

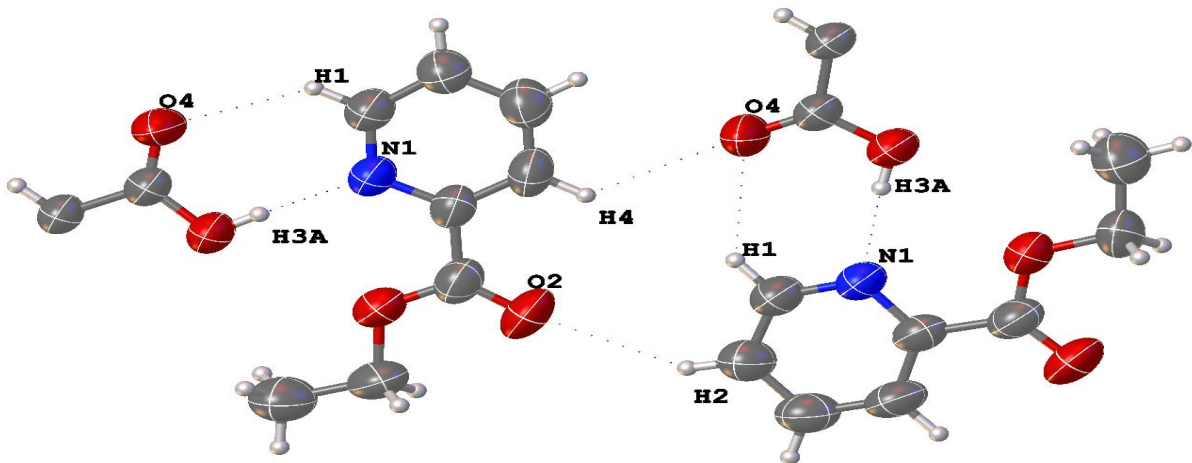
‘Etil Picolinat Fümarik Asit‘ Bileşiminin XRD Yöntemi ile Kristal Yapısının Aydınlatılması ve Hirshfeld Yüzey Analizi Çalışması

Pınar Kasapoğlu^{1*}, Emine Berrin Poyraz¹ ve Necmi Dege¹

¹Fizik Bölümü, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Türkiye

*pinar.uzunkaya@icloud.com

Özet – Başlıkta görülen ‘Etil Picolinat Fümarik Asit ‘ ($C_{10}H_{11}NO_4$) bileşiminin, kristalografik ve tasarım yapısı X-ışınları tek kristal kırma yöntemi amaçlanmıştır. Kristalografi ile yapılan incelemelerde, molekülün üç boyutlu olarak dizilimi incelendi. Teorik olarak Hirshfeld yüzey analizi yapıldı. Hirshfeld yüzey analizi, iki boyutlu parmak izi grafikleri, moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyleri ve kristallerde bulunan etkileşimleri analiz etmek için kullanıldı. Bilgisayar ve kristalografide kullanılan yazılımlar ile yapılan hesaplamalar sonucunda, $C_{10}H_{11}NO_4$ bileşiminin kristal yapısının monoklinik $P2_1/c$ uzay grubunda kristallendiği belirlenmiş ve birim hücre örgü parametreleri $a=9.4090(16)$ Å , $b=13.9343(15)$ Å , $c=8.2977(16)$ Å ve $\alpha=\gamma=90^\circ$ ve $\beta=103.633^\circ(15)$ olduğu görülmüştür. Hücre başına düşen molekül sayısı 4’tür. Molekül yapısındaki atomlar arası uzaklıklar, bağ açıları ve moleküldeki halkalar arası torsiyon açıları belirlenip bu değerler tablolar halinde verilmiştir. Bunlara ilave olarak bileşimin kristal örgüsündeki moleküllerin paketlenmesinin doğasını anlamak ve moleküller arasındaki önemli etkileşimleri belirleyebilmek için Crystal Explorer17.5 programı kullanılarak Hirshfeld yüzey analizi yapıp molekülün yüzey şekilleri belirlenip çizilmiştir. Daha sonrasında moleküler içi ve moleküler arası etkileşimler görüntülenerek parmak izi haritaları elde edilmiş ve Ortep şekli, XRD tablosu belirtilmiştir. Kristallere ait tek kristal kırınım verileri Olex2 paket programı ile analiz edilmiştir. Moleküller arası etkileşim bölgeleri ve paket yapısını oluşturan etkileşim oranları belirlenerek şekillerle gösterilip açıklanmıştır.



Anahtar Kelimeler – Kristalografi, Hirshfeld, SCXRD, H-bonds, Monoklinik, Kristal Paket

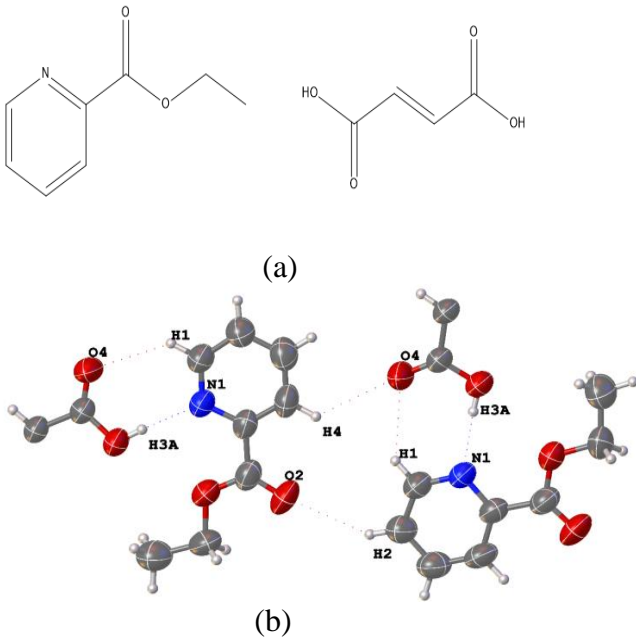
1. GİRİŞ

Tek Kristal X-ışınları kırınımından elde edilen veriler Tek Kristal Yapı Çözüm programları kullanılarak kristal

yapı aydınlatılmaya çalışılır. Bu işlem için kullanılan çok çeşitli ve birçok alternatifi olan yazılımlar mevcuttur. Ayrıca bu yazılımların bir kısmını içinde bulunduran arayüz yazılımları vardır.

Arayüz programlarından WinGx ve OLEX2'den söz edebiliriz. OLEX2[1] ve WinGX[2] arayüz programları birbirinin alternatifi olan programlardır. Birini diğerine tercih edemeyeceğimiz ayrıcalıkları olan bu iki programı aynı anda aynı dosyalar üzerinde işlem yapacak şekilde kullanmamız mümkündür. Molekül yapımızda hidrojen atomu dışındaki bütün atomların doğru olarak yerleştirildiğinden emin olunduktan sonra hidrojen atomlarının yerlerinin belirlenmesi sağlanır. Hidrojen atomlarının yerleştirilmesini OLEX2 programı çok pratik olarak yapmaktadır.[1]

Yapılan bu çalışmada 'Etil Picolinat Fumarik Asit' ($C_{10}H_{11}NO_4$) bileşiğinden elde edilen tek kristalin yapısı aydınlatılıp Crystal Explorer programı kullanılarak [3], Hirshfeld analizi yapıldı[4]. $C_{10}H_{11}NO_4$ tek kristalinin açık kimyasal formülü Şekil 1a'da ve Ortep2 programı ile çizilen Şekli 1b'de görülmektedir.

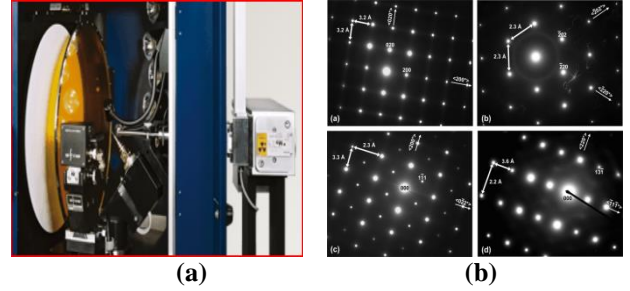


Şekil 1- (a) Molekülün açık kimyasal formülü, (b) Molekülün Ortep şekli

II. MATERYAL VE YÖNTEM

Kristallere ait tek kristal kırınım verileri Olex2-2021 paket programı ile analiz edilmiş ve Crystal Explorer programını kullanarak tüm görüntüyü Hirshfeld yüzeyleri belirlenerek kristal örgü incelenmiş, birim içi ve birimler arası etkileşimler görüntülenerek parmak izi haritaları elde edilmiştir. Ortep şekli, XRD tablosu belirtilmiştir. Şekil 2a'da görülmekte olan STOE IPDS Kırınım metresi kullanılarak, bileşikden elde edilen üzerinden Tek

kristalden saçılan X-Işınlının kırınımı sonucu Görüntü Plakası (IP) üzerinde oluşan kırınım deseni Şekil 2b' de görülmektedir.[5]



Şekil2-(a)STOE IPDS Kırınım metresi

(b) Görüntü Plakası (IP) üzerinde oluşan kırınım deseni

Kristalografi ile yapılan incelemelerde, molekülün üç boyutlu olarak dizilimi incelenmiştir. Crystal Explorer programı ile Hirshfeld yüzey analizi, iki boyutlu parmak izi grafikleri örgü etkileşimlerini analiz etmek için kullanıldı. Kristal örgü enerjileri hesaplandı. Molekül içindeki atomların konum ve bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları hesaplandı.[3],[4]

A. TEK KRISTAL KIRINIM YÖNTEMİ İLE ELDE EDİLEN SONUÇLAR

Renksiz prizma şeklindeki tek kristal numunenin X-Işın kırınım analizinden elde edilen verilere göre kristal sisteminin monoklinik olduğu ve uzay grubunun da $P2_1/c$ olduğu saptanmıştır.

B. Şekil ve Tablolar

Kristalografik Tablo

Tablo 1- Molekülün kristalografik değeri.

• Temperature/K	296
• Crystal system	Monoklinik
• Space group	$P2_1/c$
• a/Å	9.4090(16)
• b/Å	13.9343(15)
• c/Å	8.2977(16)
• $\alpha/^\circ$	90
• $\beta/^\circ$	103.633(15)
• $\gamma/^\circ$	90
• Volume/Å ³	1057.24
• Z	4
• $\rho_{\text{calc}}/\text{cm}^3$	1.314
• μ/mm^{-1}	0.103
• Crystal size/mm ³	0.670 x 0.577 x 0.440
• Radiation	Mo K α ($\lambda = 0.71073$)
• 2 θ range for data collection/ $^\circ$	4.46 - 51.8
• Index ranges	-11 \leq h \leq 11, -16 \leq k \leq 17, -8 \leq l \leq 10

Kristalografik tablosunu incelediğimizde yapımızın Monoklinik kristal sisteminde, $P2_1/c$ uzay grubunda olduğunu belirledik. Birim hücre örgü parametreleri olan a , b , c , α , β , γ 'yı tain ettik. Hücre başına düşen molekül sayısı 4 'tür. Molekülümüzün boyutlar $0.670 \times 0.577 \times 0.440 \text{ nm}^3$ tür. Bu X-ışın analizinde Molibden K_alfa kullanılmıştır.

Tablo 2- Hydrogen-bond geometry (Å, °)

$D-H \cdots A$	$D-H$	$H \cdots A$	$D \cdots A$	$D-H \cdots A$
$O3-H3A \cdots N1^i$	0.82	1.89	2.705 (3)	176.9
$C1-H1 \cdots O4^{ii}$	0.93	2.54	3.242 (4)	132.2
$C2-H2 \cdots O2^{iii}$	0.93	2.59	3.370 (4)	141.6
$C4-H4 \cdots O4^{iv}$	0.93	2.66	3.276 (4)	124.6

Symmetry codes: (i) $x, -y+1/2, z-1/2$; (ii) $x, -y+1/2, z+1/2$; (iii) $-x+1, y+1/2, -z+3/2$; (iv) $-x+1, -y, -z+1$.

Tablo 3: Molekül İçindeki Atomların Konum Ve Bağ Uzunlukları

Atom	Atom	Length h/Å	Atom	Atom	Length/Å
O3	C9	1.306(3)	C11	C9	1.469(5)
N1	C10	1.330(4)	C6	C5	1.495(4)
N1	C5	1.337(3)	C10	C2	1.378(4)
O1	C6	1.320(4)	C5	C4	1.383(4)
O1	C7	1.453(4)	C2	C3	1.356(4)
O4	C9	1.193(4)	C7	C8	1.477(5)
O2	C6	1.198(4)	C3	C4	1.374(5)
C11	C11 ¹	1.290(7)			

Bağ uzunluğu tablosuna baktığımızda en kısa bağ $O4-C9$ ve $O2-C6$ arasındadır ve görüldüğü gibi bu bağlar kimyasal çift bağlardır.

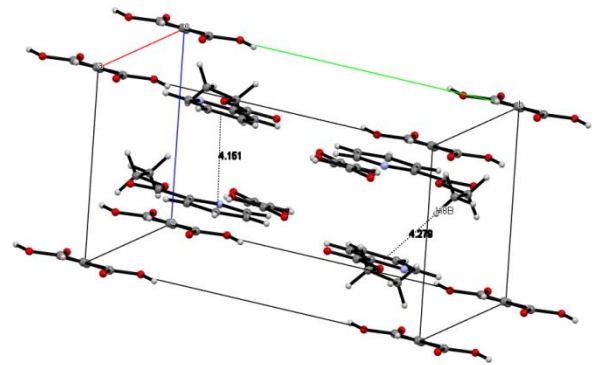
Tablo 4: Molekül İçindeki Bağ Açıları

Bağ Açısı Tablosu							
Atom	Atom	Atom	Angle /°	Atom	Atom	Atom	Angle /°
C5	N1	C10	116.6(3)	C4	C5	C6	119.4(3)
C7	O1	C6	116.6(2)	C3	C2	C10	118.6(3)
O2	C6	O1	124.0(3)	C8	C7	O1	107.7(3)
C5	C6	O1	112.5(3)	C4	C3	C2	118.8(3)
C5	C6	O2	123.5(3)	C3	C4	C5	119.4(3)
C2	C10	N1	124.2(3)	O4	C9	O3	124.0(3)
C6	C5	N1	118.1(3)	C11	C9	O3	113.7(3)
C4	C5	N1	122.5(3)	C11	C9	O4	122.2(3)

Tablo 5: Molekül İçi Torsion Bağ Uzunluğu

A	B	C	D	Angle e/°	A	B	C	D	Angle e/°
O3	C9	C11	C11 ¹	10.5(5)	O4	C9	C11	C11 ¹	167.6(5)
N1	C10	C2	C3	-1.1(5)	O2	C6	C5	C4	0.7(5)
N1	C5	C6	O1	-0.9(4)	C6	C5	C4	C3	179.5(4)
N1	C5	C6	O2	180.0(4)	C10	C2	C3	C4	-0.2(5)
N1	C5	C4	C3	0.2(5)	C5	C4	C3	C2	0.6(5)
O1	C6	C5	C4	179.8(3)					

Molekülün torsiyon açlarına baktığımızda molekülün düzlemsel olmadığı görülmektedir. Tablodan da görüldüğü gibi burulmaların çok olduğu yerler $O1-O6-C5-C4$ ve $C6-C5-C4-C3$ atomları arasındadır.



Şekil 3- Kristalin Paket Yapısı

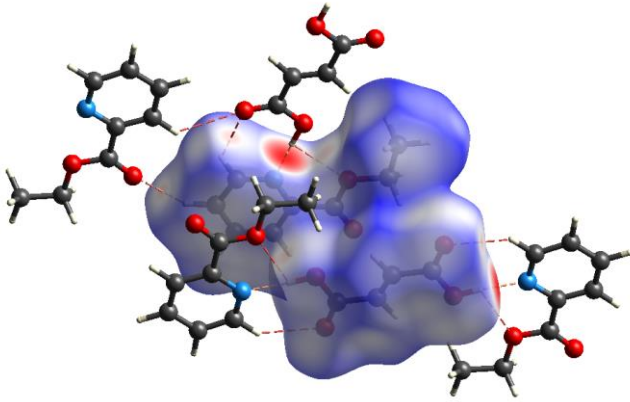
Kristalin paket yapısı incelediğimizde ;

4.161 Å büyüklüğünde piridin halkaları arasında zayıf $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri mevcuttur. Yine zayıf $C-H \cdots \pi$ etkileşimleri piridin halkası ile H_8 atomu arasında mevcuttur. Kristal paket yapının

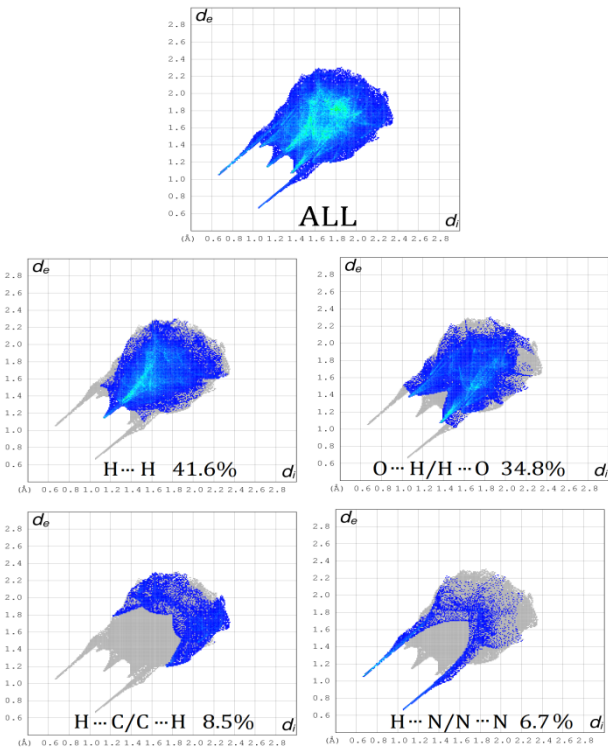
oluşmasında etkin rol oynayan etkileşimler hidrojen bağlarıdır.

Hirshfeld Yüzey Analiz;

Kristal yapıda bulunan moleküller arası etkileşimler, Crystal Explorer17.5 programı kullanılarak hesaplanmış ve Şekil 4'de bu etkileşimler görselleştirilmiştir. Şekilde görülen kırmızı renkli bölgeler moleküllerin hidrojen bağı yaptığı bölgeleri göstermektedir.



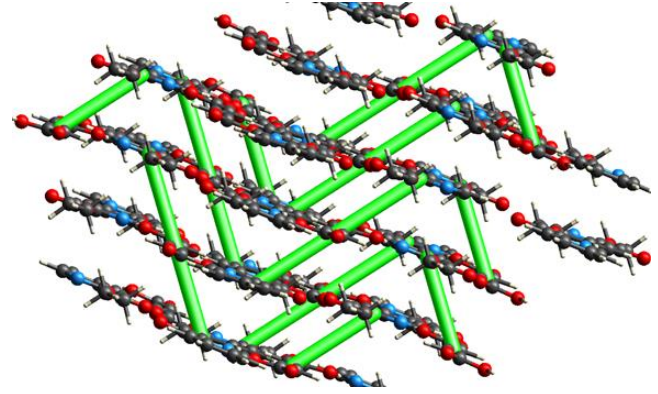
Şekil 4- -0,7064-1,1893 aralığında maviden kırmızıya yüzey belirlenmiştir.



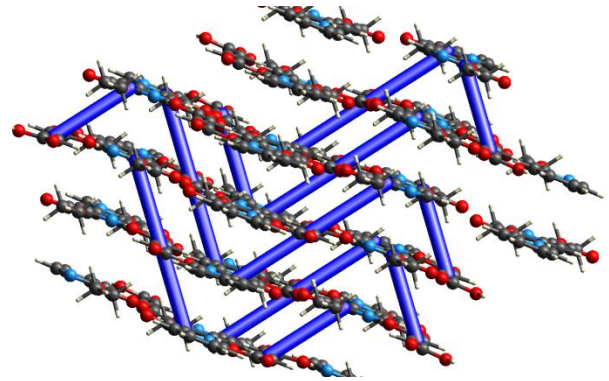
Şekil 5- Parmak İzi Grafikleri

Parmak izi grafiklerinde de görüldüğü üzere atom-atom etkileşmelerinden H-H etkileşmelerinin

%41.6 oranla en çok etkileşime sebep olduğu görülmektedir. Bunu %34,8 oranla O-H/H-O etkileşmeleri izlemektedir. Yine H-C/C-H ve H-N /N-H etkileşmeleri sırası ile %8.5 ve %6.7 oranla toplam etkileşmelere katkıda bulunmuştur.



Şekil 6- Dispersiyon enerjisini



Şekil 7- Toplam enerji

Etkileşim enerjileri B3LYP-6311G kuantum teorisi kullanılarak Kristal Exploer programı yardımı ile hesaplanmıştır. Bir kristalde toplam moleküller arası etkileşim enerjisi ; elektrostatik enerji (columb enerjisi) , polarizasyonn enerjisi, dispersiyon enerjisi ve exchange enerjisinden oluşmaktadır. Enerjilere eş değer silindirler enerji güçlerinin yönelimleri doğrultusunda görselleştirilmiştir.[6]

Yeşil renkli silindirler dispersiyon enerjisini temsil etmektedir.

Mavi silindirler toplam enerjiyi göstermektedir. Buradan da anlaşılacağı gibi kristal yapıda dispersiyon enerjisi etkili olmuştur.[7]

Tablo 6: Enerji Değerleri

Interaction Energies (kJ/mol)

R is the distance between molecular centroids (mean atomic position) in Å.

Total energies, only reported for two benchmarked energy models, are the sum of the four energy components, scaled appropriately (see the scale factor table below)

	N	Symop	R	Electron Density	E_ele	E_pol	E_dis	E_rep	E_tot
	2	-	4.69	HF/3-21G	-4.7	-1.0	-17.6	5.3	-17.0
	0			B3LYP/6-31G(d,p)	-4.1	-1.0	-17.6	7.1	-16.1

Interaction Energies Grouped by Electron Density (kJ/mol)

R is the distance between molecular centers of mass (Å).

Total energies, only reported for two benchmarked energy models, are the sum of the four energy components, scaled appropriately (see the scale factor table below)

[HF/3-21G]

	N	Symop	R	E_ele	E_pol	E_dis	E_rep	E_tot
	2	-	4.69	-4.7	-1.0	-17.6	5.3	-17.0

[B3LYP/6-31G(d,p)]

	N	Symop	R	E_ele	E_pol	E_dis	E_rep	E_tot
	0	-	4.69	-4.1	-1.0	-17.6	7.1	-16.1

Scale factors for benchmarked energy models
See Mackenzie et al. IUCrJ (2017)

Energy Model	k_ele	k_pol	k_disp	k_rep
CE-HF ... HF/3-21G electron densities	1.019	0.651	0.901	0.811
CE-B3LYP ... B3LYP/6-31G(d,p) electron densities	1.057	0.740	0.871	0.618

Buradan da görüldüğü gibi dispersiyon enerjisi -17,6 kJ/mol olarak tain edilmiştir.

III. BULGULAR

4.161 Å büyüklüğünde piridin halkaları arasında $\pi\cdots\pi$ etkileşimleri mevcuttur. Kristal paket yapının oluşmasında etkin rolü hidrojen bağları oynamaktadır. Parmak izi grafiklerinde de görüldüğü üzere atom-atom etkileşmelerinden H-H etkileşmelerinin %41.6 oranla en çok etkileşime sebep olduğu görülmektedir. Molekülün torsiyon açılarına baktığımızda molekülün düzlemsel olmadığı görülmektedir. Tablodan da görüldüğü gibi burulmaların çok olduğu atomlar O₁-O₆-C₅-C₄ ve C₆-C₅-C₄-C₃ atomları arasındadır. Bağ uzunluğu tablosuna baktığımızda en kısa bağ O₄-C₉ ve O₂-C₆ arasındadır ve görüldüğü gibi bu bağlar kimyasal çift bağlardır.

IV. TARTIŞMA

Bir kristalde toplam moleküller arası etkileşim enerjisi ; elektrostatik enerji (columb enerjisi) , polarizasyon enerjisi, dispersiyon enerjisi ve

exchange enerjisinden oluşmaktadır. Enerjilere eş değer silindirler enerji güçlerinin yönelimleri doğrultusunda görselleştirilmiştir.

Yeşil renkli silindirler dispersiyon enerjisini temsil etmektedir.

Mavi silindirler toplam enerjisi göstermektedir. Buradan anlaşılacağı gibi kristal yapıda dispersiyon enerjisi etkili olmuştur VE dispersiyon enerjisi -17,6 kJ/mol olarak tain edilmiştir.

V. SONUÇLAR

‘Etil Picolinat Fumarik Asit’ (C₁₀H₁₁NO₄) bileşiğinin deneysel olarak tek kristal X-ışınları kırınım testi kullanılarak bileşiğin kristal ve moleküler yapısı çözüldü ve teorik olarak Hirshfeld yüzey analizi yapıldı. 4.161 angstrom büyüklüğünde piridin halkaları arasında zayıf $\pi\cdots\pi$ etkileşimleri mevcuttur. Yine zayıf C-H... π etkileşimleri piridin halkası ile H8 atomu arasında mevcut olduğu gözlemlenmiştir. Bu etkileşimler tablolarda ve şekillerle açıklanarak ifade edildi.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Ondokuz Mayıs Üniversitesi projesi OMU-BAP tarafından PYO.FEN.1904.20.003. kodlu proje ile desteklenmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Dolomanov, O. V., Bourhis, L. J., Gildea, R. J., Howard, J. A. K. & Puschmann, H. (2009). *J. Appl. Cryst.* 42, 339–341.
- [2] Farrugia, L. J. (2012). *J. Appl. Cryst.* 45, 849–854.
- [3] Turner, M. J., MacKinnon, J. J., Wolff, S. K., Grimwood, D. J., Spackman, P. R., Jayatilaka, D. & Spackman, M. A. (2017). *CrystalExplorer 17.5*. The University of Western Australia. <http://hirshfeldsurface.net>.
- [4] Westrip, S. P. (2010). *J. Appl. Cryst.* 43, 920-925.
- [5] Stoe & Cie. (2002). X-AREA and X-RED32. Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Germany.
- [6] Wu, Q., Xiao, J.-C., Zhou, C., Sun, J.-R., Huang, M.-F., Xu, X., Li, T. & Tian, H. (2020). *Crystals*, 10, 334–348.
- [7] A. Daina, V. Zoete, Chem Med Chem 11 (2016) 1117-1121.