

BAZI İMİDAZOL, TİYAZOL VE SCHİFF BAZLI
BİLEŞİKLERİN KRİSTAL YAPILARININ
X-IŞINI VE HESAPLAMALI YÖNTEMLERLE
BELİRLENMESİ

ÇİĞDEM YÜKSEKTEPE

DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

T. C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI İMİDAZOL, TİYAZOL VE SCHİFF BAZLI
BİLEŞİKLERİN KRİSTAL YAPILARININ
X-IŞINI VE HESAPLAMALI YÖNTEMLERLE
BELİRLENMESİ

ÇİĞDEM YÜKSEKTEPE

DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

DANIŞMAN
PROF. DR. NEZİHE ÇALIŞKAN

SAMSUN-2009

T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Bu çalışma jürimiz tarafından 02/12/2009 tarihinde yapılan sınav ile Fizik
Anabilim Dalında DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Muharrem DİNÇER

Üye: Prof. Dr. Hümeysra BATI

Üye: Prof. Dr. Nezihe ÇALIŞKAN

Üye: Doç. Dr. M. Serkan SOYLU

Üye: Yrd. Doç. Dr. Necmi DEGE

ONAY:

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

...../...../2009

ÖZET

Bu tez $C_{15}H_{13}ClN_2S$ (I), $C_{24}H_{21}Cl_2N_5$ (II), $C_{27}H_{25}N_3S$ (III), $C_{19}H_{20}N_4S$ (IV), $C_{23}H_{26}N_4S$ (V) ve $C_{18}H_{23}NS$ (VI) organik moleküllerin X-ışını kristal yapı analizlerini ve hesaplamalı yöntemlerle elde edilen bazı özelliklerini içermektedir.

Kullanılan tüm kristaller Fırat Üniversitesi Kimya Bölümü Organik Kimya Laboratuvarında sentezlenmiş ve kristal verileri Fizik Bölümü Kristalografi Laboratuvarındaki STOE IPDS II difraktometresinde toplanmıştır.

Tiyazol, imidazol, pirol ve Schiff bazı gibi grupları içeren kristallerin yapılarının çözümlenmesinde SHELXS-97 (Scheldrick, 1997) arıtılmasında ise SHELXL-97 (Scheldrick, 1997) programları kullanılmıştır. Çözümde direkt yöntemler, arıtımda ise en küçük kareler yöntemleri ile sonuca ulaşılmıştır. Kristallerin geometrik yapıları (bağ uzunlukları, bağ açıları, torsiyon açıları), molekül içi ve moleküller arası etkileşimleri hakkında bilgiler edinilmiştir.

Teorik hesaplamalar Gaussian03W (Frisch ve ark., 2004) paket programı ile yapılmıştır. Hesaplamalarda tüm moleküllerin gaz fazındaki yalıtılmış durumda kararlı yapıları Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi ve Hartree-Fock temel alınarak incelenmiştir. DFT ve HF yöntemleriyle potansiyel enerji yüzeyleri üzerindeki global minimumlara karşılık gelen en kararlı geometriyi bulmak üzere geometri optimizasyonu, titreşim frekansları, Mulliken yük dağılımları, dipol momentler, öncü moleküler orbitaller (HOMO ve LUMO) farklı baz setleri kullanılarak (6-311G(d, p), 6-31G(d, p), 6-31G(d), 3-21G) hesaplatılmıştır. Böylece X-ışınları kırınımı yöntemi ile elde edilen sonuçlara yeni bilgiler eklenmiş ve teorik çalışma ile deneysel sonuçlar desteklenmiştir.

Anahtar Kelimeler: X-ışını Kırınımı, İmidazol, Schiff Bazları, Hesaplamalı Kimya Yöntemleri, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi, Hartree-Fock.

ABSTRACT

This thesis contains X-ray crystal structure analysis and some properties, obtained from computational methods, of the $C_{15}H_{13}ClN_2S$ (I), $C_{24}H_{21}Cl_2N_5$ (II), $C_{27}H_{25}N_3S$ (III), $C_{19}H_{20}N_4S$ (IV), $C_{23}H_{26}N_4S$ (V) and $C_{18}H_{23}NS$ (VI) organic molecules.

All crystals investigated in this study were synthesized in Firat University Department of Chemistry the Organic Chemistry Laboratory and the crystal data were collected on a STOE IPDS II diffractometer in the Crystallography Laboratory of Physics Department.

The studied thiazole, imidazole, pyrrole and Schiff base crystals have been solved by using direct methods with the program SHELXS-97 (Scheldrick, 1997) and refined by using least squares refinement with the program SHELXL-97 (Scheldrick, 1997). Geometrical parameters (bond lengths, bond angles, torsion angles), intramolecular and intermolecular interactions of the structures were calculated and interpreted.

The theoretical calculations were performed with Gaussian03W (Frisch et al., 2004) software. In calculations, the stable structure geometries of the isolated molecules in the gas phase were investigated under the framework of Density Functional Theory and Hartree-Fock. In order to find the stable molecular geometries, the global minimum scanning were performed on the potential energy surfaces with DFT and HF methods and some properties of molecules such as vibrational frequencies, Mulliken population analyses, dipole moments, frontier molecular orbitals (HOMO and LUMO) and were calculated with different basis sets (6-311G(d, p), 6-31G(d, p), 6-31G(d) and 3-21G). Thus the results obtained from X-ray diffraction experiment were supported and additive information about molecules were achieved.

Keywords: X-Ray Diffraction, Imidazole, Schiff Base, Computational Chemistry Methods, Density Functional Theory, Hartree-Fock.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans ve Doktora çalışmalarımın her aşamasında maddi ve manevi desteğini hiç esirgemeyen ve bu zorlu süreçte bilgi ve tecrübelerini paylaşmaktan hiç sakınmayan, karşılaştığım zor anlarımda her zaman bana destek olan, öğrencisi olmaktan her zaman gurur duyduğum ve duyacağım hocam Sayın **Prof. Dr. Nezihe ÇALIŞKAN'** a en samimi teşekkürlerimi sunmaktan onur duyarım.

Tez çalışmam da değerli bilgilerinden yararlandığım, sıcak tavırları ve yol gösterici yaklaşımlarını esirgemeyen, elindeki her türlü kaynağı benimle paylaşan hocam Sayın **Prof. Dr. Hümeysra BATI'** ya, kristal verilerinin toplanmasında emeği geçen ve kristalografi bilgisinden yararlandığım Sayın **Prof. Dr. Orhan Büyükgüngör'** e, tezimde yer alan kristal yapıların sentezlenmesinde emeği geçen Sayın **Prof. Dr. Alaaddin ÇUKUROVALI** ve **Doç. Dr. Süleyman SERVİ'** ye teşekkürlerimi sunarım.

Beraber çalışmaktan ve zaman geçirmekten çok keyif aldığım, bu süreçte karşılaştığım bütün zorluklarda her zaman yanımda olan, bıkmadan ve usanmadan zaman zaman şikayetlerimi dinleyen, manevi kardeşim **Arş. Gör. Zeynep KELEŞOĞLU'** na, yıllarca beraber geçirdiğimiz öğrenim sürecinde her zaman benim yanımda yürüyen, beni dinlemekten hiç şikayetçi olmayan, bilgi ve fikir paylaşımını rahatlıkla yapabildiğim sevgili dostum **Sibel DEMİR'** e, mutluluğuyla ve üzüntüsüyle aynı dili konuştuğum, hayata tutunmama yardımcı olan ve kimya yorumlarını hiç esirgemeyen sevgili dostum **Dr. Ayşin ZÜLFİKAROĞLU'** na sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Hayata bakış açısını empoze eden ve bu durumdan hiç pişman olmadığım, yaşadığım maddi ve manevi güçlüklerde bir an bile düşünmeden elimden tutan, hayatında kazanmış olduğu sabrı bana aşıl原因, ben ağlarken ağlayan, gülerken gülen ve evladı olmaktan her zaman gurur duyduğum ve ömrümün sonuna kadar da duyacağım, canım **Annem'** e ömür boyu teşekkürlerimi bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Tiyazol, İmidazol ve Pirel' ün Genel Özellikleri.....	2
1.2. Siklobütan'ın Genel Özellikleri.....	4
1.3. Schiff Bazı'nın Genel Özellikleri.....	4
1.4. Moleküler Orbitaller.....	6
1.4.1. Çoklu Kovalent Bağ.....	6
2. MATERYAL VE METODLAR.....	12
2.1. X-Işını Kırınımı Tekniği.....	12
2.1.1. X-Işını Tüpü.....	15
2.1.2. X-Işınlarının Kristallerden Saçılması.....	16
2.1.3. X-Işını Kırınımını Etkileyen Faktörler.....	20
2.1.4. Kristal Yapı Çözümü.....	20
2.1.4.1. Elektron Yoğunluk Fonksiyonu.....	20
2.1.4.2. Orijin Seçimi.....	23
2.1.5. Kristal Yapı Arıtımı.....	24
2.1.5.1. Arıtım Yöntemleri.....	24
2.1.5.2. Yapı Çözümünde Doğruluk Kriterleri.....	25
2.2. Elektromanyetik Spektrum.....	27
2.2.1. Kırmızı- altı (Infrared (IR)) Spektroskopisi.....	29
2.2.2. Moleküler Simetri ve Titreşim Türleri.....	33
2.2.2.1. Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri.....	34
2.2.2.2. Molekül Gruplarında Titreşim Türleri.....	35
2.2.3. Grup Frekansları.....	37
2.2.4. Grup Frekanslarını Etkileyen Faktörler.....	38
2.3. Moleküler Modelleme.....	40

2.3.1. Etkileşim Halindeki Elektronlar ve Çekirdek Sistemi İçin Temel Eşitlikler.....	44
2.3.2. Born-Oppenheimer Yaklaşımı.....	45
2.3.3. Hartree-Fock Yaklaşımı.....	47
2.3.4. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (Density Functional Theory (DFT)).	48
2.3.4.1. Thomas-Fermi-Dirac Yaklaşımı.....	48
2.3.4.2. Hohenberg-Kohn Teoremleri.....	49
2.3.4.3. Kohn-Sham Yaklaşımı.....	50
2.3.4.4. Kohn-Sham Varyasyonel Denklemleri.....	53
2.3.4.5. Değiş-Tokuş Korelasyon Potansiyeli (V_{xc}).....	54
2.3.4.6. Değiş-Tokuş Korelasyon Fonksiyoneli.....	55
2.3.4.7. Hibrit Fonksiyonelleri.....	57
2.3.5. Baz Setleri.....	59
2.3.6. Geometri Optimizasyonu.....	67
2.3.7. Mulliken Populasyon Analizi.....	70
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	72
3.1. Tek Kristallerin Elde Edilmesi.....	72
3.1.1. 1-(2-Klorobenzil)-2-metiltiyo-1H-benzimidazol Tek Kristalinin Sentezi ($C_{15}H_{13}ClN_2S$).....	72
3.1.2. 1-(2-Klorobenzil)-N-(1-(2-klorobenzil)-4,5-dihidro-1H-imidazol-2-yl)-1H-benzimidazol-2-amin Tek Kristalinin Sentezi ($C_{24}H_{21}Cl_2N_5$)	72
3.1.3. (E)-trans-2-(2-(bifenil-4-ylmetilen)hidrazin)-4-(3-metil-3-fenilsiklobutil) tiyazol Tek Kristalinin Sentezi ($C_{27}H_{25}N_3S$).....	73
3.1.4. N-[4-(3-Metil-3-fenil-siklobutil)-tiyazol-2-yl]-N'-(1H-pirol-2-ylmetilen)-hidrazin Tek Kristalinin Sentezi ($C_{19}H_{20}N_4S$).....	74
3.1.5. Dimetil-(4-{4-{3-metil-3-fenil-siklobutil)-tiyazol-2-yl}-hidrazonometil}-fenil)-amin Tek Kristalinin Sentezi ($C_{23}H_{26}N_4S$)..	74
3.1.6. 2-Metil-4-(3-metil-3-fenil-siklobutil)-tiyazol Tek Kristalinin Sentezi ($C_{18}H_{23}NS$).....	75
3.2. Kristallerin IR Spektrumları.....	76
3.3. Kristallerin Yapı Analizleri, DFT ve HF Hesaplamaları.....	82
3.3.1. $C_{15}H_{13}ClN_2S$ Tek Kristalinin X-ışınları Yapı Analizi, DFT ve HF	82

Hesaplama Sonuçları.....	
3.3.2. $C_{24}H_{21}Cl_2N_5$ Tek Kristalinin X-ışınları Yapı Analizi, DFT ve HF	94
Hesaplama Sonuçları.....	
3.3.3. $C_{27}H_{25}N_3S$ Tek Kristalinin X-ışınları Yapı Analizi, DFT ve HF	102
Hesaplama Sonuçları.....	
3.3.4. $C_{19}H_{20}N_4S$ Tek Kristalinin X-ışınları Yapı Analizi, DFT ve HF	114
Hesaplama Sonuçları.....	
3.3.5. $C_{23}H_{26}N_4S$ Tek Kristalinin X-ışınları Yapı Analizi, DFT ve HF	124
Hesaplama Sonuçları.....	
3.3.6. $C_{18}H_{23}NS$ Tek Kristalinin X-ışınları Yapı Analizi, DFT ve HF	134
Hesaplama Sonuçları.....	
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	144
5. KAYNAKLAR.....	147
6. ÖZGEÇMİŞ.....	152

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1.1. Tiyazol, izotiyazol ve imidazol halkalarının şematik gösterimi.....	2
Şekil 1.2. Piridin ve pirol halkalarının şematik gösterimi.....	3
Şekil 1.3. Pirol halkasının değişik gösterimi.....	3
Şekil 1.4. Tiyaminin şematik gösterimi.....	4
Şekil 1.5. Siklobütan halkasının (C_4H_8) şematik gösterimi.....	4
Şekil 1.6. Salisilaldimin ve difenilketimin bileşiklerinin şematik gösterimi.....	5
Şekil 1.7. Yapıcı Etkileşim- 1s orbitalleri aynı faza ve aynı işarete sahip.....	7
Şekil 1.8. Yıkıcı Etkileşim- 1s orbitalleri zıt faza ve işarete sahip.....	7
Şekil 1.9. σ bağlayıcı ve karşıtbağlayıcı MO' ler.....	8
Şekil 1.10. π bağlayıcı ve karşıtbağlayıcı MO' ler.....	8
Şekil 2.1. 35 kV gerilimde molibden ve bakır hedeften elde edilen karakteristik X-ışını spektrumu.....	13
Şekil 2.2. Çekirdek yapısı ve K_α ve K_β ışınlamalarının oluşumu.....	15
Şekil 2.3. X-ışını tüpünün iç yapısı.....	16
Şekil 2.4. İki atomlu bir molekülün enerji diyagramı.....	29
Şekil 2.5. Bir kristalin toplam enerjisini doğrulama metodunu kullanarak hesaplayan bir bilgisayar programının akış diyagramı.....	58
Şekil 2.6. Polarize olmuş hidrojen atomları.....	63
Şekil 2.7. İki atomlu bir molekülde elektronik enerjinin atomlar arası mesafeye bağımlılığı (Csizmadia, 1990).....	67
Şekil 2.8. İki boyutta potansiyel enerji yüzeyi.....	69
Şekil 3.1. $C_{15}H_{13}ClN_2S$ tek kristalinin kimyasal diyagramı.....	72
Şekil 3.2. $C_{24}H_{21}Cl_2N_5$ tek kristalinin kimyasal diyagramı.....	73
Şekil 3.3. $C_{27}H_{25}N_3S$ tek kristalinin kimyasal diyagramı.....	74
Şekil 3.4. $C_{19}H_{20}N_4S$ tek kristalinin kimyasal diyagramı.....	74
Şekil 3.5. $C_{23}H_{26}N_4S$ tek kristalinin kimyasal diyagramı.....	75
Şekil 3.6. $C_{18}H_{23}NS$ tek kristalinin kimyasal diyagramı.....	75
Şekil 3.7. $C_{15}H_{13}ClN_2S$ tek kristalinin IR spektrumu.....	76
Şekil 3.8. $C_{24}H_{21}Cl_2N_5$ tek kristalinin IR spektrumu.....	77
Şekil 3.9. $C_{27}H_{25}N_3S$ tek kristalinin IR spektrumu.....	78
Şekil 3.10. $C_{19}H_{20}N_4S$ tek kristalinin IR spektrumu.....	79

Şekil 3.11. $C_{23}H_{26}N_4S$ tek kristalinin IR spektrumu.....	80
Şekil 3.12. $C_{18}H_{23}NS$ tek kristalinin IR spektrumu.....	81
Şekil 3.13. a; $C_{15}H_{13}ClN_2S$ tek kristalinin Ortep gösterimi, b; $C_{15}H_{13}ClN_2S$ tek kristalinin GaussView gösterimi.....	82
Şekil 3.14. $C_{15}H_{13}ClN_2S$ tek kristalinin π ...ring etkileşimleri.....	86
Şekil 3.15. a; $C_{15}H_{13}ClN_2S$ tek kristalinin deneysel ve heselenen bağ uzunlukları arasındaki korelasyon, b; $C_{15}H_{13}ClN_2S$ tek kristalinin deneysel ve heselenen bağ açıları arasındaki korelasyon, c; $C_{15}H_{13}ClN_2S$ tek kristalinin deneysel ve heselenen torsiyon açıları arasındaki korelasyon.....	87
Şekil 3.16. $C_{15}H_{13}ClN_2S$ tek kristalinin deneysel ve heselenen titreşim frekanslarının uyum grafikleri.....	91
Şekil 3.17. $C_{15}H_{13}ClN_2S$ tek kristalinin HOMO ve LUMO görünümü.....	92
Şekil 3.18. a; $C_{24}H_{21}Cl_2N_5$ tek kristalinin Ortep gösterimi, b; $C_{24}H_{21}Cl_2N_5$ tek kristalinin GaussView gösterimi.....	94
Şekil 3.19. $C_{24}H_{21}Cl_2N_5$ tek kristalinin π - π ve π ...ring etkileşimleri.....	97
Şekil 3.20. $C_{24}H_{21}Cl_2N_5$ tek kristalinin HOMO ve LUMO görünümü.....	100
Şekil 3.21. a; $C_{27}H_{25}N_3S$ tek kristalinin Ortep gösterimi, b; $C_{27}H_{25}N_3S$ tek kristalinin, monomer, c; $C_{27}H_{25}N_3S$ kristalinin dimer GaussView gösterimleri.....	102
Şekil 3.22. $C_{27}H_{25}N_3S$ tek kristalinin N-H...N hidrojen bağı ile istiflenmesi....	105
Şekil 3.23. $C_{27}H_{25}N_3S$ tek kristalinin monomer ve dimer için HOMO ve LUMO görünümleri.....	112
Şekil 3.24. a; $C_{19}H_{20}N_4S$ tek kristalinin Ortep gösterimi, b; $C_{19}H_{20}N_4S$ tek kristalinin, GaussView gösterimi.....	114
Şekil 3.25. $C_{19}H_{20}N_4S$ tek kristalinin N-H...N hidrojen bağı ile istiflenmesi....	117
Şekil 3.26. $C_{19}H_{20}N_4S$ tek kristalinin HOMO ve LUMO görünümleri.....	122
Şekil 3.27. a; $C_{23}H_{26}N_4S$ tek kristalinin Ortep gösterimi, b; $C_{23}H_{26}N_4S$ tek kristalinin, GaussView gösterimi.....	124
Şekil 3.28. $C_{23}H_{26}N_4S$ tek kristalinin N-H...N hidrojen bağı ile istiflenmesi....	127
Şekil 3.29. $C_{23}H_{26}N_4S$ tek kristalinin HOMO ve LUMO görünümleri.....	132
Şekil 3.30. a; $C_{18}H_{23}NS$ tek kristalinin Ortep gösterimi, b; $C_{18}H_{23}NS$ tek	134

kristalinin, GaussView gösterimi.....	
Şekil 3.31. $C_{18}H_{23}NS$ tek kristalinin C–H... π etkileşmesi.....	137
Şekil 3.32. $C_{18}H_{23}NS$ tek kristalinin HOMO ve LUMO görünümüleri.....	142

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 2.1. Elektromanyetik spektrum bölgeleri ve ilgili spektroskopi dalı....	27
Çizelge 2.2. IR bölgeleri.....	30
Çizelge 2.3. Grup Frekansları.....	38
Çizelge 2.4. Enerji türevleri ve hesaplanabilen fiziksel büyüklükler.....	41
Çizelge 2.5. Atomlara göre zeta değerleri.....	60
Çizelge 2.6. Baz Setlerinin Serisi.....	65
Çizelge 2.7. Baz Setlerine göre hidrojen ve karbon atomu için elektron dağılımları.....	66
Çizelge 3.1. C ₁₅ H ₁₃ ClN ₂ S tek kristalinin deneysel verileri.....	83
Çizelge 3.2. C ₁₅ H ₁₃ ClN ₂ S tek kristalinin deneysel ve taban durumda optimize edilen bazı geometrik parametreleri.....	84
Çizelge 3.3. C ₁₅ H ₁₃ ClN ₂ S tek kristalinin hidrojen bağı ve C–H... π etkileşimleri (Å, °).....	85
Çizelge 3.4. C ₁₅ H ₁₃ ClN ₂ S tek kristalinin gözlenen ve hesaplana titreşim frekansları.....	88
Çizelge 3.5. C ₁₅ H ₁₃ ClN ₂ S tek kristalinin DFT ve HF metotları için Mulliken yük dağılımları.....	91
Çizelge 3.6. C ₁₅ H ₁₃ ClN ₂ S tek kristali için DFT ve HF metotlarının HOMO, LUMO enerjileri.....	93
Çizelge 3.7. C ₂₄ H ₂₁ Cl ₂ N ₅ tek kristalinin deneysel verileri.....	94
Çizelge 3.8. C ₂₄ H ₂₁ Cl ₂ N ₅ tek kristalinin deneysel ve taban durumda optimize edilen bazı geometrik parametreleri.....	95
Çizelge 3.9. C ₂₄ H ₂₁ Cl ₂ N ₅ tek kristalinin hidrojen bağları, π – π ve π –ring etkileşimleri (Å, °).....	96
Çizelge 3.10. C ₂₄ H ₂₁ Cl ₂ N ₅ tek kristalinin gözlenen ve hesaplana titreşim frekansları.....	98
Çizelge 3.11. C ₂₄ H ₂₁ Cl ₂ N ₅ tek kristali için DFT ve HF metotlarının Mulliken yük dağılımları.....	99
Çizelge 3.12. C ₂₄ H ₂₁ Cl ₂ N ₅ tek kristali için DFT ve HF metotlarının HOMO, LUMO enerjileri.....	101
Çizelge 3.13. C ₂₇ H ₂₅ N ₃ S tek kristalinin deneysel verileri.....	103

Çizelge 3.14. $C_{27}H_{25}N_3S$ tek kristalinin deneysel ve taban durumda optimize edilen bazı geometrik parametreleri.....	104
Çizelge 3.15. $C_{27}H_{25}N_3S$ tek kristalinin hidrojen bağı.....	105
Çizelge 3.16. $C_{27}H_{25}N_3S$ tek kristalinin (monomer ve dimer için) gözlenen ve hesaplanan titreşim frekansları.....	107
Çizelge 3.17. $C_{27}H_{25}N_3S$ tek kristali için DFT ve HF metotlarının Mulliken yük dağılımları.....	109
Çizelge 3.18. $C_{27}H_{25}N_3S$ tek kristali için DFT ve HF metotlarının HOMO, LUMO enerjileri.....	113
Çizelge 3.19. $C_{19}H_{20}N_4S$ tek kristalinin deneysel verileri.....	114
Çizelge 3.20. $C_{19}H_{20}N_4S$ tek kristalinin deneysel ve taban durumda optimize edilen bazı geometrik parametreleri.....	116
Çizelge 3.21. $C_{19}H_{20}N_4S$ tek kristalinin hidrojen bağı.....	117
Çizelge 3.22. $C_{19}H_{20}N_4S$ tek kristalinin gözlenen ve hesaplanan titreşim frekansları.....	119
Çizelge 3.23. $C_{19}H_{20}N_4S$ tek kristali için DFT ve HF metotlarının Mulliken yük dağılımları.....	120
Çizelge 3.24. $C_{19}H_{20}N_4S$ tek kristali için DFT ve HF metotlarının HOMO, LUMO enerjileri.....	123
Çizelge 3.25. $C_{23}H_{26}N_4S$ tek kristalinin deneysel verileri.....	124
Çizelge 3.26. $C_{23}H_{26}N_4S$ tek kristalinin deneysel ve taban durumda optimize edilen bazı geometrik parametreleri.....	125
Çizelge 3.27. $C_{23}H_{26}N_4S$ tek kristalinin hidrojen bağı.....	127
Çizelge 3.28. $C_{23}H_{26}N_4S$ tek kristalinin gözlenen ve hesaplanan titreşim frekansları.....	128
Çizelge 3.29. $C_{23}H_{26}N_4S$ tek kristali için DFT ve HF metotlarının Mulliken yük dağılımları.....	130
Çizelge 3.30. $C_{23}H_{26}N_4S$ tek kristali için DFT ve HF metotlarının HOMO, LUMO enerjileri.....	133
Çizelge 3.31. $C_{18}H_{23}NS$ tek kristalinin deneysel verileri.....	135
Çizelge 3.32. $C_{18}H_{23}NS$ tek kristalinin deneysel ve taban durumda optimize edilen bazı geometrik parametreleri.....	136
Çizelge 3.33. $C_{18}H_{23}NS$ tek kristalinin C–H... π etkileşmesi.....	137

Çizelge 3.34. $C_{18}H_{23}NS$ tek kristalinin gözlenen ve hesaplanan titreşim frekansları.....	138
Çizelge 3.35. $C_{18}H_{23}NS$ tek kristali için DFT ve HF metotlarının Mulliken yük dağılımları.....	140
Çizelge 3.36. $C_{18}H_{23}NS$ tek kristali için DFT ve HF metotlarının HOMO, LUMO enerjileri.....	143

1. GİRİŞ

X- ışını kırınım yöntemi ile moleküler yapısı belirlenen bileşiklerin kuantum mekanik ve moleküler mekanik metotlarla optimize edilip; elektronik ve yapısal parametrelerin deneysel verilerle karşılaştırılması, son yıllarda fizikçi ve kimyacıların çalıştıkları başlıca konular arasında yer almaktadır. Kristal yapı analizinde deneysel yöntemlerden biri olan X- ışını kırınım verileri kullanılarak moleküllerin geometrik yapıları, bağ uzunlukları, bağ açıları, bağ enerjileri, kısaca konformasyon analizleri yapılabilmektedir. Ayrıca kristal yapıların istiflenme şekilleri de paket programlarla analiz edilebilmektedir.

Bununla birlikte kuantum teorisinin gelişmesinden sonra kuantum mekaniği kanunları, atom ve moleküllere uygulanmaya başlanmıştır. Prensip olarak kuantum teorisi ile bir molekülün tüm kimyasal özellikleri hesaplanabilmektedir. Bu hesaplamalar ile hem deneysel çalışmalar desteklenebilmekte hem de model seçilen moleküller için elde edilebilecek sonuçlar önceden tahmin edilebilmektedir.

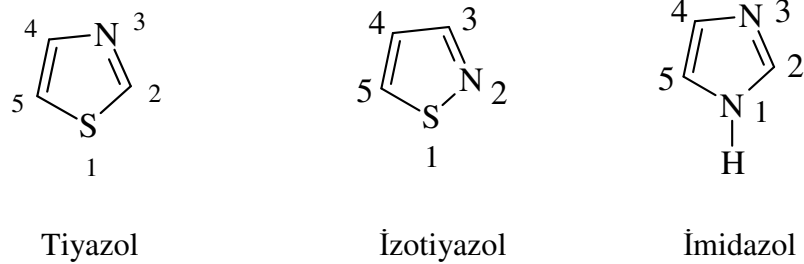
Ayrıca gözlem yolu ile elde edilemeyen kısa ömürlü, kararsız ara ürünler ve moleküllerin geçiş halleri hakkında bilgi edinilebilmektedir. Moleküler modellemede kullanılan paket programlar yardımıyla da oluşturulan model moleküller döndürülerek, değişik açılardan görülebilmekte, geometrik ve izomer yapıları belirlenebilmekte, enerjileri tayin edilebilmektedir. Bununla beraber, dipol moment, Mulliken yük analizi, IR, NMR, Raman, UV spektrumları çizilebilmekte ve moleküler orbital diyagramları elde edilebilmektedir.

Doktora tez çalışmasında, 1-(2-Klorobenzil)-2-metiltiyo-1H-benzimidazol ($C_{15}H_{13}ClN_2S$), 1-(2-Klorobenzil)-N-(1-(2-klorobenzil)-4,5-dihidro-1H-imidazol-2-yl)-1H-benzimidazol-2-amin ($C_{24}H_{21}Cl_2N_5$), (E)-trans-2-(2-(bifenil-4-ylmetilen)hidrazin)-4-(3-metil-3-fenilsiklobutil) ($C_{27}H_{25}N_3S$), N-[4-(3-Metil-3-fenil-siklobutil)-tiyazol-2-yl]-N'-(1H-pirol-2-ylmetilen)-hidrazin ($C_{19}H_{20}N_4S$), Dimetil-(4-{4-{3-metil-3-fenil-siklobutil)-tiyazol-2-yl}-hidrazonometil}-fenil)-amin ($C_{23}H_{26}N_4S$), 2-Metil-4-(3-metil-3-fenil-siklobutil)-tiyazol ($C_{18}H_{23}NS$) kristallerinin deneysel yöntemlerden X-ışını kırınımı yöntemiyle yapıları aydınlatılmış, moleküler modelleme yöntemlerinden Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi ve Hartree- Fock metodu kullanılarak geometrik yapıları optimize edilmiş, IR titreşim frekansları, öncü moleküler orbital enerjileri ve Mulliken

yük analizleri yapılmıştır. Deneysel ve teorik olarak elde edilen bağ uzunlukları, bağ açıları, torsiyon açıları ve IR titreşim frekansları karşılaştırılmış ve ayrıca hidrojen bağ yetenekleri incelenmiş, geometrik ve fiziksel özelliklerinin literatürde daha önce sentezlenen benzer bileşiklerle karşılaştırılması yapılmıştır. Aşağıda yapıları aydınlatılan kristallerin içerdiği gruplar hakkında kısaca bilgiler yer almaktadır.

1.1. Tiyazol, İmidazol ve Pirol' ün Genel Özellikleri

Bir organik kimyacıya göre halkalı organik bileşiklerde karbon ve hidrojen dışındaki atomlar heteroatomlardır. Aromatik heterohalkalı bileşikler, doğada çok yaygın olarak bulunmaları nedeniyle halkalarında yalnızca karbon atomu içeren çok halkalı aromatik bileşiklerden daha fazla ilgi çekmiştir (Uyar, 2001). Heterohalkalı bileşikler, halkalarında karbon atomu yerine N, S ve O gibi diğer atomları da içerirler. Bunların oluşturdukları halkalar da karbon halkaları gibi aromatik olabilir. Tiyazol ve imidazoller de heterohalkalı bileşikler sınıfındandır. Beşli bir halkada kükürt ve azot atomu 1, 3 konumunda ise bileşik, 'tiyazol', 1, 2 konumunda ise 'izotiyazol' olarak adlandırılır. Eğer halkada iki azot atomu 1, 3 konumunda ise 'imidazol' olarak adlandırılır. Çok önemli bazı aromatik heterohalkalı bileşiklerin adları, yapıları ve nasıl numaralandırıldıkları Şekil 1.1. de verilmiştir.

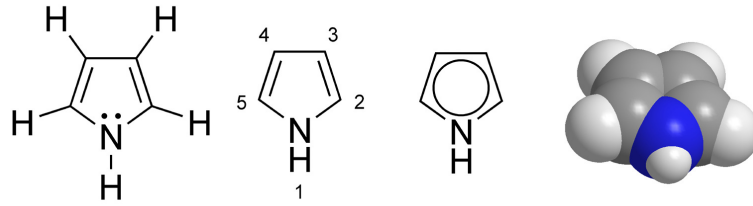


Şekil 1.1. Tiyazol, izotiyazol ve imidazol halkalarının şematik gösterimi

Heterohalkada bir tek heteroatom varsa, halka konumlarını belirtmek için Yunan harfleri de kullanılır. Heteroatoma komşu karbon atomu α karbonu, ondan sonraki β karbonu, üçüncüsü (eğer varsa) γ karbonudur. Piridinin iki α , iki β ve bir γ konumu vardır. Pirol de ise iki α ve iki β konumu vardır (Şekil 1.2.).



Şekil 1.2. Piridin ve pirol halkalarının şematik gösterimi

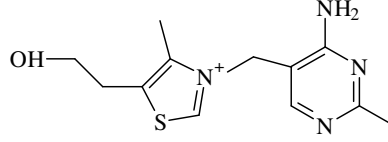


Şekil 1.3. Pirol halkasının değişik gösterimi

Pirol de hetero aromatik halkalı bir bileşiktir. C_4H_5N kapalı formülüne sahip beş üyeli bir halkadır. Pirol bileşiği, daha çok enzim, hemoglobin, porfirin, klorofil içeren makro komplekslerin bir parçasıdır.

Antibiyotiklerde dahil olmak üzere birçok biyomolekölün biyolojik öneme sahip olmaları yapılarında tiyazol ve türevlerini bulundurmalarındandır (Çataltaş, 1983). Tiyazol halkaları kimyanın pek çok alanında başlangıç maddesi olarak kullanılmaktadır.

Benzotiyazolün önemli bir türevi olan 2-merkaptobenzotiyazol bileşiği, kauçuk endüstrisinde hızlandırıcı olarak kullanılır (Çataltaş, 1983). Tiyazol ve türevleri azot atomunun katyonik olup olmamasına bağlı olarak benzotiyazolyum grubu elektron alıcı ya da verici olarak boya sanayinde kullanıldıkları gibi fungusit özelliklerinden dolayı ziraai amaçlarla da kullanılmaktadır (Shyam ve Tiwari, 1975; Zollinger, 1991). Aminotiyazoller ise eczacılıkta ağrı kesici ve ateş düşürücü ilaçların sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanıldıkları gibi anti-viral, anti-bakteriyel ve anti-mikrobiyal özelliklerinden dolayı birçok çalışmaya katılmışlardır (Kutter ve ark., 1972; Nagatomi ve ark., 1984). Tiyazol halkası içeren en önemli doğal ürün ise tiyamindir ve tiyamin, B1 vitamini (Şekil 1.4.).

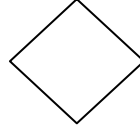


Tiyamin

Şekil 1.4. Tiyaminin şematik gösterimi

1.2. Siklobütan'ın Genel Özellikleri

Sikloalkanlar karbon atomlarından oluşmuş en az bir halkaya sahip doymuş hidrokarbonlardır. Dört karbon atomunun oluşturduğu bir halka olan siklobütan bükülerek molekülün daha kararlı bir konformasyonda bulunmasını sağlar. Bükülme, düzlemsel moleküllerde bulunması gereken C-C-C açılarını bir miktar küçülterek gerilimin artmasına neden olsa da komşu hidrojenlerin çakışıklığını azaltarak toplam gerilimi düşürür (Hart, 1995).



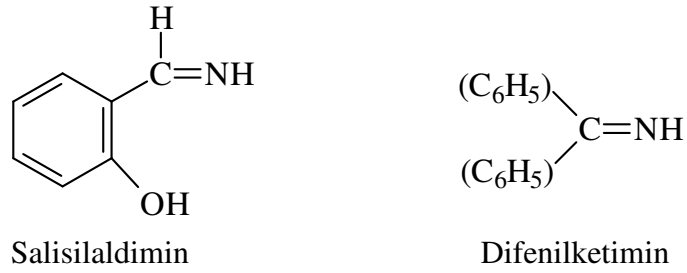
Siklobütan

Şekil 1.5. Siklobütan halkasının (C₄H₈) şematik gösterimi

1.3. Schiff Bazı'nın Genel Özellikleri

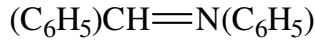
İlk olarak 1869 yılında Alman Kimyacı H. Schiff tarafından sentezlenen bu bileşikler 'Schiff Bazı' olarak adlandırılmaktadır. Aynı zamanda 'imin', 'anil' ve 'amin' şeklinde de adlandırılır. Genelde 'Schiff bazı' olarak adlandırılan bu bileşikler yapısal olarak $RR'C=NR'$ şeklinde gösterilebilir. R grubunun türüne göre bu bileşiklerin adlandırılması değişmektedir.

Eğer $R'' = H$ ise 'imin' şeklinde adlandırılır. İminin aldehitten türemesi durumunda, 'aldimin'; iminin, ketondan türemesi durumunda 'ketimin' şeklinde adlandırılır (Şekil 1.6.).

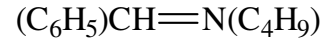


Şekil 1.6. Salisilaldimin ve difenilketimin bileşiklerinin şematik gösterimi

Eğer R"= fenil veya yan fenil grubu ise 'anil', R"= alkil veya aril olması halinde ise bu bileşikler aşağıdaki gibi 'amin' olarak adlandırılır. Schiff baz terimi ise bu bileşikler için kullanılan genel bir terimdir.



N-benzilideanilin



N-benzilidenbutilamin

–C=N– grubu içeren Schiff bazları, zayıf bazik özellikte olup renkli kristal yapıli bileşiklerdir. Kristal yapıda olmalarından dolayı keskin erime noktasına sahiptirler. Kompleksleri ise normal şartlar altında kararlı olup çok yüksek erime noktasına sahiptirler. Schiff bazlarının kararlılığı, azometin (–C=N–) grubu ile ilgilidir. Karbon-azot atomları arasındaki çift bağ ne kadar kararlı ise Schiff bazları da o kadar kararlıdır. Çünkü, –C=N– çift bağı, aromatik halka ile rezonansa girerek daha kararlı yapı meydana getirir (Turgut, 1997). Son 30 yıldır Schiff bazlarının metal komplekslerine ilgi artmış olup, fizyolojik aktivite göstermeleri, anti-tümör ve anti-mikrobik aktiviteye sahip olmaları ve eczacılıkta kullanılmaları nedeniyle oldukça önem kazanmışlardır.

Koordinasyon bileşiklerinin sentezinde ligand olarak kullanılan Schiff bazları, metal atomuna birden fazla donör (verici) atomu ile bağlanarak çok dişli ligandlar sınıfına girmekte ve geçiş metalleriyle kararlı kompleksler oluşturmaktadır. Farklı donör atomu içeren Schiff bazları, metal iyonuna karşı duyarlı ve seçici olduğu için analitik uygulamalarda kullanılmaktadır (Dubey ve Yard, 1991). Bununla birlikte Schiff bazları, madeni yağlarda bulunan ve istenmeyen az miktardaki elementlerin giderilmesinde, boya, kauçuk, ilaç sanayinde ve ziraai amaçlarla da kullanılmaktadır.

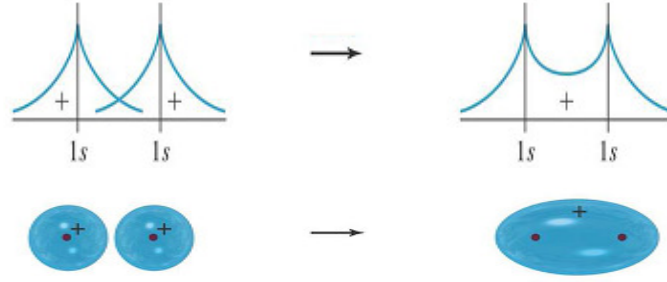
1.4. MOLEKÜLER ORBİTALLER

1.4.1. Çoklu Kovalent Bağ

Moleküler orbital (MO) kuramı HUND ve MULLİKAN tarafından geliştirilmiştir. Bu kurama göre, atomlar biraraya gelerek molekülleri oluşturur bununla birlikte atom orbitalleri özelliklerini kaybeder ve yerlerini molekül orbitallerine bırakır. MO' ler de atom orbitalleri gibi dalga fonksiyonlarıyla tanımlanır, farklı enerji değerlerine ve farklı şekillere sahip olabilirler. Bu kuram, kuantum fiziğinden yararlanarak orbitallerin hangi durumlarda bağ oluşturacaklarını veya oluşturamayacaklarını açıklamaya çalışır. Atomik orbitallerin (AO) birbirleri ile etkileşimlerini dikkate alarak oluşturulan moleküler orbitaller kuramı özellikle kovalent bağları açıklamada oldukça başarılı olan bir teoridir. Burada da atom orbitallerinin elektron dizilişinde kullanıldığı gibi Pauli ilkesi ve Hund Kuralı geçerlidir. Orbital en fazla zıt spinli iki elektron alabilir ve elektronlar en düşük enerji seviyeli orbitale yerleşirler. Elementlerin AO sayısına eşit MO oluşur. Oluşan MO' lerin yarısı AO' lerden daha düşük enerjili bağ MO' leridir. Oluşan MO lerin yarısı AO' lerden daha yüksek enerjili '*' işaretli karışıkbağ MO' leridir. Pauli prensibi -Hund ve Aufbau Kurallarına göre en düşük enerjiliden en yükseğe doğru sıralanan bağ ve karışıkbağ MO' leri, AO' lerdeki toplam e sayısı kadar elektronla en düşük enerjiliden başlayarak en yükseğe doğru doldurulur. Eş enerjili MO dolumunda Hund Kuralı uygulanır. Eş enerjili molekül orbitali mevcut ise her biri birer birer paralel spinli olarak dolar. Molekülü oluşturan elementlerin atomik orbitalleri, sağda olan sağa, solda olanda sola yazılır ve ortada LCAO atomik orbitallerin lineer toplamı (Linear combination of atomic orbitals) kurallarına göre birleştirilir. ($\psi_1 = (\phi_1 + \phi_2)$ $\psi_2 = (\phi_1 - \phi_2)$). Atomik orbitaller s, p, d, f.... şeklinde isimlendirilirken moleküler orbitaller σ , π , δ şeklinde isimlendirilir.

- a) **Sigma bağları** orbitallerin s-s, p-p, s-p, veya melez orbitallerin uc uca örtüşmesinden oluşur. Elektronlar iki çekirdek arasına dağılmıştır.

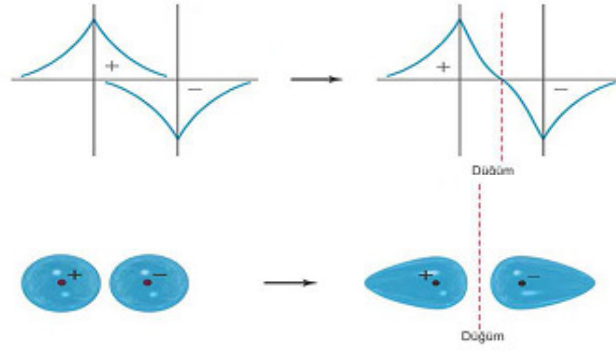
Bağlayıcı MO,



σ , Bağlayıcı MO

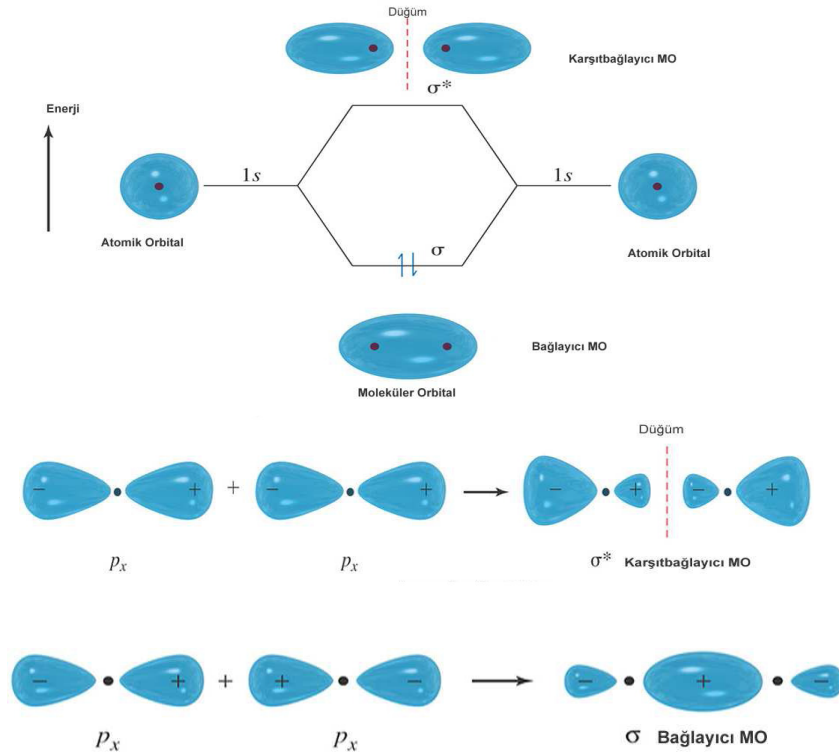
Şekil 1.7. Yapıcı Etkileşim- 1s orbitalleri aynı faza ve aynı işarete sahip

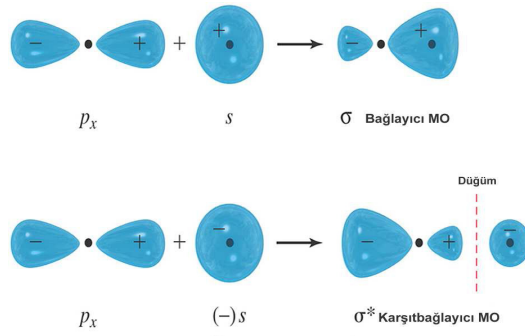
Karşıtbaglayıcı MO,



σ^* Karşıtbaglayıcı MO

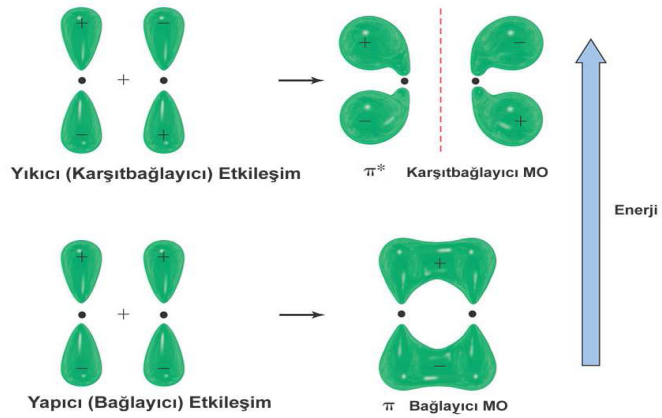
Şekil 1.8. Yıkıcı Etkileşim- 1s orbitalleri zıt faza ve işarete sahip





Şekil 1.9. σ bağlayıcı ve karşıtbağlayıcı MO' ler

b) **Pi bağları** ise sigma bağlarından daha sonra ve p orbitallerinin yan yana örtüşmesinden oluşur.

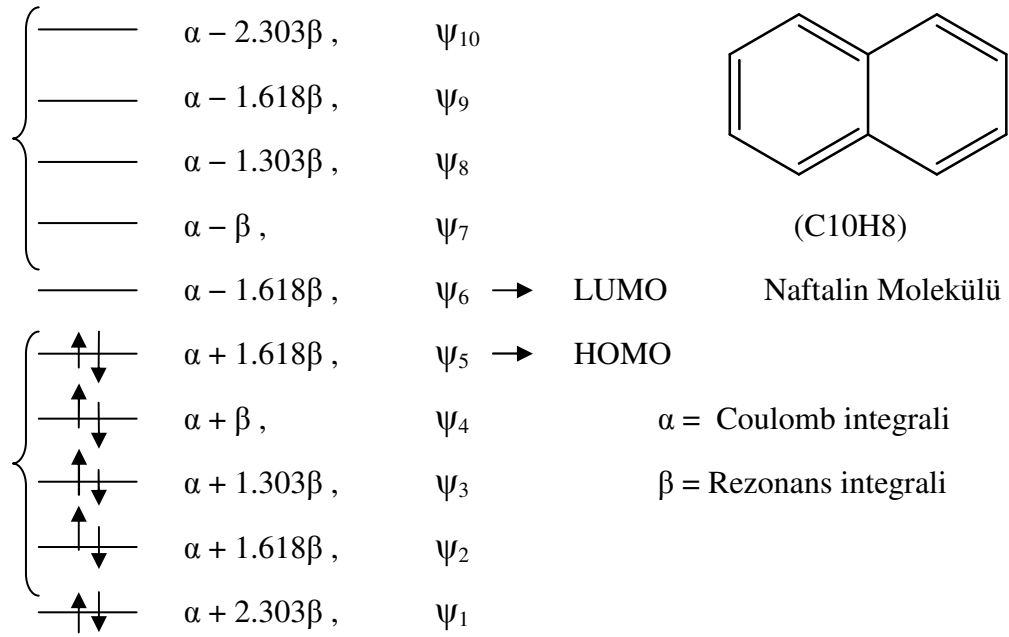


Şekil 1.10. π bağlayıcı ve karşıtbağlayıcı MO' ler

σ bağı, π bağından biraz daha kuvvetlidir. C=C çift bağı C-C tekli bağından daha kuvvetlidir ancak iki katı kadar değildir. C-C tekli bağı 347 kJ/mol, C=C çift bağı 611 kJ/mol'dür. Bu π bağının σ bağından daha zayıf olduğunu gösterir. Molekülün şekli σ bağı oluşturulan orbitaller tarafından belirlenir. Bir çift bağ etrafında molekülü döndürmek imkansızdır. Dönme için π bağının kırılması gerekir ki bu onun yapısını bozar. Moleküldeki σ bağlarının tamamının "lokalize" oldukları kabul edilir. Bu bağlar birleştirdikleri atomlar arasında sabit kalan bağlardır. π bağları ise hareketli elektronlardan oluşmuşlardır. π bağları birleştirildikleri bağları değil, moleküldeki tüm bağları etkileyen "delokalize" bağlardır. Bu nedenle σ bağlarının molekülün elektronik özelliklerine katkısının olmadığı kabul edilir. Elektronik özellikler π bağlarından kaynaklanır.

c) Öncü Orbitaler (HOMO ve LUMO)

Bir molekülün en yüksek enerjili dolu moleküler orbitali kısaca HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) ile, en düşük enerjili boş moleküler orbital ise LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) ile gösterilir. Bir molekülün tepkime verme yatkınlığı büyük ölçüde HOMO ve LUMO orbitalleri tarafından belirlenir. Örnek olarak, naftalin molekülünün enerji seviyelerine bakılacak olursa,



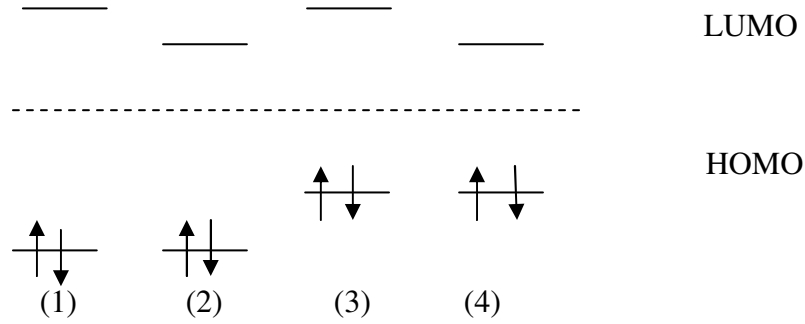
HOMO, ψ_5 , LUMO ise ψ_6 dır. Naftalin başka bir molekülle reaksiyona girerse ya kendi HOMO' su ve diğer molekülün LUMO' su veya kendi LUMO' su ve diğer molekülün HOMO' su ile etkileşim gösterecektir. Etkileşen MO' lerin enerji seviyeleri ne kadar birbirine yakınsa etkileşim o kadar kolay olacaktır. Yani HOMO–LUMO enerji farkı ne kadar küçükse reaktantların etkileşimi ve reaksiyon o kadar kolay olacaktır.

HOMO–LUMO enerjilerine bakarak molekülleri reaktivitelerine göre şöyle genelleştirebilir:

- HOMO–LUMO aralığı geniş olan ($>1.5\beta$) moleküller kendi kendileri ile reaksiyon vermezler. Örneğin, dimerleşme, polimerleşme, vs.. gerçekleşmez.
- Eğer HOMO enerjisi çok düşükse ($<(\alpha+\beta)$), bu molekül Lewis asitleri ile reaksiyona girmez. (Lewis asitinin LUMO' sunun enerjisine yakın olabilmesi için kendi HOMO' su yüksek enerjili olmalı)

- Eğer LUMO' nun enerjisi çok yüksekse ($>(\alpha-\beta)$) bu molekül, Lewis bazları ile reaksiyona girmez. Burada Lewis asit ve Lewis baz terimleri çok genel anlamda elektron açısından eksik ve elektron fazlalığı olan maddelerdir.

Bu genelleştirmenin altında moleküller daha alt sınıflara ayrılabilir. Aşağıdaki şekilde görüldüğü gibi dört ana kategori yapılabilir:



1) Yüksek LUMO – düşük HOMO (HOMO–LUMO aralığı geniş)

- Termodinamik açıdan kararlı dayanıklı
- Kimyasal açıdan inert

Örneğin doymuş hidrokarbonlar, florokarbonlar ve bazen de eterler bu sınıfa girer.

2) Düşük LUMO – düşük HOMO (HOMO–LUMO aralığı geniş)

- Termodinamik açıdan kararlı, dayanıklı
- Kimyasal olarak Lewis asidi gibi davranırlar (yani elektrofil özellik taşırlar)
- LUMO ne kadar düşükse reaktivlik o kadar artar (Boş MO' in enerjisi düşük olduğu için elektron fazlalığı olan başka bir molekül HOMO elektronlarını bu LUMO' ya kolayca aktarabilir)

Örneğin LUMO enerjileri $E = \alpha'$ ya yakın olan karbokatyonlar en kuvvetli asitliğe ve elektrofil özelliğe sahiptirler.

3) Yüksek LUMO– yüksek HOMO (HOMO–LUMO aralığı geniş)

- Termodinamik açıdan kararlı, dayanıklı
- Kimyasal olarak Lewis bazı olarak davranırlar (yani nükleofil özellik taşırlar)
- HOMO ne kadar yüksekse reaktivlik o kadar artar. (HOMO' undaki elektronları reaksiyona girdiği diğer maddenin LUMO' suna

aktaracağından HOMO' su yüksek olursa diğer maddenin LUMO' suna yakın olacağından elektronlarını kolayca verebilir.

Örneğin HOMO enerjileri $E = \alpha'$ ya yakın olan karboanyonlar en kuvvetli bazlardır ve nükleofil özelliğe sahiptirler.

4) Düşük LUMO–yüksek HOMO (dar HOMO–LUMO aralığı da)

- Termodinamik açıdan kararlı olabilirler
- Kimyasal olarak kendi kendilerine reaksiyona girerler (self-reactive), dimerleşme, polimerleşme vs.....
- Kimyasal olarak ayrıca amfoterik özellik taşırlar. Yani hem Lewis asitleri hem de bazları ile reaksiyon verirler (Erdem, 2007).

Bir molekülde moleküler orbitallerin enerjileri moleküler orbital türüne (σ , π , n , π^* ve σ^*) bağlıdır (n : bağa katılmamış elektron çiftlerinin bulunduğu orbital). Genel olarak bir molekül için Kasha diyagramı kullanılır. Kasha diyagramları, özellikle moleküllerde elektronik geçişleri belirlemede kullanılır. Moleküler orbitaller arasında

$$\sigma \rightarrow \sigma^*, \quad n \rightarrow \sigma^*, \quad \pi \rightarrow \pi^* \quad \text{ve} \quad n \rightarrow \pi^*$$

geçişleri izinlidir.

Bu geçişler için gerekli enerji, soldan sağa doğru azalır. $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ve $n \rightarrow \sigma^*$ geçişleri uzak ultraviyole ışınları ile, $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri ise yakın ultraviyole ve görünür bölge ışınları ile sağlanır.

2. MATERYAL VE METODLAR

Bir çok bileşiğin yapılarının aydınlatılmasında farklı spektroskopik yöntemler kullanılmaktadır. Bunlardan bazıları UV, ^1H NMR, IR, kütle spektroskopisi, elektron, nötron ve X-ışını kırınım tekniğidir ki özellikle tek kristal yapı çözümlerinde en kullanışlı metot, X-ışını kırınımı tekniği olarak kabul edilmektedir. Bu nedenle doktora çalışmasında yer alan tek kristallerin yapıları, X-ışını kırınım tekniği ile belirlenmiştir. Deneysel çalışmaların yanısıra, tek kristal yapılar, moleküler modelleme yöntemleriyle de incelenmiş, bulunan sonuçlar deneysel değerlerle karşılaştırılmıştır.

2.1. X-Işını Kırınımı Tekniği

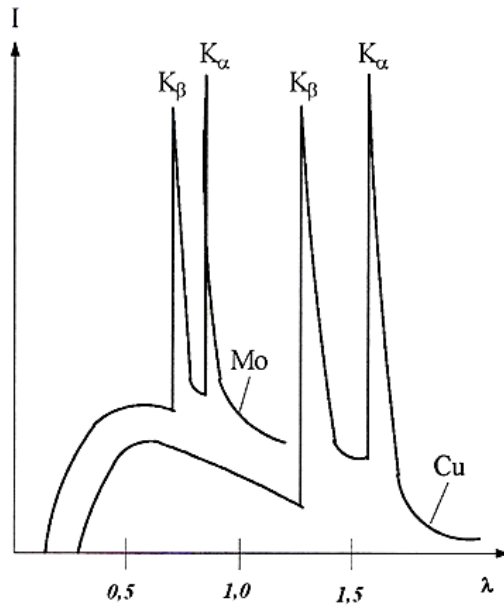
Kristal yapı çözümünde kullanılan en önemli ışın türleri; X-ışınları, nötron ve elektronlardır. İncelenecek kristalin boyutuna ve manyetik özelliklerine bağlı olarak bu elektromanyetik dalgalardan biri kullanılır.

X-ışınları 1895 yılında Alman fizikçi Röntgen tarafından keşfedilen elektromagnetik dalgalardır. Görünür ışıktan farklı olarak, bu ışınlar gözle görülmezler ve fotoğraf filmine etki ederler. Ayrıca normal ışıktan daha çok giricilik özelliğine sahiptirler. Görünür ışığın dalga boyu 4000-8000 Å ($1\text{Å}=10^{-8}\text{ cm}$) olduğu halde, kırınımında kullanılan X-ışınları 0.5-2.5 Å aralığında dalga boyuna sahiptir. Bu nedenle elektromagnetik spektrumda mor-ötesi ve γ -ışınları arasındaki bölgede bulunur.

X-ışınları, yeterli kinetik enerjiye sahip yüklü bir parçacığın, genellikle bu amaç için kullanılan elektronların yüksek negatif bir ivme ile durdurulması sırasında oluşur. Bu amaçla kullanılan X-ışını tüpünde, iki metal elektrot ve bir elektron kaynağı bulunur. Elektrotlar arasına uygulanan yüksek gerilim nedeniyle, hedefe gelen elektronlar çok yüksek hızla anoda çarparlar. İşte X-ışınları bu çarpışma sırasında oluşur ve çıkan ışın tüm doğrultularda yayılır. Eğer e , elektronun yükü ($1.6 \times 10^{-19}\text{C}$) ve V , elektrotlar arasındaki potansiyel farkı ise, o zaman hedefe ulaşan elektronların sahip olabileceği maksimum kinetik enerji (joule olarak) şu eşitlikle verilir:

$$KE = eV = \frac{1}{2}mv_m^2 \quad (2.1)$$

burada m , elektronun kütlesi (9.11×10^{-31} kg), v_m , elektronun hedefe tam çarpmadan önceki hızıdır. Bu olayda elektronun kinetik enerjisinin büyük kısmı ısıya dönüşür. X-ışınına dönüşen enerji elektronun kinetik enerjisinin %1' inden daha azıdır. Hedeften gelen ışınlar analiz edildiği zaman, bu ışınların farklı dalga boylarının bir karışımı olduğu ve dalga boyu (λ) ile şiddetin (I) değişiminin tüpteki elektrotlara uygulanan potansiyel farkına bağlı olduğu görülür. Şekil 2.1. bu potansiyel farkı ile şiddet arasındaki ilişkiyi göstermektedir.



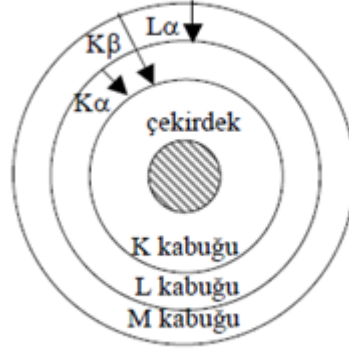
Şekil 2.1. 35 kV gerilimde molibden ve bakır hedeften elde edilen karakteristik X-ışını spektrumu

Şiddet, kısa dalga boyu limiti ($\lambda_{\min} = \lambda_{\text{SWL}}$) olarak adlandırılan belirli bir dalga boyuna kadar sıfırdır. Ani olarak bir maksimum değere çıkar ve sonra azalır. Uzun dalga boyu tarafında keskin bir limit yoktur. Tüp gerilimi arttırıldığında zaman, tüm dalga boylarının şiddeti artar. Kısa dalga boyu limiti ve sürekli spektrum çizgilerinin maksimum konumları, daha kısa dalga boylarına kayar. Şekil 2.1. de, molibden hedef için, 20 kV ve daha az gerilim uygulanan durumda düzgün eğriler görülür. Bu eğriler *sürekli spektrum* olarak adlandırılır. Bu spektrum birçok dalga boylu ışının birleşiminden oluşur. Sürekli spektrum, hedefe gönderilen elektronların ani yavaşlatılmasıyla oluşur. Her elektron aynı şekilde yavaşlatılmaz. Bazıları tek çarpmayla durdurulup, enerjilerini bir kerede aktarırken; bazıları ardışık çarpışmalarla enerjilerini verirler. Tek çarpışmada durdurulan elektronlar, maksimum enerjili fotonlara, yani minimum dalga boylu X-ışınlarına, neden olurlar. Böyle elektronlar tüm enerjilerini foton enerjisine aktarırlar.

Şekil 2.1. de, sürekli spektrumu oluşturan eğrilerin altında kalan alanlar, birim zamanda yayınlanan toplam X-ışını enerjisi ile orantılıdır. Bu enerji, hedefin Z atom numarasına ve I tüpten geçen akım şiddetine bağlıdır. Görüldüğü gibi, hedef madde şiddeti etkiler, ancak sürekli spektrumun dalga boyu dağılımını etkilemez. Sürekli spektrumun şiddetini arttırmak için, mümkün olduğunca yüksek bir voltaj uygulamak ve Z = 74 olan Tungsten gibi ağır metalleri hedef olarak kullanmak gerekir. X-ışını tüpündeki gerilim belirli bir kritik değerin üzerine çıkartıldığında, sürekli spektrumun üzerinde, belirli dalga boylarında, hedef maddenin karakteristiği olan keskin şiddet maksimumları oluşur (Şekil 2.1. de K_{α} ve K_{β} ışıınımları). Bu ışıınımlara, kullanılan hedef metalin karakteristiği olduğu için *karakteristik çizgiler* denir. Bu çizgiler K, L, M,... olarak adlandırılan birkaç grupta bulunur. Tüm çizgiler birlikte hedef olarak kullanılan metalin karakteristik spektrumunu oluştururlar. Bu çizgilerin oluşumunu daha basit şekilde açıklamak için atomu K, L, M,...kabuklarıyla çevrili merkezi bir çekirdek olarak düşünelim (Şekil 2.2.). X-ışını tüpünde belli bir voltajın üzerinde gönderilen elektronlar, yeterli enerjiye sahip ise hedefin K kabuğundan bir elektron sökebilir. Bu durumda atom uyarılmıştır. Oluşan boşluk daha dıştaki L, M,... kabuklarındaki elektronlar tarafından doldurularak atom temel hale döner. Bu boşluk L kabuğundan bir elektron ile doldurulursa K_{α} ışıınımları; M' den bir elektronla doldurulursa K_{β} ışıınımları oluşur. Mo hedef için, K çizgileri 0.7 Å, L çizgileri 5 Å civarında ve M çizgileri daha uzun dalga boyuna sahiptir. Daha uzun dalga boylu çizgiler çok kolay soğurulduğu için, sadece K çizgileri X-ışını kırınımında kullanılır. Mo hedef için, normal kırınım çalışmalarında gözlenen, en şiddetli üç çizginin dalga boyu: $\lambda_{K\alpha1}=0.709 \text{ Å}$, $\lambda_{K\alpha2}=0.714 \text{ Å}$, $\lambda_{K\beta1}=0.632 \text{ Å}$ dur. Kritik K uyarma gerilimi, yani karakteristik K ışıınımlarının yayınlanması için gereken gerilim 20.01 kV' dur. Kritik gerilimin üzerinde gerilim uygulanması, karakteristik çizgilerinin şiddetini artırır, ancak dalga boyu değişmez. Sürekli spektrum üzerinde ölçülmüş olan herhangi bir karakteristik çizginin şiddeti, tüp akımına ve bu çizgi için uygulanan gerilimin kritik gerilimi geçme miktarına bağlıdır. K çizgisi için bu şiddet yaklaşık olarak;

$$I_{K\text{-}çiz.} = B.I.(V-V_K)^n \quad (2.2)$$

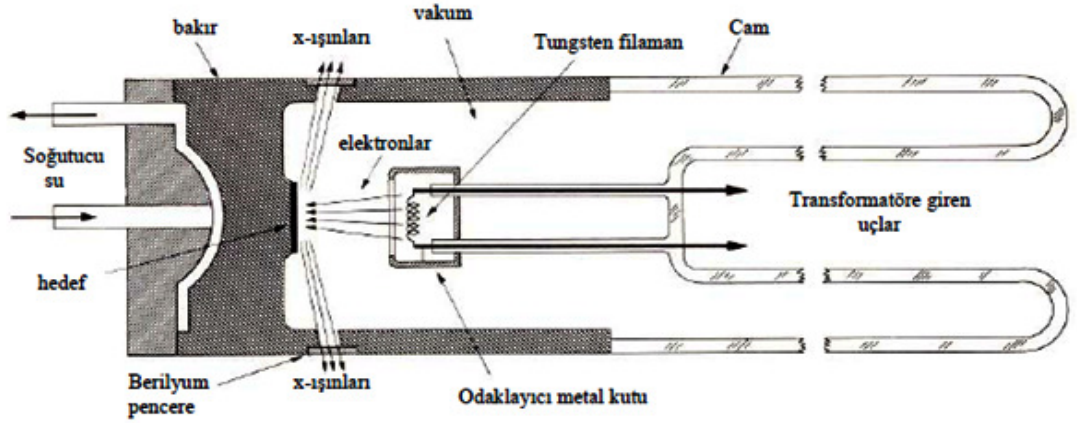
ile verilir. Bu ifadede, B orantı sabiti, V_K , K uyarma gerilimi ve n , yaklaşık değeri 1.5 olan bir sabittir (n gerçekte sabit değildir, V' ye bağlıdır ve 1 ile 2 arasında bir değer alır).



Şekil 2.2. Çekirdek yapısı ve K_α ve K_β ışınımının oluşumu

2.1.1. X-Işını Tüpü

X-ışınlarının sürekli spektrumu, yüksek hızlı elektronların bir metal hedefe çarptırılması ile oluşur. Bu nedenle, X-ışınlarının üretildiği herhangi bir X-ışını tüpü **a)** elektron kaynağı **b)** yüksek bir hızlandırma gerilimi ve **c)** bir metal hedef içermelidir. Ayrıca, elektronların kinetik enerjilerinin büyük kısmı hedefte ısıya dönüştüğünden, hedefin aşırı ısınma sonucunda erimesini önlemek için, soğutma sistemi bulunmalıdır. Tüm X-ışını tüpleri, toprak potansiyelinde tutulan anot (metal hedef) ve yüksek bir potansiyelde (kırınım çalışmaları için 30.000-50.000 V) tutulan katot olmak üzere iki elektrot içerir. Birbirinden ayrılmış anot ve katot havası boşaltılmış bir camla kapatılmıştır. Katot, eşik enerjisi düşük olduğu için, genellikle bir tungsten flamanıdır. Anot ise istenilen hedef metali içeren su soğutmalı bakır bloktan oluşur. Şekil 2.3. de böyle bir X-ışını tüpünün iç yapısı gösterilmektedir. Flaman 3 amper civarında bir akımla ısıtılır ve buradan yayılan elektronlar, tüp içerisindeki yüksek gerilim nedeniyle, hedefe doğru hızlandırılır. Hızlanan elektronlar hedefe çarpar ve tüm doğrultularda X-ışını yayınlanır. Bu ışınlar, tüp üzerindeki pencerelerden (genellikle berilyumdan yapılmıştır) dışarı çıkar (Cullity, 1978).



Şekil 2.3. X-ışını tüpünün iç yapısı

2.1.2. X-ışınlarının Kristallerden Saçılması

Bir kristale gönderilen X-ışınının kristalden saçılma aşamaları şöyle sıralanabilir; a) Elektrondan saçılma, b) Atomdan saçılma, c) Birim hücreden saçılma, d) Anormal saçılma.

a) Elektrondan Saçılma

X-ışınları, herhangi bir noktadaki büyüklüğü zamanla sinüzoidal olarak değişen elektrik ve magnetik alan vektörleriyle karakterize edilen elektromagnetik dalgalarıdır. Elektrik alan, elektron gibi yüklü parçacıklara bir kuvvet uygulayacağından; X-ışınlarının salınım yapan elektrik alanı da karşılaştığı elektronlara salınım hareketi yaptırır. Bu hareket sonucu ivmeli hareket yapan elektronlar elektromagnetik ışımaya yayarlar ve böylece X-ışınları elektronlardan her doğrultuda saçılmış olur. Bu saçılmada gelen ve saçılan (kırınımına uğrayan) ışının dalga boyu değişmezse, buna kohorent saçılma denir. Saçılan ışınların şiddeti, saçılma açısına bağlıdır.

$$I_p = I_0 \frac{K}{r^2} \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \quad (2.3)$$

Bu ifade tek bir elektron tarafından saçılan X-ışınları için *Thomson eşitliği*' dir. Saçılan ışının şiddeti gelen ışının şiddetinin yalnızca çok küçük bir kesridir ve saçılan ışının şiddeti elektrondan olan uzaklığın karesiyle ters orantılı olarak azalır. $1/2 (1 + \cos^2 2\theta)$,

polarizasyon faktörü olarak adlandırılır. Bu faktör tüm şiddet hesaplamalarında yaygın olarak kullanılır.

b) Atomdan Saçılma

X-ışınları bir atomla karşılaştıklarında, atomdaki her bir elektron Thomson eşitliğine göre kohorent olarak ışınlar saçarlar. Çekirdek ise kütesinin büyük olması nedeniyle bu olaya bir etkide bulunmaz. Atomun atom numarası Z ise, yani atomda Z tane elektron varsa, ileri saçılma bölgesi için ($2\theta=0$), saçılan dalga genliği, bir elektrondan saçılan dalga genliğinin Z katıdır. Çünkü, $2\theta=0$ ileri saçılma bölgesi için atomun tüm elektronlarından saçılmış dalgalar aynı fazdadır ve tüm saçılmış dalgaların genliği doğrudan toplanır. Diğer saçılma bölgeleri için ($2\theta \neq 0$), atomun elektronları uzayda farklı noktalarda bulunduğundan farklı elektronlardan saçılan dalgalar arasındaki fazda birtakım farklar oluşur ve genlik direkt olarak toplanmaz.

c) Birim Hücreden Saçılma ve Yapı Faktörü (F_{hkl})

Kristaller, atomların üç boyutlu periyodik olarak düzenlenmesinden oluşmuşlardır. Bu periyodik düzen X-ışınlarının kristal tarafından belirli doğrultularda saçılmasına neden olur. Kristal örgünün en küçük yapı taşına *birim hücre* denir. Birim hücre kristali tanımladığı için birim hücredeki saçılma bütün kristal için geçerli olacaktır. Saçılan ışınlar arasında belirli faz bağıntıları vardır. Bunlar saçılan demeti meydana getirirler. Kristallerden saçılan X-ışını şiddetlerinin değerlendirilmesi ile kristal yapı çözülmektedir. Birim hücrede bir veya birden fazla atom ve birçok elektron bulunur. Kristal yapının birim hücresinden herhangi bir doğrultuda Bragg yasasını sağlayarak saçılan X-ışını şiddeti, genliğin karesiyle orantılı olduğundan fazların özel bir kombinasyonuna sahip olup *Yapı Faktörü* ile tanımlanır ve F_{hkl} ile gösterilir. $F_{(hkl)}$, tek bir elektronun saçılmasına bağlı olarak ölçülür ve hkl ters örgü noktasındaki saçma yoğunluğunun Fourier dönüşümüdür. Saçılan dalganın şiddeti $|F|^2$ ile orantılıdır. Yapı faktörü kompleks bir sayı olup birim hücredeki atomlardan saçılan dalgaların üst üste binmesi sonucu;

$$F_{hkl} = f_1 e^{i\alpha_1} + f_2 e^{i\alpha_2} + f_3 e^{i\alpha_3} + \dots + f_N e^{i\alpha_N} \quad (2.4)$$

$$= \sum_j^N f_j e^{i\alpha_j} \quad (2.5)$$

bağıntısı elde edilir. Bu bağıntıya *yapı faktörü* denir. Bu bağıntı daha basit şekilde ifade edilebilir.

$$F_{hkl} = |F_{hkl}| e^{i\alpha(hkl)} = A(hkl) + iB(hkl) \quad (2.6)$$

Burada $|F_{hkl}|$ saçılan dalganın genliği, $\alpha = 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)$ ise, birim hücrenin orijinine göre fazıdır. A ve B, F ' nin gerçek ve sanal kısımları olmak üzere vektör gösteriminde vektörün bileşenleridir ve yapı biliniyorsa her bir atomdan saçılan dalga bileşenlerinin toplanması ile elde edilir.

$$A(hkl) = \sum_j f_j \cos \alpha_j \quad (2.7)$$

$$B(hkl) = \sum_j f_j \sin \alpha_j \quad (2.8)$$

şeklinde ifade edilir $\alpha = \tan^{-1} \frac{B}{A}$ ile hesaplanabilir. Bağlıdaki f_j , atomik saçılma faktörüdür. Bu faktör, atomun cinsine, ışının saçılma doğrultusuna, atomun ısı titreşimine ve X-ışınının dalga boyuna bağlıdır. Atomik saçılma genliği;

$$f_j = \frac{\text{Bir atomdan saçılma genliği}}{\text{Bir elektrondan saçılma genliği}}$$

olarak tanımlanır. Saçılma açısının büyümesi, X-ışınının dalga boyunun azalması durumunda girişim artar ve $\sin \theta / \lambda$ ' nin fonksiyonu olarak atomik saçılma faktörü azalır. Eş. (2.7) ve (2.8)' deki toplam, birim hücre içindeki tüm atomlar üzerinden alınmıştır. S atom bulunan bir yapı için yapı faktörü;

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^S f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (2.9)$$

şeklinde yazılır. Yukarıdaki bağıntıyı kompleks eşleniği ile çarparsak $|F_{hkl}|^2$ genlik karesini elde ederiz. X-ışını kırınım yöntemiyle elde edilen I_{hkl} şiddet verileri $|F_{hkl}|^2$ ile orantılıdır. Yapı faktörü, X-ışını kırınımı şiddet değerlerinde gerekli düzeltmeler yapıldıktan sonra bulunur.

$$F = \frac{\text{Birim hücredeki atomlardan saçılma genliği}}{\text{Bir elektrondan saçılma genliği}} \quad (2.10)$$

olarak ifade edilebilir. Kristal yapının birim hücresinde S atom bulunuyorsa bu atomların her biri dolayısıyla çevresindeki elektron bulutu birer saçıcı merkez oluşturur. Yapı faktörleri, elektron yoğunluğu dağılım fonksiyonunun Fourier dönüşümleri olduğundan elektron yoğunluğunu yapı faktörü ifadesine bağlamak mümkündür. $\rho(xyz)$ x, y, z noktasındaki elektron yoğunluğu olmak üzere herhangi bir dV hacim elemanları üzerinden toplam alındığında yapı faktörü elektron yoğunluğu cinsinden,

$$F_{hkl} = \int \rho(xyz) e^{2\pi(hx+ky+lz)} dV \quad (2.11)$$

şeklinde elde edilir.

d) Anormal Saçılma

Kristal yapıdaki atomun elektronları doğal frekanslı salınıcılar olarak düşünülür. Kristal üzerine gönderilen X-ışınlarının frekansı bu doğal frekansa yakınsa rezonans oluşur ve bu şartlar altında oluşan saçılma “anormal” olarak adlandırılır (Giacovazzo ve ark., 1992). Bir kristal üzerine düşen X-ışınlarının dalga boyu, kristaldeki atomlardan herhangi birinin doğal frekansına karşılık gelen soğurma kenarı dalga boyu değerinden çok az küçükse, atomdan saçılan X-ışınlarının fazı ve genliği normal durumdakinden farklı olacak şekilde *anormal saçılma* oluşur (Okaya ve ark., 1955). Normal saçılma durumunda saçılma faktörü f_0 iken, anormal saçılma durumunda saçılma faktörü f ise, bunlar arasındaki bağıntı,

$$f = f_0 + \Delta f' + if'' = f' + if'' \quad (2.12)$$

burada $\Delta f'$ ve f'' sırasıyla, anormal saçılma nedeniyle saçılma faktörüne ilave edilen reel ve imajiner terimlerdir. Anormal saçılmanın en önemli sonuçlarından birisi, $|F_{hkl}| = |F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}|$ şeklindeki Friedel yasasının bozulmasıdır.

2.1.3. X-Işını Kırınımını Etkileyen Faktörler

Bir kristalden saçılan dalganın şiddeti, yapı faktörünün karesi ile orantılıdır.

$$I(hkl) \propto F_{hkl}^2 \quad (2.13)$$

Ancak saçılma şiddetini veren eşitlik,

$$I(hkl) = k_1 \cdot k_2 \cdot I_0 \cdot L \cdot P \cdot T \cdot A \cdot E \cdot |F_{hkl}|^2 \quad (2.14)$$

olarak yazılabilir. Burada F_{hkl} dışındaki parametreler, geometrik ve fiziksel düzeltme çarpanlarıdır (Giacovazzo ve ark., 1992).

I_0 : Gelen X-ışını demetinin şiddeti.

$k_1 : e^2/(m^2 c^4)$ (Evrensel Sbt.).

$k_2 : \lambda \Omega / V$ (λ : Dalga Boyu, Ω : Kristalin hacmi, V : Birim hücrenin hacmi)

P : Polarizasyon Çarpanı.

L : Lorenz Çarpanı.

T : Debye–Waller Sıcaklık Çarpanı.

A : Soğurma çarpanı.

E : Sönüm Katsayısı.

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

2.1.4. Kristal Yapı Çözümü

2.1.4.1. Elektron Yoğunluk Fonksiyonu

Kristal yapı analizinin amacı, kırınım verilerinden başlayarak birim hücredeki atomik elektron yoğunluğu dağılımlarını elde etmektir (Woolfson, 1979). Yapı analizi, kırınım verilerini kullanarak kristalin atomik elektron yoğunluğu dağılımını ve buna bağlı olarak atomların kesirsel koordinatlarının hesaplanması amacını taşır. Kristal

yapı içerisindeki atomlar periyodik bir düzen içerisinde. Atomik konumların bir göstergesi olan elektron yoğunluğu fonksiyonu, $\rho(\vec{r})$, yapı faktörü F_{hkl} 'nin ters Fourier dönüşümü yapılarak üç boyutlu Fourier serisi ile;

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F_{hkl} e^{-i2\pi(hx+ky+lz)} \quad (2.15)$$

şeklinde yazılabilir. Bu eşitlikte V birim hücrenin hacmi, x , y , z , ise kesirsel koordinatlarıdır. F_{hkl} yapı faktörü,

$$|F_{hkl}| = \left\{ \left[\sum_{j=1}^s f_j \cos(2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)) \right]^2 + \left[\sum_{j=1}^s f_j \sin(2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)) \right]^2 \right\}^{1/2} \quad (2.16)$$

şeklinde yazılabilir. Bu eşitlik basitçe;

$$F_{hkl} = A_{hkl} + iB_{hkl} \quad (2.17)$$

şeklinde olup, burada;

$$A_{hkl} = \sum_{j=1}^s f_j \cos(2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)) \quad (2.18)$$

$$B_{hkl} = \sum_{j=1}^s f_j \sin(2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)) \quad (2.19)$$

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

$$\phi_{hkl} = \tan^{-1} \left(\frac{B_{hkl}}{A_{hkl}} \right) \quad (2.20)$$

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

$$|F_{hkl}| = |F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}| \text{ ve } |\phi_{hkl}| = |\phi_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}| \quad (2.21)$$

dir.

$$A_{hkl} = |F_{hkl}| \cos \phi_{hkl} \quad \text{ve} \quad B_{hkl} = |F_{hkl}| \sin \phi_{hkl} \quad (2.22)$$

olduğundan

$$F_{hkl} = |F_{hkl}| (\cos \phi_{hkl} + i \sin \phi_{hkl}) = |F_{hkl}| e^{i\phi_{hkl}} \quad (2.23)$$

ve elektron yoğunluk fonksiyonu,

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F_{hkl} e^{-i2\pi(hx+ky+lz)-i\phi_{hkl}} \quad (2.24)$$

elde edilir. Bu kompleks ifadeyi trigonometrik fonksiyon cinsinden yazıp Eş. (2.21) ile verilen Friedel yasasına uygulandığında sinüslü terimler birbirlerini yok edeceğinden elektron yoğunluğu fonksiyonu için,

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} |F_{hkl}| \cos(2\pi(hx + ky + lz) - \phi_{hkl}) \quad (2.25)$$

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

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

$$\rho(x, y) = \frac{1}{A} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} |F_{hk}| \cos(2\pi(hx + ky) - \phi_{hk}) \quad (2.26)$$

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

Sonuç olarak; kırınım sonucu elde edilen yansıma şiddetlerinden, yalnızca yapı faktörlerinin karesi elde edilir. Bu geçişte atomik konumları içeren faz bilgisi kaybolur. Buna *kristalografide faz problemi* denir. Kayıp olan faz ifadesini bulmak için kullanılan çeşitli yöntemler vardır. En çok kullanılanları ise direkt yöntemler ve Patterson ağır atom yöntemidir. Faz bilgisi elde edilirse atomların konumları, dolayısıyla elektron yoğunlukları bulunarak, kristal yapının elektron yoğunluğu haritaları belirlenir.

2.1.4.2. Orijin Seçimi

Kristal yapıyı tam olarak tanımlayabilmek için bazı referans noktalarına göre atom konumlarını tanımlamak gerekir. Yapı değişmezleri (şiddetlerden elde edilen tek fazların ve bunların lineer kombinasyonlarının değeri sadece yapıya bağlı olduğundan bunlar *yapı değişmezleri* olarak adlandırılır) ve yarı yapı değişmezlerinden (orijin pozisyonunun aynı nokta simetrisine sahip olan hücredeki noktalar için sınırlandırılması şartıyla (olası orijinler olarak adlandırılır), orijin değişimiyle ilgili değişmezler olan tek fazlar veya fazların lineer kombinasyonlarıdır (Hauptman ve Karle, 1956)) fazları elde etmek için orijinin yerleştirilmesi gerekir. Verilen bir uzay grubu için orijin olacak konumlar sınırlandırılmış olup, olası orijinler olarak adlandırılır (Hahn, 1996). Bu konumlar aynı nokta simetrisine sahiptir. Uygun olan noktalardan birisi orijin olarak seçilir ve eğer bu konum simetri merkezinde bulunursa, yapı faktörlerinin tamamının fazları 0° veya 180° olacaktır. Her fazı bu iki değerden birine sınırlandırarak orijinin simetri merkezinde bulunması sağlanabilir. Ayrıca orijin bir simetri merkezinden diğerine taşındığında yapı faktörlerinin fazları bu değişimden etkilenecektir. Bu durumda olası orijinlerden her birine orijin taşınarak yapı faktörlerin orijin değişiminden nasıl etkilendiği incelenir. Yapı değişmezleri orijin değişiminden etkilenmezken; yapı yarı değişmezleri orijin değişiminden etkilenir.

Orijin ve enantiyamorflar, aynı fazları farklı yollardan etkilerler. Simetri merkezine sahip olmayan yapılar için enantiyamorfun da belirlenmesi gerekir. Bir enantiyamorftan diğerine geçilirken, tüm fazların ve bunun sonucu olarak fazların tüm lineer kombinasyonlarının işareti değişecektir. Bu nedenle enantiyamorfu belirlemenin en genel yolu $0-\pi$ aralığındaki uygun yapı değişmezlerini veya yapı yarı değişmezlerini sınırlandırmaktır (Giacovazzo ve ark., 1992). Birim hücre için orijin seçiminde kullanılan kriterler International Table of Crystallography kitabında verilmektedir. Bu kriterler arasında en önemli iki tanesi aşağıdaki gibi yazılabilir.

- i) Simetri merkezine sahip bütün uzay grupları için simetri merkezi orijin olarak alınır.
- ii) Simetri merkezine sahip olmayan uzay gruplarında ise orijin, o uzay grubunun en yüksek simetriye sahip elemanları tarafından belirlenir.

2.1.5. Kristal Yapı Arıtımı

2.1.5.1. Arıtım Yöntemleri

Bir kristal yapı çeşitli yöntemlerle çözüldükten yani atomik koordinatları kabaca belirlenerek moleküler bir yapı modeli oluşturulduktan sonra, atomik parametrelerin daha duyarlı hale getirilmesi gerekmektedir. Deneysel olarak elde edilen yapı faktörlerine 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.

Yapı arıtımı işleminde yaygın olarak *en küçük kareler yöntemi* ve *Fark-Fourier sentezi* kullanılmaktadır.

En küçük kareler yönteminde, örnek yapının F_{hes} değerleri ile gerçek yapının $F_{ölç}$ değerleri arasındaki farkı belirleyen bir fonksiyon tanımlanır. Bu yöntemde, atomik parametrelerin duyarlılığını artırmak için, deneysel ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki farkın karesinin minimum olması sağlanır. Moleküler yapıdaki bütün atomların konumları belirlendikten sonra,

$$D = \sum_{hkl} \left[\left| F_{ölç}(hkl) \right| - \left| F_{hes}(hkl) \right| \right]^2 \quad (2.27)$$

fonksiyonunun minimizasyonu ile yapı parametrelerinin en iyi değerleri bulunur. Bragg yansıma şiddet verileri bütün (hkl) düzlemlerden 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 Eş. (2.27) deki toplama işlemi tüm yansımalar üzerinden yapılır.

$$D = \sum_{hkl} w(hkl) \left[\left| F_{ölç}(hkl) \right| - \left| F_{hes}(hkl) \right| \right]^2 \quad (2.28)$$

Fark Fourier yönteminde ise ölçülen ve hesaplanan elektron yoğunlukları arasındaki fark incelenir. ($\vec{h} = \vec{G}$) olmak üzere, hesaplanan

$$\rho_{hes}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} |F_{hes}(hkl)| e^{-i2\pi(\vec{h} \cdot \vec{r})} \quad (2.29)$$

ve ölçülen elektron yoğunluğu,

$$\rho_{ölç}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} |F_{ölç}(hkl)| e^{-i2\pi(\vec{h} \cdot \vec{r})} \quad (2.30)$$

yazılabilir. Oluşturulan moleküler modele ne denli yaklaşıldığını saptamak için, bu iki değer arasındaki fark,

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \rho_{ölç}(\vec{r}) - \rho_{hes}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} |F_{ölç}(hkl) - F_{hes}(hkl)| e^{-i2\pi(\vec{h} \cdot \vec{r})} \quad (2.31)$$

şeklinde olacaktır. Çözülen yapıda bulunmayan herhangi bir atom, $\Delta\rho(\vec{r})$ fark-fourier haritasında şiddetli bir pik olarak gözlenecektir. Ayrıca H 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 parametreler de artırılır ve böylece çözüm işleminin daha duyarlı hale getirilmesi sağlanır.

2.1.5.2. Yapı Çözümünde Doğruluk Kriterleri

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

1. Bu kriterler arasında en önemlisi deneysel verilerle, hesaplanan veriler arasındaki uyumu gösteren ve kristalloğrafta “R indisi” olarak bilinen, güvenilirlik çarpanıdır.

$$R = \frac{\sum_{hkl} \left| |F_{ölç}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)| \right|}{\sum_{hkl} |F_{ölç}(hkl)|} \quad (2.32)$$

bu eşitlikte deneysel ve hesaplanan yapı faktörleri 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 uyumsuzluk (düzensizlik gibi) veya veri kalitesinin kötü olması R değerinin biraz büyük çıkmasına neden olur.

2. Yapının doğruluğunu belirleyen bir başka kriter ise “Ağırlıklı Güvenirlik Çarpanı” dır. Ağırlıklı güvenirlik çarpanı;

$$R_w = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w \left(|F_{ölç}(hkl)|^2 - |F_{hes}(hkl)|^2 \right)}{\sum_{hkl} w \left(|F_{ölç}(hkl)|^2 \right)}} \quad (2.33)$$

şeklinde verilir. Ağırlıklı güvenirlik çarpanı ile amaçlanan, hatası fazla olan yansımaların arıtımda daha az kullanılması ve böylece gerçek yapıya daha iyi bir yakınsama sağlanmasıdır. Eş. (2.33)' de w , ağırlık fonksiyonudur. $w=1$ değeri için tüm yansımalar eşit ağırlıkta alınır. Ağırlıklı güvenirlik çarpanı R_w , güvenirlik çarpanı R ' den biraz daha büyük değerler alabilir.

3. Yapının doğruluğu için üçüncü kriter, “Yerleştirme Çarpanı” olarak bilinen

$$GooF = S = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w \left(|F_{ölç}(hkl)|^2 - |F_{hes}(hkl)|^2 \right)}{(n - p)}} \quad (2.34)$$

S çarpanıdır. Bu eşitlikte n arıtımdaki bağımsız yansıma sayısı, p –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 farkın $1 \text{ e}/\text{\AA}^3$ 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 kusurlu durum varsa, bu gruba ait atomik parametreler diğer gruplara göre daha az bir duyarlılıkta hesaplanabilir.

2.2. Elektromanyetik Spektrum

Spektroskopi, bir örnekteki atom, molekül veya iyonların, bir enerji düzeyinden diğerine geçişleri sırasında absorplanan veya yayılan elektromanyetik ışımının ölçülmesi ve yorumlanmasıdır. Elektromanyetik ışım, uzayda çok büyük hızla hareket eden bir enerji türüdür. Elektromanyetik ışımın en çok karşılaşılan türleri, görünür ışık ve ısı şeklinde gözümüzle algıladığımız infrared ışınlarıdır.

Elektromanyetik ışınlamaların madde ile etkileşmesi sonucu, molekül atomlarının titreşiminde bir değişim söz konusu olur. Bu tür etkileşme moleküler titreşim spektroskopisinin konusunu oluşturur. Molekül titreşimleri, Infrared ve Raman spektroskopi yöntemleri ile incelenir. Bu inceleme sonucunda molekülün yapısıyla ilgili; molekül simetrisi, bağ uzunluğu, bağlar arasındaki açılar gibi, moleküllerin kimyasal ve fiziksel özellikleri olan bağ kuvvetleri, molekül içi ve moleküller arası kuvvetler ve ayrıca molekülün elektronik dağılımı hakkında bilgi elde edilmektedir. Elektromanyetik ışınlamaların madde ile etkileşmesi, madde moleküllerinin enerji düzeyleri arasında geçişlere neden olur. Yani molekül, enerji soğurarak uyarılmış olur. Soğurulan bu enerji $\Delta E = h\nu$ formülü ile verilir. Burada ΔE , iki seviye arasındaki enerji farkı, ν , elektromanyetik ışınlamaların frekansıdır. Seviyeler arasındaki geçişler, gelen elektromanyetik dalganın enerjisine bağlı olarak değişik spektrum bölgelerine ayrılır (Çizelge 2.1.).

Çizelge 2.1. Elektromanyetik spektrum bölgeleri ve ilgili spektroskopi dalı

Bölge	Dalga boyu	Spektroskopi türü (İncelenen Olay)
Radyo dalgaları	300 m – 3 m	NMR – NQR (çekirdek–spin geçişleri)
Mikrodalga	30 m – 0.3 m	ESR (elektron–spin geçişleri ve moleküler dönü)
Kırmızı-altı	300 μ m – 1 μ m	IR (moleküler dönü ve titreşim)
Görünür-Morötesi	1 μ m – 30 nm	UV (dış kabuk elektron geçişleri)
X-Işınları	10 nm – 30 pm	XRD (iç kabuk elektron geçişleri)
γ - Işınları	30 pm – 0.3 pm	Nükleer (çekirdek geçişleri çekirdeğin enerji durumları)

Serbest bir molekülün enerjisi: titreşim, dönme, elektronik, öteleme ve nükleer dönme enerjileri olmak üzere beş kısımda incelenebilir. Bunlardan öteleme enerjisi sürekli bir enerji olmasından dolayı dikkate alınmaz. Nükleer dönme enerjisi ise diğerlerinin yanında çok küçük olduğundan ihmal edilebilir (Whiffen, 1971).

Elektronik enerji geçişlerinin titreşim ve dönme enerjilerinden farklı büyüklükte olduğunu Born-Oppenheimer yaklaşımı vermektedir. Bu enerjiler arasındaki etkileşmeler ihmal edilebilir olduğundan, elektronik enerji geçişleri, titreşim+dönme geçişlerinden ayrı incelenmelidir. Bu durumda bir molekülün toplam enerjisi yazılacak olursa;

$$E_T = E_{\text{elekt}} + E_{\text{tit}} + E_{\text{dön}} \quad (2.35)$$

şeklindedir. Bir moleküldeki toplam enerji değişimi,

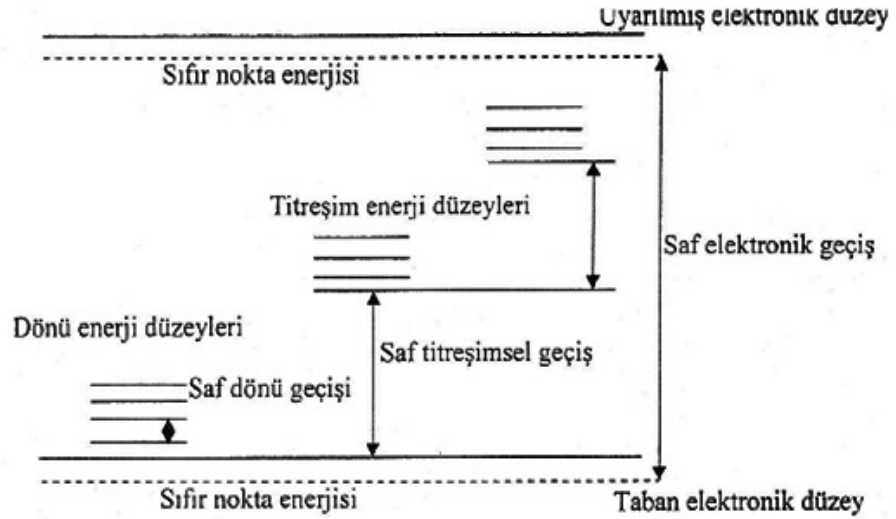
$$\Delta E_{\text{Toplam}} = \Delta E_{\text{elek}} (cm^{-1}) + \Delta E_{\text{tit}} (cm^{-1}) + \Delta E_{\text{dön}} (cm^{-1}) \quad (2.36)$$

olarak yazıldığında toplam enerjiyi oluşturacak elektronik, titreşim ve dönme enerjilerinin birbirlerine göre oranı,

$$\Delta E_{\text{elektronik}} \cong 10^3 \Delta E_{\text{titreşim}} (cm^{-1}) \cong 10^6 \Delta E_{\text{dönme}} (cm^{-1}) \quad (2.37)$$

şeklinde verilir (Banwell, 1983). Molekülün dönme enerji seviyeleri birbirine çok yakın olduğu için düşük frekanslarda oluşur. Genel olarak, bir molekülün saf dönme geçişleri, 1 cm^{-1} ve $1 \text{ }\mu\text{m}$ dalgaboyu aralığına düşen mikrodalga spektroskopisi ve uzak infrared spektrum bölgesinde incelenir.

Gaz fazındaki örneklerin titreşim enerji geçişleri arasında dönme enerjisi de değişebildiğinden titreşim bandları ile üst üste binmiş dönme ince yapısı genellikle gözlenmez. Görünür veya mor ötesi spektroskopisi ile moleküllerin elektronik geçişleri incelenir. İki atomlu bir molekül için elektronik, titreşim ve dönme geçişleri Şekil 2.4. de verilmiştir.



Şekil 2.4. İki atomlu bir molekülün enerji diyagramı

Şekil 2.4. den de görüldüğü gibi dönü kuantum sayısı arttıkça dönü seviyesi arası artar. Aynı zamanda titreşim kuantum sayısı arttıkça titreşim seviyeleri arası azalır. Her bir elektronik seviyenin altındaki noktalarla gösterilmiş eksenler mutlak sıfır noktası enerjisini göstermektedir. Bu seviyeler arasındaki geçişlerin izinli mi yoksa yasak mı olduğu seçim kurallarına göre belirlenebilir. Bu aşamada ayrıca molekülün simetrisi de belirlenebilir. Dönme olayı 10^{-10} s, titreşim hareketi ise 10^{-12} s kadar sürede tamamlanırken, elektronun bir elektronik seviyeden başka bir elektronik seviyeye geçişi yaklaşık 10^{-15} s' de gerçekleşir. Bu sebeple elektronik geçişlere göre diğer tür hareketler çok yavaş kalır ve elektronun alt enerji düzeyinden üst enerji düzeyine geçişi sırasında atomlar arası uzaklık değişmez.

Aşağıda, spektroskopik yöntemlerden infrared spektroskopisi ayrıntılı olarak anlatılmaktadır.

2.2.1. Kırmızı- altı (Infrared (IR)) Spektroskopisi

Elektromanyetik dalgalar moleküllerin temel titreşimlerinde değişmelere sebep olur. Bu değişimleri inceleyen bilim dalına titreşim spektroskopisi denir. Bu değişimler infrared ve Raman spektroskopileri ile incelenir. İnfrared spektroskopisinin temeli ışığın soğurulmasına dayanır. İnfrared bölgesi yakın, orta, uzak olmak üzere üç kısma ayrılır. Çizelge 2.2. de infrared bölgeleri görülmektedir.

Çizelge 2.2. IR bölgeleri

Bölge	Dalga boyu Aralığı (mm)	Dalgasayısı Aralığı (cm ⁻¹)	Frekans Aralığı (Hz)
Yakın IR	0.78 – 2.5	12800 – 4000	3.8x10 ¹⁴ – 1.2x10 ¹⁴
Orta IR	2.5 – 50	4000 – 200	1.2x10 ¹⁴ – 1.2x10 ¹²
Uzak IR	50 – 1000	200 – 10	6.0x10 ¹² – 3.0x10 ¹¹

(I) Yakın IR Bölgesi: Moleküler titreşim frekanslarının üst ton veya harmoniklerinin gözlemlendiği bölgedir.

(II) Orta IR Bölgesi: Moleküler temel titreşimlerin gözlemlendiği ve spektroskopide en çok kullanılan bölgedir.

(III) Uzak IR Bölgesi: Ağır atomların titreşim frekanslarının ve örgü titreşimlerinin incelendiği bölgedir (Türker ve ark., 1994).

Bir molekülün toplam enerjisi Eş. (2.35) de belirttiğimiz gibi; (a) moleküldeki elektronların hareketinden kaynaklanan *elektronik enerji*, (b) moleküldeki atomların titreşiminden kaynaklanan *titreşim enerjisi*, (c) molekülün dönmesinden kaynaklanan *dönü enerjisi* olmak üzere üç kısma ayrılır. Bu enerjilerin her birinin incelenmesi farklı teorik ve deneysel metotlar ister. İnfrared spektroskopisinde ilgili alan molekülün titreşim enerjisidir.

Molekülün titreşim enerjisi,

$$E_{it} = \left(v + \frac{1}{2} \right) \bar{v} - \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \chi \bar{v} \quad (2.38)$$

ifadesiyle verilir. Burada eşitliğin sağ tarafındaki ilk terim harmonik katkıya, ikincisi ise anharmonik katkıya karşılık gelir. v : titreşim kuantum sayısı, $\bar{v}$: dalgasayısı, χ : anharmoniklik sabitidir. $v=0$ durumu taban titreşim enerji düzeyine, $v \geq 1$ ise uyarılmış titreşim enerji düzeylerine karşılık gelir. $v: 0 \rightarrow 1$ geçişine ($v = \pm 1$) *temel geçiş*, $v: 0 \rightarrow 2, 3, \dots$ ($v = \pm 2, \pm 3, \dots$) geçişlerine ise *üstton geçişleri* denilir. $v: 0 \rightarrow 1$ geçişi en şiddetli geçiştir. Uyarılmış titreşim seviyelerinden başlayan geçişler ise $v: 1 \rightarrow 2$, $v: 2 \rightarrow 3$

şeklinde olup *sıcak band* adıyla bilinir. Sıcak band geçişleri kuvvetsizdir ve bu geçişlerin olasılığı azdır (Banwell, 1983).

Moleküller mutlak sıfır sıcaklığında dahi titreşirler. $v=0$ durumunda titreşim enerjisi

$$E_{it} = \frac{1}{2} h\nu \text{ olup en küçük titreşim enerjisidir, buna } \textit{sıfır nokta enerjisi} \text{ denilir.}$$

İnfrared spektroskopisi sayesinde molekül simetrisi, elektron dağılımı, bağ kuvveti gibi özellikler hakkında bilgi elde edinilebilir.

İnfrared aktiflik için iki teorem vardır. Bunlar; 1) Klasik mekaniksel teoriye göre IR aktiflik, 2) Kuantum mekaniksel teoriye göre IR aktiflik.

1) *Klasik mekaniksel teoriye göre IR aktiflik*

Klasik teoriye göre bir molekül, ν frekanslı bir ışını soğurduğunda, molekülün elektriksel dipol momenti $\vec{\mu}$ veya bileşenlerinden en az biri bu frekansla titreşir. Bu titreşim elektromanyetik spektrumun kırmızı-altı bölgesinde gözlenir. Molekülün $\vec{\mu}$ elektriksel dipol moment vektörü μ_x, μ_y, μ_z şeklinde üç bileşeni olan bir vektördür. Basit harmonik yaklaşıma göre molekül dipol momentinin titreşim genliği bütün q titreşim koordinatlarının bir fonksiyonudur. Molekülün $\vec{\mu}$ dipol momentinin denge konumu yakınında Taylor serisine açılımı aşağıdaki gibidir:

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum \left[\left(\partial \vec{\mu} / \partial q_k \right)_0 q_k \right] + \frac{1}{2} \sum \left[\left(\partial^2 \vec{\mu} / \partial q_k^2 \right) \right] + \dots \quad (2.39)$$

Bu eşitlikte k ; bütün titreşim koordinatları üzerinden toplamı göstermektedir. Küçük genlikli salınımlar için, ilk iki terimi alınıp daha yüksek mertebeden terimler ihmal edilebilir. Bu durumda elektriksel dipol moment vektörü aşağıdaki gibi yazılabilir (Bransden ve Joachim, 1983);

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum \left[\left(\partial \vec{\mu} / \partial q_k \right)_0 q_k \right] \quad (2.40)$$

Klasik teoriye göre bir titreşimin infrared aktif olabilmesi için o molekülün elektriksel dipol momentindeki veya bileşenlerinden en az birindeki değişimin sıfırdan farklı olması gerekir. Bu, aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

$$\left(\partial \vec{\mu}_i / \partial q_k \right)_0 \neq 0 \quad (i: x, y, z) \quad (2.41)$$

2) Kuantum mekaniksel teoriye göre IR aktiflik

Moleküllerin bütün atomlarının aynı fazda yaptıkları basit harmonik hareketlere “temel titreşimler” veya “normal titreşimler” denir. N atomlu bir molekül doğrusal ise $3N-5$, doğrusal değilse $3N-6$ temel titreşim yapar. IR spektrumlarında bu normal titreşimlerin gözlenebilmesi için, titreşim sırasında molekülün dipol momentinin değişmesi gerekir. m, molekülün taban titreşim enerji düzeyini, n ise uyarılmış titreşim enerji seviyesini göstermek üzere ortalama geçiş dipol momentini,

$$\mu_{nm} = \int \psi_n^* \mu \psi_m d\tau \quad (2.42)$$

ile verilir. Burada Ψ_m : taban durumda dalga fonksiyonu, Ψ_n^* : uyarılmış durumda dalga fonksiyonu, μ : elektrik dipol momentidir. Bir enerji düzeyinden diğer enerji düzeyine geçiş olasılığı μ_{nm} ’ in karesi ile ilgilidir (μ_{nm}^2). $\mu_{nm} = 0$ ise geçiş yasaklanmıştır. Geçiş olabilmesi için $\mu_{nm} \neq 0$ olmalıdır.

Titreşim hareketinde, eğer molekülün daimi dipol momentini varsa, μ , bağ uzunluğu ile değişir. Yani:

$$\mu = \mu_0 + \left(\frac{\partial \mu}{\partial r} \right)_0 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial r^2} \right)_0 q^2 + \dots \quad (2.43)$$

Burada μ_0 : daimi elektrik dipol momentini, $q \equiv r - r_e$: titreşim koordinatı, r_e : denge halindeki bağ uzunluğudur. $\left(\frac{\partial \mu}{\partial r} \right)_0$: dipol değişimini içerir. Bu dipol moment ifadesi Eş. (2.39) da yerine konulur ve ilk iki terim alınır,

$$\mu_{nm} = \int \psi_n^* \left[\mu_0 + \left(\frac{\partial \mu}{\partial r} \right)_0 q \right] \psi_m d\tau = \int \psi_n^* \left(\frac{\partial \mu}{\partial r} \right)_0 q \psi_m d\tau \quad (2.44)$$

elde edilir. Burada Ψ_m ve Ψ_n^* dalga fonksiyonları ortogonal olduğundan ilk terim sıfırdır.

İkinci terimde $\left(\frac{\partial \mu}{\partial r} \right)_0$ sabit olduğundan integral dışına alınabilir. Sonuç olarak seçim

kuralı $\Delta v = \pm 1$ olur. Eğer molekülün titreşimi sırasında dipol moment değişimi yoksa geçiş olmayacaktır. İnfrared spektroskopisinde bir titreşim pikinin gözlenebilmesi için (yani IR aktif olabilmesi için), molekülün bu titreşimi sırasında değişen bir dipol

momenti olması gereklidir. Eğer geçiş dipol moment integralinde μ' nün daha yüksek dereceden terimleri ihmal edilmezse, integrale aşağıdaki ilave terimler getirilir:

$$\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial r^2}\right)_0 \int \psi_n^* q^2 \psi_m d\tau + \dots \quad (2.45)$$

Bu durumda seçim kuralı $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ olur. Ayrıca,

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial r}\right)_0 \gg \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial r^2}\right)_0 \gg \left(\frac{\partial^3 \mu}{\partial r^3}\right)_0 \quad (2.46)$$

dır. $\frac{\partial \mu}{\partial r}$ terimi temel bandla ($v= 0 \rightarrow 1$) ilgili geçiştir. Boltzman dağılımına göre moleküller oda sıcaklığında taban titreşim enerji düzeyinde, çok az bir kısmı da uyarılmış titreşim enerji düzeyinde bulunabilir. Bu nedenle bir molekülün IR spektrumunda en şiddetli bandlar birinci titreşim enerji düzeyinden kaynaklanan ($v= 0 \rightarrow 1$) geçişlerde gözlenir. $\frac{\partial^2 \mu}{\partial r^2}$ birinci üst ton ($v= 0 \rightarrow 2$), ikinci üst ton ($v= 0 \rightarrow 3$) geçiştir.

İki veya daha fazla temel titreşim frekansının toplamı ve farkı olarak ortaya çıkan frekanslarda da birleşim ve fark bandları oluşur. Bu bandların şiddeti, temel titreşim bandlarına göre oldukça zayıftır.

2.2.2. Moleküler Simetri ve Titreşim Türleri

Molekülü oluşturan atomların uzaydaki geometrik düzeni molekülün simetrisini oluşturur. Bir molekülün nokta, eksen ve düzlem gibi simetri elemanları bir grup meydana getirir. Bu simetri işlemleri uygulandığında molekülün en az bir noktası (kütle merkezi) yer değiştirmedikinden bu gruplara nokta grupları denir (Barrow, 1982). Çok sayıdaki molekül, simetri elemanlarının sayısına ve özelliklerine göre sınırlı sayıdaki gruplar içinde sınıflandırılmıştır. Moleküllerin simetri özelliklerinden yararlanılarak karakter tabloları hazırlanmıştır. Grup teorisi kullanılarak, karakter tabloları yardımıyla her bir temel titreşimin indirgenemez gösterimlerinden hangisine temel oluşturduğu ve hangi simetri türünde olduğu bulunabilir. Böylelikle simetrisi bilinen bir molekülün $3N-6$ tane titreşiminden hangilerinin infrared aktif olduğu bulunabilir (Cotton, 1971).

2.2.2.1. Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri

Basit iki ve üç atomlu moleküllerdeki titreşimlerin sayısını, çeşidini ve bu titreşimlerin absorpsiyona neden olup olmayacağını önceden belirlemek çoğunlukla mümkündür. Atom sayısı daha fazla olan karmaşık moleküllerde, çeşitli tipte bağlar ve atomlar bulunabilir; bu moleküllerde çok sayıda titreşim söz konusudur. Çok atomlu moleküllerin titreşim hareketi genel olarak karmaşıktır. Böyle bir molekülün bütün atomlarının aynı fazda basit harmonik hareket yaptıkları titreşimlere temel titreşimler veya normal kipler denir.

Çok atomlu bir moleküldeki mümkün titreşimlerin sayısı şu şekilde hesaplanabilir. N atom kapsayan molekül düşünelim. Her bir atomun yerini üç koordinatla (örneğin x, y, z kartezyen koordinatları) belirleyebiliriz. Böylece koordinat değerlerinin toplam sayısı 3N dir ve her bir koordinat değeri diğerlerinden bağımsız belirlendiğinden molekülün 3N serbestlik derecesi vardır. Molekül şekil değiştirmeksizin bir bütün olarak üç boyutlu uzayda serbesttir. Molekülün kütle merkezinin koordinat değerlerinin bir ifadesi gerekir. Bu öteleme hareketi 3N serbestlik derecesinin 3 ünü kullanır ve geriye 3N-3 kalır. Genelde doğrusal olmayan bir molekülün dönme eksenini koordinat sisteminde bileşenlere ayrılabilir. Bu eksenlerin belirlenmesi de üç serbestlik derecesini gerektirir ve geride moleküle 3N-6 serbestlik derecesi bırakır. Bunları izleyen tek diğer hareket iç titreşimdir. Böylece N atomlu doğrusal olmayan bir molekül 3N-6 farklı iç titreşime sahip olabilir.

$$\text{Doğrusal olmayan} = 3N - 6 \text{ temel titreşim}$$

Şayet molekül doğrusal ise bağ eksenini etrafında dönme yoktur. Bundan dolayı yalnızca iki dönme serbestlik derecesi gerektirir. Geriye 3N-5 serbestlik derecesi kalır. O halde doğrusal olmayan molekülden bir fazla iç titreşime sahiptir. Yani,

$$\text{Doğrusal} = 3N - 5 \text{ temel titreşim}$$

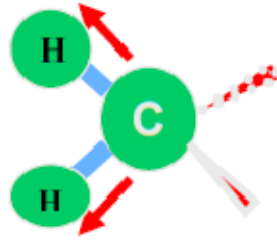
Her iki durumda N atomlu molekül atomları arasında N-1 bağa sahip olduğundan titreşimlerin N-1 tanesi bağ – gerilme hareketidir. Diğerleri 2N-5 (doğrusal olmayan) ya da 2N-4 (doğrusal) tanesi açılı bükülme hareketidir.

2.2.2.2. Molekül Gruplarında Titreşim Türleri

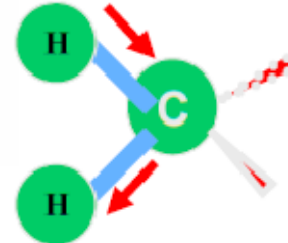
Molekül titreşimleri; bağ gerilmesi, açı bükülmesi (makaslama, sallanma, dalgalanma, kıvrılma), burulma ve düzlem dışı açı bükülmesi olmak üzere dört grupta sınıflandırılmaktadır.

1) Gerilme Titreşimi (Stretching)

Bağ eksenini doğrultusunda salınım hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağ uzunluğundaki değişmeyi verir. Molekülün bütün bağlarının uzaması veya kısılması hareketine simetrik gerilme (ν_s); bağların bir veya bir kaçının uzarken diğerlerinin kısılması hareketine ise asimetrik gerilme (ν_{as}) titreşimi denir.



Simetrik gerilme



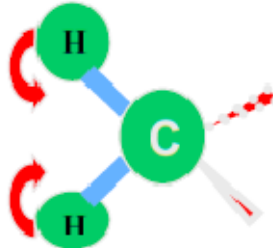
Asimetrik gerilme

2) Açı Bükülme Titreşimleri (Bending)

İki bağ arasındaki açının değişimidir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna diktir. Atomların hareketi ile bir simetri düzlemi yok olur. δ ile gösterilir. Açı bükülmesinin özel şekilleri aşağıdaki gibidir.

a) Makaslama (Scissoring)

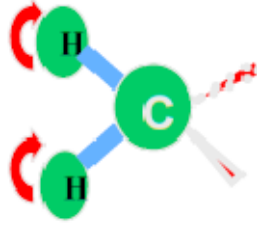
Yer değiştirme vektörleri bağa dik doğrultuda ve zıt yöndedir. ρ_s ile gösterilir ve düzlem içi açı bükülmesidir.



Makaslama

b) Sallanma (Rocking)

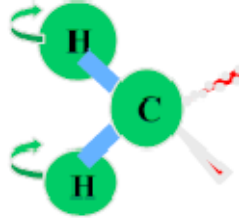
İki bağ arasındaki açının şekildeki gibi değişimidir. Yer değiştirme vektörleri birbirini takip edecek yöndedir. ρ_t ile gösterilir.



Sallanma

c) Dalgalanma (Wagging)

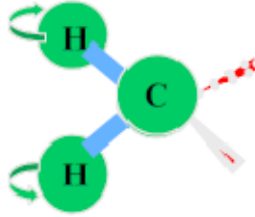
Bağ ile üç atomun oluşturduğu düzlem arasındaki açı değişim hareketidir. Dalgalanma aynı yönlü olup w sembolüyle gösterilir.



Dalgalanma

d) Kıvrılma (Twisting)

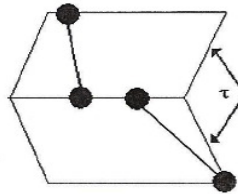
Düzlemsel ve doğrusal olmayan moleküllerde bağların atomlar tarafından bükülmesidir. t sembolü ile gösterilir. Yer değiştirme vektörleri birbirlerine zıt ve bağ doğrultusuna diktir.



Kıvrılma

3) Burulma (Torsion)

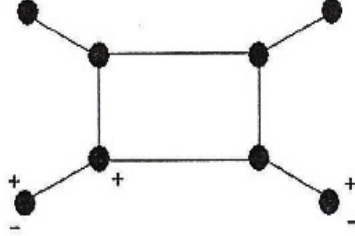
İki düzlem arasındaki açının periyodik olarak değişmesi hareketidir. τ sembolü ile gösterilir.



Burulma

4) Düzlem dışı aç bükölmesi (Out of plane bending)

Bir atomun hareketinin düzleme dik olduğu titreşim türüdür. Bütün atomların aynı fazdaki düzlem dışı aç bükölme hareketine özel olarak “semsiye” titreşimi denir. π veya γ sembolü ile gösterilir (Demirkepı, 2007).



Düzlem dışı aç bükölmesi

2.2.3. Grup Frekansları

Grup frekansı yöntemi, çok atomlu moleküllerin titreşim spektrumlarının yorumlanmasında en çok kullanılan yöntemlerden birisidir. Molekülün bütün atomlarının aynı faz ve frekansta hareket etmesi anlamına gelen temel titreşimlerin genlikleri, titreşim frekanslarının kütle ile ters orantılı olmalarından dolayı birbirinden farklıdır.

Molekül içindeki bir grup, moleküldeki diğer atomlara oranla daha hafif (OH, NH, NH₂, CN₂ gibi) veya daha ağır atomlar içeriyorsa (CCl, CBr, Cl gibi), bu tip grupların molekülün geri kalan kısmından bağımsız olarak hareket ettiğı kabul edilir. Bunun nedeni bu grupların harmonik titreşim genliğinin (ya da hızının) molekülün diğer atomlarına oranla daha büyük veya daha küçük olmasıdır. Yani bir moleküldeki bir grup titreşirken, bunun titreşim potansiyeline katkısı ile molekülün geri kalan kısmında olan titreşimlerin potansiyele olan katkısı oldukça farklıdır. Bundan dolayı molekülde titreşen grup, molekülün geri kalan kısmından bağımsız titreşiyormuş gibi düşünülebilir. Harmonik titreşim frekansı;

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.47)$$

ifadesi ile verilir. Burada; k kuvvet sabiti, μ indirgenmiş kütledir. Kuvvet sabitinin büyük olması atomların denge pozisyonunda hareketinin zorlaşmasına sebep olacağından ikili ve üçlü bağların (C = C, C = O, C = N, C $\equiv$ C, C $\equiv$ N gibi) gerilme frekansları tekli bağlardan daha yüksektir. Grup frekanslarından bazıları Çizelge 2.3. de

verilmiştir. Birçok inorganik ve organik grupların frekansları belirli olup bunlar yapı analizinde kullanılır.

Çizelge 2.3. Grup Frekansları

Grup	Gösterim	Titreşim Dalga Sayısı Aralığı (cm^{-1})
O–H gerilme	$\nu(\text{OH})$	3640 - 3600
N–H gerilme	$\nu(\text{NH})$	3500 - 3380
C–H gerilme (aromatik halkalarda)	$\nu(\text{CH})$	3100 - 3000
C–H gerilme	$\nu(\text{CH})$	3000 - 2900
CH_3 gerilme	$\nu(\text{CH}_3)$	2962 ± 10 ve 2872 ± 5
CH_2 gerilme	$\nu(\text{CH}_2)$	2926 ± 10 ve 2853 ± 10
$\text{C}\equiv\text{C}$ gerilme	$\nu(\text{CC})$	2260 - 2100
$\text{C}\equiv\text{N}$ gerilme	$\nu(\text{CN})$	2200 - 2000
$\text{C}\equiv\text{O}$ gerilme	$\nu(\text{CO})$	1800 - 1600
NH_2 bükülme	$\delta(\text{NH}_2)$	1600 - 1540
CH_2 bükülme	$\delta(\text{CH}_2)$	1465 - 1450
CH_3 bükülme	$\delta(\text{CH}_3)$	1450 - 1375
C– CH_3 bükülme	$\rho_s(\text{CH}_3)$	1150 - 850
S=O gerilme	$\nu(\text{SO})$	1080 - 1000
C=S gerilme	$\nu(\text{CS})$	1200 - 1050
C–H düzlem dışı aç bükülme	$\gamma(\text{CH})$	650 - 800

Moleküllerin normal titreşimleri, iskelet ve grup titreşimleri olarak ikiye ayrılabilir. $1400\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ dalgasayısı aralığında çok farklı frekanslarda bandların gözlemlendiği iskelet titreşim bölgesine *parmak izi bölgesi* de denir (Bardakçı, 2001).

2.2.4. Grup Frekanslarını Etkileyen Faktörler

Grup frekanslarına etkiyen faktörler molekül içi ve molekül dışı olmak üzere iki kısımda incelenir (Colthup ve ark., 1964).

- Molekül içi etkiler
- Molekül dışı etkiler

a) Molekül içi etkiler

Molekül içi etkiler de; 1) Çiftlenim (coupling), 2) Komşu bağ etkisi, 3) Elektronik etki olmak üzere üç kısımda incelenebilir.

1) Çiftlenim (coupling)

Bir molekülde frekansı birbirine yakın iki titreşim veya bir atoma bağlı iki titreşim arasında görülür.

2) Komşu bağ etkisi

Bu etkide önemli olan, bağlar arasındaki kuvvet sabitidir. Bir bağa komşu olan bağın kuvvet sabitinin değişmesi, o bağın kuvvet sabitinin de değişmesine sebep olduğundan, bağın titreşim frekansı da düşer. Buna komşu bağ etkisi denir.

3) Elektronik etki

Bağı oluşturan atomların elektron yoğunluğunda değişiklik olduğunda meydana gelen etkilerdir (Davies, 1963).

b) Molekül dışı etkiler

Bir maddenin spektrumu en iyi gaz fazında iken alınır. Bunun nedeni madde gaz fazında iken moleküller yeterince seyreltik olduğundan, molekül normal titreşimini yapar. Ancak madde sıvı halde iken molekül yakınında bulunan başka moleküllerden etkilenebilir. Bu etkilenme hidrojen bağı ile etkilenme ve dipolar etkilenme olmak üzere iki çeşittir.

1) Hidrojen bağından etkilenme

Bir molekülün D–H bağı yapmış verici atomu ile diğer molekülün üzerinde ortaklanmamış elektron çifti bulunan A atomu arasındaki etkileşme olarak tanımlanır (D–H...A). D; hidrojen den daha elektronegatif bir atom ihtiva eder. Burada H...A bağı, normal kovalent bağa göre çok zayıf olduğundan infrared bolgede 300 cm^{-1} in altında gözlenir. Buna örnek olarak karboksilli asitler verilebilir. Bunlar polar olmayan çözücüler ile derişik çözeltilerinde assosiye (dimer) moleküllerden oluşurlar. Bu dimerleşmenin nedeni iki molekül arasında iki hidrojen bağının meydana gelmesidir. Bu tür hidrojen bağları O–H bağının titreşim dalga sayısını, $3560\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$, den 3000--

2500 cm^{-1} e yaklaşık 1000 cm^{-1} kadar düşürür. Hidrojen bağı sonucu aynı zamanda O–H bağının soğurma bandında da genişleme gözlenebilir.

Hidrojen atomu etrafındaki kuvvet alanı D–H.....A bağının oluşumu sonucunda değiştiğinden, D–H titreşim frekansları değişebilir. Hidrojen bağı D–H bağını da zayıflattığı için gerilme titreşim frekansı düşer. Buna karşılık H....A bağı nedeniyle bükülme frekansı yükselir. Örneğin primer amidlerde (R-NH_2 C=O) C=O gerilme titreşimleri ve NH bükülme titreşimlerinin frekansları hidrojen bağına imkan sağlayan bir ortamda çalışıldığı zaman yaklaşık 40 cm^{-1} düşer. Hidrojen bağından ileri gelen kaymalar, dipolar etkilerden ileri gelen kaymalardan daha büyüktür (Gündüz, 1999).

2) *Dipolar (çift kutupsal) etkilenme*

Polar bir molekülün pozitif ucuyla diğer bir molekülün negatif ucunun birbirlerini çekmeleri dipolar etkileşmedir. Örneğin aseton molekülünün $((\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O})$ gaz halindeki titreşim frekansı 1738 cm^{-1} , sıvı haldeki aynı titreşimin frekansı 1715 cm^{-1} de gözlenmiştir. Bunun nedeni sıvı haldeyken dipol olan iki C=O grubunun birbirlerini çekmeleridir. Böylece bağların polarlığı daha da artar ve karbonil grubunun bağ derecesi düşer. Bu halde meydana gelen kaymalar 25 cm^{-1} civarındadır. Polar çözücülerde, çözünen ve çözücü arasında etkileşim olmaktadır. Dolayısıyla değişik çözücülerde değişik dalga boylarında bandlar oluşabilmektedir (Gündüz, 1999).

2.3. Moleküler Modelleme

Moleküler modelleme, hesaplamalı kimya, olarak da adlandırılabilir. Bu model, bir bilgisayar yardımıyla kimyasal problemleri incelemek için geliştirilmiştir. Teorik kimya, kimyayı matematiksel yöntemlerle tanımlamaya çalışır. Kimyasal yapıları ve tepkimeleri fizik kanunlarına dayanarak açıklamaya çalışır. Hesaplamalı kimya ise geliştirilen teorik yöntemleri uygular ve elde edilen sonuçları yorumlar. Böylece deneysel ve teorik sonuçlar arasında bir köprü kurar. Hesaplamalı kimya ile gözlem yoluyla elde edilmesi zor moleküller ve tepkimeler hakkında bilgi sahibi olunur. Ayrıca maddelerin özelliklerini incelemede oldukça elverişlidir. Yarıiletkenler, süper iletkenler, plastikler ve seramikler hesaplamalı kimya yardımıyla incelenmiştir (Lewars, 2003). Moleküler modellemede gereken hesaplamaların yapılabilmesi için sistemin enerji ifadesinin bilinmesi gerekir. Daha önceki bölümde de bahsettiğimiz gibi serbest bir

molekölün toplam enerjisi; E_e , moleküldeki elektronların hareketinden kaynaklanan elektronik enerji, E_t , moleküldeki atomların titreşiminden kaynaklanan titreşim enerjisi, ve E_d ise molekülün dönmesinden kaynaklanan dönü enerjisidir. Bu enerji terimleri büyüklük olarak farklı mertebelerde olup aralarındaki ilişki kabaca $E_e \approx 10^3 E_t \approx 10^6 E_d$ şeklinde idi. Bir molekül için enerji ifadesi yazılabildikten sonra onun türevleri kullanılarak molekülün diğer özellikleri hesaplanabilir. Bu hesaplanabilen nicelikler Çizelge 2.4. de gösterilmektedir (Dadakdeniz, 2007).

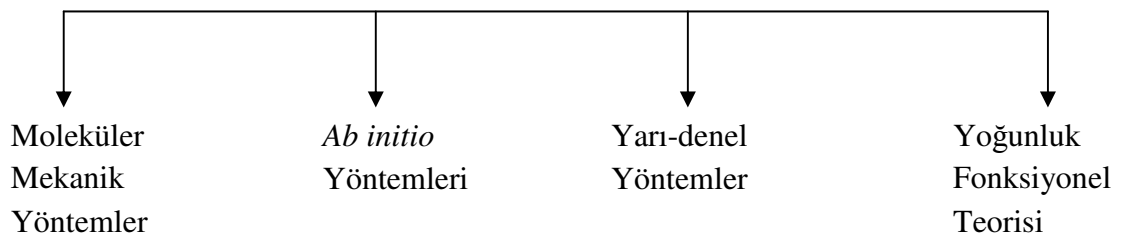
Çizelge 2.4. Enerji türevleri ve hesaplanabilen fiziksel büyüklükler

Türev	Hesaplanabilen Fiziksel Büyüklükler
dE/dR	Atomlara etki eden kuvvetler, moleküllerin geometrisi, kararlı noktalar
$d^2E/dR_i dR_j$	Kuvvet sabitleri, temel titreşim frekansları, IR ve Raman Spektrumları, titreşim genlikleri
$d^2E/dR_i d\epsilon_\alpha$	Dipol moment türevleri, harmonik yaklaşımda IR şiddeti
$d^3E/dR_i d\epsilon_\alpha d\epsilon_\beta$	Kutuplanabilirlik türevleri, harmonik yaklaşımda Raman şiddeti

Burada E , toplam elektronik enerji, R atomik koordinatlar, ϵ elektrik alan bileşenidir.

Deneysel çalışmaları desteklemek ya da deneysel çalışma yapmadan teorik olarak elde edilecek sonuçları önceden tahmin edebilmek amacıyla hesaplamalı yöntemleri kullanacak araştırmacılar için dört farklı yöntem bulunmaktadır (Çelik ve ark., 2003).

Moleküler Modelleme



Moleküler mekanik yöntemleri arasında AMPER, CHARM ve HYPERCHEM gibi programlar sayılabilir. Bu programlar bir kimyasal sistemdeki atomlar arasındaki etkileşimleri klasik mekanik kuralları ile tanımlar. Başka bir ifade ile molekülün toplam potansiyel enerjisini minimum yapan molekül yapısı, atomlar arası etkileşimler klasik mekanik yasalara göre hesaplanarak bulunur. Dolayısıyla hamiltoniyen operatörü ve dalga fonksiyonu kullanılmaz, hesaplamalarda elektronlar dikkate alınmaz. Bu yöntemde, etrafında küresel dağıldığı kabul edilen elektronlarla sarılmış atom çekirdekleri katı kürelere ve bu katı küreler arasındaki Coulomb etkileşimleri de harmonik kuvvete benzetilerek, birbiriyle etkileşen küreler topluluğu dikkate alınır. Atomlar arası kimyasal bağlar ise yaylara benzetilir. Bu yöntem diğerlerine göre oldukça hızlıdır ve temel haldeki bir sistemin enerjisi tam olarak hesaplanabilir. Enzimler gibi büyük yapıları sistemler için bile tepkime ısı ve konformasyon kararlılıkları gibi nicelikler hesaplanabilir. Bununla birlikte bu yöntemlerle elektronik yapıya bağlı olan özellikler ya da elektronik yapı hakkında bilgi edinilebilmektedir. Bir tepkime sistemi modellenerek bağ oluşumu ya da parçalanmasını içeren işlemler yapılamaz.

Ab initio moleküler orbital yöntemleri, kuantum mekaniksel temellere dayanır. Bu yöntemler ile bir atom veya molekülün özellikleri hakkında bilgi edinilebilmektedir ve Schrödinger denklemi için basit bir deneme dalga fonksiyonu kullanmaya dayalı %100 matematiksel bir yöntemdir. Teoride bir tepkime sistemi tam olarak modellenilebilir. Hesaplama süresi moleküler mekanik yöntemlere göre binlerce kez daha fazladır. Hesaplama süresini azaltmak için geometrilerde ve kullanılan parametrelerde bazı basitleştirmeler yapılır. *Ab initio* metodunda, Born-Oppenheimer yaklaşıklığına göre çekirdeğin hareketsiz olduğu kabul edilir ve elektronların hareketi ele alınır ve 100 atomdan daha az atom içeren moleküller için daha doğru sonuçlar verir. GAUSSIAN, GAMESS, HYPERCHEM ve CACHE v.s. *ab initio* yöntemlerinin kullanıldığı bazı paket programlardır.

Yarı-denel (Semiempirical (SE)) yöntemler ise *ab initio* moleküler orbital yöntemler ile moleküler mekanik yöntemler arasında yer alır ve *ab initio* yöntemleri gibi kuantum mekaniksel esaslara dayanır. Bu metoda başvurulmasının nedeni, *ab initio* yönteminin büyük moleküller için doğru sonuçlar vermemesidir. Yarı-denel yöntemler ilk olarak organik moleküllerin yapı ve reaksiyonlarında ve organik kimya

çalışmalarında kullanılmıştır daha sonra bütün moleküller için geliştirilmiştir. Kullanılan hamiltoniyen gerçek hamiltoniyenden daha basittir. Schrödinger eşitliğinin yaklaşık çözümlerini elde etmek için o sisteme uygun deneysel verilere yakın sonuçlar verebilecek parametreler kullanılır (Levine, 1995). Bu yöntemler, Hartree-Fock (HF) kendince yeterli alan (Self Consistent Field (SCF)) hesaplama yönteminin esasına dayanırlar (Hatipoğlu, 2001). Yöntemlerin güvenilirliği her şeyden önce parametrelerin doğru olmasına bağlıdır. Bu yöntemin en önemli yaklaşıklıklarından biri çekirdek elektronlarını önemsememesidir. Molekülün en önemli karakteristiğini valans elektronlarının hareketinden ortaya koyar. Çekirdek elektronları tamamen ihmal edilmez. Örneğin; metanol (CH_3OH) için karbon ve oksijenin sadece 1s elektronlarını ihmal eder. Çekirdek elektronları üzerine basitleştirilmiş hesaplama tekniği, hesaplama zamanında önemli derecede azalma gösterir ki hesaplama süresi *ab initio* yöntemlerinden daha kısadır. Yarı-denel metotlar adından da anlaşıldığı gibi deneysel data içermektedir ve bu deneysel data Hartree-Fock hesaplamalarının bazıları ile yer değiştirir. HF metodunda kullanılan yaklaşıklıkların bazıları (Born-Oppenheimer) yarı deneysel yöntemde de kullanılır. Yarı-denel yöntemdeki en önemli yaklaşıklardan biri iki elektronlu integraller olarak bilinen integrallerin tamamen ihmal edilmesidir. Bu integraller matematiksel olarak, bir molekül orbitalini işgal eden ($1s^2$) iki elektron olarak ifade edilir ve birbirleriyle bir itici etkiye sahiptirler. Burada kullanılan yaklaşıklık sıfır diferansiyel çakışma (Zero Differential Overlap (ZDO)) olarak bilinir. Yarı-denel bazı yöntemler şunlardır: CNDO, INDO, MINDO, ZINDO, MNDO, AM1 (Austin Model), PM3 (Parametric Method). Bu yöntemleri yapısında bulunduran paket programlarından bazıları MOPAC, AMPAC, HYPERCHEM v.s. dir (Robert ve Shawn, 2007).

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (Density Functional Theory (DFT)), diğer SE ve *ab initio* yöntemleri gibi kuantum mekaniksel esaslara dayanır fakat DFT, molekülün dalga fonksiyonunu değil elektron yoğunluk fonksiyonunu baz alarak türetilen bir hesaplamalı metottur ve hesaplamalı kimya araştırmacıları için hemen hemen en kullanışlı metottur. DFT metotları metaller, yarıiletkenler ve yalıtkanların taban durum özelliklerini tanımlamak için en uygun metottur. Bu teori, 1964 yılında Hohenberg ve Kohn tarafından ortaya atılan iki teorem ile oluşmuştur ve Kohn-Sham yaklaşıklıklarını temel alır. DFT metodunun en önemli avantajı, *ab initio* yöntemine kıyasla hesaplama

zamanında artış olmaksızın hesaplama doğruluğunda artışın olmasıdır. DFT metotları, GAUSSIAN, GAMESS, HYPERCHEM, SPARTAN gibi pek çok popüler paket programlarda yer almaktadır (Atkins ve Friedman, 2005).

Doktora tez çalışmasında, hesaplamalı kimya yöntemlerinden biri olan Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi ve Hartree-Fock metotları moleküler yapılara uygulanarak elde edilen teorik sonuçların, X-ışını kırınımı yönteminden elde edilen deneysel sonuçlar ile karşılaştırması yapıldı.

2.3.1. Etkileşim Halindeki Elektronlar ve Çekirdek Sistemi İçin Temel Eşitlikler

Etkileşen çekirdek ve elektronlardan oluşan bir sistemin hamiltoniyeni genel olarak şöyle ifade edilebilir:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - k \sum_{i,l} \frac{Z_l e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_l|} + \frac{1}{2} k \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_l \frac{\hbar^2}{2M_l} \nabla_l^2 + \frac{1}{2} k \sum_{l \neq j} \frac{Z_l Z_j e^2}{|\vec{R}_l - \vec{R}_j|} \quad (2.48)$$

Burada, elektronlar küçük harfli indislerle, M_l kütesine ve Z_l atom numarasına sahip olan çekirdeklerde büyük harfli indislerle gösterilir. Birinci ve dördüncü terimler; sırasıyla elektron ve çekirdeğin kinetik enerjileri, ikinci terim; çekirdek ve elektronlar arasındaki Coulomb çekim etkileşimi, üçüncü terim, elektronlar arasındaki ve beşinci terim de çekirdekler arasındaki Coulomb itme etkileşimidir. Yukarıda tanımlanan sistem çok parçacık problemidir ve zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin çözümüyle belirlenir:

$$H\bar{\psi}(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_l\}) = E\bar{\psi}(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_l\}) \quad (2.49)$$

Burada $\bar{\psi}(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_l\})$, çok parçacıklı sistemin dalga fonksiyonu ve E , sistemin enerjisidir. Bu problemin çözümü oldukça zordur. Bu yüzden problemi çözebilmek için bazı yaklaşımlara ihtiyaç duyulur. Bu yaklaşımlardan bir tanesi Born-Oppenheimer yaklaşımıdır. Bu yaklaşım elektron ve çekirdeklerin hareketlerinin ayrı ayrı incelenmesi ilkesine dayanır (Erkişi, 2007).

2.3.2. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Bu yaklaşım, 1927 yılında yeni keşfedilmeye başlanan kuantum kimyasının ilk yıllarında Born ve Oppenheimer tarafından önerilmiş olup, hala vazgeçilmez bir şekilde kuantum kimyasında kullanılmaktadır (Born ve Oppenheimer, 1927). Born-Oppenheimer yaklaşımı temelde çekirdeğin kütlesinin elektronun kütlesinden çok daha ağır olduğunu ve bu yüzden çekirdeğin hareketinin, elektronun hareketinden çok daha yavaş olduğunu ifade etmektedir. Başka bir deyişle, bu yaklaşımda, N_e adet elektronun, hareketsiz kabul edilen N_n adet çekirdeğin alanında hareket ettiği düşünülür. Bu yaklaşım, örneğin katılarda çekirdek titreşim modlarının hesaplanması gibi pek çok amaç için çok iyi bir yaklaşımdır. Aynı zamanda elektron-fonon etkileşmelerinde pertürbasyon kuramı için başlangıç noktasını oluşturur ve metallerdeki elektriksel iletkenlik, yalıtkanlarda polaron oluşumu, belli metal-yalıtkan geçişleri ve süper iletkenlikteki BCS teorisinin anlaşılmasında önemlidir. Bu nedenle çekirdeğin pozisyonlarının sabit olduğu, elektronlar için yazılan hamiltoniyene odaklanır. Bu yaklaşım iki basamaktan oluşur:

Birinci basamakta, Eş. (2.48)' deki $1/M_I$ terimi çok küçük olacağından nükleer kinetik enerjiyi temsil eden ve T_n operatörü olarak adlandırabileceğimiz dördüncü terim ihmal edilerek sistemin toplam hamiltoniyeninden çıkarılır. Hamiltoniyende kalan ve H_e olarak gösterilen elektronik hamiltoniyende, çekirdeğin konumları sabittir. Bu arada elektron-çekirdek etkileşimleri kaldırılmaz ve elektronlar, boşlukta kesin bir yerde sabitlenmiş çekirdeğin Coulomb potansiyelini hisseder. Born-Oppenheimer yaklaşımının bu birinci basamağı bu yüzden sık sık sabitlenmiş çekirdek yaklaşımı olarak da adlandırılır. Elektronik enerji özdeğeri E_e , çekirdeğin seçilen konumları olan $\vec{R}$ ' ye bağlıdır. Bu konumları küçük basamaklarla değiştirerek ve elektronik Schrödinger denklemini çözerek, elektronik enerji özdeğeri $\vec{R}$ ' nin bir fonksiyonu olarak bulunur. Hartree atomik birimlerini $\hbar = m_e = 4\pi/\epsilon_0 = 1$ olarak kabul edersek sistemin hamiltoniyeni,

$$H_e = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.50)$$

şeklini alır. Burada elektronik hamiltoniyeni de içine alan Schrödinger denkleminin çözümü

$$H_e \psi_e(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\}) = E_e(\{\vec{R}_I\}) \psi_e(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\}); \quad (2.51)$$

şeklinde olup, Eş. (2.51)' deki $\psi_e(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\})$, elektronik dalga fonksiyonudur.

Born-Oppenheimer yaklaşımında ikinci basamak, $\vec{R}$ ' nin bileşenlerinin kısmi türevlerini içeren nükleer kinetik enerjinin tekrar getirilmesidir. Böylece nükleer hareket için,

$$(T_n + E_e(\vec{R}))\phi(\vec{R}) = E\phi(\vec{R}) \quad (2.52)$$

şeklinde olan Schrödinger denklemi çözülür. Çekirdeğin hamiltoniyeni;

$$H_n = -\sum_I \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 + E_{top}(\vec{R}_I) \quad (2.53)$$

şeklindedir. Toplam enerji $E_{top}(\{\vec{R}_I\})$, çekirdekler arası itmeyi de içine alan

$$E_{top}(\{\vec{R}_I\}) = E(\vec{R}_I) + \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (2.54)$$

şeklinde bir ifadeye sahiptir.

Born-Oppenheimer yaklaşımı günümüzde halen yaygın bir şekilde kullanılmasına rağmen, her zaman geçerli olmayabilir. Bu yaklaşım elektron ile çekirdeğin hareketi birbirinden ayrılmadığında geçersizdir. Örneğin uyarılmış moleküllerde çekirdek o kadar hızlı hareket eder ki, elektron bu hareketi aynı anda fark edemez (Szabo ve Ostlund, 1989). Eş. (2.52)' de tanımlanan elektronik yapı çözümü için birçok farklı yaklaşım kullanılır. Örneğin kuantum kimyasında kullanılan çok yaygın yaklaşımlardan bir tanesi Hartree-Fock yaklaşımıdır. Bu yaklaşımın avantajı; tek elektron dalga fonksiyonunu içeren bir Slater determinantı kullanması, varyasyonel olması ve toplam enerjiyi minimize eden bir deneme dalga fonksiyonu kullanmasıdır. Fakat Hartree-Fock metodu elektronlar arasındaki korelasyonu gözönüne almaz.

2.3.3. Hartree-Fock Yaklaşımı

Atomların dalga fonksiyonlarını türetmek için ilk başarılı adım 1928 yılında Hartree tarafından atılmıştır (Hartree, 1928). Bu yaklaşımda sistemin dalga fonksiyonu N_e adet elektronun her biri için tek elektron fonksiyonlarının çarpımı şeklinde aşağıdaki gibi ifade edilmiştir.

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots) = \phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2)\dots\phi_{N_e}(\vec{r}_{N_e}) \quad (2.55)$$

Bu yaklaşım, atomdaki elektronları birbirinden bağımsız olarak hareket ettiğini, fakat her elektronun diğer elektronların ortalama alanı ile etkileştiğini söyler. Bu tam olarak doğru değildir. Çünkü Coulomb etkileşmesinden dolayı elektronların hareketleri aslında birbirine bağlıdır. Ayrıca, bu fonksiyon parçacık indislerinin değiş-tokuşunda antisimetrik özelliğine sahip değildir. Halbu ki çok elektron dalga fonksiyonu, komşu indislerin değiş-tokuşuna göre Pauli dışarlama ilkesine göre antisimetrik olmalıdır. Bu yüzden bu metot sadece tek elektronlu atomlarda çok kullanışlıdır.

Bu metoda 1930 yılında Fock ve Slater tarafından, bu kez sistemin dalga fonksiyonunun antisimetrik özelliği de sağlayacak şekilde bir değişiklik önerilmiştir (Fock, 1930).

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots) = \frac{1}{(N_e!)^{1/2}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r}_1) & \phi_1(\vec{r}_2) & \cdots & \phi_1(\vec{r}_{N_e}) \\ \phi_2(\vec{r}_1) & \phi_2(\vec{r}_2) & \cdots & \phi_2(\vec{r}_{N_e}) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_{N_e}(\vec{r}_1) & \phi_{N_e}(\vec{r}_2) & \cdots & \phi_{N_e}(\vec{r}_{N_e}) \end{vmatrix} \quad (2.56)$$

Bu yaklaşımın avantajı da tek elektron dalga fonksiyonu içeren Eş. (2.56)'daki gibi bir Slater determinantı kullanması, varyasyonel olması ve toplam enerjiyi minimize eden bir deneme dalga fonksiyonu kullanmasıdır. Fakat Hartree-Fock metodu elektronlar arasındaki korelasyonu göz önüne almaz. Ayrıca bazı geometrilere oldukça başarılı iken bağ oluşumu yada kırılmasında başarısızdır.

Bu yüzden yıllardan beri elektron sistemlerinin tanımlanması, dalga fonksiyonları yerine elektron yoğunluğu kullanılarak yapılır.

2.3.4. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (Density Functional Theory (DFT))

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi' nin temel ilkesi, birbiri ile etkileşen çok elektronlu bir sistemin taban durum yoğunluğu olan $\rho_0(\vec{r}) = n_0(\vec{r})$ ' ye bağlı olarak sistemin taban durumu özelliklerini belirlemektir (Hohenberg ve Kohn, 1964; Kohn ve Sham, 1965). Konumun skaler bir fonksiyonu olan $n_0(\vec{r})$ prensip olarak, taban ve tüm uyarılmış durumlar için çok parçacık dalga fonksiyonlarındaki tüm bilgiyi içermektedir.

Bir çok çalışmada ayrıntılı olarak incelenmiş olan Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi, parçacıklar arasındaki etkileşme ve korelasyon etkilerini de içeren pratik ve kullanışlı bağımsız parçacık yaklaşımlarının geliştirilmesini de olanaklı kılmıştır (Jones ve Gunnarsson, 1989; Gürünlü, 2005). Bu nedenle malzemelerin elektronik yapısının hesaplanmasında önemli bir araç haline gelmiş ve ayrıca moleküllerin ve diğer sonlu sistemlerin nicel olarak incelenmesinde de giderek artan bir önem kazanmıştır. Kohn-Sham yaklaşımındaki YYY (Yerel Yoğunluk Yaklaşımı) ve GGY (Genelleştirilmiş Gradient Yaklaşımı) fonksiyonellerinin kayda değer başarısı malzeme bilimi ve moleküler yapıların aydınlatılmasındaki doğru ve pratik metotlar içinde DFT' ye olan ilgiyi artırmıştır.

2.3.4.1. Thomas-Fermi-Dirac Yaklaşımı

Kuantum sistemlerinin ilk Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi, Thomas ve Fermi tarafından 1927 yılında önerilen metottur (Lundqvist ve March, 1983). Thomas-Fermi elektron sisteminin kinetik enerjisi yoğunluğun açık bir fonksiyoneliidir. Yoğunluğu, verilen herhangi bir noktadaki yerel yoğunluğa eşit olan etkileşmeyen elektronların oluşturduğu bir homojen gaz şeklinde ideal hale getirmiştir. Thomas ve Fermi elektronlar arasındaki değiş-tokuş ve korelasyonu ihmal etmiştir. Dirac ise bugün halen kullanımda olan değiş-tokuş için yerel yaklaşımı formüle etmiştir (Dirac, 1930; Lewars, 2003). Dış potansiyel altındaki elektronlar için şu enerji fonksiyoneliini öngörür;

$$E_{TF}[n] = C_1 \int d^3\vec{r} n(\vec{r})^{5/3} + \int d^3\vec{r} V_{dış}(\vec{r}) n(\vec{r}) + C_2 \int d^3\vec{r} n(\vec{r})^{4/3} + \frac{1}{2} \int d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (2.57)$$

Burada ilk terim; $C_1 = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} = 2.871$ atomik birim olarak bulunan C_1 sabiti ile

kinetik enerjiye yapılan yerel yaklaşımdır. Üçüncü terim; $C_2 = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}$ sabiti ile yerel değiş-tokuştur. Son terim ise klasik elektrostatik Hartree enerjisidir.

Taban durum yoğunluğu ve enerjisi, $E[n]$ fonksiyoneli minimize edilerek bulunabilir. Lagrange çarpanlar metodu kullanılarak tüm olası durumlar iki fonksiyonelin minimizasyonu ile bulunabilir.

$$\Omega_{TF}[n] = E_{TF}[n] - \mu \left\{ \int d^3\vec{r} n(\vec{r}) - N \right\} \quad (2.58)$$

burada Lagrange çarpanı olan μ Fermi enerjisidir ve $n(\vec{r})$ ' ler toplam elektron sayısı üzerinden aşağıda verilen kısıtlamaya tabidir.

$$\int d^3\vec{r} n(\vec{r}) = N \quad (2.59)$$

DFT' nin önemi; yoğunluk için tek bir eşitlik yazmanın 3N serbestlik derecesine sahip N adet elektronun çok parçacık Schrödinger denklemini yazmaktan daha kolay olmasından kaynaklanır. Thomas-Fermi tipi yaklaşımlar moleküllerin bağlanması ve atomların kabuk yapıları gibi bazı fiziksel ve kimyasal gerçeklerden yoksundur. Bu nedenle madde içerisinde elektronların anlamlı bir tanımlanmasında başarısız olur.

2.3.4.2. Hohenberg-Kohn Teoremleri

1964 yılında Hohenberg ve Kohn, çok parçacık sistemini tam olarak çözen yoğunluk fonksiyoneli teorisini formüle etmişlerdir. Bu formülasyon bir $V_{dış}(\vec{r})$ dış potansiyeli altında sabitlenmiş çekirdek alanında hareket eden elektronların etkileştiği herhangi bir sisteme uygulanabilir. Bu durumda sistemin hamiltoniyeni,

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V_{dış}(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} k \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.60)$$

şeklinde olur. Yoğunluk fonksiyonel teorisi, Hohenberg ve Kohn tarafından iki teorem üzerine oturtulmuştur.

1. *Teorem* : Bir $V_{dış}(\vec{r})$ dış potansiyeli altında etkileşen parçacıkların sistemi için, $V_{dış}(\vec{r})$ potansiyeli, taban durum yoğunluğu $n_0(\vec{r})$ tarafından benzersiz bir şekilde tanımlanır.
1. *Sonuç* : Bu yüzden hamiltoniyen tamamıyla belirlendiği için taban ve uyarılmış haldeki tüm durumlar için çok parçacık dalga fonksiyonları belirlenir. Bu nedenle sistemin tüm özellikleri, sadece verilen taban durum yoğunluğu $n_0(\vec{r})$ ile tümüyle belirlenir.
2. *Teorem* : Herhangi bir dış potansiyel $V_{dış}(\vec{r})$ için geçerli olan $\rho(r)=n(r)$ yoğunluğuna bağlı, enerji için evrensel bir fonksiyonel $E[n]$ tanımlanabilir. Herhangi bir özel bir $V_{dış}(\vec{r})$ için sistemin tam taban durumu enerjisi, bu fonksiyonelin evrensel minimum değeridir ve fonksiyoneli minimize eden $n(\vec{r})$, sistemin taban durum parçacık yoğunluğu $n_0(\vec{r})$ ' dir.
3. *Sonuç* : Yalnız $E[n]$ fonksiyoneli tam taban durumu enerjisi ve yoğunluğunu belirlemek için yeterlidir.

Genellikle elektronların uyarılmış durumları diğer araçlarla belirlenir.

2.3.4.3. Kohn-Sham Yaklaşımı

Kohn-Sham yaklaşımında amaç, Eş. (2.48)' deki hamiltoniyeni sağlayan etkileşen çok parçacık sistemini daha farklı ve daha kolay çözülebilen bir sistemle yer değiştirmektir (Kohn ve Sham, 1965). Kohn-Sham yaklaşımı etkileşen sistemin taban durum yoğunluğunu, seçilen etkileşmeyen bir sistemin taban durum yoğunluğuna eşit kabul eder. Bu etkileşmeyen bir sistem için bağımsız parçacık denklemlerine yol açar ve bu denklemler, yoğunluğun bir değiş-tokuş korelasyon fonksiyonelinin içine yerleştirilmiş çok parçacık terimleri ile tam olarak çözülebilir. Denklemlerin çözümü ile etkileşen sistemin taban durum yoğunluğu ve enerjisi, değiş-tokuş korelasyon fonksiyonelinde kullanılan yaklaşımlarla sınırlandırılmış bir doğruluk içerisinde belirlenebilir. Kohn ve Sham büyük moleküler sistemlerin ve maddenin özelliklerinin, ilk prensiplerinden yola çıkılarak tahmin edilmesine yönelik pek çok hesaplamanın temelini oluşturan çok kullanışlı yaklaşımlar önermiştir. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY) ve Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGY), grup IV ve II-V yarıiletkenleri, Na ve Al gibi sp-bağlı metaller, elmas gibi yalıtkanlar, kovalent ve iyonik bağlı

moleküler gibi geniş bir bölge için dikkate değer bir şekilde doğrudur. Aynı zamanda geçiş metalleri gibi elektronların daha güçlü korelasyon etkileri gösterdiği sistemlerde de başarılıdır. Bununla beraber bu yaklaşımlar elektronların çok güçlü korelasyon özelliği gösterdiği bazı sistemlerde başarısızdır (Imada ve ark., 1998).

Kohn-Sham yaklaşımı iki kabul üzerine kuruludur:

1. Tam taban durum yoğunluğu, etkileşmeyen parçacıklardan oluşan yapay sistemin taban durum yoğunluğu ile ifade edilir.
2. Yapay hamiltoniyen, genel kinetik enerji operatörüne ve r noktasında spini σ olan elektron üzerine etkileyen etkin bir yerel potansiyel $V_{etkin}^{\sigma}(\vec{r})$ 'ye sahip olacak şekilde seçilir. Bu yerel form, Kohn-Sham yaklaşımının belirleyici karakteristiklerine sahip olan son derece kullanışlı bir basitleştirme değildir.

Gerçek hesaplamalar, aşağıda verilen yapay hamiltoniyen ile tanımlanan yapay bağımsız parçacık sistemi üzerine gerçekleştirilir.

$$\hat{H}_{yrd}^{\sigma} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{etkin}^{\sigma}(\vec{r}) \quad (2.61)$$

Yardımcı sistemin yoğunluğu her bir spin orbitallerin karelerinin toplamı ile verilir. Yani yardımcı sistemin yoğunluğu,

$$n(\vec{r}) = \sum_{\sigma} n(\vec{r}, \sigma) = \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N^{\sigma}} \left| \psi_i^{\sigma}(\vec{r}) \right|^2 \quad (2.62)$$

şeklindedir. Bağımsız parçacık kinetik enerjisi T_s ise,

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N^{\sigma}} \langle \psi_i^{\sigma} | \nabla^2 | \psi_i^{\sigma} \rangle = \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N^{\sigma}} \int d^3\vec{r} |\nabla \psi_i^{\sigma}(\vec{r})|^2 \quad (2.63)$$

şeklinde verilir ve kendisi ile etkileşen $n(\vec{r})$ yoğunluğunun klasik Coulomb etkileşme enerjisi;

$$E_{Hartree}[n] = \frac{1}{2} \int d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (2.64)$$

şeklinde tanımlanır. Tamamen etkileşen çok parçacık problemi için Kohn-Sham yaklaşımındaki amaç, taban durumu enerji fonksiyoneli için Hohenberg-Kohn ifadesini,

$$E_{KS} = T_s[n] + \int d^3\vec{r} V_{dış}(\vec{r})n(\vec{r}) + E_{Hartree}[n] + E_{II} + E_{xc}[n] \quad (2.65)$$

şeklinde yazmaktır. Burada $V_{dış}(\vec{r})$, çekirdek ve diğer alanlar için bir dış potansiyeldir ve E_{II} ise çekirdekler arası etkileşim enerjisidir. Bağımsız parçacık kinetik enerjisi T_s , belirgin bir şekilde orbitallerin bir fonksiyoneli şeklinde verilir. Bununla birlikte her bir σ spin için T_s , Hohenberg-Kohn düşüncelerinin Eş. (2.61) ile verilen bağımsız parçacık hamiltoniyenine uygulanması ile $n(\vec{r}, \sigma)$ yoğunluğunun yegane bir fonksiyoneli olmak zorundadır.

Değiş-tokuş ve korelasyonun tüm çok parçacık etkileri, değiş-tokuş korelasyon enerjisi E_{xc} içerisinde gruplandırılır. Toplam enerji için olan ifadeler E_{xc} ' nin Hohenberg-Kohn fonksiyoneli şeklinde aşağıda verildiği gibi yazılabileceğini gösterir.

$$E_{xc}[n] = F_{HK}[n] - (T_s[n] + E_{Hartree}[n]) \quad (2.66)$$

yada daha açık bir şekilde

$$E_{xc}[n] = \langle \hat{T} \rangle - T_s[n] + \langle \hat{V} \rangle - E_{Hartree}[n] \quad (2.67)$$

yazılabilir. Burada $[n]$, hem $\vec{r}$ koordinat hem de σ spinine bağlı olan $n(\vec{r}, \sigma)$ yoğunluğunun bir fonksiyoneli gösterir. Eş. (2.66)' nın sağ tarafında fonksiyonel denklemler olduğu için $E_{xc}[n]$ ' nin de fonksiyonel olması gerektiği görülebilir.

Eş. (2.67), E_{xc} ' nin açıkça, gerçek etkileşen çok cisim sistemi ile kurgusal bağımsız parçacık sisteminin kinetik ve iç etkileşme enerjilerinin farkı olduğunu gösterir. Eş. (2.67)' de tanımlanan genel fonksiyonel $E_{xc}[n]$ bilinebilseydi, o zaman tam taban durum enerjisi ve çok parçacık elektron probleminin yoğunluğu, bağımsız parçacıklar için Kohn-Sham denklemleri çözülerek bulunabilirdi. Bunu daha da genişletirsek, $E_{xc}[n]$ için yaklaşık bir form, doğru değiş-tokuş korelasyon enerjisini tarif eder ve Kohn-Sham metodu da, çok parçacık elektron sisteminin taban durumu özelliklerini hesaplamak için makul bir yaklaşım sağlar.

2.3.4.4. Kohn-Sham Varyasyonel Denklemleri

Taban durumu için Kohn-Sham yardımcı sisteminin çözümü, ya yoğunluk $n(\vec{r}, \sigma)$ yada etkin potansiyel $V_{etkin}^\sigma(\vec{r})$ kullanarak minimizasyon problemi gibi incelenebilir. Eş. (2.63)' den de görüldüğü gibi T_s açıkça orbitallerin bir fonksiyoneli gibi açıklandığı için diğer tüm terimler yoğunluğun fonksiyonelleri olarak düşünülebilir. Dalga fonksiyonları değiştirilebilir ve varyasyonel denklemi türetmek için zincir kuralı kullanılabilir.

$$\frac{\delta E_{KS}}{\delta \psi_i^{\sigma*}(\vec{r})} = \frac{\delta T_s}{\delta \psi_i^{\sigma*}(\vec{r})} + \left[\frac{\delta E_{ext}}{\delta n(\vec{r}, \sigma)} + \frac{\delta E_{Hartree}}{\delta n(\vec{r}, \sigma)} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\vec{r}, \sigma)} \right] \frac{\delta n(\vec{r}, \sigma)}{\delta \psi_i^{\sigma*}(\vec{r})} = 0 \quad (2.68)$$

$$\langle \psi_i^\sigma | \psi_i^{\sigma*} \rangle = \delta_{i,j} \delta_{\sigma,\sigma^*} \quad (2.69)$$

Burada ortonormalizasyon şartları sağlanmalıdır. Bu, Rayleigh-Ritz prensibine denktir (Ritz, 1908; Strutt, 1945). Eş. (2.62) ve (2.63)' ü, $n^\sigma(\vec{r})$ ve T_s nin kısmi türevleri için kullanarak,

$$\frac{\delta T_s}{\delta \psi_i^{\sigma*}(\vec{r})} = -\frac{1}{2} \nabla^2 \psi_i^\sigma(\vec{r}); \quad \frac{\delta n^\sigma(\vec{r})}{\delta \psi_i^{\sigma*}(\vec{r})} = \psi_i^\sigma(\vec{r}), \quad (2.70)$$

ve Lagrange çarpan metodunu kullanarak Kohn-Sham denklemi Schrödinger benzeri denkleme dönüşür.

$$(H_{KS}^\sigma - \varepsilon_i^\sigma) \psi_i^\sigma(\vec{r}) = 0 \quad (2.71)$$

Burada ε_i^σ ler özdeğerlerdir ve H_{KS}^σ de Hartree atomik birimleri içinde etkin hamiltoniyendir.

$$H_{KS}^\sigma(\vec{r}) = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{KS}^\sigma(\vec{r}) \quad (2.72)$$

ve

$$\begin{aligned} V_{KS}^\sigma(\vec{r}) &= V_{dış}(\vec{r}) + \frac{\delta E_{Hartree}}{\delta n(\vec{r}, \sigma)} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\vec{r}, \sigma)} \\ &= V_{dış}(\vec{r}) + V_{Hartree}[n] + V_{xc}^\sigma[n] \end{aligned} \quad (2.73)$$

şeklinde.

Eş. (2.71) ve (2.72), Kohn-Sham denklemleri olarak bilinir. Bu denklemler, herhangi bir yaklaşımdan bağımsız olan $E_{xc}[n]$ fonksiyonel biliniyorsa, etkileşen sistem için tam taban durum yoğunluğunun ve enerjisinin bulunmasını sağlar. Böylece Hohenberg-Kohn teoremlerinden bulunan durum yoğunluğu, minimumdaki potansiyeli eşsiz bir şekilde belirler ve verilen herhangi bir etkileşen elektron sistemi ile ilişkilendirilmiş tek bir Kohn-Sham potansiyeli $V_{etkin}^{\sigma}(\vec{r})\big|_{\min} \equiv V_{KS}^{\sigma}(\vec{r})$ ortaya çıkar.

2.3.4.5. Değiş-Tokuş Korelasyon Potansiyeli (V_{xc})

Değiş-tokuş korelasyon potansiyeli $V_{xc}^{\sigma}(\vec{r})$, değiş-tokuş korelasyon enerjisi E_{xc} 'nin kısmi türevidir. Değiş-tokuş korelasyon enerjisi E_{xc} ;

$$E_{xc}[n] \cong \int d^3\vec{r} n(\vec{r}) \in_{xc}([n], \vec{r}) \quad (2.74)$$

şeklinde tanımlanır ve buradaki $\in_{xc}([n], \vec{r})$, $\vec{r}$ noktasının bazı komşulukları içinde sadece yoğunluk $n(\vec{r}, \sigma)$ ' ya bağlı olan, $\vec{r}$ noktasında elektron başına düşen enerjidir. Değiş-tokuş korelasyon potansiyeli $V_{xc}^{\sigma}(\vec{r})$ ise;

$$V_{xc}^{\sigma}(\vec{r}) \cong \in_{xc}([n], \vec{r}) + n(\vec{r}) \frac{\delta \in_{xc}([n], \vec{r})}{\delta n(\vec{r}, \sigma)} \quad (2.75)$$

şeklinde ifade edilir ve buradaki $\in_{xc}([n], \vec{r})$ Eş. (2.74)' de tanımlandığı gibidir. Potansiyel $V_{xc}^{\sigma}(\vec{r})$, parçacıklar arasındaki etkileşimle tanımlanabilen bir potansiyel değildir. Eş. (2.75) bazı özellikleri temsil eder: Kimi zaman tepki potansiyeli olarak da adlandırılan ikinci terim, $\in_{xc}$ 'nin değiş-tokuş korelasyon yoğunluğuna göre değişiminden kaynaklanır. Bir yalıtkan içerisinde, bu türev, n 'nin bir fonksiyonu gibi kesikli olarak değişen durumların olduğu bir bant aralığında kesiklidir. Bu, bir kristal içindeki tüm elektronlar için olan Kohn-Sham potansiyelinin tek bir elektron eklendiğinde az bir miktar değişmesi sayesinde olan bir türev kesikliliğine sebep olur (Perdew ve Levy, 1983; Sham ve Nad Schlüter, 1983). Böylece kesin Kohn-Sham teorisinde, en yüksek dolu ve en düşük dolu olmayan özdeğerler arasındaki fark gerçek bant aralığına eşit olmamalıdır. Benzer şekilde, bir molekülün durumlarının tam enerjileri içinde, başka bir molekülün uzakta olması nedeniyle kayma olabilir (Almbladh ve von Barth, 1985).

2.3.4.6. Değiş-Tokuş Korelasyon Fonksiyoneli

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi, pratik ve yaklaşık fonksiyonellerin başarısından dolayı günümüzde çokça kullanılan bir metottur. Yoğunluğun bir fonksiyoneli olarak tanımlanan değiş-tokuş korelasyon enerjisi $E_{xc}[n]$, Kohn-Sham yaklaşımı içerisinde çok önemli bir niceliktir.

Kohn-Sham yaklaşımının iki temel üstünlüğü vardır: Birincisi, yaklaşım, etkileşen çok parçacık problemini çözmeyi, bağımsız parçacık denklemlerini çözmekten daha kolay kılar. İkincisi ve belkide daha önemlisi, bağımsız parçacık kinetik enerjisi ve uzun sıralı Hartree terimlerini açıkça ayırarak, kalan değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli $E_{xc}[n]$ ' in makul bir şekilde yoğunluğun yerel veya hemen hemen yerel bir fonksiyonele yaklaştırılabilmesidir. Kesin fonksiyonel $E_{xc}[n]$ oldukça karmaşık olmasına rağmen, esas işlem kayda değer basit yaklaşımlar ile yapılır. Burada yaklaşık fonksiyonellerden Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY) ve Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGY) üzerinde durulacaktır.

Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY) (Local Density Approximation (LDA))

Kohn ve Sham' a göre, katılar sık sık homojen elektron gazının sınırında kapalı olarak düşünülebilir. Bu sınır içerisinde, değiş-tokuş ve korelasyonun etkilerinin yerel bir karakterde olduğu bilinir.

Bir homojen elektron gazı içinde olduğu gibi her bir noktada aynı kabul edilen değiş-tokuş korelasyon enerjisi için tüm uzay üzerinden basit bir integralle ifade edilen Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY)' nı elde etmeyi önermişlerdir.

$$\begin{aligned} E_{XC}^{YYY}[n] &= \int d^3\vec{r} n(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{\text{hom}}(n(\vec{r})) \\ &= \int d^3\vec{r} n(\vec{r}) \left[\epsilon_x^{\text{hom}}(n(\vec{r})) + \epsilon_c^{\text{hom}}(n(\vec{r})) \right] \end{aligned} \quad (2.76)$$

Burada $\epsilon_{XC}^{\text{hom}}(n(\vec{r}))$ iki kısma ayrılmıştır. Değiş-tokuş kısmı olarak Thomas-Fermi-Dirac tarafından verilmiştir. Bu fonksiyonel,

$$\epsilon_x^{\text{hom}}(n(\vec{r})) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} n(\vec{r})^{1/3} \quad (2.77)$$

şeklindedir (Perdew ve Zunger, 1981). $\epsilon_c^{\text{hom}}(n(\vec{r}))$ korelasyon kısmı için ise tam değerler mevcuttur ve Quantum Monte Carlo (QMC) hesaplamalarında Ceperly ve Alder tarafından verilmiştir (Becke, 1988; Ceperley ve Alder, 1980).

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisinde var olan başka bir yaklaşıklık da Yerel Spin Yoğunluk Yaklaşımıdır (YSYY). Bu yaklaşıklık basit olarak spin polarizasyonunu işleme dahil ederek elektron yoğunluğunu, aşağı ve yukarı spinli elektronların elektron yoğunluğu olarak ikiye ayırır. YYY' da olduğu gibi YSYY' da değiş-tokuş korelasyon enerjisini ve onun türevi olan değiş-tokuş korelasyon potansiyelini hesaplar. Bu yaklaşıklık için Vosko-Wilk-Nusair (VWN) korelasyon fonksiyoneli elde etmişlerdir.

Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGY) (Generalized Gradient Approximation (GGA))

Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY)' ın başarısı değişik Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGY)' nin geliştirilmesine imkan sağlamıştır. Geniş bir kesim tarafından kullanılan GGY, şimdilerde kimyacılar tarafından genişçe benimsenmiş olan DFT için gerekli doğruluğu sağlar. YYY' nin ötesindeki ilk adım yoğunluk gradyentinin büyüklüğünün $|\nabla n|$ fonksiyonelinin kullanılmasıdır. Bu ifadeyle değiş-tokuş ve korelasyon enerji fonksiyoneli,

$$\begin{aligned} E_{XC}^{GGY}[n] &= \int d^3\vec{r} n(\vec{r}) \epsilon_{xc}(n, |\nabla n|) \\ &\equiv \int d^3\vec{r} n(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{\text{hom}}(n) F_{xc}(n, |\nabla n|) \dots \dots \end{aligned} \quad (2.78)$$

şeklinde ifade edilir. Burada,

$$s_m = \frac{|\nabla^m n|}{(2k_F)^m n} = \frac{|\nabla^m n|}{2^m (3\pi^2)^{m/3} (n)^{1+m/3}} \quad (2.79)$$

şeklinde tanımlanan m inci mertebeden boyutsuz indirgenmiş yoğunluk gradyent terimleri ile çalışmak daha uygundur. $k_F = 3(2\pi/3)^{1/3} r_s^{-1}$ olduğundan, s_m , elektronlar arasındaki ortalama uzaklık r_s ' ye normalize edilmiş yoğunluğun m. mertebe oransal değişimi ile orantılıdır. İlk gradyentlerin açık ifadesi şu şekilde yazılabilir;

$$s_1 \equiv s = \frac{|\nabla n|}{(2k_F)n} = \frac{|\nabla r_s|}{2(2\pi/3)^{1/3}r_s} \quad (2.80)$$

F_x açılımındaki en düşük mertebeli terimler analitik olarak hesaplanır (Svendsen ve von Barth, 1996; Perdew ve Burke, 1996), değiş-tokuş iyileştirme faktörü F_x ' in boyutsuz yoğunluk gradiyenti s ' nin fonksiyonu olarak gösterilebilir.

$$F_x = 1 + \frac{10}{81}s_1^2 + \frac{146}{2025}s_2^2 + \dots \quad (2.81)$$

GGY değiş-tokuş fonksiyonelleri, Becke (B88), Gill (G96), Perdew ve Wang (PW91) ve Perdew, Burke ve Ernzerhof (PBE) fonksiyonelleri olarak ifade edilir. Korelasyonu bir fonksiyonel şeklinde ifade etmek daha zordur, ancak toplam enerjiye katkısı tipik olarak değiş-tokuş enerjisinden çok daha küçüktür ve bu enerjiler negatiftir.

GGY korelasyon fonksiyonellerine örnek ise Perdew (P86), Perdew, Burke ve Ernzerhof (PBE) ve Lee, Yang ve Parr (LYP) fonksiyonelleridir.

Her değiş-tokuş fonksiyoneli her korelasyon fonksiyoneli ile birleştirilebilir. Örnek olarak, BLYP, PBEPBE v.s. verilebilir (Opel, 2002).

2.3.4.7. Hibrit Fonksiyonelleri

Hibrit fonksiyonelleri, YYY ve GGY' da olduğu gibi DFT de değiş-tokuş ve korelasyon enerji fonksiyoneli bulmak için kullanılan fonksiyonellerdir. Hibrit fonksiyoneller, YSYI ile Hartree-Fock değiş-tokuş ve GGY' daki değiş-tokuş ve korelasyon fonksiyonellerinin bir karışımıdır. Burada yer alan Hartree-Fock değiş-tokuş enerjisi gerçek Hartree-Fock enerjisi değildir. Aşağıdaki ifade de yer alan orbitaller, Kohn-Sham orbitalleri olduğu için bu değiş-tokuş enerjisi HF-tipi değiş-tokuş enerjisidir. Şöyle ki;

$$E_x^{HF} = -\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left\langle \psi_i^\sigma(\vec{r}_1) \psi_j^\sigma(\vec{r}_2) \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \psi_i^\sigma(\vec{r}_2) \psi_j^\sigma(\vec{r}_1) \right\rangle \quad (2.82)$$

Pek çok hibrit fonksiyonelleri tanımlanmıştır. Bunlardan en popüler olan hibrit fonksiyoneli, 1993 yılında Becke (B3) tarafından keşfedilen değiş-tokuş enerji fonksiyoneli ve 1988 yılında Lee-Yang-Parr (LYP) tarafından keşfedilen korelasyon

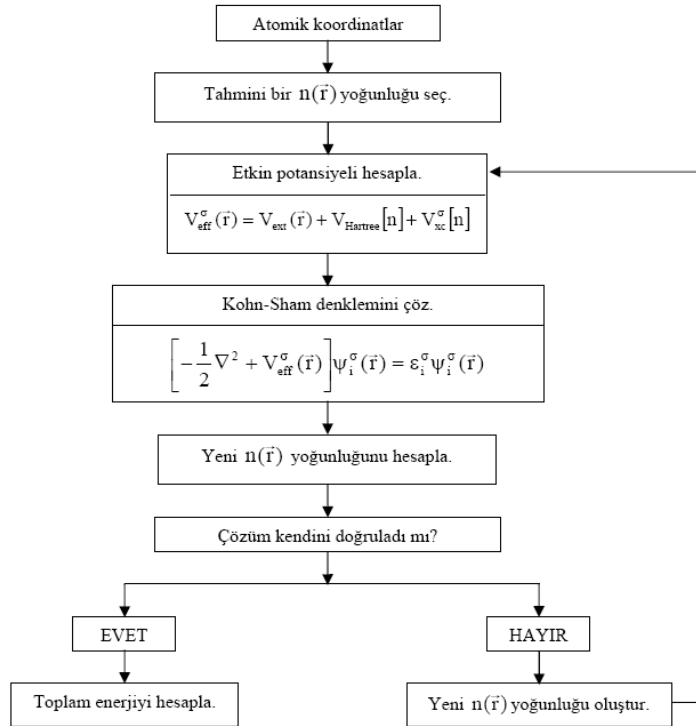
enerji fonksiyoneli ve bu değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli Becke3LYP veya B3LYP fonksiyoneli ve Eş. (2.83) ile ifade edilebilir:

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_x)E_X^{LSDA} + a_0E_X^{HF} + a_xE_X^{B88} + (1 - a_c)E_C^{VWN} + a_cE_C^{LYP} \quad (2.83)$$

burada yer alan ilk terim, gradiyent düzeltmesi içermeyen değiş-tokuş fonksiyoneli, ikinci terim, KS orbitallerini temel alan HF-tipi değiş-tokuş fonksiyoneli, son üç terim ise, gradiyent düzeltmeli olup sırasıyla, Becke88 değiş-tokuş, Vosko-Nusair-Wilk korelasyon ve Lee-Yang-Parr korelasyon fonksiyonelleridir. Enerjiler önündeki parametreler ise moleküler atomizasyon enerjisi için hesaplanan en uyumlu katsayılardır. Başka bir hibrit fonksiyonel ise Perdew, Burke ve Ernzerhof (PBE) tarafından ifade edilen PBE1PBE fonksiyoneli. Eş. (2.84) ile ifade edilebilir:

$$E_{XC}^{PBE1PBE} = (1 - a_x)E_X^{PBE} + a_xE_X^{HF} + E_C^{PBE} \quad (2.84)$$

buradaki ilk terim, Perdew, Burke ve Ernzerhof (PBE) değiş-tokuş, ikinci terim HF-tipi değiş-tokuş ve son terim ise PBE korelasyon fonksiyonelleridir. Hibrit fonksiyonelleri genellikle YSYI ve GGY fonksiyonellerinden daha iyi sonuçlar verir. Toplam enerjiyi hesaplamak için aşağıdaki gibi bir akış yapılsa eğer;



Şekil 2.5. Bir kristalin toplam enerjisini doğrulama metodunu kullanarak hesaplayan bir bilgisayar programının akış diyagramı

Sonuç olarak, ilgili molekülün enerjisi ve geometrik parametreleri DFT modelinde öz uyumlu alan yöntemine ile hesaplanır ve sıralama aşağıdaki gibidir.

- Yaklaşık bir moleküler orbital ifadesi, giriş değeri olarak tahmin edilir. Bu tahmin atomik orbitallerin çizgisel kombinasyonuna dayanır. Atomik orbitaller olarak baz setleri seçilir.
- Elektron yoğunluğu bu tahmini moleküler orbitalden hesaplanır ve giriş değeri olarak kabul edilir.
- Tahmini enerji ifadesi hesaplanır.
- H_{KS} hamiltoniyeni hesaplanır.
- Kohn-Sham denklemlerindeki ϵ_i enerji özdeğeri ve c_{vi} katsayıları hesaplanır.
- Hesaplanan bu c_{vi} lerden tekrar moleküler orbitaller elde edilir.

Bu başlangıç değer hesaplamalarından sonra öz uyumlu alan çevrimi tekrar başlar. Yani elektron yoğunluğu ve yukarıda ifade edilen bütün terimler hesaplanır. Bu işlem hesaplanan bu büyüklüklerin bir önceki değeri ile hesaplanan değeri arasındaki fark kabul edilir bir seviyeye inene kadar devam ettirilir.

2.3.5. Baz Setleri

Baz setleri, moleküldeki atomların değerlik orbitallerinin doğrusal bir kombinasyonu olup, moleküler orbitallere karşılık gelen matematiksel fonksiyonların bir setidir. Farklı veya aynı cins atomların atomik orbitallerinin doğrusal kombinasyonu moleküler orbitalleri verdiği bilindiği gibi N adet atomik baz fonksiyonunun doğrusal birleşiminden N adet moleküler orbital türetilir (Lewars, 2003). Çok farklı çeşitte baz setleri olup, bir hesaplama için doğru bir baz setinin seçimi hesaplamalı kimyada önemli bir karardır. Dalga fonksiyonu, bir elektronun veya elektron grubunun çekirdekle veya birbirleriyle ilişkisinin matematiksel bir tarifidir. Dalga fonksiyonun karesi ise elektronların mümkün olabileceği tüm yerler üzerinden toplamını hesaplar ve elektron veya elektronların bulunma olasılıklarını verir. Bulunma olasılığı, doğrudan moleküllerin enerjilerine ve diğer karakteristik özelliklerine dönüştürülebilir. Bir baz setinin basit bir örneği bu noktada kullanışlıdır. 1s elektrona sahip en basit sistem olan bir hidrojeni ele alalım. Bu elektron, çekirdekten x doğrultusunda sadece bir doğrultuda hareket edebilir. Pozitif çekirdek ve negatif elektron arasındaki iyon farkından, elektronun çekirdek yakınlarında olması beklenir. Çekirdekten uzaklaştıkça elektronun

bulunma olasılığı azalacaktır. Bunu hesaplamak için baz setleri kullanılır. Verilen basit bir sistem için seçilen baz seti tek bir sayı içerir ve bu sayının değeri 1.24 dür ve bu değer zeta değeri olarak ifade edilir.

Çizelge 2.5. Atomlara göre zeta değerleri

Atom	1s orbitali için Zeta değerleri	2s ve 2p orbitalleri için Zeta değerleri
H	1.24	
He	1.69	
Li	2.69	0.80
Be	3.68	1.15
B	4.68	1.50
C	5.67	1.72
N	6.67	1.95
O	7.66	2.25
F	8.56	2.55
Ne	9.64	2.88

Bu sayı, çekirdek etrafında elektronun yerinin matematiksel bir tarifi olan dalga fonksiyonuna karar vermeye başlamak için kullanılır ve dalga fonksiyonunu tanımlayan bir formülde kullanılabilir. Bu formülün iki çeşidi vardır. Biri Amerikan fizikçi J. C. Slater tarafından oluşturulan Slater Tipi Orbital veya STO, diğeri ise Gaussian dağılımı olarak bilinen Gaussian Tipi Orbital veya GTO dir. Slater tipi orbital,

$$STO = \left(\frac{\xi^3}{\pi} \right)^{0.5} e^{(-\xi r)} \quad (2.85)$$

şeklinde ifade edilir. Zeta' nın değeri baz setinden bulunur ve incelenen sistem için 1.24 dür. Başka bir hesaplama ise GTO ile olur ve GTO' leri içeren dört farklı baz seti vardır.

1. Minimal Baz Setleri
2. Split Valans Baz Setleri
3. Polarize Baz Setleri
4. Diffuse Baz Setleri

1) Minimal Baz Setleri

Yukarıda ifade edilenden farklı olarak, bir elektrondan daha fazla elektrona sahip üç boyutlu (x, y, z) sistem düşünülürse eğer, daha karışık matematiksel bir ifade elde edilmiş olur. Daha karmaşık hal alan sistemler için STO hesabı yetersiz kalmaktadır ve bu sorunu çözmek için bazı yaklaşımlar yapılmaktadır. Burada Gaussian Tipi Orbitaller (GTO) rol oynamaktadır. Bir GTO, matematiksel olarak STO' lere benzer ve aşağıdaki gibi formülize edilir:

$$GTO = \left(\frac{2\alpha}{\pi} \right)^{0.75} e^{(-\alpha r^2)} \quad (2.86)$$

Eş. (2.86)' dan da görüldüğü gibi STO den farklı olarak yeni bir α sabiti vardır. Bir boyutta bir elektronlu sistem için α ' nın değeri 0.4166 dır. STO ve GTO' ler arasında bir uyumsuzluk vardır. Bu uyumsuzluğu ortadan kaldırmak için pek çok GTO fonksiyonları hesaplayıp birbirlerine eklemek gerekir. Slater Tipi Orbitallere, Gaussian fonksiyonları yaklaşımı yapılarak elde edilen baz setlerine minimal baz setleri denir (Cramer, 2007) ve bu baz setleri STO-1G, STO-2G, STO-3G.....STO-NG şeklinde ifade edilir.

$$\text{STO-1G: } \psi = \phi_{1s}^{GF}(r, 0.270950)$$

$$\text{STO-2G: } \psi = 0.430129\phi_{1s}^{GF}(r, 0.850819) + 0.678914\phi_{1s}^{GF}(r, 0.151623)$$

$$\text{STO-3G: } \psi = 0.154328970\phi_{1s}^{GF}(r, 3.42525091) + 0.535328140\phi_{1s}^{GF}(r, 0.623913730) \\ + 0.444634540\phi_{1s}^{GF}(r, 0.168855400)$$

şeklinde STO-NG ye kadar yazılabilir. STO-1G' de bir tane GTO varken sırasıyla STO-2G ve STO-3G' de iki ve üç tane GTO vardır. Dalga fonksiyonları içerisindeki sayılar α değerleri ve dalga fonksiyonu önündeki sayılar ise büzülme katsayılarıdır (contraction coefficient). STO-3G' nin ilk terimi olan GTO1 ifadesi yazılacak olursa;

$$GTO1 = \left(\frac{2 \times 3.42525091}{\pi} \right)^{0.75} e^{(-3.42525091 \times r^2)} \quad (2.87)$$

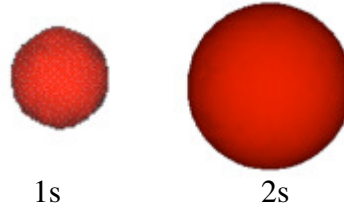
sıralama şöyledir;

1. Üç α değeri için GTO1, GTO2 ve GTO3 hesaplanır.
2. Büzülme katsayıları ile her bir GTO hesaplamaları çarpılır.
3. Üç çarpım toplanır.

Böylelikle üç Gaussian fonksiyonunun kombine edilmesiyle bir Slater Tipi Orbital yaklaşıklığı elde edilmiş olur.

2) *Split Valans Baz Setleri*

STO-NG baz setleri olarak ifade edilen minimal baz setleri tüm elektronları eşit olarak görmektedir, oysaki bu elektronlar atomik veya moleküler sistemlerde farklı rollere sahiptirler. Karbon atomu için notasyon $1s^2 2s^2 2p^2$ şeklindedir. Bu elektronlar iç kabuk (çekirdek) ve dış kabuk (valans) elektronları olarak ikiye ayrılabilir. Karbonun 1s ve 2s orbitallerine bakılacak olursa,

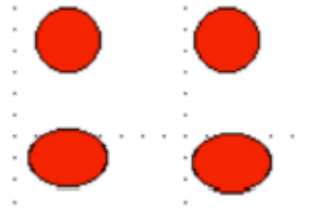


büyükölük olarak birbirlerinden farklı olduğu görölmektedir. İç kabuk elektronlarının dış kabuk elektronlarına eşit olmadığını tarif etmek için çözüm geliştirilmelidir. Bu çözüm çekirdek elektronlarını daha kabaca, valans elektronlarını ise daha dikkatlice hesaplamaktır. Bu, minimal baz setlerinde olduğu gibi STO' leri geliştirerek yapılabilir. Bu baz setleri iki tane zeta değeriine sahip Çift Zeta (Double Zeta (DZ)) baz setleridir. Üçlü ve dört katlı (Triple ve quadruple (TZ, QZ)) baz setleri de vardır. Genel olarak bu baz setleri Split Valans baz setleri olarak ifade edilir. Burada da minimal baz setlerinde olduğu gibi Slater Tipi Orbitallere, Gaussian fonksiyon yaklaşıklığı kullanılır. Bu baz setlerine örnek, 3-21G, 6-31G, 6-311G verilebilir. 3-21G baz seti incelenecek olursa eğer, burada ilk sayı olan 3, STO-3G baz setini kullanarak çekirdek elektronlarını hesaplar, ikinci kısımdaki 21 ise, valans elektronları için çift zeta yaklaşıklığı ile STO-2G ve STO-1G baz setlerinin kullanılacağını söyler. Çift zeta hesaplamasında, iki kez valans orbitallerindeki elektronların her biri hesaplatılır. Birincisinde, STO-2G baz seti ikincisinde ise STO-1G baz seti kullanılır.

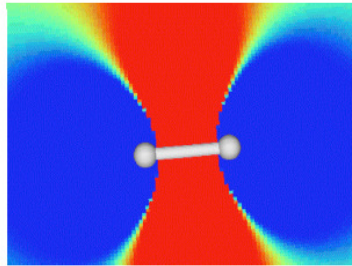
Split valans baz setinin en popüler olanı 6-31G baz setidir. Adından da anlaşılacağı gibi bu baz seti, çekirdek elektronları için bir STO-6G hesaplaması, valans elektronlarının ilk zeta hesabı için STO-3G ikinci zeta hesabı için STO-1G baz setlerini kullanır. Üç katlı zeta baz setine bir örnek ise 6-311G baz setidir. Bu sette, çekirdek elektronları için STO-6G baz seti, valans elektronlarının ilk zeta hesabı için STO-3G, ikinci zeta hesabı için STO-1G, üçüncü zeta hesabı için ise başka bir STO-1G baz seti kullanılır.

3) Polarize Baz Setleri

Minimal ve split valans baz setlerinin problemlerinden biri polarizasyon olarak bilinen olguyu hesapta ele alamamış olmalarıdır. Birbirlerine yakın yerleşmiş iki hidrojen atomu düşünülecek olursa, her hidrojen atomu, bir elektrona sahiptir ve 1s orbitaline yerleşmiştir. Polarizasyon ihmal edilirse, hidrojen atomları birbirlerine doğru hareket ettiklerinde, bir atom yakınında var olan diğer atomu bilmediğinden dolayı atom küresi bozulmaz. Bu gerçekte böyle değildir; bir atom başka bir atoma yaklaştıkça mesafeye bağlı olarak orbital küresi bozulur. Aşağıdaki şekle bakılacak olursa, ilki polarizasyonsuz diğeri polarizasyonlu olmak üzere;



hidrojen atomlarının 1s orbitalleri görülmektedir. Polarizasyona dikkat edildiğinde iki hidrojen atomunun 1s orbitali hafifçe bozulmuştur. Birbiriyle bağlı iki hidrojen arasındaki bu etki görülmektedir.



Şekil 2.6. Polarize olmuş hidrojen atomları

Şekilden de görüldüğü gibi mavi dairelerde bozulma olmuştur bu durum polarizasyonun etkisinden kaynaklanmaktadır.

Bu tarz baz setleri ‘*’ sembolü ile ifade edilir. Örnek olarak, 3-21G* baz seti, polarize olmuş split valans baz setidir. Bu baz setlerinin başka bir tarifi de vardır. Hidrojen atom örneğinde, elektronların s kabuğunda olduğu ve p kabuğunda elektron olmadığı düşünülür. Polarizasyonu eklediğimizde, kimyacıların kullandığı $1s^1$ notasyonuna denk olmayan bir ‘p’ orbitalinde 1s elektronunun olduğu ifade edilebilir. Benzer şekilde karbon atomu için elektron konfigürasyonu $1s^2 2s^2 2p^2$ dir. Burada görüldüğü gibi ‘d’ orbitali yoktur fakat polarizasyon hesaplamaya dahil edildiğinde ‘d’ orbitali işleme tabii tutulmalıdır. 3-21G split valans baz setine polarizasyon eklendiğinde, notasyon 3-21G* polarize olmuş split valans baz seti şeklinde olacaktır. 3-21G* notasyonu 3-21G (d) olarak da kullanılır. Hesaplamaya ‘d’ orbitalleri eklenir. 3-21G** veya 3-21G (d, p) notasyonu da görülebilir. Her iki notasyon aynı şeyi ifade etmektedir.

4) *Diffuse Baz Setleri*

Diğer baz setlerinde atomların veya moleküllerin hepsinin taban durumda olduğu düşünüldü fakat moleküller her zaman taban durumda değil uyarılmış durumda anyon olarak da bulunabilirler.

Diffuse baz setleri ‘+’ sembolünü içerir veya çift diffuse ise ‘++’ sembolünü içerir. 3-21+G bir diffuse split valans baz setine örnektir. 6-31++G (d, p) baz seti ise, çift-diffuse çift polarize olmuş split valans baz setidir.

Bir baz seti seçimine hesaplama tipine bakılarak karar verilir. Gerçekte mükemmel bir baz seti, Schrödinger eşitliğinin tam bir çözümünü ortaya koyacaktır. Sonuç olarak, hesaplamalı yöntemlerde kullanılan mümkün baz setleri aşağıdaki gibi verilebilir (Robert ve Shawn, 2007).

Çizelge 2.6. Baz Setlerinin Serisi

Baz Setlerinin Adı	Tanımı
STO-3G	Minimal baz setidir, büyük sistemler üzerinde daha çok nitel sonuçlar için kullanılır.
3-21G	Çift zeta (split valans baz seti); valans bölgedeki fonksiyonların 2 seti orbitallerin daha doğru tarifini gösterir.
6-31G	
6-31G* yada 6-31G (d)	Polarize olmuş split valans baz setidir. Ağır atomlara polarizasyon fonksiyonunu ekler; en çok orta büyüklükteki sistemler için kullanılır.
6-31G** yada 6-31G (d, p)	Çift polarize split valans baz setidir. Hidrojenlere de polarizasyon fonksiyonunu ekler; enerji hesaplamalarında kesin doğru sonuçlar için kullanılır.
6-31+G* yada 6-31+G (d)	Diffuse polarize olmuş split valans baz setidir; uyarılmış durum, anyonlar için önemlidir.
6-31+G** yada 6-31+G (d,p)	Diffuse çift polarize olmuş split valans baz setidir.
6-311+G** yada 6-311+G (d, p)	Üç katlı zeta; baz setine ekstra valans elektronlarını ekler.

Baz setlerine göre elektron dağılımları aşağıdaki gibi gösterilebilir (Lewars, 2003).

Çizelge 2.7. Baz Setlerine göre hidrojen ve karbon atomu için elektron dağılımları

Baz Setleri	Hidrojen atomu için,	Karbon atomu için,
STO-3G	1s	1s 2s 2p 2p 2p
6-31G	1s 1s'	1s 2s 2p 2p 2p 2s' 2p' 2p' 2p'
6-31G* yada	1s	1s
6-31G (d)	1s'	2s 2p 2p 2p 2s' 2p' 2p' 2p' 3d 3d 3d 3d 3d 3d
6-31G** yada	1s	1s
6-31G(d, p)	1s' 2p 2p	2s 2p 2p 2p 2s' 2p' 2p' 2p' 3d 3d 3d 3d 3d 3d
6-31++G** yada	1s	1s
6-31++G (d, p)	1s' 2p 2p 1s+	2s 2p 2p 2p 2s' 2p' 2p' 2p' 3d 3d 3d 3d 3d 3d 2s+ 2p+ 2p+ 2p+

Çizelge 2.7. den de görüldüğü gibi hesaplamalarda ne kadar uzun baz seti seçilirse o kadar çok orbital hesaplamaya dahil edilmiş olur ve bu da hesaplama sonuçlarındaki doğruluğu artırır.

2.3.6. Geometri Optimizasyonu

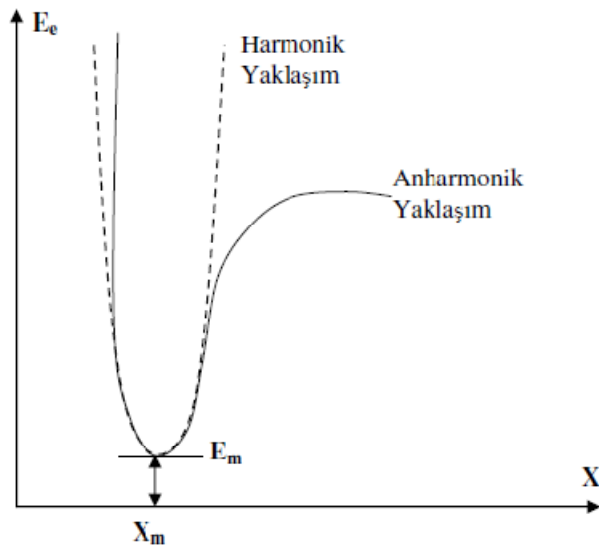
Bu bölümde moleküllerde denge durum geometrisinin nasıl hesaplandığı üzerinde duralacaktır. İncelenecek yöntem gradyent optimizasyonu veya kuvvet metodu olarak bilinmektedir. Hesaplamalar, moleküler sistem belirli bir geometride iken yapılır. Moleküllerdeki yapısal değişiklikler molekülün enerjisinde ve diğer bir çok özelliğinde değişiklikler oluşturur. Molekülün yapısındaki küçük değişiklikler sonucu enerjinin koordinata bağımlılığı "potansiyel enerji yüzeyi (PES)" olarak tanımlanır. Potansiyel enerji yüzeyi moleküler yapı ile sonuç enerji arasındaki ilişkidir. Bir molekül için potansiyel enerji eğrilerini veya yüzeyini bilirse denge durumundaki geometriye karşılık gelen minimum enerjili nokta bulunabilir. İki atomlu bir molekülde bağ gerilmesine karşılık gelen elektronik enerji grafiği Şekil 2.7. deki gibi verilebilir. Şekilde minimum enerjili nokta E_m ve X_m ile gösterilmektedir. Potansiyelin harmonik kısmı Hooke yasası ile verilir.

$$E = E_m + \frac{1}{2} G (\bar{x} - \bar{x}_m)^2 \quad (2.88)$$

Burada G enerjinin konuma ($\bar{x}$) göre ikinci türevidir ve kuvvet sabiti olarak adlandırılır. Yani kuvvet sabiti,

$$\frac{d^2 E}{dx^2} = G \equiv k \quad (2.89)$$

ifadesi ile verilir.



Şekil 2.7. İki atomlu bir molekülde elektronik enerjinin atomlar arası mesafeye bağılılığı (Csizmadia, 1990)

Çok boyutlu problemlerde genelleştirilmiş Hooke yasası,

$$E = E_m + \frac{1}{2} \left([x_1 - x_1^m], [x_2 - x_2^m], \dots \right) \begin{pmatrix} G_{11} & G_{12} & \dots \\ & G_{22} & \dots \\ & & \dots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 - x_1^m \\ x_2 - x_2^m \\ \dots \end{pmatrix} \quad (2.90)$$

olarak ifade edilir. Burada $(\vec{x} - \vec{x}_m)$ yer değiştirme vektörü ve G elemanlarını köşegen ve köşegen dışı etkileşen kuvvet sabitlerinin oluşturduğu Hessian matrisi adını alır.

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial x_1^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial x_1 \partial x_2} & \dots \\ & \frac{\partial^2 E}{\partial x_2^2} & \dots \\ & & \dots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} G_{11} & G_{12} & \dots \\ & G_{22} & \dots \\ & & \dots \end{pmatrix} \quad (2.91)$$

Moleküler geometri optimizasyonu x_1^m ve x_2^m , konumlarına karşılık gelen minimum enerjili noktaları bulmak demektir. Bu ilk aşamada gradyent vektörü g' yi bulmak demektir.

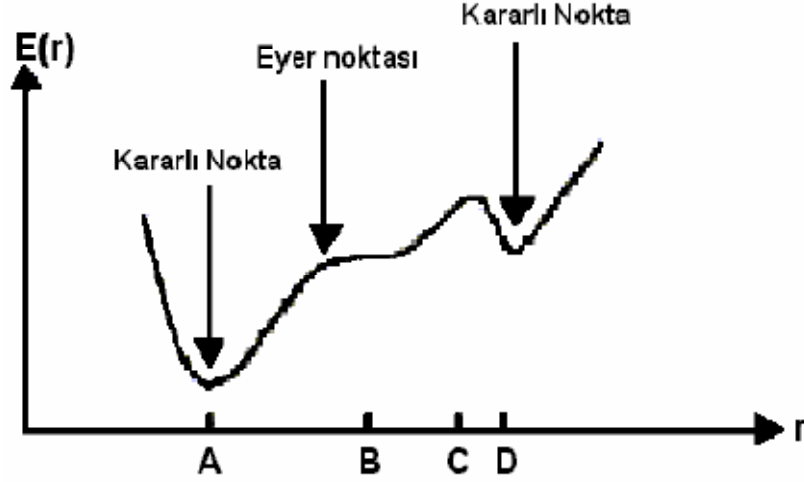
$$\langle g | \equiv \vec{g} = \left(\frac{\partial E}{\partial x_1}, \frac{\partial E}{\partial x_2}, \dots \right) \quad (2.92)$$

İkinci aşamada ise gradyent vektörünün sıfır olduğu noktaları bulmaktır.

$$\langle g | = (0, 0, \dots) \quad (2.93)$$

Daha önce belirtildiği gibi gradyent vektörünün sıfır olduğu noktalar minimum enerjili duruma karşılık gelir ve molekülün bu durumdaki geometrisi denge durumu geometrisidir. Bir molekül için potansiyel enerji yüzeyinde bir çok maksimum ve minimumlar görülür (Şekil 2.8.). Potansiyel enerji yüzeyindeki minimumlar sistemin dengede olduğu yerlerdir. Tek bir molekül için farklı minimumlar farklı konformasyonlara veya yapısal izomerlere karşılık gelir. Sırtlardaki düşük nokta bir yönde yerel minimum, diğer yönde bir maksimumdur. Bu tür noktalara "eyer noktaları,

saddle point" adı verilir. Eyer noktaları iki denge yapısı arasındaki geçiş yapısına karşılık gelir.



Şekil 2.8. İki boyutta potansiyel enerji yüzeyi

Geometri optimizasyonları genellikle potansiyel enerji yüzeyindeki minimumları araştırır, bunun neticesinde de moleküler sistemlerin denge yapılarını tahmin eder. Optimizasyon aynı zamanda geçiş yapılarını da araştırır.

Minimumlarda ve eyer noktalarında enerjinin birinci türevi yani gradyent sıfırdır. Kuvvet de gradyentin negatifidir; bu nedenle bu noktalarda kuvvet de sıfırdır. Potansiyel enerji yüzeyinde gradyent vektörü g 'nin sıfır olduğu noktaya "kararlı noktalar" adı verilir. Tüm başarılı geometri optimizasyonları bu kararlı noktaları bulmayı hedefler.

Geometri optimizasyonu giriş (başlangıç) geometrisindeki moleküler yapıdan başlayarak potansiyel enerji yüzeyini dolaşır. Bu noktada enerji ve gradyenti hesaplar ve hangi yöne doğru ne kadar gidileceğine karar verir. Gradyent eğimin dikliğini verdiği kadar, yüzey boyunca mevcut noktadan enerjinin çok hızlı düştüğü noktayı da verir.

Enerjinin atomik koordinatlara göre ikinci türevi kuvvet sabitini verir. Optimizasyon algoritmalarının çoğu kuvvet sabitleri matrisi olarak bilinen Hessiani da hesaplar veya tahmin eder. Kuvvet sabitleri bu noktadaki yüzeyin eğriliğini tanımlar ki bu bir sonraki aşamanın belirlenmesinde ek bilgi verir. Optimizasyon yakınsadığında tamamlanmış olur. Yani hesaplanan geometride g vektörü sıfır ve bir sonraki aşamada hesaplanan geometrik parametrelerin değerleri ile hesaplanan değerler arasındaki fark

ihmal edilebilir bir değerde ise optimizasyon tamamlanmış olur (Dadakdeniz, 2007; Doğru, 2007).

2.3.7. Mulliken Populasyon Analizi

Mulliken populasyon analizi, populasyon analizi yöntemlerinden en eski olan ve hala en yaygın olarak kullanılan yöntemidir. İki atom arasındaki toplam yük, atom tipi ve elektronegatiflik gibi özelliklerine bakılmaksızın atomlar arasında eşit olarak paylaşılır. Mulliken yükleri baz setleri ile çok fazla değişik sonuçlar vermesine rağmen hesaplama açısından kolay olduğundan dolayı yaygın olarak kullanılmaktadır (Whiffen, 1971; Banwell, 1983; Türker ve ark., 1994).

Bir elektron içeren tek bir moleküler orbitalin belli bir $\vec{r}$ konumundaki elektron yoğunluğu ρ (bir elektronun bulunma olasılığı), moleküler orbitale bağlı olarak aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$\rho_i(\vec{r}) = \psi_i^2(\vec{r}) \quad (2.94)$$

Moleküler orbital, dik olmayan fakat normalize ϕ baz fonksiyonları cinsinden yazıldığında yoğunluk, Eş. (2.95) deki gibi olacaktır.

$$\begin{aligned} \psi_i &= \sum_j^{M_{baz}} c_{ij} \phi_j \\ \psi_i^2 &= \sum_{ij}^{M_{baz}} c_{ij} c_{ki} \phi_j \phi_k \end{aligned} \quad (2.95)$$

Tüm işgal edilmiş moleküler orbitalleri üzerinden integral ve toplam alma işlemleri toplam elektron sayısını verecektir.

$$\sum_i^N \int \psi_i^2 d\tau = \sum_i^N \sum_{jk}^{M_{baz}} c_{ij} c_{ki} \int \phi_j \phi_k d\tau = \sum_i^N \sum_{jk}^{M_{baz}} c_{ij} c_{ki} S_{jk} = N_{elektron} \quad (2.96)$$

Bu ifade her bir moleküler orbital için işgal etme sayısı n , tanımlanarak genelleştirilebilir. Bir tek determinant dalga fonksiyonu için bu sayı 0, 1, 2 değerlerini alabilirken bağlı bir dalga fonksiyonu için kesirli değerler de alabilir.

$$\sum_i^N n_i \int \psi_i^2 d\tau = \sum_{jk}^{M_{baz}} \left(\sum_i^N n_i c_{ij} c_{ki} \right) S_{jk} = \sum_{jk}^{M_{baz}} D_{jk} S_{jk} = N_{elektron} \quad (2.97)$$

Moleküler orbital katsayıları ile işgal etme sayısının çarpımı yoğunluk matrisini oluşturur ve örtüşme matrisi ile yoğunluk matrisinin elemanlarının çarpımının toplamı ise toplam elektron sayısına eşittir. Mulliken populasyon analizi atomik katkılara elektronları dağıtmak için D.S çarpım matrisini kullanır. $D_{\alpha\alpha}S_{\alpha\alpha}$ köşegen elemanı α atomik orbitalindeki elektron sayısı ve $D_{\alpha\beta}S_{\alpha\beta}$ (veya $D_{\beta\alpha}S_{\beta\alpha}$) köşegen dışı elemanı da α ve β atomik orbitalleri tarafından paylaşılan elektron sayısının yarısını verir. Bir A atomundaki bütün atomik orbitallerden gelen katkılar, A atomu üzerindeki elektron sayısını verecek şekilde toplanabilir. Bunun için farklı atomlar üzerindeki baz fonksiyonlarından gelen katkının nasıl değerlendirilip bölüşüleceğine karar verilmelidir. Mulliken yöntemi bu sorunu oldukça basit bir yaklaşım kullanarak halleder ve katkıyı iki atom arasında eşit olarak paylaştırır. Mulliken elektron populasyonu aşağıdaki şekilde gösterilir.

$$\rho_A = \sum_{j \in A}^M \sum_k^M D_{jk} S_{jk} \quad (2.98)$$

Son olarak A atomu üzerindeki net yük ise çekirdek ve elektron katkıları da dikkate alınarak Eş. (2.99) daki gibi yazılabilir.

$$Q_A = Z_A - \rho_A \quad (2.99)$$

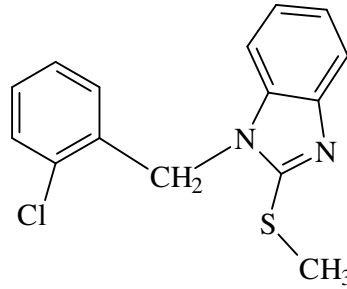
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu bölümde, yapısında tiyazol, imidazol, pirol ve Schiff bazı gibi grupları içeren altı farklı tek kristalin elde edilmesi ve bunların IR ve XRD kırınımı sonuçlarına bağlı yapı çözümleri ve teorik hesaplama sonuçları aşağıda sırası ile verilmektedir. Bu yapıların hepsine ait karşılaştırmalı sonuçlar bölüm sonunda açıklanmaya çalışılmaktadır.

3.1. Tek Kristallerin Elde Edilmesi

3.1.1. 1-(2-Klorobenzil)-2-metiltiyo-1H-benzimidazol Tek Kristalinin Sentezi ($C_{15}H_{13}ClN_2S$)

2-metiltiyo-1H-benzimidazol (0.91 g, 3.14 mmol) ve DMSO (7ml) da toz haline getirilmiş NaOH (0.5 g, 12.5 mmol)' a 1-kloro-2-klorometilbenzen (0.35 ml, 3.45 mmol) damla damla eklenmiştir. Oluşan çözelti 1 saat boyunca su ilave edilerek 35-40°C de karıştırılmıştır ve çöken katı süzdürülerek etanolde kristalize edilmiştir. Erime noktası: 125-126°C (Etanol), 1H NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz): δ 2.71 (s, 3H, S-CH₃), 5.47 (s, 2H, N-CH₂), 7.62-6.59 (m, 8H, Ar-H).

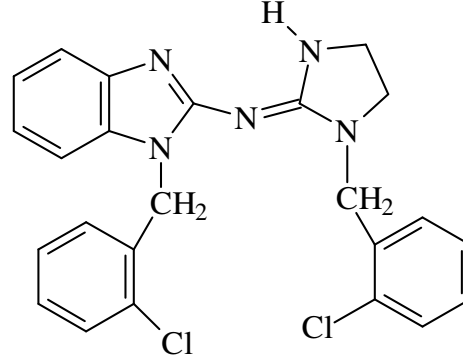


Şekil 3.1. $C_{15}H_{13}ClN_2S$ tek kristalinin kimyasal diyagramı

3.1.2. 1-(2-Klorobenzil)-N-(1-(2-klorobenzil)-4,5-dihidro-1H-imidazol-2-yl)-1H-benzimidazol-2-amin Tek Kristalinin Sentezi ($C_{24}H_{21}Cl_2N_5$)

(0.201 g, 1 mmol) (1H-Benzimidazol-2-yl)(4,5-dihidro-1H-imidazol-2-yl) amin ve DMSO (3ml) da toz haline getirilmiş NaOH (0.16 g, 4 mmol)' a 2-klorobenzil klorid (0.127 mL, 1 mmol, d=1.27 g/mL) oda sıcaklığında damla damla eklenmiştir. Oluşan

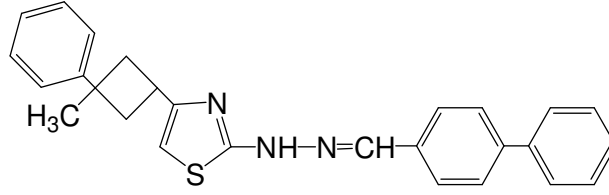
çözelti 1 saat boyunca su ilave edilerek 35-40°C de karıştırılmıştır ve çöken katı süzdürülerek etanolde kristalize edilmiştir (Genc, 2008). Verim %90, erime noktası: 432–434 K. $^1\text{H-NMR}$: δ 8,93 (s, 1H, -NH), 7.53-6.82 (m, 12H, Ar-H), 5.50 (s, 2H, -CH₂), 4.70 (s, 2H, -CH₂), 3.73 (m, 2H, CH₂), 3.52 (m, 2H, CH₂).



Şekil 3.2. C₂₄H₂₁Cl₂N₅ tek kristalinin kimyasal diyagramı

3.1.3. (E)-trans-2-(2-(bifenil-4-ylmetilen)hidrazin)-4-(3-metil-3-fenilsiklobutil) tiyazol Tek Kristalinin Sentezi (C₂₇H₂₅N₃S)

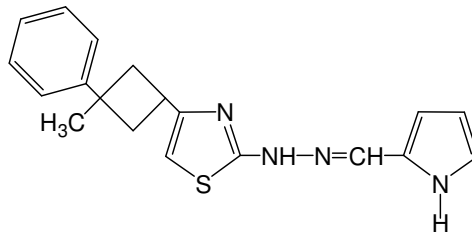
50 mL etanolde 4-bifenil-karboksilaldehiti (1.8222 g, 10 mmol) çözmek için, tiyosemikarbazit (0.9113 g, 10 mmol) parça parça eklenmiştir. 20 mL saf etanolde 1-metil-1-fenil-3-(2-kloro-1-okzoetil) siklobütan (2.2271 g, 10 mmol) çözeltisi sonradan eklenmiştir. α -haloketon eklendikten sonra, sıcaklık, 323–328 K yükseltilmiş ve 2 saat boyunca bu sıcaklık korunmuştur. Oluşan çözelti oda sıcaklığında kurutulmuş ve sonra (5%) NH₃'ün sulu çözeltisi ile alkalın yapılmıştır. Açık havada kurutulan ve bir kaç kere sulu NH₃ çözeltisi ile yıkanan sarı tortu, emme yoluyla ayrılmıştır. Kristal yapının tayini için uygun tek kristaller, oluşturulan çözeltiden etanolün yavaşça buharlaştırılması ile elde edilmiştir. Bileşik, % 74 verime sahiptir. Erime noktası: 466 K. Karakteristik ^1H NMR değişimler (CDCl₃, δ , ppm): 1.53 (s, 3H, -CH₃ siklobütan), 2.53 (d, j = 9.16 Hz, 4H, -CH₂- siklobütan), 3.67 (q, j = 8.8 Hz, 1H, >C-H siklobütan), 6.25 (s, 1H, =CH-S tiyazol), 7.13-7.77 (m, 14H, aromatikler), 7.82 (s, 1H, -N=CH-, azometin), 9.58 (s, 1H, -NH-). Karakteristik ^{13}C NMR değişimler (CDCl₃, δ , ppm): 168.73, 156.34, 152.46, 142.40, 141.24, 140.66, 133.40, 129.08, 128.44, 127.85, 127.60, 127.36, 127.23, 125.54, 124.96, 102.38, 40.52, 39.09, 31.06, 30.33.



Şekil 3.3. $C_{27}H_{25}N_3S$ tek kristalinin kimyasal diyagramı

3.1.4. N-[4-(3-Metil-3-fenil-siklobutil)-tiyazol-2-yl]-N'-(1*H*-pirol-2-ylmetilen)-hidrazin Tek Kristalinin Sentezi ($C_{19}H_{20}N_4S$)

50 mL etanolde (1.6822 g, 10 mmol) hidrazon türevinin çözeltisine, 20 mL mutlak etanolde (2.2271 g, 10 mmol) 1-metil-1-fenil-3-(2-kloro-1-okzoetil) siklobütan çözeltisi eklenmiştir. α -haloketon eklendikten sonra, sıcaklık 323–328 K aralığına ayarlanmış ve iki saat boyunca bu sıcaklık korunmuştur. Çözelti oda sıcaklığında kurutulmuş ve daha sonra (5%) sulu NH_3 çözeltisi ile alkalın yapılmıştır. Açık havada kurutulan ve bir kaç kere sulu NH_3 çözeltisi ile yıkanan siyah tortu, emme yoluyla ayrılmıştır. Kristal yapının tayini için uygun tek kristaller, oluşturulan çözeltiden etanolün yavaşça buharlaştırılması ile elde edilmiştir. Verim: %68, erime noktası: 454 K.

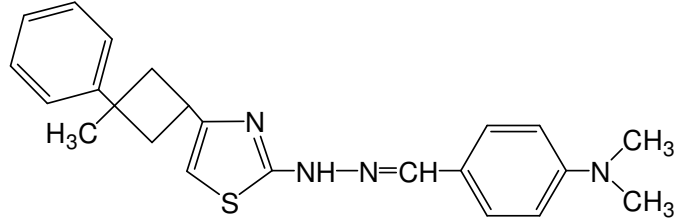


Şekil 3.4. $C_{19}H_{20}N_4S$ tek kristalinin kimyasal diyagramı

3.1.5. Dimetil-(4-{4-[3-metil-3-fenil-siklobutil]-tiyazol-2-yl}-hidrazonometil)-fenil)-amin Tek Kristalinin Sentezi ($C_{23}H_{26}N_4S$)

50 mL etanolde (2.2231 g, 10 mmol) hidrazon bileşiğinin çözeltisine, 20 mL mutlak etanolde (2.2271 g, 10 mmol) 1-metil-1-fenil-3-(2-kloro-1-okzoetil) siklobütan çözeltisi eklenmiştir. α -haloketonun eklenmesinden sonra sıcaklık 323–328 K aralığına ayarlanmış ve iki saat bu sıcaklık korunmuştur. Çözelti oda sıcaklığında kurutulmuş sonrasında (5%) NH_3 sulu çözeltisi ile alkalın yapılmıştır. Açık havada kurutulan ve bir

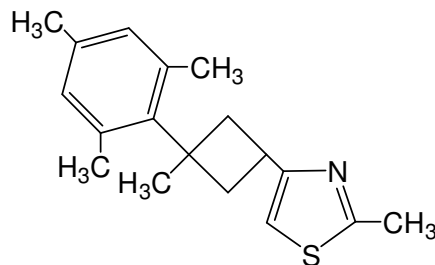
kaç kere sulu NH_3 çözeltisi ile yıkanan koyu mavi tortu, emme yoluyla ayrılmıştır. Kristal yapının tayini için uygun tek kristaller, oluşturulan çözeltiden etanolün yavaşça buharlaştırılması ile elde edilmiştir. Verim: %74, erime noktası: 347K.



Şekil 3.5. $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{S}$ tek kristalinin kimyasal diyagramı

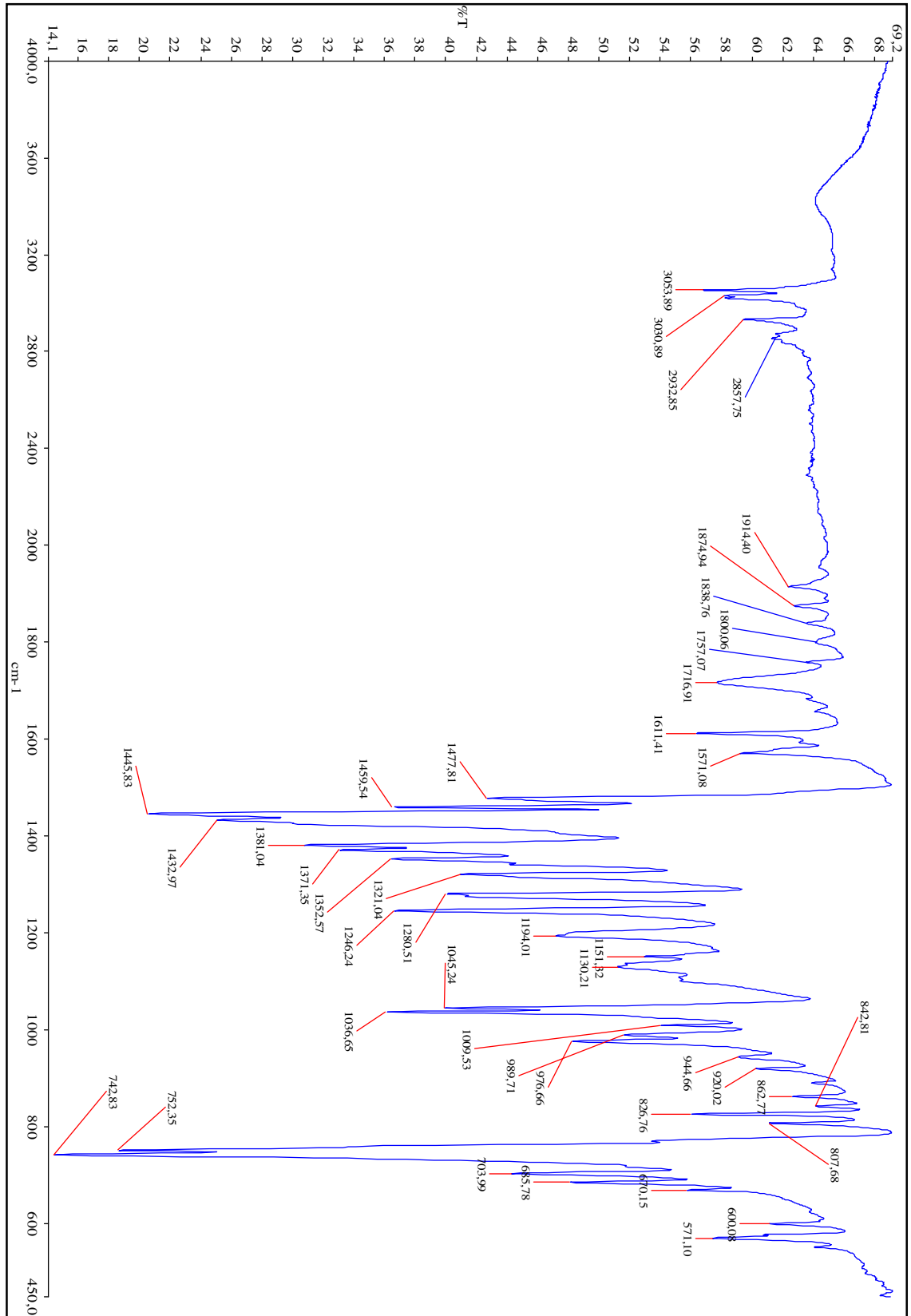
3.1.6. 2-Metil-4-(3-metil-3-fenil-siklobutil)-tiyazol Tek Kristalinin Sentezi ($\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{NS}$)

50 mL mutlak benzende (0.7513 g, 10 mmol) tiyoasetamid çözeltisine, 20 mL mutlak benzende (2.6479 g, 10 mmol) 1-metil-1-mesitil-3-(2-kloro-1-okzoetil) siklobütan çözeltisi eklenmiştir. α -haloketon eklendikten sonra sıcaklık 323–328 K aralığına ayarlanmış ve iki saat boyunca bu sıcaklık korunmuştur. Çözücü alçak basınç altında uzaklaştırılmış ve gözlenen tortu su ile temizlenmiştir. (5%) sulu NH_3 çözeltisi ile alkalın yapıldıktan sonra, açık havada kurutulan ve bir kaç kere sulu NH_3 çözeltisi ile yıkanan beyaz tortu, emme yoluyla ayrılmıştır. Kristal yapının tayini için uygun tek kristaller, oluşturulan çözeltiden etanolün yavaşça buharlaştırılması ile elde edilmiştir. Verim: %63, erime noktası: 373 K.

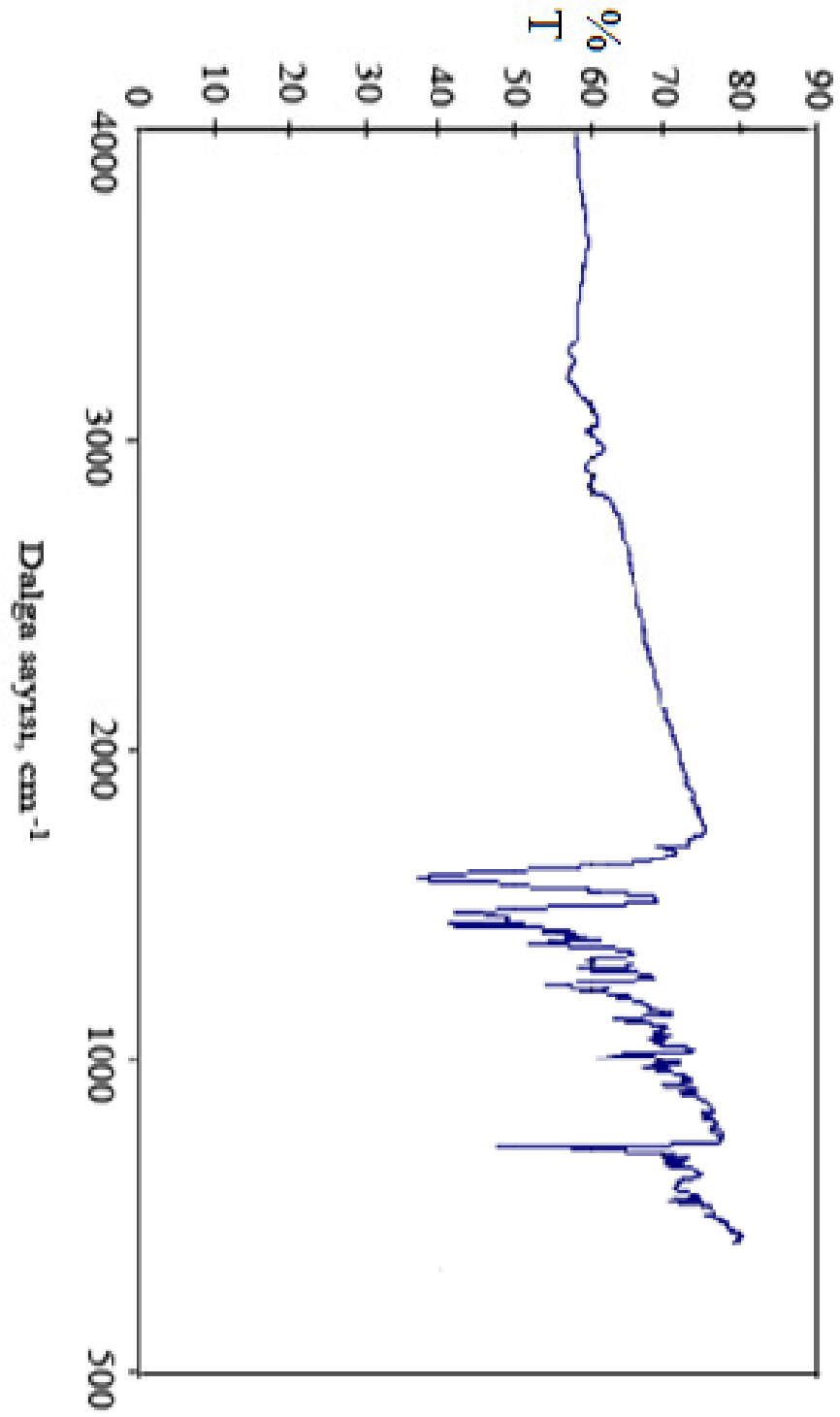


Şekil 3.6. $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{NS}$ tek kristalinin kimyasal diyagramı

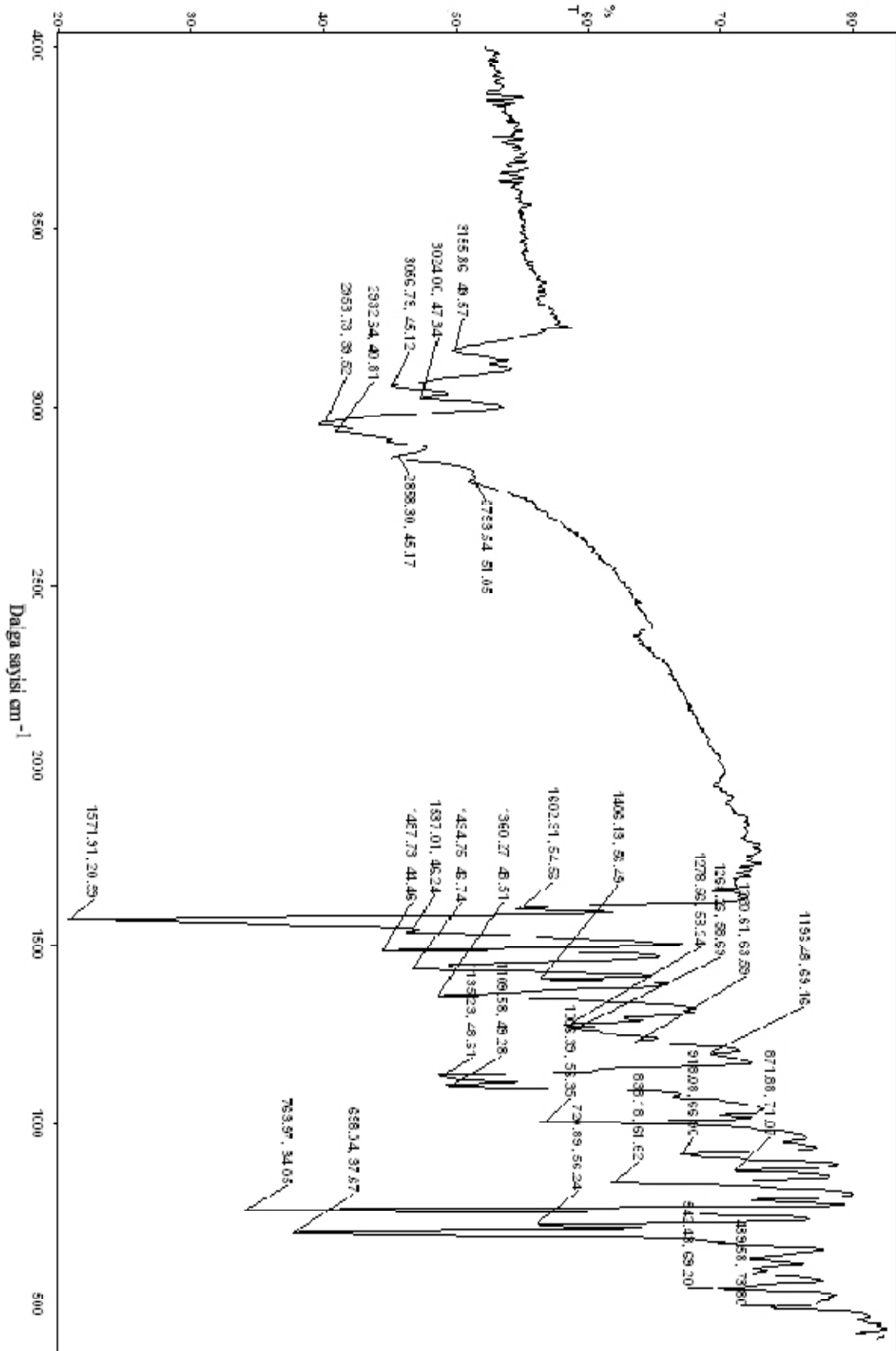
3.2. Kristallerin IR Spektrumları



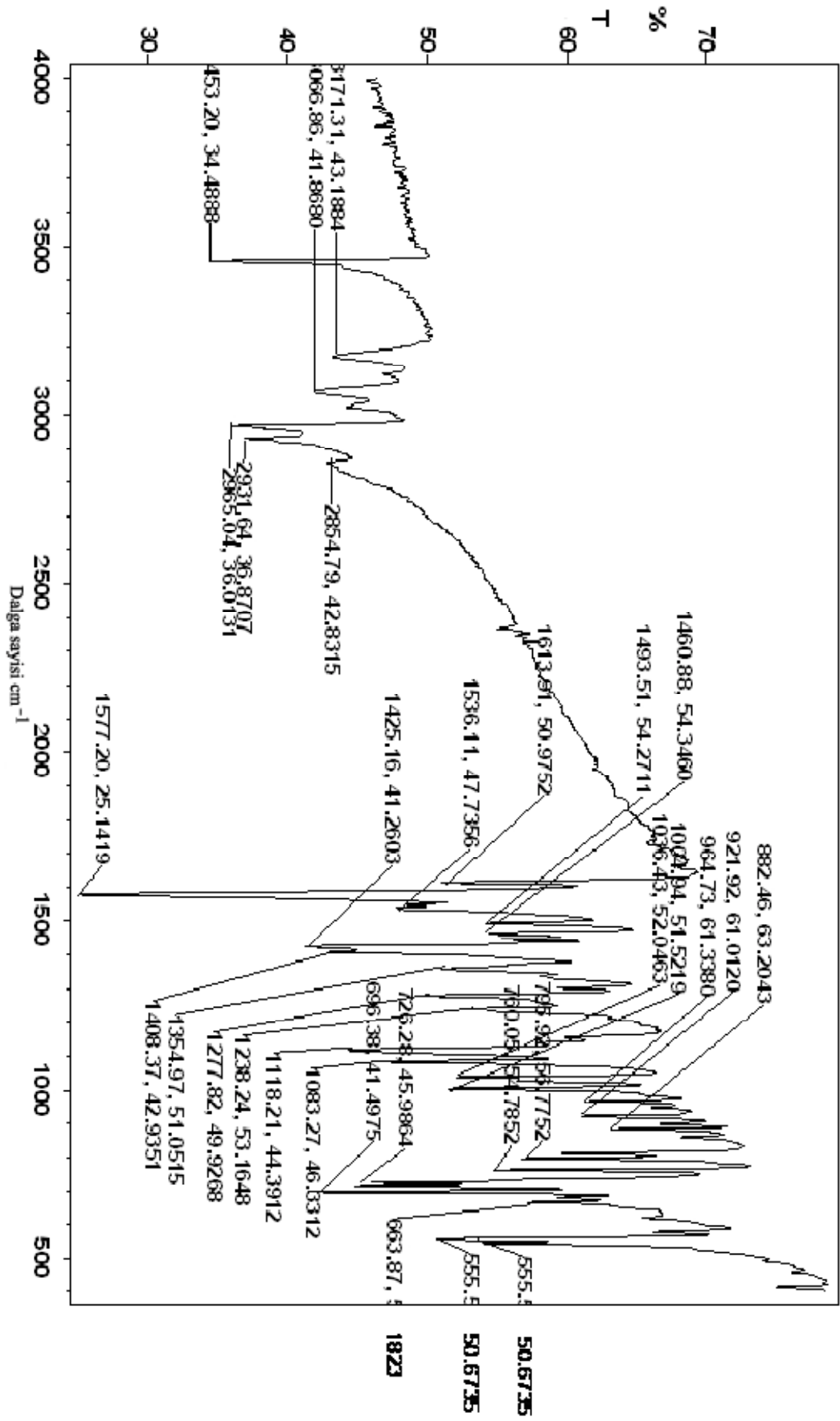
Şekil 3.7. $C_{15}H_{13}ClN_2S$ tek kristalinin IR spektrumu



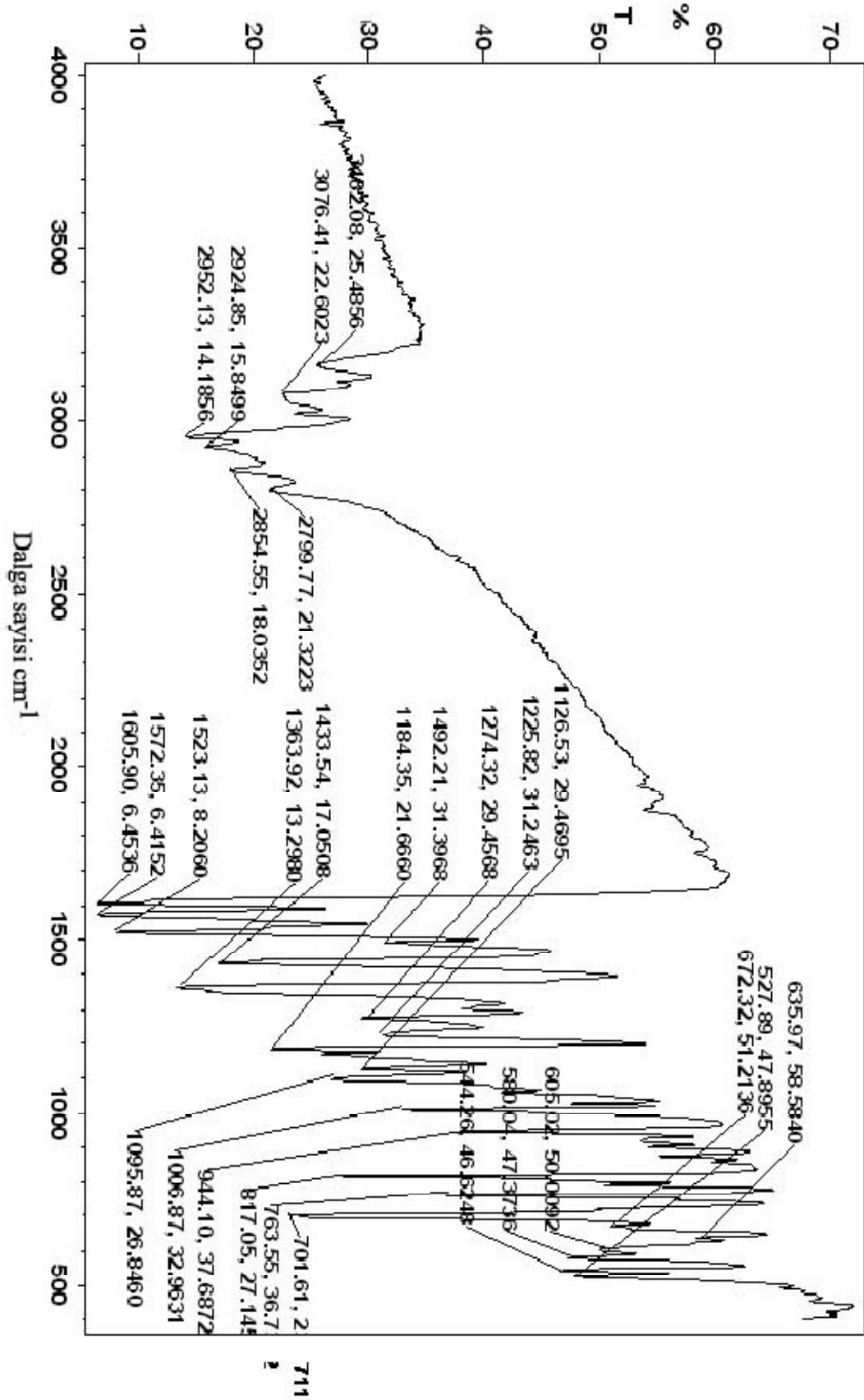
Şekil 3.8. $C_{24}H_{21}Cl_2N_5$ tek kristalinin IR spektrumu



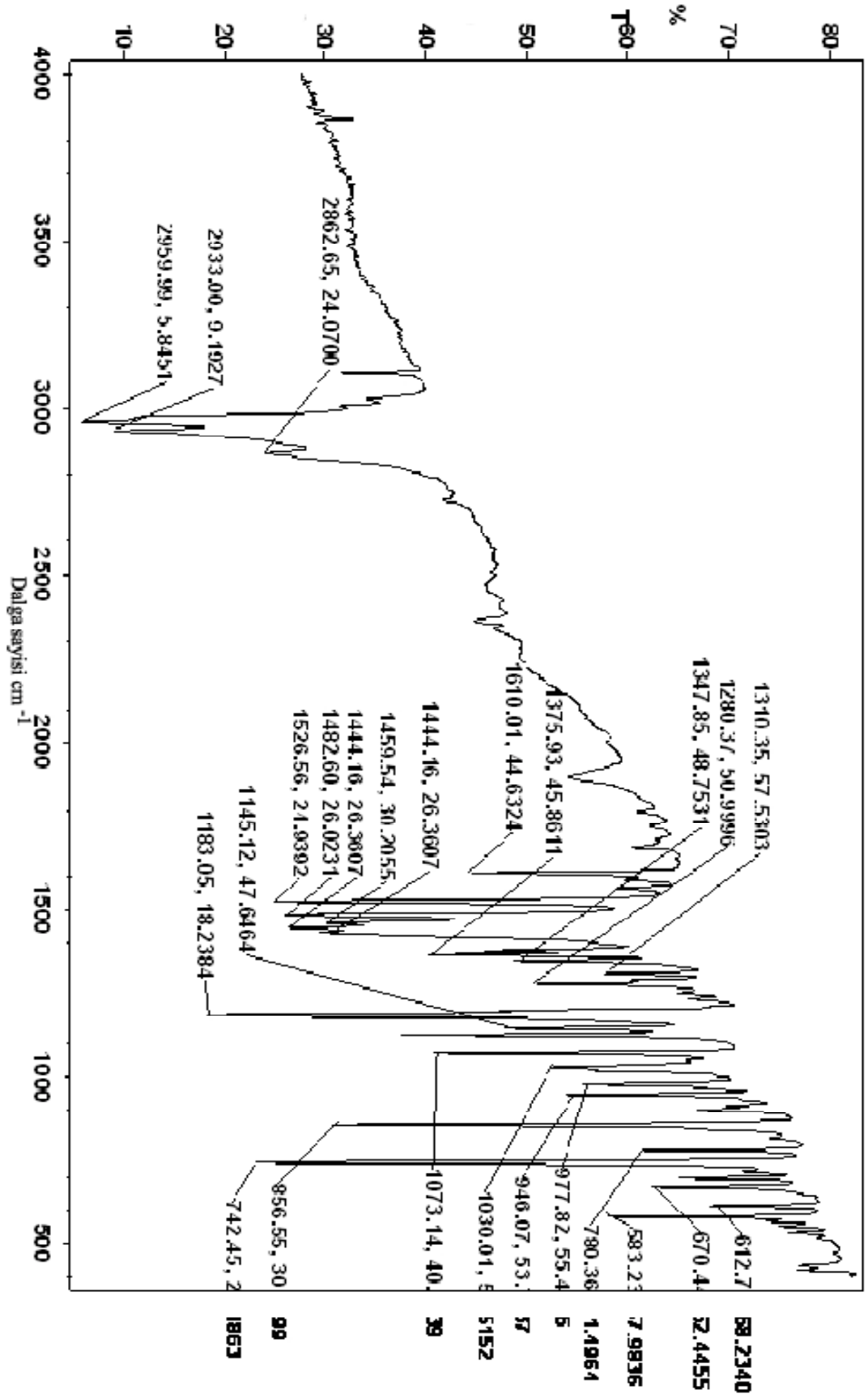
Şekil 3.9. $C_{27}H_{25}N_3S$ tek kristalinin IR spektrumu



Şekil 3.10. $C_{19}H_{20}N_4S$ tek kristalinin IR spektrumu



Şekil 3.11. $C_{23}H_{26}N_4S$ tek kristalinin IR spektrumu

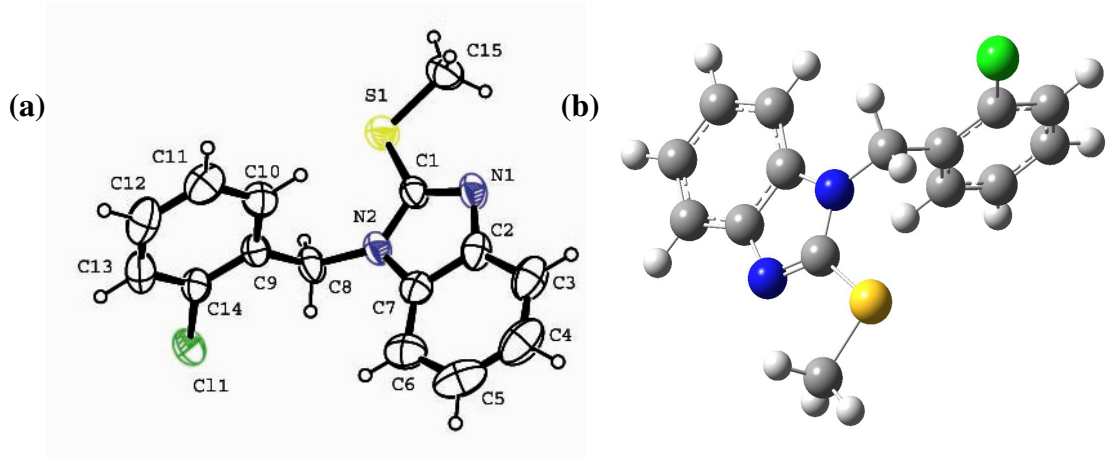


Şekil 3.12. $C_{18}H_{23}NS$ tek kristalinin IR spektrumu

3.3. Kristallerin Yapı Analizleri, DFT ve HF Hesaplamaları

Bütün kristallere ait deneysel veriler STOE X–AREA tek kristal difraktometresi yardımı ile MoK_α ($\lambda=0.71073 \text{ \AA}$) karakteristik X–ışını kullanılarak 296 °K de toplandı. Bu veriler yardımı ile her bir kristalin uzay grubu, birim hücre parametreleri ve birim hücre içerisindeki molekül sayısı bulundu. Bütün yapılar direkt metotlar (SHELXS–97) yardımı ile çözüldü (Farrugia, 1997; Sheldrick, 1997; Farrugia, 1999). Fourier haritasında çıkan ağır atomlara ait şiddet pikleri isimlendirilerek hidrojen dışındaki tüm atomların konumları bulunmuştur. Başlangıç fazı oluşturulup yapı çözüm işlemi tamamlandıktan sonra, en küçük kareler yöntemi ile arıtım işlemi yapılmıştır (SHELXL–97) (Farrugia, 1997; Sheldrick, 1997; Farrugia, 1999). Deneysel IR spektrumları ATI Unicam–Mattson 1000 FTIR spektrometresinden (KBr) elde edilmiştir. Teorik hesaplamalar ise *ab-initio* yöntemlerinden DFT/B3LYP ve HF metotları kullanılarak seçilen bazı baz setleri ile yapılmıştır. Hesaplamalarda Gaussian03W paket programı kullanılmıştır (Frisch ve ark., 2004).

3.3.1. $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ClN}_2\text{S}$ Tek Kristalinin X–ışınları Yapı Analizi, DFT ve HF Hesaplama Sonuçları



Şekil 3.13. a; $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ClN}_2\text{S}$ tek kristalinin Ortep gösterimi, **b;** $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ClN}_2\text{S}$ tek kristalinin GaussView gösterimi

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ClN}_2\text{S}$ kristali, triklinik $P-1$ uzay grubunda kristallenmiştir. Deneysel veriler Çizelge 3.1. de, kristalin asimetric birimdeki görünümü Şekil 3.13. (a) da Gaussiandeki görünümü (b) de, seçilen geometrik parametreler Çizelge 3.2. de ve hidrojen bağ geometrileri Çizelge 3.3. de verilmiştir. Molekülün klorobenzen halkası

(A) ve 1H-benzimidazol halkası (B) (metil grubu hariç) düzlemseldir ve bu halkalar arasındaki dihedral açı $85.78(10)^\circ$ dir. Bu gruplar CH_2 ile birbirlerine bağlanmıştır.

Çizelge 3.1. $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ClN}_2\text{S}$ tek kristalinin deneysel verileri

Kimyasal Formül	$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ClN}_2\text{S}$
Moleküler ağırlık	288.78
Sıcaklık (K)	296
Dalgaboyu (Å)	0.71073
Kristal Sistemi	Triklinik
Kristal Boyutu (mm^3)	0.480x0.347x0.140
Uzay Grubu	P-1
Birim Hücre Parametreleri (Å, °)	
	$a = 8.1980(12)$
	$b = 8.6890(12)$
	$c = 11.1162(15)$
	$\alpha = 67.410(10)$
	$\beta = 74.083(11)$
	$\gamma = 81.858(12)$
Hacim, V	702.47(17)
Z	2
Hesaplanan Yoğunluk (Mg m^{-3})	1.365
$T_{\min}$, $T_{\max}$	0.8248; 0.9495
$\theta_{\max}$ (°)	25.00
Data Aralığı (hkl)	$h=-9 \rightarrow 9$, $k=-10 \rightarrow 10$, $l=-13 \rightarrow 12$
Toplanan Yansımalar	12144
Bağımsız Yansımalar	2472
Gözlenen Yansımalar ($I > 2\sigma$)	1572
Yerleştirme Çarpanı S	0.983
R indisi ($I > 2\sigma$)	0.0532
wR2 indisi ($I > 2\sigma$)	0.1511

Bütün hidrojeniz atomlar Fark-Fourier haritasından kolayca bulunmuş ve anizotropik olarak arıtılmıştır. C atomlarına bağlı hidrojen atomlarının pozisyonları

geometrik olarak hesaplatılmıştır ve izotropik olarak artırılmıştır. C–H bağ uzunluğu 0.93-0.97 Å dur. H atomlarının titreşim parametreleri 1.2 U_{eq} (1.5 U_{eq} metil atomları için) dir.

Çizelge 3.2. C₁₅H₁₃ClN₂S tek kristalinin deneysel ve taban durumda optimize edilen bazı geometrik parametreleri

Parametreler	Deneysel	HF 6-31G*	B3LYP 6-31G*
Bağ uzunlukları (Å)			
N1– C1	1.310(4)	1.288	1.312
N1–C2	1.386(4)	1.384	1.390
N2– C7	1.379(4)	1.386	1.393
N2– C1	1.379(4)	1.368	1.387
N2– C8	1.461(3)	1.445	1.452
Cl1– C14	1.739(3)	1.751	1.766
S1–C1	1.736(3)	1.759	1.764
S1–C15	1.784(4)	1.810	1.827
Bağ açıları (°)			
C1–S– C15	99.7(2)	99.7	99.3
C1–N1–C2	104.2(3)	105.0	104.9
C7–N2–C1	106.7(2)	105.5	105.8
C7–N2–C8	125.7(3)	126.2	126.3
C1–N2–C8	127.6(3)	128.3	127.9
N1–C1–N2	113.2(3)	114.3	113.9
N1–C1–S1	126.4(2)	124.8	125.6
N2–C1–S1	120.5(2)	120.8	120.5
N1–C2–C7	111.3(3)	109.9	110.3
N1–C2–C3	129.5(3)	129.9	129.8
Torsiyon açıları (°)			

C2–N1–C1–N2	0.1(4)	0.1	0.1
C2–N1–C1–S1	180.0(2)	179.9	179.9
C7–N2–C1–N1	-0.3(4)	-0.1	-0.1
C8–N2–C1–N1	-179.7(3)	-177.9	-177.9
C7–N2–C1–S1	179.8(2)	179.7	179.9
C8–N2–C1–S1	0.4(4)	2.4	2.1
C15–S1–C1–N1	-5.9(3)	-3.7	-6.0
C15–S1–C1–N2	174.0(3)	176.6	174.0

Çizelge 3.2. den de görüldüğü gibi, literatüre benzer olarak (Yüksektepe ve ark., 2007), C1–N1 bağ uzunluğu, C1–N2 bağ uzunluğundan 0.07 Å daha kısadır. Bunun sebebi ise C1–N1 bağ uzunluğunun çift bağ karakterinde olmasındandır.

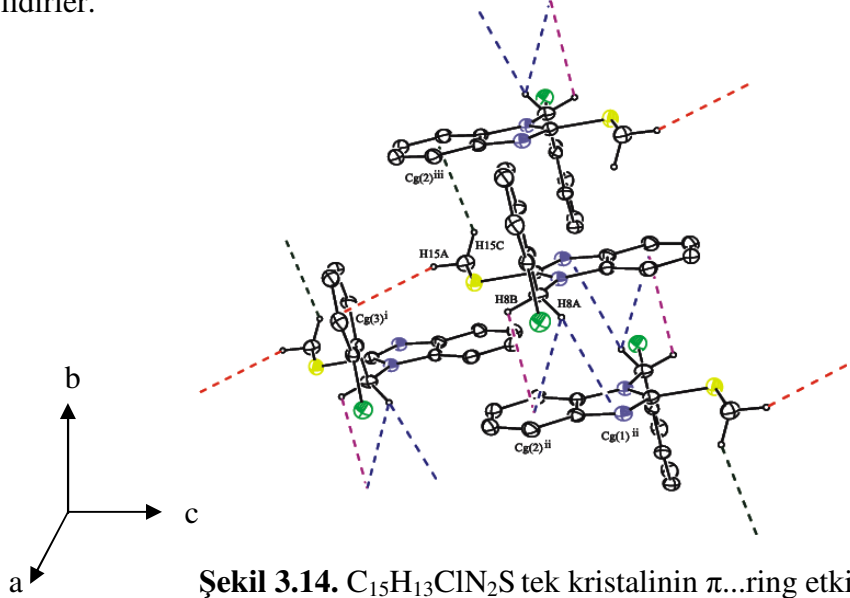
Çizelge 3.3. C₁₅H₁₃ClN₂S tek kristalinin hidrojen bağı ve C–H... π etkileşimleri (Å, °)

D–H...A	D–H	H...Cg/A	D...Cg/A	D–H...Cg/A
C15–H15A...Cg(3) ⁱ	0.96	2.914	3.776(4)	150
C8–H8A...Cg(1) ⁱⁱ	0.97	2.940	3.664(4)	132
C8–H8B...Cg(2) ⁱⁱ	0.97	3.030	3.452(4)	108
C15–H15C...Cg(2) ⁱⁱⁱ	0.96	2.785	3.579(5)	141
C8–H8A...Cl1	0.97	2.58	3.012(4)	107
C8–H8B...S1	0.97	2.72	3.168(4)	108

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

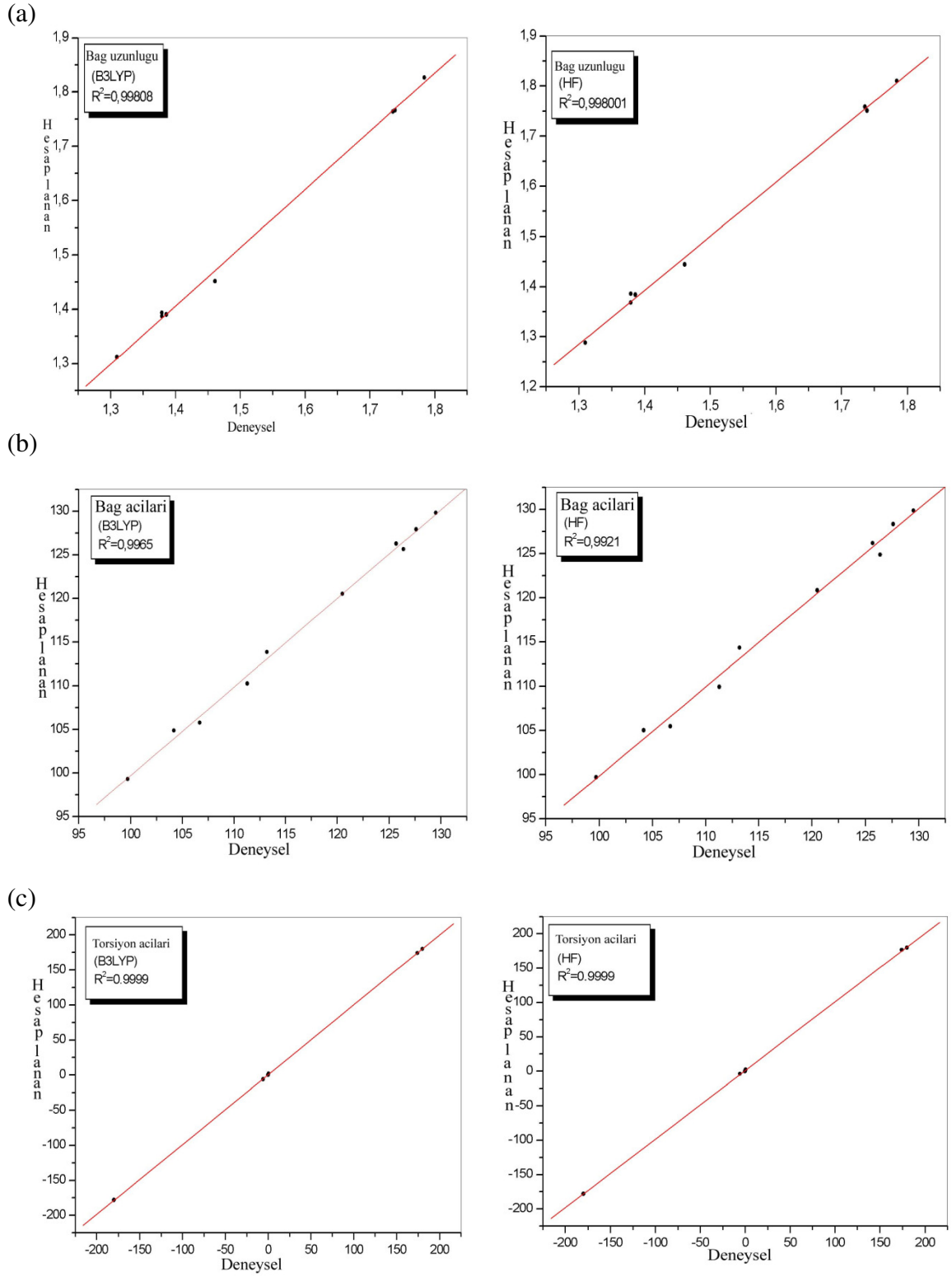
Çizelge 3.3. den de görüldüğü üzere, kristal paketlenmede, klasik moleküller arası hidrojen bağları gözlenmemiştir fakat molekül içi C–H...Cl ve C–H...S hidrojen bağları ve moleküller arasında C–H... π etkileşimleri vardır. (x, y, z) simetrisindeki CH₂ grubundaki, C8 atomun H8A ve H8B atomları, (2-x, -y, 1-z) simetrisindeki Cg(1)(C1/N2) ve Cg(2)(C2/C7) halka merkezleriyle C–H... π etkileşmesi yapmakda ve bu etkileşmenin yanı sıra (x, y, z) simetrisindeki metil grubunun C15 atomun H15C atomu, (2-x, 1-y, 1-z) simetrisindeki molekülün Cg(2) halka merkeziyle ve H15A atomu ise (1+x, y, z) simetrisindeki başka bir molekülün Cg(3)(C9/C14) halka

merkeziyle C–H... π etkileşmesi yapmaktadır. Sonuç olarak Şekil 3.14. den de görüldüğü gibi kristal paketlenme, polimerik formdadır ve C15–H15A... π bağları c eksenini boyunca, C15–H15C... π bağları ise b eksenini boyunca kristal paketlenmede etkilidirler.



Şekil 3.14. C₁₅H₁₃ClN₂S tek kristalinin π ...ring etkileşimleri

(C₁₅H₁₃ClN₂S) kristalinin taban durumunda moleküler yapısı HF ve B3LYP metotlarıyla 6-31G(d)(yada 6-31G^{*}) baz setini kullanarak optimize edilmiş, bağ uzunlukları, bağ açıları, titreşim frekansları, Mulliken yük dağılımları ve Homo, Lumo enerjileri hesaplanmıştır. Her iki metotlarda hesaplanan titreşim frekansları skala edilmiş ve skala çarpanları B3LYP için 0.9776 ve HF için 0.9012 olarak bulunmuştur. Skala edilen titreşim frekansları deneysel titreşim frekanslarıyla karşılaştırılmıştır. Çizelge 3.2. de de görüldüğü gibi, 6-31G^{*} baz setini kullanarak HF ve B3LYP yöntemleriyle optimize edilen geometrik parametreler (bağ uzunlukları ve bağ açıları) deneysel parametrelerle karşılaştırılmıştır. C15–S1–C1 ve N1–C1–N2 nin gözlenen bağ açıları sırasıyla 99.7(2)° ve 113.2(3)° dir. Bu bağ açıları, HF metoduyla 99.7° ve 114.3°, B3LYP metoduyla 99.3 ve 113.9° şeklinde bulunmuştur. Gözlenen ve hesaplanan C–S bağ uzunlukları ise sırasıyla, 1.784(4)/1.810/1.827 Å (C15–S1 için) ve 1.736(3)/1.759/1.764 Å (S1–C1 için). Buradan da anlaşıldığı gibi bazı bağ uzunlukları için, HF metodu B3LYP metoduna nazaran deneysel sonuçlarla daha uyumludur. Literatürde (Lee, 1998; Atalay ve ark., 2005) de HF çalışmasının bağ uzunluklarında diğer çalışmalara göre daha iyi olduğu gözlenmiştir ve deneysel sonuçlar katı fazda teorik hesaplamalar ise gaz fazında bulunmuştur. Deneysel ve hesaplanan geometrik parametreler arasındaki korelasyon Şekil 3.15. de verilmiştir.



Şekil 3.15. a; $C_{15}H_{13}ClN_2S$ tek kristalinin deneysel ve heseplanan bağ uzunlukları arasındaki korelasyon, **b;** $C_{15}H_{13}ClN_2S$ tek kristalinin deneysel ve heseplanan bağ açıları arasındaki korelasyon, **c;** $C_{15}H_{13}ClN_2S$ tek kristalinin deneysel ve heseplanan torsiyon açıları arasındaki korelasyon

Deneysel ve hesaplanan bağ uzunlukları arasındaki en büyük fark HF için 0.026 Å ve B3LYP için 0.043 Å dur. B3LYP metodu geometrik parametrelerde (açılar) deneysel değerlerle daha uyumludur ve en büyük farkı 1.026° dir. Sonuç olarak; optimize olan bağ uzunlukları HF metoduyla bağ açıları ise B3LYP metoduyla deneysel değerlerle daha iyi uyum içindedir. Heseplanan ve gözlenen titreşim frekansları Çizelge 3.4. de karşılaştırılmıştır.

Çizelge 3.4. C₁₅H₁₃ClN₂S tek kristalinin gözlenen ve heseplanan titreşim frekansları

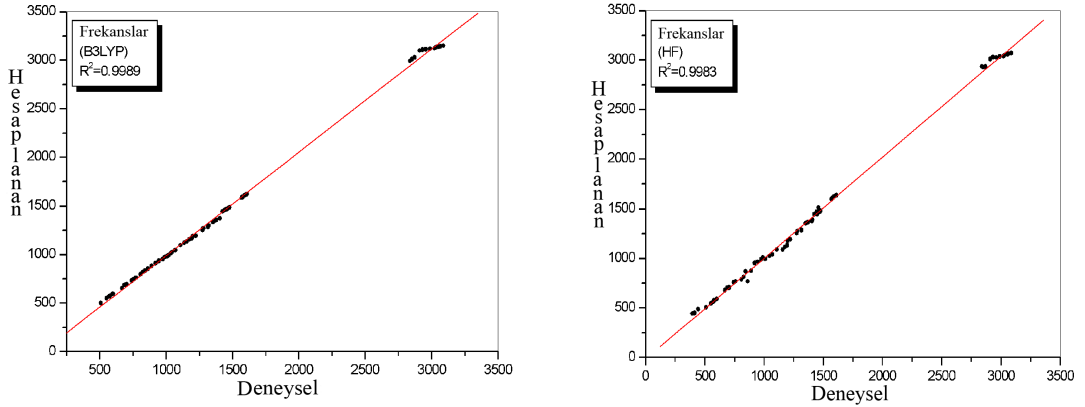
Titreşimler	Deneysel	B3LYP	HF
		6-31G*	6-31G*
$\nu_s(\text{CH})$ klorobenzen	3087	3149	3072
$\nu_{as}(\text{CH})$ klorobenzen	3066	3145	3066
$\nu_s(\text{CH})$ klorobenzen	3054	3140	3058
$\nu_{as}(\text{CH})$ benzimidazol	3031	3133	3051
$\nu_{as}(\text{CH})$ benzimidazol	3020	3122	3039
$\nu_{as}(\text{CH})$ klorobenzen	2989	3120	3037
$\nu_{as}(\text{CH})$ benzimidazol	2959	3113	3027
$\nu_{as}(\text{CH}_3)$	2933	3110	3029
$\nu_{as}(\text{CH}_3)$	2912	3100	3011
$\nu_{as}(\text{CH}_2)$	2873	3029	2935
$\nu_s(\text{CH}_3)$	2854	3011	2928
$\nu_s(\text{CH}_2)$	2840	2993	2935
$\nu(\text{CC})$ benzimidazol	1611	1621	1635
$\nu(\text{CC})$ klorobenzen	1593	1609	1623
$\nu(\text{CC})$ benzimidazol	1578	1595	1610
$\nu(\text{CC})$ klorobenzen	1571	1587	1599
$\rho_s(\text{CH}_2)+\rho_t(\text{CH})$ benzimidazol	1477	1486	1484
$\rho_s(\text{CH}_2)+\rho_t(\text{CH})$ klorobenzen	1473	1481	1475
$\rho_s(\text{CH}_3)+\nu(\text{C}=\text{N})$	1459	1471	1515
$\rho_s(\text{CH}_3)$	1450	—	1448

$\rho_s(\text{CH}_3)+\rho_s(\text{CH}_2)$	1445	1463	1471
$\rho_t(\text{CH})$ klorobenzen+ $\rho_t(\text{CH})$	1433	1452	1452
$t(\text{CH}_3)$	1425	1446	1448
$t(\text{CH}_2)+\nu(\text{CN})$	1410	–	1391
$w(\text{CH}_2)$	1405	1375	1379
$w(\text{CH}_3)+w(\text{CH}_2)+\nu(\text{CNC})$	1380	1358	–
$\rho_s(\text{CH}_3)$	1371	1351	1367
$t(\text{CH}_2)+\nu(\text{CN})+\nu(\text{C=N})+\nu(\text{CH}) + \nu(\text{CC})$	1352	1335	1355
$w(\text{CH}_2)+\rho_s(\text{CC})$ klorobenzen	1321	1301	–
$\rho_t(\text{CH})$ benzimidazol+ $t(\text{CH}_2)$	1315	1287	1288
$\rho_t(\text{CH})$ klorobenzen	1280	1272	1275
$t(\text{CH}_2)+\rho_t(\text{CH})$ benzimidazol	1276	1251	1255
$t(\text{CH}_2)+\rho_t(\text{CH})$ benzimidazol+ $\nu(\text{CN})$	1222	1196	1194
$w(\text{CH}_2)+\rho_t(\text{CH})$ klorobenzen	1200	1189	1180
$\rho_s(\text{CH})$ klorobenzen	1194	1167	1134
$\rho_s(\text{CH})$ benzimidazol	1176	1158	1116
$\rho_s(\text{CH})$ benzimidazol+ $\rho_s(\text{CH})$ klorobenzen+ $\nu_{\text{as}}(\text{CC})$	1157	1137	1089
$\rho_s(\text{CH})$ benzimidazol+ $\rho_s(\text{CH})$ klorobenzen	1137	1122	–
$\rho_s(\text{CH})$ benzimidazol	1108	1097	1089
$\rho_s(\text{CH})$ klorobenzen	1069	1047	1039
$\nu(\text{CC})$ klorobenzen	1045	1026	1025
$\rho_s(\text{CH})$ benzimidazol	1036	1014	–
$t(\text{CH})$	1020	997	–
$t(\text{CH})$	1009	986	995
$t(\text{CH}_3)$	995	976	1001
$\delta(\text{CH})$ klorobenzen	989	974	1010

$\delta(\text{CH})$ benzimidazol	976	954	993
$\gamma(\text{CH})$ klorobenzen	944	936	968
$\gamma(\text{CH})$ benzimidazol	920	912	954
$\nu(\text{C}=\text{NC})+\rho_t(\text{CH}_2)$	890	883	875
$t(\text{CH})$ klorobenzen	862	854	768
$t(\text{CH})$ benzimidazol	843	836	870
$\rho_t(\text{CH}_2)+\nu(\text{CC})$ benzimidazol	826	822	815
$\rho_t(\text{CH}_2)+\nu(\text{CC})$ klorobenzen	807	797	788
$\delta(\text{CH}_2)$	771	762	–
$w(\text{CH})$ klorobenzen	759	747	768
$\gamma(\text{Halka})$ benzimidazol	752	745	765
$\gamma(\text{CH})$ benzimidazol	742	732	759
$\nu(\text{CS})$	704	695	705
$\gamma(\text{Halka})$ klorobenzen	695	690	–
$\gamma(\text{Halka})$ klorobenzen	686	688	703
$t(\text{C}=\text{NC})$	669	654	680
$\rho_t(\text{Halka})$ benzimidazol	600	595	592
$\delta(\text{Halka})$ benzimidazol+ $\delta(\text{CH})$	577	572	575
$t(\text{Halka})$ benzimidazol+ $\delta(\text{CH})$	571	567	565
$\rho_t(\text{Halka})$ benzimidazol+ $\rho_t(\text{CH}_2)$	552	550	545
$\rho_t(\text{Halka})$ klorobenzen+ $\rho_t(\text{CH}_2)$	509	502	506
$w(\text{Halka})$ klorobenzen+ $w(\text{CH})$	–	444	486
$w(\text{Halka})$ benzimidazol+ $w(\text{CH})$	–	441	489
$\nu(\text{CCl})$	–	413	450
$\nu(\text{CS})$	–	394	444

ν ; gerilme(stretching), ν_s ; simetrik gerilme, ν_{as} ; asimetrik gerilme, ρ_t ; sallanma(rocking), ρ_s ; makaslama(scissoring), δ ; açt bükölme titreşimi(bending), γ ; düzlem dışı açt bükölme titreşimi(out of plane bending), w ; dalgalanma(wagging), t ; kıvrılma(twisting)

C–H simetrik ve asimetrik gerilmelerden görüldüğü gibi, kristalin deneysel ve heselenan titreşimleri sırasıyla, 3087-2959/3149-3113(B3LYP)/3072-3027 cm^{-1} (HF), olarak bulunmuştur. Kristalin C–H titreşimleri de aynı sıra ile heselenmiştir ve heselenan ve deneysel değerler arasında iyi bir uyum vardır. S–C simetrik titreşimler 704 cm^{-1} de gözlenmiş ve bu band 6-31G* baz setini kullanarak HF için 695 cm^{-1} B3LYP için ise 705 cm^{-1} dir.



Şekil 3.16. $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ClN}_2\text{S}$ tek kristalinin deneysel ve heselenan titreşim frekanslarının uyum grafikleri

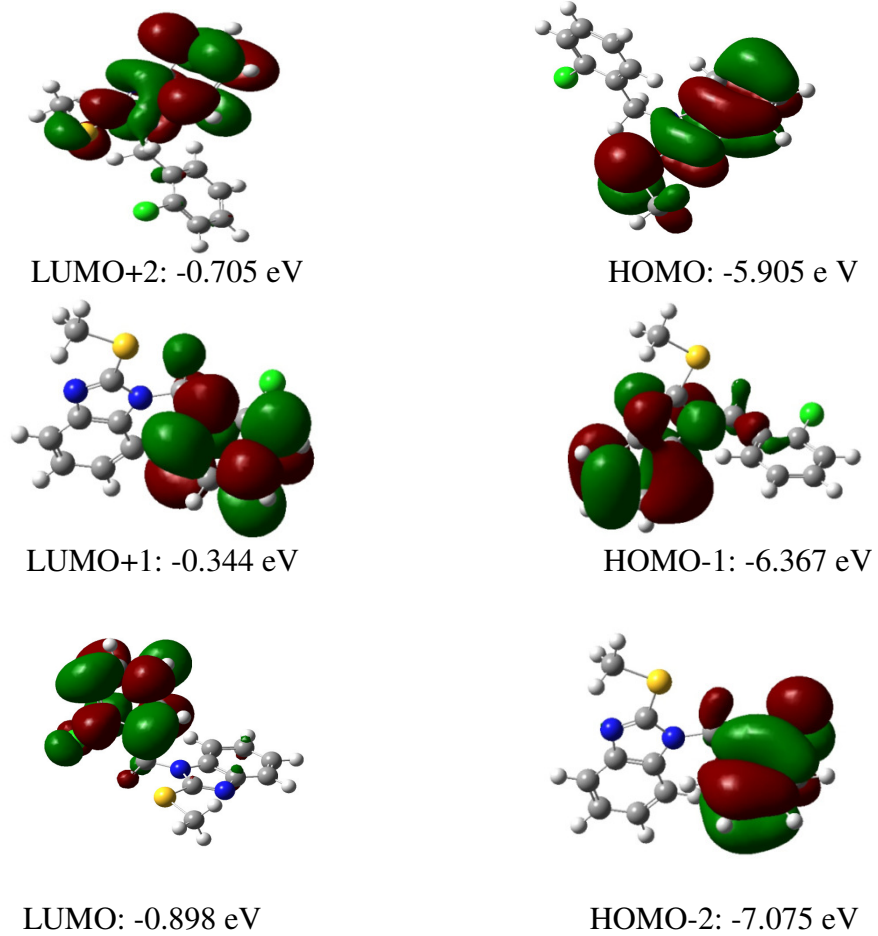
Sonuç olarak Çizelge 3.4. ve Şekil 3.16. dan da görüldüğü gibi B3LYP metodu ile heselenan titreşim frekansları HF metoduna göre deneysel değerlerle daha uyumludur.

Çizelge 3.5. $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ClN}_2\text{S}$ tek kristalinin DFT ve HF metotları için Mulliken yük dağılımları

Atomlar	B3LYP 6-31G*	HF 6-31G*	Atomlar	B3LYP 6-31G*	HF 6-31G*
Cl1	0.23	-0.01	H8A	0.26	0.22
S1	0.51	0.18	H8B	0.26	0.24
N1	-0.23	-0.61	C9	0.75	0.02
N2	0.04	-0.77	C10	-0.09	-0.20
C1	-0.25	0.38	H10	0.22	0.24
C2	0.12	0.19	C11	-0.51	-0.20
C3	-0.50	-0.21	H11	0.19	0.20
H3	0.19	0.22	C12	-0.25	-0.20
C4	-0.14	-0.22	H12	0.19	0.21

H4	0.18	0.20	C13	-0.25	-0.17
C5	-0.48	-0.21	H13	0.20	0.23
H5	0.18	0.20	C14	0.18	-0.17
C6	-0.17	-0.22	C15	-0.86	-0.63
H6	0.18	0.22	H15A	0.23	0.20
C7	0.35	0.33	H15B	0.27	0.22
C8	-1.29	-0.12	H15C	0.27	0.22

Çizelge 3.5. de, $C_{15}H_{13}ClN_2S$ kristalinde bulunan atomların Mulliken yük dağılımları listelenmiştir. Görüldüğü gibi C8 atomunun negatif yükü yaklaşık olarak -1.286 olarak hesaplanmıştır. Bu değer diğer negatif yüklerden daha büyüktür ve molekül içi hidrojen bağı yapmaktadır. Ayrıca Cg1 halkasındaki atomların yüklerinin toplamı pozitif, Cg2 halkasındaki yüklerin toplamı ise negatiftir ki bu halkalar arasında π - π etkileşimi bulunmaktadır.



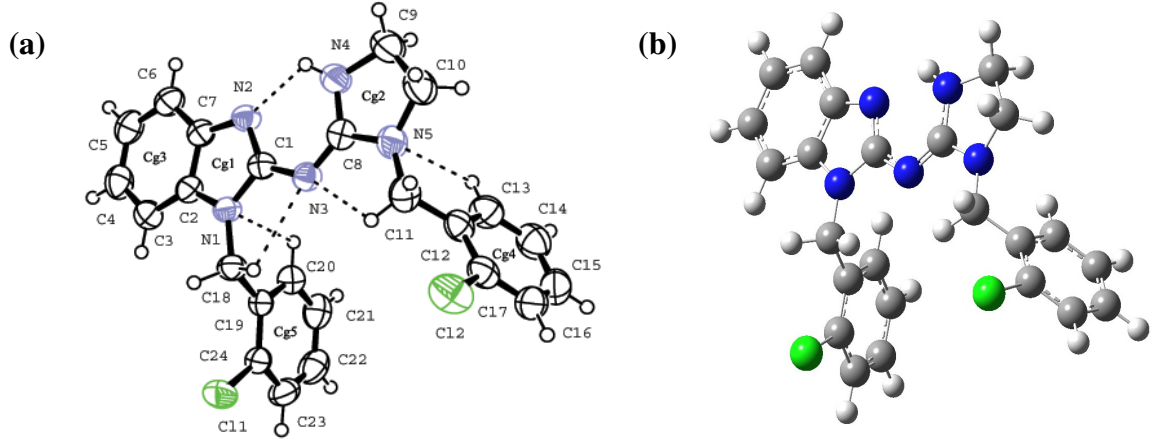
Şekil 3.17. $C_{15}H_{13}ClN_2S$ tek kristalinin HOMO ve LUMO görünümü

Çizelge 3.6. $C_{15}H_{13}ClN_2S$ tek kristali için DFT ve HF metotlarının HOMO, LUMO enerjileri

Enerjiler	B3LYP/6-31G*	HF/6-31G*
Homo (a.u.)	-0.217	-0.290
Lumo (a.u.)	-0.033	0.122
Δ (a. u.) (eV)	0.184 (5.00)	0.412 (11.21)
Toplam Enerjiler (a.u.)	-1547.355	-1541.499
Dipol moment (Debye)	1.7067	1.7524
Homo -1(a.u.)	-0.234	-0.311
Homo -2(a.u.)	-0.260	-0.339
Lumo+1 (a.u.)	-0.031	0.129
Lumo +2(a.u.)	-0.026	0.130

$C_{15}H_{13}ClN_2S$ kristali için öncü orbitaller (HOMO, LUMO), Şekil 3.17. de gösterilmiştir. Kristalde elektronlar tarafından işgal edilmiş 75 moleküler orbital vardır. En yüksek işgal edilmiş moleküler orbital (Highest Occupied Molecular Orbital (HOMO)) ve en düşük işgal edilmemiş moleküler orbital (Lowest Unoccupied Molecular Orbital (LUMO)) enerji değerleri arasındaki fark Çizelge 3.6. da verilmiştir. Taban durumda, B3LYP/6-31G* ve HF/6-31G* metotlarına göre hesaplanan LUMO-HOMO aralıkları sırasıyla, 0.184 a.u. (5.00 eV) ve 0.412 a.u. (11.21 eV) dir. Buradan da görüldüğü enerji farkı HF metodunda daha yüksektir. HF metodunda elektronların korelasyonunu hesaba katılmadığından, enerjiler arası fark daha yüksek çıkmaktadır. Bu çalışmaya benzer olarak literatürde (Sorensen, 2003), LUMO-HOMO enerji farkı B3LYP için 1.8 eV HF için ise 8 eV bulunmuştur. Literatüre benzer olarak, bu çalışmada da, B3LYP/6-31G* metoduyla bulunan enerji farkının HF/6-31G* metoduyla bulunan sonuçtan daha düşük olduğu gözlenmiştir.

3.3.2. $C_{24}H_{21}Cl_2N_5$ Tek Kristalinin X-ışınları Yapı Analizi, DFT ve HF Hesaplama Sonuçları



Şekil 3.18. a; $C_{24}H_{21}Cl_2N_5$ tek kristalinin Ortep gösterimi, **b;** $C_{24}H_{21}Cl_2N_5$ tek kristalinin GaussView gösterimi

$C_{24}H_{21}Cl_2N_5$ kristali triklinik P-1 uzay grubunda kristallenmiştir. Kristalin asimetric birimdeki görünümü Şekil 3.18. (a) da ve Gaussiandeki görünümü (b) de, $C_{24}H_{21}Cl_2N_5$ kristalinin deneysel verileri, Çizelge 3.7. de, deneysel olarak gözlenen ve 6-31G(d, p)(yada 6-31G**) baz setine sahip B3LYP and HF metotlarıyla teorik olarak hesaplanan bazı seçilen geometrik parametreler Çizelge 3.8. de karşılaştırılmış ve hidrojen bağ geometrileri Çizelge 3.9. da verilmiştir.

Çizelge 3.7. $C_{24}H_{21}Cl_2N_5$ tek kristalinin deneysel verileri

Kimyasal Formül	$C_{24} H_{21} Cl_2 N_5$
Moleküler ağırlık	450.4
Sıcaklık (K)	296
Dalgaboyu (Å)	0.71073
Kristal Sistemi	Triklinik
Kristal Boyutu (mm ³)	0.580 x 0.517 x 0.410
Uzay Grubu	P-1
Birim Hücre Parametreleri (Å, °)	
	a = 9.7321(4)
	b = 10.5925(5)
	c = 11.3133(5)
	α = 82.325(4)

	$\beta = 82.360(4)$
	$\gamma = 68.360(4)$
Hacim, V	1071.68(19)
Z	2
Hesaplanan Yoğunluk (Mg m^{-3})	1.40
$T_{\min}$, $T_{\max}$	0.7956; 0.9340
θ aralık ($^{\circ}$)	1.8–25.00
Data Aralığı (hkl)	$h=-11 \rightarrow 11$, $k=-12 \rightarrow 12$, $l=-13 \rightarrow 13$
Ölçülen Yansımalar	11942
Bağımsız Yansımalar	3765
Gözlenen Yansımalar ($I > 2\sigma$)	3338
Yerleştirme Çarpanı S	1.056
R indisi ($I > 2\sigma$)	0.036
wR2 indisi ($I > 2\sigma$)	0.095

Bütün hidrojeniz atomlar Fark-Fourier haritasından kolayca bulunmuş ve anizotropik olarak arıtılmıştır. Hidrojen atomlarının hepsi geometrik olarak yerleştirilmiş izotropik olarak arıtılmıştır. C–H = 0.93–0.97 Å ve N–H = 0.86 Å. $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{C}, \text{N})$.

Çizelge 3.8. $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{Cl}_2\text{N}_5$ tek kristalinin deneysel ve taban durumda optimize edilen bazı geometrik parametreleri

Parametreler	Deneysel	B3LYP/6–31G**	HF/6–31G**
Bağ Uzunlukları (Å)			
C1–N2	1.332(2)	1.331	1.302
C1–N1	1.377(2)	1.390	1.369
C1–N3	1.356(2)	1.363	1.359
C8–N3	1.310(2)	1.308	1.291
C8–N4	1.344(2)	1.359	1.343
C8–N5	1.355(2)	1.382	1.363
C11–N5	1.447(2)	1.450	1.444
C18–N1	1.442(2)	1.448	1.441
Bağ Açıları ($^{\circ}$)			
C1–N3–C8	118.26(13)	118.61	119.83
N1–C1–N3	117.82(13)	118.60	117.95

N2–C1–N3	130.24(14)	129.18	129.19
N4–C8–N3	128.73(15)	128.96	129.48
N5–C8–N3	122.24(15)	122.30	122.00
Torsiyon Açılımları (°)			
C1–N3–C8–N5	-174.02(14)	-174.91	-175.68
C2–N1–C1–N3	-175.80(13)	-179.95	-179.53
C8–N3–C1–N1	179.23(13)	177.06	176.98
C7–N2–C1–N3	176.16(15)	179.88	179.47
C9–N4–C8–N3	-171.21(17)	-171.52	-172.18
C10–N5–C8–N3	-175.25(16)	-169.41	-170.03

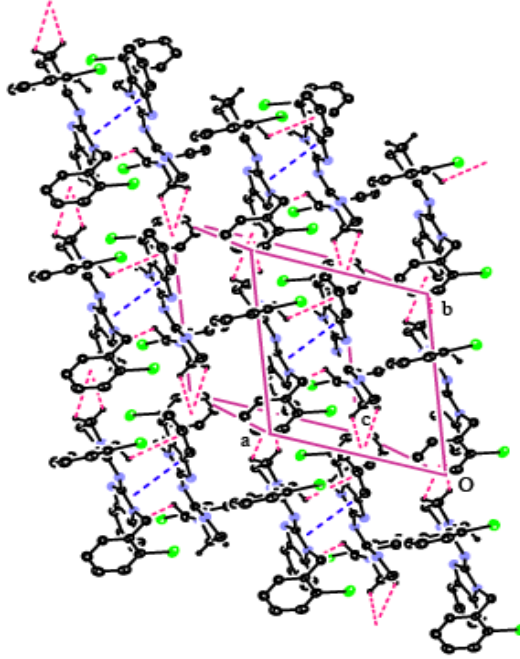
Molekülün 1H-benzimidazol (Cg1), imidazol (Cg2) ve klorobenzen halkaları (Cg4, Cg5) yaklaşık olarak düzlemseldir ve aralarındaki dihedral açı Cg1/Cg5= 85.98(5)° ve Cg2/Cg4= 76.29(6)° dir. Benzimidazol ve imidazol grupları birbirlerine N_{imin} atomuyla bağlanmıştır. Çizelge 3.8. den de görüldüğü gibi C1–N2 bağının çift bağ karakterinde olmasından dolayı, benzimidazol halkasının C1–N2 bağ uzunluğu benzimidazol ve imidazol halkalarının C–N bağ uzunluklarından daha kısa olduğu gözlenmiştir.

Çizelge 3.9. C₂₄H₂₁Cl₂N₅ tek kristalinin hidrojen bağları, π – π ve π –ring etkileşimleri (Å,°)

Hidrojen Bağları (Å,°)	D–H	H...A	D...A	D–H...A
N4–H4A...N2	0.86	2.16	2.695(2)	120
C11–H11A...N3	0.97	2.46	2.877(2)	105
C13–H13...N5	0.93	2.49	2.844(2)	103
C18–H18B...N3	0.97	2.52	2.875(2)	102
C20–H20...N1	0.97	2.50	2.836(2)	102
π – π etkileşimleri (Å)	Cg...Cg			
Cg(1)...Cg(1) ⁱ	3.840(8)			
π –ring etkileşimleri (Å,°)	D–H	H...Cg	D...Cg	D–H...Cg
C11–H11A...Cg(3) ⁱ	0.97	3.287	3.657(2)	105
C10–H10A...Cg(5) ⁱⁱ	0.97	3.277	3.662(2)	106
C10–H10B...Cg(5) ⁱⁱ	0.97	3.143	3.662(2)	115

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

Kristalde bir N–H...N, dört C–H...N molekül içi hidrojen bağı vardır. N atomu sırasıyla S(6) ve S(5) motiflerinde alıcı olarak davranır. Kristal paketlenmede klasik hidrojen bağı yoktur fakat moleküller arasında C–H... π ve π - π etkileşimleri vardır. Bu etkileşimler simetri kodlarıyla Çizelge 3.9. da listelenmiştir.



Şekil 3.19. $C_{24}H_{21}Cl_2N_5$ tek kristalinin π - π ve π ...ring etkileşimleri

Şekil 3.19. dan da görüldüğü gibi bu etkileşmelerin hepsi (101) tabakasına yerleşmiştir. Bu tabakalar $(a+c)/2$ aralıklarla birbirini tekrarlar. Tabakalarda, (x, y, z) simetrisindeki CH_2 nin C11 atomuna bağlı H11A atomu ve Cg1 halkası verici olarak davranır ve (1-x, 1-y, 1-z) simetrisindeki molekülün sırasıyla Cg3 ve Cg1 halkalarıyla π -ring ve π - π etkileşimi yapar. Bu C11–H11A... Cg3 (π - ring) and Cg1...Cg1 (π - π) etkileşimleri dimerleri oluşturur. Oluşan bu dimerlerde birbirlerine bağlanarak kristal paketlenmeyi tamamlarlar. Bu etkileşmeye ek olarak, (x, y, z) simetrisindeki C10 atomunun H10A ve H10B verici atomları (x, -1+y, z) simetrisindeki Cg5 halkasıyla çatallanan π -ring etkileşimi yapar ve sonuç olarak bu C10–H10A/10B...Cg5 etkileşimi birim hücrenin b eksenini boyunca kristal paketlenmede etkilidir.

($C_{24}H_{21}Cl_2N_5$) kristalinin taban durumda moleküler yapısı HF ve B3LYP metotlarıyla 6-31G(d, p)(yada 6-31G**) aynı baz setini kullanarak optimize edilmiş, bağ uzunlukları, bağ açıları, titreşim frekansları, Mulliken yük dağılımları ve Homo, Lumo enerjileri hesaplanmıştır. Her iki metotlarda taban durumda hesaplanan titreşim frekansları deneysel titreşim frekanslarıyla karşılaştırılmıştır. Çizelge 3.8. de görüldüğü

gibi, 6-31G** baz setini kullanarak HF ve B3LYP yöntemleriyle taban durumda optimize edilen geometrik parametreler (bağ uzunlukları ve bağ açıları) deneysel parametrelerle karşılaştırılmıştır. C1–N3–C8 nin gözlenen bağ açısı 118.26(13)° dir. Bu bağ açısı, HF metoduyla 119.83° ve B3LYP metoduyla 118.61° şeklinde bulunmuştur. Gözlenen ve hesaplanan C–N bağ uzunlukları ise sırasıyla, 1.332(2)/1.331/1.302 Å (C1–N2 için) ve 1.377(2)/1.390/1.369 Å (C1–N1 için) dur. Deneysel ve hesaplana bağ uzunlukları arasındaki en büyük fark HF için 0.031 Å ve B3LYP için 0.027 Å dur. Bağ açısındaki en büyük fark ise 5.22° dir. Buradan da anlaşıldığı gibi bağ uzunlukları için, B3LYP metodu bağ açıları için ise HF metodu deneysel sonuçlarla daha uyumludur. Heseplanan ve gözlenen titreşim frekansları Çizelge 3.10. da karşılaştırılmıştır.

Çizelge 3.10. C₂₄H₂₁Cl₂N₅ tek kristalinin gözlenen ve hesaplana titreşim frekansları

Titreşimler	Deneysel	B3LYP/6-31G**	HF/6-31G**
$\nu(\text{NH})$	3224	3444	3813
$\nu_s(\text{CH})$	3060	3221-3209	3394-3372
$\nu_{as}(\text{CH})$	3025	3202-3191	3367-3353
$\nu_{as}(\text{CH}_2)$	2935	3110-3100	3271-3236
$\nu_s(\text{CH}_2)$	2862	3057-2996	3224-3172
$\nu(\text{C}=\text{N})$	1608	1694	1817
$\nu(\text{CC})$	1591	1667-1626	1814
$\nu(\text{CN})$	1573	1553	1703
$\rho_s(\text{CH}_2)+\nu(\text{CN})$	-	1547	1675/1632
$\rho_t(\text{CH})$	-	1514/1307	1645/1606
$\delta(\text{NCN})+\delta(\text{CNC})$	-	1504	1635
$\delta(\text{NH})$	1499	1453	1591
$w(\text{CH}_2)$	1349	1399	1527
$t(\text{CH}_2)$	1278	1294	1425
$\rho_s(\text{CH})$	1162	1187	1230
$t(\text{CH})$	966	988	1032
$w(\text{CH})$	747	770	853

ν ; gerilme(stretching), ν_s ; simetrik gerilme, ν_{as} ; asimetrik gerilme, ρ_t ; sallanma(rocking), ρ_s ; makaslama(scissoring), δ ; açı bükülme titreşimi(bending), w ; dalgalanma(wagging), t ; kıvrılma(twisting)

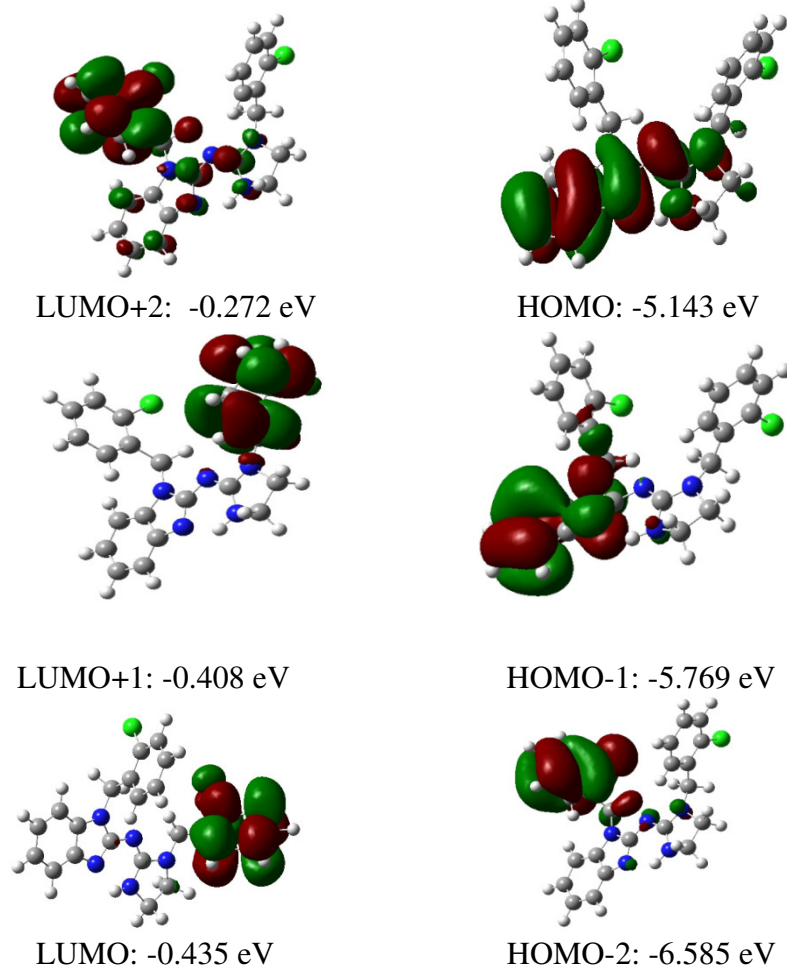
Çizelge 3.10. da görüldüğü gibi, deneysel olarak titreşim bandında gözlenen aromatik $\nu(\text{CH})$ gerilme titreşimleri hesaplana değerlerden düşüktür ve aromatik halkaların karbon atomlarına bağlı hidrojen atomları, molekül içi $\text{C-H}\dots\text{N}$ hidrojen bağı ve π -ring etkileşimi göstermektedir. Benzer olarak molekül içi $\text{N-H}\dots\text{N}$ hidrojen bağından dolayı, deneysel olarak $\nu(\text{NH})$ gerilme titreşimi düşerken $\delta(\text{NH})$ sallanma titreşiminde artış gözlenmektedir (Gündüz, 1999). Sonuç olarak bütün titreşimlere bakıldığında B3LYP metodunda bulunan titreşim frekansları HF metodunda bulunan frekanslara nazaran deneysel değerlerle daha uyumludur.

Çizelge 3.11. $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{Cl}_2\text{N}_5$ tek kristali için DFT ve HF metotlarının Mulliken yük dağılımları

Atomlar	B3LYP 6-31G**	HF 6-31G**	Atomlar	B3LYP 6-31G**	HF 6-31G**
C11	-0.09	-0.09	C11	0.01	0.11
C12	-0.09	-0.10	H11A	0.12	0.14
N1	-0.52	-0.72	H11B	0.14	0.17
N2	-0.73	-0.85	C12	0.05	-0.04
N3	-0.58	-0.70	C13	-0.09	-0.11
N4	-0.39	-0.55	H13	0.10	0.15
H4A	0.23	0.31	C14	-0.09	-0.15
N5	-0.50	-0.70	H14	0.12	0.18
C1	0.69	0.88	C15	-0.08	-0.15
C2	0.27	0.28	H15	0.11	0.17
C3	-0.04	-0.08	C16	-0.08	-0.09
H3	0.03	0.06	H16	0.10	0.16
C4	-0.02	-0.10	C17	-0.09	-0.12
H4	0.01	0.07	C18	-0.05	0.06
C5	-0.04	-0.11	H18A	0.13	0.16
H5	0.07	0.15	H18B	0.18	0.22
C6	-0.01	-0.06	C19	0.07	-0.03
H6	0.01	0.06	C20	-0.09	-0.09
C7	0.28	0.27	H20	0.05	0.11
C8	0.73	0.89	C21	-0.05	-0.13

C9	-0.11	-0.13	H21	0.08	0.14
H9A	0.09	0.12	C22	-0.09	-0.15
H9B	0.09	0.12	H22	0.13	0.19
C10	-0.02	-0.02	C23	-0.04	-0.06
H10A	0.11	0.14	H23	0.05	0.11
H10B	0.06	0.08	C24	-0.11	-0.15

Çizelge 3.11. de $C_{24}H_{21}Cl_2N_5$ kristalinde bulunan atomların Mulliken yük dağılımları listelenmiştir. Görüldüğü gibi N4 atomunun negatif yükü yaklaşık olarak -0.39 olarak hesaplanmıştır. Bu değer, diğer azot atomlarının negatif yüklerinden daha küçüktür ve molekül içi hidrojen bağında verici olarak bulunur. Ayrıca Cg1 halkasındaki atomların yüklerinin toplamı pozitif, Cg3 halkasındaki yüklerin toplamı ise negatiftir ki bu halkalar arasında $\pi - \pi$ etkileşimi bulunmaktadır.



Şekil 3.20. $C_{24}H_{21}Cl_2N_5$ tek kristalinin HOMO ve LUMO görünümü

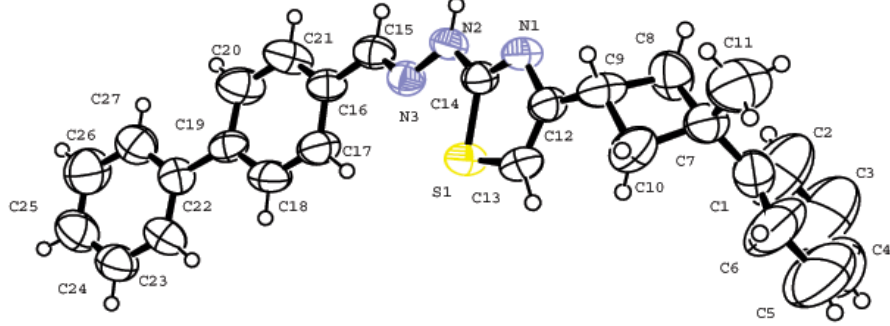
Çizelge 3.12. C₂₄H₂₁Cl₂N₅ tek kristali için DFT ve HF metotlarının HOMO, LUMO enerjileri

Energiler	B3LYP/6-31G**	HF/6-31G**
Homo (a.u.)	-0.189	-0.268
Lumo (a.u.)	-0.016	0.127
Δ (a. u.) (eV)	0.173 (4.71)	0.395 (10.75)
Toplam Enerjiler (a.u.)	-2121.427	-2112.359
Dipol moment (Debye)	4.6831	5.1844
Homo -1(a.u.)	-0.212	-0.297
Homo -2(a.u.)	-0.242	-0.329
Lumo+1 (a.u.)	-0.015	0.129
Lumo +2(a.u.)	-0.010	0.133

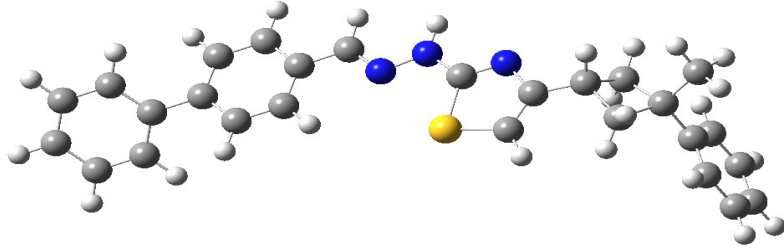
C₂₄H₂₁Cl₂N₅ kristali için öncü orbitaller (HOMO, LUMO), Şekil 3.20. de gösterilmiştir. Kristalde elektronlar tarafından işgal edilmiş 117 moleküler orbital vardır. En yüksek işgal edilmiş moleküler orbital (Highest Occupied Molecular Orbital (HOMO)) ve en düşük işgal edilmemiş moleküler orbital (Lowest Unoccupied Molecular Orbital (LUMO)) enerji değerleri arasındaki fark Çizelge 3.12. de verilmiştir. Taban durumda, B3LYP/6-31G** ve HF/6-31G** metotlarına göre hesaplanan LUMO-HOMO aralıkları sırasıyla, 0.173 a.u. (4.71 eV) ve 0.395 a.u. (10.75 eV) dir. HF metodunda elektronların korelasyonunu hesaba katılmadığından, enerji farkı HF metodunda daha yüksek çıkmaktadır. Deneysel olarak elde edilen UV spektrumunda ise 280 nm (4.437 eV) ve 242 nm (5.134 eV) de iki pik gözlenmiştir. Bu enerji değerleri sırasıyla $n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine denk gelmektedir. Teorik olarak hesaplanan elektronik pikler B3LYP/6-31G** için 264, 233 nm değerlerindedir ve bu değerler sırasıyla HOMO ve LUMO, HOMO-1 ve LUMO arasındaki geçişlere denk gelmektedir. Bu çalışmaya benzer olarak literatürde (Sorensen, 2003) LUMO-HOMO enerji farkı B3LYP için 1.8 eV HF için ise 8 eV bulunmuştur. Literatüre benzer olarak, bu çalışmada da, B3LYP/6-31G** metoduyla bulunan enerji farkının HF/6-31G** metoduyla bulunan sonuçtan daha düşük olduğu gözlenmiştir.

3.3.3. $C_{27}H_{25}N_3S$ Tek Kristalinin X-ışınları Yapı Analizi, DFT ve HF Hesaplama Sonuçları

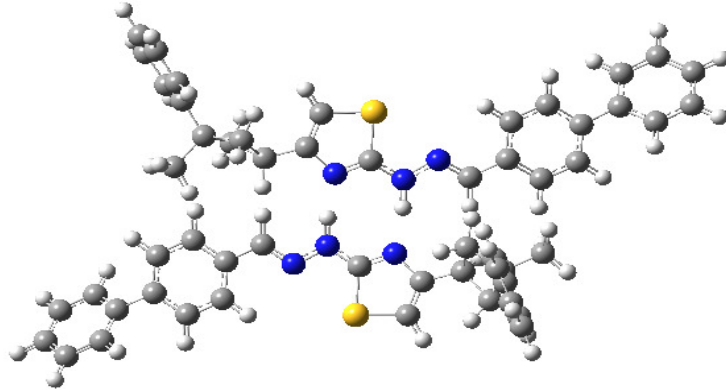
(a)



(b)



(c)



Şekil 3.21. a; $C_{27}H_{25}N_3S$ tek kristalinin Ortep gösterimi, **b;** $C_{27}H_{25}N_3S$ tek kristalinin, monomer, **c;** $C_{27}H_{25}N_3S$ tek kristalinin dimer GaussView gösterimleri

$C_{27}H_{25}N_3S$ kristali, monoklinik $P2_1/c$ uzay grubunda kristallenmiştir. Deneysel veriler Çizelge 3.13. de, kristalin asimetric birimdeki görünümü Şekil 3.21. (a) da Gaussiandeki görünümleri (b ve c) de, seçilen geometrik parametreler Çizelge 3.14. de ve hidrojen bağ geometrileri Çizelge 3.15. de verilmiştir. Beş üyeli tiyazol halkası düzlemseldir ve düzlemsellikten sapması 0.0041 Å dur. Fenil halkaları (C1–C6), (C16–C21), (C22–C27) ve siklobütan halkasının, tiyazol halkası ile arasındaki dihedral açılar sırasıyla, 77.79(27)°, 14.52(44)°, 20.21(42)°, 53.71(30)° dir.

Çizelge 3.13. C₂₇H₂₅N₃S tek kristalinin deneysel verileri

Kimyasal Formül	C ₂₇ H ₂₅ N ₃ S
Moleküler Ağırlık	423.57
Sıcaklık, T (K)	296
Dalgaboyu (Å)	0.71073
Kristal Sistem	Monoklinik
Kristal Boyutu (mm ³)	0.650x 0.343 x 0.040
Uzay Grubu	P2 ₁ /c
Birim Hücre Parametreleri (Å, °)	
	a= 17.201
	b = 5.873
	c = 24.791
	α = 90
	β = 115.61
	γ = 90
Hacim, V (Å ³)	2258.3
Z	4
T _{min} , T _{maks}	0.9325, 0.9919
Hesaplanan Yoğunluk (Mg m ⁻³)	1.246
θ aralık (°)	1.23 – 27.22
Data Aralığı	h= -21→21, k=-7→7, l=-29→29
Toplanan Yansımalar	14917
Bağımsız Yansımalar	2658
Gözlenen Yansımalar (I>2 σ)	1119
Yerleştirme Çarpanı S	0.950
R1 indisi (I>2 σ)	0.078
wR2 indisi (I>2 σ)	0.163

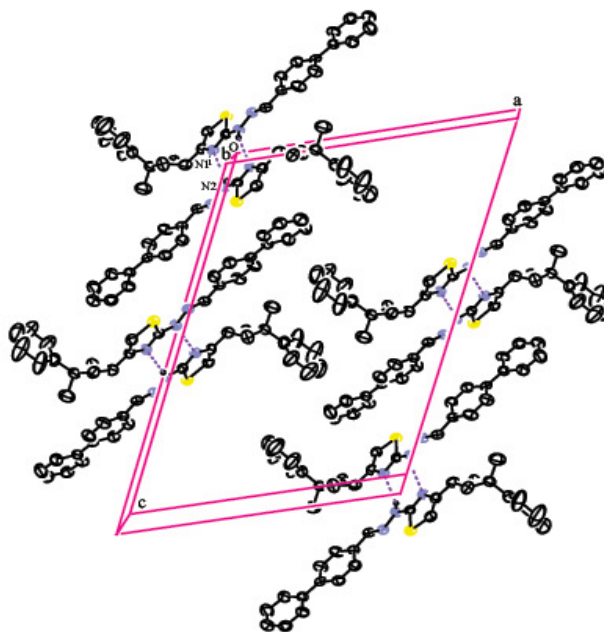
Bütün hidrojeniz atomlar Fark-Fourier haritasından kolayca bulunmuş ve anizotropik olarak arıtılmıştır. C ve N atomlarına bağlı hidrojen atomlarının pozisyonları geometrik olarak hesaplatılmıştır ve izotropik olarak arıtılmıştır. C–H bağ uzunluğu 0.93–0.97 Å ve N–H = 0.86 Å. dur. H atomlarının titreşim parametreleri $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}(C, N)$, $U_{iso}(H) = 1.5U_{eq}(\text{metil atomları için})$ dir.

Çizelge 3.14. C₂₇H₂₅N₃S tek kristalinin deneysel ve taban durumda optimize edilen bazı geometrik parametreleri

Parametreler	Deneysel	Monomer B3LYP 3-21G	Monomer B3LYP 6-31G**	Monomer HF 6-31G**	Dimer B3LYP 3-21G
Bağ Uzunlukları (Å)					
N1-C14	1.296(7)	1.296	1.302	1.277	1.314
N1-C12	1.414(7)	1.412	1.389	1.387	1.415
N2-C14	1.369(7)	1.365	1.373	1.361	1.349
N2-N3	1.366(6)	1.383	1.346	1.348	1.396
N3-C15	1.255(7)	1.294	1.289	1.256	1.294
S1-C14	1.729(6)	1.837	1.758	1.739	1.834
S1-C13	1.709(7)	1.819	1.752	1.746	1.819
C12-C13	1.350(8)	1.355	1.363	1.339	1.352
Bağ Açıları (°)					
C12-N1-C14	108.8(5)	111.6	110.3	110.7	112.1
N1-C14-N2	124.7(5)	124.4	122.3	122.0	124.9
C14-N2-N3	113.9(5)	119.2	121.2	119.1	116.2
N2-N3-C15	119.6(5)	118.1	118.2	118.5	117.5
N3-C15-C16	121.1(6)	121.4	122.2	122.3	121.1
C9-C12-N1	119.5(5)	117.4	117.8	117.1	117.9
C13-S1-C14	88.5(3)	85.3	87.3	87.6	86.1
Torsiyon Açıları (°)					
C9-C12-N1-C14	177.9(6)	179.3	179.6	179.7	178.5
C12-N1-C14-N2	-177.5(5)	-179.7	-179.9	-178.4	-177.1
N1-C14-N2-N3	-176.7(5)	-179.6	-179.5	-171.7	-175.7
C14-N2-N3-C15	176.3(6)	179.6	179.6	172.5	177.5
N2-N3-C15-C16	-175.0(5)	-179.9	-179.9	-179.2	-179.8

Çizelge 3.14. ve Şekil 3.21. den görüldüğü gibi, tiyazol halkasındaki bazı bağ uzunlukları çift bağ karakterinde iken C12-N1, S1-C13 ve S1-C14 tek bağ karakterinde olduğu gözlenmiştir ve sırasıyla bu bağ uzunlukları 1.414(7), 1.709(7), 1.729(6) Å dur. S-C bağ uzunlukları, 1.76 Å ile S-C sp² tek bağı için kabul edilen

değerden daha kısadır (Allen, 1984). 1.296(7) Å bağ uzunluğuna sahip C14–N1 bağı, C=N çift bağ uzunluk bölgesine düşer ve literatürde (Yüksektepe ve ark., 2006) bulunan değerden daha kısadır. Ayrıca tiyazol halkasındaki 1.350(8) Å değerindeki C12–C13 bağ uzunluğunun da C=C çift bağ karakterinde olduğu görülmektedir. Tiyazol halkası ve (C16–C21) fenil halkası, NH–N=CH hidrazin grubuyla birbirine bağlanmıştır, hidrazin grubu tamamen düzlemseldir ve N2–N3=C15–C16 torsiyon açısı $-175.0(5)^\circ$ dir. Hidrazin grubundaki, 1.255(7) Å değerindeki C15–N3 çift bağ mesafesi literatürde bulunan diğer değerlerden 1.2810(19) Å (Liu ve ark., 2005) ve 1.272(2) Å (Ma ve ark., 2008) daha kısadır. Yan gruplar arasındaki sterik etkileşmeden dolayı siklobütan halkası düzlemsellikten sapmıştır. Literatürde siklobütan halkasının bükülme değerleri $29.03(13)^\circ$ (Yüksektepe ve ark., 2004) ve $26.8(2)^\circ$ (Yüksektepe ve ark., 2005) şeklinde iken bu yapıdaki C8/C9/C10 düzlemi ile C10/C7/C8 düzlemi arasındaki dihedral açı $18.58(56)^\circ$ dir.



Şekil 3.22. C₂₇H₂₅N₃S tek kristalinin N–H...N hidrojen bağı ile istiflenmesi

Çizelge 3.15. C₂₇H₂₅N₃S tek kristalinin hidrojen bağı

Hidrojen Bağı (Å, °)	D–H	H...A	D...A	D–H...A
N2–H2A...N1 ⁱ	0.86	2.31	3.090(7)	151
Simetri kodu: -x, 1-y, -z				

Şekil 3.22. ve Çizelge 3.15. den görüldüğü gibi kristal paketlenmede kafa kafaya N–H...N hidrojen bağı etkilidir. (x, y, z) ve (-x, y-1/2, -z) konumlarındaki N2 atomları (-

$x, 1-y, -z$) ve $(x, 1/2-y, 1/2+z)$ konumlarındaki N1 atomlarına verici olarak davranır ve bu bağlar $(0, 1/2, 0)$ ve $(0, 0, 1/2)$ ' de merkezlenmiş $R_2^2(8)$ halkalarını oluşturur. Bu $R_2^2(8)$ halkaları kendilerini $[n, m+1/2, k]$ ve $[n, m, k+1/2]$ (n, m ve k sıfır veya tamsayı) konumlarında tekrarlar. Bu dimerlerin yanı sıra kristal paketlenmede C–H... π ve π – π etkileşimleri de etkilidir. Bileşiğin kristalleri yaklaşık olarak 0.5:0.5 oranında ikizlenmiştir ve ikizlenen hücre birim hücrenin $\overrightarrow{a_{ikiz}} = \vec{a}$, $\overrightarrow{b_{ikiz}} = -\vec{b}$, $\overrightarrow{c_{ikiz}} = -\vec{c}$ dönüşümleriyle gözlenebilir. Bu yüzden ikizlenme eksen, $[100]$ doğrultusunda ve iki katlıdır.

(C₂₇H₂₅N₃S) kristalinin taban durumunda moleküler yapısı (monomer ve dimer), monomer için HF ve B3LYP metotlarıyla 3-21G, 6-31G(d, p)(yada 6-31G**), ve dimer için B3LYP metoduyla 3-21G baz setini kullanarak optimize edilmiş, bağ uzunlukları, bağ açıları, titreşim frekansları, Mulliken yük dağılımları ve Homo, Lumo enerjileri hesaplanmıştır. Bu çalışmada, kristalin geometrik optimizasyonu yapılmış, monomer ve dimer halleri için seçilen geometrik parametreleri deneysel ve teorik olarak karşılaştırılmıştır (Çizelge 3.14.). Hesaplanan geometrik parametrelerden bağ uzunlukları deneysel değerlerden biraz daha fazladır. Bunun sebebi ise, teorik hesaplamaların gaz fazında deneysel sonuçların katı fazda izole olmuş moleküllere ait olmasındandır. B3LYP metodu ile hesaplanan bağ açılarının HF sonuçlarıyla uyumlu olduğu gözlenmiş fakat HF metoduyla hesaplanan bağ uzunluklarının B3LYP den elde edilen değerlerden daha kısa olduğu gözlenmiştir. Örneğin, tiyazol ve hidrazin gruplarındaki N–C optimize bağ uzunlukları, HF için 1.256-1.387 Å ve B3LYP metodu için 1.289-1.412 Å aralıklarına düşer ve her iki yöntemle elde edilen sonuçlar deneysel bağ uzunluklarıyla uyumludur [1.255(7)-1.414(7) Å]. Dimer haldeki yapı, moleküller arası hidrojen bağını içerdiği için torsiyon açılarında, deneysel sonuçlarla dimer yapıdaki B3LYP/3-21G metoduyla bulunan sonuçlar daha uyumludur. Çizelge 3.15. den de görüldüğü gibi kristal yapı moleküller arası N–H...N hidrojen bağına sahiptir. N–H...N bağ uzunlukları ve açısı teorik olarak hesaplanmış ve deneysel değerler ile karşılaştırılmıştır. N–H bağ uzunluğu, 1.07 Å, N.....N uzunluğu, 2.801 Å ve N–H...N bağ açısı, 172° olarak hesaplanmıştır. Çizelge 3.15. deki deneysel değerler ile hesaplanan değerler karşılaştırıldığında N–H bağ uzunluğu deneyselden daha uzun iken N...N bağ uzunluğu deneysel sonuçlarla daha uyumludur. Heseplanan ve gözlenen titreşim frekansları Çizelge 3.16. da karşılaştırılmıştır.

Çizelge 3.16. C₂₇H₂₅N₃S tek kristalinin (monomer ve dimer için) gözlenen ve hesaplanan titreşim frekansları

Titreşimler	Deneyssel	B3LYP 6-31G** Monomer	HF 6-31G** Monomer	B3LYP 3-21G Monomer	B3LYP 3-21G Dimer
$\nu(\text{NH})$	3155	3515	3824	3437	2699-2617
$\nu(\text{CH})$ tiyazol	3120	3279	3444	3316	3318-3311
$\nu_s(\text{CH})$ aromatik	3056	3218-3202	3387-3364	3229-3210	3229-3210
$\nu_{as}(\text{CH})$ aromatik	3024	3200-3171	3359-3331	3205-3182	3209-3179
$\nu_{as}(\text{CH}_2)$	2953	3127-3118	3272-3265	3159-3150	3159-3151
$\nu_{as}(\text{CH}_3)$	2932	3111-3108	3250-3247	3113-3110	3108
$\nu_s(\text{CH}_2)$	2909	3069-3060	3219-3208	3094/3086	3094-3083
$\nu_s(\text{CH})$ siklobütan	3024	3055	3215	3089	3123/3073
$\nu_s(\text{CH})$ schiff bazı	2858	3049	3242	3064	3119/3113
$\nu_s(\text{CH}_3)$	2793	3035	3178	3043	3043
$\nu(\text{C}=\text{N}) + \nu(\text{CC})$	1602	1681	1914	1644	1643-1642
$\nu(\text{CC})$	1599	1661-1634	1820-1778	1633	1633-1630
$\nu(\text{C}=\text{N}) + \nu(\text{CN})$	1572	1627	1775	1635	1615-1613
$\nu(\text{CC})$	1537	1600	1750	1631-1608	1612-1608
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1487	1580	1762	1576-1573	1598-1587
$\rho_t(\text{CH})$	1467	1561-1533	1694-1658	1557	1575/1557
$\rho_s(\text{CH}_2) + \rho_s(\text{CH}_3)$	1434	1515	1639	1561	1561/1519
$\delta(\text{CH}_3)$	1406	1506-1504	1624-1623	1537	1554
$\delta(\text{CH})$ düzlem içi	1360	1491-1487	1615	1547-1543	1548-1542
$\delta(\text{CH}_2)$ düzlem içi	1317	1486	1610	1547	1539-1535
$\delta(\text{NH}) + \delta(\text{CH})$	1307	1474	1606	1469	1687/1530
$\rho_t(\text{CH}_3)$	1278	1419	1546	1454	1457-1456
$\rho_t(\text{NH}) + \rho_t(\text{CH})$	1265	1402-1384	1512/1556	1449	1679
$\rho_t(\text{CH})$ aromatik	1230	1366-1362	1468-1461	1395-1367	1502
γ (Halka)	-	1349	-	1314-1307	1314-1298
$w(\text{CH}_3) + w(\text{CH}_2)$	1196	1330	1457	1333/1265	1268
$\delta(\text{N}=\text{C}-\text{N}) + \rho_t(\text{CH})$	1135	1320	1413	1285	1287/1398
$\nu(\text{CN})$	1109	1297	-	1278	-

t (CH ₂)	1077	1266	1403-1365	1255-1251	1261
ρ_s (CH) aromatik	1028	1214-1186	1344-1297	1243-1230	1450-1451
ν (NN)	1006	1185	1251	1073	-
ρ_t (CH ₃) + t (CH ₂) + ρ_s (CH)	950	1181	1288	1192	1333-1331
w (CH)	918	1175	1125	1035	1000
ν (CSC)	838	793	858	774	752
γ (CH)	698	741-715	857	767	1032-1021
γ (NH)	763	-	-	623	1094-1090

ν ; gerilme(stretching), ν_s ; simetrik gerilme, ν_{as} ; asimetrik gerilme, ρ_t ; sallanma(rocking), ρ_s ; makaslama(scissoring), δ ; aç bükölme titreşimi(bending), γ ; düzlem dışı aç bükölme titreşimi(out of plane bending), w ; dalgalanma(wagging), t ; kıvrılma(twisting)

Heteroaromatik yapıların karakteristik ν (CH) gerilme titreşimleri 3000-3100 cm^{-1} frekans aralığına düşer (Arslan ve Algöl, 2007; Siddiqui ve ark., 2009). Bu çalışmada, bileşğin ν (CH) gerilme titreşimleri 3120, 3056, 3024 and 2858 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir. Bunun yanı sıra 1467/1365/1230/1135, 1360, 1028/950, 918, 698 cm^{-1} frekanslarda sırasıyla dört sallanma, bir aç bükölme, iki makaslama, bir dalgalanma ve bir düzlem dışı aç bükölme titreşimleri gözlenmiş ve genel olarak HF ve B3LYP metotlarıyla bulunan sonuçlar deneysel değerlerle uyum içindedir. Çizelde 3.16. dan görüldüğü gibi genel olarak bileşğin deneysel titreşim bandları hesaplanan değerlerden düşüktür fakat deneysel ve teorik (dimer için) olarak gerilme titreşimi 3155 ve 2699-2617 cm^{-1} aralığında gözlenirken sallanma titreşimleri 1307 ve 1687/1530 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir. Bunun sebebi ise moleküller arası N-H...N hidrojen bağıdır. Bu bağı etkisiyle, deneysel olarak δ (NH) sallanma titreşimi artarken ν (NH) gerilme titreşimi düşmektedir (Gündüz, 1999).

CH₃ grubunun yedi farklı titreşim modu gözlenmiştir. Bunlar iki gerilme, bir makaslama, bir bükölme, iki sallanma ve bir dalgalanma titreşimleridir. Deneysel spektrumda, CH₃' ün antisimetrik gerilme titreşimi 2932 cm^{-1} ve simetrik gerilme titreşimi 2793 cm^{-1} dir. Çizelge 3.16. da deneysel gözlenen titreşimler teorik bulunan sonuçlarla karşılaştırılmıştır.

Genel olarak, CH₂ grubunun simetrik gerilme titreşimi 3000-2900 cm⁻¹ aralığında gözlenirken antisimetrik gerilme titreşimleri 3100-3000 cm⁻¹ aralığında gözlenmektedir (Krishnakumar ve ark., 2005). Bu çalışmada ise deneysel olarak, simetrik gerilme titreşimi 2909 cm⁻¹ iken antisimetrik gerilme titreşimi 2953 cm⁻¹ dir. Çizelge den de görüldüğü gibi, B3LYP/6-31G**, B3LYP/3-21G, HF/6-31G** ve B3LYP/3-21G (dimer) metotlarıyla hesaplanan sonuçlar biraz farklı olsa da literatürle karşılaştırıldığında CH₂ grubunun deneysel sonuçlarıyla uyumludur. Bu titreşimlerin yanı sıra C–N, C=N, C–C ve C–S–C gerilme titreşimleri ve N=C–N bükülme titreşimleri de karşılaştırılmıştır.

Çizelge 3.17. de Mulliken yük dağılımları verilmiştir.

Çizelge 3.17. C₂₇H₂₅N₃S tek kristali için DFT ve HF metotlarının Mulliken yük dağılımları

Atomlar	Monomer B3LYP 6-31G**	Monomer HF 6-31G**	Dimer B3LYP 3-21G	Monomer B3LYP 3-21G
C1	0.12	0.01	0.06	0.06
C2	-0.12	-0.15	-0.20	-0.19
H2	0.08	0.15	0.18	0.18
C3	-0.09	-0.14	-0.18	-0.18
H3	0.08	0.15	0.18	0.18
C4	-0.09	-0.16	-0.19	-0.19
H4	0.08	0.14	0.18	0.18
C5	-0.09	-0.14	-0.18	-0.18
H5	0.08	0.14	0.18	0.18
C6	-0.12	-0.15	-0.19	-0.20
H6	0.08	0.14	0.18	0.18
C7	-0.03	-0.11	-0.18	-0.18
C8	-0.16	-0.18	-0.32	-0.30
H8A	0.09	0.12	0.18	0.19
H8B	0.10	0.13	0.21	0.21
C9	-0.13	-0.15	-0.31	-0.29
H9	0.11	0.14	0.21	0.21

C10	-0.18	-0.20	-0.31	-0.32
H10A	0.10	0.13	0.22	0.21
H10B	0.09	0.12	0.19	0.18
C11	-0.30	-0.29	-0.51	-0.50
H11A	0.10	0.11	0.18	0.18
H11B	0.11	0.12	0.19	0.18
H11C	0.10	0.12	0.20	0.19
C12	0.31	0.30	0.36	0.33
C13	-0.35	-0.44	-0.61	-0.60
H13	0.12	0.17	0.22	0.22
S1	0.23	0.28	0.53	0.51
N1	-0.51	-0.61	-0.64	-0.57
C14	0.34	0.43	0.34	0.31
N2	-0.25	-0.29	-0.31	-0.30
H2A	0.27	0.32	0.38	0.33
N3	-0.39	-0.52	-0.62	-0.57
C15	0.09	0.17	0.11	0.12
H15	0.07	0.13	0.21	0.18
C16	0.10	-0.06	-0.04	-0.04
C17	-0.12	-0.13	-0.17	-0.17
H17	0.11	0.19	0.22	0.22
C18	-0.12	-0.15	-0.18	-0.18
H18	0.09	0.16	0.19	0.19
C19	0.07	-0.01	-0.00	-0.00
C20	-0.12	-0.15	-0.19	-0.19
H20	0.09	0.16	0.19	0.19
C21	-0.14	-0.15	-0.21	-0.19
H21	0.08	0.15	0.20	0.18
C22	0.06	-0.01	-0.01	-0.01
C23	-0.11	-0.15	-0.19	-0.19
H23	0.09	0.16	0.19	0.19
C24	-0.09	-0.15	-0.18	-0.18
H24	0.09	0.15	0.19	0.19

C25	-0.08	-0.15	-0.18	-0.18
H25	0.09	0.15	0.19	0.19
C26	-0.09	-0.15	-0.18	-0.18
H26	0.09	0.15	0.19	0.19
C27	-0.11	-0.15	-0.19	-0.19
H27	0.09	0.15	0.19	0.19

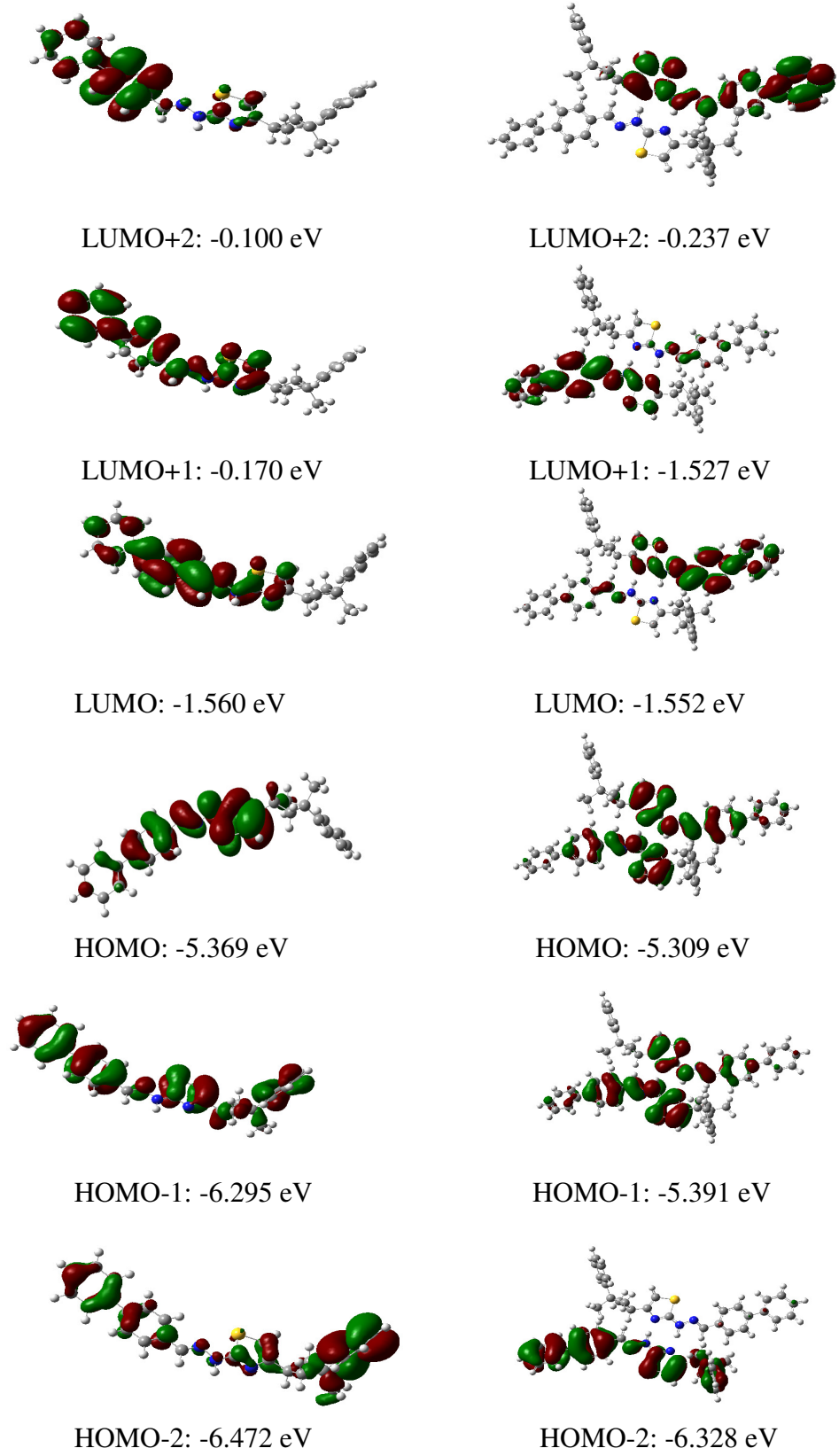
Atomların Mulliken yük dağılımları Çizelge 3.17. de listelenmiştir. Çizelgeden görüldüğü gibi N2 atomunun negatif yükü -0.25 olarak hesaplanmıştır ve bu değer, diğer azot atomlarının negatif yüklerinden daha küçüktür, N2 atomu moleküller arası hidrojen bağında verici olarak davranmaktadır ve ayrıca N2 atomuna bağlı H2A hidrojen atomunun pozitif yükü diğer hidrojen atomlarından daha fazladır. N1 atomunun negatif yükü ise -0.51 olarak hesaplanmıştır ve moleküller arası hidrojen bağında alıcı olarak davranır.

Bu bileşiğin monomer yapısının 112, dimer yapısının ise 224 işgal edilmiş moleküler orbitale sahip olduğu gözlenmiştir.

En yüksek işgal edilmiş moleküler orbital HOMO ve en düşük işgal edilmemiş moleküler orbital LUMO olmak üzere, molekülümüzün monomer ve dimer yapısı için toplam enerji ve HOMO-LUMO enerji aralığı teorik olarak hesaplanmıştır.

Büyük HOMO-LUMO aralığına sahip elektronik bir sistem daha küçük bir enerji aralığına sahip sistemden daha az reaksiyona girer (Kurtaran ve ark., 2007). Bu çalışmada Çizelge 3.18 den de görüldüğü gibi HOMO-LUMO enerji farkı, B3LYP/6-31G** için, 3.657, HF için, 9.828, B3LYP/3-21G (monomer ve dimer) için 3.809 ve 3.757 eV' dur. Hesaplanan değerler, HF metoduyla elde edilen değer diğerlerinden farklıdır. Bunun nedeni ise HF metodunun hesaplamaya elektron korelasyonunu dahil etmemesidir.

Bileşiğin monomer ve dimer yapılarına karşılık gelen HOMO-2, HOMO-1, HOMO, LUMO, LUMO+1, LUMO+2 enerjileri Şekil 3.23. de gösterilmiştir. Deneysel olarak elde edilen UV spektrumunda 348, 270 nm de iki pik gözlenmiştir. Bu değerler sırasıyla $n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine denk gelmektedir. Bileşiğin dimer yapısının öncü moleküler orbitalleri B3LYP/3-21G metoduyla hesaplanmıştır.



Şekil 3.23. $C_{27}H_{25}N_3S$ tek kristalinin monomer ve dimer için HOMO ve LUMO görünüşleri

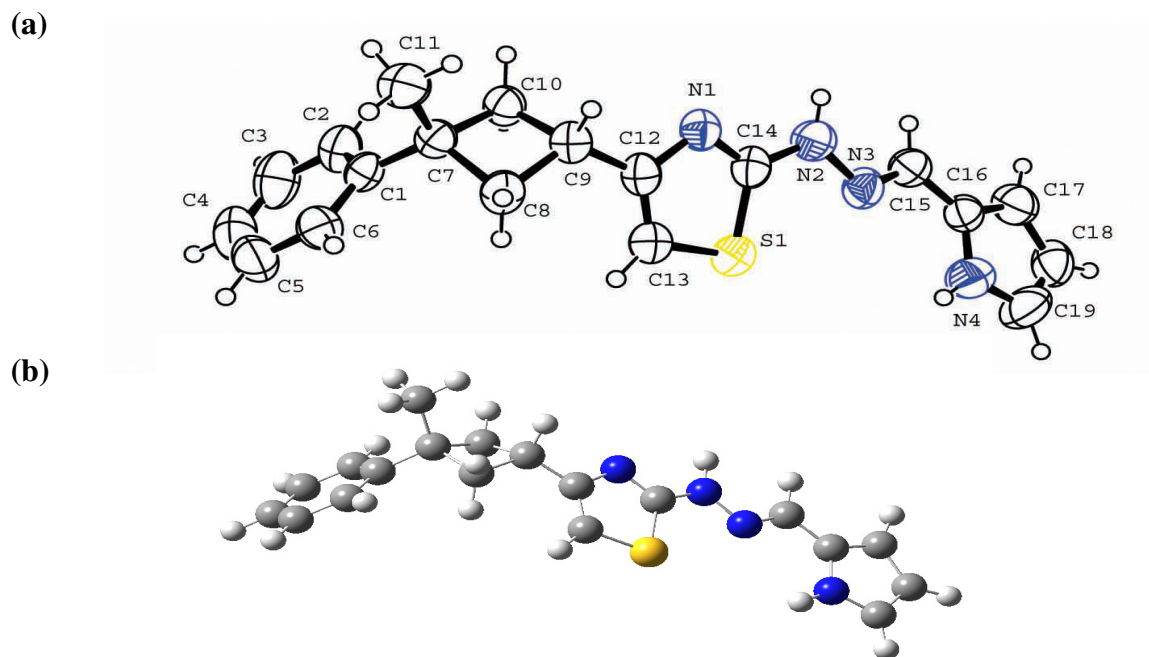
Çizelge 3.18. C₂₇H₂₅N₃S tek kristali için DFT ve HF metotlarının HOMO, LUMO enerjileri

Enerjiler	B3LYP 6-31G** Monomer	HF 6-31G** Monomer	B3LYP 3-21G Monomer	B3LYP 3-21G Dimer
Homo (a.u.)	-0.192	-0.279	-0.197	-0.195
Lumo (a.u.)	-0.057	0.082	-0.057	-0.057
Δ (a. u.) (eV)	0.134 (3.657)	0.362(9.828)	0.140(3.809)	0.138(3.757)
Toplam Enerjiler (a.u.)	-1606.370	-1597.855	-1597.719	-3195.482
Dipol moment (Debye)	1.7696	2.4245	2.0900	0.1795
Homo -1(a.u.)	-0.227	-0.309	-0.231	-0.198
Homo -2(a.u.)	-0.234	-0.316	-0.238	-0.232
Lumo+1 (a.u.)	-0.009	0.136	-0.006	-0.056
Lumo +2(a.u.)	-0.006	0.140	-0.004	-0.009

Teorik olarak hesaplanan elektronik pikler B3LYP/6-31G** ve B3LYP/3-21G metotları için 339, 269 ve 326, 262 nm değerlerindedir ve bu değerler sırasıyla HOMO ve LUMO, HOMO-1 ve LUMO arasındaki geçişlere denk gelmektedir. Dimer yapının B3LYP/3-21G hesaplama sonuçlarında ise 331, 324 nm değerlerinde iki pik gözlenmiştir. Bu değerlere karşılık gelen elektronik geçişler ise HOMO ve LUMO (veya HOMO ve LUMO+1), HOMO ve LUMO+2 aralığına denk gelebilir. Bileşiğin monomer ve dimer yapıları için aynı baz setine sahip enerji hesaplamalarındaki sapmalar, moleküller arası etkileşmelerden dolayı olabilir (Zheng ve ark., 2003 a, b).

Şekil 3.23. den görüldüğü gibi, HOMO ve HOMO-1' in elektron bulutları, hidrazin grubuyla birbirine bağlı tiyazol ve fenil halkaları üzerinde delokalize olmuştur. Monomer ve dimer için HOMO ve HOMO-1, yaklaşık olarak benzer HOMO-2 farklı kürelerdedir ve bu orbitaller π -bağı orbitalidir. Monomer ve dimer için LUMO, LUMO+1 ve LUMO+2 aynı görünüme sahiptir ve fenil halkası ve N atomu üzerinde delokalize olmuştur. LUMO orbitalleri ise π^* -anti bağ orbitalleridir.

3.3.4. $C_{19}H_{20}N_4S$ Tek Kristalinin X-ışınları Yapı Analizi, DFT ve HF Hesaplama Sonuçları



Şekil 3.24. **a;** $C_{19}H_{20}N_4S$ tek kristalinin Ortep gösterimi, **b;** $C_{19}H_{20}N_4S$ tek kristalinin, GaussView gösterimi

$C_{19}H_{20}N_4S$ kristali, triklinik P-1 uzay grubunda kristallenmiştir. Deneysel veriler Çizelge 3.19. da, kristalin asimetric birimdeki görünümü Şekil 3.24. (a) da Gaussiandeki görünümü (b) de, seçilen geometrik parametreler Çizelge 3.20. de ve hidrojen bağ geometrileri Çizelge 3.21. de verilmiştir. Beş üyeli tiyazol halkası düzlemseldir ve düzlemsellikten sapması 0.0048 Å dur. Fenil (C1–C6), siklobütan ve pirol halkalarının, tiyazol halkası ile arasındaki dihedral açılar sırasıyla, 88.53(5)°, 55.44(8)°, 24.06(10)°, dir.

Çizelge 3.19. $C_{19}H_{20}N_4S$ tek kristalinin deneysel verileri

Kimyasal Formül	$C_{19}H_{20}N_4S$
Moleküler Ağırlık	336.5
Sıcaklık, T (K)	296
Dalga boyu (Å)	0.71073
Kristal Sistem	Triklinik
Kristal Boyutu (mm ³)	0.520 x 0.497 x 0.250

Uzay Grubu	P-1
Birim Hücre Parametreleri (Å, °)	
	a = 5.8448(5)
	b = 10.2622(9)
	c = 14.5289(11)
	α = 88.693(7)
	β = 85.035(6)
	γ = 87.919(7)
Hacim, V (Å ³)	867.44(5)
Z	2
T _{min} , T _{maks}	0.9064, 0.9552
Hesaplanan Yoğunluk (Mg m ⁻³)	1.29
θ aralık (°)	1.99 – 27.07
Data Aralığı	h= -6→6, k= -12→12, l= -17→17
Toplanan Yansımalar	7160
Bağımsız Yansımalar	3036
Gözlenen Yansımalar (I>2 σ)	2516
Yerleştirme Çarpanı S	1.050
R1 indisi (I>2 σ)	0.036
wR2 indisi (I>2 σ)	0.095

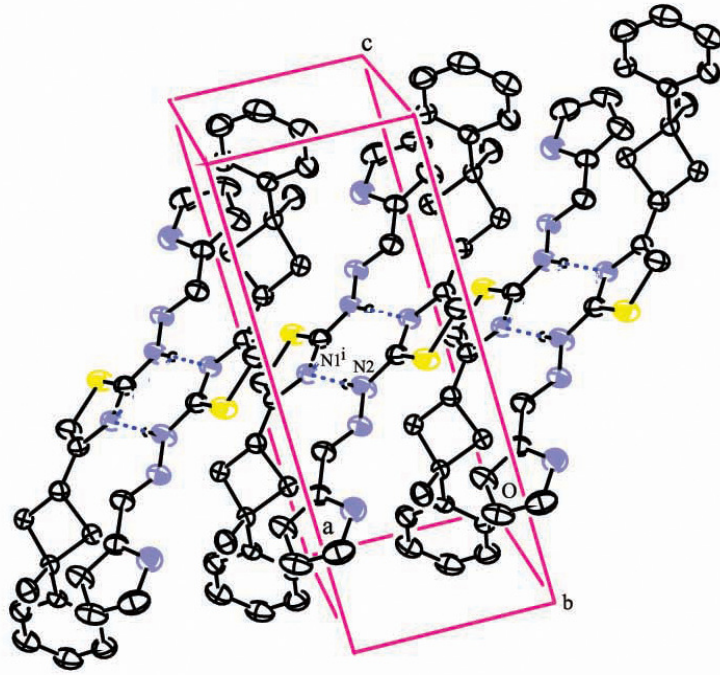
Bütün hidrojensiz atomlar Fark-Fourier haritasından kolayca bulunmuş ve anizotropik olarak arıtılmıştır. C ve N atomlarına bağlı hidrojen atomlarının pozisyonları geometrik olarak hesaplatılmıştır ve izotropik olarak arıtılmıştır. C–H bağ uzunluğu 0.93–0.97 Å ve N–H = 0.86 Å. dur. H atomlarının titreşim parametreleri $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}(C, N)$, $U_{iso}(H) = 1.5U_{eq}(\text{metil atomları için})$ dir.

Çizelge 3.20. C₁₉H₂₀N₄S tek kristalinin deneysel ve taban durumda optimize edilen bazı geometrik parametreleri

Parametreler	Deneysel	B3LYP 6-311G**	B3LYP 6-31G **	HF 6-31G **
Bağ Uzunlukları (Å)				
S1–C13	1.721 (2)	1.753	1.754	1.746
S1–C14	1.731 (2)	1.758	1.761	1.739
N1–C12	1.397(2)	1.386	1.389	1.386
N1–C14	1.302(2)	1.298	1.302	1.277
N2–C14	1.360(2)	1.369	1.369	1.362
N2–N3	1.373(2)	1.350	1.353	1.354
N3–C15	1.268(2)	1.287	1.282	1.257
N4–C16	1.352(2)	1.376	1.378	1.363
N4–C19	1.367(3)	1.367	1.368	1.355
Bağ Açıları (°)				
C12–N1–C14	109.49(14)	110.71	110.37	110.74
N1–C14–N2	124.54(15)	122.58	122.63	122.19
C14–N2–N3	115.28(14)	121.26	121.07	119.43
N2–N3–C15	117.94(15)	118.31	118.15	118.52
N3–C15–C16	120.12(16)	121.25	120.98	121.15
C16–N4–C19	108.51(18)	109.91	109.90	109.45
Torsiyon Açıları (°)				
C9–C12–N1–C14	-176.92(13)	-179.56	-179.66	-179.71
C12–N1–C14–N2	179.55(15)	179.84	179.83	177.95
N1–C14–N2–N3	172.67(14)	179.43	179.47	169.36
C14–N2–N3–C15	166.25(15)	179.49	179.31	170.73
C15–C16–N4–C19	-179.52(17)	-179.92	-179.95	-179.96

Çizelge 3.20. ve Şekil 3.24. den görüldüğü gibi, tiyazol halkasındaki bazı bağ uzunlukları çift bağ karakterinde iken C12–N1, S1–C13 ve S1–C14 tek bağ karakterinde olduğu söylenebilir ki sırasıyla bu bağ uzunlukları 1.397(2), 1.721(2), 1.731(2) Å dur. S–C bağ uzunlukları, 1.76 Å ile S–C sp² tek bağı için kabul edilen

değerden daha kısadır (Allen, 1974). 1.302(2) Å bağ uzunluğuna sahip C14–N1 bağı, C=N çift bağ uzunluk bölgesine düşer ve literatürde (Yüksektepe ve ark., 2006) bulunan değerden daha kısadır. Ayrıca tiyazol halkasındaki 1.342(3) Å değerindeki C12–C13 bağ uzunluğunun da C=C çift bağ karakterinde olduğu görülmektedir. Tiyazol halkası ve pirol halkası, NH–N=CH hidrazin grubuyla birbirine bağlanmıştır, hidrazin grubu tamamen düzlemseldir ve N2–N3=C15–C16 torsiyon açısı 176.66(14)° dir. Hidrazin grubundaki, 1.268(2) Å değerindeki C15–N3 çift bağ mesafesi literatürde bulunan diğer değerlerden 1.2810(19) Å (Liu ve ark., 2005) ve 1.272(2) Å (Ma ve ark., 2008) daha kısadır. Yan gruplar arasındaki sterik etkileşmeden dolayı siklobütan halkası düzlemsellikten sapmıştır. Siklobütan halkasının bükülmesi için literatür değerleri 29.03(13)° (Ma ve ark., 2008) ve 26.8(2)° (Yüksektepe ve ark., 2005) şeklinde iken bu yapıdaki C8/C9/C10 düzlemi ile C10/C7/C8 düzlemi arasındaki dihedral açı 23.49(13)° dir.



Şekil 3.25. C₁₉H₂₀N₄S tek kristalinin N–H...N hidrojen bağı ile istiflenmesi

Çizelge 3.21. C₁₉H₂₀N₄S tek kristalinin hidrojen bağı

Hidrojen Bağı(Å,°)	D–H	H...A	D...A	D–H...A
N2–H2A...N1 ⁱ	0.86	2.20	3.058(2)	176

Simetri kodu: 1-x, 1-y, 1-z

Şekil 3.25. ve Çizelge 3.21. den görüldüğü gibi kristal paketlenmede kafa kafaya N–H...N hidrojen bağı etkilidir. (x, y, z) konumundaki N2 atomu (1-x, 1-y, 1-z) konumundaki N1 atomuna verici olarak davranır ve bu bağ (1/2, 1/2, 1/2) de merkezlenmiş sentrosimetrik $R_2^2(8)$ halkasını oluşturur. Bu $R_2^2(8)$ halkaları kendilerini $[n+1/2, 1/2, 1/2]$ ve $[1/2, n+1/2, 1/2]$ (n, sıfır veya tamsayı) doğrultularında tekrarlar. Oluşan bu dimerler monoklinik hücrenin a ve b eksenini boyunca birbirini tekrarlar. Kristal paketlenmede, hidrojen bağının yanısıra π – π etkileşimleri de etkilidir.

($C_{19}H_{20}N_4S$) kristalinin taban durumunda moleküler yapısı, B3LYP ve HF metotlarıyla 6-311G(d, p)(yada 6-311G**) ve 6-31G**, baz setlerini kullanarak optimize edilmiş, bağ uzunlukları, bağ açıları, titreşim frekansları, Mulliken yük dağılımları ve Homo, Lumo enerjileri hesaplanmıştır. Bu çalışmada, kristalin geometrik optimizasyonu yapılmış, seçilen geometrik parametreleri deneysel ve teorik olarak karşılaştırılmıştır (Çizelge 3.20.). Hesaplanan geometrik parametrelerden bağ uzunlukları deneysel değerlerden biraz daha fazladır. Bunun sebebi ise, teorik hesaplamaların gaz fazında deneysel sonuçların katı fazda izole olmuş moleküllere ait olmasındandır. B3LYP metodu ile hesaplanan bağ açılarının HF sonuçlarıyla uyumlu olduğu gözlenmiş fakat HF metoduyla hesaplanan bağ uzunluklarının B3LYP den elde edilen değerlerden daha kısa olduğu gözlenmiştir. Örneğin, tiyazol ve hidrazin gruplarındaki N–C optimize bağ uzunlukları, HF için 1.257-1.386 Å ve B3LYP metodu için 1.287-1.386 Å aralıklarına düşer ve her iki yöntemle elde edilen sonuçlar deneysel bağ uzunluklarıyla uyumludur [1.268(2)-1.397(2) Å]. Hidrazin grubunun N2–N3–C15 bağ açısı ise deneysel olarak, 117.94(15), B3LYP/6–311G** için, 118.31, B3LYP/6–31G** için 118.15 ve HF/6–31G** için 118.52° olarak bulunmuştur. Çizelge 3.20. den görüldüğü gibi teorik sonuçlar hem kendi aralarında hem de deneysel sonuçlarla uyum içindedir.

Hesaplanan ve gözlenen titreşim frekansları Çizelge 3.22. de karşılaştırılmıştır.

Çizelge 3.22. C₁₉H₂₀N₄S tek kristalinin gözlenen ve hesaplanan titreşim frekansları

Titreşimler	Deneyssel	B3LYP 6-311G**	B3LYP 6-31G**	HF 6-31G**
$\nu(\text{NH})$ pirol	3453	3657	3673	3921
$\nu(\text{NH})$ schiff bazı	3171	3511	3529	3822
$\nu_s(\text{CH})$ pirol+tiyazol	3133	3261-3258	3281-3279	3444-3438
$\nu_{as}(\text{CH})$ pirol+tiyazol	3066	3244-3232	3264-3251	3417-3402
$\nu_s(\text{CH})$ fenil	3021	3186-3175	3204-3192	3368-3356
$\nu_{as}(\text{CH})$ fenil	2965	3168-3154	3175-3171	3348-3331
$\nu_{as}(\text{CH}_2)$	2931	3106-3099	3126-3117	3272-3264
$\nu_{as}(\text{CH}_3)$	2854	3087-3085	3111-3108	3250-3247
$\nu(\text{CH})$ schiff bazı	-	3060	3079	3267
$\nu_s(\text{CH}_2) + \nu_s(\text{CH})$ siklobütan	-	3052-3041	3069-3059	3219-3208
$\nu_s(\text{CH}_3)$ siklobütan	-	3019	3035	3178
$\nu_s(\text{C}=\text{N})$	1613	1669	1685	1919
$\nu_s(\text{CC})$ fenil	-	1645/1621	1660-1636	1809
$\delta(\text{NH}) + \nu(\text{C}=\text{N})$	1577	1622	1635	1779
$\delta(\text{NH})$ pirol+ $\rho_t(\text{CH})$	1536	1588	1603	1768
$\nu(\text{C}=\text{C})$ tiyazol	1493	1568	1581	1754
$\rho_t(\text{CH})$	1460	1528	1540	1667
$\rho_s(\text{CH}_2)$	1425	1502	1515	1640
$\rho_s(\text{CH}_3)$	1408	1496-1494	1508	1624
$\rho_t(\text{CH}) + \rho_s(\text{CH}_2)$	1354	1475	1507	1605
$\delta(\text{NH}) + \nu(\text{CCC})$	1277	1429	1475-1421	1599
$\rho_t(\text{CH})$ siklobütan	1238	1394	1401	1536
$\delta(\text{NH}) + \delta(\text{CH})$	1118	1363	1369	1572
$\nu(\text{NCN})$	1083	1302	1324-1315	1497
$\nu(\text{CN})$	1036	1290	1298	1447
$\tau(\text{CH}_2) + \tau(\text{CH}_3)$	1009	1173-1169	1265	1403
$\nu(\text{NN}) + \rho_t(\text{CH})$	964	1164	1177	1268
$\rho_s(\text{CH})$	921	1054-1032	1063	1297/1232
$\gamma(\text{CH})$	882	931	933	1076
$\nu(\text{CSC})$	696	849	853	927

$\tau(\text{CH})$	663	802-780	926	1034
$w(\text{CH})$	-	729-717	861	956
$\gamma(\text{NH})$	-	681	680	-

ν ; gerilme(stretching), ν_s ; simetrik gerilme, ν_{as} ; asimetrik gerilme, ρ_t ; sallanma(rocking), ρ_s ; makaslama(scissoring), δ ; aç ı bükölme titreşimi(bending), γ ; düzlem dış ı aç ı bükölme titreşimi(out of plane bending), w ; dalgalanma(wagging), t ; kıvrılma(twisting)

Heteroaromatik yapıların karakteristik $\nu(\text{CH})$ gerilme titreşimleri $3000\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ frekans aralığına düşer (Arslan ve Algöl, 2007; Siddiqui ve ark., 2009). Bu çalışmada, deneysel olarak, bileş iğ in $\nu(\text{CH})$ gerilme titreşimleri $3133, 3066, 3021$ and 2965 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir. Bunun yan ısıra $1536/1460/1364/1238/964, 1118, 921, 882, 663\text{ cm}^{-1}$ frekanslarda sırasıyla beş sallanma, bir aç ı bükölme, bir makaslama, bir düzlem dış ı aç ı bükölme ve bir kıvrılma titreşimleri gözlenmiş ve genel olarak HF ve B3LYP metotlarıyla bulunan sonuçlar deneysel değ erlerle uyum iç indedir. Ç izelge 3.22. den de görüldüğü gibi genel olarak bileş iğ in deneysel titreş im bandları hesaplanan değ erlerden düş üktür fakat deneysel ve teorik olarak ν_{NH} gerilme titreş imi 3453 ve 3171 cm^{-1} aralığında gözlenirken sallanma titreşimleri $1577, 1536, 1277$ ve 1118 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir. Bunun sebebi ise moleküller arası N–H...N hidrojen bağ ıdır. Bu bağ ın etkisiyle, deneysel olarak $\delta(\text{NH})$ sallanma titreş imi artarken $\nu(\text{NH})$ gerilme titreş imi düş mektedir (Gündüz, 1999). Bu titreş imlerin yanı sıra, Ç izelge 3.22. den de görüldüğü gibi, CH_3 ve CH_2 gruplarının simetrik ve asimetrik gerilmeleri ve makaslama titreşimleri, C–N, C=N, C–C, C–S–C ve N=C–N bükölme titreşimleri gibi birçok titreş im türleri, B3LYP/6-311G**, B3LYP/6-31G** ve HF/6-31G** metotlarıyla hesaplanmış ve deneysel sonuçlarla karşılaştırılmıştır.

Ç izelge 3.23. $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{S}$ tek kristali iç in DFT ve HF metotlarının Mulliken yük dağılımları

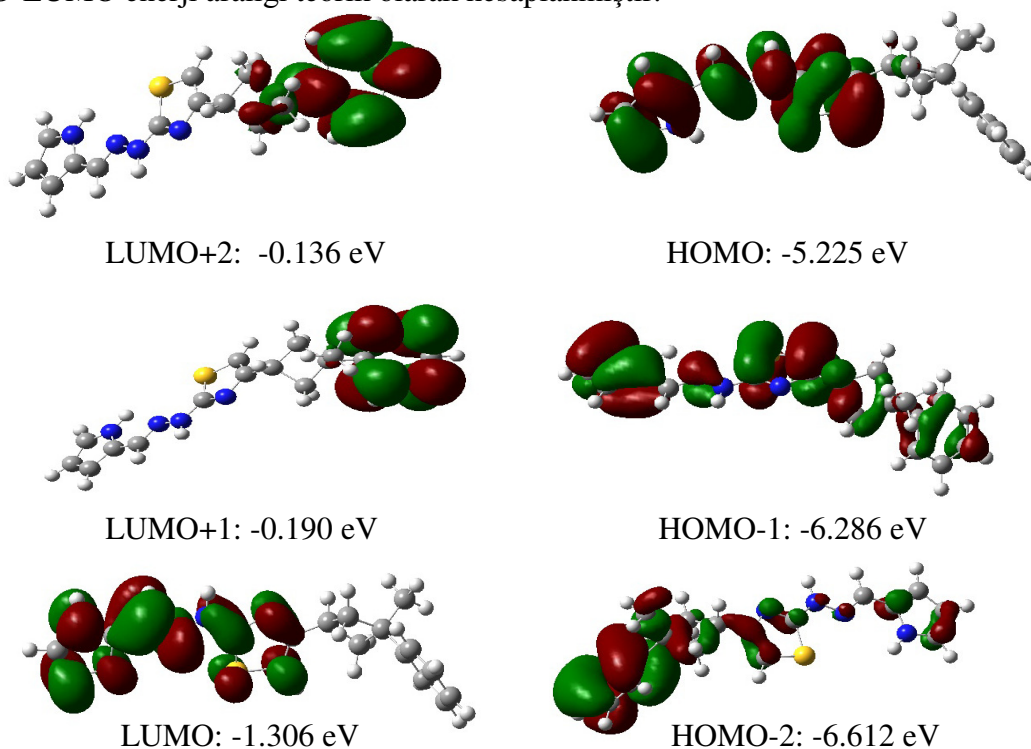
Atomlar	B3LYP/6-311G**	B3LYP/6-31G**	HF/6-31G**
C1	-0.04	0.11	0.01
C2	-0.06	-0.12	-0.15
H2	0.09	0.08	0.15
C3	-0.09	-0.09	-0.14
H3	0.09	0.08	0.15

C4	-0.09	-0.09	-0.16
H4	0.09	0.08	0.14
C5	-0.09	-0.09	-0.14
H5	0.09	0.08	0.14
C6	-0.06	-0.12	-0.15
H6	0.08	0.08	0.14
C7	-0.28	-0.03	-0.11
C8	-0.11	-0.18	-0.20
H8A	0.11	0.10	0.12
H8B	0.11	0.10	0.12
C9	-0.19	-0.13	-0.15
H9	0.12	0.11	0.14
C10	-0.09	-0.16	-0.18
H10A	0.11	0.10	0.13
H10B	0.11	0.09	0.12
C11	-0.18	-0.30	-0.29
H11A	0.10	0.10	0.11
H11B	0.11	0.10	0.12
H11C	0.11	0.11	0.12
C12	0.15	0.31	0.30
C13	-0.33	-0.36	-0.44
H13	0.13	0.12	0.17
C14	0.23	0.34	0.43
N1	-0.36	-0.51	-0.60
S1	0.21	0.21	0.27
N2	-0.29	-0.39	-0.51
H2A	0.22	0.27	0.31
N3	-0.22	-0.29	-0.32
C15	0.13	0.11	0.16
H15	0.08	0.08	0.15
C16	0.12	0.28	0.23
C17	-0.15	-0.15	-0.19
H17	0.09	0.08	0.15

C18	-0.17	-0.14	-0.23
H18	0.09	0.08	0.15
C19	0.07	0.10	0.11
H19	0.10	0.11	0.16
N4	-0.38	-0.55	-0.68
H4A	0.24	0.28	0.33

Atomların Mulliken yük dağılımları Çizelge 3.23. de listelenmiştir. Çizelgeden de görüldüğü gibi N2 atomunun negatif yükü -0.29 olarak hesaplanmıştır ve bu değer, diğer azot atomlarının negatif yüklerinden biraz farklıdır. N2 atomu moleküller arası hidrojen bağında verici olarak davranmaktadır ve ayrıca N2 atomuna bağlı H2A hidrojen atomunun pozitif yükü diğer hidrojen atomlarının yüklerinden farklıdır. N1 atomunun negatif yükü ise -0.36 olarak hesaplanmıştır ve moleküller arası hidrojen bağında alıcı olarak davranmaktadır.

Teorik hesaplamalarda, bu bileşik için 89 işgal edilmiş moleküler orbital olduğu gözlenmiştir. En yüksek işgal edilmiş moleküler orbital HOMO ve en düşük işgal edilmemiş moleküler orbital LUMO olmak üzere, bu molekül için toplam enerji ve HOMO-LUMO enerji aralığı teorik olarak hesaplanmıştır.



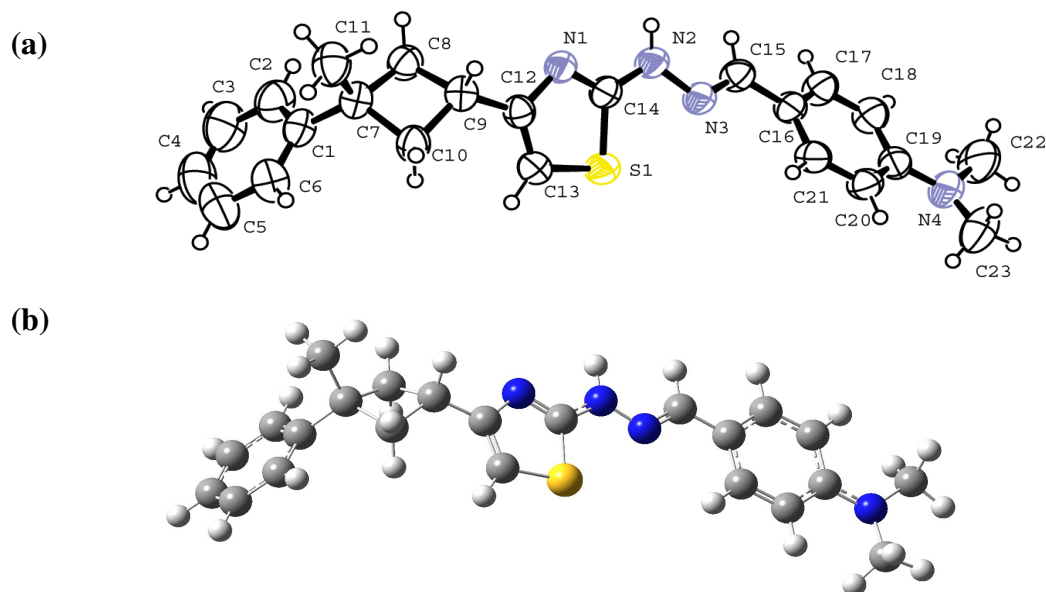
Şekil 3.26. $C_{19}H_{20}N_4S$ tek kristalinin HOMO ve LUMO görünümüleri

Çizelge 3.24. C₁₉H₂₀N₄S tek kristali için DFT ve HF metotlarının HOMO, LUMO enerjileri

Enerjiler	B3LYP/6-311G**	B3LYP/6-31G**	HF/6-31G**
Homo (a.u.)	-0.192	-0.183	-0.273
Lumo (a.u.)	-0.048	-0.039	0.110
Δ (a. u.) (eV)	0.144 (3.916)	0.144 (3.922)	0.383 (10.421)
Toplam Enerjiler (a.u.)	-1353.461	-1353.231	1346.410
Dipol moment (Debye)	1.1807	1.1448	1.1601
Homo -1(a.u.)	-0.231	-0.222	-0.311
Homo -2(a.u.)	-0.243	-0.234	-0.318
Lumo+1 (a.u.)	-0.007	0.005	0.150
Lumo +2(a.u.)	-0.005	0.006	0.152

Büyük HOMO-LUMO aralığına sahip elektronik bir sistem daha küçük bir enerji aralığına sahip sistemden daha az reaksiyona girer (Kurtaran ve ark., 2007). Bu çalışmada Çizelge 3.24. den de görüldüğü gibi HOMO-LUMO enerji farkı, B3LYP/6-311G** için, 3.916, B3LYP/6-31G** için 3.922 ve HF/6-31G** için, 10.421 eV' dur. Hesaplanan değerler, HF metoduyla elde edilen değer diğerlerinden farklıdır. Bunun nedeni ise HF metodunun hesaplamaya elektron korelasyonunu dahil etmemesidir. Deneysel olarak elde edilen UV spektrumunda 294, 240 nm de iki pik gözlenmiştir. Bu değerler sırasıyla $n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine denk gelmektedir. Bileşiğin, HOMO-2, HOMO-1, HOMO, LUMO, LUMO+1, LUMO+2 enerjileri Şekil 3.26. da gösterilmiştir. Teorik olarak hesaplanan elektronik pikler B3LYP/6-311G** ve B3LYP/6-31G** metotları için 317, 247 ve 317, 243 nm değerlerindedir ve bu değerler sırasıyla HOMO ve LUMO, HOMO ve LUMO+1 arasındaki geçişlere denk gelmektedir. Şekil 3.26. dan görüldüğü gibi, HOMO ve HOMO-1' in elektron bulutları, tiyazol, hidrazin grubu ve pirol halkası üzerinde delokalize olurken HOMO-2 ise fenil halkası üzerinde delokalize olmuştur ve bu orbitaller π -bağı orbitalidir. LUMO, tiyazol, hidrazin grubu ve pirol halkasında, LUMO+1 ve LUMO+2 ise fenil halkası üzerinde delokalize olmuştur. LUMO orbitalleri ise π^* -anti bağ orbitalleridir.

3.3.5. $C_{23}H_{26}N_4S$ Tek Kristalinin X-ışınları Yapı Analizi, DFT ve HF Hesaplama Sonuçları



Şekil 3.27. a; $C_{23}H_{26}N_4S$ tek kristalinin Ortep gösterimi, **b;** $C_{23}H_{26}N_4S$ tek kristalinin, GaussView gösterimi

$C_{23}H_{26}N_4S$ kristali, monoklinik $C2/c$ uzay grubunda kristallenmiştir. Deneysel veriler Çizelge 3.25. de, kristalin asimetric birimdeki görünümü Şekil 3.27. (a) da Gaussiandeki görünümleri (b ve c) de, seçilen geometrik parametreler Çizelge 3.26. da ve hidrojen bağ geometrileri Çizelge 3.27. de verilmiştir.

Çizelge 3.25. $C_{23}H_{26}N_4S$ tek kristalinin deneysel verileri

Kimyasal Formül	$C_{23}H_{26}N_4S$
Moleküler Ağırlık	390.54
Sıcaklık, T (K)	296
Dalgaboyu ($\text{\AA}$)	0.71073
Kristal Sistem	Monoklinik
Kristal Boyutu (mm^3)	0.540 x 0.407 x 0.090
Uzay Grubu	$C2/c$
Birim Hücre Parametreleri ($\text{\AA}$, °)	
	$a = 23.1133(10)$
	$b = 6.6096(2)$

	$c = 31.2925(16)$
	$\alpha = 90$
	$\beta = 115.063(4)$
	$\gamma = 90$
Hacim, V ($\text{\AA}^3$)	4330.4(3)
Z	8
$T_{\min}$, $T_{\max}$	0.9075, 0.9689
Hesaplanan Yoğunluk (Mg m^{-3})	1.198
θ aralık ($^\circ$)	1.44 – 26.17
Data Aralığı	$h = -28 \rightarrow 28$, $k = -8 \rightarrow 8$, $l = -35 \rightarrow 38$
Toplanan Yansımalar	19953
Bağımsız Yansımalar	4324
Gözlenen Yansımalar ($I > 2\sigma$)	3099
Yerleştirme Çarpanı S	1.003
R indisi ($I > 2\sigma$)	0.035
$wR2$ indisi ($I > 2\sigma$)	0.092

Bütün hidrojeniz atomlar Fark-Fourier haritasından kolayca bulunmuş ve anizotropik olarak arıtılmıştır. C ve N atomlarına bağlı hidrojen atomlarının pozisyonları geometrik olarak hesaplatılmıştır ve izotropik olarak arıtılmıştır. C–H bağ uzunluğu 0.93–0.97 Å ve N–H = 0.86 Å. dur. H atomlarının titreşim parametreleri $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{C, N})$, $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{eq}}(\text{metil atomları için})$ dir.

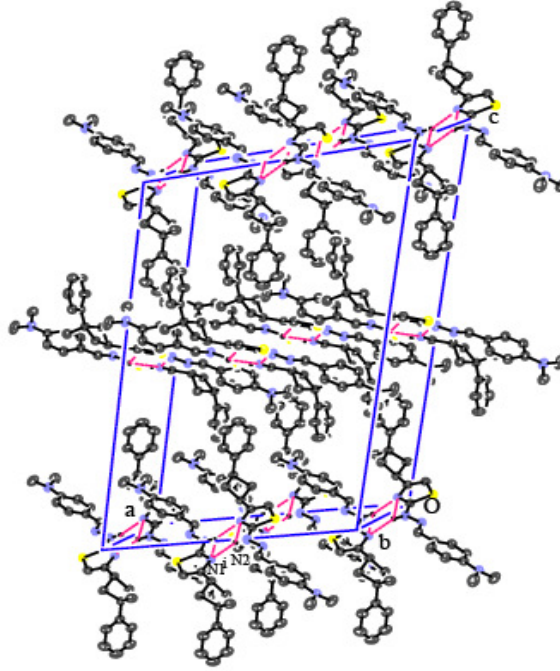
Çizelge 3.26. $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{S}$ tek kristalinin deneysel ve taban durumda optimize edilen bazı geometrik parametreleri

Parametreler	Deneysel	B3LYP 6-311G**	B3LYP 6-31G**	HF 6-31G**
Bağ Uzunlukları (Å)				
S1–C13	1.724 (2)	1.753	1.754	1.746
S1–C14	1.730 (2)	1.758	1.760	1.739
N1–C12	1.399(2)	1.386	1.388	1.386
N1–C14	1.309(2)	1.299	1.303	1.279
N2–C14	1.360(2)	1.369	1.369	1.362
N2–N3	1.385(2)	1.351	1.353	1.355

N3–C15	1.262(2)	1.285	1.289	1.256
N4–C19	1.389(2)	1.381	1.384	1.384
N4–C22	1.449(3)	1.453	1.452	1.447
N4–C23	1.443(3)	1.454	1.453	1.447
Bağ Açıları (°)				
C12–N1–C14	109.22(12)	110.67	110.33	110.70
N1–C14–N2	125.05(13)	122.58	122.61	122.20
C14–N2–N3	114.28(12)	121.30	121.13	119.58
N2–N3–C15	117.34(13)	117.94	117.76	118.18
N3–C15–C16	121.83(14)	122.96	122.73	122.77
C19–N4–C22	118.69(16)	119.81	119.71	118.96
C19–N4–C23	118.79(16)	119.97	119.85	119.09
Torsiyon Açıları (°)				
C9–C12–N1–C14	-179.34(13)	-179.81	-179.85	-179.70
C12–N1–C14–N2	178.54(13)	179.78	179.80	178.01
N1–C14–N2–N3	167.36(14)	179.89	180.00	170.00
C14–N2–N3–C15	169.83(14)	179.62	179.55	170.95
C18–C19–N4–C23	164.70(19)	171.93	172.37	166.97
C20–C19–N4–C22	-170.60(2)	-173.29	-173.54	-168.72

Beş üyeli tiyazol halkası düzlemseldir ve düzlemsellikten sapması 0.0006 Å dur. Fenil halkaları (C1–C6), (C16–C21) ve siklobütan halkasının, tiyazol halkası ile arasındaki dihedral açılar sırasıyla, 83.26(06)°, 41.49(05)°, 49.30(07)° dir. Çizelge 3.26. ve Şekil 3.27. den de görüldüğü gibi, tiyazol halkasındaki bazı bağ uzunlukları çift bağ karakterinde iken C12–N1, S1–C13 ve S1–C14 tek bağ karakterinde olduğu söylenebilir ve sırasıyla bu bağ uzunlukları 1.399(2), 1.724(2), 1.730(2) Å dur. S–C bağ uzunlukları, 1.76 Å ile S–C sp^2 tek bağı için kabul edilen değerden daha kısadır (Allen, 1984). 1.309(2) Å bağ uzunluğuna sahip C14–N1 bağı, C=N çift bağ uzunluk bölgesine düşer ve literatürde (Yüksektepe ve ark., 2006) bulunan değerden daha kısadır. Ayrıca tiyazol halkasındaki 1.344(2) Å değerindeki C12–C13 bağ uzunluğunun da C=C çift bağ karakterinde olduğu görülmektedir. Tiyazol halkası ve fenil halkası (C16–C21), NH–N=CH hidrazin grubuyla birbirine bağlanmıştır, hidrazin grubu tamamen düzlemseldir

ve $N2-N3=C15-C16$ torsiyon açısı $175.88(14)^\circ$ dir. Hidrazin grubundaki, $1.262(2)$ Å değerindeki $C15-N3$ çift bağ mesafesi literatürde bulunan diğer değerlerden $1.2810(19)$ Å (Liu ve ark., 2005) ve $1.272(2)$ Å (Ma ve ark., 2008) daha kısadır. Yan gruplar arasındaki sterik etkileşmeden dolayı siklobütan halkası düzlemsellikten sapmıştır. Siklobütan halkasının bükülmesi için literatür değerleri $29.03(13)^\circ$ (Yüksektepe ve ark., 2004) ve $26.8(2)^\circ$ (Yüksektepe ve ark., 2005) şeklinde iken bizim yapımızda $C8/C7/C10$ düzlemi ile $C8/C9/C10$ düzlemi arasındaki dihedral açı $25.74(15)^\circ$ dir.



Şekil 3.28. $C_{23}H_{26}N_4S$ tek kristalinin N–H...N hidrojen bağı ile istiflenmesi

Çizelge 3.27. $C_{23}H_{26}N_4S$ tek kristalinin hidrojen bağı

Hidrojen Bağı (Å,°)	D–H	H...A	D...A	D–H...A
$N2-H2A...N1^1$	0.86	2.29	3.037(2)	145
Simetri kodu: 1-x, 2-y, -z				

Şekil 3.28. ve Çizelge 3.27. den de görüldüğü gibi kristal paketlenmede kafa kafaya N–H...N hidrojen bağı etkilidir. (x, y, z) konumundaki $N2$ atomu (1-x, 2-y, -z) konumundaki $N1$ atomuna verici olarak davranır ve bu bağ $(1/2, 1, 0)$ da merkezlenmiş $R_2^2(8)$ halkasını oluşturur. Bu $R_2^2(8)$ halkaları kendilerini $[n/2, m/2, k]$ ve $[n/2, m/2, 1/2+k]$ (n, m ve k sıfır veya tamsayı) konumlarında tekrarlar. Kristal paketlenmede, hidrojen bağının yanı sıra π -ring ve π - π etkileşimleri de etkilidir.

(C₂₃H₂₆N₄S) kristalinin taban durumunda moleküler yapısı, B3LYP ve HF metotlarıyla 6-311G(d, p)(yada 6-311G**) ve 6-31G**, baz setlerini kullanarak optimize edilmiş, bağ uzunlukları, bağ açıları, titreşim frekansları, Mulliken yük dağılımları ve Homo, Lumo enerjileri hesaplanmıştır. Bu çalışmada, kristalin geometrik optimizasyonu yapılmış, seçilen geometrik parametreleri deneysel ve teorik olarak karşılaştırılmıştır (Çizelge 3.26.). Hesaplanan geometrik parametrelerden bağ uzunlukları deneysel değerlerden biraz daha fazladır. Bunun sebebi ise, teorik hesaplamaların gaz fazında deneysel sonuçların katı fazda izole olmuş moleküllere ait olmasındandır. B3LYP metodu ile hesaplanan bağ açılarının HF sonuçlarıyla uyumlu olduğu gözlenmiş fakat HF metoduyla hesaplanan bağ uzunluklarının B3LYP den elde edilen değerlerden daha kısa olduğu gözlenmiştir. Örneğin, tiyazol ve hidrazin gruplarındaki N–C optimize bağ uzunlukları, HF için 1.256-1.386 Å ve B3LYP metodu için 1.285-1.386 Å aralıklarına düşer ve her iki yöntemle elde edilen sonuçlar deneysel bağ uzunluklarıyla uyumludur [1.262(2)-1.399(2) Å]. Hidrazin grubunun N2–N3–C15 bağ açısı ise deneysel olarak, 117.34(13), B3LYP/6–311G** için, 117.94, B3LYP/6–31G** için 117.76 ve HF/6–31G** için 118.18° olarak bulunmuştur. Çizelge 3.26. dan da görüldüğü gibi teorik sonuçlar hem kendi aralarında hem de deneysel sonuçlarla uyum içindedir.

Hesaplanan ve gözlenen titreşim frekansları Çizelge 3.28. de karşılaştırılmıştır.

Çizelge 3.28. C₂₃H₂₆N₄S tek kristalinin gözlenen ve hesaplanan titreşim frekansları

Titreşimler	Deneysel	B3LYP 6–311G**	B3LYP 6–31G**	HF 6–31G**
$\nu(\text{NH})$	3162	3502	3520	3822
$\nu(\text{CH})$ tiyazol	3114	3256	3278	3443
$\nu_s(\text{CH})$ fenil	3076	3211-3186	3203-3191	3356
$\nu_{as}(\text{CH})$ fenil	-	3189-3174	3185-3175	3348
$\nu_{as}(\text{CH}_3)$	3070	3130	3150/3063	3300/3240
$\nu_{as}(\text{CH}_3)$ siklobütan	3020	3084	3111-3108	3250-3247
$\nu_{as}(\text{CH}_2)$	2952	3107-3099	3126-3118	3272-3264
$\nu_s(\text{CH}_2)$	2924	3044	3062	3214-3208
$\nu_s(\text{CH}_3)$	2888	3043/2982	3003	3158-3149
$\nu(\text{CH})$ siklobütan	2874	3039	3052	3214

$\nu(\text{CH})$ schiff bazı	2854	3020	3037	3232
$\nu_s(\text{CH}_3)$ siklobütan	2800	3018	3035	3178
$\nu(\text{C}=\text{N}) + \nu(\text{CC})$ fenil	1606	1668-1651	1683-1667	1919
$\nu(\text{CC})$ fenil	-	1645/1585	1660	1812-1809
$\delta(\text{NH}) + \nu(\text{C}=\text{N})$	1572	1618/1470	1631/1483	1774/1537
$\nu(\text{C}=\text{C})$ tiyazol	1523	1568	1582	1763
$\rho_t(\text{CH}) + \nu(\text{CN})$	1492	1559	1571	1697
$\rho_t(\text{CH}_3)$	1442	1532	1544	1666
$\rho_s(\text{CH}_2) + \rho_t(\text{CH}_3)$ siklobütan	1433	1503	1515	1639
$\rho_s(\text{CH}_3)$	1364	1493	1506-1503	1629
$t(\text{CH}_3)$	1349	1484	1493	1625
$\rho_s(\text{CH}_2)$	1302	1475	1485	1610
$\rho_s(\text{CH})$	1274	1470/1208	1483/1216	1575
$\rho_t(\text{CH})$	1225	1395	1402	1537
$\nu(\text{CN})$	1184	1383	1393	1491
$\rho_t(\text{CH}) + \rho_t(\text{NH})$	1167	1379	1384	1515
$\rho_t(\text{CH})$ fenil	1126	1345	1374	1476
$\delta(\text{NCN}) + \nu(\text{CSC})$	1095	1309	1321	1451
$\nu(\text{CN})$	1059	1290	1298	1413
$\nu(\text{NN})$	1024	1169	1177	1296
$t(\text{CH}_2)$	1006	1154	1160	1211
$t(\text{CH}_3)$	943	1139	1143	1204
$\gamma(\text{CH})$	817	978	994	1106

ν ; gerilme(stretching), ν_s ; simetrik gerilme, ν_{as} ; asimetrik gerilme, ρ_t ; sallanma(rocking), ρ_s ; makaslama(scissoring), δ ; açılı bükülme titreşimi(bending), γ ; düzlem dışı açılı bükülme titreşimi(out of plane bending), t ; kıvrılma(twisting)

Heteroaromatik yapıların karakteristik $\nu(\text{CH})$ gerilme titreşimleri 3000-3100 cm^{-1} frekans aralığına düşer (Arslan ve Algül, 2007; Siddiqui ve ark., 2009). Bu çalışmada, deneysel olarak, bileşiğin $\nu(\text{CH})$ gerilme titreşimleri 3114, 3076, 2874 and 2854 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir. Bunun yanı sıra sallanma, açılı bükülme, makaslama, düzlem dışı açılı bükülme ve kıvrılma titreşimleri gözlenmiş ve genel olarak HF ve B3LYP metotlarıyla bulunan sonuçlar deneysel değerlerle uyum içindedir. Çizelge 3.28.

den de görüldüğü gibi genel olarak bileşiğin deneysel titreşim bandları hesaplanan değerlerden düşüktür fakat deneysel ve teorik olarak $\nu(\text{NH})$ gerilme titreşimi 3162 cm^{-1} aralığında gözlenirken $\delta(\text{NH})$ sallanma titreşimleri 1572 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir. Bunun sebebi ise moleküller arası $\text{N-H}\dots\text{N}$ hidrojen bağıdır. Bu bağı etkisiyle, deneysel olarak $\delta(\text{NH})$ sallanma titreşimi artarken $\nu(\text{NH})$ gerilme titreşimi düşmektedir (Gündüz, 1999). Bu titreşimlerin yanı sıra, Çizelge 3.28. den de görüldüğü gibi, CH_3 ve CH_2 gruplarının simetrik ve asimetrik gerilmeleri ve makaslama titreşimleri, C-N , C=N , C-C , C-S-C ve N=C-N bükülme titreşimleri gibi birçok titreşim türleri, B3LYP/6-311G**, B3LYP/6-31G** ve HF/6-31G** metotlarıyla hesaplanmış ve deneysel sonuçlarla karşılaştırılmıştır.

Çizelge 3.29. $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{S}$ tek kristali için DFT ve HF metotlarının Mulliken yük dağılımları

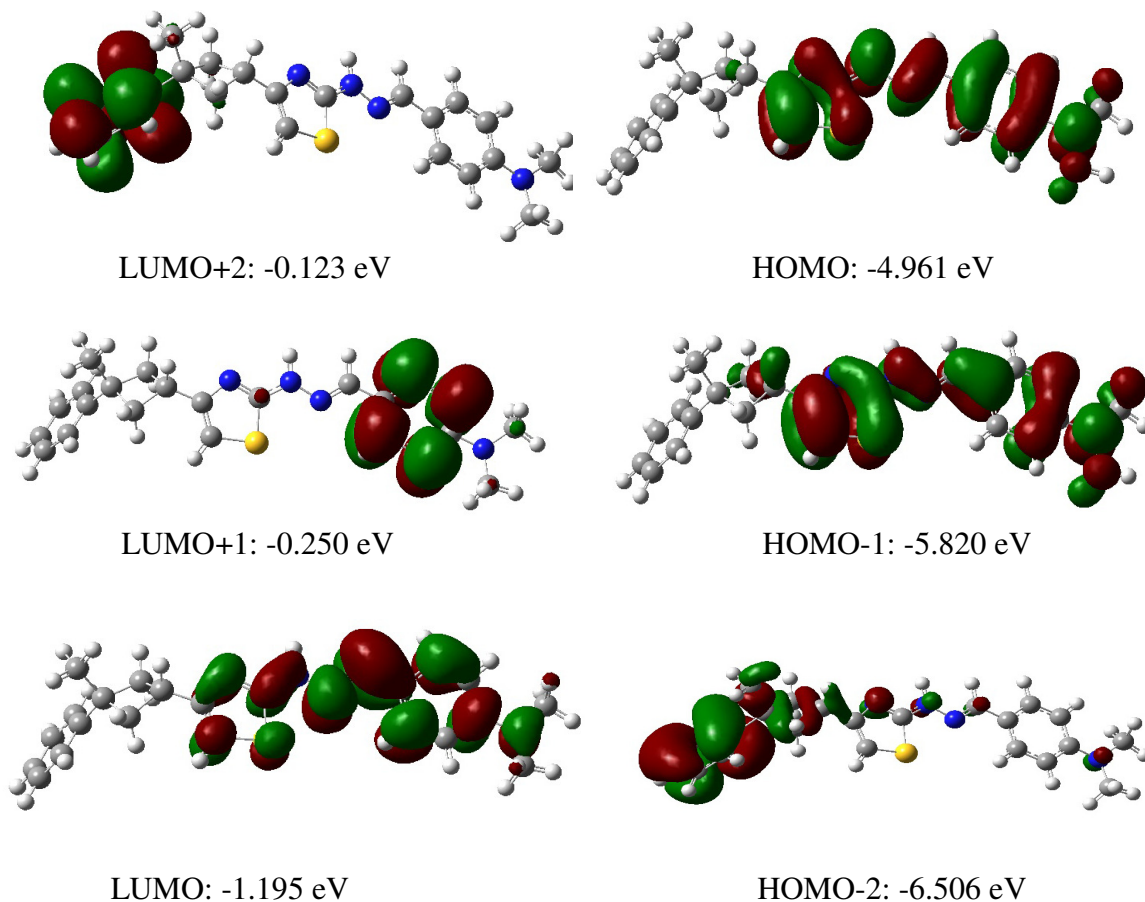
Atomlar	B3LYP/6-311G**	B3LYP/6-31G**	HF/6-31G**
C1	-0.04	0.11	0.01
C2	-0.06	-0.12	-0.15
H2	0.09	0.08	0.15
C3	-0.09	-0.09	-0.14
H3	0.09	0.08	0.15
C4	-0.09	-0.09	-0.16
H4	0.09	0.08	0.14
C5	-0.09	-0.09	-0.14
H5	0.08	0.08	0.14
C6	-0.06	-0.12	-0.15
H6	0.08	0.08	0.14
C7	-0.28	-0.03	-0.11
C8	-0.08	-0.16	-0.18
H8A	0.11	0.10	0.13
H8B	0.11	0.09	0.12
C9	-0.19	-0.13	-0.15
H9	0.12	0.11	0.14
C10	-0.11	-0.18	-0.20

H10A	0.11	0.09	0.12
H10B	0.11	0.10	0.13
C11	-0.19	-0.30	-0.29
H11A	0.10	0.10	0.11
H11B	0.10	0.10	0.11
H11C	0.11	0.10	0.12
C12	0.15	0.31	0.29
C13	-0.34	-0.36	-0.45
H13	0.12	0.12	0.17
C14	0.23	0.34	0.43
N1	-0.36	-0.52	-0.61
S1	0.22	0.22	0.28
N2	-0.19	-0.27	-0.31
H2A	0.22	0.26	0.31
N3	-0.30	-0.39	-0.52
C15	0.14	0.09	0.18
H15	0.06	0.07	0.12
C16	-0.16	0.10	-0.10
C17	-0.08	-0.15	-0.13
H17	0.07	0.08	0.15
C18	-0.14	-0.14	-0.22
H18	0.10	0.08	0.15
C19	0.27	0.35	0.39
C20	-0.13	-0.13	-0.21
H20	0.10	0.08	0.15
C21	-0.04	-0.13	-0.11
H21	0.11	0.11	0.19
N4	-0.47	-0.51	-0.71
C22	-0.16	-0.17	-0.12
H22A	0.11	0.11	0.12
H22B	0.12	0.12	0.11
H22C	0.12	0.12	0.13
C23	-0.16	-0.17	-0.13

H23A	0.11	0.11	0.12
H23B	0.12	0.12	0.13
H23C	0.12	0.12	0.12

Atomların Mulliken yük dağılımları Çizelge 3.29. da listelenmiştir. Çizelgeden de görüldüğü gibi N2 atomunun negatif yükü -0.19 olarak hesaplanmıştır ve bu değer, diğer azot atomlarının negatif yüklerinden biraz farklıdır. N2 atomu moleküller arası hidrojen bağında verici olarak davranmaktadır ve ayrıca N2 atomuna bağlı H2A hidrojen atomunun pozitif yükü 0.22 olarak bulunmuştur ve bu değer, diğer hidrojen atomlarının yüklerinden daha fazladır. N1 atomunun negatif yükü ise -0.36 olarak hesaplanmıştır ve moleküller arası hidrojen bağında alıcı olarak davranmaktadır.

Teorik hesaplamalarda, bu bileşik için 104 işgal edilmiş moleküler orbital olduğu gözlenmiştir. En yüksek işgal edilmiş moleküler orbital HOMO ve en düşük işgal edilmemiş moleküler orbital LUMO olmak üzere, bu molekül için toplam enerji ve HOMO-LUMO enerji aralığı teorik olarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.29. $C_{23}H_{26}N_4S$ tek kristalinin HOMO ve LUMO görünümüleri

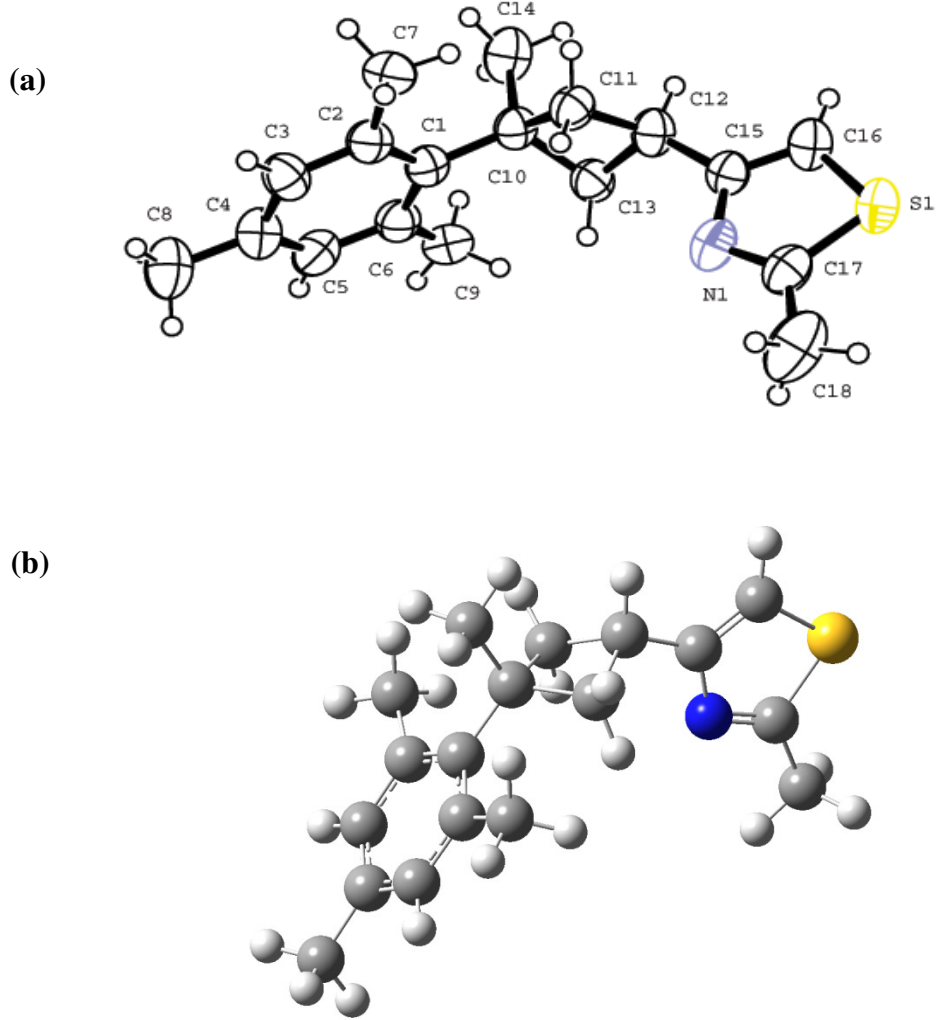
Büyük HOMO-LUMO aralığına sahip elektronik bir sistem daha küçük bir enerji aralığına sahip sistemden daha az reaksiyona girer (Kurtaran ve ark., 2007). Bu çalışmada Çizelge 3.30. da görüldüğü gibi HOMO-LUMO enerji farkı, B3LYP/6-311G** için, 3.765, B3LYP/6-31G** için 3.783 ve HF/6-31G** için, 10.070 eV' dur. Hesaplanan değerler, HF metoduyla elde edilen değer diğerlerinden farklıdır. Bunun nedeni ise HF metodunun hesaplamaya elektron korelasyonunu dahil etmemesidir.

Çizelge 3.30. C₂₃H₂₆N₄S tek kristali için DFT ve HF metodlarının HOMO, LUMO enerjileri

Energiler	B3LYP/6-311G**	B3LYP/6-31G**	HF/6-31G**
Homo (a.u.)	-0.182	-0.174	-0.263
Lumo (a.u.)	-0.044	-0.035	0.107
Δ (a. u.) (eV)	0.138 (3.765)	0.139 (3.783)	0.370 (10.070)
Toplam Enerjiler (a.u.)	-1509.540	-1509.281	1501.384
Dipol moment (Debye)	5.0765	4.8880	4.5051
Homo -1(a.u.)	-0.214	-0.206	-0.299
Homo -2(a.u.)	-0.239	-0.230	-0.314
Lumo+1 (a.u.)	-0.009	0.003	0.144
Lumo +2(a.u.)	-0.004	0.007	0.152

Deneysel olarak elde edilen UV spektrumunda 349, 239 nm de iki pik gözlenmiştir. Bu değerler sırasıyla $n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine denk gelmektedir. Bileşiğin, HOMO-2, HOMO-1, HOMO, LUMO, LUMO+1, LUMO+2 enerjileri Şekil 3.29. da gösterilmiştir. Teorik olarak hesaplanan elektronik pikler B3LYP/6-311G** ve B3LYP/6-31G** metotları için 330, 243 ve 329, 234 nm değerlerindedir ve bu değerler sırasıyla HOMO ve LUMO, HOMO-2 ve LUMO arasındaki geçişlere denk gelmektedir. Şekil 3.29. dan görüldüğü gibi, HOMO ve HOMO-1' in elektron bulutları, tiyazol, hidrazin grubu ve azot atomu üzerinde delokalize olmuştur. HOMO-2 ise fenil halkası üzerinde delokalize olmuştur ve bu orbitaller π -bağı orbitalidir. LUMO, tiyazol, hidrazin grubu ve azot atomu, LUMO+1 ve LUMO+2 ise farklı fenil halkaları üzerinde delokalize olmuştur. LUMO orbitalleri ise π^* -anti bağ orbitalleridir.

3.3.6. $C_{18}H_{23}NS$ Tek Kristalinin X-ışınları Yapı Analizi, DFT ve HF Hesaplama Sonuçları



Şekil 3.30. a; $C_{18}H_{23}NS$ tek kristalinin Ortep gösterimi, **b;** $C_{18}H_{23}NS$ tek kristalinin, GaussView gösterimi

$C_{18}H_{23}NS$ kristali, monoklinik $P2_1/c$ uzay grubunda kristallenmiştir. Deneysel veriler Çizelge 3.31. de, kristalin asimetric birimdeki görünümü Şekil 3.30. (a) da Gaussiandeki görünümleri (b ve c) de, seçilen geometrik parametreler Çizelge 3.32. de ve hidrojen bağ geometrileri Çizelge 3.33. de verilmiştir.

Çizelge 3.31. C₁₈H₂₃NS tek kristalinin deneysel verileri

Kimyasal Formül	C ₁₈ H ₂₃ N S
Moleküler Ağırlık	285.5
Sıcaklık, T (K)	296
Dalgaboyu (Å)	0.71073
Kristal Sistem	Monoklinik
Kristal Boyutu (mm ³)	0.640 x 0.540 x 0.470
Uzay Grubu	P2 ₁ /c
Birim Hücre Parametreleri (Å, °)	
	a = 11.1064(4)
	b = 8.0100(2)
	c = 21.0825(8)
	α = 90
	β = 119.015(3)
	γ = 90
Hacim, V (Å ³)	1640.15(31)
Z	4
T _{min} , T _{maks}	0.9057, 0.9467
Hesaplanan Yoğunluk (Mg m ⁻³)	1.16
θ aralık (°)	2.1 – 25.0
Data Aralığı	h= -13→13, k= -9→9, l= -24→24
Toplanan Yansımalar	20366
Bağımsız Yansımalar	2890
Gözlenen Yansımalar (I>2σ)	2481
Yerletirme Çarpanı S	1.066
R indisi (I>2σ)	0.039
wR2 indisi (I>2σ)	0.105

Bütün hidrojeniz atomlar Fark-Fourier haritasından kolayca bulunmuş ve anizotropik olarak arıtılmıştır. C atomlarına bağlı hidrojen atomlarının pozisyonları geometrik olarak hesaplatılmıştır ve izotropik olarak arıtılmıştır. C–H bağ uzunluğu

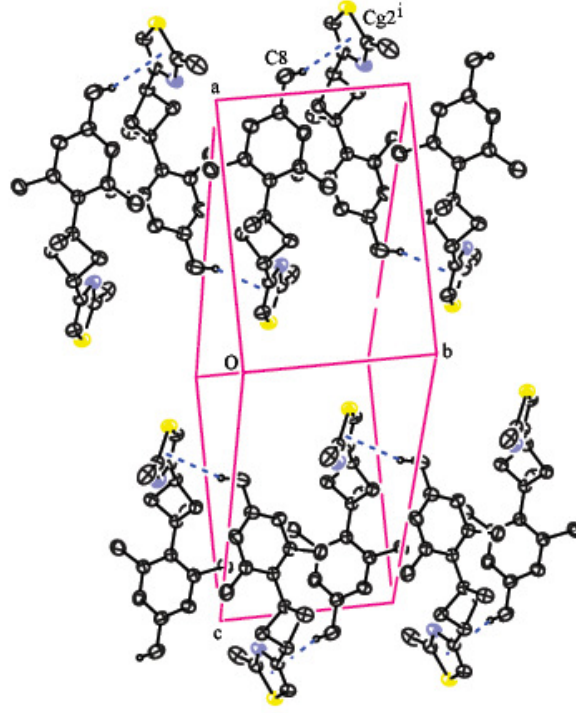
0.93–0.97 Å dur. H atomlarının titreşim parametreleri $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{C}, \text{N})$, $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{eq}}(\text{metil atomları için})$ dir.

Çizelge 3.32. $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{NS}$ tek kristalinin deneysel ve taban durumda optimize edilen bazı geometrik parametreleri

Parametreler	Deneysel	B3LYP 6-311G**	B3LYP 6-31G**	HF 6-31G**
Bağ Uzunlukları (Å)				
S1–C16	1.706 (2)	1.736	1.737	1.732
S1–C17	1.719 (2)	1.763	1.766	1.741
N1–C15	1.380(2)	1.383	1.386	1.385
N1–C17	1.300(2)	1.296	1.300	1.275
C15–C16	1.341(2)	1.364	1.367	1.342
Bağ Açıları (°)				
C15–N1–C17	111.02(15)	112.57	112.27	112.19
N1–C15–C16	114.72(16)	114.54	114.69	114.68
N1–C17–C18	124.27(18)	124.49	124.40	123.84
S1–C17–C18	121.49(15)	121.88	121.81	121.94
Torsiyon Açıları (°)				
C15–N1–C17–C18	177.6(2)	179.93	179.94	180.00
C16–S1–C17–C18	-178.0(2)	-179.93	-179.94	-180.00
C12–C15–N1–C17	-175.4 (2)	-179.99	-180.00	-180.00
C12–C15–C16–S1	175.1(2)	179.99	179.99	180.00

Beş üyeli tiyazol halkası düzlemseldir ve düzlemsellikten sapması 0.0030 Å dur. Fenil halkası (C1–C6) ve siklobütan halkasının, tiyazol halkası ile arasındaki dihedral açılar sırasıyla, 85.77(06)°, 89.08(08)° dir. Çizelge 3.32. ve Şekil 3.30. dan da görüldüğü gibi, tiyazol halkasındaki bazı bağ uzunlukları çift bağ karakterinde iken C15–N1, S1–C16 ve S1–C17 tek bağ karakterinde olduğu söylenebilir ve sırasıyla bu bağ uzunlukları 1.380(2), 1.706(2), 1.719(2) Å dur. S–C bağ uzunlukları, 1.76 Å ile S–C sp^2 tek bağı için kabul edilen değerden daha kısadır (Allen, 1974). 1.300(2) Å bağ uzunluğuna sahip C17–N1 bağı, C=N çift bağ uzunluk bölgesine düşer ve literatürde (Yüksektepe ve ark., 2006) bulunan değerden daha kısadır. Ayrıca tiyazol halkasındaki

1.341(2) Å değerindeki C12–C13 bağ uzunluğunun da C=C çift bağ karakterinde olduğu görülmektedir. Yan gruplar arasındaki sterik etkileşmeden dolayı siklobütan halkası düzlemsellikten sapmıştır. Siklobütan halkasının bükülmesi için literatür değerleri 29.03(13)° (Yüksektepe ve ark., 2004) ve 26.8(2)° (Yüksektepe ve ark., 2005) şeklinde iken bu yapıdaki C13/C10/C11 düzlemi ile C13/C12/C11 düzlemi arasındaki dihedral açı 30.04(25)° dir.



Şekil 3.31. $C_{18}H_{23}NS$ tek kristalinin C–H... π etkileşmesi

Çizelge 3.33. $C_{18}H_{23}NS$ tek kristalinin C–H... π etkileşmesi

Hidrojen Bağı(Å,°)	D–H	H...Cg	D...Cg	D–H...Cg
C8–H8B...Cg(2) ⁱ	0.96	2.65	3.542(3)	155

Simetri kodu: 2-x, 1/2+y, 1/2-z

Şekil 3.31. ve Çizelge 3.33. den de görüldüğü gibi kristal paketlenmede klasik hidrojen bağı yoktur fakat C–H... π hidrojen bağı etkilidir. (x, y, z) konumundaki C8 atomu, (2-x, 1/2+y, 1/2-z) konumundaki molekülün Cg2 (tiyazol) halkası ile π -ring etkileşmesi yapmaktadır. Moleküller, bu etkileşme ile birbirine bağlanarak b eksenini boyunca zincir oluşturmaktadırlar. Kristal paketlenmede, π -ring etkileşmesinin yanısıra π - π etkileşmeleri de etkilidir.

(C₁₈H₂₃NS) kristalinin taban durumunda moleküler yapısı, B3LYP ve HF metotlarıyla 6-311G(d, p)(yada 6-311G**) ve 6-31G**, baz setlerini kullanarak optimize edilmiş, bağ uzunlukları, bağ açıları, titreşim frekansları, Mulliken yük dağılımları ve Homo, Lumo enerjileri hesaplanmıştır. Bu çalışmada, kristalin geometrik optimizasyonu yapılmış, seçilen geometrik parametreleri deneysel ve teorik olarak karşılaştırılmıştır (Çizelge 3.32.). Hesaplanan geometrik parametrelerden bağ uzunlukları deneysel değerlerden biraz daha fazladır. Bunun sebebi ise, teorik hesaplamaların gaz fazında deneysel sonuçların katı fazda izole olmuş moleküllere ait olmasındandır. B3LYP metodu ile hesaplanan bağ açılarının HF sonuçlarıyla uyumlu olduğu gözlenmiş fakat HF metoduyla hesaplanan bağ uzunluklarının B3LYP den elde edilen değerlerden daha kısa olduğu gözlenmiştir. Örneğin, tiyazol grubundaki N–C optimize bağ uzunlukları, HF için 1.275-1.385 Å ve B3LYP metodu için 1.296-1.383 Å aralıklarına düşer ve her iki yöntemle elde edilen sonuçlar deneysel bağ uzunluklarıyla uyumludur [1.300(2)-1.380(2) Å]. Çizelge 3.32. den de görüldüğü gibi teorik sonuçlar hem kendi aralarında hem de deneysel sonuçlarla uyum içindedir.

Hesaplanan ve gözlenen titreşim frekansları Çizelge 3.34. de karşılaştırılmıştır.

Çizelge 3.34. C₁₈H₂₃NS tek kristalinin gözlenen ve hesaplanan titreşim frekansları

Titreşimler	Deneysel	B3LYP 6-311G**	B3LYP 6-31G**	HF 6-31G**
$\nu(\text{CH})$ tiyazol	3226	3246	3267	3432
$\nu_s(\text{CH})$ fenil	3134	3145	3162	3330
$\nu_{as}(\text{CH})$ fenil	3127	3143	3160	3328
$\nu_{as}(\text{CH}_3)$ tiyazol	3104	3132	3155	3305
$\nu_{as}(\text{CH}_2)$	3074	3123	3141	3298
$\nu_{as}(\text{CH}_3)$ fenil	3064	3091/3071	3129/3034	3261/3237
$\nu_{as}(\text{CH}_3)$ siklobütan	3027	3082	3113	3250
$\nu(\text{CH})$ siklobütan	3005	3064	3078	3233
$\nu_s(\text{CH}_2)$	2970	3052	3068	3223
$\nu_s(\text{CH}_3)$ fenil	2960	3037/3018	3052	3203/3179
$\nu_s(\text{CH}_3)$ tiyazol	2933	3034	3050	3197
$\nu_s(\text{CH}_3)$ siklobütan	2862	3020	3037	3185
$\nu(\text{CC})$ fenil	1609	1649	1664	1815

$\nu(\text{C=N})+\nu(\text{C=C})$ tiyazol	1526	1578	1591	1780/1719
$\rho_s(\text{CH}_3)$ fenil	1482	1521	1531	1656
$\rho_s(\text{CH}_3)$ siklobütan	1459	1507	1517	1624
$\rho_s(\text{CH}_2)$	1444	1492	1502	1622
$\rho_s(\text{CH}_3)$ tiyazol	1430	1487	1489	1605
$w(\text{CH}_3)$	1376	1408	1420	1546
$\delta(\text{CH})$ siklobütan+ $\delta(\text{CH})$ tiyazol	1365	1374	1379	1510
$\nu(\text{CN})$	1309	1334	1344	1468
$\theta(\text{Halka}) + w(\text{CH}_2)$	1289	1300	1306	1441/1407
$\rho_t(\text{CH})$ fenil	1208	1218	1286	1308
$\nu(\text{CC})+\delta(\text{CH})$ siklobütan+thiyazol	1182	1192	1199	1254
$\rho_t(\text{CH}_3)$	1073	1089	1092	1180
$t(\text{CH}_2)$	1030	1073	1077	1179
$\delta(\text{CNC})$	977	991	994	1080
$t(\text{CH})$ fenil	856	893	896	1000
$w(\text{CH})$ fenil	780	869	874	967
$\nu(\text{CS})$	742	851	857	845
$\gamma(\text{CH})$ tiyazol	670	713	752	865
$\delta(\text{CSC})$	583	586	587	632

ν ; gerilme(stretching), ν_s ; simetrik gerilme, ν_{as} ; asimetrik gerilme, ρ_t ; sallanma(rocking), ρ_s ; makaslama(scissoring), δ ; aç bükölme titreşimi(bending), γ ; düzlem dışı aç bükölme titreşimi(out of plane bending), w ; dalgalanma(wagging), t ; kıvrılma(twisting), θ ; nefes alma(breath)

Heteroaromatik yapıların karakteristik $\nu(\text{CH})$ gerilme titreşimleri 3000-3100 cm^{-1} frekans aralığına düşer (Arslan ve Algül, 2007; Siddiqui ve ark., 2009). Bu çalışmada, deneysel olarak, bileşiğin $\nu(\text{CH})$ gerilme titreşimleri 3226, 3134, 3127 and 3005 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir. Bunun yanısıra sallanma, aç bükölme, makaslama, düzlem dışı aç bükölme ve kıvrılma titreşimleri gözlenmiş ve genel olarak HF ve B3LYP metotlarıyla bulunan sonuçlar deneysel değerlerle uyum içindedir. Çizelge 3.34. den de görüldüğü gibi genel olarak bileşiğin deneysel titreşim bandları hesaplanan değerlerden düşüktür. Bunun sebebi ise deneysel sonuçlarının katı fazla izole moleküllerden elde edilmesi teorik hesaplama sonuçlarının ise gaz fazındaki

moleküllerden elde edilmesindendir. Bu titreşimlerin yanı sıra, Çizelge 3.34. den de görüldüğü gibi, CH₃ ve CH₂ gruplarının simetrik ve asimetrik gerilmeleri ve makaslama titreşimleri, C–N, C=N, C–C ve C–S–C bükülme titreşimleri gibi birçok titreşim türleri, B3LYP/6-311G**, B3LYP/6-31G** ve HF/6-31G** metotlarıyla hesaplanmış ve deneysel sonuçlarla karşılaştırılmıştır.

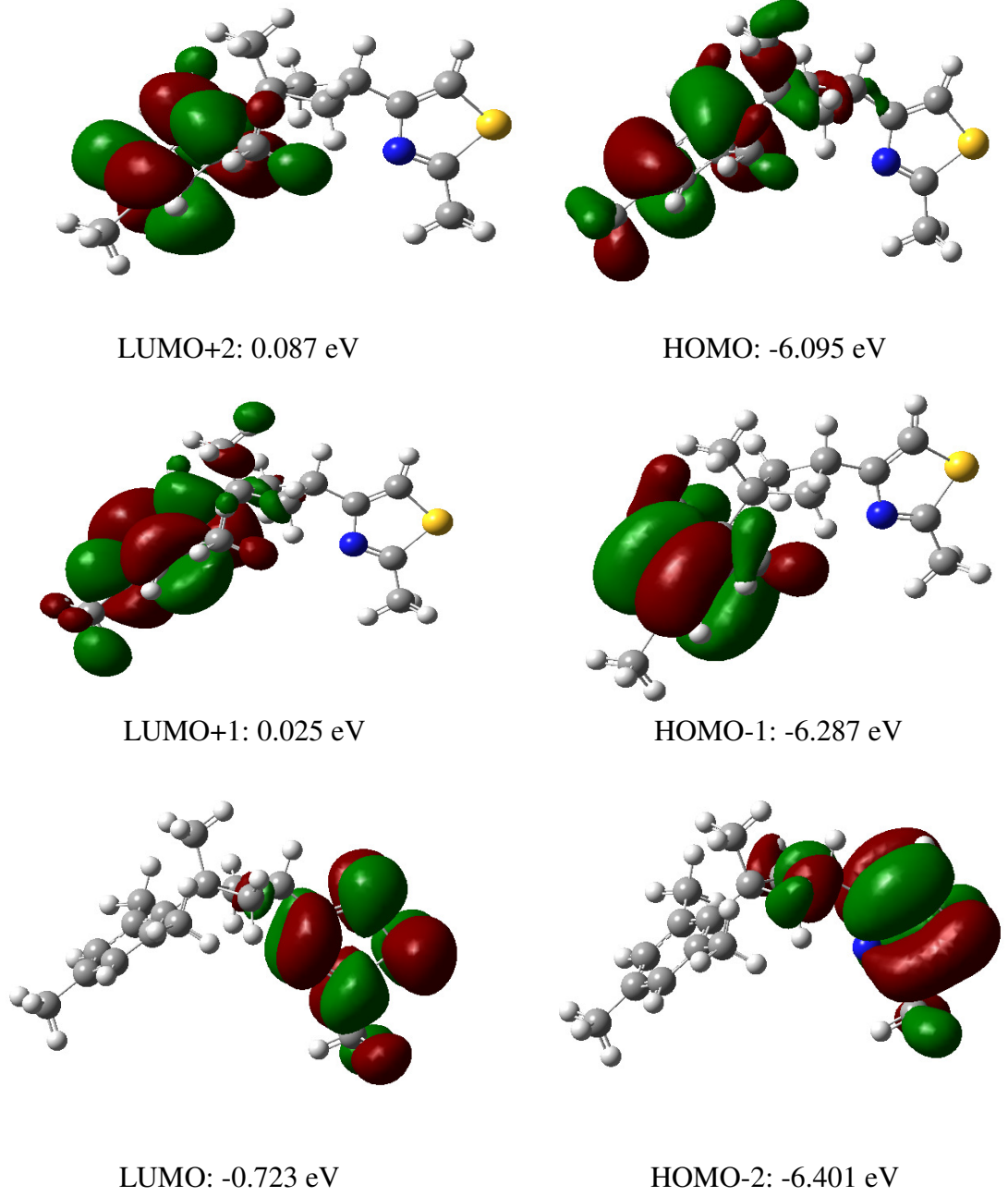
Çizelge 3.35. C₁₈H₂₃NS tek kristali için DFT ve HF metotlarının Mulliken yük dağılımları

Atomlar	B3LYP/6–311G**	B3LYP/6–31G**	HF/6–31G**
C1	0.03	0.04	-0.03
C2	-0.08	0.09	0.01
C3	-0.05	-0.17	-0.18
H3	0.07	0.06	0.13
C4	-0.10	0.14	0.01
C5	-0.05	-0.17	-0.18
H5	0.07	0.06	0.13
C6	-0.08	0.09	0.01
C7	-0.26	-0.37	0.01
H7A	0.11	0.11	0.12
H7B	0.12	0.12	0.13
H7C	0.11	0.10	0.12
C8	-0.26	-0.38	-0.34
H8A	0.12	0.11	0.12
H8B	0.11	0.12	0.13
H8C	0.11	0.11	0.12
C9	-0.26	-0.37	-0.34
H9A	0.11	0.10	0.12
H9B	0.12	0.12	0.13
H9C	0.11	0.11	0.12
C10	-0.35	-0.05	-0.12
C11	-0.09	-0.17	-0.18
H11A	0.11	0.09	0.11

H11B	0.13	0.12	0.15
C12	-0.23	-0.15	-0.19
H12	0.11	0.08	0.13
C13	-0.09	-0.17	-0.18
H13A	0.13	0.12	0.15
H13B	0.11	0.09	0.11
C14	-0.18	-0.31	-0.29
H14A	0.09	0.09	0.10
H14B	0.10	0.11	0.11
H14C	0.10	0.11	0.11
C15	0.17	0.31	0.29
C16	-0.30	-0.34	-0.41
H16	0.13	0.12	0.18
S1	0.22	0.21	0.25
C17	-0.06	0.09	0.09
N1	-0.31	-0.45	-0.52
C18	-0.26	-0.37	-0.37
H18A	0.13	0.13	0.14
H18B	0.14	0.15	0.17
H18C	0.13	0.13	0.14

Çizelge 3.35. den de görülebileceği gibi tiyazol halkasındaki atomların toplam yükleri -0.28 dir. H8A atomunun yükü ise 0.12 dir. C8 atomunun kısmi pozitif yüklü H8A atomu, tiyazol halkasının merkezi ile C–H... π etkileşimi yapmaktadır.

Teorik hesaplamalarda, bu bileşik için 77 işgal edilmiş moleküler orbital olduğu gözlenmiştir. En yüksek işgal edilmiş moleküler orbital HOMO ve en düşük işgal edilmemiş moleküler orbital LUMO olmak üzere, bu molekül için toplam enerji ve HOMO-LUMO enerji aralığı teorik olarak hesaplanmıştır. Büyük HOMO-LUMO aralığına sahip elektronik bir sistem daha küçük bir enerji aralığına sahip sistemden daha az reaksiyona girer (Kurtaran ve ark., 2007).



Şekil 3.32. $C_{18}H_{23}NS$ tek kristalinin HOMO ve LUMO görünüşleri

Bu çalışmada Çizelge 3.36. da görüldüğü gibi HOMO-LUMO enerji farkı, B3LYP/6-311G** için, 5.372, B3LYP/6-31G** için 5.390 ve HF/6-31G** için, 11.725 eV' dur. Hesaplanan değerler, HF metoduyla elde edilen değer diğerlerinden farklıdır. Bunun nedeni ise HF metodunun hesaplamaya elektron korelasyonunu dahil etmemesidir.

Çizelge 3.36. C₁₈H₂₃NS tek kristali için DFT ve HF metotlarının HOMO, LUMO enerjileri

Energiler	B3LYP/6-311G**	B3LYP/6-31G**	HF/6-31G**
Homo (a.u.)	-0.224	-0.216	-0.298
Lumo (a.u.)	-0.027	-0.018	0.133
Δ (a. u.) (eV)	0.197 (5.372)	0.198 (5.390)	0.431 (11.725)
Toplam Enerjiler (a.u.)	-1152.908	-1152.731	-1146.994
Dipol Moment (Debye)	0.9472	0.8258	0.7785
Homo -1(a.u.)	-0.231	-0.223	-0.306
Homo -2(a.u.)	-0.235	-0.227	-0.321
Lumo+1 (a.u.)	0.001	0.011	0.155
Lumo +2(a.u.)	0.003	0.015	0.158

Deneyisel olarak elde edilen UV spektrumunda 239, 226 nm de iki pik gözlenmiştir. Bu değerler sırasıyla $n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine denk gelmektedir. Bileşiğin, HOMO-2, HOMO-1, HOMO, LUMO, LUMO+1, LUMO+2 enerjileri Şekil 3.32. de gösterilmiştir. Teorik olarak hesaplanan elektronik pikler B3LYP/6-311G** ve B3LYP/6-31G** metotları için 232, 224 ve 231, 223 nm değerlerindedir ve bu değerler sırasıyla HOMO ve LUMO, HOMO-1 ve LUMO arasındaki geçişlere denk gelmektedir. Şekil 3.29. dan görüldüğü gibi, HOMO ve HOMO-1' in elektron bulutları, fenil ve siklobütan halkaları üzerinde delokalize olmuştur. HOMO-2 ise tiyazol halkası üzerinde delokalize olmuştur ve bu orbitaller π - bağı orbitalidir. LUMO, tiyazol halkasında, LUMO+1 ve LUMO+2 ise fenil halkası üzerinde delokalize olmuştur. LUMO orbitalleri ise π^* -anti bağı orbitalleridir.

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, tiyazol, imidazol, pirol ve Schiff bazı gibi grupları içeren $C_{15}H_{13}ClN_2S$ (I), $C_{24}H_{21}Cl_2N_5$ (II), $C_{27}H_{25}N_3S$ (III), $C_{19}H_{20}N_4S$ (IV) ve $C_{23}H_{26}N_4S$ (V), $C_{18}H_{23}NS$ (VI) moleküllerinin yapıları ve bu moleküllerin istiflenme biçimleri X-ışınları yapı analizi yöntemiyle incelenmeye çalışıldı. Deneysel çalışmanın yanı sıra, DFT/B3LYP ve HF metodu kullanılarak geometrik optimizasyonu yapıldı, titreşim frekansları, Mulliken yükleri ve öncü moleküler orbital enerjileri hesaplandı. Teorik olarak hesaplanan bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları deneysel sonuçlarla karşılaştırıldı. Bunun yanı sıra hesaplanan IR spektrum sonuçlarının, deneysel spektrumla ve literatür değerleriyle uyumlu olduğu gözlemlendi.

Tiyazol, imidazol, pirol ve Schiff bazı gibi grupları içeren $C_{15}H_{13}ClN_2S$ (I), $C_{24}H_{21}Cl_2N_5$ (II), $C_{27}H_{25}N_3S$ (III), $C_{19}H_{20}N_4S$ (IV), $C_{23}H_{26}N_4S$ (V) ve $C_{18}H_{23}NS$ (VI) tek kristallerinin X-ışını verileri, STOE IPDS-II difraktometresi ile toplandı. Toplanan verilere gerekli düzeltmeler uygulandıktan sonra, SHELXS-97 (Sheldrick, 1997) programı ile uygun yöntemler kullanılarak çözüldü ve atomik parametreler de SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) programı ile en küçük kareler yöntemi uygulanarak artırıldı. Çalışmanın değişik aşamalarında geometrik hesaplamalar ve çözümler için ORTEP-III (Farrigua, 1997) paket programı kullanıldı. Teorik hesaplamalar ise Gaussian03W programıyla yapıldı. Bu çalışmada kullanılan örneklerin tek kristal yapı analizlerinden elde edilen sonuçlar ve teorik hesaplama sonuçları aşağıdaki başlıklar altında toplanabilir.

- Bütün örnekler için, deneysel bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları hesaplanan değerlerle karşılaştırıldı. I ve II nolu örneklerdeki benzimidazol halkasındaki C–N ve C=N bağ uzunlukları deneysel 1.310(4)-1.386(4) Å, B3LYP için 1.312-1.393 Å ve HF için 1.288-1.386 Å aralığında değiştiği bulundu. III, IV ve V nolu örnekler için C14–N2–N3=C15 torsiyon açısı, deneysel 166.25(15)-176.3(6)°, B3LYP için 179.31-179.6°, HF için 170.73-172.5° aralığında değiştiği bulundu. I nolu örnek için uyum grafikleri çizildi (Şekil 3.15) ve bütün örnekler için hesaplanan değerlerle deneysel değerler arasında uyum gözlemlendi.
- I ve II nolu örneklerde benzimidazol ve klorobenzen halka düzlemleri arasındaki açının 85.78(10)-85.98(5)° aralığında, III, IV, V ve VI nolu örneklerdeki siklobütan

halkasının bükülme açısının ise yan grupların etkisiyle kısmen değişmekle birlikte 18.58(56)-30.04(25)° aralığında olduğu gözlemlendi.

- Örneklerin hepsinde hidrojen bağının kristal paketlenmede etkili olduğu gözlemlendi. I, II ve VI nolu örneklerde C–H... π etkileşmesi gözlenirken, III, IV ve V nolu örneklerde ise hidrazin grubunun hidrojeniyle diğer molekülün tiyazol halkasının azotu, inversiyon simetrisini sağlayacak şekilde karşılıklı N–H...N bağı yaptığı gözlemlendi. Bu bağı sahip III, IV ve V örneklerinde $R_2^2(8)$ kapalı halkaları oluştuğu gözlemlendi.
- Örneklerin deneysel değerlerinin ve çeşitli baz setlerini kullanarak hesaplanan IR spektrum sonuçlarından bazı karakteristik piklere ait titreşim türlerinin hem literatür değerleri ile hem de kendi aralarında uyumlu olduğu gözlemlendi. Örneklerin $\nu(\text{NH})$ titreşim piki 3155-3453 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{N})$ titreşim piki: 1352-1608 cm^{-1} , $\nu(\text{CN})$ titreşim piki: 1222-1573 cm^{-1} ve $\delta(\text{NH})$ titreşim pikinin 1307-1577 cm^{-1} aralığında olduğu tespit edildi. I nolu örnek için teorik ve deneysel karşılık uyum grafikleri çizildi (Şekil 3.16) ve deneysel titreşim frekanslarıyla B3LYP metodundan bulunan sonuçların daha uyumlu olduğu gözlemlendi. III nolu örnek için teorik hesaplamalarda bileşiğin dimer yapısının da titreşim frekansları hesaplatıldı ve deneysel sonuçlarla karşılaştırıldı. Moleküller arası N–H...N tipi hidrojen bağı içeren III, IV ve V örneklerinin titreşim frekanslarına bakıldığında gerilme titreşim frekansları düşerken sallanma titreşiminin frekans değerinde artış gözlemlendi.
- Bütün örnekler için atomların Mulliken yük analizleri yapıldı. Hidrojen bağına katılan atomların yük dağılımlarının diğerlerinden farklı olduğu gözlemlendi.
- Bütün örnekler için öncü moleküler orbital enerjileri ve toplam enerjileri hesaplandı. HOMO-LUMO enerji farklarına bakıldı. II, III, IV, V ve VI örnekleri için deneysel UV spektrumlarından elde edilen iki pikin enerji değerleriyle B3LYP ve HF metodlarının sonuçları karşılaştırıldı ve bu iki pikin $n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine denk geldiği gözlemlendi. Hesaplamalarda B3LYP metoduyla bulunan sonuçların deneysel değerlerle daha uyumlu olduğu gözlemlendi. HF metoduyla bulunan sonuçların deneysel değerlerle uyumsuzluğunun sebebi ise elektronlar arasındaki korelasyonu hesaplamaya dahil etmemesinden dolayı olduğunu söylenebilir.

Bu çalışmaların devamı olarak; bu ve buna benzer grupları içeren örneklerin NMR spektrumları da teorik olarak hesaplanarak deneysel spektrumlarıyla karşılaştırılabilir ve bütün örnekler için konformasyon analizleri yapılabilir.

4. KAYNAKLAR

Allen, F. H., 1984, Acta Cryst., B40, 64.

Almbladh, C. & von Barth, U., 1985, Exact results for the charge and spin densities, exchange-correlation potentials and density-functional eigenvalues, Phys. Rev. B, 31, 3231-3244.

Arslan, H. & Algül, Ö., 2007, Int. J. Mol. Sci., 8, 760.

Atalay, Y., Avcı, D., Basoglu, A. & Okur, I., 2005, J. Mol. Struct. Theochem. 713, 21s.

Atkins P. & Friedman R., 2005, Molecular Quantum Mechanics, Oxford University press.

Banwell, C. N., 1983, Fundamentals of Molecular Spectroscopy, 3. ed., Mc. Graw, Hill, London, 256-261.

Bardakçı, C., 2001, "Bazı Metal (II) Phtalazine Tetrasiyanonik Bileşiklerinin Titresimsel Spektroskopisi ile İncelenmesi", Yüksek lisans tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 4.

Barrow, G. M., 1982, "Introduction to Molecular Spectroscopy", McGraw-Hill, Tokyo, 172.

Becke, A. D., 1988, Density-functional Exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, Phys. Rev., A38, 3098-3100.

Born, M. & Oppenheimer, J. R., 1927, Zur Quantentheorie der Molekeln, Ann. Physik, 84, 457-484.

Bransden, B. H. & Joachim, C. J., 1983, "Physics of Atoms and Molecules", Longman, London, 386, 387.

Ceperley, D. M. & Alder B. J., 1980, Ground state of the electron gas by a stochastic method, Phys. Rev. Lett., 45, 566-569.

Colthup, N. B., Daly, L. H. & Wiberley, S. E., 1964, Introduction to Infrared and Raman spectroscopy. Academic press, New York.

Cotton, F. A., 1971, Chemical Applications of Group Theory, 2nd ed Wiley London, 24-31.

Cramer, C., 2007, Essentials of Computational Chemistry, Wiley.

- Csizmadia, G. L.**, 1990, “Computational adv. in organic chem., molecular str. And reactivity”, Ed. By Öğretir C. , Csizmadia G. L. , NATO ASI series, Kluwer Academic Publishers., 125.
- Cullity, B. D.**, 1978, “Elements of X-Ray Diffraction 2nd ed.”, Adision Wesley, Pub. Comp., U. S. A., 25-32.
- Çataltaş, A. İ.**, 1983, İnkilap ve Aka Kitapevleri A. Ş. Kimyasal Proses Endüstrileri, 2, 90.
- Çelik, I., Akkurt, M., Ide, S., Tutar, A & Çakmak, A.**, 2003, G. Ü. Journal of Science 16(1), 27-35.
- Dadakdeniz, F.**, 2007, Halotiyofen Moleküllerinin Elektronik ve Çizgisel Olmayan Optik Özelliklerinin Teorik İncelenmesi, G.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Davies, M.**, 1963, Infrared Spectroscopy and Molecular Structure. Elsevier, London.
- Demirkapı, Z.**, 2007, “Bazı Metal (II) Halojenür 3-Acetylpyridine Bilesiklerinin Titresimsel Spektroskopi ile İncelenmesi”, Yüksek lisans tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 15.
- Dirac, P. A. M.**, 1930, Note on Exchange phenomena in the Thomas- Fermi atom, Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc., 26, 376-385.
- Doğru, A.**, 2007, 2-[(2-Kloro- Fenilimino)-Metil]-6-Metoksi-Fenol Bileşiğinin Kızılötesi(IR) Spektrumunun ve X-Işını Kristal Yapısının Teorik ve Deneysel Olarak İncelenmesi, Ş. İ. Üni, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Dubey, S. N. & Yard, B. K.**, 1991, Synthesis and Characterisation Of Some Bivalent Metal Complexes Of As- Triazine And İts Schiff Bases, Synth. Reakt. Inorg. Met- Org. Chem., 1299-1311.
- Erdem, S. S.**, 2007, Organik Kimyada Teorik Yöntemler, Marmara Uni., Fen Bil.Enst.
- Erkişi A.**, 2007, Bazı Bileşiklerin Titreşim ve Elektronik Özelliklerinin Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi ile İncelenmesi, G. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Farrugia, L. J.**, 1997, J. Appl. Cryst. 30, 565.
- Farrugia, L. J.**, 1999, J. Appl. Cryst. 32, 837-838.
- Fock, V.**, 1930, Naherungsmethode zur Losung des quanten-mechanischen Mehrkörperprobleme, Z. Phys., 61, 126-148.
- Frisch, M. J., Trucks, G. W. & Schlegel, H. B.**, et al., 2004. *Gaussian 03: IA32WG03RevC* 02 12-Jun-2004. Gaussian, Inc.: Wallingford, C.T., USA.

- Giacovazzo, C., Monaco, H. L., Viterbo, D., Scordari, F., Gilli, G., Zanotti, G. & Catti M.**, 1992, "Fundamentals of Crystallography", Oxford University Press, New York, 52-68.
- Genc, M.**, 2008, 'Microwave Assisted Synthesis of 2-Aminoimidazolines' PhD Thesis, Firat University, Graduate School of Science, pages 44,45 Elazig, Turkey
- Gündüz, T.**, 1999, İnrümentel Analiz. Gazi Büro Kitabevi Tic. Ltd. Şti., 607 s, Ankara.
- Gürünlü, H.**, 2005, Kübik GaN (001) Yüzeyinin Elektronik Yapısı, A. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Hohenberg, P. & Kohn, W.**, 1964, Inhomogeneous Electron Gas, Phys. Rev., 136:B864-B871.
- Hahn, T.**, 1996, "International Tables for X-Ray Crystallography, Vol A, Space Group Symmetry 4th revised ed.", Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London, 104-180.
- Hart, H.**, 1995, Organic Chemistry, Houghton Mifflin Company.
- Hartree, D. R.**, 1928, The wave mechanics of an atom with non-coulombic central field, Proc. Cambridge Phil. Soc., 24, 89, 111, 426.
- Hatipoğlu A.**, 2001, Kuantum Mekaniksel Yapı ve Enerji Hesaplamaları, Y.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Hauptman, H. & Karle, J.**, 1956, "Structure Invariants and Seminvariants for Non-Centrosymmetric Space Groups", Acta Cryst., 9, 45-55.
- Imada, M., Fujimori, A. & Tokura, Y.**, 1998, Metal-insulator transitions, Rev. Mod. Phys., 70:1039-1263.
- Jones, R. O. & Gunnarsson, O.**, 1989, The density functional formalism, its applications and prospects, Rev. Mod. Phys., 61, 689-746.
- Kohn, W. & Sham, L. J.**, 1965, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, Phys. Rev., 140, A1133-A1138.
- Krishnakumar, V., Xavier, R. J. & Chithambarathanu, T.**, 2005, Spect. Acta., A62, 931.
- Kurtaran, R., Odabaşoğlu, S., Azizoglu, A., Kara, H. & Atakol, O.**, 2007, Polyhedron, 26, 5069.
- Kutter, E., Machleidt, H., Reuter, W. & Souter, R.**, 1972, Adv. Chem. Ser., 114, 98-114.

- Lee, S. Y.,** 1998, Bull. Kor. Chem. Soc. 19 (1), 93.
- Levine, I. R.,** 1995, Physical Chemistry, McGraw-Hill international Editions.
- Lewars E.,** 2003, Computational Chemistry, Kluwer Academic Publisher.
- Liu, G., Liu, L., Jia, D. & Yu, K.,** 2005, J. Chem. Cryst., 35, 497.
- Lundqvist, S. & March, N. H.,** 1983, Theory of the Inhomogeneous Electron Gas, Plenum Pres, New York, 115-142.
- Ma, Q., Lu, L.-P. & Zhu, M.-L.,** 2008, Acta Cryst., E64, o2026.
- Nagatomi, H. & Ando, K.,** 1984, Arazneim-Forsch, Drug Res., 34, 599-603.
- Okaya, Y., Saito, Y. & Pepinsky, R.,** 1955, "New Method in X-Ray Crystal Structure Determination Involving the Use of Anomalous Dispersion", Phys. Rev., 98(6), 1857-1858.
- Opel, M.,** 2002, Density functional theory.
- Perdew, J. P. & Zunger, A.,** 1981, Self-interaction corection to density-functional approximations for many-electron systems, Phys. Rev. B. 23, 5048-5079.
- Perdew, J. P. & Levy, M.,** 1983, Physical content of the exact Kohn-Sham orbital energies: Band gaps and derivative discontinuities, Phys. Rev. Lett., 51, 1884-1887.
- Perdew, J. P. & Burke, K.,** 1996, Comparison shopping for a gradient-corrected density functional, Int. J. Quant. Chem., 57, 309-319.
- Ritz, W.,** 1908, Über eine neune Methode zur Losung Gewisser Varitionprobleme der mathemetischen Physik, Reine Angew. Math., 135, 1-61.
- Robert, R. G. & Shawn, C. S.,** 2007, A Chemistry Educators' Guide to Molecular Modeling.
- Sham, L. J. & Nad Schlüter, M.,** 1983, Density-functional theory of the energy gap, Phys. Rev. Lett., 51, 1888-1891.
- Shyam, R. & Tiwari, I. C.,** 1975, Studies on Some New Thiazolidones as Potential Fungicides, Agri. Biol. Chem., 39, 715-717.
- Siddiqui, S. A., Dwivedi, A., Singh, P. K., Hasan, T., Jain, S., Prasad, O. & Misra, N.,** 2009, J. Struc. Chem., 50, 411.
- Sorensen, B.,** 2003, Progress In Nanostructured Photoelectrochemical Solar Cells, Photovoltaic Energy Conversion Proceedings of 3rd World Conference on, 1, 63-66.
- Strutt, J. W.,** 1945, Theory of Sound, Reprint: Dover Publications, New York, 1, 88.
- Svendsen, P. S., von Barth, U.,** 1996, Gradient expansion of the Exchange energy from second-order density response theory, Phys. Rev. B., 54, 17402-17413.

- Szabo, A. & Ostlund, N. S.**, 1989, Modern Quantum Chemistry, McGraw-Hill, New York, 43-44.
- Turgut, G.**, 1997, İmino ve Azo Yan Grubu Taşıyan Bazı Ariloksisiklotrifosfazenlerin Sentezi ve Özelliklerin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üni., Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 99s.
- Türker, R., Hasdemir, E. & Yıldırım, Y.**, 1994, “Enstrümantal Analiz Laboratuvarı”, G.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi, Ankara, 163.
- Uyar, T.**, 2001, Organik Kimya, Güneş Kitabevi.
- Woolfson, M. M.**, 1979, “An Introduction to X-Ray Crystallography”, Cambridge University Press, Cambridge, 12-22.
- Whiffen, D. H.**, 1971, Spectroscopy, second edition, Logman, London, 73-79.
- Yüksektepe, Ç., Saraçoğlu, H., Koca, M., Çukurovali, A. & Çalışkan, N.**, 2004, Acta Cryst., C60, o509.
- Yüksektepe, Ç., Soylu, M.S., Saraçoğlu, H., Yılmaz, I., Çukurovali, A. & Çalışkan, N.**, 2005, Acta Cryst., E61, o1158.
- Yüksektepe, Ç., Çalışkan, N., Yılmaz, I. & Çukurovali, A.**, 2006, Acta Cryst., E62, o2762.
- Yüksektepe, Ç., Çalışkan, N., Genç, M., Servi, S. & Büyükgüngör, O.**, 2007, Acta Cryst., E63, o100-o102.
- Zheng, S. -L., Zhang, J. -P., Chen, X. -M., Huang, Z. -L., Lin, Z. -Y. & Wong, W. -T.**, 2003, Chem. Eur. J.. 9, 3888.
- Zheng, S. -L., Zhang, J. -P., Wong, W. -T. & Chen, X. -M.**, 2003, J. Am. Chem. Soc., 125, 6882.
- Zollinger, H.**, 1991, Color Chemistry, Synthesis, Properties and Application of Organic Dyes and Pigments, 2nd Edn, (VCH: Wein heim).

6. ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında Samsun’da doğdum. 1998 yılında Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünü kazandım ve 2002 yılında eğitimimi tamamladım. 2002 yılında Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim dalında yüksek lisans eğitimime başladım ve 2005 yılında bilim uzmanı olarak mezun oldum. 2006 yılında Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim dalında doktora eğitimime başladım.