

TC
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

PIRİMİDİN VE SİKLOBÜTAN İÇEREN BAZI ORGANİK BİLEŞİKLERİN
KRİSTAL, MOLEKÜLER VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN
DENEYSEL VE KUANTUM KİMYASAL HESAPLAMA METODLARI İLE
İNCELENMESİ

ERSİN İNKAYA

FİZİK ANABİLİM DALI

SAMSUN

2017

Her hakkı saklıdır.

TEZ ONAYI

Ersin İNKAYA tarafından hazırlanan PİRİMİDİN VE SİKLOBÜTAN İÇEREN BAZI ORGANİK BİLEŞİKLERİN KRİSTAL, MOLEKÜLER VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN DENEYSEL VE KUANTUM KİMYASAL HESAPLAMA METODLARI İLE İNCELENMESİ adlı tez çalışması 01/12/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda **Doktora Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Danışman Prof. Dr. Muharrem DİNÇER

Fizik Anabilim Dalı

Jüri Üyeleri

Başkan Prof. Dr. Muharrem DİNÇER
Fizik Anabilim Dalı

Üye Prof. Dr. Cem Cüneyt ERSANLI
Fizik Anabilim Dalı

Üye Doç Dr. Erbil AĞAR
Kimya Anabilim Dalı

Üye Yrd. Doç. Dr. Necmi DEGE
Fizik Anabilim Dalı

Üye Yrd. Doç. Dr. Serpil ERYIMAZ
Fizik Anabilim Dalı

Yukarıdaki sonucu onaylarım. .../.../2017

.....

Prof. Dr. Bahtiyar ÖZTÜRK

Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez içindeki bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, bilgilerin üretilmesi aşamasında bilimsel etiğe uygun davrandığımı, yararlandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim.

07/12/2017

Ersin İNKAYA

ÖZET

Doktora Tezi

PİRİMİDİN VE SİKLOBÜTAN İÇEREN BAZI ORGANİK BİLEŞİKLERİN KRİSTAL, MOLEKÜLER VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN DENEYSEL VE KUANTUM KİMYASAL HESAPLAMA METODLARI İLE İNCELENMESİ

Ersin İNKAYA

Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Muharrem DİNÇER

Bu tez çalışmasında, dört adet pirimidin ve dört adet siklobütan grupları içeren toplam sekiz adet kristal deneysel, teorik ve spektroskopik (FT-IR ve ^{13}C - ^1H -NMR) olarak incelenmiş ve sunulmuştur. Kristallerden siklobütan türevleri olanlar Fırat Üniversitesi Kimya Laboratuvarında, pirimidin türevleri içeren kristaller Erciyes Üniversitesi Kimya Laboratuvarında sentezlenmiştir. Sentezlenen kristallerin X-ışını kırınımı dataları Ondokuz Mayıs Üniversitesi X-ışını Laboratuvarında toplanmıştır. Toplanan datalar kişisel bilgisayarda gerekli programlar vasıtasıyla çözülmüştür. Kristallerin deneysel FT-IR ve NMR spektrumları sentezlendiği laboratuvarlarda çekilmiştir. X-ışını ile kristal yapısı aydınlatılan moleküllerin hesaplama programı vasıtasıyla teorik olarak moleküler yapısı hesaplatılmıştır. Benzer şekilde teorik olarak FT-IR ve NMR spektroskopik spektrumları bulunmuştur. Ayrıca HOMO-LUMO ve moleküler elektrostatik potansiyel haritaları teorik olarak gösterilmiştir.

Deneysel çalışma sonuçlarını desteklemek amacıyla, bileşiklerin X-ışını kırınımından elde edilen moleküler geometrileri Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (Density Functional Theory, YFT) ile Gaussian 09W ve GaussView 5.0 paket programları kullanılarak optimize edilmiş ve teorik IR ve NMR spektrumları hesaplanmıştır. Teorik hesaplamalarda yöntem olarak Becke'nin 3 parametrelili hibrit değiş-tokuş fonksiyoneli (B3LYP), baz seti olarak ise 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) seçilmiştir. Teorik hesaplamalar sonucu elde edilen geometrik parametreler (bağ uzunluğu, bağ açısı ve torsiyon açıları), titreşim frekansları ve NMR değerleri deneysel sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Deneysel ve teorik sonuçlara bakıldığında literatür değerleri ile uyum içerisinde oldukları ve sonuçların birbirinden çok farklı olmadıkları görülmüştür.

Aralık 2017, 157 sayfa

Anahtar Kelimeler: Siklobütan, Pirimidin, X-ışını, FT-IR, NMR, YFT, Gaussian

ABSTRACT

Doctoral Dissertation

INVESTIGATION OF CRYSTAL, MOLECULAR AND SPECTROSCOPIC
PROPERTIES OF SOME ORGANIC COMPOUNDS CONTAINING PYRIMIDIN
AND CYCLOBUTANE BY EXPERIMENTAL AND QUANTUM CHEMICAL
CALCULATION METHODS

Ersin İNKAYA

Ondokuz Mayıs University
Graduate School of Sciences
Department of Physics

Supervisor: Prof. Dr. Muharrem DİNÇER

In this thesis, a total of eight crystals containing four pyrimidine groups and four cyclobutane groups were investigated and presented as experimental, theoretical and spectroscopic (FT-IR and ^1H - ^{13}C -NMR). Crystalline cyclobutane derivatives in Fırat University Chemistry Laboratory, crystals containing pyrimidine derivatives were synthesized in Erciyes University Chemistry Laboratory. X-ray diffraction data of the synthesized crystals were collected at X-Ray Laboratory of Ondokuz Mayıs University. The collected data is resolved through the necessary programs on the personal computer. Experimental FT-IR and NMR spectra of crystals were drawn in the laboratories where they were synthesized. The X-ray structure was calculated theoretically by means of the calculation program of the illuminated crystals. Similarly, FT-IR and NMR spectroscopic spectra were found theoretically. In addition, HOMO-LUMO and molecular electrostatic potential maps have been shown theoretically.

In order to support experimental results, molecular geometries obtained from X-ray diffraction of compounds were optimized with Density Functional Theory (DFT) using Gaussian 09W and GaussView 5.0 packet programs and theoretical IR and NMR spectra were calculated. In the theoretical calculations, Becke's 3-parameter hybrid exchange function (B3LYP) was chosen as the method and 6-311G(d,p) and 6-311++G(d,p) were chosen as the basis set. When experimental and theoretical results are examined, it is seen that they are in accordance with the literature values and the results are not very different from each other.

December 2017, 157 pages

Key Words: Cyclobutane, Pyrimidine, X-Ray, FT-IR, NMR, DFT, Gaussian,

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Doktora eğitimlerim ve tez çalışmam boyunca her türlü yardım ve desteğini eksik etmeyen, her an bilgi ve tecrübelerinden yararlanabildiğim değerli hocam Sayın Prof. Dr. Muharrem DİNÇER'e sonsuz saygı ve şükranlarımı sunuyorum.

Kristallerin sentezlenmesinde, IR ve NMR verilerinin elde edilip sonuçlarının yorumlanmasında bilgi, tecrübe ve mesaisini harcayan Sayın hocam Prof. Dr. Alaaddin ÇUKUROVALI ve Sayın hocam Prof. Dr. İsmail YILDIRIM'a X-ışınları tek kristal verilerinin toplanmasındaki emeklerinden dolayı değerli hocam Sayın Prof. Dr. Orhan BÜYÜKGÜNGÖR'e çok teşekkür ederim.

Doktora tezi hazırlama sürecinde benden yardımlarını hiç esirgemeyen, bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan değerli hocam Sayın Doç. Dr. Namık ÖZDEMİR 'e çok teşekkür ederim.

Eğitim-öğretim hayatımın tamamında desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, sonsuz sabır ve özveri gösteren aileme sonsuz saygı ve şükranlarımı sunuyorum.

Çalışmalarım boyunca her zaman sabırla beni destekleyen, yardımcı olan değerli eşim Yasemin İNKAYA'ya ve canım oğlum Kaan'a sonsuz sevgi ve şükranlarımı sunuyorum.

Aralık 2017, Samsun

Uzm. Ersin İNKAYA

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZET	iii
ABSTRACT.....	ii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER	5
2.1. X-ışını Kristalografisi.....	5
2.1.1. X-ışınları ve kaynakları.....	6
2.1.2. X-ışınlarının madde ile etkileşimi ve Bragg yasası	7
2.1.3. Bragg yansıma şiddetini etkileyen faktörler	9
2.1.3.1. Skala çarpanı düzeltmesi (K)	9
2.1.3.2. Lorentz çarpanı düzeltmesi (L)	10
2.1.3.3. Kutuplanma çarpanı düzeltmesi (P)	10
2.1.3.4. Sıcaklık çarpanı (T).....	11
2.1.3.5. Soğurma düzeltme çarpanı	11
2.1.3.6. Sönüm çarpanı düzeltmesi (E)	12
2.1.3.7. Anormal saçılma etkisi.....	12
2.1.4. Kristal yapı çözme metodları.....	12
2.1.4.1. Yapı çarpanı ve faz.....	12
2.1.4.2. Elektron yoğunluğu fonksiyonu	15
2.1.4.3. Patterson yöntemi.....	18
2.1.4.4. Direkt yöntemler	19
2.1.5. Kristal yapı arıtım yöntemleri.....	20
2.1.5.1. Fark-Fourier yöntemi	20
2.1.5.2. En küçük kareler yöntemi	21
2.1.5.3. Yapı çözümünde doğruluk kriterleri	22
2.2. Spektroskopik Metodlar	23
2.2.1. İnfrared (titreşim) spektroskopisi	23
2.2.2. Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi	25
2.3. Hidrojen Bağları	26
2.4. Moleküler Modelleme	27
2.4.1. Yoğunluk fonksiyonu teorisi (YFT)	27
2.4.2. B3LYP karma yoğunluk fonksiyonu teorisi	29

2.4.3. Baz Setlerinin Seçimi ve Adlandırılması.....	29
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	33
3.1. Kristallerin Sentez Çalışmaları.....	33
3.1.1. $C_{18}H_{14}N_2OS$ (I) kristalinin sentezi	33
3.1.2. $C_{17}H_{11}ClN_2O$ (II) kristalinin sentezi	33
3.1.3. $C_{24}H_{25}N_3O_2S_2$ (III) kristalinin sentezi.....	34
3.1.4. $C_{23}H_{26}N_4OS$ (IV) kristalinin sentezi	34
3.1.5. $C_{22}H_{21}N_3O_2S_2$ (V) kristalinin sentezi	35
3.1.6. $C_{19}H_{21}F_3N_2OS$ (VI) kristalinin sentezi.....	36
3.1.7. $C_{23}H_{25}N_2S_2$ (VII) kristalinin sentezi	36
3.1.8. $C_{34}H_{46}N_2O_2$ (VIII) kristalinin sentezi	37
3.2. X-Işını Kırınımı Çalışmaları	37
3.3. Spektroskopik FT-IR ve NMR Çalışmaları.....	38
3.4. Kuantum Kimyasal Hesaplama Metodları	38
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	41
4.1. $C_{18}H_{14}N_2OS$ (I) Kristalinin Moleküler ve Spektroskopik Özelliklerinin DeneySEL ve Teorik Olarak Belirlenmesi	41
4.1.1. $C_{18}H_{14}N_2OS$ (I) Kristalinin moleküler yapısının deneySEL ve teorik belirlenmesi	41
4.1.2. $C_{18}H_{14}N_2OS$ (I) kristalinin spektroskopik özelliklerinin belirlenmesi.....	46
4.1.2.1 $C_{18}H_{14}N_2OS$ (I) kristalinin FT-IR spektroskopisi.....	46
4.1.2.2. $C_{18}H_{14}N_2OS$ (I) NMR spektroskopisi.....	50
4.1.3. $C_{18}H_{14}N_2OS$ (I) Kristalinin Teorik Özellikleri	53
4.2. $C_{17}H_{11}ClN_2O$ (II) Kristalinin Moleküler ve Spektroskopik Özelliklerinin DeneySEL ve Teorik Olarak Belirlenmesi	54
4.2.1. $C_{17}H_{11}ClN_2O$ (II) Kristalinin moleküler yapısının deneySEL ve teorik belirlenmesi	54
4.2.2. $C_{17}H_{11}ClN_2O$ (II) kristalinin spektroskopik özelliklerinin belirlenmesi.....	60
4.2.2.1. $C_{17}H_{11}ClN_2O$ (II) kristalinin FT-IR spektroskopisi.....	60
4.2.2.2. $C_{17}H_{11}ClN_2O$ (II) NMR spektroskopisi	63
4.2.3. $C_{17}H_{11}ClN_2O$ (II) kristalinin teorik özellikleri.....	67
4.3. $C_{24}H_{25}N_3O_2S_2$ (III) Kristalinin Moleküler ve Spektroskopik Özelliklerinin DeneySEL ve Teorik Olarak Belirlenmesi	68
4.3.1. $C_{24}H_{25}N_3O_2S_2$ (III) kristalinin moleküler yapısının deneySEL ve teorik belirlenmesi	68
4.3.2. $C_{24}H_{25}N_3O_2S_2$ (III) kristalinin spektroskopik özelliklerinin belirlenmesi.....	75
4.3.2.1. $C_{24}H_{25}N_3O_2S_2$ (III) kristalinin FT-IR spektroskopisi.....	75
4.3.2.2. $C_{24}H_{25}N_3O_2S_2$ (III) NMR spektroskopisi.....	78
4.3.3. $C_{24}H_{25}N_3O_2S_2$ (III) kristalinin teorik özellikleri	82

4.4. $C_{23}H_{26}N_4OS$ (IV) Kristalinin Moleküler ve Spektroskopik Özelliklerinin DeneySEL ve Teorik Olarak Belirlenmesi	84
4.4.1. $C_{23}H_{26}N_4OS$ (IV) Kristalinin moleküler yapısının deneySEL ve teorik belirlenmesi	84
4.4.2. $C_{23}H_{26}N_4OS$ (IV) kristalinin spektroskopik özelliklerinin belirlenmesi	90
4.4.2.1. $C_{23}H_{26}N_4OS$ (IV) kristalinin FT-IR spektroskopisi	91
4.4.2.2. $C_{23}H_{26}N_4OS$ (IV) NMR spektroskopisi	94
4.4.3. $C_{23}H_{26}N_4OS$ (IV) kristalinin teorik özellikleri	96
4.5. $C_{22}H_{21}N_3O_2S_2$ (V) Kristalinin Moleküler ve Spektroskopik Özelliklerinin DeneySEL ve Teorik Olarak Belirlenmesi	98
4.5.1. $C_{22}H_{21}N_3O_2S_2$ (V) kristalinin moleküler yapısının deneySEL ve teorik belirlenmesi	98
4.5.2. $C_{22}H_{21}N_3O_2S_2$ (V) kristalinin spektroskopik özelliklerinin belirlenmesi	105
4.5.2.1. $C_{22}H_{21}N_3O_2S_2$ (V) kristalinin FT-IR spektroskopisi	105
4.5.2.2. $C_{22}H_{21}N_3O_2S_2$ (V) NMR spektroskopisi	108
4.5.3. $C_{22}H_{21}N_3O_2S_2$ (V) kristalinin teorik özellikleri	111
4.6. $C_{19}H_{21}F_3N_2OS$ (VI) Kristalinin Moleküler ve Spektroskopik Özelliklerinin DeneySEL ve Teorik Olarak Belirlenmesi	113
4.6.1. $C_{19}H_{21}F_3N_2OS$ (VI) kristalinin moleküler yapısının deneySEL ve teorik belirlenmesi	113
4.6.2. $C_{19}H_{21}F_3N_2OS$ (VI) kristalinin spektroskopik özelliklerinin belirlenmesi	119
4.6.2.1. $C_{19}H_{21}F_3N_2OS$ (VI) kristalinin FT-IR spektroskopisi	119
4.6.2.2. $C_{19}H_{21}F_3N_2OS$ (VI) NMR spektroskopisi	121
4.6.3. $C_{19}H_{21}F_3N_2OS$ (VI) kristalinin teorik özellikleri	124
4.7. $C_{23}H_{26}N_2S_2$ (VII) Kristalinin Moleküler ve Spektroskopik Özelliklerinin DeneySEL ve Teorik Olarak Belirlenmesi	126
4.7.1. $C_{23}H_{26}N_2S_2$ (VII) Kristalinin moleküler yapısının deneySEL ve teorik belirlenmesi	126
4.7.2. $C_{23}H_{26}N_2S_2$ (VII) kristalinin spektroskopik özelliklerinin belirlenmesi	132
4.7.2.1. $C_{23}H_{26}N_2S_2$ (VII) kristalinin FT-IR spektroskopisi	132
4.7.2.2. $C_{23}H_{26}N_2S_2$ (VII) NMR spektroskopisi	134
4.7.3. $C_{23}H_{26}N_2S_2$ (VII) Kristalinin Teorik Özellikleri	138
4.8. $C_{34}H_{46}N_2O_2$ (VIII) Kristalinin Moleküler ve Spektroskopik Özelliklerinin DeneySEL ve Teorik Olarak Belirlenmesi	139
4.8.1. $C_{34}H_{46}N_2O_2$ (VIII) Kristalinin moleküler yapısının deneySEL ve teorik belirlenmesi	139
4.8.2. $C_{34}H_{46}N_2O_2$ (VIII) kristalinin spektroskopik özelliklerinin belirlenmesi	144
4.8.2.1. $C_{34}H_{46}N_2O_2$ (VIII) kristalinin FT-IR spektroskopisi	144
4.8.2.2. $C_{34}H_{46}N_2O_2$ (VIII) NMR spektroskopisi	147
4.8.3. $C_{34}H_{46}N_2O_2$ (VIII) kristalinin teorik özellikleri	149
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	153

KAYNAKLAR	155
ÖZGEÇMİŞ	159



SİMGELER VE KISALTMALAR

SİMGELER

ppm	Parts per million
Å	Angstrom
°C	Santigrat
eV	Elektron Volt

KISALTMALAR

IR	Kızılötesi
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
FT	Fourier Dönüşümü
YFT	Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi
HF	Hartree-Fock
DFT	Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi
HOMO	En Yüksek Enerjili Dolu Moleküler Orbital
LUMO	En Düşük Enerjili Boş Moleküler Orbital
MEP	Moleküler Elektrostatik Potansiyel
B3LYP	Üç Parametrelili Becke Karma Metodu
TLC	İnce Tabaka Kromatografisi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Siklobütan halkası.....	2
Şekil 1.2.	Pirimidin halkası ve yapısal izomerleri.....	3
Şekil 2.1.	X-Işını tüpü.....	6
Şekil 2.2.	X-ışınlarının madde ile etkileşmesi	7
Şekil 2.3.	X-ışınlarının kristal düzlemlerinden saçılması	8
Şekil 2.4.	Üç atomlu bir yapı için yapı çarpanını oluşturan bileşenlerin geometrik temsili	14
Şekil 3.1.	C ₁₈ H ₁₄ N ₂ OS (I) Kristalinin sentez şeması.....	33
Şekil 3.2.	C ₁₇ H ₁₁ ClN ₂ O (II) Kristalinin sentez şeması.....	34
Şekil 3.3.	C ₂₄ H ₂₅ N ₃ O ₂ S ₂ (III) Kristalinin sentez şeması	34
Şekil 3.4.	C ₂₃ H ₂₆ N ₄ OS (IV) Kristalinin sentez şeması.....	35
Şekil 3.5.	C ₂₂ H ₂₁ N ₃ O ₂ S ₂ (V) Kristalinin sentez şeması.....	36
Şekil 3.6.	C ₁₉ H ₂₁ F ₃ N ₂ OS (VI) Kristalinin sentez şeması	36
Şekil 3.7.	C ₂₃ H ₂₅ N ₂ S ₂ (VII) Kristalinin sentez şeması	37
Şekil 3.8.	C ₃₄ H ₄₆ N ₂ O ₂ (VIII) Kristalinin sentez şeması	37
Şekil 4.1.	C ₁₈ H ₁₄ N ₂ OS (I) Molekülüne ait ORTEP-3 gösterimi	41
Şekil 4.2.	C ₁₈ H ₁₄ N ₂ OS (I) Kristalinin üç-boyutlu uzaydaki istiflenişi.....	43
Şekil 4.3.	C ₁₈ H ₁₄ N ₂ OS (I) Kristalinin 6-311++G(d,p) baz seti ile hesaplanmış minimum enerjili geometrisi	43
Şekil 4.4.	C ₁₈ H ₁₄ N ₂ OS (I) Kristali için deneysel elde edilen geometri (siyah) ile B3LYP/6-311G(d,p) (kırmızı) (a) ve B3LYP/6-311G++(d,p) (kırmızı) (b) yöntemleriyle teorik olarak bulunan geometrilerin süperpozisyonu. Hidrojen atomları ihmal edilmiştir. RMSE=0.201 Å (a), RMSE=0.194 Å (b)	46
Şekil 4.5.	C ₁₈ H ₁₄ N ₂ OS (I) kristaline ait deneysel olarak elde edilmiş FT-IR spektrumu	47
Şekil 4.6.	C ₁₈ H ₁₄ N ₂ OS (I) Kristalinin teorik olarak hesaplanan FT-IR titreşim bandları için çakışma grafiği.....	49
Şekil 4.7.	C ₁₈ H ₁₄ N ₂ OS (I) Kristalinin deneysel NMR (a) ¹ H ve (b) ¹³ C spektrumları	51
Şekil 4.8.	C ₁₈ H ₁₄ N ₂ OS (I) Kristalinin B3LYP/6-311++G(d,p) baz seti için HOMO, LUMO görünüşleri	53
Şekil 4.9.	C ₁₈ H ₁₄ N ₂ OS (I) Kristalinin B3LYP/6-311++G(d,p) baz seti için MEP haritası	54
Şekil 4.10.	C ₁₇ H ₁₁ ClN ₂ O (II) Molekülüne ait ORTEP-3 gösterimi	55
Şekil 4.11.	C ₁₇ H ₁₁ ClN ₂ O (II) Kristalinin üç-boyutlu uzaydaki istiflenişi	57
Şekil 4.12.	C ₁₇ H ₁₁ ClN ₂ O (II) Kristalinin 6-311++G(d,p) baz seti ile hesaplanmış minimum enerjili geometrisi	57
Şekil 4.13.	C ₁₇ H ₁₁ ClN ₂ O (II) Kristali için deneysel elde edilen geometri (siyah) ile B3LYP/6-311G(d,p) (kırmızı) (a) ve B3LYP/6-311G++(d,p) (kırmızı) (b) yöntemleriyle teorik olarak bulunan geometrilerin süperpozisyonu. Hidrojen atomları ihmal edilmiştir. RMSE=0.102 Å (a), RMSE=0.103 Å (b).....	60
Şekil 4.14.	C ₁₇ H ₁₁ ClN ₂ O (II) Kristaline ait deneysel olarak elde edilmiş FT-IR spektrumu	61
Şekil 4.15.	C ₁₇ H ₁₁ ClN ₂ O (II) Kristalinin teorik olarak hesaplanan FT-IR titreşim bandları için çakışma grafiği.....	63
Şekil 4.16.	C ₁₇ H ₁₁ ClN ₂ O (II) Kristalinin deneysel NMR (a) ¹ H ve (b) ¹³ C spektrumları..	65
Şekil 4.17.	C ₁₇ H ₁₁ ClN ₂ O (II) Kristalinin B3LYP/6-311++G(d,p) baz seti için HOMO, LUMO görünüşleri	67

Şekil 4.18.	$C_{17}H_{11}ClN_2O$ (II) Kristalinin B3LYP/6-311++G(d,p) baz seti için MEP haritası	68
Şekil 4.19.	$C_{24}H_{25}N_3O_2S_2$ (III) Molekülüne ait ORTEP-3 gösterimi	69
Şekil 4.20.	$C_{24}H_{25}N_3O_2S_2$ (III) Kristalinin üç-boyutlu uzaydaki istiflenişi.....	71
Şekil 4.21.	$C_{24}H_{25}N_3O_2S_2$ (III) Kristalinin 6-311++G(d,p) baz seti ile hesaplanmış minimum enerjili geometrisi.....	72
Şekil 4.22.	$C_{24}H_{25}N_3O_2S_2$ (III) Kristali için deneysel elde edilen geometri (siyah) ile B3LYP/6-311G(d,p) (kırmızı) (a) ve B3LYP/6-311G++(d,p) (kırmızı) (b) yöntemleriyle teorik olarak bulunan geometrilerin süperpozisyonu. Hidrojen atomları ihmal edilmiştir. RMSE=0.768 Å (a), RMSE=0.357 Å (b).....	75
Şekil 4.23.	$C_{24}H_{25}N_3O_2S_2$ (III) kristaline ait deneysel olarak elde edilmiş FT-IR spektrumu	76
Şekil 4.24.	$C_{24}H_{25}N_3O_2S_2$ (III) Kristalinin teorik olarak hesaplanan FT-IR titreşim bandları için çakışma grafiği.....	78
Şekil 4.25.	$C_{24}H_{25}N_3O_2S_2$ (III) Kristalinin deneysel NMR (a) 1H ve (b) ^{13}C spektrumları	80
Şekil 4.26.	$C_{24}H_{25}N_3O_2S_2$ (III) Kristalinin B3LYP/6-311++G(d,p) baz seti için HOMO, LUMO görünimleri.....	83
Şekil 4.27.	$C_{24}H_{25}N_3O_2S_2$ (III) Kristalinin B3LYP/6-311++G(d,p) baz seti için MEP haritası.....	84
Şekil 4.28.	$C_{23}H_{26}N_4OS$ (IV) Molekülüne ait ORTEP-3 gösterimi	85
Şekil 4.29.	$C_{23}H_{26}N_4OS$ (IV) Kristalinin üç-boyutlu uzaydaki istiflenişi	87
Şekil 4.30.	$C_{23}H_{26}N_4OS$ (IV) Kristalinin 6-311++G(d,p) baz seti ile hesaplanmış minimum enerjili geometrisi	87
Şekil 4.31.	$C_{23}H_{26}N_4OS$ (IV) Kristali için deneysel elde edilen geometri (siyah) ile B3LYP/6-311G(d,p) (kırmızı) (a) ve B3LYP/6-311G++(d,p) (kırmızı) (b) yöntemleriyle teorik olarak bulunan geometrilerin süperpozisyonu. Hidrojen atomları ihmal edilmiştir. RMSE=0.454 Å (a), RMSE=0.275 Å (b).....	90
Şekil 4.32.	$C_{23}H_{26}N_4OS$ (IV) Kristaline ait deneysel olarak elde edilmiş FT-IR spektrumu	91
Şekil 4.33.	$C_{23}H_{26}N_4OS$ (IV) Kristalinin teorik olarak hesaplanan FT-IR titreşim bandları için çakışma grafiği.....	94
Şekil 4.34.	$C_{23}H_{26}N_4OS$ (IV) Kristalinin B3LYP/6-311++G(d,p) baz seti için HOMO, LUMO görünimleri.....	97
Şekil 4.35.	$C_{23}H_{26}N_4OS$ (IV) Kristalinin B3LYP/6-311++G(d,p) baz seti için MEP haritası	98
Şekil 4.36.	$C_{22}H_{21}N_3O_2S_2$ (V) Molekülüne ait ORTEP-3 gösterimi	99
Şekil 4.37.	$C_{22}H_{21}N_3O_2S_2$ (V) Kristalinin üç-boyutlu uzaydaki istiflenişi.....	101
Şekil 4.38.	$C_{22}H_{21}N_3O_2S_2$ (V) Kristalinin 6-311++G(d,p) baz seti ile hesaplanmış minimum enerjili geometrisi	102
Şekil 4.39.	$C_{22}H_{21}N_3O_2S_2$ (V) Kristali için deneysel elde edilen geometri (siyah) ile B3LYP/6-311G(d,p) (kırmızı) (a) ve B3LYP/6-311G++(d,p) (kırmızı) (b) yöntemleriyle teorik olarak bulunan geometrilerin süperpozisyonu. Hidrojen atomları ihmal edilmiştir. RMSE=0.390 Å (a), RMSE=0.370 Å (b).....	104
Şekil 4.40.	$C_{22}H_{21}N_3O_2S_2$ (V) Kristaline ait deneysel olarak elde edilmiş FT-IR spektrumu	105
Şekil 4.41.	$C_{22}H_{21}N_3O_2S_2$ (V) Kristalinin teorik olarak hesaplanan FT-IR titreşim bandları için çakışma grafiği.....	108
Şekil 4.42.	$C_{22}H_{21}N_3O_2S_2$ (V) Kristalinin deneysel NMR (a) 1H ve (b) ^{13}C spektrumları	110
Şekil 4.43.	$C_{22}H_{21}N_3O_2S_2$ (V) Kristalinin B3LYP/6-311++G(d,p) baz seti için HOMO, LUMO görünimleri.....	112

Şekil 4.44.	$C_{22}H_{21}N_3O_2S_2$ (V) Kristalinin B3LYP/6-311++G(d,p) baz seti için MEP haritası	113
Şekil 4.45.	$C_{19}H_{21}F_3N_2OS$ (VI) Molekülüne ait ORTEP-3 gösterimi.....	113
Şekil 4.46.	$C_{19}H_{21}F_3N_2OS$ (VI) Kristalinin üç-boyutlu uzaydaki istiflenişi.....	115
Şekil 4.47.	$C_{19}H_{21}F_3N_2OS$ (VI) Kristalinin 6-311++G(d,p) baz seti ile hesaplanmış minimum enerjili geometrisi.....	116
Şekil 4.48.	$C_{19}H_{21}F_3N_2OS$ (VI) Kristali için deneysel elde edilen geometri (siyah) ile B3LYP/6-311G(d,p) (kırmızı) (a) ve B3LYP/6-311G++(d,p) (kırmızı) (b) yöntemleriyle teorik olarak bulunan geometrilerin süperpozisyonu. Hidrojen atomları ihmal edilmiştir. RMSE=0.819 Å (a), RMSE=0.852 Å (b).....	118
Şekil 4.49.	$C_{19}H_{21}F_3N_2OS$ (VI) Kristaline ait deneysel olarak elde edilmiş FT-IR spektrumu	119
Şekil 4.50.	$C_{19}H_{21}F_3N_2OS$ (VI) Kristalinin teorik olarak hesaplanan FT-IR titreşim bandları için çakışma grafiği.....	121
Şekil 4.51.	$C_{19}H_{21}F_3N_2OS$ (VI) Kristalinin deneysel NMR (a) 1H ve (b) ^{13}C spektrumları	123
Şekil 4.52.	$C_{19}H_{21}F_3N_2OS$ (VI) Kristalinin B3LYP/6-311++G(d,p) baz seti için HOMO, LUMO görünimleri.....	125
Şekil 4.53.	$C_{19}H_{21}F_3N_2OS$ (VI) Kristalinin B3LYP/6-311++G(d,p) baz seti için MEP haritası.....	125
Şekil 4.54.	$C_{23}H_{26}N_2S_2$ (VII) Molekülüne ait ORTEP-3 gösterimi.....	126
Şekil 4.55.	$C_{23}H_{26}N_2S_2$ (VII) Kristalinin üç-boyutlu uzaydaki istiflenişi	128
Şekil 4.56.	$C_{23}H_{26}N_2S_2$ (VII) Kristalinin 6-311++G(d,p) baz seti ile hesaplanmış minimum enerjili geometrisi	129
Şekil 4.57.	$C_{23}H_{26}N_2S_2$ (VII) Kristali için deneysel elde edilen geometri (siyah) ile B3LYP/6-311G(d,p) (kırmızı) (a) ve B3LYP/6-311G++(d,p) (kırmızı) (b) yöntemleriyle teorik olarak bulunan geometrilerin süperpozisyonu. Hidrojen atomları ihmal edilmiştir. RMSE=0.232 Å (a), RMSE=0.249 Å (b).....	131
Şekil 4.58.	$C_{23}H_{26}N_2S_2$ (VII) kristaline ait deneysel olarak elde edilmiş FT-IR spektrumu	132
Şekil 4.59.	$C_{23}H_{26}N_2S_2$ (VII) Kristalinin teorik olarak hesaplanan FT-IR titreşim bandları için çakışma grafiği.....	134
Şekil 4.60.	$C_{23}H_{26}N_2S_2$ (VII) Kristalinin deneysel NMR (a) 1H ve (b) ^{13}C spektrumları .	136
Şekil 4.61.	$C_{23}H_{26}N_2S_2$ (VII) Kristalinin B3LYP/6-311++G(d,p) baz seti için HOMO, LUMO görünimleri.....	138
Şekil 4.62.	$C_{23}H_{26}N_2S_2$ (VII) Kristalinin B3LYP/6-311++G(d,p) baz seti için MEP haritası	139
Şekil 4.63.	$C_{34}H_{46}N_2O_2$ (VIII) Molekülüne ait ORTEP-3 gösterimi.....	140
Şekil 4.64.	$C_{34}H_{46}N_2O_2$ (VIII) Kristalinin 6-311++G(d,p) baz seti ile hesaplanmış minimumenerjili geometrisi.....	142
Şekil 4.65.	$C_{34}H_{46}N_2O_2$ (VIII) Kristali için deneysel elde edilen geometri (siyah) ile B3LYP/6-311G(d,p) (kırmızı) (a) ve B3LYP/6-311G++(d,p) (kırmızı) (b) yöntemleriyle teorik olarak bulunan geometrilerin süperpozisyonu. Hidrojen atomları ihmal edilmiştir. RMSE=0.911 Å (a), RMSE=0.918 Å (b).....	144
Şekil 4.66.	$C_{34}H_{46}N_2O_2$ (VIII) Kristaline ait deneysel olarak elde edilmiş FT-IR spektrumu	145
Şekil 4.67.	$C_{34}H_{46}N_2O_2$ (VIII) Kristalinin teorik olarak hesaplanan FT-IR titreşim bandları için çakışma grafiği.....	146
Şekil 4.68.	$C_{34}H_{46}N_2O_2$ (VIII) Kristalinin deneysel NMR (a) 1H ve (b) ^{13}C spektrumları.... ..	148

Şekil 4.69.	$C_{34}H_{46}N_2O_2$ (VIII) Kristalinin B3LYP/6-311++G(d,p) baz seti için HOMO, LUMO görünümüleri.....	150
Şekil 4.70.	$C_{34}H_{46}N_2O_2$ (VIII) Kristalinin B3LYP/6-311++G(d,p) baz seti için MEP haritası.....	151



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1.	Kırmızı-altı bölge ve aralıkları.....	24
Çizelge 4.1.	$C_{18}H_{14}N_2OS$ (I) Kristaline ait detaylı parametreler.....	42
Çizelge 4.2.	$C_{18}H_{14}N_2OS$ (I) kristalinin hidrojen bağları ($\text{\AA}$, °)	43
Çizelge 4.3.	$C_{18}H_{14}N_2OS$ (I) Kristalinin moleküler geometrisine ait deneysel ve teorik parametreler	44
Çizelge 4.4.	$C_{18}H_{14}N_2OS$ (I) Kristalinin deneysel ve teorik frekans değerleri.....	48
Çizelge 4.5.	$C_{18}H_{14}N_2OS$ (I) Kristalinin deneysel ve teorik olarak elde edilmiş kimyasal kayma değerleri.....	52
Çizelge 4.6.	$C_{17}H_{11}ClN_2O$ (II) Kristaline ait detaylı parametreler	55
Çizelge 4.7.	$C_{17}H_{11}ClN_2O$ (II) Kristalinin hidrojen bağları ($\text{\AA}$, °)	56
Çizelge 4.8.	$C_{17}H_{11}ClN_2O$ (II) Kristalinin moleküler geometrisine ait deneysel ve teorik parametreler	58
Çizelge 4.9.	$C_{17}H_{11}ClN_2O$ (II) Kristalinin deneysel ve teorik frekans değerleri.....	62
Çizelge 4.10.	$C_{17}H_{11}ClN_2O$ (II) Kristalinin deneysel ve teorik olarak elde edilmiş kimyasal kayma değerleri.....	66
Çizelge 4.11.	$C_{24}H_{25}N_3O_2S_2$ (III) Kristaline ait detaylı parametreler.....	69
Çizelge 4.12.	$C_{24}H_{25}N_3O_2S_2$ (III) Kristalinin hidrojen bağları ($\text{\AA}$, °)	70
Çizelge 4.13.	$C_{24}H_{25}N_3O_2S_2$ (III) Kristalinin moleküler geometrisine ait deneysel ve teorik parametreler	73
Çizelge 4.14.	$C_{24}H_{25}N_3O_2S_2$ (III) Kristalinin deneysel ve teorik frekans değerleri	77
Çizelge 4.15.	$C_{24}H_{25}N_3O_2S_2$ (III) Kristalinin deneysel ve teorik olarak elde edilmiş kimyasal kayma değerleri.....	81
Çizelge 4.16.	$C_{23}H_{26}N_4OS$ (IV) Kristaline ait detaylı parametreler	85
Çizelge 4.17.	$C_{23}H_{26}N_4OS$ (IV) Kristalinin hidrojen bağları ($\text{\AA}$, °)	86
Çizelge 4.18.	$C_{23}H_{26}N_4OS$ (IV) Kristalinin moleküler geometrisine ait deneysel ve teorik parametreler	88
Çizelge 4.19.	$C_{23}H_{26}N_4OS$ (IV) Kristalinin deneysel ve teorik frekans değerleri.....	92
Çizelge 4.20.	$C_{23}H_{26}N_4OS$ (IV) Kristalinin deneysel ve teorik olarak elde edilmiş kimyasal kayma değerleri.....	95
Çizelge 4.21.	$C_{22}H_{21}N_3O_2S_2$ (V) Kristaline ait detaylı parametreler.....	100
Çizelge 4.22.	$C_{22}H_{21}N_3O_2S_2$ (V) Kristalinin hidrojen bağları ($\text{\AA}$, °)	101
Çizelge 4.23.	$C_{22}H_{21}N_3O_2S_2$ (V) Kristalinin moleküler geometrisine ait deneysel ve teorik parametreler	103
Çizelge 4.24.	$C_{22}H_{21}N_3O_2S_2$ (V) Kristalinin deneysel ve teorik frekans değerleri	106
Çizelge 4.25.	$C_{22}H_{21}N_3O_2S_2$ (V) Kristalinin deneysel ve teorik olarak elde edilmiş kimyasal kayma değerleri.....	110
Çizelge 4.26.	$C_{19}H_{21}F_3N_2OS$ (VI) Kristaline ait detaylı parametreler	114
Çizelge 4.27.	$C_{19}H_{21}F_3N_2OS$ (VI) kristalinin hidrojen bağları ($\text{\AA}$, °).....	115
Çizelge 4.28.	$C_{19}H_{21}F_3N_2OS$ (VI) Kristalinin moleküler geometrisine ait deneysel ve teorik parametreler	117
Çizelge 4.29.	$C_{19}H_{21}F_3N_2OS$ (VI)Kristalinin deneysel ve teorik frekans değerleri	120
Çizelge 4.30.	$C_{19}H_{21}F_3N_2OS$ (VI) Kristalinin deneysel ve teorik olarak elde edilmiş kimyasal kayma değerleri.....	123
Çizelge 4.31.	$C_{23}H_{26}N_2S_2$ (VII) Kristaline ait detaylı parametreler.....	127
Çizelge 4.32.	$C_{23}H_{26}N_2S_2$ (VII) Kristalinin hidrojen bağları ($\text{\AA}$, °).....	128
Çizelge 4.33.	$C_{23}H_{26}N_2S_2$ (VII) Kristalinin moleküler geometrisine ait deneysel ve teorik parametreler	130
Çizelge 4.34.	$C_{23}H_{26}N_2S_2$ (VII) Kristalinin deneysel ve teorik frekans değerleri	133

Çizelge 4.35. $C_{23}H_{26}N_2S_2$ (VII) Kristalinin deneysel ve teorik olarak elde edilmiş kimyasal kayma değerleri.....	136
Çizelge 4.36. $C_{34}H_{46}N_2O_2$ (VIII) Kristaline ait detaylı parametreler	140
Çizelge 4.37. $C_{34}H_{46}N_2O_2$ (VIII) Kristalinin hidrojen bağları ($\text{\AA}$, $^\circ$).....	141
Çizelge 4.38. $C_{34}H_{46}N_2O_2$ (VIII) Kristalinin moleküler geometrisine ait deneysel ve teorik parametreler	142
Çizelge 4.39. $C_{34}H_{46}N_2O_2$ (VIII) Kristalinin deneysel ve teorik frekans değerleri	145
Çizelge 4.40. $C_{34}H_{46}N_2O_2$ (VIII) Kristalinin deneysel ve teorik olarak elde edilmiş kimyasal kayma değerleri.....	148



1. GİRİŞ

X-ışını kristalografisi; tek kristal hale getirilmiş maddedeki atomların konumlarını, bağ uzunluk ve açılarını, kristaldeki atomların 3-boyutlu geometrisini belirlemek için kullanılan yöntemlerden biridir. X-ışını kristalografisi ile moleküldeki bütün atomların konumları bulunduktan sonra, bağ uzunlukları, bağ açıları, atomların oluşturduğu düzlemler, düzlemler arası açılar, bağlar etrafındaki burulma açıları gibi ilgilenilen moleküler geometriye ait diğer özellikler hesaplanabilir. Bir moleküle ait özelliklerin incelenebilmesi için moleküle ait tüm bilgilerin elde edilmesi gereklidir. Moleküllerin özellikleri bulunduktan sonra, örneğin canlı dokular üzerindeki etkileri araştırılarak, ilaç hammaddesi olarak kullanılabilirliği veya ortaya koyduğu elektriksel, optik, termal vb. özelliklerden faydalanılarak yeni teknolojik malzemelerin üretilmesinde kullanılabilir.

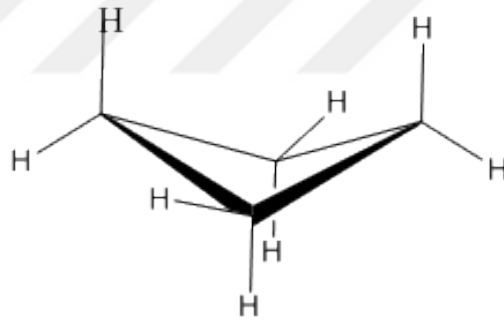
Kristalin moleküler yapısının ortaya çıkarılmasında spektroskopik yöntemler de önemli rol oynamaktadır. Kırmızı-altı (Infrared, IR) ve Nükleer Manyetik Rezonans (^1H -, ^{13}C - NMR) spektroskopileri bu yöntemlerden bazılarıdır. Kırmızı-altı (Infrared) spektrumu sentezlenen bir molekül için, spektrumdaki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

Hesaplamalı kuantum kimyasal metodların kullanılmaya başlanması ile birlikte, kuantum mekanik kanunları atom ve moleküller üzerinde uygulanmaya başlanmıştır. Kuantum mekaniksel yöntemler ile teorik olarak bir molekülün bütün kimyasal özellikleri matematiksel olarak ifade edilebilir. Bir molekülün fiziksel ve kimyasal özellikleri deneysel gözlemlerle belirlenebilir, fakat teorik hesaplama yöntemleriyle önceden belirlenmesi çok önemlidir ve birçok uygulama alanı vardır. Moleküler modelleme programları bunu yapabilmek için geliştirilmiştir. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (Density Functional Theory, YFT) son yıllarda en çok bilinen yöntemlerden biridir ve Gaussian, Spartan, ADF (Amsterdam Density Functional) ve Dalton gibi programlar bu yöntem ile hesaplamalar yapmaktadır. YFT yöntemi ile moleküler

yapısı hesaplanan bir maddenin yapısal, spektroskopik, elektronik özellikleri doğru bir şekilde bulunabilir.

Deneyssel ve teorik metodlarla ulaşılan sonuçlar birbiri ile karşılaştırılarak daha iyi sonuçlar elde edilir. Deneyssel ve teorik yöntemler arasında bir takım farklılıklar bulunmaktadır. Moleküler mekanik ve kuantum kimyasal yöntemlerle hem gerçek hem de varsayımsal sistemler incelenebilirken, deneyssel yöntemlerle ise sadece gerçek olan sistemler incelenebilir.

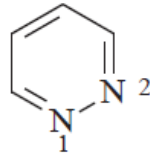
Bu tez çalışmasının odak noktasını, pirimidin ve siklobütan halkalarını içeren bazı bileşiklerin deneyssel ve teorik olarak incelenmesi oluşturur. Siklobütan, kapalı formülü $(CH_2)_4$ olan bir sikloalkan bileşiğidir. Tek halkaya sahiptir ve renksizdir, ticari olarak temin edilmesi kolaydır. Siklobütan, karbonların sp^3 hibritleşmesinden kaynaklanan halka gerginliğini azaltmak için belirli, plansız olmayan bir konfigürasyonu benimser. Tek başlarına çok önemli bir özelliğe sahip değilken, biyoteknolojide yada uygulamalarında karmaşık türevleri çok önemli bir yere sahiptir. Siklobütanın erime noktası $-91\text{ }^\circ\text{C}$, kaynama noktası $12.5\text{ }^\circ\text{C}$ olup, yoğunluğu 0.720 g/cm^3 'tür. Siklobütan türevleri bileşiklerin antiinflamatuvar ve antidepresant aktivitelerine ve sıvı kristal özelliklerine sahip oldukları bilinmektedir (Coghi vd, 1976).



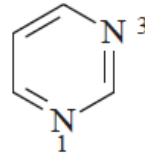
Şekil 1.1. Siklobütan halkası

Siklobütan molekülü dörtlü halka biçimindedir ve düzlemsel değildir. Eğer siklobütan halkası düzlemsel olsaydı tüm hidrojenlerinin çakışık olması ve bağ açıları 90° olması beklenirdi. Geometrik dengeyi sağlamak için bu halka hafifçe bükülmüştür ve kelebek konformasyonuna sahiptir de denilebilir. Bu bükülme durumunda hidrojen atomları tam olarak çakışmazlar ve bağ açıları 88° olur. Siklobütan halkasındaki 4 karbon atomundan her biri diğer üç karbon atomun oluşturduğu düzlemle hemen hemen 25° 'lik bir açı yapan bağa sahiptir. Karbon atomları arasındaki bağ uzunlukları ortalama olarak 1.555 Å civarındadır.

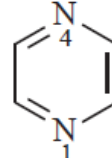
Pirimidin (1,3-diazin); halkasında 1- ve 3-pozisyonunda iki azot atomu olan altılı halka yapısına sahip heterosiklik bileşiktir. Pirimidin halkasının azot atomlarının farklı konumlarda yer alan izomerleri vardır. Bu izomerler sırasıyla; piridazin (1,2-diazin) ve pirazin (1,4-diazin)'dir (Şekil 1.2).



Piridazin
(1,2-diazin)



Pirimidin
(1,3-diazin)



Pirazin
(1,4-diazin)

Şekil 1.2. Pirimidin halkası ve yapısal izomerleri

Pirimidin ve içinde pirimidin halkası bulunan iki, üç ve daha fazla halkalı heterosiklik bileşikler önemli biyolojik aktiviteler (Varma, 1999) göstermelerinden dolayı, pirimidin sentezine yönelik birçok çalışma yapılmaktadır. Farmokolojide kullanımda olan, tekli, ikili ve üçlü halkalı pirimidin türevi içeren birçok pirimidin yapısı mevcuttur. İki pirimidin halkasının değişik pozisyonlarda kaynaştığı heterohalkalı sistemler olan pirimidopirimidinlerin önemli biyolojik aktivite gösterdiği bulunmuştur. Bunlardan antiviral, antiseptik ve antibakteriyel (Mojtahedi vd, 2002) gibi etkileri en fazla ilgi duyulan ve üzerinde çalışma yapılan özelliklerdir.

Bir bileşiğin, spektroskopik, moleküler ve elektronik özelliklerinin deneysel ve teorik olarak incelenebilmesi ve bu sonuçların literatüre kazandırılabilmesi yeni gelişmeler için önemlidir. Bu tez çalışması ile, literatürde rastlanmayan siklobütan ve pirimidin halkası içeren 8 yeni bileşiğin kristal, moleküler, spektroskopik ve elektronik özellikleri literatüre kazandırılacaktır. İncelenen bileşiklerin isimlendirmeleri aşağıda verilmektedir.

- I. 5-Benzoil-4-fenil-2-metiltiyo-1*H*-pirimidin (C₁₈H₁₄N₂OS)
- II. 5-benzoil-4-fenil-2-kloropirimidin (C₁₇H₁₁ClN₂O)
- III. Dietil[5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-2-okso-pirimidin-1(2*H*)-il]
dithiocarbonimide (C₂₄H₂₅N₃O₂S₂)
- IV. 1-(3-Metil-3-mesitil)-siklobüt-2-(5-piridin-4-il-2*H*-[1,2,4] triazol-3-ilsülfanil)
-etanon (C₂₃H₂₆N₄OS)

- V. Dietil(5-benzoil-2-okso-4-fenilpirimidin-1(2H)-il)ditioimidokarbonat
(C₂₂H₂₁N₃O₂S₂)
- VI. 2,2,2-Trifluoro-N-(4-(3-Metil-3-mesitilsiklobütil)tiyazol-2-il)asetamid
(C₁₉H₂₁F₃N₂OS)
- VII. 4-(3-mesitil-3-metilsiklobutil) -3-(fenil) tiazol-2 (3H) -tion (C₂₃H₂₆N₂S₂)
- VIII. 2,2'-(Piperazin-1,4-diil)bis(1-(3-(p-ksilil)-3-etilsiklobutil)etanon)
(C₃₄H₄₆N₂O₂)

Kristallerin 4 tanesi Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya laboratuvarında, 4 tanesi ise Erciyes Üniversitesi Kimya Bölümü Laboratuvarlarında sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin X-ışını dataları Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü X-ışınları Laboratuvarında ki STOE IPDS-II difraktometresi ile toplanmış ve kişisel bilgisayarlarda çözülmüştür. Kristalin tam çözümü gerçekleştirildikten sonra, Cambridge Kristalografik Data Merkezi kullanılarak kristallerin ilk defa laboratuvarlarımızda sentezlendiği doğrulanmıştır.

Fırat Üniversitesi'nde sentezlenen bileşiklerin Kırmızı-altı (Infrared, IR) spektrumları Fırat Üniversitesi Kimya Bölümünde bulunan Mattson 1000 FT-IR spektrometresi ile, Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) spektrumları ise Atatürk Üniversitesi Kimya Bölümünde bulunan Varian AS 400 MHz spektrometresi ile alınmıştır. Erciyes Üniversitesi'nde sentezlenen bileşiklerin Kırmızı-altı (Infrared, IR) spektrumları Erciyes Üniversitesi Kimya Bölümünde bulunan Shimadzu FT-IR 8400 spektrometresi ile, Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) spektrumları ise Erciyes Üniversitesi Kimya Bölümünde bulunan Bruker Avance III 400 MHz spektrometresi ile alınmıştır.

Deneyisel olarak elde edilen sonuçları desteklemek ve karşılaştırma yapmak amacıyla Gaussian 09W (Gaussian09, 2009) ve GaussView 5.0 (Frisch vd, 2009) paket programları ile Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (YFT) yöntemi kullanılarak kristallerin moleküler geometrileri, IR ve NMR spektrumları teorik olarak belirlenmiştir. X-ışını kırınımı ile elde edilen X-ışını moleküler yapısı, IR ve NMR spektrometreleri ile elde edilen IR ve NMR spektrumları (titreşim bandları ve kimyasal kaymaları) teorik olarak hesaplanan moleküler geometri, IR ve NMR spektrumları ile karşılaştırılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

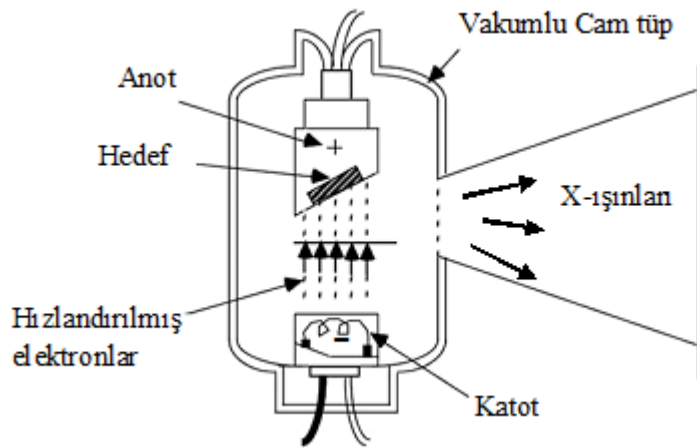
2.1. X-ışını Kristalografisi

Kristalografi, maddenin kristal yapısını ve diğer özelliklerini araştıran bilim dalıdır. Kristalografi bilimi birçok bilim dalı ile iç içedir. Fizik, kimya, moleküler biyoloji, malzeme bilimi vb. gibi bilim dalları kristalografiden faydalanmaktadır. 1912 yılında Alman fizikçi Max von Laue X-ışınlarının kristallerden kırınımını keşfetmiştir. (Eckert, 2012). Bu keşif ona 1914 yılında Nobel Fizik Ödülünü kazandırmıştır. William Lawrence Bragg ise kendi adıyla anılan kırınım desenlerini kullanarak kristal yapıları çözümlmeyi sağlayan bir yasa çıkarmıştır (Kittel, 1986). Kristalografi ile ilk özelliklerine bakılan madde elmadır. Teknolojik gelişmeler daha kompleks yapıların aydınlatılmasına zemin hazırlamıştır. X-ışını kırınım yöntemleri ile DNA, HIV virüsü, grafit, proteinler ve birçok kristal yapı 1912'den bu yana incelenmiştir. Gelecekte çözülemeyen birçok kimyasal, fiziksel, biyolojik yapılar kristalografi ile çözümlenmeye çalışılacaktır.

X-ışını kristalografisi, hazırlanan maddenin kristal ve moleküler yapısını araştırmak için kullanılan ve tek kristal halindeki moleküllerin bir X-ışını demetine maruz bırakılarak ışınların kristalden özel çeşitli yönlerde kırınımı olayına dayanan bir yöntemdir. Kırınımına uğrayan X-ışını demetlerinin açılarını ve genliklerini bilgisayar programları vasıtasıyla ölçerek kristaldeki elektronların yoğunluğunun üç boyutlu bir görüntüsünü elde edilir. Bu elektron yoğunluğu haritasından kristaldeki atomların yerleşimi, kimyasal bağları, kristal yapıdaki düzensizlikler ve bazı başka bilgilerle birlikte ortalama konumları, bağ açıları, bağ uzunlukları vb. gibi özellikler elde edilir. Bu yöntemin bulunmasından sonra, muhtelif malzemelerin -özellikle de mineral ve alaşımların- atomlarının büyüklüklerini, kimyasal bağların uzunlukları ve türleri ile atomik ölçek farklarını bulmakta kullanılmıştır. Yöntem, aralarında vitaminler, ilaçlar, proteinler ve DNA gibi nükleik asitlerinde bulunduğu birçok biyolojik molekülün yapısını ve işlevini ortaya çıkarmıştır. X-ışını kristalografisi, yeni malzemelerdeki moleküler ve kimyasal yapıların tanımlanması için kullanılan yöntemlerden en doğru sonuç verenidir. X-ışınıyla aydınlanan kristal yapılar, bir malzemenin yeni elektronik ve esneklik özelliklerini açıklayabilir, kimyasal bir etkileşim sürecine ışık tutabilir veya farmakoloji bilim dalında kullanılabilir.

2.1.1. X-ışınları ve kaynakları

X-ışınları, yüksek enerjili elektronların yavaşlatılması veya atomların iç yörüngelerindeki elektron geçişleriyle meydana gelebilen dalga boyu aralığı 0.1-100 Å arasında değişen elektromanyetik dalgalar. 1895 yılında W. K. Röntgen tarafından keşfedilmiştir. X-ışınlarının frekansı görünür ışığın frekansından hemen hemen 1000 defa daha büyüktür ve X-ışını fotonu görünür ışığın fotonundan çok daha yüksek enerjiye sahiptir. X-ışınlarının dalga boyları çok küçük olduğundan enerjileri ve girginlik yetenekleri çok büyüktür. X-ışınları kırınım, girişim ve kutuplanma gibi dalga özelliklerinin yanı sıra; gazları iyonlaştırmak, bulundukları ortamda floresans ve fotoelektrik olay oluşturmak, fotoğraf plağı üzerine etkimek gibi tanecik özelliklerini de birlikte sergilerler.



Şekil 2.1. X-Işını tüpü

X-ışını tüpü yüksek voltajlı bir katot ışıını tüpüdür. Tüp çok yüksek vakumda cam malzemeden yapılmıştır (Şekil 2.1). Tungstenden yapılmış katot flaman ısıtılıp elektron salınımı sağlanır. Katottan çıkan elektronlar anota doğru yönelir. Elektronlar yüksek gerilimin oluşturduğu elektrik alanı vasıtasıyla anoda doğru hızlanır ve yüksek hızda metal hedefe çarptırılır. Yüksek hızlı elektronlar hedefe çarptıklarında enerjilerini hedefe aktararak foton yayınlanmasına sebep olurlar. Hedef olarak tungsten, krom, molibden vb. gibi metaller kullanılır.

Bu olaydan iki farklı X-ışını spektrumu elde edilir. Bunlar sürekli spektrum ve karakteristik spektrumdur.

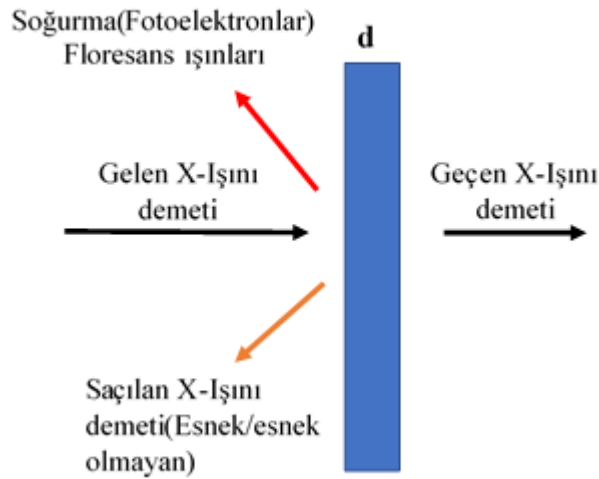
Hızlandırılmış bir şekilde katottan çıkan elektronların anoda çarpmaları sonucu sahip oldukları kinetik enerjilerinin büyük bir bölümü ısı enerjisine, geriye kalan

enerjileri ise X-ışınlarına dönüşür. Sürekli bir enerji spektrumuna sahip bu fotonlara sürekli X-ışınları, bu olaya da bremsstrahlung veya frenleme radyasyonu adı verilir.

Hedefi bombardıman eden elektronlardan biri yeterli kinetik enerjiye sahip ise hedef atomunun kabuğunda bulunan bir elektronu uyarır ve oluşan boşluk daha üst kabuklardan gelen elektron tarafından doldurulur. Bu geçiş karakteristik X-ışınlarını meydana getirir. Enerjileri, seviyeleri arasındaki farka eşit olan bu fotonlara karakteristik X-ışınları adı verilir.

2.1.2. X-ışınlarının madde ile etkileşimi ve Bragg yasası

Bir madde üzerine X-ışını fotonları düşürüldüğünde Şekil 2.2’de gösterildiği gibi çeşitli etkileşimler gözlenir. Bu etkileşimlerden X-ışınlarının dalga boyu değişmeden maddeden saçılması (kohorent, elastik veya Bragg saçılması) X-ışını kırınımının açıklanmasına imkân verir. Tek kristal yapı analizi çalışmalarında madde üzerine tek renkli karakteristik X-ışını düşürülür. Bu ışınların dalga boyu kristal örgü parametreleri ile kıyaslanabilir aralıktadır.

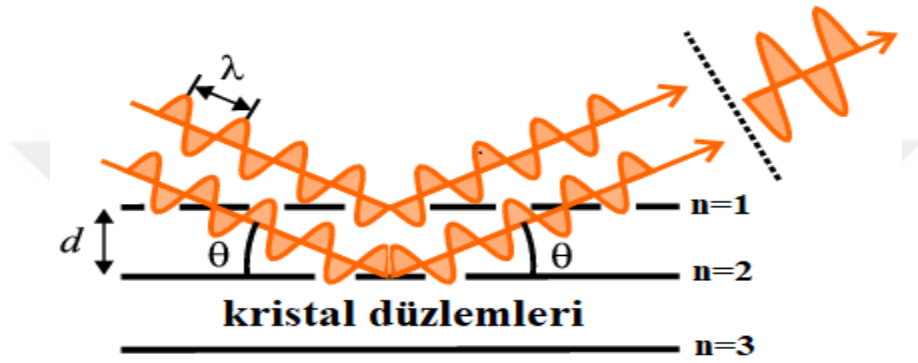


Şekil 2.2. X-ışınlarının madde ile etkileşmesi

Alman fizikçi Laue tarafından 1912 yılında X-ışınlarının kristallerden kırınımına uğratılabileceği keşfedilmiştir (Friedrich vd, 1912) . Kristalden yansıyan ışınlar için kuvvetlendirme şartını basite indirgeyen işlemler W.L. Bragg tarafından yapılmıştır. W.L. Bragg tarafından öngörülen bu kanuna göre; tek dalga boylu bir X-ışın demeti bir kristalin yüzeyine düştüğünde, o kristaldeki atomların paralel düzlemleri tarafından

saçılır. Her düzlem, X-ışınının sadece küçük bir oranını yansıtır ve yansıma sadece gelme açısı uygun değerler aldığında gerçekleşir. Buradaki değerler, ışının dalga boyuna ve kristalin örgü sabitine bağlıdır. Atomların paralel düzlemleri tarafından yansıtılan ışınlar kuvvetlendirici girişim meydana getirecek şekilde üst üste geldiklerinde ise yapıcı girişim oluşur.

Şekil 2.3’de $n = 1$ düzlemine gelen dalga 1. dalga ve $n = 2$ düzlemine gelen dalga 2. dalga olmak üzere kristal üzerine gönderilen X-ışınının izlediği yol görülmektedir.



Şekil 2.3. X-ışınlarının kristal düzlemlerinden saçılması

Bragg yasası,

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2.1)$$

Denklem 2.1’ deki gibidir. Burada,

λ = kullanılan X-ışınının dalga boyu

d = düzlemler arası dik uzaklık

θ = gelen ve saçılan ışının düzlem ile yaptığı açı

n = tamsayı

olarak tanımlanmıştır.

Bragg yasası eşitliğindeki n terimi yansımanın mertebesini gösterir ve yansıyan ışığın şiddeti n büyüdükçe azalır. λ bağımsız olarak belirlenebildiğinden ve θ açısı yansıma deneyinde doğrudan ölçülebildiğinden, düzlemler arası uzaklık d ’yi hesaplamak için Bragg eşitliği kullanılır. $\sin \theta$, 1’den büyük olamayacağı için kırınım

deneyinde kullanılabilen X-ışınlarının dalga boyu $\lambda \leq 2d$ ile sınırlıdır. Görünür bölge ışığının kırınım deneylerinde kullanılamamasının nedeni de budur.

2.1.3. Bragg yansıma şiddetini etkileyen faktörler

Atomların birim hücre içindeki konumları kırınım demetlerindeki şiddetlerine etki etmektedir, fakat bu doğrultularını etkilemez. Kırınım demetlerinin şiddeti, atomik konumlardaki herhangi bir değişme ile tamamen sıfıra düşmemekle beraber değişmektedir. Bundan dolayı atomik konumlar, sadece kırınım demetlerinin şiddetleri ölçülerek bulunabilir.

N atomlu bir birim hücrenin (hkl) düzleminden yansıyan X-ışınlarının şiddeti;

$$I(hkl) = K. L. P. T. A. E. |F(hkl)|^2 \quad (2.2)$$

Bu denklem, N atomlu bir birim hücrenin (hkl) düzleminden kırınıma uğrayan X-ışınlarının şiddetini verir. Deneyssel olarak gözlenen Bragg yansıma şiddeti birçok parametreyi birlikte içerir. Bu eşitlikte K, Skala; L, Lorentz; P, Kutuplanma; T, Debye-Waller sıcaklık; A, Soğurma düzeltme faktörünü; E, Sönüm katsayısını ve F(hkl) ise yapı faktörünü göstermektedir. Bunlardan L ve P, geometrik düzeltme faktörü; K, ve A ise fiziksel düzeltme faktörüdür.

2.1.3.1. Skala çarpanı düzeltmesi (K)

Ölçülen şiddetler ile yapılan hesaplamalar sonucu bulunan şiddet değerlerini aynı uygunluğa getirmek için skala çarpanı düzeltmesi uygulanır.

$$I(\text{gözlenen}) = KI(\text{hesaplanan}) \quad (2.3)$$

$$|F(\text{gözlenen})|^2 = K |F(\text{hesaplanan})|^2 \quad (2.4)$$

K skala çarpanı yukardaki denklemdeki gibi ifade edilebilir (Stout ve Jensen, 1989).

2.1.3.2. Lorentz arpanı düzeltmesi (L)

Lorentz arpanı, ters örgü noktalarının yansıma küresinden geçiş süresi ile ilgili geometrik bir faktördür. Herhangi bir ters örgü noktasının Bragg yansıma koşulunu gerçekleştirebilmesi için yansıma küresinin üzerinde bulunması gereklidir. Bir (hkl) düzleminin yansıma konumunda kalma zamanı, o düzlemin Bragg açısı (2θ) ile değişir. Deneysel araştırmalarda, kristalin dönme hareketi süresince açısal hızı sabit olduğundan, farklı ters örgü noktaları yansıma küresini farklı srelerde geçer. Yani yansıma konumunda kalma zamanı tüm ters örgü noktaları için farklıdır. Dolayısıyla her Bragg yansımasının şiddeti, yansımanın olduğu (hkl) düzlemin yansıma konumunda olduğu geçiş süresi ile düzeltilir. Bu düzeltme arpanına Lorentz arpanı denir ve L ile gösterilir (Patterson, 1944). Difraktometre ile yapılan X-ışını kırınım deneylerinde Lorentz arpanı;

$$L = \frac{1}{\sin 2\theta_{hkl}} \quad (2.5)$$

ile tanımlanır.

2.1.3.3. Kutuplanma arpanı düzeltmesi (P)

Polarizasyon (kutuplanma) ifadesi P, X-ışını demetinin doğasından ve yansıma açısıyla yansıma etkisinin değişmesinden ortaya çıkar. Bir X-ışını kaynağından çıkan X-ışını kutuplanmamış elektromanyetik dalgadır. Işın düştüğü maddede maddenin titreşen elektronları tarafından ışığı asimetric olarak yayar. Kutuplanmamış ışın, yayılma doğrultusuna dik bütün yönlerde titreşim doğrultularına sahiptir. Kutuplanmamış X-ışınları kristalden kırınıma uğrayıp Bragg saçılması yaptıktan sonra kutuplanırlar, kutuplanmış bu ışınların şiddetlerinde ise bir azalma görülür.

$$p = \frac{(1 + \cos^2 2\theta)}{2} \quad (2.6)$$

2.1.3.4. Sıcaklık çarpanı (T)

Isıl etkileşme sonucunda, kristaldeki atomlar ortalama konumları etrafında elipsoid geometride olup ve anizotropik ısısal titreşimler yaparlar ve sıcaklık arttıkça bu titreşimlerin genlikleri de artar. Atomların yaptığı bu ısısal titreşimler, atomlar arasındaki bağ türüne ve sayısına bağlı olarak atomların konumlarını değiştirdiğinden, düzlemlerden (ters örgü noktalarından) saçılan X-ışınları şiddetini etkiler. Debye-Waller tarafından sıcaklığa bağlı olarak f atomik saçılma faktörü,

$$f = f_0 e^{-(B \sin^2 \theta) / \lambda^2} \quad (2.7)$$

olarak tanımlanmıştır(Waller & James, 1927). B, izotropik sıcaklık katsayısını, f_0 ' da mutlak sıfırdaki atomik saçılma katsayısını göstermektedir.

$$B = 8\pi^2 \overline{U}^2 \quad (2.8)$$

şeklindedir. Burada, $\overline{U}^2$ atomun yansıma düzlemine dik titreşim genliğinin karesinin ortalamasıdır.

2.1.3.5. Soğurma düzeltme çarpanı

X-ışınları madde üzerine düştüğünde kısmen geçer, kısmen soğurulur. X-ışını demeti homojen bir cisim içinden geçerken I_0 şiddeti azalır. Geçen demet şiddeti;

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (2.9)$$

Burada; I_0 , kristale gelen X-ışınlarının şiddeti, I , kristali geçen X-ışınlarının şiddeti, μ , atomlara ait çizgisel soğurma katsayısı ve x , X-ışınlarının kristal içinde aldığı yoldur. Çizgisel soğurma katsayısının değeri, X-ışını kırınımı şiddet verilerine soğurma düzeltmesinin yapılp yapılmayacağını belirler.

2.1.3.6. Sönüm çarpanı düzeltilmesi (E)

Kristali oluşturan mozaik blokların birbirine paralel yerleşmesinden dolayı, kristale gelen demet ilk düzlemle karşılaşınca şiddetin küçük bir kısmı yansır ve alt düzlemlere geçen ışının şiddetinde azalma meydana gelir. Bu nedenle sönüm faktörü düzeltilmesi gereklidir. Ters örgü noktalarına gelen ışının şiddetindeki bu azalma daha çok kusursuz kristallerde ve düzlemler arası mesafenin küçük olduğu kristallerde görülür. Sönüm faktörü düzeltilmesi çizgisel soğurma katsayısının bir miktar artmasına sebep olacağı için yeterince küçük kristallerde ve çok hassas ölçümler dışında ihmal edilebilir.

2.1.3.7. Anormal saçılma etkisi

Elektronların, çekirdeklere atomik alan şiddeti ve elektronların kuantum durumlarına göre bağlandığı bilinmektedir. Bu yüzden elektronlar doğal frekanslı titreşkenler olarak göz önüne alınmak zorundadır. Eğer gelen demetin frekansı, bu doğal frekans bölgesindeyse rezonans oluşacaktır. Bu şartlar altındaki saçılma anormal saçılma olarak isimlendirilir. Faz kaymalarına neden olan anormal saçılmalar, atomik saçılma faktörünün değerini değiştirdiğinden Friedel yasası $|F_{hkl}| = |F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}|$ geçersiz kalmaktadır (Giacovazzo vd, 1992).

2.1.4. Kristal yapı çözme metodları

2.1.4.1. Yapı çarpanı ve faz

Kristallere gönderilen X-ışınları, birim hücre içinde düzenli bir şekilde konumlanmış atomlar tarafından Bragg yansıma şartını sağlayan belirli doğrultulara yönlendirilirler. Kristalden kırınıma uğrayan X-ışını demetleri arasındaki faz farkı atomların birim hücre içerisindeki konumlarına bağlıdır.

Birim hücredeki atomların konumları kristal örgüde

$$\vec{r} = x\vec{a} + y\vec{b} + z\vec{c} \quad (2.10)$$

$\vec{r}$ örgü vektörü ile, ters örgüde ise

$$\vec{G} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \quad (2.11)$$

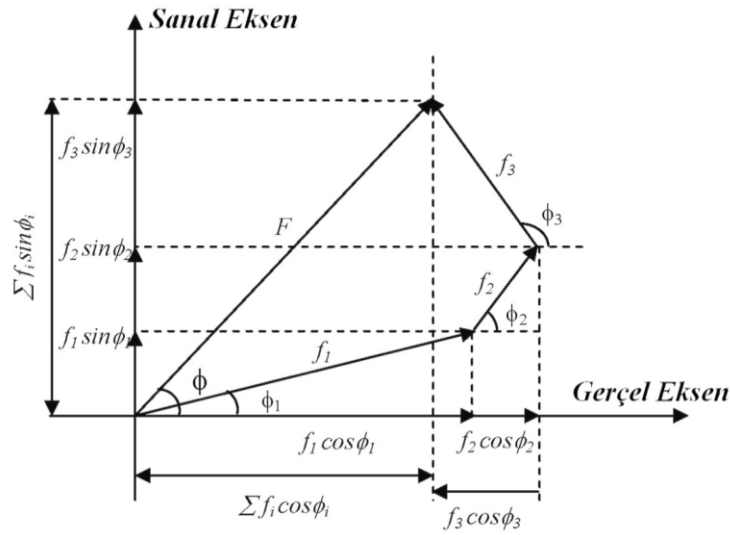
$\vec{G}$ ters örgü vektörü ile gösterilir. Herhangi bir A atomunun saçılmaya olan katkısı

$$(F_{hkl})_A = f_A e^{2\pi i \vec{r}_A \cdot \vec{G}} \quad (2.12)$$

şeklindedir. Burada f_A A atomunun atomik saçılma çarpanıdır. Atomik saçılma çarpanının değeri atomik elektronların sayısına ve dağılımına, gelen ışının dalga boyuna ve saçılma açısına bağlıdır. Atomik saçılma çarpanı, bir atomun saçtığı toplam dalga genliğinin, noktasal bir elektrondan saçılan dalga genliğine oranı olarak tanımlanır (Kittel, 2005). Kristaldeki saçılmanın toplam genliğini birim hücresinde N atom bulunan bir kristal için yazarsak,

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j e^{-2\pi i \vec{r}_j \cdot \vec{G}} = \sum_{j=1}^N f_j e^{-2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (2.13)$$

elde edilir. Burada F_{hkl} birim hücredeki tüm atomlar tarafından saçılan ışınların genliğinin, bir tek elektron tarafından saçılan ışınların genliğine oranı olup kristal yapı çarpanı olarak adlandırılır. Bragg şartı sağlansa bile F_{hkl} yapı çarpanı kristalin uzay grubunun izin verdiği yansımalarla sınırlıdır.



Şekil 2.4. Üç atomlu bir yapı için yapı çarpanını oluşturan bileşenlerin geometrik temsili

Şekil 2.4.'de üç atomlu bir yapı için kristal yapı çarpanını oluşturan bileşenler gösterilmiştir. Şekildeki ϕ_i ve f_i 'ler keyfî bir orijine göre her bir atoma ait faz değerleri ve atomik yapı çarpanlarıdır. Genel olarak kompleks bir sayı olan yapı çarpanı bileşke dalganın hem genliğini hem de fazını ifade eder ve kompleks gösterimde,

$$F_{hkl} = A_{hkl} + iB_{hkl} \quad (2.14)$$

olarak yazılabilir. Burada,

$$A_{hkl} = \sum_j^N f_j \cos 2\pi(\vec{G}_j \cdot \vec{r}_j) \quad (2.15)$$

$$B_{hkl} = \sum_j^N f_j \sin 2\pi(\vec{G}_j \cdot \vec{r}_j) \quad (2.16)$$

dir. F_{hkl} yapı çarpanına karşılık gelen faz açısı,

$$\varphi_{hkl} = \tan^{-1} \left(\frac{B_{hkl}}{A_{hkl}} \right) \quad (2.17)$$

ifadesi ile verilir (Stout ve Jensen, 1989). ϕ_{hkl} fazları biliniyorsa F_{hkl} yapı çarpanının ters Fourier açılımından $\rho(\vec{r})$ elektron yoğunluğu değerleri hesaplanır ve üç boyutlu elektron yoğunluğu haritaları oluşturulur. Bu haritadaki pik şiddetleri atom konumlarının belirlenmesinde kullanılır.

Kırınımına uğrayan X-ışınlarının şiddeti saçılma genliğinin dolayısıyla kristal yapı çarpanının karesi ile orantılı olduğundan,

$$I_{hkl} = |F_{hkl}|^2 = A_{hkl}^2 + B_{hkl}^2 \quad (2.18)$$

bu denklemler dikkate alındığında şiddet ifadesi için,

$$I_{hkl} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N f_i f_j \cos 2\pi [(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \cdot \vec{G}] \quad (2.19)$$

sonucu elde edilir. Bu şiddet ifadesinden çok önemli bir sonuç ortaya çıkmaktadır. Şiddet sadece atomlar arası uzaklık vektörüne bağlıdır. Gerçek atomik koordinatlardan bağımsız olduğundan orijinin keyfi seçimi şiddeti etkilemez.

2.1.4.2. Elektron yoğunluğu fonksiyonu

Kristal içerisinde bulunan atomlar periyodik bir düzen içerisinde. Atomik konumların bir göstergesi olan $\rho(\vec{r})$ elektron yoğunluğu fonksiyonu, yine periyodik bir fonksiyon olan Fourier serisi ile üç boyutta şu şekilde gösterilebilir.

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F_{hkl} e^{-2\pi i \vec{G} \cdot \vec{r}} \quad (2.20)$$

Burada $\vec{r}$ ve $\vec{G}$ ile gösterilen kristal örgü ve ters örgü vektörü değerleri yerine yazıldığında,

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F_{hkl} e^{-2\pi i (h_x + k_y + l_z)} \quad (2.21)$$

şeklini alır.

Burada x, y, z kesirsel koordinatlardır. (2.21) eşitliğinin sağ tarafında sanal terimler bulunmasına rağmen elektron yoğunluğunun değeri daima pozitiftir. (2.14) eşitliğinde verildiği gibi kristal yapı çarpanı gerçel ve sanal bileşenlere ayrıldığında,

$$A_{hkl} = \sum_j^N f_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (2.22)$$

$$B_{hkl} = \sum_j^N f_j \sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (2.23)$$

dir. Herhangi bir F_{hkl} kristal yapı çarpanının faz açısı ϕ_{hkl} ise,

$$\phi_{hkl} = \tan^{-1} \left(\frac{B_{hkl}}{A_{hkl}} \right) \quad (2.24)$$

olur.

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

$$\left| F_{hkl} \right| = \left| F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}} \right| \quad (2.25)$$

olduğundan,

$$\phi_{hkl} = -\phi_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}} \quad (2.26)$$

sonucu elde edilir. Ayrıca Şekil 2.4 incelendiğinde,

$$A_{hkl} = |F_{hkl}| \cos \phi_{hkl} \quad (2.27)$$

$$B_{hkl} = |F_{hkl}| \sin \phi_{hkl} \quad (2.28)$$

olduğundan bu değerler (2.14) eşitliğinde yerine yazıldığında,

$$F_{hkl} = |F_{hkl}|(\cos\phi_{hkl} + i\sin\phi_{hkl}) = |F_{hkl}|e^{i\phi_{hkl}} \quad (2.29)$$

sonucu elde edilir.

Bu sonuç (2.21) ifadesinde yerine yazıldığında,

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} |F_{hkl}| e^{-i[2\pi(hx+ky+lz)-\phi_{hkl}]} \quad (2.30)$$

elde edilir. Bu üstel ifadeyi trigonometrik fonksiyon cinsinden yazıp (2.24) eşitliği ile verilen Friedel yasası uygulandığında sinüslü terimler birbirlerini yok edeceğinden elektron yoğunluğu fonksiyonu için,

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} |F_{hkl}| \cos[2\pi(hx + ky + lz) - \phi_{hkl}] \quad (2.31)$$

ifadesi elde edilir.

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

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

$$\rho(x, y) = \frac{1}{A} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} |F_{hk}| \cos[2\pi(hx + ky - \phi_{hk})] \quad (2.32)$$

şeklinde olur. Burada A birim hücredeki x - y düzleminin alanıdır.

2.1.4.3. Patterson yöntemi

Elektron yoğunluğu haritasını belirlemek için gerekli olan kristal yapı faktörü fazlarının doğrudan ölçülememesi nedeni ile ortaya çıkan sorunu çözmek için Patterson kendi adıyla anılan bir yöntem geliştirmiştir. Atomların birer saçıcı olarak kabul edildiği bu yöntemde atom koordinatlarını elde edememekle birlikte, atomlar arası uzaklıkları doğrudan hesaplayabilmektedir. Tek boyutta Patterson fonksiyonu,

$$P(u) = \int_0^1 \rho(x)\rho(x+u)dx \quad (2.33)$$

şeklinde yazılabilir. Burada $\rho(x)$ ve $\rho(x+u)$ sırasıyla (x) ve $(x+u)$ noktalarındaki elektron yoğunluğunu göstermektedir. Her iki ρ değerinin de küçük olması durumunda $P(u)$ 'nin değeri de küçük olacaktır. Bu fonksiyonun büyük bir değere sahip olabilmesi her iki ρ değerinin büyük olması durumunda mümkündür.

Patterson fonksiyonu, Fourier katsayıları $F(hkl)$ yerine $|F(hkl)|^2$ olan bir Fourier dönüşümüdür. Bu fonksiyon, şiddet değerlerini içerdiğinden hesaplanabilmesi için faz bağıntısı ϕ 'nin bilinmesine gerek yoktur. Patterson sentezi ile ağır atomun koordinatları bulunduktan sonra ardışık Fark-Fourier hesaplarıyla diğer atomların koordinatları bulunabilir. Şöyle ki, üç boyutlu uzayda $\rho(x, y, z)$ ve $\rho(x+u, y+v, z+w)$ sırasıyla (x, y, z) ve $(x+u, y+v, z+w)$ noktalarındaki elektron yoğunluğunu gösterebilir, bu durumda denklem (2.32)'in birim hücre hacmi üzerinden integrali alınırsa, üç boyutlu Patterson fonksiyonu elde edilir:

$$P(u, v, w) = \frac{2}{V} \sum_{h=0}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} |F(hkl)|^2 \cos(hu + kv + lw) \quad (2.34)$$

şeklinde tanımlanır. Burada bu eşitlikte $u = x_1 - x_2$, $v = y_1 - y_2$, $w = z_1 - z_2$ olmak üzere, Patterson uzayında (u, v, w) noktasında bir tepenin olması, birim hücre içinde (x_1, y_1, z_1) ve (x_2, y_2, z_2) noktalarında atomların bulunması anlamına gelmektedir. Birim hücrede N tane atom içeren bir kristal için Patterson yönteminde N^2 tane vektör elde edilir. Patterson uzayında, n tane atomun kendi üzerine çizilen N tane vektörün büyüklüğü sıfır olur ve bu vektörler orjinde büyük bir tepe verirler. Sonuç olarak, bir birim hücrede $N^2 - N$ tane Patterson tepesi mevcuttur (Stout ve Jensen, 1989).

Eğer molekül içinde ağır bir atom veya atomlar var ise, bu ağır atomdan saçılan dalgaların fazı diğerlerine göre baskın olur. Ağır atomun konumu bulunur ve bu atomun fazı hesaplanırsa bu tüm yapının fazı gibi alınabilir. Bu şekilde faz belirlenmesine ağır atom yöntemi denir. Patterson uzayında ağır atom tepeleri kendilerini açık bir şekilde gösterirler. Ağır atom yöntemi ile faz belirleyebilmek için ağır atomların atom numaraları ile hafif atomların atom numaraları arasında,

$$\frac{\sum Z_a^2}{\sum Z_h^2} \approx 1 \quad (2.35)$$

şeklinde bir orantı bulunur (Stout ve Jensen, 1989).

2.1.4.4. Direkt yöntemler

Ağır atom yöntemi ve diğer birçok yöntemde, elektron yoğunluğu haritasını oluşturmak için, faz bilgisinin düzenlenelerek sonuca ulaşılmaya çalışılmıştır. Harker ve Kasper 1948 yılında gerçekleştirmiş oldukları çalışma ile kristal yapı faktörleri ile faz bilgisi arasında kesin bir ilişkinin var olduğunu ve faz bilgisinin doğrudan kristal yapı faktörlerinden türetilebileceğini gösterdiler (Harker ve Kasper, 1948). Kristal yapı çözümünde devrim niteliğinde olan bu buluştan sonra geliştirilen, faz bilgisini direk olarak kristal yapı faktöründen bulmaya yönelik yöntemlere direkt yöntemler denilmektedir.

Faz bilgileri kristal yapı çarpanlarından (veya yansıma şiddetlerinden) doğrudan bulunurken şu iki fiziksel gerçekten yararlanılır.

i. Elektron yoğunluğu her yerde pozitifdir. Çünkü gerçek bir nesne olan kristal için elektron yoğunluğunun her yerde gerçek, pozitif ve sürekli olması beklenmektedir ($\rho \geq 0$).

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

Simetri merkezli kristal yapılarda kristal yapı faktörlerinin faz açısı 0° veya 180° olacağından faz açısını belirlemek daha kolaydır. Bu nedenle kristal yapı faktörü

$F_{\vec{h}} = |F_{\vec{h}}| \cos \phi$ ile verildiğinden, $F_{\vec{h}}$ değeri ya $|F_{\vec{h}}|$ yada $-|F_{\vec{h}}|$ değerine sahip olacaktır.

Yapı için N tane yansıma gözlenmiş ise elektron yoğunluğu haritası sayısı 2^N tane olup bunlardan sadece bir tanesi gerçek atoma ait olacaktır. Simetri merkezine sahip olmayan yapılarda ise durum çok daha karmaşık olacaktır çünkü kristal yapı faktörlerinin faz açısına herhangi bir sınırlama getirmemektedir. Bununla birlikte faz belirlemede, eşitsizlikler ve işaret belirleme yöntemleri oldukça isabetli sonuçların ortaya çıkmasına katkıda bulunmuştur (Giacovazzo, 2002).

2.1.5. Kristal yapı arıtım yöntemleri

Deneyssel olarak elde edilen yapı çarpanlarına karşılık gelen elektron yoğunlukları ile hesaplanan moleküler modele karşılık gelen elektron yoğunluklarının en iyi uyuşumu sağlaması amacı ile hesaplanan yapı modeline karşılık gelen parametrelerin sistematik olarak değiştirilmesi ve daha duyarlı hale getirilmesi işlemine arıtım işlemi denilmektedir. Arıtım işlemi ile yapı çözümü sırasında bulunamayan atomlar ve H atomlarının konumları belirlenmeye çalışılır. Ayrıca atomların termal titreşim genliklerinin büyüklükleri ve yönelimleri bu aşamada belirlenir.

2.1.5.1. Fark-Fourier yöntemi

Fark-Fourier yönteminde ölçülen ve hesaplanan elektron yoğunlukları arasındaki fark incelenir. Yani hesaplanan elektron yoğunluğu için (2.20) eşitliği kullanılarak ($\vec{h} = \vec{G}$),

$$\rho_{hes}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} |F_{hes}(hkl)| e^{-2\pi i(\vec{h} \cdot \vec{r})} \quad (2.36)$$

ve ölçülen elektron yoğunluğu

$$\rho_{ölç}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} |F_{ölç}(hkl)| e^{-2\pi i(\vec{h} \cdot \vec{r})} \quad (2.37)$$

saptamak için, bu iki değer arasındaki fark,

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \rho_{hes}(\vec{r}) - \rho_{göz}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} |F_{hes}(hkl) - F_{göz}(hkl)| e^{-2\pi i(\vec{h} \cdot \vec{r})} \quad (2.38)$$

şeklinde verilir ve bu şekilde yapılan arıtım işlemine Fark-Fourier sentezi denir. Çözülen yapıda bulunmayan herhangi bir atom, $\Delta\rho(\vec{r})$ Fark-Fourier haritasında şiddetli bir pik olarak gözlenecektir. Ayrıca hidrojen atomları da Fark-Fourier haritasından kolayca bulunabilir. $\rho_{ölç}(\vec{r}) \approx \rho_{hes}(\vec{r})$ olduğu durumda Fark-Fourier haritasında şiddetli herhangi bir pik gözlenmez. Fark-Fourier yöntemi ile yapıda bulunmayan atomlarla birlikte atomik parametrelerde arıtılır ve böylece çözüm işleminin daha duyarlı hale getirilmesi sağlanır.

2.1.5.2. En küçük kareler yöntemi

Eğer aynı fiziksel büyüklüğün farklı birçok ölçümü yapılmışsa ve bu ölçümler yalnızca tesadüfî hatalar içeriyorsa, en küçük kareler yöntemi ile hataların kareleri toplamını minimum yapan değer bulunur. En küçük kareler yönteminde, örnek yapının F_{hes} değerleri ile gerçek yapının $F_{göz}$ değerleri arasındaki farkı belirleyen bir fonksiyon tanımlanır. Bu yöntemde, atomik parametrelerin duyarlılığını artırmak için deneysel ve hesaplanan yapı çarpanları arasındaki farkın minimum olması sağlanır. Moleküler yapıdaki bütün atomların konumları belirlendikten sonra,

$$D = \sum_{hkl} [F_{göz}(hkl) - F_{hes}(hkl)]^2 \quad (2.39)$$

fonksiyonunun minimizasyonu ile yapı parametrelerinin en iyi değerleri bulunur. Bragg yansıma şiddet verilerinin tümü aynı duyarlılıkta toplanamadığı için ölçülen şiddetler, ölçümdeki duyarlılık derecesine göre belirli bir ağırlık çarpanı ile çarpılır. Ağırlık çarpanı w_{hkl} , veri işleme aşamasında her yansıma için belirlenir ve bu değerlerde kullanılarak (2.38) ifadesindeki toplama işlemi tüm gözlenen yansımalar üzerinden yapılarak D ifadesi aşağıdaki gibi tanımlanır.

$$D = \sum_{hkl} w(hkl) \left[|F_{göz}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)| \right]^2 \quad (2.40)$$

2.1.5.3. Yapı çözümünde doğruluk kriterleri

Bir kristal yapı uygun yöntem ile çözüldükten sonra, parametreleri sistematik biçimde değiştirilerek arıtım işlemine tabi tutulur. Arıtım sürecinden sonra, gerçek yapıya yaklaşımın doğruluğu ve duyarlılığını ortaya koyan çeşitli kriterler vardır. Bunlar;

- i. Bu kriterler arasında en önemlisi, deneysel veriler ile hesaplanan veriler arasındaki uyumu gösteren ve kristalografide “*R indisi*” olarak bilinen *Güvenirlilik Çarpanı*’dır.

$$R = \frac{\sum_{hkl} \left(\left| |F_{göz}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)| \right| \right)}{\sum_{hkl} |F_{göz}(hkl)|} \quad (2.41)$$

Bu eşitlikte gözlenen ve hesaplanan yapı çarpanları arasındaki fark ne kadar küçük ise kristal yapı çözümü o kadar doğrudur. Arıtımın başlangıcında 0.4 ve 0.5 gibi oldukça büyük değerler alan *R* çarpanının, arıtımın sonunda 0.06’dan daha küçük değerlere düşmesi beklenir. Ancak yapıda herhangi bir düzensizlik varsa veya veri kalitesi kötü ise *R* değeri biraz büyük çıkabilir.

- ii. Yapının doğruluğunu belirleyen başka bir kriter ise “*Ağırlıklı Güvenirlilik Çarpanı*”dır ve

$$R_w = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w \left(|F_{göz}(hkl)|^2 - |F_{hes}(hkl)|^2 \right)}{\sum_{hkl} \left(|F_{göz}(hkl)|^2 \right)}} \quad (2.42)$$

şeklinde verilir. Ağırlıklı güvenirlilik çarpanı ile amaçlanan, hatası fazla olan yansımaların arıtımda daha az kullanılması ve böylece gerçek yapıya daha iyi bir yakınsama sağlanmasıdır. (2.42) eşitliğinde *w*, ağırlık fonksiyonudur. *w*=1 değeri için tüm yansımalar eşit ağırlıkta alınır. Ağırlıklı güvenirlilik çarpanı *R_w*, güvenirlilik çarpanı *R*’den biraz daha büyük değerler alabilir.

iii. Yapının doğruluğu için üçüncü kriter, “Yerleştirme Çarpanı (Goodness of Fit Parameter)” olarak bilinen

$$Goof = S = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w \left(|F_{göz}(hkl)|^2 - |F_{hes}(hkl)|^2 \right)}{(n - p)}} \quad (2.43)$$

S çarpanıdır. Bu eşitlikte n arıttımdaki yansıma sayısı, p ise toplam parametre sayısıdır. Arıtım sonunda S değerinin 1 civarında olması istenir. Bu değerden sapmalar yapıdaki uyumsuzluğu gösterir. Bu kriterlerden başka yapı çözümü sonunda Fark-Fourier haritasında, deneysel ve hesaplanan elektron yoğunlukları arasındaki fark, yani artık elektron yoğunluklarının en küçük ve en büyük değerlerinin $1 \text{ e}/\text{\AA}^3$ den küçük olması istenir. Ayrıca yapı çözümü sonunda atomik parametrelerin duyarlılığı incelenir. Koordinatlarda (0.001), bağ uzunluklarında (0.01) ve bağ açılarında 1° ’den daha küçük standart sapmalar, yapının duyarlı biçimde çözüldüğünün göstergesidir. Yapıda herhangi bir düzensizlik durumu varsa, bu gruba ait atomik parametreler diğer gruplara göre daha az duyarlılıkta hesaplanabilir.

2.2. Spektroskopik Metodlar

Elektromanyetik ışımının madde ile etkileşmesi temeline dayanan bilim dalına spektroskopi denir. Atom, molekül veya iyonların elektromanyetik ışınlar ile etkileşmesi sonucu gerçekleşen dönme, titreşim ve elektronik enerji seviyelerindeki değişiklikler spektroskopinin temelini oluşturur.

2.2.1. İnfrared (titreşim) spektroskopisi

Kırmızı-altı spektroskopisi, elektromanyetik spektrumda görünür bölge ile mikrodalga bölgesi arasında kalan enerjinin moleküller ve kimyasal gruplar tarafından soğurulmasının ölçümüne dayanan bir spektroskopik yöntemdir. Dalga boyu $0,8\text{-}500 \text{ }\mu\text{m}$ (dalga sayısı $12800\text{-}10 \text{ cm}^{-1}$) ve frekans olarak da 3.8×10^{14} ile $3 \times 10^{11} \text{ Hz}$ arasında kalan bu enerji bölgesi genel Kırmızı-altı bölgesi olarak tanımlanmaktadır. Kırmızı-altı bölgesi üç alt gruba ayrılır (Çizelge 2.1). Bunlar; Yakın, Orta, Uzak Kırmızı-altı

bölgeleridir. Bu bölgelerdeki dalga boyu aralığını, dalga sayısı aralığını ve frekans aralığını şematik olarak gösterirsek;

Çizelge 2.1. Kırmızı-altı bölge ve aralıkları

Bölge	Dalgaboyu (μm)	Dalgasayısı (cm^{-1})	Frekans Aralığı (Hz)
Yakın	0,78 - 2,5	12800 - 4000	3.8×10^{14} - $1,2 \times 10^{14}$
Orta	2,5 - 50	4000 - 200	$1,2 \times 10^{14}$ - 6×10^{12}
Uzak	50 - 1000	200 - 10	6×10^{12} - 3×10^{11}

i. Yakın Kırmızı-altı (12000 cm^{-1} - 4000 cm^{-1}): Moleküllerin harmonikleri, bileşim ve fark bantları bu bölgede gözlenir.

ii. Orta Kırmızı-altı (4000 cm^{-1} - 400 cm^{-1}): Çoğunlukla Kırmızı-altı bölge olarak adlandırılır ve moleküllerin normal titreşimleri bu bölgede gözlenir.

iii. Uzak kırmızı- altı (400 cm^{-1} - 20 cm^{-1}): Moleküllerin saf dönü hareketi ile ilgilidir. Ağır atomların titreşimlerinin incelendiği bölge olup mikro dalga bölgesine yakın olduğu için moleküllerin dönme hareketleri de incelenebilir. Organik bileşiklerin yapılarının analizinde çok fazla bilgi sağlamadığı için kimyasal spektroskopide nadiren kullanılır. Kristal örgü titreşimlerinin incelendiği bölgedir.

IR spektroskopisinde numune üzerine infrared bölgede tüm frekansları içeren elektromanyetik dalga gönderildikten sonra geçen ve soğurulan ışın incelenir. Molekül ν frekanslı bir ışın soğurduğunda molekülün μ elektriksel dipol momenti ya da bileşenlerinden en az biri bu frekansta titreşecektir. Böyle bir titreşim, spektrumun infrared bölgesine düşer.

Organik ve inorganik bileşiklerin yapılarının analizinde daha çok IR ışınlarından yararlanılır. Kırmızı ötesi spektrumları iki tür bilgi verir;

i. Organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonlu gruplar bulunur. Bunun için bilinmeyen maddenin kırmızı ötesi spektrumunu değerlendirmek ve güvenilirliği fazla olan soğurma bantlarından yapıdaki fonksiyonlu grupların varlığına veya yokluğuna karar vermek gerekir.

ii. İki organik bileşiğin aynı olup olmadığı anlaşılır. Bilinmeyen bir maddenin, bilinen bir madde ile aynı olup olmadığına karar vermek için her iki maddenin de

kırmızı ötesi spektrumlarının üst üste çakışabilir olup olmadıklarının denetlenmesi gerekir.

Her maddenin kendine has bir spektrumu vardır. İki maddenin spektrumu her bakımdan aynı olamaz. Bunun tek istisnası optik izomerlerdir. Başka bir deyişle optik izomerlerin infrared spektrumları aynıdır.

2.2.2. Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi

Nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi, 1946'dan bu yana ve özellikle 1970'lerde Fourier dönüşümü (FT) NMR spektroskopisinin gelişmesiyle ayrı bir bilim dalı olarak görülecek kadar önemli olmuştur. Bütün organik bileşiklerin analizinde ^1H -ve ^{13}C -NMR spektroskopileri çok kullanılır ve kırmızı ötesi spektroskopi ile beraber organik yapı analizinde kullanılan önemli yöntemlerdir.

Nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi, moleküllerdeki atomların elektromanyetik ışımanın belli bir bölgesini soğurmaları olayının gözlenmesine dayanır. Mor ötesi ve kırmızı ötesi spektrumları, moleküllerin, sırasıyla mor ötesi ve kırmızı ötesi ışımalarını soğurarak elektronik ve titreşme düzeylerinin uyarılmasıyla ortaya çıktığı gibi, NMR spektrumları da bazı atom çekirdekleri tarafından elektromanyetik ışımanın radyo dalgaları (radyo frekansı, rf) bölgesinin soğurulması sonucu ortaya çıkar. Hem atom numaraları ve hem de kütle numaraları çift olanlar hariç (yani spin kuantum sayısı sıfır'dan farklı olan) bütün atom çekirdekleri, küçük bir mıknatıs olarak davranırlar, yani manyetik momentleri vardır.

Manyetik alan yokluğunda çekirdekler yani manyetik momentler her yönde yönlenirler. Güçlü bir manyetik alanda ise çekirdekler alanla aynı veya zıt yönde yönlenirler ve bu yönlenmeler sırasıyla düşük ve yüksek enerji düzeylerine karşılık gelir. Düşük enerji düzeyinde bulunan çekirdeklerin sayısı, yüksek enerji düzeyinde bulunanlardan biraz daha fazladır.

Düşük enerji düzeyine karşılık gelen durumda radyo frekansı ışıması soğurulursa çekirdeklerden bir kısmı daha yüksek enerji düzeyine geçerler ve yüksek enerjili durumdan ışıma yaparak tekrar düşük enerjili duruma dönerler, bu olaylar, sırasıyla soğurma (uyarma) ve durulma (relaksasyon) olarak bilinir. Soğurulan radyo frekans ışımasının frekansı, uygulanan manyetik alan şiddetiyle orantılıdır. Sonuçta, dinamik bir denge kurulur ve buna çekirdeğin manyetik rezonansı (nükleer manyetik

rezonans, NMR) denir. Karşılık gelen soğurma bandı bir sinyal (pik) olarak kaydedilir. Bir NMR spektrumu dört tür bilgi verir.

- i. Piklerin sayısı, molekülde kaç değişik türde çekirdek olduğunu gösterir.
- ii. Piklerin yerleri çekirdeğin türünü ve kimyasal çevresini (onun manyetik alandan etkilenmesini belirleyen bağlar ve atomlar) gösterir.
- iii. Piklerin bağıl alanları, her tür çekirdeğin bağıl sayısını belirtir.
- iv. Piklerin yarıma durumu, hangi çekirdeklerin birbirinden etkilendiğini gösterir.

2.3. Hidrojen Bağları

H₂O, HF ve NH₃ bileşiklerinin kaynama noktaları F, O ve N atomları ile aynı grupta bulunan elementlerin benzer bileşiklerinden daha yüksektir. Molekül boyutuna ve elektron sayısına göre bu bileşiklerin kaynama noktalarının beklenenden daha yüksek olması bu moleküller arası dipol-dipol bağları ve London kuvvetleri dışında bir bağ türü olması gerektiğini ortaya koymuştur. H atomu, elektronegatifliği çok yüksek olan F, O ve N atomları ile kimyasal bağ oluşturduğunda, elektronunu büyük ölçüde yitirir ve diğer polar moleküllerdekine göre daha etkin bir artı yük kazanır. Bu yük nedeniyle hidrojenin, komşu moleküllerin eksi ucuyla oluşturduğu moleküller arası çekim kuvvetine hidrojen bağı denir. Hidrojen bağı, aynı ya da farklı tür moleküller arasında oluşabilir. Ortaklanmamış elektron çiftiyle (-), pozitif yüklü H arasındaki çekim hidrojen bağı oluşturur.

Hidrojen bağının maddenin fiziksel özelliklerine etkisi moleküller arasındaki etkileşimin şiddeti; yoğunluk, çözünürlük, erime ve kaynama noktası gibi birçok fiziksel özelliği etkiler. Molekülleri arasında daha güçlü etkileşim olan maddenin kaynama noktası daha yüksektir. H-bağları güçlü etkileşimlerden çok daha zayıftır. Ancak Van der Waals kuvvetlerinden de yaklaşık 10 kat daha kuvvetlidir. H-bağı, fiziksel etkileşimlerin arasında en güçlü olan çekim kuvvetidir. Bu nedenle, H-bağı içeren bileşiklerin kaynama noktası diğer fiziksel çekim kuvvetlerini içeren maddelere göre daha yüksektir.

2.4. Moleküler Modelleme

Bir molekülün veya moleküler sistemin incelenmesinde deneysel ve teorik olmak üzere iki tane temel yöntem vardır. Bir moleküler yapıyı incelemek için X-ışını kırınımı, IR spektroskopisi, ^1H - ^{13}C NMR gibi deneysel yöntemler kullanılabilir. Bunun yanında teorik yöntemler de kullanılabilir. Analitik yöntem, bir problem için Schrödinger denkleminin matematiksel çözümünü elde etmeye çalışır. Moleküler modellemenin ise fizikte, kimyada, biyolojide, ilaç sanayisinde, malzeme bilimde vb. geniş bir uygulama alanı vardır. Moleküler modelleme bir molekülün özelliklerinin fizik yasalarından hareket ederek bilgisayar ortamında hesaplanmasıdır. Öncelikle incelenecek bir problemin yani bir molekülün olması gerekir. Amaç molekülün fiziksel özelliklerini hesaplamaktır. Molekülün fiziksel özelliklerini hesaplarken fizik yasalarına dayanan matematiksel olarak ifade edilmiş bir yöntem kullanmak gereklidir. Bu yöntemler analitik olarak moleküle doğrudan uygulanamazlar ya da uygulanmaları çok zor ve zaman alıcıdır. Bu yüzden problemi çözecek yöntemler bilgisayar programında kodlanmış olarak kullanılır. Bir molekülün fiziksel özellikleri, geometrisini oluşturan yapısal büyüklükler (bağ uzunluğu, bağ açısı, torsiyon açısı), enerjisi, dipol moment, iyonizasyon potansiyeli, elektrostatik potansiyel gibi büyüklükler olabilir. Tüm bu özellikleri hesaplamak için bilinmesi gereken şey sistemin enerjisinin analitik ifadesidir.

2.4.1. Yoğunluk fonksiyonu teorisi (YFT)

YFT'nin temeli 1964 yılında Hohenberg ve Kohn'un elektron sisteminin taban durum elektronik enerjiyi elektron yoğunluğunun (ρ)'nun bir fonksiyoneli olarak yazmasına dayanır. Taban durum yoğunluk ve enerji fonksiyoneli bilgisiyle sistemin taban durum özelliklerini tanımlamak mümkündür.

Bir molekülün elektronik enerjisi kuantum mekaniksel olarak kapalı formda,

$$E_e = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (2.44)$$

şeklinde yazılır. Burada;

E_T ; elektronların hareketinden kaynaklanan kinetik enerji,

E_V ; çekirdek-elektron çekim ve çekirdek çiftleri arasındaki itme potansiyel enerjisidir,

E_J ; elektron-elektron itme terimi (elektron yoğunluğunun Coulomb öz etkileşimi olarak da tanımlanır),

$E_{XC} = E_X + E_C$; ise değiş-tokuş (E_X) ve korelasyon (E_C) terimidir.

Değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi, elektron-elektron etkileşimlerinin geri kalan kısmını kapsar ve değiş-tokuş enerjisi aynı spinli elektronlar arasındaki etkileşim enerjisidir. Kuantum mekaniksel dalga fonksiyonunun antisimetrik olmasından dolayı korelasyon enerjisi ortaya çıkar ve buda farklı spinli elektronlar arasındaki etkileşme enerjisidir.

Enerjinin açık bir ifadesi moleküler dalga fonksiyonu ψ' ye bağımlı ise, bu model Hartree-Fock (HF) modeli olarak bilinir. HF modeli korelasyon yani etkileşim enerjisini dikkate almaz. Enerji ifadesi elektron yoğunluğu ρ 'ya bağlı ise, bu model yoğunluk fonksiyonu modeli YFT olarak bilinir.

Değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi toplam elektron yoğunluğu fonksiyonunun bir integrali olarak denklem 2.45'deki gibidir.

$$E_{XC} = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (2.45)$$

Elektron yoğunluk matrisi $\rho(r)$, Kohn-Sham yörüngelerinden (ψ_i) tayin edilir. N elektronlu bir sistem için, aşağıdaki ifade gösterilmiştir.

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^N |\psi_i|^2 \quad (2.46)$$

Korelasyon değiş-tokuş potansiyeli, V_{XC} , değiş-tokuş korelasyon enerjinin fonksiyonel türevidir ve

$$V_{XC}(\rho) = \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho} \quad (2.47)$$

şeklinde tanımlanır. Eğer E_{XC} bilinirse, V_{XC} hesaplanabilir.

Kohn-Sham denklemleri öz uyumlu alan (SCF) yöntemiyle çözülür. Öncelikle E_{XC} 'nin hesaplanabilmesi için bir yük yoğunluğuna ihtiyaç vardır. Yük yoğunluğunu bulmak için, Kohn-Sham yörüngelerine tahmini bir giriş vermeye gerek duyulur. Yoğunluğa bağlı E_{XC} fonksiyonundan, V_{XC} terimi hesaplanır.

2.4.2. B3LYP karma yoğunluk fonksiyonu teorisi

Dalga mekaniğine dayanan HF teorisi, değiş-tokuş enerjisi için iyi bir sonuç vermez. Bu teori korelasyon enerjilerini hesaplayamaz. Ancak kinetik enerji için uygun bir ifade verir. Sadece YFT, moleküllerin değiş-tokuş ve korelasyon enerjilerini daha iyi vermesi nedeni ile tam enerji ifadesi için yalnız HF ve YFT modelleri yerine bu modellerin her ikisinin de enerji ifadeleri toplam elektronik enerji ifadesinde kullanılmıştır. Bunun sonucunda da karma modeller üretilmiştir. Bu modeller, toplam enerjiyi, bağ uzunlukları ve iyonizasyon enerjileri gibi birçok büyüklüğü saf modellerden daha iyi hesaplamaktadır.

Bir karma model, bu enerji ifadelerini birleştirerek yeni bir enerji ifadesi elde edebilir (Becke, 1993; Hohenberg ve Kohn, 1964). Değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi

E_{KARMA}^{XC} için aşağıdaki karma model ortaya çıkmıştır.

$$E_{KARMA}^{XC} = c_{HF} E_{HF}^X + c_{DFT} E_{DFT}^{XC} \quad (2.48)$$

Burada c 'ler sabitlerdir. Becke'nin önerdiği karma modeller BLYP ve B3LYP dir. Bu karma modellerin en iyi sonuç verenlerinden biri olan LYP korelasyon enerjili, üç parametrelili Becke karma metodu olan B3LYP'dir.

2.4.3. Baz Setlerinin Seçimi ve Adlandırılması

Kuramsal hesaplamaların amacı moleküllerin özelliklerini matematiksel olarak açıklamaktır. Bu özelliklerin en önemlilerinden bir tanesi moleküler orbitallerdir. Bu orbitallere yaklaşımlar için temel setler kullanılır. Temel setler atomik orbitallerin matematiksel gösterimidir. Genel bir ifadeyle temel setler; elektronların bulunabileceği yerleri matematiksel olarak hesaplayan sayılar tablosudur.

Atomik orbitaller için birçok temel set önerilmiştir. Minimal temel setler orbitallerin en temel durumlarını tanımlarlar, herhangi bir atom için gerektiği sayıda temel fonksiyon içerirler. Fakat molekülleri oluşturan atomların atomik orbitallerinde büyüklük, şekil veya yük bakımından önemli değişiklikler olması da özel tanımlamalar gerektirir. Bunun için temel sete polarize ve difüz fonksiyonlar eklenerek genişletilmiş temel set tanımlanmıştır. Genişletilmiş temel setler, molekülün yüksek dereceden orbitallerini hesaba katarak, moleküler yük dağılımındaki, komşu atomların

etkileşmesinden kaynaklanan şekil ve boyut değişikliklerini tanımlar, böylece orbitallerin çok daha detaylı bir şekilde ifade edilmesini sağlarlar.

Polarize temel fonksiyonlar: Molekül içindeki çekirdekler diğer çekirdeklerin etrafındaki polarize elektron yoğunluğunu bozduğundan, serbest atomların s,p,d,f,... gibi orbitallerinden daha esnek olan moleküler orbitallerin oluşturulması gerekir. Bunu sağlamanın en iyi yolu baz fonksiyonlarına daha yüksek açısız momentum kuantum sayısı eklemektir. Eklenen bu temel fonksiyonlara polarize fonksiyonlar denir. Bunlara örnek olarak 6-31G(d) ve 6-31G(d,p) baz fonksiyonları verilebilir. Polarizasyon fonksiyonları karbon atomları için 'd', hidrojen atomları için 'p' ve geçiş metalleri için 'f' isimlerini alırlar.

Difüze fonksiyonlar: Elektron yoğunluğu çekirdekten uzak sistemler, yalnız çifti moleküller, eksi yüklü sistemler (anyonlar), düşük iyonlaşma enerjili sistemler, uyarılmış haller için atomik orbitaller daha geniş bir uzay bölgesini kaplayacaklarından, yalnızca sıkıştırılmış baz setlerin kullanılması yetersiz kalmaktadır. Yetersizliklerin giderilebilmesi için dağınık fonksiyonlar (difüze) kullanılır. Difüze fonksiyonlu temel setler orbitallerin uzayda daha geniş yer işgal etmesine izin verir. Difüze fonksiyonlarının dahil edilmesi '+' veya '++' işaretleriyle olur. Hidrojen dışındaki ağır atomlar için '+' işareti, hem ağır atomlar hem hidrojen atomları için '++' işareti ile gösterilir. 6-31+G(d) temel seti, 6-31G(d) temel setinde ağır atomlara difüze fonksiyonu ilave edilmiş şeklindedir. 6-31++G(d) temel seti ise hidrojen atomuna da difüzyon fonksiyonu ilave eder. Eğer anyonlar ile ilgileniliyorsa difüze fonksiyonunun kullanılması tavsiye edilir. Çift difüze fonksiyonlu temel setler (++) özellikle hidrürler ile çalışılıyorsa kullanışlıdır.

Program verilerinde bulundurulmuş ve literatürde değişik şekillerde gösterilen çok sayıda temel set vardır. Her bir temel setin nasıl okunacağını anlamak önemlidir. k-nlmG temel set split-valans tipi temel set olarak bilinir. Bu gösterimde k kor orbital veya iç kabuktaki elektronların kaç tane ilkel gaussian tipi fonksiyon ile temsil edildiğini gösterir. nlm ise hem valans orbitallerinin kaç tane yarıldığını hem de bunların kaç tane ilkel gaussian fonksiyonu ile temsil edildiğini gösterir. Eğer gösterimde sadece (nl) var ise ikili yarıma, (nlm) var ise üçlü yarıma dikkate alınır. Daha önce belirtildiği gibi temel set gösteriminde G den önce difüze fonksiyonlar için + veya ++

gösterimi kullanılır. Polarize fonksiyonları belirtmek için G den sonra parantez içinde d, df, p, pd harfleri kullanılır.

Genelde atomik orbitali daha iyi tanımlamak için çok sayıda temel fonksiyona ihtiyaç duyulur. Örneğin, bir molekül sistemin elektriksel özellikleri (dipol moment, polarizebilite, vb.) hesaplanırken temel setlere difüze ve polarize fonksiyonlar eklenerek (6-31+G(d), 6-31++G(d), 6-31++G(d, p) ve 6-311++G(d, p) vb.) doğruluğu arttırılır. Ancak, kullanılan temel fonksiyon sayısı fazlalaştıkça daha fazla hesaplama süresi ve daha fazla bilgisayar hafızası gerekir, bu nedenle yapılacak bir hesaplamada amaçlanan sonuca en uygun temel set seçilmelidir.





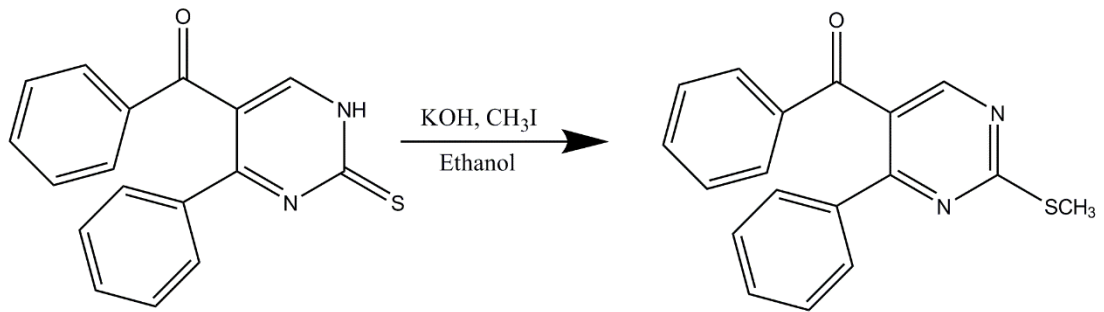
3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kristallerin Sentez Çalışmaları

Bu tez çalışmasında kullanılan kristaller Prof. Dr. Alaaddin ÇUKUROVALI ve Prof. Dr. İsmail YILDIRIM tarafından sırasıyla Fırat Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya ve Erciyes Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Laboratuvarlarında sentezlenmiştir.

3.1.1. C₁₈H₁₄N₂OS (I) kristalinin sentezi

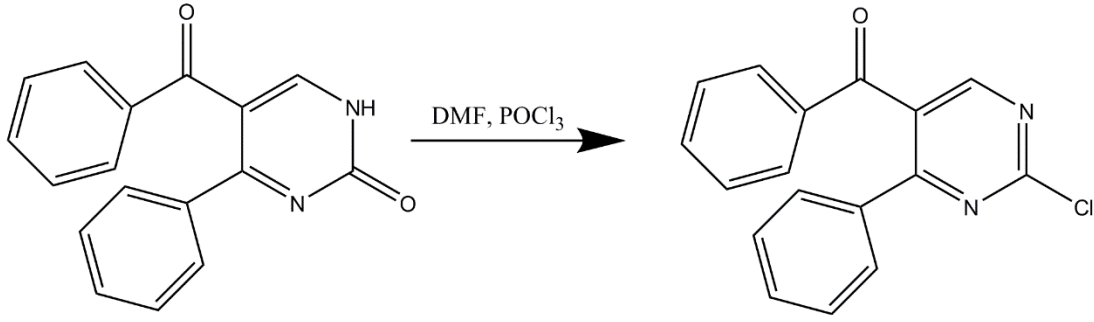
Çözücüler kullanılmadan önce uygun kurutucu maddeler kullanılarak damıtılmıştır. Tüm diğer reaktif maddeler Merck, Fluka ve Aldrich'ten temin edilmiş ve daha fazla saflaştırılmadan kullanılmıştır. 5-Benzoil-4-fenil-pirimidin-2 (1*H*)-bir (0.16 g, 0.5 mmol) etanolik potasyum hidroksit çözeltisi ve metil iyodid içerisinde (1.2 ml, 20 mmol), 10 saat boyunca geri akış altında ısıtılmıştır. TLC ile izlenmiştir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra oda sıcaklığına kadar soğumaya bırakılıp, çökelti süzölmüş ve etanolle kristallendirilmiştir. Verim: %78, erime noktası: 97 °C.



Şekil 3.1. C₁₈H₁₄N₂OS (I) Kristalinin sentez şeması

3.1.2. C₁₇H₁₁ClN₂O (II) kristalinin sentezi

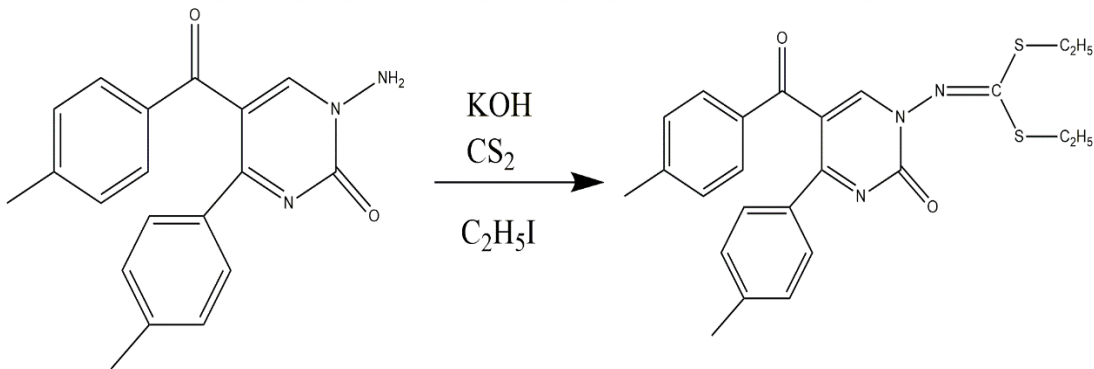
Çözücüler kullanılmadan önce uygun kurutucu maddeler kullanılarak damıtılmıştır. Tüm diğer reaktif maddeler Merck, Fluka ve Aldrich'ten temin edilmiş ve daha fazla saflaştırılmadan kullanılmıştır. (0.30 g, 1.1 mmol) 5-Benzoil-4-fenil-pirimidin-2 (1*H*)-bir ihtiva eden çözelti DMF ve fosfor oksiklorür (2 ml) içinde 3 saat süre ile buhar banyosu altında ısıtılmış ve reaksiyon yavaş yavaş soğutulmuştur. Oluşan çökelti etanolden kristallendirilmiş ve fitrelenmiştir. Verim: %75, erime noktası: 124 °C.



Şekil 3.2. $C_{17}H_{11}ClN_2O$ (II) Kristalinin sentez şeması

3.1.3. $C_{24}H_{25}N_3O_2S_2$ (III) kristalinin sentezi

Çözücüler kullanılmadan önce uygun kurutucu maddeler kullanılarak damıtılmıştır. Tüm diğer reaktif maddeler Merck, Fluka ve Aldrich'ten temin edilmiş ve daha fazla saflaştırılmadan kullanılmıştır. (0.29 g, 1 mmol) 5-Benzoil-4-fenil-pirimidin-2 (1H)- bir çözeltisi (30 ml) DMF içerisine karıştırılarak yavaş yavaş ilave edilmiştir Karbon disülfid (0.2 ml, 3 mmol) ve potasyum hidroksit ile birlikte karışım 2-3 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra (0.3 ml, 4 mmol) etil iyodür eklenmiştir. Daha sonra reaksiyon 5 saat geri akış altında ısıtılmıştır. Çökeldi etanolde kristallendirilmiştir. Verim: %69, erime noktası: 150 °C.

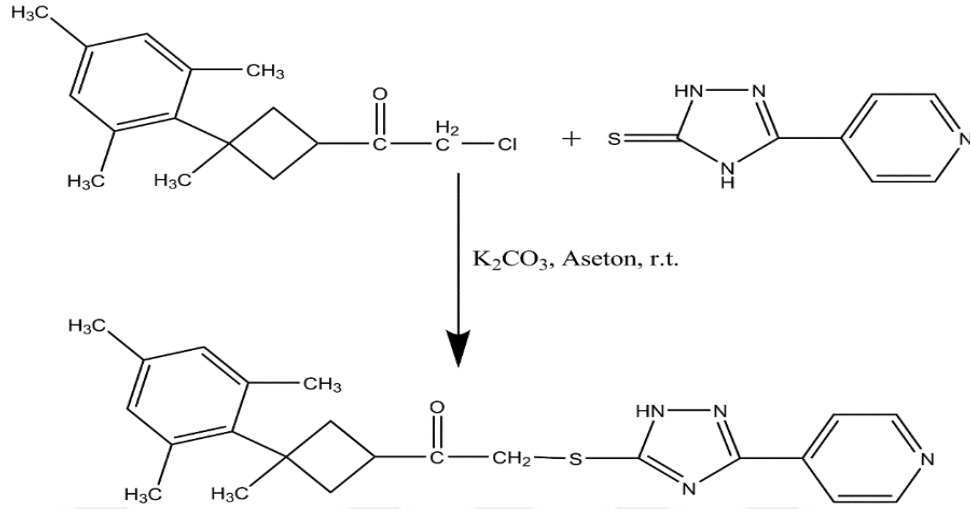


Şekil 3.3. $C_{24}H_{25}N_3O_2S_2$ (III) Kristalinin sentez şeması

3.1.4. $C_{23}H_{26}N_4OS$ (IV) kristalinin sentezi

Bu maddenin sentezi, 0.2227 gram (1 mmol) 2-Kloro-1- (3-metil-3-mesitil-siklobutil) -etanon 1 mmol K_2CO_3 ihtiva eden 50 ml asetonda çözülmüştür. Bu çözeltiye 0.1782 gram (1 mmol) of 5-piridin-4-il-2,4-dihidro- [1,2,4] triazol-3-tion çözeltisi 20 ml kuru aseton içerisinde damla damla eklenerek oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Bu şekilde

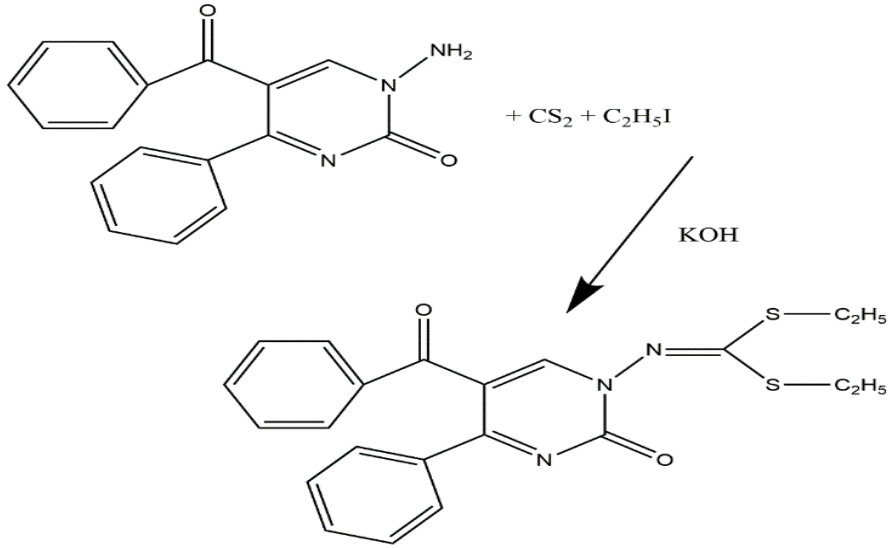
çöktürülen bileşik bol su ile yıkanmış, süzölmüş ve etanolde kristallendirilmiştir. Verim: %88, erime noktası: 213 °C.



Şekil 3.4. C₂₃H₂₆N₄OS (IV) Kristalinin sentez şeması

3.1.5. C₂₂H₂₁N₃O₂S₂ (V) kristalinin sentezi

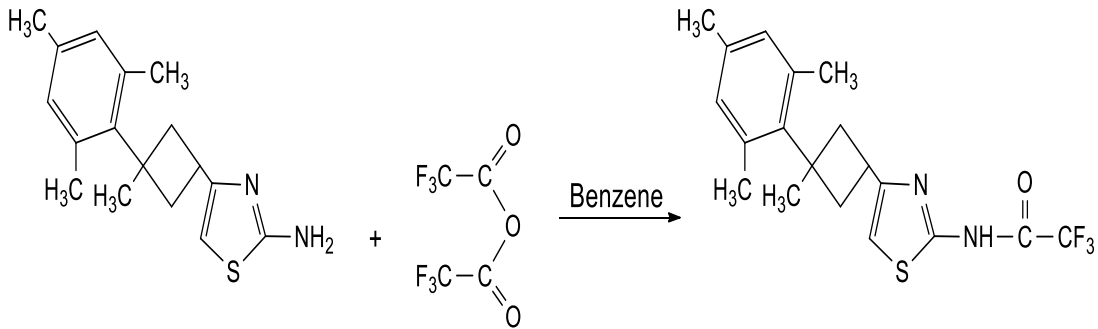
Çözücüler kullanılmadan önce uygun kurutucu maddeler kullanılarak damıtılmıştır. Tüm diğer reaktif maddeler Merck, Fluka ve Aldrich'ten temin edilmiş ve daha fazla saflaştırılmadan kullanılmıştır. (0.29 g, 1 mmol) 5-Benzoil-4-fenil-pirimidin-2 (1H)-bir çözeltisi (30 ml) DMF içerisine karıştırılarak yavaş yavaş ilave edilmiştir. Karbon disülfid (0.2 ml, 3 mmol) ve potasyum hidroksit ile birlikte karışım 2-3 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra (0.3 ml, 4 mmol) etil iyodür eklenmiştir. Daha sonra reaksiyon 5 saat geri akış altında ısıtılmıştır. Çökelti etanolde kristallendirilmiştir. Verim: %69, erime noktası: 150 °C.



Şekil 3.5. $C_{22}H_{21}N_3O_2S_2$ (V) Kristalinin sentez şeması

3.1.6. $C_{19}H_{21}F_3N_2OS$ (VI) kristalinin sentezi

0,2864 gram (3-metil-3-mesitilsiklobutil) tiazol-2-amin ve 2,2,2-trifloroasetik anhidritin (1 mmol) 0,21 g ihtiva eden kuru madde 50 mL benzen içinde çözülmüş, 4- (1 mmol)) mmol K_2CO_3 . Karışım 2 saat için geri akışa alınmıştır. Çözücünün fazlası, indirgenmiş basınç altında çıkarılmıştır. Çökelti süzölmüş ve etanolden kristallendirilmiştir, su ile toz haline getirilmiştir. Verim: %95, erime noktası: 226 °C.

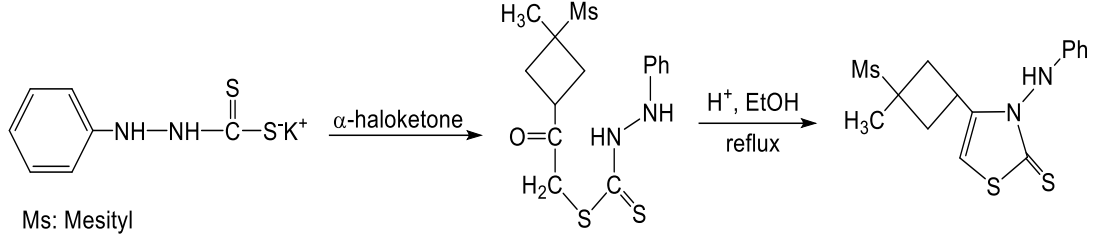


Şekil 3.6. $C_{19}H_{21}F_3N_2OS$ (VI) Kristalinin sentez şeması

3.1.7. $C_{23}H_{25}N_2S_2$ (VII) kristalinin sentezi

Potasyum solüsyonuna (N'-fenilhidrazino), su, 10 mL etanol, 1-metil-1-mesitil-3- (2-kloro-1-oksoetil) içindeki bir çözeltisi içinde dithioformate (2.2237 g, 10 mmol) siklobutan (2.6479 g, 10 mmol) 20 mL etanol içinde, 0°C de ilave edilmiştir. Açık kahverengi ayrılan yağa, su (100 mL) ilave edilmiş ve karışım gece boyunca bırakıldı.

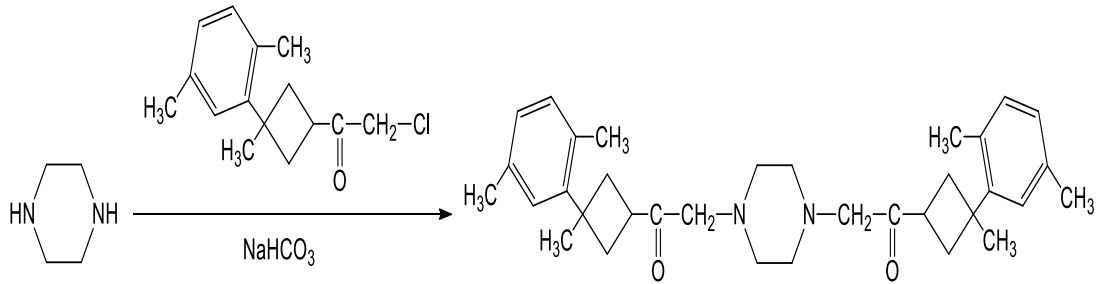
Ürün toplanmış ve %5 HCl ile geri akış ile hidrolize edilmiştir. Karışım, bir gece boyunca 4°C'de soğutulup süzölmüştür ve ürün asetondan kristalleştirilmiştir. Verim: %78, erime noktası: 186 °C.



Şekil 3.7. C₂₃H₂₅N₂S₂ (VII) Kristalinin sentez şeması

3.1.8. C₃₄H₄₆N₂O₂ (VIII) kristalinin sentezi

2-Kloro-1-(3-(2,5-dimetilfenil)-3-metilsiklobutil) etanon 0.5016 g (2 mmol) ihtiva eden bir çözelti, NaHCO₃ 2 mmol mevcudiyetinde saf etanol, 10 mL içinde çözülmüştür. Bu çözeltiye, 10 mL mutlak etanol içinde piperazin çözeltisi 0.0861 g (1 mmol) karıştırma ile oda sıcaklığında iki saat süre içinde damla damla ilave edilmiştir. Reaksiyonun ilerlemesi IR tekniği ile izlenmiştir. Reaksiyonun tamamlanmasından ve oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra su içine dökülmüştür. Bu şekilde oluşturulan katı madde, bol su ile yıkanmış ve etanolden yeniden kristalize emme ile ayrılmıştır. Verim: %73, erime noktası: 188 °C.



Şekil 3.8. C₃₄H₄₆N₂O₂ (VIII) Kristalinin sentez şeması

3.2. X-Işını Kırınımı Çalışmaları

Tezde incelenilen kristallerin herbirinin X-ışını dataları Samsun Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü X-ışınları Laboratuvarındaki STOE IPDS II difraktometresi ile Mo-K α ışıması kullanılarak elde edilmiştir. Veri toplama ve indirgeme süreçlerinde sırasıyla X-AREA ve X-RED (Stoe, 2002) programları kullanılmıştır. Dataları toplanan bileşiklerin kristal yapıları direkt yöntemler

kullanılarak çözülmüştür. Fourier haritasında bulunan ağır atomlara ait şiddetli pikler isimlendirilerek hidrojen haricindeki tüm atomların konumları belirlendikten sonra en küçük kareler yöntemi ile arıtım işlemi yapılmıştır. Arıtım işleminin ilk aşamasında sıcaklık titreşim parametreleri izotropik alınmıştır. Hidrojen atomları bulunmadan önce sıcaklık parametrelerini optimize etmek için hidrojen dışındaki atomlara anizotropik arıtım uygulanmıştır. Sonrasında hidrojen atomları geometrik olarak yerleştirilip izotropik arıtım işlemine tabi tutulmuştur. Yapı ağırlık fonksiyonu beklenen değerine eşitlenene kadar arıtım işlemine devam edilmiştir.

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

3.3. Spektroskopik FT-IR ve NMR Çalışmaları

Tezde incelenilen bileşiklerin FT-IR çalışmalarında, Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan MATTSON 1000 FT-IR spektrometresi ve Erciyes Üniversitesi Kimya Bölümünde bulunan Shimadzu FT-IR 8400 spektrometresi kullanılmıştır. Sentezlenen katı formdaki kristaller ezilerek toz haline getirilmiş ve KBr ile disk haline getirilerek 400-4000 cm^{-1} aralığında FT-IR spektrumları kaydedilmiştir. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) spektrumları ise Atatürk Üniversitesi Kimya Bölümünde bulunan Varian AS 400 MHz spektrometresi ve Erciyes Üniversitesi Kimya Bölümünde bulunan Bruker Avance III 400 MHz ile alınmıştır.

3.4. Kuantum Kimyasal Hesaplama Metodları

Bu tez çalışmasında incelenen moleküllerin teorik hesaplamaları, Gaussian 09W (Frisch vd, 2009) ve GaussView 5.0 (Frisch vd, 2009) paket programları ile Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (YFT) yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yapılan YFT hesaplamalarında Becke'nin üç-parametrelili değiş-tokuş fonksiyoneli ve Lee, Yang ve Parr'ın korelasyon fonksiyoneli içeren ve en yaygın kullanıma sahip değiş-tokuş-korelasyon fonksiyonellerinden biri olan B3LYP karma fonksiyoneli kullanılmıştır. Baz seti olarak organik bileşiklerde yaygın olarak kullanılan 6-311G(d,p) (Foresman ve Frisch, 1996) ve 6-311G++(d,p) (McLean ve Chandler, 1980) seçilmiştir.

Teorik hesaplamalarda, standart olarak çizilen molekül geometrisinden yola çıkarak yapılan hesaplamalarla karşılaştırıldığında sonuç üzerinde herhangi bir değişikliğe sebep olmaması nedeniyle başlangıç geometrisi olarak X-ışını kırınım verilerinden elde edilen kesirsel koordinatlar kullanılmıştır. Optimizasyon sonucunda elde edilen geometrilerden bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları gibi yapısal özelliklerin yanında, HOMO-LUMO enerjilerine ve moleküler elektrostatik potansiyel haritalarına da bakılmıştır.

Moleküllerin Kırmızı-altı spektrumları ve titreşim modları optimize yapıların üzerinden frekans hesabı yapılarak elde edilmiştir. Elektronik yapı yöntemleri kullanılarak moleküllerin titreşim frekansları hesaplanırken çoğu kez teorik olarak hesaplanan frekans değerleri bir skala ile çarpılır ve böylelikle teorik değerlerin deneysel değerler ile daha fazla uyuşması sağlanır. Bu tez çalışmasında hesaplanan titreşim frekansları için skala değeri B3LYP/6-311G(d,p) düzeyi için 0.9679 ve B3LYP/6-311G++(d,p) düzeyi için ise 0.9668'dir.

Moleküllerin NMR kimyasal kayma değerlerini belirlemek için GIAO yöntemi kullanılmış ve referans olarak TMS [tetrametilsilan, $[\text{Si}(\text{CH}_3)_4]$] alınmıştır. Moleküllere ait ^1H - ve ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerlerinin hesaplanmasında optimize edilmiş moleküler geometri kullanılmıştır. Ardından, aynı yöntem ve aynı baz seti kullanmak şartıyla optimize edilmiş referans molekülün (TMS) kimyasal kayma değerleri belirlenir. Referans molekülün (TMS) kimyasal kayma değerlerinden, incelenen moleküle ait kimyasal kayma değerleri çıkartılarak, araştırılan moleküle ait kimyasal kayma değerleri belirlenmiş olur. TMS için dötero kloroform (CDCl_3) çözücüsü seçilerek hesaplanan ^1H ve ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri B3LYP/6-311G(d,p) için sırasıyla 31.99 ve 184.79 ppm, B3LYP/6-311G++(d,p) için ise sırasıyla 31.97 ve 184.66 ppm'dir.



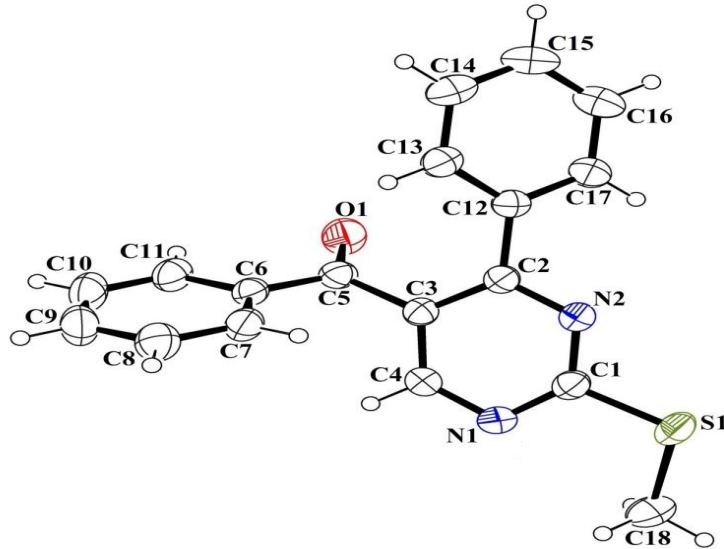
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde, sentezlenmiş olan kristallerin moleküler yapıları, spektroskopik karakterizasyonları (FT-IR ve NMR), HOMO ve LUMO orbitalleri, moleküler elektrostatik potansiyel haritaları incelenmiştir.

4.1. $C_{18}H_{14}N_2OS$ (I) Kristalinin Moleküler ve Spektroskopik Özelliklerinin Deneyisel ve Teorik Olarak Belirlenmesi

4.1.1. $C_{18}H_{14}N_2OS$ (I) Kristalinin moleküler yapısının deneyisel ve teorik belirlenmesi

$C_{18}H_{14}N_2OS$ (I) Kristalinin moleküler yapısını gösteren çizim Şekil 4.1’de verilmiştir. Kristal triklinik yapıda olup uzay grubu P-1’dir ve birim hücrede molekül sayısı (Z) ikidir. Kristalin veri toplama ve arıtımı sürecindeki ayrıntılar Çizelge 4.1’de verilmiştir.



Şekil 4.1. $C_{18}H_{14}N_2OS$ (I) Molekülüne ait ORTEP-3 gösterimi

Şekildeki kristal yapı birim hücrede iki molekül bulunacak şekilde triklinik P-1 uzay grubunda kristallenmiştir. Yapıdaki asimetric birim hücrede sadece bir molekül bulunmaktadır. Pirimidin grubuna bağlı 5- ve 4- pozisyonlarında benzoil ve fenil grupları bağlanmıştır. Fenil halkası ile benzoil grubunun düzlemsel parçasının pirimidin halkası ile yaptıkları dihedral açılar sırasıyla $37.14 (7)^\circ$ and $67.36 (5)^\circ$ ’dir.

Pirimidin halkasının düzlemsellikten maksimum sapması C3 atomuna göre 0.0086 (11) Å'dur. Pirimidin halkasındaki N–C bağ uzunlukları [1.330 (2) Å - 1.336 (2) Å] ve S–C 1.746 (2) Å - 1.782 (2) Å] bağ uzunluğu literatürde verilen değerler ile uyum içerisindedir (Du vd, 2009). C2–C12 bağ uzunluğu 1.476 (14) Å konjüge sitemlerdeki C_{ar}–C=N–C bağ uzunluğundan (Csp²–C_{ar} 1.476 (14) Å) biraz kısadır (Allen vd, 1987).

Çizelge 4.1. C₁₈H₁₄N₂OS (I) Kristaline ait detaylı parametreler

CCDC Numarası	881836
Renk	Renksiz
Kimyasal Formül	C ₁₈ H ₁₄ N ₂ OS
Formül Ağırlığı	306.37
Sıcaklık (K)	296
Dalgaboyu (Å)	0.71073 Mo-K α
Kristal Sistemi	Triklinik
Uzay grubu	P-1
Birim hücre parametreleri	
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	8.5309 (8), 9.9473 (10), 10.3882 (10)
α , β , γ (°)	117.817 (7), 92.657 (8), 97.344 (8)
Hacim (Å ³)	767.60 (13)
<i>Z</i>	2
<i>D</i> _{hes} (g/cm ³)	1.326
μ (mm ⁻¹)	0.21
<i>F</i> (000)	320
Kristal boyutları (mm ³)	0.59 × 0.53 × 0.44
Difraktometre/Ölçüm metodu	STOE IPDS 2/ ω scan
Dizin aralıkları	$-10 \leq h \leq 10$, $-12 \leq k \leq 12$, $-13 \leq l \leq 13$
θ veri toplama aralığı (°)	$3.1 \leq \theta \leq 26.5$
Toplanan yansımalar	8519
Bağımsız/gözlenen yansıma	3147 / 2426
<i>R</i> _{int} , <i>wR</i>	0.047, 0.103
GOOF= <i>S</i>	1.02
$\Delta\rho_{\text{mak}}$, $\Delta\rho_{\text{min}}$ (e/Å ³)	0.21, -0.24

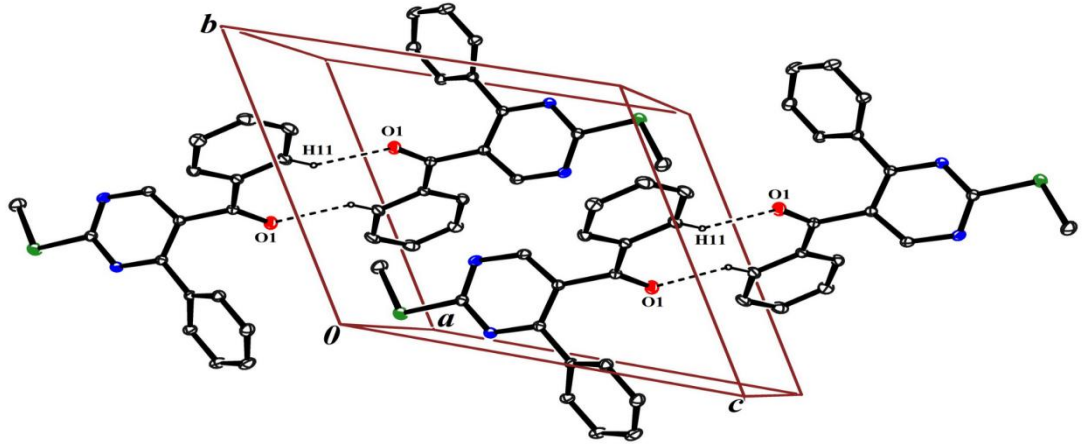
Kristal yapıda, C11—H11···O1 moleküller arası hidrojen bağı bulunmaktadır. Bu bağ ve elektrostatik Van der Waals çekim kuvvetleri ile kristal yapı bir arada durmaktadır. Yapıda ayrıca iki fenil halkası arasında π - π etkileşmesi mevcuttur

($Cg2 \cdots Cg2 = 3.767 \text{ \AA}$; simetri kodu: $-x, 1-y, 2-z$). Bu hidrojen bağlarına ait $D-H$, $H \cdots A$, $D \cdots A$ uzunlukları ve $D-H \cdots A$ açısı Çizelge 4.2’de verilmiştir. $C_{18}H_{14}N_2OS$ (I) Kristalinin üç-boyutlu uzaydaki dizilişi Şekil 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2. $C_{18}H_{14}N_2OS$ (I) kristalinin hidrojen bağları ($\text{\AA}$, $^\circ$)

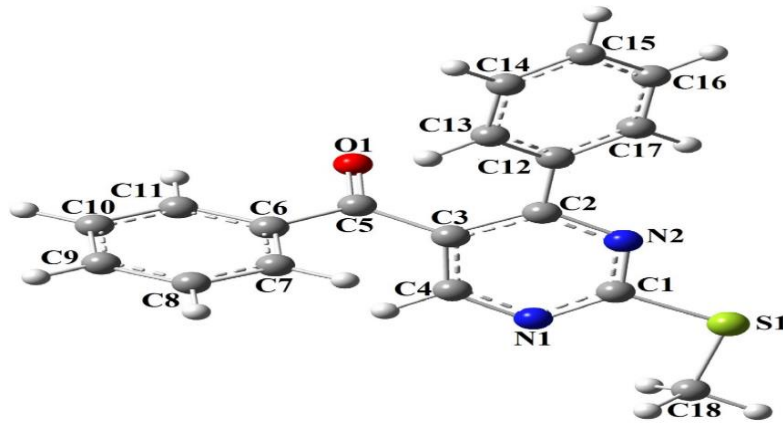
$D-H \cdots A$	$D-H$ ($\text{\AA}$)	$H \cdots A$ ($\text{\AA}$)	$D \cdots A$ ($\text{\AA}$)	$D-H \cdots A$ ($^\circ$)
$C11-H11 \cdots O1^i$	0.93	2.53	3.382	153

Simetri kodu: (i) $-x+1, -y+1, -z+2$.



Şekil 4.2. $C_{18}H_{14}N_2OS$ (I) Kristalinin üç-boyutlu uzaydaki istiflenişi

$C_{18}H_{14}N_2OS$ (I) Kristalinin X-ışını moleküler yapısından alınan geometrisi, YFT/B3LYP yöntemi ile 6-311G(d, p) ve 6-311G++(d, p) baz setleri kullanılarak optimize edilmiştir. Geometrik optimizasyon sonucunda elde edilen minimum enerjili geometri Şekil 4.3’de verilmiştir.



Şekil 4.3. $C_{18}H_{14}N_2OS$ (I) Kristalinin 6-311++G(d,p) baz seti ile hesaplanmış minimum enerjili geometrisi

$C_{18}H_{14}N_2OS$ (I) Kristalinin minimum enerjili konformasyonuna ulaşmak için YFT/B3LYP yöntemi ile 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) baz setleri kullanılarak geometri optimizasyonu yapılmıştır. Teorik olarak hesaplanan ve X-ışını kırınımından elde edilen moleküler geometrilerin bir bütün olarak karşılaştırılmasında iki yöntem kullanılır. Bunlardan birincisi, bağ uzunluğu, bağ açısı ve torsiyon açılarının karşılaştırılmasıdır. İkinci yöntem olarak ise, bu moleküler yapıların üst üste bindirilmesidir. Bu yöntemleri uygulamadan önce, teorik hesaplamaların gaz fazındaki yalıtılmış tek bir molekülü, deneysel çalışmaların ise katı haldeki kristalde diğer moleküllerle bütün etkileşimlerini dikkate aldığı unutulmamalıdır.

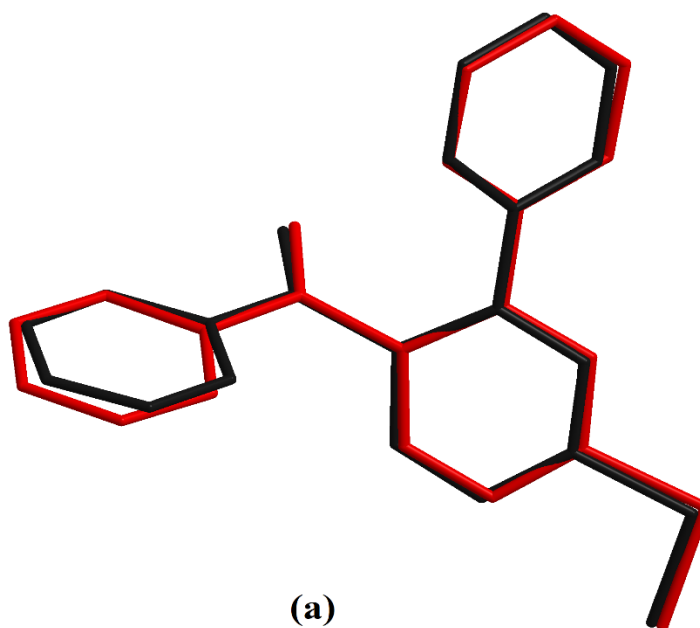
Optimizasyon sonucu elde edilen minimum enerjili geometrilere ait bazı bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları ise X-ışınları kırınımından elde edilen verilerle karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.3’de verilmiştir.

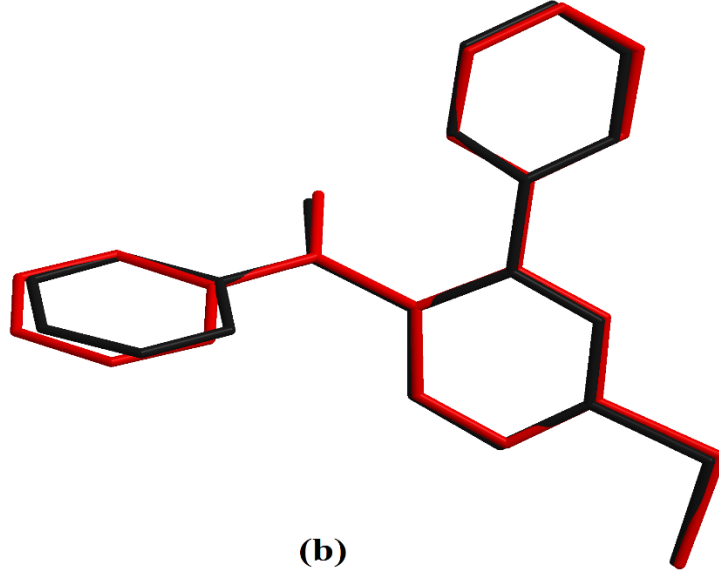
Çizelge 4.3. $C_{18}H_{14}N_2OS$ (I) Kristalinin moleküler geometrisine ait deneysel ve teorik parametreler

Parametreler	Deneysel	Hesaplanan	
		YFT/B3LYP	
		6-311G(d,p)	6-311++G(d,p)
Bağ Uzunlukları (Å)			
N1—C1	1.330 (2)	1.334	1.335
N1—C4	1.333 (2)	1.334	1.335
N2—C1	1.332 (2)	1.335	1.336
N2—C2	1.336 (2)	1.336	1.336
O1—C5	1.212 (2)	1.216	1.218
S1—C1	1.746 (2)	1.769	1.768
S1—C18	1.782 (2)	1.824	1.823
C2—C3	1.403 (2)	1.418	1.418
C2—C12	1.474 (2)	1.485	1.484
C3—C4	1.371 (2)	1.394	1.394
C3—C5	1.498 (3)	1.504	1.503
Bağ Açıları (°)			
C1—N1—C4	114.24 (14)	115.11	115.21
C1—N2—C2	117.89 (13)	118.34	118.35

Çizelge 4.4. C₁₈H₁₄N₂OS (I) Kristalinin moleküler geometrisine ait deneysel ve teorik parametreler (devamı)

C1—S1—C18	103.00 (9)	101.54	101.80
N1—C1—N2	126.91 (13)	126.54	126.41
N1—C1—S1	119.74 (12)	119.59	119.75
N2—C1—S1	113.34 (12)	113.87	113.84
N2—C2—C3	119.88 (14)	120.03	120.08
N2—C2—C12	116.58 (13)	115.71	115.83
C3—C2—C12	123.53 (13)	124.24	124.07
O1—C5—C6	122.61 (14)	121.04	121.06
O1—C5—C3	119.35 (14)	119.79	119.84
C6—C5—C3	117.91 (13)	119.12	119.05
Torsiyon Açıları (°)			
C4—N1—C1—S1	179.93 (13)	−177.79	−177.92
C2—N2—C1—S1	179.33 (11)	178.77	178.67
C5—C6—C7—C8	−178.80 (17)	177.75	177.71
C18—S1—C1—N2	−168.94 (13)	−178.43	−178.57
C2—C3—C5—C6	−127.94 (17)	−134.84	−134.34
N2—C2—C12—C13	−143.07 (16)	−144.02	−142.46





Şekil 4.4. $C_{18}H_{14}N_2OS$ (I) Kristali için deneysel elde edilen geometri (siyah) ile B3LYP/6-311G(d,p) (kırmızı) (a) ve B3LYP/6-311G++(d,p) (kırmızı) (b) yöntemleriyle teorik olarak bulunan geometrilerin süperpozisyonu. Hidrojen atomları ihmal edilmiştir. RMSE=0.201 Å (a), RMSE=0.194 Å (b)

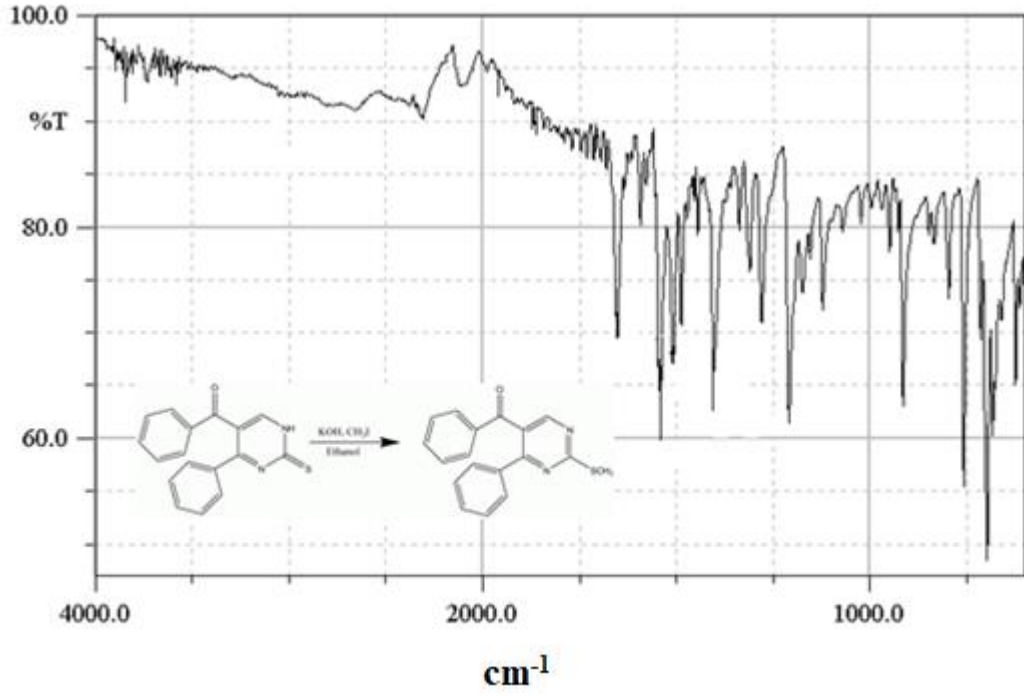
Deneysel ve teorik olarak elde edilen geometrik yapıların süperpozisyonundan ortaya çıkan RMSE değerleri B3LYP/6-311G(d,p) için 0.201 Å, B3LYP/6-311G++(d,p) için ise 0.194 Å'dur. Buna göre, B3LYP/6-311++G(d,p) optimize yapısının B3LYP/6-311G(d,p) optimize yapısına göre X-ışını moleküler geometrisini daha iyi temsil ettiği görülmektedir (Şekil 4.4).

4.1.2. $C_{18}H_{14}N_2OS$ (I) kristalinin spektroskopik özelliklerinin belirlenmesi

4.1.2.1 $C_{18}H_{14}N_2OS$ (I) kristalinin FT-IR spektroskopisi

Bu kısımda, $C_{18}H_{14}N_2OS$ (I) bileşiğine ait Kırmızı-altı (Infrared, IR) spektrumları üzerinde deneysel ve teorik olarak çalışılmıştır. B3LYP/6-311G(d,p) ve B3LYP/6-311G++(d,p) yöntemleri kullanılarak kristalin titreşim frekans ve kipleri teorik olarak belirlenmeye çalışılmış ve deneysel olarak elde edilen verilerle karşılaştırılması yapılmıştır.

Deneysel olarak elde edilmiş spektrum Şekil 4.5'de verilmiştir. Yine, deneysel ve teorik olarak elde edilen bazı titreşim bandları ve önerilen işaretlemeler Çizelge 4.4'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



Şekil 4.5. $C_{18}H_{14}N_2OS$ (**1**) kristaline ait deneysel olarak elde edilmiş FT-IR spektrumu

Aromatik organik bileşiklerde -benzen ve türevleri- asimetric C—H gerilme titreşimleri 3100-3000 cm^{-1} (Socrates, 2004) aralığında görülür. $C_{18}H_{14}N_2OS$ (**1**) bileşiği için simetric C—H gerilme titreşimi FT-IR spektrumunda 3059 cm^{-1} , B3LYP/6-311G(d,p) ve B3LYP/6-311G++(d,p) düzeyleri için sırasıyla 3097 ve 3100 cm^{-1} olarak elde edilmiştir.

Çizelge 4.5. C₁₈H₁₄N₂OS (I) Kristalinin deneysel ve teorik frekans değerleri

İşaretleme	Deneysel IR (cm ⁻¹)	Hesaplanan (cm ⁻¹)	
		6-311G(d,p)	6-311++G(d,p)
ν_s C-H	3059	3097	3100
ν_s C-H	—	3094	3092
ν_{as} C-H	—	3086	3090
ν_{as} C-H	—	3077	3088
ν_s C-H	—	3049	3047
ν_{as} C-H ₃	—	3047	3044
ν_s C-H ₃	2920	2954	2958
ν C=O	1653	1663	1666
ν C=C	1541	1587	1590
ν C=C + ν C=C	1530	1581	1585
ν C=N	1508	1536	1538
ω C-H ₃	1475	1425	1422
ν C=N	1406	1390	1388
ν C-N	1320	1252	1255
ν C-N + ν C=C	1205	1179	1174
γ C-H	1196	1156	1148
ν C-C + ν C-N	1140	1105	1100
ν C-C	1012	982	985
ν C-N	940	902	901
ν C-S	650	685	690

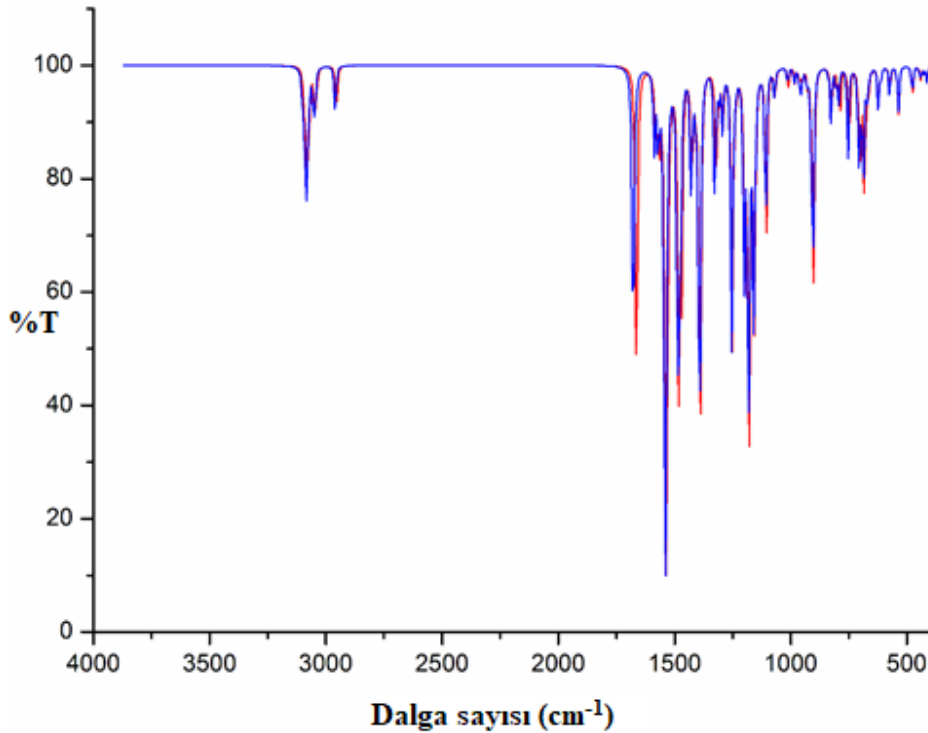
Titreşim modları: ν : gerilme; ω : sallanma; γ : makaslama; s : simetrik; as : asimetrik

Metil grubundaki C—H gerilme titreşimleri aromatik halkadaki C—H gerilme titreşimlerinden daha düşük düzeydedir. Deneysel olarak gözlenen C—H₃ gerilme titreşimleri 2980-2920 cm⁻¹ aralığında olup bu değerler teorik olarak hesaplandığında B3LYP/6-311G(d,p) ve B3LYP/6-311G++(d,p) düzeyleri için sırasıyla 3047-2954 ve 3044-2958 cm⁻¹ aralıklarında oldukları gözlenmiştir.

C=O gerilme titreşimlerinin 1600-1800 cm^{-1} aralığında keskin bir pike sahip olduğu bilinmektedir. $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{OS}$ (I) kristali için C=O gerilme titreşimi FT-IR spektrumunda 1653 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Yine bu titreşim frekansı B3LYP/6-311G(d,p) ve B3LYP/6-311G++(d,p) düzeyleri için 1663 ve 1666 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. Benzoil grubundaki bu C=O titreşimi literatürdeki 1681 cm^{-1} ve 1657 cm^{-1} (Demir vd, 2010; İnkaya vd, 2012) değerleri ile uyum içerisindedir.

Yapıdaki C=N ve C-S gerilme titreşim modları sırasıyla 1508 ve 650 cm^{-1} de gözlenmiştir. Teorik olarak bu değerler sırasıyla 1536-1538 cm^{-1} ve 685-690 cm^{-1} olarak bulunmuştur. Detaylı olarak değerler Çizelge 4.4'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Teorik olarak B3LYP/6-311G(d,p) ve B3LYP/6-311G++(d,p) yöntemleri ile hesaplanan FT-IR spektrumlarının üst üste çakıştırılmış halleri Şekil 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.6. $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{OS}$ (I) Kristalinin teorik olarak hesaplanan FT-IR titreşim bandları için çakışma grafiği

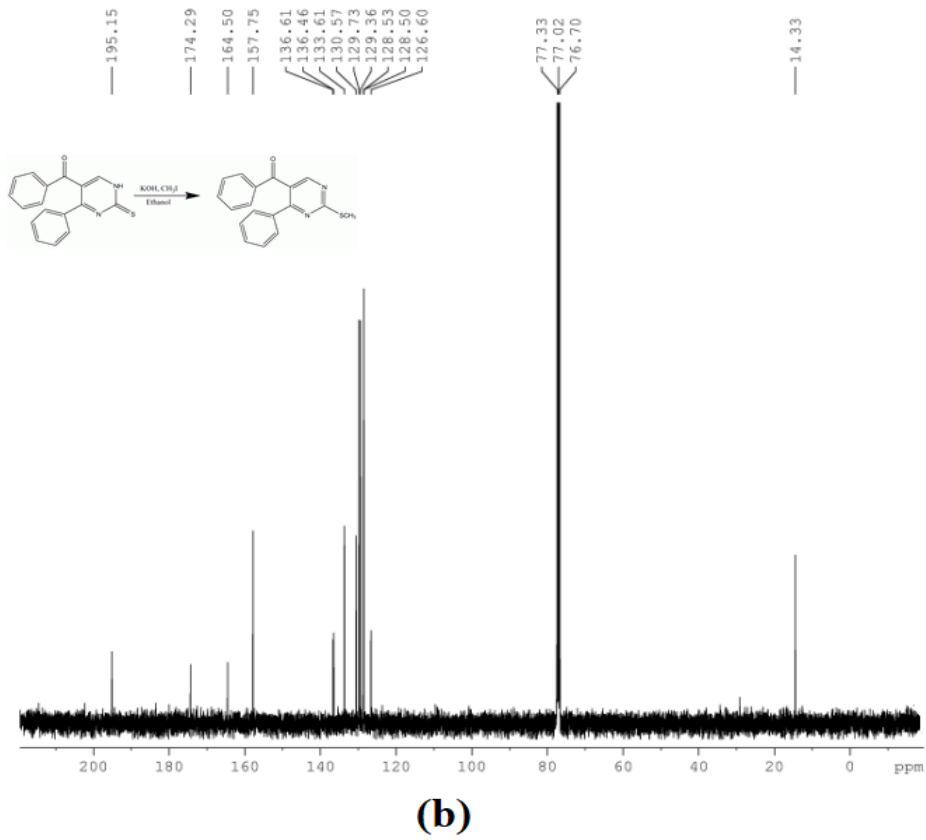
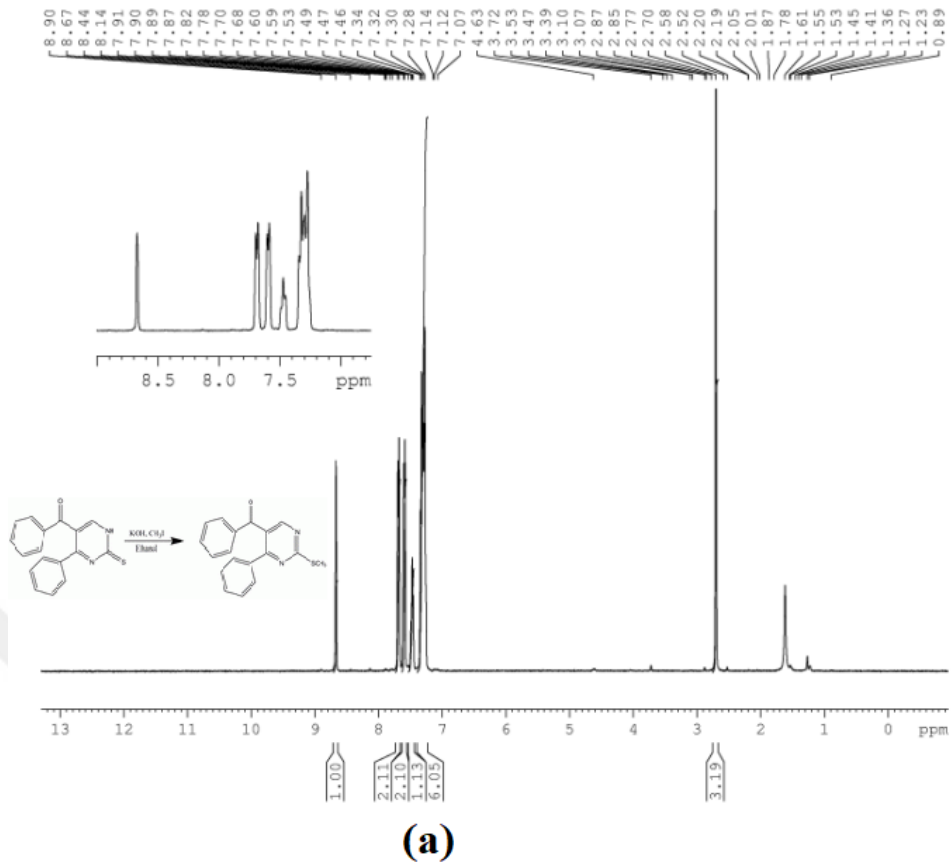
Şekil 4.6'da verilen üstüste binme grafiği incelendiğinde B3LYP/6-311G(d,p) ve B3LYP/6-311G++(d,p) yöntemleri için teorik IR grafiklerinin birbirlerine çok yakın olduğu gözlenmiştir.

4.1.2.2. C₁₈H₁₄N₂OS (I) NMR spektroskopisi

Bu kısımda, C₁₈H₁₄N₂OS (I) bileşiğine ait ¹H ve ¹³C Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) spektrumları üzerinde deneysel ve teorik olarak çalışılmıştır. Kaydedilen deneysel ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları Şekil 4.7’de verilmiştir. B3LYP/6-311G(d,p) ve B3LYP/6-311G++(d,p) yöntemleri kullanılarak bileşiğin kimyasal kaymaları teorik olarak hesaplanmış ve deneysel olarak elde edilen verilerle karşılaştırılması yapılmıştır. Deneysel ve teorik olarak elde edilen kimyasal kayma değerleri Çizelge 4.5’de verilmiştir.

¹H kimyasal kayma değerleri aralıklarını teorik olarak 8.63-3.17 ppm B3LYP/6-311G(d,p) ve 8.75-2.57 ppm B3LYP/6-311++G(d,p) için hesaplanmıştır. Bu kayma değerlerine deneysel olarak bakıldığında 8.90-2.58 ppm aralığında olduğunu gözlemlenmiştir. Pirimidin halkasındaki CH protonunun 8.90 ppm kimyasal kayma değerine olduğu deneysel olarak gözlenmiştir. Bu değer teorik olarak ise kullanılan iki farklı baz seti için sırasıyla 8.63 ve 8.75 ppm olduğu hesaplanmıştır. Pirimidin halkasındaki bu CH protunu literatürdeki değerler ile uyum içerisinde olduğu görülmüştür (Özcelik vd, 2004). Ayrıca metil grubundaki CH₃ sinyalleri deneysel olarak 2.58 ppm’de, teorik olarak ise iki baz seti için sırasıyla 3.17 ve 2.57 ppm’de gözlenmiştir.

¹³C kimyasal kayma değerleri aralıklarını teorik olarak 201.26-21.87 ppm B3LYP/6-311G(d,p) ve 203.98-21.86 ppm B3LYP/6-311++G(d,p) için hesaplanmıştır. Bu kayma değerlerine deneysel olarak bakıldığında 195.15-14.33 ppm aralığında olduğu gözlemlenmiştir. Karbonil grubundaki C5 atomunun kimyasal kayma değerini deneysel olarak 195.01 ppm olduğu görülmüştür. C5 atomundaki bu kimyasal kayma değerini teorik olarak farklı iki baz seti için 201.26 ve 203.98 ppm olarak hesaplanmıştır. Pirimidin halkasındaki C1, C2, C3 ve C4 atomları için kimyasal kayma değerleri deneysel olarak sırasıyla 174.29, 164.50, 133.61 ve 157.75 ppm, teorik olarak ise sırasıyla 183.04, 174.05, 133.19 ve 164.20 ppm 6-311G(d,p) ve 188.38, 175.63, 134.77 ve 165.64 ppm 6-311++G(d,p) olduğu hesaplanmıştır.



Şekil 4.7. C₁₈H₁₄N₂OS (I) Kristalinin deneysel NMR (a) ¹H ve (b) ¹³C spektrumları

Çizelge 4.6. C₁₈H₁₄N₂OS (I) Kristalinin deneysel ve teorik olarak elde edilmiş kimyasal kayma değerleri

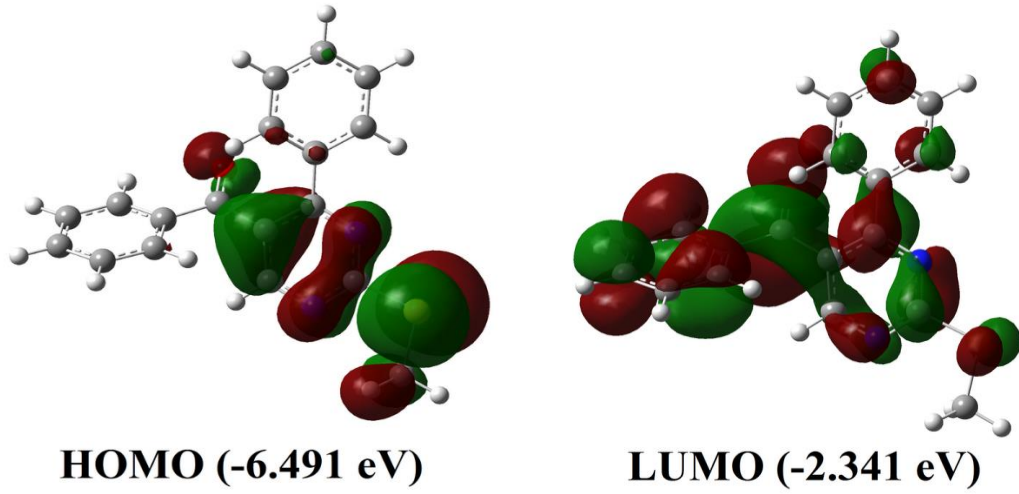
Atom	Deneysel (ppm) (CDCl ₃)	Hesaplanan (ppm)	
		YFT/B3LYP	
		6-311G(d,p)	6-311G++(d,p)
C1	174.29	183.04	188.38
C2	164.50	174.05	175.63
C3	133.61	133.19	134.77
C4	157.75	164.20	165.64
C5	195.15	201.26	203.98
C6	136.61	143.25	145.40
C7	130.57	138.35	139.63
C8	129.36	134.61	135.45
C9	128.53	141.63	142.35
C10	129.36	135.51	136.76
C11	130.57	136.50	137.78
C12	136.46	143.45	145.12
C13	128.50	137.11	138.14
C14	129.73	133.61	134.19
C15	126.60	137.76	138.09
C16	129.73	135.22	136.15
C17	128.50	136.86	138.46
C18	14.33	21.87	21.86
H4	8.90	8.63	8.75
H7	7.82	8.07	8.26
H8	7.47	7.90	7.82
H9	7.60	8.07	8.06
H10	7.46	7.99	8.10
H11	7.78	8.58	8.73
H13	7.53	7.35	7.51
H14	7.32	7.53	7.50
H15	7.14	7.81	7.82
H16	7.30	7.91	7.96
H17	7.49	8.50	8.58
H18*	2.58	3.17	2.57

*Ortalama

4.1.3. C₁₈H₁₄N₂OS (I) Kristalinin Teorik Özellikleri

C₁₈H₁₄N₂OS (I) Bileşiğinin 6-311++G(d,p) baz seti kullanılarak teorik olarak moleküle ait sınır orbitalleri (HOMO ve LUMO), moleküler elektrostatik potansiyel haritaları incelenmiştir. Moleküler orbitaller, elektriksel ve optiksel özelliklerde önemli rol oynadıkları gibi kimyasal reaksiyonlarda ve UV-Vis spektroskopisinde de önemli rol alırlar (Fleming, 1977).

C₁₈H₁₄N₂OS (I) Kristalinin en yüksek enerjili işgal edilmiş moleküler orbitali (HOMO) ve en düşük enerjili işgal edilmemiş moleküler orbitali (LUMO) şekilleri ve enerji değerleri Şekil 4.8’de detaylı olarak görülmektedir.



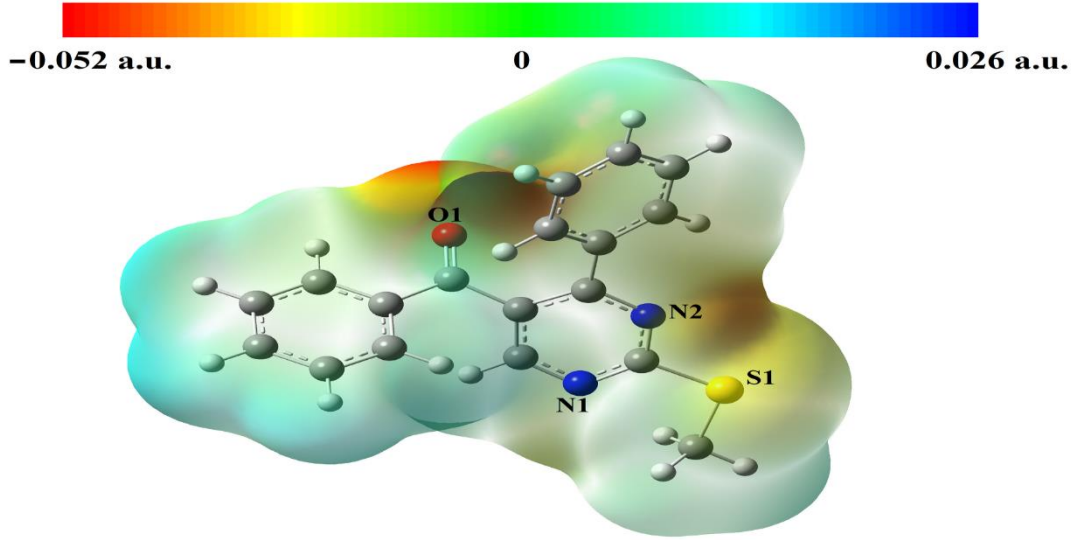
Şekil 4.8. C₁₈H₁₄N₂OS (I) Kristalinin B3LYP/6-311++G(d,p) baz seti için HOMO, LUMO görünümü

HOMO ve LUMO enerji değerleri sırasıyla B3LYP/6-311++G(d, p) düzeyi için -6.491eV ve -2.341 eV olarak hesaplanmıştır. HOMO elektron verme kabiliyetini, LUMO ise elektron alma kabiliyetini temsil eder. HOMO-LUMO arasındaki enerji farkı molekülün elektriksel taşıma özelliklerini belirlemede kullanılır. Burada HOMO-LUMO arasındaki enerji farkı 4.15 eV olarak bulunmuştur.

C₁₈H₁₄N₂OS (I) kristalinin moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritaları Şekil 4.9’da verilmiştir. Elektronik yoğunlukla ilgili olan moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) molekülün elektrofil ve nükleofil bölümlerini belirlemede olduğu kadar molekülün yaptığı hidrojen bağı etkileşimlerini belirlemede çok kullanışlıdır (Fleming, 1977). Elektrostatik potansiyel enerji V(r) önemli bir fiziksel özellik olması

nedeniyle deneysel olarak kırınım veya hesaplamalı yöntemlerle belirlenebilir (Politzer & Truhlar, 2013).

MEP eş yüzey şekline bakıldığında kırmızı bölgelerin O1 atomu üzerine yerleştiği görülmektedir. Bu yerleşim bileşiğin kristal yapısında bulunan C11—H11···O1 moleküller arası hidrojen bağına doğrulayacak şekilde O1 atomunun bu hidrojen bağlarında alıcı olarak rol oynadığını desteklemektedir.

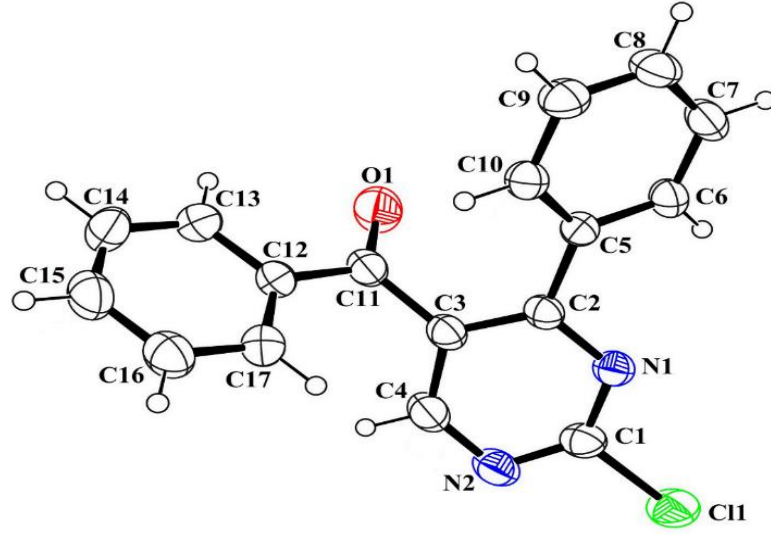


Şekil 4.9. C₁₈H₁₄N₂OS (I) Kristalinin B3LYP/6-311++G(d,p) baz seti için MEP haritası

4.2. C₁₇H₁₁ClN₂O (II) Kristalinin Moleküler ve Spektroskopik Özelliklerinin Deneysel ve Teorik Olarak Belirlenmesi

4.2.1. C₁₇H₁₁ClN₂O (II) Kristalinin moleküler yapısının deneysel ve teorik belirlenmesi

C₁₇H₁₁ClN₂O (II) Kristalinin moleküler yapısını gösteren çizim Şekil 4.10'da, veri toplama ve arıtımı sürecindeki ayrıntılar Çizelge 4.6'da verilmiştir. Kristalin asimetric birimdeki molekül sayısı bir, birim hücredeki molekül sayısı (Z) ise sekizdir. Kristal ortorombik yapıda olup uzay grubu Pbc_a'dir.



Şekil 4.10. $C_{17}H_{11}ClN_2O$ (II) Molekülüne ait ORTEP-3 gösterimi

Çizelge 4.7. $C_{17}H_{11}ClN_2O$ (II) Kristaline ait detaylı parametreler

CCDC Numarası	877548
Renk	Renksiz
Kimyasal Formül	$C_{17}H_{11}ClN_2O$
Formül Ağırlığı	294.73
Sıcaklık (K)	296
Dalgaboyu (Å)	0.71073 Mo-K α
Kristal Sistemi	Ortorombik
Uzay grubu	<i>Pbca</i>
Birim hücre parametreleri	
a, b, c (Å)	11.7568 (5), 16.3665 (10), 14.6611 (8)
α, β, γ (°)	90, 90, 90
Hacim (Å ³)	2821.1 (3)
Z	8
D_{hes} (g/cm ³)	1.388
μ (mm ⁻¹)	0.27
$F(000)$	1216
Kristal boyutları (mm ³)	0.66 × 0.54 × 0.44
Difraktometre/Ölçüm metodu	STOE IPDS 2/ ω scan
Dizin aralıkları	$-15 \leq h \leq 15, -21 \leq k \leq 21, -18 \leq l \leq 19$
θ veri toplama aralığı (°)	$2.5 \leq \theta \leq 27.6$
Toplanan yansımalar	36228
Bağımsız/gözlenen yansıma	3267 / 2459

Çizelge 4.8. C₁₇H₁₁ClN₂O (II) Kristaline ait detaylı parametreler (devamı)

R _{int} , wR	0.055, 0.103
GOOF= S	1.05
$\Delta\rho_{\text{mak}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ (e/Å ³)	0.16, -0.21

Kristalde fenil, pirimidin ve benzoil grupları vardır. Şekildeki molekül birim hücrede iki molekül bulunacak şekilde ortorombik (Pbca) uzay grubunda kristallenmiştir. Yapıdaki asimetrik birim hücrede sadece bir molekül bulunmaktadır. Pirimidin grubuna bağlı 5- ve 4- pozisyonlarında benzoil ve fenil grupları bağlanmıştır. Fenil halkası ile benzoil grubunun düzlemsel parçasının pirimidin halkası ile yaptıkları dihedral açılar sırasıyla 34.15 (7)° and 64.34 (4)°'dir.

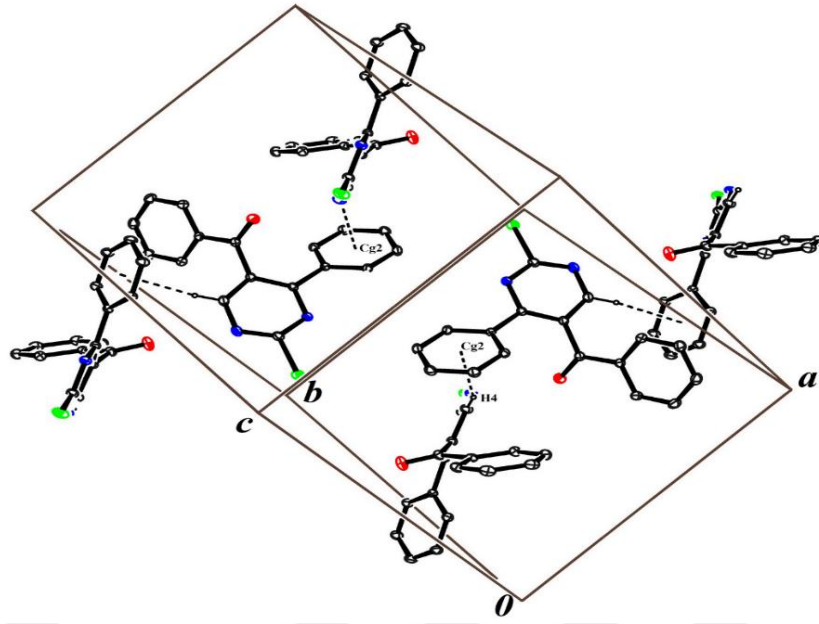
Pirimidin halkasının düzlemsellikten maksimum sapması N1 atomuna göre 0.0056 (10) Å'dur. Pirimidin halkasındaki N–C bağ uzunlukları [1.319 (2) Å - 1.343 (19) Å] ve Cl–C (1.735 (17) Å] bağ uzunluğu literatürde verilen değerler ile uyum içerisindedir (Mukherjee vd, 1999; Song vd, 1998). C2–C12 bağ uzunluğu 1.485 (2) Å konjüge sitemlerdeki C_{ar}–C=N–C bağ uzunluğundan (Csp²–C_{ar} 1.476 (14) Å) biraz kısadır (Allen vd, 1987). C11—O1 bağ uzunluğu karakteristik çift bağ özelliklerini taşımaktadır.

Kristal yapıda moleküler arası ve moleküler içi hidrojen bağı bulunmamaktadır. Sadece moleküler arası C—H···π (π-ring) istiflenme etkileşimi bulunmaktadır. C4—H4···Cg2, simetri kodu: i: 1/2+x, y, 1/2-z; ve Cg2 halkası C5-C10 atomlarından oluşmuştur. Detaylar Çizelge 4.7 de verilmiştir. C₁₇H₁₁ClN₂O (II) kristalinin üç boyutlu uzayda istiflenmesi Şekil 4.11'de verilmiştir.

Çizelge 4.9. C₁₇H₁₁ClN₂O (II) Kristalinin hidrojen bağları (Å, °)

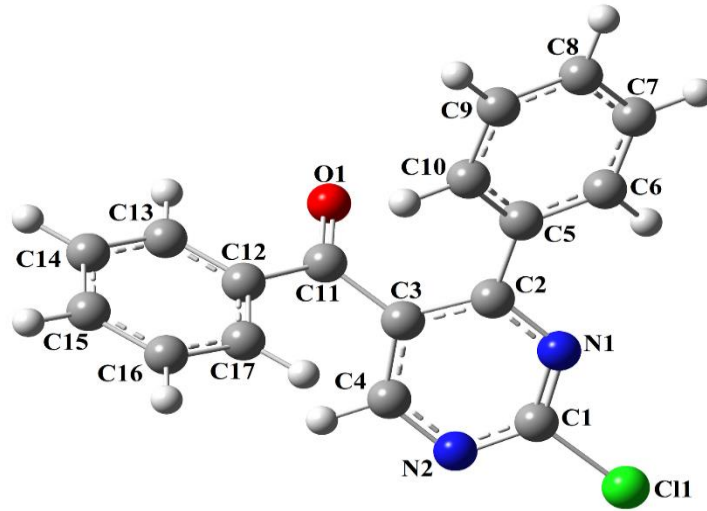
D—H···A	D—H (Å)	H···A (Å)	D···A (Å)	D—H···A (°)
C11—H11···Cg2 ⁱ	0.93	2.74	3.614	156

Simetri kodu: (i): 1/2+x, y, 1/2-z.



Şekil 4.11. $C_{17}H_{11}ClN_2O$ (II) Kristalinin üç-boyutlu uzaydaki istiflenişi

$C_{17}H_{11}ClN_2O$ (II) Kristalinin X-ışını moleküler yapısından alınan geometrisi, YFT/B3LYP yöntemi ile 6-311G(d,p) ve 6-311G++(d,p) baz setleri kullanılarak optimize edilmiştir. Geometrik optimizasyon sonucunda elde edilen minimum enerjili geometri Şekil 4.12’de verilmiştir.



Şekil 4.12. $C_{17}H_{11}ClN_2O$ (II) Kristalinin 6-311++G(d,p) baz seti ile hesaplanmış minimum enerjili geometrisi

$C_{17}H_{11}ClN_2O$ (II) Kristalinin minimum enerjili konformasyonuna ulaşmak için YFT/B3LYP yöntemi ile 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) baz setleri kullanılarak geometri optimizasyonu yapılmıştır. Teorik olarak hesaplanan ve X-ışını kırınımından elde edilen moleküler geometrilerin bir bütün olarak karşılaştırılmasında iki yöntem

kullanılır. Bunlardan birincisi, bağ uzunluğu, bağ açısı ve torsiyon açılarının karşılaştırılmasıdır. İkinci yöntem olarak ise, bu moleküler yapıların üst üste bindirilmesidir. Bu yöntemleri uygulamadan önce, teorik hesaplamaların gaz fazındaki yalıtılmış tek bir molekülü, deneysel çalışmaların ise katı haldeki kristalde diğer moleküllerle bütün etkileşimleri dikkate aldığı unutulmamalıdır.

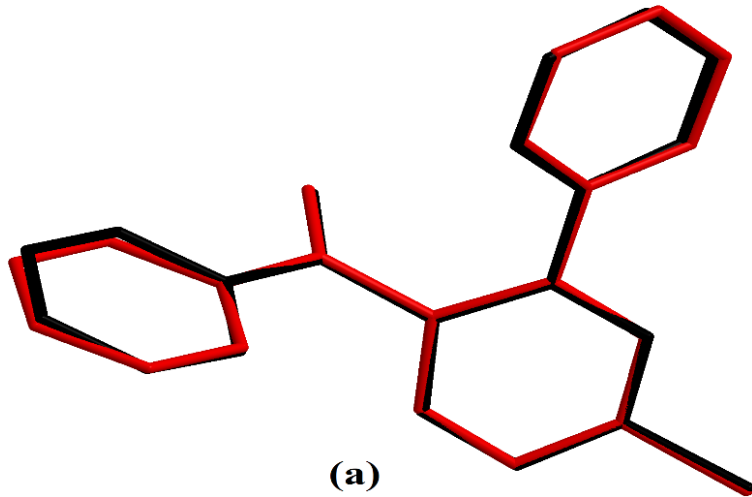
Optimizasyon sonucu elde edilen minimum enerjili geometrilere ait bazı bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları ise X-ışınları kırınımından elde edilen verilerle karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.8’de verilmiştir.

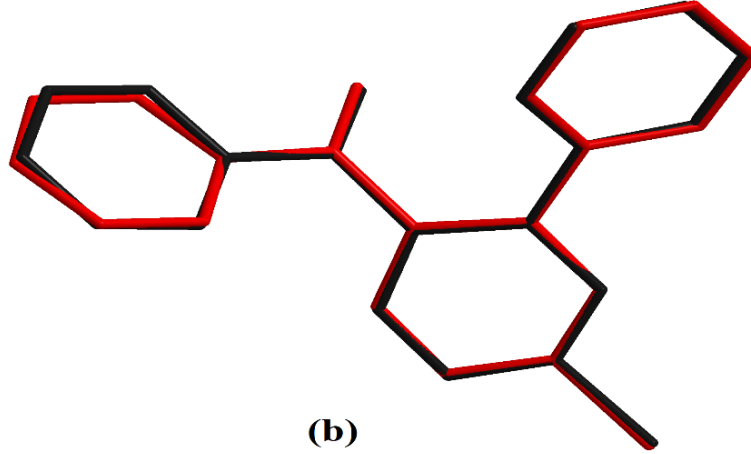
Çizelge 4.10.C₁₇H₁₁ClN₂O (II) Kristalinin moleküler geometrisine ait deneysel ve teorik parametreler

Parametreler	Deneysel	Hesaplanan	
		YFT/B3LYP	
		6-311G(d,p)	6-311++G(d,p)
Bağ Uzunlukları (Å)			
Cl1—C1	1.735 (17)	1.756	1.754
N1—C1	1.319 (2)	1.318	1.319
N1—C2	1.343 (19)	1.345	1.345
N2—C1	1.314 (2)	1.324	1.324
N2—C4	1.332 (2)	1.335	1.336
O1—C11	1.213 (2)	1.215	1.217
C2—C3	1.399 (2)	1.413	1.413
C3—C4	1.383 (2)	1.395	1.395
C2—C5	1.485 (2)	1.482	1.482
C3—C11	1.505 (2)	1.510	1.509
C11—C12	1.483 (2)	1.496	1.495
Bağ Açıları (°)			
C1—N1—C2	115.93 (14)	117.68	117.71
C1—N2—C4	113.59 (14)	114.37	114.53
N2—C1—N1	129.64 (15)	128.24	128.08
N2—C1—Cl1	115.82 (12)	115.88	115.96
N1—C1—Cl1	114.53 (13)	115.88	115.97

Çizelge 4.11.C₁₇H₁₁ClN₂O (II) Kristalinin moleküler geometrisine ait deneysel ve teorik parametreler (devamı)

N1—C2—C3	120.43 (14)	119.69	119.71
N1—C2—C5	115.09 (13)	115.59	115.75
N2—C4—C3	123.84 (16)	123.76	123.67
O1—C11—C12	121.96 (15)	121.65	121.69
O1—C11—C3	118.15 (15)	119.24	119.24
C12—C11—C3	119.87 (14)	119.07	119.02
C1—N1—C2	115.93 (14)	117.68	117.71
Torsiyon Açıları (°)			
C4—N2—C1—N1	2.6 (3)	2.79	2.69
C4—N2—C1—Cl1	−178.29 (13)	−177.76	−177.90
C2—N1—C1—N2	−2.4 (3)	−1.76	−1.83
C2—N1—C1—Cl1	178.46 (11)	178.79	178.77
N1—C2—C3—C11	−168.22 (14)	−167.63	−168.07
O1—C11—C12—C17	−173.64 (17)	−166.61	−165.80





Şekil 4.13. $C_{17}H_{11}ClN_2O$ (II) Kristali için deneysel elde edilen geometri (siyah) ile B3LYP/6-311G(d,p) (kırmızı) (a) ve B3LYP/6-311G++(d,p) (kırmızı) (b) yöntemleriyle teorik olarak bulunan geometrilerin süperpozisyonu. Hidrojen atomları ihmal edilmiştir. RMSE=0.102 Å (a), RMSE=0.103 Å (b)

Deneysel ve teorik olarak elde edilen geometrik yapıları bir bütün olarak karşılaştırmada kullanılacak yollardan biriside yapıları üst üste bindirmektir. Şekil 4.13’de X-ışını geometrisi ile hesaplanan geometrilerin örtüşmeleri görülmektedir.

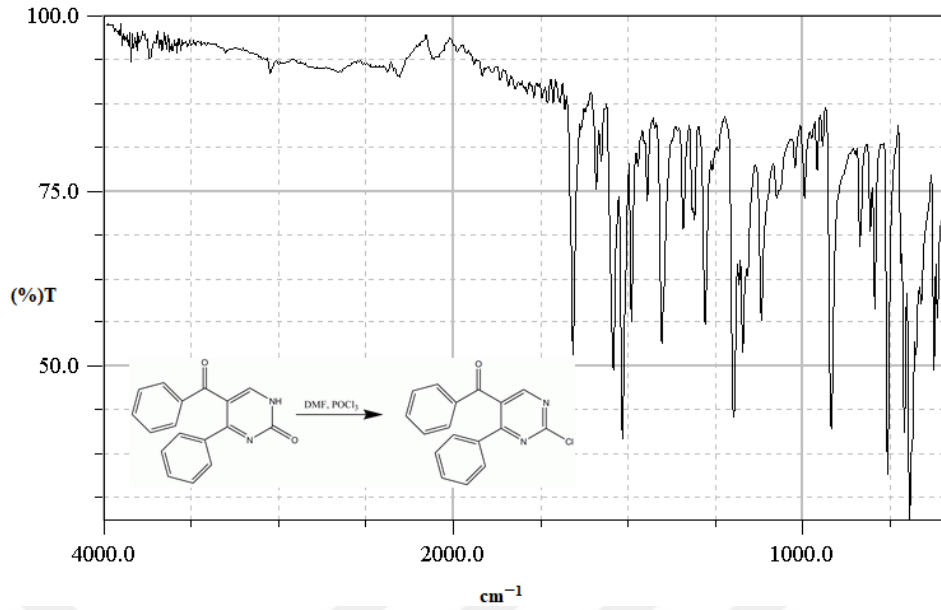
Deneysel ve teorik olarak elde edilen geometrik yapıların süperpozisyonundan ortaya çıkan RMSE değerleri B3LYP/6-311G(d,p) için 0.102 Å, B3LYP/6-311G++(d,p) için ise 0.103 Å’dur. Buna göre, B3LYP/6-311G(d,p) optimize yapısının B3LYP/6-311G++(d,p) optimize yapısına göre X-ışını moleküler geometrisini daha iyi temsil ettiği görülmektedir.

4.2.2. $C_{17}H_{11}ClN_2O$ (II) kristalinin spektroskopik özelliklerinin belirlenmesi

4.2.2.1. $C_{17}H_{11}ClN_2O$ (II) kristalinin FT-IR spektroskopisi

Bu kısımda, $C_{17}H_{11}ClN_2O$ (II) bileşiğine ait Kırmızı-altı (Infrared, IR) spektrumları üzerinde deneysel ve teorik olarak çalışılmıştır. B3LYP/6-311G(d,p) ve B3LYP/6-311G++(d,p) yöntemleri kullanılarak kristalin titreşim kipleri teorik olarak belirlenmeye çalışılmış ve deneysel olarak elde edilen verilerle karşılaştırılması yapılmıştır.

Deneysel olarak elde edilmiş spektrum Şekil 4.14’de verilmiştir. Yine, deneysel ve teorik olarak elde edilen bazı titreşim bandları ve önerilen işaretlemeler Çizelge 4.9’da karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



Şekil 4.14. C₁₇H₁₁ClN₂O (II) Kristaline ait deneysel olarak elde edilmiş FT-IR spektrumu

Aromatik organik bileşiklerde-benzen ve türevleri- asimetric C—H gerilme titreşimleri 3100-3000 cm⁻¹ (Socrates, 2004) aralığında görülür. C₁₇H₁₁ClN₂O (II) bileşiği için simetrik C—H gerilme titreşimi FT-IR spektrumunda 3051 cm⁻¹, B3LYP/6-311G(d, p) ve B3LYP/6-311G++(d, p) düzeyleri için sırasıyla 3105 ve 3099 cm⁻¹ olarak elde edilmiştir.

Çizelge 4.12. C₁₇H₁₁ClN₂O (II) Kristalinin deneysel ve teorik frekans değerleri

İşaretleme	Deneysel (cm ⁻¹)	Hesaplanan (cm ⁻¹)	
		6-311G(d,p)	6-311++G(d,p)
ν_s C-H	3051	3105	3099
ν_s C-H	—	3099	3093
ν_{as} C-H	—	3092	3088
ν_{as} C-H	—	3083	3087
ν_s C-H	—	3059	3056
ν C=O	1661	1683	1670
ν C=C	1595	1592	1587
ν C=C	—	1586	1581
ν C=N	—	1536	1533
ν C=C + ν C=N	1545	1495	1493
γ C-H	1516	1431	1425
γ C-H+ ν C-N-C	1283	1389	1387
θ	1119	1101	1100
β C-H	—	987	982
θ	918	985	981
θ	—	984	980
β C-H	—	968	956
β C-H	—	958	952
ν C-Cl	760	804	824

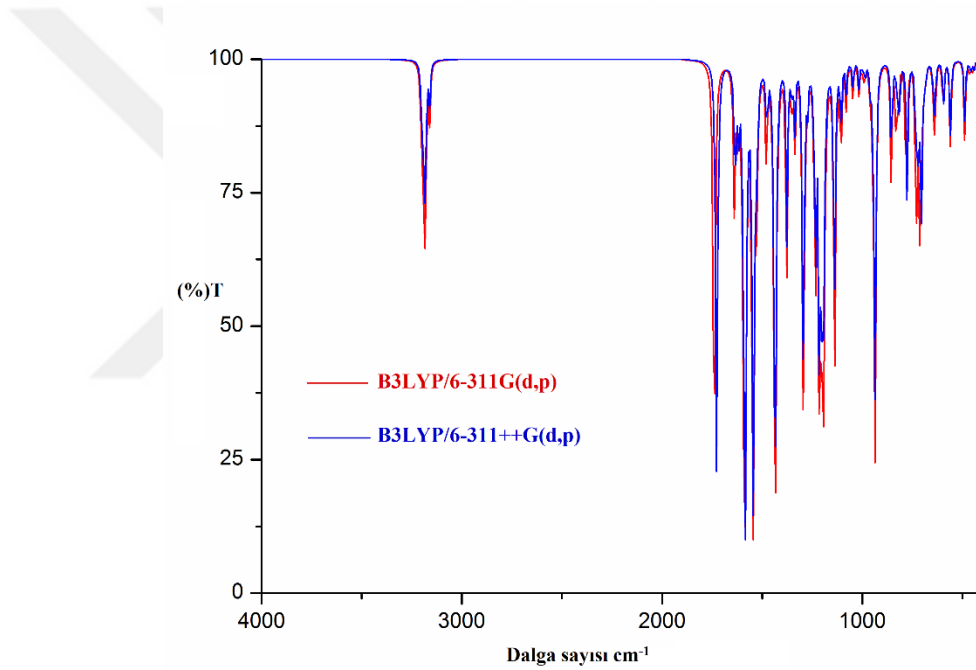
Titreşim modları: ν : gerilme; ω :sallanma; γ :makaslama; β : düzlem içi bükülme; s : simetrik; as : asimetrik

C=O gerilme titreşimlerinin 1600-1800 cm⁻¹ aralığında keskin bir pike sahip olduğu bilinmektedir. C₁₇H₁₁ClN₂O (II) kristali için C=O gerilme titreşimi FT-IR spektrumunda 1661 cm⁻¹'de gözlenmiştir. Yine bu titreşim frekansı B3LYP/6-311G(d,p) ve B3LYP/6-311G++(d,p) düzeyleri için 1683 ve 1670 cm⁻¹ olarak

hesaplanmıştır. Benzoil grubundaki bu C=O titreşimi literatürdeki 1661 cm⁻¹ ve 1657 cm⁻¹ değerleri ile uyum içerisinde (Demir vd, 2010; İnkaya vd, 2012).

Yapıdaki C=C gerilme titreşim modları sırasıyla 1595 ve 1545 cm⁻¹ de gözlenmiştir. Teorik olarak bu değerler sırasıyla 1592-1587 cm⁻¹ ve 1495-1493 cm⁻¹ olarak bulunmuştur. Detaylı olarak değerler Çizelge 3.5’de karşılaştırmalı olarak verilmiştir. νC-Cl gerilme titreşim modu deneysel olarak 804 cm⁻¹’de gözlenmiştir. Bu değer teorik olarak 804 ve 824 cm⁻¹ olarak bulunmuştur.

Teorik olarak B3LYP/6-311G(d,p) ve B3LYP/6-311G++(d,p) yöntemleri ile hesaplanan FT-IR spektrumlarının üst üste çakıştırılmış halleri Şekil 4.15’de verilmiştir.



Şekil 4.15. C₁₇H₁₁ClN₂ (II) Kristalinin teorik olarak hesaplanan FT-IR titreşim bandları için çakışma grafiği

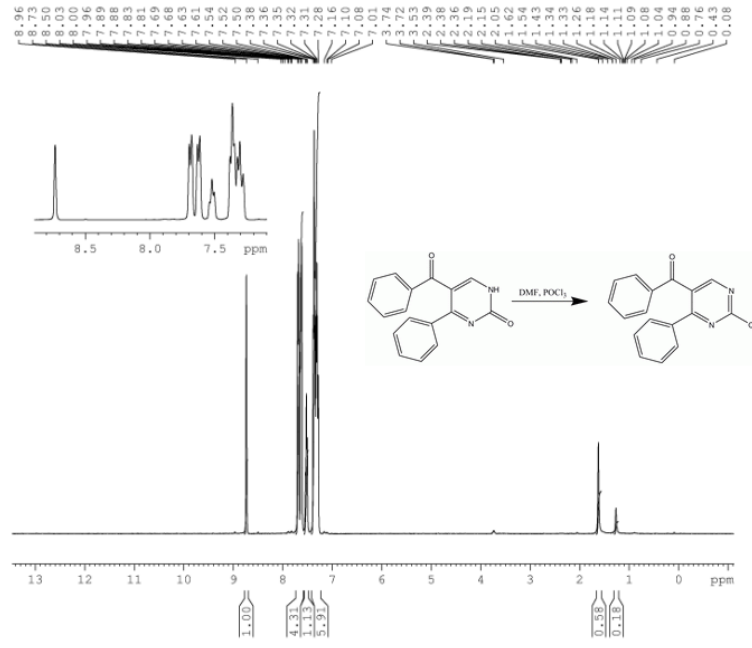
4.2.2.2. C₁₇H₁₁ClN₂O (II) NMR spektroskopisi

Bu kısımda, C₁₇H₁₁ClN₂O (II) bileşiğine ait ¹H ve ¹³C Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) spektrumları üzerinde deneysel ve teorik olarak çalışılmıştır. Kaydedilen deneysel ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları Şekil 4.16’da verilmiştir. B3LYP/6-311G(d,p) ve B3LYP/6-311G++(d,p) yöntemleri kullanılarak bileşiğin kimyasal kaymaları teorik olarak hesaplanmış ve deneysel olarak elde edilen verilerle

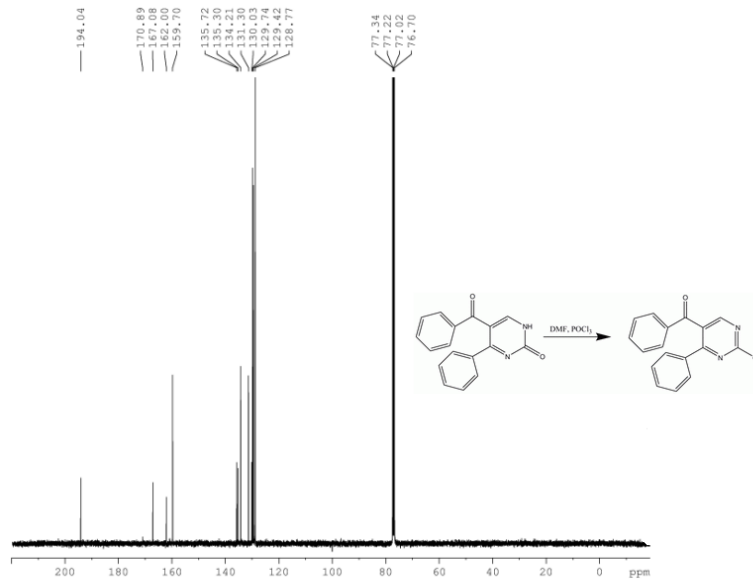
karşılaştırılması yapılmıştır. Deneysel ve teorik olarak elde edilen kimyasal kayma değerleri Çizelge 4.10'de verilmiştir.

^1H kimyasal kayma değerleri aralıklarını teorik olarak 8.62-7.33 ppm B3LYP/6-311G(d,p) ve 8.72-7.42 ppm B3LYP/6-311++G(d,p) için hesaplanmıştır. Bu kayma değerlerine deneysel olarak bakıldığında 8.73-7.14 ppm aralığında olduğunu gözlemlenmiştir. Pirimidin halkasındaki CH protonunun 8.73 ppm'de olduğunu deneysel gözlemlerle elde edilmiştir. Bu değer teorik olarak ise kullanılan iki farklı baz seti için sırasıyla 8.60 ve 8.72 ppm olduğu hesaplanmıştır. Pirimidin halkasındaki bu CH protunu literatürdeki değerler ile az bir farkla uyum içerisinde olduğunu görülmüştür (İnkaya vd, 2012).

^{13}C kimyasal kayma değerleri aralıklarını teorik olarak 200.75-134.04 ppm B3LYP/6-311G(d,p) ve 203.66-134.79 ppm B3LYP/6-311++G(d,p) için hesaplanmıştır. Bu kayma değerlerine deneysel olarak bakıldığında 194.04-128.77 ppm aralığında olduğunu gözlemlenmiştir. Karbonil grubundaki C11 atomunun kimyasal kayma değerini deneysel olarak 194.04 ppm olarak gözlemlenmiştir. C11 atomundaki bu kimyasal kayma değerini teorik olarak farklı iki baz seti için 200.75 ve 203.66 ppm olarak hesaplanmıştır. Pirimidin halkasındaki C1, C2, C3 ve C4 atomları için kimyasal kayma değerleri deneysel olarak sırasıyla 167.08, 170.89, 159.70 ve 162 ppm, teorik olarak ise sırasıyla 174.58, 176.56, 137.44 ve 165.85 ppm 6-311G(d,p) ve 177.40, 178.28, 138.61 ve 166.76 ppm 6-311++G(d,p) olduğu hesaplanmıştır.



(a)



(b)

Şekil 4.16. C₁₇H₁₁ClN₂O (II) Kristalinin deneysel NMR (a) ¹H ve (b) ¹³C spektrumları

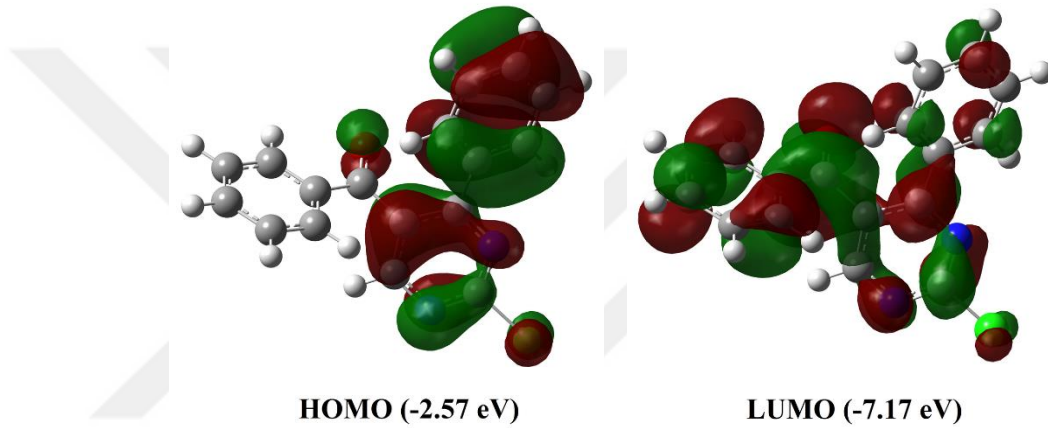
Çizelge 4.13. C₁₇H₁₁ClN₂O (II) Kristalinin deneysel ve teorik olarak elde edilmiş kimyasal kayma değerleri

Atom	Deneysel (ppm) (CDCl ₃)	Hesaplanan (ppm)	
		YFT/B3LYP	
		6-311G(d,p)	6-311G++(d,p)
C1	167.08	174.58	177.40
C2	170.89	176.56	178.28
C3	159.70	137.44	138.61
C4	162.00	165.85	166.76
C5	135.72	142.32	143.78
C6	129.74	137.33	138.97
C7	131.30	135.55	136.55
C8	129.42	138.21	139.33
C9	130.03	134.04	134.79
C10	134.21	137.00	137.95
C11	194.04	200.75	203.66
C12	135.30	142.93	144.92
C13	134.21	136.25	137.63
C14	130.03	135.70	136.26
C15	128.77	142.25	143.22
C16	131.30	134.84	135.82
C17	129.74	138.57	139.71
H4	8.73	8.60	8.72
H6	7.52	8.51	8.67
H7	7.32	7.93	8.04
H8	7.28	7.86	7.88
H9	7.38	7.54	7.61
H10	7.69	7.33	7.42
H13	7.68	8.62	8.73
H14	7.36	8.02	8.05
H15	7.14	8.13	8.21
H16	7.31	7.91	8.15
H17	7.50	7.96	8.08

4.2.3. C₁₇H₁₁ClN₂O (II) kristalinin teorik özellikleri

C₁₇H₁₁ClN₂O (II) Bileşiğinin 6-311++G(d,p) baz seti kullanılarak teorik olarak moleküle ait sınır orbitalleri (HOMO ve LUMO), moleküler elektrostatik potansiyel haritaları bulunmuştur. Moleküler orbitaller, elektriksel ve optiksel özelliklerde önemli rol oynadıkları gibi kimyasal reaksiyonlarda ve UV-Vis spektroskopisinde de önemli rol alırlar (Fleming, 1977).

C₁₇H₁₁ClN₂O (II) Bileşiği için en yüksek enerjili işgal edilmiş moleküler orbital (HOMO) ve en düşük enerjili işgal edilmemiş moleküler orbital (LUMO) görünüşleri Şekil 4.17’de gösterilmiştir.

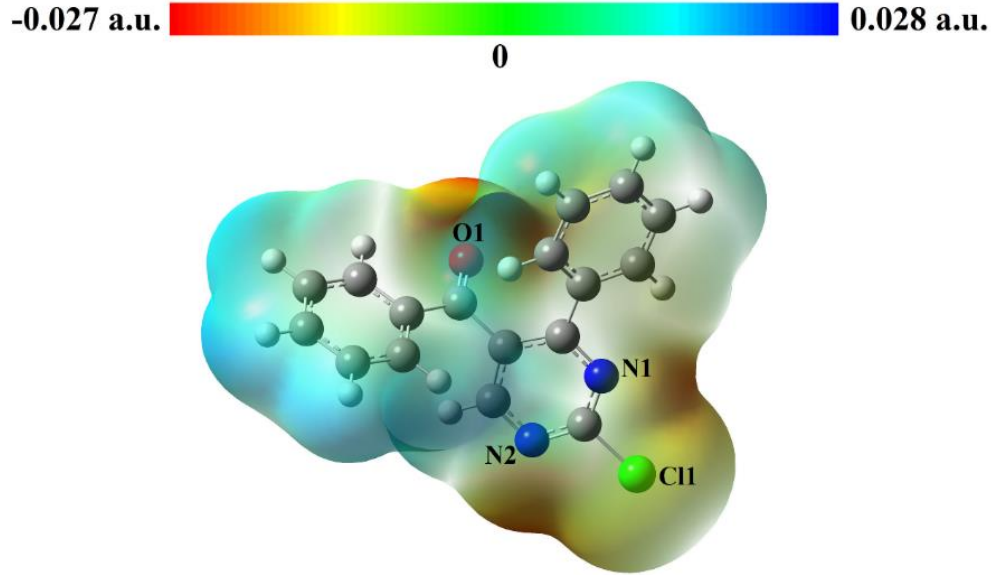


Şekil 4.17. C₁₇H₁₁ClN₂O (II) Kristalinin B3LYP/6-311++G(d,p) baz seti için HOMO, LUMO görünüşleri

HOMO ve LUMO enerji değerleri sırasıyla B3LYP/6-311++G(d, p) düzeyi için -2.57 eV ve -7.17 eV olarak hesaplanmıştır. HOMO elektron verme kabiliyetini, LUMO ise elektron alma kabiliyetini temsil eder. HOMO-LUMO arasındaki enerji farkı molekülün elektriksel taşıma özelliklerini belirlemede kullanılır. Burada HOMO-LUMO arasındaki enerji farkı 4.60 eV olarak bulunmuştur.

C₁₇H₁₁ClN₂O (II) Kristalinin moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritaları Şekil 4.18’de verilmiştir. Elektronik yoğunlukla ilgili olan moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) molekülün elektrofil ve nükleofil bölümlerini belirlemede olduğu kadar molekülün yaptığı hidrojen bağı etkileşimlerini belirlemede çok kullanışlıdır (Fleming, 1977). Elektrostatik potansiyel enerji V(r) önemli bir fiziksel özellik olması nedeniyle deneysel olarak kırınım veya hesaplamalı yöntemlerle belirlenebilir (Politzer & Truhlar, 2013).

Bu MEP haritası bileşiğin kristal yapısında bulunan olası moleküller arası hidrojen bağına doğrulayacak şekilde O1 atomunun bu hidrojen bağlarında alıcı olarak rol oynayabileceğini desteklemektedir.

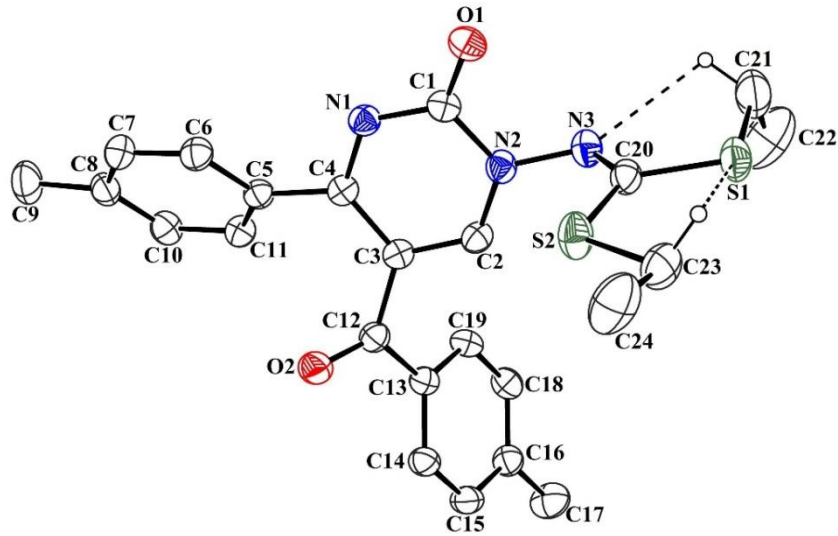


Şekil 4.18. $C_{17}H_{11}ClN_2O$ (II) Kristalinin B3LYP/6-311++G(d,p) baz seti için MEP haritası

4.3. $C_{24}H_{25}N_3O_2S_2$ (III) Kristalinin Moleküler ve Spektroskopik Özelliklerinin Deneysel ve Teorik Olarak Belirlenmesi

4.3.1. $C_{24}H_{25}N_3O_2S_2$ (III) kristalinin moleküler yapısının deneysel ve teorik belirlenmesi

$C_{24}H_{25}N_3O_2S_2$ (III) Kristalinin moleküler yapısını gösteren çizim Şekil 4.19’da verilmiştir. Kristal monoklinik yapıda olup uzay grubu $P2_1/c$ ’dir ve birim hücrede molekül sayısı (Z) dördtür. Kristalin veri toplama ve arıtımı sürecindeki ayrıntılar Çizelge 4.11’de verilmiştir.



Şekil 4.19. C₂₄H₂₅N₃O₂S₂ (III) Molekülüne ait ORTEP-3 gösterimi

Yapıdaki asimetrik birim hücrede sadece bir molekül bulunmaktadır. Pirimidin grubuna bağlı 5- ve 4- pozisyonlarında benzoil ve fenil grupları bağlanmıştır. Kristalde pirimidin ve fenil halkaları vardır. Yapıdaki birim hücrede sadece dört molekül bulunmaktadır. Pirimidin halkasının düzlemsellikten maksimum sapması N1 atomuna göre 0.0399 (21) Å'dur.

Çizelge 4.14. C₂₄H₂₅N₃O₂S₂ (III) Kristaline ait detaylı parametreler

CCDC Numarası	1432363
Renk	Renksiz
Kimyasal Formül	C ₂₄ H ₂₅ N ₃ O ₂ S ₂
Formül Ağırlığı	451.59
Sıcaklık (K)	296
Dalgaboyu (Å)	0.71073 Mo-K α
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay grubu	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Birim hücre parametreleri	
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	10.3610 (4), 14.9500 (7), 18.3094 (7)
α , β , γ (°)	90, 123.255 (3), 90
Hacim (Å ³)	2371.63 (17)
<i>Z</i>	4
<i>D</i> _{hes} (g/cm ³)	1.265
μ (mm ⁻¹)	0.25

Çizelge 4.15. C₂₄H₂₅N₃O₂S₂ (III) Kristaline ait detaylı parametreler (devamı)

<i>F</i> (000)	952
Kristal boyutları (mm ³)	0.58 × 0.46 × 0.25
Difraktometre/Ölçüm metodu	STOE IPDS 2/ ω scan
Dizin aralıkları	$-13 \leq h \leq 13$, $-19 \leq k \leq 19$, $-23 \leq l \leq 23$
θ veri toplama aralığı (°)	$1.9 \leq \theta \leq 27.6$
Toplanan yansımalar	32386
Bağımsız/gözlenen yansıma	5472 / 3619
<i>R</i> _{int} , <i>wR</i>	0.072, 0.081
GOOF= <i>S</i>	1.01
$\Delta\rho_{\text{mak}}$, $\Delta\rho_{\text{min}}$ (e/Å ³)	0.33, -0.28

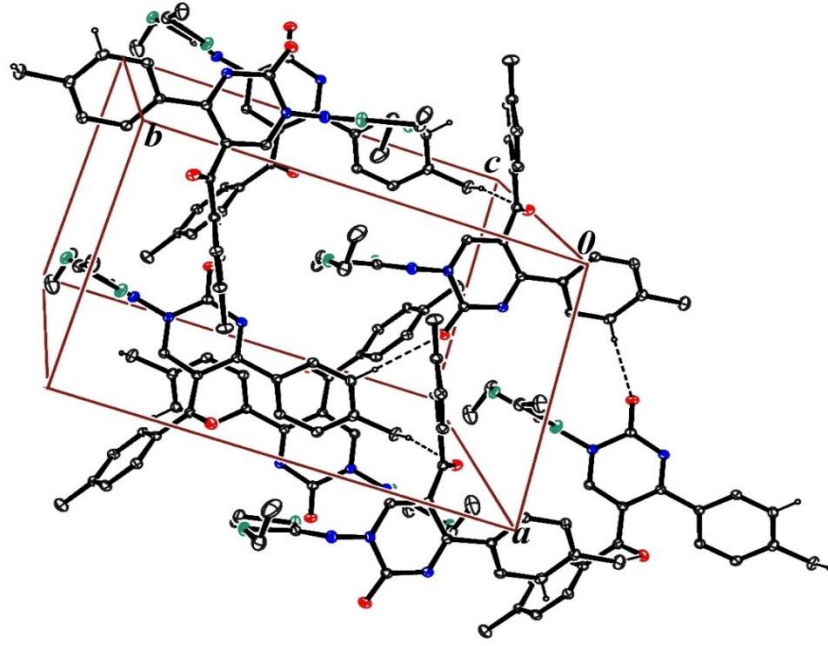
Fenil halkaları ile benzoil grubunun düzlemsel parçasının pirimidin halkası ile yaptıkları dihedral açılar sırasıyla 34.78 (7)°, 59.65 (5)° ve 32.51 (5)°, 32.51 (5)°'dir. Pirimidin halkasındaki N–C bağ uzunlukları [1.323 (2) Å - 1.1413 (3) Å] ve literatürde verilen değerler ile uyum içerisindedir. C4–C5 bağ uzunluğu 1.484 (2) Å konjüge sitemlerdeki C_{ar}–C=N–C bağ uzunluğundan (Csp²–C_{ar} 1.476 (14) Å) biraz uzundur (Allen vd, 1987).

Kristal yapıda iki tane moleküler arası C7—H7···O1, C9—H9C···O2 ve iki tane moleküler içi C21—H21A···N3, C23—H23B···S11 olmak üzere toplam dört tane hidrojen bağı vardır. Bu hidrojen bağlarına ait D—H, H···A, D···A uzunlukları ve D—H···A açısı Çizelge 4.12’de verilmiştir.

Çizelge 4.16. C₂₄H₂₅N₃O₂S₂ (III) Kristalinin hidrojen bağları (Å, °)

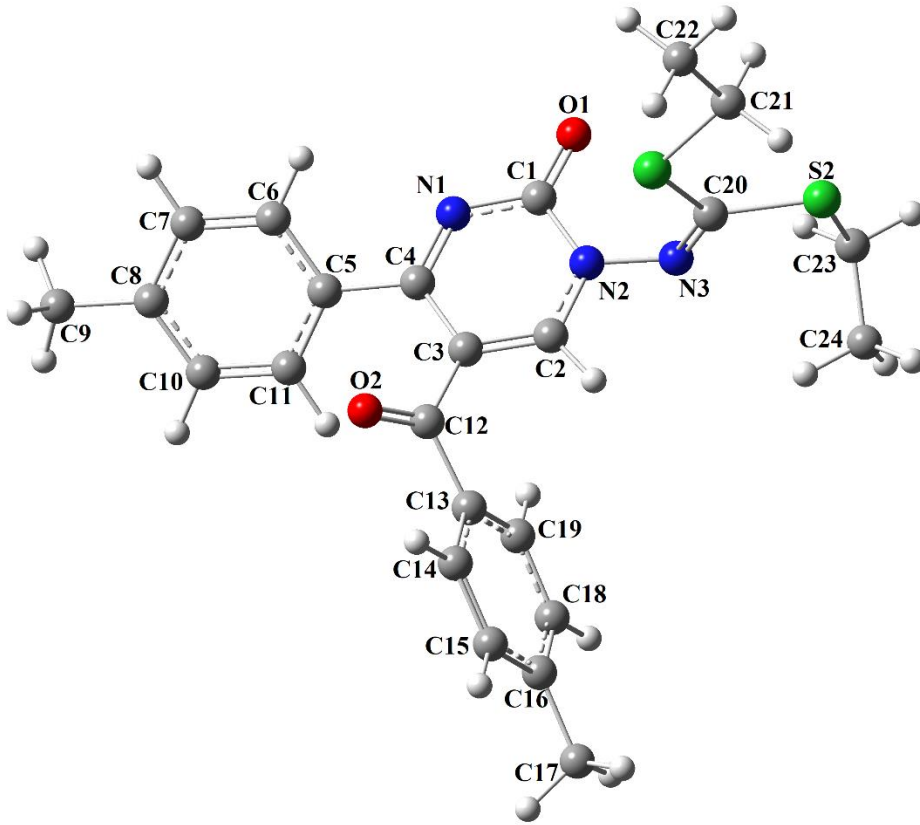
D—H···A	D—H (Å)	H···A (Å)	D···A (Å)	D—H···A (°)
C21—H21A···N3	0.97	2.45	2.856(3)	105
C23—H23B···S1	0.97	2.74	3.075(3)	101
C7—H7···O1 ⁱ	0.93	2.52	3.433(3)	167
C9—H9C···O2 ⁱⁱ	0.96	2.46	3.379(3)	160

Simetri kodları : (i) 1-x, -1/2+y, 1/2-z, (ii) -x, -1/2+y, 1/2-z



Şekil 4.20. C₂₄H₂₅N₃O₂S₂ (III) Kristalinin üç-boyutlu uzaydaki istiflenişi

C₂₄H₂₅N₃O₂S₂ (III) Kristalinin X-ışını moleküler yapısından alınan geometrisi, YFT/B3LYP yöntemi ile 6-311G(d,p) ve 6-311G++(d,p) baz setleri kullanılarak optimize edilmiştir. Geometrik optimizasyon sonucunda elde edilen minimum enerjili geometriler Şekil 4.21’de verilmiştir.



Şekil 4.21. $C_{24}H_{25}N_3O_2S_2$ (III) Kristalinin 6-311++G(d,p) baz seti ile hesaplanmış minimum enerjili geometrisi

Teorik olarak hesaplanan ve X-ışını kırınımından elde edilen moleküler geometrilerin bir bütün olarak karşılaştırılmasında iki yöntem kullanılır. Bunlardan birincisi, bağ uzunluğu, bağ açısı ve torsiyon açılarının karşılaştırılmasıdır. İkinci yöntem olarak ise, bu moleküler yapıların üst üste bindirilmesidir. Bu yöntemleri uygulamadan önce, teorik hesaplamaların gaz fazındaki yalıtılmış tek bir molekülü, deneysel çalışmaların ise katı haldeki kristalde diğer moleküllerle bütün etkileşimlerini dikkate aldığı unutulmamalıdır.

Optimizasyon sonucu elde edilen minimum enerjili geometrilere ait bazı bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları ise X-ışınları kırınımından elde edilen verilerle karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.13’de verilmiştir.

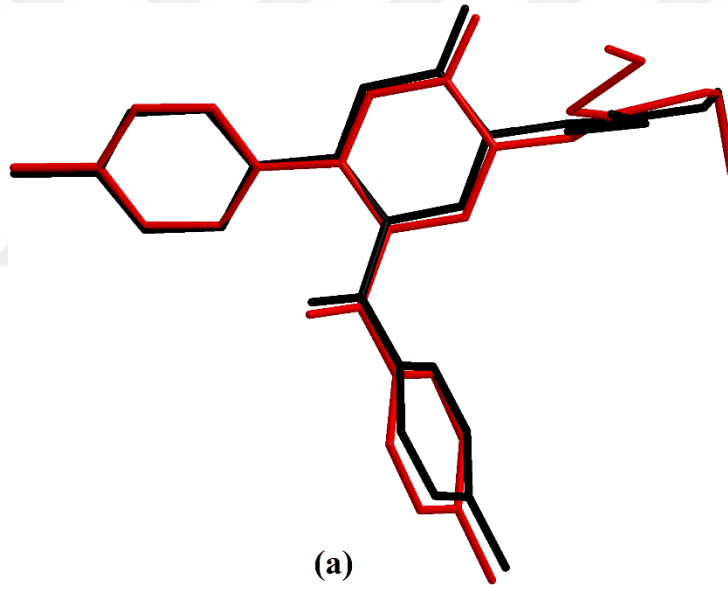
Çizelge 4.17. C₂₄H₂₅N₃O₂S₂ (III) Kristalinin moleküler geometrisine ait deneysel ve teorik parametreler

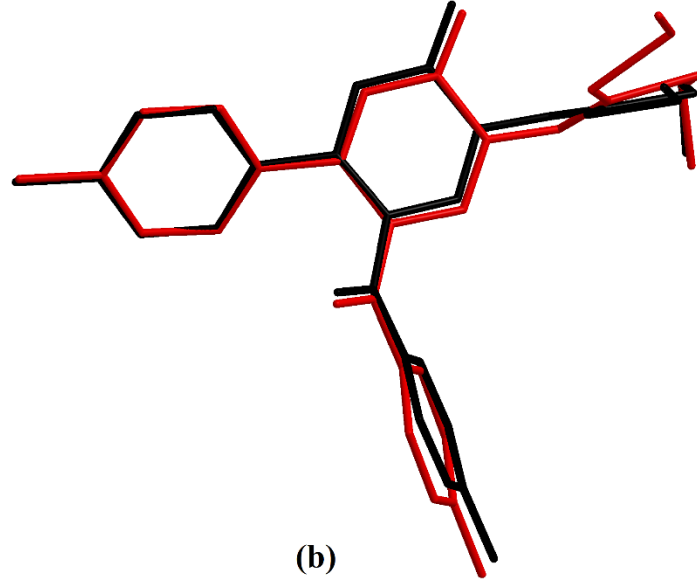
Parametreler	Deneysel	Hesaplanan	
		YFT/B3LYP	
		6-311G(d,p)	6-311++G(d,p)
Bağ Uzunlukları (Å)			
N1—C4	1.323 (2)	1.315	1.314
N1—C1	1.366 (2)	1.366	1.370
N2—C2	1.343 (3)	1.342	1.343
N2—C1	1.413 (3)	1.447	1.444
N2—N3	1.425 (2)	1.405	1.411
O1—C1	1.214 (2)	1.212	1.210
S1—C20	1.747 (2)	1.792	1.774
S1—C21	1.809 (3)	1.855	1.844
S2—C20	1.734 (2)	1.759	1.766
S2—C23	1.810 (2)	1.842	1.841
C2—C3	1.360 (3)	1.374	1.374
Bağ Açıları (°)			
C4—N1—C1	121.49 (16)	123.28	123.23
C2—N2—C1	121.69 (16)	121.89	121.99
C2—N2—N3	119.14 (16)	118.43	118.69
C1—N2—N3	119.08 (16)	118.99	118.69
C20—N3—N2	113.55 (18)	116.58	115.28
C20—S1—C21	102.90 (12)	101.68	105.01
C20—S2—C23	106.74 (12)	102.92	102.26
O1—C1—N1	124.15 (19)	125.50	125.66
O1—C1—N2	119.80 (18)	119.33	119.27
N1—C1—N2	116.03 (17)	115.14	115.05
N2—C2—C3	121.68 (18)	121.69	121.65
N1—C4—C5	115.05 (16)	115.25	115.40
Torsiyon Açıları (°)			

Çizelge 4.18. $C_{24}H_{25}N_3O_2S_2$ (III) Kristalinin moleküler geometrisine ait deneysel ve teorik parametreler (devamı)

C2—N2—N3—C20	−86.1 (2)	−120.15	−106.35
C1—N2—N3—C20	97.3 (2)	69.02	82.47
C4—N1—C1—O1	−172.14 (19)	−177.66	−177.58
C4—N1—C1—N2	9.1 (3)	3.86	3.46
C2—N2—C1—O1	170.95 (19)	178.34	178.60
N3—N2—C1—O1	−12.6 (3)	−11.17	−10.52

Deneysel ve teorik olarak elde edilen geometrik yapıları bir bütün olarak karşılaştırmada kullanılacak yollardan birisi de yapıları üst üste bindirmektir. Şekil 4.22’de X-ışını geometrisi ile hesaplanan geometrilerin örtüşmeleri görülmektedir.





Şekil 4.22. $C_{24}H_{25}N_3O_2S_2$ (III) Kristali için deneysel elde edilen geometri (siyah) ile B3LYP/6-311G(d,p) (kırmızı) (a) ve B3LYP/6-311G++(d,p) (kırmızı) (b) yöntemleriyle teorik olarak bulunan geometrilerin süperpozisyonu. Hidrojen atomları ihmal edilmiştir. RMSE=0.768 Å (a), RMSE=0.357 Å (b)

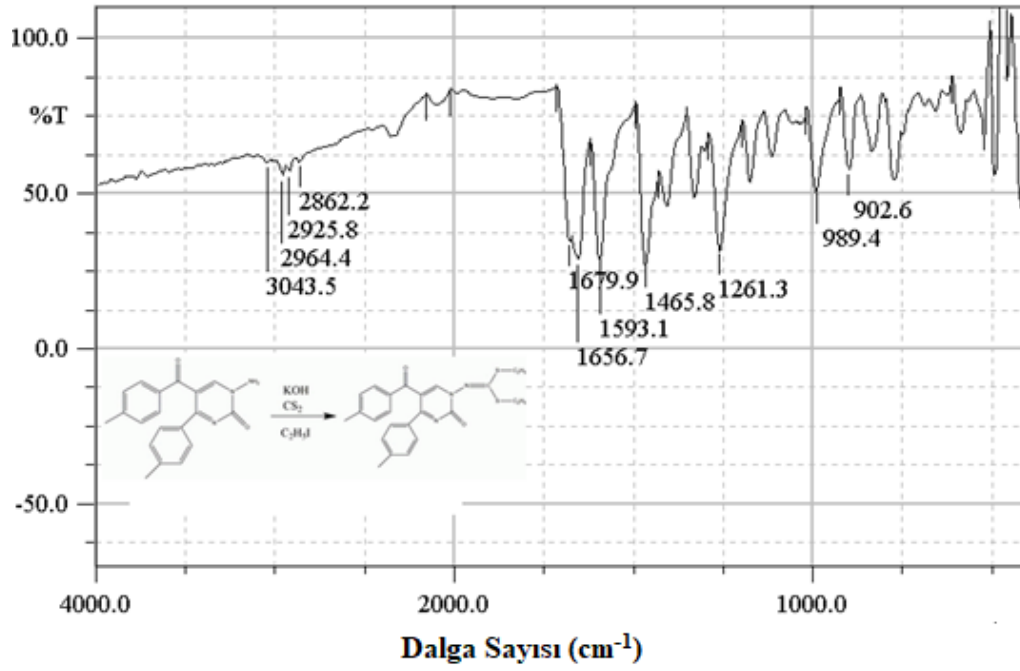
Deneyssel ve teorik olarak elde edilen geometrik yapıların süperpozisyonundan ortaya çıkan RMSE değerleri B3LYP/6-311G(d, p) için 0.768 Å, B3LYP/6-311G++(d,p) için ise 0.357 Å'dur. Buna göre, B3LYP/6-311++G(d,p) optimize yapısının B3LYP/6-311G(d,p) optimize yapısına göre X-ışını moleküler geometrisini daha iyi temsil ettiği görülmektedir.

4.3.2. $C_{24}H_{25}N_3O_2S_2$ (III) kristalinin spektroskopik özelliklerinin belirlenmesi

4.3.2.1. $C_{24}H_{25}N_3O_2S_2$ (III) kristalinin FT-IR spektroskopisi

Bu kısımda, $C_{24}H_{25}N_3O_2S_2$ (III) bileşiğine ait Kırmızı-altı (Infrared, IR) spektrumları üzerinde deneyssel ve teorik olarak çalışılmıştır. B3LYP/6-31G(d,p) ve B3LYP/6-31G+(d,p) yöntemleri kullanılarak kristalin titreşim frekans ve kipleri teorik olarak hesaplanmış ve deneyssel olarak elde edilen verilerle karşılaştırılması yapılmıştır.

Deneyssel olarak elde edilmiş spektrum Şekil 4.23'de verilmiştir. Yine, deneyssel ve teorik olarak elde edilen bazı titreşim bandları ve önerilen işaretlemeler Çizelge 4.14'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



Şekil 4.23. C₂₄H₂₅N₃O₂S₂ (III) kristaline ait deneysel olarak elde edilmiş FT-IR spektrumu

Aromatik organik bileşiklerde-benzen ve türevleri- asimetric C—H gerilme titreşimleri 3100-3000 cm⁻¹ aralığında görülür (Socrates, 2004). C₂₄H₂₅N₃O₂S₂ (III) bileşiği için simetric C—H gerilme titreşimi FT-IR spektrumunda 3044 cm⁻¹, B3LYP/6-311G(d,p) ve B3LYP/6-311G++(d,p) düzeyleri için sırasıyla 3102 ve 3105 cm⁻¹ olarak elde edilmiştir.

Çizelge 4.19. C₂₄H₂₅N₃O₂S₂ (III) Kristalinin deneysel ve teorik frekans değerleri

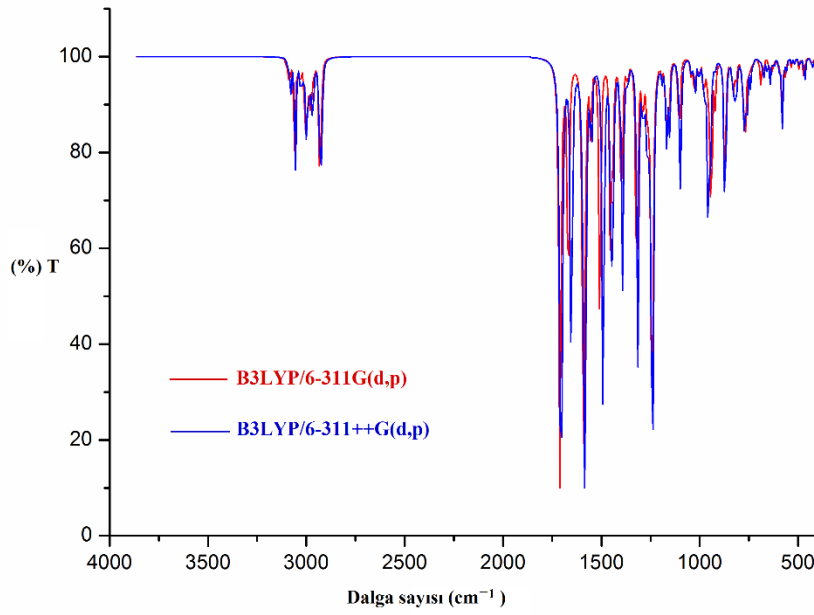
İşaretleme	Deneysel (cm ⁻¹)		Hesaplanan (cm ⁻¹)
		6-311G(d,p)	6-311++G(d,p)
ν_s C-H	3044	3102	3105
ν_s C-H	—	3062	3100
ν_{as} C-H	—	3040	3052
ν_{as} C-H	—	3022	3044
ν_s C-H	—	3010	3025
ν_s C-H ₃	2964	2985	3010
ν_s C-H ₂	2862	2945	2988
ν C=O	1679	1667	1720
ν C=O	1656	1653	1685
ν C=C	1593	1582	1590
ν C=C	—	1566	1588
ν C=N	—	1552	1544
ν C=C + ν C=N	1465	1540	1542
γ C-H	1516	1480	1532
γ C-H+ ν C-N-C	1261	1298	1300
θ	1119	1100	1120
β C-H	—	998	1010
ν C-S	997	978	969
θ	918	920	945
β C-H	—	914	925
β C-H	—	820	852

Titreşim modları: ν : gerilme; ω : sallanma; γ : makaslama; β : düzlem içi bükülme; s: simetrik; as: asimetrik

C-H₃ ve C-H₂ gerilme titreşimleri 2964 ve 2862 cm⁻¹ de gözlenmiştir. Bu değerler teorik olarak B3LYP/6-311G(d,p) ve B3LYP/6-311G++(d,p) baz setleri ile sırasıyla 2985 ve 3010 cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Molekülde iki tane C=O bağı bulunmaktadır ve bunlar için deneysel olarak gözlenen gerilme titreşim değerleri sırasıyla 1679 ve 1656 cm⁻¹'dir. Bu değerler teorik metodlarla hesaplanmış ve 1667-1720 ve 1653-1685 cm⁻¹ olarak farklı iki baz seti için bulunmuştur.

Fenil halkarındaki C=C titreşim modları deneysel olarak 1593 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Aynı şekilde pirimidin halkasındaki C=C ve C=N gerilmeleri üst üste çakışmış ve 1465 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Bu değer teorik olarak hesaplandığında iki farklı baz seti için 1540 ve 1542 cm^{-1} olduğu bulunmuştur.

Teorik olarak B3LYP/6-311G(d,p) ve B3LYP/6-311G++(d,p) yöntemleri ile hesaplanan FT-IR spekturumlarının üst üste çakıştırılmış halleri Şekil 4.24'de verilmiştir.



Şekil 4.24. $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}_2$ (III) Kristalinin teorik olarak hesaplanan FT-IR titreşim bandları için çakışma grafiği

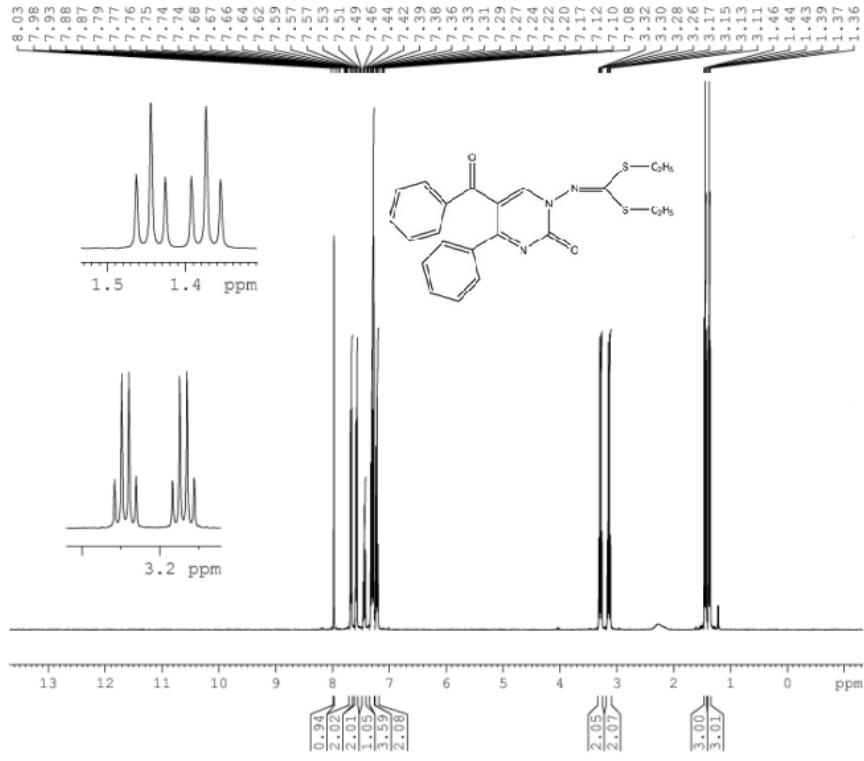
Şekil 4.24'de verilen üstüste binme grafiği incelendiğinde B3LYP/6-311G(d,p) ve B3LYP/6-311G++(d,p) yöntemleri için teorik IR grafiklerinin birbirlerine çok yakın olduğu gözlenmiştir.

4.3.2.2. $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}_2$ (III) NMR spektroskopisi

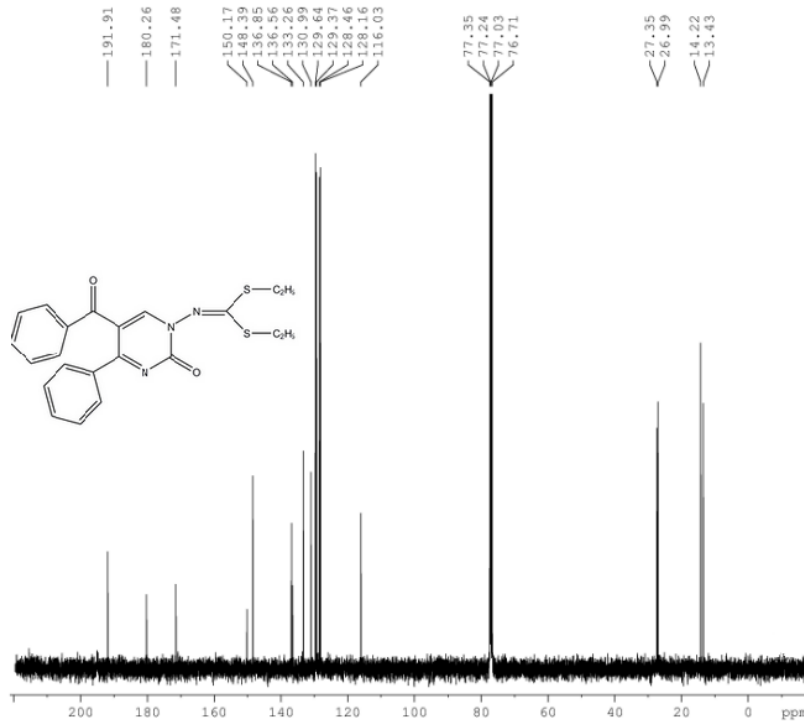
Bu kısımda, $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}_2$ (III) bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) spektrumları üzerinde deneysel ve teorik olarak çalışılmıştır. Kaydedilen deneysel ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları Şekil 4.25'de verilmiştir. B3LYP/6-311G(d,p) ve B3LYP/6-311G++(d,p) yöntemleri kullanılarak bileşiğin kimyasal kaymaları teorik olarak hesaplanmış ve deneysel olarak elde edilen verilerle karşılaştırılması yapılmıştır. Deneysel ve teorik olarak elde edilen kimyasal kayma değerleri Çizelge 4.15'de verilmiştir.

^1H kimyasal kayma değerleri aralıklarını teorik olarak 9.56-1.63 ppm B3LYP/6-311G(d,p) ve 10.33-1.22 ppm B3LYP/6-311++G(d,p) için hesaplanmıştır. Bu kayma değerlerine deneysel olarak bakıldığında 8.03-1.16 ppm aralığında olduğunu gözlemlenmiştir. Pirimidin halkasındaki CH protonunun 8.03 ppm’de olduğu deneysel gözlemlerle elde edilmiştir. Bu değer teorik olarak ise kullanılan iki farklı baz seti için sırasıyla 9.56 ve 10.33 ppm olarak hesaplanmıştır. Pirimidin halkasındaki bu CH protunu literatürdeki değerler ile az bir farkla uyum içerisinde olduğu görülmüştür (Dinçer vd, 2007).

^{13}C kimyasal kayma değerleri aralıklarını teorik olarak 178.91-14.42 ppm B3LYP/6-311G(d,p) ve 179.61-15.33 ppm B3LYP/6-311++G(d,p) için hesaplanmıştır. Bu kayma değerlerine deneysel olarak bakıldığında 191.56-13.43 ppm aralığında olduğunu gözlemlenmiştir. Karbonil grubundaki C12 atomunun kimyasal kayma değerini deneysel olarak 191.56 ppm olarak görülmüştür. C12 atomundaki bu kimyasal kayma değerini teorik olarak farklı iki baz seti için 172.65 ve 177.23 ppm olarak hesaplanmıştır. Pirimidin halkasındaki C1, C2, C3 ve C4 atomları için kimyasal kayma değerleri deneysel olarak sırasıyla 171.16, 141.66, 116.12 ve 180.12 ppm, teorik olarak ise sırasıyla 163.7, 155.85, 120.77 ve 178.91 ppm 6-311G(d,p) ve 165.22, 153.42, 123.73 ve 179.61 ppm 6-311++G(d,p) olduğu hesaplanmıştır.



(a)



(b)

Şekil 4.25. C₂₄H₂₅N₃O₂S₂ (III) Kristalinin deneysel NMR (a) ¹H ve (b) ¹³C spektrumları

Çizelge 4.20. C₂₄H₂₅N₃O₂S₂ (III) Kristalinin deneysel ve teorik olarak elde edilmiş kimyasal kayma değerleri

Atom	Deneysel (ppm) (CDCl ₃)	Hesaplanan (ppm) YFT/B3LYP	
		6-311G(d,p)	6-311G++(d,p)
C1	171.16	163.7	165.22
C2	141.66	155.85	153.42
C3	116.12	120.77	123.73
C4	180.12	178.91	179.61
C5	133.48	141.74	140.73
C6	129.48	137.28	136.33
C7	128.93	135.01	133.12
C8	21.68	32.66	31.36
C9	144.41	124.04	127.18
C10	128.93	133.23	131.28
C11	129.48	137.18	138.19
C12	191.56	172.65	177.23
C13	129.93	141.23	139.21
C14	129.27	136.87	135.81
C15	147.87	136.21	135.5
C16	21.45	25.68	27.41
C17	129.27	124.23	126.66
C18	129.93	134.27	137.81
C19	134.23	132.63	132.78
C20	150.08	140.77	141.15
C21	27.33	43.19	40.12
C22	14.23	14.42	15.33
C23	26.98	40.99	41.65
C24	13.43	18.68	19.25
H2	8.03	9.56	10.33
H6	7.67	8.97	9.62
H7	7.38	7.36	8.23
H8	7.36	7.87	7.90
H9*	7.39	7.95	7.88
H10	7.66	8.62	8.25
H13	7.79	8.65	8.13

Çizelge 4.21. C₂₄H₂₅N₃O₂S₂ (III) Kristalinin deneysel ve teorik olarak elde edilmiş kimyasal kayma değerleri (devamı)

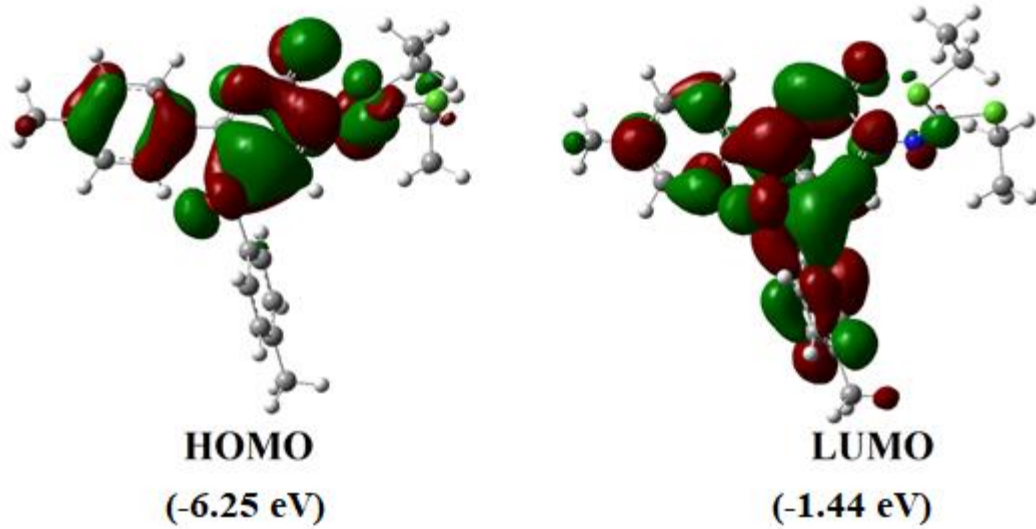
H14	7.53	8.91	8.66
H15	7.31	7.74	7.36
H16	7.51	7.32	7.99
H17*	7.77	7.89	7.58
H18	3.15	3.54	3.56
H19	1.44	2.05	2.23
H20	3.17	3.63	3.88
H21*	1.43	1.85	1.91
H22*	1.42	1.85	1.72
H23*	1.36	1.78	1.63
H24*	1.16	1.63	1.22

*Ortalama

4.3.3. C₂₄H₂₅N₃O₂S₂ (III) kristalinin teorik özellikleri

C₂₄H₂₅N₃O₂S₂ (III) Bileşiğinin 6-311++G(d,p) baz seti kullanılarak teorik olarak moleküle ait sınır orbitalleri (HOMO ve LUMO), moleküler elektrostatik potansiyel haritaları bulunmuştur. Moleküler orbitaller, elektriksel ve optiksel özelliklerde önemli rol oynadıkları gibi kimyasal reaksiyonlarda ve UV-Vis spektroskopisinde de önemli rol alırlar (Fleming, 1977).

C₂₄H₂₅N₃O₂S₂ (III) Bileşiği için en yüksek enerjili işgal edilmiş moleküler orbital (HOMO) ve en düşük enerjili işgal edilmemiş moleküler orbital (LUMO) görünimleri Şekil 4.26'da gösterilmiştir.

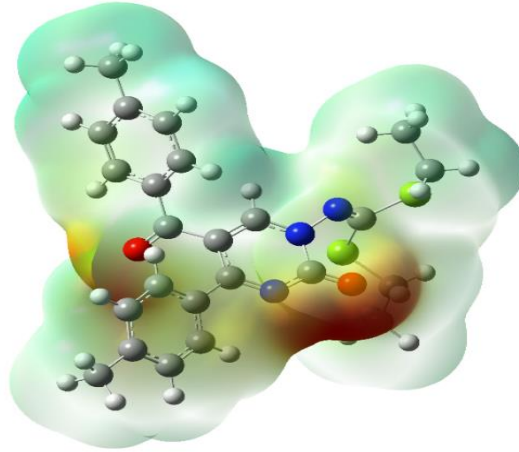


Şekil 4.26. C₂₄H₂₅N₃O₂S₂ (III) Kristalinin B3LYP/6-311++G(d,p) baz seti için HOMO, LUMO görünümü

HOMO ve LUMO enerji değerleri sırasıyla B3LYP/6-311++G(d, p) düzeyi için -6.25 eV ve -1.44 eV olarak hesaplanmıştır. HOMO elektron verme kabiliyetini, LUMO ise elektron alma kabiliyetini temsil eder. HOMO-LUMO arasındaki enerji farkı molekülün elektriksel taşıma özelliklerini belirlemede kullanılır. Burada HOMO-LUMO arasındaki enerji farkı 4.81 eV olarak bulunmuştur.

C₂₄H₂₅N₃O₂S₂ (III) Kristalinin moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritaları Şekil 4.27’de verilmiştir. Elektronik yoğunlukla ilgili olan moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) molekülün elektrofil ve nükleofil bölümlerini belirlemede olduğu kadar molekülün yaptığı hidrojen bağı etkileşimlerini belirlemede çok kullanışlıdır (Fleming, 1977). Elektrostatik potansiyel enerji $V(r)$ önemli bir fiziksel özellik olması nedeniyle deneysel olarak kırımım veya hesaplamalı yöntemlerle belirlenebilir (Poltzer & Truhlar, 2013).

-0.064 a.u. 0.025 a.u.



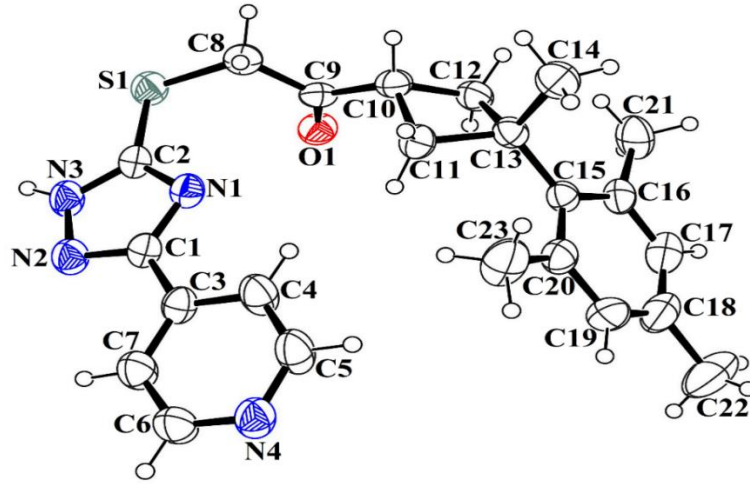
Şekil 4.27. $C_{24}H_{25}N_3O_2S_2$ (III) Kristalinin B3LYP/6-311++G(d,p) baz seti için MEP haritası

4.4. $C_{23}H_{26}N_4OS$ (IV) Kristalinin Moleküler ve Spektroskopik Özelliklerinin Deneysel ve Teorik Olarak Belirlenmesi

4.4.1. $C_{23}H_{26}N_4OS$ (IV) Kristalinin moleküler yapısının deneysel ve teorik belirlenmesi

$C_{23}H_{26}N_4OS$ (IV) Kristalinin moleküler yapısını gösteren çizim Şekil 4.28’de verilmiştir. Kristal monoklinik yapıda olup uzay grubu $P2_1/c$ ’dir ve birim hücrede molekül sayısı (Z) dördttür. Kristalin veri toplama ve arıtımı sürecindeki ayrıntılar Çizelge 4.16’da verilmiştir.

Yapıdaki asimetrik birim hücrede sadece bir molekül bulunmaktadır. Triazol grubuna bağlı 5- pozisyonunda pridin grubu bulunmaktadır. Kristalde siklobütan ve fenil halkaları vardır. Triazol halkasının düzlemsellikten maksimum sapması N1 atomuna göre 0.0004 (13) Å’dur.



Şekil 4.28. C₂₃H₂₆N₄OS (IV) Molekülüne ait ORTEP-3 gösterimi

Çizelge 4.22. C₂₃H₂₆N₄OS (IV) Kristaline ait detaylı parametreler

CCDC Numarası	867606
Renk	Renksiz
Kimyasal Formül	C ₂₃ H ₂₆ N ₄ OS
Formül Ağırlığı	406.54
Sıcaklık (K)	296
Dalgaboyu (Å)	0.71073 Mo-K α
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay grubu	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Birim hücre parametreleri	
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	15.8005 (8), 15.9729 (10), 9.0103 (5)
α , β , γ (°)	90, 105.753 (4), 90
Hacim (Å ³)	2188.6 (2)
<i>Z</i>	4
<i>D</i> _{hes} (g/cm ³)	1.234
μ (mm ⁻¹)	0.17
<i>F</i> (000)	864
Kristal boyutları (mm ³)	0.72 × 0.38 × 0.17
Difraktometre/Ölçüm metodu	STOE IPDS 2/ ω scan
Dizin aralıkları	$-18 \leq h \leq 19$, $-19 \leq k \leq 19$, $-11 \leq l \leq 11$
θ veri toplama aralığı (°)	$2.6 \leq \theta \leq 26$
Toplanan yansımalar	13486
Bağımsız/gözlenen yansıma	4293/2809
<i>R</i> _{int} , <i>wR</i>	0.046, 0.127
GOOF= <i>S</i>	0.99

Çizelge 4.23. C₂₃H₂₆N₄OS (IV) Kristaline ait detaylı parametreler (devamı)

$\Delta\rho_{\text{mak}}, \Delta\rho_{\text{min}} (\text{e}/\text{\AA}^3)$	0.26, -0.18
--	-------------

Piridin ve triazol gruplarının arasındaki dihedral açı 5.64 (4)°'dir. Triazol halkasındaki C2–N1 ve C1–N2 bağ uzunlukları sırasıyla 1.317 (3) Å ve 1.316 (3) Å'dur. Bu bağ uzunlukları çift bağ karakteri taşımaktadır. Yinede triazol halkasındaki bu bağ uzunlukları litaretürde geçen C–N tek bağ uzunluğundan (1.47 Å) biraz kısa, C=N çift bağ uzunluğundan ise biraz uzundur (1.22 Å) (Holleman, 2007).

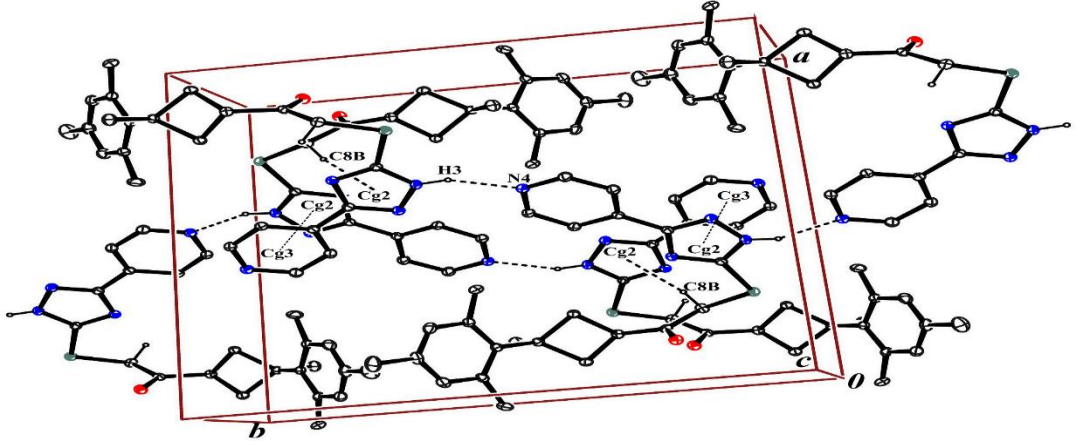
Yapıdaki siklobütan halkası düzlemselliğe yakın şekilde oluşmuştur. C11/C10/C12 düzlemi ile C12/C13/C11 düzlemi arasındaki dihedral açığa bakıldığında 27.28 (18)° olduğu görülmüştür. Bu değer literatür değerinden biraz daha büyüktür (22.99 (47)°) (İnkaya vd, 2011). Yine de siklobütan halkasındaki bağ uzunlukları literatür değerleri ile karşılaştırıldığında önemli bir farklılık görülmemiştir. Aynı zamanda yapıdaki C=O bağ uzunluğu değerinde de önemli bir kayma görülmemiştir.

Kristal yapıda moleküler arası N3—H3···N4 hidrojen bağı ve moleküler arası C8—H8B···Cg2 halka etkileşimi bulunmaktadır. Bu hidrojen bağlarına ait D—H, H···A, D···A uzunlukları ve D—H···A açısı Çizelge 4.17'de verilmiştir.

Çizelge 4.24. C₂₃H₂₆N₄OS (IV) Kristalinin hidrojen bağları (Å, °)

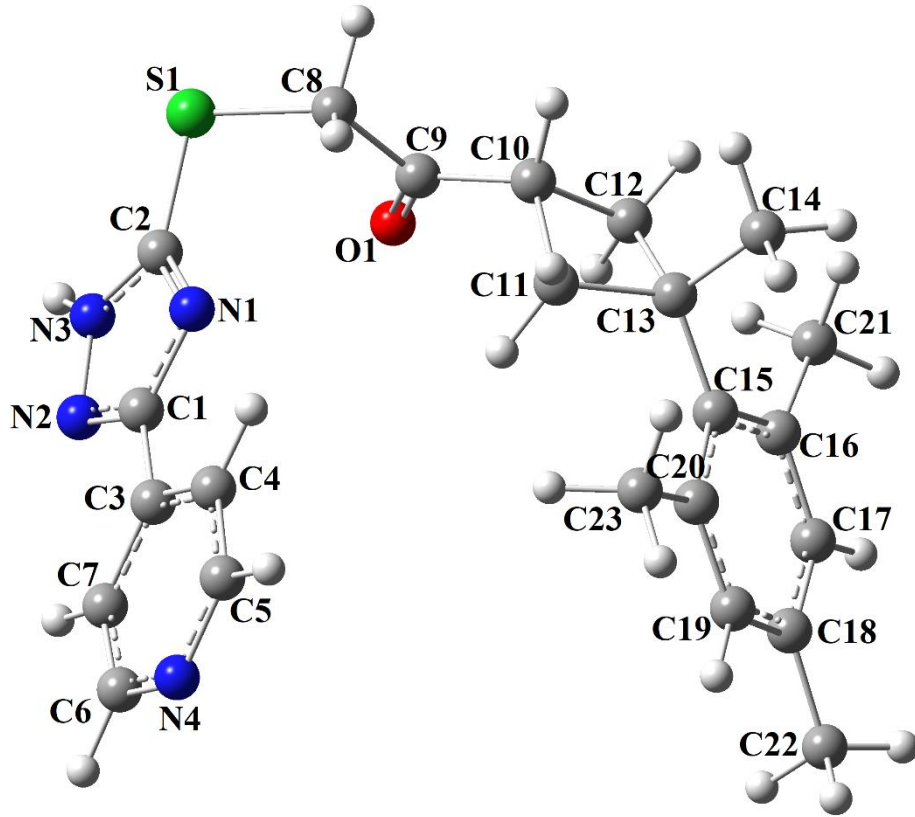
D—H···A	D—H (Å)	H···A (Å)	D···A (Å)	D—H···A (°)
N3—H3···N4 ⁱ	0.86	1.99	2.785 (3)	153
C8—H8B···Cg2 ⁱⁱ	0.97	2.99	3.908	158

Simetri kodları : (i) $-x+1, y+1/2, -z+5/2$; (ii) $x, -y-1/2, z-3/2$.



Şekil 4.29. $C_{23}H_{26}N_4OS$ (IV) Kristalinin üç-boyutlu uzaydaki istiflenişi

$C_{23}H_{26}N_4OS$ (IV) Kristalinin X ışını moleküler yapısından alınan geometrisi, YFT/B3LYP yöntemi ile 6-311G(d,p) ve 6-311G++(d,p) baz setleri kullanılarak optimize edilmiştir. Geometrik optimizasyon sonucunda elde edilen minimum enerjili geometriler Şekil 4.30.'da verilmiştir.



Şekil 4.30. $C_{23}H_{26}N_4OS$ (IV) Kristalinin 6-311++G(d,p) baz seti ile hesaplanmış minimum enerjili geometrisi

Teorik olarak hesaplanan ve X-ışını kırınımından elde edilen moleküler geometrilerin bir bütün olarak karşılaştırılmasında iki yöntem kullanılır. Bunlardan birincisi, bağ uzunluğu, bağ açısı ve torsiyon açılarının karşılaştırılmasıdır. İkinci yöntem olarak ise, bu moleküler yapıların üst üste bindirilmesidir. Bu yöntemleri uygulamadan önce, teorik hesaplamaların gaz fazındaki yalıtılmış tek bir molekül, deneysel çalışmaların ise katı haldeki kristalde diğer moleküllerle bütün etkileşimlerini dikkate aldığı unutulmamalıdır.

Optimizasyon sonucu elde edilen minimum enerjili geometrilere ait bazı bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları ise X-ışınları kırınımından elde edilen verilerle karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.18’de verilmiştir.

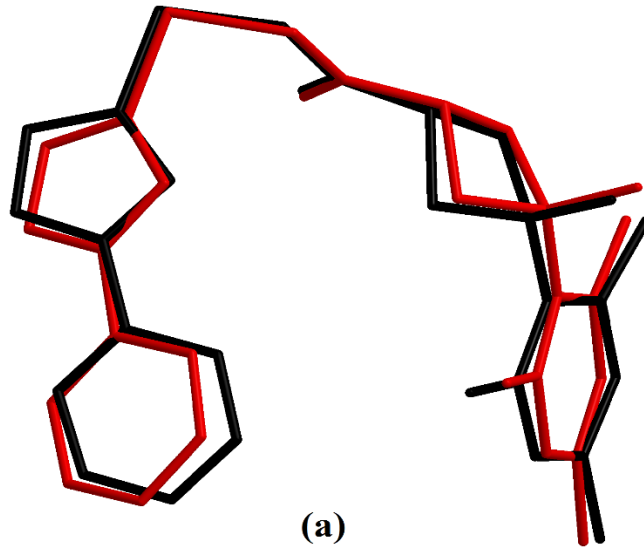
Çizelge 4.25. C₂₃H₂₆N₄OS (IV) Kristalinin moleküler geometrisine ait deneysel ve teorik parametreler

Parametreler	Deneysel	Hesaplanan	
		YFT/B3LYP	
		6-311G(d,p)	6-311++G(d,p)
Bağ Uzunlukları (Å)			
N1—C2	1.317 (3)	1.318	1.320
N1—C1	1.367 (3)	1.371	1.370
N2—C1	1.316 (3)	1.326	1.322
N2—N3	1.360 (3)	1.354	1.358
N3—C2	1.327 (3)	1.353	1.340
N4—C6	1.319 (3)	1.338	1.335
N4—C5	1.323 (3)	1.337	1.336
O1—C9	1.205 (3)	1.206	1.208
S1—C2	1.744 (2)	1.761	1.765
S1—C8	1.790 (2)	1.823	1.810
C1—C3	1.465 (3)	1.468	1.469
C8—C9	1.508 (3)	1.533	1.535
C13—C14	1.532 (3)	1.541	1.540
C16—C21	1.506 (4)	1.517	1.510
C18—C22	1.527 (4)	1.510	1.522
C20—C23	1.502 (4)	1.517	1.511

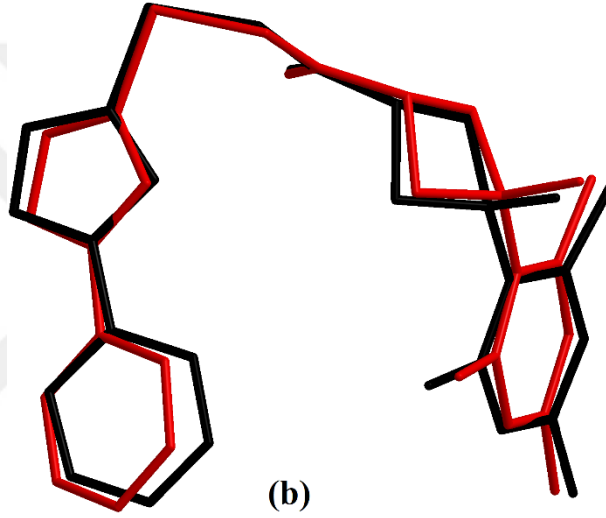
Çizelge 4.26. C₂₃H₂₆N₄OS (IV) Kristalinin moleküler geometrisine ait deneysel ve teorik parametreler (devamı)

Bağ Açıları (°)			
C2—N1—C1	102.26 (18)	103.34	103.85
C1—N2—N3	102.25 (19)	102.41	102.44
C6—N4—C5	116.4 (2)	116.79	116.55
N2—C1—N1	114.7 (2)	114.33	114.32
N2—C1—C3	122.4 (2)	122.59	122.51
N1—C1—C3	122.9 (2)	123.09	123.04
N1—C2—N3	110.9 (2)	109.57	110.01
C2—S1—C8	98.93 (11)	98.62	98.66
N1—C2—S1	127.42 (17)	127.78	127.45
N3—C2—S1	121.63 (16)	122.62	122.69
O1—C9—C8	122.2 (2)	122.75	122.55
C12—C10—C11	87.45 (16)	87.971	87.44
Torsiyon Açıları (°)			
N3—N2—C1—C3	−179.1 (2)	−179.75	−179.44
C2—N1—C1—C3	179.2 (2)	179.84	179.85
C1—N1—C2—S1	−178.84 (18)	177.88	177.92
N2—N3—C2—S1	178.91 (16)	−177.71	−177.44
C8—S1—C2—N3	173.8 (2)	−154.27	−154.21
C8—S1—C2—N1	−7.5 (2)	28.29	28.45

Deneysel ve teorik olarak elde edilen geometrik yapıları bir bütün olarak karşılaştırmada kullanılacak yollardan biriside yapıları üst üste bindirmektir. Şekil 4.31’de X-ışını geometrisi ile hesaplanan geometrilerin örtüşmeleri görülmektedir.



(a)



(b)

Şekil 4.31. $C_{23}H_{26}N_4OS$ (IV) Kristali için deneysel elde edilen geometri (siyah) ile B3LYP/6-311G(d,p) (kırmızı) (a) ve B3LYP/6-311G++(d,p) (kırmızı) (b) yöntemleriyle teorik olarak bulunan geometrilerin süperpozisyonu. Hidrojen atomları ihmal edilmiştir. RMSE=0.454 Å (a), RMSE=0.275 Å (b)

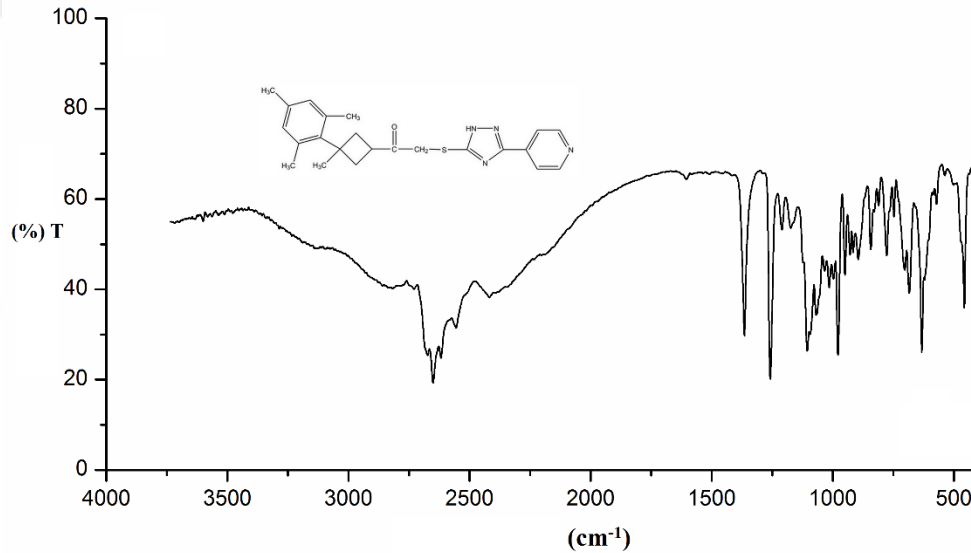
Deneysel ve teorik olarak elde edilen geometrik yapıların süperpozisyonundan ortaya çıkan RMSE değerleri B3LYP/6-311G(d,p) için 0.454 Å, B3LYP/6-311G++(d,p) için ise 0.275 Å 'dur. Buna göre, B3LYP/6-311++G(d,p) optimize yapısının B3LYP/6-311G(d,p) optimize yapısına göre X-ışını moleküler geometrisini daha iyi temsil ettiği görülmektedir.

4.4.2. $C_{23}H_{26}N_4OS$ (IV) kristalinin spektroskopik özelliklerinin belirlenmesi

4.4.2.1. C₂₃H₂₆N₄OS (IV) kristalinin FT-IR spektroskopisi

Bu kısımda, C₂₃H₂₆N₄OS (IV) Bileşiğine ait Kırmızı-Altı (Infrared, IR) spektrumları üzerinde deneysel ve teorik olarak çalışılmıştır. B3LYP/6-311G(d,p) ve B3LYP/6-311G++(d,p) yöntemleri kullanılarak kristalin titreşim frekans ve kipleri teorik olarak belirlenmeye çalışılmış ve deneysel olarak elde edilen verilerle karşılaştırılması yapılmıştır.

Deneysel olarak elde edilmiş spektrum Şekil 4.32’de verilmiştir. Yine, deneysel ve teorik olarak elde edilen bazı titreşim bandları ve önerilen işaretlemeler Çizelge 4.19’da karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



Şekil 4.32. C₂₃H₂₆N₄OS (IV) Kristaline ait deneysel olarak elde edilmiş FT-IR spektrumu

Triazol halkasındaki N-H gerilme titreşimi deneysel olarak 3108 cm⁻¹'de gözlenmiştir. Bu gerilme titreşim frekansı teorik olarak ayrı iki baz seti için sırasıyla 3528 cm⁻¹ ve 3520 cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Bu farklılığın nedeni olarak molekülde bulunan güçlü N3—H3···N4 hidrojen bağıni gösterebiliriz.

Çizelge 4.27. C₂₃H₂₆N₄OS (IV) Kristalinin deneysel ve teorik frekans değerleri

İşaretleme	Deneysel (cm ⁻¹)		Hesaplanan (cm ⁻¹)
		6-311G(d,p)	6-311++G(d,p)
ν N-H	3108	3528	3520
ν _s C-H	—	3100	3110
ν _s C-H	3035	3045	3055
ν _s C-H	3030	3044	3042
ν _{as} C-H	3020	3042	3041
ν _{as} C-H	3000	3041	3033
ν _{as} C-H ₂	2975	3028	3030
ν _{as} C-H ₃	—	3009	3010
ν _{as} C-H ₃	2921	2999	2999
ν _{as} C-H ₃	—	2995	2991
ν _s C-H ₂	2959	2965	2968
ν _s C-H ₂ + ν C-H	2940	2958	2952
ν _s C-H ₃	2910	2936	2920
ν _s C-H ₃	2864	2924	2919
ν _s C-H ₃	2860	2920	2920
ν C=O	1716	1741	1745
ν C=C	1632	1595	1622
ν C=C	1620	1588	1592
ν C=N+ ν C=C	1606	1550	1590
ν C=N	1565	1473	1475
α C-H ₂ + α C-H ₃	1469	1456	1463
α C-H ₃	1449	1440	1455
γ N-H+ γ C-H	1419	1432	1444
α C-H ₂	1400	1424	1437
γ N-H+ γ C-H	—	1400	1410
α C-H ₂ + α C-H ₃	1390	1366	1370
γ C-H	1365	1336	1368
ν C-N	1350	1323	1340

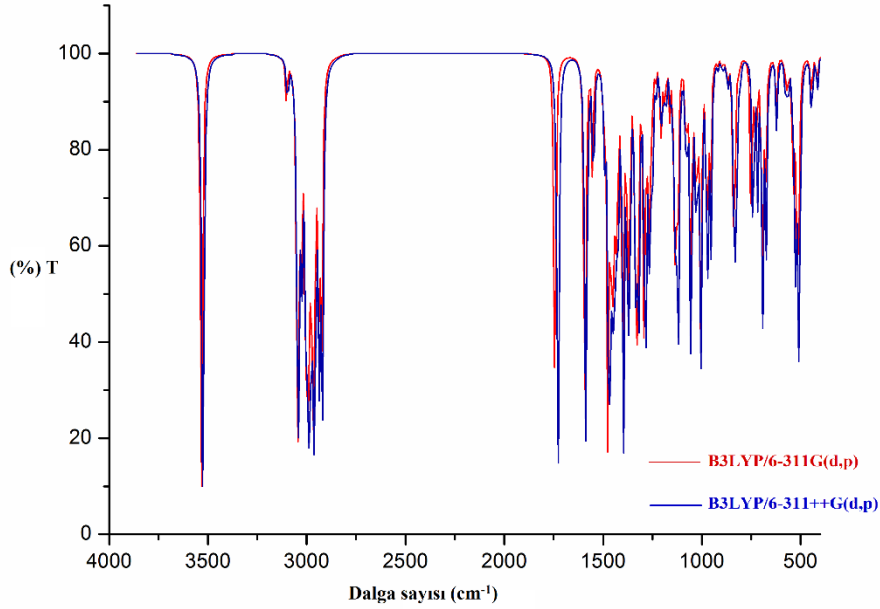
Çizelge 4.28. C₂₃H₂₆N₄OS (IV) Kristalinin deneysel ve teorik frekans değerleri (devamı)

ω C-H ₂	1290	1269	1277
ω C-H ₂	—	1261	1263
ν C-N	1250	1231	1241
δ C-H ₂	—	1161	1174
ν N-N	1200	1138	1145
ν C-C	1160	1121	1133
ν C-S	—	1005	1018
θ	—	976	985
θ	—	962	970
θ	940	955	952
β C-H	—	870	876
β C-H	—	842	847
β C-H	—	834	838
ν C-S-C	792	737	742
β C-H	760	676	689
β C-H+ β C-H	680	513	552

Literatürdeki triazol halkalı bileşikleri için deneysel olarak gözlenen N-H gerilme titreşimleri 3470 cm⁻¹ (Siwek vd, 2008) ve 3417 cm⁻¹ (Ünver vd, 2009) olduğu görülmüştür. Yine tiriazol halkasındaki N-N gerilme titreşim değeri deneysel olarak 1200 cm⁻¹ olarak görülmüş, teorik olarak ise farklı iki baz seti için 1138, 1145 cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır.

Molekül için aromatik C-H titreşim modları 3110-3041 cm⁻¹ aralığında hesaplanmıştır. C-H₂ ve C-H₃ asimetrik ve simetrik titreşim modları sırasıyla 2975-2860 cm⁻¹ ve 2649-3104 cm⁻¹ aralıklarında deneysel olarak gözlenmiş, bu değerler teorik olarak sırasıyla 3028-2920 cm⁻¹ ve 3030-2920 cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Yapıdaki C=O gerilme titreşimi 1716 cm⁻¹'de kuvvetli bir pik olarak gözlenmiş hesaplama metodlarıyla ise bu değer 1741 ve 1745 olarak hesaplanmıştır. 1632, 1620 and 1606 cm⁻¹ titreşim modları yapıdaki C=C çift bağ gerilme titreşimlerine karşılık gelmekte olup bu değerler teorik olarak kullanılan farklı iki baz seti için 1595, 1588 ve 1550 cm⁻¹ , 1622, 1592 ve 1590 cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır.

Teorik olarak B3LYP/6-311G(d,p) ve B3LYP/6-311G++(d,p) yöntemleri ile hesaplanan FT-IR spekturumlarının üst üste çakıştırılmış halleri Şekil 4.33’de verilmiştir.



Şekil 4.33. $C_{23}H_{26}N_4OS$ (IV) Kristalinin teorik olarak hesaplanan FT-IR titreşim bandları için çakışma grafiği

Şekil 4.33’de verilen üstüste binme grafiği incelendiğinde B3LYP/6-311G(d,p) ve B3LYP/6-311G++(d,p) yöntemleri için teorik IR grafiklerinin birbirlerine çok yakın olduğu gözlenmiştir.

4.4.2.2. $C_{23}H_{26}N_4OS$ (IV) NMR spektroskopisi

Bu kısımda, $C_{23}H_{26}N_4OS$ (IV) bileşiğine ait 1H ve ^{13}C Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) spektrumları üzerinde deneysel ve teorik olarak çalışılmıştır. B3LYP/6-311G(d,p) ve B3LYP/6-311G++(d,p) yöntemleri kullanılarak bileşiğin kimyasal kaymaları teorik olarak hesaplanmış ve deneysel olarak elde edilen verilerle karşılaştırılması yapılmıştır. Deneysel ve teorik olarak elde edilen kimyasal kayma değerleri Çizelge 4.20’de verilmiştir.

Çizelge 4.29. C₂₃H₂₆N₄OS (IV) Kristalinin deneysel ve teorik olarak elde edilmiş kimyasal kayma değerleri

Atom	Deneysel (ppm) (CDCl ₃)	Hesaplanan (ppm) YFT/B3LYP	
		6-311G(d,p)	6-311G++(d,p)
C1	149.44	167.01	166.50
C2	149.44	162.57	162.25
C3	142.78	145.01	145.22
C4	120.63	125.54	125.69
C5	150.20	157.09	157.26
C6	150.20	157.08	157.38
C7	120.63	124.83	124.85
C8	40.26	49.68	49.58
C9	205.61	211.1	211.22
C10	39.85	42.9	42.96
C11	38.68	47.66	47.88
C12	38.68	39	39.23
C13	24.75	46.92	46.84
C14	37.30	26.13	26.45
C15	143.16	151.93	152.10
C16	134.78	143.24	143.58
C17	130.28	136.01	135.25
C18	134.95	142.44	144.40
C19	130.28	135.93	135.65
C20	134.78	142.99	142.55
C21	20.26	24.8	24.89
C22	21.26	23.1	23.45
C23	20.26	24.57	25.20
NH(H3)	13.09	10.17	10.15
H4	7.89	8.11	8.22
H5	8.66	8.99	8.85
H6	8.66	8.98	8.87
H7	7.89	8.24	8.22
H8*	4.02	4.32	4.33
H10	3.52	3.45	3.69
H11*	2.74	2.41	2.45

Çizelge 4.30. C₂₃H₂₆N₄OS (IV) Kristalinin deneysel ve teorik olarak elde edilmiş kimyasal kayma değerleri (devamı)

H12*	2.50	2.3	2.36
H14*	1.58	1.50	1.58
H17	6.75	7.02	7.08
H19	6.75	6.9	6.89
H21*	2.18	2.18	2.22
H22*	2.21	2.14	2.18
H23*	2.18	2.05	2.56

*Ortalama

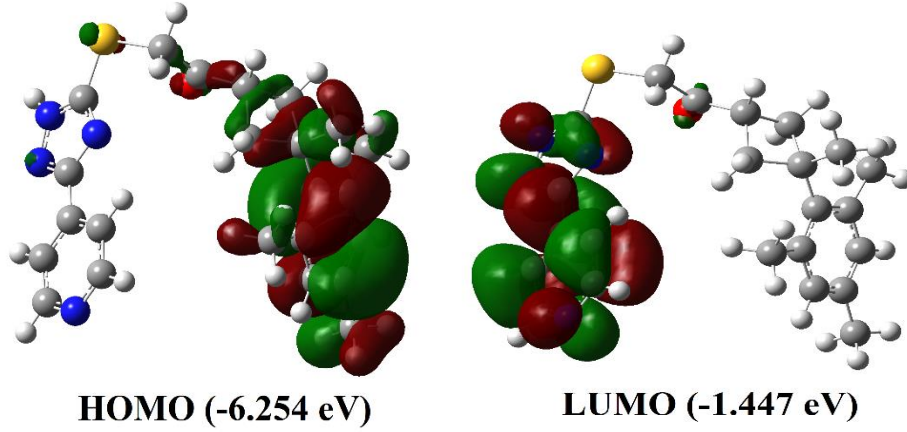
¹H kimyasal kayma değerleri aralıklarını teorik olarak 10.17-1.50 ppm B3LYP/6-311G(d,p) ve 10.15-1.58 ppm B3LYP/6-311++G(d,p) için hesaplanmıştır. Bu kayma değerlerine deneysel olarak bakıldığında 13.09-1.58 ppm aralığında olduğunu gözlemlenmiştir. Triazol halkasındaki H protonu değeri deneysel olarak 13.09 ppm olarak görülmüştür. Literatür değerleriyle uyum içerisindedir (Vainilavicius vd, 2001). Bu değer teorik olarak hesaplandığında farklı iki baz seti için sırasıyla 10.17-10.15 ppm olarak bulunmuştur. Bu farklılığa neden olarak N3—H3···N4 kuvvetli hidrojen bağına gösterebiliriz. Mesitil grubundaki C-H₃ sinyalleri 2.18-2.21 ppm civarında, siklobütan halkasındaki C-H₂ sinyalleri ise 2.50-2.74 ppm aralığında gözlenmiştir.

¹³C spekturumunda karbonil grubundaki C9 atomuna ait sinyal 205.61 ppm'de gözlenmiştir. Bu değer teorik olarak farklı iki baz seti için 211.1 ppm ve 211.22 ppm olarak hesaplanmıştır. Alifatik CH₂ grubundaki karbon atomları için (C8, C11 ve C12) gözlenen sinyaller sırasıyla 40.26, 38.68 ve 38.68 ppm dir. Metil grubu karbon atomları (C14, C21, C22 ve C23) için ise gözlenen değerler 37.30, 20.26 ve 21.26 ppm'dir. Detaylar Çizelge 4.20'de verilmiştir.

4.4.3. C₂₃H₂₆N₄OS (IV) kristalinin teorik özellikleri

C₂₃H₂₆N₄OS (IV) Bileşiğinin 6-311++G(d,p) baz seti kullanılarak teorik olarak moleküle ait sınır orbitalleri (HOMO ve LUMO), moleküler elektrostatik potansiyel haritaları bulunmuştur. Moleküler orbitaller, elektriksel ve optiksel özelliklerde önemli rol oynadıkları gibi kimyasal reaksiyonlarda ve UV-Vis spektroskopisinde de önemli rol alırlar (Fleming, 1977).

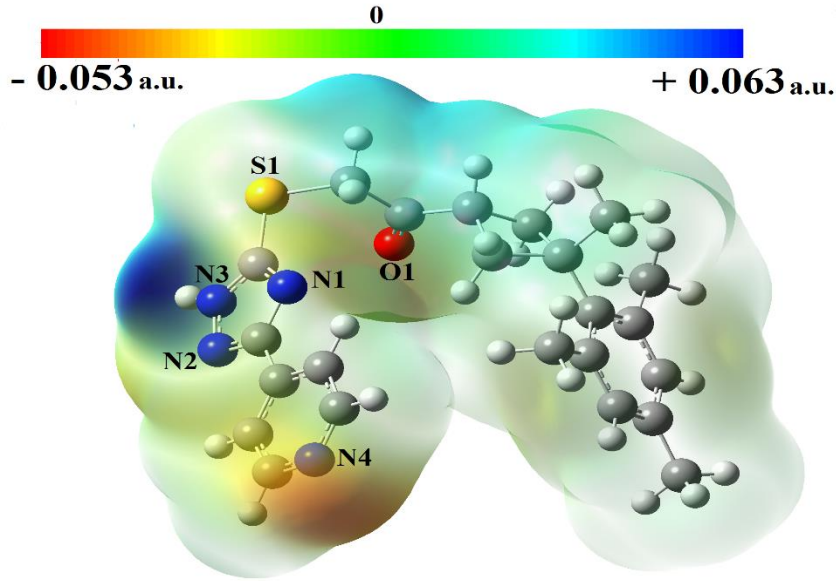
$C_{23}H_{26}N_4OS$ (IV) Bileşiği için en yüksek enerjili işgal edilmiş moleküler orbital (HOMO) ve en düşük enerjili işgal edilmemiş moleküler orbital (LUMO) görünüşleri Şekil 4.34’de gösterilmiştir.



Şekil 4.34. $C_{23}H_{26}N_4OS$ (IV) Kristalinin B3LYP/6-311++G(d,p) baz seti için HOMO, LUMO görünüşleri

HOMO ve LUMO enerji değerleri sırasıyla B3LYP/6-311++G(d,p) düzeyi için -6.254 eV ve -1.447eV olarak hesaplanmıştır. HOMO elektron verme kabiliyetini, LUMO ise elektron alma kabiliyetini temsil eder. HOMO-LUMO arasındaki enerji farkı molekülün elektriksel taşıma özelliklerini belirlemede kullanılır. Burada HOMO-LUMO arasındaki enerji farkı 4.807 eV olarak bulunmuştur.

$C_{23}H_{26}N_4OS$ (IV) Kristalinin moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritaları Şekil 4.35’de verilmiştir. Elektronik yoğunlukla ilgili olan moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) molekülün elektrofil ve nükleofil bölümlerini belirlemede olduğu kadar molekülün yaptığı hidrojen bağı etkileşimlerini belirlemede çok kullanışlıdır (Fleming, 1977). Elektrostatik potansiyel enerji $V(r)$ önemli bir fiziksel özellik olması nedeniyle deneysel olarak kırınım veya hesaplamalı yöntemlerle belirlenebilir (Politzer & Truhlar, 2013). Mavi bölge N3 atomu üzerine yoğunlaşmıştır. Bu da hidrojen bağları oluşumu sırasında N3 atomu hidrojeninin elektron verici rol üstlendiğini doğrulamaktadır.

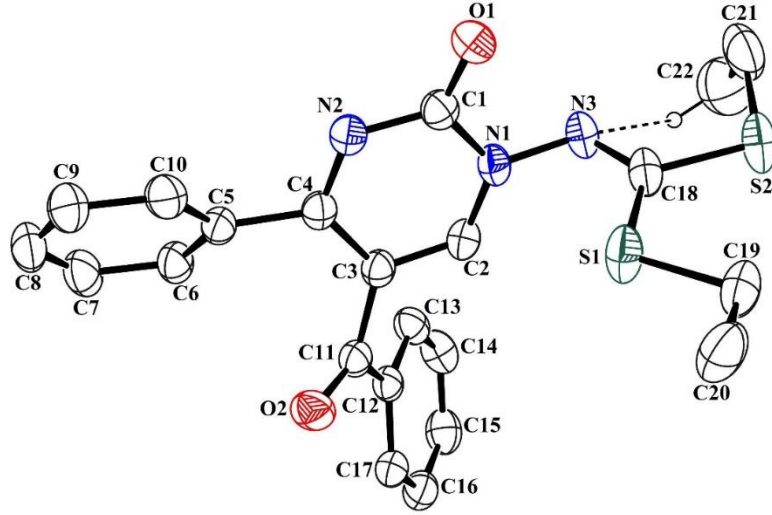


Şekil 4.35. $C_{23}H_{26}N_4OS$ (IV) Kristalinin B3LYP/6-311++G(d,p) baz seti için MEP haritası

4.5. $C_{22}H_{21}N_3O_2S_2$ (V) Kristalinin Moleküler ve Spektroskopik Özelliklerinin DeneySEL ve Teorik Olarak Belirlenmesi

4.5.1. $C_{22}H_{21}N_3O_2S_2$ (V) kristalinin moleküler yapısının deneySEL ve teorik belirlenmesi

$C_{22}H_{21}N_3O_2S_2$ (V) Kristalinin moleküler yapısını gösteren çizim Şekil 4.36'da verilmiştir. Kristal monoklinik yapıda olup uzay grubu $P2_1/c$ 'dir ve birim hücrede molekül sayısı (Z) dördttür. Kristalin veri toplama ve arıtımı sürecindeki ayrıntılar Çizelge 4.21'de verilmiştir.



Şekil 4.36. $C_{22}H_{21}N_3O_2S_2$ (V) Molekülüne ait ORTEP-3 gösterimi

Yapıdaki asimetric birim hücrede sadece bir molekül bulunmaktadır. Pirimidin grubuna bağlı 5- ve 4- pozisyonlarında benzoil ve fenil grupları bağlanmıştır. Fenil halkası ile benzoil grubunun düzlemsel parçasının pirimidin halkası ile yaptıkları dihedral açılar sırasıyla $39.22(4)^\circ$ ve $72.45(3)^\circ$ dir.

Pirimidin halkasının düzlemsellikten maksimum sapması C1 atomuna göre $0.0470(11) \text{ \AA}$ 'dur. Pirimidin halkasındaki N-C bağ uzunlukları $1.334(3) - 1.1410(3) \text{ \AA}$ ve S-C $1.746(2) - 1.1813(2) \text{ \AA}$ bağ uzunluğu literatürde verilen değerler ile uyum içersindedir (Peña-Hueso vd, 2010).

Çizelge 4.31. C₂₂H₂₁N₃O₂S₂ (V) Kristaline ait detaylı parametreler

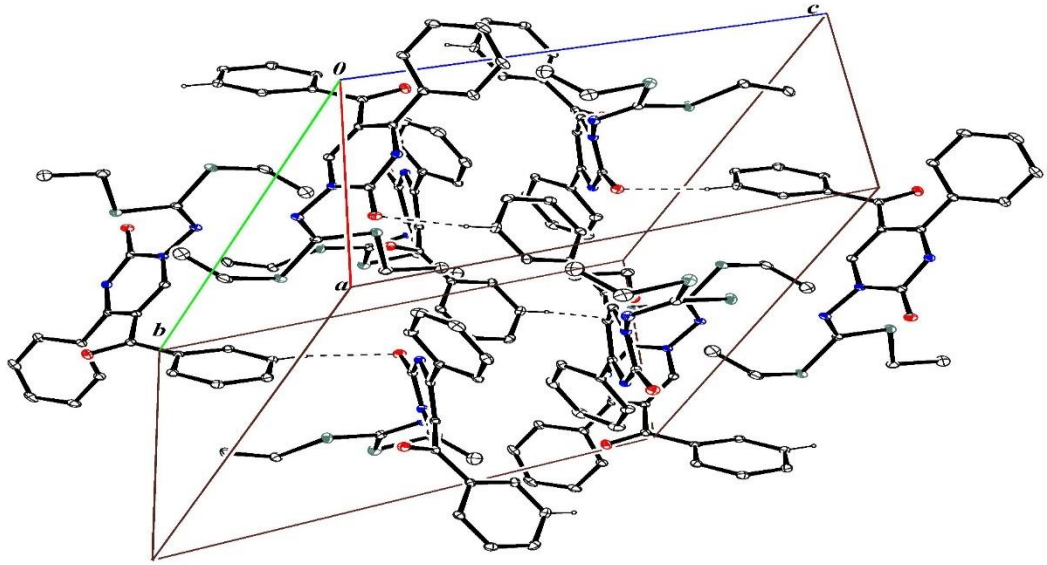
CCDC Numarası	889095
Renk	Renksiz
Kimyasal Formül	C ₂₂ H ₂₁ N ₃ O ₂ S ₂
Formül Ağırlığı	423.54
Sıcaklık (K)	296
Dalgaboyu (Å)	0.71073 Mo-K α
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay grubu	P2 ₁ /c
Birim hücre parametreleri	
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	10.4992 (5), 14.3732 (5), 17.4883 (8)
β	90, 124.706 (3)°, 90
Hacim (Å ³)	2169.57 (16)
<i>Z</i>	4
<i>D</i> _{hes} (g/cm ³)	1.297
μ (mm ⁻¹)	0.27
<i>F</i> (000)	888
Kristal boyutları (mm ³)	0.65 × 0.54 × 0.42
Difraktometre/Ölçüm metodu	STOE IPDS 2/ ω scan
Dizin aralıkları	$-13 \leq h \leq 13$, $-18 \leq k \leq 18$, $-21 \leq l \leq 21$
θ veri toplama aralığı (°)	$1.9 \leq \theta \leq 28$
Toplanan yansımalar	31699
Bağımsız yansıma	4494
<i>R</i> _{int} , <i>wR</i>	0.049, 0.163
GOOF= <i>S</i>	1.05
$\Delta\rho_{\text{mak}}$, $\Delta\rho_{\text{min}}$ (e/Å ³)	0.37, -0.30

Kristal yapıda, C22—H22B···N3 molekül içi ve C16—H16···O1 moleküler arası hidrojen bağları bulunmaktadır. Bu bağlar ve elektrostatik Van der Waals çekim kuvvetleri ile kristal yapı bir arada tutulmaktadır. Bu hidrojen bağlarına ait D—H, H···A, D···A uzunlukları ve D—H···A açısı Çizelge 4.22’de verilmiştir. Kristalinin üç-boyutlu uzaydaki dizilişi Şekil 4.37’de verilmiştir.

Çizelge 4.32. $C_{22}H_{21}N_3O_2S_2$ (V) Kristalinin hidrojen bağları (Å, °)

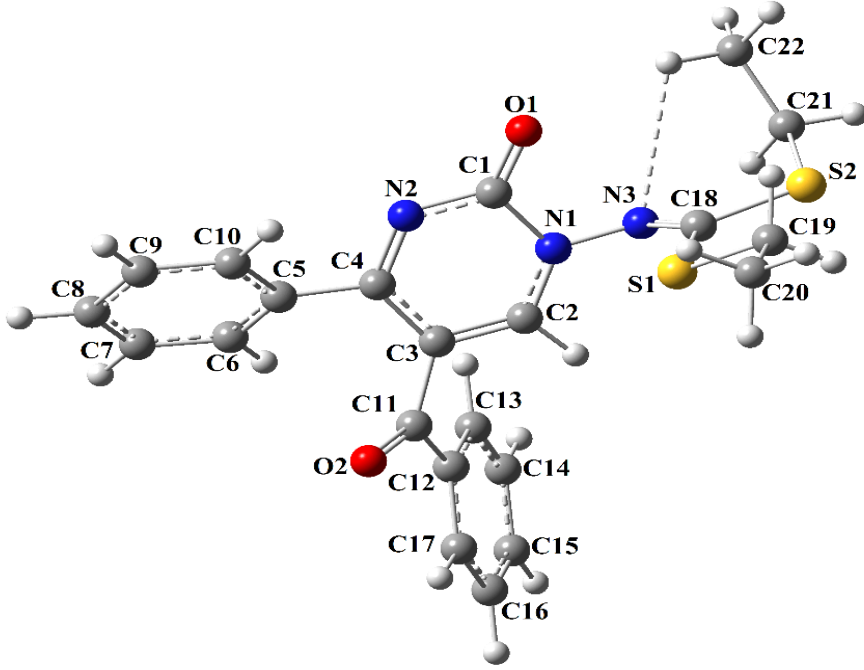
D—H···A	D—H (Å)	H···A (Å)	D···A (Å)	D—H···A (°)
C22—H22B···N3	0.96	2.62	3.193 (6)	119
C16—H16···O1 ⁱ	0.93	2.59	3.510 (3)	171

Simetri kodu: (i) $-x + 1, -y + 1, -z + 1$



Şekil 4.37. $C_{22}H_{21}N_3O_2S_2$ (V) Kristalinin üç-boyutlu uzaydaki istiflenişi

$C_{22}H_{21}N_3O_2S_2$ (V) Kristalinin X-ışını moleküler yapısından alınan geometrisi, YFT/B3LYP yöntemi ile 6-311G(d,p) ve 6-311G++(d,p) baz setleri kullanılarak optimize edilmiştir. Geometrik optimizasyon sonucunda elde edilen minimum enerjili geometri Şekil 4.38’de verilmiştir.



Şekil 4.38. $C_{22}H_{21}N_3O_2S_2$ (V) Kristalinin 6-311++G(d,p) baz seti ile hesaplanmış minimum enerjili geometrisi

$C_{22}H_{21}N_3O_2S_2$ (V) Kristalinin minimum enerjili konformasyonuna ulaşmak için YFT/B3LYP yöntemi ile 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) baz setleri kullanılarak geometri optimizasyonu yapılmıştır.

Teorik olarak hesaplanan ve X-ışını kırınımından elde edilen moleküler geometrilerin bir bütün olarak karşılaştırılmasında iki yöntem kullanılır. Bunlardan birincisi, bağ uzunluğu, bağ açısı ve torsiyon açılarının karşılaştırılmasıdır. İkinci yöntem olarak ise, bu moleküler yapıların üst üste bindirilmesidir. Bu yöntemleri uygulamadan önce, teorik hesaplamaların gaz fazındaki yalıtılmış tek bir molekülü, deneysel çalışmaların ise katı haldeki kristalde diğer moleküllerle bütün etkileşimlerini dikkate aldığı unutulmamalıdır.

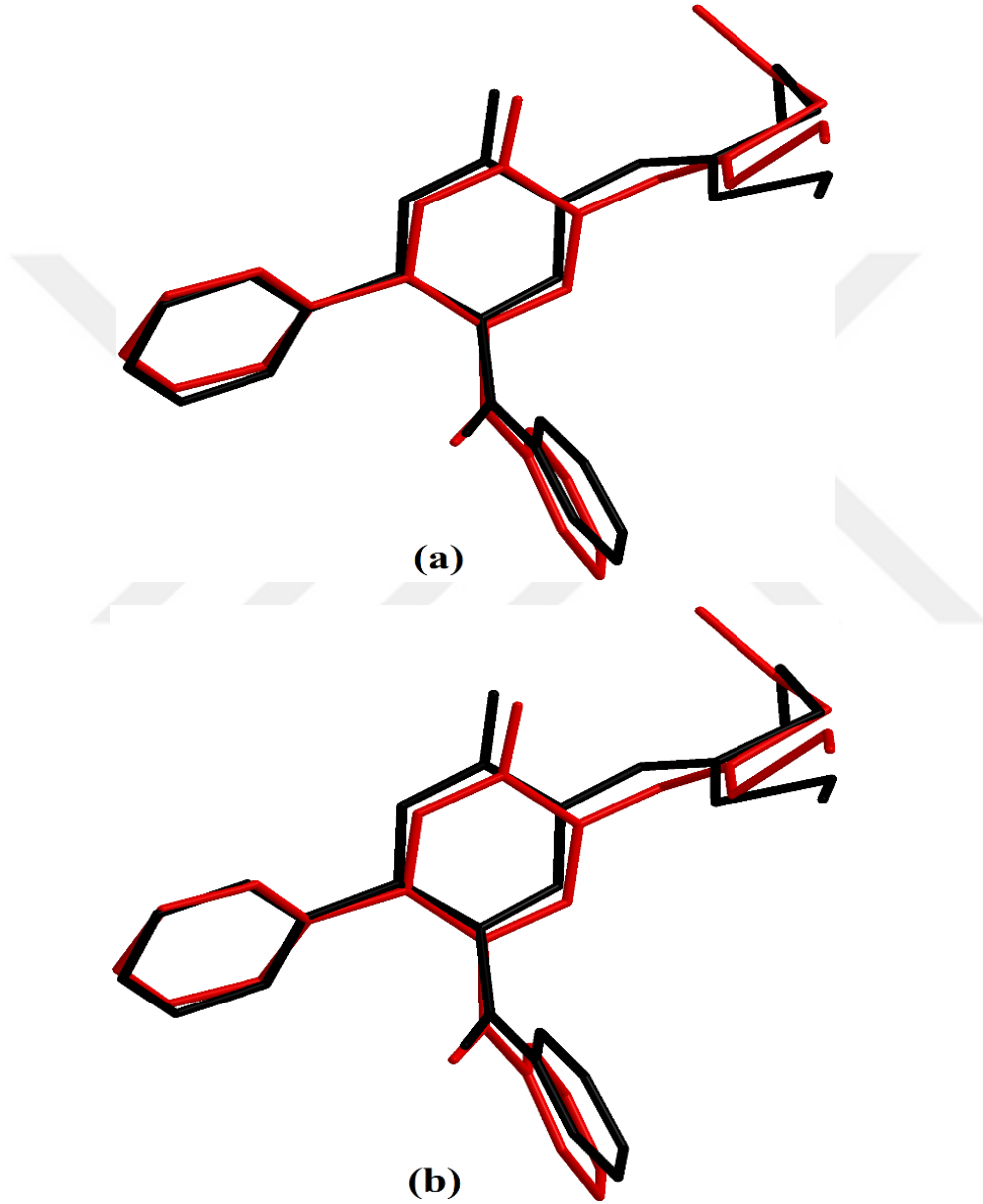
Optimizasyon sonucu elde edilen minimum enerjili geometrilere ait bazı bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları ise X-ışınları kırınımından elde edilen verilerle karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.23’de verilmiştir.

Çizelge 4.33. C₂₂H₂₁N₃O₂S₂ (V) Kristalinin moleküler geometrisine ait deneysel ve teorik parametreler

Parametreler	Deneysel	Hesaplanan	
		YFT/B3LYP	
		6-311G(d,p)	6-311++G(d,p)
Bağ Uzunlukları (Å)			
N1—C2	1.334 (3)	1.342	1.342
N1—C1	1.410 (3)	1.449	1.447
N1—N3	1.426 (3)	1.410	1.411
N2—C4	1.314 (3)	1.314	1.314
N2—C1	1.373 (3)	1.371	1.370
N3—C18	1.290 (3)	1.287	1.288
O1—C1	1.208 (3)	1.209	1.210
O2—C11	1.216 (3)	1.217	1.218
S1—C18	1.730 (3)	1.775	1.774
S1—C19	1.813 (3)	1.845	1.844
S2—C18	1.746 (2)	1.768	1.766
Bağ Açıları (°)			
N1—C1—N2	115.7 (2)	114.98	115.11
C1—N1—N3	118.36 (19)	117.91	118.29
C2—N1—N3	119.3 (2)	119.19	118.95
C18—N3—N1	112.1 (2)	115.58	115.33
C18—S1—C19	107.44 (14)	104.89	104.99
S1—C18—S2	117.72 (16)	118.32	118.33
C20—C19—S1	106.6 (2)	108.05	108.01
C22—C21—S2	111.9 (3)	113.43	113.74
O1—C1—N1	124.2 (2)	119.21	119.21
O1—C1—N2	120.0 (2)	125.81	125.65
N1—C1—N2	115.7 (2)	114.98	115.11
C1—N1—N3	118.36 (19)	117.91	117.85
Torsiyon Açıları (°)			
C18—S1—C19—C20	171.0 (3)	175.57	176.30

Çizelge 4.34. $C_{22}H_{21}N_3O_2S_2$ (V) Kristalinin moleküler geometrisine ait deneysel ve teorik parametreler (devamı)

C18—S2—C21—C22	87.8 (4)	74.75	75.64
N1—N3—C18—S1	-1.3 (5)	9.75	7.77
N1—N3—C18—S2	178.3 (2)	-173.22	-174.95



Şekil 4.39. $C_{22}H_{21}N_3O_2S_2$ (V) Kristali için deneysel elde edilen geometri (siyah) ile B3LYP/6-311G(d,p) (kırmızı) (a) ve B3LYP/6-311G++(d,p) (kırmızı) (b) yöntemleriyle teorik olarak bulunan geometrilerin süperpozisyonu. Hidrojen atomları ihmal edilmiştir. RMSE=0.390 Å (a), RMSE=0.370 Å (b)

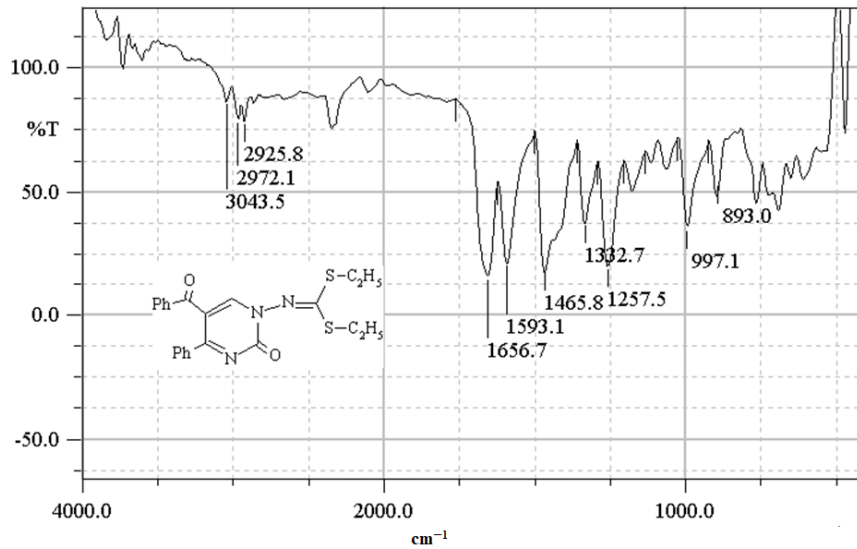
Deneyisel ve teorik olarak elde edilen geometrik yapıların süperpozisyonundan ortaya çıkan RMSE değerleri B3LYP/6-311G(d,p) için 0.309 Å, B3LYP/6-311G++(d,p) için ise 0.370 Å'dir. Buna göre, B3LYP/6-311++G(d,p) optimize yapısının B3LYP/6-311G(d, p) optimize yapısına göre X-ışını moleküler geometrisini daha iyi temsil ettiği görülmektedir (Şekil 4.39).

4.5.2. C₂₂H₂₁N₃O₂S₂ (V) kristalinin spektroskopik özelliklerinin belirlenmesi

4.5.2.1. C₂₂H₂₁N₃O₂S₂ (V) kristalinin FT-IR spektroskopisi

Bu kısımda, C₂₂H₂₁N₃O₂S₂ (V) bileşiğine ait Kırmızı-altı (Infrared, IR) spektrumları üzerinde deneyisel ve teorik olarak çalışılmıştır. B3LYP/6-311G(d,p) ve B3LYP/6-311G++(d,p) yöntemleri kullanılarak kristalin titreşim frekans ve kipleri teorik olarak belirlenmeye çalışılmış ve deneyisel olarak elde edilen verilerle karşılaştırılması yapılmıştır.

Deneyisel olarak elde edilmiş spektrum Şekil 4.40'da verilmiştir. Yine, deneyisel ve teorik olarak elde edilen bazı titreşim bandları ve önerilen işaretlemeler Çizelge 4.24'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



Şekil 4.40. C₂₂H₂₁N₃O₂S₂ (V) Kristaline ait deneyisel olarak elde edilmiş FT-IR spektrumu

Aromatik organik bileşiklerde-benzen ve türevleri- asimetric C—H gerilme titreşimleri 3100-3000 cm⁻¹ (Socrates, 2004) aralığında görülür. C₂₂H₂₁N₃O₂S₂ (V) bileşiği için simetric C—H gerilme titreşimi FT-IR spektrumunda 3090-3043 cm⁻¹,

B3LYP/6-311G(d,p) ve B3LYP/6-311G++(d,p) düzeyleri için sırasıyla 3100-3060 cm^{-1} ve 3102-3062 cm^{-1} olarak elde edilmiştir.

Çizelge 4.35. $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}_2$ (V) Kristalinin deneysel ve teorik frekans değerleri

İşaretleme	Deneysel IR (cm^{-1})	Hesaplanan (cm^{-1})	
		6-311G(d,p)	6-311++G(d,p)
$\nu_s \text{C-H}$	3090	3100	3102
$\nu_s \text{C-H}$	3056	3096	3095
$\nu_{as} \text{C-H}$	3043	3060	3062
$\nu_{as} \text{C-H}_3 + \nu_{as} \text{C-H}_2$	2972	3034	3045
$\nu_{as} \text{C-H}_3 + \nu_{as} \text{C-H}_2$	2926	3031	3042
$\nu_s \text{C-H}_2$	2910	2969	2988
$\nu_s \text{C-H}_2$	—	2963	2976
$\nu_s \text{C-H}_3$	—	2936	2948
$\nu_s \text{C-H}_3$	2800	2931	2922
$\nu \text{C=O}$	1658	1721	1725
$\nu \text{C=O}$	1610	1669	1689
$\nu \text{C=C} + \nu \text{C=N}$	1593	1592	1586
$\nu \text{C=C} + \nu \text{C=N}$	—	1586	1580
$\nu \text{C=C}$	1535	1565	1578
$\nu \text{C=N}$	1475	1499	1496
$\nu \text{C=C} + \nu \text{C=N}$	1466	1453	1462
$\delta \text{C-H}_3$	1420	1444	1456
$\alpha \text{C-H}_2$	1410	1434	1440
$\gamma \text{C-H}$	1400	1423	1433
$\alpha \text{C-H}_2$	1390	1412	1425
$\nu \text{C-C} + \gamma \text{C-H}$	1385	1393	1390
$\alpha \text{C-H}_3$	1320	1375	1375
$\omega \text{C-H}_3 + \omega \text{C-H}_2$	1252	1266	1261
$\nu \text{C-C}$	1210	1238	1240

Çizelge 4.36. C₂₂H₂₁N₃O₂S₂ (V) Kristalinin deneysel ve teorik frekans değerleri (devamı)

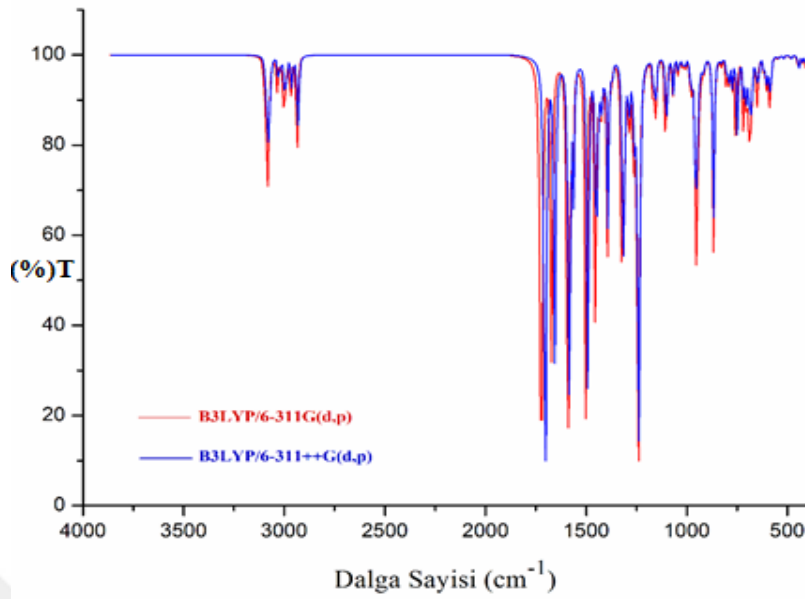
ν N-N	1100	1103	1100
θ	1020	984	1046
β C-H	997	983	988
θ	945	974	980
β C-H	893	918	922
ν C-S	640	656	660

Titreşim modları: ν : gerilme; ω : sallanma; γ : makaslama; β : düzlem içi bükülme; s: simetrik; as: asimetrik

Metil grubundaki C—H gerilme titreşimleri aromatik halkadaki C—H gerilme titreşimlerinden daha düşük düzeydedir. Deneysel olarak gözlenen C—H₃ gerilme titreşimleri 2972-2926 cm⁻¹ aralığında olup bu değerler teorik olarak hesaplandığında B3LYP/6-311G(d,p) ve B3LYP/6-311G++(d,p) düzeyleri için sırasıyla 3034-3031 ve 3045-3042 cm⁻¹ aralıklarında oldukları gözlenmiştir.

C=O gerilme titreşimlerinin 1600-1800 cm⁻¹ aralığında keskin bir pike sahip olduğu bilinmektedir. C₂₂H₂₁N₃O₂S₂ (V) kristali için C=O gerilme titreşimleri FT-IR spektrumunda 1658 ve 1610 cm⁻¹'de gözlenmiştir. Yine bu titreşim frekansı B3LYP/6-311G(d,p) ve B3LYP/6-311G++(d,p) düzeyleri için 1721-1669 cm⁻¹ ve 1725-1689 cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Benzoil grubundaki bu C=O titreşimi literatürdeki 1681 cm⁻¹ ve 1657 cm⁻¹ değerleri ile uyum içerisindedir. Detaylı olarak değerler Çizelge 4.24'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Teorik olarak B3LYP/6-311G(d,p) ve B3LYP/6-311G++(d,p) yöntemleri ile hesaplanan FT-IR spektrumlarının üst üste karşılaştırılmış halleri Şekil 4.41'de verilmiştir.



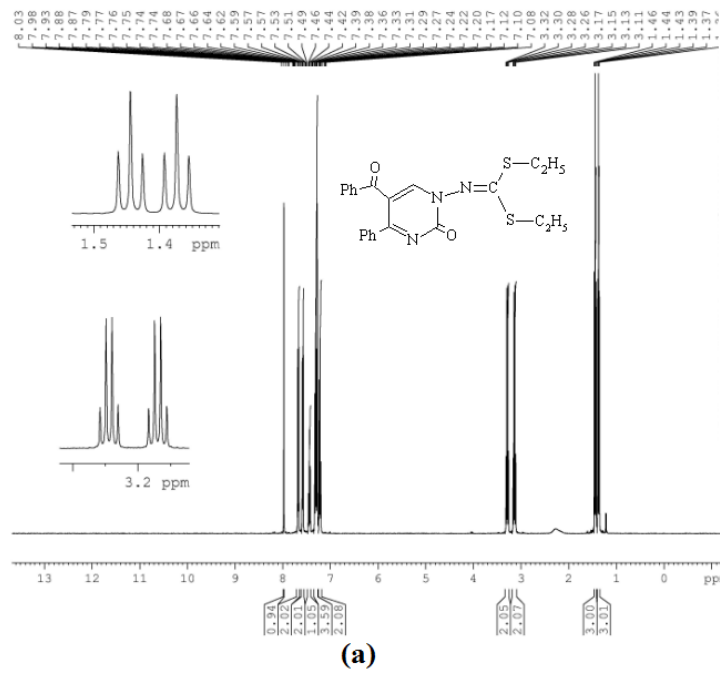
Şekil 4.41. $C_{22}H_{21}N_3O_2S_2$ (V) Kristalinin teorik olarak hesaplanan FT-IR titreşim bandları için çakışma grafiği

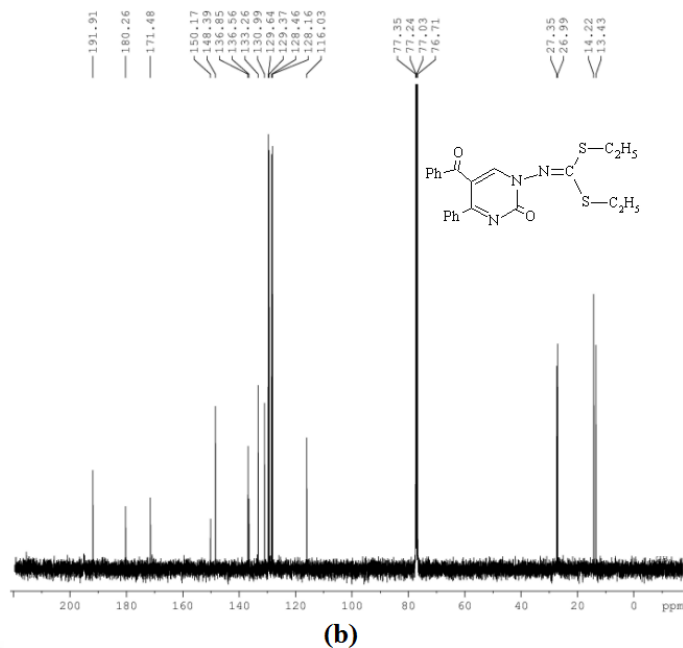
4.5.2.2. $C_{22}H_{21}N_3O_2S_2$ (V) NMR spektroskopisi

Bu kısımda, $C_{22}H_{21}N_3O_2S_2$ (V) bileşiğine ait 1H ve ^{13}C Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) spektrumları üzerinde deneysel ve teorik olarak çalışılmıştır. Kaydedilen deneysel 1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları Şekil 4.42’de verilmiştir. B3LYP/6-311G(d,p) ve B3LYP/6-311G++(d,p) yöntemleri kullanılarak bileşiğin kimyasal kaymaları teorik olarak hesaplanmış ve deneysel olarak elde edilen verilerle karşılaştırılması yapılmıştır. Deneysel ve teorik olarak elde edilen kimyasal kayma değerleri Çizelge 4.25’de verilmiştir.

1H kimyasal kayma değer aralıklarını teorik olarak 8.47-1.29 ppm B3LYP/6-311G(d,p) ve 8.38-1.40 ppm B3LYP/6-311++G(d,p) için hesaplanmıştır. Bu kayma değerlerine deneysel olarak bakıldığında 8.03-1.43 ppm aralığında olduğu gözlemlenmiştir. Pirimidin halkasındaki CH protonunun 8.03 ppm’de olduğu deneysel gözlemlerle elde edilmiştir. Bu değer teorik olarak ise kullanılan iki farklı baz seti için sırasıyla 7.80 ve 8.02 ppm olarak hesaplanmıştır. Pirimidin halkasındaki bu CH protunu literatürdeki değerler ile uyum içerisinde olduğu görülmüştür (Dincer vd, 2007). Ayrıca metil grubundaki CH_3 sinyalleri deneysel olarak 1.44 ve 1.43 ppm’de, teorik olarak ise iki baz seti için sırasıyla 1.29-1.44 ve 1.44-1.40 ppm’de gözlenmiştir.

^{13}C kimyasal kayma değerleri aralıklarını teorik olarak 197.71-13.0 ppm B3LYP/6-311G(d,p) ve 198.01-14.36 ppm B3LYP/6-311++G(d,p) için hesaplanmıştır. Bu kayma değerlerine deneysel olarak bakıldığında 191.91-13.43 ppm aralığında olduğu gözlemlenmiştir. Karbonil grubundaki C11 atomunun kimyasal kayma değeri deneysel olarak 191.71 ppm olarak gözlemlenmiştir. C11 atomundaki bu kimyasal kayma değeri teorik olarak farklı iki baz seti için 197.71 ve 198.01 ppm olarak hesaplanmıştır. Pirimidin halkasındaki C1, C2, C3 ve C4 atomları için kimyasal kayma değerleri deneysel olarak sırasıyla 171.48, 148.39, 116.03 ve 180.26 ppm, teorik olarak ise sırasıyla 153.06, 156.26, 120.63 ve 179.81 ppm 6-311G(d,p) ve 151.22, 155.36, 122.89 ve 179.80 ppm 6-311++G(d,p) olduğu gözlenmiştir.





Şekil 4.42. C₂₂H₂₁N₃O₂S₂ (V) Kristalinin deneysel NMR (a) ¹H ve (b) ¹³C spektrumları

Çizelge 4.37. C₂₂H₂₁N₃O₂S₂ (V) Kristalinin deneysel ve teorik olarak elde edilmiş kimyasal kayma değerleri

Atom	Deneysel (ppm) (CDCl ₃)	Hesaplanan (ppm) YFT/B3LYP	
		6-311G(d,p)	6-311G++(d,p)
C1	171.48	153.06	151.22
C2	148.39	156.26	155.36
C3	116.03	120.63	122.89
C4	180.26	179.81	179.80
C5	136.56	144.78	143.75
C6	128.46	136.98	135.66
C7	128.16	132.98	133.28
C8	130.99	137.82	137.88
C9	128.16	134.81	135.37
C10	128.46	137.24	135.69
C11	191.91	197.71	198.01
C12	136.85	143.83	142.99
C13	129.64	136.77	135.47
C14	129.37	134.2	133.55
C15	133.26	140.77	141.26
C16	129.37	135.67	136.66

Çizelge 4.38. C₂₂H₂₁N₃O₂S₂ (V) Kristalinin deneysel ve teorik olarak elde edilmiş kimyasal kayma değerleri (devamı)

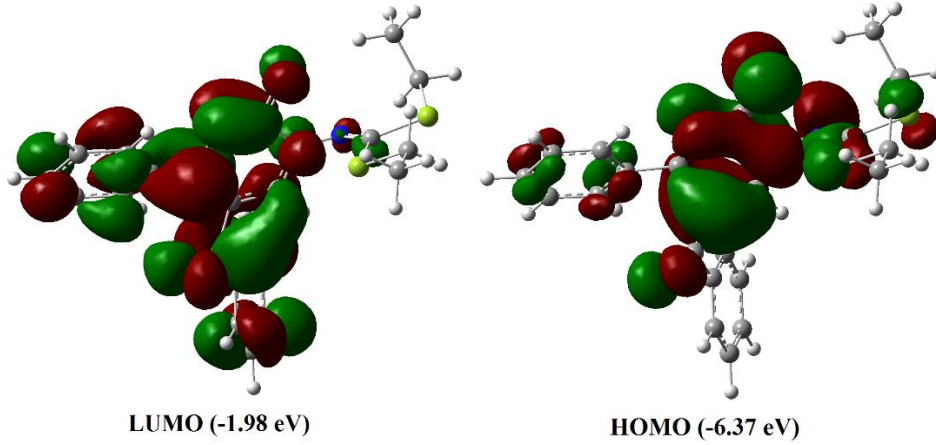
C17	129.64	137.07	138.33
C18	150.17	196.44	196.55
C19	27.35	37.3	35.25
C20	14.22	13.0	14.36
C21	26.99	38.23	37.38
C22	13.43	16.05	15.45
H2	8.03	7.8	8.02
H6	7.67	7.45	7.77
H7	7.38	7.55	7.48
H8	7.36	7.82	7.85
H9	7.39	7.89	7.79
H10	7.66	8.47	8.38
H13	7.79	8.13	8.12
H14	7.53	7.89	7.65
H15	7.31	8.04	8.05
H16	7.51	7.95	7.77
H17	7.77	8.39	7.96
H19*	3.22	3.12	3.05
H20*	1.44	1.29	1.40
H21*	3.17	3.25	3.58
H22*	1.43	1.44	1.44

*Ortalama

4.5.3. C₂₂H₂₁N₃O₂S₂ (V) kristalinin teorik özellikleri

C₂₂H₂₁N₃O₂S₂ (V) Bileşiğinin 6-311++G(d,p) baz seti kullanılarak teorik olarak moleküle ait sınır orbitalleri (HOMO ve LUMO), moleküler elektrostatik potansiyel haritaları bulunmuştur. Moleküler orbitaller, elektriksel ve optiksel özelliklerde önemli rol oynadıkları gibi kimyasal reaksiyonlarda ve UV-Vis spektroskopisinde de önemli rol alırlar (Fleming, 1977).

C₂₂H₂₁N₃O₂S₂ (V) Kristali için en yüksek enerjili işgal edilmiş moleküler orbital (HOMO) ve en düşük enerjili işgal edilmemiş moleküler orbital (LUMO) görünümleri Şekil 4.43’de gösterilmiştir.

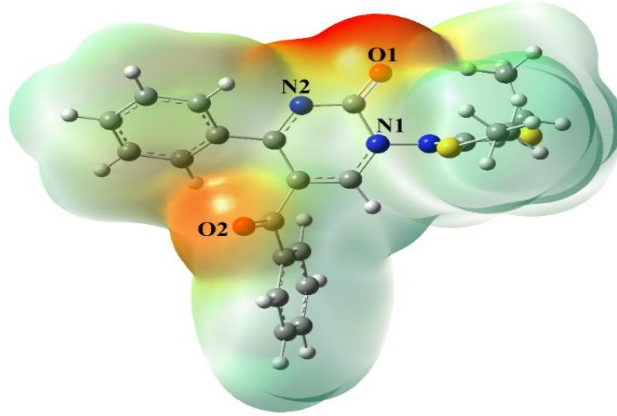


Şekil 4.43. $C_{22}H_{21}N_3O_2S_2$ (V) Kristalinin B3LYP/6-311++G(d,p) baz seti için HOMO, LUMO görünüşleri

HOMO ve LUMO enerji değerleri sırasıyla B3LYP/6-311++G(d, p) düzeyi için -6.37eV ve -1.98 eV olarak hesaplanmıştır. HOMO elektron verme kabiliyetini, LUMO ise elektron alma kabiliyetini temsil eder. HOMO-LUMO arasındaki enerji farkı molekülün elektriksel taşıma özelliklerini belirlemede kullanılır. Burada HOMO-LUMO arasındaki enerji farkı 4.39 eV olarak bulunmuştur.

$C_{22}H_{21}N_3O_2S_2$ (V) kristalinin moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritaları Şekil 4.44’de verilmiştir. Elektronik yoğunlukla ilgili olan moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) molekülün elektrofil ve nükleofil bölümlerini belirlemede olduğu kadar molekülün yaptığı hidrojen bağı etkileşimlerini belirlemede çok kullanışlıdır (Fleming, 1977). Elektrostatik potansiyel enerji $V(r)$ önemli bir fiziksel özellik olması nedeniyle deneysel olarak kırınım veya hesaplamalı yöntemlerle belirlenebilir (Politzer ve Truhlar, 1981). Bu yerleşim bileşiğin kristal yapısında bulunan $C16-H16 \cdots O1$ moleküller arası hidrojen bağına doğrulayacak şekilde O1 atomunun bu hidrojen bağlarında alıcı olarak rol oynadığını desteklemektedir.

-0.66 a.u.  +0.035 a.u.

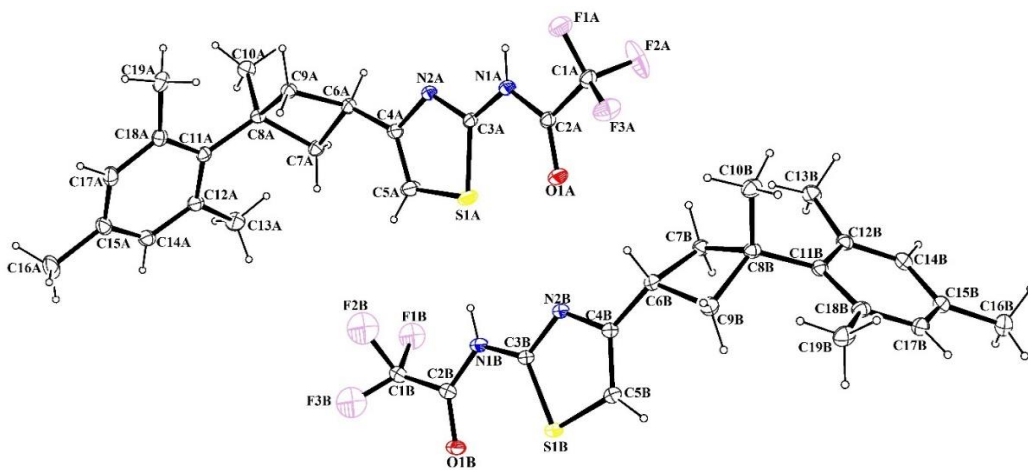


Şekil 4.44. $C_{22}H_{21}N_3O_2S_2$ (V) Kristalinin B3LYP/6-311++G(d,p) baz seti için MEP haritası

4.6. $C_{19}H_{21}F_3N_2OS$ (VI) Kristalinin Moleküler ve Spektroskopik Özelliklerinin Deneysel ve Teorik Olarak Belirlenmesi

4.6.1. $C_{19}H_{21}F_3N_2OS$ (VI) kristalinin moleküler yapısının deneysel ve teorik belirlenmesi

$C_{17}H_{11}ClN_2O$ (VI) Kristalinin moleküler yapısını gösteren çizim Şekil 4.45’de, veri toplama ve arıtımı sürecindeki ayrıntılar Çizelge 4.26’da verilmiştir. Kristalin asimetrik birimdeki molekül sayısı iki, birim hücredeki molekül sayısı (Z) ise dördür. Kristal triklinik yapıda olup uzay grubu P-1’dir.



Şekil 4.45. $C_{19}H_{21}F_3N_2OS$ (VI) Molekülüne ait ORTEP-3 gösterimi

Çizelge 4.39. C₁₉H₂₁F₃N₂OS (VI) Kristaline ait detaylı parametreler

CCDC Numarası	1487304
Renk	Renksiz
Kimyasal Formül	C ₁₉ H ₂₁ F ₃ N ₂ OS
Formül Ağırlığı	382.44
Sıcaklık (K)	296
Dalgaboyu (Å)	0.71073 Mo-K α
Kristal Sistemi	Triklinik
Uzay grubu	P-1
Birim hücre parametreleri	
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	10.6819 (5), 11.9555 (7), 16.4724 (9)
α , β , γ (°)	83.278 (5), 77.970 (4), 69.391 (4)
Hacim (Å ³)	1923.59 (19)
<i>Z</i>	4
<i>D</i> _{hes} (g/cm ³)	1.321
μ (mm ⁻¹)	0.21
<i>F</i> (000)	800
Kristal boyutları (mm ³)	0.59 × 0.44 × 0.21
Difraktometre/Ölçüm metodu	STOE IPDS 2/ ω scan
Dizin aralıkları	$-13 \leq h \leq 13$, $-15 \leq k \leq 15$, $-21 \leq l \leq 21$
θ veri toplama aralığı (°)	$1.8 \leq \theta \leq 27.6$
Toplanan yansımalar	25919
Bağımsız yansıma	8622
<i>R</i> _{int} , <i>wR</i>	0.035, 0.151
GOOF= <i>S</i>	1.01
$\Delta\rho_{\text{mak}}$, $\Delta\rho_{\text{min}}$ (e/Å ³)	3.31, -0.97

Tiyazol grubuna bağlı 3- pozisyonunda siklobütan grubu bulunmaktadır. Kristalde siklobütan ve fenil halkaları vardır. Tiazol halkasının düzlemsellikten maksimum sapması N1 atomuna göre 0.0011 (13)'dur.

Tiyazol halkasındaki C2–N1 ve C1–N2 bağ uzunlukları sırasıyla 1.331 (3) Å ve 1.393(3) Å'dur. Bu bağ uzunlukları çift bağ karakteri taşımaktadır. Yinede tiazol halkasındaki bu bağ uzunlukları literatürde geçen C–N tek bağ uzunluğundan (1.47 Å) biraz kısa, C=N çift bağ uzunluğundan ise biraz uzundur (1.22 Å).

Yapıdaki siklobütan halkası düzlemselliğe yakın şekilde oluşmuştur. C8/C9/C7 düzlemi ile C7/C6/C9 düzlemi arasındaki dihedral açısı bakıldığında 28.6° olduğu görülmüştür. Bu değer literatür değerinden biraz daha büyüktür [22.99 (47)°].

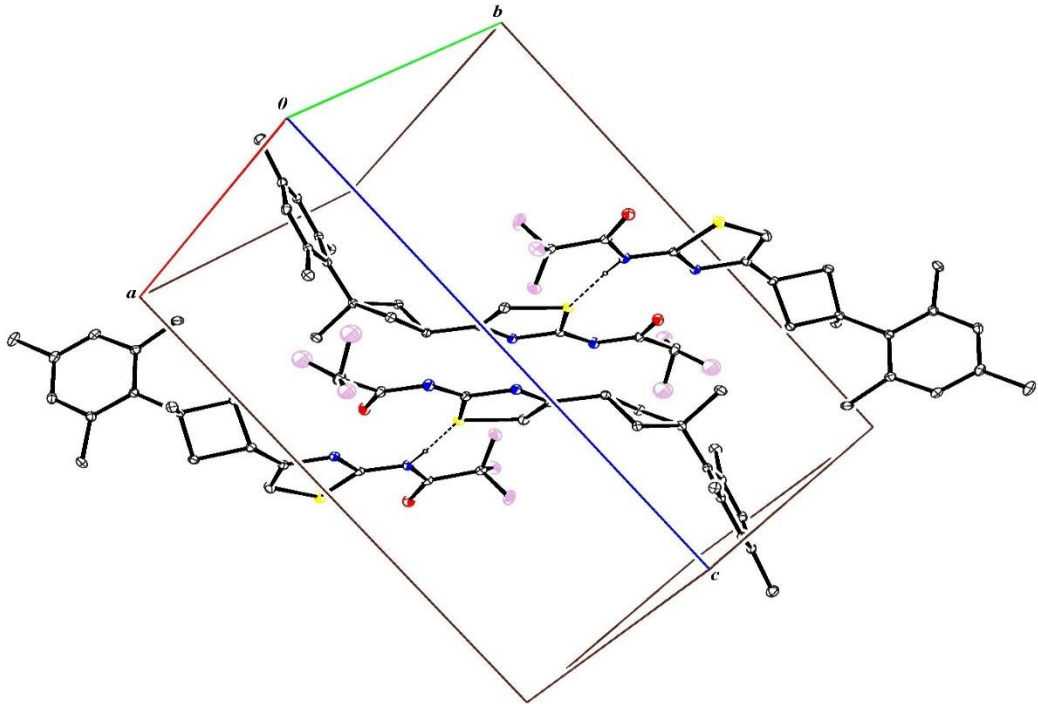
Yine de siklobütan halkasındaki bağ uzunlukları literatür değerleri ile karşılaştırıldığında önemli bir farklılık görülmemiştir. Yapıdaki C=O bağ uzunluğu değerinde de önemli bir kayma görülmemiştir (1.235-1.248 Å).

Kristal yapıda moleküler arası N1A—H1A···F1A molekül içi ve N1A—H1A···S1B moleküler arası ve hidrojen bağları bulunmaktadır. Bu bağlar ve elektrostatik Van der Waals çekim kuvvetleri ile kristal yapı bir arada tutulmaktadır. Bu hidrojen bağlarına ait D—H, H···A, D···A uzunlukları ve D—H···A açısı Çizelge 4.27’de verilmiştir. Kristalinin üç-boyutlu uzaydaki dizilişi Şekil 4.46.’de verilmiştir.

Çizelge 4.40. C₁₉H₂₁F₃N₂OS (VI) kristalinin hidrojen bağları (Å, °)

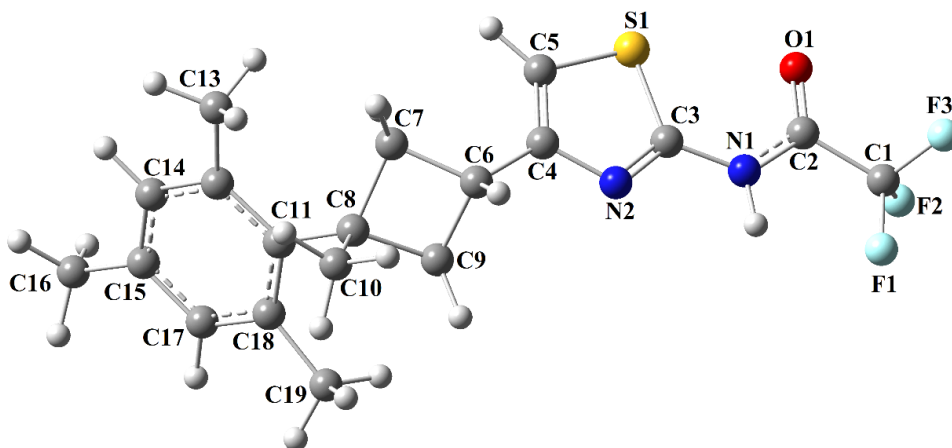
D—H···A	D—H (Å)	H···A (Å)	D···A (Å)	D—H···A (°)
N1A—H1A···F1A	0.86	2.37	2.680 (6)	102
N1A—H1A···S1B ⁱ	0.86	2.40	3.232 (4)	164

Simetri kodları : (i) $x+1, y, z$.



Şekil 4.46. C₁₉H₂₁F₃N₂OS (VI) Kristalinin üç-boyutlu uzaydaki istiflenişi

$C_{19}H_{21}F_3N_2OS$ (VI) Kristalinin X-ışını moleküler yapısından alınan geometrisi, YFT/B3LYP yöntemi ile 6-311G(d,p) ve 6-311G++(d,p) baz setleri kullanılarak optimize edilmiştir. Geometrik optimizasyon sonucunda elde edilen minimum enerjili geometriler Şekil 4.47.'da verilmiştir.



Şekil 4.47. $C_{19}H_{21}F_3N_2OS$ (VI) Kristalinin 6-311++G(d,p) baz seti ile hesaplanmış minimum enerjili geometrisi

Teorik olarak hesaplanan ve X-ışını kırınımından elde edilen moleküler geometrilerin bir bütün olarak karşılaştırılmasında iki yöntem kullanılır. Bunlardan birincisi, bağ uzunluğu, bağ açısı ve torsiyon açılarının karşılaştırılmasıdır. İkinci yöntem olarak ise, bu moleküler yapıların üst üste bindirilmesidir. Bu yöntemleri uygulamadan önce, teorik hesaplamaların gaz fazındaki yalıtılmış tek bir molekül, deneysel çalışmaların ise katı haldeki kristalde diğer moleküllerle bütün etkileşimlerini dikkate aldığı unutulmamalıdır.

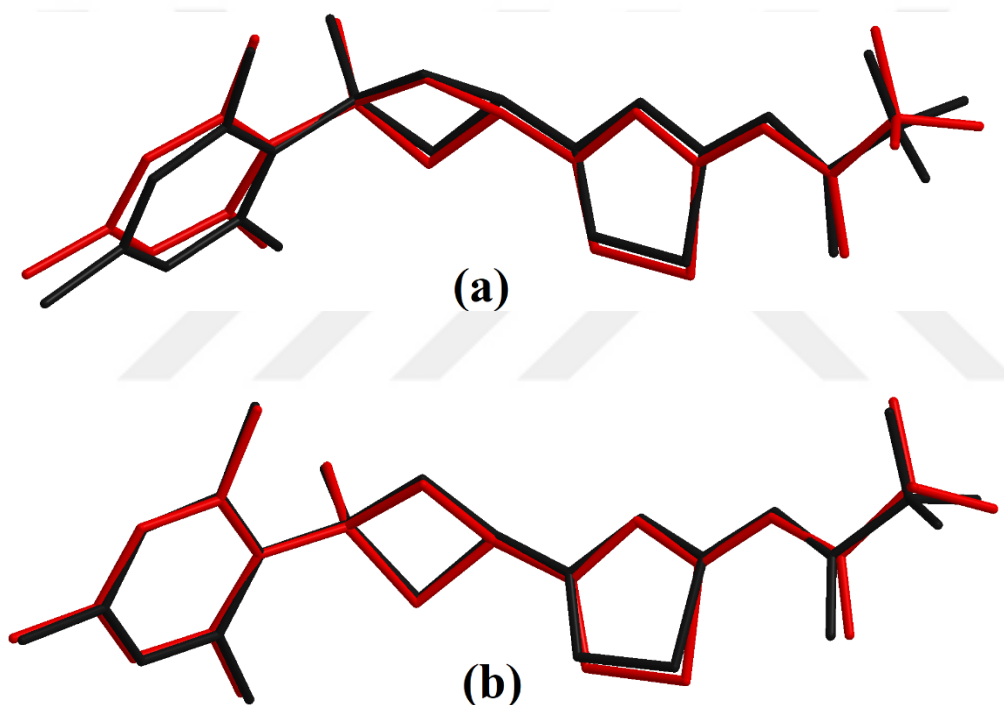
Optimizasyon sonucu elde edilen minimum enerjili geometrilere ait bazı bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları ise X-ışınları kırınımından elde edilen verilerle karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.28'de verilmiştir.

Çizelge 4.41. C₁₉H₂₁F₃N₂OS (VI) Kristalinin moleküler geometrisine ait deneysel ve teorik parametreler

Parametreler	Deneysel	Hesaplanan	
		YFT/B3LYP	
		6-311G(d,p)	6-311++G(d,p)
Bağ Uzunlukları (Å)			
N2A—C3A	1.331 (5)	1.296	1.297
N2A—C4A	1.393 (6)	1.382	1.382
N2B—C3B	1.352 (6)	1.296	1.297
N2B—C4B	1.387 (6)	1.382	1.382
O1A—C2A	1.235 (6)	1.209	1.209
O1B—C2B	1.248 (6)	1.209	1.209
S1A—C3A	1.713 (5)	1.748	1.746
S1A—C5A	1.744 (6)	1.741	1.740
S1B—C5B	1.716 (6)	1.741	1.740
S1B—C3B	1.722 (5)	1.748	1.746
C1A—F2A	1.294 (6)	1.337	1.357
C1A—F3A	1.320 (6)	1.335	1.337
C1A—F1A	1.325 (7)	1.355	1.357
C1A—C2A	1.526 (8)	1.548	1.552
Bağ Açıları (°)			
F2A—C1A—F3A	108.9 (5)	108.54	108.48
F2A—C1A—F1A	105.4 (6)	107.72	107.60
F3A—C1A—F1A	104.1 (5)	107.85	107.73
F2A—C1A—C2A	111.5 (4)	110.17	110.24
F3A—C1A—C2A	111.8 (4)	110.26	110.37
F1A—C1A—C2A	114.7 (4)	112.15	110.24
F3B—C1B—F1B	129.7 (8)	108.54	107.73
F3B—C1B—F2B	79.7(7)	107.72	108.48
F1B—C1B—F2B	88.8(6)	107.85	107.60
F3B—C1B—C2B	115.7 (7)	110.17	110.37

Çizelge 4.42. $C_{19}H_{21}F_3N_2OS$ (VI) Kristalinin moleküler geometrisine ait deneysel ve teorik parametreler (devamı)

F1B—C1B—C2B	114.4 (5)	110.26	110.24
F2B—C1B—C2B	108.7 (7)	112.15	110.24
Torsiyon Açıları (°)			
F2A—C1A—C2A—O1A	91.3 (6)	−63.10	−63.00
C1A—C2A—O1A—F1A	−30.9 (6)	−3.36	−3.18
C2A—O1A—F2A—C1A	−149.1 (5)	−36.05	−36.07
N1A—F3A—C1A—C2A	−89.4 (6)	30.72	30.65



Şekil 4.48. $C_{19}H_{21}F_3N_2OS$ (VI) Kristali için deneysel elde edilen geometri (siyah) ile B3LYP/6-311G(d,p) (kırmızı) (a) ve B3LYP/6-311G++(d,p) (kırmızı) (b) yöntemleriyle teorik olarak bulunan geometrilerin süperpozisyonu. Hidrojen atomları ihmal edilmiştir. RMSE=0.819 Å (a), RMSE=0.852 Å (b)

Deneysel ve teorik olarak elde edilen geometrik yapıları bir bütün olarak karşılaştırmada kullanılacak yollardan biriside yapıları üst üste bindirmektir. Şekil 4.48’de X-ışını geometrisi ile hesaplanan geometrilerin örtüşmeleri görülmektedir.

Deneysel ve teorik olarak elde edilen geometrik yapıların süperpozisyonundan ortaya çıkan RMSE değerleri B3LYP/6-311G(d,p) için 0.819 Å, B3LYP/6-

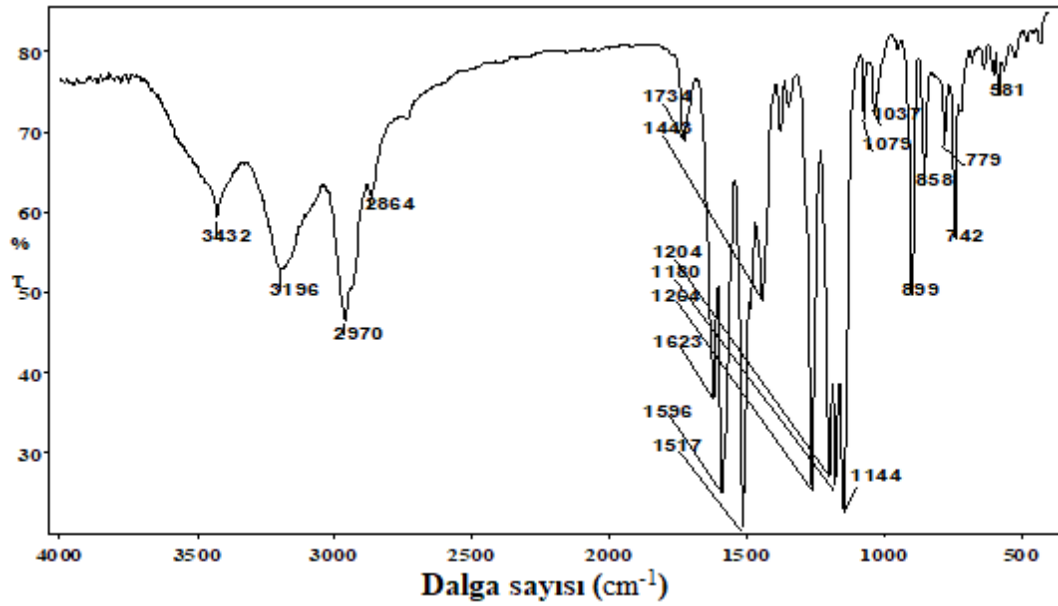
311G++(d,p) için ise 0.852 Å'dur. Buna göre, B3LYP/6-311G(d,p) optimize yapısının B3LYP/6-311G++(d,p) optimize yapısına göre X-ışını moleküler geometrisini daha iyi temsil ettiği görülmektedir.

4.6.2. C₁₉H₂₁F₃N₂OS (VI) kristalinin spektroskopik özelliklerinin belirlenmesi

4.6.2.1. C₁₉H₂₁F₃N₂OS (VI) kristalinin FT-IR spektroskopisi

Bu kısımda, C₁₉H₂₁F₃N₂OS (VI) bileşiğine ait Kırmızı-altı (Infrared, IR) spektrumları üzerinde deneysel ve teorik olarak çalışılmıştır. B3LYP/6-311G(d, p) ve B3LYP/6-311G++(d,p) yöntemleri kullanılarak kristalin titreşim kipleri teorik olarak belirlenmeye çalışılmış ve deneysel olarak elde edilen verilerle karşılaştırılması yapılmıştır.

Deneysel olarak elde edilmiş spektrum Şekil 4.49'da verilmiştir. Yine, deneysel ve teorik olarak elde edilen bazı titreşim bandları ve önerilen işaretlemeler Çizelge 4.29'da karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



Şekil 4.49. C₁₉H₂₁F₃N₂OS (VI) Kristaline ait deneysel olarak elde edilmiş FT-IR spektrumu

Çizelge 4.43. C₁₉H₂₁F₃N₂OS (VI) Kristalinin deneysel ve teorik frekans değerleri

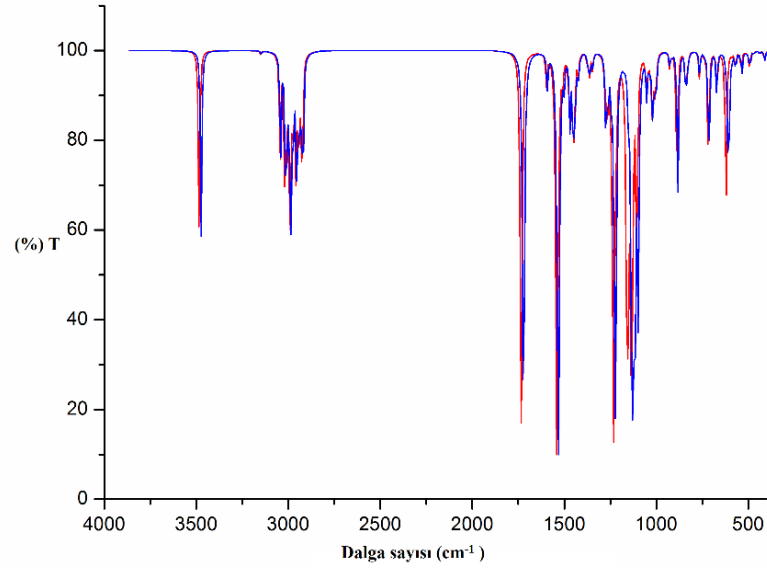
İşaretleme	Deneysel (cm ⁻¹)	Hesaplanan (cm ⁻¹)	
		6-311G(d,p)	6-311++G(d,p)
ν N-H	3432	3483	3475
ν_s C-H	3196	3150	3166
ν_s C-H	3030	3045	3072
ν_{as} C-H	3020	3019	3030
ν_{as} C-H ₂	2975	3015	3018
ν_{as} C-H ₃	—	3011	3012
ν_{as} C-H ₃	2970	3009	3010
ν_{as} C-H ₃	2864	2955	2968
ν_s C-H ₂	—	2925	2953
ν_s C-H ₃	—	2922	2936
ν_s C-H ₃	—	2884	2880
ν C=O	1734	1732	1735
ν C=C	1623	1596	1610
ν C=N	1596	1538	1563
ν C=C	1442	1507	1490
ν C-F	1144	1156	1162

Titreşim modları: ν : gerilme; ω : sallanma; γ : makaslama; β : düzlem içi bükülme; s: simetrik; as: asimetrik

C=O gerilme titreşimlerinin 1600-1800 cm⁻¹ aralığında keskin bir pike sahip olduğu bilinmektedir. C₁₉H₂₁F₃N₂OS (VI) kristali için C=O gerilme titreşimi FT-IR spektrumunda 1734 cm⁻¹ 'de gözlenmiştir. Yine bu titreşim frekansı B3LYP/6-311G(d,p) ve B3LYP/6-311G++(d,p) düzeyleri için 1732 ve 1735 cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır.

Yapıdaki C=C ve C=N gerilme titreşim modları sırasıyla 1623 ve 1596 cm⁻¹ de gözlenmiştir. Teorik olarak bu değerler sırasıyla 1538-1563 cm⁻¹ ve 1507-1490 cm⁻¹ olarak bulunmuştur. En yüksek pik olan ν N-H gerilme titreşim modu deneysel olarak 3432 cm⁻¹ de gözlenmiştir. Bu değer teorik olarak 3483 ve 3475 cm⁻¹ olarak bulunmuştur. Detaylı olarak değerler Çizelge 4.29'da karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Teorik olarak B3LYP/6-311G(d,p) ve B3LYP/6-311G++(d,p) yöntemleri ile hesaplanan FT-IR spekturumlarının üst üste çakıştırılmış halleri Şekil 4.50’de verilmiştir.



Şekil 4.50. $C_{19}H_{21}F_3N_2OS$ (VI) Kristalinin teorik olarak hesaplanan FT-IR titreşim bandları için çakışma grafiği

Şekil 4.50’de verilen üstüste binme grafiği incelendiğinde B3LYP/6-311G(d,p) ve B3LYP/6-311G++(d,p) yöntemleri için teorik IR grafiklerinin birbirlerine çok yakın olduğu gözlenmiştir.

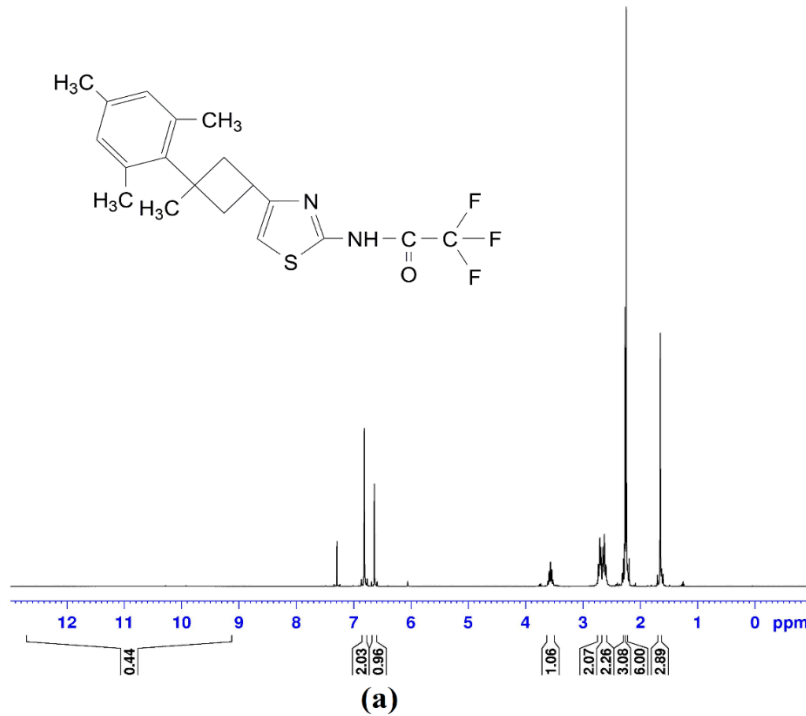
4.6.2.2. $C_{19}H_{21}F_3N_2OS$ (VI) NMR spektroskopisi

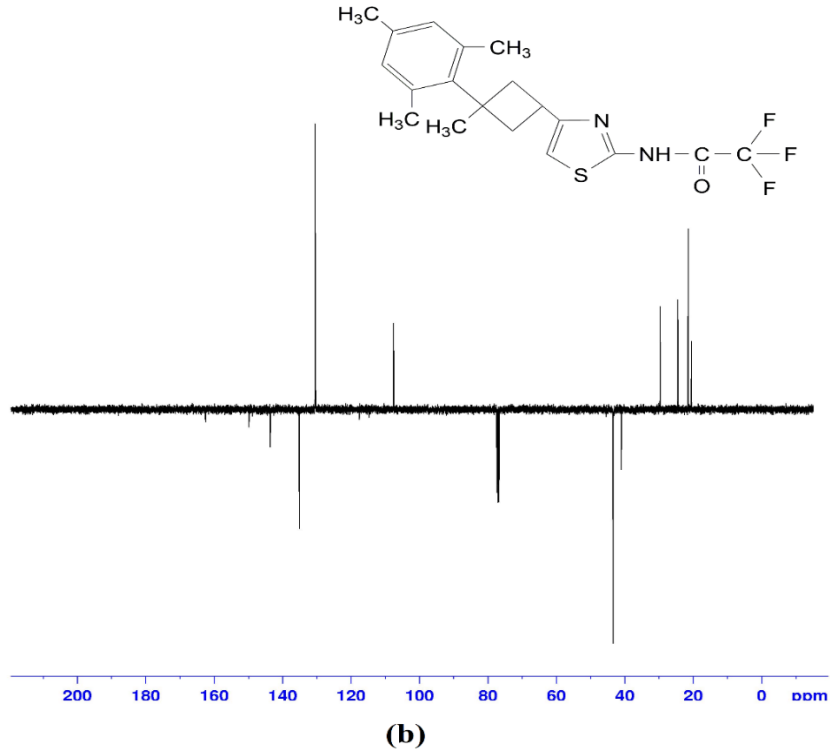
Bu kısımda, $C_{19}H_{21}F_3N_2OS$ (VI) bileşiğine ait 1H ve ^{13}C Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) spektrumları üzerinde deneysel ve teorik olarak çalışılmıştır. Kaydedilen deneysel 1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları Şekil 4.51’de verilmiştir. B3LYP/6-311G(d,p) ve B3LYP/6-311G++(d,p) yöntemleri kullanılarak bileşiğin kimyasal kaymaları teorik olarak hesaplanmış ve deneysel olarak elde edilen verilerle karşılaştırılması yapılmıştır. Deneysel ve teorik olarak elde edilen kimyasal kayma değerleri Çizelge 4.30’da verilmiştir.

1H kimyasal kayma değerleri aralıkları teorik olarak 1.57-8.78 ppm B3LYP/6-311G(d,p) ve 1.55-8.77 ppm B3LYP/6-311++G(d,p) için hesaplanmıştır. Bu kayma

değerlerine deneysel olarak bakıldığında 10.91-1.58 ppm aralığında olduğu gözlemlenmiştir. Tiazol halkasındaki CH protonunun 6.62 ppm' de olduğu deneysel gözlemlerle elde edilmiştir. Bu değer teorik olarak ise kullanılan iki farklı baz seti için sırasıyla 6.63 ve 6.58 ppm'dir. NH protonunun kimyasal kayma değeri 10.91 ppm deneysel olarak, 8.78 ve 8.77 ppm teorik olarak iki farklı baz seti için hesaplanmıştır.

^{13}C kimyasal kayma değerleri aralıklarını teorik olarak 163.53-23.21 ppm B3LYP/6-311G(d,p) ve 164.40-23.25 ppm B3LYP/6-311++G(d,p) için hesaplanmıştır. Bu kayma değerlerine deneysel olarak bakıldığında 164.53-21.29 ppm aralığında olduğunu gözlemlenmiştir. Karbonil grubundaki C2 atomunun kimyasal kayma değerini deneysel olarak 148.29 ppm olarak gözlemlenmiştir. C2 atomundaki bu kimyasal kayma değerini teorik olarak farklı iki baz seti için 158.68 ve 155.45 ppm olarak hesaplanmıştır. Tiyazol halkasındaki C3, C4 ve C5 atomları için kimyasal kayma değerleri deneysel olarak sırasıyla 160.26, 164.53 ve 107.21 ppm, teorik olarak ise sırasıyla 158.68, 163.43 ve 163.53 ppm 6-311G(d,p) baz setinde ve 155.45, 164.40 ve 163.69 ppm olarak 6-311++G(d,p) baz setinde hesaplanmıştır.





Şekil 4.51. C₁₉H₂₁F₃N₂OS (VI) Kristalinin deneysel NMR (a) ¹H ve (b) ¹³C spektrumları

Çizelge 4.44. C₁₉H₂₁F₃N₂OS (VI) Kristalinin deneysel ve teorik olarak elde edilmiş kimyasal kayma değerleri

Atom	Deneysel (ppm) (CDCl ₃)	Hesaplanan (ppm) YFT/B3LYP	
		6-311G(d,p)	6-311G++(d,p)
C1	135.00	125.44	126.58
C2	148.29	158.68	155.45
C3	160.26	163.43	164.40
C4	164.53	163.53	163.69
C5	107.21	118.19	120.44
C6	40.79	36.23	38.75
C7	29.01	43.54	40.25
C8	40.79	48.18	49.36
C9	43.19	49.08	49.12
C10	20.32	25.44	26.02
C11	143.38	153.31	155.36
C12	135.00	143.18	142.69
C13	21.29	24.7	25.01

Çizelge 4.45. C₁₉H₂₁F₃N₂OS (VI) Kristalinin deneysel ve teorik olarak elde edilmiş kimyasal kayma değerleri (devamı)

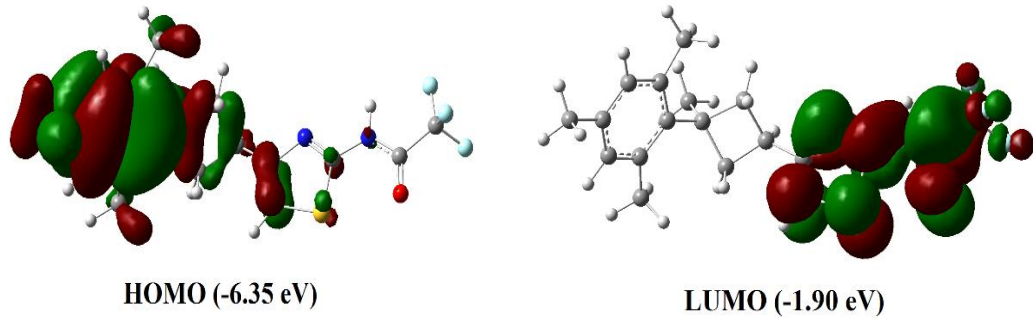
C14	114.80	136.03	136.26
C15	134.96	142.55	141.23
C16	20.32	23.21	23.25
C17	125.66	135.9	132.42
C18	130.30	143.59	141.54
C19	24.38	24.82	24.88
H1	10.91	8.78	8.77
H5	6.62	6.63	6.58
H6	3.55	3.57	3.49
H7*	2.77	2.57	2.57
H9*	2.71	2.46	2.42
H10*	1.58	1.57	1.55
H13*	2.34	2.33	2.30
H14	6.80	7.05	7.01
H16*	2.25	2.25	2.28
H17	6.80	7.00	7.03
H19*	2.71	2.19	2.22

*Ortalama

4.6.3. C₁₉H₂₁F₃N₂OS (VI) kristalinin teorik özellikleri

C₁₉H₂₁F₃N₂OS (VI) Bileşiğinin 6-311++G(d,p) baz seti kullanılarak teorik olarak moleküle ait sınır orbitalleri (HOMO ve LUMO), moleküler elektrostatik potansiyel haritaları bulunmuştur. Moleküler orbitaller, elektriksel ve optiksel özelliklerde önemli rol oynadıkları gibi kimyasal reaksiyonlarda ve UV-Vis spektroskopisinde de önemli rol alırlar (Fleming, 1977).

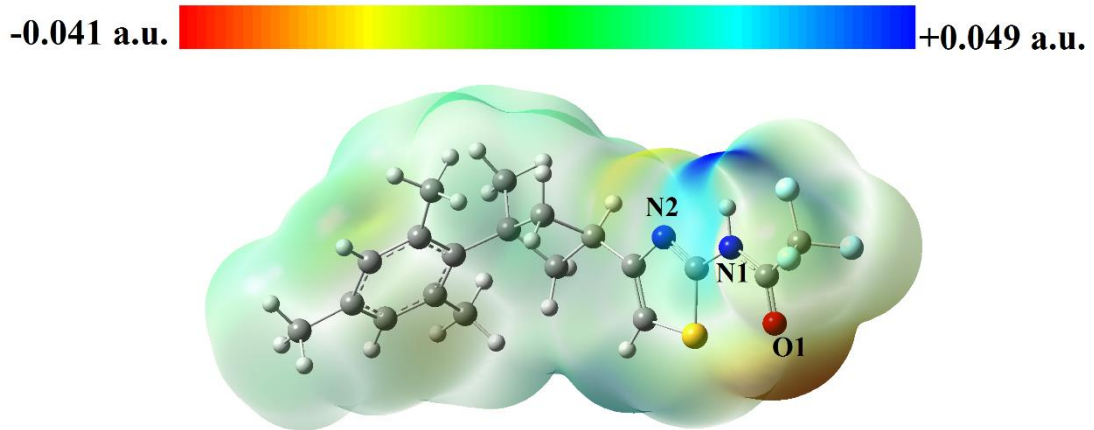
C₁₉H₂₁F₃N₂OS (VI) bileşiği için en yüksek enerjili işgal edilmiş moleküler orbital (HOMO) ve en düşük enerjili işgal edilmemiş moleküler orbital (LUMO) görünümleri Şekil 4.52’de gösterilmiştir.



Şekil 4.52. $C_{19}H_{21}F_3N_2OS$ (VI) Kristalinin B3LYP/6-311++G(d,p) baz seti için HOMO, LUMO görünüşleri

HOMO ve LUMO enerji değerleri sırasıyla B3LYP/6-311++G(d,p) düzeyi için -6.35 eV ve -1.90 eV olarak hesaplanmıştır. HOMO elektron verme kabiliyetini, LUMO ise elektron alma kabiliyetini temsil eder. HOMO-LUMO arasındaki enerji farkı molekülün elektriksel taşıma özelliklerini belirlemede kullanılır. Burada HOMO-LUMO arasındaki enerji farkı 4.45 eV olarak bulunmuştur.

$C_{19}H_{21}F_3N_2OS$ (VI) Kristalinin moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritaları Şekil 4.53’de verilmiştir. Elektronik yoğunlukla ilgili olan moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) molekülün elektrofil ve nükleofil bölümlerini belirlemede olduğu kadar molekülün yaptığı hidrojen bağı etkileşimlerini belirlemede çok kullanışlıdır (Fleming, 1977). Elektrostatik potansiyel enerji $V(r)$ önemli bir fiziksel özellik olması nedeniyle deneysel olarak kırınım veya hesaplamalı yöntemlerle belirlenebilir (Politzer & Truhlar, 2013). Bu yerleşim bileşiğin kristal yapısında bulunan olası moleküller arası hidrojen bağına doğrulayacak şekilde N1 atomunun bu hidrojen bağlarında verici olarak rol oynayabileceğini desteklemektedir.

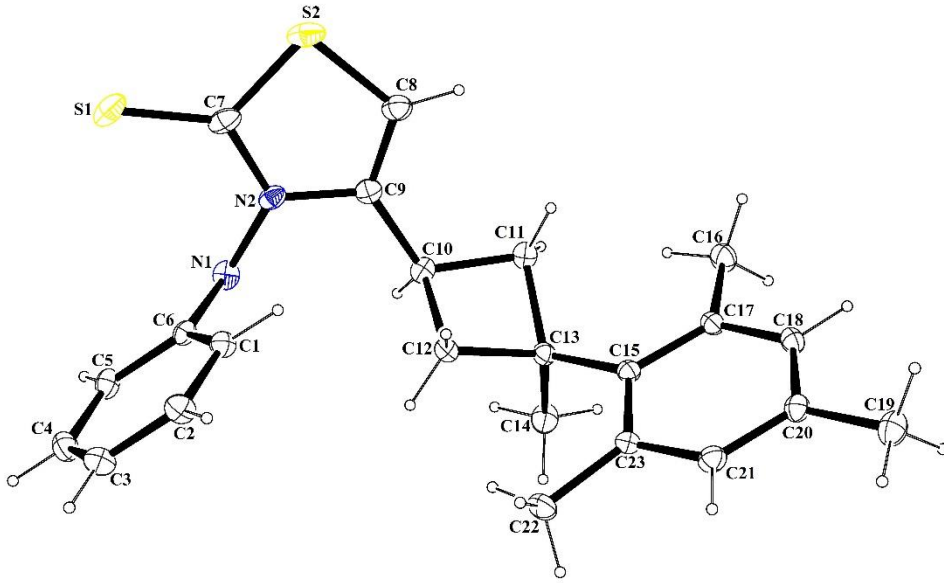


Şekil 4.53. $C_{19}H_{21}F_3N_2OS$ (VI) Kristalinin B3LYP/6-311++G(d,p) baz seti için MEP haritası

4.7. C₂₃H₂₆N₂S₂ (VII) Kristalinin Moleküler ve Spektroskopik Özelliklerinin Deneyisel ve Teorik Olarak Belirlenmesi

4.7.1. C₂₃H₂₆N₂S₂ (VII) Kristalinin moleküler yapısının deneyisel ve teorik belirlenmesi

C₂₃H₂₆N₂S₂ (VII) Kristalinin moleküler yapısını gösteren çizim Şekil 4.54’de verilmiştir. Kristal ortorombik yapıda olup uzay grubu *Pbca*’dır ve birim hücrede molekül sayısı (Z) sekizdir. Kristalin veri toplama ve arıtımı sürecindeki ayrıntılar Çizelge 4.31’de verilmiştir.



Şekil 4.54. C₂₃H₂₆N₂S₂ (VII) Molekülüne ait ORTEP-3 gösterimi

Tiyazol grubuna bağlı 5- pozisyonunda siklobütan grubu bulunmaktadır. Kristalde siklobütan ve mesitil halkaları vardır. Tiazol halkasının düzlemsellikten maksimum sapması C8 atomuna göre 0.0021 (11) Å’dir.

Çizelge 4.46. C₂₃H₂₆N₂S₂ (VII) Kristaline ait detaylı parametreler

CCDC Numarası	1487365
Renk	Renksiz
Kimyasal Formül	C ₂₃ H ₂₆ N ₂ S ₂
Formül Ağırlığı	394.58
Sıcaklık (K)	296
Dalgaboyu (Å)	0.71073 Mo-K α
Kristal Sistemi	Ortorombik
Uzay grubu	<i>Pbca</i>
Birim hücre parametreleri	
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	11.0916 (4), 33.0542 (15), 11.4004 (5)
α , β , γ (°)	90, 90, 90
Hacim (Å ³)	4179.7 (3)
<i>Z</i>	8
<i>D</i> _{hes} (g/cm ³)	1.254
μ (mm ⁻¹)	0.27
<i>F</i> (000)	1680
Kristal boyutları (mm ³)	0.76 × 0.33 × 0.09
Difraktometre/Ölçüm metodu	STOE IPDS 2/ ω scan
Dizin aralıkları	$-13 \leq h \leq 13$, $-40 \leq k \leq 40$, $-13 \leq l \leq 13$
θ veri toplama aralığı (°)	$1.2 \leq \theta \leq 25.7$
Toplanan yansımalar	32048
Bağımsız yansıma	3958
<i>R</i> _{int} , <i>wR</i>	0.099, 0.142
GOOF= <i>S</i>	1.01
$\Delta\rho_{\text{mak}}$, $\Delta\rho_{\text{min}}$ (e/Å ³)	0.26, -0.27

Tiazol halkasındaki C7–N2 ve C9–N2 bağ uzunlukları sırasıyla 1.367 (3) Å ve 1.408(3) Å'dur. Bu bağ uzunlukları çift bağ karakteri taşımaktadır. Yinede tiazol halkasındaki bu bağ uzunlukları litaretürde geçen C–N tek bağ uzunluğundan (1.47 Å) biraz kısa, C=N çift bağ uzunluğundan ise biraz uzundur (1.22 Å).

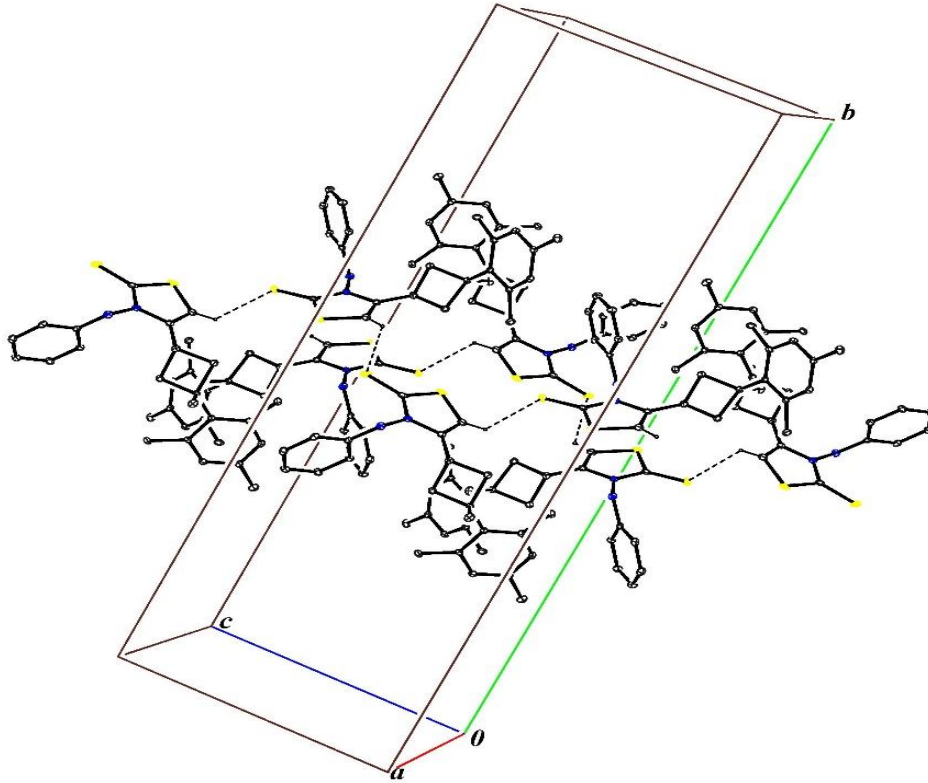
Yapıdaki siklobütan halkası düzlemselliğe yakın şekilde oluşmuştur. C12/C10/C11 düzlemi ile C12/C13/C11 düzlemi arasındaki dihedral açıya bakıldığında 27.28° olduğu görülmüştür. Bu değer literatür değerinden biraz daha büyüktür [22.99 (47)°]. Yinede siklobütan halkasındaki bağ uzunlukları literatür değerleri ile karşılaştırıldığında önemli bir farklılık görülmemiştir.

Kristal yapıda moleküler arası C8—H8···S1 moleküler arası ve hidrojen bağı bulunmaktadır. Bu hidrojen bağlarına ait D—H, H···A, D···A uzunlukları ve D—H···A açısı Çizelge 4.32’de verilmiştir. Kristalinin üç-boyutlu uzaydaki dizilişi Şekil 4.55’de verilmiştir.

Çizelge 4.47. C₂₃H₂₆N₂S₂ (VII) Kristalinin hidrojen bağları (Å, °)

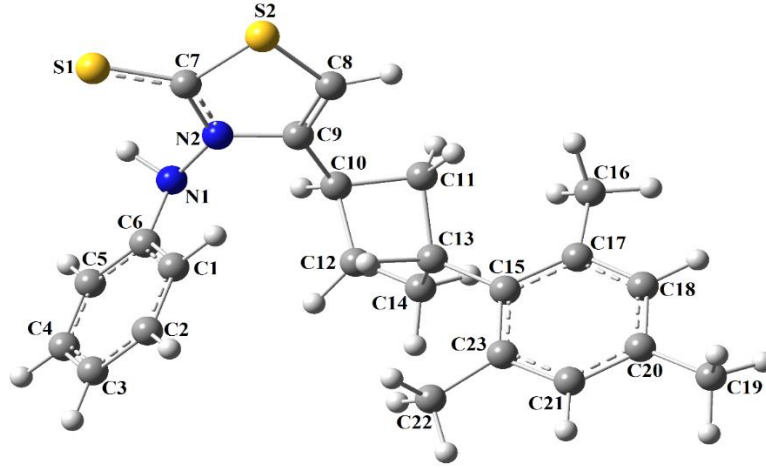
D—H···A	D—H (Å)	H···A (Å)	D···A (Å)	D—H···A (°)
C8—H8···S1 ⁱ	0.93	3.00	3.640 (5)	127

Simetri kodları : (i) $-x+3/2, -y, z-1/2$.



Şekil 4.55. C₂₃H₂₆N₂S₂ (VII) Kristalinin üç-boyutlu uzaydaki istiflenişi

C₂₃H₂₆N₂S₂ (VII) Kristalinin X-ışını moleküler yapısından alınan geometrisi, YFT/B3LYP yöntemi ile 6-311G(d,p) ve 6-311G++(d,p) baz setleri kullanılarak optimize edilmiştir. Geometrik optimizasyon sonucunda elde edilen minimum enerjili geometriler Şekil 4.56’da verilmiştir.



Şekil 4.56. $C_{23}H_{26}N_2S_2$ (VII) Kristalinin 6-311++G(d,p) baz seti ile hesaplanmış minimum enerjili geometrisi

Teorik olarak hesaplanan ve X-ışını kırınımından elde edilen moleküler geometrilerin bir bütün olarak karşılaştırılmasında iki yöntem kullanılır. Bunlardan birincisi, bağ uzunluğu, bağ açısı ve torsiyon açılarının karşılaştırılmasıdır. İkinci yöntem olarak ise, bu moleküler yapıların üst üste bindirilmesidir. Bu yöntemleri uygulamadan önce, teorik hesaplamaların gaz fazındaki yalıtılmış tek bir molekül, deneysel çalışmaların ise katı haldeki kristalde diğer moleküllerle bütün etkileşimlerini dikkate aldığı unutulmamalıdır.

Optimizasyon sonucu elde edilen minimum enerjili geometrilere ait bazı bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları ise X-ışınları kırınımından elde edilen verilerle karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.33’de verilmiştir.

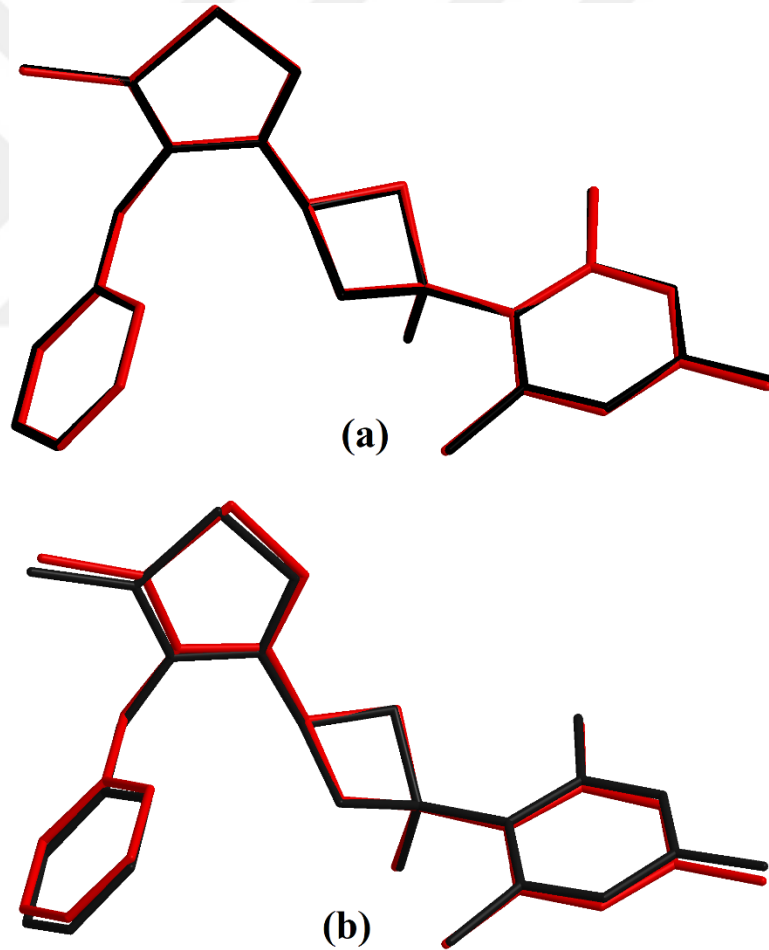
Çizelge 4.48. C₂₃H₂₆N₂S₂ (VII) Kristalinin moleküler geometrisine ait deneysel ve teorik parametreler

Parametreler	Deneysel	Hesaplanan	
		YFT/B3LYP	
		6-311G(d,p)	6-311++G(d,p)
Bağ Uzunlukları (Å)			
N2—C7	1.367 (5)	1.379	1.379
N2—N1	1.394 (4)	1.391	1.392
N2—C9	1.408 (5)	1.408	1.409
S1—C7	1.650 (4)	1.660	1.659
S2—C8	1.722 (4)	1.753	1.753
S2—C7	1.729 (5)	1.758	1.759
C1—C2	1.372 (5)	1.393	1.394
C1—C6	1.376 (5)	1.394	1.394
C3—C4	1.357 (6)	1.394	1.395
C2—C3	1.365 (5)	1.391	1.391
C6—N1	1.415 (4)	1.429	1.429
Bağ Açıları (°)			
C7—N2—N1	120.8 (3)	121.33	121.06
C7—N2—C9	116.7 (3)	117.27	117.23
N1—N2—C9	122.4 (3)	121.07	121.30
C8—S2—C7	92.5 (2)	92.08	92.07
C2—C1—C6	119.6 (4)	119.68	119.71
C5—C6—N1	119.4 (3)	117.23	117.91
N2—C7—S1	126.2 (3)	126.51	126.35
N2—C7—S2	107.5 (3)	107.23	107.26
S1—C7—S2	126.3 (3)	126.20	126.32
C9—C8—S2	112.7 (3)	112.16	112.17
C8—C9—C10	129.2 (4)	128.76	128.72
N2—C9—C10	120.2 (3)	120.08	120.15
Torsiyon Açıları (°)			

Çizelge 4.49. $C_{23}H_{26}N_2S_2$ (VII) Kristalinin moleküler geometrisine ait deneysel ve teorik parametreler (devamı)

C4—C5—C6—N1	177.2 (3)	177.35	177.57
N1—N2—C7—S1	1.3 (5)	0.52	0.92
C9—N2—C7—S1	179.9 (3)	174.15	173.84
N1—N2—C7—S2	-178.05 (2)	-177.06	-176.70
N1—N2—C9—C8	178.02 (2)	-177.09	176.73
N1—N2—C9—C10	-3.1 (5)	-2.10	-2.81

Deneysel ve teorik olarak elde edilen geometrik yapıları bir bütün olarak karşılaştırmada kullanılacak yollardan biriside yapıları üst üste bindirmektir. Şekil 4.57’de X-ışını geometrisi ile hesaplanan geometrilerin örtüşmeleri görülmektedir.



Şekil 4.57. $C_{23}H_{26}N_2S_2$ (VII) Kristali için deneysel elde edilen geometri (siyah) ile B3LYP/6-311G(d,p) (kırmızı) (a) ve B3LYP/6-311G++(d,p) (kırmızı) (b) yöntemleriyle teorik olarak bulunan geometrilerin süperpozisyonu. Hidrojen atomları ihmal edilmiştir. RMSE=0.232 Å (a), RMSE=0.249 Å (b)

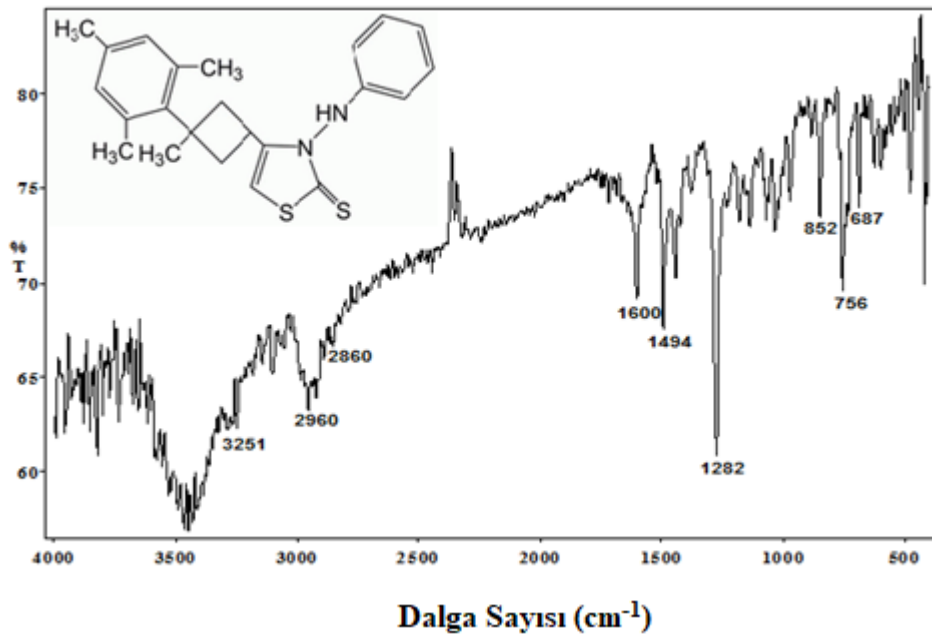
Deneyssel ve teorik olarak elde edilen geometrik yapıların süperpozisyonundan ortaya çıkan RMSE değerleri B3LYP/6-311G(d,p) için 0.232 Å, B3LYP/6-311G++(d,p) için ise 0.249 Å'dur. Buna göre, B3LYP/6-311G(d,p) optimize yapısının B3LYP/6-311++G(d,p) optimize yapısına göre X-ışını moleküler geometrisini daha iyi temsil ettiği görülmektedir.

4.7.2. C₂₃H₂₆N₂S₂ (VII) kristalinin spektroskopik özelliklerinin belirlenmesi

4.7.2.1. C₂₃H₂₆N₂S₂ (VII) kristalinin FT-IR spektroskopisi

Bu kısımda, C₂₃H₂₆N₂S₂ (VII) bileşiğine ait Kırmızı-Altı (Infrared, IR) spektrumları üzerinde deneyssel ve teorik olarak çalışılmıştır. B3LYP/6-311G(d,p) ve B3LYP/6-311G++(d,p) yöntemleri kullanılarak kristalin titreşim frekans ve kipleri teorik olarak hesaplanmış ve deneyssel olarak elde edilen verilerle karşılaştırılması yapılmıştır.

Deneyssel olarak elde edilmiş spektrum Şekil 4.58'de verilmiştir. Yine, deneyssel ve teorik olarak elde edilen bazı titreşim bandları ve önerilen işaretlemeler Çizelge 4.34'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



Şekil 4.58. C₂₃H₂₆N₂S₂ (VII) kristaline ait deneyssel olarak elde edilmiş FT-IR spektrumu

Çizelge 4.50. C₂₃H₂₆N₂S₂ (VII) Kristalinin deneysel ve teorik frekans değerleri

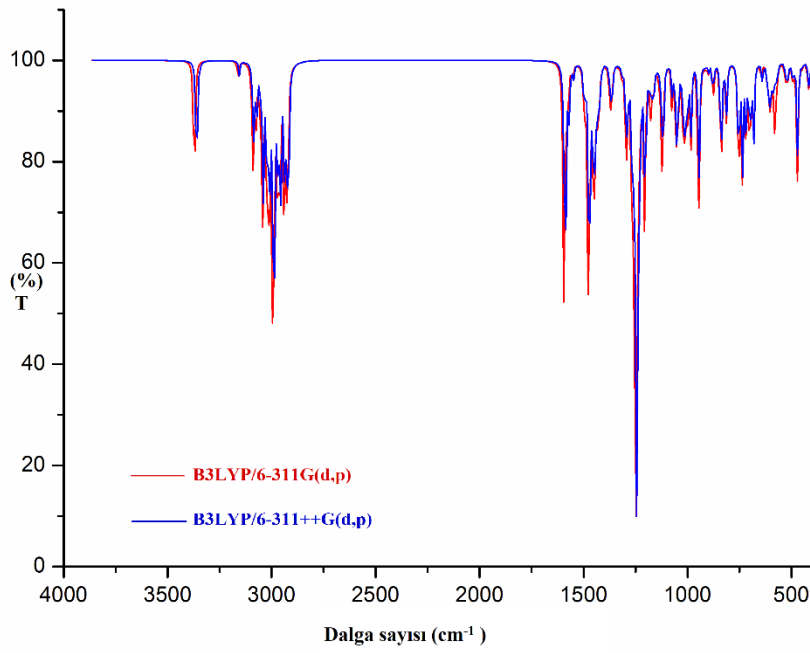
İşaretleme	Deneysel (cm ⁻¹)	Hesaplanan (cm ⁻¹)	
		6-311G(d,p)	6-311++G(d,p)
ν N-H	3251	3371	3296
ν_s C-H	3168	3161	3165
ν_{as} C-H	—	3089	3092
ν_{as} C-H	3065	3075	3075
ν_s C-H	—	3045	3052
ν_{as} C-H	3010	3043	3047
ν_{as} C-H ₂	2960	3028	3022
ν_{as} C-H ₃	2860	3012	3010
ν C=C	1600	1596	1610
ν C=C	1588	1593	1590
ν C=N	1569	1575	1588
ν N-N	1494	1288	1302
ν C-S	1282	1248	1245
ν C-S-C	756	736	748

Titreşim modları: ν : gerilme; ω : sallanma; γ : makaslama; β : düzlem içi bükülme; s: simetrik; as: asimetrik

En yüksek pik olan N-H gerilme titreşim modu deneysel olarak 3251 cm⁻¹' de gözlenmiştir. Bu değer teorik olarak 3371 ve 3296 cm⁻¹ olarak bulunmuştur. C-H₃ ve C-H₂ gerilme titreşimleri 2860 ve 2960 cm⁻¹' de gözlenmiştir. Bu değerler teorik olarak B3LYP/6-311G(d,p) ve B3LYP/6-311G++(d,p) baz setleri ile sırasıyla 3010-3012 cm⁻¹ ve 3028-3022 cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır.

Tizaol halkasında C=N gerime titreşimleri teorik olarak farklı iki baz seti için 1575, 1588 cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Mesitil halkasındaki C=C titreşim modları deneysel olarak 1600 cm⁻¹'de gözlenmiştir.

Teorik olarak B3LYP/6-311G(d,p) ve B3LYP/6-311G++(d,p) yöntemleri ile hesaplanan FT-IR spektrumlarının üst üste çakıştırılmış halleri Şekil 4.59'da verilmiştir.



Şekil 4.59. $C_{23}H_{26}N_2S_2$ (VII) Kristalinin teorik olarak hesaplanan FT-IR titreşim bandları için çakışma grafiği

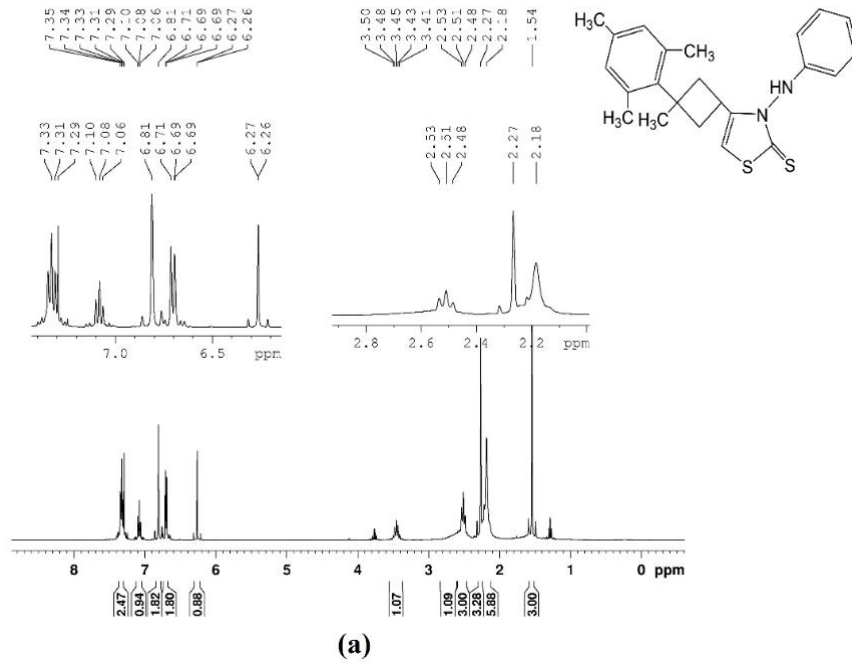
Şekil 4.59’da verilen üstüste binme grafiği incelendiğinde B3LYP/6-311G(d,p) ve B3LYP/6-311G++(d,p) yöntemleri için teorik IR grafiklerinin birbirlerine çok yakın olduğu gözlenmiştir.

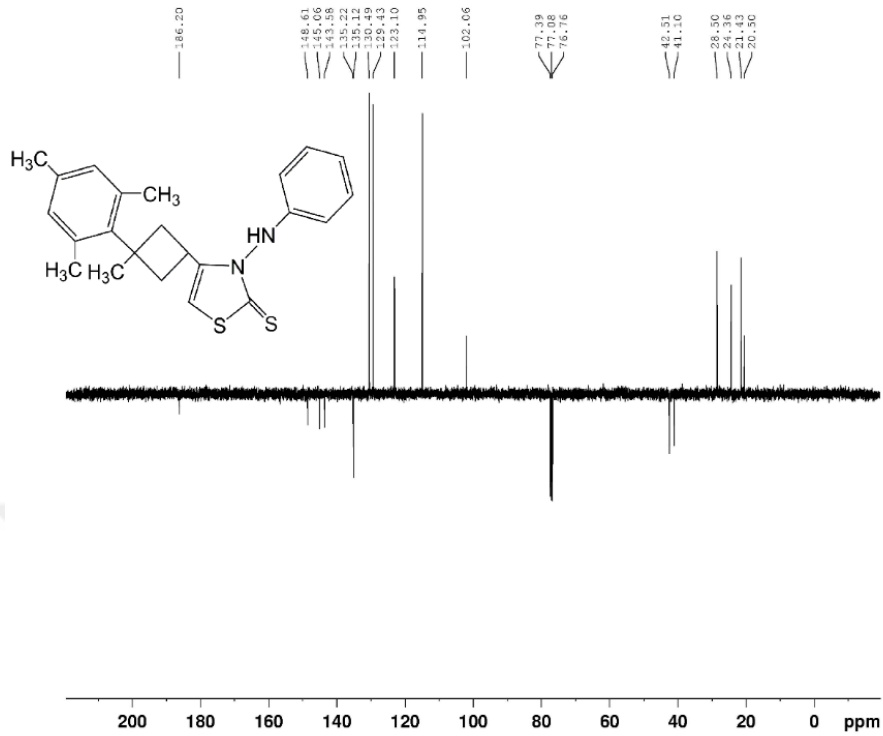
4.7.2.2. $C_{23}H_{26}N_2S_2$ (VII) NMR spektroskopisi

Bu kısımda, $C_{23}H_{26}N_2S_2$ (VII) bileşiğine ait 1H ve ^{13}C Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) spektrumları üzerinde deneysel ve teorik olarak çalışılmıştır. Kaydedilen deneysel 1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları Şekil 4.60’de verilmiştir. B3LYP/6-311G(d,p) ve B3LYP/6-311G++(d,p) yöntemleri kullanılarak bileşiğin kimyasal kaymaları teorik olarak hesaplanmış ve deneysel olarak elde edilen verilerle karşılaştırılması yapılmıştır. Deneysel ve teorik olarak elde edilen kimyasal kayma değerleri Çizelge 4.35’de verilmiştir.

1H kimyasal kayma değerleri aralıklarını teorik olarak 7.65-1.48 ppm B3LYP/6-311G(d,p) ve 7.44-1.54 ppm B3LYP/6-311++G(d,p) için hesaplanmıştır. Bu kayma değerlerine deneysel olarak bakıldığında 7.35-1.54 ppm aralığında olduğu gözlemlenmiştir. Tiazol halkasındaki CH protonunun 6.27 ppm’de olduğunu deneysel gözlemlerle elde edilmiştir. Bu değer teorik olarak ise kullanılan iki farklı baz seti için sırasıyla 6.19 ve 6.27 ppm’dir.

^{13}C kimyasal kayma değerleri aralıkları teorik olarak 202.52-23.23 ppm B3LYP/6-311G(d,p) ve 200.58-22.65 ppm B3LYP/6-311++G(d,p) için hesaplanmıştır. Bu kayma değerlerine deneysel olarak bakıldığında 186.20-20.50 ppm aralığında olduğunu gözlemledik. C7 atomundaki kimyasal kayma değerini teorik olarak farklı iki baz seti için 202.52 ve 200.58 ppm olarak hesaplanmıştır. Bu değer deneysel olarak 186.20 ppm’de gözlenmiştir. Tiazol halkasındaki C8 ve C9 atomları için kimyasal kayma değerleri deneysel olarak sırasıyla 102.06 ve 145.06 ppm, teorik olarak ise sırasıyla 112.43 ve 156.51 ppm 6-311G(d,p) ve 109.45 ve 153.12 ppm 6-311++G(d,p) olduğu hesaplanmıştır.





(b)

Şekil 4.60. $C_{23}H_{26}N_2S_2$ (VII) Kristalinin deneysel NMR (a) 1H ve (b) ^{13}C spektrumları

Çizelge 4.51. $C_{23}H_{26}N_2S_2$ (VII) Kristalinin deneysel ve teorik olarak elde edilmiş kimyasal kayma değerleri

Atom	Deneysel (ppm) ($CDCl_3$)	Hesaplanan (ppm) YFT/B3LYP	
		6-311G(d,p)	6-311G++(d,p)
C1	123.10	117.73	120.11
C2	129.43	135.1	136.33
C3	114.95	127.98	125.17
C4	129.43	135.67	134.66
C5	123.10	121.23	122.48
C6	143.58	154.53	151.23
C7	186.20	202.52	200.58
C8	102.06	112.43	109.45
C9	145.06	156.51	153.12
C10	41.10	33.36	39.22

Çizelge 4.52. C₂₃H₂₆N₂S₂ (VII) Kristalinin deneysel ve teorik olarak elde edilmiş kimyasal kayma değerleri (devamı)

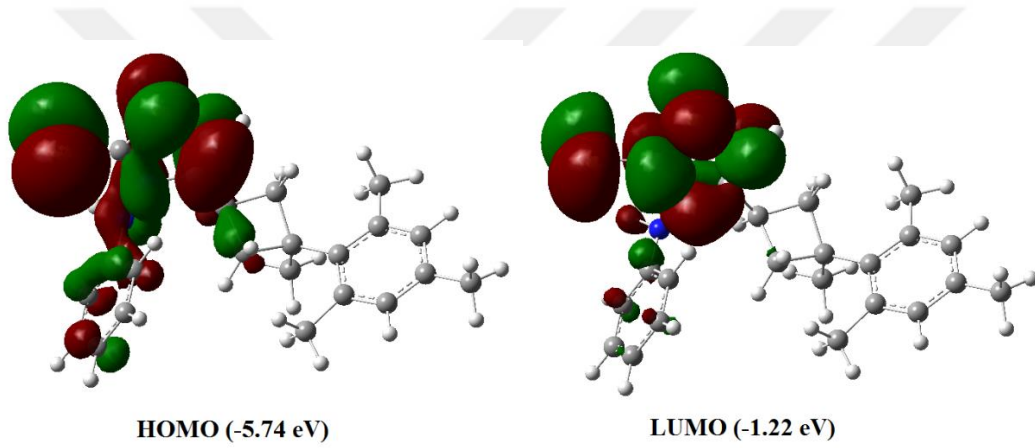
C11	42.51	42.46	43.08
C12	42.51	51.18	46.36
C13	41.10	47.66	42.65
C14	24.36	24.46	25.88
C15	148.61	152.75	151.47
C16	20.50	24.13	22.65
C17	135.22	143.23	142.88
C18	130.49	135.94	135.55
C19	21.43	23.23	22.67
C20	135.12	142.77	140.13
C21	130.49	136.09	135.89
C22	24.36	24.56	25.62
C23	135.22	143.48	138.65
H1	7.06	6.27	6.74
H2	7.10	7.37	7.22
H3	7.31	7.22	7.15
H4	7.35	7.65	7.44
H5	6.81	7.28	7.02
NH	2.62	6.58	6.55
H8	6.27	6.19	6.27
H10	3.45	3.47	3.58
H11*	2.48	2.46	2.56
H12*	2.53	2.03	2.35
H14*	1.54	1.48	1.54
H16*	2.18	2.22	2.41
H18	6.69	7.03	7.01
H19*	2.18	2.22	2.19
H21	6.71	6.97	6.77
H22*	2.18	1.93	1.98

*Ortalama

4.7.3. C₂₃H₂₆N₂S₂ (VII) Kristalinin Teorik Özellikleri

C₂₃H₂₆N₂S₂ (VII) Bileşiğinin 6-311++G(d,p) baz seti kullanılarak teorik olarak moleküle ait sınır orbitalleri (HOMO ve LUMO), moleküler elektrostatik potansiyel haritaları bulunmuştur. Moleküler orbitaller, elektriksel ve optiksel özelliklerde önemli rol oynadıkları gibi kimyasal reaksiyonlarda ve UV-Vis spektroskopisinde de önemli rol alırlar (Fleming, 1977).

C₂₃H₂₆N₂S₂ (VII) Bileşiği için en yüksek enerjili işgal edilmiş moleküler orbital (HOMO) ve en düşük enerjili işgal edilmemiş moleküler orbital (LUMO) görünüşleri Şekil 4.61’de gösterilmiştir.

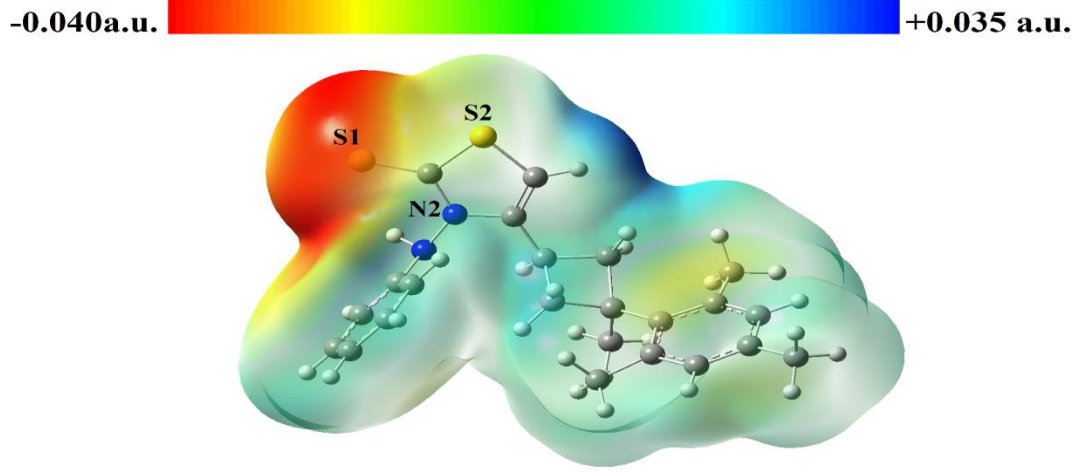


Şekil 4.61. C₂₃H₂₆N₂S₂ (VII) Kristalinin B3LYP/6-311++G(d,p) baz seti için HOMO, LUMO görünüşleri

HOMO ve LUMO enerji değerleri sırasıyla B3LYP/6-311++G(d,p) düzeyi için -5.74 eV ve -1.22 eV olarak hesaplanmıştır. HOMO elektron verme kabiliyetini, LUMO ise elektron alma kabiliyetini temsil eder. HOMO-LUMO arasındaki enerji farkı molekülün elektriksel taşıma özelliklerini belirlemede kullanılır. Burada HOMO-LUMO arasındaki enerji farkı 4.52 eV olarak bulunmuştur.

C₂₃H₂₆N₂S₂ (VII) Kristalinin moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritaları Şekil 4.62’de verilmiştir. Elektronik yoğunlukla ilgili olan moleküler elektrostatik potansiyel molekülün elektrofil ve nükleofil bölümlerini belirlemede olduğu kadar molekülün yaptığı hidrojen bağı etkileşimlerini belirlemede çok kullanışlıdır (Fleming, 1977). Elektrostatik potansiyel enerji V(r) önemli bir fiziksel özellik olması nedeniyle deneysel olarak kırınım veya hesaplamalı yöntemlerle belirlenebilir

(Politzer & Truhlar, 2013). Bu yerleşim bileşiğin kristal yapısında bulunan olası moleküller arası hidrojen bağına doğrulayacak şekilde S1 atomunun bu hidrojen bağlarında alıcı olarak rol oynayabileceğini desteklemektedir.

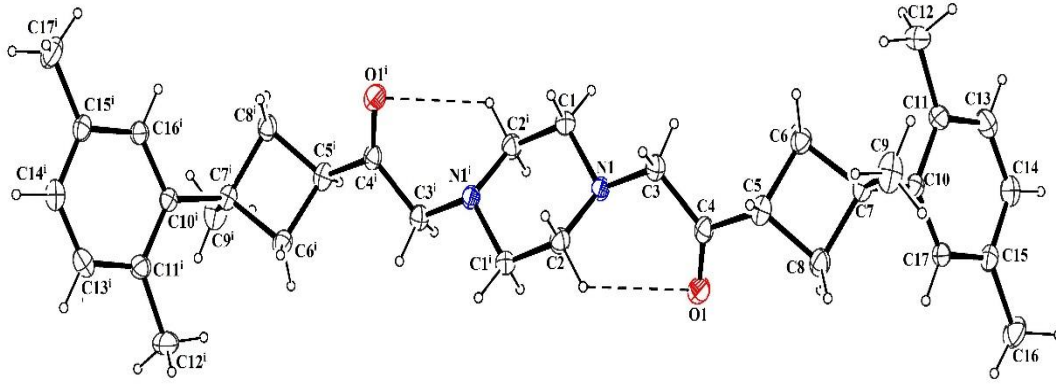


Şekil 4.62. $C_{23}H_{26}N_2S_2$ (VII) Kristalinin B3LYP/6-311++G(d,p) baz seti için MEP haritası

4.8. $C_{34}H_{46}N_2O_2$ (VIII) Kristalinin Moleküler ve Spektroskopik Özelliklerinin Deneysel ve Teorik Olarak Belirlenmesi

4.8.1. $C_{34}H_{46}N_2O_2$ (VIII) Kristalinin moleküler yapısının deneysel ve teorik belirlenmesi

$C_{34}H_{46}N_2O_2$ (VIII) Kristalinin moleküler yapısını gösteren çizim Şekil 4.63’de verilmiştir. Kristal monoklinik yapıda olup uzay grubu $P2_1/c$ ’dir ve birim hücrede molekül sayısı (Z) ikidir. Kristalin veri toplama ve arıtımı sürecindeki ayrıntılar Çizelge 4.36’da verilmiştir.



Şekil 4.63. $C_{34}H_{46}N_2O_2$ (VIII) Molekülüne ait ORTEP-3 gösterimi

Kristalde siklobütan, mesitil, piperazin halkaları ve karboksil grubu vardır. Molekül piperazin halkasının tam orta noktasında özel bir simetri merkezine sahiptir.

Çizelge 4.53. $C_{34}H_{46}N_2O_2$ (VIII) Kristaline ait detaylı parametreler

CCDC Numarası	1487758
Renk	Renksiz
Kimyasal Formül	$C_{34}H_{46}N_2O_2$
Formül Ağırlığı	514.73
Sıcaklık (K)	296
Dalgaboyu (Å)	0.71073 Mo-K α
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay grubu	$P2_1/c$
Birim hücre parametreleri	
a, b, c (Å)	21.5595 (15), 6.7511 (6), 10.3877 (7)
α, β, γ (°)	90, 94.400 (6), 90
Hacim (Å ³)	1507.5 (2)
Z	2
D_{hes} (g/cm ³)	1.134
μ (mm ⁻¹)	0.07
$F(000)$	560
Kristal boyutları (mm ³)	$0.78 \times 0.31 \times 0.07$
Difraktometre/Ölçüm metodu	STOE IPDS 2/ ω scan
Dizin aralıkları	$-27 \leq h \leq 27, -8 \leq k \leq 8, -13 \leq l \leq 13$
θ veri toplama aralığı (°)	$2.8 \leq \theta \leq 27.4$

Çizelge 4.54. C₃₄H₄₆N₂O₂ (VIII) Kristaline ait detaylı parametreler (devamı)

Toplanan yansımalar	13347
Bağımsız yansıma	3372
R_{int}, wR	0.112, 0.155
GOOF= S	0.97
$\Delta\rho_{\text{mak}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ (e/Å ³)	0.16, -0.14

Piperazin halkasındaki C1–N1 ve C2–N2 bağ uzunlukları sırasıyla 1.446 Å ve 1.463 Å olarak deneysel çalışmalarda gözlenmiştir. Bu uzunluklar iki farklı baz seti için sırasıyla 1.463 Å, 1.464 Å ve 1.464 Å olarak hesaplanmıştır. Yapıdaki C=O bağ uzunluğu 1.214 Å değerinde de önemli bir kayma görülmemiştir.

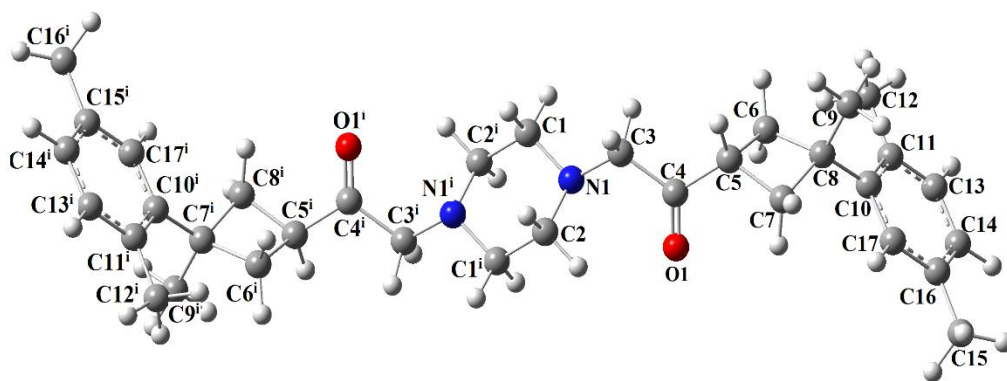
Yapıdaki siklobütan halkası düzlemselliğe yakın şekilde oluşmuştur. C6/C15/C8 düzlemi ile C6/C7/C8 düzlemi arasındaki diedral açıya bakıldığında 25.30° olduğu görülmüştür. Bu değer literatür değerinden biraz daha büyüktür [22.99 (47)°]. Yinede siklobütan halkasındaki bağ uzunlukları literatür değerleri ile karşılaştırıldığında önemli bir farklılık görülmemiştir.

Kristal yapıda moleküler arası C2—H2B···O1 moleküler içi Bu hidrojen bağına ait D—H, H···A, D···A uzunlukları ve D—H···A açısı Çizelge 4.37’de verilmiştir.

Çizelge 4.55. C₃₄H₄₆N₂O₂ (VIII) Kristalinin hidrojen bağları (Å, °)

D—H···A	D—H (Å)	H···A (Å)	D···A (Å)	D—H···A (°)
C2—H2B···O1	0.97	2.59	3.145 (4)	117

C₃₄H₄₆N₂O₂ (VII) Kristalinin X-ışını moleküler yapısından alınan geometrisi, YFT/B3LYP yöntemi ile 6-311G(d,p) ve 6-311G++(d,p) baz setleri kullanılarak optimize edilmiştir. Geometrik optimizasyon sonucunda elde edilen minimum enerjili geometriler Şekil 4.64’de verilmiştir.



Şekil 4.64. $C_{34}H_{46}N_2O_2$ (VIII) Kristalinin 6-311++G(d,p) baz seti ile hesaplanmış minimumenerjili geometrisi

Teorik olarak hesaplanan ve X-ışını kırınımından elde edilen moleküler geometrilerin bir bütün olarak karşılaştırılmasında iki yöntem kullanılır. Bunlardan birincisi, bağ uzunluğu, bağ açısı ve torsiyon açılarının karşılaştırılmasıdır. İkinci yöntem olarak ise, bu moleküler yapıların üst üste bindirilmesidir. Bu yöntemleri uygulamadan önce, teorik hesaplamaların gaz fazındaki yalıtılmış tek bir molekülü, deneysel çalışmaların ise katı haldeki kristalde diğer moleküllerle bütün etkileşimlerini dikkate aldığı unutulmamalıdır.

Optimizasyon sonucu elde edilen minimum enerjili geometrilere ait bazı bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları ise X-ışınları kırınımından elde edilen verilerle karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.38’de verilmiştir.

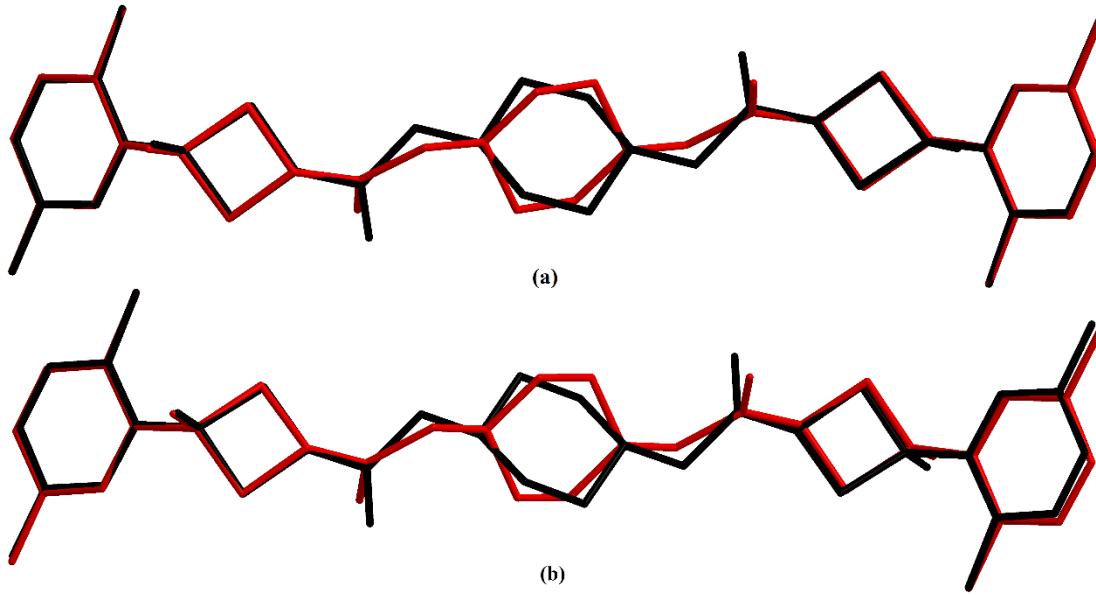
Çizelge 4.56. $C_{34}H_{46}N_2O_2$ (VIII) Kristalinin moleküler geometrisine ait deneysel ve teorik parametreler

Parametreler	Deneysel	Hesaplanan	
		YFT/B3LYP	
		6-311G(d,p)	6-311++G(d,p)
Bağ Uzunlukları (Å)			
N1—C1	1.446 (3)	1.463	1.464
N1—C3	1.451 (3)	1.445	1.445
N1—C2	1.461 (3)	1.464	1.464
O1—C4	1.214 (3)	1.210	1.211
C4—C5	1.495 (4)	1.516	1.516
C5—C8	1.534 (4)	1.543	1.543

Çizelge 4.57. C₃₄H₄₆N₂O₂ (VIII) Kristalinin moleküler geometrisine ait deneysel ve teorik parametreler (devamı)

C5—C6	1.538 (4)	1.564	1.564
C7—C10	1.516 (4)	1.523	1.523
C7—C9	1.533 (4)	1.539	1.540
C7—C8	1.559 (4)	1.565	1.564
C10—C17	1.385 (4)	1.398	1.399
C10—C11	1.402 (4)	1.411	1.409
C11—C13	1.393 (4)	1.397	1.395
C11—C12	1.512 (4)	1.513	1.512
C15—C17	1.394 (4)	1.397	1.395
C15—C16	1.504 (4)	1.510	1.510
Bağ Açıları (°)			
C1—N1—C3	111.7 (2)	112.27	112.85
C1—N1—C2	108.9 (2)	110.32	109.47
C3—N1—C2	111.6 (2)	113.27	115.29
O1—C4—C5	122.3 (3)	121.98	121.82
O1—C4—C3	122.4 (3)	123.21	123.25
C5—C4—C3	115.3 (3)	114.78	115.63
C4—C5—C8	118.2 (2)	73.71	72.96
C4—C5—C6	117.8 (2)	115.00	116.47
C8—C5—C6	88.7 (2)	88.28	89.42
Torsiyon Açıları (°)			
N1—C3—C4—O1	5.5 (4)	-10.82	-11.22
N1—C3—C4—C5	-176.5 (2)	167.57	169.63
O1—C4—C5—C8	12.5 (4)	-16.42	-17.44
C3—C4—C5—C8	-165.5 (3)	165.15	165.26

Deneysel ve teorik olarak elde edilen geometrik yapıları bir bütün olarak karşılaştırmada kullanılacak yollardan birisi de yapıları üst üste bindirmektir. Şekil 4.65’de X-ışını geometrisi ile hesaplanan geometrilerin örtüşmeleri görülmektedir.



Şekil 4.65. $C_{34}H_{46}N_2O_2$ (VIII) Kristali için deneysel elde edilen geometri (siyah) ile B3LYP/6-311G(d,p) (kırmızı) (a) ve B3LYP/6-311G++(d,p) (kırmızı) (b) yöntemleriyle teorik olarak bulunan geometrilerin süperpozisyonu. Hidrojen atomları ihmal edilmiştir. RMSE=0.911 Å (a), RMSE=0.918 Å (b)

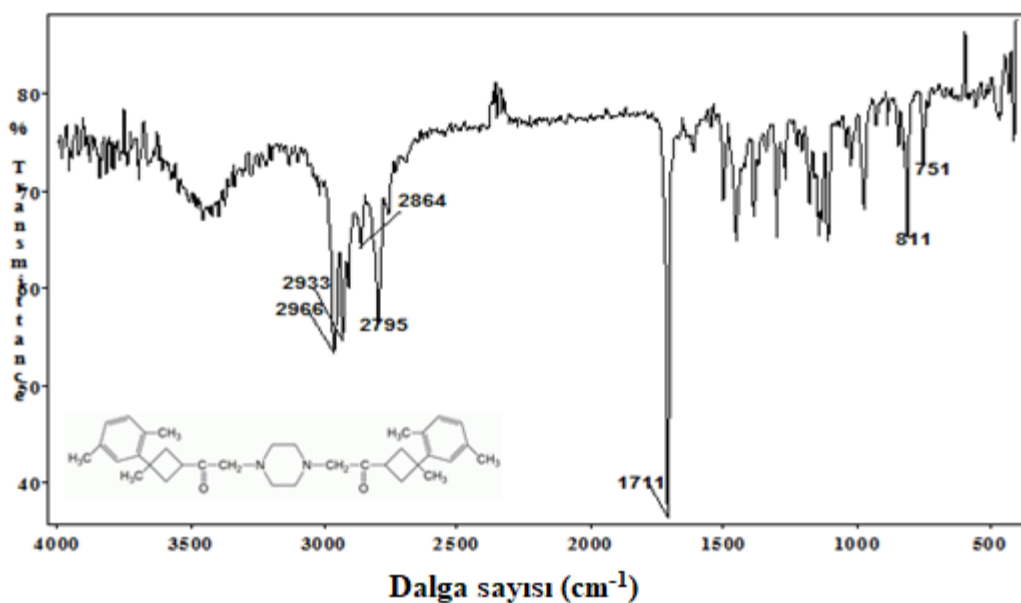
Deneysel ve teorik olarak elde edilen geometrik yapıların süperpozisyonundan ortaya çıkan RMSE değerleri B3LYP/6-311G(d,p) için 0.911 Å, B3LYP/6-311G++(d,p) için ise 0.918 Å'dur. Buna göre, B3LYP/6-311G(d,p) optimize yapısının B3LYP/6-311++G(d,p) optimize yapısına göre X-ışını moleküler geometrisini daha iyi temsil ettiği görülmektedir.

4.8.2. $C_{34}H_{46}N_2O_2$ (VIII) kristalinin spektroskopik özelliklerinin belirlenmesi

4.8.2.1. $C_{34}H_{46}N_2O_2$ (VIII) kristalinin FT-IR spektroskopisi

Bu kısımda, $C_{34}H_{46}N_2O_2$ (VIII) bileşiğine ait Kırmızı-altı (Infrared, IR) spektrumları üzerinde deneysel ve teorik olarak çalışılmıştır. B3LYP/6-311G(d,p) ve B3LYP/6-311G++(d,p) yöntemleri kullanılarak kristalin titreşim frekans ve kipleri teorik olarak belirlenmeye çalışılmış ve deneysel olarak elde edilen verilerle karşılaştırılması yapılmıştır.

Deneysel olarak elde edilmiş spektrum Şekil 4.66'da verilmiştir. Yine, deneysel ve teorik olarak elde edilen bazı titreşim bantları ve önerilen işaretlemeler Çizelge 4.39'da karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



Şekil 4.66. $C_{34}H_{46}N_2O_2$ (VIII) Kristaline ait deneysel olarak elde edilmiş FT-IR spektrumu

Piperazin halkasındaki C-H₂ gerilme titreşimi deneysel olarak 3010 cm⁻¹'de civarlarında gözlenmiştir. Bu gerilme titreşim frekansı teorik olarak ayrı iki baz seti için sırasıyla 3017-3016 cm⁻¹ ve 3020-3015 cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.58. $C_{34}H_{46}N_2O_2$ (VIII) Kristalinin deneysel ve teorik frekans değerleri

İşaretleme	Deneysel (cm ⁻¹)	Hesaplanan (cm ⁻¹)	
		6-311G(d,p)	6-311++G(d,p)
ν_s C-H	3100	3065	3062
ν_{as} C-H	3050	3046	3053
ν_s C-H ₂	-	3017	3020
ν_{as} C-H ₂	3010	3016	3015
ν_{as} C-H ₂	2966	3010	3009
ν_{as} C-H ₃	2933	2999	3001
ν_s C-H ₂	2795	2763	2760
ν C=O	1711	1732	1735
ν C=C	1610	1558	1551
ν C-N	1120	1165	1159
ν C-C	1006	1006	1010

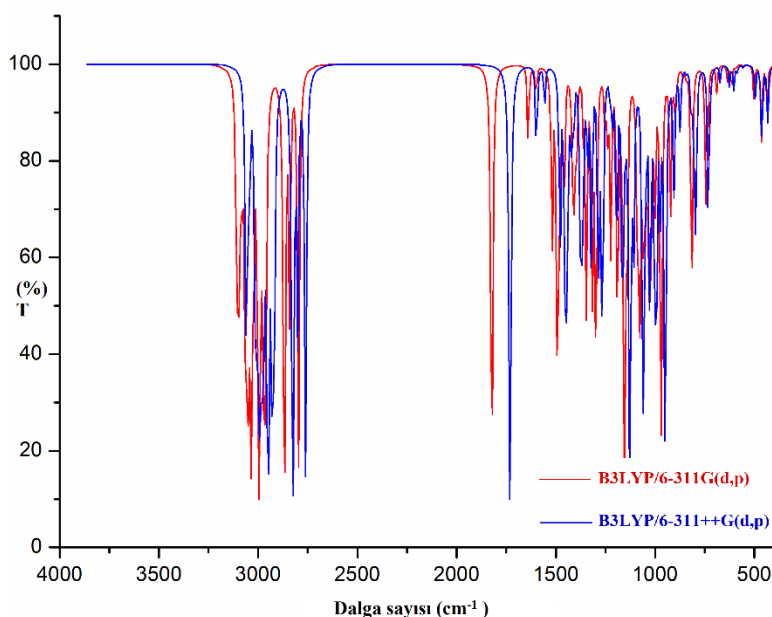
Çizelge 4.59. C₃₄H₄₆N₂O₂ (VIII) Kristalinin deneysel ve teorik frekans değerleri (devamı)

Θ	811	794	801
Titreşim modları: ν : gerilme; ω : sallanma; γ : makaslama; β : düzlem içi bükülme; s: simetrik; as: asimetrik			

Yine piperazin halkasındaki C-N gerilme titreşim değeri deneysel olarak 1120 cm⁻¹ olarak görülmüş, teorik olarak ise farklı iki baz seti için 1165, 1159 cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır.

Molekül için aromatik C-H titreşim modları 3100-3050 cm⁻¹ aralığında olarak gözlenmiştir. C-H₂ ve C-H₃ asimetrik ve simetrik titreşim modları sırasıyla 2795-3010 cm⁻¹ ve 2933 cm⁻¹ aralıklarında deneysel olarak gözlenmiş, bu değerler teorik olarak sırasıyla 3010-3017 cm⁻¹ ve 2999-3001 cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Yapıdaki C=O gerilme titreşimi 1711 cm⁻¹'de kuvvetli bir pik olarak gözlenmiş hesaplama metodlarıyla ise bu değer 1732 ve 1735 olarak hesaplanmıştır. 1610 cm⁻¹ titreşim modları yapıdaki C=C çift bağ gerilme titreşimlerine karşılık gelmekte olup bu değerler teorik olarak 1558 cm⁻¹ ve 1551 cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır.

Teorik olarak B3LYP/6-311G(d,p) ve B3LYP/6-311G++(d,p) yöntemleri ile hesaplanan FT-IR spekturumlarının üst üste çakıştırılmış halleri Şekil 4.67'de verilmiştir.

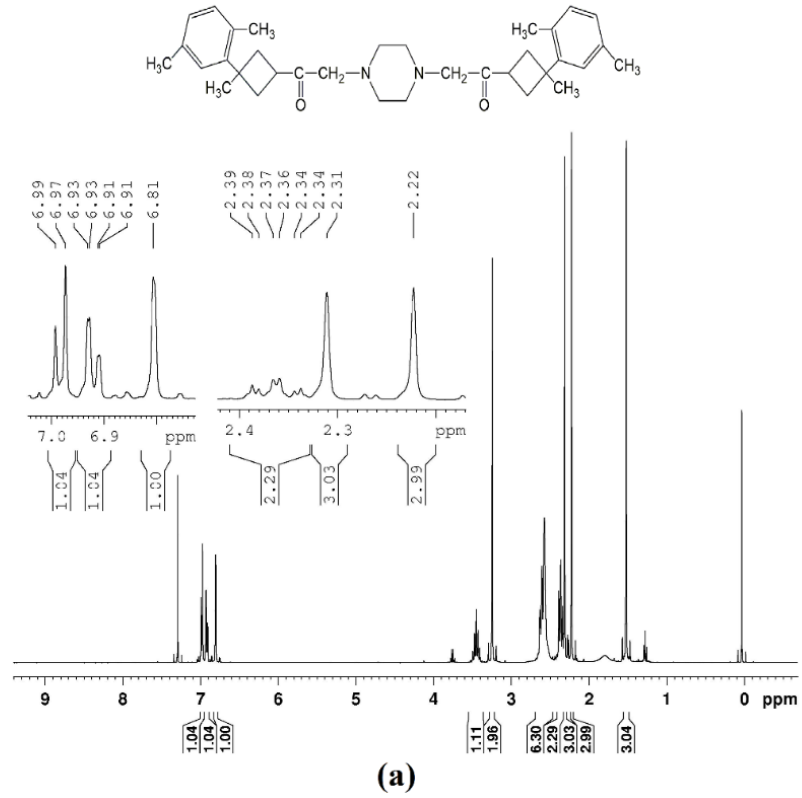


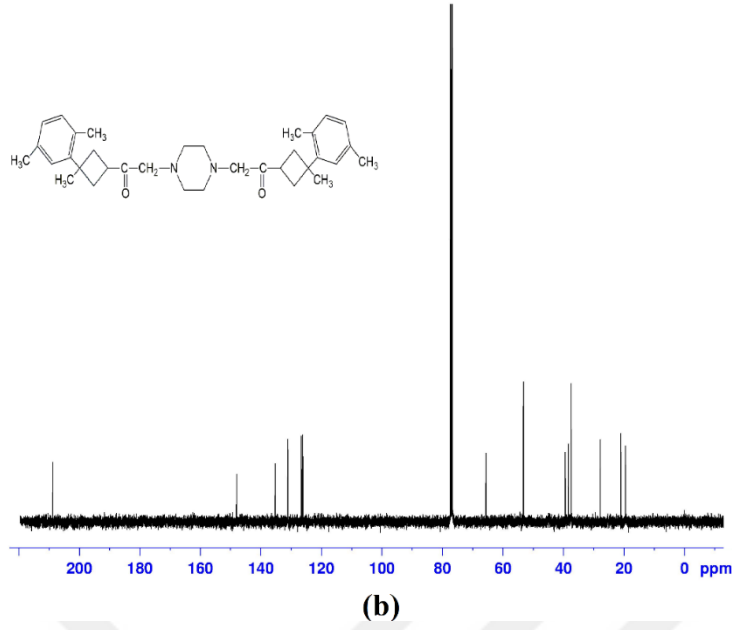
Şekil 4.67. C₃₄H₄₆N₂O₂ (VIII) Kristalinin teorik olarak hesaplanan FT-IR titreşim bandları için çakışma grafiği

Şekil 4.67’de verilen üstüste binme grafiği incelendiğinde B3LYP/6-311G(d,p) ve B3LYP/6-311G++(d,p) yöntemleri için teorik IR grafiklerinin birbirlerine çok yakın olduğu gözlenmiştir.

4.8.2.2. C₃₄H₄₆N₂O₂ (VIII) NMR spektroskopisi

Bu kısımda, C₃₄H₄₆N₂O₂ (VIII) bileşiğine ait ¹H ve ¹³C Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) spektrumları üzerinde deneysel ve teorik olarak çalışılmıştır. B3LYP/6-311G(d,p) ve B3LYP/6-311G++(d,p) yöntemleri kullanılarak bileşiğin kimyasal kaymaları teorik olarak hesaplanmış ve deneysel olarak elde edilen verilerle karşılaştırılması yapılmıştır. Deneysel ve teorik olarak elde edilen kimyasal kayma değerleri Çizelge 4.40’da verilmiştir.





Şekil 4.68. $C_{34}H_{46}N_2O_2$ (VIII) Kristalinin deneysel NMR (a) 1H ve (b) ^{13}C spektrumları

Çizelge 4.60. $C_{34}H_{46}N_2O_2$ (VIII) Kristalinin deneysel ve teorik olarak elde edilmiş kimyasal kayma değerleri

Atom	Deneysel (ppm) ($CDCl_3$)	Hesaplanan (ppm) YFT/B3LYP	
		6-311G(d,p)	6-311G++(d,p)
C1	53.23	58	56.23
C2	53.23	56.24	55.36
C3	65.60	69.08	64.03
C4	208.82	216.57	215.69
C5	39.42	41.11	42.15
C6	38.35	45.04	45.22
C7	37.45	45.44	45.39
C8	27.86	35.91	34.42
C9	27.86	30.18	31.17
C10	148.09	156.69	155.97
C11	131.22	139.30	138.47
C12	19.50	23.09	22.41
C13	131.13	137.12	136.69
C14	126.64	132.72	133.75
C15	135.28	143.42	141.40
C16	21.04	23.37	22.69
C17	126.64	131.79	130.55

Çizelge 4.61. C₃₄H₄₆N₂O₂ (VIII) Kristalinin deneysel ve teorik olarak elde edilmiş kimyasal kayma değerleri (devamı)

H1*	2.57	2.45	2.44
H2*	2.63	2.71	2.72
H3*	3.24	3.22	3.20
H5	3.43	3.24	3.25
H6*	2.34	2.30	2.31
H8*	2.39	2.44	2.40
H9*	1.52	1.42	1.45
H12*	2.22	2.18	2.21
H13	6.81	7.17	7.12
H14	6.92	7.12	7.06
H16*	2.31	2.33	2.31
H17	6.98	7.08	7.02

*Ortalama

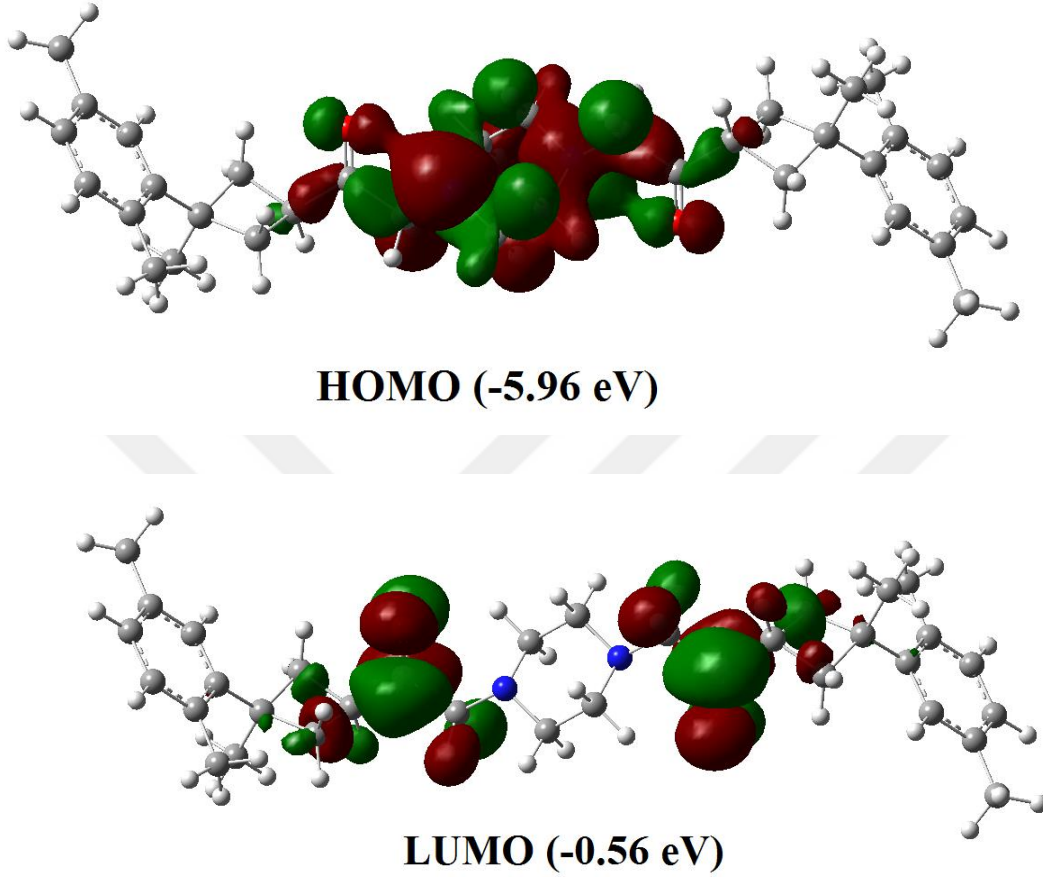
¹H kimyasal kayma değerleri aralıklarını teorik olarak 7.17-1.42 ppm B3LYP/6-311G(d,p) ve 7.12-1.45 ppm B3LYP/6-311++G(d,p) için hesaplanmıştır. Bu kayma değerlerine deneysel olarak bakıldığında 6.98-1.52 ppm aralığında olduğu gözlemlenmiştir. Piperazin halkasındaki CH₂ protonları değerleri deneysel olarak 2.57-2.63ppm olarak gözlenmiştir. Bu değer teorik olarak hesaplandığında farklı iki baz seti için sırasıyla 2.45-2.71 ppm ve 2.44-2.72 ppm olarak bulunmuştur. Siklobütan halkasındaki CH₂ sinyalleri ise 2.34-2.39 ppm aralığında gözlenmiştir.

¹³C spekturumunda karbonil grubundaki C4 atomuna ait sinyal 208.82 ppm’de gözlenmiştir. Bu değer teorik olarak farklı iki baz seti için 216.57 ppm ve 215.69 ppm olarak hesapmıştır. Alifatik CH₂ grubundaki karbon atomları için (C6, C7) gözlenen sinyaller sırasıyla 38.35 ve 37.45 ppm dir. Detaylar Çizelge 4.40’ da verilmiştir

4.8.3. C₃₄H₄₆N₂O₂ (VIII) kristalinin teorik özellikleri

C₃₄H₄₆N₂O₂ (VIII) Bileşiğinin 6-311++G(d,p) baz seti kullanılarak teorik olarak moleküle ait sınır orbitalleri (HOMO ve LUMO), moleküler elektrostatik potansiyel haritaları bulunmuştur. Moleküler orbitaller, elektriksel ve optiksel özelliklerde önemli rol oynadıkları gibi kimyasal reaksiyonlarda ve UV-Vis spektroskopisinde de önemli rol alırlar (Fleming, 1977).

$C_{34}H_{46}N_2O_2$ (VIII) Bileşiğı için en yüksek enerjili işgal edilmiş molekül orbital (HOMO) ve en düşük enerjili işgal edilmemiş molekül orbital (LUMO) görünümüleri Şekil 4.69’da gösterilmiştir.

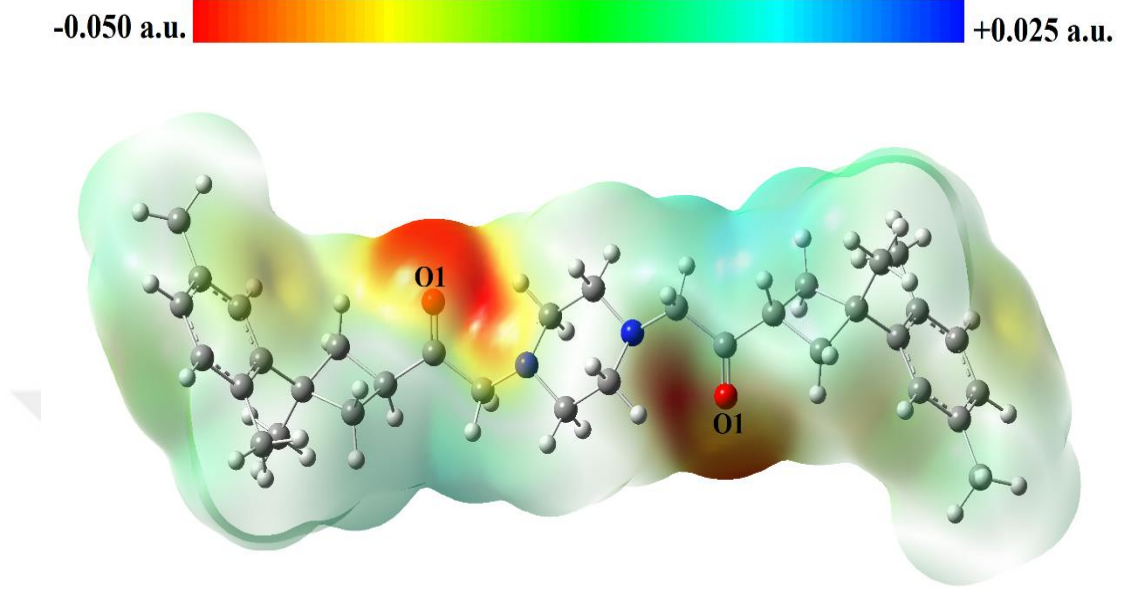


Şekil 4.69. $C_{34}H_{46}N_2O_2$ (VIII) Kristalinin B3LYP/6-311++G(d,p) baz seti için HOMO, LUMO görünümüleri

HOMO ve LUMO enerji değerleri sırasıyla B3LYP/6-311++G(d, p) düzeyi için -5.96 eV ve -0.56 eV olarak hesaplanmıştır. HOMO elektron verme kabiliyetini, LUMO ise elektron alma kabiliyetini temsil eder. HOMO-LUMO arasındaki enerji farkı molekülün elektriksel taşıma özelliklerini belirlemede kullanılır. Burada HOMO-LUMO arasındaki enerji farkı 5.40 eV olarak bulunmuştur.

$C_{34}H_{46}N_2O_2$ (VIII) Kristalinin molekül elektrostatik potansiyel haritaları Şekil 4.70’de verilmiştir. Elektronik yoğunlukla ilgili olan molekül elektrostatik potansiyel molekülün elektrofil ve nükleofil bölümlerini belirlemede olduğu kadar molekülün yaptığı hidrojen bağı etkileşimlerini belirlemede çok kullanışlıdır (Fleming, 1977). Elektrostatik potansiyel enerji $V(r)$ önemli bir fiziksel özellik olması nedeniyle deneysel olarak kırınım veya hesaplamalı yöntemlerle belirlenebilir

(Poltzer & Truhlar, 2013). Bu yerleşim bileşiğin kristal yapısında bulunan olası moleküller arası hidrojen bağıni doğrulayacak şekilde O1 atomunun bu hidrojen bağlarında alıcı olarak rol oynayabileceğini desteklemektedir.



Şekil 4.70. $C_{34}H_{46}N_2O_2$ (VIII) Kristalinin B3LYP/6-311++G(d,p) baz seti için MEP haritası



5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tezde, dört adet pirimidin ve dört adet siklobütan grupları içeren toplam sekiz adet kristal deneysel, teorik ve spektroskopik (FT-IR ve NMR) olarak incelenmiş ve sunulmuştur.

Kristallerden siklobütan türevleri olanlar Fırat Üniversitesi Kimya Laboratuvarında, pirimidin türevleri içeren kristaller Erciyes Üniversitesi Kimya Laboratuvarında sentezlenmiştir. Sentezlenen kristallerin X-ışını kırınımı dataları Ondokuz Mayıs Üniversitesi X-ışını Laboratuvarında toplanmıştır. Toplanan datalar kişisel bilgisayarda gerekli programlar vasıtasıyla çözülmüştür. Kristallerin deneysel FT-IR ve NMR spektrumları sentezlendiği laboratuvarlarda çekilmiştir. X-ışını yapısı aydınlatılan kristallerin hesaplama programı vasıtasıyla teorik olarak moleküler yapısı incelenmiştir. Benzer şekilde teorik olarak FT-IR ve NMR spektroskopik spektrumları bulunmuştur. Ayrıca HOMO-LUMO ve moleküler elektrostatik potansiyel haritaları teorik olarak gösterilmiştir.

Dört adet siklobütan ve dört adet pirimidin içeren bileşiklerin deneysel ve teorik yapısı incelendiğinde literatürde çalışılan diğer yapılarla kıyaslandığında benzer özellikler taşıdığı görülmektedir. Bu sekiz kristalin deneysel ve teorik yapılarına bakıldığında, teorik yapının deneyseli doğruladığı görülmüştür. Teorik ve deneysel yapı arasındaki küçük farklılıkların, teorik yapının yalıtılmış şekilde gaz fazda tek molekül üzerinde çalışıldığından kaynaklandığı unutulmamalıdır. X-ışını deneysel yapısı çeşitli etkileşmelerle (hidrojen bağları vb.) birbirine bağlandığı için teorik yapıyla bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açılarında küçük değişimler açık bir şekilde görülmektedir. Teorik hesaplamada kullanılan 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) baz setleri sonuçlarında da ufak farklılıklar görülmüştür. İki farklı baz setinden bazı moleküller için 6-311G(d,p)'nin bazı moleküller için ise 6-311++G(d,p)'nin daha iyi sonuç verdiğini söyleyebiliriz.

Tezde çalışılan sekiz adet molekülün spektroskopik (FT-IR ve NMR) özelliklerine bakıldığında literatürdeki çalışmalarla paralel olduğu görülmüştür. Deneysel ve teorik FT-IR değerleri ufak farklılıklarla birbirlerine yakın olduğu gözlenmiştir. Farklılıklar molekülde oluşan kimyasal bağlar nedeniyledir. Teorik yapının yalıtılmış gaz fazda hesaplatıldığı unutulmamalıdır. Benzer şekilde iki farklı

baz seti ile hesaplamalarda bazı moleküller için 6-311G(d,p)'nin bazı için ise 6-311++G(d,p)'nin daha iyi sonuç verdiğini söyleyebiliriz.

Aynı sonuçları NMR spekturumları içinde söylemek mümkündür. Kimyasal kayma değerleri çizelgeleri incelendiğinde sonuçların çok farklı olmadığı görülmektedir. Kimyasal kayma değerleri literatür değerleri ile örtüşmektedir. Teorik hesaplama ile deneysel değerler arasında farklar vardır bunun nedeni teorik çalışmanın yalıtılmış gaz fazında yapılmasıdır. Moleküllerde oluşan hidrojen bağları bazı atomlarda NMR değerlerinin farklılaşmasına neden olmuştur.

Sekiz molekül için 6-311++G(d,p) baz seti kullanılarak HOMO-LUMO ve moleküler elektrostatik potansiyel haritaları hesaplatılmıştır. Moleküller için HOMO-LUMO düzeyleri arasındaki enerji farkı, moleküllerin kararlı yapılar olduklarını göstermektedir. MEP haritalarında kırmızı ile görünen bölgelerin elektron yoğunluğunun az olduğu (elektron alıcı), mavi ile görünen bölgelerin ise elektron yoğunluğunun fazla olduğu (elektron verici) bölgeleri gösterdiği bilinmektedir. Tezdeki moleküller için moleküler elektrostatik potansiyel haritaları incelendiğinde bu haritaların moleküllerin sahip olduğu molekül içi ve molekül arası hidrojen bağlarını doğrular nitelikte olduğu görülmektedir.

Tezde kullanılan sekiz molekül için bundan sonraki çalışmalarda, UV-Vis spektrumları, yarı deneysel yöntemlerle teorik çalışmaları, Raman spekturumları, termodinamik özellikleri, optiksel özellikleri, farklı çözücü içerisindeki davranışları ve diğer teorik hesaplama yöntemleriyle araştırılmaları yapılabilir.

KAYNAKLAR

- Allen, F. H., Kennard, O., Watson, D. G., Brammer, L., Orpen, A. G. ve Taylor, R. 1987. Tables of bond lengths determined by X-ray and neutron diffraction. Part 1. Bond lengths in organic compounds. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions* 2:12, 1-19. doi: 10.1039/P298700000S1
- Becke, A. D. 1993. A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories. *The Journal of Chemical Physics*, 98:2, 1372-1377. doi:10.1063/1.464304
- Coghi, L., Lanfredi, A. M. M. ve Tiripicchio, A. 1976. Crystal and molecular structure of thiosemicarbazide hydrochloride. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions* 2:15, 1808-1810. doi: 10.1039/P29760001808
- Demir, S., Dinçer, M., Korkusuz, E. ve Yıldırım, İ. 2010. An experimental and theoretical approach to molecular structure of 4-benzoyl-5-phenyl-1-p-methoxyphenyl-1H-pyrazole-3-carboxylic acid methanol solvate. *Journal of Molecular Structure*, 980:1, 1-6. doi: 10.1016/j.molstruc.2010.06.007
- Dinçer, M., Koca, İ., Yıldırım, İ. ve Özdemir, N. 2007. 1-Methyl-5-(4-methylbenzoyl)-4-(4-methylphenyl) pyrimidine-2 (1H)-thione. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 63:12, 4789-4790. doi: 10.1107/S1600536807057923
- Du, R. J., Wang, J. Q., Bi, S., Zhou, Y. X. ve Guo, C. 2009. 2-Methylsulfanyl-4-(3-pyridyl) pyrimidine. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 65:10, 2539-2539. doi: 10.1107/S1600536809037945
- Eckert, M. 2012. Max von Laue and the discovery of X-ray diffraction in 1912. *Annalen der Physik*, 524:5, 83-85. doi: 10.1002/andp.201200724
- Farrugia, L. J. 1997. ORTEP-3 for Windows-a version of ORTEP-III with a Graphical User Interface (GUI). *Journal of Applied Crystallography*, 30:5, 565-565. doi: 10.1107/S0021889897003117
- Farrugia, L. J. 1999. WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography. *Journal of Applied Crystallography*, 32:4, 837-838. doi: 10.1107/S0021889899006020
- Fleming, I. 1977. *Frontier orbitals and organic chemical reactions*. Wiley, 249, London
- Foresman, J. B. ve Frisch, A. M. 1996. Exploring chemistry with electronic structure methods: A guide to using Gaussian. (2nd ed.). Gaussian Inc., USA.
- Friedrich, W., Knipping, P. ve Laue, M. 1912. Interference phenomena with Röntgen rays. *Abhandlungen der Mathematisch-Physikalischen Klasse der Königlich Bayerischen Akademie der Wissenschaften*. 22: 303.
- Frisch, A., Hratchian, H., Dennington, II R., Keith, T., Millam, J., Nielsen, B., Hiscocks, J. 2009. GaussView (Version 5.0), Gaussian. Inc., Wallingford, CT
- Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Montgomery, J. A., Vreven, T., Kudin, K. N., Burant, J. C., Millam, J. M., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Barone, V., Mennucci, B., Cossi, M., Scalmani, G., Rega, N., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Klene, M., Li, X., Knox, J. E., Hratchian, H. P., Cross, J. B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R. E., Yazyev, O., Austin, A. J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J. W., Ayala, P. Y., Morokuma, K., Voth, G. A., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Zakrzewski, V.

- G., Dapprich, S., Daniels, A. D., Strain, M., C., Farkas, O., Malick, D. K., Rabuck, A. D., Raghavachari, K., Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cui, Q., Baboul, A. G., Clifford, S., Cioslowski, J., Stefanov, B. B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Martin, R. L., Fox, D. J., Keith, T., Al-Laham, M. A., Peng, C. Y., Nanayakkara, A., Challacombe, M., Gill, P. M. W., Johnson, B., Chen, W., Wong, M. W., Gonzalez, C. ve Pople, J. A. 2009. Gaussian 09W, Gaussian, Inc , Wallingford CT.
- Giacovazzo, C., Monaco, H. L., Viterbo, D., Scordari, F., Gilli, G., Zanotti, G. ve Catti, M. 2002. Fundamentals of crystallography (2nd ed.). Oxford University Press, 157, New York.
- Harker, D. ve Kasper, J. S. 1948. Phases of Fourier coefficient directly from crystal diffraction data. *Acta Crystallographica*, 1: 70-75. doi: 10.1107/S0365110X4800020X
- Hohenberg, P. ve Kohn, W. 1964. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136:3B, 864. doi:10.1103/PhysRev.136.B864
- Holleman, A. 2007. *E. und N. Wiberg: Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, (102. baskı) Walter de Gruyter-Verlag, Berlin.
- İnkaya, E., Dinçer, M., Çukurovalı, A. ve Yılmaz, E. 2011. 2-Chloro-N'-[4-(dimethylamino) benzylidene]-N-[4-(3-methyl-3-phenylcyclobutyl)-1, 3-thiazol-2-yl] acetohydrazide. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 67:1, 131-132. doi: 10.1107/S1600536810049962
- İnkaya, E., Dinçer, M., Korkusuz, E. ve Yıldırım, İ. 2012. Molecular structure of 4-benzoyl-3-ethylcarboxylate 1-(4-methoxyphenyl)-5-phenyl-1H-pyrazole: A combined experimental and theoretical study. *Journal of Molecular Structure*, 1013, 67-74. doi: 10.1016/j.molstruc.2012.01.019
- Kittel, C. 1986. Introduction to solid state physics (6. baskı). John Willey & Sons, New York.
- McLean, A. ve Chandler, G. 1980. Contracted Gaussian basis sets for molecular calculations. I. Second row atoms, Z= 11-18. *The Journal of Chemical Physics*, 72:10, 5639-5648. doi:10.1063/1.438980
- Mojtahedi, M. M., Saidi, M. R., Shirzi, J. S. ve Bolourtchian, M. 2002. Microwave promoted efficient synthesis of substituted uracils and thiouracils under solvent-free conditions. *Synthetic Communications*, 32:6, 851-855. doi: 10.1081/SCC-120002693
- Mukherjee, M., Maiti, S., Khan, M., Helliwell, M. ve Kundu, N. 1999. 4-Benzoyl-2-chloro-6-phenylpyrimidine. *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, 55:12, 2186-2188. doi:10.1107/S0108270199011865
- Nardelli, M. 1995. PARST95-an update to PARST: a system of Fortran routines for calculating molecular structure parameters from the results of crystal structure analyses. *Journal of Applied Crystallography*, 28:5, 659-659. doi:10.1107/S0021889895007138
- Özçelik, S., Dincer, M., Yıldırım, İ. ve Akçamur, Y. 2004. 1-Ethyl-5-(4-methoxybenzoyl)-4-(4-methoxyphenyl) pyrimidine-2 (1H)-thione. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 60:7, 1123-1125. doi: 10.1107/S1600536804012413
- Patterson, A. L. 1944. Ambiguities in the X-ray analysis of crystal structures. *Physical Review*, 65(5-6): 195. doi: 10.1103/PhysRev.65.195
- Peña-Hueso, A., Téllez, F., Vieto-Peña, R., Esquivel, R. O., Esparza-Ruiz, A., Ramos-García, I., Flores-Parra, A. 2010. Synthesis and structure of

- dithiocarbonimidates derived from aromatic heterocycles: Role of weak interactions in the preferred conformation. *Journal of Molecular Structure*, 984:1, 409-415. doi: 10.1016/j.molstruc.2010.10.016
- Politzer, P. ve Truhlar, D. G. 1981. *Chemical applications of atomic and molecular electrostatic potentials: reactivity, structure, scattering, and energetics of organic, inorganic, and biological systems*. Springer Science & Business Media, New York.
- Siwek, A., Wujec, M., Wawrzycka-Gorczyca, I., Dobosz, M. ve Paneth, P. 2008. Thiol-thione tautomeric forms recognition on the example of 4-[3-(2-methylfuran-3-yl)-5-thioxo-1, 2, 4-triazolin-4-yl] acetic acid. *Heteroatom Chemistry*, 19:4, 337-344. doi: 10.1002/hc.20433
- Socrates, G. 2004. *Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts*. John Wiley & Sons, New York.
- Song, H., Shin, H. S., Park, K. I. ve Cho, S. I. 1998. The Antifungal Agent 8-Ethyl-5, 8-dihydro-5-oxo-2-(1-pyrrolidinyl) pyrido [2, 3-d] pyrimidine-6-carboxylic Acid (Piromidic Acid). *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, 54:12, 1915-1917. doi: 10.1107/S0108270198007628
- Spek, A. 2003. Single-crystal structure validation with the program PLATON. *Journal of Applied Crystallography*, 36:1, 7-13. doi: 10.1107/S0021889802022112
- Stoe ve Cie 2002. *X-area (Version 1.18) and X-red32 (Version 1.04)*. Stoe ve Cie, Darmstadt.
- Stout, G. D. ve Jensen, L. H. 1989. *X-ray determination* (2. baskı). John Wiley & Sons, 453, Newyork.
- Ünver, Y., Sancak, K., Tanak, H., Değirmencioğlu, İ., Düğdü, E., Er, M. ve Işık, Ş. 2009. 5-Benzyl-4-[3-(1H-imidazol-1-yl) propyl]-2H-1, 2, 4-triazol-3 (4H)-ones: Synthesis, spectroscopic characterization, crystal structure and a comparison of theoretical and experimental IR results by YFT calculations. *Journal of Molecular Structure*, 936:1, 46-55. doi: 10.1016/j.molstruc.2009.07.045
- Vainilavicius, P., Smicius, R., Jakubkiene, V. ve Tumkevicius, S. 2001. Synthesis of 5-(6-Methyl-2, 4-dioxo-1, 2, 3, 4-tetrahydro-3-pyrimidinyl)-methyl-4-amino-1, 2, 4-triazole-3-thione and its Reactions with Polyfunctional Electrophiles. *Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly*, 132:7, 825-831. doi: 10.1007/s007060170070
- Varma, R. S. 1999. Solvent-free organic syntheses. using supported reagents and microwave irradiation. *Green chemistry*, 1:1, 43-55. doi: 10.1039/A808223E
- Waller, I. ve James, R. 1927. On the temperature factors of X-ray reflexion for sodium and chlorine in the rock-salt crystal. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 117:776, 214-223.

ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : Ersin İNKAYA

Doğum Yeri : Salihli/MANİSA

Doğum Tarihi : 05.01.1982

Yabancı Dili : İngilizce



Eğitim Durumu

Lise : Salihli Lisesi (Süper Lise)

Lisans : Ondokuz Mayıs Üniversitesi (2007)

Yüksek Lisans : Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, Katıhal Fizigi Anabilim Dalı (2011)

Çalıştığı Kurum

Amasya Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi İpekköy Yerleşkesi/AMASYA

Tez Çalışmasından Üretilen Yayınlar

İnkaya, E., Dinçer, M., Şahan, E., Yıldırım, İ. ve Büyükgüngör, O. 2012. Structure of 5-benzoyl-4-phenyl-2-chloropyrimidine studied by X-ray diffraction, DFT calculations, NMR and FT-IR spectra *Journal of Molecular Structure* 1030, 1-9. doi: 10.1016/j.molstruc.2012.07.010

İnkaya, E., Dinçer, M., Ekici, Ö. ve Çukurovalı A. 2013. 1-(3-Methyl-3-mesityl)-cyclobutyl-2-(5-pyrimidin-4-yl-2H-[1,2,4]triazol-3ylsulfanyl)-ethanone: X-ray structure, spectroscopic characterization and DFT studies. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 101, 218-227. doi: 10.1016/j.saa.2012.09.091

İnkaya, E., Dinçer, M., Şahan, E., Yıldırım, İ. 2013. Synthesis, spectroscopic and structural characterization of 5-Benzoyl-4-phenyl-2-methylthio-1H-pyrimidine with theoretical calculations using Density Functional Theory. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 114, 92-100. doi: 10.1016/j.saa.2013.05.050

İnkaya, E., Dinçer, M., Şahan, E., Yıldırım, İ. ve Büyükgüngör, O. 2013. An experimental and theoretical study on concomitant polymorphism of a dithiocarbonimides derivate in a single space group. *Journal of Molecular Structure* 1039, 179-188. doi: 10.1016/j.molstruc.2013.02.014

Tez Çalışmasından Üretilen Uluslararası Kongre Poster Sunumları

İnkaya, E., Dinçer, M., Şahan, E., Yıldırım, İ. ve Korkusuz E. 2013. Quantum-chemical, spectroscopic and X-ray Diffraction studies on Diethyl[5-(4-methylbenzoyl)-4-(4-methylphenyl)-2-oxo-pyrimidin-1(2H)-yl]dithiocarbonimide. International Turkish Congress on Molecular Spectroscopy TURCMOS 2013, 15-20 Eylül, Bildiri Özetleri Kitabı, 229, İstanbul, Türkiye.

İnkaya, E., Çukurovalı A. ve Dinçer, M. 2017. 4-(3-mesityl-3-methylcyclobutyl)-3-(phenylamino)thiazol-2(3H)-thione: Experimental and DFT Studies. International Turkish Congress on Molecular Spectroscopy TURCMOS 2017, 26-29 Ağustos, Bildiri Özetleri Kitabı, 241, Muğla/Bodrum, Türkiye.