Dokuz Mayıs Üniversitesi Doktora Tezi, Samsun.

Azaroff, V. L. (1969). *Elements of x-ray crystallography*. New York: Mc Graw- Hill Company.

Banba, S., Yoshikawa, Y. ve Katsuta, H. (2013). Journal Structure-activity relationships of positional isomers in aromatic heterocyclic carboxamide fungicides *Pesticide Science Society of Japan*, *38*, 91–95.

Bernstein, J., Davis, R. E., Shimoni, L. ve Chang, N.-L. (1995). Patterns in hydrogen bonding: Functionality and graph set analysis in crystals, *Angewandte Chemie International Edition, 34*, 1555–1573.

Çelik, M.A. (1999). *Kuantum mekaniksel ve yarı ampirik yöntemlerle Aminopolienlerin geometrik ve elektronik yapılarının belirlenmesi.* Yıldız Teknik Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.

Dhalluin, C., Ross, A., Leuthold, L.-A., Foser, S., Gsell, B., Muller, F. ve Senn, H. (2005). Structural and biophysical characterization of the 40 kDa PEG-interferon-α2a and its individual positional isomers. *Bioconjugate Chemistry, 16*, 504–517.

Dolomanov, O. V., Bourhis, L. J., Gildea, R. J., Howard, J. A. K. Puschmann, H. (2009). Olex2: A complete structure solution, refinement and analysis program. *Journal Applied Crysallograppy, 42*, 339–341.

Ertuğrul, A. (2004). *X-ışınları ders notları*, Pamukkale Üniversitesi, Denizli.

Farrugia, L. J. (1997). Ortep3 for Windows. *Journal of Applied Crystallography*, *30*, 565.

Farrugia, L. J. (1999). WinGX suitefor small-molecule single-crystal. *Journal of Applied Crystallography*, *32* (4), 837–838.

Fan, G ve Yan, D. (2014). *Science Report 4*, 4933,1–8.

Gaussian Inc (2004). *Gaussian 03-Revision C.02*. Wallingford CT, USA.

Giacovazzo, C. (Ed.) (1995). *Fundamentals of crystallography* (2nd Ed.). Oxford : International Union of Crystallography Oxford University Press.

Gupta, R. C., Win, T. ve Bittner, S. (2005). Pharmacokinetics of oral taurine in healthy volunteers *Current Medical Chemistry 12*, 2021–2039.

Güneş, B. (2015). *Kristalografi ders notları*. 20 Haziran 2015, http://www.bilalgunes.com

Hamark, C., Landström, J., Eriksson, L. ve Widmalm, G. (2010). Ethyl 3,6-di-*O*-benzyl-2-deoxy-*N*-phthalimido-1-thio-β-d-glucopyranoside. *Acta Crystallography Section E Structure Report, E66*, o3250–o3251

Hatipoğlu, A. (1998). *Kuantum mekaniksel ve yapı enerji hesaplamaları.* Yıldız Teknik Üniversitesi Doktora Tezi, İstanbul.

Karabıyık, E. (2005). *'3,9-Dimetil-1,11-Difenil-4,8-Diaza-Undekan1,11-Dion Dihidrat schiff baz ligandının kristal yapısının ve moleküler şekillenim özelliklerinin Ab-İnito yöntemiyle belirlenmesi.* Balıkesir Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir.

Karle, J. ve Hauptman, H. (1950). The phases and magnitudes of the structure factors. *Acta Crystallographica, 3* (3), 181-187.

Karle, J. ve Hauptman, H. A. (1956). A theory of phase determination for the four types of non-centrosymmetric space groups 1P222, 2P22, 3P12, 3P22. *Acta Crystallographica, 9* (8), 635-651.

Karle, J. ve Karle, I. L. (1963). An application of a new phase determination procedure to the structure of cyclo(hexaglycyl)demihydrate. *Acta Crystallographica, 16* (10), 969-975.

Karle, J. ve Karle, I. L. (1964). An application of the symbolic addition method to the structure of L-arginine dihydrate. *Acta Crystallographica, 17* (7), 835-841.

Kaynak, F.B. (2003). *Bazı organik kristallerin moleküller yapılarının ve moleküler özelliklerinin x-Işınları kırınımı ve kuantum mekaniksel hesaplama yöntemleriyle incelenmesi.* Hacettepe Üniversitesi Doktora Tezi, Ankara.

Kohn, W. ve Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review, 140* (4A), A1133-A1138.

Kolsuz, N. (2004). *Atom molekül fiziği ders notları*: Pamukkale Üniversitesi, Denizli.

Krygowski, T. M. (1993). Crystallographic studies of inter- and intramolecular interactions reflected in aromatic character of .pi.-electron systems. *Journal Chemical Information and Modelling Science, 33*, 70–78.

Kuzucu, V. (2004). *Katıhal fiziği ders notları*. Pamukkale Üniversitesi: Denizli

Liao, X., Gautam, M., Grill, A. ve Zhu, H. J. (2010). Effect of position isomerism on the formation and physicochemical properties of pharmaceutical co-crystals *Journal Pharmacy Science, 99*, 246–254.

Müller, P., Herbst-Irmer, R., Spek, A. L., Schneider, T. R. ve Sawaya, M. R. (2006). *Crystal Structure Refinement, A Crystallographer's Guide to SHELXL*. Oxford University Press.

Özdemir,N., Dinçer,M., Kahveci,B., Ağar,E. ve Şaşmaz,S. (2003). 4- (m-Chlorobenzylamino) -3-phenyl- 4,5- dihydro- 1H- 1,2,4 –triazol-5-one, *Acta Crystallographica Section E Structure Reports, 59*, 8, 7

Özyetiş, A. (2005**).** *X-Işınları toz difraksiyon metod ile bazı organik bileşiklerin kristal yapılarının incelenmesi.* Erciyes Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi, Kayseri.

Park, S., Anderson, C., Loeber, R., Seetharaman, M., Jones, R. ve Tretyakova, N. (2005), *Journal American Chemistry Society, 127* (41), 14355–14365

Pramanik, S. ve Roy, K. (2014). Predictive modeling of chemical toxicity towards Pseudokirchneriella subcapitata using regression and classification based approaches. *Ecotoxicology Environment Saf, 101*, 184–190.

Rosien, J,R,, Seichter, W. ve Mazik, M. (2013). 2,2′,2′′-[(2,4,6-Trimethoxybenzene-1,3,5-triyl)tris(methylene)]tris(isoindole-1,3-dione), *Acta Crystallography Section E Structure Report, E69*, o680

Rebek, J. (2005), Simultaneous encapsulation molecules held at close range. *Angewandte Chemie International Edition.* 44, 2068–2078.

Sevinçek, R. (2006). *Bazı azlakton türevlerinin biçimlenimsel ve kristalografik İncelemeleri.* Dokuz Eylül Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi, İzmir.

Sevinçek, R. (2012). *Bazı oksazolon türevlerinin yapısal ve fotofiziksel özelliklerinin incelenmesi.* Dokuz Eylül Üniversitesi Doktora Tezi, İzmir.

Sheldrick, G. M. (1990). Phase annealing in SHELX-90: Direct methods for larger structures. *Acta Crystallographica A*, *46* (6), 467-473.

Sheldrick, G. M. (2008). A short history of SHELX. *Acta Crystallographica A* 64(1), 12-122.

Slater, J. C. (1975). Comparison of TFD and X-ray methods for molecules and solids. *International Journal of Quantum Chemistry: Quantum Chemistry Symposium, 9*,7-21.

Slater, J. C. (1951). A simplification of the Hartree-Fock method. *Physical Review, 81* (3), 385-390.

Somalı, Ş. (2006). *Nümerik analiz ders notları*. Dokuz Eylül Üniversitesi Matematik Bölümü, İzmir.

Spek, A. L. (1990). PLATON, An integrated tool for the analysis of the results of a single crystal structure determination. *Acta Crystallographica A, 46,* C34.

Türtekin, S. (2000). *Metoprolol Tartarat'ın X-Işınları kırınımı ile kristal yapısının incelenmesi ve böbrek taşlarının nitel analizi.* Erciyes Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi, Kayseri.

Yadav, N., Malhotra, M., Monga, V., Sharma, S., Jain, J., Samad, A ve diğer. (2012). Synthesis, characterization, and pharmacological evaluation of new Gaba analogs as potent anticonvulsant agents. *Medicinal Chemistry Research, 21*, 2208–2216.

Yılmaz, S. (1997). *X-ışını difraksiyonu ile C20H19O7N'nin kristal yapısının araştırılması*. Erciyes Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi, Kayseri.

Zhang, J. P., Huang, X. C. ve Chen, X. M. (2009). Supramolecular isomerism in coordination polymers. *Chemistry Society. Review, 38*, 2385–2396.