

**T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**NİTRO İÇEREN SCHIFF BAZLI MOLEKÜLLERİN KRİSTALOGRAFİK VE
KUANTUM MEKANİKSEL İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Özlem DEVECİ

Fizik Anabilim Dalı

**MAYIS 2013
SAMSUN**



**T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



FİZİK ANABİLİM DALI

**NİTRO İÇEREN SCHIFF BAZLI MOLEKÜLLERİN KRİSTALOGRAFİK VE
KUANTUM MEKANİKSEL İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

**Özlem DEVECİ
(0621536)**

Tezin Savunma Tarihi : 22 Mayıs 2013

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Şamil IŞIK

Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalında

Özlem Deveci Tarafından Hazırlanan

**NİTRO İÇEREN SCHIFF BAZLI MOLEKÜLLERİN
KRİSTALOGRAFİK VE KUANTUM MEKANİKSEL
İNCELENMESİ**

**başlıklı bu çalışma jürimiz tarafından 22/5/2013 tarihinde yapılan sınav ile
DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.**

Başkan : Prof. Dr. Metin YAVUZ
Ondokuz Mayıs Üniversitesi

Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Canan KAZAK
Ondokuz Mayıs Üniversitesi

Prof. Dr. Şamil IŞIK
Ondokuz Mayıs Üniversitesi

Doç. Dr. Başak KOŞAR
Sinop Üniversitesi

Doç. Dr. Erbil AĞAR
Ondokuz Mayıs Üniversitesi

....../....../...2013

Prof. Dr. Recep TAPRAMAZ

Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans ve Doktora tez çalışmam boyunca yardımlarını, önerilerini, bilgi ve birikimlerini esirgemeyen tez danışmanım değerli hocam Prof. Dr. Şamil IŞIK'a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunuyorum.

Tez izleme jürisinde bulunan çalışmalarım boyunca verdiği destek ve bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım değerli hocam Doç. Dr. Erbil AĞAR'a sonsuz teşekkürlerimi sunmayı borç bilirim.

Tez izleme jürisinde bulunan değerli hocam Prof. Dr. Metin YAVUZ'a öneri ve yorumlarıyla doktora tezime katkısından dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek Lisans ve Doktora öğrenimim süresince bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım değerli arkadaşım Arş. Gör. Doç. Dr. Namık ÖZDEMİR'e teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında deneyimlerini esirgemeyerek destek olan değerli arkadaşım Uzman Ersin İNKAYA'ya çok teşekkür ederim.

Kristalleri sentezleyen yüksek lisans öğrencisi Sümeyye GÜMÜŞ'e emeklerinden dolayı çok teşekkür ederim.

NMR spektrumlarının çekilmesinde yardımcı olan değerli arkadaşım Salih SUBARİ'ye teşekkür ederim.

Tezimi hazırlarken her türlü destekleriyle yanımda olan aileme sonsuz sevgi ve saygılarımı sunarım.

Mayıs 2013

Özlem DEVECİ

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	v
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGE LİSTESİ	xi
ŞEKİL LİSTESİ	xiii
KISALTMALAR	xvii
ÖZET	xix
ABSTRACT	xxi
1. GİRİŞ	1
1.1. Schiff Bazı Bileşiklerinin Genel Özellikleri	3
2. KRİSTALOGRAFİK BİLGİLER	7
2.1. X-Işını Kırınımı ve Bragg Yasası	7
2.2. Bragg Yansıma Şiddetini Etkileyen Faktörler	8
2.2.1. Geometrik düzeltme faktörleri	9
2.2.2. Fiziksel düzeltme faktörleri.....	10
2.3. Kristal Yapı Çözümü	11
2.3.1. Faz problemi ve direkt yöntemler	11
2.4. Kristal Yapı Arıtımı	16
2.4.1. En küçük kareler yöntemi	16
3. MOLEKÜLER MODELLEME	19
3.1. Kuantum Mekaniği	20
3.1.1. Schrödinger denklemi	20
3.1.2. Born-Oppenheimer yaklaşımı	22
3.1.3. Varyasyon yaklaşımı	23
3.1.4. Atomik orbitallerin lineer kombinasyonu (LCAO) yöntemi	23
3.2. Ab-initio Moleküler Orbital Yöntemleri	25
3.2.1. Hartree-Fock yöntemi	26
3.2.2. Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT).....	31
3.2.3. B3LYP karma yoğunluk fonksiyonel teorisi	32
3.3. Yarı-Deneysel (semi-emprical) Moleküler Yöntemler	33
3.4. Açık ve Kapalı Kabuk Seçimi	36
3.5. Temel Setlerin Seçimi ve Adlandırılması	36
3.6. Geometrik Optimumlaştırma ve PEY	39
3.7. Mülliken Atomik Yükleri.....	41
3.8. Dipol Moment	41
4. SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLER	43
4.1. Spektroskopi.....	43
4.2. Elektromanyetik Spektrum.....	43
4.3. Kırmızı Ötesi (Infrared (IR)) Spektroskopisi	45
4.3.1. Titreşim uyarması	46

4.3.2. Kırmızı-altı spektroskopisinde seçim kuralları	48
4.3.2.1. Klasik kuram	48
4.3.2.2. Kuantum kuramı.....	49
4.3.2.3. Çok atomlu moleküllerin yapabileceği temel titreşim hareketleri	50
4.4. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektroskopisi.....	52
4.5. Mor Ötesi (Ultraviyole (UV)) ve Görünür Bölge Spektroskopisi	56
4.5.1. UV ve görünür bölgede soğurma.....	56
4.5.2. Lambert-Beer yasası	58
4.5.3. UV ve görünür bölgedeki elektronik geçiş türleri.....	59
5. MATERYAL VE YÖNTEMLER.....	61
5.1. Kiristalerin Sentezlenmesi.....	61
5.2. Ölçüm Sistemleri.....	61
5.2.1. X-Işını kırınım sistemi ve yapı çözümleme yöntemi	61
5.2.2. FT-IR ölçümleri.....	62
5.2.3. NMR ölçümleri	62
5.2.4. UV-VIS ölçümleri	63
5.3. Kuramsal Hesaplamalar	63
5.3.1. Gaussian 03W	63
5.3.2. GaussView 4.1.2	63
5.3.3. Teorik hesaplama yöntemleri	64
6. BULGULAR VE TARTIŞMA	67
6.1. (E)-4-ethyl-N-((5-nitrothiophen-2-yl)methylene)aniline (I) Molekülü	67
6.1.1. C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O ₂ S (I) Tek kristalinin sentezi	67
6.1.2. C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O ₂ S (I) Molekülünün X-ışınları kırınımı yapı analizi	67
6.1.3. C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O ₂ S (I) Molekülünün IR çalışmaları	77
6.1.4. C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O ₂ S (I) Molekülünün NMR çalışmaları	79
6.1.5. C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O ₂ S (I) Molekülünün UV-VIS spektrumu ve sınır orbitalleri....	82
6.1.6. C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O ₂ S (I) Molekülünün yük dağılım çalışmaları	83
6.2. 2-(5-nitrothiophen-2-yl)-2,4-dihydro-1H-benzo[d][1,3]oxazine (II) Molekülü	86
6.2.1. C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O ₃ S (II) Tek kristalinin sentezi	86
6.2.2. C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O ₃ S (II) Molekülünün X-ışınları kırınımı yapı analizi.....	87
6.2.3. C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O ₃ S (II) Molekülünün IR çalışmaları	95
6.2.4. C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O ₃ S (II) Molekülünün NMR çalışmaları	98
6.2.5. C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O ₃ S (II) Molekülünün UV-VIS spektrumu ve sınır orbitalleri	100
6.2.6. C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O ₃ S (II) Molekülünün yük dağılım çalışmaları	101
6.3. (E)-2-bromo-N-((5-nitrothiophen-2-yl)methylene)aniline (III) Molekülü .	103
6.3.1. C ₁₁ H ₇ BrN ₂ O ₂ S (III) Tek kristalinin sentezi	103
6.3.2. C ₁₁ H ₇ BrN ₂ O ₂ S (III) Molekülünün X-ışınları kırınımı yapı analizi.....	104
6.3.3. C ₁₁ H ₇ BrN ₂ O ₂ S (III) Molekülünün IR çalışmaları	111
6.3.4. C ₁₁ H ₇ BrN ₂ O ₂ S (III) Molekülünün NMR çalışmaları	114
6.3.5. C ₁₁ H ₇ BrN ₂ O ₂ S (III) Molekülünün UV-VIS spektrumu ve sınır orbitalleri	116
6.3.6. C ₁₁ H ₇ BrN ₂ O ₂ S (III) Molekülünün yük dağılım çalışmaları	117
6.4. (E)-2,4-dimethyl-N-((5-nitrothiophen-2-yl)methylene)aniline (IV) Molekülü	120
6.4.1. C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O ₂ S (IV) Tek kristalinin sentezi	120
6.4.2. C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O ₂ S (IV) Molekülünün X-ışınları kırınımı yapı analizi	121
6.4.3. C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O ₂ S (IV) Molekülünün IR çalışmaları	128

6.4.4. $C_{13}H_{12}N_2O_2S$ (IV) Molekülünün NMR çalışmaları	131
6.4.5. $C_{13}H_{12}N_2O_2S$ (IV) Molekülünün UV-VIS spektrumu ve sınır orbitalleri	134
6.4.6. $C_{13}H_{12}N_2O_2S$ (IV) Molekülünün yük dağılım çalışmaları	135
6.5. (E)-2-methyl-N-((5-nitrothiophen-2-yl)methylene)aniline (V) Molekölü	137
6.5.1. $C_{12}H_{10}N_2O_2S$ (V) Tek kristalinin sentezi	137
6.5.2. $C_{12}H_{10}N_2O_2S$ (V) Molekülünün X-ışınları kırınımı yapı analizi	138
6.5.3. $C_{12}H_{10}N_2O_2S$ (V) Molekülünün IR çalışmaları.....	147
6.5.4. $C_{12}H_{10}N_2O_2S$ (V) Molekülünün NMR çalışmaları	150
6.5.5. $C_{12}H_{10}N_2O_2S$ (V) Molekülünün UV-VIS spektrumu ve sınır orbitalleri	152
6.5.6. $C_{12}H_{10}N_2O_2S$ (V) Molekülünün yük dağılım çalışmaları	153
6.6. (E)-N-((5-nitrothiophen-2-yl)methylene)-3-(trifluoromethyl)aniline (VI) Molekölü	156
6.6.1. $C_{12}H_7N_2O_2F_3S$ (VI) Tek kristalinin sentezi	156
6.6.2. $C_{12}H_7N_2O_2F_3S$ (VI) Molekülünün X-ışınları kırınımı yapı analizi.....	157
6.6.3. $C_{12}H_7N_2O_2F_3S$ (VI) Molekülünün IR çalışmaları	166
6.6.4. $C_{12}H_7N_2O_2F_3S$ (VI) Molekülünün NMR çalışmaları	169
6.6.5. $C_{12}H_7N_2O_2F_3S$ (VI) Molekülünün UV-VIS spektrumu ve sınır orbitalleri	171
6.6.6. $C_{12}H_7N_2O_2F_3S$ (VI) Molekülünün yük dağılım çalışmaları.....	172
7. SONUÇ VE ÖNERİLER	175
KAYNAKLAR.....	179
EKLER (IR ve NMR SPEKTRUMLARI)	185
ÖZGEÇMİŞ	205

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 3.1: Enerji türevlerinin fiziksel büyüklüklere göre dağılımı (Bahat, 2000) .26	
Çizelge 4.1: Kırmızı ötesi soğurma bölgeleri ve bu bölgelerde titreşme yapan bağlar 52	
Çizelge 4.2: Elektronik geçiş türleri, dalga boyu aralıkları ve basit izole kromoforların mor ötesi soğurmaları (X: O, S, N) 60	
Çizelge 6.1.1: [C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O ₂ S] (I) Molekülüne ait hidrojen bağı geometrisi (Å, °) ...69	
Çizelge 6.1.2: [C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O ₂ S] (I) Molekülüne ait kristal verileri, data toplama ve arıtım değerleri 69	
Çizelge 6.1.3: [C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O ₂ S] (I) Molekülüne ait kesirsel koordinatlar ve eşdeğer izotropik yer değiştirme parametreleri (Å ²) 70	
Çizelge 6.1.4: [C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O ₂ S] (I) Kompleksine ait deneysel ve teorik olarak elde edilmiş bazı geometrik parametreler 73	
Çizelge 6.1.5: [C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O ₂ S ₁] (I) Molekülüne ait deneysel ve kuramsal olarak elde edilmiş bazı titreşim bandları (cm ⁻¹) 78	
Çizelge 6.1.6: [C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O ₂ S] (I) Molekülüne ait deneysel ve hesaplanan olarak elde edilmiş ¹³ C-NMR ve ¹ H-NMR kimyasal kayma değerleri 81	
Çizelge 6.1.7: [C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O ₂ S] (I) Molekülüne ait Mulliken yük dağılımı 83	
Çizelge 6.2.1: [C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O ₃ S] (II) Molekülüne ait hidrojen bağı geometrisi (Å, °) .88	
Çizelge 6.2.2: [C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O ₃ S] (II) Molekülüne ait kristal verileri, data toplama ve arıtım değerleri 89	
Çizelge 6.2.3: [C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O ₃ S] (II) Molekülüne ait kesirsel koordinatlar ve eşdeğer izotropik yer değiştirme parametreleri (Å ²) 89	
Çizelge 6.2.4: [C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O ₃ S] (II) Kompleksine ait deneysel ve teorik olarak elde edilmiş bazı geometrik parametreler 92	
Çizelge 6.2.5: [C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O ₃ S] (II) Molekülüne ait deneysel ve kuramsal olarak elde edilmiş bazı titreşim bandları (cm ⁻¹) 96	
Çizelge 6.2.6: [C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O ₃ S] (II) Molekülüne ait deneysel ve hesaplanan olarak elde edilmiş ¹³ C-NMR ve ¹ H-NMR kimyasal kayma değerleri 98	
Çizelge 6.2.7: [C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O ₃ S] (II) Molekülüne ait Mulliken yük dağılımı 101	
Çizelge 6.3.1: [C ₁₁ H ₇ BrN ₂ O ₂ S] (III) Molekülüne ait hidrojen bağı geometrisi (Å, °) 105	
Çizelge 6.3.2: [C ₁₁ H ₇ BrN ₂ O ₂ S] (III) Molekülüne ait kristal verileri, data toplama ve arıtım değerleri 106	
Çizelge 6.3.3: [C ₁₁ H ₇ BrN ₂ O ₂ S] (III) Molekülüne ait kesirsel koordinatlar ve eşdeğer izotropik yer değiştirme parametreleri (Å ²) 106	
Çizelge 6.3.4: [C ₁₁ H ₇ BrN ₂ O ₂ S] (III) Kompleksine ait deneysel ve teorik olarak elde edilmiş bazı geometrik parametreler 108	
Çizelge 6.3.5: [C ₁₁ H ₇ BrN ₂ O ₂ S] (III) Molekülüne ait deneysel ve kuramsal olarak elde edilmiş bazı titreşim bandları (cm ⁻¹) 112	

Çizelge 6.3.6: [C ₁₁ H ₇ BrN ₂ O ₂ S] (III) Molekülüne ait deneysel ve hesaplanan olarak elde edilmiş ¹³ C-NMR ve ¹ H-NMR kimyasal kayma değerleri	115
Çizelge 6.3.7: [C ₁₁ H ₇ BrN ₂ O ₂ S] (III) Molekülüne ait Mulliken yük dağılımı	118
Çizelge 6.4.1: [C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O ₂ S] (IV) Molekülüne ait hidrojen bağı geometrisi (Å, °)	122
Çizelge 6.4.2: [C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O ₂ S] (IV) Molekülüne ait kristal verileri, data toplama ve arıtım değerleri	122
Çizelge 6.4.3: [C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O ₂ S] (IV) Molekülüne ait kesirsel koordinatlar ve eşdeğer izotropik yer değiştirme parametreleri (Å ²)	123
Çizelge 6.4.4: [C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O ₂ S] (IV) Kompleksine ait deneysel ve teorik olarak elde edilmiş bazı geometrik parametreler	125
Çizelge 6.4.5: [C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O ₂ S] (IV) Molekülüne ait deneysel ve kuramsal olarak elde edilmiş bazı titreşim bandları (cm ⁻¹)	130
Çizelge 6.4.6: [C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O ₂ S] (IV) Molekülüne ait deneysel ve hesaplanan olarak elde edilmiş ¹³ C-NMR ve ¹ H-NMR kimyasal kayma değerleri	132
Çizelge 6.4.7: [C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O ₂ S] (IV) Molekülüne ait Mulliken yük dağılımı	135
Çizelge 6.5.1: [C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O ₂ S] (V) Molekülüne ait hidrojen bağı geometrisi (Å, °)	139
Çizelge 6.5.2: [C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O ₂ S] (V) Molekülüne ait kristal verileri, data toplama ve arıtım değerleri	140
Çizelge 6.5.3: [C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O ₂ S] (V) Molekülüne ait bazı atomların kesirsel koordinatla koordinatlar ve eşdeğer izotropik yer değiştirme parametreleri (Å ²)	140
Çizelge 6.5.4: [C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O ₂ S] (V) Kompleksine ait deneysel ve teorik olarak elde edilmiş bazı geometrik parametreler	144
Çizelge 6.5.5: [C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O ₂ S] (V) Molekülüne ait deneysel ve kuramsal olarak elde edilmiş bazı titreşim bandları (cm ⁻¹)	148
Çizelge 6.5.6: [C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O ₂ S] (V) Molekülüne ait deneysel ve hesaplanan olarak elde edilmiş ¹³ C-NMR ve ¹ H-NMR kimyasal kayma değerleri	151
Çizelge 6.5.7: [C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O ₂ S] (V) Molekülüne ait Mulliken yük dağılımı	153
Çizelge 6.6.1: [C ₁₂ H ₇ N ₂ O ₂ F ₃ S] (VI) Molekülüne ait hidrojen bağı geometrisi (Å, °)	158
Çizelge 6.6.2: [C ₁₂ H ₇ N ₂ O ₂ F ₃ S] (VI) Molekülüne ait kristal verileri, data toplama ve arıtım değerleri	159
Çizelge 6.6.3: [C ₁₂ H ₇ N ₂ O ₂ F ₃ S] (VI) Molekülüne ait bazı atomların kesirsel koordinatlar ve eşdeğer izotropik yer değiştirme parametreleri (Å ²)	160
Çizelge 6.6.4: [C ₁₂ H ₇ N ₂ O ₂ F ₃ S] (VI) Kompleksine ait deneysel ve teorik olarak elde edilmiş bazı geometrik parametreler	162
Çizelge 6.6.5: [C ₁₂ H ₇ N ₂ O ₂ F ₃ S] (VI) Molekülüne ait deneysel ve kuramsal olarak elde edilmiş bazı titreşim bandları (cm ⁻¹)	168
Çizelge 6.6.6: [C ₁₂ H ₇ N ₂ O ₂ F ₃ S] (VI) Molekülüne ait deneysel ve hesaplanan olarak elde edilmiş ¹³ C-NMR ve ¹ H-NMR kimyasal kayma değerleri	170
Çizelge 6.6.7: [C ₁₂ H ₇ N ₂ O ₂ F ₃ S] (VI) Molekülüne ait Mulliken yük dağılımı	173

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1: Schiff bazlarının oluşma mekanizması	3
Şekil 1.2: Schiff bazlarının kristal formları.....	4
Şekil 3.1: Helyum atomunun molekül yapısının diyagramı.....	28
Şekil 3.2: Temel setlerin tanımlanması	38
Şekil 3.3: Potansiyel enerji yüzeyde eyer noktasını ve minimum noktaları	39
Şekil 3.4: İki atomlu bir molekülde elektronik enerjinin atomlar arası mesafeye bağımlılığı	40
Şekil 3.5: Dipol momentin vektörel gösterimi	41
Şekil 4.1: Elektromanyetik spektrum	44
Şekil 4.2: Karbonil atomlarının rezonansa katılması	47
Şekil 4.3: İki atomlu heteronükleer bir moleküldeki çekirdekler arası mesafe r ile dipol moment μ değişimi	50
Şekil 4.4: H-Cl iki atomlu moleküle ait gerilme titreşimi	50
Şekil 4.5: Üç atomlu AX_2 molekülüne ait gerilme ve eğilme titreşimleri	51
Şekil 4.6: (a) Manyetik alansız rastgele yönlenmiş spinler (b) Manyetik alanda alanla aynı ve zıt yönde yönlenmiş spinler	53
Şekil 4.7: Uygulanan dış manyetik alanın artması ile α – ve β –spin durumları arasındaki enerji farkının artması (Bruice, 2004)	54
Şekil 4.8: Tetramethylsilane (TMS)	55
Şekil 4.9: İki farklı elektronik düzey (E_0 ve E_1) için titreşme düzeylerinin (V_0 , V_1 , V_2 ,...) ve dönme düzeylerinin (R_0 , R_1 , R_2 ,...) iki atomlu, tek bağlı bir molekül için atomlar arası uzaklığa karşı potansiyel enerji eğrileri üzerinde gösterilmesi	58
Şekil 4.10: Elektronik geçiş türleri ve karşılık geldikleri mor ötesi soğurmaların dalga boyları (yalnızca izole kromoforlar için)	60
Şekil 6.1.1: $[C_{13}H_{12}N_2O_2S]$ (I) Molekülünün kimyasal diyagramı	67
Şekil 6.1.2: $[C_{13}H_{12}N_2O_2S]$ (I) Tek kristalinin sentezi	67
Şekil 6.1.3: $[C_{13}H_{12}N_2O_2S]$ (I) Molekülünün %30 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş ORTEP3 diyagramı	68
Şekil 6.1.4: $[C_{13}H_{12}N_2O_2S]$ (I) Kristalinin birim hücre istiflenmesi	68
Şekil 6.1.5: $[C_{13}H_{12}N_2O_2S]$ (I) Kompleksinin geometri optimizasyonu sonucunda elde edilen geometriler (A=HF; B=B3LYP; C=AM1; D=PM3)	72
Şekil 6.1.6: $[C_{13}H_{12}N_2O_2S]$ (I) Kompleksi için X-ışınları kırınımından elde edilen geometri (siyah) ile HF(A), DFT(B), AM1(C) ve PM3(D) yöntemleri kullanılarak belirlenen optimum (kırmızı) geometrilerin üst üste örtüşmesini gösteren çizim	75
Şekil 6.1.7: $[C_{13}H_{12}N_2O_2S]$ (I) Molekülünün T(C5-N2-C6-C11) burulma açısına bağlı enerji değişim grafiği	76
Şekil 6.1.8: $[C_{13}H_{12}N_2O_2S]$ (I) Molekülüne ait IR spektrumu	77

Şekil 6.1.9: [C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O ₂ S] (I) Kompleksinin IR titreşim bandları için deneysel ve hesaplanan değerler arasındaki korelasyon grafikleri	79
Şekil 6.1.10: [C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O ₂ S] (I) Molekülünün ¹³ C-NMR ve ¹ H-NMR kimyasal kayma değerleri için deneysel ve hesaplanan değerler arasındaki korelasyon grafikleri	82
Şekil 6.1.11: [C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O ₂ S] (I) Molekülünün HOMO ve LUMO görünümü	82
Şekil 6.1.12: [C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O ₂ S] (I) Molekülünün moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) görünümü	84
Şekil 6.1.13: [C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O ₂ S] (I) Molekülünün dipol moment vektörü	85
Şekil 6.2.1: [C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O ₃ S] (II) Molekülünün kimyasal diyagramı	86
Şekil 6.2.2: [C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O ₃ S] (II) Tek kristalinin sentezi	86
Şekil 6.2.3: [C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O ₃ S] (II) Molekülünün %40 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş ORTEP3 diyagramı	87
Şekil 6.2.4: [C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O ₃ S] (II) Kristalinin birim hücre istiflenmesi	87
Şekil 6.2.5: [C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O ₃ S] (II) Kompleksinin geometri optimizasyonu sonucunda elde edilen geometriler (A=HF; B=B3LYP; C=AM1; D=PM3)	91
Şekil 6.2.6: [C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O ₃ S] (II) Kompleksi için X-ışınları kırınımından elde edilen geometri (siyah) ile HF(A), DFT(B), AM1(C) ve PM3(D) yöntemleri kullanılarak belirlenen optimum (kırmızı) geometrilerin üst üste örtüşmesini gösteren çizim	94
Şekil 6.2.7: [C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O ₃ S] (II) Molekülünün T(S1–C4–C5–O3) burulma açısına bağlı enerji değişim grafiği	95
Şekil 6.2.8: [C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O ₃ S] (II) Molekülüne ait IR spektrumu	95
Şekil 6.2.9: [C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O ₃ S] (II) Kompleksinin IR titreşim bandları için deneysel ve hesaplanan değerler arasındaki korelasyon grafikleri	97
Şekil 6.2.10: [C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O ₃ S] (II) Molekülünün ¹³ C-NMR ve ¹ H-NMR kimyasal kayma değerleri için deneysel ve hesaplanan değerler arasındaki korelasyon grafikleri	99
Şekil 6.2.11: [C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O ₃ S] (II) Molekülünün HOMO ve LUMO görünümü	100
Şekil 6.2.12: [C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O ₃ S] (II) Molekülünün moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) görünümü	102
Şekil 6.2.13: [C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O ₃ S] (II) Molekülünün dipol moment vektörü	102
Şekil 6.3.1: [C ₁₁ H ₇ BrN ₂ O ₂ S] (III) Molekülünün kimyasal diyagramı	103
Şekil 6.3.2: [C ₁₁ H ₇ BrN ₂ O ₂ S] (III) Tek kristalinin sentezi	103
Şekil 6.3.3: [C ₁₁ H ₇ BrN ₂ O ₂ S] (III) Molekülünün %40 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş ORTEP3 diyagramı	104
Şekil 6.3.4: [C ₁₁ H ₇ BrN ₂ O ₂ S] (III) Kristalinin birim hücre istiflenmesi	104
Şekil 6.3.5: [C ₁₁ H ₇ BrN ₂ O ₂ S] (III) Kompleksinin geometri optimizasyonu sonucunda elde edilen geometriler (A=HF; B=B3LYP; C=AM1; D=PM3)	107
Şekil 6.3.6: [C ₁₁ H ₇ BrN ₂ O ₂ S] (III) Kompleksi için X-ışınları kırınımından elde edilen geometri (siyah) ile HF(A), DFT(B), AM1(C) ve PM3(D) yöntemleri kullanılarak belirlenen optimum (kırmızı) geometrilerin üst üste örtüşmesini gösteren çizim	110
Şekil 6.3.7: [C ₁₁ H ₇ BrN ₂ O ₂ S] (III) Molekülünün T(C11–C6–N2–C5) burulma açısına bağlı enerji değişim grafiği	111
Şekil 6.3.8: [C ₁₁ H ₇ BrN ₂ O ₂ S] (III) Molekülüne ait IR spektrumu	111
Şekil 6.3.9: [C ₁₁ H ₇ BrN ₂ O ₂ S] (III) Kompleksinin IR titreşim bandları için deneysel ve hesaplanan değerler arasındaki korelasyon grafikleri	114
Şekil 6.3.10: [C ₁₁ H ₇ BrN ₂ O ₂ S] (III) Molekülünün ¹³ C-NMR ve ¹ H-NMR kimyasal	

kayma değerleri için deneysel ve hesaplanan değerler arasındaki korelasyon grafikleri	116
Şekil 6.3.11: [C ₁₁ H ₇ BrN ₂ O ₂ S] (III) Molekülünün HOMO ve LUMO görünümü ..	117
Şekil 6.3.12: [C ₁₁ H ₇ BrN ₂ O ₂ S] (III) Molekülünün moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) görünümü	119
Şekil 6.3.13: [C ₁₁ H ₇ BrN ₂ O ₂ S] (III) Molekülünün dipol moment vektörü	119
Şekil 6.4.1: [C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O ₂ S] (IV) Molekülünün kimyasal diyagramı	120
Şekil 6.4.2: [C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O ₂ S] (IV) Tek kristalinin sentezi.....	120
Şekil 6.4.3: [C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O ₂ S] (IV) Molekülünün %30 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş ORTEP3 diyagramı	121
Şekil 6.4.4: [C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O ₂ S] (IV) Kristalinin birim hücre istiflenmesi	121
Şekil 6.4.5: [C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O ₂ S] (IV) Kompleksinin geometri optimizasyonu sonucunda elde edilen geometriler (A=HF; B=B3LYP; C=AM1; D=PM3)	124
Şekil 6.4.6: [C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O ₂ S] (IV) Kompleksi için X-ışınları kırınımından elde edilen geometri (siyah) ile HF(A), DFT(B), AM1(C) ve PM3(D) yöntemleri kullanılarak belirlenen optimum (kırmızı) geometrilerin üst üste örtüşmesini gösteren çizim	127
Şekil 6.4.7: [C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O ₂ S] (IV) Molekülünün T(C11–C6–N2–C5) burulma açısına bağlı enerji değişim grafiği	128
Şekil 6.4.8: [C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O ₂ S] (IV) Molekölüne ait IR spektrumu	129
Şekil 6.4.9: [C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O ₂ S] (IV) Kompleksinin IR titreşim bandları için deneysel ve hesaplanan değerler arasındaki korelasyon grafikleri	131
Şekil 6.4.10: [C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O ₂ S] (IV) Molekülünün ¹³ C-NMR ve ¹ H-NMR kimyasal kayma değerleri için deneysel ve hesaplanan değerler arasındaki korelasyon grafikleri	133
Şekil 6.4.11: [C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O ₂ S] (IV) Molekülünün HOMO ve LUMO görünümü	134
Şekil 6.4.12: [C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O ₂ S] (IV) Molekülünün moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) görünümü	136
Şekil 6.4.13: [C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O ₂ S] (IV) Molekülünün dipol moment vektörü	136
Şekil 6.5.1: [C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O ₂ S] (V) Molekülünün kimyasal diyagramı	137
Şekil 6.5.2: [C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O ₂ S] (V) Tek kristalinin sentezi	137
Şekil 6.5.3: [C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O ₂ S] (V) Molekülünün %30 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş ORTEP3 diyagramı	138
Şekil 6.5.4: [C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O ₂ S] (V) Kristalinin birim hücre istiflenmesi	138
Şekil 6.5.5: [C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O ₂ S] (V) Kompleksinin geometri optimizasyonu sonucunda elde edilen geometriler (A=HF; B=B3LYP; C=AM1; D=PM3)	142
Şekil 6.5.6: [C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O ₂ S] (V) Kompleksi için X-ışınları kırınımından elde edilen geometri (siyah) ile HF(A), DFT(B), AM1(C) ve PM3(D) yöntemleri kullanılarak belirlenen optimum (kırmızı) geometrilerin üst üste örtüşmesini gösteren çizim	146
Şekil 6.5.7: [C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O ₂ S] (V) Molekülünün T(C5–N2–C6–C7) burulma açısına bağlı enerji değişim grafiği	146
Şekil 6.5.8: [C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O ₂ S] (V) Molekölüne ait IR spektrumu	148
Şekil 6.5.9: [C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O ₂ S] (V) Kompleksinin IR titreşim bandları için deneysel ve hesaplanan değerler arasındaki korelasyon grafikleri	149
Şekil 6.5.10: [C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O ₂ S] (V) Molekülünün ¹³ C-NMR ve ¹ H-NMR kimyasal kayma değerleri için deneysel ve hesaplanan değerler arasındaki korelasyon grafikleri	152
Şekil 6.5.11: [C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O ₂ S] (V) Molekülünün HOMO ve LUMO görünümü	152
Şekil 6.5.12: [C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O ₂ S] (V) Molekülünün moleküler elektrostatik potansiyel	

(MEP) görünümü	154
Şekil 6.5.13: [C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O ₂ S] (V) Molekülünün dipol moment vektörü	155
Şekil 6.6.1: [C ₁₂ H ₇ N ₂ O ₂ F ₃ S] (VI) Molekülünün kimyasal diyagramı	156
Şekil 6.6.2: [C ₁₂ H ₇ N ₂ O ₂ F ₃ S] (VI) Tek kristalinin sentezi	156
Şekil 6.6.3: [C ₁₂ H ₇ N ₂ O ₂ F ₃ S] (VI) Molekülünün %30 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş ORTEP3 diyagramı. Kesikli çizgiler molekül içi C—H···O ve C—H···F etkileşmelerini ifade etmektedir	157
Şekil 6.6.4: [C ₁₂ H ₇ N ₂ O ₂ F ₃ S] (VI) Kristalinin birim hücre istiflenmesi. Kesikli çizgiler moleküller arası hidrojen bağlarını göstermektedir	157
Şekil 6.6.5: [C ₁₂ H ₇ N ₂ O ₂ F ₃ S] (VI) Kompleksinin geometri optimizasyonu sonucunda elde edilen geometriler (A =HF; B =B3LYP; C =AM1; D =PM3)	162
Şekil 6.6.6: [C ₁₂ H ₇ N ₂ O ₂ F ₃ S] (VI) Kompleksi için X-ışınları kırınımından elde edilen geometri (siyah) ile HF(A), DFT(B), AM1(C) ve PM3(D) yöntemleri kullanılarak belirlenen optimum (kırmızı) geometrilerin üst üste örtüşmesini gösteren çizim	165
Şekil 6.6.7: [C ₁₂ H ₇ N ₂ O ₂ F ₃ S] (VI) Molekülünün T(C5–N2–C6–C11) burulma açısına bağlı enerji değişim grafiği	165
Şekil 6.6.8: [C ₁₂ H ₇ N ₂ O ₂ F ₃ S] (VI) Molekölüne ait IR spektrumu	167
Şekil 6.6.9: [C ₁₂ H ₇ N ₂ O ₂ F ₃ S] (VI) Kompleksinin IR titreşim bandları için deneysel ve hesaplanan değerler arasındaki korelasyon grafikleri	169
Şekil 6.6.10: [C ₁₂ H ₇ N ₂ O ₂ F ₃ S] (VI) Molekülünün ¹³ C-NMR ve ¹ H-NMR kimyasal kayma değerleri için deneysel ve hesaplanan değerler arasındaki korelasyon grafikleri	171
Şekil 6.6.11: [C ₁₂ H ₇ N ₂ O ₂ F ₃ S] (VI) Molekülünün HOMO ve LUMO görünümü... ..	172
Şekil 6.6.12: [C ₁₂ H ₇ N ₂ O ₂ F ₃ S] (VI) Molekülünün moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) görünümü	174
Şekil 6.6.13: [C ₁₂ H ₇ N ₂ O ₂ F ₃ S] (VI) Molekülünün dipol moment vektörü	174

KISALTMALAR

A	: Sogurma Katsayısı
a.u.	: Atomik Birim
AM1	: Austin Model 1
B3LYP	: LYP Korelasyon Enerjili Üç Parametrelili Becke Karma Modeli
C	: Çözeltili Konsantrasyonu
DFT	: Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi
LYP	: Lee, Yang ve Parr
LUMO	: Boş olan en düşük enerjili moleküler orbital
HF	: Hartree-Fock
HOMO	: Dolu olan en yüksek mertebeli moleküler orbital
IR	: Infrared
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
MEP	: Moleküler Elektrostatik Potansiyel
PEY	: Potansiyel Enerji Yüzeyi
PM3	: Parametric Model 3
R	: Dönme Enerji Seviyeleri
RMSE	: Root Mean Square Error (hata kareleri ortalamasının karekökü)
SCF	: Öz Uyumlu Alan
ψ	: Dalga Fonksiyonu
λ	: Dalga Boyu
KBr	: Potasyum Bromür
UV-VIS	: Ultra Violet-Visible Spektroskopisi
ZB-DFT	: Zamana Bağlı Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı
ZB	: Zamana Bağlı

NİTRO İÇEREN SCHIFF BAZLI MOLEKÜLLERİN KRİSTALOGRAFİK VE KUANTUM MEKANİKSEL İNCELENMESİ

ÖZET

Bu çalışmada, Schiff bazı olan $C_{13}H_{12}N_2O_2S$ (I), $C_{12}H_{10}N_2O_3S$ (II), $C_{11}H_7BrN_2O_2S$ (III), $C_{13}H_{12}N_2O_2S$ (IV), $C_{12}H_{10}N_2O_2S$ (V) ve $C_{12}H_7N_2O_2F_3S$ (VI) kristalleri sentezlendi ve kristal yapıları X-ışınları kırınım tekniği ile belirlendi, spektroskopik özellikleri ise FTIR, UV-VIS ve ^1H -, ^{13}C -NMR deneysel metotları ile incelendi. Bileşiklerin yapıları Hartree-Fock (HF), Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (Density Functional Theory, DFT), Austin Model (AM1) and Parametric Model (PM3) teorik hesaplama metotları ile incelendi.

Moleküllerin kristal yapıları direkt yöntemler ile *SHELXS97* programı kullanılarak çözüldü ve atomik parametreler, tam-matris en küçük kareler ve Fark-Fourier yöntemleri kullanılarak *SHELXL97* programı ile arıtıldı. Kristallerin birim hücre boyutları, birim hücredeki atom konumları, bağ uzunlukları, bağ açıları ve titreşim parametreleri belirlendi.

Deneysel çalışma sonuçlarını desteklemek amacıyla *Gaussian 03W* ve *GaussView 4.1.2* paket programları kullanılarak *ab initio* Hartree-Fock (HF), Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (Density Functional Theory, DFT) ve yarı deneysel hesaplamaları Austin Model (AM1), Parametric Model (PM3) metotları ile temel haldeki serbest moleküllerin moleküler geometrileri, titreşim frekansları (IR), kimyasal kayma değerleri (NMR), sınır moleküler orbitalleri (HOMO ve LUMO) incelendi.

Sonuç olarak, moleküllerin enerjileri, konformasyon analizleri, yük dağılımları, moleküler elektrostatik potansiyelleri, dipol momentleri ve sınır moleküler orbitalleri (HOMO ve LUMO) hesaplanarak elde edildi. Teorik hesaplamalar için baz seti olarak 6-31G(d) seçildi. Çalışmadaki moleküllerin deneysel ve teorik sonuçları karşılaştırılmalarında, bu sonuçlar arasında iyi bir uyum olduğu görüldü. Moleküler diyagram ve şekiller CHEMWIN, ORTEPIII, PLUTON ve GAUSS VIEW programları kullanılarak çizilmiştir.

Anahtar Sözcükler: X-Işınları Kırınımı, IR, UV-Vis, NMR, Hartree-Fock Teorisi, Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi, AM1, PM3.

THE CRYSTALLOGRAPHIC AND QUANTUM MECHANICAL ANALYSIS OF SCHIFF-BASED MOLECULES CONTAINING NITRO GROUP

ABSTRACT

In this study, C₁₃H₁₂N₂O₂S (I), C₁₂H₁₀N₂O₃S (II), C₁₁H₇BrN₂O₂S (III), C₁₃H₁₂N₂O₂S (IV), C₁₂H₁₀N₂O₂S (V) and C₁₂H₇N₂O₂F₃S (VI) Schiff bases crystals have been synthesized and their crystal structures have been determined by single-crystal X-ray diffraction (XRD) technique, while the spectroscopic properties have been investigated by IR, UV-VIS, ¹H-NMR, ¹³C-NMR experimental methods. The structural of the compounds were investigated by theoretical computational methods as Hartree-Fock (HF), Density Functional Theory (DFT), Austin Model (AM1) and Parametric Model (PM3).

The crystal structures of the molecule were solved by SHELXS97 software using direct methods and the atomic parameters were refined by SHELXL97 software using full-matrix least-squares and difference-Fourier methods. The unit cell dimensions of the crystals, the positions of the atoms in the unit cell, the bond distances, the bond angles and the displacement parameters have been determined.

With the aim of supporting the experimental results, the molecular geometries, IR and NMR spectra of free molecules in the ground state have been investigated using *ab initio* Hartree-Fock (HF), Density Functional Theory (DFT) and semi-empirical calculations with the Austin Model (AM1), Parametric Model (PM3) methods using *Gaussian 03W* and *GaussView 4.1.2* softwares.

As a result, the molecular energies, conformation analysis, charge distributions, molecular electrostatic potentials, dipole moments and frontier molecular orbitals (HOMO and LUMO) have also been obtained computationally. The 6-31G(d) was chosen as basis set for the theoretical calculations. The comparisons of the observed and calculated results for molecules under study have been verified and it was showed that the results were in good agreement. The molecules and chemical diagrams were drawn by CHEMWIN, ORTEPIII, PLUTON and GAUSS VIEW programs.

Key Words: X-Ray Diffraction, IR, UV-VIS, NMR, Hartree-Fock Theory, Density Function Theory, AM1, PM3.

1. GİRİŞ

Bir kristal yapının özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan en etkili ve en yaygın yöntem, X-ışınları kırınımı yöntemidir. X-ışınları kırınımı yöntemi ile moleküler yapıya ait atom konumları, atomlar arası uzaklıklar, bağ açıları ve belirli atom gruplarının düzlemselliği, düzlemler arası açılar gibi moleküler geometriyi ilgilendiren nicelikler de hesaplanabilir. Moleküler yapıların incelenmesinde, X-ışını kırınım yönteminin yanı sıra spektroskopik yöntemler de kullanılabilir.

Deneysel olarak yapısı belirlenmiş bir molekülün, deneysel verileri kullanarak sonuçlarını desteklemek ya da deneysel olarak elde edilemeyen özelliklerin belirlenmesinde hesaplamalı kimya, matematiksel yöntemlere dayalı olarak moleküle ait özellikleri tanımlar. Kuantum teorisinin geliştirilmesi ve hesaplamalı kimyada oldukça önem kazanan bilgisayar teknolojisinde donanım ve yazılım alanlarında kaydedilen gelişmeler olmuştur. Kuantum teorisi ile bir molekülün bütün kimyasal özellikleri hesaplanabilir. Prensip olarak, kuantum teorisinin kullanılıp Schrödinger denkleminin farklı özelliklere sahip moleküllerin incelenebilmesi için farklı yaklaşımlar kullanılarak çözüldüğü moleküler modelleme programları geliştirilmiştir.

Moleküler modelleme yazılımları vasıtasıyla, molekül bilgisayar ekranında döndürülerek değişik açılardan görülebilir, geometri ve izomerik yapısı belirlenebilir, enerjisi geometri optimizasyonu ile tayin edilebilir, IR, UV, NMR spektrumları çizilebilir, oluşum entalpileri, dipol momentleri hesaplanabilir. Ayrıca MO diyagramları, HOMO ve LUMO enerji düzeyleri belirlenebilir.

Kuantum teorisinin geliştirilmesiyle, kuantum mekanik kanunları kuantum sistemler olan atom ve moleküllere uygulanmaya başlanmıştır. Kuantum mekaniği bir molekülün enerjisini ve diğer özellikleri hesaplamayı Schrödinger denkleminin çözümü ile imkan vermektedir. Schrödinger denklemi yalnızca hidrojen atomu için tam olarak çözülebilmektedir. Birden fazla elektrona sahip sistemler için Schrödinger denkleminin tam çözümü mümkün değildir. Bu nedenle çok elektronlu sistemler için

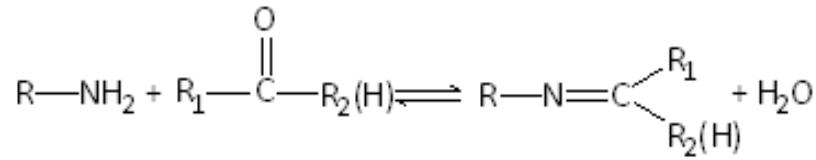
matematiksel yaklaşımlar yapılarak, yaklaşık çözüm metotları geliştirilmiştir (moleküler mekanik (MM), yarı-deneysel ve *ab initio* metotları vb.). Yaklaşık çözüm metotları kuantum mekaniği uygulamalarında büyük önem taşırlar. Teorik olarak geliştirilen metotlar arasındaki farklılıklar hesaplamalarda kullandıkları yaklaşımlardan kaynaklanmaktadır. Bu metotlardan literatürde geniş kabul görenlerden biri *ab initio* metotlarıdır. Moleküler mekanik hesaplamalarda klasik fizik yasaları, elektronik yapı hesaplamaları olan yarı-deneysel ve *ab initio* metotlarında ise kuantum mekaniği yasaları kullanılır. Elektronik yapı hesaplamalarda başlangıç noktası Schrödinger denklemidir. Elektronik yapı hesaplamaları çok elektronlu karmaşık sistemler için kullanılır. Bu yüzden buradaki hesaplamalar ancak kapsamlı bilgisayar programlarıyla yapılır.

Bu tez çalışmasında Schiff bazı içeren organik sentezlenen tek kristal bileşiklerinin X-ışını kırınımı metodu ile kristal yapıları belirlendi. Moleküllerin spektroskopik özellikleri FT-IR, UV-VIS ve ^{13}C -, ^1H -NMR çalışmaları ile karakterize edilmiştir.

Aynı zamanda Gaussian 03W (Frisch ve diğ., 2004) paket programı kullanılarak, *ab initio* Hartree–Fock (HF) ve Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (Density Functional Theory, DFT), yarı deneysel Austin Model (AM1) ve Parametric Model (PM3) metotları ile teorik hesaplamaları yapıldı. DFT ile yapılan geometrik optimizasyon hesaplamaları, Becke'nin 3 parametrelili karma (hibrit) değiş-tokuş fonksiyoneli (Becke, 1988) ile Lee-Yang ve Parr'ın korelasyon fonksiyoneli (Lee ve diğ., 1998) oluşan B3LYP teori seviyesinde yapıldı. HF ve DFT metotları ile yapılan hesaplamaların tümü polarize fonksiyon içeren 6-31G(d) baz seti kullanılarak yapıldı. Yapılan teorik hesaplamalar ile moleküllerin kararlı haldeki (en düşük enerji düzeyindeki) geometri optimizasyonu yapıldı ve bu durumdaki geometrik parametreleri (bağ uzunlukları, bağ açıları, burulma açıları), enerjileri, moleküler elektrostatik haritaları, dipol momentleri, mülkiken yükleri, sınır moleküler orbitalleri (HOMO ve LUMO) enerji farkları, moleküllerin burulma açılarına bağlı enerji eğrileri 10° 'lık aralıklarla 0° dan 180° 'ye kadar değiştirilerek tayin edildi ve FT-IR, UV-VIS, ^{13}C -, ^1H -NMR spektral eğrileri teorik hesaplamalar ile belirlendi, sonuçların doğruluğunun desteklenmesi için elde edilen teorik ve deneysel sonuçlar karşılaştırılmıştır.

1.1. Schiff Bazı Bileşiklerinin Genel Özellikleri

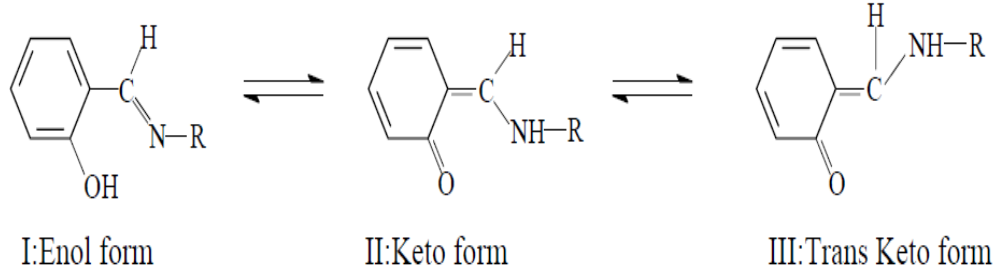
Bu tez çalışmasında incelenen moleküllerin hepsi, yapısında imin grubu ($-C=N-$) bulunan Schiff bazlarıdır. Schiff bazları ilk defa 1869 yılında Alman kimyager H. Schiff tarafından sentezlenmiştir (Schiff, 1869) ve 1937 yılında Pfeiffer tarafından koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılmıştır (Pfeiffer ve diğ., 1937). Schiff bazları azometin veya imin olarak ta adlandırılır. Aldehit ya da ketonların primer aminlerle (RNH_2) kondenzasyon reaksiyonu sonucu imin adı verilen karbon-azot çift bağlı ($RCH=NR$ veya $R_2C=NR$) ürünler oluşur (Ermiş ve diğ., 2005). Çok esnek ve değişken yapısal özelliklerinden dolayı çok sayıda Schiff bazı ve kompleksi sentezlenmiş ve incelenmiştir (Raman ve diğ., 2003). Schiff bazlarının oluşma mekanizması aşağıda verilmiştir (Şekil 1.1).



Şekil 1.1: Schiff bazlarının oluşma mekanizması

o-Hidroksi Schiff bazlarında meydana gelen proton transferi bu bileşiklerin fotokromizm (ışığa ile renk değiştirme) ve termokromizm (ısıyla renk değiştirme) özelliği göstermesine neden olmaktadır ki bu özellikler bileşiklerin kristal yapısında da oldukça etkilidir. Fotokromik Schiff bazlarında O atomundan N atomuna proton transferi ışık etkisi ile meydana gelirken termokromik Schiff bazlarında bu transfer ısı ile gerçekleşir. Bu özellikleri onların fotokromizm ve termokromizm göstermesine neden olmaktadır. Schiff bazlarının fotokromizm ve termokromizm göstermesinin tek nedeni proton transferi değildir. Kristal ve moleküler yapının bu özelliklerine etkisi büyüktür. Termokromizm gösteren Schiff bazları düzlemsel bir yapıya sahiptir ve sıkı bir biçimde istiflenirlerken, fotokromizm gösteren bileşikler düzlemsel olmayıp daha gevşek bir biçimde istiflenmişlerdir (Hadjoudis ve diğ., 1987). Kristal formda aşağıda önerilen model, düzlemsel moleküllerde sıcaklığa duyarlı bir denge olarak termokromizmi sergiler; I: Enol formu; düşük sıcaklarda kararlı, II: Keto formu; yüksek sıcaklıklarda kararlı, III: Trans keto formu; düzlemsel

olmayan yapı, yüksek enerjiye dayalı proton transferi oluşturan yapı. Bu formlara ait kimyasal diyagram Şekil 1.2’de verilmiştir.



Şekil 1.2: Schiff bazlarının kristal formları

Schiff bazlarının oldukça geniş çalışma alanları bulunmaktadır. Günümüzde koordinasyon bileşiklerinin endüstride ve biyolojik sistemlerdeki önemi giderek artmaktadır. Schiff bazlarının yapılarında bulunan gruplardan dolayı elde edilen metal kompleksleri renkli maddeler olduklarından boya endüstrisinde, özellikle tekstil boyacılığında, pigment boyar maddesi olarak kullanılmaktadır (Zeishen ve diğ., 1990). Ayrıca boyar madde ve polimer teknolojisinde, ilaç sanayinde, tıpta, tarım alanında, roket yakıtı hazırlanmasında, biyolojik olayların açıklanmasında ve daha bir çok alanda bu bileşiklerden büyük ölçüde yararlanılmakta ve yeni sentezlerin yapılması yönündeki çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir (Zeishen ve diğ., 1987).

Schiff bazları koordinasyon kimyasında biyolojik makromoleküller için model bileşikler oluştururken, kanser tedavisinde izleme maddeleri, sıvı kristal polimerleri ve metal kompleksleri elde etmek için kullanılırlar (Yang ve diğ., 1984; Atkins ve diğ., 1985; Canali ve Sherrington, 1999). Schiff bazı komplekslerinin antikanser aktivite göstermesi özelliğinden dolayı tıp dünyasındaki önemi giderek artmaktadır ve kanserle mücadelede reaktif olarak kullanılması araştırılmaktadır (Scovill, 1982). Aromatik aminlerin Schiff bazı kompleksleri özellikle kemoterapi alanında (Singh, 1986), bazı kimyasal reaksiyonlarda çeşitli substratlara oksijen taşıyıcı olarak (Tarafer, 1986) kullanılmaktadır. Schiff bazları biyolojik aktiviteye sahip olup kimya ve biyokimya alanında kullanılan antibakteriyel, antioksidan ve antikanser özellik gösteren bileşiklerdir (Williams, 1972).

Genel olarak; birçok organosülfür bileşiğinin antibiyotik, analjezik, antidepresan, anti-inflamatuar aktivite, fungusit (mantar ilacı) ve bakterist (bakterikıran) belirgin bir biyolojik aktiviteye sahip oldukları iyi bir derecede saptanmıştır (Gronowitz, 1985; Morley ve diğ., 2005a). Bu bileşiklerin biyolojik aktivitesi, sadece bir ya da daha fazla kükürt atomu içeren moleküle bağlı kalmaksızın, aynı zamanda ek aktive edici grupların varlığı da söz konusudur. Örneğin, 2-nitrothiophene (**1s**) *Escherichia coli* (E. coli) ve *Micrococcus luteus* (M. luteus) ya da mantar *Aspergillus niger* (A. niger) karşı neredeyse hiç aktivite göstermezken 2-chloro-3,5-dinitrothiophene (**1a**) karşı üç kat daha büyük bir aktivite göstermektedir (Morley ve Matthews, 2005b).

Schiff bazı olarak bilinen, bileşiklerdeki $-C=N-$ (azometin grup) yapısı genellikle birincil aminler ve aktif karbonil gruplarının yoğunlaşmasından sentezlenirler. Schiff bazları tıbbi ve farmasötik alanda bileşiklerin önemli bir sınıfıdır. Bunlar, antibakteriyel (Azza ve Abu-Hussen, 2006; Pandeya ve diğ., 1999), antifungal (Pandeya ve diğ., 1999; Kiran ve diğ., 2006), antitümör (Mladenova ve diğ., 2002; Walsh ve diğ., 1996), antikanser, anti-inflamatuar ve anti-toksik aktivite içeren biyolojik uygulamaları gösterirler. Schiff bazları koordinasyon kimya alanında çok yaygın bir şekilde kompleks bileşikler olarak kullanılmıştır (Garnovski ve diğ., 1993). Schiff bazı kompleksleri, oldukça etkin anti-tümör aktivitesi nedeniyle, yoğun ilgi görmektedirler (Zhou ve diğ., 2000). Schiff bazlarının diğer biyolojik uygulamaları dışında da antimikrobiyal özelliklere sahip oldukları rapor edilmiştir (Gümüş ve diğ., 1994; Sridhar ve diğ., 2001).

Bunların yanı sıra, son zamanlarda Schiff bazlarının bazı metal kompleksleri, ilaç sanayiinde, hastalıkların teşhis ve tedavisinde önem kazanmaya başlamıştır. Özellikle kükürt içeren Schiff bazı metal komplekslerinin antikanser özelliğinin ortaya çıkarılmasından sonra bu komplekslere olan ilgi daha da artırmıştır (Klayman ve diğ., 1983; Kim ve Yoong-He, 1992; Lee ve diğ., 1988; Amirkhanov ve diğ., 1999; Patel ve diğ., 1989).

2. KRİSTALOGRAFİK BİLGİLER

2.1. X-Işını Kırınımı ve Bragg Yasası

Günümüz görüntüleme yöntemlerinin temelini oluşturan ve tıp biliminde yeni bir çağ açan X-ışınları 1895'te Alman fizikçi Wilhelm Röntgen tarafından keşfedildi. X-Işınlarının birçok özellikleri W. Röntgen tarafından tanımlanmasına rağmen genellikle optik aletlerde kullanılan girişim, yansıma ve kırınımın herhangi bir etkisini ölçemedi. Bir kaç yıl sonra, Sommerfeld X-ışını dalga boyunu yaklaşık 0.4 Å olarak ölçtü. 1912'de Sommerfeld'in öğrencisi olan M. von Laue, Ewald'ın bir makalesinden yola çıkarak normal örgülü kristallerin kırınım için kullanılmasını önerdi. Bu deney her ikisi de Röntgen öğrencileri olan Friedrich ve Knipping tarafından başarılı bir şekilde yapıldı. 1913'te ilk olarak W. L. Bragg and M. von Laue yapılarını anlamak için NaCl, KCl, KBr ve KI X-ışını kırınım numuneleri olarak kullandılar (Giacovazzo ve diğ., 1992). Daha sonra W. L. Bragg, X-ışını kırınımı deneyi sonucunda elde edilen kırınım lekelerinin şiddetlerini ve konumlarını kristal düzlemleri ile ilişkilendirerek kristalin atomik kompozisyonu hakkında ayrıntılı bilgi edinilebileceği gerçeğine ulaşmıştır (Bragg, 1914). Bir kaç yıl içinde benzer yollarla X-ışınlarının elektromanyetik doğası ve elektromanyetik dalgaların kristallerin yapısını belirlemedeki kullanışlılığı kesin olarak gösterildi.

X-Işınlarının dalga boyları, atomlar arası mesafelerle kıyaslanabilir büyüklükte olup numuneye zarar vermeden kristal örgü noktaları ve kristal düzlemleri arasındaki mesafeler bulunarak maddenin kristal yapısı hakkında bilgi sahibi olunur. Kristal ve molekül yapıları X-ışınlarına maruz kaldığında, örgü noktasındaki atomlar tarafından bu ışınlar saçılmaya uğrar. Saçılma sırasında bazı X-ışınları yıkıcı girişim yaparak birbirini yok ederken bazı X-ışınları yapıcı girişim yaparak birbirini kuvvetlendirir. Bir numunenin X-ışını analiz sonuçları bu yapıcı girişimden elde edilen kırınım deseni ile belirlenir.

Kırınımı örgü düzlemlerinden yansıma olarak ele alan W. L. Bragg kristalden yansıyan ışınlar için yapıcı girişim şartını tanımlayan basit bir denklem türetti. Bragg yasası olarak bilinen bu denklem yapıcı kırınım şartını veren

$$2d_{hkl}\sin\theta_{hkl} = n\lambda \quad (2.1)$$

eşitliği ile verilir. Yukarıdaki eşitlikte, iki paralel kırınım düzlemleri arasındaki mesafe d , θ gelen ışınlarla düzlemler arasındaki açı, n yansımanın kaçınıcı düzlemler arasında olduğunu belirten yansıma derecesini gösterir, λ kullanılan X-ışınının dalga boyu ve hkl düzlemlere ait Miller indisleridir. Kırınımın gerçekleşeceği n 'nin en küçük değeri 1'dir. Gelen ve yansıyan ışınların arasındaki açı 2θ olup kırınım açısı olarak bilinir. Bununla birlikte $\sin\theta$ değeri 1'den büyük olmayacağından;

$$\frac{n\lambda}{2d} = \sin\theta \leq 1 \quad (2.2)$$

yazılabilir. Burada λ dalga boyu $2d$ 'den küçük olmalı ve böylece;

$$\lambda < 2d \quad (2.3)$$

kırınım şartı bulunur.

2.2. Bragg Yansıma Şiddetini Etkileyen Faktörler

X-Işını kırınımı deneyi sonucunda, kristale ait birim hücre parametreleri (a ; b ; c ; α ; β ; γ), uzay grubu (veya olası uzay grubu seçenekleri) ve belirli θ açılarında kırınımına uğratılan X-ışınlarının şiddet verileri elde edilir. Kristal yapı analizinde amaç, deney sonucunda elde edilen bu şiddet verilerini kullanarak, birim hücre içerisinde atomların konumlarını belirlemektir. Ölçülen bu kırınım şiddetleri, yapı çözümü ve arıtımı işlemlerinde kritik bir rol oynayan yapı faktörü ($F(hkl)$) genliklerinin karesiyle orantılıdır (Bragg, 1929). Kristal yapı faktörünün genliği ($|F(hkl)|$), kristalin birim hücresindeki tüm elektronlar tarafından saçılan toplam X-ışını genliğinin, bir tek elektronun saçtığı X-ışını genliğine oranıdır.

Gelen X-ışınının şiddeti I_0 olmak üzere kristalin (hkl) düzleminden kırınımına uğrayan X-ışınlarının şiddeti ($I(hkl)$) ile $|F(hkl)|$ arasında

$$I(hkl) = K.L.P.T.A.E.|F(hkl)|^2 \quad (2.4)$$

bağıntısı vardır. Burada K Ölçülen ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki orantı katsayısı (skala faktörü); L Lorentz faktörü düzeltmesi; P Kutuplanma (polarizasyon) faktörü; T Debye-Waller sıcaklık; A Soğurma düzeltme faktörlerini; E Sönüm katsayılarını ve F(hkl) ise yapı faktörünü göstermektedir. Düzeltme faktörleri geometrik ve fiziksel olarak ikiye ayrılırlar; L ve P geometrik düzeltme faktörü; K, T, A ise fiziksel düzeltme faktörleridir.

2.2.1. Geometrik düzeltme faktörleri

Lorentz faktörü

X-Işını demetiyle etkileşen kristalin dönme hareketi süresince herhangi bir (hkl) düzleminin konumu sabit olmayıp, sabit ω açısal hızı ile değişir, farklı ters örgü noktaları yansıma küresini farklı sürelerde geçer. Bu nedenle ölçülen her bir Bragg yansımasının şiddeti yansımanın olduğu (hkl) düzleminin yansıma konumundaki kalma süresi dikkate alınarak düzeltilir (Stout ve Jensen, 1989). Bu düzeltme katsayısına Lorentz faktörü, L denir. Lorentz faktörü şiddet toplama yöntemine bağlı olarak değişir. Kristal sabit bir ω açısal hızı ile döndürüldüğünde, herhangi bir ters örgü noktasının, yansıma konumundan geçiş süresi $\frac{1}{\sin 2\theta}$ ile orantılıdır. Bu oran ile dönen kristal için Lorentz faktörünün mümkün olan en basit durumu

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

şeklinde ifade edilir (Azaroff, 1968).

Kutuplanma faktörü

Bir X-ışını kaynağından çıkan X-ışınları kutuplanmamış olup, ışının yayılma doğrultusuna dik bütün yönlerde elektrik ve magnetik alan vektörüne sahiptir. Kutuplanmamış X-ışınları kristalden kırınıma uğrayıp Bragg saçılması yaptıktan sonra kısmen kutuplanırlar, kutuplanan bu ışınların şiddetlerinde ise bir azalmaya yol açar. Bu fark kutuplanma faktörü ile giderilir. Bir elektrondan saçılan X-ışını şiddetinin elektrondan r kadar uzaklıktaki bir noktadaki değeri;

$$I = I_0 \left(\frac{e^2}{mrc^2} \right)^2 . P \quad (2.6)$$

olur. Burada; gelen X-ışınının şiddeti I_0 , kristalden yansıyan X-ışınının şiddeti I , elektronun yükü e , elektronun kütlesi m ve P kutuplanma faktörü olup X-ışınının saçılmadan önce sahip olduğu ve saçılmadan sonraki şiddetleri yazılır bunların karşılaştırılmasıyla aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$P = \frac{(1 + \cos^2 2\theta)}{2} \quad (2.7)$$

Bu faktör sadece Bragg açısına bağlı olup gelen X-ışını doğrultusuna göre simetrik bir dağılım gösterir ve $0.5 < P < 1$ arasında değerler alır.

2.2.2. Fiziksel düzeltme faktörleri

Debye-Waller sıcaklık faktörü

Atomların konumları minimum enerjili duruma karşılık gelir. Aslında atomlar sahip oldukları ısı enerjisinden dolayı denge konumları etrafında belirli bir genlikle, titreşim hareketi yaparlar. Bu titreşimler atomların bağlı koordinatlarını, dolayısıyla kırınım desenini etkiler. Genellikle titreşimlerin sonucu olarak elektron yoğunluğu yüzeyleri elipsoidlere benzer. Eğer atomlar her doğrultuda farklı büyüklükte titreşim hareketi yaparlarsa buna anizotropik, aynı büyüklükte titreşim hareketi yaparlarsa izotropik olarak ifade edilir. Sıcaklığın artmasıyla kristaldeki atomların ısısal titreşimleri artarak, şiddetin azalmasına neden olur. Debye-Waller tarafından sıcaklığa bağlı olarak f atomik saçılma faktörünü,

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

ile tanımlamıştır. Burada; 0°K 'deki atomik saçma faktörü f_0 , X-ışınının dalga boyu λ , saçılma açısı θ ve sıcaklık faktörü B 'dir. Termal titreşim nedeni ile gözlenen şiddet,

$$(I_{hkl})_T = I_{hkl} e^{-B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}} \quad (2.8)$$

eşitliği ile verilir. Bu eşitlikte $e^{-B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}}$ terimine Debye-Waller sıcaklık faktörü (Waller, 1927) denir ve B değeri

$$B = 8\pi^2 \langle \overline{U^2} \rangle \quad (2.9)$$

$\langle \overline{U^2} \rangle$: atomun yansıma düzlemine dik titreşim genliğinin karesinin ortalama değeridir.

Soğurma faktörü

Soğurma faktörü, incelenen kristalin kalınlığı ile doğrudan ilgilidir. I_0 şiddetindeki X-ışınları demeti, t kalınlığındaki bir kristal içinden ışının geçtiği yol artıkça soğurulma artacak dolayısı ile şiddetinde bir azalma olur. Şiddetin azalmasına neden olan soğurma ve saçılma değildir. Soğurma durumunda elektromanyetik enerji ısı enerjisine dönüşür. X-Işını kristalden geçtikten sonra şiddeti,

$$I = I_0 e^{-\mu t} \quad (2.10)$$

olur. Burada μ , maddenin çizgisel soğurma katsayısıdır ve şiddet verilerine soğurma düzeltmesinin yapıp yapılmayacağını belirler.

Sönüm Etkisi

Bir X-ışını demeti kristalin birbirine paralel birkaç düzleminden yansımaya uğrayabilir. İç düzlemlerden yansıyan X-ışınları ile birinci düzlemde yansıyan X-ışınlarının fazları farklıdır (Giacovazzo ve diğ., 1992). Daha iç düzlemlerden gelen X-ışınlarının şiddeti, yapıdaki atomların X-ışınlarını soğurmalarından dolayı azalır. Bundan dolayı oldukça düzgün yüzeylere sahip bir kristalin yapısı çözülürken, sönüm etkisi de dikkate alınmalıdır.

2.3. Kristal Yapı Çözümü

2.3.1. Faz problemi ve direkt yöntemler

Friedrich ve Knipping tarafından von Laue'nin teşvikiyle 1912'de gerçekleştirilen X-ışınlarının bir kristalden saçılmasını konu alan ilk deneyleri sadece kristaldeki periyodikliğin keşfiyle ilgiliydi. 1913'te, konusu X-Işını Kristalografisi olan Solay Konferansında, Sommerfeld yapı faktörü için,

$$F(\vec{h}) = \sum_{j=1}^N f_j \exp(2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}_j) \quad (2.11)$$

ifadesini sundu. Burada $\vec{h}(hkl)$ düzleminin Miller indisleri, $\vec{r}_j$ birim hücre içindeki

konum j . atomun konumu ve f_j atomik saçılma faktörüdür. Yapı faktörü $F(\vec{h})$,

kompleks bir nicelik olup genlik ve faz bileşenleri cinsinden;

$$F(\vec{h}) = |F(\vec{h})| \exp[i\phi(\vec{h})] \quad (2.12)$$

ifade edilir. $|F(\vec{h})|$, burada genlik bilgisi elektron yoğunluğunun Bragg düzlemlerine paralel düzlemlerde ne ölçüde yoğunlaştığını gösterirken, $\phi(\vec{h})$, faz bilgisi Bragg düzlemlerine göre daha yüksek elektron yoğunluğuna sahip düzlemlerin konumunu gösterir.

W. H. Bragg, 1915'te Royal Society'ye verdiği derste, kristal yapı analizinde Fourier serilerinin kullanılabileceğini öne sürdü. Böylece, birim hücre içinde $\vec{r}$ noktasındaki elektron yoğunluğu,

$$\rho(\vec{r}) = \left(\frac{1}{V}\right) \sum_{\vec{h}} F(\vec{h}) \exp(-2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}) \quad (2.13)$$

veya

$$\rho(\vec{r}) = \left(\frac{1}{V}\right) \sum_{\vec{h}} |F(\vec{h})| \cos[2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r} - \phi(\vec{h})] \quad (2.14)$$

şeklinde ifade edilir. Elektron yoğunluğu $\rho(\vec{r})$, hesaplanabilmesi için kırınım deneyinden elde edilen yapı genliklerinin $|F(\vec{h})|$ değerlerinin yanı sıra kırınımın şiddet verilerinden doğrudan ölçülemeyen yapı faktörü fazlarının da $\phi(\vec{h})$ bilinmesi gerekir. Faz açılarının deneysel yoldan elde edilememesi kristalografide faz problemi olarak bilinir. Kristalografide "faz problemi" olarak bilinen bu problem çözülmeden kristalin yapısı belirlenemez. Deneysel yöntemlerle ölçülemeyen bu faz değerinin, bazı yollardan türetilmeleri gerekmektedir. Faz problemini çözebilmek için geliştirilen çeşitli yöntemler yapı çözümü yöntemleri olarak bilinir. İlk olarak atom çiftleri arasındaki vektörlerin piklerini gösteren Patterson haritasının yorumlanması temeline dayanan Patterson yöntemi ile basit bir molekül için faz sorununun çözülmesi sonrasında, büyük ölçüde yerini yine faz probleminin çözümü için geliştirilen direkt yöntemlere bırakmıştır. Ayrıca günümüzde çoklu eş-biçimli değiştirme (multiple isomorphous replacement) ve anormal saçılma (anomalous dispersion) gibi deneysel faz belirleme teknikleri de kullanılmaktadır.

Genlik bilgisini kullanarak fazların belirlenmesi temeline dayanan direkt yöntemlerin gelişimi başlangıçta Harker-Kasper eşitsizliklerinden (Harker ve Kasper, 1948) yola çıkılarak H. A. Hauptman-J.Karle determinantsal eşitsizliklerinin Hauptman ve Karle (1953, 1956) oluşturulmasına dayanır. Direkt yöntemlerin

amacından dolayı normal yapı faktörü kullanılması uygun değildir. Onun yerine nokta atomları (elektron yoğunluğu $\rho(\vec{r})$ fonksiyonu) ile ilişkili termal hareketi olmayan yapı faktörleri tanımlamak daha uygun olur. Böyle nokta atomlar için, atomik form faktörü her yansıma için aynıdır ve sonuç yapı faktörlerinin artan saçılma açısı ile sistematik olarak azalma eğilimleri yoktur. Bu nedenle, elektron yoğunluğunun kristal içinde hiçbir yerde negatif olamayacağı

$$\rho(x, y, z) \geq 0 \quad (2.15)$$

eşitliği ve nokta atomların elektron yoğunluğu, atomik konumlar civarında birbirinden ayrılmış küresel simetrik dağılım gösteren pikler şeklinde olup diğer bölgelerde sıfıra yakın olması direkt yöntemlerin temelini oluşturur. İlk dönemlerinde, kristal yapının özdeş atomlardan oluştuğu kabul edilmiş, fakat bunun gerçekte doğru olmadığına hesaplamalara dahil edilmesiyle yapı faktörü ifadelerinin karmaşık hale geldiği görülmüştür. Hesaplamaların kolaylaştırılması amacıyla birimsel yapı faktörü (U) tanımlanmıştır.

Direkt yöntemlerde genel olarak kullanılan iki yapı faktörü vardır. Birincisi birimsel yapı faktörü $U(\mathbf{h})$, $n_j = f_j / \sum_{j=1}^N f_j$ ve $0 \leq |U| \leq 1$ olmak üzere;

$$\langle |U|^2 \rangle = \sum_{j=1}^N n_j \quad (2.16)$$

denklemini sağlar. İkincisi ve daha önemli olanı ise normalize yapı faktörüdür $E(\vec{h})$ ve buda $\langle |E|^2 \rangle = 1$ sağlar. Normalize yapı faktörü;

$$|E(\vec{h})|^2 = \frac{|F_{\vec{h}}|^2}{\sum_{j=1}^N f_j^2} \quad (2.17)$$

şeklinde ifade edilir. Normalize yapı faktörü, yapı faktörünün içerdiği özellikleri bozmadan bütün yansımaların normalizasyonuna izin vererek θ 'ya olan bağımlılığı ortadan kaldırır. Uzay grubu bilgilerini de içeren yapı faktörü denklemleri ile birlikte kullanılmışlardır. Böylece simetri merkezine sahip yapı için, birimsel yapı faktörü

$$U(\vec{h}) = \sum_{j=1}^N n_j \cos(2\pi \vec{h} \cdot \vec{r}_j) \quad (2.18)$$

ile verilir. Cauchy-Schwartz eşitsizliği olarak bilinen matematiksel teori

$$\left| \sum_{j=1}^N a_j b_j \right|^2 \leq \sum_{j=1}^N |a_j|^2 \sum_{j=1}^N |b_j|^2 \quad (2.19)$$

ifadesi ile verilir. Harker ve Kasper, çok iyi bilinen Cauchy-Schwartz eşitsizliğinin yardımıyla

$$|U(\vec{h})|^2 \leq \frac{1}{2} [1 + U(2\vec{h})] \quad (2.20)$$

ve

$$[U(\vec{h}) \pm U(\vec{k})]^2 \leq [1 \pm U(\vec{h} + \vec{k})] \times [1 \pm U(\vec{h} - \vec{k})] \quad (2.21)$$

eşitsizliklerini elde ettiler. Orjinde simetri merkezine sahip merkezi simetrik yapılar için yapı faktörleri gerçeldir ve $\phi(\vec{h})$ fazı yerine yapı faktörünün $s(\vec{h})$ işaretini göz önüne alabiliriz. Burada $\phi(\vec{h})=0$, $s(\vec{h}) = +1$ ve $\phi(\vec{h})=\pi$ olması durumunda $s(\vec{h}) = -1$ olur. İşaretler yönünden ele alınan hiçbir birimsel yapı faktörünün sıfır olmadığı durumda (2.21) eşitsizliği genişletilerek işaretlerde eşitsizlik bağıntılarına dâhil edilebilir:

$$\left[|U(\vec{h})| + |U(\vec{k})| \right]^2 \leq \frac{1}{2} \left[1 + s(\vec{h})s(\vec{k})s(\vec{h} + \vec{k}) |U(\vec{h} + \vec{k})| \right] \times \left[1 + s(\vec{h})s(\vec{k})s(\vec{h} - \vec{k}) |U(\vec{h} - \vec{k})| \right] \quad (2.22)$$

Burada $s(\vec{h})$, $U(\vec{h})$ nin işaretini göstermektedir. Eğer (2.22) bağıntısında $|U|$ değerleri yeteri kadar büyükse

$$s(\vec{h})s(\vec{k})s(\vec{h} + \vec{k}) = 1$$

$$s(\vec{h})s(\vec{k})s(\vec{h} - \vec{k}) = 1 \quad (2.23)$$

faz ilişkilerine ulaşılır. Harker-Kasper eşitsizlikleri bu eşitsizliklerde kullanılacak olan birimsel yapı faktörlerinin büyük genliğe sahip olma şartı yüzünden pratikte pek kullanışlı değildir. Harker ve Kasper'in makalesinden iki yıl sonra, Hauptman ve Karle (1950a, 1950b) tarafından daha kullanışlı olan determinantal eşitsizlikler üzerine önemli bir makale yayınladı. Makalede sözü edilen baz çok eskiydi (Toeplitz, 1911) fakat kullanım formu Fourier toplamı için hiçbir yerde negatif olmayan bir fonksiyon veremekteydi. Herhangi boyutta (n+1) bir determinant için;

$$\begin{vmatrix} 1 & U(-\vec{h}_1) & U(\vec{h}_2) & \dots & U(\vec{h}_n) \\ U(-\vec{h}_1) & 1 & U(\vec{h}_2 - \vec{h}_1) & \dots & U(\vec{h}_n - \vec{h}_1) \\ U(-\vec{h}_2) & U(\vec{h}_1 - \vec{h}_2) & 1 & \dots & U(\vec{h}_n - \vec{h}_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ U(-\vec{h}_n) & U(\vec{h}_1 - \vec{h}_n) & U(\vec{h}_2 - \vec{h}_n) & \dots & 1 \end{vmatrix} \geq 0 \quad (2.24)$$

eşitsizliği türetilmiştir. Merkezi simetrik bir yapı için $n = 2$ ve $\vec{h}_2 = 2\vec{h}_1$ değerleri yerine yazılarak (2.24) eşitsizliğinin (2.20) eşitsizliğine dönüşeceği kolayca görülebilir.

Kısaca, simetri merkezli kristallerde (x,y,z) koordinatlarda bulunan bir atom aynı cins atom olmak koşuluyla (-x,-y,-z) koordinatlarında da bulunur ve bu nedenle her yapı faktörünün fazı 0 veya π değerini alır. Yani yapı faktörü $F(hkl)$ reel aynı zamanda pozitif veya negatif değerler alabilir. Bu durumda fazın belirlenmesi yalnızca fazın işaretinin belirlenmesi ile çözümlenmiş olur. Merkezi simetrik yapılar için sadece olası fazlar $s(\vec{h}) = \pm 1$ ile gösterilebilir, böylece bir aralığa sınırlama fikri uygulanmamış olur. Yapı faktörünün işareti $S(\vec{h})$ olmak üzere,

$$F(\vec{h}) = s(\vec{h})|F(\vec{h})|$$

$$F(\vec{h}) = \pm |F(\vec{h})| \quad (2.25)$$

şeklinde olacaktır.

Bazı basit merkezi simetrik yapılar Harker-Kasper eşitsizlikleri ile çözülebilir fakat genel kristal yapı çözümünün uygulanmasında etkileri çok azdır. Negatif olmama koşuluna atomik olma da eklenince (gözlemlerin sayısı serbestlik derecesini aşınca), problem çözülebilir hale gelir Hauptman ve Karle (1950a, 1950b). Sayre, kristal yapının eşit izotropik yerdeğiştirme parametrelerine sahip özdeş, küresel simetrik, kararlı atomlardan oluşan yapıda elektron yoğunluğunun karesinin sonucunu dikkate aldı (Sayre, 1952). Elektron yoğunluğu $\rho(\vec{r})$ ile karesi $\rho^2(\vec{r})$ 'nin aynı konumlarda aynı fakat farklı şekle sahip piklere sahip olduğunu varsayarak elektron yoğunluğu haritasında gözlenen maksimumların şiddetleriyle değil yalnızca konumlarının belirlenmesine odaklanmıştır. İki fonksiyonun çarpımının Fourier dönüşümü bu fonksiyonların ayrı ayrı Fourier dönüşümlerinin bileşimidir. Sayre denklemi

$$F(\vec{h}) = \frac{f(\vec{h})}{g(\vec{h})V} \sum_k F(\vec{h}) F(\vec{h} - \vec{k}) \quad (2.26)$$

ifadesi ile verilir. Burada $f(\vec{h})$ ve $g(\vec{h})$, sırasıyla $\rho(\vec{r})$ ve $\rho^2(\vec{r})$ elektron yoğunluklarına karşılık gelen saçılma faktörleridir.

Yapı faktörünün genlikler ve fazlar cinsinden yazılarak Sayre denkleminin (2.26) gerçel ve sanal kısımlarına oranlanması ile

$$\tan \left[\phi(\vec{h}) \right] = \frac{\sum_k |F(\vec{k})F(\vec{h}-\vec{k})| \sin \left[\phi(\vec{h}) + \phi(\vec{h}-\vec{k}) \right]}{\sum_k |F(\vec{k})F(\vec{h}-\vec{k})| \sin \left[\phi(\vec{h}) + \phi(\vec{h}-\vec{k}) \right]} \quad (2.27)$$

eşitliği elde edilir. Yukarıdaki eşitlikte F terimlerinin E ile değiştirilmesiyle,

$$\tan \left[\phi(\vec{h}) \right] = \frac{\sum_k |E(\vec{k})E(\vec{h}-\vec{k})| \sin \left[\phi(\vec{h}) + \phi(\vec{h}-\vec{k}) \right]}{\sum_k |E(\vec{k})E(\vec{h}-\vec{k})| \sin \left[\phi(\vec{h}) + \phi(\vec{h}-\vec{k}) \right]} \quad (2.28)$$

eşitliği elde edilir. Bu eşitlik, merkezi simetrik olmayan kristallere ait kırınım şiddetlerinin fazlarını belirlemede kullanılan tanjant denklemdir (Karle ve Hauptman, 1956). Bu yöntemde ilk olarak başlangıç kümesi seçilir. Bu küme büyük E değerlerinden oluşur ve bu kümenin fazları bulunur. Bu fazlar ile yapıdaki bilinmeyen fazlar tanjant formülü ile elde edilir. Bulunan bu fazlar tanjant formülünde yeniden bulunur. Bir önceki fazlarla karşılaştırılarak aradaki fark küçülünceye kadar arıtım yapılır. Simetri merkezi bulunmayan yapılarda ise faz $\phi(hkl)$, $0-2\pi$ arasında herhangi bir değer alabilir.

2.4. Kristal Yapı Arıtımı

2.4.1. En küçük kareler yöntemi

Çok sayıda ölçümü yapılan bir fiziksel büyüklüğün ölçülen büyüklüklerin en olası değerleri büyüklüklerdeki hataların kareleri toplamını minimum yapan değerdir (Azaroff, 1968). Bundan faydalanarak, atomik parametrelerin duyarlılığını artırmak için, gözlenen ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki farkın karesinin minimum değerini sağlayan arıtım işlemi en küçük kareler yöntemidir. Bu yöntemde

$$D = \sum_{hkl} \left[|F_{göz}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)| \right]^2 \quad (2.30)$$

ifadesi en küçük yapılmaya çalışılmalıdır. Direkt yöntemle elde edilen verilerin daha duyarlı hale getirilmesi için gözlenen ve hesaplanan yapı faktörleri değerleri arasındaki farkı belirleyen bir fonksiyon tanımlanır. Bu fonksiyonun değerini minimum yapan, doğru parametre değerleri araştırılır. X-Işını kırınımında, yapı faktörünün fonksiyonel formu fazla karmaşık olduğundan, Taylor serileri yardımı ile bu arıtım yönteminde,

$$D = \sum_{hkl} w(hkl) \left[\left| F_{göz}(hkl) \right| - \left| KF_{hes}(hkl) \right| \right]^2 \quad (2.31)$$

bağıntısı kullanılır. Bu eşitlikteki toplam, gözlenen bütün yansımalar üzerinden alınır. W , $F_0(hkl)$ için ağırlık faktörü; K ise skala faktörüdür. Bu işlemle birlikte direkt yöntemlerle elde edilen yapıya ait parametreler daha hassas olmaktadır. Gözlenen ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki fark azaldıkça yapısı belirlenmeye çalışılan örneğin doğruluk derecesi artar.

Çeşitli parametreler yardımıyla model yapı ile gerçek yapının birbiriyle ne kadar uyumlu olduğuna karar verilebilir. Bu parametreler artık (residual) faktörler olarak adlandırılır. Yaygın olarak kullanılan üç artık faktör vardır: R , wR ve S . Bunlar sırasıyla, Yapıların arıtım aşamasında, yapının doğruluğunu belirlemek için; gözlenen ve hesaplanan kristal yapı faktörleri arasındaki ilişki güvenilirlik faktörü,

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

ifadesi ile verilir.

Ayrıca, en küçük kareler yönteminde yapı faktörleri arasındaki farka atfedilen ağırlık değerlerinin dikkate alınmasıyla ağırlıklı güvenilirlik faktörü,

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

ifadesi ile tanımlanır. Burada w ağırlık faktörü olup değeri yapı çözümüne bağlı olarak değişir. İyi veri setine sahip bir yapıda R değerinin arıtımın başlangıcında 0.4 ve 0.5 gibi oldukça büyük değerler alan R çarpanının, arıtımın sonunda 0.06'dan daha küçük değerlere düşmesi, wR değerinin ise 0.15 ten küçük olması beklenir.

Yapıların doğruluk derecesini belirlemede diğer bir faktör ise S değeri,

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

şeklinde ifade edilen ‘‘Yerleştirme Faktörü’’ olarak tanımlanır. Aynı zamanda, *GooF*, *GoF*, *Goff* (goodness of fit) isimleriyle de bilinir. Bu eşitlikte; n arıttındaki toplam yansıma sayısı, p arıtılmakta olan toplam parametre sayısıdır. Arıtım sürecinde uygun bir ağırlık şemasının seçimiyle, S değerin yaklaşık olarak 1’e eşit olacağı öngörülür.

3. MOLEKÜLER MODELLEME

Bilgisayar hesaplamalı moleküler spektroskopi fizik yasalarını esas alarak moleküler yapıyı, kimyasal reaksiyonları, spektroskopik büyüklükleri tahmin etmede kullanılır. Teorik hesaplamalar mekanik ve elektronik yapı teorisi olarak ikiye ayrılır. Her iki yöntem de moleküler yapılara ait benzer özelliklerin belirlenmesi için hesaplamalar yapar, belli bir moleküler yapının enerjisinin hesaplanması, geometrik optimumlaştırma ve frekans hesabı gibi işlemler için kullanılır.

Moleküler mekanik (MM) veya kuvvet alan hesaplamalarında klasik fizik yasaları, elektronik yapı hesaplamalarında ise kuantum mekaniği yasaları kullanılır. Kuantum mekaniğine göre çok küçük sistemler için bir molekül enerjisi, Schrödinger denkleminin çözümü ile verilir. Büyük moleküller çok miktarda elektron içerdiklerinden Schrödinger denkleminin matematiksel güçlükler nedeniyle tam çözümü mümkün değildir. Bu nedenle simülasyonla yaklaşık çözüm yapılır. Elektronik yapı metotları ikiye ayrılır: Yarı deneysel metotlar ve *ab initio* metotlar.

Yarı deneysel metotlarda oldukça fazla deneysel veriye ihtiyaç vardır. ZNDO, CNDO, INDO, NDDO, MINDO/3, MNDO, AM1 ve PM3 yarı deneysel metotlara örnektir. *Ab initio* metotlar ise moleküler mekanik ve yarı deneysel metotlar gibi değildir. Moleküler hesaplama için ışık hızı, Planck sabiti, elektronların hızı ve kütlesi gibi temel fiziksel büyüklüklerin dışında deneysel değerler gerekmez (Jensen, 1999). *Ab initio* hesaplamalarında iki farklı matematiksel yaklaşıklık kullanılır. HF modelinde sistemin $e^- - e^-$ etkileşimleri için ortalama bir potansiyel temel alınır. DFT (Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi) modelinde ise sistemin taban durumu enerjisi moleküle ait dalga fonksiyoları yerine elektron yoğunluğunun fonksiyonu olarak hesaplar.

Yukarıda söz ettiğimiz moleküler mekanik hesaplamalar hariç diğer moleküler modelleme yöntemlerinin çalışma prensibi kuantum mekaniği prensibine dayanmaktadır. Çok elektronlu bir moleküle ait Schrödinger çözümü mümkün değildir.

Bu nedenle Schrödinger eşitliğinin çözümünde bazı yaklaşımlar yapılmalıdır. Kuantum mekaniksel yöntemlere dayalı, moleküler modelleme yöntemlerindeki farklılıklar kuantum mekaniksel yaklaşımlardan kaynaklanmaktadır. Kimyacılar tarafından kullanılan kuantum mekaniğinin en genel kuramı moleküler orbital teorisidir.

Bu teorinin genel yaklaşımları ve kabulleri kısaca (Lipkowitz ve Boyd, 1990) :

1. Zamandan bağımsız Schrödinger eşitliği
2. Relativistik etkilerin ihmalı
3. Born-Oppenheimer yaklaşımı
4. Orbital yaklaşımı
5. Atomik orbitallerin lineer toplamı (LCAO)

3.1. Kuantum Mekaniği

Moleküler sistemleri modellemek için kullanılan çok sayıda kuantum mekaniği temelli yöntem vardır.

3.1.1. Schrödinger denklemi

Kuantum mekaniğinde çoğu yaklaşımın amacı V potansiyeli etkisinde t anında $\vec{r} = x\hat{i} + y\hat{j} + z\hat{k}$ konum vektörü ile verilen uzayda hareket eden m kütleli bir parçacığı tanımlayan Schrödinger denklemini çözmektir.

$$\left\{ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}, t) \right\} \psi = i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (3.1)$$

Burada ψ , parçacığın hareketini karakterize eden dalga fonksiyonudur ve sistem ile ilgili mümkün olan bütün bilgiyi içerir. Dış potansiyel zamandan bağımsız ise dalga fonksiyonu konum ve zaman kısımlarının çarpımı olarak yazılır ve zamandan bağımsız Schrödinger denklemi elde edilir.

$$\left\{ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right\} \psi = i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r})}{\partial t} \quad (3.2)$$

Burada E , ψ ile tanımlanan bir durumun enerjisinin sayısal değeridir. Eşitliğin sol tarafı toplam enerjiyi tanımlayan bir işlemci olan Hamiltonien, $\hat{H}$ cinsinden yazıldığında Schrödinger denkleminin en basit formu elde edilir.

$$\hat{H} \psi = E\psi \quad (3.3)$$

Burada ψ , yukarıda belirtildiği gibi dalga fonksiyonu, E sistemin enerjisi ve $\hat{H}$ Hamiltonien operatörüdür. ∇^2 Laplace operatörü, V potansiyel enerji operatörü ve h , $\hbar$ Planck sabitinin 2π 'ye bölümü ($h = \hbar / 2\pi$) olmak üzere Hamiltonien operatörü,

$$\hat{H} = \left\{ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right\} = \hat{T} + \hat{V} \quad (3.4)$$

olarak tanımlanır. Burada $\hat{T}$ toplam kinetik enerji, $\hat{V}$ ise toplam potansiyel enerji işlemcilerini temsil etmektedir. Hamiltonyen operatörünün tipik formunda moleküler sistemin toplam enerjisi beş temel katkıdan oluşur, çekirdeğin kinetik enerjisi, elektronlar ile çekirdek arasındaki çekimden kaynaklanan potansiyel enerji, elektronlar arası itmeden kaynaklanan potansiyel enerji ve çekirdekler arası itmeden kaynaklanan potansiyel enerji. Bu beş ayrı katkının yer aldığı durumda Hamiltonyen'in matematiksel gösterimi aşağıdaki gibi olur.

$$\hat{H} = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_k \frac{\hbar^2}{2m_k} \nabla_k^2 - \sum_i \sum_k \frac{e^2 Z_k}{r_{ik}} + \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{k < l} \frac{e^2 Z_k Z_l}{r_{kl}} \quad (3.5)$$

Burada i ve j elektronlar, k ve l çekirdekler üzerinden toplam, m_e elektronun kütlesi, m_k çekirdeğin kütlesi, Z atom numarası ve r_{kl} k ve l parçacıkları arasındaki mesafedir.

Genellikle eşitlik (3.3) ile verilen bir molekül için birbirinden farklı kabul edilebilir ' ψ ' özfonksiyonlarına sahiptir ve bunların her biri farklı ' E ' özdeğeri ile karakterize edilir. Schrödinger denkleminin çözümünde, $\vec{r}$ noktasındaki bir parçacığı temsil eden dalga fonksiyonunun kompleks eşleniği ile çarpıldığında parçacığın $\vec{r}$ 'de bulunma olasılığını verecektir. Dolayısıyla elektronik dalga fonksiyonunun karesi, verilen noktadaki elektron yoğunluğunu ifade etmektedir. Parçacığın bulunma olasılığının tüm uzay üzerinden integrali alınır, sonuç ' 1 ' olmalıdır. Ayrıca, Schrödinger eşitliğinin çözümlerinin ortogonal olması koşulu vardır.

$$\int \psi_i^* \psi_j d\vec{r} = 0 = \delta_{ij} (i \neq j) \quad (3.6)$$

(3.3) eşitliğinin her iki tarafı ψ_j ile çarpılarak $d\vec{r}$ üzerinden integre edilirse,

$$\int \psi_j^* H \psi_i d\vec{r} = E_i \delta_{ij} \quad (3.7)$$

ifadesine ulaşılır. Dalga fonksiyonu biliniyorsa eşitliğin sol tarafındaki integral çözülebilir ve sistemin enerjisi belirlenebilir.

3.1.2. Born-Oppenheimer yaklaşımı

Moleküler sistem için Schrödinger eşitliğinin tam çözümünün olmadığını belirtmiştik. Schrödinger denleminin çözümü için yapılan yaklaşıklardan biri Born-Oppenheimer yaklaşımıdır.

Born-Oppenheimer yaklaşımında elektronik ve nükleer hareketler birbirinden ayrılmıştır. Dolayısıyla bu yaklaşım bir moleküler sistem için Schrödinger denkleminin, elektronların ve çekirdeğin hareketini tarif eden iki ayrı parçaya ayrılabilmesi ve bu iki hareket setinin bağımsızca çalışılabilmesi olanağını sağlar (Born ve Oppenheimer, 1927). Bu yaklaşım ile öncelikle çekirdek konumlarının bulunması ve daha sonra sabitlenen bu konumları kullanarak elektronik yapının incelenmesi, genel bir uygulama olmuştur.

$\psi(\text{elektron})$ elektroların hareketini gösteren elektronik dalga fonksiyonu, $\psi(\text{çekirdek})$ ise çekirdeklerin hareketini gösteren çekirdek dalga fonksiyonunu göstermek üzere Born-Oppenheimer yaklaşımı altında bir molekülün toplam dalga fonksiyonu aşağıdaki gibidir.

$$\psi_{\text{toplam}}(\text{çekirdek}, \text{elektron}) = \psi(\text{elektron})\psi(\text{çekirdek}) \quad (3.8)$$

Elektronların kütlelerinin çekirdek kütlelerinden çok daha küçük olması (durgun haldeki protonun kütlesi durgun haldeki elektronun kütlesinden 1836 kez daha büyüktür) nedeniyle, çekirdeklerin hareketi elektronların yanında ihmal edilebilir ve toplam dalga fonksiyonu yalnızca elektronik dalga fonksiyonu ile verilebilir. Bu durumda Hamiltonyen aşağıdaki ifade ile verilebilir (Atkins ve Freidman, 1997).

$$H_e = -\frac{1}{2m_e} \sum_i^{\text{elek.}} (\nabla_i^2) - \sum_i^{\text{elek.}} \sum_l^{\text{çek.}} \left(\frac{Z_l}{R_l - r_i} \right) + \sum_i^{\text{elek.}} \sum_{j>i}^{\text{elek.}} \left(\frac{1}{|r_j - r_i|} \right) \quad (3.9)$$

(3.9) eşitliğindeki birinci terim elektronların kinetik enerjisini, ikinci terim çekirdek ile elektron arasındaki çekme enerjisini ve üçüncü terim elektronlar arasındaki itme enerjisini ifade etmektedir. Elektronların hareketini tanımlayan elektronik Schrödinger eşitliğinde yukarıdaki Hamiltonyen kullanılırsa

$$(H_e + V_{\text{çç}})\psi_{el}(r, R) = E_{el}\psi_{el}(r, R) \quad (3.10)$$

ifadesi elde edilir. Burada $V_{\text{çç}}$, verilen bir çekirdek düzeni için sabit çekirdek potansiyeli, r elektronik konum, R çekirdek konumu ve ψ_{el} elektronik dalga fonksiyonudur. Elektronik Schrödinger eşitliğinin özdeğeri “elektronik enerji”

olarak adlandırılır. Dalga fonksiyonları Hamiltonyen’de sabit terimlerin bulunması ile değişmez kalması ve $V_{\text{çç}}$ ’nin sabit olması nedeniyle elektronik Schrödinger eşitliği $V_{\text{çç}}$ dahil edilmeden çözülebilir. Bu durumda bulunan özdeğer saf elektronik enerji olarak adlandırılır ve $V_{\text{çç}}$ ’nin bu özdeğere eklenmesiyle toplam enerji bulunur.

Genel olarak Born-Oppenheimer yaklaşımı birçok durum için doğruluğu kanıtlanmıştır ancak bazı sistemlerde küçük hatalar getirir. Bu hatalar özellikle uyarılmış enerji düzeyleri için daha büyüktür, ancak kabul edilebilir sınırlar içindedir. Born-Oppenheimer yaklaşımı olmasaydı potansiyel enerji yüzeyi kavramı anlamsız olurdu. Potansiyel enerji yüzeyi tüm olası çekirdek düzenleri üzerinden elektronik enerji tarafından tanımlanan yüzeydir.

3.1.3. Varyasyon yaklaşımı

Bu yöntem karmaşık moleküllerin dalga fonksiyonlarını ve enerjilerini belirlemek için kullanılır. Kuantum mekaniksel hesaplamaları kolaylaştırmak için kullanılan Born-Oppenheimer yaklaşımına dayanan varyasyon yaklaşımı, enerji hesaplamalarında oldukça kullanılan bir yöntemdir. Schrödinger denkleminde enerji ifadesinde ψ yerine yaklaşık bir dalga fonksiyonu kullanılırsa sonuç, molekülün taban durumu enerjisine eşit veya büyük olur.

$$\int \langle \phi^* H \phi \rangle \geq E_0 \quad (3.11)$$

Burada ϕ , deneme (yaklaşık) dalga fonksiyonu, E_0 ise molekülün taban durumu enerjisini göstermektedir. Bu eşitlik varyasyon yaklaşımı olarak bilinir. İntegralin minimum değeri molekülün enerjisinden daha büyük, ancak gerçek değerine ne kadar yakın olursa, bu değeri hesaplamada kullanılan dalga fonksiyonu o kadar doğruya yakındır (Haken ve Wolf, 2004).

3.1.4. Atomik orbitallerin lineer kombinasyonu (LCAO) yöntemi

Moleküler sistemlerin elektronik yapılarının belirlenmesinde kullanılan diğer bir yöntem ise Atomik Orbitallerin Lineer Kombinasyonu (Lineer Combination of Atomic Orbitals, LCAO) yaklaşımıdır. Bu yöntemle göre, bir molekülde bulunan çekirdekler birbirinden çok uzak mesafelerde ise, kovalent bağları oluşturan elektronlar atomik orbitallerde bulunur. Buna göre moleküler orbital atomik orbitallerin doğrusal toplamaları olarak yazılabilir (Levine, 1983).

$$\psi = C_1\phi_1 + C_2\phi_2 + \dots + C_n\phi_n \quad (3.12)$$

Burada ψ , moleküler orbital dalga fonksiyonu, $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n$ atomik orbital dalga fonksiyonları ve $C_1, C_2, \dots, C_n$ ise moleküler obital açılım katsayılarıdır. Dalga fonksiyonunun gerçeğe en yakın değeri bulabilmek için bu eşitlikteki C değerlerini enerjiyi minimum yapacak şekilde belirlenmelidir. Bunun için önce molekülün enerjisi (3.3) Schrödinger denkleminin çözümüyle hesaplanır. Buna göre $\hat{H}\psi = E\psi$ eşitliğinin her iki tarafı ψ ile çarpılıp çözülürse özdeğeri;

$$E = \frac{\int \phi^* H \phi d\tau}{\int |\phi|^2 d\tau} \quad (3.13)$$

olarak bulunur. (3.3) denklemi yerine konulup gerekli düzenlemeler yapılsa; elde edilen denklemler homojen bir denklem sistemi oluştururlar. Bu sisteme ait katsayılardan oluşan determinant sıfıra eşitlenirse E değeri bulunabilir.

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & \dots & H_{1n} - ES_{1n} \\ H_{21} - ES_{21} & \dots & \ddots & \dots \\ \dots & \dots & \ddots & \dots \\ H_{n1} - ES_{n1} & H_{n2} - ES_{n2} & \dots & H_{nn} - ES_{nn} \end{vmatrix} = 0 \quad (3.14)$$

Hükel kuaramında seküler determinant olarak adlandırılan bu determinanta, H_{nn} , S_{nn} şeklinde ifade edilen integraller (3.15) ve (3.16) denklemleri ile aşağıda tanımlanmıştır:

$$S_{ij} = \int \phi_i \phi_j d\tau \quad (3.15)$$

bu ifade üst üste geleme integrali olarak adlandırılır. Burada $i = j$ ise bir değerini alırken, $i \neq j$ ise sıfır değerini alır (Huckel, 1938).

$$H_{ij} = \int \phi_i H \phi_j d\tau \quad (3.16)$$

şeklindeki integrallere ise Coulomb integralleri denir. Seküler determinandaki bütün köşegen elemanları aynı olup H_{ii} Coulomb integralleri ve komşu atomlar için ise H_{ij} rezonans (yada bağ) integralleri olarak adlandırılır. Buna göre $H_{ii} = \alpha$ ve $H_{ij} = \beta$ olup komşu atomlar dışında rezonans integralleri sıfır değerini alır. Burada integraller, elektronların i ve j atomları arasındaki değiş tokuş enerjisidir. Bu enerjiye moleküldeki diğer çekirdeklerin etki etmediği kabul edilir. Bu integral elektronların i ve j atomları etkisinde enerjisini gösteriyor olup atomlar arasındaki uzaklığa bağlıdır. Eğer atomlar arası bağ yoksa, beklenildiği gibi Coulomb integrali sıfıra eşitlenir.

3.2. *Ab-initio* Moleküler Orbital Yöntemleri

Ab initio latince “başlangıçtan itibaren” anlamına gelir. *Ab initio* moleküler orbital yöntemleri kuantum mekaniksel temellere dayanır ve bu yöntemler ile elektronik yapı ve buna bağlı özellikler hesaplanabilir. Moleküllerin titreşim spektrumlarının ve kuvvet alanlarının kuantum mekaniksel *ab initio* yöntemler ile hesaplanması P. Pulay’ın (Pulay, 1987), 1969’da yaptığı çalışmasına dayanır. Bu çalışmada metot olarak gradyent metodu önerilmiştir. Bu metot, çok atomlu moleküllerin kuvvet alanlarının hesaplanmasında gerçekçi bir yaklaşım olarak bilinir. *Ab initio* metotlardan biri olan Hartree-Fock (HF) metodu, yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) için 1970-1980’li yıllarda enerji ifadesinin 1. ve 2. analitik türevleri alınarak spektroskopik büyüklüklerin hesaplanması için kullanılmıştır.

Ab initio hesaplamalarının avantajı, geniş aralıklı sistemler için kullanışlı olması, deneysel parametrelere dayanmaması ve bozulmuş ya da uyarılmış durumları hesaplayabilmesidir. Birçok sistem için yüksek kalitede sonuçlar sağlar ve çalışılan molekül küçüldükçe doğruluk oranı artar. Ancak, pahalı bir yöntem ve bilgisayarda çok büyük miktarda hafıza ve hard disk kaplar. Ayrıca hesaplama süresi de moleküler mekanik yöntemlere göre çok daha fazladır. Hesaplama süresini azaltmak için geometrilerde ve kullanılan parametrelerde bazı basitleştirmeler yapılabilir. Ancak bu basitleştirmeler kesin olmayan sonuçların elde edilmesine neden olur. Hesaplama süresi, molekülün veya moleküler sistemin içerdiği elektron sayısına bağlıdır.

Ab initio metotları olan Hartree-Fock ve Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi metotları moleküllerin yapılarının tayin edilmesi, spektroskopik, elektronik ve lineer olmayan optik özellikler gibi moleküler özellikleri araştırmak için ideal metotlardır. Bu metotların son yıllarda oldukça popüler olmalarının nedeni, hiçbir deneysel veriye ihtiyaç duymadan kullanılabilmeleridir. *Ab initio* hesaplamalar varyasyonel hesaplamaya dayalı olduklarından hesaplanan yaklaşık enerji değeri, gerçek enerji değerine eşit veya daha büyüktür.

Birinci türevlerin hesaplanması sonucunda geometrik optimumlaştırma yapılır. İkinci türevler ise kuvvet sabitini, dolayısıyla titreşim frekanslarını verir. IR şiddetleri ise en kısa sürede ve fazla maliyetli olmaması sebebiyle dipol momentlerin türevinden bulunur.

Aşağıdaki tabloda E toplam elektronik enerjiyi, R atomik koordinatları, $\mathcal{E}$ elektrik alan bileşenini temsil etmektedir (Pulay, 1987).

Çizelge 3.1: Enerji türevlerinin fiziksel büyüklüklere göre dağılımı (Bahat, 2000)

<i>Enerji Türevi</i>	<i>Hesaplanabilen Fiziksel Büyüklükler</i>
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
$d^2E / dR d\mathcal{E}_\alpha$	Dipol moment türevleri, harmonik yaklaşımda IR şiddeti
$d^3E / dR_i d\mathcal{E}_\alpha \mathcal{E}_\beta$	Kutuplanabilirlik türevleri, harmonik yaklaşımda Raman şiddeti

3.2.1. Hartree-Fock yöntemi

Schrödinger dalga denklemi birden fazla elektron içeren sistemler için çözülemediği için yaklaşık çözümlere ihtiyaç duyulur. Schrödinger denkleminin çözümü için Hartree-Fock hesaplamalarında molekülün dalga fonksiyonu, baz fonsiyonlarından yararlanılarak oluşturulur. Hartree-Fock yöntemi metodu varyasyon metodu üzerine kurulu olup sistemin enerjisinin kararlı değerlerinin bulunması ve frekansların saptanması amaçlamaktadır.

Hartree (1928) tarafından, çözülmesi mümkün olmayan elektronik Schrödinger denklemini varyasyon yöntemini kullanarak daha da basitleştirecek bir metot ileri sürüldü. Bu metot “Öz Uyumlu Alan” (Self Consistent Field, SCF) olarak bilinmektedir. Bu metodun ardındaki varsayım ise herhangi bir elektronun, kendisinin dışındaki tüm elektronların ve çekirdeğin oluşturacağı ortalama küresel potansiyel alanı içinde hareket edeceği düşünülerek, Coloumb elektron-elektron itme potansiyeli başlangıçta hesaba katılmaz.

Hartree yaklaşımında N elektronlu bir sistemde her bir elektronun diğer (N-1) elektron tarafından oluşturulmuş ortalama potansiyel alanda hareket ettikleri düşünüldüğü için N elektronlu bir atom için toplam dalga fonksiyonu tek elektron dalga fonksiyonlarının çarpımıyla ifade edilir (Levine, 2000). Sistemin toplam enerjisi de tek tek elektronların enerjilerinin toplamı olarak yazılır;

$$\psi_e = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \prod_{i=1}^N \psi_i(\vec{r}_i) \quad (3.17)$$

$$E_e = \sum_{i=1}^N E_i \quad (3.18)$$

Sonuç olarak tek-elektron Schrödinger denklemini aşağıdaki gibi yazıldı;

$$\hat{H}_i \psi_i = E_i \psi_i \quad (3.19)$$

Buradan itibaren çok-elektron problemi, öz-uyumlu alan kullanılarak tek-elektron problemine indirgenmiştir.

Elektronik dalga fonksiyonu, görüldüğü gibi tek tek elektronların dalga fonksiyonlarının çarpımı olarak yazılır ve herhangi iki elektronun yer değiştirmesiyle simetrik kalır. Oysa Pauli ilkesine göre bu durumda elektronik dalga fonksiyonu antisimetrik olmalıdır. Buna göre Pauli ilkesinin sağlanmaması Hartree yönteminin kusurudur.

Hartree yöntemindeki elektronik dalga fonksiyonun Pauli ilkesini sağlamaması sorunu Hartree-Fock (1930) yaklaşımıyla aşıldı. Bu yaklaşımda elektronik dalga fonksiyonu, elektronik orbitalerin antisimetrik çarpımı olarak yazılır;

$$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{N!}} [\psi_1(\vec{r}_1 s_1) \psi_2(\vec{r}_2 s_2) \dots \psi_N(\vec{r}_N s_N) - \psi_1(\vec{r}_2 s_2) \psi_2(\vec{r}_1 s_1) \dots \psi_N(\vec{r}_N s_N) + \dots] \quad (3.20)$$

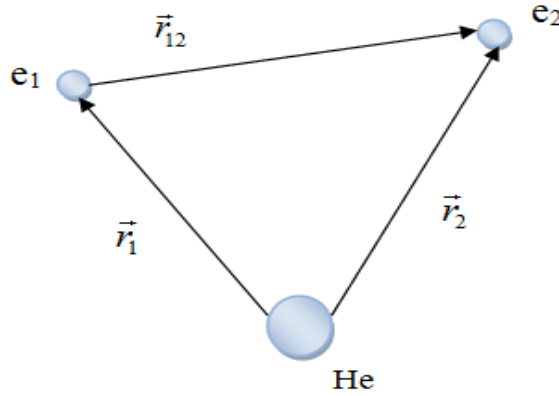
Bilindiği üzere elektronlar fermiyon parçacıkları grubuna girer. Fermiyonlar da ayırt edilemeyen, spini buçuklu olan ve antisimetrik dalga fonksiyonlarına sahip parçacıklardır. İki elektronlu antisimetrik dalga fonksiyonunu yazmak kolaydır. Fakat elektron sayısı arttıkça iş zorlaşır. Bunun için 1930 yılında antisimetrik dalga fonksiyonu Slater tarafından oluşturulmuş Slater determinantı ile kolaylaşır.

Bu durumda kapalı kabuklu ve N elektronlu bir moleküler sistemin normalize dalga fonksiyonu:

$$\psi(\vec{r}_1 s_1, \vec{r}_2 s_2, \dots, \vec{r}_N s_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1 s_1) & \psi_1(\vec{r}_2 s_2) & \dots & \psi_1(\vec{r}_N s_N) \\ \psi_2(\vec{r}_1 s_1) & \psi_2(\vec{r}_2 s_2) & \dots & \psi_2(\vec{r}_N s_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(\vec{r}_1 s_1) & \psi_N(\vec{r}_2 s_2) & \dots & \psi_N(\vec{r}_N s_N) \end{vmatrix} \quad (3.21)$$

şeklinde tek bir Slater determinantı ile ifade edilir. Determinant içindeki dalga fonksiyonları elemanları bir elektronlu spin orbitalleridir. Sonuç olarak; Slater determinantı N-elektronlu dalga fonksiyonu için hem Pauli prensibinin hem de Fermi parçacıklarının ihtiyaçlarını karşılar.

Hartree-Fock teoremini incelemek için örnek olarak iki elektronlu helyum atomunu alalım.



Şekil 3.1: Helyum atomunun molekül yapısının diyagramı

Helyum için iki elektron dalga fonksiyonu tek tek elektronların yörüngemsilerinin çarpımı olarak yazılır.

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi(\vec{r}_1) \psi(\vec{r}_2) \quad (3.22)$$

Bu denkleme göre 2. elektronun yük yoğunluğu (olasılık dağılımı);

$$\rho(\vec{r}) = \int \psi^*(\vec{r}_2) \psi(\vec{r}_2) d\vec{r}_2 \quad (3.23)$$

şeklinde olur. Buna göre 1 elektronunun r_1 noktasında, 2 elektronu nedeniyle sahip olduğu etkin potansiyel enerji;

$$V_1^e(\vec{r}_1) = \int \psi^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi(\vec{r}_2) d\vec{r}_2 \quad (3.24)$$

Bu denklem yük yoğunluğunun integralidir. O halde etkin Hamiltoniyen işlemcisi;

$$H_1^e(\vec{r}_1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{Z_1}{r_1} + V_1^e(\vec{r}_1) \quad (3.25)$$

şeklindedir. Bu etkin Hamiltoniyenin Schrödinger denklemi ise;

$$H_1^e(\vec{r}_1)\psi(\vec{r}_1) = \varepsilon_1\psi(\vec{r}_1) \quad (3.26)$$

olur. Bu denklem helyum atomu için **Hartree-Fock** denklemidir. Çözümü ise helyum için en iyi orbital dalga fonksiyonunu verir.

Enerjiyi bulmak için varyasyon prensibini kullanabiliriz;

$$E = \iint \psi^*(\vec{r}_1)\psi^*(\vec{r}_2)\hat{H}\psi(\vec{r}_1)\psi(\vec{r}_2)d\vec{r}_1d\vec{r}_2 \quad (3.27)$$

Helyumun Hamiltoniyeni ve dalga fonksiyonu denklemde yazılıp gerekli işlemler yapılırsa;

$$E = I_1 + I_2 + J_{12} \quad (3.28)$$

olur. Burada;

$$I_j = \int \psi^*(\vec{r}_j) \left[-\frac{1}{2}\nabla_j^2 - \frac{Z}{r_j} \right] \psi(\vec{r}_j) d\vec{r}_j \quad (3.29)$$

$$J_{12} = \iint \psi^*(\vec{r}_1)\psi^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi(\vec{r}_1)\psi(\vec{r}_2) d\vec{r}_1d\vec{r}_2 \quad (3.30)$$

dir. J_{12} Coulomb İntegralidir.

Üç veya daha fazla elektronlu atomların Hartree-Fock metodunda incelenmesi, yeni terimlerin eklenmesine sebep olur. Basitleştirmek için sadece kapalı kabuk atomları için Hartree-Fock metodunu inceleyelim.

2N elektronlu kapalı kabuk atomun Hamiltoniyen operatörü ve dalga fonksiyonu yazılıp enerji ifadesinde yerine koyulup çözümlerse;

$$E = 2\sum_{j=1}^N I_j + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (3.31)$$

Burada; J_{ij} = Coulomb İntegrali $K_{ij} = (i \neq j \text{ için})$ Değiş-tokuş İntegrali

Uzaysal yörüngesimler enerji denklemine varyasyon ilkesi uygulanarak bulunabilir.

Buradan,

$$\hat{F}_i \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad i=1,2,3,\dots,N \quad (3.32)$$

Elde edilen bu denklem Hartree-Fock denklemidir. Burada $\hat{F}_i$ Fock işlemcisi olarak adlandırılır ve;

$$\hat{F}_i = \hat{f}_i + \sum_j (2\hat{J}_j - \hat{K}_j) \quad (3.33)$$

$$\hat{f}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \quad (3.34)$$

şeklindeir. $\hat{f}_i$ ÖzHamiltonien olarak adlandırılır.

Molekülün toplam elektronik dalga fonksiyonu ile ortalama potansiyel birbirini iyileştirecek şekilde bir hesaplama döngüsüne başladığında, döngü içinde molekülün temel seviye elektronik enerjisi Hartree-Fock limit değerine ulaştığında döngü sonlandırılır. Her bir döngü basamağında ortalama potansiyel alan ve dalga fonksiyonları birbirini düzenlediği için ‘Öz Uyumlu’ denilmesi de buradan gelmektedir. Atomun her elektronunun uzay koordinatlarına bağlı dalga fonksiyonları Atomik orbitaller (AO) olarak tanımlanır. Moleküler Orbitaller (MO), Atomik Orbitallerin lineer kombinasyonlarından (LCAO) tanımlanırlar.

Hartree ve Fock tarafından verilen SCF metodunun en önemli dezavantajı anlık elektron-elektron etkileşmelerini gözardı etmesidir. Bu sebeple Hartree-Fock SCF teorisi anlık elektron-elektron etkileşmelerinin çok önemli olduğu durumlarda yetersiz kalmaktadır. Bu eksiklik çeşitli *ab initio* metotlarda ‘Elektron Korelasyon Etkisi’ biçiminde, anlık elektron-elektron etkileşmelerinin SCF hesaplamalarına dahil edilmesi ile giderilmeye çalışılır.

Configuration Interaction (CI), Density Functional theory (DFT) ve Coupled Cluster (CC) metotları elektron korelasyon etkisini hesaplamalarına dahil eden elektronik yapı hesaplama yöntemlerinden bazılarıdır. Elektron korelasyon etkisini hesaplamalarına dahil eden SCF metotları Post SCF metotları olarak bilinir. DFT metotlarının Schrödinger dalga denkleminin çözümünde kullandıkları yaklaşım biçimi diğer post SCF metotlarındaki ile neredeyse aynıdır. DFT metotlarının dayandığı temel fikir, bir elektron sisteminin enerjisinin ve dalga fonksiyonunun elektron olasılık yoğunluğu terimleri içinde yazılabileceği şeklindedir. DFT

yöntemleri elektron korelasyon etkisini hesaplama işlemine, değiş-tokuş ve korelasyon potansiyel enerji terimleri biçiminde dahil eder.

3.2.2. Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT)

DFT, Density Functional Teori (Yoğunluk Fonksiyon Teorisi), 1920'den beri kuantum araştırmalarına Thomas Fermi Dirac ve Slater'ın 1950'deki kuantum kimyasındaki temel çalışmalardan çıkartılan metotlar; elektron yoğunluk fonksiyonu ile elektron korelasyon modelinin ilkelerine dayanır. Geçen kırk yıl üzerinde popülaritesinde büyüme olan HF metodunun alternatifi olan DFT, 1964'te Hohenberg ve Walter Khon tarafından yayınlanan makalesinde ileri sürülen teori üzerine inşa edilmiştir. Bu metot molekülün sadece temel hal özelliklerini hesaplamakta, uyarılmış hallerdeki özelliklerini hesaplamamaktadır. Bu teoriye göre temel haldeki elektronik enerji, tamamen elektron yoğunluğu ile belirlenebilir. Diğer bir ifadeyle sistemin elektron yoğunluğu ile enerjisi arasında birebir ilişki vardır.

DFT metodunun, HF metoduna göre daha çok kullanılmakta olmasının nedeni daha az hesaplama gerektirmesi ve elektron korelasyonunun hesaba katılmasıyla deneysel verilere göre daha iyi sonuçlar vermesidir. Ayrıca, d-bloğu metallerini içeren sistemler için DFT, yapılan HF hesaplamalarından deneysel verilerle daha uyumlu sonuçlar verir.

Kohn ve Sham çalışmalarında elektronik enerjinin birkaç kısma ayrılabilceğini göstermişlerdir (Kohn ve Sham, 1965).

$$E_e = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (3.35)$$

E^T : Elektronların hareketinden doğan kinetik enerji terimi

E^V : Çekirdek çiftleri arasındaki itmeyi ve çekirdek-elektron arasındaki çekimi ifade eden potansiyel enerji terimidir.

E^J : Elektron-elektron itme terimi (elektron yoğunluğunun Coulomb etkileşim terimi) dir.

E^{XC} : Exchange corelasyon terimi geriye kalan elektron-elektron etkileşimlerini içerir. $E_{XC} = E_X + E_C$; (E_X) değiş-tokuş ve (E_C) korelasyon terimidir.

Çekirdek-çekirdek itmesi dışındaki tüm terimler ρ elektron yoğunluğunun bir fonksiyonudur. E^J aşağıda verildiği gibi ifade edilir.

$$E^J = \frac{1}{2} \iint \rho(\vec{r}_1) (\Delta r_{12})^{-1} \rho(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (3.36)$$

$E^T + E^V + E^J$ ρ yük dağılımının klasik enerji ifadesine uyar. E^{XC} “Exchange corelasyon terimi” kuantum mekaniksel dalga fonksiyonunun antisimetrik olmasından doğan Exchange enerjisi ve tek tek elektron hareketlerindeki dinamik korelasyondan oluşur.

Hohenberg ve Kohn, E^{XC} ’nin ρ elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak ifade edilebileceğini göstermişlerdir. E^{XC} yalnızca spin yoğunluklarının ve bu spinlerin mümkün gradyentlerini içeren bir integral gibi yazılabilir.

$$E^{XC}(\rho) = \int f(\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r}), \nabla \rho_\alpha(\vec{r}), \nabla \rho_\beta(\vec{r})) d^3\vec{r} \quad (3.37)$$

ρ_α : α spin yoğunluğudur, ρ_β : β spin yoğunluğudur, $\rho_\alpha + \rho_\beta$: elektron yoğunluğudur. E^{XC} genelde iki kısma ayrılır. Bunlar aynı spin etkileşimlerini gösteren “Exchange” ve karşıt spin etkileşimlerini gösteren “correlation” kısımlarıdır.

$$E^{XC}(\rho) = E^X(\rho) + E^C(\rho) \quad (3.38)$$

Buradaki terimlerin üçü de ρ elektron yoğunluğunun fonksiyonlarıdır. Exchange ve correlation kısımları da “Local fonksiyonlar” ve “Gradient-corrected fonksiyonlar” olmak üzere ikiye ayrılır.

DFT metotları, bir korelasyon fonksiyonu ile bir exchange fonksiyonunun birleşimiyle oluşmaktadır bu nedenle daha etkilidirler. DFT metotlarının sonuçları deneysel sonuçlara Hartree-Fock sonuçlarından daha yakındır.

3.2.3. B3LYP karma yoğunluk fonksiyonel teorisi

Becke-tipi 3-parametrelili Lee-Yang-Parr modeli olarak adlandırılan B3LYP karma yoğunluk fonksiyonu kuramı HF ve DFT modellerinin kapsadığı hesaplamaları aynı anda sağlar. Dalga mekaniğine dayanan HF teorisi, değiş-tokuş enerjisi için iyi bir sonuç vermez. Bu teori korelasyon enerjilerini hesaplayamaz. Ancak kinetik enerji için uygun bir ifade verir. Sadece DFT moleküllerin değiş-tokuş ve korelasyon enerjilerini daha iyi vermesi nedeni ile tam enerji ifadesi için, yalnız HF veya DFT modelleri yerine bu modellerin her ikisinin de enerji ifadeleri, toplam elektronik enerji ifadesinde kullanılmıştır. Bunun sonucunda bu karma modeller üretilmiştir. Bu

modeller toplam enerjiyi, bağ uzunlukları ve iyonizasyon enerjileri gibi birçok büyüklüğü saf modellerden daha iyi hesaplamaktadır.

Becke (1993), değiş-tokuş ve korelasyon enerji E_{KARMA}^{XC} ifadelerini birleştirerek yeni bir toplam enerji ifadesi için aşağıdaki karma modeli elde etmiştir.

$$E_{KARMA}^{XC} = c_{HF} E_{HF}^X + c_{DFT} E_{DFT}^{XC} \quad (3.40)$$

burada c'ler sabitlerdir. Becke'nin önerdiği karma modeller BLYP ve B3LYP'dir. Bu karma modellerin en iyi sonuç verenlerinden biri olan LYP korelasyon enerjili üç parametrelili Becke karma metodu olan B3LYP'dir Becke (1993a, 1993b).

3.3. Yarı-Deneysel (semi-empirical) Moleküler Yöntemler

Yarı-deneysel yöntemler, *ab initio* yöntemleri gibi kuantum mekaniksel temellere dayanmasının yanı sıra moleküler mekanik yöntemleri gibi deneysel sonuçları ya da benzer sistemlerden elde edilmiş parametre setlerini kullanır. Bu yöntemler, *ab initio* ve moleküler mekanik yöntemleri arasında yer alır.

Yarı-deneysel yöntemler HF yönteminin moleküler sistemlere uygulanması ile birçok elektron-elektron etkileşimlerine ait iki elektronlu integralleri ile karşılaşılır. Bu integrallerin çözümü oldukça zor ve zaman alıcıdır. Bu nedenle, *ab initio* moleküler orbital yöntemleri gibi çok sayıda yaklaşık kullanılmaya ve hesaplamalar sadece değerlik elektronları için yapılır, Coulomb integrallerinin önemli bir kısmı yok sayılır. Bir başka deyişle yarı-deneysel yöntemler Schrödinger dalga denkleminin çözümü daha basit olan bir forma dönüştürerek çözerler. Bu yöntemler, küçük sistemler için kullanılabilecekleri gibi büyük kimyasal sistemler için de kullanılabilirler. Yarı-deneysel metotlardan en çok kullanılanları AM1, MNDO, MNDO/3, INDO, PM3, ZDO, CNDO vb..

Ab initio ve yarı-deneysel moleküler orbital yöntemlerin her ikisi de orbitalleri hidrojen benzeri orbitaller olarak tanımlar. Dalga fonksiyonlarında Slater ve Gaussian tipi orbitaller kullanılır.

Bir sistemin değişim (variation) yöntemi ile hesaplanması şu basamakları içerir:

1. Sistem için bir hamiltoniyen ($\hat{H}$) yazılır, 2. Değişken parametreler içeren bir dalga fonksiyonu (ψ) seçilir, 3. Enerji minimumlaştırılır.

Tüm yarı-deneysel yöntemler ZDO (Zero Differential Overlap) yaklaşımını kullanır. Bu yaklaşım 1965-1975 yılları arasında John Pople tarafından geliştirilmiştir. Bu yaklaşıma göre, bir çok atomik orbital arasındaki örtüşme küçültülür ve bu sebeple elektron itme integralleri ihmal edilebilir değerlere ulaştırılır.

Yarı-deneysel yöntemler eski ve yeni olmak üzere iki grupta incelenmektedir. CNDO, INDO, NDDO eski yaklaşımlar olup 1970'li yıllarda Pople ve Beveridge tarafından geliştirilmiştir. Daha sonra geliştirilen MINDO, MNDO, AM1, PM3 yöntemleri yeni yaklaşımlar olup parametrelerin deneysel verilere uyarlanması içermektedir. Günümüzde yaygın olarak kullanılan bu yöntemler birbirlerinden belirgin farklarla ayrılmasına karşın sonuçları birbirleri ile uyum içersindedir.

CNDO (Complete Neglect of Differential Overlap): Diferansiyel örtüşmenin tamamen ihmal edilmesidir. Bu yaklaşım, atomlar arasında bağın olmadığını kabul eder. CNDO, elektron etkileşimi ile ilgili integralleri hesaplarken atomik orbitallerin küresel simetriye sahip olduğu kabul edilir. Sadece atomun konumuna bağlı olarak moleküler orbital hesaplaması yapar (Pople ve diğ., 1967).

INDO (Intermediate Neglect of Differential Overlap): Diferansiyel örtüşmenin orta düzeyde kısmen ihmal edilmesidir. Farklı atomlar üzerindeki elektron-elektron itmesi ihmal edilir. INDO veri yetersizliği nedeniyle atom sayısı dokuzdan fazla olan sistemlerde kullanılmaz (Pople ve Segal, 1965).

MNDO (Modified NDO): Bu yöntem iyonlaşma enerjisi, dipol moment, elektron affinitesi, oluşum ısıları, molekül geometrileri ve diğer özellikler için geniş alanlarda kullanılmıştır. Elektronik özellikleri, geometrileri optimize ederek toplam enerjilerini ve oluşum entalpilerini hesaplar. Diferansiyel örtüşmenin geliştirilmiş ihmalidir. Bu yöntem için parametreler oluşum entalpilerinin istatistiksel analizinden ve iyi bilinen molekül geometrilerinden elde edilir. MNDO atomlar arası itme kuvveti ihmal eder. Moleküller arası hidrojen bağlarını hesaplamada başarısızdır. Kısaca, AM1 metodu, MNDO metodundan daha fazla geliştirilmiş olmasına rağmen, MNDO metodu fosfor bileşikler gibi bazı bileşiklerin yapıları için daha doğru sonuçlar verir (Dewar ve Thiel, 1977).

AM1 (Austin Model 1): MNDO yönteminin geliştirilmiş hali olup en doğru sonuç veren yöntemlerden biridir. Elektronik özellikleri, toplam enerji ve oluşum

entalpilerini hesaplar (Dewar, 1985). Atomlar arası mesafe arttıkça itmenin azalacağı gerçeğinden yola çıkar. Yarı-deneysel yöntemlerde organik bileşikler için en doğru ve kesinlikle belirlenebilir sonuçlar verir. Ortalama olarak AM1, molekülün enerjilerini ve geometrilerini MNDO'dan daha iyi ifade eder. AM1 yöntemi her atom için 10-19 arası parametre kullanır. Fakat PM3 kadar iyi sonuç vermez.

PM3 (Parametric Model 3): PM3, AM1'in tekrar parametreleştirilmesiyle oluşturulmuştur, metalleri de içeren daha fazla sayıda elementler için geliştirilmiştir. PM3, parametrelerin geliştirilmiş bir setiyle beraber AM1'le hemen hemen aynı form ve eşitlikleri kullanır. Elektronik özellikleri, toplam enerji ve oluşum entalpilerini hesaplar (Stewart, 1990). PM3 yöntemi hidrojen bağ açıları için AM1'den daha doğrudur. Fakat AM1, hidrojen bağ enerjileri için daha doğru ve kesin sonuçlar verir. MNDO ile karşılaştırıldığında parametreler oldukça farklı olmasına rağmen doğrulukları birbirine çok yakındır. PM3 her bir atom için yaklaşık 18 parametreye sahiptir. Bu yöntemlerden PM3 en kullanışlı olanıdır.

Yarı deneysel yöntemler organik kimya ve organik moleküllerin reaksiyon ve yapılarını açıklamada önemli bir rol oynar. Bu yöntem kullanılarak bir molekülün davranış ve yapısının incelenmesi ab initio yöntemine göre oldukça kullanışlıdır. Bu yöntem MO hesaplamalarında ve görüntülemeye iyi sonuçlar verir. Fakat bu yöntem kullanılarak bütün moleküller analiz edilemez. Hesaplamalar deneysel parametrelere bağlı olarak yapıldığı için bazı atomlarda uygun parametreler bulunmazsa sonuca ulaşamaz.

Kısaca; yarı-deneysel yöntemlerle:

- ✓ Atomların ve moleküllerin elektronik özellikleri incelenebilir.
- ✓ Atomik yükler, dipol momentler hesaplanabilir.
- ✓ Geometri optimizasyonu yapılabilir.
- ✓ Moleküler orbital hesaplamaları yapılabilir.
- ✓ Oluşum ısı hesaplanabilir.
- ✓ Moleküler radikaller, iyonlar ve polimerler için
 - Titreşim spektrumları
 - Termodinamik nicelikler
 - Kuvvet sabitleri hesaplanabilir.
- ✓ Statik enerji hesaplanabilir.
- ✓ İyonlaşma enerjisi bulunabilir.

3.4. Açık ve Kapalı Kabuk Seçimi

Gaussian 03W hesaplamalarında teori düzeyi belirlendikten sonra, elektron spininin nasıl ele alınacağını gösteren kapalı/açık kabuk modellerinden birisinin seçilmesi gerekmektedir. Bu iki seçenek sırasıyla, sınırlandırılmamış ve sınırlandırılmış hesaplamalar olarak da bilinirler. "Kapalı kabuk molekülleri" modelinde molekülün elektron sayısının çift olması ve bunların zıt spinli çiftler olarak bulunması koşulu söz konusudur. Elektron yerleşimi bu koşulla sınırlandırılmıştır.

Açık kabuk sistemleri için ise sınırlandırılmamış model kullanılmalıdır. Sınırlandırılmış kapalı kabuk hesaplarında, elektron çiftlerinin her biri tek bir yörüngede yer almaya zorlanırken açık kabuk hesapları, spin yukarı ve spin aşağı (α ve β) durumundaki elektronlar için farklı yörüngeler kullanır. Sınırlandırılmamış hesaplar; uyarılmış seviyeler veya tek sayıda elektronu olan moleküller (örneğin iyonlar) için gereklidir.

Gaussian 03W programında açık kabuk hesapları U anahtar sözcüğüyle ve kapalı kabuk hesapları da R anahtar sözcüğüyle belirlenir. Örneğin Hartree - Fock teori düzeyi kullanılan bir hesapta UHF (Unrestricted Hartree - Fock) veya RHF (Restricted Hartree - Fock) anahtar sözcükleri kabuk seçimini belirler.

3.5. Temel Setlerin Seçimi ve Adlandırılması

Kuramsal hesaplamaların amacı moleküllerin özelliklerini matematiksel olarak açıklamaktır. Bu özelliklerin en önemlilerinden bir tanesi moleküler orbitallerdir. Bu orbitallere yaklaşımlar için temel setler kullanılır. Temel setler atomik orbitallerin matematiksel tanımıdır. Genel bir ifadeyle temel setler; elektronların bulunabileceği yerleri matematiksel olarak hesaplayan sayılar tablosudur. Fakat molekülleri oluşturan atomların atomik orbitallerinde büyüklük şekil ve yük bakımından önemli değişiklikler olur. Bu da özel tanımlamaları gerektirir. Bu nedenle temel sete polarize ve difüze fonksiyonlar eklenerek genişletilmiş temel set oluşturulur. Geliştirilmiş temel setler moleküle ait yüksek dereceden orbitallerini hesaba katarak etkileşimlerden kaynaklı olan değişikliklerini tanımlar (Hehre ve diğ., 1986; Davidson ve Feller, 1986). Moleküllerin atomlardan oluşmaları ve aynı cins atomların farklı moleküllerde benzer özellikler göstermelerinden dolayı molekül

yörüngeleri, atom yörüngelerinin lineer toplamaları şeklinde yazılabilir. O halde ψ_i molekül yörüngeleri, ϕ_j de atom yörüngelerini göstermek üzere;

$$\psi_i = \sum_{j=1}^N c_{ij} \phi_j \quad (3.41)$$

bağıntısı yazılabilir. Burada, c_{ij} ise moleküler orbital açılım katsayısıdır.

Elektronik yapı hesaplamalarında temel setler bir moleküldeki moleküler orbitalleri oluşturmak için gaussian fonksiyonlarının lineer kombinasyonlarını kullanır. Gaussian programı, içerdikleri fonksiyonların tipi ve sayısına göre sınıflandırılabilen temel setlerin geniş bir yelpazesini sunar. Temel setler, bir molekül içindeki her bir atom için bir grup temel fonksiyonu tanımlar.

Polarize temel fonksiyonlar: Molekül içindeki çekirdekler diğer çekirdeklerin etrafındaki polarize elektronik yoğunluğunu bozduğundan, yük dağılımının yeniden yapılanması kutuplanma etkisine sebep olur. Bunu giderebilmek için serbest atomların s, p, d, f,... gibi orbitallerinden daha esnek olan moleküler orbitallerin oluşturulması gerekir. Bunu sağlamanın en iyi yolu baz fonksiyonlarına daha yüksek açısal momentum kuantum sayısı eklemektir. Eklenen temel fonksiyonlara polarize fonksiyonlar denir. Bunlara örnek olarak, polarizasyon fonksiyonları karbon atomları için ‘d’, hidrojen atomları için ‘p’ ve geçiş metalleri için ise ‘f’ orbitallerini de göz önüne alır.

Difüze fonksiyonlar: Elektron yoğunluğu molekülün temel durumuna göre çekirdekten uzak sistemler, ortaklanmamış elektron çifti bulunan moleküller, anyonlarda, düşük iyonlaşma enerjili sistemler, uyarılmış haller için atomik orbitaller daha geniş bir uzay bölgesini kaplayacaklarından, yalnızca sıkıştırılmış baz setlerin kullanılması yetersiz kalır. Yetersizliklerin giderilebilmesi için baz setine dağınk (difüze) özelliğe sahip primitif Gaussian fonksiyonları ilave edilir. Difüze fonksiyonlu temel setler orbitallerin uzayda daha geniş yer işgal etmesine izin verir. Difüze fonksiyonlarının dahil edilmesi ‘+’ veya ‘++’ işaretleriyle olur. Hidrojen atomu dışında kalan ağır atomlar için ‘+’ işareti, hem ağır atomlar hem hidrojen atomları için ‘++’ işareti ile gösterilir. Örneğin, 6-31+G(d) temel seti, 6-31G(d) temel setinde ağır atomlara difüze fonksiyonu ilave edilmiş şeklidir. 6-31++G(d) temel seti ise hidrojen atomuna da difüzyon fonksiyonu ilave eder. Eğer anyonlar ile ilgileniliyorsa difüze fonksiyonunun kullanılması tavsiye edilir.

Minimal baz setleri, (STO-3G)

Polarize baz setleri, $\longrightarrow$ (3-21G* [3-21G(d)], 6-31G* [6-31G (d)] veya 6-31G** [6-31(d,p)], 6-311** [6-311(d,p)])

Difüz fonksiyonları, $\longrightarrow$ (6-31+G(d) , 6-31++G(d))

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

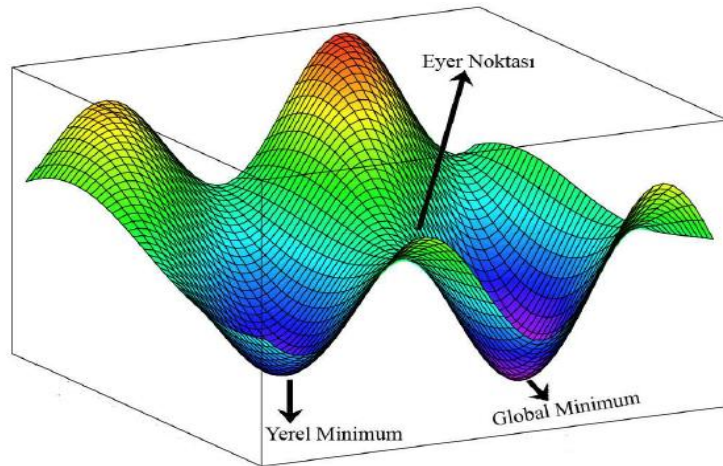


Şekil 3.2: Temel setlerin tanımlanması

3.6. Geometrik Optimumlaştırma ve PEY

Tüm hesaplamalar moleküler sistem belirli bir geometride iken yapılır. Moleküllerdeki yapısal değişiklikler molekülün enerjisinde ve buna bağlı özelliklerinde değişikliklere neden olur. Molekülün yapısındaki küçük değişiklikler sonucu oluşan enerjinin koordinata bağımlılığı “potansiyel enerji yüzeyi (PEY)” olarak tanımlanır. Bir molekül için potansiyel enerji eğrileri veya yüzeyi bilinirse denge durumundaki geometriye karşılık gelen minimum enerjili noktaları bulunabilir. Bir molekülün potansiyel enerji yüzeyi $3N-6$ boyuta sahiptir (doğrusal moleküllerde $3N-5$). Sonuç olarak, bir molekülün potansiyel enerji yüzeyi çok sayıda minimum ve maksimum içerir bu minimumlara “lokal minimum” denir, lokal minimumların en düşük enerjili olanına “global minimum” adı verilir. Tek bir molekül için farklı minimumlar farklı konformasyonlara veya izomerlere karşılık gelir. Potansiyel enerji yüzeyinde, bir yönde yerel minimum diğer yönde ise yerel maksimum olan noktalar vardır, bunlara eyer noktaları (saddle point) denir. Eyer noktaları iki kararlı yapı arasındaki geçiş haline karşılık gelir.

Potansiyel enerjinin koordinatlara göre birinci türevi yani gradyentin sıfır olduğu noktalar; minimumlar, eyer noktaları ve maksimumlardır. Kuvvet gradyentin negatiftir o nedenle bu noktalarda kuvvette sıfırdır. Enerjinin koordinatlara göre ikinci türevi kuvvet sabitini verir. Minimumlarda tüm kuvvet sabitleri pozitifdir, eyer



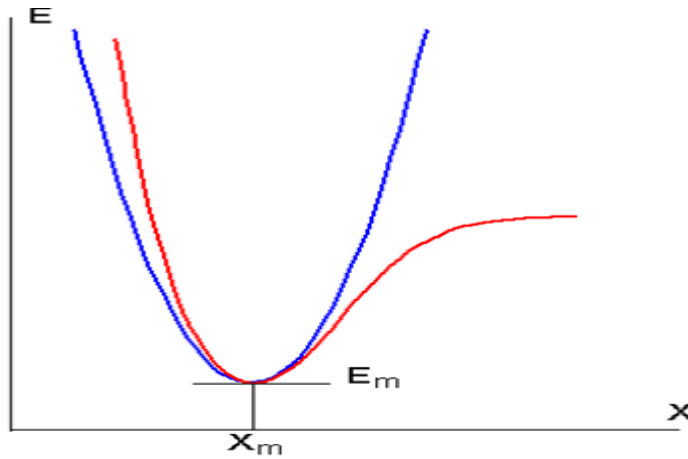
Şekil 3.3: Potansiyel enerji yüzeyde eyer noktasını ve minimum noktaları

noktaları ve maksimumlar bir veya daha fazla negatif işaretli kuvvet sabitine sahiptir. Bunlardan bir tane negatif kuvvet sabiti içerenler önemlidir çünkü birinci dereceden eyer noktalarıdır ve iki minimum arasındaki geçiş halini gösterir. Geçiş hallerinde, kuvvet sabitlerinden biri negatiftir bu nedenle bir tane “imaginary” titreşim frekansı

bulunacaktır, bu titreşime karşılık gelen özvektöre “geçiş vektörü” adı verilir ve reaksiyon koordinatındaki geçiş halini temsil eder. İki atomlu bir molekülde bağ gerilmesine karşılık gelen elektronik enerji grafiği Şekil 3.4’teki gibi verilebilir. Şekilde minimum enerji E_m ve buna karşılık gelen konum X_m ile gösterilmiştir. Burada potansiyelin Harmonik kısmı Hooke yasası ile verilir;

$$E = E_m + \frac{1}{2}G(x - x_m)^2 \quad (3.42)$$

Burada G enerjinin konuma göre ikinci türevidir ve kuvvet sabiti olarak adlandırılır.



Şekil 3.4: İki atomlu bir molekülde elektronik enerjinin atomlar arası mesafeye bağımlılığı

Çok boyutlu problemlerde genelleştirilmiş Hooke yasası şöyle yazılabilir;

$$E = E_m + \frac{1}{2} \left([x_1 - x_1^m] [x_2 - x_2^m] \dots [x_n - x_n^m] \right) \begin{bmatrix} G_{11} & G_{12} & \dots & G_{1n} \\ \dots & G_{22} & \dots & G_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ G_{1n} & \dots & \dots & G_{nn} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 - x_1^m \\ x_2 - x_2^m \\ \vdots \\ x_n - x_n^m \end{bmatrix} \quad (3.43)$$

Burada $(x - x^m)$ yer değiştirme vektörü, G elemanlarını köşegen ve köşegen dışı etkileşen kuvvet sabitlerinin oluşturduğu Hessian matrisi adını alır. Moleküler geometri optimizasyonu $x_1^m, x_2^m, \dots$ konumlarına karşılık gelen minimum enerjili noktaları bulmak demektişamada gradiyent vektörü g bulunur, sonra bu vektörü sıfır yapan noktalar tayin edilir.

$$\langle g | \equiv g = \left(\frac{\partial E}{\partial x_1}, \frac{\partial E}{\partial x_2}, \dots \right) \langle g | = (0, 0, \dots) \quad (3.44)$$

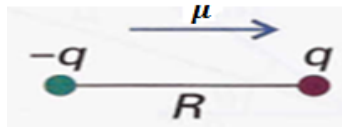
Hesaplamaların yapıldığı paket programlarda geometrik optimizasyon için molekülün başlangıç geometrisi kartezyen koordinat veya iç koordinat (z-matrisi) cinsinden girilir, hesaplama için temel set seçilir ve optimizasyon başlatılır. Optimizasyon algoritmalarının çoğu kuvvet sabitleri matrisi olarak bilinen Hessian matrisini de hesaplar veya tahmin eder. Program potansiyel enerji yüzeyini dolaşır, enerji ve gradyenti hesaplar ve hangi yöne ne kadar gidileceğine karar verir. Gradyent yüzey boyunca mevcut noktaların eğimini belirler. Her bir çevrimde gradyentin büyüklüğüne bağlı olarak geometri değişir ve bu hesaplamalar minimum bir değere ulaşıncaya kadar tekrarlanır. Yani hesaplanan geometride $\vec{g}$ vektörü sıfır ve bir sonraki aşamada hesaplanan geometrik parametrelerin değerleri ile hesaplanan değerler arasındaki fark ihmal edilebilir bir değer ise optimizasyon tamamlanmış olur (Özdemir, 2007).

3.7. Mülliken Atomik Yükleri

Populasyon analizi yöntemlerinden en eski olan ve hala en yaygın olarak kullanılan yöntemdir. İki atom arasındaki toplam yük, atom tipi ve elektronegatiflik gibi özelliklerine bakılmaksızın atomlar arasında eşit olarak paylaşılır. Mülliken yükleri temel set ile çok fazla değişik sonuçlar vermesine rağmen hesaplama açısından kolay olduğundan dolayı yaygın olarak kullanılmaktadır (Cramer, 2004; Lowe ve Peterson, 2005).

3.8. Dipol Moment

Molekülün elektronik dağılımını tanımlayabilmek için dipol moment kullanılır. Bir elektrik dipolü birbirine R mesafede bulunan $+q$ ve $-q$ elektrik yükünden oluşur. Bir dipol, Şekil 8.1’de gösterildiği gibi yönü negatif yükten pozitif yüke doğru işaret edilen bir vektörle temsil edilir ve $\vec{\mu}$ ile gösterilir. Bu vektörün büyüklüğü qR dir ve elektrik dipol moment $\vec{\mu}$ olarak isimlendirilir. Dipol moment genellikle Debye birimiyle verilir.



Şekil 3.5: Dipol momentin vektörel gösterimi

Polar molekül, atomları birbirine polar bağlarla bağlı olan ve üzerlerinde kısmi yüklerden dolayı belli bir elektrik dipol momente sahip olan moleküldür (Atkins, 1990). Moleküllerin toplam dipol momentleri, molekülü oluşturan bağların polaritesine ve bağ açlarına bağlı olup, bağların dipol momentlerinin vektörel toplamına eşittir. Kalıcı bir dipol momente sahip molekül polar molekül olup elektrik dipol momentleri toplamı sıfırdan farklıdır. Elektrik dipol moment toplamı sıfır ise molekül apolardır. Bağların dipol momentleri, atomların elektronegativite farklarından oluşurlar. Ayrıca, yüklerin büyüklüğüne ve bağların uzunluğuna bağlıdır.

Bir molekülün temel ve uyarılmış halleri arasında önemli bazı farklılıklar bulunur (Suppan, 1994). Bunlar; moleküllerin geometrik yapılarında, bağ uzunluklarında ve yük dağılımlarında meydana gelen değişimlerden kaynaklanır. Bu değişimlerin bir sonucu olarak, moleküllerin uyarılmış haldeki dipol momentleri temel haldeki dipol momentlerinden farklıdır.

4. SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLER

4.1. Spektroskopi

Spektroskopik yöntemlerde maddenin elektromanyetik radyasyonu yayması, soğurması, saçması, saptırması, genel olarak maddenin elektromanyetik radyasyonla etkileşimi ve bu etkileşimin sonuçları analitik amaçlara dönük olarak incelenir. Işımanın madde (atomlar veya moleküller) tarafından soğurulması veya yayınması incelenirse, sırasıyla, soğurma (absorbsiyon) ve yayınma (emisyon) spektroskopileri olarak adlandırılır. Elektromanyetik ışışmanın organik moleküller tarafından soğurulması, moleküldeki atomların türüne, düzenlenmesine, moleküllerin şekline, büyüklüğüne ve benzeri özelliklerine bağılı olduğundan organik kimyada spektroskopik yöntemler, organik maddelerin nitel ve nicel analizi, yapılarının aydınlatılması, stereokimyasal özelliklerinin bulunması ve saflık kontrolü ve benzeri olan çok geniş alanda uygulanmaktadır.

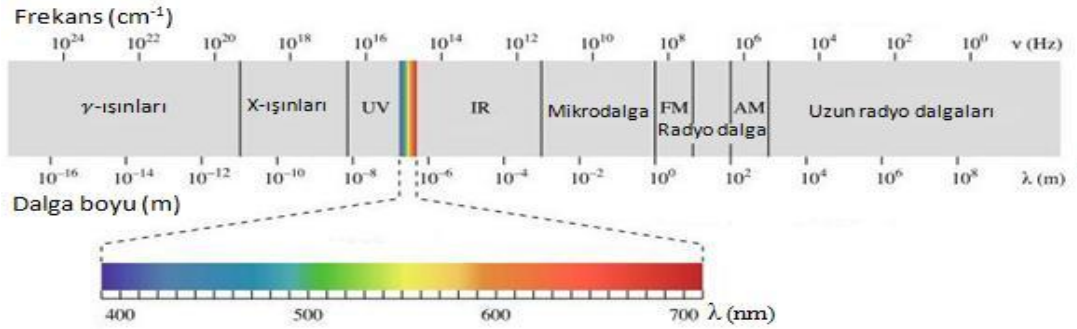
4.2. Elektromanyetik Spektrum

Her bir ν frekanslı ışık dalgası belli sayıda fotona karşılık gelmekte olup madde dalga ve parçacık özelliğıne sahip elektromanyetik dalga ile etkileşime girerek herhangi bir enerji seviyesinden bir diğeriine geçerken foton soğurur veya foton salar. Bu iki enerji seviyesi arasındaki geçişı sağılayan frekansına rezonans frekansı denir. Bu geçişler sırasında absorplanan veya yayılan ışışmanın enerjisi, atomun potansiyel enerjisindeki değışim ile orantılı olup (4.1) eşitliğı ile ifade edilir. Fakat spektroskopide, terim değıerleri dalga sayısı ($\bar{\nu}=E/hc$) cinsinden ifade edilir.

$$\Delta E=h\nu \quad (4.1)$$

Elektromanyetik ışışma türleri dalga boylarına (veya) frekanslarına göre sınıflandırılarak kozmik ışışnlardan radyo dalgalarına kadar çok geniş bir aralığı kapsayan elektromanyetik spektrum elde edilir (Şekil 4.1). Bir molekül ışışma enerjisi soğurduğı zaman, molekülün enerji düzeyleri arasında geçişler görülür. Moleküllerin

(moleküldeki atom çekirdeklerinin) uyarılmasına karşılık gelen üç tür ve moleküldeki elektronların uyarılmasına karşılık gelen bir tür enerji vardır. Ayrıca atom çekirdeklerinin spinleri de uyarılabilir.



Şekil 4.1: Elektromanyetik spektrum

➤ **Moleküllerin uyarılması (Moleküler geçişler):**

Moleküller aşağıda açıklandığı gibi üç türde ve N çekirdekten oluşmuşsa 3N yönde hareket ederler.

Ötelenme : Moleküllerin bütünüyle ağırlık merkezi etrafında yer değiştirmesidir. Ötelenme kuantum düzeylerinin enerjileri birbirlerine okadar yakındır ki ışıma ile sağlanmış geçişler gözlenmez. Her molekül için 3 çeşit.

Dönme : Molekülün bütünüyle ağırlık merkezi etrafında dönmesidir. Dönme kuantum düzeyleri arasında 6×10^{-3} -1,2 kcal mol⁻¹ enerji farkları vardır. Çizgisel moleküller için 2, diğerleri için 3 çeşit.

Titreşme : Molekülün kararlı durumları arasında gerilmesi veya iç bağları etrafında dönmesi hareketidir. Titreşme kuantum düzeyleri arasında oldukça büyük 1,2-12 kcal mol⁻¹ enerji farkları vardır. N atomlu çizgisel moleküller için 3N-5 (3 öteleme, 2 dönme), diğerleri için 3N-6 (3 dönme, 3 öteleme) çeşit.

➤ **Moleküllerde elektronların uyarılması (Elektronik geçişler):**

Moleküllerdeki elektronlar da büyüklüğü elektronların çekirdekten uzaklığına bağlı olan çeşitli düzeylerde bulunurlar. Elektronik kuantum düzeyleri arasında 40-150 kcal mol⁻¹ enerji farkları vardır.

Bir molekülün soğurma bandlarının yeri, atomik ve elektronik yapısına bağlıdır. Bir molekülün iç enerjisi, yaklaşıklıkla, elektronik (E_e), titreşme (E_t), dönme

(E_d), ötelenme (E_o) ve nükleer dönme (E_{nd}) hareketlerine ait enerjilerin toplamı olarak yazılabilir. Bunlardan öteleme enerjisi sürekli bir enerji olmasından dolayı gözlenmez. Nükleer dönme enerjisi ise diğerlerinin yanında çok küçük olduğundan ihmal edilebilir (Whiffen, 1971a). Çekirdeğin kinetik enerjisi elektronun kinetik enerjisinin yanında ihmal edilebilir. Bu Born-Oppenheimer yaklaşımı olarak bilinmektedir. Born-Oppenheimer yaklaşımı kalan terimler yani elektronik, titreşim ve dönme enerjilerinin birbirinden farklı büyüklükte olduklarını vermektedir (Whiffen, 1971b). Böylece, geçişler sırasında bir molekülün toplam enerjisi (4.2) eşitliği ile verilir.

$$E_{\text{toplam}} = E_e + E_t + E_d \quad (4.2)$$

Bir molekül ışıma enerjisi soğurduğu zaman, elektronik, titreşme ve dönme uyarmaları yapar. Kırmızı ötesi ışımanın enerjisi titreşme ve dönme düzeylerini uyarabilir, mor ötesi ışımanın enerjisi ise elektronik dolayısı ile titreşme ve dönme uyarmalarına neden olur. Yalnız dönme düzeyinde enerji artışı için çok düşük enerjili ışıma, uzak IR ve mikro dalgalar gerekir.

➤ Çekirdek spinlerinin uyarılması:

Spin kuantum sayısı sıfırdan büyük olan bazı çekirdekler (^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{31}P) güçlü bir manyetik alanda, radyo frekansı dalgaları (nükleer manyetik rezonans) ile uyarılırsa değişen çekirdekler için olanaklı spin düzeyleri arasındaki geçişler görülür. Bu geçişler, küçük bir enerji gerektirir.

Moleküllerde elektronik kuantum düzeyleri, titreşme kuantum düzeyleri ve bir manyetik alanda çekirdek spini kuantum düzeyleri arasındaki geçişler, sırasıyla UV-Görünür bölge spektrumu, IR spektrumu ve NMR spektrumu olarak kaydedilir. Buların dışında birçok spektroskopik yöntem var ancak bu tez çalışma kapsamında olan sıraladığımız bu üç yöntem hakkında bilgi verilecektir.

4.3. Kırmızı Altı (Infrared (IR)) Spektroskopisi

Moleküllerin kırmızı altı IR ışığını absorpsiyonuyla titreşim ve dönme enerji seviyelerine uyarılmalarının ölçümüne dayanır (Yıldız ve diğ., 1997). Kırmızı-altı ışıması, elektromanyetik spektrumda görünür bölge ve mikro dalgalar arasında bulunur ve $0,8 - 500 \mu\text{m}$ dalga boylu veya $12500 - 20 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayılı olan ışımlardır. Bu ışıma aralığındaki $0,8-2,5 \mu\text{m}$ (dalga sayısı $12500-4000 \text{ cm}^{-1}$)

bölgesine yakın kırmızı altı 2.5-25 μm (dalga sayısı 4000-400 cm^{-1}) bölgesine kırmızı altı 25-500 μm (dalga sayısı 400-20 cm^{-1}) bölgesi ise uzak kırmızı altı olmak üzere kırmızı altı spektroskopisi üç kısımda incelenir (Atkins ve diğ., 1985).

Yakın kırmızı altı ve uzak kırmızı altı bölgeleri organik yapı analizinde pek fazla bilgi içermedikleri için yararlı değildir. Bu nedenle organik yapısal analizde 4000-400 cm^{-1} bölgesinde, kırmızı altı ışınlar kullanılır. IR spektrumunda karakteristik soğurmaların gözlemlendiği 4000-1500 cm^{-1} bölgesine fonksiyonel grup bölgesi ve molekülün tüm gruplarının (iskelet) titreşimlerini içeren 1500-400 cm^{-1} bölgesine ise parmak izi bölgesi denir. Kırmızı altı spektrumları iki türlü bilgi verir: **(i)** Organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonlu gruplar bulunur. **(ii)** Parmak izi bölgesi her molekül için farklı olduğundan iki organik bileşiğin aynı olup olmadığı anlaşılır (Gündüz, 2004).

4.3.1. Titreşim uyarması

Kırmızı altı bölgesinde soğurma, moleküllerin titreşme ve dönme düzeylerini uyarır. Kırmızı altı ışımının enerjisi, moleküldeki bağları bozmaya yetmez, elektronik uyarma da yapmaz; fakat atomların kütlelerine, bağların gücüne ve molekül geometrisine bağlı olarak bağların titreşme enerjilerini artırır. Kırmızı altı soğurma bandları olarak görülen titreşmeler, molekülde bağların ve atom gruplarının dipol momentlerinde (μ) değişme yapabilen titreşmelerdir.

Titreşme hareketi iki türdür: **(i)** Gerilme titreşmesi: Bağ eksenine doğrultusundaki ritmik harekettir. **(ii)** Eğilme titreşmesi: Aynı bir atoma doğru olan bağlar arasındaki açının değişmesi ve atom grubunun molekül içindeki hareketidir.

İki atomlu bir molekül harmonik osilatör gibi davranır ve harmonik osilatör yaklaşıklığına göre titreşim düzeylerinin enerjisi;

$$E_n = h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (4.3)$$

olarak verilir. Burada n titreşim kuantum sayılarıdır $n= 1, 2, 3, \dots$ İki atomlu (m_1 ve m_2) kütleli bir sistemin klasik titreşim frekansı indirgenmiş kütle ($m_{ind} = m_1.m_2/m_1 + m_2$) ve k kuvvet sabitine bağlı olup Hooke yasasına göre, titreşme frekansı

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{k}{m_{ind}} \right)^{1/2} \quad (4.4)$$

ve dalga sayısı cinsinden

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \left(\frac{k}{m_{ind}} \right)^{1/2} \quad (4.5)$$

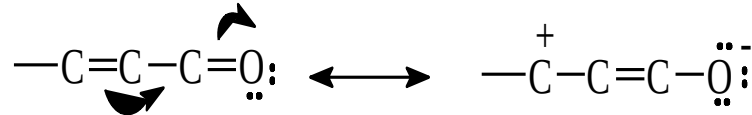
eşitliği ile verilir. Birçok inorganik ve organik grupların frekansları belirli olup bunlar yapı analizinde kullanılır (Nakamoto, 1997).

Bağın kuvvet sabitini etkileyen faktörler;

(i) Güçlü bağlar daha yüksek frekansta titreşirler. Tek bağlar için $k=500 \text{ Nm}^{-1}$ olduğu halde ikili ve üçlü bağlarda, sırasıyla, yaklaşık iki ve üç katına çıkar. Sonuçta C–C, C=C ve C≡C gerilme frekansları sırasıyla $800\text{-}1300 \text{ cm}^{-1}$, $1500\text{-}1700 \text{ cm}^{-1}$ ve $2100\text{-}2300 \text{ cm}^{-1}$ dir.

(ii) C'ye bağlı atomun kütlesi arttıkça gerilme frekansı düşer; örneğin C–H, C–C, C–O, C–Cl, C–Br, C–I için 3000cm^{-1} , 1200cm^{-1} , 1100 cm^{-1} , 800 cm^{-1} , 550 cm^{-1} , 500 cm^{-1} sırasında azalır. Yine $\text{M}(\text{CH}_3)_4$ bileşiklerinde de simetrik eğilme frekansları, M: C, Si, Ge, Sn, Pb olarak değiştiğinde sırasıyla 1370 cm^{-1} , 1254 cm^{-1} , 1244 cm^{-1} , 1205 cm^{-1} ve 1169 cm^{-1} değerlerini alır.

(iii) Bağ uzunluğunu, dolayısıyla k 'yı etkileyen etkenlerden biri de bağ atomlarının rezonansa katılıp katılmamasıdır. İzole C=O (karbonil) grubu 1710 cm^{-1} de soğurduğu halde konjuge karbonil grubu 1680 cm^{-1} 'de soğurur. Rezonansa katılım sonucu, C-O bağı uzamıştır (Şekil 4.2). Diğer bir deyişle tek bağ karakteri artmıştır.



Şekil 4.2: Karbonil atomlarının rezonansa katılması

(iv) Kuvvet sabiti (k), peryotlu dizgede ilk iki peryotta soldan sağa gidildikçe artar, onun için yalnız Hooke formülüne bakılarak F–H gerilme frekansının, C–H gerilme frekansından küçük olacağını söylemek yanlış olur; çünkü k 'daki artma, atom kütlesindeki artmadan daha büyüktür ve sonuçta F–H ve C–H gerilme frekansları, sırasıyla 4140 cm^{-1} ve 3030 cm^{-1} bulunur.

4.3.2. Kırmızı-altı spektroskopisinde seçim kuralları

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

4.3.2.1. Klasik kuram

Klasik elektrodinamiğe göre, bir sistemin elektrik dipol momentinde bir değişme oluyorsa o sistem radyasyon yayınlatabilir. Değişen bu dipol titreşimlerinin frekansı ile yayınlanan radyasyonun frekansı birbirine eşittir. Soğurma ise, yayınlamanın tam tersi olarak düşünülebilir. Yani bir sistem yayınlatabildiği frekansa eşdeğerde frekanslı bir ışını soğurabilir (Güllüoğlu, 2000).

$\vec{\mu}$ elektrik dipol moment operatörü, $\vec{\mu} = \sum_i q_i \vec{r}_i$ ile tanımlı olup, burada q_i ve $\vec{r}_i$ sırasıyla yük ve i. atoma ait konum vektörüdür (Hollas, 2004). Basit harmonik yaklaşımda, moleküler dipol momentin titreşim genliği, bütün Q titreşim koordinatlarının bir fonksiyonudur. Dipol moment, molekülün denge konumu civarında Taylor serisine açılırsa;

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum_k \left[\left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \right] + \frac{1}{2} \sum_k \left[\frac{\partial^2 \vec{\mu}}{\partial Q_k^2} Q_k^2 \right] + \dots \text{yüksek mertebeli terimler} \quad (4.6)$$

şeklinde ifade edilir.

Burada toplamın k üzerinden alınması, dipol momentin, bütün titreşim koordinatları üzerinden olduğunun bir göstergesidir. Küçük genlikli salınımlar için iyi bir yaklaşımla Q_k 'nın birinci dereceden terimini alıp, daha yüksek mertebeden terimler ihmal edilir ise elektrik dipol momentini aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum_k \left[\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right]_0 Q_k \quad (4.7)$$

Klasik teoriye göre, bir molekülün kırmızı altı spektroskopisinde herhangi bir titreşiminin gözlenebilmesi için, söz konusu titreşimi sırasında molekülün, $\vec{\mu}$ elektrikselsel dipol moment veya bileşenlerinden en az birinin değişiminin sıfırdan farklı olması gerekir (Bransden ve Joachain, 1983). Kısaca dipol moment değişimi aşağıdaki şekilde ifade edilebilir.

$$\left(\frac{\partial \vec{\mu}_i}{\partial Q_k} \right)_0 \neq 0 \quad (i = x, y, z) \quad (4.8)$$

4.3.2.2. Kuantum kuramı

Taban ve uyarılmış titreşim enerji durumları arasındaki geçiş dipol momenti, titreşim dalga fonksiyonları, sırasıyla ψ'' ve ψ' olmak üzere;

$$R_v = \int \psi_v'^* \mu \psi_v'' dx \quad (4.9)$$

şeklinde ifade edilir. Burada, x ($r - r_e$) denge konumundaki çekirdekler arasındaki mesafedir. Kırmızı altı soğurmaları için en önemli seçim kuralına göre, titreşme sırasında dipol moment değişikliği varsa titreşme uyarması kırmızı altı soğurmasına yol açar. Eğer elektromagnetik ışımanın frekansı, sistemdeki dipol moment değişikliğinin yol açtığı alternatif elektriksel alanın frekansına eşit olursa, titreşme kuantum düzeyi uyarılır ve ışıma soğrulur. Yani, ışıma, sistemdeki dipol moment değişikliğine yol açmazsa soğrulmaz. İki atomlu homonükleer bir molekül için $\vec{\mu}$ dipol momenti sıfırdır, böylece geçiş momenti $R_v = 0$ sonucu ile bütün titreşim geçişleri yasaklıdır. Heteronükleer iki atomlu bir molekül için $\vec{\mu}$ sıfırdan farklıdır ve x değişkendir. Bu değişim Taylor serisi açılımı olarak aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$\mu = \mu_e + \left(\frac{d\mu}{dx}\right)_e x + \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2\mu}{dx^2}\right)_e x^2 + \dots \quad (4.10)$$

Burada, e denge konfigürasyonu durumunu simgeler. (4.9) geçiş momenti eşitliği aşağıdaki eşitliğe dönüşür;

$$R_v = \mu_e \int \psi_v'^* \psi_v'' dx + \left(\frac{d\mu}{dx}\right)_e \int \psi_v'^* x \psi_v'' dx + \dots \quad (4.11)$$

ψ' ve ψ'' aynı Hamiltoniyene ait ortogonal özfonksiyonları olup $v' \neq v''$ olduğunda

$$\int \psi_v'^* \psi_v'' dx = 0 \quad (4.12)$$

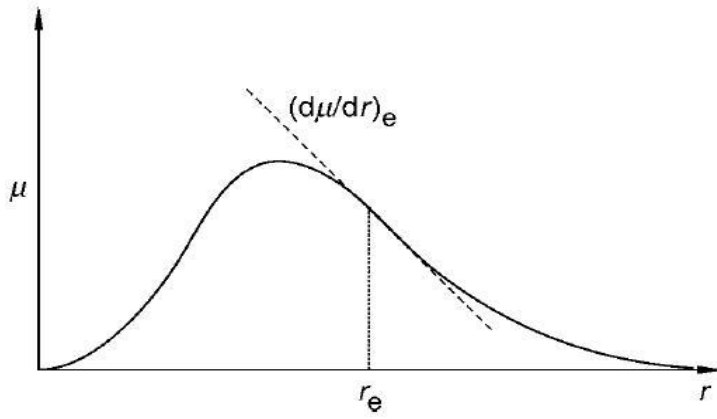
sonucuna ulaşılır. (4.11) eşitliği

$$R_v = \left(\frac{d\mu}{dx}\right)_e \int \psi_v'^* x \psi_v'' dx + \dots \quad (4.13)$$

eşitliğine dönüşür. (4.13) eşitliğine göre $|R_v|^2$ oranı taban enerji düzeyinden uyarılmış enerji düzeyine geçiş olasılığını ifade eder. Bu serideki ilk terimin sıfırdan farklı ise temel ve uyarılmış durum arasındaki fark aşağıdaki eşitlikle;

$$\Delta v = \pm 1 \quad (4.14)$$

titreşime ait seçim kuralını temsil eder. Şekil 4.3 eğrisinin maksimum olduğu r_e



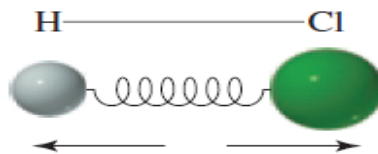
Şekil 4.3: İki atomlu heteronükleer bir moleküldeki çekirdekler arası mesafe r ile dipol moment μ değişimi

değerinde $d\mu/dr = 0$ olduğu durumdur ve $\Delta v = 1$ olup mümkün izinli geçişleri olmasına rağmen şiddet sıfırdır (Hollas, 2004).

Bir molekülde enerji düzeylerinin sayısı çok fazla olduğundan kırmızı altı spektrumunun oldukça karışık olması beklenir, fakat kırmızı altı spektrumları titreşme uyarmasına ait seçim kuralları nedeniyle karışık görünüşlü değildir. Bu kurallar, titreşme düzeyleri arasındaki geçişlerin, ancak özel durumlarda kırmızı ötesi soğurma bandları olarak gözleneceğini belirtir, dolayısıyla bazı geçişler izinli, diğerleri izinsizdir yani şiddeti sıfırdır.

4.3.2.3. Çok atomlu moleküllerin yapabileceği temel titreşim hareketleri

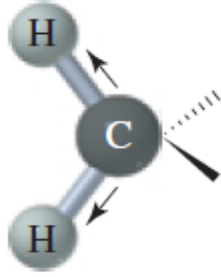
Moleküllerdeki kovalent bağlar sürekli titreşirler. İki atom arasındaki bir bağın belli bir uzunluğa sahip olduğunu söylediğimiz zaman bir ortalama belirtiriz çünkü bağ davranışı iki atomu bağlayan titreşim gibidir. Bir bağın titreşimleri gerilme ve eğilme hareketleri olmak üzere iki türdür. Gerilme, atomlar arasındaki bağ boyunca oluşan, bağın uzunluğunu değiştiren titreşim hareketidir. Bükülme, bağ uzunluğu boyunca oluşmayan titreşimdir, fakat aynı bir atoma doğru olan bağlar arasındaki açının değişmesidir. H-Cl gibi iki atomlu bir molekül bağ açlarına sahip olmadığından yalnız bir bağ gerilmesine sahiptir (Şekil 4.4).



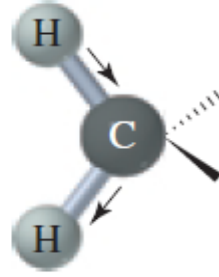
Şekil 4.4: H-Cl iki atomlu moleküle ait gerilme titreşimi

Üç veya daha fazla atom içeren bir molekülün titreşimleri daha karmaşıktır. Böyle moleküller simetrik ve asimetrik gerilmeler ve eğilme titreşimleri ise düzlem içi ve düzlem dışı eğilme olabilir. Eğilme titreşmeleri çoğunlukla sallanma, makaslanma, dalgalanma ve burulma ile tanımlanır. Eğilme titreşmeleri daha az enerji ister ve gerilme titreşimlerinden daha yüksek dalga boyundadır. Titreşme türleri AX_2 molekülü için Şekil 4.5'teki gibidir.

a) Gerilme Titreşmeleri

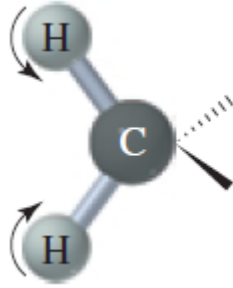


Simetrik Gerilme (s)

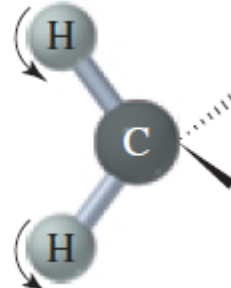


Asimetrik Gerilme (as)

b) Eğilme Titreşmeleri



Simetrik düzlem içi makaslanma (α)



Asimetrik düzlem içi sallanma (γ)

Şekil 4.5: Üç atomlu AX_2 molekülüne ait gerilme ve eğilme titreşmeleri

Molekülün bir bağında oluşan eğilme ve gerilme titreşmeleri karakteristik frekanslıdır. Bileşiğin bir titreşimi ile aynı frekansa sahip radyasyon gönderildiğinde, molekül enerjiyi absorbe eder. Böylece, enerjinin absorpsiyonu titreşim genliğini artırır fakat frekansını artırmaz (Bruice, 2004).

Kırmızı altı spektrum, spektrum-yapı değerlendirmesini kolaylaştırmak amacıyla Çizelge 4.1'de görüldüğü gibi bazı bölgelere ayrılır. Dört bölge dışında, bazı kaynaklarda yakın kırmızı altı ve uzak kırmızı altı bölgeleri de katılarak altı bölge ayırdedilmektedir.

Çizelge 4.1. Kırmızı altı soğurma bölgeleri ve bu bölgelerde titreşme yapan bağlar.

Bölge	Sınır, cm^{-1}	Bağlar ve Titreşme Türü
I. Yakın kırmızı altı	12500-4000	Katlı tonlar, birleşik tonlar
II. X-H bağ gerilmesi ^a (3 μm bölgesi)	4000-2500	C-H, O-H, S-H, N-H gerilmesi
III. Üçlü bağ bölgesi ^a	2500-1800	$\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{N}$, $\text{X}=\text{Y}=\text{Z}$ (X,Y: C, O, S, N)
IV. Çift bağ bölgesi ^a (6 μm bölgesi)	1800-1500	$\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}=\text{C}$, $\text{N}=\text{O}$ gerilmesi ve N-H düzlem dışı eğilmesi
V. Parmak izi bölgesi ^b	1500-400	C-C, C-O, C-N gerilmesi ve C-H, O-H, S-H, N-H eğilmesi
VI. Uzak kırmızı altı bölgesi	400-20	C-S, S-S, C-Br, C-I gerilmesi, C-metal, metal-metal titreşmesi

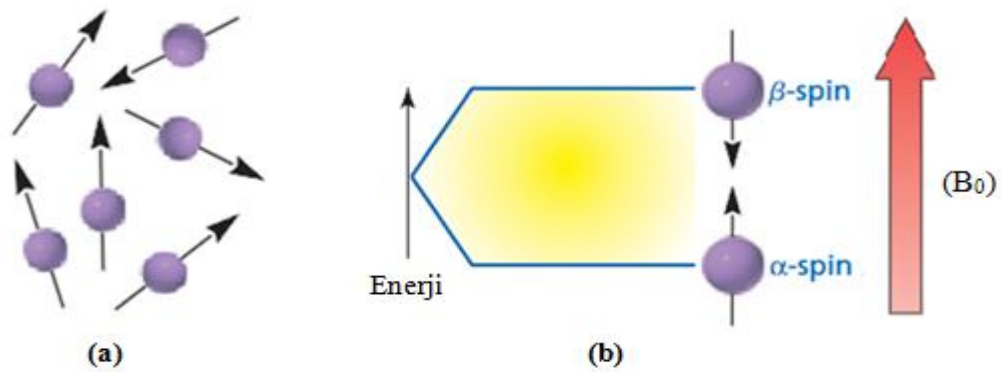
a: 3 μm bölgesi, üçlü bağ bölgesi ve 6 μm bölgesi bölgesi beraberce fonksiyonlu grup bölgesi olarak adlandırılır. **b:** İskelet titreşmeleri bölgesi

4.4. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektroskopisi

Nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi, 1940'lı yılların sonlarına doğru fiziksel kimya çalışan kimyagerler tarafından atomik çekirdeğin özelliklerini incelemek için geliştirildi. Kimyagerler aynı zamanda NMR spektroskopisi ile organik bileşiklerin yapılarının tayin edilebileceğinin de farkına vardı (Bruice, 2004). NMR yöntemiyle, spin kuantum sayısı sıfırdan farklı olan çekirdeklerin güçlü bir manyetik alanda elektromanyetik ışımanın radyo dalgaları (rf) (3×10^{-1} – 3×10^{-9}) bölgesini soğurmasına dayanır. Elektron parçacıklarının $+1/2$ ve $-1/2$ olmak üzere iki izinli spin durumu vardır. Bazı çekirdeklerin de sıfırdan farklı $+1/2$ ve $-1/2$ izinli spin durumuna sahip olması özelliği ile NMR ile çalışılmalarına olanak sağlar. Hem atom numaraları ve hem de atom kütle numaraları çift olanlar hariç örneğin, ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F ve ^{31}P çekirdekleri gibi.

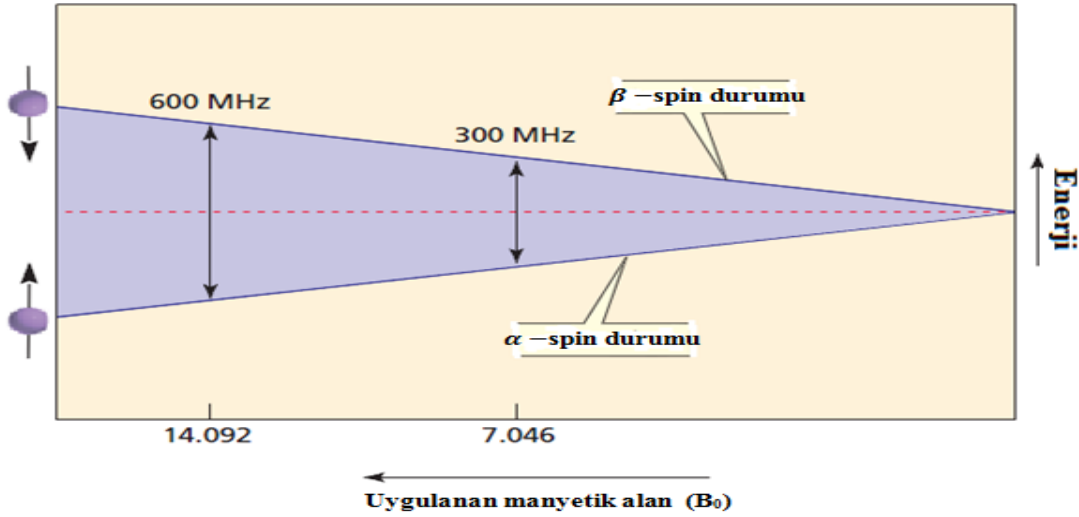
Hidrojen çekirdeği (protonları) nükleer manyetik rezonans ile çalışılan ilk çekirdektir, ^1H NMR (proton manyetik rezonans) olarak adlandırılır. Spektrometreler daha sonra ^{13}C NMR, ^{15}N NMR, ^{19}F NMR ve ^{31}P NMR ve diğer çekirdekler için geliştirildi. Atom numarası veya kütle numarası tek sayı olan bütün atomlar birer nükleer spine sahip olup küçük bir mıknatısın alanına benzer manyetik alan oluştururlar. Dış manyetik alanın yokluğunda, nükleer spinler dolayısı ile sahip oldukları manyetik momentler rastgele yönlenirler (Şekil 4.6). Fakat güçlü bir dış manyetik alan etkisinde kaldıklarında dış alanla aynı yönde veya zıt yönde yönlenirler. Bir protonun dışarıdan uygulanan manyetik alan doğrultusuna zıt yönde yönlenmesi için daha fazla enerjiye ihtiyacı vardır. Protona ait manyetik momentlerin alan ile aynı yönde yönelmeleri düşük enerjili α –spin durumu; alanla zıt yönde yönelmeleri ise yüksek enerjili β –spin durumudur. α –spin durumunda β –spin durumuna göre daha fazla çekirdek bulunur. Bu iki durum arasındaki çok küçük fark (1×10^6 protondan yaklaşık 20×10^6 kadardır) bu NMR spektrokopisinin temeli için yeterlidir (Bruice, 2004).

Kısaca, manyetik alan yokluğunda ^1H veya ^{13}C çekirdeğinin aynı enerjili spin durumları, manyetik alan uygulandığı zaman iki düzeye ayrılırlar. ^1H ve ^{13}C çekirdek spinlerinin manyetik alanla aynı veya zıt yönde olması, sırasıyla manyetik alana paralel veya antiparalel olarak tanımlanır. Çekirdeğin manyetik rezonansı olayı, ^1H ve ^{13}C için manyetik alanda düşük enerji düzeyinde bulunan çekirdeklerin enerji soğurarak yüksek enerji düzeyine çıkmalarına dayanır (Erdik, 2007).



Şekil 4.6: (a) Manyetik alansız rastgele yönlenmiş spinler (b) Manyetik alanda alanla aynı ve zıt yönde yönlenmiş spinler

Bu düzeylerdeki α – ve β –spin durumları arasındaki enerji farkı, ΔE uygulanan dış manyetik alanın (B_0) şiddetine şiddeti ile orantılı ve çekirdeğin türüne bağlıdır (Şekil 4.7).



Şekil 4.7: Uygulanan dış manyetik alanın artması ile α – ve β –spin durumları arasındaki enerji farkının artması (Bruice, 2004)

Büyükluğu manyetik alan şiddetiyle B_0 Tesla (T), değişen α – ve β –spin durumları arasındaki enerji farkı ΔE , spektrometrenin frekansına ve jromanyetik (γ) orana bağlıdır. Jiromanyetik (γ) oranı, her element için farklı olup parçacıkların manyetik momentlerine bağlı olan bir sabittir. Planck sabiti, h , iki enerji seviyesi arasındaki fark ΔE ve ν frekansı, $\nu = \frac{h\gamma}{2\pi} B_0$ olmak üzere

$$\Delta E = h\nu = \frac{h\gamma}{2\pi} B_0 \quad (4.15)$$

şeklinde ifade edilir. Düşük enerji düzeyine karşılık gelen durumda rf ışıması soğurulursa çekirdeklerden bir kısmı daha yüksek enerji düzeyine geçerler ve yüksek enerjili durumdan ışıma yaparak tekrar düşük enerjili duruma dönerler, bu olaylar, sırasıyla soğurma (uyarma) ve durulma (relaksasyon) olarak bilinir. Soğurulan rf ışımasının frekansı, uygulanan manyetik alan şiddetiyle orantılıdır. Sonuçta, dinamik bir denge kurulur ve buna çekirdeğin manyetik rezonansı (nükleer manyetik rezonans, NMR) denir. Karşılık gelen soğurma bandı bir sinyal (pik) olarak kaydedilir. Bir NMR spektrumu dört tür bilgi verir:

- i. Piklerin sayısı, molekülde kaç değişik türde çekirdek olduğunu gösterir.
- ii. Piklerin bulunduğu konum çekirdeğin türünü ve kimyasal çevresini (onun manyetik alandan etkilenmesini belirleyen bağlar ve atomlar) gösterir.
- iii. Piklerin bağlı alanları, her tür çekirdeğin bağlı sayısını belirtir.
- iv. Piklerin yarılmaya durumu, hangi çekirdeklerin birbirinden etkilendiğini gösterir (Erdik, 2007).

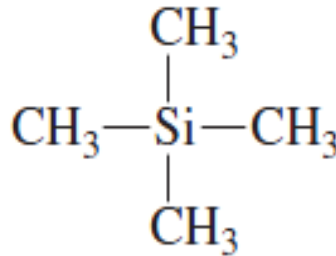
Perdeleme: Organik bileşikteki her proton α – ve β –spin durumları arasındaki enerji farkına ΔE bağlı bir frekansta sinyal verir. Çekirdeğin manyetik alanda soğurduğu enerjinin frekansı rf radyasyonu olup, burada ΔE manyetik alanın şiddeti ile tanımlanır. Bir organik bileşikteki bütün protonlar bütünüyle aynı kimyasal çevrede bulunurlarsa, uygulanacak manyetik alan ile aynı frekansta sinyal verirler. Eğer bu durum olursa NMR spektrumu bir sinyalden oluşurdu ve bileşiğin proton içerdiği dışında, yapısı hakkında hiçbir veri elde edilemezdi.

Bir çekirdek üzerine uygulanan manyetik alan, çekirdeğin elektron bulutu içerisinde gömülü olması nedeniyle kısmen perdelenir. Bir moleküldeki farklı protonlar için perdelenme oranı değişir. Bir manyetik alanda, elektronların dolaşımı ile oluşan ikincil manyetik alan uygulanan dış manyetik alan ile zıt yönde olduğundan dış alanın şiddeti B_0 , çekirdek etrafında azalır. Dış manyetik alanın etkisinin çekirdek etrafında azalmasına perdeleme denir. Dış manyetik alanın etkisiyle elektronlarda oluşan ikincil manyetik alan arasında $B_{ikincil} = \sigma B_0$ bağıntısı vardır. Burada, B_0 uygulanan dış manyetik alan orantı sabiti σ ise perdeleme sabitidir. Böylece lokal manyetik alan

$$B_{lok} = B_0 - B_{ikincil} = B_0 - \sigma B_0 = B_0(1 - \sigma) \quad (4.16)$$

şeklinde ifade edilir. Böylece, farklı alanların etkisi altında bulunan protonlarda farklı frekanslarda rezonans olacaktır.

NMR spektrumundaki sinyallerin konumları referans bileşiğin sinyaline olan uzaklık ile belirlenir. TMS yüksek uçuculuğa sahip bileşik olduğu için, NMR spektrumu alındıktan sonra buharlaştırılarak kolaylıkla bileşikten arındırılabilir. Bu nedenle, NMR ölçümlerinde genellikle referans bileşiği tetramethylsilane (TMS) kullanılır (Şekil 4.8).



Şekil 4.8: Tetramethylsilane (TMS)

Herhangi bir protonun rezonans frekansının, standartın (TMS) rezonans frekansına olan uzaklığına kimyasal kayma denir.

$$\Delta\nu = \nu_{numune} - \nu_{standart} \quad (4.17)$$

İfadesi ile verilir. Bu fark, spektrometrenin çalıştığı sabit frekansa bölünür, ancak en küçük frekanslı spektrometre 60 MHz olduğundan çok küçük değerler ortaya çıkacaktır. Daha uygun aralıklarda çalışabilmek için elde edilen değer 10^6 ile çarpılır, böylece kimyasal kayma δ ppm (part per million) değerleri

$$\delta = \frac{\nu_{numune} - \nu_{standart}}{\nu_{cihaz}} \times 10^6 \quad (4.18)$$

şeklinde ifade edilir.

4.5. Mor Ötesi (Ultraviyole (UV)) ve Görünür Bölge Spektroskopisi

Mor ötesi ışıması, dalga boyu 10-400 nm olan ışımadır. Elektromanyetik spektrum da X-ışınları ve görünür bölge arasında bulunur. 10-200 nm bölgesine uzak mor ötesi ve 200-400 nm bölgesine mor ötesi (veya yakın mor ötesi) denir. 400-800 nm bölgesi görünür bölgedir.

Ultraviyole bölgesine karşılık gelen elektromanyetik ışının maddenin bileşimindeki atomların bağ elektronlarının uyarılmasına neden olduğundan dolayı ultraviyole görünür bölge spektroskopisi elektronik spektroskopi olarak da adlandırılır. Uzak mor ötesi bölgesinde hava da soğurma yaptığından (içindeki su, oksijen, azot ve karbon dioksitten dolayı) uzak mor ötesi ışımalarının kullanıldığı spektroskopik analizleri vakumda yapmak gerekir. Bundan dolayı uzak mor ötesi bölgesine vakum bölgesi de denir.

Elektronik spektroskopi, organik molekülde, özellikle konjugasyonun derecesi ve aromatiklik hakkında bilgi verir. UV'den elde edilen bilgi organik yapı hakkında IR ve NMR'dan elde edilen bilgi kadar belirtici ve güvenilir olmamakla beraber tamamlayıcıdır.

4.5.1. UV ve görünür bölgede soğurma

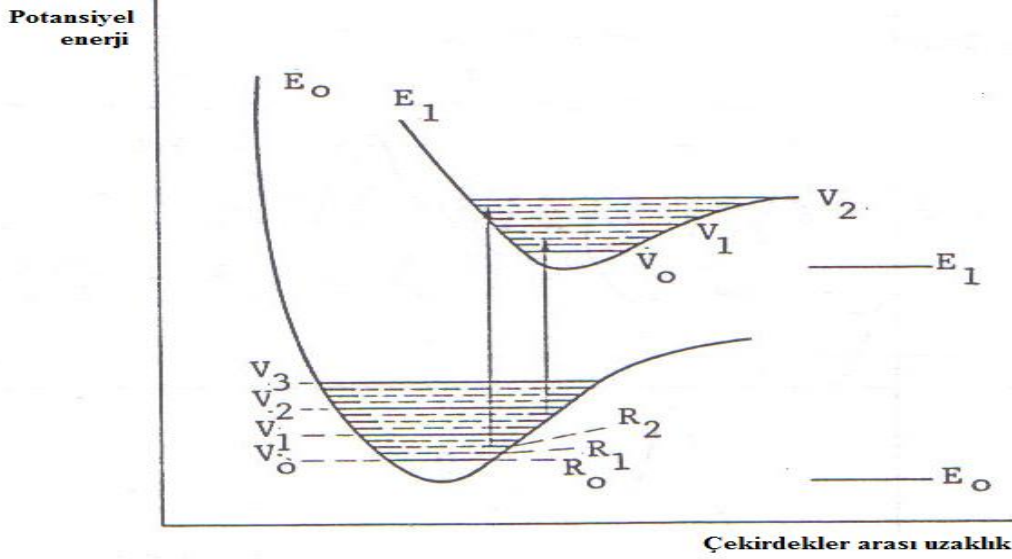
Bir molekül tarafından mor ötesi ışımının soğurulması elektronik uyarıya neden olur. Bir molekül tarafından mor ötesi ışımının soğurulması elektronik uyarıya

neden olur. Elektron düşük enerjili bir elektronik düzeyden daha yüksek enerjili bir düzeye geçer. En olası uyarma, yani temel düzeyden uyarılmış düzeye geçiş, basitçe en yüksek enerjili, dolu bir molekül yörüngesinden (highest occupied molecular orbital, HOMO), en düşük enerjili boş bir molekül yörüngesindeki (Lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) geçişe karşılık gelir.

Fakat her bir elektronik düzeye, titreşme düzeyleri ve her bir titreşme düzeyine dönme düzeyleri karşılık geldiğinden; elektronik uyarma titreşme ve dönme uyarmasına da yol açar. Sonuçta, ince bir mor ötesi soğurma çizgisi (piki) yerine, geniş bir mor ötesi soğurma bandı elde edilir. Mor ötesi spektrumu moleküllerdeki pek çok elektronik geçişe karşılık gelen ve çoğu kez biri diğerinin bir bölümüyle veya tümüyle altında kalmış soğurma bandlarından oluşur. Bu durum, özellikle organik bileşiklerin polar çözeltilerinde, sıvılarda ve katılarda gözlenir; apolar çözeltilerde ve buhar fazında daha ince bir spektrum yapısı elde edilir.

Temel enerji seviyesinin (E_0) titreşim (v) ve dönme enerji (r) seviyelerini içerdiğini, aynı şekilde uyarılmış enerji seviyesinin (E_1) de yine titreşim (v) ve dönme enerji (r) seviyelerini içerir. Şekil 4.9'de iki atomlu ve tek bağlı bir molekül için atomlar arası uzaklığa karşı potansiyel enerji grafiğe geçirilerek elektronik, titreşme ve dönme enerji düzeyleri gösterilmiştir. Her bir elektronik durum V_0 , V_1 , V_2 ,... titreşme durumlarından ve her bir titreşme durumu, R_0 , R_1 , R_2 ,... dönme durumlarından oluşmuştur. Dönme durumlarına karşılık gelen düzeyler arasındaki enerji farkları çok küçüktür. Titreşme durumlarına karşılık gelen düzeyler arasındaki enerji farkları daha büyük ve iki elektronik duruma karşılık gelen düzeyler arasındaki enerji farkı ise çok büyüktür.

Bir elektronun E_0 dan E_1 'e geçişi, E_0 'a ait V_0 , V_1 ,... titreşme durumlarından ve tabii V_0 'a karşılık gelen R_0 , R_1 ,... ve V_1 'e karşılık gelen R_0 , R_1 ,... dönme durumlarından, E_1 'e ait benzer titreşme ve dönme durumlarına geçiş demektir. Soğurma bandının yeri, özellikle soğurma en yüksek değerine karşılık gelen dalga boyu ve soğurmanın şiddeti, soğurmaya yol açan elektronik geçişin türü hakkında bilgi verir.



Şekil 4.9: İki farklı elektronik düzey (E_0 ve E_1) için titreşme düzeylerinin ($V_0, V_1, V_2, \dots$) ve dönme düzeylerinin ($R_0, R_1, R_2, \dots$) iki atomlu, tek bağlı bir molekül için atomlar arası uzaklığa karşı potansiyel enerji eğrileri üzerinde gösterilmesi

4.5.2. Lambert-Beer yasası

Işımanın ortam tarafından soğurulan miktarı, soğurucunun miktarına iki denel bağıntı ile bağlıdır:

Beer yasası: Gelen ışımanın homojen soğurucu tarafından soğurulan miktarı soğurucunun miktarı ile doğru orantılıdır.

Lambert yasası: Gelen ışımanın homojen soğurucu tarafından soğurulan miktarı, ışımanın şiddetinden bağımsızdır.

Soğurucu ortamın çözelti olması durumunda, soğurucu miktarı, çözeltinin derişimine ve ışıma yolunda çözeltinin kalınlığına bağlıdır. Beer ve Lambert yasaları birleştirilerek ışımanın soğurulan miktarı; çözeltinin derişimine ve çözeltide ışıma yolunun uzunluğuna

$$\log I_0/I = A = \epsilon C L \quad (4.19)$$

formülü ile bağlanır; I_0 , Gelen ışımanın şiddeti; I , Çözeltiden çıkan ışımanın şiddeti; A , Soğurganlık; C , Çözeltinin molar derişimi mol.dm^{-3} ; L , Çözeltinin konduğu hücrenin kalınlığı, cm ; ϵ , Molar soğuruculuk katsayısıdır.

Molar soğuruculuk (ϵ), belli bir bileşik için belli bir dalga boyunda sabittir ve soğurma bakımından soğurmanın en yüksek değeri, $\lambda_{\max}$ 'a karşılık gelen $\epsilon_{\max}$ olarak verilir. Burada ϵ , birim derişimde ($C=1 \text{ mol.dm}^{-3}$) çözeltinin birim uzunlukta genel olarak ($L=1\text{cm}$) hücrede olduğu zamanki soğurganlığıdır ve birimi 10^3

$\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ 'dir, fakat ϵ verilirken birim yazılmaz. Birimi rapor edilmemektedir. (ϵ , belli bir dalga boyunda, 1 mol soğurucu için foton yakalama etki kesidi olarak yorumlanır.) Geçirgenlik (T), $T=(I/I_0)$ olarak tanımlanır. O halde

$$A=-\log(I/I_0)=\log(1/T)=-\log T \quad (4.20)$$

yazılabilir. $A=\infty-0$ arasında değişirken; $T=0-1$ arasında ve yüzde geçirgenlik $\%T=0-100$ arasında değişir. O halde yüzde soğurma değeri

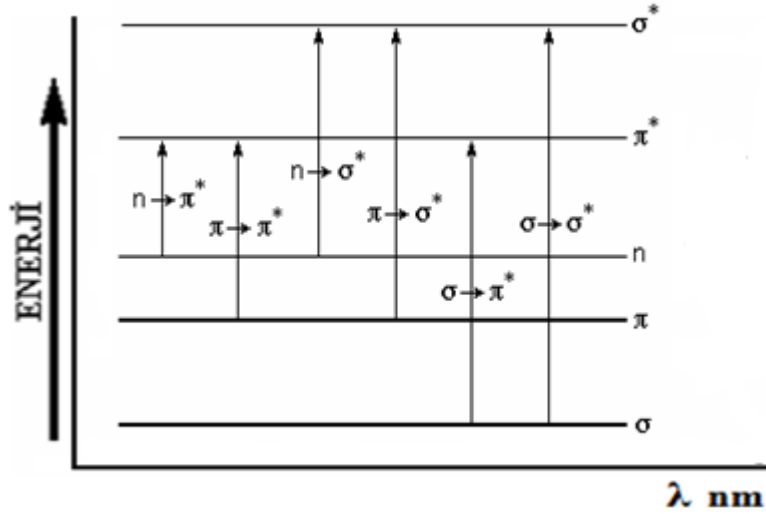
$$\%\text{Soğurma}=100-\%T=100(1-T) \quad (4.21)$$

şeklinde hesaplanabilir. Soğurganlığın toplanabilir olma özelliği vardır ve bir çözeltide, herhangi bir dalga boyunda, molar soğuruculukları ϵ_1 ve ϵ_2 olan iki bileşik soğurma yapıyorsa, aşağıdaki formül ile verilir.

$$A_T=(\epsilon_1 C_1 + \epsilon_2 C_2)L \quad (4.21)$$

4.5.3. UV ve görünür bölgedeki elektronik geçiş türleri

Mor ötesi spektrumları, ışık kuantumlarının elektronları uyarması sonucu oluşur; ancak soğurulan enerji, elektronların türüne göre çeşitli geçişlere yol açar, yani elektronların türüne göre temel ve uyarılmış düzeyler arasındaki geçişlerin enerjileri farklıdır. Atom gruplarında soğurma yapan değerlik elektronları üç türdür: Bağ yapmış σ (sigma), π (pi) ve bağ yapmamış n elektronları. Uyarılmış düzeyler * ile işaretlenirse σ elektronları için σ temel ve σ^* uyarılmış enerji düzeyleri ve π bağ yapmış elektronlar yani π elektronları için π temel ve π^* uyarılmış enerji düzeyleri olacaktır. Pek çok molekül için π enerji düzeyleri, σ enerji düzeylerinden ve n elektronları π elektronlarından daha yüksek enerji düzeyinde bulunurlar. Temel ve uyarılmış düzeyler arasındaki enerji farkı ΔE ile gösterilirse $\Delta E \sigma \rightarrow \sigma^* > \Delta E n \rightarrow \sigma^* > \Delta E \pi \rightarrow \sigma^* \sim \Delta E \pi \rightarrow \pi^* > \Delta E n \rightarrow \pi^* > \Delta E \sigma \rightarrow \pi^*$ dir. ($\pi \rightarrow \pi^*$) ve ($n \rightarrow \pi^*$) geçişleri düşük enerjili geçişler olduklarından en çok rastlanılan geçiş türleridir. ($\sigma \rightarrow \pi^*$) ve ($\pi \rightarrow \sigma^*$) geçişleri ise 180 nm'nin altında soğurmaya neden olduklarından önemli değildir. Önemli elektronik geçiş türleri, karşılık geldikleri mor ötesi soğurmaları, dalga boyu aralıkları ve mor ötesi spektrumlarında bu geçişlerin gözlemlendiği organik kromoforlar Şekil 4.10 ve Çizelge 4.1'de görülmektedir (Erdik, 2007).



Şekil 4.10: Elektronik geçiş türleri ve karşılık geldikleri mor ötesi soğurmaların dalga boyları (yalnızca izole kromoforlar için)

Çizelge 4.2: Elektronik geçiş türleri, dalga boyu aralıkları ve basit izole kromoforların mor ötesi soğurmaları (X: O, S, N)

<u>Elektronik geçişi</u>	<u>Dalga boyu aralığı (nm)</u>	<u>İzole Kromoforlar</u>
$\sigma \rightarrow \sigma^*$	130-180	C-C, C-H
$n \rightarrow \sigma^*$	150-250	-O-, -N-, -S-, halojen-
$\pi \rightarrow \pi^*$	170-220	$>C=C<$, $-C \equiv C-$, $>C=X$
$n \rightarrow \pi^*$	220-280	$>C=X$, $-C \equiv N$

5. MATERYAL VE YÖNTEMLER

5.1. Kiristalerin Sentezlenmesi

Bu tez kapsamında incelenen $C_{13}H_{12}N_2O_2S$ (I), $C_{12}H_{10}N_2O_3S$ (II), $C_{11}H_7BrN_2O_2S$ (III), $C_{13}H_{12}N_2O_2S$ (IV), $C_{12}H_{10}N_2O_2S$ (V) ve $C_{12}H_7N_2O_2F_3S$ (VI) Schiff bazı olan kristaller Doç. Dr. Erbil Ağar ve yüksek lisans öğrencisi Sümeyye Gümüş tarafından Ondokuz Mayıs Üniversitesi Kimya Bölümü Organik Kimya Laboratuvarında sentezlenmiştir.

5.2. Ölçüm Sistemleri

5.2.1. X-Işını kırınım sistemi ve yapı çözümleme yöntemi

Bu tez çalışmasında incelenen moleküllerin tümü Schiff bazı olan kristal yapılar tek kristal X-ışını yöntemiyle incelenmiş ve yapıları aydınlatılmıştır. Kristallere ait kırınım şiddeti verileri Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fizik Bölümü bünyesinde bulunan STOE IPDS II difraktometresinde 0,71073 Å dalgaboylu $MoK\alpha$ X-ışınları kullanılarak toplanmıştır. Veri toplama ve indirgeme süreçlerinde sırasıyla X-AREA (Stoe ve Cie, 2002) ve X-RED32 (Stoe ve Cie, 2002) programları kullanılmıştır. Yapı çözümü sırasında WinGX paketi içindeki SHELXS-97 (Sheldrick, 1997b) programı ile direkt metodlar kullanılmıştır. Çözülen yapıların arıtımı sırasında ise SHELXL-97 (Sheldrick, 1997a) programından yararlanılarak tam matris en küçük kareler yöntemini ile yapılmıştır.

Gözlenen yansımalar $I > 2\sigma(I)$ koşulunu sağlayan yansımalar kullanılarak yapı çözüldü. İlk aşamada hidrojen atomları haricinde diğer tüm atomların konumları bulunarak konumların son derece hassas seviyede bulunması ve varsa eksik atomların bulunması amacı ile öncelikle izotropik arıtım daha sonraki aşamada hidrojen dışındaki atomların sıcaklık parametrelerini optimize etmek için anizotropik arıtım yapılmıştır. En son aşamada ise hidrojen atomları geometrik olarak yerleştirilip izotropik arıtım yapılmıştır. Arıtım işlemi ağırlık fonksiyonu beklenen

değerine eşitlenene kadar tekrar edilmiştir. Hidrojen atomları geometrik olarak yerleştirilirken aromatik C—H bağ uzunlukları 0.93 Å, metilen C—H₂ bağ uzunlukları 0.97 Å, metil C—H₃ bağ uzunlukları 0.96 Å ve N—H bağ uzunlukları 0.86 Å olarak sabitlenmiştir.

Yapı analizi yapılan (I) numaralı kristal yapıda methylene grubundaki C12 ve C13 atomları arasındaki bağ uzunluğunun olması gereken tekli bağ değerinden kısa olması ve atomların termal parametrelerinin büyük olması gereken değerden büyük olması yapısal düzensizlik olduğunu göstermiştir. Bu düzensizlik C12 ve C13 atomları bölünerek arıtım sonunda işgal parametrelerinin 0.336 ve 0.663 değerlerini alması ile giderilmiştir. Ayrıca, (IV) numaralı kristal yapıda nitro grubundaki O1 ve O2 atomlarının termal parametrelerin olması gereken değerden büyük değerlere sahip olmasıyla birlikte rasemik yapıya sahip olduğu gözlenmiş atomların bölünmesiyle arıtım sonunda işgal parametreleri 0.497 ve 0.510 değerleri alınarak sorun giderilmiştir.

Bulunan sonuçları görsel hale getirmekte ORTEP-III (Farrigua, 1997) programı ve hesaplamalar için ise PLATON (Spek, 2008), WinGX (Farrugia, 1999) ve PARST (Nardelli, 1995) programları kullanılmıştır.

5.2.2. FT-IR ölçümleri

İncelenen moleküllerin IR çalışmalarında Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan Bruker Vertex 80V (Schmadzu 8900) FT-IR spektrometresi kullanıldı. Sentezlenen katı formdaki kristaller ezilerek toz haline getirildi ve KBr ile disk haline getirilerek 400-4000 cm⁻¹ aralığında FT-IR spektrumları kaydedildi.

5.2.3. NMR ölçümleri

Bu tez çalışmasında analizi yapılan Schiff bazı olan moleküllerin ¹³C- ve ¹H-NMR spektrumları dötero kloroform (CDCl₃) çözücüsü kullanılarak Dicle Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan Bruker GmbH DPX-400 MHz dijital FT-NMR spektrometresi ile kaydedildi.

5.2.4. UV-VIS ölçümleri

Moleküllerin UV-VIS spektrumları Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan Unicam 100 UV2 marka UV/Vis spektrometresinde kaydedilmiştir.

5.3. Kuramsal Hesaplamalar

5.3.1. Gaussian 03W

Bu çalışmada teorik hesaplamalar için çok sayıda teori ve temel set seçeneğine sahip olan oldukça kapsamlı bir program olan Gaussian 03W (Frisch ve diğ., 2004) paket programı kullanılmıştır.

Program kullanılırken ilk aşamada bir teori düzeyi belirlemek gerekmektedir. Bir sonraki adım ise bir temel set kümesi belirlemektir.

Gaussian 03W programını kullanarak atom ve moleküllerin enerjileri hesaplanabilir, geometrik optimizasyonları yapılabilir ve enerjiye bağlı olan titreşim frekansları, kuvvet sabitleri ve dipol momentleri hesaplanabilir. Program potansiyel enerji yüzeyinde dolaşarak minimumlar, geçiş halleri ve tepkime güzergahını tarayabilir, molekül dalga fonksiyonunun kararlılığını test edebilir. Bunların yanı sıra IR ve Raman spektrumları, termokimyasal özellikleri, bağ ve reaksiyon enerjileri, molekül orbitalleri, atom yükleri, çok kutuplu momentler, NMR ve manyetik duyarlılık şiddetleri, elektron ilgisi ve iyonlaşma enerjileri, kutuplanabilirlik ve hiper kutuplanma, elektrostatik potansiyel ve elektron yoğunluğu gibi özelliklerin atomlar ve moleküller için hesaplanmasına olanak verir (Ramachandran ve diğ., 2008). Tüm bu özellikler moleküllerin gaz fazında ve çözelti içinde teorik hesaplanabilir (Foresman ve Frisch, 1996). Hesaplamalarda atom veya molekülün temel hali ya da uyarılmış hali kullanılabilir.

5.3.2. GaussView 4.1.2

Programa veri girişi ve çizim için *Gaussview 4.02* (Dennington II ve diğ., 2007) paket programından yararlanıldı. Bu program *Gaussian 03W* paket programlarına dahil edilmiş olan bir grafik ara yüzüdür. GaussView programı, molekülleri görsel hale getirip onları istediğimiz gibi döndürmemize, hareket ettirmemize, moleküllerde değişiklik yapmamıza ve Gaussian programında çalışılmış bir molekül için

hesaplanmış olan sonuçları grafiksel olarak incelememize olanak sağlar. Bu sonuçlar, optimize edilmiş moleküler yapılar, moleküler orbitaller, elektrostatik potansiyel yüzeyi, atomik yükler, IR, Raman, NMR, UV-VIS spektrumları, titreşim frekanslarına bağlı animasyonlar gibi sıralanabilir.

5.3.3. Teorik hesaplama yöntemleri

Bu tez çalışmasında incelenen moleküllerin teorik hesaplamaları, Hartree–Fock (HF), Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT), AM1 ve PM3 yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yapılan DFT hesaplamalarında Becke'nin üç-parametrelili değiş-tokuş fonksiyoneli Becke (1988, 1993a, 1993b) ve Lee, Yang ve Parr'ın korelasyon fonksiyoneli (Lee ve diğ., 1988) içeren ve en yaygın kullanılan B3LYP karma fonksiyoneli kullanılmıştır. Hesaplamaların tümü organik moleküller için yaygın olarak kullanılan baz seti 6-31G(d) seçilerek sistemin geometrik parametreleri ve enerji değerleri elde edildi. Elde edilen değerlerin deneysel sonuçlarla uyumu diğer baz setlerine göre daha uyumlu olması nedeniyle hesaplamalarda 6-31G(d) baz seti kullanıldı.

Teorik hesaplamalarda, başlangıç geometrisi olarak X-ışını kırınım verilerinden elde edilen kesirsel koordinatlar kullanılmıştır. İncelenen moleküllerin geometri optimizasyonları, moleküler enerjileri, IR spektrumları, Mulliken yükleri Mulliken (1955a, 1955b, 1955c) ve dipol momentleri, HF, DFT, AM1 ve PM3 yöntemleri kullanılarak hesaplanmıştır. NMR sepektrumları HF ve DFT ile hesaplandı . UV-VIS spektrumları ise ZB-DFT (Casida ve diğ., 1998) yöntemi ve B3LYP karma fonksiyoneli ile elde edildi. Ayrıca moleküllere ait minimum enerjili şekillenim araştırması, moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyleri ve sınır orbitalleri DFT yöntemi kullanılarak elde edildi.

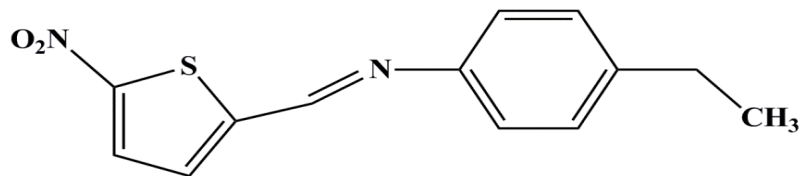
Kuramsal hesaplama yöntemleri kullanılarak moleküllerin bilgisayarda yapılan hesaplamalar sistematik hataya sahiptir (Foresman ve Frisch, 1993). Bu yüzden hesaplama sonucunda elde edilen titreşim frekansları bir skala ile çarpılır ve böylelikle teorik değerlerin deneysel değerlere daha fazla uyuşması sağlanır. Bu tez çalışmasında hesaplanan titreşim frekanslarının tümü için 6-31G(d) baz seti ile HF metodunda 0.8929, B3LYP metodunda 0.9613 ve yarı deneysel AM1 metodunda 0.9532, PM3 metodunda 0.9761 skala değerleridir (Merrick ve diğ., 2007).

Moleküllerin NMR kimyasal kayma değerlerini belirlemek için GIAO (Gauge–Independent Atomic Orbital) (Dodds ve diğ., 1977; Wolinski ve diğ., 1990) yöntemi kullanılmış ve referans olarak TMS [tetrametilsilan, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$] alınmıştır. Optimize edilmiş geometri kullanılarak moleküllere ait ^{13}C – ve ^1H –NMR kimyasal kayma değerleri belirlenir. Aynı şekilde baz seti kullanılarak optimize edilmiş referans molekülü TMS içinde kimyasal kayma değerleri belirlenir. Daha sonra referans molekülün TMS kimyasal kayma değerlerinden, incelediğimiz moleküle ait kimyasal değerleri çıkarılarak, moleküle ait kimyasal kayma değerleri tayin edilmiş olur. TMS için dötero kloroform (CDCl_3) çözücüsü seçilerek hesaplanan ^{13}C – ve ^1H –NMR kimyasal kayma değerleri HF/6-31G(d) için sırasıyla 32.58 ve 200.26 ppm, B3LYP/6-31G(d) için ise sırasıyla 32.17 ve 189.93 ppm’dir.

6. BULGULAR VE TARTIŞMA

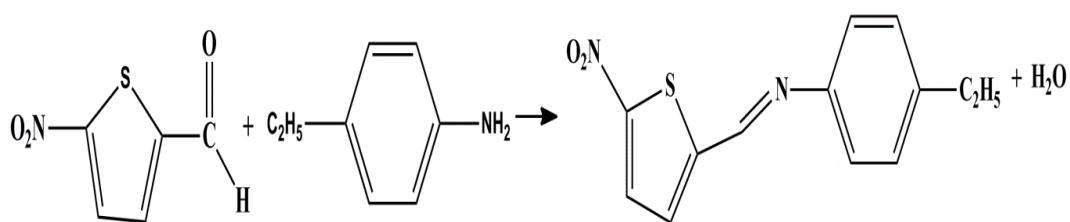
6.1. (E)-4-ethyl-N-((5-nitrothiophen-2-yl)methylene)aniline (I) Molekülü

6.1.1. C₁₃H₁₂N₂O₂S (I) Tek kristalinin sentezi



Şekil 6.1.1: [C₁₃H₁₂N₂O₂S] (I) Molekülünün kimyasal diyagramı

(E)-4-ethyl-N-((5-nitrothiophen-2-yl)methylene)aniline bileşiği, 20 ml etanolde 5-nitro-2-tiyofen-karboksialdehit (0.028g, 0.018 mmol) ve 20 ml etanolde 4-Etilanilin (0.021g, 0.018 mmol) içeren çözeltinin karıştırılıp kaynatılması ile hazırlandı. Tepkime karışımı bir saat karıştırılarak kaynatıldı. X-Işınları analizine uygun (E)-4-ethyl-N-((5-nitrothiophen-2-yl)methylene)aniline tek kristali etilalkolün yavaş buharlaştırılması ile elde edildi (Şekil 6.1.1). Verim = %64, erime noktası = 356-357 °K.



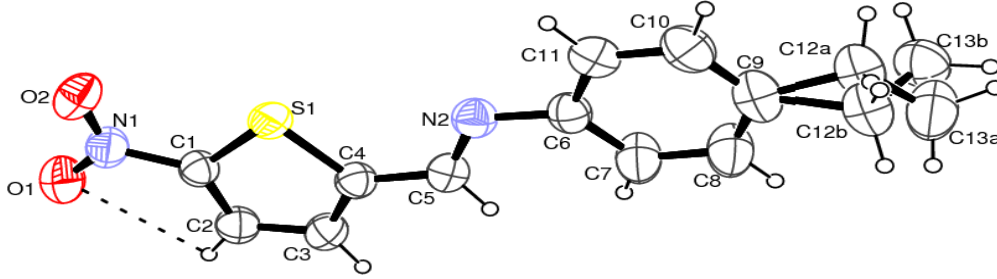
5-nitro-2-tiyofen-karboksialdehit + 4-Etilanilin

Şekil 6.1.2: [C₁₃H₁₂N₂O₂S] (I) Tek kristalinin sentezi

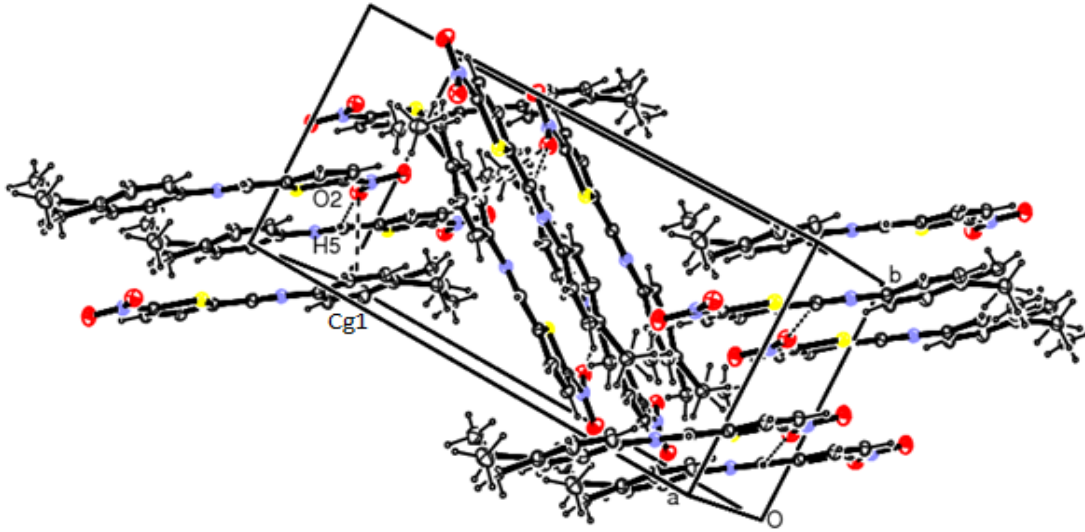
6.1.2. C₁₃H₁₂N₂O₂S (I) Molekülünün X-ışınları kırınımı yapı analizi

C₁₃H₁₂N₂O₂S (I) tek kristalinin moleküler yapısını gösteren çizimi Şekil 6.1.3'te, moleküller arası bağlanma şekillerini gösteren paketlenme çizimi Şekil 6.1.4'te, hidrojen bağlarına ait geometrik parametreler Çizelge 6.1.1'de, kristal parametreleri,

veri toplama ve arıtım sürecindeki ayrıntılar Çizelge 6.1.2’de, atomlara ait konum ve izotropik titreşim parametreleri Çizelge 6.1.3’te, verilmiştir.



Şekil 6.1.3: $[C_{13}H_{12}N_2O_2S](I)$ Molekülünün %30 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş ORTEP3 diyagramı. Kesikli çizgiler molekül içi $C-H \cdots O$ etkileşmesini ifade etmektedir



Şekil 6.1.4: $[C_{13}H_{12}N_2O_2S] (I)$ Kristalinin birim hücre istiflenmesi. Kesikli çizgiler moleüller arası hidrojen bağlarını göstermektedir. Kesikli çizgiler moleüller arası $C-H \cdots O$ hidrojen bağlarını ve $N-H \cdots \pi$ etkileşimini göstermektedir

$C_{13}H_{12}N_2O_2S (I)$ molekülü, monoklinik $P2_1/n$ uzay grubunda kristallenmiştir. Molekül düzlemsel özellik taşıyıp tiyofen ve benzen halkaları arasındaki dihedral açı $6.31 (0.20)^\circ$ ’dir. Tiyofen halkasındaki $S1-C1$ ve $S1-C4$ bağ uzunlukları $1.704 (3) \text{ \AA}$ ve $1.710 (3) \text{ \AA}$ ’dır. Bu değerler literatürdeki değerler ile uyum içerisindedir (Xu ve diğ., 2010). Nitro grubundaki $N1-O1$ ve $N2-O2$ bağ uzunlukları $1.217(4) \text{ \AA}$ ve $1.222(4) \text{ \AA}$. Bu değerler literatürdeki değerlerinden daha küçük olup biraz sapma göstermiştir (Xu ve diğ., 2010). Molekülün bir Schiff baz bileşiği ve imin formda olduğu görülmüştür. Bu molekülün çift bağ karakteri gösteren $C5=N2$ bağının uzunluğu $1.265(4) \text{ \AA}$ değerinde olup literatürdeki benzer yapılarla karşılaştırıldığında uyumlu olduğu görülmüştür (Demirtaş ve diğ., 2009; Deveci ve diğ., 2008).

Yapıda $C - H \cdots O$ tipi molekül içi hidrojen bağı bulunmaktadır. Bu hidrojen bağı S(5) halka motifini oluşturmaktadır (Şekil 6.1.3). Moleküller $C - H \cdots O$ tipi moleküller arası hidrojen bağları ile birbirine bağlanmıştır. Bu hidrojen bağlarının yanı sıra moleküller arası $N - H \cdots \pi$ zayıf etkileşmesi de üç boyutta paketlenmeye yardımcı olmaktadır (Çizelge 6.1.1).

Çizelge 6.1.1: [$C_{13}H_{12}N_2O_2S$] (I) molekülüne ait hidrojen bağı geometrisi (Å, °)

D—H...A	D—H	H...A/H...Cg	D...A/D...Cg	D-H...A(Cg)
C2—H2...O1	0.93	2.64	2.792(3)	89.6
C3—H3...O2 ⁽ⁱⁱ⁾	0.93	2.82	3.545(3)	135.3
C5—H5...O2 ⁽ⁱⁱ⁾	0.93	2.49	3.301(3)	146
C7—H7...O2 ⁽ⁱⁱ⁾	0.93	2.89	3.809(4)	167.8
C12A—H12A...O2 ⁽ⁱⁱⁱ⁾	0.93	2.91	3.620(6)	131.1
N1-O2...Cg(1) ⁽ⁱ⁾	1.227(3)	3.874(3)	3.740(3)	75

Simetri kodları: (i) 1-x,1-y,z; (ii) x+1,y,z; (iii) -x+1,-y+1,-z; Cg(1), C6–C11 halkasının merkezidir.

Çizelge 6.1.2: [$C_{13}H_{12}N_2O_2S$] (I) Molekülüne ait kristal verileri, data toplama ve arıtım değerleri

Kimyasal Formül	$C_{13}H_{12}N_2O_2S$
Formül Ağırlığı (a.k.b.)	260.31
Sıcaklık (K)	296
Dalga Boyu (Å)	0.71073
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	$P2_1/n$
a (Å), b (Å), c (Å)	7.9694(3), 8.9271(4), 18.2743(9)
$\alpha(^{\circ})$, $\beta(^{\circ})$, $\gamma(^{\circ})$	90.00, 90.848(4), 90.00
V (Å ³)	1299.96(10)
Z	4
Yoğunluk (mg.m ⁻³)	1.330
F(000)	544.0
Soğurma katsayısı (mm ⁻¹)	0.244
h, k, l aralığı	-9→10, -11→11, -23→23
θ_{min} , θ_{max} (°)	2.23, 26.73
Ölçülen Yansımalar	9459
Bağımsız Yansımalar	2750
R _{int}	0.0413
Gözlenen Yansımalar [$I \geq 2\sigma(I)$]	1795
R [$I > 2\sigma(I)$]	0.0357
wR [$I > 2\sigma(I)$]	0.1534
S	0.9940
T _{min} , T _{max}	0.882, 0.911
($\Delta\rho_{max}$), ($\Delta\rho_{min}$) (e/ Å ³)	0.15, -0.26

Çizelge 6.1.3: [C₁₃H₁₂N₂O₂S] (I) Molekülüne ait kesirsel koordinatlar ve eşdeğer izotropik yer değiştirme parametreleri (Å²)

Atom	x	y	z	U _{eq} /U _{iso} [*]
C1	-0.2497(4)	0.3740(3)	-0.06116(16)	0.0718(7)
C2	-0.1157(4)	0.4208(4)	-0.09982(18)	0.0810(8)
H2	-0.1216	0.4851	-0.1398	0.097 [*]
C3	0.0309(4)	0.3597(4)	-0.07154(18)	0.0836(9)
H3	0.1362	0.3787	-0.0908	0.100 [*]
C4	0.0064(4)	0.2686(3)	-0.01260(16)	0.0717(7)
C5	0.1353(4)	0.1903(4)	0.02835(18)	0.0780(8)
H5	0.2448	0.1930	0.0115	0.094 [*]
C6	0.2372(4)	0.0446(3)	0.12412(17)	0.0772(8)
C7	0.4061(5)	0.0634(5)	0.1106(2)	0.1082(13)
H7	0.4406	0.1313	0.0753	0.130 [*]
C8	0.5233(5)	-0.0192(5)	0.1497(3)	0.1187(14)
H8	0.6366	-0.0057	0.1402	0.142 [*]
C9	0.4765(6)	-0.1216(5)	0.2027(2)	0.1037(11)
C10	0.3115(5)	-0.1361(4)	0.2164(2)	0.0995(11)
H10	0.2776	-0.2028	0.2524	0.119 [*]
C11	0.1923(5)	-0.0549(4)	0.17851(18)	0.0869(9)
H11	0.0796	-0.0669	0.1896	0.104 [*]
C12A	0.597(3)	-0.187(3)	0.2630(15)	0.1037(11) - 0.34(3)
H12A	0.5901	-0.1263	0.3069	0.124 [*] - 0.34(3) [*]
H12B	0.5621	-0.2878	0.2752	0.124 - 0.34(3)
C12B	0.6119(17)	-0.2298(12)	0.2346(9)	0.125(3) - 0.66(3)
H12C	0.5584	-0.3086	0.2624	0.150 [*] - 0.66(3) [*]
H12D	0.6733	-0.2757	0.1950	0.150 [*] - 0.66(3) [*]
C13A	0.761(3)	-0.190(3)	0.240(2)	0.128(9) - 0.34(3)

Çizelge 6.1.3 (devam)

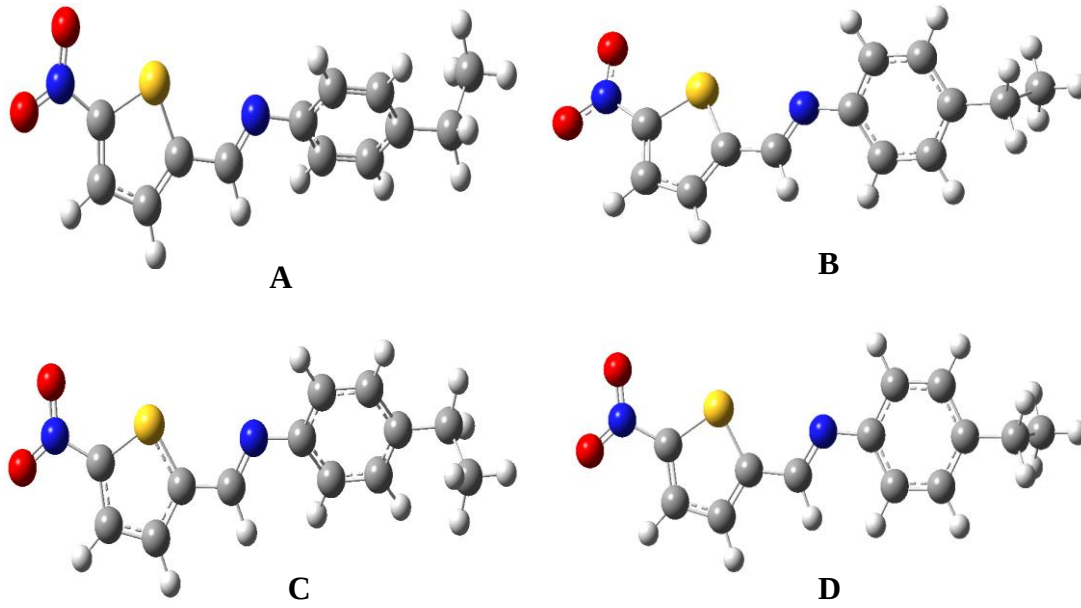
Atom	x	y	z	U_{es}/U_{iso}^*
H13A	0.8334	-0.2178	0.2806	$0.192^* - 0.34(3)^*$
H13B	0.7925	-0.0928	0.2228	$0.192^* - 0.34(3)^*$
H13C	0.7722	-0.2621	0.2016	$0.192^* - 0.34(3)^*$
C13B	0.7269(19)	-0.1459(14)	0.2819(9)	$0.130(4) - 0.66(3)$
H13D	0.8087	-0.2129	0.3028	$0.195^* - 0.66(3)^*$
H13E	0.6651	-0.0989	0.3203	$0.195^* - 0.66(3)^*$
H13F	0.7827	-0.0705	0.2537	$0.195^* - 0.66(3)^*$
N1	-0.4207(4)	0.4120(4)	-0.07633(18)	0.0886(8)
N2	0.1051(3)	0.1182(3)	0.08627(15)	0.0787(7)
O1	-0.4505(4)	0.5019(4)	-0.12490(17)	0.1199(9)
O2	-0.5292(3)	0.3525(3)	-0.03981(16)	0.1095(9)
S1	-0.20079(9)	0.25701(9)	0.00969(4)	0.0754(3)

$$U_{es} = \left(\frac{1}{3}\right) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i a_j a_i^* a_j^*, \text{ a: anizotropik titreşim matris elemanları}$$

C₁₃H₁₂N₂O₂S (I) molekülüne ait kuramsal çalışmalar için başlangıç geometrisi olarak X-ışınları verilerinden elde edilen koordinatlar kullanıldı. Kristalin minimum enerjili konformasyonuna ulaşmak için hem kuramsal HF ve DFT/B3LYP yöntemleri 6-31G(d) baz seti kullanılarak hem de yarı deneysel AM1 ve PM3 yöntemleri ile geometri optimizasyonu yapıldı.

Geometri optimizasyonu sonucunda elde edilen minimum enerjili geometriler Şekil 6.1.5'te, bu geometrilere ait bazı bağ uzunlukları, bağ açıları ve burulma açıları ise X-ışınları kırınımından elde edilen verilerle karşılaştırmalı olarak Çizelge 6.1.4'te verilmiştir.

Belirlenen optimum geometrilerde molekülün toplam enerjisi HF için -1155.26 Hartree, B3LYP için -1160.63 Hartree, AM1 için 0.110 Hartree, PM3 için 0.095 Hartree'dir.



Şekil 6.1.5: $[C_{13}H_{12}N_2O_2S]$ (I) Kompleksinin geometri optimizasyonu sonucunda elde edilen geometriler (**A**=HF; **B**=B3LYP; **C**=AM1; **D**=PM3)

Bağ uzunlukları için hesaplan hata kareleri ortalamasının karekökü (RMSE) değerleri sırasıyla HF için 0.044 Å, DFT için 0.045 Å, AM1 için 0,044 Å ve PM3 için 0.042 olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre PM3 yöntemi bağ uzunluğunu hesaplamada HF, DFT ve AM1 yöntemlerinden daha iyi sonuçlar vermiştir. Bağ açıları için hesaplanan RMSE değerleri ise sırasıyla, HF için 1.62°, DFT için 1.83°, AM1 için 2.37° ve PM3 için 2.73° olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre HF ve DFT yöntemleri AM1 ve PM3 yarı deneysel yöntemlerinden daha iyi sonuçlar vermiştir. Burulma açıları incelendiğinde ise deneysel ve kuramsal değerler arasındaki en büyük fark, T(C11–C6–N2–C5) burulma açısında gözlenmiştir. Burulma açıları için en iyi sonuçlar HF ve DFT yöntemleri ile elde edilmiştir.

Çizelge 6.1.4: [C₁₃H₁₂N₂O₂S] (I) Kompleksine ait deneysel ve teorik olarak elde edilmiş bazı geometrik parametreler

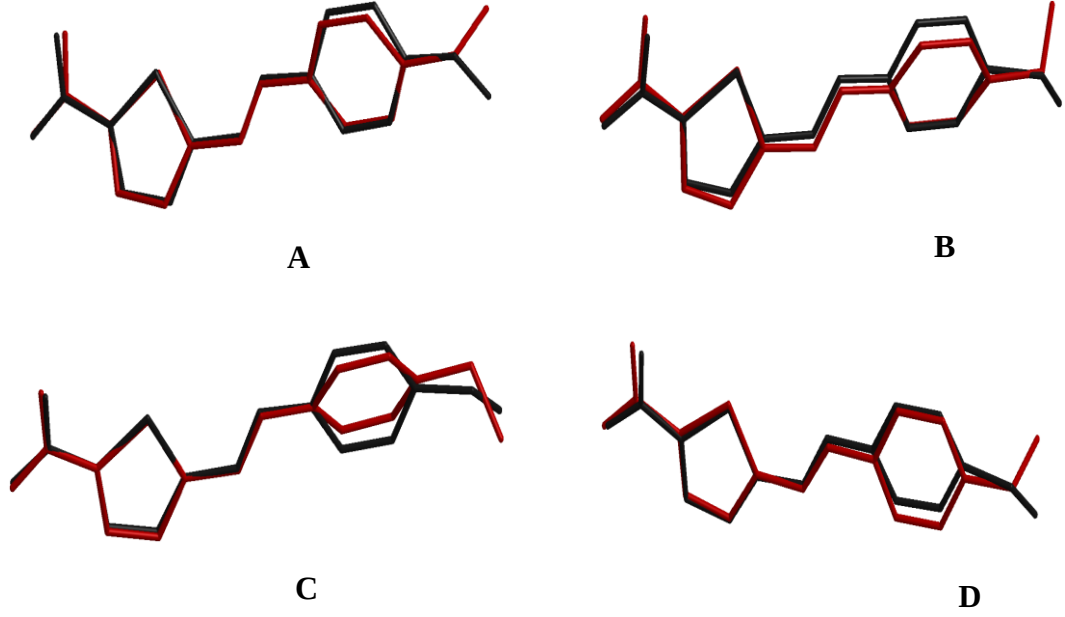
Parametre	Deneysel	Hesaplanan			
		HF	DFT	AM1	PM3
Bağ uzunlukları (Å)					
C1 – C2	1.355(4)	1.347	1.374	1.402	1.385
C1 – N1	1.428(4)	1.432	1.435	1.457	1.486
C1– S1	1.704(3)	1.724	1.736	1.677	1.738
C2 – C3	1.384(4)	1.424	1.412	1.411	1.417
C3 – C4	1.366(4)	1.356	1.385	1.398	1.383
C4 – C5	1.442(4)	1.465	1.448	1.454	1.456
C4– S1	1.710(3)	1.727	1.745	1.655	1.723
C5 – N2	1.265(4)	1.253	1.283	1.292	1.295
C6 – C7	1.382(5)	1.389	1.407	1.412	1.401
C6 – C11	1.384(4)	1.389	1.404	1.413	1.400
C6 – N2	1.413(4)	1.408	1.402	1.409	1.429
C7 – C8	1.380(5)	1.384	1.391	1.389	1.386
C8 – C9	1.387(6)	1.388	1.402	1.399	1.396
C9 – C10	1.348(6)	1.391	1.402	1.398	1.396
C9 – C12A	1.566(19)	1.513	1.513	1.488	1.494
C9– C12B	1.555(10)				
C10 – C11	1.375(5)	1.381	1.390	1.390	1.389
C12 A– C13A	1.38(4)	1.533	1.540	1.510	1.514
C12 B– C13B	1.458(19)				
N1 – O1	1.217(4)	1.194	1.232	1.201	1.215
N1 – O2	1.222(4)	1.194	1.235	1.204	1.213
Bağ Açıları (°)					
C2– C1– N1	125.7(3)	124.848	125.777	123.211	122.238
C2– C1– S1	114.3(2)	114.500	114.254	111.998	111.681
N1– C1– S1	120.0(2)	120.650	119.967	124.789	126.079
C1– C2– C3	110.6(3)	110.708	111.000	110.791	112.318
C4 – C3– C2	113.6(3)	112.756	113.101	111.519	112.568
C3– C4– C5	126.0(3)	125.930	126.906	122.861	121.595
C3– C4– S1	111.9(2)	112.767	112.248	112.480	112.135
C5– C4– S1	122.0(2)	121.302	120.845	124.657	126.269
N2– C5– C4	122.6(3)	121.162	121.172	121.195	120.880
C7– C6–C11	118.0(3)	118.927	118.605	118.351	120.109
C7– C6 –N2	125.2(3)	123.565	124.301	123.925	122.868
C11– C6 –N2	116.8(3)	117.480	117.067	117.668	117.021

Çizelge 6.1.4 (devam)

Parametre	Deneysel	Hesaplanan			
		HF	DFT	AM1	PM3
Bağ Açıları (°)					
C8 – C7– C6	119.8(4)	120.176	120.239	120.605	119.902
C7– C8– C9	121.7(4)	121.378	121.438	120.780	120.260
C10– C9– C8	117.8(4)	117.852	117.916	118.922	119.643
C10– C9– C12A	115.1(8)	121.004	121.029	120.780	120.165
C8–C9– C12A	124.6(8)	121.107	121.002	120.294	120.190
C10– C9– C12B	122.9(6)				
C8–C9– C12B	118.6(7)				
C12B–C9– C12A	24.3(7)				
C9–C10– C11	121.6(4)	121.269	121.220	120.977	120.643
C10–C11–C6	121.1(3)	120.361	120.541	120.358	119.439
C13A–C12A– C9	112(2)	112.855	112.871	112.066	111.108
C13B–C12B– C9	109.3(12)				
O1–N1– O2	123.6(3)	125.524	125.415	122.003	121.518
O1– N1– C1	118.2(3)	117.473	117.445	119.107	118.601
O2 –N1– C1	118.2(3)	117.001	117.139	118.888	119.879
C5– N2– C6	119.8(3)	120.926	121.297	121.886	122.324
C1 – S1– C4	89.58(14)	89.267	89.396	93.210	91.295
Bağ Açıları (°)					
N1– C1– C2–C3	-178.1(3)	-179.945	-179.875	179.993	179.997
C2– C3– C4– C5	-179.6(3)	179.874	179.721	179.971	-179.998
C3– C4– C5– N2	173.7(3)	-179.269	-179.106	-178.392	179.989
N2– C6– C7– C8	-177.7(4)	179.618	179.497	177.501	-179.957
C7– C8– C9– C12A	-162.8(15)	-178.512	-178.209	-179.813	-179.742
S1– C1– N1– O1	176.3(3)	179.882	179.783	179.904	-179.976
C2– C1– N1– O2	174.8(3)	179.857	179.690	179.893	-179.973
C4–C5–N2–C6	-179.6(3)	-178.860	-177.712	-179.315	-179.994
N1–C1–S1–C4	178.3(3)	179.923	179.837	-179.991	-179.996
C5–C4–S1–C1	179.7(3)	-179.876	-179.740	-179.975	179.998

Deneyssel ve kuramsal olarak elde edilen geometrik yapıları bir bütün olarak karşılaştırmada kullanılacak en iyi yöntem yapıları üst üste bindirmektir (Şekil 6.1.6). Deneyssel ve kuramsal olarak elde edilen geometrik yapıların örtüşmelerinden ortaya çıkan RMSE değerleri HF için 0.533 Å, DFT için 0.509 Å, AM1 için 0.327 Å ve PM3 için ise 0.379 Å olarak elde edilmiştir. Bunun nedeni, kuramsal hesaplamaların gaz fazındaki yalıtılmış tek bir molekül, deneyssel çalışmaların ise

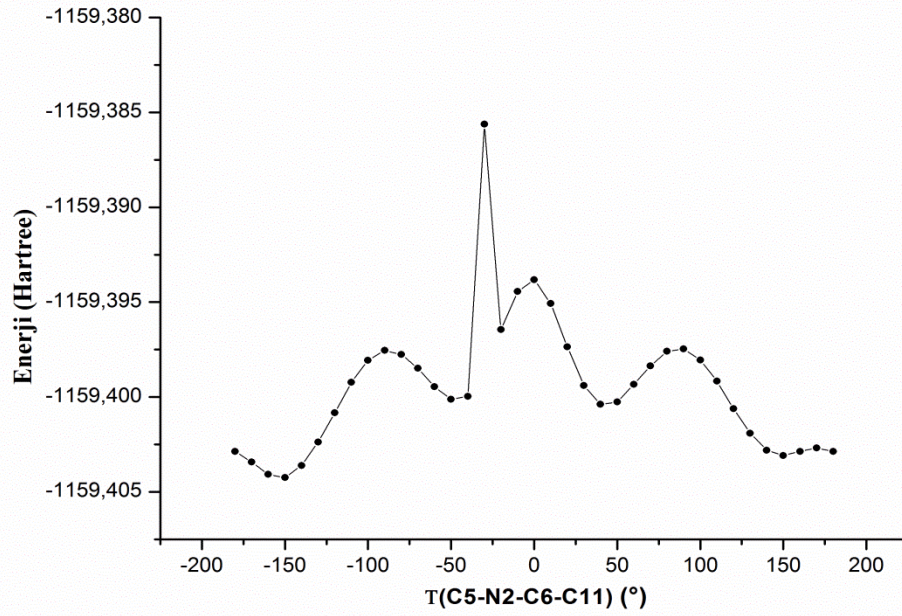
katı fazdaki kristalde diğer moleküllerle etkileşim içinde olan bir molekülü temel almasıdır. Bu sonuçlara göre yarı deneysel AM1 yöntemi daha az hata payına sahiptir ve moleküler geometriyi diğer yöntemlerden daha iyi karakterize etmektedir.



Şekil 6.1.6: [C₁₃H₁₂N₂O₂S] (I) Kompleksi için X-ışınları kırınımından elde edilen geometri (siyah) ile HF(A), DFT(B), AM1(C) ve PM3(D) yöntemleri kullanılarak belirlenen optimum (kırmızı) geometrilerin üst üste örtüşmesini gösteren çizim. Hidrojen atomları ihmal edilmiştir

C₁₃H₁₂N₂O₂S (I) molekülünün geometri optimizasyonu ile elde edilen geometrilerin minimum enerjili şekillenim araştırmasını yapmak için DFT yöntemi kullanılarak PEY analizi yapıldı. Molekülün PEY analizi için, aromatik halkaları birbirine bağlayan T(C5–N2–C6–C11) burulma açısı -180°/+180° aralığında 10° adımlarla değiştirilerek her bir adımda tek nokta enerjisi hesaplandı Şekil 6.1.7’de verilmiştir.

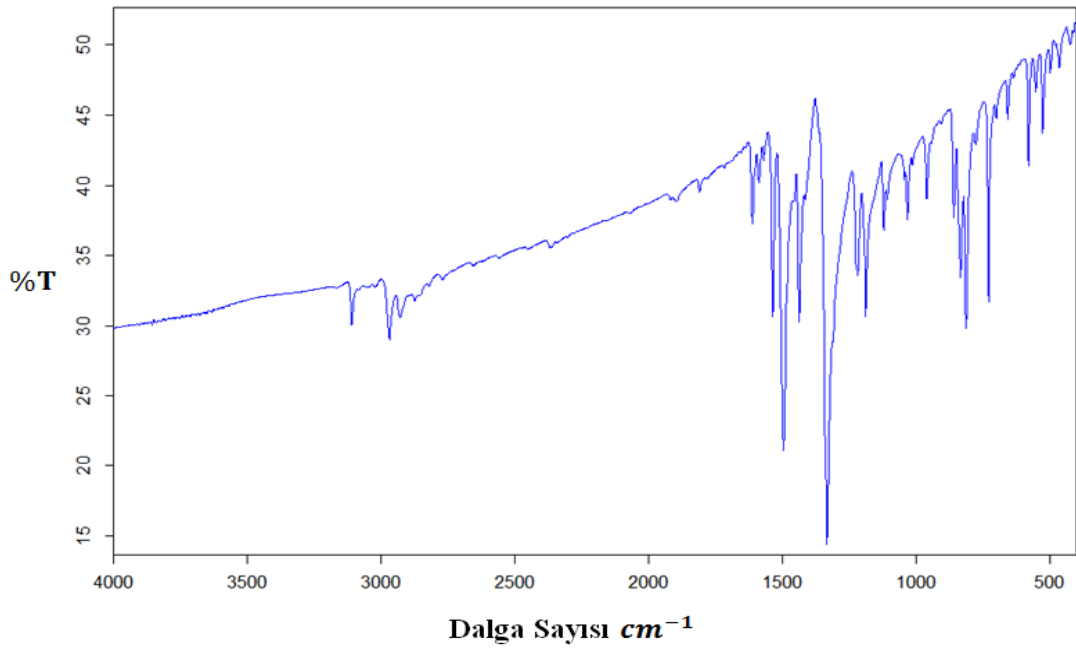
Hesaplanan potansiyel enerji yüzeyi için, $\mp 150^\circ$, -50° ve $+40^\circ$ açı değerlerinde dört minimum gözlenmiştir. Global enerji minimumu -150° ’de gözlenmiş olup, enerjisi -1159.40425 Hartree’dir. Molekülün en kararsız şekillenimi 0° ’de gözlenmiş olup, enerjisi -1159.39382 Hartree olarak gözlenmiştir. T(C5–N2–C6–C11) burulma açısının X-ışınları kırınımından elde edilen deneysel değeri $-168.1(2)^\circ$ dir. Optimize geometrilerde ise bu açı değerleri HF için -143.3° , DFT için -152.4° , AM1 için -154.6° ve PM3 için 179.9° olarak hesaplanmıştır.



Şekil 6.1.7: $[C_{13}H_{12}N_2O_2S]$ (I) Molekülünün $T(C5-N2-C6-C11)$ burulma açısına bağlı enerji değişim grafiği

Seçilen burulma açısı için elde edilen optimize geometriler potansiyel enerji yüzeyi üzerinde global enerji minimumuna karşılık gelmektedir. X-Işınları ve kuramsal yöntemlerle elde edilen açı değerleri karşılaştırıldığında X-ışınlarının katı fazda, kuramsal yöntemlerin ise gaz fazında hesaplanması nedeniyle optimize açı değerlerinin deneysel değerlerden farklı olduğu görülmektedir. Gaz fazında moleküller arası etkileşimler ve kuvvetler olmadığından katı fazdaki geometriden farklı bir geometri elde edilmesine olanak sağlar (Jian ve diğ., 2005). Bu nedenle deneysel verilerden elde edilen moleküler şekillenim ile kuramsal hesaplamalar sonucunda elde edilen moleküler şekillenim arasında bir karşılaştırma yapılırsa deneysel geometrinin en düşük enerjili şekillenime sahip olmadığı fakat buna yakın olduğu gözlenmiştir.

6.1.3. C₁₃H₁₂N₂O₂S (I) Molekülünün IR çalışmaları



Şekil 6.1.8: [C₁₃H₁₂N₂O₂S] (I) Molekülüne ait IR spektrumu

Optimumlaştırılan moleküllerin titreşim frekanslarının tümü 6-31G(d) seti için HF metodunda 0.8929, B3LYP metodunda 0.9613 ve yarı deneysel AM1 metodunda 0.9532, PM3 metodunda 0.9761 uyum faktörleri ile ölçeklendirilmiştir (Merrick ve diğ., 2007).

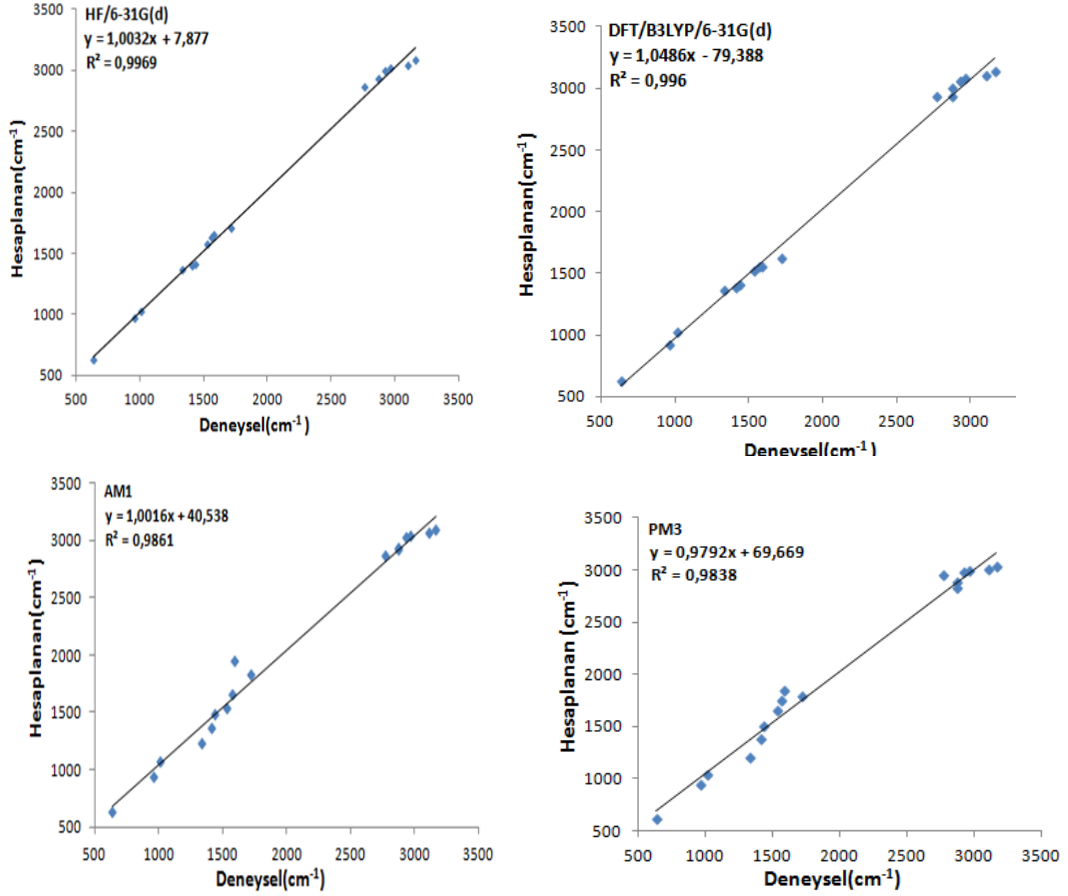
C₁₃H₁₂N₂O₂S (I) molekülüne ait IR spektrumu Şekil 6.1.8’de verilmiştir. IR spektrumu incelendiğinde C–H gerilme titreşimine ait band 2875 cm⁻¹’de gözlenmiştir. Tiyofen halkasına ait C–H simetrik ve asimetrik gerilme titreşimlerine ait bandlar sırasıyla 3167 ve 3110 cm⁻¹ olarak gözlenmiştir. Benzer şekilde benzen halkasına ait C–H simetrik ve asimetrik gerilme titreşimlerine ait bandlar sırasıyla 2970 ve 2930 cm⁻¹ olarak belirlenmiştir. Aromatik yapıda C–H gerilmelerine ait titreşim bandları beklenildiği gibi 2900–3150 cm⁻¹ aralığında gözlenmiştir. Bu titreşim bandları aralığı, bağlı grupların değişmesinden önemli derecede etkilenmez (Teimouri ve diğ., 2009). Benzen ve tiyofen halkalarına ait C=C gerilme titreşimlerine ait bandlar 1571 ve 1536 cm⁻¹ olarak gözlenmiştir. Bunlarla birlikte imin C=N gerilmesi ve nitro N–O₂ asimetrik gerilmelerine ait bandlar sırasıyla 1719 ve 1588 cm⁻¹’de belirlenmiştir. Deneysel sonuca göre imin grubu C=N gerilme titreşimine ait band literatürdeki değerinden biraz sapma göstermiştir (Dinçer ve diğ., 2008).

Deneysel ve teorik olarak elde edilen bazı titreşim bandları ve önerilen işaretlemeler Çizelge 6.1.5’de karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Teorik olarak elde edilen değerlerin deneysel değerlerle ne kadar uyum içersinde olduğunu anlamak ve kullanılan HF, DFT, AM1 ve PM3 yöntemlerini kendi aralarında karşılaştırmak amacıyla, teorik ve deneysel değerler arasında korelasyon grafikleri oluşturulmuştur. Korelasyon grafiği hesaplamalarında çizgisel korelasyon değeri (R^2), 1 değerine ne kadar yaklaşırsa grafikte karşılaştırılan parametreler o ölçüde birbiriyle uyum içersindedir. Şekil 6.1.9’da verilen korelasyon grafikleri incelendiğinde HF, DFT, AM1 ve PM3 yöntemleri için korelasyon değerleri sırasıyla 0.997, 0.996, 0.986, 0.983 oldukları görülmektedir. Bu sonuçlara göre HF yönteminin IR spektrumunu belirlemede B3LYP ve yarı deneysel yöntemlere göre daha başarılı olduğu gözlenmiştir.

Çizelge 6.1.5: $[C_{13}H_{12}N_2O_2S]$ (I) Molekülüne ait deneysel ve kuramsal olarak elde edilmiş bazı titreşim bandları (cm^{-1})

Titreşimler	Deneysel	HF	DFT	AM1	PM3
$\nu_s C-H$ (r)	3167	3078	3141	3089	3034
$\nu_{as} C-H$ (r)	3110	3040	3103	3070	3008
$\nu_s C-H$ (R)	2970	3014	3076	3038	2988
$\nu_{as} C-H$ (R)	2930	2996	3053	3027	2974
$\nu_{as} C-H_3 + \nu_{as} C-H_2$	2874	2925	3002	2939	2879
$\nu C-H$	2875	2924	2934	2923	2833
$\nu_s C-H_3 + \nu_s C-H_2$	2771	2859	2931	2868	2955
$\nu N=C$	1719	1701	1621	1831	1787
$\nu_{as} N-O_2$	1588	1647	1558	1946	1849
$\nu C=C$ (R)	1571	1622	1553	1656	1750
$\nu C=C$ (r)	1536	1574	1522	1539	1659
$\alpha C-H(R) + \delta C-H_2 + \gamma C-H$	1439	1408	1408	1484	1505
$\omega C-H_3$	1415	1393	1380	1364	1383
$\alpha C-H(r) + \gamma C-H$	1334	1363	1360	1230	1199
$\alpha C-H(r)$	1015	1018	1019	1074	1039
$\delta C-H(R)$	961	963	920	936	937
$\beta(R)$	637	628	629	640	613

Çizelge 6.1.5'te verilen gerilmelere ait kısaltmalar: ν , gerilme; γ , sallanma; ω , düzlem dışı dalgalanma; β , halka için düzlem içi bükülme; α , makaslama; δ , düzlem dışı bükülme; s, simetrik; as, asimetrik; R, benzen halkası; r, tiyofen halkası.



Şekil 6.1.9: [C₁₃H₁₂N₂O₂S] (I) Kompleksinin IR titreşim bandları için deneysel ve hesaplanan değerler arasındaki korelasyon grafikleri

6.1.4. C₁₃H₁₂N₂O₂S (I) Molekülünün NMR çalışmaları

Bu bölümde, kristali sentezlenen [C₁₃H₁₂N₂O₂S] (I)'nin deneysel ¹³C-NMR ve ¹H-NMR çalışması yapılmıştır. Ayrıca HF/6-31G(d) ve DFT/6-31G(d) yöntemleri kullanılarak komplekslerin teorik hesaplama ile kimyasal kayma değerleri belirlenmiş ve deneysel olarak elde edilen verilerle karşılaştırılması yapılmıştır. Komplekslerin deneysel NMR spektrumları incelendiğinde gözlenen kimyasal kayma değerlerinin, öngörülen formüllerle uygun olduğu görülmüştür.

C₁₃H₁₂N₂O₂S (I) molekülünün ¹³C-NMR spektrumunda, tiyofen halkasındaki C2 ve C3 atomlarına ait pikler 128.51 ppm'de gözlenirken, C1 ve C4 atomları düşük alan şiddetinde sırasıyla 149.96 ve 149.06 ppm'de kaydedildi. ¹³C-NMR

spektrumunda 147.30 ppm'deki pikin azometin azotuna (-CH=N-) bağılı karbonuna ait olduğu kaydedildi. Etil grubunun metil C13 ve C12 atomları beklendiği gibi yüksek alan şiddetinde, sırasıyla 28.53 ppm ve 15.52 ppm'de olduğu kaydedildi. ¹³C-NMR spektrumunda, benzen halkasında meta-konumundaki C7-C11 ve C8-C10 atomlarına ait pikler sırasıyla 121.31 ppm ve 128.82 ppm'de olduğu izlendi.

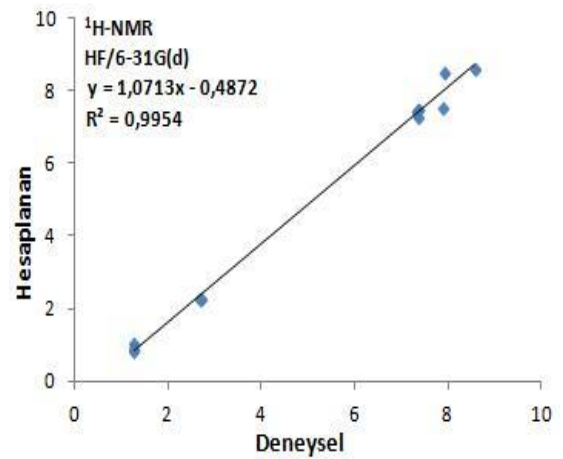
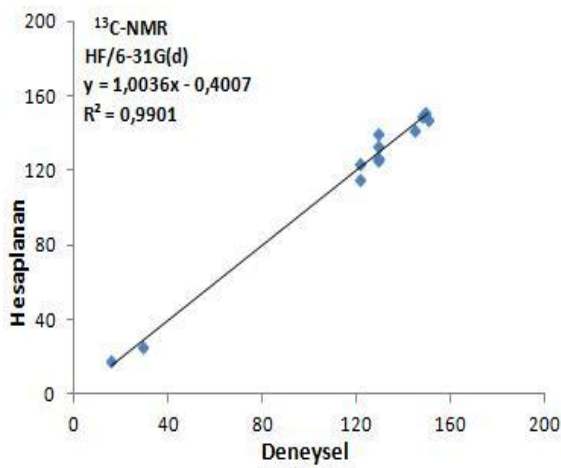
C₁₃H₁₂N₂O₂S (I) molekülünün ¹H-NMR spektrumunda ise, 8.58 ppm'de bir protoluk singletin CH=N imin grubundaki -CH protununa ait olduğu gözlenmiştir. ¹H-NMR spektrumunda 7.93 ppm ve 7.91 ppm'deki birer protoluk dubletler sırasıyla tiyofen halkasında bulunan H2 ve H3 protonlarına ait olduğu kaydedildi. ¹H-NMR spektrumunda, 1.30-1.25 ppm aralığındaki yüksek alan şiddetine kayan 3 protonluk multiplet etil grubundaki -CH₃ (metil) protonlarına ait olduğu düşünülmüştür.

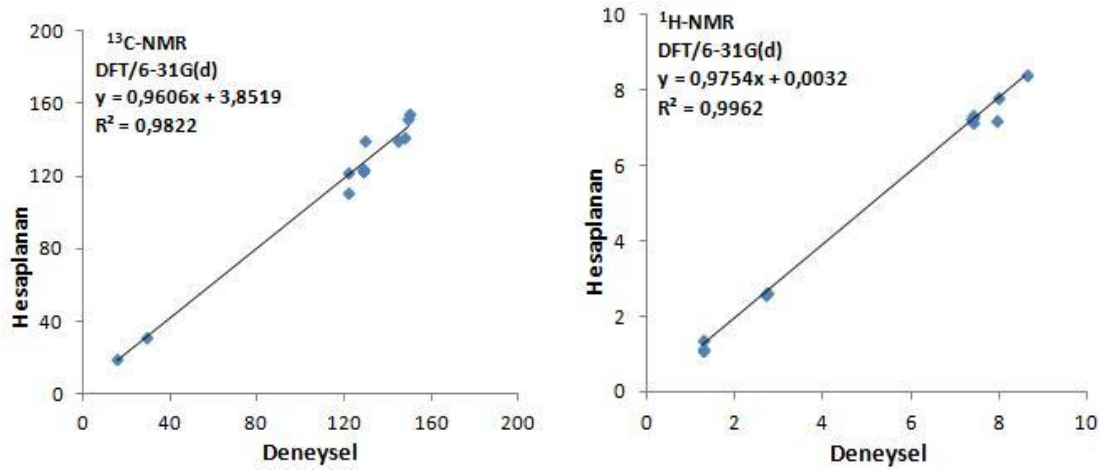
C₁₃H₁₂N₂O₂S (I) molekülü için deneysel ve teorik olarak elde edilen ¹³C-NMR ve ¹H-NMR kimyasal kayma değerleri Çizelge 6.1.6'da karşılaştırmalı verilmiştir.

Teorik olarak elde edilen değerlerin deneysel değerlerle ne kadar uyum içersinde olduğunu saptamak ve kullanılan HF ve DFT teorik yöntemleri kendi aralarında karşılaştırmak amacıyla, teorik ve deneysel değerler arasında korelasyon grafikleri oluşturulmuştur (Şekil 6.1.10). Elde edilen korelasyon grafiklerini incelediğimizde ¹³C- ve ¹H-NMR kimyasal kaymalarına ait korelasyon değerlerinin HF yöntemi için sırasıyla 0.9901 ve 0.9954, B3LYP yöntemi için ise sırasıyla 0.9822 ve 0.9962 olduğu görülmektedir. Bu sonuçlara göre ¹³C-NMR için HF yöntemi daha başarılı iken, ¹H-NMR için B3LYP yönteminin daha başarılı olduğu anlaşılmaktadır. Bu moleküle ait NMR spektrumları ekte sunulmuştur.

Çizelge 6.1.6: [C₁₃H₁₂N₂O₂S] (I) Molekülüne ait deneysel ve hesaplanan olarak elde edilmiş ¹³C-NMR ve ¹H-NMR kimyasal kayma değerleri

Atom	Deneysel (ppm) (CDCl ₃)	Hesaplanan kimyasal kaymalar (ppm)	
		HF	B3LYP
C1	149.96	147.34	154.49
C2	128.51	132.81	124.40
C3	128.51	125.55	124.40
C4	149.06	150.64	152.36
C5	147.30	149.34	142.18
C6	144.24	141.53	140.56
C7	121.31	115.26	111.03
C8	128.82	126.31	123.51
C9	128.99	139.53	139.89
C10	128.82	126.39	123.51
C11	121.31	123.28	122.56
C12	28.53	25.39	32.05
C13	15.52	17.64	19.97
H2	7.93	8.49	7.85
H3	7.91	7.54	7.21
H5	8.58	8.59	8.41
H7	7.38	7.31	7.16
H8	7.37	7.50	7.31
H10	7.35	7.50	7.37
H11	7.34	7.44	7.27
H12A	2.70	2.26	2.67
H12B	2.68	2.27	2.62
H13A	1.27	1.06	1.38
H13B	1.27	0.89	1.17
H13C	1.27	0.85	1.12

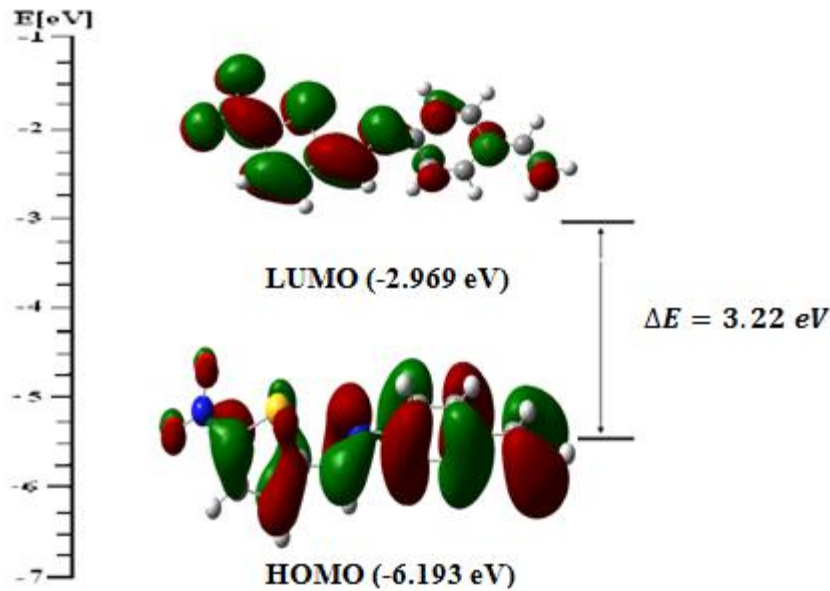




Şekil 6.1.10: $[C_{13}H_{12}N_2O_2S]$ (I) Molekülünün ^{13}C -NMR ve ^1H -NMR kimyasal kayma değerleri için deneysel ve hesaplanan değerler arasındaki korelasyon grafikleri

6.1.5. $C_{13}H_{12}N_2O_2S$ (I) Molekülünün UV-VIS spektrumu ve sınır orbitalleri

$C_{13}H_{12}N_2O_2S$ (I) molekülünün UV-VIS spektrumu etanol çözücü kullanılarak elde edilmiştir. $C_{13}H_{10}N_2O_2S$ (I) molekülünün deneysel olarak elde edilen UV-VIS spektrumunda 281 nm [7.067 eV] ve 383 nm [5.185 eV] de iki pik gözlenmiştir. Bu enerji değerleri sırasıyla $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine denk gelmektedir. Bu geçişlere karşılık gelen molar soğuruculuk sırasıyla (281 nm) $\log \epsilon = 4.151$ ve (383 nm) $\log \epsilon = 4.230$ olarak hesaplanmıştır. Ayrıca maksimum dalga boyuna karşılık gelen molar soğuruculuk (391 nm) $\log \epsilon = 4.223$ olarak elde edilmiştir.



Şekil 6.1.11: $[C_{13}H_{12}N_2O_2S]$ (I) Molekülünün HOMO ve LUMO görünümü

$C_{13}H_{10}N_2O_2S$ (I) molekülüne ait en yüksek işgal edilmiş moleküler orbital (HOMO) ve en düşük işgal edilmemiş moleküler orbital (LUMO) öncü orbitaller ve enerjileri arasındaki fark Şekil 6.1.11’de verilmiştir. Kristalde elektronlar tarafından işgal edilmiş 68 moleküler orbital vardır. Taban durumda, DFT yöntemi, B3LYP karma fonksiyoneli ve 6-31G(d) baz seti kullanılarak hesaplanan LUMO-HOMO aralıkları sırasıyla, 0.109 a.u. (2.96 eV) ve 0.228 a.u. (6.19 eV) olup iki durum arasındaki enerji farkı ise $\Delta E = 0.118 \text{ a.u.}$ ($\Delta E = 3.22 \text{ eV}$) olarak hesaplanmıştır. DFT yöntemi kullanılarak hesaplanan maksimum geçiş dalga boyu 319 nm ve $\log \epsilon = 4.325$ olarak bulunmuştur. HOMO p tipi atomik orbitalleri molekülün tümü üzerinde şekillenirken LUMO ise p tipi atomik orbitallerin daha çok nitrotyofen, s tipi atomik orbitaller ise benzen halkası üzerinde şekillendiği gözlenmiştir.

6.1.6. $C_{13}H_{12}N_2O_2S$ (I) Molekülünün yük dağılım çalışmaları

$C_{13}H_{12}N_2O_2S$ (I) molekülüne ait Mulliken yük dağılımları HF, DFT, AM1 ve PM3 yöntemleri kullanılarak hesaplandı Çizelge 6.1.7’de verildi. Yük dağılımları incelendiğinde negatif yüklerin elektronegatif N2, O1 ve O2 atomları üzerinde toplandığı görülmektedir. Negatif yüklerin O1 ve O2 atomları üzerinde bulunmasının nedeni, molekül içi ve moleküller arası $C - H \cdots O$ hidrojen bağlarının etkisi olarak düşünülebilir.

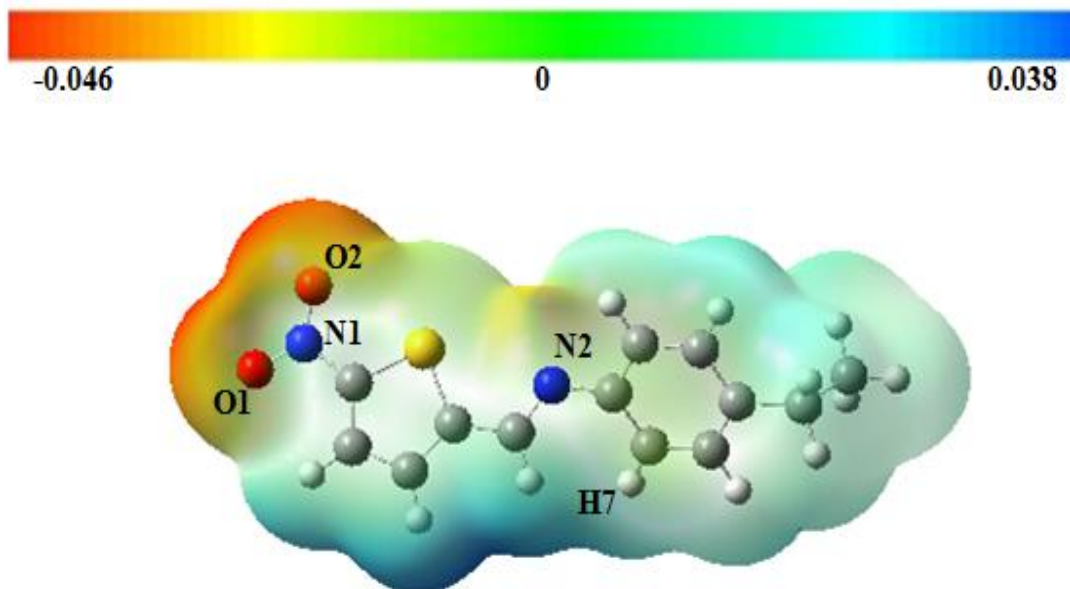
Çizelge 6.1.7: [$C_{13}H_{12}N_2O_2S$] (I) Molekülüne ait Mulliken yük dağılımı (a.u.)

Atom	HF	DFT	AM1	PM3
C1	-0.055	0.034	-0.505	-0.642
C2	-0.127	-0.096	-0.077	0.006
C3	-0.195	-0.138	-0.157	-0.155
C4	-0.258	-0.145	-0.377	-0.201
C5	0.134	0.086	0.003	-0.049
C6	0.230	0.271	-0.028	-0.081
C7	-0.218	-0.151	-0.142	-0.112
C8	-0.225	-0.196	-0.124	-0.093
C9	0.039	0.183	-0.057	-0.060
C10	-0.223	-0.189	-0.130	-0.103
C11	-0.196	-0.144	-0.089	-0.050
C12	-0.341	-0.343	-0.127	-0.055

Çizelge 6.1.7 (devam)

Atom	HF	DFT	AM1	PM3
C12	-0.341	-0.343	-0.127	-0.055
C13	-0.472	-0.434	-0.208	-0.107
N1	0.530	0.388	0.613	1.357
N2	-0.537	-0.478	-0.148	-0.014
O1	-0.475	-0.402	-0.346	-0.606
O2	-0.451	-0.384	-0.367	-0.595
S1	0.454	0.365	0.827	0.486

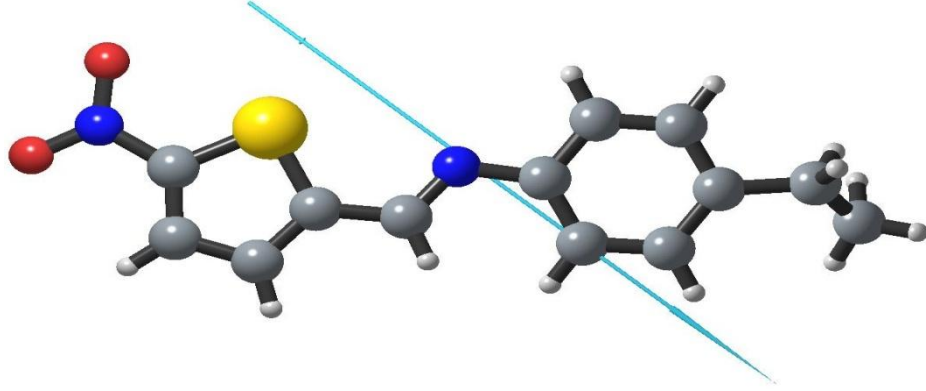
$C_{13}H_{12}N_2O_2S$ (I) molekülüne ait MEP haritası DFT yönteminden elde edilen optimize geometri kullanılarak hesaplandı ve Şekil 6.1.12’de verilmiştir. MEP (Moleküler Elektrostatik Potansiyel) eş yüzey şekline bakıldığında negatif potansiyel bölgelerinin X-ışını kırınım verilerini doğrulayacak şekilde moleküller arası etkileşmelerde alıcı olarak hareket eden O atomları üzerinde yerleştiği görülmektedir. MEP haritası üzerinde gözlenen en negatif bölge (kırmızı) nitro grubuna bağlı O2 atomu üzerinde yerleşmiştir ve MEP değeri -0.046 a.u. olarak belirlendi. Molekülde en pozitif bölge ise H7 atomu çevresinde yerleşmiştir ve MEP değeri 0.038 a.u. olarak belirlenmiştir.



Şekil 6.1.12: $[C_{13}H_{12}N_2O_2S]$ (I) Molekülünün moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) görünümü (a.u.)

$C_{13}H_{12}N_2O_2S$ (I) molekülünün HF, DFT, AM1 ve PM3 yöntemleri kullanılarak hesaplanan toplam dipol moment büyüklüğünün değerleri HF için 6.9135 debye, B3LYP için 6.7092 debye, AM1 için 6.7396 debye, PM3 için ise 7.5281 debye

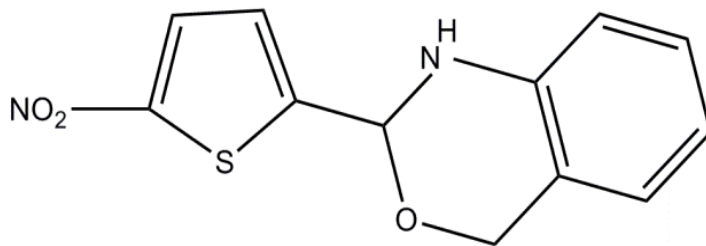
olarak elde edilmiştir ve Şekil 6.1.13'te dipol moment vektörü verilmiştir. Dipol moment vektörü incelendiğinde yönünün elektronegatifliğin yüksek olduğu O2 atomundan elektropozitif H7 atomuna doğru olduğu görülmüştür.



Şekil 6.1.13: [C₁₃H₁₂N₂O₂S] (I) Molekülünün dipol moment vektörü

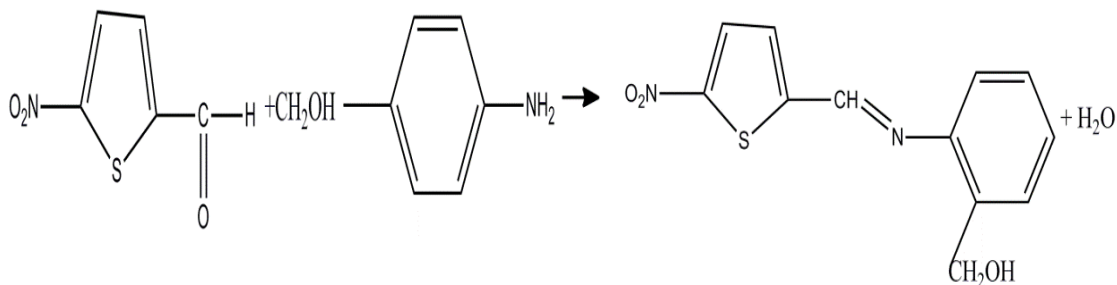
6.2. 2-(5-nitrothiophen-2-yl)-2,4-dihydro-1H-benzo[d][1,3]oxazine(II) Molekülü

6.2.1. C₁₂H₁₀N₂O₃S (II) Tek kristalinin sentezi

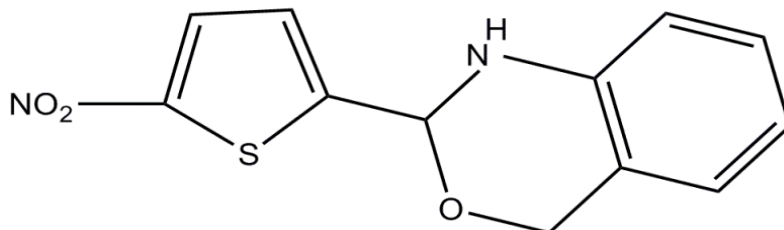


Şekil 6.2.1: [C₁₂H₁₀N₂O₃S] (II) Molekülünün kimyasal diyagramı

2-(5-nitrothiophen-2-yl)-2,4-dihydro-1H-benzo[d][1,3]oxazine bileşiği, 20 ml ethanolde 5-nitro-2-tiyofen-karboksialdehit (0.020g, 0.013 mmol) ve 20 ml ethanolde 2-Aminobenzil alkol (0.016g, 0.013 mmol) içeren çözeltinin karıştırılıp kaynatılması ile hazırlandı. Tepkime karışımı bir saat kaynatıldı. X-Işınları analizine uygun 2-(5-nitrothiophen-2-yl)-2,4-dihydro-1H-benzo[d][1,3]oxazine tek kristali etilalkolün yavaş buharlaştırılması ile elde edildi (Şekil 6.2.2). Verim = %57, erime noktası = 396-397 °K.



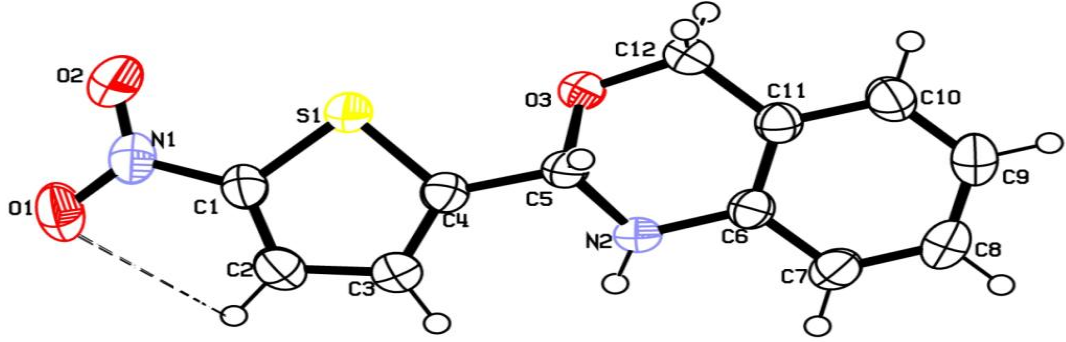
5-nitro-2-tiyofen-karboksialdehit 2-Aminobenzil alkol



2-(5-nitrothiophen-2-yl)-2,4-dihydro-1H-benzo[d][1,3]oxazine

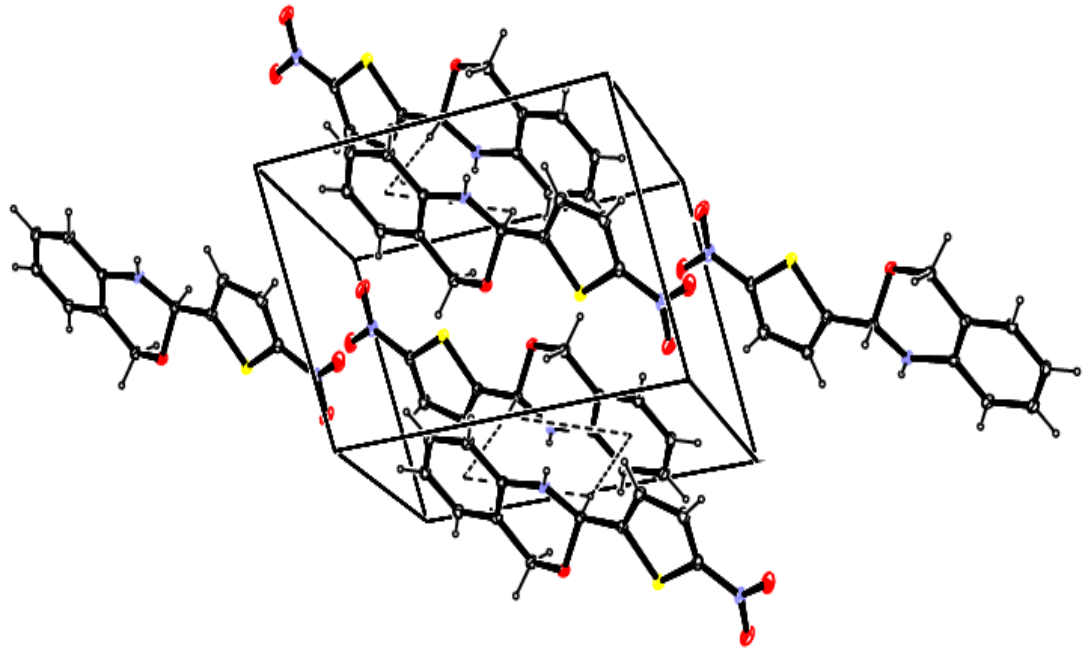
Şekil 6.2.2: [C₁₂H₁₀N₂O₃S] (II) Tek kristalinin sentezi

6.2.2. $C_{12}H_{10}N_2O_3S$ (II) Molekülünün X-ışınları kırınımı yapı analizi



Şekil 6.2.3: $[C_{12}H_{10}N_2O_3S]$ (II) Molekülünün %40 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş ORTEP3 diyagramı. Kesikli çizgiler molekül içi $C - H \cdots O$ etkileşmelerini ifade etmektedir

$C_{12}H_{10}N_2O_3S$ (II) tek kristalinin moleküler yapısını gösteren çizimi Şekil 6.2.3'te, moleküller arası bağlanma şekillerini gösteren paketlenme çizimi Şekil 6.2.4'te, hidrojen bağlarına ait geometrik parametreler Çizelge 6.2.1'de, kristal parametreleri, veri toplama ve arıtım sürecindeki ayrıntılar Çizelge 6.2.2'de, atomlara ait konum ve izotropik titreşim parametreleri Çizelge 6.2.3'te, verilmiştir.



Şekil 6.2.4: $[C_{12}H_{10}N_2O_3S]$ (II) Kristalinin birim hücre istiflenmesi. Kesikli çizgiler moleküller arası hidrojen bağlarını ve $C - H \cdots \pi$ etkileşimini göstermektedir

$C_{12}H_{10}N_2O_3S$ (II) molekülü, triklinik $P\bar{1}$ uzay grubunda kristallenmiştir. Molekül düzlemsel özellik taşıyıp **A**(tiyofen), **B**(oxazine) ve **C**(C6–C11) halkaları arasındaki dihedral açılar sırasıyla, $4.54(16)^\circ$ (**A/B**) ve $7.17(17)^\circ$ (**B/C**)’dir. Tiyofen halkasındaki S1–C1 ve S1–C4 bağ uzunlukları $1.706(2)$ Å ve $1.707(2)$ Å’dır. Bu değerler literatürdeki değerler ile uyum içerisindedir (Xu ve diğ., 2010). Nitro grubundaki N1–O1 ve N1–O2 bağ uzunlukları $1.221(2)$ Å ve $1.225(3)$ Å. Bu değerler literatürdeki değerlerinden daha küçük olup biraz sapma göstermiştir (Xu ve diğ., 2010). Yapı önerilen yapıda olmayıp halka kapanması gözlenmiştir.

Yapıda bulunan $C-H\cdots O$ tipi molekül içi hidrojen bağları S(5) halka motifini oluşturmaktadır (Şekil 6.2.3). Moleküller arası $C-H\cdots O$ hidrojen bağları ile birbirine bağlanmıştır. Bu hidrojen bağlarının yanı sıra moleküller arası $C-H\cdots\pi$ ve $\pi\cdots\pi$ zayıf etkileşimleri de üç boyutta paketlenmeye yardımcı olmaktadır (Çizelge 6.2.1).

Çizelge 6.2.1: [$C_{12}H_{10}N_2O_3S$] (II) Molekülüne ait hidrojen bağı geometrisi (Å, °)

D—H $\cdots$ A	D—H	H $\cdots$ A/H $\cdots$ Cg	D $\cdots$ A/D $\cdots$ Cg	D-H $\cdots$ A(Cg)
C2—H2 $\cdots$ O1	0.93	2.67	2.817(3)	89.4
C2—H2 $\cdots$ O1 ⁽ⁱ⁾	0.93	2.64	3.393(3)	138.3
C8—H8 $\cdots$ O1 ⁽ⁱⁱ⁾	0.93	2.63	3.399(3)	140.8
C9—H9 $\cdots$ O2 ⁽ⁱⁱ⁾	0.93	2.75	3.610(3)	153.2
C10—H10 $\cdots$ O1 ⁽ⁱⁱⁱ⁾	0.93	2.86	3.469(3)	124.1
C12—H12 $\cdots$ O3 ^(iv)	0.97	2.93	3.620(3)	129.2
C12—H12 $\cdots$ O3 ^(v)	0.86	2.89	3.300(3)	111.4
C5—H5 $\cdots$ Cg2 ^(vi)	0.98	2.51	3.459(2)	164
$\pi-\pi$ etkileşimleri (Å) Cg—Cg				
Cg1—Cg2 ^(vii)	3.7162(14)			

Simetri kodları: (i) $-x+1,-y,-z+2$; (ii) $x+1,+y,+z-1$; (iii) $-x,+y,+z-1$; (iv) $-x+1,-y+1,-z+1$; (v) $-x+1,-y,-z+1$; (vi) $-x,1-y,1-z$; (vii) $1-x,2-y,1-z$. Cg1, S1/C1/C2/C3/C4 halkasının; Cg2, C6-C11 halkasının merkezidir.

Çizelge 6.2.2: [C₁₂H₁₀N₂O₃S] (II) Molekülüne ait kristal verileri, data toplama ve arıtım değerleri

Kimyasal Formül	C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O ₃ S
Formül Ağırlığı (a.k.b.)	262.29
Sıcaklık (K)	296
Dalga Boyu (Å)	0.71073
Kristal Sistemi	Triklinik
Uzay Grubu	P $\bar{1}$
a (Å), b (Å), c (Å)	7.2787(6), 8.0513(6), 11.5157(10)
$\alpha(^{\circ})$, $\beta(^{\circ})$, $\gamma(^{\circ})$	104.264(7), 93.310(7), 115.778(6)
V (Å ³)	578.35 (8)
Z	2
Yoğunluk (mg.m ⁻³)	1.506
F(000)	272
Soğurma katsayısı (mm ⁻¹)	0.28
h, k, l aralığı	-8→8, -9→9, -14→14
$\theta_{\min}$, $\theta_{\max}$ (°)	1.9, 26.0
Ölçülen Yansımalar	6277
Bağımsız Yansımalar	2239
R _{int}	0.045
Gözlenen Yansımalar [$I \geq 2\sigma(I)$]	1837
R [$I \geq 2\sigma(I)$]	0.042
wR [$I \geq 2\sigma(I)$]	0.112
S	1.06
T _{min} , T _{max}	0.893, 0.966
($\Delta\rho_{\max}$), ($\Delta\rho_{\min}$) (e/ Å ³)	0.53, -0.52

Çizelge 6.2.3: [C₁₂H₁₀N₂O₃S] (II) Molekülüne ait kesirsel koordinatlar ve eşdeğer izotropik yer değiştirme parametreleri (Å²)

Atom	x	y	z	U _{eq} /U _{iso} [*]
C1	0.4790(3)	0.2392(3)	0.86629(19)	0.0412(5)
C2	0.6233(4)	0.1772(3)	0.8712(2)	0.0496(5)
H2	0.6538	0.1331	0.9334	0.060 [*]
C3	0.7214(4)	0.1882(3)	0.7697(2)	0.0465(5)
H3	0.8270	0.1539	0.7574	0.056 [*]
C4	0.6440(3)	0.2552(3)	0.69093(18)	0.0364(4)
C5	0.7120(3)	0.2954(3)	0.57677(17)	0.0342(4)
H5	0.8155	0.4318	0.5977	0.041 [*]
C6	0.8495(3)	0.2044(3)	0.40509(18)	0.0353(4)
C7	0.9865(3)	0.1461(3)	0.3511(2)	0.0460(5)

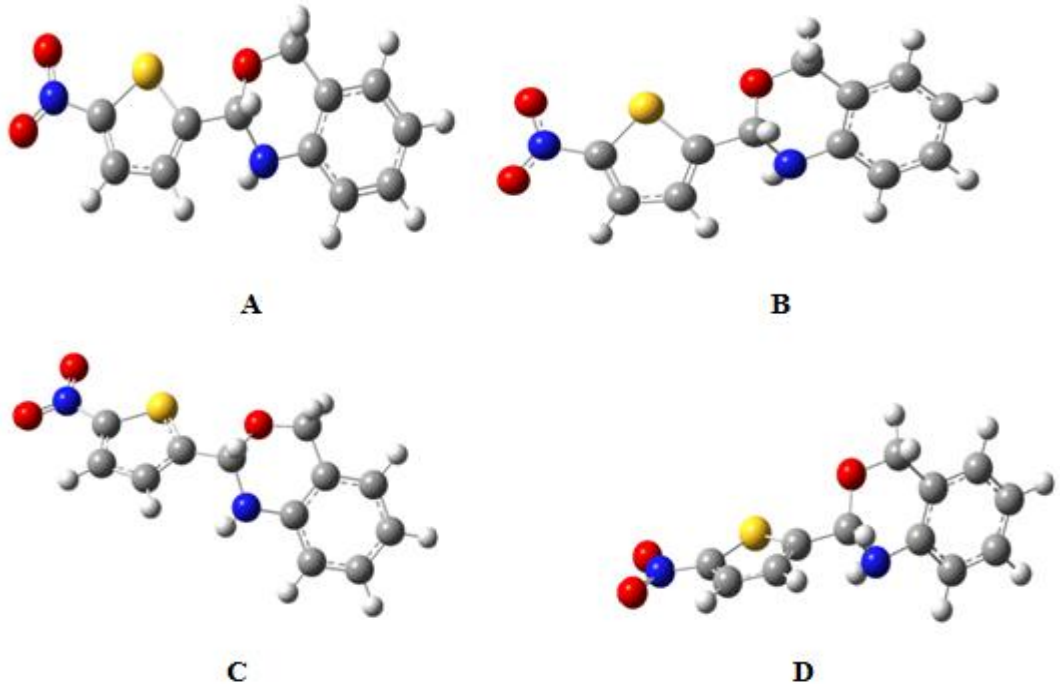
Çizelge 6.2.3 (devam)

Atom	x	y	z	$U_{eş}/U_{iso}^*$
H7	1.0454	0.0867	0.3891	0.055 [*]
C8	1.0355(4)	0.1759(3)	0.2417(2)	0.0496(6)
H8	1.1260	0.1350	0.2059	0.059 [*]
C9	0.9513(4)	0.2660(3)	0.1850(2)	0.0492(5)
H9	0.9866	0.2880	0.1119	0.059 [*]
C10	0.8143(4)	0.3231(3)	0.2374(2)	0.0455(5)
H10	0.7578	0.3841	0.1993	0.055 [*]
C11	0.7595(3)	0.2909(3)	0.34670(18)	0.0367(4)
C12	0.6035(3)	0.3472(3)	0.4009(2)	0.0437(5)
H12A	0.6661	0.4871	0.4323	0.052 [*]
H12B	0.4850	0.3037	0.3373	0.052 [*]
N1	0.3474(3)	0.2467(3)	0.95299(17)	0.0515(5)
N2	0.3611(3)	0.1798(2)	0.52017(15)	0.0387(4)
H1	0.8298	0.1041	0.5519	0.046 [*]
O1	0.3611(3)	0.1891(3)	1.04017(17)	0.0727(6)
O2	0.2282(3)	0.3119(3)	0.93502(19)	0.0741(6)
O3	0.5337(2)	0.2661(2)	0.49717(13)	0.0400(3)
S1	0.45368(9)	0.30847(8)	0.74025(5)	0.04347(19)

$$U_{eş} = \left(\frac{1}{3}\right) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i a_j a_i^* a_j^*, \text{ a: anizotropik titreşim matris elemanları}$$

$C_{12}H_{10}N_2O_3S$ (II) molekülüne ait kuramsal çalışmalar için başlangıç geometrisi olarak X-ışınları verilerinden elde edilen koordinatlar kullanıldı. Kristalin minimum enerjili konformasyonuna ulaşmak için hem yarı deneysel AM1 ve PM3 hem de HF ve DFT/B3LYP yöntemleri 6-31G(d) baz seti kullanılarak geometri optimizasyonu yapılmıştır.

Geometri optimizasyonu sonucunda elde edilen minimum enerjili geometriler Şekil 6.2.5'te, bu geometrilere ait bazı bağ uzunlukları, bağ açıları ve burulma açıları ise X-ışınları kırınımından elde edilen verilerle karşılaştırmalı olarak Çizelge 6.2.4'te verilmiştir.



Şekil 6.2.5: $[C_{12}H_{10}N_2O_3S]$ (II) Kompleksinin geometri optimizasyonu sonucunda elde edilen geometriler (**A**=HF; **B**=B3LYP; **C**=AM1; **D**=PM3)

Belirlenen optimum geometrilerde molekülün toplam enerjisi HF için -1191.09 Hartree, B3LYP için -1196.53 Hartree, AM1 için 0.045 Hartree, PM3 için 0.034 Hartree'dir.

Bağ uzunlukları için hesaplan hata kareleri ortalamasının karekökü (RMSE) değerleri sırasıyla HF için 0.017 Å, DFT için 0.069 Å, AM1 için 0,0241 Å ve PM3 için 0.025 Å olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre HF ve AM1 yöntemleri bağ uzunluğunu hesaplamada DFT ve PM3 yöntemlerinden daha iyi sonuçlar vermiştir. Bağ açıları için hesaplanan RMSE değerleri ise sırasıyla, HF için 1.21°, DFT için 0.75°, AM1 için 2.84° ve PM3 için 3.03° olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre HF ve DFT yöntemleri AM1 ve PM3 yarı deneysel yöntemlerinden daha iyi sonuçlar vermiştir. Burulma açıları incelendiğinde ise deneysel ve kuramsal değerler arasındaki en büyük fark, T(S1–C4–C5–N2) burulma açısında gözlenmiştir. Burulma açıları için en iyi sonuçlar HF ve DFT yöntemleri ile elde edilmiştir.

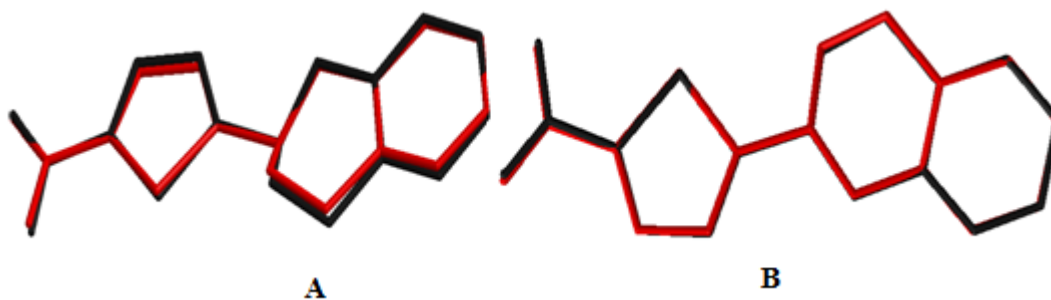
Çizelge 6.2.4: [C₁₂H₁₀N₂O₃S] (II) Kompleksine ait deneysel ve teorik olarak elde edilmiş bazı geometrik parametreler

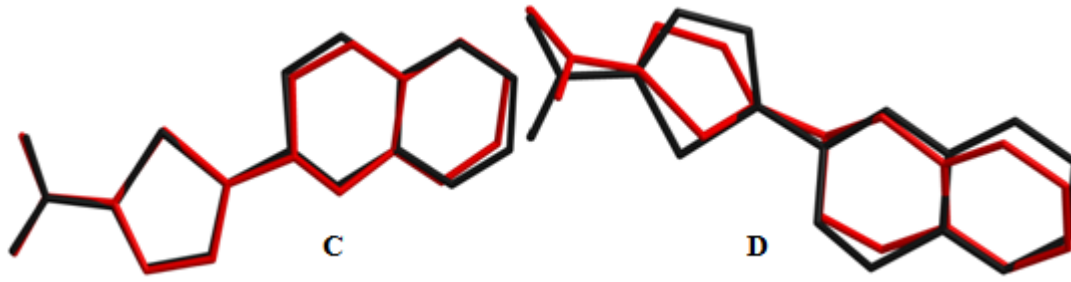
Parametre	Deneysel	Hesaplanan			
		HF	DFT	AM 1	PM3
Bağ uzunlukları (Å)					
C1– C2	1.348(3)	1.346	1.372	1.401	1.383
C1 – N1	1.431(3)	1.430	1.222	1.457	1.488
C1– S1	1.706(2)	1.724	1.481	1.680	1.738
C2 – C3	1.405(3)	1.425	1.417	1.413	1.422
C3 – C4	1.370(3)	1.353	1.377	1.395	1.377
C4 – C5	1.491(3)	1.505	1.502	1.499	1.504
C4– S1	1.707(2)	1.724	1.736	1.652	1.726
C5 – N2	1.428(2)	1.433	1.446	1.459	1.496
C5 – O3	1.438(2)	1.396	1.426	1.443	1.429
C6 – C7	1.391(3)	1.390	1.401	1.412	1.399
C6 – C11	1.394(3)	1.388	1.404	1.414	1.401
C6 – N2	1.423(2)	1.423	1.426	1.412	1.442
C7 – C8	1.377(3)	1.379	1.391	1.389	1.388
C8 – C9	1.380(3)	1.389	1.398	1.395	1.392
C9 – C10	1.379(3)	1.380	1.392	1.391	1.389
C10 – C11	1.392(3)	1.390	1.399	1.394	1.393
C11 – C12	1.508(3)	1.514	1.517	1.490	1.497
C12 – O3	1.431(2)	1.404	1.426	1.425	1.414
N1 – O1	1.221(2)	1.194	1.232	1.201	1.214
N1 – O2	1.225(3)	1.195	1.235	1.204	1.212
Bağ Açıları (°)					
C2– C1– N1	126.63(19)	125.156	126.185	123.396	122.400
C2– C1– S1	114.28(16)	114.083	113.828	111.951	111.619
N1– C1– S1	119.08(16)	120.755	119.983	124.651	125.979
C1– C2– C3	110.99(19)	110.994	111.150	110.704	112.324
C4 – C3– C2	112.38(19)	112.587	112.810	111.561	112.643
C3– C4– S1	112.46(15)	112.849	112.647	112.596	112.106
C5– C4– S1	118.59(14)	120.359	119.843	125.412	126.276
N2– C5 – O3	112.11(16)	112.499	113.099	113.778	111.651
O3– C5– C4	107.49(15)	108.303	107.975	106.472	108.025
C7– C6–C11	119.42(19)	120.114	119.985	118.866	120.166
C7– C6 –N2	120.52(17)	119.534	119.618	119.931	118.921
C9– C10– C11	121.0(2)	120.851	120.954	120.410	120.010
C10–C11– C6	119.15(18)	119.145	119.074	120.151	119.731
C6 –C11–C12	120.30(17)	119.901	119.905	119.357	119.710
O3–C12– C11	112.28(15)	111.666	112.036	112.199	112.968
C6– N2– C5	112.18(14)	112.658	113.290	116.268	114.555
C12 – O3– C5	108.42(15)	112.268	110.246	112.616	112.764

Çizelge 6.2.4 (devam)

Parametre	Deneysel	Hesaplanan			
		HF	DFT	AM 1	PM3
Bağ Açıları (°)					
C1 – S1– C4	89.88(9)	89.483	89.563	93.185	91.304
Burulma Açıları (°)					
N1– C1– C2–C3	179.3(2)	179.535	179.642	-179.837	179.869
C2– C3– C4– C5	177.1(2)	177.537	178.198	178.406	-179.314
S1– C4– C5– N2	-156.71(14)	-142.516	-141.946	-130.797	70.253
C3– C4– C5– O3	151.1(2)	163.832	164.331	176.497	-127.884
N2– C6– C11– C10	176.55(19)	178.199	177.388	174.508	175.773
C7– C6– C11– C12	177.3(2)	178.470	176.602	176.975	177.825
S1– C1– N1– O1	176.97(18)	179.641	179.762	179.828	-178.054
C2– C1– N1– O2	178.3(2)	-179.546	-179.628	179.768	-178.200

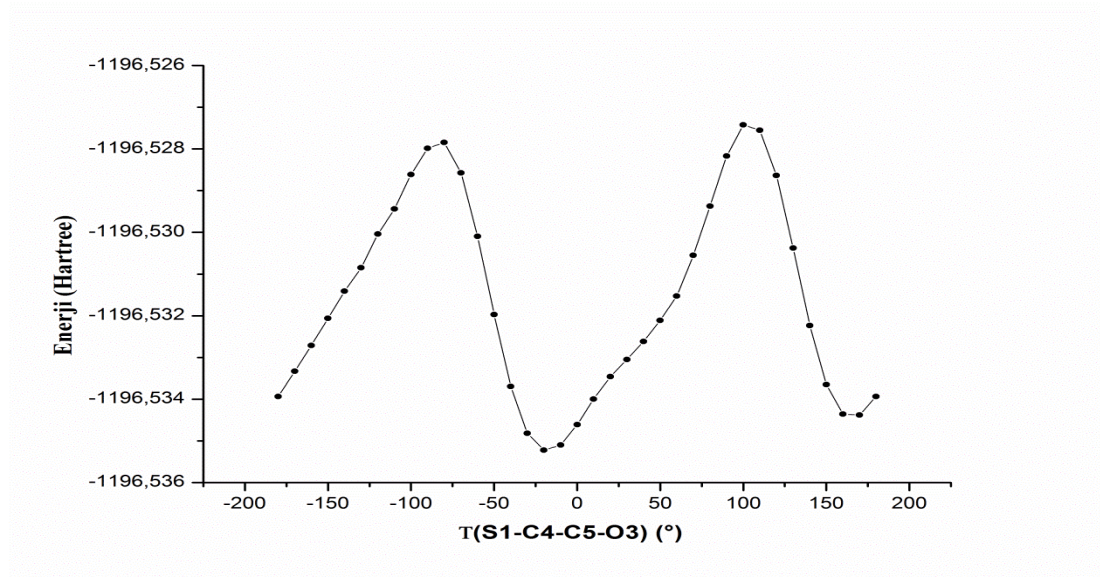
Deneyssel ve kuramsal olarak elde edilen geometrik yapıları bir bütün olarak karşılaştırmada kullanılacak en iyi yöntem yapıları üst üste bindirmektir (Şekil 6.2.6). Deneyssel ve kuramsal olarak elde edilen geometrik yapıların örtüşmelerinden ortaya çıkan RMSE değerleri HF için 0.153 Å, DFT için 0.231 Å, AM1 için 0.459 Å ve PM3 için ise 0.912 Å olarak elde edilmiştir. Bunun nedeni, kuramsal hesaplamaların gaz fazındaki yalıtılmış tek bir molekül, deneyssel çalışmaların ise katı fazdaki kristalde diğer moleküllerle etkileşim içinde olan bir molekülü temel almasıdır. Bu sonuçlara göre HF yöntemi daha az hata payına sahiptir ve moleküler geometriyi diğer yöntemlerden daha iyi karakterize etmektedir.





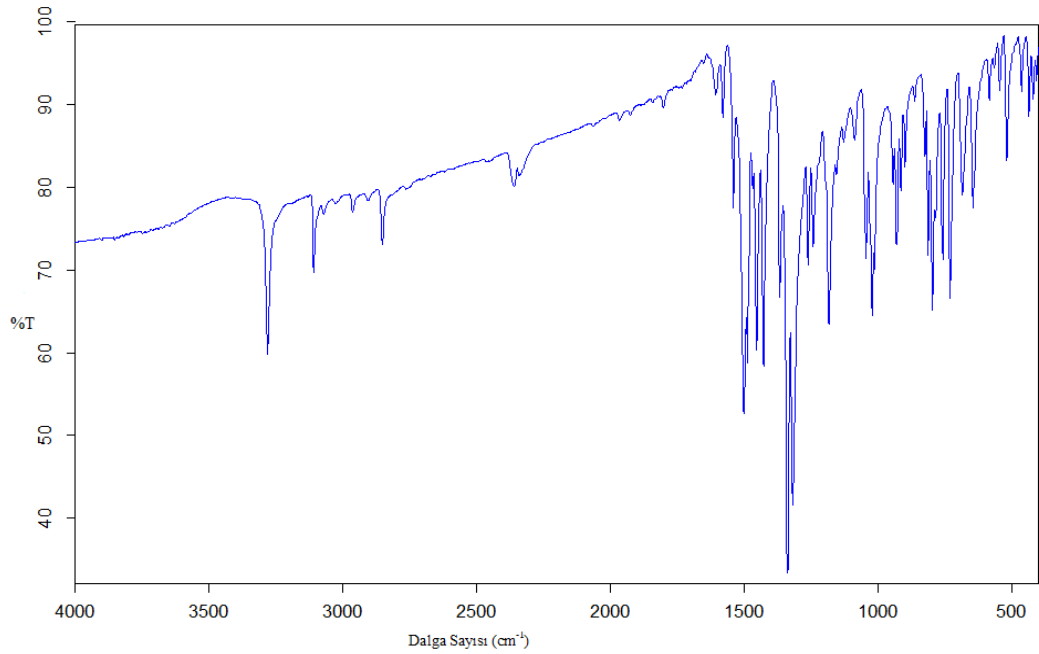
Şekil 6.2.6: $[C_{12}H_{10}N_2O_3S]$ (II) Kompleksi için X-ışınları kırınımından elde edilen geometri (siyah) ile HF(A), DFT(B), AM1(C) ve PM3(D) yöntemleri kullanılarak belirlenen optimum (kırmızı) geometrilerin üst üste örtüşmesini gösteren çizim. Hidrojen atomları ihmal edilmiştir

$C_{12}H_{10}N_2O_3S$ (II) molekülünün geometri optimizasyonu ile elde edilen geometrilerin minimum enerjili şekillenim araştırmasını yapmak için DFT yöntemi kullanılarak PEY analizi yapıldı. Molekülün PEY analizi için, aromatik halkaları birbirine bağlayan T(S1–C4–C5–O3) burulma açısı $-180^\circ/+180^\circ$ aralığında 10° adımlarla değiştirilerek her bir adımda tek nokta enerjisi hesaplandı Şekil 6.2.7’de verildi. Hesaplanan potansiyel enerji yüzeyi için, -20° ve $+170^\circ$ açı değerlerinde iki minimum gözlenmiştir. Global enerji minimumu -20° ’de gözlenmiş olup, enerjisi -1196.53522 Hartree’dir. Molekülün en kararsız şekillenimi -80° ’de gözlenmiş olup, enerjisi -1196.52785 Hartree olarak gözlenmiştir. T(S1–C4–C5–O3) burulma açısının X-ışınları kırınımından elde edilen deneysel değeri $-32.8(2)^\circ$ ’dir. Optimize geometrilerde ise bu açı değerleri HF için -18.6° , DFT için -17.5° , AM1 için -5.2° ve PM3 için 52.6° olarak hesaplanmıştır. Seçilen burulma açısı için elde edilen optimize geometriler potansiyel enerji yüzeyi üzerinde global enerji minimumuna karşılık gelmektedir. X-ışınları ve kuramsal yöntemlerle elde edilen açı değerleri karşılaştırıldığında X-ışınlarının katı fazda, kuramsal yöntemlerin ise gaz fazında hesaplanması nedeniyle optimize açı değerlerinin deneysel değerlerden farklı olduğu görülmektedir. Gaz fazında moleküller arası etkileşmeler ve kuvvetler olmadığından katı fazdaki geometriden farklı bir geometri elde edilmesine olanak sağlar (Jian ve diğ., 2005). Bu nedenle deneysel verilerden elde edilen moleküler şekillenim ile kuramsal hesaplamalar sonucunda elde edilen moleküler şekillenim arasında bir karşılaştırma yapılırsa deneysel geometrinin en düşük enerjili şekillenime sahip olmadığı fakat buna yakın olduğu gözlenmiştir.



Şekil 6.2.7: $[C_{12}H_{10}N_2O_3S]$ (II) Molekülünün $T(S1-C4-C5-O3)$ burulma açısına bağlı enerji değişim grafiği

6.2.3. $C_{12}H_{10}N_2O_3S$ (II) Molekülünün IR çalışmaları



Şekil 6.2.8: $[C_{12}H_{10}N_2O_3S]$ (II) Molekülüne ait IR spektrumu

Optimumlaştırılan moleküllerin titreşim frekanslarının tümü 6-31G(d) seti için HF metodunda 0.8929, B3LYP metodunda 0.9613 ve yarı deneysel AM1 metodunda 0.9532, PM3 metodunda 0.9761 uyum faktörleri ile ölçeklendirilmiştir (Merrick ve diğ., 2007).

$C_{12}H_{10}N_2O_3S$ (II) molekülüne ait IR spektrumu Şekil 6.2.7’de verilmiştir. IR spektrumu incelendiğinde N-H gerilme titreşimine ait band 3285 cm^{-1} ’de

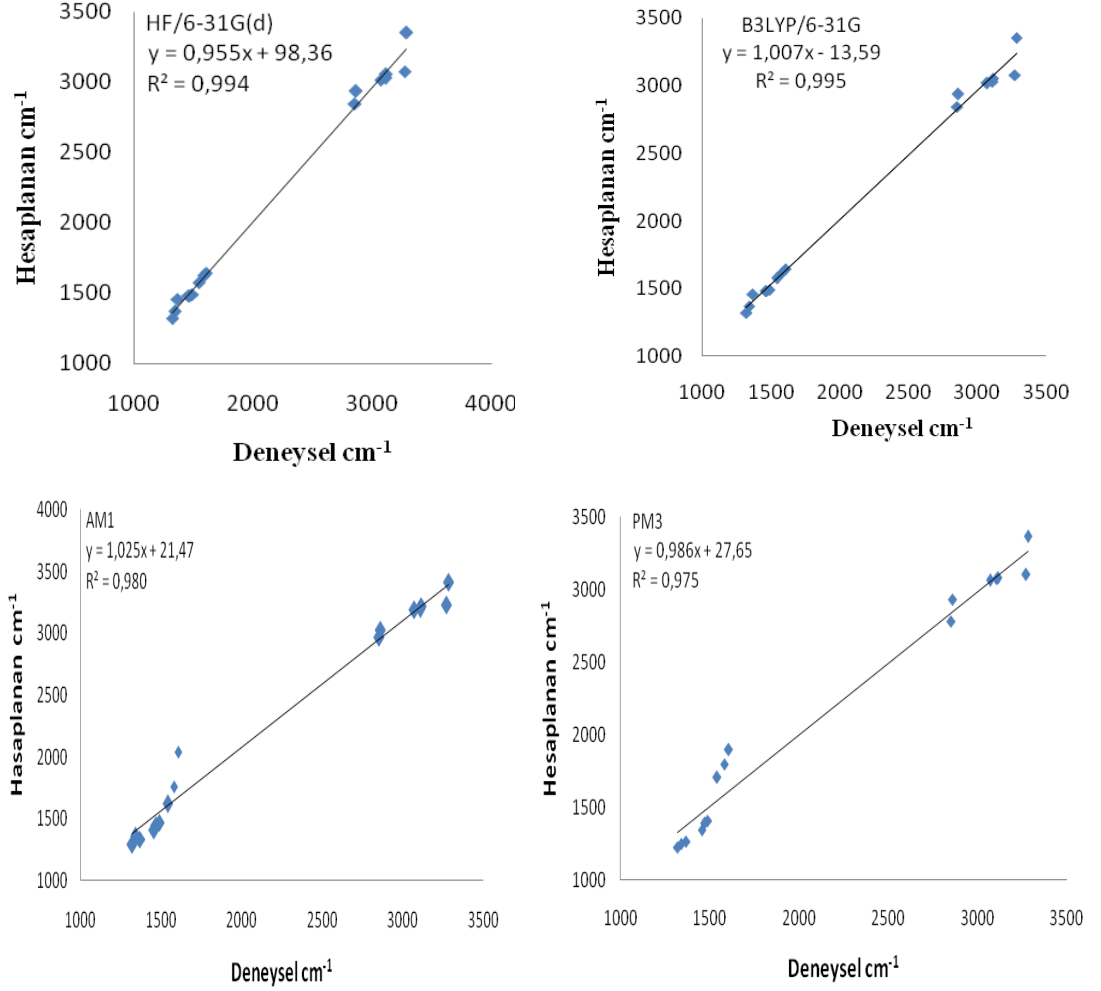
gözlenmiştir. Tiyofen halkasına ait C–H simetrik ve asimetric gerilme titreşimlerine ait bandlar sırasıyla 3273 ve 3116 cm^{-1} olarak gözlenmiştir. Benzer şekilde benzen halkasına ait C–H simetrik ve asimetric gerilme titreşimlerine ait bandlar sırasıyla 3109 ve 3071 cm^{-1} olarak belirlenmiştir. Benzen ve tiyofen halkalarına ait C=C gerilme titreşimlerine ait bandlar 1581 ve 1541 cm^{-1} olarak gözlenmiştir. Gözlenen bu sonuçlar literatür değerleri ile uyum içerisindedir (Dinçer ve diğ., 2008). Bunlarla birlikte metilen C–H₂ ve nitro N–O₂ asimetric gerilmelerine ait bandlar sırasıyla 2862 ve 1606 cm^{-1} 'de belirlenmiştir. Deneysel verilerden gözlenen nitro N–O₂ asimetric gerilmesine ait band literatürdeki değerinden biraz sapma göstermiştir (Tanak ve diğ., 2009).

Çizelge 6.2.5: [C₁₂H₁₀N₂O₃S] (II) Molekülüne ait deneysel ve kuramsal olarak elde edilmiş bazı titreşim bandları (cm^{-1})

Titreşimler	Deneysel	HF	DFT	AM1	PM3
ν N–H arom	3285	3352	3372	3410	3367
ν_s C–H (r)	3273	3077	3144	3226	3103
ν_{as} C–H (r)	3116	3054	3118	3221	3080
ν_s C–H (R)	3109	3027	3092	3199	3077
ν_{as} C–H (R)	3071	3016	3080	3190	3064
ν_{as} C–H ₂ arom	2862	2937	2991	3024	2934
ν (C–H) + ν_s (C–H ₂)	2853	2845	2875	2963	2784
ν_{as} N–O ₂	1606	1644	1562	2042	1898
ν C=C (R)	1581	1622	1605	1757	1797
ν C=C (r)	1541	1577	1532	1617	1708
γ C–H arom	1489	1490	1485	1471	1409
γ (N – H) + γ (C – H)arom + ν (C – C)	1469	1485	1455	1451	1391
α (C – H ₂)	1456	1481	1464	1408	1347
ν_s (N–O ₂) + γ (C–H)arom+ ω (C – H ₂)	1368	1457	1339	1333	1269
ω (C–H ₂) + γ (C–H)	1339	1368	1369	1356	1251
γ (N–C) + γ (C–H) + γ (C–H)arom	1320	1321	1310	1289	1229

Çizelge 6.2.5'te verilen gerilmelere ait kısaltmalar: ν , gerilme; γ , sallanma; ω , dalgalanma; α , makaslama; s, simetrik; as, asimetric; R, benzen halkası; r, tiyofen halkası; arom, oxazine halkası.

Deneyssel ve teorik olarak elde edilen bazı titreşim bandları ve önerilen işaretlemeler Çizelge 6.2.5'te karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Teorik olarak elde edilen değerlerin deneyssel değerlerle ne kadar uyum içersinde olduğunu anlamak ve kullanılan HF, DFT, AM1 ve PM3 yöntemlerini kendi aralarında karşılaştırmak amacıyla, teorik ve deneyssel değerler arasında korelasyon grafikleri oluşturulmuştur.



Şekil 6.2.9: [C₁₂H₁₀N₂O₃S] (II) Kompleksinin IR titreşim bandları için deneyssel ve hesaplanan değerler arasındaki korelasyon grafikleri

Korelasyon grafiği hesaplamalarında çizgisel korelasyon değeri (R^2), 1 değerine ne kadar yaklaşırsa grafikte karşılaştırılan parametreler o ölçüde birbiriyle uyum içersindedir. Şekil 6.2.9'da verilen korelasyon grafikleri incelendiğinde HF, DFT, AM1 ve PM3 yöntemleri için korelasyon değerleri sırasıyla 0.994, 0.995, 0.980, 0.975 oldukları görülmektedir. Bu sonuçlara göre B3LYP yönteminin IR spektrumunu belirlemede HF ve yarı deneyssel yöntemlere göre daha başarılı olduğu gözlenmiştir.

6.2.4. C₁₂H₁₀N₂O₃S (II) Molekülünün NMR çalışmaları

Bu bölümde, kristali sentezlenen [C₁₂H₁₀N₂O₃S] (II)'nin deneysel ¹³C-NMR ve ¹H-NMR çalışması yapılmıştır. Ayrıca HF/6-31G(d) ve DFT/6-31G(d) yöntemleri kullanılarak komplekslerin teorik hesaplama ile kimyasal kayma değerleri belirlenmiş ve deneysel olarak elde edilen verilerle karşılaştırılması yapılmıştır. Komplekslerin deneysel NMR spektrumları incelendiğinde gözlenen kimyasal kayma değerlerinin, öngörülen formüllerle uygun olduğu görülmüştür.

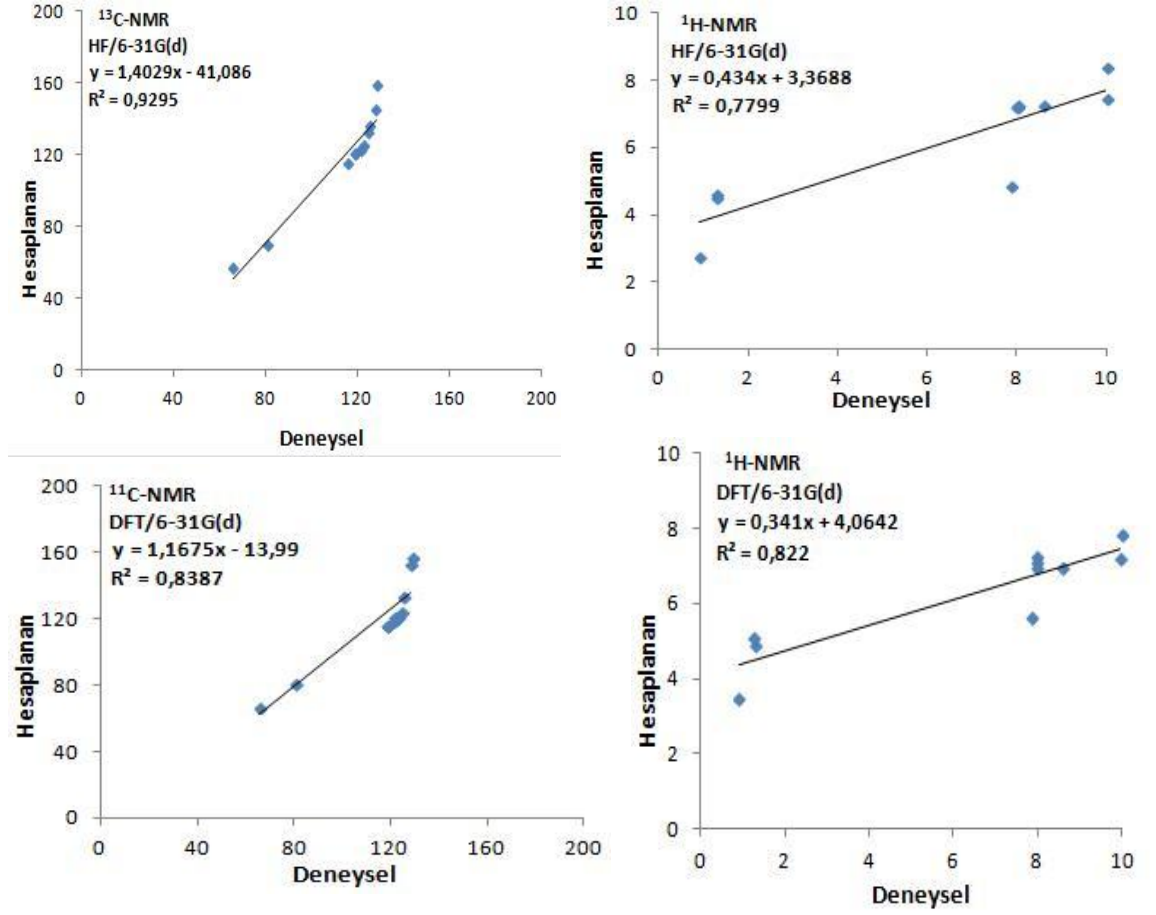
C₁₂H₁₀N₂O₃S (II) molekülü için deneysel ve teorik olarak elde edilen ¹H-NMR ve ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri Çizelge 6.2.6'da karşılaştırmalı verilmiştir.

Çizelge 6.2.6: [C₁₂H₁₀N₂O₃S] (II) Molekülüne ait deneysel ve hesaplanan olarak elde edilmiş ¹³C-NMR ve ¹H-NMR kimyasal kayma değerleri

Atom	Deneysel (ppm) (CDCl ₃)	Hesaplanan kimyasal kaymalar (ppm)	
		HF	DFT
C1	127.82	145.07	153.04
C2	124.55	132.78	124.38
C3	-	115.81	116.99
C4	128.41	158.67	156.85
C5	80.45	69.86	81.36
C6	125.1	136.76	133.84
C7	118.57	120.79	116.36
C8	122.6	125.57	121.23
C9	118.57	120.72	116.71
C10	121.37	123.53	119.29
C11	121.37	123.11	121.02
C12	65.82	56.95	66.865
H1	0.91	2.72	3.47
H2	10	8.36	7.8211
H3	7.99	7.19	7.25
H5	7.87	4.86	5.64
H7	8.6	7.27	6.98
H8	9.98	7.45	7.20
H9	8.0	7.26	7.11
H10	7.98	7.19	6.96
H12A	1.28	4.61	4.89
H12B	1.26	4.50	5.10

C₁₂H₁₀N₂O₃S (II) molekülünün ¹³C-NMR spektrumunda, benzen halkasına göre orto-konumundaki C10 ve C11 atomlarına ait pikler 121.37 ppm'de kaydedildi. ¹³C-NMR spektrumunda oksijen atomuna komşu olan C5 ve C12 atomlarına ait pikler sırasıyla 80.45 ppm ve 65.82 ppm yüksek alan şiddetine kaydığı gözlenmiştir.

$C_{12}H_{10}N_2O_3S$ (II) molekülünün ^1H -NMR spektrumunda ise, yüksek alan şiddetine kaymış 0.91 ppm'de bir protoluk multipl N2 azot atomuna bağlı H1 protonunun ait olduğu düşünülmüştür.

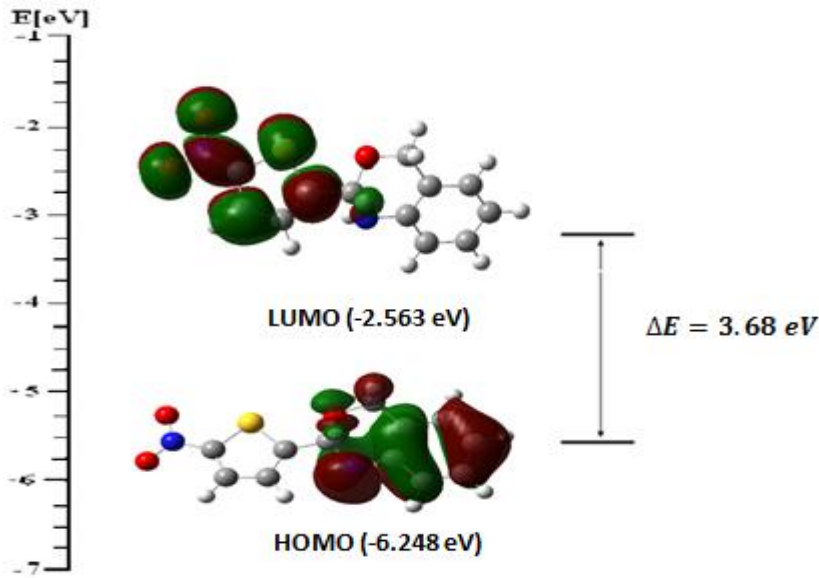


Şekil 6.2.10: $[C_{12}H_{10}N_2O_3S]$ (II) Molekülünün ^{13}C -NMR ve ^1H -NMR kimyasal kayma değerleri için deneysel ve hesaplanan değerler arasındaki korelasyon grafikleri

Teorik olarak elde edilen değerlerin deneysel değerlerle ne kadar uyum içersinde olduğunu saptamak ve kullanılan HF ve DFT teorik yöntemleri kendi aralarında karşılaştırmak amacıyla, teorik ve deneysel değerler arasında korelasyon grafikleri oluşturulmuştur (Şekil 6.2.10). Elde edilen korelasyon grafiklerini incelediğimizde ^{13}C - ve ^1H -NMR kimyasal kaymalarına ait korelasyon değerlerinin HF yöntemi için sırasıyla 0.9295 ve 0.7799, B3LYP yöntemi için ise sırasıyla 0.8387 ve 0.822 olduğu görülmektedir. Bu sonuçlara göre ^{13}C -NMR için HF yöntemi daha başarılı iken, ^1H -NMR için B3LYP yönteminin daha başarılı olduğu anlaşılmaktadır. Bu moleküle ait NMR spektrumları ekte sunulmuştur.

6.2.5. C₁₂H₁₀N₂O₃S (II) Molekülünün UV-VIS spektrumu ve sınır orbitalleri

C₁₂H₁₀N₂O₃S (II) molekülünün UV-VIS spektrumu etanol çözücü kullanılarak elde edilmiştir. C₁₂H₁₀N₂O₃S (II) molekülünün deneysel olarak elde edilen UV-VIS spektrumunda 240 nm [8.275 eV] ve 319 nm [6.226 eV] de iki pik gözlenmiştir. Bu enerji değerleri sırasıyla $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine denk gelmektedir. Bu geçişlere karşılık gelen molar soğuruculuk sırasıyla (240 nm) $\log \epsilon = 4.035$ ve (319 nm) $\log \epsilon = 4.011$ olarak hesaplanmıştır. Ayrıca maksimum dalga boyuna karşılık gelen molar soğuruculuk (387 nm) $\log \epsilon = 3.607$ olarak elde edilmiştir.



Şekil 6.2.11: [C₁₂H₁₀N₂O₃S] (II) Molekülünün HOMO ve LUMO görünümü

C₁₂H₁₀N₂O₃S (II) molekülüne ait en yüksek işgal edilmiş moleküler orbital (HOMO) ve en düşük işgal edilmemiş moleküler orbital (LUMO) öncü orbitaller ve enerjileri arasındaki fark Şekil 6.2.11’de verilmiştir. Kristalde elektronlar tarafından işgal edilmiş 68 moleküler orbital vardır. Taban durumda, DFT yöntemi, B3LYP karma fonksiyoneli ve 6-31G(d) baz seti kullanılarak hesaplanan LUMO-HOMO aralıkları sırasıyla, 0.094 a.u. (2.56 eV) ve 0.229 a.u. (6.24 eV) olup iki durum arasındaki enerji farkı ise $\Delta E = 0.135 \text{ a.u.}$ ($\Delta E = 3.685 \text{ eV}$) olarak hesaplanmıştır. DFT yöntemi kullanılarak hesaplanan maksimum geçiş dalga boyu 291 nm ve $\log \epsilon = 4.105$ olarak bulunmuştur. HOMO *p* tipi atomik orbitallerin daha çok benzen halkası üzerinde şekillenirken LUMO ise nitrotyofen grubu üzerinde *p* ve *s* tipi atomik orbitaller ile şekillendiği gözlenmiştir.

6.2.6. C₁₂H₁₀N₂O₃S (II) Molekülünün yük dağılım çalışmaları

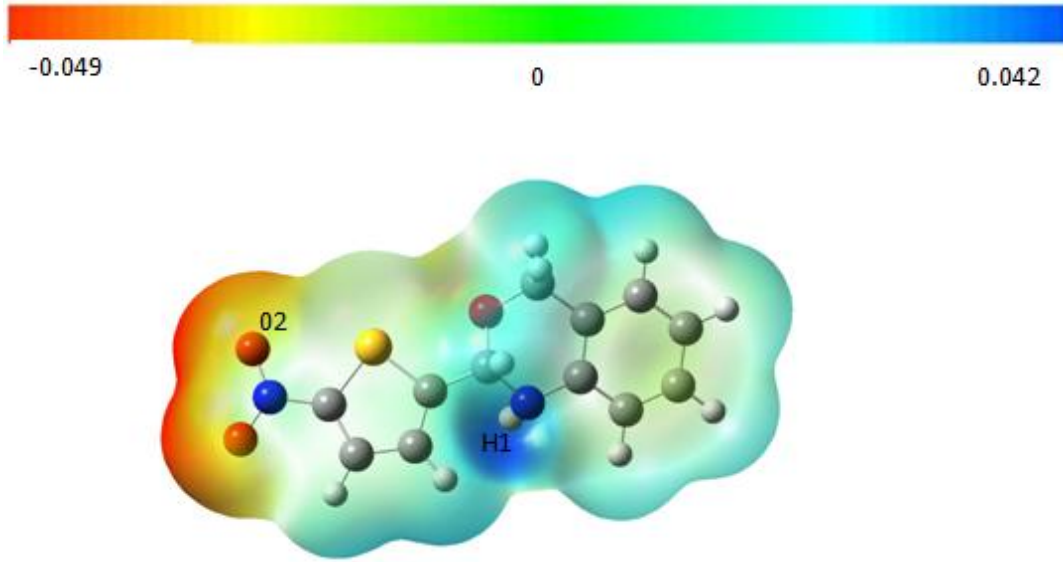
C₁₂H₁₀N₂O₃S (II) molekülüne ait Mulliken yük dağılımları HF, DFT, AM1 ve PM3 yöntemleri kullanılarak hesaplandı Çizelge 6.2.7’de verildi. Yük dağılımları incelendiğinde negatif yüklerin elektronegatif O2 ve O3 atomları üzerinde toplandığı görülmektedir. Negatif yüklerin O2 ve O3 atomları üzerinde bulunmasının nedeni, molekül içi ve moleküller arası $C-H \cdots O$ hidrojen bağlarının etkisi olarak düşünülebilir.

Çizelge 6.2.7: [C₁₂H₁₀N₂O₃S] (II) Molekülüne ait Mulliken yük dağılımı (a.u.)

Atom	HF	DFT	AM1	PM3
C1	-0.062	0.030	-0.508	-0.630
C2	-0.123	-0.096	-0.075	0.006
C3	-0.189	-0.127	-0.164	-0.134
C4	-0.296	-0.202	-0.420	-0.248
C5	0.400	0.251	0.184	0.139
C6	0.246	0.256	0.050	-0.054
C7	-0.213	-0.166	-0.156	-0.111
C8	-0.201	-0.138	-0.099	-0.078
C9	-0.204	-0.127	-0.153	-0.117
C10	-0.217	-0.196	-0.091	-0.066
C11	-0.064	0.094	-0.162	-0.160
C12	0.036	-0.085	0.026	0.118
N1	0.530	0.388	0.614	-0.010
N2	-0.788	-0.657	-0.287	1.356
O1	-0.477	-0.404	-0.347	-0.602
O2	-0.456	-0.387	-0.368	-0.594
O3	-0.659	-0.493	-0.302	-0.267
S1	0.444	0.364	0.826	0.466

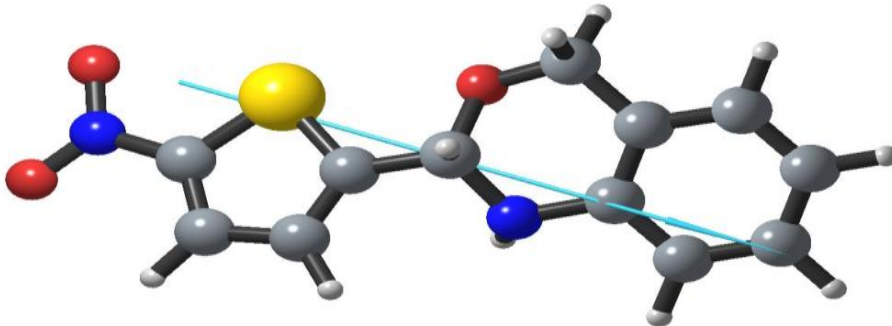
C₁₂H₁₀N₂O₃S (II) molekülüne ait MEP haritası DFT yönteminden elde edilen optimize geometri kullanılarak hesaplandı ve Şekil 6.2.12’de verildi. MEP (Moleküler Elektrostatik Potansiyel) eş yüzey şekline bakıldığında negatif potansiyel bölgelerinin X-ışını kırınım verilerini doğrulayacak şekilde moleküller arası

etkileşmelerde alıcı olarak hareket eden O atomları üzerinde yerleştiği görülmektedir. MEP haritası üzerinde gözlenen en negatif bölge (kırmızı) nitro grubuna bağlı O2 atomu üzerinde yerleşmiştir ve MEP değeri -0.049 a.u. olarak belirlendi. Molekülde en pozitif bölge ise oxazine halkasındaki N2 atomuna bağlı H1 atomu çevresinde yerleşmiştir ve MEP değeri 0.042 a.u. olarak belirlenmiştir.



Şekil 6.2.12: $[C_{12}H_{10}N_2O_3S]$ (II) Molekülünün moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) görünümü (a.u.)

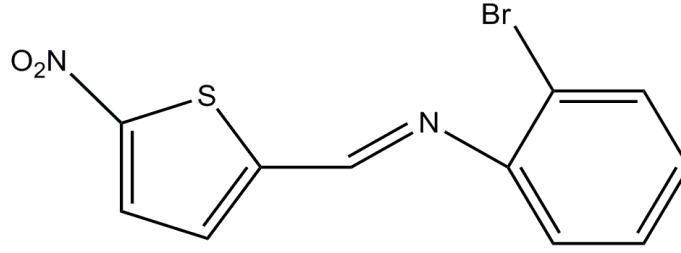
$C_{12}H_{10}N_2O_3S$ (II) molekülünün HF, DFT, AM1 ve PM3 yöntemleri kullanılarak hesaplanan toplam dipol moment büyüklüğünün değerleri HF için 6.8462 debye, B3LYP için 6.1159 debye, AM1 için 5.7288 debye, PM3 için ise 5.8854 debye olarak elde edilmiştir ve Şekil 6.2.13'te dipol moment vektörü verilmiştir. Dipol moment vektörü incelendiğinde yönünün elektronegatifliğin yüksek olduğu O2 atomundan elektropozitif H1 atomuna doğru olduğu görülmüştür.



Şekil 6.2.13: $[C_{12}H_{10}N_2O_3S]$ (II) Molekülünün dipol moment vektörü

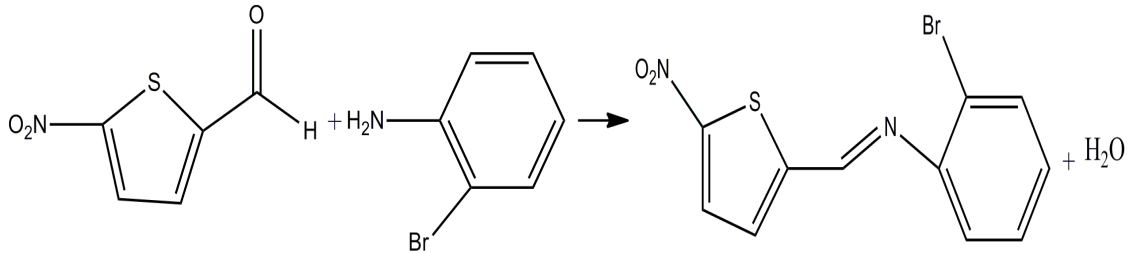
6.3. (E)-2-bromo-N-((5-nitrothiophen-2-yl)methylene)aniline (III) Molekülü

6.3.1. C₁₁H₇BrN₂O₂S (III) Tek kristalinin sentezi



Şekil 6.3.1: [C₁₁H₇BrN₂O₂S] (III) Molekülünün kimyasal diyagramı

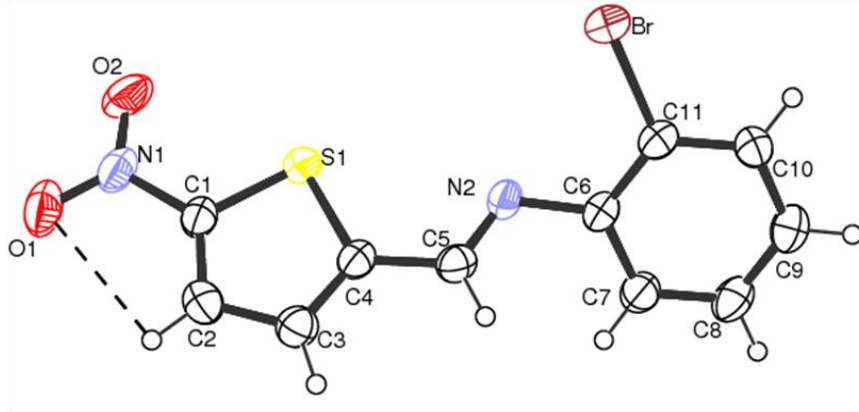
(E)-2-bromo-N-((5-nitrothiophen-2-yl)methylene)aniline bileşiği, 20 ml etanolde 5-nitro-2-tiyofen-karboksialdehit (0.018g, 0.011 mmol) ve 20 ml etanolde 2-Bromoanilin (0.020g, 0.011 mmol) içeren çözeltinin karıştırılıp kaynatılması ile hazırlandı. Tepkime karışımı bir saat kaynatıldı. X-Işınları analizine uygun (E)-2-bromo-N-((5-nitrothiophen-2-yl)methylene)aniline tek kristali etilalkolün yavaş buharlaştırılması ile elde edildi (Şekil 6.3.2). Verim = %82, erime noktası = 431-433 °K.



5-nitro-2-tiyofen-karboksialdehit + 2- Bromoanilin

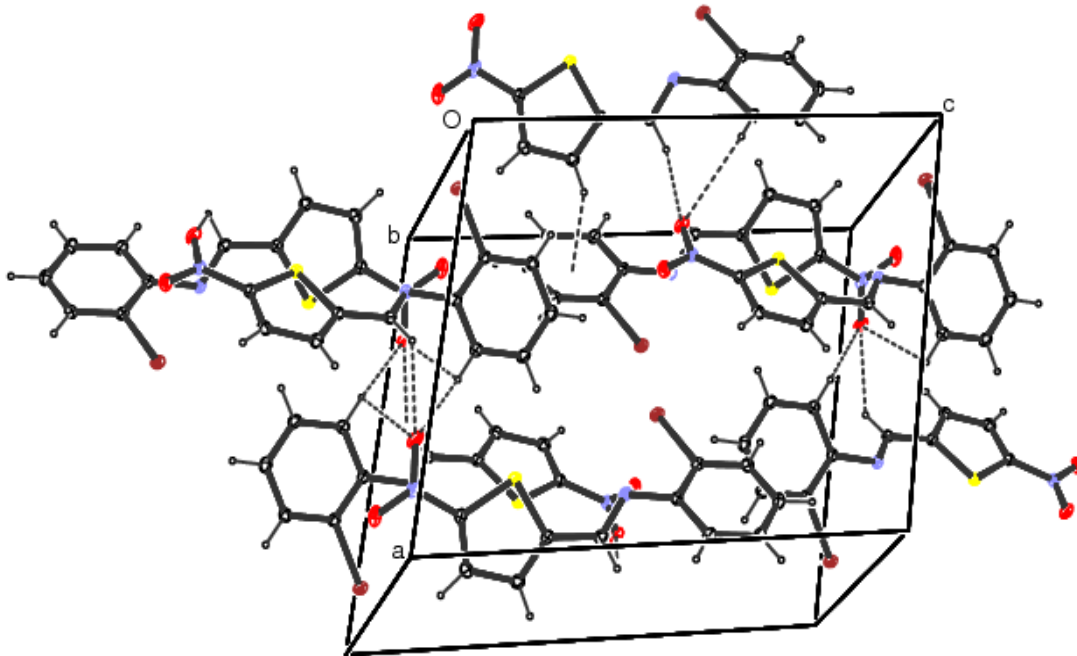
Şekil 6.3.2: [C₁₁H₇BrN₂O₂S] (III) Tek kristalinin sentezi

6.3.2. $C_{11}H_7BrN_2O_2S$ (III) Molekülünün X-ışınları kırınımı yapı analizi



Şekil 6.3.3: $[C_{11}H_7BrN_2O_2S]$ (III) Molekülünün %40 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş ORTEP3 diyagramı. Kesikli çizgiler molekül içi $C - H \cdots O$ etkileşmelerini ifade etmektedir

$C_{11}H_7BrN_2O_2S$ (III) tek kristalinin moleküler yapısını gösteren çizimi Şekil 6.3.3'te, moleküller arası bağlanma şekillerini gösteren paketlenme çizimi Şekil 6.3.4'te, hidrojen bağlarına ait geometrik parametreler Çizelge 6.3.1'de, kristal parametreleri, veri toplama ve arıtım sürecindeki ayrıntılar Çizelge 6.3.2'de, atomlara ait konum ve izotropik titreşim parametreleri Çizelge 6.3.3'te, verilmiştir.



Şekil 6.3.4: $[C_{11}H_7BrN_2O_2S]$ (III) Kristalinin birim hücre istiflenmesi. Kesikli çizgiler moleküller arası hidrojen bağlarını ve $C - H \cdots \pi$ etkileşimini göstermektedir

$C_{11}H_7BrN_2O_2S$ (III) molekülü, triklinik $P2_1/n$ uzay grubunda kristallenmiştir. Molekül düzlemsel olmayıp **A** (tiyofen) ve **B** (benzen) halkaları arasındaki dihedral açı, $44.86(14)^\circ$ (**A/B**)’dir. Tiyofen halkasındaki S1–C1 ve S1–C4 bağ uzunlukları $1.715(6)$ Å ve $1.715(5)$ Å’dır. Bu değerler literatürdeki değerler ile uyum içerisindedir (Xu ve diğ., 2010). Nitro grubundaki N1–O1 ve N2–O2 bağ uzunlukları $1.226(8)$ Å ve $1.226(8)$ Å. Bu değerler literatürdeki değerlerinden daha küçük olup biraz sapma göstermiştir (Xu ve diğ., 2010). Schiff bazına ait C5=N2 çift bağ uzunluğu $1.254(8)$ Å, standart değeri 1.28 Å değerinden biraz sapma göstermiştir (Demirtaş ve diğ., 2009; Deveci ve diğ., 2008).

Yapıda $C-H\cdots O$ tipi molekül içi hidrojen bağı ve molekülleri birbirine bağlayan moleküller arası $C-H\cdots O$ tipi hidrojen bağları bulunmaktadır. Molekül içi hidrojen bağları S(5) halka motifini oluştururken moleküller arası hidrojen bağları ise R₂(7) merkezi simetrik olmayan halka motifini oluşturmaktadır (Şekil 6.3.3). Bu hidrojen bağlarının yanı sıra moleküller arası $C-H\cdots \pi$ zayıf etkileşimleri de üç boyutta paketlenmeye yardımcı olmaktadır. Yapıdaki hidrojen bağları ve etkileşmelerin detayları Çizelge 6.3.1’de verilmiştir.

Çizelge 6.3.1: [$C_{11}H_7BrN_2O_2S$] (III) Molekülüne ait hidrojen bağı geometrisi (Å, °)

D—H $\cdots$ A	D—H	H $\cdots$ A/H $\cdots$ Cg	D $\cdots$ A/D $\cdots$ Cg	D- H $\cdots$ A(Cg)
C2—H2 $\cdots$ O1	0.93	2.65	2.800(7)	89.3
C3—H3 $\cdots$ O2 ⁽ⁱ⁾	0.93	2.99	3.603(7)	124.1
C5—H5 $\cdots$ O2 ⁽ⁱ⁾	0.93	2.50	3.240(7)	136.1
C7—H7 $\cdots$ O2 ⁽ⁱ⁾	0.93	2.89	3.688(9)	143.4
C9—H9 $\cdots$ O1 ⁽ⁱⁱ⁾	0.93	2.57	3.290(9)	133.9
C3—H3 $\cdots$ Cg2 ⁽ⁱⁱⁱ⁾	0.98	2.85	3.537(8)	132

Simetri kodları: (i) $x+1/2, -y+1/2, +z+1/2$; (ii) $x, +y, +z+1$; (iii) $1-x, 2-y, -z$. Cg2, C6-C11 halkasının merkezidir.

Çizelge 6.3.2: [C₁₁H₇BrN₂O₂S] (III) Molekülüne ait kristal verileri, data toplama ve arıtım değerleri

Kimyasal Formül	C ₁₁ H ₇ BrN ₂ O ₂ S
Formül Ağırlığı (a.k.b.)	311.16
Sıcaklık (K)	296
Dalga Boyu (Å)	0.71073
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	P12 ₁ /n1
a (Å), b (Å), c (Å)	12.1858(11), 7.2415(7), 13.8399(16)
α(°), β(°), γ(°)	90.00, 106.387(8), 90.00
V (Å ³)	1171.67(29)
Z	4
Yoğunluk (mg.m ⁻³)	1.764
F(000)	616
Soğurma katsayısı (mm ⁻¹)	3.676
h, k, l aralığı	-15→15, -9→9, -17→15
θ _{min} , θ _{max} (°)	1.97, 27.60
Ölçülen Yansım	8631
Bağımsız Yansım	2695
R _{int}	0.1265
Gözlenen Yansım [I≥2σ(I)]	1987
R [I>2σ(I)]	0.0801
wR [I>2σ(I)]	0.1845
S	1.146
T _{min} , T _{max}	0.562, 0.877
(Δρ _{max}), (Δρ _{min}) (e/ Å ³)	1.23, -1.48

Çizelge 6.3.3: [C₁₁H₇BrN₂O₂S] (III) Molekülüne ait kesirsel koordinatlar ve eşdeğer izotropik yer değiştirme parametreleri (Å²)

Atom	x	y	z	U _{es} /U _{iso} [*]
C1	0.3432(5)	0.1797(9)	-0.3780(4)	0.0428(13)
C2	0.4492(5)	0.1053(10)	-0.3430(5)	0.0504(15)
H2	0.4932	0.0602	-0.3828	0.061 [*]
C3	0.4822(5)	0.1069(10)	-0.2366(5)	0.0490(15)
H3	0.5521	0.0620	-0.1974	0.059 [*]
C4	0.4015(5)	0.1810(9)	-0.1971(4)	0.0419(13)
C5	0.4101(5)	0.1980(9)	-0.0905(4)	0.0434(13)
H5	0.4761	0.1566	-0.0435	0.052 [*]
C6	0.3499(5)	0.2813(9)	0.0463(4)	0.0398(12)
C7	0.4531(5)	0.3500(10)	0.1099(5)	0.0500(14)
H7	0.5130	0.3810	0.0837	0.060 [*]
C8	0.5332	0.3711(10)	0.2117(5)	0.0547(16)
H8	1.1260	0.4174	0.2534	0.066 [*]
C9	0.3779(6)	0.3248(10)	0.2520(5)	0.0538(16)

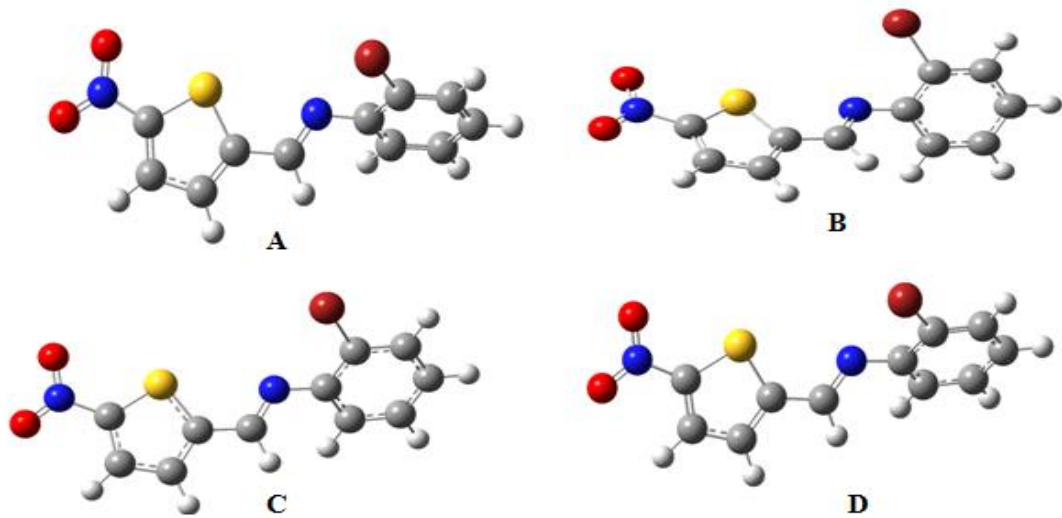
Çizelge 6.3.3 (devam)

Atom	x	y	z	U_{es}/U_{iso}^*
H9	0.3874	0.3394	0.3206	0.065*
C10	0.2755(5)	0.2560(10)	0.1904(4)	0.0470(14)
H10	0.2164	0.2233	0.2173	0.056*
C11	0.2632(5)	0.2370(9)	0.0878(4)	0.0429(12)
Br	0.12134(5)	0.14795(11)	0.00437(5)	0.0547(3)
N1	0.2804(5)	0.2009(9)	-0.4826(4)	0.0560(14)
N2	0.3316(4)	0.2667(8)	-0.0599(3)	0.0447(11)
O1	0.3269(5)	0.1492(8)	-0.5457(3)	0.0711(15)
O2	0.1855(4)	0.2722(10)	-0.5008(4)	0.0786(17)
S1	0.28100(11)	0.2510(2)	-0.28758(10)	0.0451(4)

$$U_{es} = \left(\frac{1}{3} \right) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i a_j a_i^* a_j^*, \text{ a: anizotropik titreşim matris elemanları}$$

$C_{11}H_7BrN_2O_2S$ (III) molekülüne ait kuramsal çalışmalar için başlangıç geometrisi olarak X-ışınları verilerinden elde edilen koordinatlar kullanıldı. Kristalin minimum enerjili konformasyonuna ulaşmak için hem kuramsal HF ve DFT/B3LYP yöntemleri 6-31G(d) baz seti kullanılarak hem de yarı deneysel AM1 ve PM3 yöntemleri ile geometri optimizasyonu yapılmıştır.

Geometri optimizasyonu sonucunda elde edilen minimum enerjili geometriler Şekil 6.3.5'te, bu geometrilere ait bazı bağ uzunlukları, bağ açıları ve burulma açıları ise X-ışınları kırınımından elde edilen verilerle karşılaştırmalı olarak Çizelge 6.3.4'te verilmiştir.



Şekil 6.3.5: $[C_{11}H_7BrN_2O_2S]$ (III) Kompleksinin geometri optimizasyonu sonucunda elde edilen geometriler (A=HF; B=B3LYP; C=AM1; D=PM3)

Belirlenen optimum geometrilerde molekülün toplam enerjisi HF için -3646.49 Hartree, B3LYP için -3653.10 Hartree, AM1 için 0.142 Hartree, PM3 için 0.132 Hartree'dir.

Bağ uzunlukları için hesaplan hata kareleri ortalamasının karekökü (RMSE) değerleri sırasıyla HF için 0.013 Å, DFT için 0.018 Å, AM1 için 0,0288 Å ve PM3 için 0.0468 Å olarak elde edilmiştir. Bağ açıları için hesaplanan RMSE değerleri ise sırasıyla, HF için 0.97°, DFT için 1.97°, AM1 için 2.73° ve PM3 için 3.39° olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre hem bağ uzunlukları hem de bağ açılarını hesaplamada HF ve DFT yöntemleri AM1 ve PM3 yarı deneysel yöntemlerinden daha iyi sonuçlar vermiştir. Burulma açıları incelendiğinde ise deneysel ve kuramsal değerler arasındaki en büyük fark, T(S1–C4–C5–N2) burulma açısında gözlenmiştir. Burulma açıları için en iyi sonuçlar HF ve DFT yöntemleri ile elde edilmiştir.

Çizelge 6.3.4: [C₁₁H₇BrN₂O₂S] (III) Kompleksine ait deneysel ve teorik olarak elde edilmiş bazı geometrik parametreler

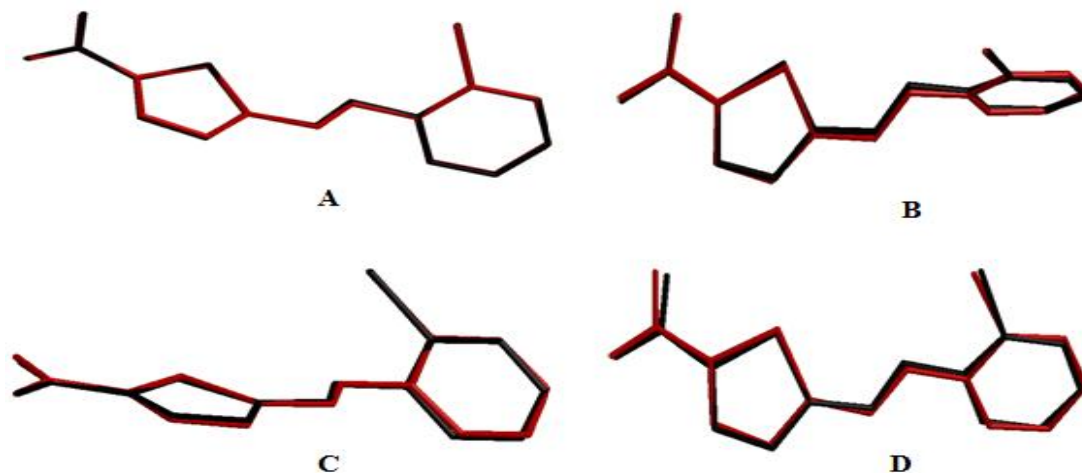
Parametre	Deneysel	Hesaplanan			
		HF	DFT	AM 1	PM3
Bağ uzunlukları (Å)					
C1 – C2	1.357(9)	1.347	1.374	1.403	1.385
C1 – N1	1.443(7)	1.434	1.437	1.458	1.487
C1 – S1	1.715(6)	1.723	1.734	1.675	1.737
C2 – C3	1.413(9)	1.423	1.412	1.410	1.418
C3 – C4	1.362(9)	1.356	1.385	1.398	1.383
C4 – C5	1.455(8)	1.465	1.448	1.454	1.458
C4– S1	1.715(5)	1.726	1.744	1.654	1.722
C5 – N2	1.254(8)	1.252	1.281	1.292	1.293
C6 – C11	1.376(8)	1.392	1.408	1.416	1.390
C6 – C7	1.407(8)	1.391	1.407	1.412	1.400
C6 – N2	1.427(7)	1.403	1.397	1.410	1.424
C7 – C8	1.382(9)	1.383	1.391	1.390	1.391
C8 – C9	1.374(10)	1.383	1.395	1.393	1.393
C9 – C10	1.389(9)	1.385	1.395	1.392	1.393
C10 – C11	1.392(8)	1.382	1.391	1.396	1.379
C11 – Br	1.900(5)	1.893	1.905	1.873	1.861
N1 – O1	1.226(8)	1.194	1.232	1.201	1.215

Çizelge 6.3.4 (devam)

Parametre	Deneysel	Hesaplanan			
		HF	DFT	AM 1	PM3
Bağ Açıları (°)					
C2– C1– N1	125.6(6)	124.782	125.698	123.109	122.189
C2– C1– S1	115.5(4)	114.621	114.394	112.048	111.716
N1– C1– S1	118.8(5)	120.596	119.906	124.841	126.093
C1– C2– C3	109.3(6)	110.633	110.917	110.756	112.284
C4 – C3– C2	113.3(6)	112.696	113.025	111.467	112.548
C3– C4– C5	125.9(5)	125.732	126.805	122.763	121.438
C3– C4– S1	113.0(4)	112.871	112.369	112.522	112.160
C5– C4– S1	121.1(4)	121.395	120.824	124.713	126.400
N2– C5 – C4	122.2(5)	121.233	121.156	121.175	120.436
C11– C6– C7	118.5(5)	118.319	117.859	118.555	118.510
C11– C6–N2	119.8(5)	119.810	119.241	118.794	116.740
C7– C6 –N2	121.6(5)	121.803	122.814	122.544	124.670
C9–C8– C7	121.0(6)	120.040	120.011	120.170	120.994
C9–C10– C11	118.7(5)	120.069	119.877	120.748	118.230
C6– C11– C10	121.9(5)	120.915	121.223	119.845	122.885
C6 – C11– Br	120.0(4)	120.284	119.690	121.541	117.728
O1 – N1– O2	125.5(6)	125.609	125.530	122.055	121.575
C5– N2– C6	117.7(5)	120.178	125.530	121.494	123.347
C1 – S1– C4	88.9(3)	89.177	89.293	93.205	91.289
Burulma Açıları (°)					
N1– C1– C2–C3	-179.6(6)	-179.990	-179.887	179.987	179.956
C2– C3– C4– C5	178.7(6)	179.978	179.676	179.924	-179.958
S1– C4– C5– N2	-1.2(9)	-0.059	0.198	-0.545	2.487
N2– C6– C7– C8	176.6(6)	177.907	177.240	175.703	176.665
N2– C6– C11– Br	2.3(8)	2.800	3.507	4.510	3.211
S1– C1– N1– O1	179.8(5)	-179.999	179.912	-179.986	179.621
C2– C1– N1– O2	-179.6(7)	179.978	179.800	179.997	179.591
C4– C5– N2– C6	-178.4(6)	-178.401	-176.992	-179.016	-179.606

Deneyssel ve kuramsal olarak elde edilen geometrik yapıları bir bütün olarak karşılaştırmada kullanılacak en iyi yöntem yapıları üst üste bindirmektir (Şekil 6.3.6). Deneyssel ve kuramsal olarak elde edilen geometrik yapıların örtüşmelerinden ortaya çıkan RMSE değerleri HF için 0.072 Å, DFT için 0.084 Å, AM1 için 0.102 Å ve PM3 için ise 0.159 Å olarak elde edilmiştir. Bunun nedeni, kuramsal hesaplamaların gaz fazındaki yalıtılmış tek bir molekül, deneyssel çalışmaların ise katı fazdaki kristalde diğer moleküllerle etkileşim içinde olan bir molekül temel

almasıdır. Bu sonuçlara göre HF yöntemi daha az hata payına sahiptir ve moleküler geometriyi diğer yöntemlerden daha iyi karakterize etmiştir.

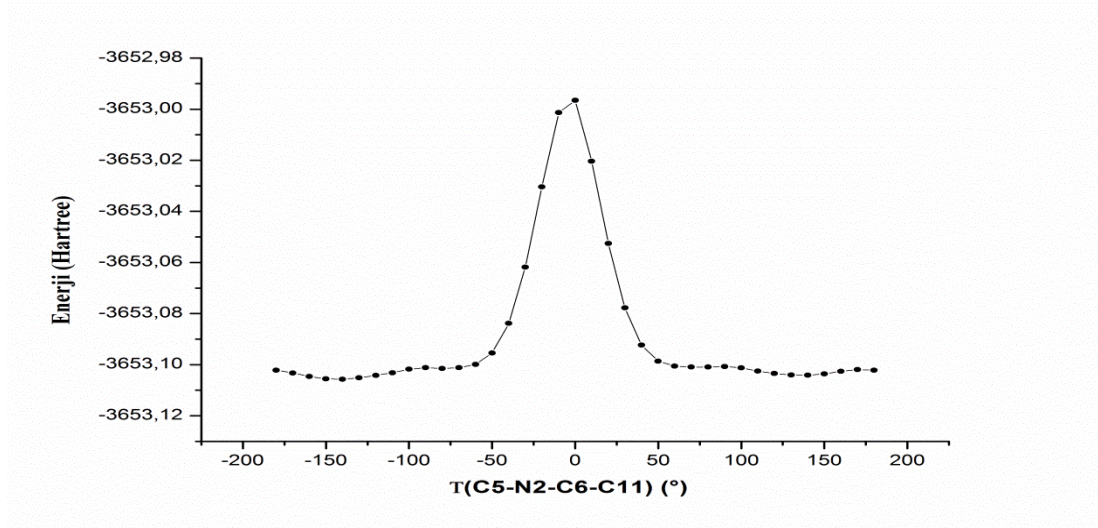


Şekil 6.3.6: $[C_{11}H_7BrN_2O_2S]$ (III) Kompleksi için X-ışınları kırınımından elde edilen geometri (siyah) ile HF(A), DFT(B), AM1(C) ve PM3(D) yöntemleri kullanılarak belirlenen optimum (kırmızı) geometrilerin üst üste örtüşmesini gösteren çizim. Hidrojen atomları ihmal edilmiştir

$C_{11}H_7BrN_2O_2S$ (III) molekülünün geometri optimizasyonu ile elde edilen geometrilerin minimum enerjili şekillenim araştırmasını yapmak için DFT yöntemi kullanılarak PEY (potansiyel enerji yüzeyi) analizi yapıldı. Molekülün PEY analizi için, aromatik halkaları birbirine bağlayan T(C5–N2–C6–C11) burulma açısı -180° / $+180^\circ$ aralığında 10° adımlarla değiştirilerek her bir adımda tek nokta enerjisi hesaplandı Şekil 6.3.7’de verilmiştir.

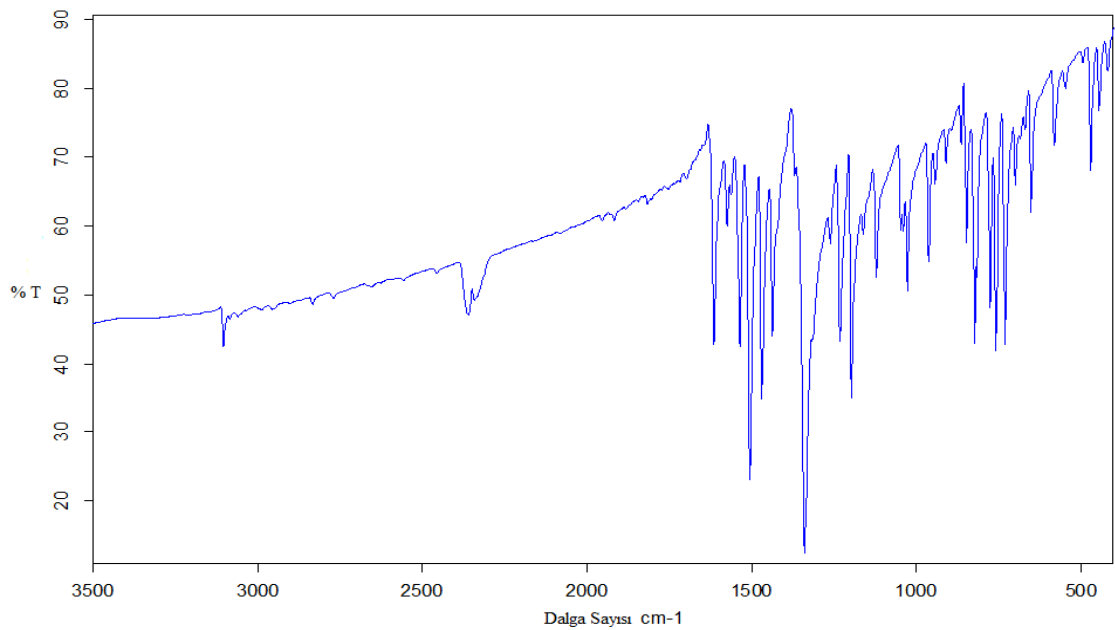
Hesaplanan potansiyel enerji yüzeyi için, -140° ve $+140^\circ$ açı değerlerinde iki minimum gözlenmiştir. Global enerji minimumu -140° ’de gözlenmiş olup, enerjisi -3653.10569 Hartree’dir. Hesaplanan potansiyel enerji yüzeyi incelendiğinde, potansiyel engeli ve molekülün en yüksek enerjili (en kararsız) şekillenimi 0° ’de gözlenmiş olup, enerjisi -3652.99654 Hartree olarak gözlenmiştir. T(C5–N2–C6–C11) burulma açısının X-ışınları kırınımından elde edilen deneysel değeri $-137.6(6)^\circ$ dir. Optimize geometrilerde ise bu açı değerleri HF için -132.7° , DFT için -143° , AM1 için -145° ve PM3 için -145° olarak hesaplanmıştır. Seçilen burulma açısı için elde edilen optimize geometriler potansiyel enerji yüzeyi üzerinde global enerji minimumuna karşılık gelmektedir. X-ışınları ve kuramsal yöntemlerle elde edilen açı değerleri karşılaştırıldığında X-ışınlarının katı fazda, kuramsal

yöntemlerin ise gaz fazında hesaplanması nedeniyle optimize açılarının deneysel değerlerden farklı olduğu görülmektedir. Gaz fazında moleküller arası etkileşimler ve kuvvetler olmadığından katı fazdaki geometriden farklı bir geometri elde edilmesine olanak sağlar (Jian ve diğ., 2005). Bu nedenle deneysel verilerden elde edilen moleküler şekillenim ile kuramsal hesaplamalar sonucunda elde edilen moleküler şekillenim arasında bir karşılaştırma yapılırsa deneysel geometrinin en düşük enerjili şekillenime sahip olmadığı fakat buna yakın olduğu gözlenmiştir.



Şekil 6.3.7: $[C_{11}H_7BrN_2O_2S]$ (III) Molekülünün $T(C5-N2-C6-C11)$ burulma açısına bağlı enerji değişim grafiği

6.3.3. $C_{11}H_7BrN_2O_2S$ (III) Molekülünün IR çalışmaları



Şekil 6.3.8: $[C_{11}H_7BrN_2O_2S]$ (III) Molekülüne ait IR spektrumu

Optimumlaştırılan moleküllerin titreşim frekanslarının tümü 6-31G(d) seti için HF metodunda 0.8929, B3LYP metodunda 0.9613 ve yarı deneysel AM1 metodunda 0.9532, PM3 metodunda 0.9761 uyum faktörleri ile ölçeklendirilmiştir (Merrick ve diğ., 2007).

$C_{11}H_7BrN_2O_2S$ (III) molekülüne ait IR spektrumu Şekil 6.3.8’de verilmiştir. IR spektrumu incelendiğinde tiyofen halkasına ait C–H asimetrik gerilme titreşimine ait band 3108 cm^{-1} olarak gözlenmiştir. Benzer şekilde benzen halkasına ait C–H simetrik gerilme titreşimine ait band 3086 cm^{-1} olarak belirlenmiştir. Schiff bazının N=C gerilme titreşimine ait band 1620 cm^{-1} ’de gözlenmiştir. Benzen ve tiyofen halkalarına ait C=C gerilme titreşimlerine ait bandlar 1618 ve 1576 cm^{-1} olarak gözlenmiştir. Gözlenen bu sonuçlar literatür değerleri ile uyum içerisindedir (Dinçer ve diğ., 2008). Bunlarla birlikte C–H gerilmesi ve nitro N–O₂ asimetrik gerilmesine ait bandlar sırasıyla 3059 ve 1561 cm^{-1} ’de belirlenmiştir. Deneysel olarak gözlenen nitro N–O₂ asimetrik gerilmesine ait titreşim bandı literatür değeri ile uyum içerisindedir (Tanak ve diğ., 2009).

Deneysel ve teorik olarak elde edilen bazı titreşim bandları ve önerilen işaretlemeler Çizelge 6.3.5’te karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Teorik olarak elde edilen değerlerin deneysel değerlerle ne kadar uyum içersinde olduğunu anlamak ve kullanılan HF, DFT, AM1 ve PM3 yöntemlerini kendi aralarında karşılaştırmak amacıyla, teorik ve deneysel değerler arasında korelasyon grafikleri oluşturulmuştur. Korelasyon grafiği hesaplamalarında çizgisel korelasyon değeri (R^2), 1 değerine ne kadar yaklaşırsa grafikte karşılaştırılan parametreler o ölçüde birbiriyle uyum içerisindedir. Şekil 6.3.9’da verilen korelasyon grafikleri incelendiğinde HF, DFT, AM1 ve PM3 yöntemleri için korelasyon değerleri sırasıyla 0.983, 0.982, 0.973, 0.972 oldukları görülmektedir. Bu sonuçlara göre HF yönteminin IR spektrumunu belirlemede B3LYP ve yarı deneysel yöntemlere göre daha başarılı olduğu gözlenmiştir.

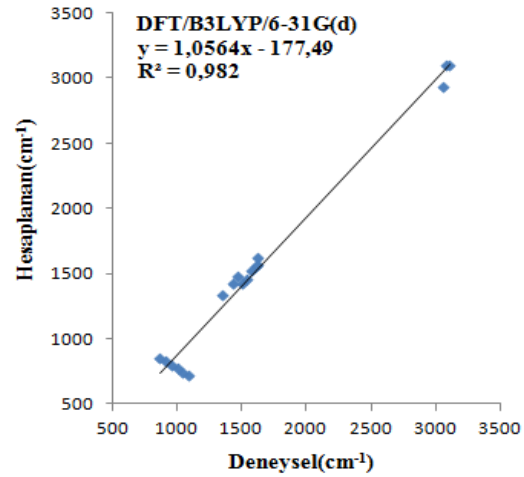
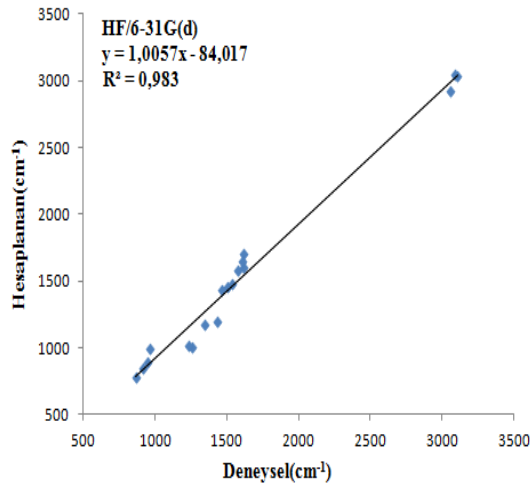
Çizelge 6.3.5: $[C_{11}H_7BrN_2O_2S]$ (III) Molekülüne ait deneysel ve kuramsal olarak elde edilmiş bazı titreşim bandları (cm^{-1})

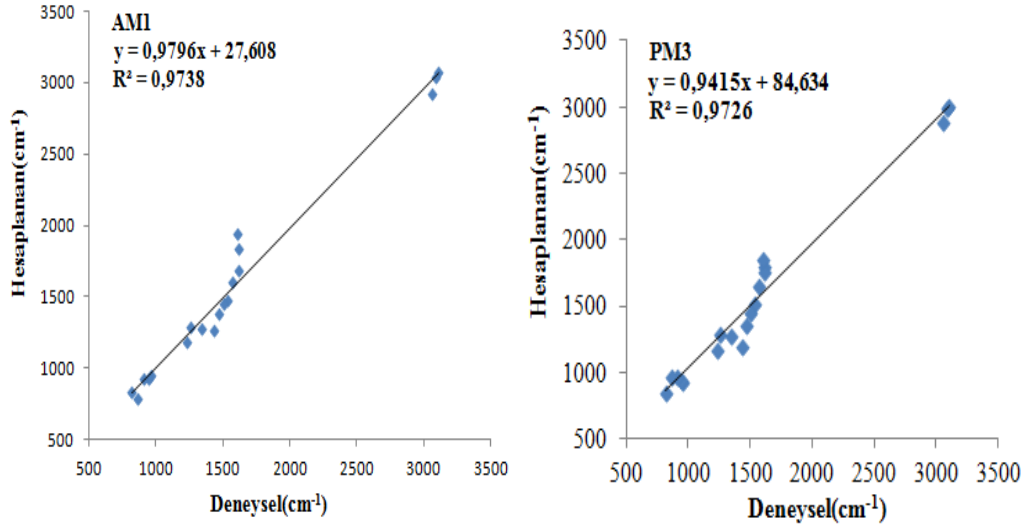
Titreşimler	Deneysel	HF	DFT	AM1	PM3
$\nu_{as}C-H(r)$	3108	3040	3104	3070	3008

Çizelge 6.3.5 (devam)

Titreşimler	Deneysel	HF	DFT	AM1	PM3
$\nu_s \text{C-H(R)}$	3086	3042	3103	3044	2993
$\nu \text{C-H}$	3059	2922	2932	2921	2880
$\nu \text{N=C}$	1620	1709	1624	1834	1799
$\nu \text{C=C (R)}$	1618	1598	1571	1681	1760
$\nu_{as} \text{N-O}_2$	1561	1649	1561	1947	1851
$\nu \text{C=C (r)}$	1576	1575	1523	1609	1653
$\gamma(\text{C-H}) + \gamma(\text{C-H})(\text{R})$	1535	1477	1459	1481	1511
$\gamma(\text{C-H})(\text{R}) + \gamma(\text{C-H}) + \nu(\text{C-C})(\text{r})$	1507	1452	1430	1455	1447
$\gamma \text{C-H(R)}$	1469	1431	1479	1384	1348
$\gamma(\text{C-H})(\text{r}) + \gamma(\text{C-H})$	1436	1198	1422	1263	1195
$\nu(\text{N-C})(\text{r}) + \gamma(\text{C-H})(\text{r}) + \gamma(\text{C-H})$	1343	1171	1334	1276	1277
$\nu \text{C=C (R)} + \gamma \text{C-H}$	1260	1010	1281	1294	1293
$\gamma \text{C-H(r)}$	1233	1020	1197	1188	1172
$\delta \text{C-H}$	962	994	953	956	924
$\delta \text{C-H(R)}$	945	891	919	929	940
$\delta \text{C-H(r)}$	912	844	827	923	964
$\omega (\text{C-H}) (\text{R})$	868	774	854	785	964
$\omega (\text{C-H}) (\text{r})$	822	763	795	839	842

Çizelge 6.3.5'te verilen gerilmelere ait kısaltmalar: ν , gerilme; γ , sallanma; ω , dalgalanma; δ , kıvrılma; s, simetrik; as, asimetrik; R, benzen halkası; r, tiyofen halkası.





Şekil 6.3.9: $[C_{11}H_7BrN_2O_2S]$ (III) Kompleksinin IR titreşim bandları için deneysel ve hesaplanan değerler arasındaki korelasyon grafikleri

6.3.4. $C_{11}H_7BrN_2O_2S$ (III) Molekülünün NMR çalışmaları

Bu bölümde, kristali sentezlenen $[C_{11}H_7BrN_2O_2S]$ (III) yapının deneysel ^{13}C -NMR ve ^1H -NMR çalışması yapılmıştır. Ayrıca HF/6-31G(d) ve DFT/6-31G(d) yöntemleri kullanılarak komplekslerin teorik hesaplama ile kimyasal kayma değerleri belirlenmiş ve deneysel olarak elde edilen verilerle karşılaştırılması yapılmıştır. Komplekslerin deneysel NMR spektrumları incelendiğinde gözlenen kimyasal kayma değerlerinin, öngörülen formüllerle uygun olduğu görülmüştür.

$C_{11}H_7BrN_2O_2S$ (III) molekülünün ^{13}C -NMR spektrumunda, tiyofen halkasındaki C1 ve C4 atomlarına ait pikler düşük alan şiddetinde sırasıyla 183.08 ve 152.77 ppm'de gözlenmişlerdir. ^{13}C -NMR spektrumunda 148.61 ppm'deki pikin azometin azotuna ($-CH=N-$) bağlı karbonuna ait olduğu tahmin edilmiştir. ^{13}C -NMR spektrumunda 147.91, 116.23, 132.64, 119.33, 129.96 ve 119.97 ppm'deki sinyaller sırasıyla C6, C7, C8, C9, C10 ve C11 benzen halkasındaki atomlara aittir.

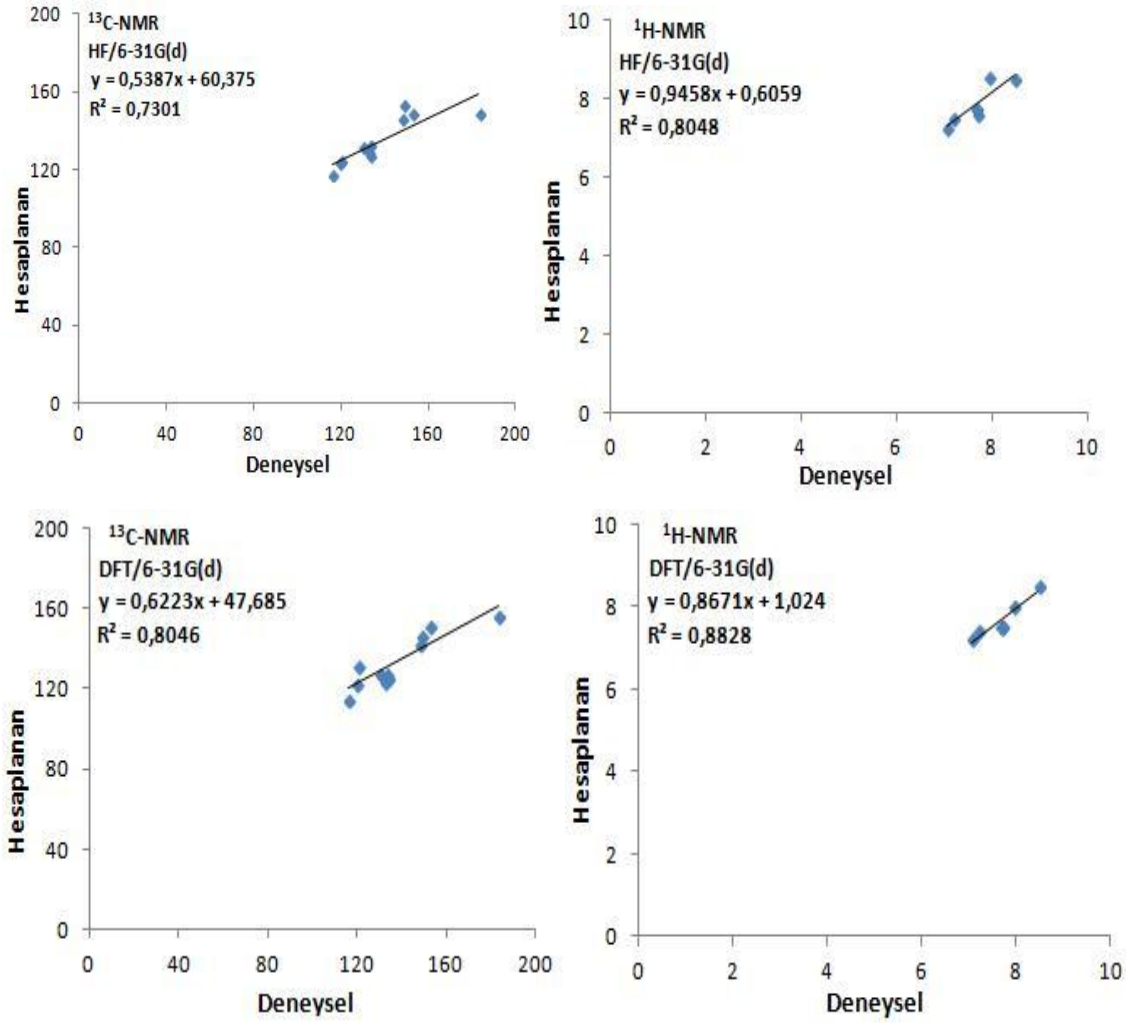
$C_{11}H_7BrN_2O_2S$ (III) molekülünün ^1H -NMR spektrumunda ise, 8.47 ppm'de bir protoluk singletin $CH=N$ imin grubundaki $-CH$ protununa ait olduğu gözlenmiştir. ^1H -NMR spektrumunda 7.95 ppm ve 7.69 ppm'deki birer protoluk dubletler sırasıyla tiyofen halkasında bulunan H2 ve H3 protonlarına ait olduğu kaydedildi. ^1H -NMR spektrumunda, benzen halkasının para-konumundaki H7 ve H10 sırasıyla 7.07 ppm ve 7.45 ppm'de dublet olarak ve orto-konumundaki H8 ve H9 protonlarına ait pikler ise 7.38 ppm ve 7.18 ppm'de triplet olarak kaydedildi.

$C_{11}H_7BrN_2O_2S$ (III) molekülü için deneysel ve teorik olarak elde edilen ^{13}C -NMR ve ^1H -NMR kimyasal kayma değerleri Çizelge 6.3.6'da karşılaştırmalı verilmiştir.

Çizelge 6.3.6: [$C_{11}H_7BrN_2O_2S$] (III) Molekülüne ait deneysel ve hesaplanan olarak elde edilmiş ^{13}C -NMR ve ^1H -NMR kimyasal kayma değerleri

Atom	Deneysel (ppm) ($CDCl_3$)	Hesaplanan kimyasal kaymalar (ppm)	
		HF	B3LYP
C1	183.08	148.6	155.88
C2	133.45	132.61	125.69
C3	133.37	127.57	127.45
C4	152.77	148.83	151.41
C5	148.61	152.89	146.57
C6	147.91	145.85	142.91
C7	116.23	117.41	114.66
C8	132.64	128.7	123.13
C9	119.33	123.32	122.71
C10	129.96	131.64	127.29
C11	119.97	124.15	131.06
H2	7.95	8.55	8.02
H3	7.69	7.64	7.55
H5	8.47	8.54	8.49
H7	7.07	7.27	7.21
H8	7.38	7.76	7.53
H9	7.18	7.53	7.43
H10	7.45	7.75	7.51

Teorik olarak elde edilen değerlerin deneysel değerlerle ne kadar uyum içersinde olduğunu saptamak ve kullanılan HF ve DFT teorik yöntemleri kendi aralarında karşılaştırmak amacıyla, teorik ve deneysel değerler arasında korelasyon grafikleri oluşturulmuştur (Şekil 6.3.10). Elde edilen korelasyon grafiklerini incelediğimizde ^{13}C - ve ^1H -NMR kimyasal kaymalarına ait korelasyon değerlerinin HF yöntemi için sırasıyla 0.7301 ve 0.8048, B3LYP yöntemi için ise sırasıyla 0.8046 ve 0.8828 olduğu görülmektedir. Bu sonuçlara göre ^{13}C -NMR ve ^1H -NMR için B3LYP yönteminin daha başarılı olduğu anlaşılmaktadır.



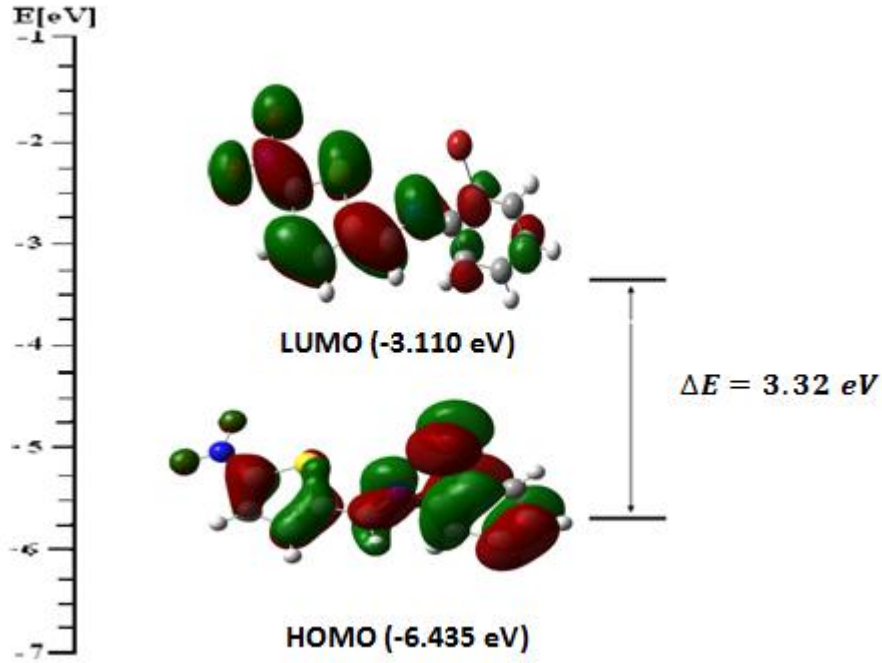
Şekil 6.3.10: $[C_{11}H_7BrN_2O_2S]$ (III) Molekülünün ^{13}C -NMR ve ^1H -NMR kimyasal kayma değerleri için deneysel ve hesaplanan değerler arasındaki korelasyon grafikleri

6.3.5. $C_{11}H_7BrN_2O_2S$ (III) Molekülünün UV-VIS spektrumu ve sınır orbitalleri

$C_{11}H_7BrN_2O_2S$ (III) molekülünün UV-VIS spektrumu etanol çözücü kullanılarak elde edilmiştir. $C_{11}H_7BrN_2O_2S$ (III) molekülünün deneysel olarak elde edilen UV-VIS spektrumunda 263 nm [7.551 eV] ve 335 nm [5.928 eV] de iki pik gözlenmiştir. Bu enerji değerleri sırasıyla $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine denk gelmektedir. Bu geçişlere karşılık gelen molar soğuruculuk sırasıyla (263 nm) $\log \epsilon = 4.035$ ve (335 nm) $\log \epsilon = 4.011$ olarak hesaplanmıştır. Ayrıca maksimum dalga boyuna karşılık gelen molar soğuruculuk (379 nm) $\log \epsilon = 4.145$ olarak elde edilmiştir.

$C_{11}H_7BrN_2O_2S$ (III) molekülüne ait en yüksek işgal edilmiş moleküler orbital (HOMO) ve en düşük işgal edilmemiş moleküler orbital (LUMO) öncü orbitaller ve enerjileri arasındaki fark Şekil 6.3.11’de verilmiştir. Kristalde elektronlar tarafından işgal edilmiş 77 moleküler orbital vardır. Taban durumda, DFT yöntemi, B3LYP

karma fonksiyoneli ve 6-31G(d) baz seti kullanılarak hesaplanan LUMO-HOMO aralıkları sırasıyla, 0.114 a.u. (3.110 eV) ve 0.236 a.u. (6.435 eV) olup iki durum arasındaki enerji farkı ise $\Delta E = 0.122 \text{ a.u.}$ ($\Delta E = 3.32 \text{ eV}$) olarak hesaplanmıştır. DFT yöntemi kullanılarak hesaplanan UV-VIS spektrumuna göre maksimum geçiş dalga boyu 433 nm ve bu geçişe ait molar soğuruculuk $\log \epsilon = 4.041$ olarak elde edilmiştir.



Şekil 6.3.11: $[\text{C}_{11}\text{H}_7\text{BrN}_2\text{O}_2\text{S}]$ (III) Molekülünün HOMO ve LUMO görünümü

HOMO p tipi atomik orbitallerin daha çok benzen halkası üzerinde şekillenirken LUMO ise nitrotiyofen grubu üzerinde p tipi atomik orbitaller ile benzen halkası üzerinde s tipi atomik orbitaller ile şekillendiği gözlenmiştir.

6.3.6. $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{BrN}_2\text{O}_2\text{S}$ (III) Molekülünün yük dağılım çalışmaları

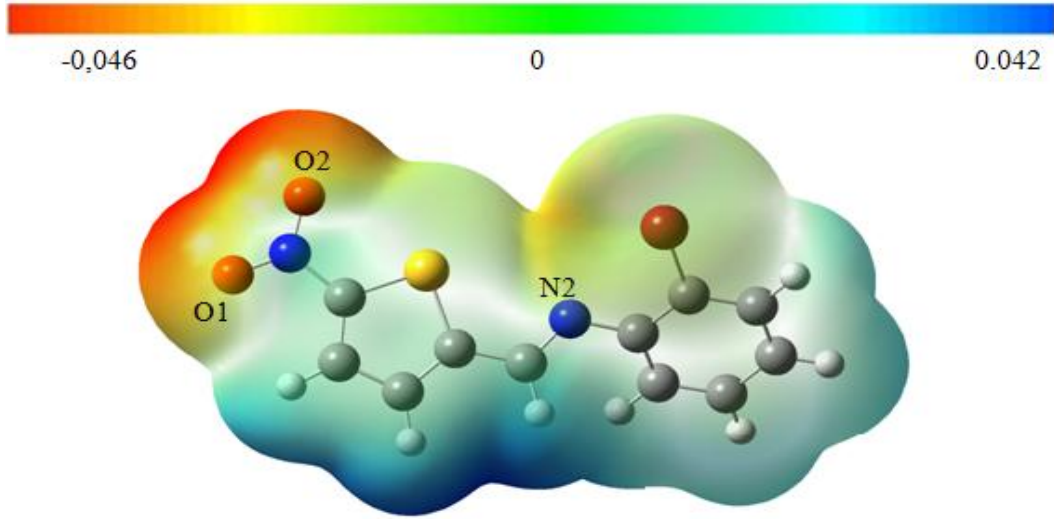
$\text{C}_{11}\text{H}_7\text{BrN}_2\text{O}_2\text{S}$ (III) molekülüne ait Mulliken yük dağılımları HF, DFT, AM1 ve PM3 yöntemleri kullanılarak hesaplandı Çizelge 6.3.7’de verildi. Yük dağılımları incelendiğinde negatif yüklerin elektronegatif O1 ve O2 atomları üzerinde toplandığı görülmektedir. Negatif yüklerin O1 ve O2 atomları üzerinde bulunmasının nedeni, molekül içi ve moleküller arası $\text{C} - \text{H} \cdots \text{O}$ hidrojen bağlarının etkisi olarak düşünülebilir. Pozitif yük dağılımı ise en fazla N1 çevresinde yoğunlaştığı gözlenmiştir.

Çizelge 6.3.7: [C₁₁H₇BrN₂O₂S] (III) Molekülüne ait Mulliken yük dağılımı (a.u.)

Atom	HF	DFT	AM1	PM3
C1	-0.052	0.034	-0.505	-0.638
C2	-0.129	0.095	-0.080	0.003
C3	-0.190	0.028	-0.153	-0.150
C4	-0.266	-0.151	-0.390	-0.213
C5	0.143	0.237	0.020	-0.024
C6	0.250	0.254	0.008	-0.046
C7	-0.217	-0.010	-0.149	-0.109
C8	-0.195	0.004	-0.109	-0.088
C9	-0.201	0.023	-0.126	-0.090
C10	-0.186	-0.001	-0.102	-0.075
C11	-0.025	0.054	-0.141	-0.102
Br	-0.086	-0.101	0.075	0.043
N1	0.530	0.390	0.612	1.356
N2	-0.521	-0.459	-0.146	-0.005
O1	-0.472	-0.399	-0.345	-0.605
O2	-0.448	-0.380	-0.365	-0.593
S1	0.467	0.381	0.845	0.495

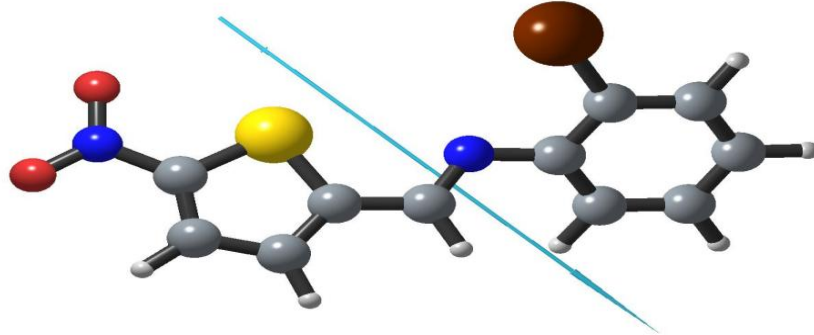
C₁₁H₇BrN₂O₂S (III) molekülüne ait MEP haritası DFT yönteminden elde edilen optimize geometri kullanılarak hesaplandı ve Şekil 6.3.12’de verildi. MEP (Moleküler Elektrostatik Potansiyel) eş yüzey şekline bakıldığında negatif potansiyel bölgelerinin X-ışını kırınım verilerini doğrulayacak şekilde moleküller arası etkileşmelerde alıcı olarak hareket eden O (oksijen) atomları üzerinde yerleştiği görülmektedir. MEP haritası üzerinde gözlenen en negatif bölge (kırmızı) nitro grubuna bağlı O2 atomu üzerinde yerleşmiştir ve MEP değeri -0.046 a.u. olarak belirlendi. Molekülde en pozitif bölge ise N2 atomu çevresinde yerleşmiştir ve MEP değeri 0.042 a.u. olarak belirlenmiştir.

C₁₁H₇BrN₂O₂S (III) molekülünün HF, DFT, AM1 ve PM3 yöntemleri kullanılarak hesaplanan toplam dipol moment büyüklüğünün değerleri HF için 7.6645 debye, B3LYP için 6.8853 debye, AM1 için 6.9401 debye, PM3 için ise



Şekil 6.3.12: $[C_{11}H_7BrN_2O_2S]$ (III) Molekülünün moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) görünümü (a.u.)

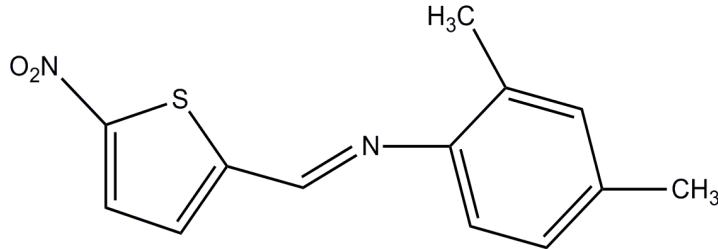
7.5102 debye olarak elde edilmiştir ve Şekil 6.3.13'te dipol moment vektörü verilmiştir. Dipol moment vektörü incelendiğinde yönünün elektronegatifliğin yüksek olduğu O2 atomundan elektropozitif H7 atomuna doğru olduğu görülmüştür.



Şekil 6.3.13: $[C_{11}H_7BrN_2O_2S]$ (III) Molekülünün dipol moment vektörü

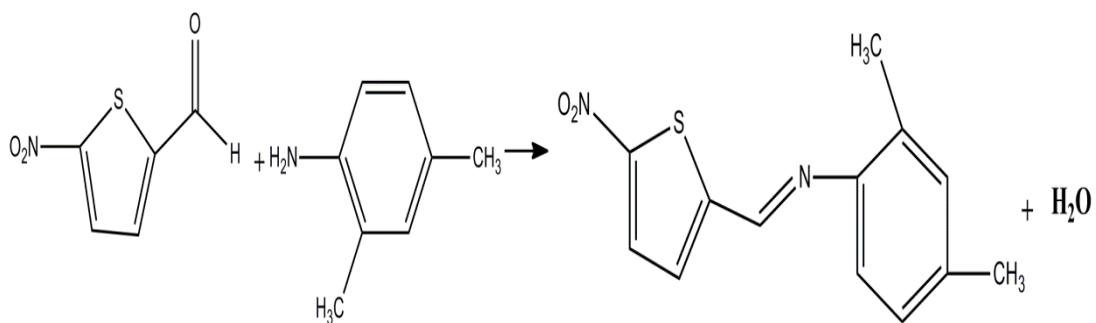
6.4. (E)-2,4-dimethyl-N-((5-nitrothiophen-2-yl)methylene)aniline (IV) Molekülü

6.4.1. C₁₃H₁₂N₂O₂S (IV) Tek kristalinin sentezi



Şekil 6.4.1: [C₁₃H₁₂N₂O₂S] (IV) Molekülünün kimyasal diyagramı

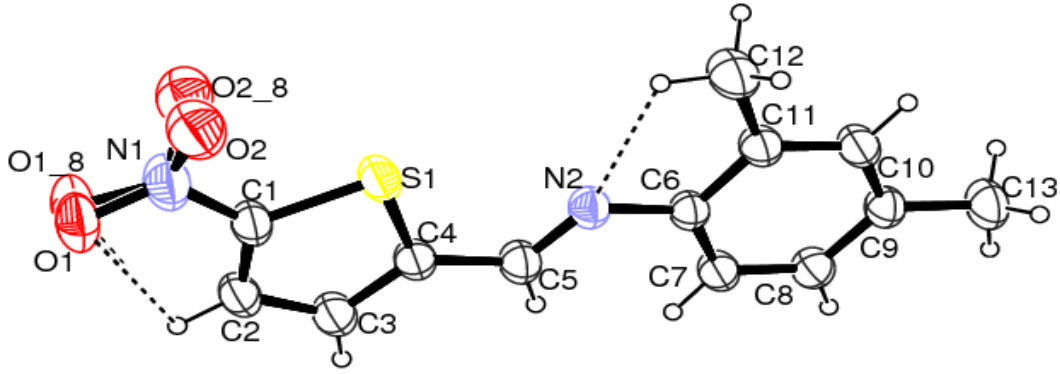
(E)-2,4-dimethyl-N-((5-nitrothiophen-2-yl)methylene)aniline bileşiği, 20 ml etanolde 5-nitro-2-tiyofen-karboksialdehit 0.010g (0.064 mmol) ve 20 ml etanolde 2,4-Dimetilanilin 0.0078g (0.064 mmol) içeren çözeltinin karıştırılıp kaynatılması ile hazırlandı. Tepkime karışımı bir saat kaynatıldı. X-Işınları analizine uygun (E)-2,4-dimethyl-N-((5-nitrothiophen-2-yl)methylene)aniline tek kristali etilalkolün yavaş buharlaştırılması ile elde edildi (Şekil 6.4.2). Verim = %57, erime noktası = 425-427 °K.



5-nitro-2-tiyofen-karboksialdehit + 2,4-Dimetilanilin

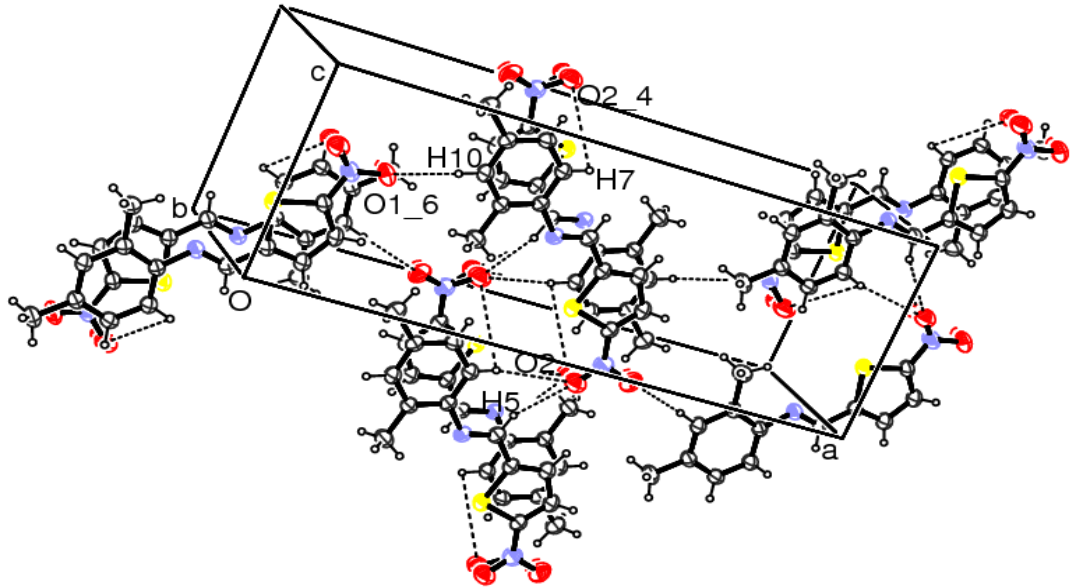
Şekil 6.4.2: [C₁₃H₁₂N₂O₂S] (IV) Tek kristalinin sentezi

6.4.2. $C_{13}H_{12}N_2O_2S$ (IV) Molekülünün X-ışınları kırınımı yapı analizi



Şekil 6.4.3: $[C_{13}H_{12}N_2O_2S]$ (IV) Molekülünün %30 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş ORTEP3 diyagramı. Kesikli çizgiler molekül içi $C-H \cdots O$ ve $C-H \cdots N$ etkileşmelerini ifade etmektedir

$C_{13}H_{12}N_2O_2S$ (IV) tek kristalinin moleküler yapısını gösteren çizimi Şekil 6.4.3'te, moleküller arası bağlanma şekillerini gösteren paketlenme çizimi Şekil 6.4.4'te, hidrojen bağlarına ait geometrik parametreler Çizelge 6.4.1'de, kristal parametreleri, veri toplama ve arıtım sürecindeki ayrıntılar Çizelge 6.4.2'de, atomlara ait konum ve izotropik titreşim parametreleri Çizelge 6.4.3'te, verilmiştir.



Şekil 6.4.4: $[C_{13}H_{12}N_2O_2S]$ (IV) Kristalinin birim hücre istiflenmesi. Kesikli çizgiler moleküller arası hidrojen bağlarını göstermektedir

$C_{13}H_{12}N_2O_2S$ (IV) molekülü, triklinik $Pnma$ uzay grubunda kristallenmiştir. Molekül tam düzlemsel olup **A**(tiyofen) ve **B**(benzen) halkaları arasındaki dihedral açı, $0(1)^\circ$ (**A/B**)'dir. Tiyofen halkasındaki $S1-C1$ ve $S1-C4$ bağ uzunlukları $1.715(3)$ Å ve $1.708(3)$ Å'dır. Bu değerler literatürdeki değerler ile uyum

içerisindedir (Xu ve diğ., 2010). Nitro grubundaki N1–O1 ve N2–O2 bağ uzunlukları 1.221(11) Å ve 1.269(5) Å. Bu değerler literatürdeki değerlerinden daha küçük olup biraz sapma göstermiştir (Xu ve diğ., 2010). Ayrıca nitro grubuna ait O1 ve O2 atomlarının rasemik yapıda olduğu gözlenmiştir. Schiff bazına ait C5=N2 çift bağ uzunluğu 1.257(4) Å, standart değeri 1.28 Å değerinden biraz sapma göstermiştir (Demirtaş ve diğ., 2009; Deveci ve diğ., 2008).

Yapıda $C-H\cdots O$ ve $C-H\cdots N$ tipi molekül içi hidrojen bağları ve molekülleri birbirine bağlayan moleküller arası $C-H\cdots O$ tipi hidrojen bağları bulunmaktadır. Molekül içi hidrojen bağları S(5) halka motifini oluşturmaktadır (Şekil 6.4.3). Yapıdaki hidrojen bağları ve etkileşmelerin detayları Çizelge 6.4.1’de verildi.

Çizelge 6.4.1: [C₁₃H₁₂N₂O₂S] (IV) Molekülüne ait hidrojen bağı geometrisi (Å, °)

D—H $\cdots$ A	D—H(Å)	H $\cdots$ A(Å)	D $\cdots$ A(Å)	D- H $\cdots$ A(°)
C2—H2 $\cdots$ O1	0.93(3)	2.665(6)	2.811(3)	89.5
C12—H12B $\cdots$ N2	0.96	2.59	2.803(3)	92.4
C12—H12A $\cdots$ O1	0.96(4)	2.318(2)	2.798(5)	110.18(24)
C5—H5 $\cdots$ O2 ⁽ⁱ⁾	0.93(3)	2.437(4)	3.314(5)	157.37(8)
C7—H7 $\cdots$ O2 ⁽ⁱ⁾	0.93(3)	2.857(4)	3.769(5)	167.07(7)
C10—H10 $\cdots$ O1 ⁽ⁱⁱ⁾	0.93(3)	2.539(6)	3.467(6)	175.52(7)

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

Çizelge 6.4.2: [C₁₃H₁₂N₂O₂S] (IV) Molekülüne ait kristal verileri, data toplama ve arıtım değerleri

Kimyasal Formül	C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O ₂ S
Formül Ağırlığı (a.k.b.)	260.31
Sıcaklık (K)	296
Dalga Boyu (Å)	0.71073
Kristal Sistemi	Ortorombik
Uzay Grubu	Pnma
a (Å), b (Å), c (Å)	23.322(2), 6.8220(4), 8.1200(9)
$\alpha(^{\circ})$, $\beta(^{\circ})$, $\gamma(^{\circ})$	90.00, 90.00, 90.00
V (Å ³)	1291.9(2)
Z	4
Yoğunluk (mg.m ⁻³)	1.338
F(000)	544
Soğurma katsayısı (mm ⁻¹)	0.246
h, k, l aralığı	-29→29, -8→7, -10→10

Çizelge 6.4.2 (devam)

$\theta_{\min}, \theta_{\max}$ (°)	1.75, 26.76
Ölçülen Yansım	11720
Bağımsız Yansım	1494
R_{int}	0.0531
Gözlenen Yansım $[I \geq 2\sigma(I)]$	1219
$R [I \geq 2\sigma(I)]$	0.0357
$wR [I \geq 2\sigma(I)]$	0.1534
S	1.115
$T_{\min}, T_{\max}$	0.883, 0.983
$(\Delta\rho_{\max}), (\Delta\rho_{\min})$ (e/ Å ³)	0.26, -0.27

Çizelge 6.4.3: [C₁₃H₁₂N₂O₂S] (IV) Molekülüne ait kesirsel koordinatlar ve eşdeğer izotropik yer değiştirme parametreleri (Å²)

Atom	x	y	z	$U_{\text{eş}}/U_{\text{iso}}^*$
C1	0.59518(13)	0.2500	0.1479(4)	0.0636(8)
C2	0.63161(13)	0.2500	0.2771(4)	0.0664(8)
H2	0.6714	0.2500	0.2688	0.080 [*]
C3	0.60108(14)	0.2500	0.4250	0.0685(8)
H3	0.6185	0.2500	0.5280	0.082 [*]
C4	0.54316(13)	0.2500	0.4034(4)	0.0588(7)
C5	0.49945(14)	0.2500	0.5309(4)	0.0649(8)
H5	0.5106	0.2500	0.6409	0.078 [*]
C6	0.40426(12)	0.2500	0.6199(3)	0.0543(7)
C7	0.41525(14)	0.2500	0.7888(4)	0.0623(7)
H7	0.4529	0.2500	0.8263	0.075 [*]
C8	0.37094(14)	0.2500	0.9002(4)	0.0643(8)
H8	0.3792	0.2500	1.0122	0.077 [*]
C9	0.31417(13)	0.2500	0.8493(4)	0.0617(7)
C10	0.30359(14)	0.2500	0.6816(4)	0.0671(8)
H10	0.2658	0.2500	0.6453	0.081 [*]
C11	0.34756(13)	0.2500	0.5650(4)	0.0614(7)
C12	0.33340(17)	0.2500	0.3845(4)	0.0894(12)
H12A	0.3682	0.2500	0.3216	0.134 [*]
H12B	0.3115	0.3649	0.3583	0.134 [*]
H12C	0.3115	0.1351	0.3583	0.134 [*]
C13	0.26545(15)	0.2500	0.9711(5)	0.0859(11)
H13A	0.2806	0.2500	1.0810	0.129 [*]
H13B	0.2424	0.1351	0.9549	0.129 [*]
H13C	0.2424	0.3649	0.9549	0.129 [*]
N1	0.61134(14)	0.2500	-0.0208(4)	0.0926(11)
N2	0.44694(10)	0.2500	0.4960(3)	0.0602(6)

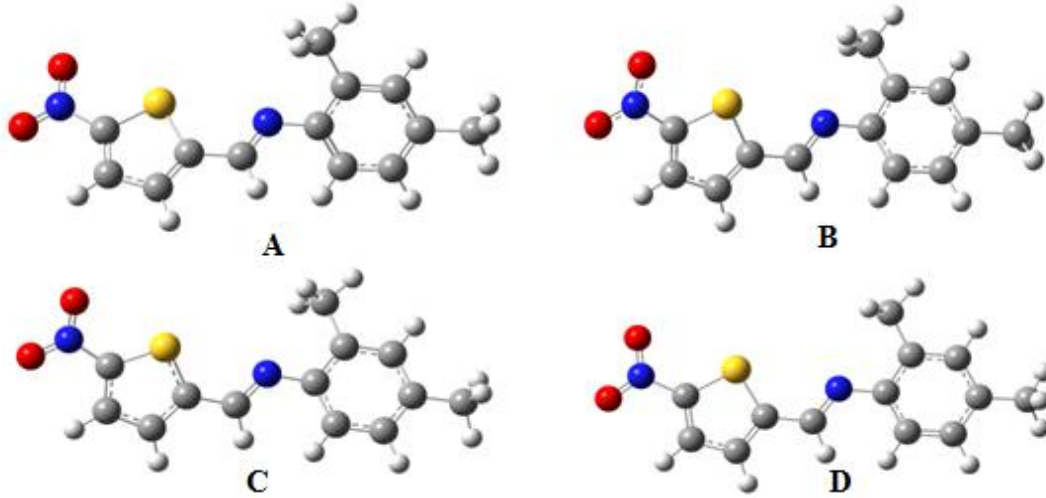
Çizelge 6.4.3 (devam)

Atom	x	y	z	U_{es}/U_{iso}^*
O1	0.66155(14)	0.225(10)	-0.0575(4)	0.100(10)
O2	0.57315(16)	0.1973(13)	-0.1229(4)	0.109(4)
S1	0.52395(3)	0.2500	0.20040(10)	0.0693(3)

$$U_{es} = \left(\frac{1}{3}\right) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i a_j a_i^* a_j^*, \text{ a: anizotropik titreşim matris elemanları}$$

$C_{13}H_{12}N_2O_2S$ (IV) molekülüne ait kuramsal çalışmalar için başlangıç geometrisi olarak X-ışınları verilerinden elde edilen koordinatlar kullanıldı. Kristalin minimum enerjili konformasyonuna ulaşmak için hem kuramsal HF ve DFT/B3LYP yöntemleri 6-31G(d) baz seti kullanılarak hem de yarı deneysel AM1 ve PM3 yöntemleri ile geometri optimizasyonu yapılmıştır.

Geometri optimizasyonu sonucunda elde edilen minimum enerjili geometriler Şekil 6.4.5'te, bu geometrilerle ait bazı bağ uzunlukları, bağ açıları ve burulma açıları ise X-ışınları kırınımından elde edilen verilerle karşılaştırmalı olarak Çizelge 6.4.4'te verilmiştir.



Şekil 6.4.5: $[C_{13}H_{12}N_2O_2S]$ (IV) Kompleksinin geometri optimizasyonu sonucunda elde edilen geometriler (A=HF; B=B3LYP; C=AM1; D=PM3)

Belirlenen optimum geometrilerde molekülün toplam enerjisi HF için -1155.26 Hartree, B3LYP için -1160.64 Hartree, AM1 için 0.108 Hartree, PM3 için 0.090 Hartree'dir.

Bağ uzunlukları için hesaplan hata kareleri ortalamasının karekökü (RMSE) değerleri sırasıyla HF için 0.021 Å, DFT için 0.019 Å, AM1 için 0,0134 Å ve PM3 için 0.0264 Å olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre DFT ve AM1 yöntemleri bağ

uzunluğunu hesaplamada HF ve PM3 yöntemlerinden daha iyi sonuçlar vermiştir. Bağ açıları için hesaplanan RMSE değerleri ise sırasıyla, HF için 1.68°, DFT için 1.59°, AM1 için 0.96° ve PM3 için 2.66° olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre DFT ve AM1 yöntemleri HF ve PM3 yarı deneysel yöntemlerinden daha iyi sonuçlar vermiştir. Burulma açıları incelendiğinde ise deneysel ve kuramsal değerler arasındaki en büyük fark, T(S1–C1–N1–O2) burulma açısında gözlenmiştir. Burulma açıları için en iyi sonuçlar HF ve AM1 yöntemleri ile elde edilmiştir.

Çizelge 6.4.4: [C₁₃H₁₂N₂O₂S] (IV) Kompleksine ait deneysel ve teorik olarak elde edilmiş bazı geometrik parametreler

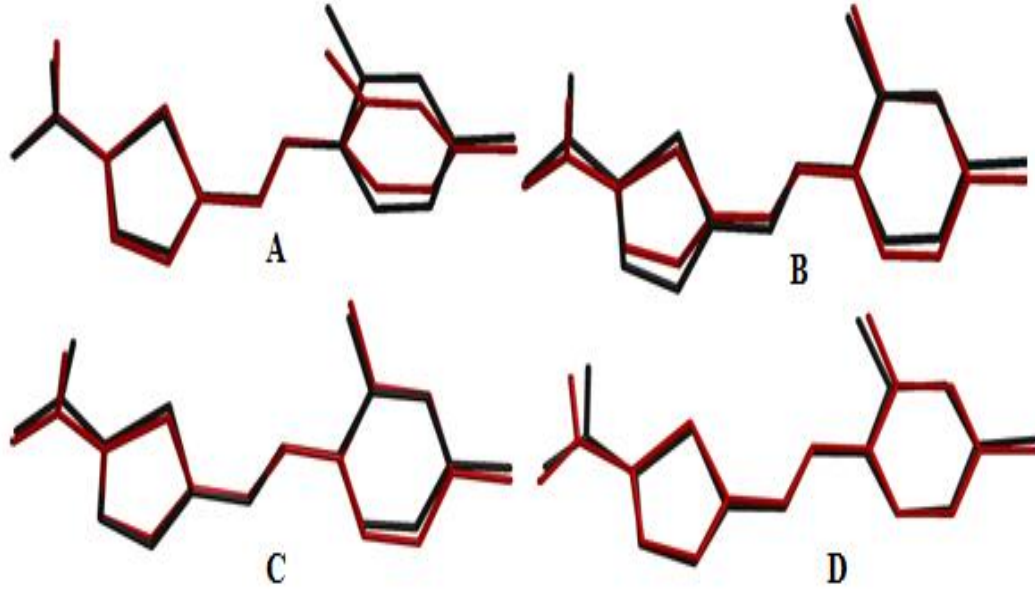
Parametre	Deneysel	Hesaplanan			
		HF	DFT	AM 1	PM3
Bağ uzunlukları (Å)					
C1 – C2	1.350(5)	1.347	1.374	1.348	1.385
C1 – N1	1.420(4)	1.432	1.435	1.422	1.486
C1 – S1	1.715(3)	1.724	1.736	1.714	1.738
C2 – C3	1.396(4)	1.424	1.413	1.391	1.418
C3 – C4	1.362(4)	1.356	1.385	1.363	1.383
C4 – C5	1.453(4)	1.466	1.449	1.447	1.456
C4– S1	1.708(3)	1.727	1.745	1.708	1.723
C5 – N2	1.257(4)	1.253	1.283	1.259	1.295
C6 – C7	1.395(4)	1.386	1.405	1.392	1.402
C6 – C11	1.395(4)	1.401	1.415	1.398	1.407
C6 – N2	1.415(4)	1.409	1.402	1.416	1.428
C7 – C8	1.373(4)	1.386	1.390	1.372	1.384
C8 – C9	1.387(4)	1.383	1.400	1.386	1.397
C9 – C10	1.384(4)	1.394	1.401	1.382	1.393
C9 – C13	1.506(4)	1.510	1.51	1.511	1.485
C10– C11	1.396(4)	1.383	1.395	1.39	1.396
C11 – C12	1.502(4)	1.509	1.508	1.506	1.486
N1 – O1	1.221(11)	1.194	1.232	1.216	1.215
N1 – O2	1.269(5)	1.194	1.235	1.212	1.213
Bağ Açıları (°)					
C2– C1– N1	125.6(3)	124.867	125.828	125.720	122.264
C2– C1– S1	114.6(2)	114.482	114.220	114.562	111.667
N1– C1– S1	119.8(3)	120.650	119.953	119.718	126.068
C1– C2– C3	110.3(3)	110.719	111.021	110.482	112.328
C4 – C3– C2	113.2(3)	112.762	113.120	113.356	112.585

Çizelge 6.4.4 (devam)

Parametre	Deneyssel	Hesaplanan			
		HF	DFT	AM1	PM3
Bağ Açıları (°)					
C3– C4– C5	127.1(3)	125.936	126.857	127.315	121.596
C3– C4– S1	112.6(2)	112.753	112.209	112.354	112.114
C5– C4– S1	120.3(2)	121.310	120.934	120.330	126.289
N2– C5 – C4	121.5(3)	121.265	121.404	121.583	120.866
C7– C6– C11	119.2(3)	119.797	119.467	118.988	120.014
C7– C6–N2	124.7(3)	122.299	122.841	124.958	121.802
C11– C6 –N2	116.1(3)	117.849	117.622	116.053	118.183
C8–C7– C6	120.6(3)	120.689	120.767	120.891	120.459
C7–C8– C9	121.5(3)	120.586	120.722	121.179	120.004
C10– C9– C8	117.6(3)	118.057	117.997	117.783	119.624
C10– C9– C13	120.7(3)	120.331	120.850	120.694	120.244
C8– C9– C13	121.7(3)	121.608	121.153	121.522	120.130
C9– C10– C11	122.4(3)	122.580	122.696	122.430	121.225
C6– C11– C10	118.7(3)	118.260	118.321	118.727	118.673
C6– C11– C12	121.3(3)	120.692	120.597	121.275	121.995
C10– C11– C12	120.0(3)	121.041	121.071	119.997	119.331
O1– N1– O2	118.3(13)	125.525	125.411	122.884	121.503
O1– N1– C1	119.4(4)	117.476	117.462	119.293	118.614
O2– N1– C1	116.3(3)	116.998	117.126	117.822	119.882
C5– N2– C6	121.6(3)	120.800	121.192	121.641	122.542
C4– S1– C1	89.20(15)	89.282	89.430	89.245	91.304
Burulma Açıları (°)					
N1–C1–C2–C3	180.0	-179.950	179.996	179.987	-179.997
S1–C4–C5–N2	0.0	0.8675	-1.383	-0.545	-0.13789
N2–C6–C7–C8	180.0	178.801	-178.190	175.703	-179.999
C2–C1–N1–O1	9(4)	-0.148	0.198	-0.027	0.017
S1–C1–N1–O1	-171(4)	179.866	-179.775	-179.986	-179.983
C2–C1–N1–O2	161.6(4)	179.854	-179.840	179.998	-179.984
S1–C1–N1–O2	-18.4(4)	-0.1318	0.186	0.03821	0.014
C4–C5–N2–C6	180.0	-178.308	176.763	180	179.994

Deneyssel ve kuramsal olarak elde edilen geometrik yapıları bir bütün olarak karşılaştırmada kullanılacak en iyi yöntem yapıları üst üste bindirmektir (Şekil 6.4.6). Deneyssel ve kuramsal olarak elde edilen geometrik yapıların örtüşmelerinden ortaya çıkan RMSE değerleri HF için 0.474 Å, DFT için 0.354 Å, AM1 için 0.348 Å ve PM3 için ise 0.205 Å olarak elde edilmiştir. Bunun nedeni, kuramsal

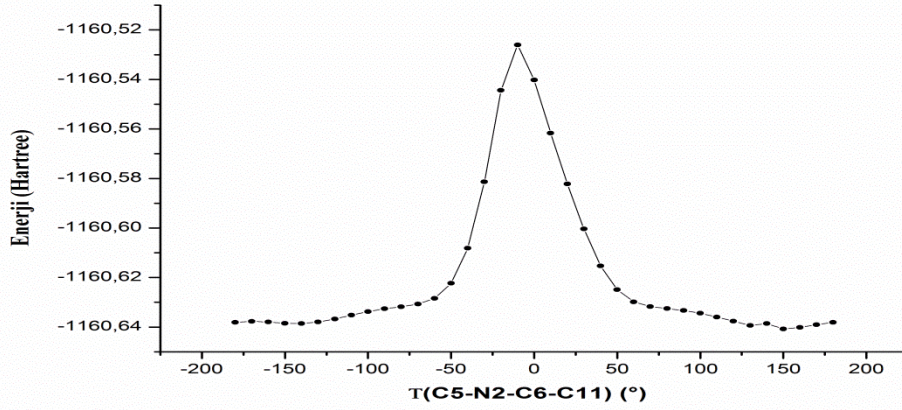
hesaplamaların gaz fazındaki yalıtılmış tek bir molekül, deneysel çalışmaların ise katı fazdaki kristalde diğer moleküllerle etkileşim içinde olan bir molekülü temel almasıdır. Bu sonuçlara göre yarı deneysel PM3 yöntemi daha az hata payına sahiptir ve moleküler geometriyi diğer yöntemlerden daha iyi karakterize etmektedir.



Şekil 6.4.6: $[C_{13}H_{12}N_2O_2S]$ (IV) Kompleksi için X-ışınları kırınımından elde edilen geometri (siyah) ile HF(A), DFT(B), AM1(C) ve PM3(D) yöntemleri kullanılarak belirlenen optimum (kırmızı) geometrilerin üst üste örtüşmesini gösteren çizim. Hidrojen atomları ihmal edilmiştir

$C_{13}H_{12}N_2O_2S$ (IV) molekülünün geometri optimizasyonu ile elde edilen geometrilerin minimum enerjili şekillenim araştırmasını yapmak için DFT yöntemi kullanılarak PEY analizi yapıldı. Molekülün PEY analizi için, aromatik halkaları birbirine bağlayan T(C5–N2–C6–C11) burulma açısı $-180^\circ/+180^\circ$ aralığında 10° adımlarla değiştirilerek her bir adımda tek nokta enerjisi hesaplandı Şekil 6.4.7’de verildi.

Hesaplanan potansiyel enerji yüzeyi için, -140° ve $+150^\circ$ aç değerlerinde iki minimum gözlenmiştir. Global enerji minimumu $+150^\circ$ ’de gözlenmiş olup, enerjisi -1160.64078 Hartree’dir. Hesaplanan potansiyel enerji yüzeyi incelendiğinde, potansiyel engeli ve molekülün en yüksek enerjili (en kararsız) şekillenimi -10° ’de gözlenmiş olup, enerjisi -1160.52605 Hartree olarak gözlenmiştir. T(C5–N2–C6–C11) burulma açısının X-ışınları kırınımından elde edilen deneysel değeri 180° dir. Optimize geometrilerde ise bu aç değerleri HF için -140.6° , DFT için 148.3° , AM1 için 151.6° ve PM3 için 179.8° olarak hesaplanmıştır.



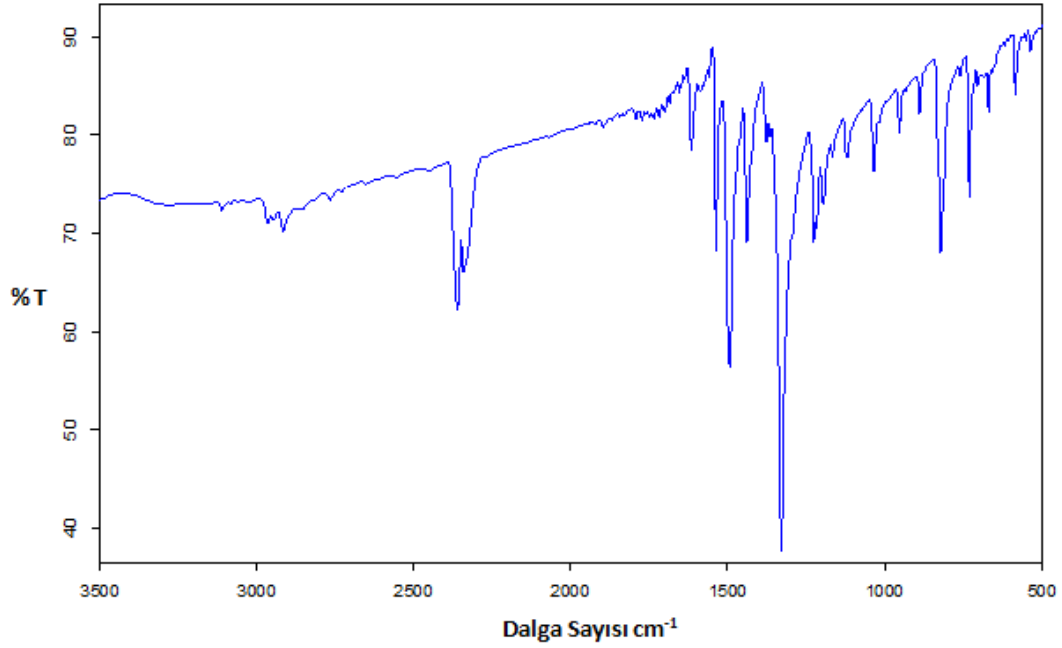
Şekil 6.4.7: $[C_{13}H_{12}N_2O_2S]$ (IV) Molekülünün $T(C5-N2-C6-C11)$ burulma açısına bağlı enerji değişim grafiği

Seçilen burulma açısı için elde edilen optimize geometriler potansiyel enerji yüzeyi üzerinde global enerji minimumuna karşılık gelmektedir. X-Işınları ve kuramsal yöntemlerle elde edilen açı değerleri karşılaştırıldığında X-ışınlarının katı fazda, kuramsal yöntemlerin ise gaz fazında hesaplanması nedeniyle optimize açı değerlerinin deneysel değerlerden farklı olduğu görülmektedir. Gaz fazında moleküller arası etkileşimler ve kuvvetler olmadığından katı fazdaki geometriden farklı bir geometri elde edilmesine olanak sağlar (Jian ve ark., 2005). Bu nedenle deneysel verilerden elde edilen moleküler şekillenim ile kuramsal hesaplamalar sonucunda elde edilen moleküler şekillenim arasında bir karşılaştırma yapılırsa deneysel geometrinin en düşük enerjili şekillenime sahip olmadığı fakat buna yakın olduğu gözlenmiştir.

6.4.3. $C_{13}H_{12}N_2O_2S$ (IV) Molekülünün IR çalışmaları

$C_{13}H_{12}N_2O_2S$ (IV) molekülüne ait IR spektrumu Şekil 6.4.8’de verilmiştir. IR spektrumu incelendiğinde tiyofen halkasına ait C–H simetrik ve asimetrik gerilme titreşimlerine ait bandlar sırasıyla 2969 ve 3111 cm^{-1} olarak gözlenmiştir. Benzer şekilde benzen halkasına ait C–H simetrik ve asimetrik gerilme titreşimlerine ait bandlar sırasıyla 2944 ve 2965 cm^{-1} olarak belirlenmiştir. Schiff bazının $N=C$ gerilme titreşimine ait band 1699 cm^{-1} ’de gözlenmiştir. Deneysel olarak gözlenen imin grubu $C=N$ gerilme titreşimine ait band literatürdeki değerlerinden biraz sapma göstermiştir (Dinçer ve diğ., 2008). Benzen ve tiyofen halkalarına ait $C=C$ gerilme titreşimlerine ait bandlar 1617 ve 1539 cm^{-1} olarak gözlenmiştir. Bunlarla birlikte C–H gerilmesi ve nitro $N-O_2$ asimetrik gerilmesine ait bandlar sırasıyla 2930 ve 1653 cm^{-1} ’de

belirlenmiştir. Deneysel verilerden gözlenen gerilme titreşimleri literatürdeki değerleri ile uyum içersindedir (Yeap ve diğ., 2003; Ünver ve diğ., 2009).



Şekil 6.4.8: $[C_{13}H_{12}N_2O_2S]$ (IV) Molekülüne ait IR spektrumu

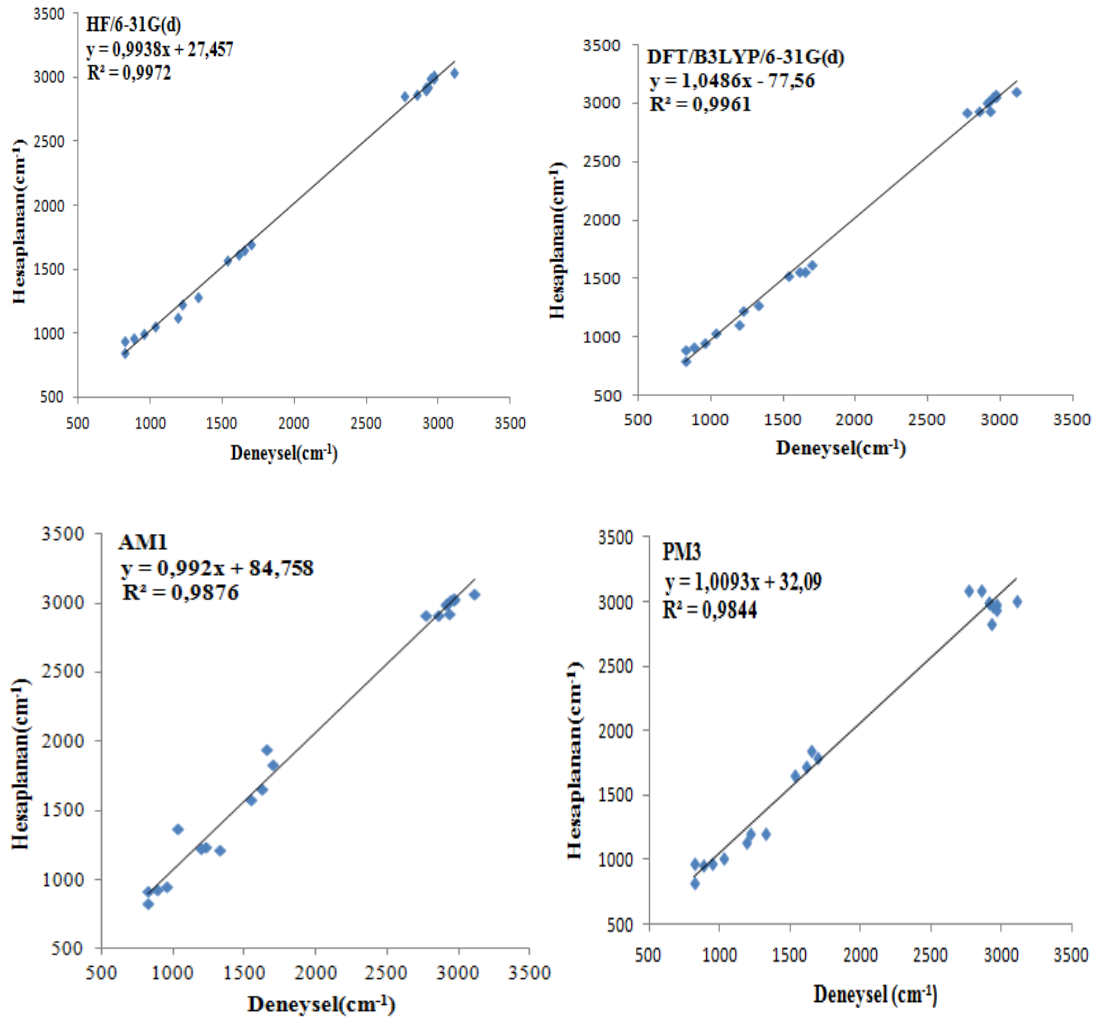
Optimumlaştırılan moleküllerin titreşim frekanslarının tümü 6-31G(d) seti için HF metodunda 0.8929, B3LYP metodunda 0.9613 ve yarı deneysel AM1 metodunda 0.9532, PM3 metodunda 0.9761 uyum faktörleri ile ölçeklendirilmiştir (Merrick ve diğ., 2007).

Deneysel ve teorik olarak elde edilen bazı titreşim bandları ve önerilen işaretlemeler Çizelge 6.4.5'te karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Teorik olarak elde edilen değerlerin deneysel değerlerle ne kadar uyum içersinde olduğunu anlamak ve kullanılan HF, DFT, AM1 ve PM3 yöntemlerini kendi aralarında karşılaştırmak amacıyla, teorik ve deneysel değerler arasında korelasyon grafikleri oluşturulmuştur. Korelasyon grafiği hesaplamalarında çizgisel korelasyon değeri (R^2), 1 değerine ne kadar yaklaşırsa grafikte karşılaştırılan parametreler o ölçüde birbiriyle uyum içersindedir. Şekil 6.4.9'da verilen korelasyon grafikleri incelendiğinde HF, DFT, AM1 ve PM3 yöntemleri için korelasyon değerleri sırasıyla 0.997, 0.996, 0.987, 0.984 oldukları görülmektedir. Bu sonuçlara göre HF yönteminin IR spektrumunu belirlemede B3LYP ve yarı deneysel yöntemlere göre daha başarılı olduğu gözlenmiştir.

Çizelge 6.4.5: [C₁₃H₁₂N₂O₂S] (IV) Molekülüne ait deneysel ve kuramsal olarak elde edilmiş bazı titreşim bandları (cm⁻¹)

Titreşimler	Deneyssel	HF	DFT	AM1	PM3
$\nu_{as}C-H(r)$	3111	3040	3103	3070	3008
$\nu_sC-H(r)$	2969	3015	3075	3038	2985
$\nu_{as}C-H(R)$	2965	2997	3056	3025	2932
$\nu_sC-H(R)$	2944	2989	3048	3026	2966
$\nu C-H$	2930	2922	2932	2922	2834
$\nu_{as}C-H_3$	2917	2920	3014	2999	2998
$\nu_{as}C-H_3$	2915	2906	3005	2988	2995
ν_sC-H_3	2855	2868	2931	2914	3094
ν_sC-H_3	2766	2860	2922	2911	3093
$\nu N=C$	1699	1700	1618	1830	1785
$\nu_{as}N-O_2$	1653	1648	1558	1946	1848
$\nu C=C(R)$	1617	1621	1553	1661	1727
$\nu C=C(r)$	1539	1575	1521	1577	1659
$\gamma(C-H)(R)$	1329	1280	1271	1214	1208
$Q(R) + \gamma(C-H) + \nu(C-C)(r)$	1224	1229	1223	1236	1200
$\nu(C-N)(r) + \gamma(C-H)(r)$	1192	1117	1109	1230	1139
$\omega C-H_3$	1034	1048	1033	1373	1010
$\delta C-H$	954	992	946	955	976
$\delta C-H(R)$	886	956	910	932	957
$\delta C-H(r)$	824	942	890	922	966
$\omega(C-H)(R) + \omega(C-H)(r)$	822	843	797	828	823

Çizelge 6.4.5'te verilen gerilmelere ait kısaltmalar: ν , gerilme; γ , sallanma; ω , düzlem dışı dalgalanma; δ , düzlem dışı bükülme; Q , halka soluklanması; s, simetrik; as, asimetrik; R, benzen halkası; r, tiyofen halkası.



Şekil 6.4.9: $[C_{13}H_{12}N_2O_2S]$ (IV) Kompleksinin IR titreşim bandları için deneysel ve hesaplanan değerler arasındaki korelasyon grafikleri

6.4.4. $C_{13}H_{12}N_2O_2S$ (IV) Molekülünün NMR çalışmaları

Bu bölümde, kristali sentezlenen $[C_{13}H_{12}N_2O_2S]$ (IV)'nin deneysel ^{13}C -NMR ve ^1H -NMR çalışması yapılmıştır. Ayrıca HF/6-31G(d) ve DFT/6-31G(d) yöntemleri kullanılarak komplekslerin teorik hesaplama ile kimyasal kayma değerleri belirlenmiş ve deneysel olarak elde edilen verilerle karşılaştırılması yapılmıştır. Komplekslerin deneysel NMR spektrumları incelendiğinde gözlenen kimyasal kayma değerlerinin, öngörülen formüllerle uygun olduğu görülmüştür.

$C_{13}H_{12}N_2O_2S$ (IV) molekülünün ^{13}C -NMR spektrumunda, tiyofen halkasındaki C1, C2, C3 ve C4 atomlarına ait pikler 128.51 ppm'de sırasıyla 149.59, 131.58, 128.57 ve 145.91 ppm'de kaydedildi. ^{13}C -NMR spektrumunda düşük alan şiddetindeki 149.04 ppm'deki pikin azometin azotuna ($-CH=N-$) bağlı karbonuna ait olduğu kaydedildi. Benzen halkasına bağlı metil gruplarının C12 ve C13 atomları

beklendiği gibi yüksek alan şiddetinde, sırasıyla 17.71 ppm ve 21.06 ppm’de olduğu izlendi. ^{13}C -NMR spektrumunda, benzen halkasında meta-konumundaki C9–C11 atomlarına ait piklerin 116.71 ppm olduğu izlendi.

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (IV) molekülü için deneysel ve teorik olarak elde edilen ^{13}C -NMR ve ^1H -NMR kimyasal kayma değerleri Çizelge 6.4.6’da karşılaştırmalı verilmiştir.

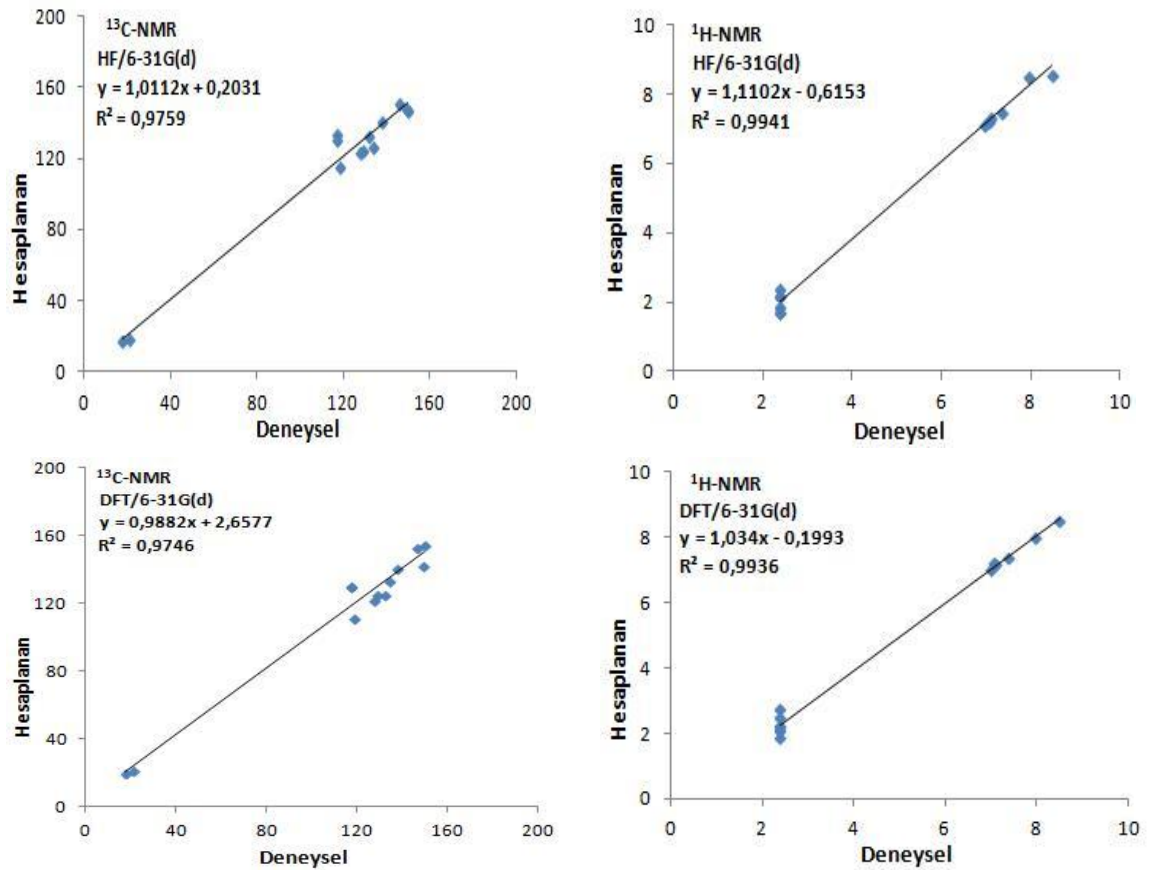
Çizelge 6.4.6: $[\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}]$ (IV) Molekülüne ait deneysel ve hesaplanan olarak elde edilmiş ^{13}C -NMR ve ^1H -NMR kimyasal kayma değerleri

Atom	Deneysel (ppm) (CDCl_3)	Hesaplanan kimyasal kaymalar (ppm)	
		HF	B3LYP
C1	149.59	147.27	154.26
C2	131.58	132.83	125.49
C3	128.57	125.24	125.36
C4	145.91	150.89	152.75
C5	149.04	148.43	142.51
C6	137.55	140.81	140.39
C7	118.11	115.98	111.76
C8	127.32	123.67	121.95
C9	116.71	133.86	130.32
C10	133.79	127.37	133.59
C11	116.71	130.88	130.32
C12	17.71	17.41	20.08
C13	21.06	18.45	21.81
H2	7.94	8.49	7.97
H3	7.36	7.49	7.39
H5	8.49	8.54	8.48
H7	6.97	7.13	7.04
H8	7.06	7.21	7.22
H10	7.10	7.35	7.19
H12A	2.39	2.42	2.77
H12B	2.39	1.88	2.21
H12C	2.39	1.72	1.85
H12A	2.36	2.21	2.47
H12B	2.36	2.18	2.17
H12C	2.36	1.72	2.06

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (IV) molekülünün ^1H -NMR spektrumunda ise, 8.49 ppm’de bir protoluk singletin $\text{CH}=\text{N}$ imin grubundaki $-\text{CH}$ protununa ait olduğu gözlenmiştir. ^1H -NMR spektrumunda 7.94 ppm ve 7.36 ppm’deki birer protoluk dubletler sırasıyla tiyofen halkasında bulunan H2 ve H3 protonlarına ait olduğu kaydedildi. ^1H -NMR spektrumunda, benzen halkasına bağlı meta-konumunda bulunan $-\text{CH}_3$ (metil)

gruplarına ait protonların pikleri yüksek alan şiddetinde 2.39–2.36 ppm’de 6 protonluk dublet olduğu izlenmiştir.

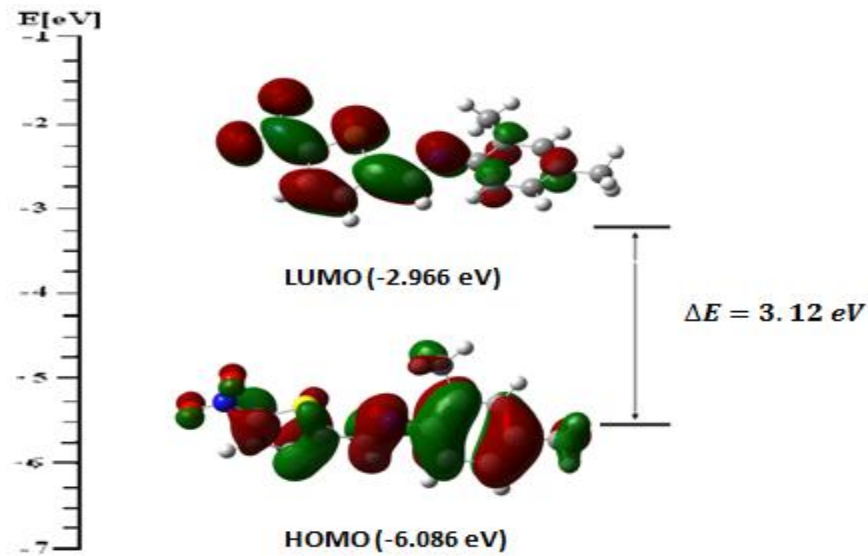
Teorik olarak elde edilen değerlerin deneysel değerlerle ne kadar uyum içerisinde olduğunu saptamak ve kullanılan HF ve DFT teorik yöntemleri kendi aralarında karşılaştırmak amacıyla, teorik ve deneysel değerler arasında korelasyon grafikleri oluşturulmuştur (Şekil 6.4.10). Elde edilen korelasyon grafiklerini incelediğimizde ^{13}C - ve ^1H -NMR kimyasal kaymalarına ait korelasyon değerlerinin HF yöntemi için sırasıyla 0.9759 ve 0.9941, B3LYP yöntemi için ise sırasıyla 0.9746 ve 0.9936 olduğu görülmektedir. Bu sonuçlara göre ^{13}C -NMR ve ^1H -NMR için HF yönteminin daha başarılı olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 6.4.10: $[\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}]$ (IV) Molekülünün ^{13}C -NMR ve ^1H -NMR kimyasal kayma değerleri için deneysel ve hesaplanan değerler arasındaki korelasyon grafikleri

6.4.5. C₁₃H₁₂N₂O₂S (IV) Molekülünün UV-VIS spektrumu ve sınır orbitalleri

C₁₃H₁₂N₂O₂S (IV) molekülünün UV-VIS spektrumu etanol çözücü kullanılarak elde edilmiştir. C₁₃H₁₂N₂O₂S (IV) molekülünün deneysel olarak elde edilen UV-VIS spektrumunda 275 nm [7.221 eV] ve 399 nm [4.977 eV] de iki pik gözlenmiştir. Bu enerji değerleri sırasıyla $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine denk gelmektedir. Bu geçişlere karşılık gelen molar soğuruculuk (275 nm) için $\log \epsilon = 4.017$ ve maksimum dalga boyuna karşılık gelen ise (399 nm) $\log \epsilon = 4.169$ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 6.4.11: [C₁₃H₁₂N₂O₂S] (IV) Molekülünün HOMO ve LUMO görünümü

C₁₃H₁₂N₂O₂S (IV) molekülüne ait en yüksek işgal edilmiş moleküler orbital (HOMO) ve en düşük işgal edilmemiş moleküler orbital (LUMO) öncü orbitaller ve enerjileri arasındaki fark Şekil 6.4.11’de verilmiştir. Kristalde elektronlar tarafından işgal edilmiş 68 moleküler orbital vardır. Taban durumda, DFT yöntemi, B3LYP karma fonksiyoneli ve 6-31G(d) baz seti kullanılarak hesaplanan LUMO-HOMO aralıkları sırasıyla, 0.109 a.u. (2.97 eV) ve 0.224 a.u. (6.09 eV) olup iki durum arasındaki enerji farkı ise $\Delta E = 0.115 \text{ a.u.}$ ($\Delta E = 3.12 \text{ eV}$) olarak hesaplanmıştır. DFT yöntemi kullanılarak hesaplanan UV-VIS spektrumuna göre maksimum geçiş dalga boyu 449 nm ve bu geçişe ait molar soğuruculuk $\log \epsilon = 4.157$ olarak elde edilmiştir. HOMO *p* tipi atomik orbitalleri tiyofen ve benzen halkası üzerinde şekillenirken LUMO ise *p* tipi atomik orbitallerin daha çok nitrotiyofen, *s* tipi atomik orbitaller ise benzen halkası üzerinde şekillendiği gözlenmiştir.

6.4.6. C₁₃H₁₂N₂O₂S (IV) Molekülünün yük dağılım çalışmaları

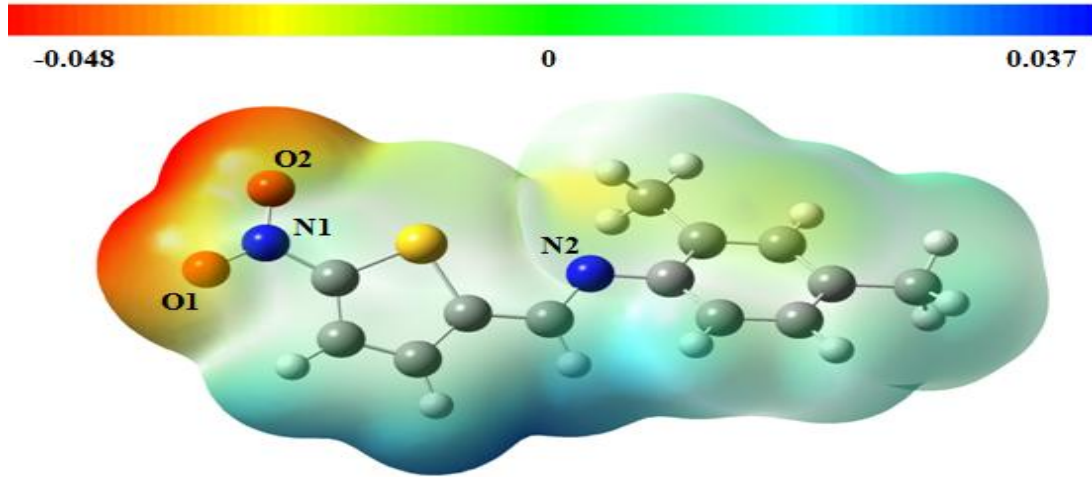
C₁₃H₁₂N₂O₂S (IV) molekülüne ait Mulliken yük dağılımları HF, DFT, AM1 ve PM3 yöntemleri kullanılarak hesaplandı Çizelge 6.4.7’de verildi. Yük dağılımları incelendiğinde negatif yüklerin elektronegatif O1 ve O2 atomları üzerinde toplandığı görülmektedir. Negatif yüklerin O1 ve O2 atomları üzerinde bulunmasının nedeni, molekül içi ve moleküller arası $C-H \cdots O$ hidrojen bağlarının etkisi olarak düşünülebilir. Pozitif yük dağılımı ise en fazla N1 çevresinde yoğunlaştığı gözlenmiştir.

Çizelge 6.4.7: [C₁₃H₁₂N₂O₂S] (IV) Molekülüne ait Mulliken yük dağılımı (a.u.)

Atom	HF	DFT	AM1	PM3
C1	-0.054711	0.038857	-0.447525	-0.668646
C2	-0.126990	-0.047873	-0.037879	0.051862
C3	-0.194851	-0.104877	-0.134340	-0.017550
C4	-0.258979	-0.149469	-0.315074	-0.212144
C5	0.133310	0.119280	0.015865	0.051412
C6	0.207435	0.208849	-0.038285	-0.095860
C7	-0.207262	-0.108754	-0.115044	0.008342
C8	-0.242243	-0.164197	-0.114860	0.001729
C9	0.053055	0.139161	-0.062721	-0.064999
C10	-0.259259	-0.211829	-0.119506	-0.000415
C11	0.041099	0.081237	-0.024663	-0.028756
C12	-0.492235	-0.464319	-0.131243	0.106685
C13	-0.508208	-0.491481	-0.139172	0.094861
N1	0.530131	0.393078	0.596301	1.365413
N2	-0.541280	-0.498898	-0.151294	0.000090
O1	-0.474454	-0.416045	-0.346525	-0.610967
O2	-0.451490	-0.389291	-0.364438	-0.607140
S1	0.451951	0.350586	0.711286	0.506779

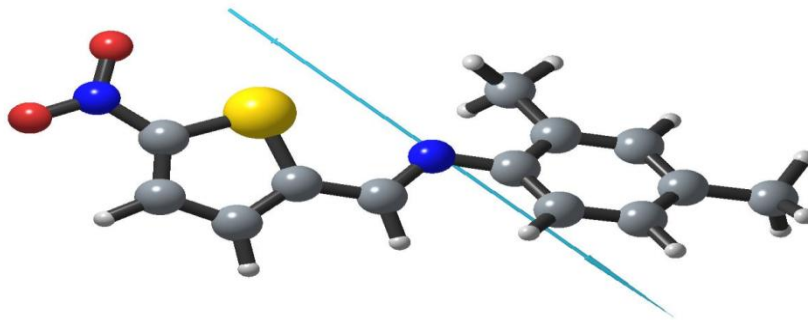
C₁₃H₁₂N₂O₂S (IV) molekülüne ait MEP haritası DFT yönteminden elde edilen optimize geometri kullanılarak hesaplandı ve Şekil 6.4.12’de verildi. MEP (Moleküler Elektrostatik Potansiyel) eş yüzey şekline bakıldığında negatif potansiyel

bölgelerinin X-ışını kırınım verilerini doğrulayacak şekilde moleküller arası etkileşmelerde alıcı olarak hareket eden O1 ve O2 atomları üzerinde yerleştiği görülmektedir. MEP haritası üzerinde gözlenen en negatif bölge (kırmızı) nitro grubuna bağlı O2 atomu üzerinde yerleşmiştir ve MEP değeri -0.048 a.u. olarak belirlendi. Molekülde en pozitif bölge ise N2 atomu çevresinde yerleşmiştir ve MEP değeri 0.037 a.u. olarak belirlenmiştir.



Şekil 6.4.12: $[C_{13}H_{12}N_2O_2S]$ (IV) Molekülünün moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) görünümü (a.u.)

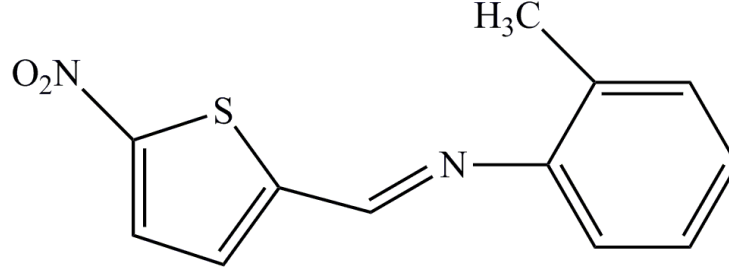
$C_{13}H_{12}N_2O_2S$ (IV) molekülünün HF, DFT, AM1 ve PM3 yöntemleri kullanılarak hesaplanan toplam dipol moment büyüklüğünün değerleri HF için 6.5789 debye, B3LYP için 6.3854 debye, AM1 için 6.4511 debye, PM3 için ise 7.3337 debye olarak elde edilmiştir ve Şekil 6.4.13'te dipol moment vektörü verilmiştir. Dipol moment vektörü incelendiğinde yönünün elektronegatifliğin yüksek olduğu O2 atomundan elektropozitif H7 atomuna doğru olduğu görülmüştür.



Şekil 6.4.13: $[C_{13}H_{12}N_2O_2S]$ (IV) Molekülünün dipol moment vektörü

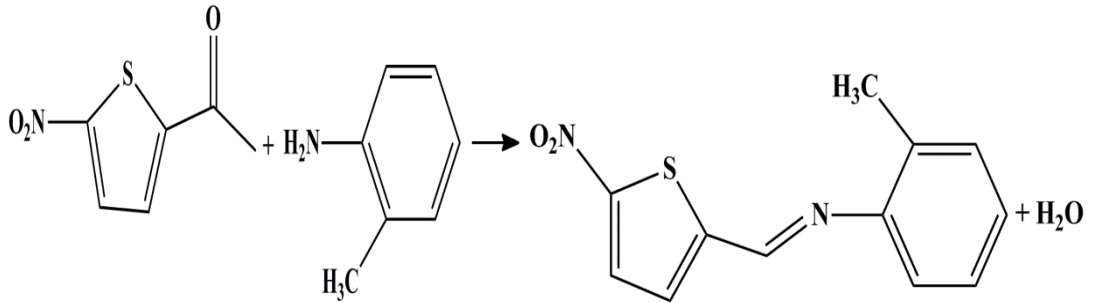
6.5. (E)-2-methyl-N-((5-nitrothiophen-2-yl)methylene)aniline (V) Molekülü

6.5.1. C₁₂H₁₀N₂O₂S (V) Tek kristalinin sentezi



Şekil 6.5.1: [C₁₂H₁₀N₂O₂S] (V) Molekülünün kimyasal diyagramı

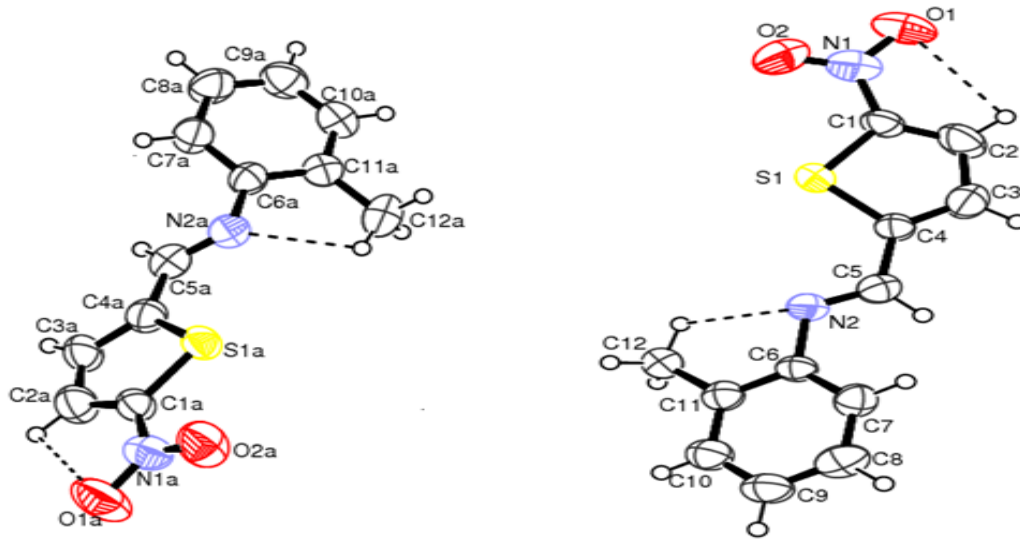
(E)-2-methyl-N-((5-nitrothiophen-2-yl)methylene)aniline bileşiği, 20 ml etanolde 5-nitro-2-tiyofen-karboksialdehit 0.148g (0.064 mmol) ve 20 ml etanolde 2-Metilanilin 0.101g (0.094 mmol) içeren çözeltinin karıştırılıp kaynatılması ile hazırlandı. Tepkime karışımı bir saat kaynatıldı. X-Işınları analizine uygun (E)-2-methyl-N-((5-nitrothiophen-2-yl)methylene)aniline tek kristali etilalkolün yavaş buharlaştırılması ile elde edildi (Şekil 6.5.2). Verim = %57, erime noktası = 394-396 °K.



5-nitro-2-thiophene-carboxaldehyde + 2-Metilanilin

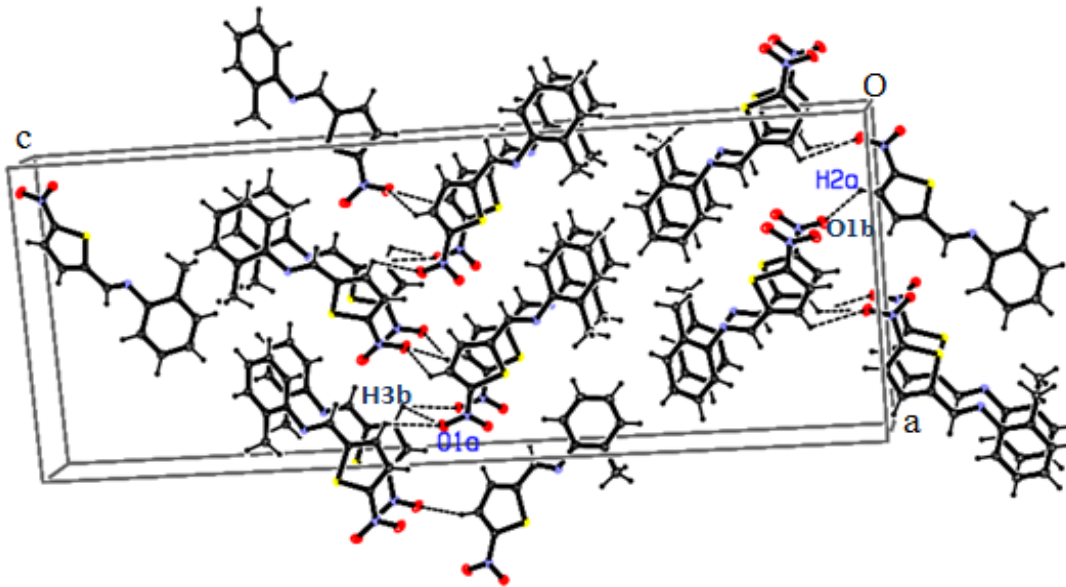
Şekil 6.5.2: [C₁₂H₁₀N₂O₂S] (V) Tek kristalinin sentezi

6.5.2. $C_{12}H_{10}N_2O_2S$ (V) Molekülünün X-ışınları kırınımı yapı analizi



Şekil 6.5.3: $[C_{12}H_{10}N_2O_2S]$ (V) Molekülünün %30 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş ORTEP3 diyagramı. Kesikli çizgiler molekül içi $C-H \cdots O$ ve $C-H \cdots N$ etkileşmelerini ifade etmektedir

$C_{12}H_{10}N_2O_2S$ (V) tek kristalinin moleküler yapısını gösteren çizimi Şekil 6.5.3'te, moleküller arası bağlanma şekillerini gösteren paketlenme çizimi Şekil 6.5.4'te, hidrojen bağlarına ait geometrik parametreler Çizelge 6.5.1'de, kristal parametreleri, veri toplama ve arıtım sürecindeki ayrıntılar Çizelge 6.5.2'de, atomlara ait konum ve izotropik titreşim parametreleri Çizelge 6.5.3'te, verilmiştir.



Şekil 6.5.4: $[C_{12}H_{10}N_2O_2S]$ (V) Kristalinin birim hücre istiflenmesi. Kesikli çizgiler moleküller arası hidrojen bağlarını göstermektedir

$C_{12}H_{10}N_2O_2S$ (V) molekülü, ortorombik $Pca2_1$ uzay grubunda kristallenmiştir ve asimetrik biriminde A ve B olarak adlandırılan, bağımsız iki moleküle sahiptir. A ve B molekülleri $C5=N2$ çift bağına göre E izomer olarak kristallenmiştir. A ve B molekülleri merkezlerinde inversiyon merkezi bulunup, dimerler [001] doğrultusu boyunca zigzag şeklinde istiflenmiştir. A ve B molekülleri düzlemsellikten kısmen sapmış olup tiyofen ve benzen halkaları arasındaki dihedral açılar sırasıyla, $44.44(0.11)^\circ$ ve $34.00(0.14)^\circ$ olduğu gözlemlendi. Bunların yanı sıra moleküllerin bulunduğu düzlemler arasındaki dihedral açının $24.00(0.15)^\circ$ olduğu gözlemlendi. A ve B moleküllerine ait tiyofen halkalarındaki S1A–C1A, S1A–C4A, S1B–C1B ve S1B–C4B bağ uzunlukları sırasıyla $1.710(5)$ Å, $1.715(5)$ Å, $1.710(5)$ Å ve $1.714(4)$ Å'dır. Bu değerler literatürdeki değerler ile uyum içerisindedir (Xu ve diğ., 2010). A ve B moleküllerine ait nitro grubundaki N1A–O1A, N1A–O2A, N1B–O1B ve N1B–O2B bağ uzunlukları sırasıyla $1.224(6)$ Å, $1.217(5)$ Å, $1.231(6)$ Å ve $1.216(5)$ Å. Bu değerler literatürdeki değerlerinden daha küçük olup biraz sapma göstermiştir (Xu ve diğ., 2010). Schiff bazına ait C5A=N2A ve C5B=N2B çift bağ uzunlukları $1.263(6)$ Å, $1.257(5)$ Å olup standart değeri 1.28 Å değerinden biraz sapma göstermiştir (Demirtaş ve diğ., 2009; Deveci ve diğ., 2008).

Çizelge 6.5.1: $[C_{12}H_{10}N_2O_2S]$ (V) Molekülüne ait hidrojen bağı geometrisi (Å, °)

D—H···A	D—H	H···A	D···A	D-H···A
C2A—H2A···O1A	0.93	2.62	2.785(6)	90.1
C12A—H12A···N2A	0.96	2.38	2.857(7)	110.5
C2B—H2B···O1B	0.93	2.63	2.781(7)	89.2
C12B—H12B···N2B	0.96	2.38	2.856(6)	110.2
C2A—H2A···O1B ⁽ⁱ⁾	0.93	2.53	3.255(7)	134.8
C2A—H2A···O1B ⁽ⁱⁱ⁾	0.93	2.93	3.326(7)	107.0
C3B—H3B···O1A ⁽ⁱⁱⁱ⁾	0.93	2.79	3.289(7)	114.8
C2B—H2B···O1A ⁽ⁱⁱⁱ⁾	0.93	2.90	3.327(7)	109.7
C2B—H2B···O1A ^(iv)	0.93	2.80	3.398(7)	123.3
C12B—H12B···N2B ^(v)	0.96	2.99	3.496(7)	114.0

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

Yapıda $C-H\cdots O$ ve $C-H\cdots N$ tipi molekül içi hidrojen bağları ve molekülleri birbirine bağlayan moleküller arası $C-H\cdots O$ tipi hidrojen bağları bulunmaktadır. Molekül içi hidrojen bağları S(5) halka motifini oluşturmaktadır (Şekil 6.5.3).

Çizelge 6.5.2: [C₁₂H₁₀N₂O₂S] (V) Molekülüne ait kristal verileri, data toplama ve arıtım değerleri

Kimyasal Formül	C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O ₂ S
Formül Ağırlığı (a.k.b.)	246.28
Sıcaklık (K)	296
Dalga Boyu (Å)	0.71073
Kristal Sistemi	Ortorombik
Uzay Grubu	Pca2 ₁
a (Å), b (Å), c (Å)	14.8998(14), 3.8833(5), 40.435(2)
$\alpha(^{\circ})$, $\beta(^{\circ})$, $\gamma(^{\circ})$	90.00, 90.00, 90.00
V (Å ³)	2339.6(4)
Z	8
Yoğunluk (mg.m ⁻³)	1.398
F(000)	1024
Soğurma katsayısı (mm ⁻¹)	0.267
h, k, l aralığı	-17→17, -4→4, -48→4
$\theta_{\min}$, $\theta_{\max}$ (°)	2.73, 25.00
Ölçülen Yansımalar	9989
Bağımsız Yansımalar	3943
R _{int}	0.0745
Gözlenen Yansımalar [$I \geq 2\sigma(I)$]	2219
R [$I > 2\sigma(I)$]	0.1080
wR [$I > 2\sigma(I)$]	0.0867
S	0.8130
T _{min} , T _{max}	0.882, 0.987
($\Delta\rho_{\max}$), ($\Delta\rho_{\min}$) (e/ Å ³)	0.152, 0.147

Çizelge 6.5.3: [C₁₂H₁₀N₂O₂S] (V) Molekülüne ait bazı atomların kesirsel koordinatlar ve eşdeğer izotropik yer değiştirme parametreleri (Å²)

Atom	x	y	z	U _{es} /U _{iso} [*]
C1A	0.2797(3)	0.1964(12)	0.47763(12)	0.0491(12)
C2A	0.2177(3)	0.0546(13)	0.49754(14)	0.0639(15)
H2A	0.2274	-0.0027	-0.0027	0.077 [*]
C3A	0.1371(3)	0.0047(14)	0.48084(13)	0.0597(14)
C4A	0.1400(3)	0.1130(11)	0.44859(14)	0.0543(14)
C5A	0.0696(3)	0.0976(12)	0.42424(14)	0.0556(14)
C6A	0.0083(3)	0.1953(12)	0.37225(13)	0.0501(12)
C7A	-0.0774(3)	0.3033(13)	0.38149(13)	0.0611(14)
C8A	-0.1467(3)	0.2926(16)	0.35915(15)	0.0707(16)

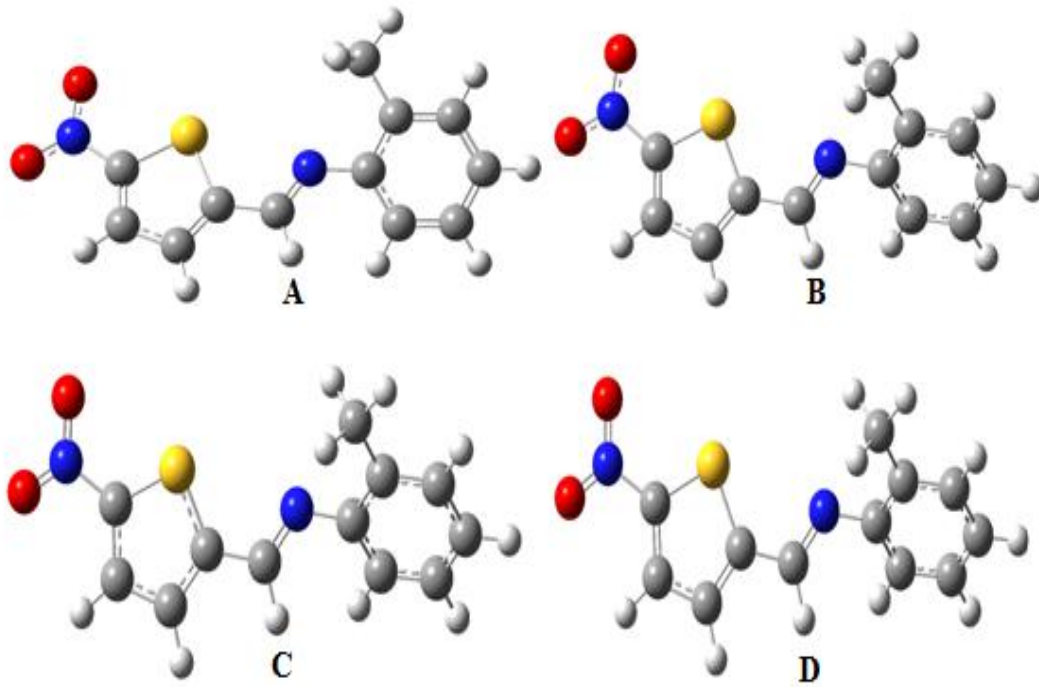
Çizelge 6.5.3 (devam)

Atom	x	y	z	Ueş/Uiso*
C9A	-0.1298(4)	0.1784(13)	0.32777(16)	0.0702(15)
C10A	-0.0469(4)	0.0799(13)	0.31833(14)	0.0627(15)
C11A	0.0252(3)	0.0872(11)	0.33985(14)	0.0516(13)
C12A	0.1166(3)	-0.0300(15)	0.32968(16)	0.0743(16)
H12A	0.1572	-0.0066	0.3480	0.111*
N1A	0.3691(3)	0.2820(14)	0.48696(13)	0.0722(9)
N2A	0.0808(2)	0.2090(10)	0.39520(11)	0.0520(10)
O1A	0.3946(2)	0.2020(13)	0.51470(10)	0.1019(14)
O2A	0.4157(2)	0.4351(10)	0.46708(10)	0.0722(9)
S1A	0.24330(7)	0.2751(3)	0.43823(3)	0.0518(3)
C1B	0.4448(3)	0.3566(11)	0.09533(13)	0.0499(13)
C2B	0.5087(3)	0.2822(15)	0.07248(13)	0.0690(15)
H2B	0.5032	0.3165	0.0498	0.083*
C3B	0.5842(3)	0.1453(14)	0.08848(14)	0.0652(16)
C4B	0.5760(3)	0.1182(11)	0.12162(12)	0.0444(12)
C5B	0.6405(3)	-0.0125(12)	0.14523(13)	0.0499(13)
C6B	0.6945(3)	-0.1240(10)	0.19781(11)	0.0397(12)
C7B	0.7838(3)	-0.0522(11)	0.19174(13)	0.0523(13)
C8B	0.8492(3)	-0.1510(12)	0.21394(16)	0.0594(15)
C9B	0.8684	-0.3860	0.2582	0.073
C10B	0.7348(3)	-0.3877(11)	0.24914(13)	0.0575(14)
C11B	0.6693(3)	-0.2918(13)	0.22697(12)	0.0468(11)
C12B	0.5727(3)	-0.3777(13)	0.23396(13)	0.0595(14)
H12D	0.5357	-0.2944	0.2162	0.089*
N1B	0.3586(3)	0.5022(11)	0.08856(14)	0.0677(13)
N2B	0.6257(2)	-0.0125(10)	0.17585(11)	0.17585(11)
O1B	0.3415(3)	0.5700(12)	0.05950(13)	0.1045(16)
O2B	0.3090(3)	0.5620(12)	0.11174(13)	0.0938(15)
S1B	0.47419(7)	0.2662(3)	0.13529(3)	0.0501(3)

$$U_{eş} = \left(\frac{1}{3}\right) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i a_j a_i^* a_j^*, \text{ a: anizotropik titreşim matris elemanları}$$

$C_{12}H_{10}N_2O_2S$ (V) molekülüne ait kuramsal çalışmalar için başlangıç geometrisi olarak X-ışınları verilerinden elde edilen koordinatlar kullanıldı. Kristalin minimum enerjili konformasyonuna ulaşmak için hem kuramsal HF ve DFT/B3LYP yöntemleri 6-31G(d) baz seti kullanılarak hem de yarı deneysel AM1 ve PM3 yöntemleri ile geometri optimizasyonu yapılmıştır.

Geometri optimizasyonu sonucunda elde edilen minimum enerjili geometriler Şekil 6.5.5'te, bu geometrilere ait bazı bağ uzunlukları, bağ açıları ve burulma açıları ise X-ışınları kırınımından elde edilen verilerle karşılaştırmalı olarak Çizelge 6.5.4'te verilmiştir. Asimetrik birimde kristallografik olarak bağımsız bulunan A ve B moleküllerinin X-ışını deneysel sonuçları çok yakın olduğundan bir molekül için teorik hesaplamalar yapılmıştır.



Şekil 6.5.5: $[C_{12}H_{10}N_2O_2S]$ (V) Kompleksinin geometri optimizasyonu sonucunda elde edilen geometriler (A=HF; B=B3LYP; C=AM1; D=PM3)

Belirlenen optimum geometrilerde molekülün toplam enerjisi HF için -1110.21 Hartree, B3LYP için -1121.32 Hartree, AM1 için 0.121 Hartree, PM3 için 0.105 Hartree'dir.

Bağ uzunlukları için hesaplan A molekülüne ait hata kareleri ortalamasının karekökü (RMSE) değerleri sırasıyla HF için 0.030 Å, DFT için 0.020 Å, AM1 için 0,029 Å ve PM3 için 0.025 Å olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre DFT ve PM3 yöntemleri bağ uzunluğunu hesaplamada HF ve AM1 yöntemlerinden daha iyi

sonuçlar vermiştir. Bağ açıları için hesaplanan A molekülüne ait RMSE değerleri ise sırasıyla, HF için 1.64°, DFT için 0.93°, AM1 için 2.69° ve PM3 için 2.29° olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre HF ve DFT yöntemleri AM1 ve PM3 yarı deneysel yöntemlerinden daha iyi sonuçlar vermiştir. Bağ uzunlukları için hesaplanan B molekülüne ait RMSE değerleri sırasıyla HF için 0.036 Å, DFT için 0.017 Å, AM1 için 0,026 Å ve PM3 için 0.022 Å olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre DFT ve PM3 yöntemleri bağ uzunluğunu hesaplamada HF ve AM1 yöntemlerinden daha iyi sonuçlar vermiştir. Bağ açıları için hesaplanan B molekülüne ait RMSE değerleri ise sırasıyla, HF için 2.72°, DFT için 0.94°, AM1 için 2.48° ve PM3 için 2.97° olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre DFT ve AM1 yöntemleri HF ve PM3 yarı deneysel yöntemlerinden daha iyi sonuçlar vermiştir.

Burulma açıları incelendiğinde ise deneysel ve kuramsal değerler arasındaki en büyük fark, T(C7–C6–N2–C5) burulma açısında gözlenmiştir. Burulma açıları için en iyi sonuçlar HF ve AM1 yöntemleri ile elde edilmiştir.

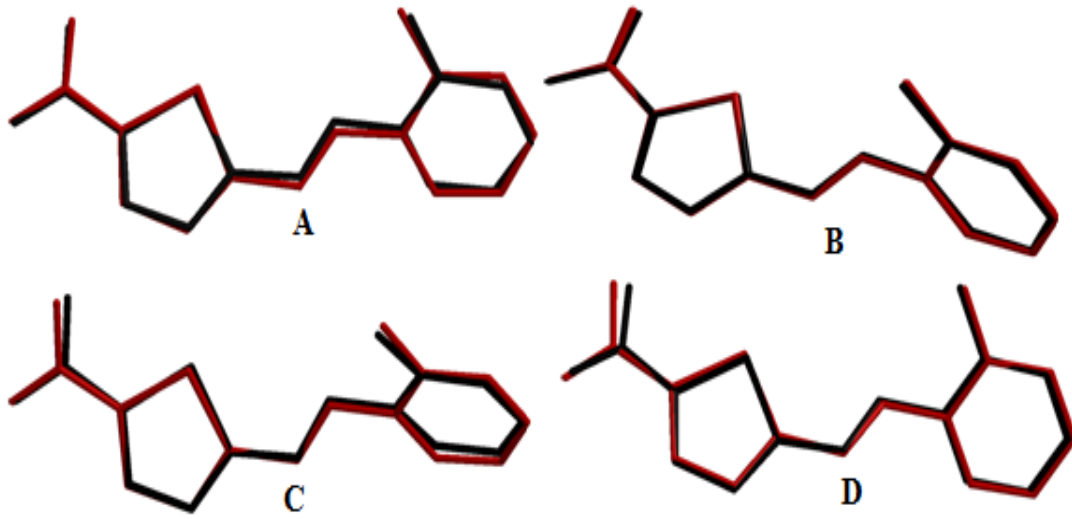
Çizelge 6.5.4: [C₁₂H₁₀N₂O₂S] (V) Kompleksine ait deneysel ve teorik olarak elde edilmiş bazı geometrik parametreler

Parametre	Deneysel		Hesaplanan			
	A	B	HF	DFT	AM 1	PM3
Bağ uzunlukları (Å)						
C1 – C2	1.344(6)	1.358(7)	1.336	1.374	1.402	1.385
C1 – N1	1.424(6)	1.429(6)	1.411	1.435	1.457	1.487
C1 – S1	1.710(5)	1.710(5)	1.782	1.736	1.677	1.738
C2 – C3	1.391(7)	1.396(4)	1.430	1.412	1.411	1.418
C3 – C4	1.371(7)	1.362(4)	1.346	1.385	1.397	1.382
C4 – C5	1.440(7)	1.453(4)	1.450	1.449	1.454	1.459
C4– S1	1.715(5)	1.708(3)	1.788	1.745	1.655	1.723
C5 – N2	1.263(6)	1.257(4)	1.258	1.282	1.292	1.292
C6 – C7	1.395(6)	1.398(6)	1.388	1.391	1.390	1.401
C6 – C11	1.399(7)	1.400(6)	1.395	1.415	1.419	1.406
C6 – N2	1.424(6)	1.415(4)	1.414	1.403	1.411	1.429
C7 – C8	1.373(6)	1.373(4)	1.380	1.391	1.390	1.387
C8 – C9	1.368(7)	1.387(4)	1.383	1.395	1.393	1.391
C9 – C10	1.349(7)	1.384(4)	1.384	1.396	1.392	1.389
C10 – C11	1.383(7)	1.376(6)	1.385	1.397	1.398	1.396
C11 – C12	1.494(7)	1.505(6)	1.513	1.507	1.481	1.485
N1–O2	1.217(5)	1.216(5)	1.245	1.235	1.204	1.212
N1–O1	1.224(6)	1.231(6)	1.249	1.232	1.201	1.215
Bağ Açılı (°)						
C2– C1– N1	125.5(5)	125.7(5)	124.877	125.821	123.229	122.245
C2– C1– S1	114.4(4)	114.8(4)	114.241	114.247	111.995	111.683
N1– C1– S1	120.1(4)	119.5(4)	120.880	119.930	124.774	126.070
C1– C2– C3	111.1(5)	109.3(5)	112.093	110.998	110.793	112.307
C4 – C3– C2	113.1(5)	114.5(5)	113.376	113.105	111.524	112.570
C3– C4– C5	127.9(5)	128.5(5)	127.461	126.833	122.844	121.539
C3– C4– S1	111.9(4)	112.0(4)	112.869	112.234	112.475	112.139
C5– C4– S1	120.1(4)	119.5(4)	119.668	120.931	124.680	126.321
N2– C5 – C4	121.7(5)	122.2(5)	120.658	121.439	121.277	120.414
C7– C6– C11	120.4(4)	120.1(4)	120.095	120.029	118.858	120.347
C7– C6–N2	120.5(5)	121.4(4)	122.993	122.412	122.643	121.080
C11– C6 –N2	119.0(4)	118.3(4)	116.898	117.494	118.423	118.482
C8–C7– C6	120.2(5)	120.6(5)	120.599	120.622	120.830	119.981
C9–C8– C7	118.8(5)	119.6(5)	119.580	119.683	120.089	120.024
C10– C9– C8	121.5(5)	119.5(4)	119.919	119.798	119.802	120.132
C9– C10– C11	121.9(5)	121.1(5)	121.208	121.694	121.269	120.940
C10– C11– C6	117.1(5)	119.0(4)	118.582	118.148	119.147	118.571

Çizelge 6.5.4 (devam)

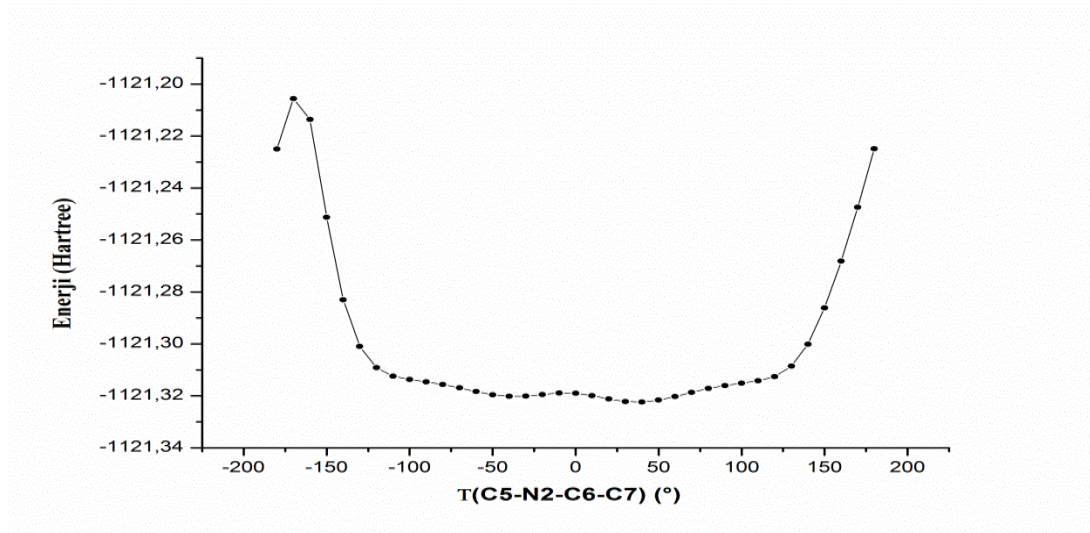
Parametre	Deneysel		Hesaplanan			
	A	B	HF	DFT	AM 1	PM3
Bağ Açılırları (°)						
C10– C11– C12	121.9(5)	119.8(5)	121.253	120.621	119.659	119.466
C6– C11– C12	120.9(5)	121.2(4)	120.161	120.621	121.191	121.959
O2– N1– O1	123.6(5)	124.7(5)	125.802	125.446	122.012	121.556
O2– N1– C1	118.1(5)	118.3(5)	116.820	117.109	118.879	119.856
O1– N1– C1	118.2(5)	117.0(5)	116.820	117.443	119.107	118.586
C5– N2– C6	119.5(4)	119.2(4)	124.982	121.032	121.563	123.191
C1– S1– C4	89.5(3)	89.5(2)	87.419	89.413	93.211	91.299
Burulma Açılırları (°)						
N1– C1– C2–C3	179.8(5)	179.5(4)	-179.949	-179.980	-179.999	179.988
C2– C3– C4–C5	179.3(5)	179.6(5)	179.905	179.687	179.983	-179.995
C3– C4–C5–N2	179.6(5)	177.4(5)	-179.173	-178.505	-177.626	-177.347
S1– C4–C5–N2	-1.8(6)	-2.2(7)	0.797	1.321	2.363	2.688
N2– C6–C7–C8	179.4(5)	177.5(4)	179.632	178.297	176.827	176.633
N2– C6–C11–C10	-179.6(4)	-177.2(4)	179.888	-178.982	-177.285	-177.045
N2– C6–C11–C12	3.2(7)	4.6(7)	0.441	2.357	3.072	3.534
C2– C1– N1–O2	-174.1(5)	-178.4(5)	179.862	179.847	179.809	179.471
S1– C1– N1–O2	5.6(7)	1.0(6)	-0.116	-0.170	-0.182	-0.528
C4– C5– N2–C6	-178.5(4)	-175.9(4)	-178.745	-176.761	-178.937	-179.383
C7– C6– N2–C5	46.4(7)	36.6(6)	26.746	36.709	32.757	42.654
C11– C6– N2–C5	-136.7(5)	-147.2(5)	-154.518	-146.180	-150.416	-140.761
C5– C4– S1–C1	-179.3(4)	-179.7(4)	-179.905	-179.708	-179.987	179.983

Deneysel ve kuramsal olarak elde edilen geometrik yapıları bir bütün olarak karşılaştırmada kullanılacak en iyi yöntem yapıları üst üste bindirmektir (Şekil 6.5.6). Deneysel ve kuramsal olarak elde edilen geometrik yapıların örtüşmelerinden ortaya çıkan RMSE değerleri HF için 0.219 Å, DFT için 0.093 Å, AM1 için 0.146 Å ve PM3 için 0.143 Å olarak elde edilmiştir. Bunun nedeni, kuramsal hesaplamaların gaz fazındaki yalıtılmış tek bir molekül, deneysel çalışmaların ise katı fazdaki kristalde diğer moleküllerle etkileşim içinde olan bir molekülü temel almasıdır. Bu sonuçlara göre yarı deneysel DFT yöntemi daha az hata payına sahiptir ve moleküler geometriyi diğer yöntemlerden daha iyi karakterize etmektedir.



Şekil 6.5.6: $[C_{12}H_{10}N_2O_2S]$ (V) Kompleksi için X-ışınları kırınımından elde edilen geometri (siyah) ile HF(A), DFT(B), AM1(C) ve PM3(D) yöntemleri kullanılarak belirlenen optimum (kırmızı) geometrilerin üst üste örtüşmesini gösteren çizim. Hidrojen atomları ihmal edilmiştir

$C_{12}H_{10}N_2O_2S$ (V) molekülünün geometri optimizasyonu ile elde edilen geometrilerin minimum enerjili şekillenim araştırmasını yapmak için DFT yöntemi kullanılarak PEY analizi yapıldı. Molekülün PEY analizi için, aromatik halkaları birbirine bağlayan $T(C5-N2-C6-C7)$ burulma açısı $-180^\circ/+180^\circ$ aralığında 10° adımlarla değiştirilerek her bir adımda tek nokta enerjisi hesaplandı Şekil 6.5.7’de verildi.



Şekil 6.5.7: $[C_{12}H_{10}N_2O_2S]$ (V) Molekülünün $T(C5-N2-C6-C7)$ burulma açısına bağlı enerji değişim grafiği

Hesaplanan potansiyel enerji yüzeyi için, $+30^\circ$ ve $\pm 40^\circ$ açılı değerlerinde üç minimum gözlenmiştir. Global enerji minimumu $+40^\circ$ ’de gözlenmiş olup, enerjisi -1121.32239

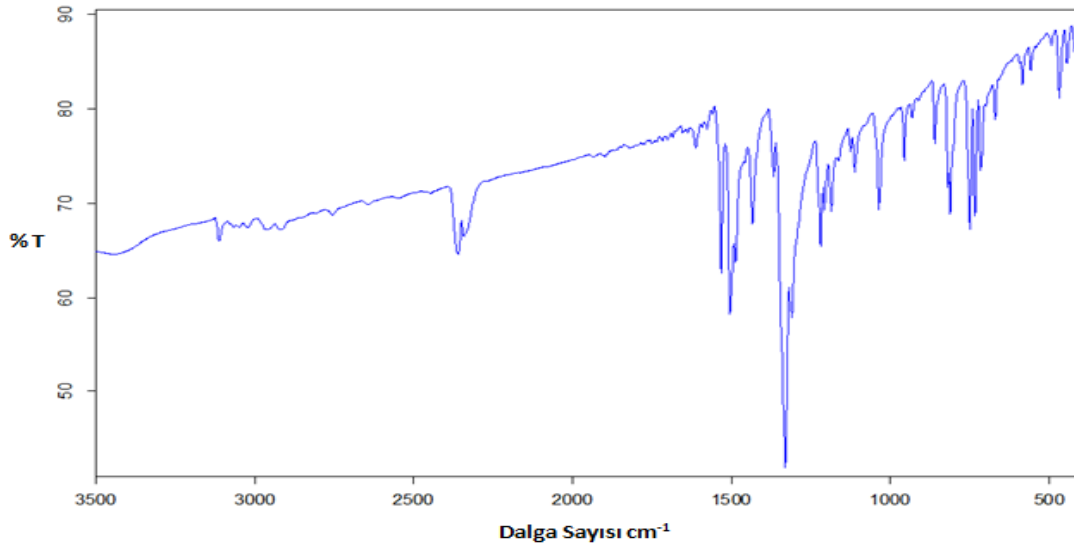
Hartree'dir. Hesaplanan potansiyel enerji yüzeyi incelendiğinde, potansiyel engeli ve molekülün en yüksek enerjili (en kararsız) şekillenimi -170°'de gözlenmiş olup, enerjisi -1121.20561 Hartree olarak gözlenmiştir.

T(C5–N2–C6–C7) burulma açısının X-ışınları kırınımından elde edilen deneysel değeri 46.4(7)°'dir. Optimize geometrilerde ise bu açı değerleri HF için 26.7°, DFT için 36.7°, AM1 için 32.7° ve PM3 için 42.6° olarak hesaplanmıştır. Seçilen burulma açısı için elde edilen optimize geometriler potansiyel enerji yüzeyi üzerinde global enerji minimumuna karşılık gelmektedir. X-Işınları ve kuramsal yöntemlerle elde edilen açı değerleri karşılaştırıldığında X-ışınlarının katı fazda, kuramsal yöntemlerin ise gaz fazında hesaplanması nedeniyle optimize açı değerlerinin deneysel değerlerden farklı olduğu görülmektedir. Gaz fazında moleküller arası etkileşimler ve kuvvetler olmadığından katı fazdaki geometriden farklı bir geometri elde edilmesine olanak sağlar (Jian ve diğ., 2005). Bu nedenle deneysel verilerden elde edilen moleküler şekillenim ile kuramsal hesaplamalar sonucunda elde edilen moleküler şekillenim arasında bir karşılaştırma yapılırsa deneysel geometrinin en düşük enerjili şekillenime sahip olmadığı fakat buna yakın olduğu gözlenmiştir.

6.5.3. C₁₂H₁₀N₂O₂S (V) Molekülünün IR çalışmaları

C₁₂H₁₀N₂O₂S (V) molekülüne ait IR spektrumu Şekil 6.5.8'de verilmiştir. IR spektrumu incelendiğinde tiyofen halkasına ait C–H simetrik ve asimetrik gerilme titreşimlerine ait bandlar sırasıyla 3116 ve 3023 cm⁻¹ olarak gözlenmiştir. Benzer şekilde benzen halkasına ait C–H simetrik ve asimetrik gerilme titreşimlerine ait bandlar sırasıyla 2966 ve 2909 cm⁻¹ olarak belirlenmiştir. Schiff bazının N=C gerilme titreşimine ait band 1611 cm⁻¹'de gözlenmiştir. Benzen halkasına ait C=C gerilme titreşimlerine ait band 1535 cm⁻¹ olarak gözlenmiştir. Bunlarla birlikte C–H gerilmesi gerilmesine ait band 2808 cm⁻¹'de belirlenmiştir. Deneysel verilerden gözlenen N=C gerilme titreşimi literatür değerleriyle uyum içinde olup C=C gerilme titreşimi ise literatür değerinden sapma göstermiştir (Sundaraganesan ve diğ., 2007).

Optimumlaştırılan moleküllerin titreşim frekanslarının tümü 6-31G(d) seti için HF metodunda 0.8929, B3LYP metodunda 0.9613 ve yarı deneysel AM1 metodunda 0.9532, PM3 metodunda 0.9761 uyum faktörleri ile ölçeklendirilmiştir (Merrick ve diğ., 2007).



Şekil 6.5.8: $[C_{12}H_{10}N_2O_2S]$ (V) Molekülüne ait IR spektrumu

Deneyssel ve teorik olarak elde edilen bazı titreşim bandları ve önerilen işaretlemeler Çizelge 6.5.5'te karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Teorik olarak elde edilen değerlerin deneyssel değerlerle ne kadar uyum içerisinde olduğunu anlamak ve kullanılan HF, DFT, AM1 ve PM3 yöntemlerini kendi aralarında karşılaştırmak amacıyla, teorik ve deneyssel değerler arasında korelasyon grafikleri oluşturulmuştur. Korelasyon grafiği hesaplamalarında çizgisel korelasyon değeri (R^2), 1 değerine ne kadar yaklaşırsa grafikte karşılaştırılan parametreler o ölçüde birbirleriyle uyum içersindedir. Şekil 6.5.9'da verilen korelasyon grafikleri incelendiğinde HF, DFT, AM1 ve PM3 yöntemleri için korelasyon değerleri sırasıyla 0.997, 0.995, 0.985, 0.979 oldukları görülmektedir. Bu sonuçlara göre HF yönteminin IR spektrumunu belirlemede B3LYP ve yarı deneyssel yöntemlere göre daha başarılı olduğu gözlenmiştir.

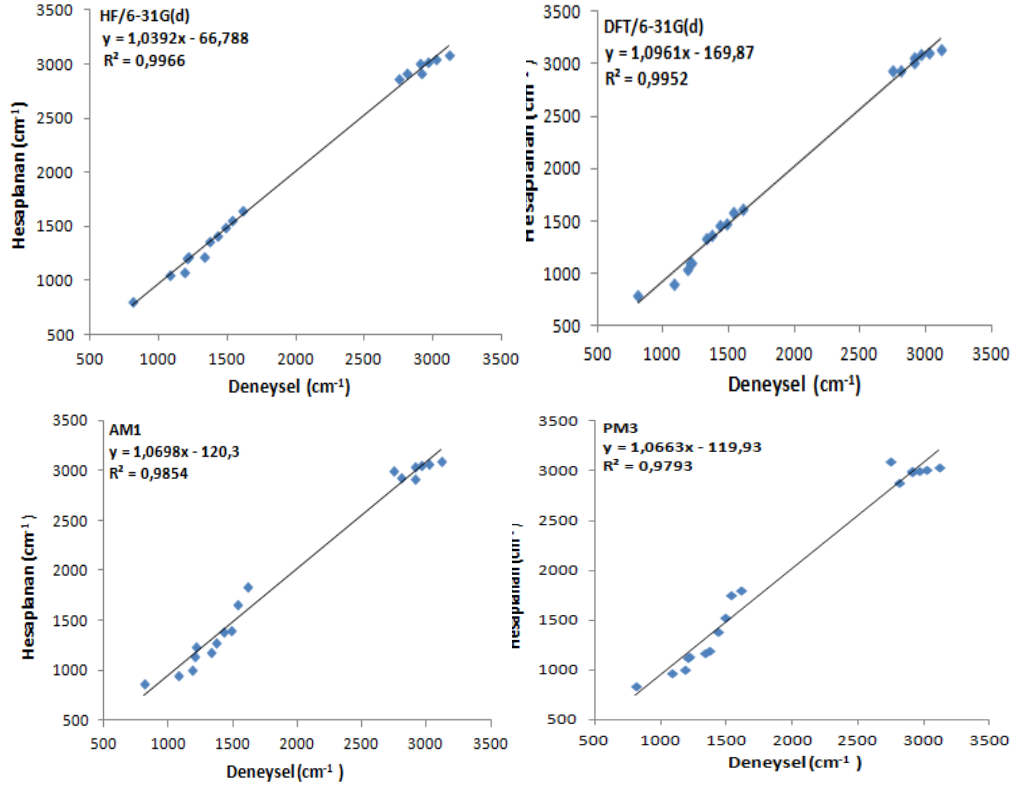
Çizelge 6.5.5: $[C_{12}H_{10}N_2O_2S]$ (V) Molekülüne ait deneyssel ve kuramsal olarak elde edilmiş bazı titreşim bandları (cm^{-1})

Titreşimler	Deneyssel	HF	DFT	AM1	PM3
$\nu_s C-H(r)$	3116	3080	3142	3089	3034
$\nu_{as} C-H(r)$	3023	3043	3103	3070	3008
$\nu_s C-H(R)$	2966	3024	3086	3047	3002
$\nu_{as} C-H(R)$	2909	3003	3058	3037	2988
$\nu_{as} C-H_3$	2916	2914	3014	2911	2998
$\nu C-H$	2808	2912	2933	2932	2881

Çizelge 6.5.5 (devam)

Titreşimler	Deneyssel	HF	DFT	AM1	PM3
$\nu_s\text{C-H}_3$	2751	2867	2932	2999	3092
$\nu\text{N=C}$	1611	1652	1618	1832	1796
$\nu\text{C=C (R)}$	1535	1559	1582	1663	1748
$\gamma(\text{C-H})(\text{R}) + \gamma\text{C-H}_3$	1486	1494	1475	1401	1523
$\omega\text{C-H}_3$	1434	1413	1466	1381	1389
$\gamma(\text{C-H}) + \gamma(\text{C-H})(\text{r})$	1368	1366	1360	1272	1195
$\gamma(\text{C-H}) + \gamma(\text{C-H})(\text{r})$	1332	1224	1333	1185	1171
$\nu(\text{C-N}) + \gamma(\text{C-H})(\text{r})$	1219	1216	1107	1231	1134
$\alpha\text{C-H (R)}$	1206	1209	1098	1145	1127
$\gamma\text{C-H}_3$	1187	1081	1034	1006	1002
$\delta\text{C-H(R)}$	1082	1056	906	954	973
$\omega(\text{C-H})(\text{R}) + \omega(\text{C-H})(\text{r})$	810	807	796	866	842

Çizelge 6.5.5'te verilen gerilmelere ait kısaltmalar: ν , gerilme; γ , sallanma; ω , dalgalanma; α , makaslama; δ , bükülme; s, simetrik; as, asimetrik; R, benzen halkası; r, tiyofen halkası.



Şekil 6.5.9: $[\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}]$ (V) Kompleksinin IR titreşim bandları için deneyssel ve hesaplanan değerler arasındaki korelasyon grafikleri

6.5.4. C₁₂H₁₀N₂O₂S (V) Molekülünün NMR çalışmaları

Bu bölümde, kristali sentezlenen [C₁₂H₁₀N₂O₂S] (V)'nin deneysel ¹³C-NMR ve ¹H-NMR çalışması yapılmıştır. Ayrıca HF/6-31G(d) ve DFT/6-31G(d) yöntemleri kullanılarak komplekslerin teorik hesaplama ile kimyasal kayma değerleri belirlenmiş ve deneysel olarak elde edilen verilerle karşılaştırılması yapılmıştır. Komplekslerin deneysel NMR spektrumları incelendiğinde gözlenen kimyasal kayma değerlerinin, öngörülen formüllerle uygun olduğu görülmüştür.

C₁₂H₁₀N₂O₂S (V) molekülünün ¹³C-NMR spektrumunda, tiyofen halkasındaki C3 ve C4 atomlarına ait pikler 128.53 ppm'de gözlenmişlerdir. ¹³C-NMR spektrumunda 149.18 ppm'deki pikin azometin azotuna (-CH=N-) bağlı karbonuna ait olduğu tahmin edilmiştir. ¹³C-NMR spektrumunda benzen halkasına bağlı metil grubunun C12 atomuna ait pik beklenildiği gibi yüksek alan şiddetinde 17.79 ppm'de gözlenmiştir. ¹³C-NMR spektrumunda 148.58, 117.05, 126.79, 127.41, 130.77 ve 133.47 ppm'deki sinyaller sırasıyla C6, C7, C8, C9, C10 ve C11 benzen halkasındaki karbon atomlarına aittir.

C₁₂H₁₀N₂O₂S (V) molekülünün ¹H-NMR spektrumunda ise, 8.48 ppm'de bir protoluk singletin CH=N imin grubundaki -CH protununa ait olduğu gözlenmiştir. ¹H-NMR spektrumunda 7.93 ppm ve 7.38 ppm'deki birer protoluk dubletler sırasıyla tiyofen halkasında bulunan H2 ve H3 protonlarına ait olduğu kaydedildi. ¹H-NMR spektrumunda, benzen halkasına bağlı metil atomları üç protonluk singlet piki beklenildiği gibi yüksek alan şiddetinde, 2.41 ppm'de gözlemlendi. ¹H-NMR spektrumunda, benzen halkasına bağlı H7, H8 ve H9 protonları ait pikler 7.29-7.22 ppm aralığında multipler olarak kaydedildi.

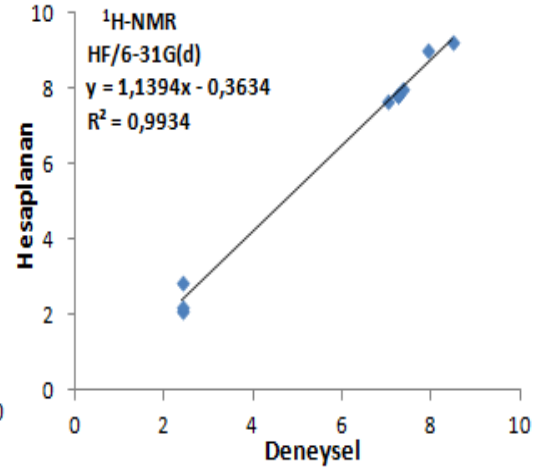
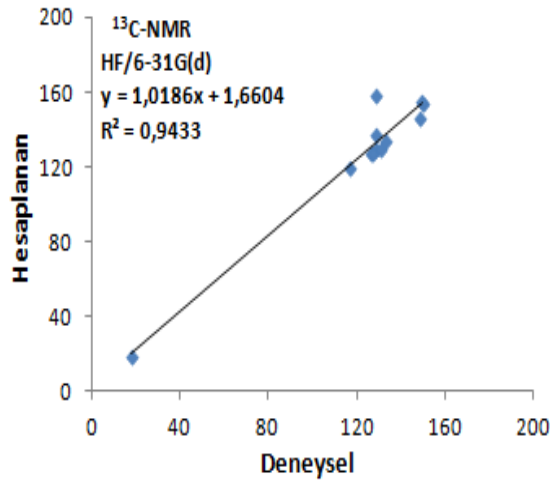
C₁₂H₁₀N₂O₂S (V) molekülü için deneysel ve teorik olarak elde edilen ¹³C-NMR ve ¹H-NMR kimyasal kayma değerleri Çizelge 6.5.6'da karşılaştırmalı verilmiştir.

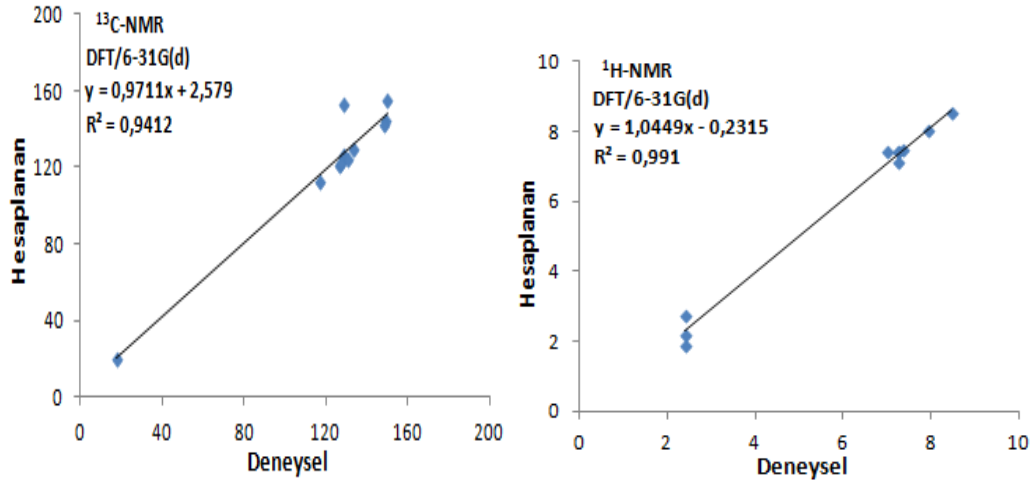
Teorik olarak elde edilen değerlerin deneysel değerlerle ne kadar uyum içerisinde olduğunu saptamak ve kullanılan HF ve DFT teorik yöntemleri kendi aralarında karşılaştırmak amacıyla, teorik ve deneysel değerler arasında korelasyon grafikleri oluşturulmuştur (Şekil 6.5.10). Elde edilen korelasyon grafiklerini incelediğimizde ¹³C- ve ¹H-NMR kimyasal kaymalarına ait korelasyon değerlerinin HF yöntemi için sırasıyla 0.9433 ve 0.9934, B3LYP yöntemi için ise sırasıyla 0.9412

ve 0.991 olduğu görülmektedir. Bu sonuçlara göre ^{13}C -NMR ve ^1H -NMR için HF yönteminin daha başarılı olduğu anlaşılmaktadır.

Çizelge 6.5.6: $[\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}]$ (V) Molekülüne ait deneysel ve hesaplanan olarak elde edilmiş ^{13}C -NMR ve ^1H -NMR kimyasal kayma değerleri

Atom	Deneysel (ppm) (CDCl_3)	Hesaplanan kimyasal kaymalar (ppm)	
		HF	DFT
C1	150.12	153.75	154.67
C2	128.96	136.93	125.67
C3	128.53	129.22	126.07
C4	128.53	158.71	152.51
C5	149.18	154.86	143.88
C6	148.58	145.77	142.53
C7	117.05	118.95	112.07
C8	126.79	126.59	121.18
C9	127.41	127.59	122.33
C10	130.77	129.84	124.53
C11	133.47	133.99	129.78
C12	17.79	18.60	19.96
H2	7.93	9.02	8.01
H3	7.38	7.98	7.46
H5	8.48	9.21	8.52
H7	7.25	7.81	7.12
H8	7.25	7.81	7.41
H9	7.25	7.81	7.41
H10	7.01	7.67	7.41
H12A	2.41	2.85	2.75
H12B	2.41	2.11	1.90
H12C	2.41	2.21	2.16

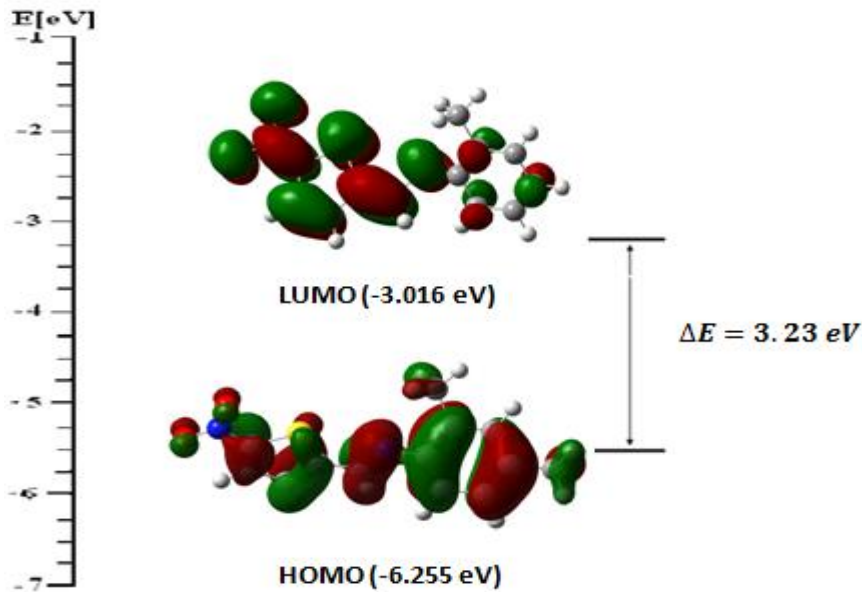




Şekil 6.5.10: [C₁₂H₁₀N₂O₂S] (V) Molekülünün ¹³C-NMR ve ¹H-NMR kimyasal kayma değerleri için deneysel ve hesaplanan değerler arasındaki korelasyon grafikleri

6.5.5. C₁₂H₁₀N₂O₂S (V) Molekülünün UV-VIS spektrumu ve sınır orbitalleri

C₁₂H₁₀N₂O₂S (V) molekülünün UV-VIS spektrumu etanol çözücü kullanılarak elde edilmiştir. C₁₂H₁₀N₂O₂S (V) molekülünün deneysel olarak elde edilen UV-VIS spektrumunda 263 nm [7.551 eV] ve 377 nm [5.268 eV] de iki pik gözlenmiştir. Bu enerji değerleri sırasıyla $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine denk gelmektedir. Bu geçişlere karşılık gelen molar soğuruculuk sırasıyla (263 nm) $\log \epsilon = 4.015$ ve (377 nm) $\log \epsilon = 4.114$ olarak hesaplanmıştır. Ayrıca maksimum dalga boyuna karşılık gelen molar soğuruculuk (385 nm) $\log \epsilon = 4.116$ olarak elde edilmiştir.



Şekil 6.5.11: [C₁₂H₁₀N₂O₂S] (V) Molekülünün HOMO ve LUMO görünümü

$C_{12}H_{10}N_2O_2S$ (V) molekülüne ait en yüksek işgal edilmiş moleküler orbital (HOMO) ve en düşük işgal edilmemiş moleküler orbital (LUMO) öncü orbitaller ve enerjileri arasındaki fark Şekil 6.5.11’de verilmiştir. Kristalde elektronlar tarafından işgal edilmiş 64 moleküler orbital vardır. Taban durumda, DFT yöntemi, B3LYP karma fonksiyoneli ve 6-31G(d) baz seti kullanılarak hesaplanan LUMO-HOMO aralıkları sırasıyla, 0.111 a.u. (3.016 eV) ve 0.230 a.u. (6.25 eV) olup iki durum arasındaki enerji farkı ise $\Delta E = 0.119$ a.u. ($\Delta E = 3.23$ eV) olarak hesaplanmıştır. DFT yöntemi kullanılarak hesaplanan UV-VIS spektrumuna göre maksimum geçiş dalga boyu 328 nm ve bu geçişe ait molar soğuruculuk $\log \epsilon = 4.049$ olarak elde edilmiştir. HOMO p tipi atomik orbitalleri tiyofen ve benzen halkası üzerinde şekillenirken LUMO ise p tipi atomik orbitallerin daha çok nitrotiyofen, s tipi atomik orbitaller ise benzen halkası üzerinde şekillendiği gözlenmiştir.

6.5.6. $C_{12}H_{10}N_2O_2S$ (V) Molekülünün yük dağılım çalışmaları

$C_{12}H_{10}N_2O_2S$ (V) molekülüne ait Mulliken yük dağılımları HF, DFT, AM1 ve PM3 yöntemleri kullanılarak hesaplandı Çizelge 6.5.7’de verildi. Yük dağılımları incelendiğinde negatif yüklerin elektronegatif O1 ve O2 atomları üzerinde toplandığı görülmektedir. Negatif yüklerin O1, O2 ve C12 atomları üzerinde bulunmasının nedeni, molekül içi ve moleküller arası $C - H \cdots O$ ve $C - H \cdots N$ hidrojen bağlarının etkisi olarak düşünülebilir. Pozitif yük dağılımı ise en fazla N1 çevresinde yoğunlaştığı gözlenmiştir.

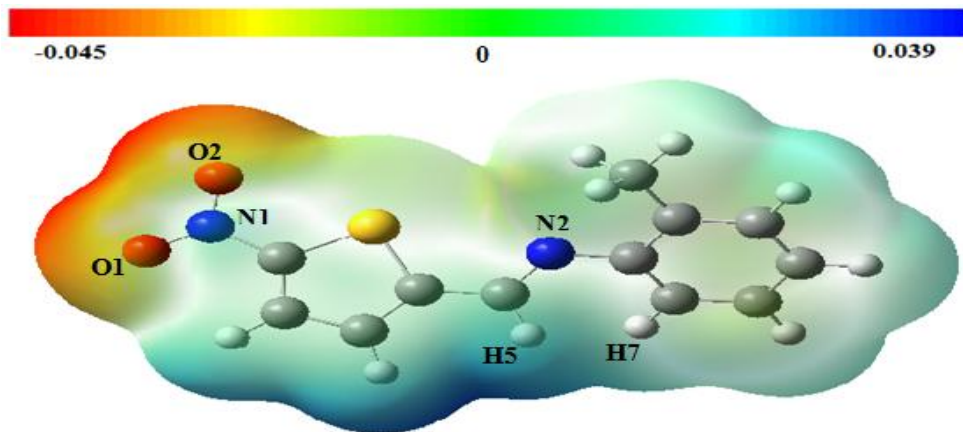
Çizelge 6.5.7: [$C_{12}H_{10}N_2O_2S$] (V) Molekülüne ait Mulliken yük dağılımı (a.u.)

Atom	HF	DFT	AM1	PM3
C1	-0.107	0.034	-0.504	-0.640
C2	-0.153	-0.096	-0.077	0.005
C3	-0.203	-0.137	-0.157	-0.153
C4	-0.525	-0.147	-0.377	-0.209
C5	-0.705	-0.474	-0.147	-0.008
C6	0.243	0.219	-0.027	-0.069
C7	-0.209	-0.152	-0.142	-0.113
C8	-0.246	-0.145	-0.130	-0.100

Çizelge 6.5.7 (devam)

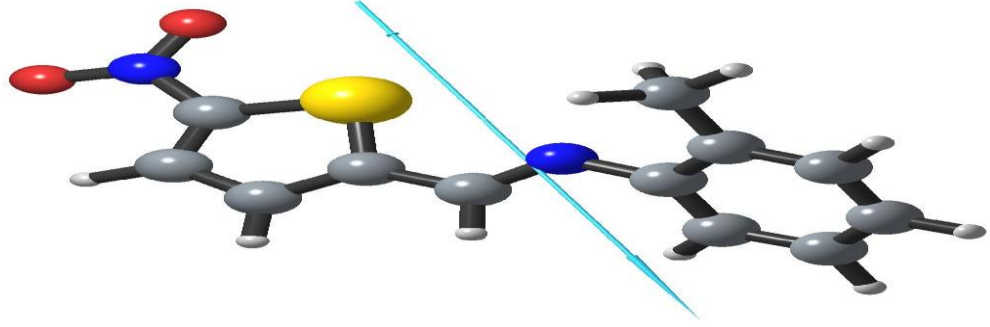
Atom	HF	DFT	AM1	PM3
C9	-0.226	-0.112	-0.117	-0.090
C10	-0.233	-0.196	-0.133	-0.103
C11	-0.061	0.155	-0.027	-0.036
C12	-0.565	-0.520	-0.177	-0.068
N1	0.202	0.389	0.613	1.357
N2	0.223	0.084	0.003	-0.038
O1	-0.391	-0.401	-0.346	-0.605
O2	-0.373	-0.383	-0.367	-0.595
S1	0.825	0.364	0.824	0.486

$C_{12}H_{10}N_2O_2S$ (V) molekülüne ait MEP haritası DFT yönteminden elde edilen optimize geometri kullanılarak hesaplandı ve Şekil 6.5.12’de verildi. MEP (Moleküler Elektrostatik Potansiyel) eş yüzey şekline bakıldığında negatif potansiyel bölgelerinin X-ışını kırınım verilerini doğrulayacak şekilde moleküller arası etkileşmelerde alıcı olarak hareket eden O atomları üzerinde yerleştiği görülmektedir. MEP haritası üzerinde gözlenen en negatif bölge (kırmızı) nitro grubuna bağlı O2 atomu üzerinde yerleşmiştir ve MEP değeri -0.045 a.u. olarak belirlendi. Molekülde en pozitif bölge ise N2 atomu çevresinde yerleşmiştir ve MEP değeri 0.039 a.u. olarak belirlenmiştir.



Şekil 6.5.12: $[C_{12}H_{10}N_2O_2S]$ (V) Molekülünün moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) görünümü (a.u.)

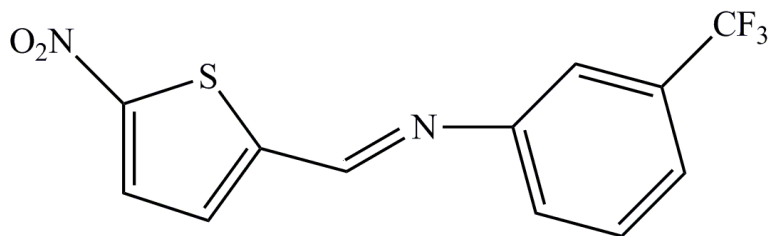
$C_{12}H_{10}N_2O_2S$ (V) molekülünün HF, DFT, AM1 ve PM3 yöntemleri kullanılarak hesaplanan toplam dipol moment büyüklüğünün değerleri HF için 7.1294 debye, B3LYP için 5.8452 debye, AM1 için 6.0852 debye, PM3 için ise 6.7951 debye olarak elde edilmiştir ve Şekil 6.5.13'te dipol moment vektörü verilmiştir. Dipol moment vektörü incelendiğinde yönünün elektronegatifliğin yüksek olduğu O2 atomundan elektropozitif H7 atomuna doğru olduğu görülmüştür.



Şekil 6.5.13: $[C_{12}H_{10}N_2O_2S]$ (V) Molekülünün dipol moment vektörü

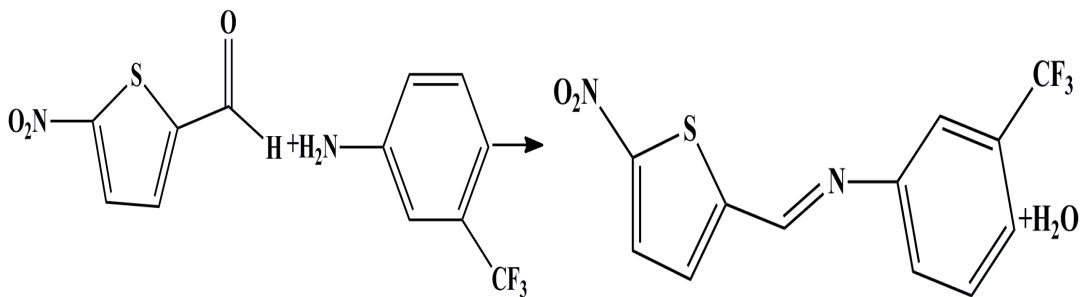
6.6. (E)-N-((5-nitrothiophen-2-yl)methylene)-3-(trifluoromethyl)aniline (VI) Molekülü

6.6.1. $C_{12}H_7N_2O_2F_3S$ (VI) Tek kristalinin sentezi



Şekil 6.6.1: $[C_{12}H_7N_2O_2F_3S]$ (VI) Molekülünün kimyasal diyagramı

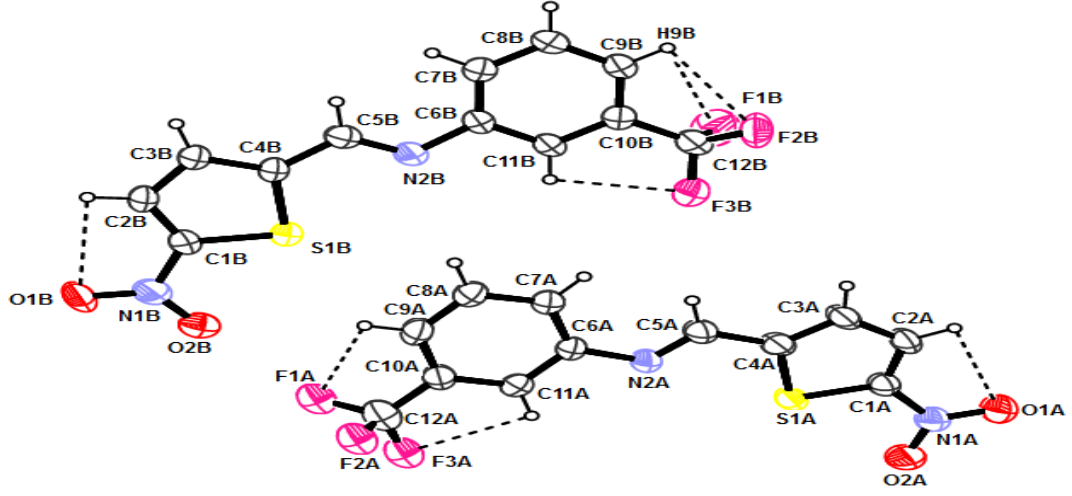
(E)-N-((5-nitrothiophen-2-yl)methylene)-3-(trifluoromethyl)aniline bileşiği, 20 ml etanolde 5-nitro-2-tiyofen-karboksialdehit 0.050g (0.032 mmol) ve 20 ml etanolde 3-(triflorometil)anilin 0.051g (0.032 mmol) içeren çözeltinin karıştırılıp kaynatılması ile hazırlandı. Tepkime karışımı bir saat kaynatıldı. X-Işınları analizine uygun (E)-N-((5-nitrothiophen-2-yl)methylene)-3-(trifluoromethyl)aniline tek kristali etilalkolün yavaş buharlaştırılması ile elde edildi (Şekil 6.6.2). Verim = %66, erime noktası = 350-351 °K.



5-nitro-2-tiyofen-karboksialdehit + 3-(triflorometil)anilin

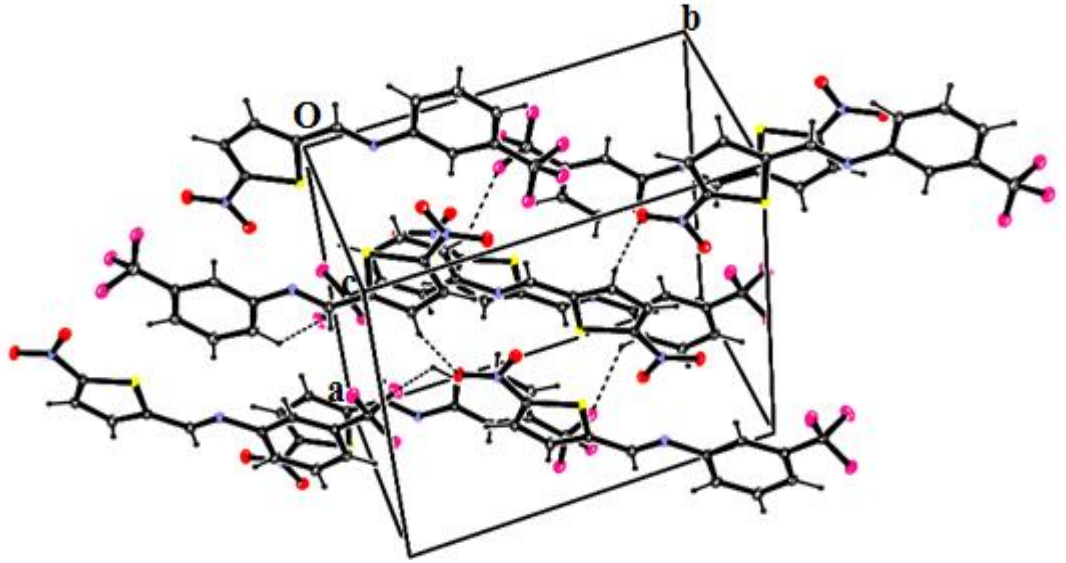
Şekil 6.6.2: $[C_{12}H_7N_2O_2F_3S]$ (VI) Tek kristalinin sentezi

6.6.2. $C_{12}H_7N_2O_2F_3S$ (VI) Molekölünün X-ışınları kırınımı yapı analizi



Şekil 6.6.3: $[C_{12}H_7N_2O_2F_3S]$ (VI) Molekölünün %30 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş ORTEP3 diyagramı. Kesikli çizgiler molekül içi $C-H \cdots O$ ve $C-H \cdots F$ etkileşmelerini ifade etmektedir

$C_{12}H_7N_2O_2F_3S$ (VI) tek kristalinin moleküler yapısını gösteren çizimi Şekil 6.6.3'te, moleküller arası bağlanma şekillerini gösteren paketlenme çizimi Şekil 6.6.4'te, hidrojen bağlarına ait geometrik parametreler Çizelge 6.6.1'de, kristal parametreleri, veri toplama ve arıtım sürecindeki ayrıntılar Çizelge 6.6.2'de, atomlara ait konum ve izotropik titreşim parametreleri Çizelge 6.6.3'te, verilmiştir.



Şekil 6.6.4: $[C_{12}H_7N_2O_2F_3S]$ (VI) Kristalinin birim hücre istiflenmesi. Kesikli çizgiler moleküller arası hidrojen bağlarını göstermektedir

$C_{12}H_7N_2O_2F_3S$ (VI) molekülü, ortorombik P-1 uzay grubunda kristallenmiştir ve asimetrik biriminde A ve B olarak adlandırılan, bağımsız iki moleküle sahiptir. Moleküller [011] doğrultusunda zigzag zincir şeklinde sıralanırken, istiflenme [100] doğrultusunda gözlemlendi. A ve B molekülleri $C5=N2$ çift bağına göre E izomer olarak kristallenmiştir. A ve B molekülleri neredeyse düzlemsel olup tiyofen ve benzen halkaları arasındaki dihedral açılar sırasıyla, $6.63(0.32)^\circ$ ve $3.48(0.33)^\circ$ olduğu gözlemlenmiştir. Bunların yanı sıra moleküllerin bulunduğu düzlemler arasındaki dihedral açının $4.73(0.33)^\circ$ olduğu gözlemlendi. A ve B moleküllerine ait tiyofen halkalarındaki S1A–C1A, S1A–C4A, S1B–C1B ve S1B–C4B bağ uzunlukları sırasıyla 1.698(5) Å, 1.708(6) Å, 1.714(5) Å ve 1.724(5) Å'dır. Bu değerler literatürdeki değerler ile uyum içerisindedir (Xu ve diğ., 2010). A ve B moleküllerine ait nitro grubundaki N1A–O1A, N1A–O2A, N1B–O1B ve N1B–O2B bağ uzunlukları sırasıyla 1.225(6) Å, 1.216(6) Å, 1.226(6) Å ve 1.227(7) Å. Bu değerler literatürdeki değerlerinden daha küçük olup biraz sapma göstermiştir (Xu ve diğ., 2010). Schiff bazına ait C5A=N2A ve C5B=N2B çift bağ uzunlukları 1.245(7) Å, 1.249(7) Å olup standart değeri 1.28 Å değerinden biraz sapma göstermiştir (Demirtaş ve diğ., 2009; Deveci ve diğ., 2008).

Yapıda $C-H \cdots O$ ve $C-H \cdots F$ tipi molekül içi hidrojen bağları ve molekülleri birbirine bağlayan moleküller arası $C-H \cdots O$ ve $C-H \cdots F$ tipi hidrojen bağları bulunmaktadır. Bu hidrojen bağlarının yanı sıra moleküller arası zayıf $C-H \cdots \pi$ etkileşimleri de üç boyutta paketlenmeye yardımcı olmuştur (Çizelge 6.6.1). Molekül içi hidrojen bağları S(5) halka motifini oluşturmaktadır (Şekil 6.6.3).

Çizelge 6.6.1: $[C_{12}H_7N_2O_2F_3S]$ (VI) Molekülüne ait hidrojen bağı geometrisi (Å,°)

D—H $\cdots$ A	D—H/O	H $\cdots$ A/O $\cdots$ Cg	D $\cdots$ A/D $\cdots$ Cg	D- H/O $\cdots$ A(Cg)
C2A—H2A $\cdots$ O1A	0.93	2.65	2.810(8)	89.8
C2B—H2B $\cdots$ O1B	0.93	2.68	2.829(7)	89.5
C9A—H9A $\cdots$ F1A	0.93	2.58	2.804(8)	94.0
C9B—H9B $\cdots$ F1B	0.93	2.93	2.997(8)	85.1
C9B—H9B $\cdots$ F2B	0.93	2.63	2.839(7)	93.3
C11A—H11A $\cdots$ F3A	0.93	2.46	2.763(7)	98.8

Çizelge 6.6.1 (devam)

C11B—H11B...F3B	0.93	2.44	2.751(7)	99.6
C3A—H3A...O1B ⁽ⁱ⁾	0.93	2.50	3.387(8)	159.5
C3B—H3B...O1A ⁽ⁱⁱ⁾	0.93	2.48	3.368(8)	160.9
C7A—H7A...F1B ⁽ⁱⁱⁱ⁾	0.93	2.72	3.262(9)	118.4
C11B—H11B...F1B ⁽ⁱⁱⁱ⁾	0.93	2.93	3.451(8)	116.9
C7B—H7B...F2A ^(iv)	0.93	2.77	3.286(9)	115.9
N1A—O2A...Cg1 ^(v)	0.39	3.479(6)	3.867(6)	99.4(4)
N1B—O2B...Cg2 ^(vi)	0.38	3.571(6)	3.956(6)	99.2(4)

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

Çizelge 6.6.2: [C₁₂H₇N₂O₂F₃S] (VI) Molekülüne ait kristal verileri, data toplama ve arıtım değerleri

Kimyasal Formül	C ₁₂ H ₇ N ₂ O ₂ F ₃ S
Formül Ağırlığı (a.k.b.)	300.26
Sıcaklık (K)	296
Dalga Boyu (Å)	0.71073
Kristal Sistemi	Triklinik
Uzay Grubu	P-1
a (Å), b (Å), c (Å)	7.5700(11), 12.8280(16), 13.0170(16)
$\alpha(^{\circ})$, $\beta(^{\circ})$, $\gamma(^{\circ})$	89.295(10), 88.691(11), 82.246(11)
V (Å ³)	1252.1(3)
Z	4
Yoğunluk (mg.m ⁻³)	1.593
F(000)	608
Soğurma katsayısı (mm ⁻¹)	0.298
h, k, l aralığı	-9→9, -15→15, -16→16
$\theta_{\min}$, $\theta_{\max}$ (°)	1.56, 26.00
Ölçülen Yansıma	15345
Bağımsız Yansıma	4928
R _{int}	0.0758
Gözlenen Yansıma [$I \geq 2\sigma(I)$]	2541
R [$I > 2\sigma(I)$]	0.0701
wR [$I > 2\sigma(I)$]	0.2564
S	1.0540
T _{min} , T _{max}	0.864, 0.962
($\Delta\rho_{\max}$), ($\Delta\rho_{\min}$) (e/ Å ³)	0.48, -0.60

Çizelge 6.6.3: [C₁₂H₇N₂O₂F₃S] (VI) Molekülüne ait bazı atomların kesirsel koordinatlar ve eşdeğer izotropik yer değiştirme parametreleri (Å²)

Atom	x	y	z	U _{eş} /U _{iso} [*]
C1A	0.9149(8)	-0.1597(4)	0.9913(4)	0.0686(15)
C2A	0.9668(9)	-0.1904(4)	0.8961(5)	0.0809(19)
H2A	1.0384	-0.2532	0.8802	0.097 [*]
C3A	0.8982(10)	-0.1147(5)	0.8241(5)	0.086(2)
H3A	0.9196	-0.1211	0.7537	0.103 [*]
C4A	0.7963(8)	-0.0303(4)	0.8684(4)	0.0711(16)
C5A	0.7032(9)	0.0638(5)	0.8178(5)	0.0805(18)
C6A	0.5308(8)	0.2270(4)	0.8199(4)	0.0658(15)
C7A	0.5128(9)	0.2418(5)	0.7144(5)	0.085(2)
H7A	0.5640	0.1899	0.6695	0.101 [*]
C8A	0.4186(10)	0.3338(6)	0.6757(5)	0.097(2)
C9A	0.3404(10)	0.4096(5)	0.7411(5)	0.089(2)
H9A	0.2770	0.4708	0.7147	0.107 [*]
C10A	0.3545(8)	0.3963(5)	0.8456(5)	0.0732(16)
C11A	0.4511(8)	0.3044(4)	0.8850(4)	0.0681(15)
H11A	0.4616	0.2954	0.9557	0.082 [*]
C12A	0.2680(13)	0.4768(7)	0.9136(7)	0.1211(9)
N1A	0.9685(8)	-0.2149(4)	1.0852(4)	0.0819(15)
N2A	0.6196(7)	0.1366(4)	0.8689(3)	0.0711(13)
O1A	1.0649(8)	-0.2994(4)	1.0791(4)	0.1141(19)
O2A	0.9154(7)	-0.1752(4)	0.6665(4)	0.1023(16)
F1A	0.1064(7)	0.5188(3)	0.8851(3)	0.1211(9)
F2A	0.3557(7)	0.5622(4)	0.9181(3)	0.1211(9)
F3A	0.2541(7)	0.4499(3)	1.0116(4)	0.1211(9)
S1A	0.7818(2)	-0.04230(11)	0.99912(11)	0.0735(5)
C1B	0.0900(9)	0.6594(4)	0.4913(4)	0.0731(16)
C2B	0.0428(10)	0.6900(5)	0.3947(5)	0.085(2)
H2B	-0.0267	0.7532	0.3783	0.102 [*]
C3B	0.1115(10)	0.6152(5)	0.3239(5)	0.088(2)
H3B	0.0922	0.6224	0.2537	0.105 [*]
C4B	0.2108(8)	0.5293(4)	0.3672(4)	0.0702(16)
C5B	0.2996(9)	0.4357(5)	0.3175(4)	0.0785(18)
C6B	0.4692(8)	0.2701(4)	0.3205(4)	0.0703(16)
C7B	0.4809(9)	0.2528(5)	0.2158(5)	0.085(2)
H7B	0.4258	0.3036	0.1711	0.102 [*]
C8B	0.5731(10)	0.1611(6)	0.1766(5)	0.093(2)

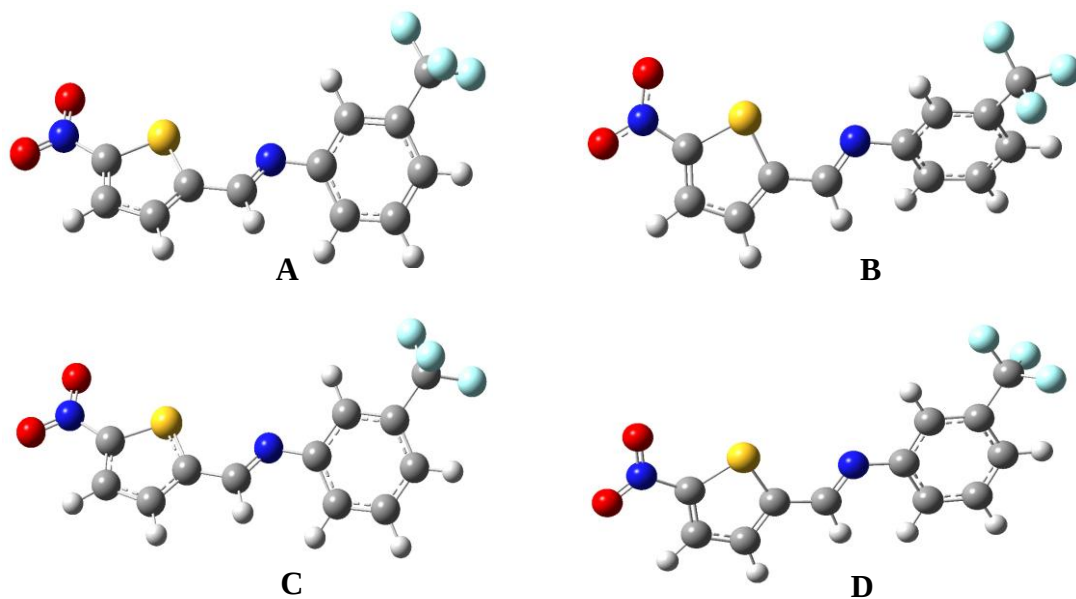
Çizelge 6.6.3 (devam)

Atom	x	y	z	U_{es}/U_{iso}^*
C9B	0.6549(9)	0.0850(5)	0.2425(5)	0.0823(19)
H9B	0.7172	0.0232	0.2164	0.099*
C10B	0.6437(8)	0.1012(5)	0.3461(4)	0.0708(16)
C11B	0.5526(8)	0.1936(4)	0.3853(4)	0.0701(16)
H11B	0.5476	0.2042	0.4559	0.084*
C12B	0.7344(10)	0.0185(6)	0.4159(5)	0.087(2)
N1B	0.0352(8)	0.7146(4)	0.5856(4)	0.0846(15)
N2B	0.3813(7)	0.3622(4)	0.3685(3)	0.0722(13)
O1B	-0.0592(8)	0.7998(3)	0.5784(4)	0.1142(19)
O2B	0.0868(7)	0.6721(4)	0.6665(4)	0.1023(16)
F1B	0.6518(8)	-0.0660(4)	0.4198(4)	0.1380(18)
F2B	0.9001(6)	-0.0181(3)	0.3847(3)	0.1170(15)
F3B	0.7481(7)	0.0497(3)	0.5109(3)	0.1255(17)
S1B	0.2224(2)	0.54023(12)	0.49867(11)	0.0750(5)

$$U_{es} = \left(\frac{1}{3} \right) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i a_j a_i^* a_j^*, \text{ a: anizotropik titreşim matris elemanları}$$

$C_{12}H_7N_2O_2F_3S$ (VI) molekülüne ait kuramsal çalışmalar için başlangıç geometrisi olarak X-ışınları verilerinden elde edilen koordinatlar kullanıldı. Kristalin minimum enerjili konformasyonuna ulaşmak için hem kuramsal HF ve DFT/B3LYP yöntemleri 6-31G(d) baz seti kullanılarak hem de yarı deneysel AM1 ve PM3 yöntemleri ile geometri optimizasyonu yapılmıştır.

Geometri optimizasyonu sonucunda elde edilen minimum enerjili geometriler Şekil 6.6.5'te, bu geometrilere ait bazı bağ uzunlukları, bağ açıları ve burulma açıları ise X-ışınları kırınımından elde edilen verilerle karşılaştırmalı olarak Çizelge 6.6.4'te verilmiştir. Asimetrik birimde kristallografik olarak bağımsız bulunan A ve B moleküllerinin X-ışını deneysel sonuçları çok yakın olduğundan bir molekül için teorik hesaplamalar yapılmıştır.



Şekil 6.6.5: $[C_{12}H_7N_2O_2F_3S]$ (VI) Kompleksinin geometri optimizasyonu sonucunda elde edilen geometriler (**A**=HF; **B**=B3LYP; **C**=AM1; **D**=PM3)

Belirlenen optimum geometrilerde molekülün toplam enerjisi HF için -1412.81 Hartree, B3LYP için -1419.04 Hartree, AM1 için -0.115 Hartree, PM3 için -0.132 Hartree'dir.

Çizelge 6.6.4: $[C_{12}H_7N_2O_2F_3S]$ (VI) Kompleksine ait deneysel ve teorik olarak elde edilmiş bazı geometrik parametreler

Parametre	Deneysel		Hesaplanan			
	A	B	HF	DFT	AM 1	PM3
Bağ uzunlukları (Å)						
C1 – C2	1.339(8)	1.353(8)	1.346	1.373	1.402	1.385
C1 – N1	1.443(7)	1.450(7)	1.433	1.437	1.459	1.488
C1 – S1	1.698(5)	1.714(5)	1.723	1.734	1.675	1.736
C2 – C3	1.399(8)	1.381(8)	1.424	1.412	1.411	1.418
C3 – C4	1.368(7)	1.371(7)	1.356	1.385	1.398	1.383
C4 – C5	1.470(8)	1.446(7)	1.465	1.448	1.453	1.456
C4 – S1	1.708(6)	1.724(5)	1.727	1.744	1.655	1.722
C5 – N2	1.245(7)	1.249(7)	1.253	1.282	1.292	1.295
C6 – C7	1.392(8)	1.382(8)	1.388	1.406	1.412	1.400
C6 – C11	1.379(7)	1.382(7)	1.391	1.403	1.414	1.401
C6 – N2	1.413(6)	1.420(6)	1.406	1.403	1.410	1.430
C7 – C8	1.389(8)	1.381(8)	1.386	1.392	1.391	1.388

Çizelge 6.6.4 (devam)

Parametre	Deneysel		Hesaplanan			
	A	B	HF	DFT	AM 1	PM3
Bağ uzunlukları (Å)						
C8 – C9	1.364(9)	1.383(9)	1.380	1.394	1.393	1.390
C9 – C10	1.373(8)	1.366(8)	1.389	1.398	1.396	1.394
C10 – C11	1.398(7)	1.385(7)	1.380	1.392	1.392	1.391
C10 – C12	1.447(9)	1.494(9)	1.504	1.506	1.525	1.528
C12 – F1	1.328(10)	1.322(8)	1.324	1.351	1.373	1.353
C12 – F2	1.358(11)	1.334(8)	1.325	1.353	1.374	1.353
C12 – F3	1.322(10)	1.316(7)	1.321	1.350	1.373	1.351
N1–O2	1.216(6)	1.227(7)	1.194	1.234	1.204	1.212
N1–O1	1.225(6)	1.226(6)	1.193	1.231	1.201	1.214
Bağ Açıları (°)						
C2– C1– N1	125.8(5)	126.9(5)	124.839	125.739	123.153	122.190
C2– C1– S1	115.4(4)	114.4(4)	114.595	114.372	112.056	111.741
N1– C1– S1	118.7(4)	118.7(4)	120.564	119.888	124.789	126.068
C1– C2– C3	110.3(5)	111.1(5)	110.653	110.925	110.764	112.288
C4 – C3– C2	112.7(5)	113.4(5)	112.721	113.054	111.486	112.520
C3– C4– C5	128.2(5)	128.7(5)	125.758	126.705	122.726	121.508
C3– C4– S1	112.4(5)	112.0(4)	112.822	112.318	112.484	112.171
C5– C4– S1	119.4(4)	119.3(4)	121.418	120.975	124.788	126.320
N2– C5 – C4	121.0(5)	121.1(5)	121.331	121.402	121.279	120.882
C11– C6– C7	118.8(5)	118.4(5)	119.476	119.117	118.632	120.444
C7– C6–N2	125.8(5)	125.4(5)	123.287	123.787	123.834	122.987
C11– C6 –N2	115.3(5)	116.1(5)	117.191	117.043	117.460	116.567
C8–C7– C6	120.3(6)	120.9(6)	120.136	120.211	120.638	119.904
C9–C8– C7	120.1(6)	119.9(6)	120.405	120.504	120.499	120.105
C8– C9– C10	120.6(6)	119.6(5)	119.386	119.414	119.247	119.773
C9– C10– C11	119.5(5)	120.5(5)	120.596	120.519	121.227	121.058
C9– C10– C12	119.7(6)	118.8(5)	118.978	119.930	119.433	117.726
C11–C10–C12	120.8(6)	120.7(5)	120.413	119.522	119.336	121.215
C6– C11– C10	120.6(5)	120.6(5)	119.961	120.187	119.751	118.714
F3– C12 –F1	106.7(7)	107.3(6)	107.449	107.585	104.243	104.399
F3– C12 –F2	102.4(7)	105.7(6)	107.095	106.906	104.152	104.400
F1–C12–F2	102.4(7)	104.0(6)	106.669	106.895	104.106	104.357
F3– C12–C10	116.3(7)	114.1(5)	112.264	111.886	114.644	115.634
F1–C12–C10	114.4(8)	111.7(7)	111.567	111.796	114.458	113.438
F2–C12–C10	113.0(8)	113.3(6)	111.489	111.480	113.982	113.435
O2– N1–O1	123.3(6)	125.2(5)	125.645	125.574	122.134	121.703
O2 –N1–C1	118.3(5)	117.3(5)	116.941	117.068	118.814	119.783
O1–N1–C1	118.4(5)	117.5(5)	117.413	117.357	119.051	118.513
C5–N2–C6	120.9(5)	121.5(5)	120.599	120.770	121.696	122.318
C1–S1–C4	89.2(3)	89.1(3)	89.207	89.329	93.208	91.278

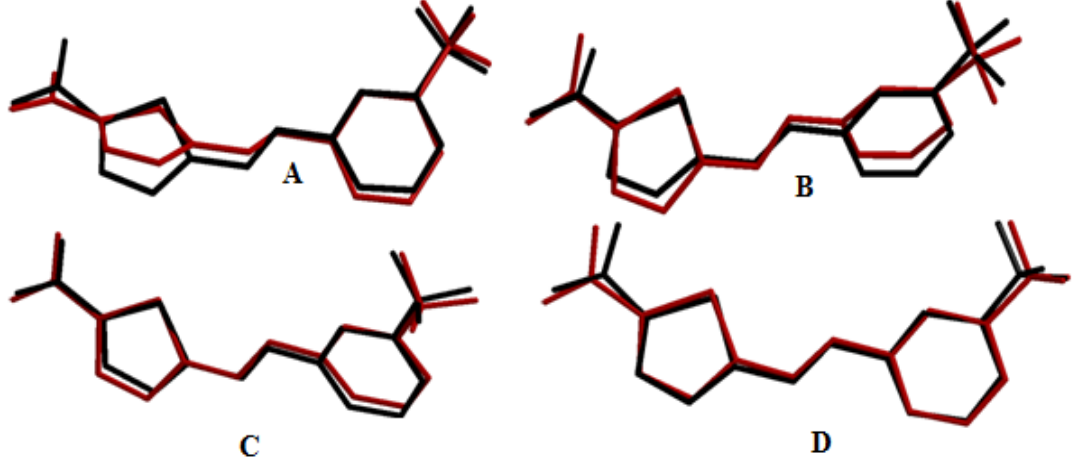
Çizelge 6.6.4 (devam)

Parametre	Deneyssel		Hesaplanan			
	A	B	HF	DFT	AM 1	PM3
Burulma Açıları (°)						
N1– C1– C2–C3	-176.2(6)	-176.5(7)	-179.983	-179.865	179.961	-179.999
C2– C3– C4–C5	180.0(7)	178.8(7)	179.937	179.848	179.999	-179.999
C3– C4–C5–N2	-177.6(7)	-177.8(7)	-179.092	-179.081	-178.344	-179.980
S1– C4–C5–N2	2.7(10)	1.4(10)	0.872	0.825	1.613	0.016
N2– C6–C7–C8	178.6(7)	178.5(7)	179.156	178.898	176.956	-179.995
N2–C6–C11–C10	-178.0(6)	-179.3(6)	-179.976	179.952	-177.626	179.996
S1– C1– N1–O2	0.3(8)	-0.3(9)	-0.062	-0.127	-0.024	-0.022
C4– C5– N2–C6	179.9(6)	-179.9(6)	-178.799	-177.617	-179.172	179.999
C5– C4– S1–C1	-179.6(6)	-178.4(6)	-179.944	-179.862	179.987	-179.999

Bağ uzunlukları için hesaplan A molekülüne ait hata kareleri ortalamasının karekökü (RMSE) değerleri sırasıyla HF için 0.021 Å, DFT için 0.025 Å, AM1 için 0,035 Å ve PM3 için 0.030 olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre HF yöntemi bağ uzunluğunu hesaplamada DFT, AM1 ve PM3 yöntemlerinden daha iyi sonuçlar vermiştir. Bağ açıları için hesaplanan A molekülüne ait RMSE değerleri ise sırasıyla, HF için 1.82°, DFT için 1.80°, AM1 için 2.36° ve PM3 için 2.75° olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre HF ve DFT yöntemleri AM1 ve PM3 yarı deneysel yöntemlerinden daha iyi sonuçlar vermiştir. Bağ uzunlukları için hesaplan B molekülüne ait RMSE değerleri sırasıyla HF için 0.017 Å, DFT için 0.020 Å, AM1 için 0,034 Å ve PM3 için 0.024 Å olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre HF yöntemi bağ uzunluğunu hesaplamada DFT, PM3 ve AM1 yöntemlerinden daha iyi sonuçlar vermiştir. Bağ açıları için hesaplanan B molekülüne ait RMSE değerleri ise sırasıyla, HF için 1.26°, DFT için 1.10°, AM1 için 2.49° ve PM3 için 2.85° olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre HF ve DFT yöntemleri AM1 ve PM3 yarı deneysel yöntemlerinden daha iyi sonuçlar vermiştir. Burulma açıları incelendiğinde ise deneysel ve kuramsal değerler arasındaki en büyük fark, T(S1–C4–C5–N2) burulma açısında gözlenmiştir. Burulma açıları için en iyi sonuçlar HF ve DFT yöntemleri ile elde edilmiştir.

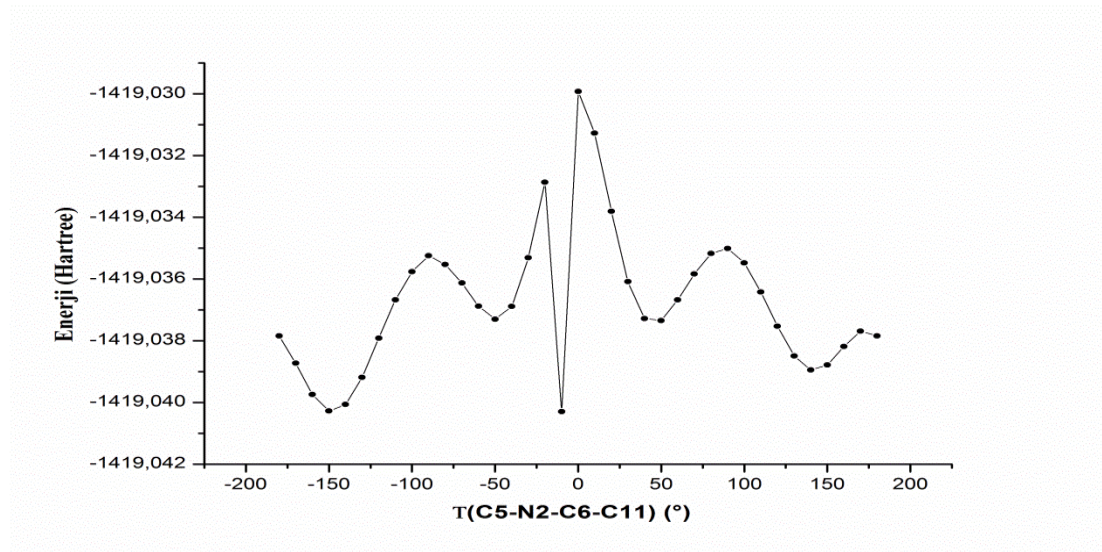
Deneyssel ve kuramsal olarak elde edilen geometrik yapıları bir bütün olarak karşılaştırmada kullanılacak en iyi yöntem yapıları üst üste bindirmektir (Şekil 6.6.6.). Deneyssel ve kuramsal olarak elde edilen geometrik yapıların örtüşmelerinden ortaya

çıkan RMSE değerleri HF için 0.425 Å, DFT için 0.376 Å, AM1 için 0.332 Å ve PM3 için ise 0.262 Å olarak elde edilmiştir. Bunun nedeni, kuramsal hesaplamaların gaz fazındaki yalıtılmış tek bir molekülü, deneysel çalışmaların ise katı fazdaki kristalde diğer moleküllerle etkileşim içinde olan bir molekülü temel almasıdır. Bu sonuçlara göre yarı deneysel DFT yöntemi daha az hata payına sahiptir ve moleküler geometriyi diğer yöntemlerden daha iyi karakterize etmektedir.



Şekil 6.6.6: [C₁₂H₇N₂O₂F₃S] (VI) Kompleksi için X-ışınları kırınımından elde edilen geometri (siyah) ile HF(A), DFT(B), AM1(C) ve PM3(D) yöntemleri kullanılarak belirlenen optimum (kırmızı) geometrilerin üst üste örtüşmesini gösteren çizim. Hidrojen atomları ihmal edilmiştir

C₁₂H₇N₂O₂F₃S (VI) molekülünün geometri optimizasyonu ile elde edilen geometrilerin minimum enerjili şekillenim araştırmasını yapmak için DFT yöntemi



Şekil 6.6.7: [C₁₂H₇N₂O₂F₃S] (VI) Molekülünün T(C5-N2-C6-C11) burulma açısına bağlı enerji değişim grafiği

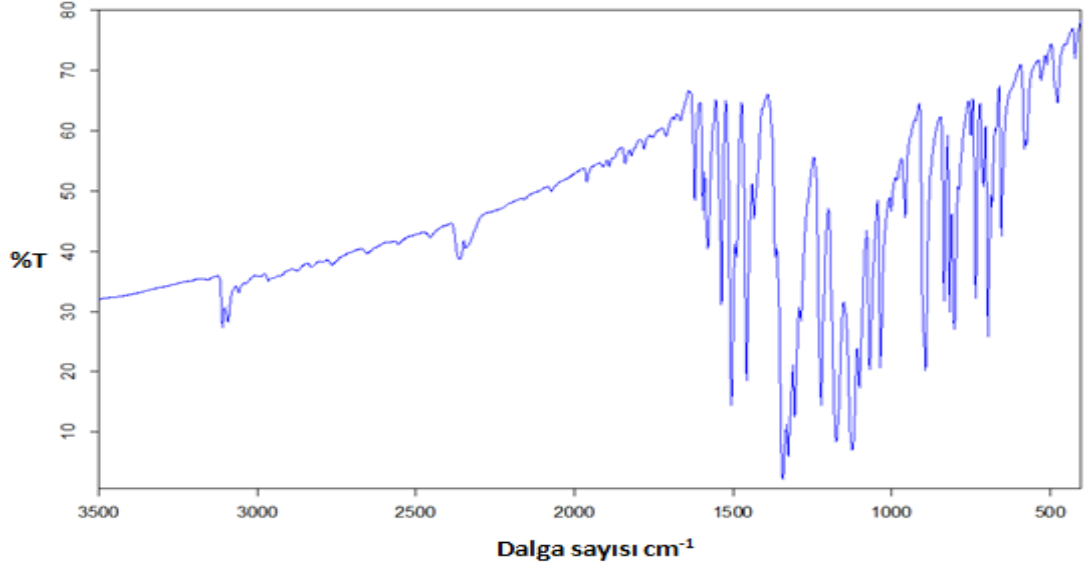
kullanılarak PEY (potansiyel enerji yüzeyi) analizi yapıldı. Molekölün PEY analizi için, aromatik halkaları birbirine bağlayan T(C5–N2–C6–C11) burulma açısı -180° / $+180^\circ$ aralığında 10° adımlarla değiştirilerek her bir adımda tek nokta enerjisi hesaplandı Şekil 6.6.7’de verildi.

Hesaplanan potansiyel enerji yüzeyi için, -150° , -50° , -10° , $+140^\circ$ ve $+50^\circ$ açı değerlerinde dört minimum gözlenmiştir. Global enerji minimumu -10° ’de gözlenmiş olup, enerjisi -1419.0403 Hartree’dir. Hesaplanan potansiyel enerji yüzeyi incelendiğinde, potansiyel engeli ve molekülün en yüksek enerjili (en kararsız) şekillenimi 0° ’de gözlenmiş olup, enerjisi -1419.02992 Hartree olarak gözlenmiştir. T(C5–N2–C6–C11) burulma açısının X-ışınları kırınımından elde edilen deneysel değeri $-176.7(6)^\circ$ ’dir. Optimize geometrilerde ise bu açı değerleri HF için -140.6° , DFT için -147.5° , AM1 için -152.2° ve PM3 için 179.9° olarak hesaplanmıştır. Seçilen burulma açısı için elde edilen optimize geometriler potansiyel enerji yüzeyi üzerinde global enerji minimumuna karşılık gelmektedir. X-Işınları ve kuramsal yöntemlerle elde edilen açı değerleri karşılaştırıldığında X-ışınlarının katı fazda, kuramsal yöntemlerin ise gaz fazında hesaplanması nedeniyle optimize açı değerlerinin deneysel değerlerden farklı olduğu görülmektedir. Gaz fazında moleküller arası etkileşmeler ve kuvvetler olmadığından katı fazdaki geometriden farklı bir geometri elde edilmesine olanak sağlar (Jian ve diğ., 2005). Bu nedenle deneysel verilerden elde edilen moleküler şekillenim ile kuramsal hesaplamalar sonucunda elde edilen moleküler şekillenim arasında bir karşılaştırma yapılırsa deneysel geometrinin en düşük enerjili şekillenime sahip olmadığı fakat buna yakın olduğu gözlenmiştir.

6.6.3. $C_{12}H_7N_2O_2F_3S$ (VI) Molekülünün IR çalışmaları

$C_{12}H_7N_2O_2F_3S$ (VI) molekülüne ait IR spektrumu Şekil 6.6.8’de verilmiştir. IR spektrumu incelendiğinde, tiyofen halkasına ait C–H simetrik ve asimetrik gerilme titreşimlerine ait bandlar sırasıyla 3155 ve 3093 cm^{-1} olarak gözlenmiştir. Benzer şekilde benzen halkasına ait C–H simetrik ve asimetrik gerilme titreşimlerine ait bandlar sırasıyla 3110 ve 3059 cm^{-1} olarak belirlenmiştir. Tiyofen ve benzen halkalarına ait C=C gerilme titreşimlerine ait bandlar 1504 ve 1594 cm^{-1} olarak gözlenmiştir. Bunlarla birlikte C–H gerilmesi ve nitro N–O₂ asimetrik gerilmesine ait bandlar sırasıyla 2964 ve 1579 cm^{-1} ’de belirlenmiştir. Schiff bazının N=C gerilme

titreşimine ait band 1663 cm^{-1} 'de gözlenmiş olup literatür değerinden biraz sapma göstermiştir (Çukurovalı ve diğ., 2006).



Şekil 6.6.8: $[\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2\text{F}_3\text{S}]$ (VI) Molekülüne ait IR spektrumu

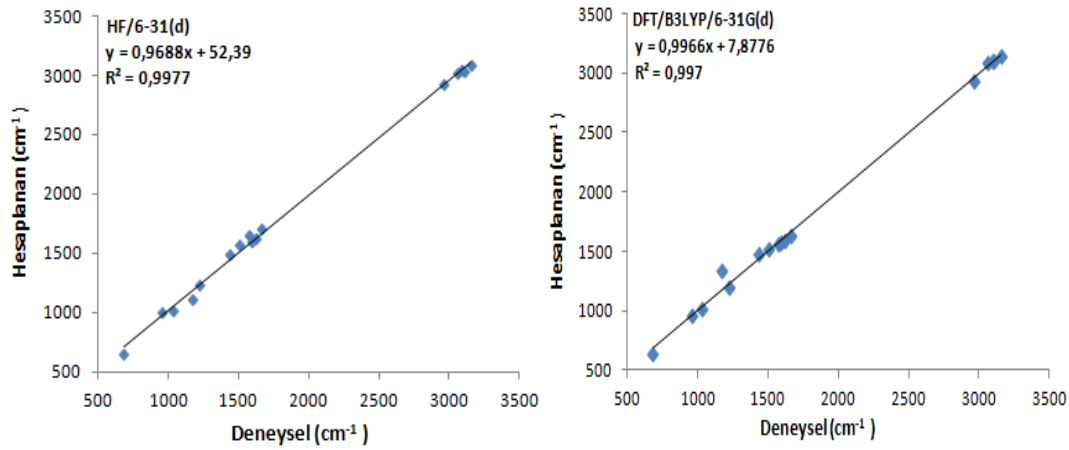
Optimumlaştırılan moleküllerin titreşim frekanslarının tümü 6-31G(d) seti için HF metodunda 0.8929, B3LYP metodunda 0.9613 ve yarı deneysel AM1 metodunda 0.9532, PM3 metodunda 0.9761 uyum faktörleri ile ölçeklendirilmiştir (Merrick ve diğ., 2007).

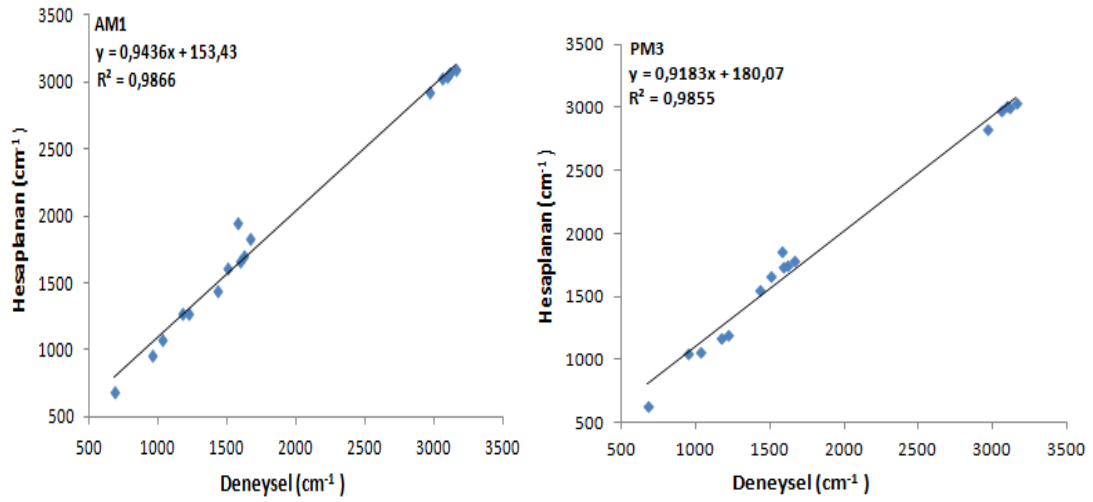
Deneysel ve teorik olarak elde edilen bazı titreşim bandları ve önerilen işaretlemeler Çizelge 6.6.5'te karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Teorik olarak elde edilen değerlerin deneysel değerlerle ne kadar uyum içersinde olduğunu anlamak ve kullanılan HF, DFT, AM1 ve PM3 yöntemlerini kendi aralarında karşılaştırmak amacıyla, teorik ve deneysel değerler arasında korelasyon grafikleri oluşturulmuştur. Korelasyon grafiği hesaplamalarında çizgisel korelasyon değeri (R^2), 1 değerine ne kadar yaklaşırsa grafikte karşılaştırılan parametreler o ölçüde birbiriyle uyum içersindedir. Şekil 6.6.9'da verilen korelasyon grafikleri incelendiğinde HF, DFT, AM1 ve PM3 yöntemleri için korelasyon değerleri sırasıyla 0.997, 0.997, 0.986, 0.985 oldukları görülmektedir. Bu sonuçlara göre PM3 yönteminin IR spektrumunu belirlemede B3LYP, HF ve AM1 yarı deneysel yöntemine göre daha başarılı olduğu gözlenmiştir.

Çizelge 6.6.5: [C₁₂H₇N₂O₂F₃S] (VI) Molekülüne ait deneysel ve kuramsal olarak elde edilmiş bazı titreşim bandları (cm⁻¹)

Titreşimler	Deneyisel	HF	DFT	AM1	PM3
$\nu_s\text{C-H}(r)$	3155	3080	3143	3088	3034
$\nu_s\text{C-H}(R)$	3110	3036	3106	3069	2994
$\nu_{as}\text{C-H}(r)$	3093	3040	3103	3039	3007
$\nu_{as}\text{C-H}(R)$	3059	3024	3087	3027	2976
$\nu\text{C-H}$	2964	2923	2934	2920	2832
$\nu\text{N=C}$	1663	1704	1625	1834	1789
$\nu\text{C=C}(R) + \nu\text{N=C}$	1620	1627	1591	1697	1746
$\nu\text{C=C}(R)$	1594	1596	1571	1666	1736
$\nu_{as}\text{N-O}_2$	1579	1650	1562	1949	1853
$\nu\text{C=C}(r)$	1504	1575	1523	1612	1659
$\gamma(\text{C-H})(R)$	1433	1485	1472	1439	1545
$\nu(\text{C-N})(r) + \gamma(\text{C-H})(r) + \gamma(\text{C-H})$	1172	1115	1334	1277	1172
$\gamma(\text{C-H})(r)$	1220	1226	1198	1268	1193
$\alpha(\text{C-H})(r)$	1033	1019	1021	1076	1060
$\gamma\text{C-H}$	956	998	954	960	1051
$\beta(R)$	682	645	638	689	632

Çizelge 6.6.5'te verilen gerilmelere ait kısaltmalar: ν , gerilme; γ , sallanma; α , düzlemiçi bükülme; s, simetrik; as, asimetrik; β , düzlem içi bükülme; R, benzen halkası; r, tiyofen halkası.





Şekil 6.6.9: $[C_{12}H_7N_2O_2F_3S]$ (VI) Kompleksinin IR titreşim bandları için deneysel ve hesaplanan değerler arasındaki korelasyon grafikleri

6.6.4. $C_{12}H_7N_2O_2F_3S$ (VI) Molekülünün NMR çalışmaları

Bu bölümde, kristali sentezlenen $[C_{12}H_7N_2O_2F_3S]$ (VI)'nin deneysel ^{13}C -NMR ve ^1H -NMR çalışması yapılmıştır. Ayrıca HF ve DFT yöntemleri kullanılarak komplekslerin teorik hesaplama ile kimyasal kayma değerleri belirlenmiş ve deneysel olarak elde edilen verilerle karşılaştırılması yapılmıştır. Komplekslerin deneysel NMR spektrumları incelendiğinde gözlenen kimyasal kayma değerlerinin, öngörülen formüllerle uygun olduğu görülmüştür.

$C_{12}H_7N_2O_2F_3S$ (VI) molekülünün ^{13}C -NMR spektrumunda, tiyofen halkasındaki C1 ve C4 atomlarına ait pikler düşük alan şiddetinde sırasıyla 152.67 ve 147.75 ppm'de gözlenmişlerdir. ^{13}C -NMR spektrumunda 150.22 ppm'deki pikin azometin azotuna (-CH=N-) bağlı karbonuna ait olduğu tahmin edilmiştir. ^{13}C -NMR spektrumunda, benzen halkasında meta-konumundaki C7-C11 atomlarına ait pikler sırasıyla 118.01 ppm ve 117.97 ppm'de düşük alan şiddetine kaydığı gözlemlendi.

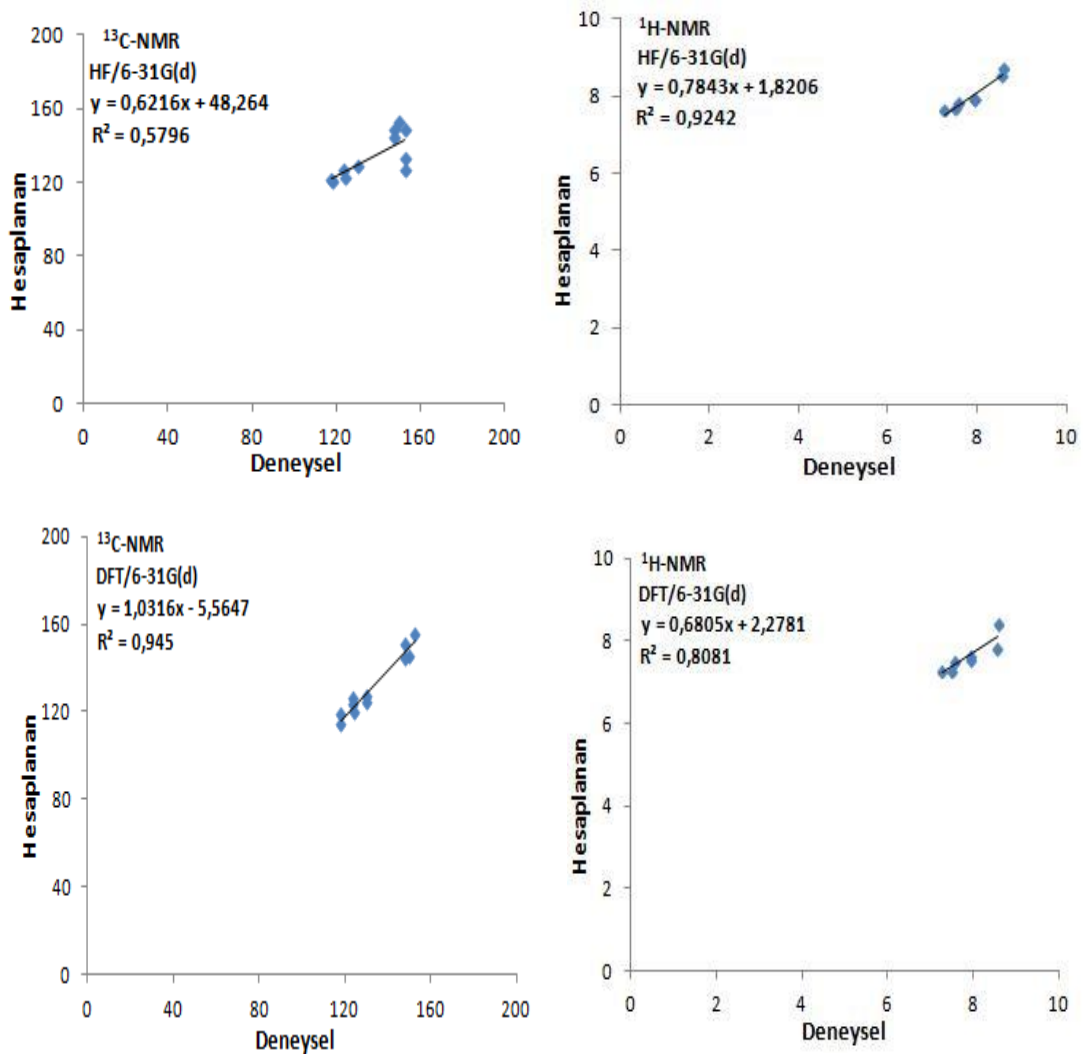
$C_{12}H_7N_2O_2F_3S$ (VI) molekülünün ^1H -NMR spektrumunda ise, 8.59 ppm'de bir protoluk pikin CH=N imin grubundaki -CH protununa ait olduğu düşünülmüştür. ^1H -NMR spektrumunda 8.56 ppm ve 7.50 ppm'deki piklerin sırasıyla tiyofen halkasında bulunan H2 ve H3 protonlarına ait olduğu düşünülmüştür. ^1H -NMR spektrumunda, benzen halkasının para-konumundaki H8 ve H11 sırasıyla 7.55 ppm ve 7.58 ppm'de multipler olarak kaydedildi.

$C_{12}H_7N_2O_2F_3S$ (VI) molekülü için deneysel ve teorik olarak elde edilen ^{13}C -NMR ve ^1H -NMR kimyasal kayma değerleri Çizelge 6.6.6'da karşılaştırmalı verilmiştir.

Teorik olarak elde edilen değerlerin deneysel değerlerle ne kadar uyum içerisinde olduğunu saptamak ve kullanılan HF ve DFT teorik yöntemleri kendi aralarında karşılaştırmak amacıyla, teorik ve deneysel değerler arasında korelasyon grafikleri oluşturulmuştur (Şekil 6.6.10). Elde edilen korelasyon grafiklerini incelediğimizde ^{13}C - ve ^1H -NMR kimyasal kaymalarına ait korelasyon değerlerinin HF yöntemi için sırasıyla 0.5796 ve 0.9242, B3LYP yöntemi için ise sırasıyla 0.945 ve 0.8081 olduğu görülmektedir. . Bu sonuçlara göre ^{13}C -NMR için B3LYP yöntemi daha başarılı iken, ^1H -NMR için HF yönteminin daha başarılı olduğu anlaşılmaktadır.

Çizelge 6.6.6: $[C_{12}H_7N_2O_2F_3S]$ (VI) Molekülüne ait deneysel ve hesaplanan olarak elde edilmiş ^{13}C -NMR ve ^1H -NMR kimyasal kayma değerleri

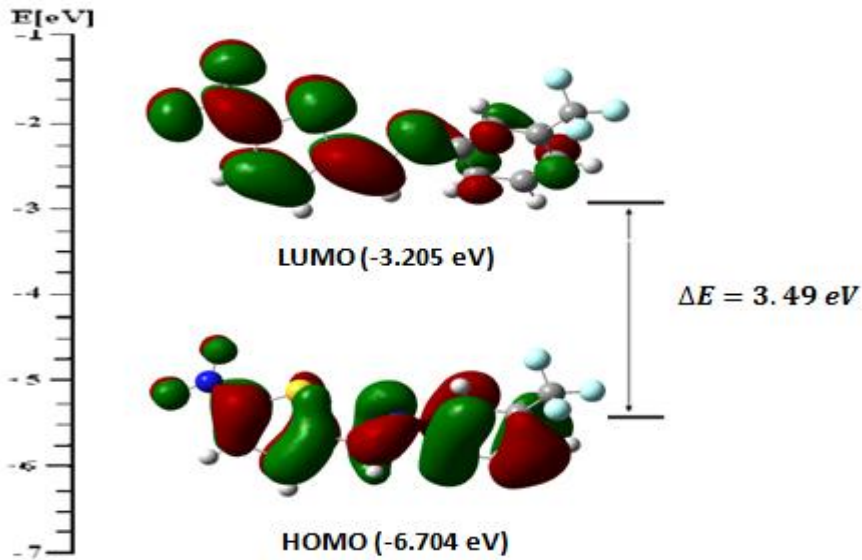
Atom	Deneysel (ppm) ($CDCl_3$)	Hesaplanan kimyasal kaymalar (ppm)	
		HF	DFT
C1	152.67	148.24	155.83
C2	129.98	132.67	124.33
C3	123.92	127.25	126.09
C4	147.75	149.20	150.96
C5	150.22	152.50	145.59
C6	147.75	144.57	144.18
C7	118.01	120.16	114.69
C8	123.92	127.25	123.96
C9	124.53	122.93	119.75
C10	130.25	128.77	127.42
C11	117.97	121.26	119.30
C12	-	107.25	126.89
H2	8.56	8.53	7.87
H3	7.50	7.68	7.31
H5	8.59	8.70	8.42
H7	7.28	7.64	7.31
H8	7.55	7.92	7.66
H9	7.95	7.91	7.58
H11	7.58	7.83	7.51



Şekil 6.6.10: $[\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2\text{F}_3\text{S}]$ (VI) Molekülünün $^{13}\text{C-NMR}$ ve $^1\text{H-NMR}$ kimyasal kayma değerleri için deneysel ve hesaplanan değerler arasındaki korelasyon grafikleri

6.6.5. $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2\text{F}_3\text{S}$ (VI) Molekülünün UV-VIS spektrumu ve sınır orbitalleri

$\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2\text{F}_3\text{S}$ (VI) molekülünün UV-VIS spektrumu etanol çözücü kullanılarak elde edilmiştir. $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2\text{F}_3\text{S}$ (VI) molekülünün deneysel olarak elde edilen UV-VIS spektrumunda 242 nm [8.206 eV] ve 311 nm [6.386 eV] de iki pik gözlenmiştir. Bu enerji değerleri sırasıyla $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine denk gelmektedir. Bu geçişlere karşılık gelen molar soğuruculuk (242 nm) için $\log \epsilon = 4.265$ ve maksimum dalga boyuna karşılık gelen ise (311 nm) $\log \epsilon = 4.178$ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 6.6.11: $[C_{12}H_7N_2O_2F_3S]$ (VI) Molekülünün HOMO ve LUMO görünümü

$C_{12}H_7N_2O_2F_3S$ (VI) molekülüne ait en yüksek işgal edilmiş moleküler orbital (HOMO) ve en düşük işgal edilmemiş moleküler orbital (LUMO) öncü orbitaller ve enerjileri arasındaki fark Şekil 6.6.11’de verilmiştir. Kristalde elektronlar tarafından işgal edilmiş 76 moleküler orbital vardır. Taban durumda, DFT yöntemi, B3LYP karma fonksiyoneli ve 6-31G(d) baz seti kullanılarak hesaplanan LUMO-HOMO aralıkları sırasıyla, 0.118 a.u. (3.20 eV) ve 0.246 a.u. (6.70 eV) olup iki durum arasındaki enerji farkı ise $\Delta E = 0.128 \text{ a.u.}$ ($\Delta E = 3.49 \text{ eV}$) olarak hesaplanmıştır. DFT yöntemi kullanılarak hesaplanan UV-VIS spektrumuna göre maksimum geçiş dalga boyu 398 nm ve bu geçişe ait molar soğuruculuk $\log \epsilon = 4.269$ olarak elde edilmiştir. HOMO p tipi atomik orbitalleri tiyofen ve benzen halkası üzerinde şekillenirken, nitro grubunda s tipi atomik orbitallerin şekillendiği gözlenirken LUMO ise p tipi atomik orbitallerin daha çok nitrotiyofen, s tipi atomik orbitaller ise benzen halkası üzerinde şekillendiği gözlenmiştir.

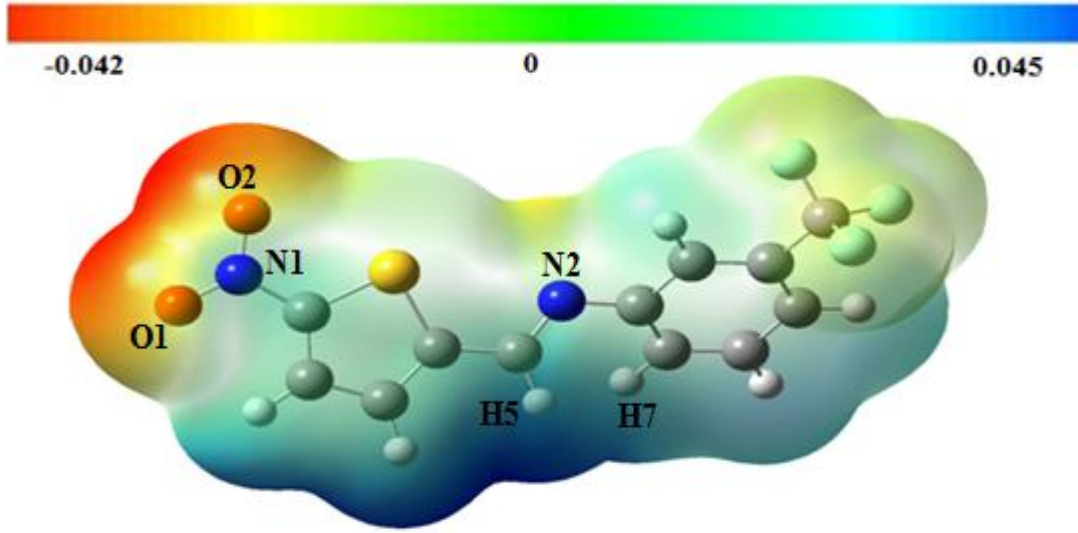
6.6.6. $C_{12}H_7N_2O_2F_3S$ (VI) Molekülünün yük dağılım çalışmaları

$C_{12}H_7N_2O_2F_3S$ (VI) molekülüne ait Mulliken yük dağılımları HF, DFT, AM1 ve PM3 yöntemleri kullanılarak hesaplandı Çizelge 6.6.6’da verildi. Yük dağılımları incelendiğinde negatif yüklerin elektronegatif O1, O2, F1, F2 ve F3 atomları üzerinde toplandığı görülmektedir. Negatif yüklerin O1, O2, F1, F2 ve F3 atomları üzerinde bulunmasının nedeni, molekül içi ve moleküller arası $C-H \cdots O$ ve $C-H \cdots F$ hidrojen bağlarının etkisi olarak düşünülebilir. Pozitif yük dağılımı ise en fazla N1 çevresinde yoğunlaştığı gözlenmiştir.

Çizelge 6.6.7: [C₁₂H₇N₂O₂F₃S] (VI) Molekülüne ait Mulliken yük dağılımı (a.u.)

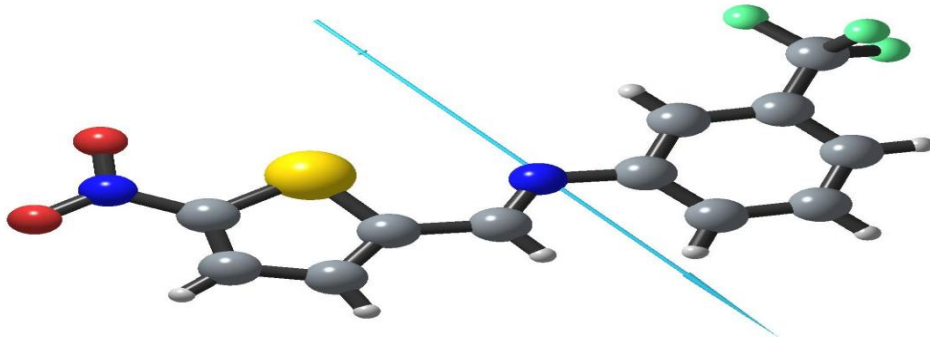
Atom	HF	DFT	AM1	PM3
C1	-0.051	0.035	-0.501	-0.635
C2	-0.128	-0.096	-0.079	0.003
C3	-0.191	-0.135	-0.151	-0.146
C4	-0.264	-0.149	-0.391	-0.216
C5	-0.537	-0.073	-0.154	-0.026
C6	0.239	0.273	-0.019	-0.074
C7	-0.213	-0.145	-0.123	-0.088
C8	-0.202	-0.145	-0.126	-0.096
C9	-0.195	-0.153	-0.078	-0.035
C10	-0.195	-0.016	-0.158	-0.183
C11	-0.203	-0.185	-0.051	0.001
C12	1.175	0.789	0.466	0.403
N1	0.531	0.391	0.612	1.356
N2	0.140	0.090	0.020	-0.028
O1	-0.472	-0.398	-0.363	-0.602
O2	-0.449	-0.380	-0.343	-0.592
F1	-0.362	-0.270	-0.164	-0.138
F2	-0.068	-0.260	-0.163	-0.138
F3	-0.365	-0.266	-0.162	-0.133
S1	0.459	0.374	0.837	0.494

C₁₂H₇N₂O₂F₃S (VI) molekülüne ait MEP haritası DFT yönteminden elde edilen optimize geometri kullanılarak hesaplandı ve Şekil 6.6.12’de verildi. MEP (Moleküler Elektrostatik Potansiyel) eş yüzey şekline bakıldığında negatif potansiyel bölgelerinin X-ışını kırınım verilerini doğrulayacak şekilde moleküller arası etkileşmelerde alıcı olarak hareket eden O (oksijen) atomları üzerinde yerleştiği görülmektedir. MEP haritası üzerinde gözlenen en negatif bölge (kırmızı) nitro grubuna bağlı O2 atomu üzerinde yerleşmiştir ve MEP değeri -0.042 a.u. olarak belirlendi. Molekülde en pozitif bölge ise H5 atomu çevresinde yerleşmiştir ve MEP değeri 0.045 a.u. olarak belirlenmiştir.



Şekil 6.6.12: $[C_{12}H_7N_2O_2F_3S]$ (VI) Molekülünün moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) görünümü (a.u.)

$C_{12}H_7N_2O_2F_3S$ (VI) molekülünün HF, DFT, AM1 ve PM3 yöntemleri kullanılarak hesaplanan toplam dipol moment büyüklüğünün değerleri HF için 7.0978 debye, B3LYP için 6.4473 debye, AM1 için 6.4795 debye, PM3 için ise 7.3939 debye olarak elde edilmiştir ve Şekil 6.6.13'te dipol moment vektörü verilmiştir. Dipol moment vektörü incelendiğinde yönünün elektronegatifliğin yüksek olduğu O2 atomundan elektropozitifliğin yüksek olduğu bölge H5 ve H7 atomunlarına doğru olduğu görülmüştür.



Şekil 6.6.13: $[C_{12}H_7N_2O_2F_3S]$ (VI) Molekülünün dipol moment vektörü

7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında Schiff bazı olan 6 adet molekül sentezlenmiş, yapıları X-ışınları kırınımı ve IR, UV-VIS ve NMR spektroskopik yöntemleri ile aydınlatılmıştır. Deneysel yöntemlerden elde ettiğimiz sonuçları desteklemek amacıyla yapılan teorik hesaplamalarda, moleküllerin X-ışını başlangıç geometrisi alınarak HF, DFT, AM1 ve PM3 ile geometri optimizasyonu yapılmış, optimize geometriler ile X-ışını geometrisi karşılaştırılmıştır. Teorik hesaplamalar ile ayrıca bu moleküllerin moleküller yapısı, IR, UV-VIS ve NMR spektrumları belirlendi ve deneysel olarak elde edilen sonuçlarla karşılaştırılması yapıldı. Son olarak, moleküllerin DFT ile optimize edilmiş olan X-ışını geometrileri başlangıç olarak alınarak olası minimum enerjili konformasyonları belirlenirken, moleküllerin yük dağılımları, moleküler elektrostatik potansiyelleri ve dipol momentleri incelendi.

Kristallerinin X-ışını verileri, STOE IPDS-II difraktometresi ile toplandı. Toplanan verilere gerekli düzeltmeler uygulandıktan sonra, SHELXS-97 (Sheldrick, 1997b) programı ile direkt yöntemler kullanılarak çözüldü ve atomik parametreler de SHELXL-97 (Sheldrick, 1997a) programı ile en küçük kareler yöntemi uygulanarak arıtıldı. Çalışmanın değişik aşamalarında geometrik hesaplamalar ve çözümler için ORTEP-III (Farrigua, 1997) paket programı kullanıldı. HF, DFT, AM1 VE PM3 hesaplamaları GAUSSIAN 03W (Frisch ve diğ., 2004) paket programı ile yapıldı. Bu hesaplamalarda Hartree-Fock (HF) ve B3LYP (Becke'nin üç parametrelili hibrid fonksiyonu B3 (Becke, 1993) ve Lee-Yang-Parr (LYP) korelasyon fonksiyonu (Lee ve diğ., 1988)) teorik seviyesi ve temel seti olan 6-31G(d) kullanıldı. Molekülün optimizasyonu sonucunda elde edilen molekül şekilleri, titreşim modu hareketlerin analizi için GAUSSVIEW 4.1 paket programı kullanılmıştır (Frisch ve diğ., 2000).

Bu çalışmada incelenen altı adet schiff bazı moleküllerden, (E)-4-ethyl-N-((5-nitrothiophen-2-yl)methylene)aniline (I), yapısının etil gurubunda gözlenen düzensizlik (disorder) bu atomlara ait yerleşim faktörleri 0.336/0.664 % ile arıtıma dahil edilerek uyumsuzluk giderilmiştir. İncelenen 2-(5-nitrothiophen-2-yl)-2,4-

dihydro-1H-benzo[d][1,3]oxazine (II), yapıda yüksek sıcaklığa bağlı, elektron transferinden kaynaklı halka kapanması gözlenmiştir. Yapısı incelenen (E)-2,4-dimethyl-N-((5-nitrothiophen-2-yl)methylene)aniline (IV), molekülüne ait nitro grubunun ise rasemik yapıda olduğu gözlenmiştir.

İncelenen moleküllerin hepsinde hidrojen bağının kristal paketlenmede etkili olduğu gözlemlendi. İncelenen yapıların tümü tiyofen halkalarına bağlı olan H2 atomu ile nitro gruna ait O2 atomları arasında her biri beş üyeli bir halka motifi oluşturan S(5) bir tane molekül içi etkileşme gözlenmiştir. İncelenen yapıların paketlenmesinde etkili olan molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarının yanı sıra; C₁₃H₁₂N₂O₂S (I) moleküler yapıda, bir tane zayıf N1–O2...Cg(1) (π -ring) etkileşmesi bulunmaktadır. Bu etkileşim (x, y, z) konumundaki N1 atomunun, (1-x, 1-y, z) simetrisindeki (C6–C11) benzen halkasının kütle merkezi Cg1 ile N–H...Cg (π -ring) etkileşmesini yapmaktadır. C₁₃H₁₂N₂O₂S (I) moleküler yapıda bu etkileşimler ile moleküller birbirine paralel istiflenmiş olup bunlar birim hücrenin [001] doğrultusuna zigzag şeklinde tekrarlandığı görülmüştür. C₁₂H₁₀N₂O₃S (II) moleküler yapıda, C–H... π (π -ring) ve π ... π zayıf etkileşmeleri de üç boyutta paketlenmeye yardımcı olmaktadır. Bu etkileşimler sırasıyla (x, y, z) konumundaki C5 atomunun, (–x, 1-y, 1-z) simetrisindeki (C6–C11) benzen halkasının kütle merkezi Cg2 ile C–H...Cg (π -ring) etkileşmesini yapmaktadır. Ayrıca bu yapıda, inversiyon merkezi etrafında birbirine paralel istiflenmiş molekül çiftleri arasında π ... π etkileşimleri, bu sistemlerin (x, y, z) ve (1-x, 2-y, 1-z) simetrilerine sahip (S1/C1/C2/C3/C4) tiyofen ve (C6–C11) benzen halkaları arasındaki en yakın dik uzaklık 3.7162(14) Å olarak tespit edilmiştir. C₁₁H₇BrN₂O₂S (III) moleküllerini birbirine bağlayan C–H...O tipi hidrojen bağlarının yanı sıra C3 –H3...Cg2 (π -ring) etkileşmesi bulunmaktadır. Bu etkileşim (x, y, z) konumundaki C3 atomunun, (1-x, 2-y, -z) simetrisine sahip (C6–C11) halka merkezi Cg2 ile C–H...Cg (π -ring) etkileşmesini yapmaktadır. C₁₂H₇N₂O₂ F₃S (VI) moleküllerini birbirine bağlayan moleküller arası C–H...O ve C–H...F tipi hidrojen bağlarının yanı sıra N–O...Cg (π -ring) tipi etkileşmelerinin katkısı bulunmaktadır. Bunlar sırasıyla (x, y, z) konumundaki N1A atomunun, (1-x, 2-y, -z) simetrisindeki tiyofen halkasının kütle merkezi Cg1 ile N1A–O2A...Cg (π -ring) ve (x, y, z) konumundaki N1B atomunun, (1-x, 1-y, 1-z) simetrisindeki (C6–C11) benzen halkasının kütle merkezi Cg1 ile N1B–O2B...Cg (π -ring) etkileşmeleridir.

Moleküllerin konformasyon analizi kısmında, DFT yöntemi ile yapılan hesaplamalarda moleküllerin düşük enerjili konformerlerini bularak, bu konformerlerden X-ışını konformasyonuna uyumu karşılaştırıldı. Konformasyonel analizlerin sonucunda, deneysel olarak elde edilen molekül konformasyonu en düşük enerjili “konformer” değildir, fakat düşük enerjili “konformer” lerden bir tanesidir. Kuramsal yöntemler gaz fazında hesap yapıldığından dolayı, moleküller arası etkileşimleri, moleküller arası kuvvetleri ve paketlenme etkilerini göz önüne almadığı için, katı fazdaki deneysel geometriden farklı olduğu gözlenmiştir.

Bu çalışmada moleküllerin hepsi HF, DFT ile 6-31G(d) temel seti kullanılarak ve yarı deneysel AM1, PM3 hesaplama yöntemleri ile optimize edildi. Bu optimizasyon sonucunda en kararlı konformasyon belirlenerek en kararlı konformasyonun titreşim frekansları ve geometrik parametreleri Gaussian 03W paket programı kullanılarak hesaplandı. Teorik olarak elde edilen titreşim frekansları ve geometrik parametreler deneysel veriler ile karşılaştırıldı. Teorik olarak elde edilen verilerin deneysel veriler ile oldukça uyumlu olduğu gözlenmiştir.

Çalışmadaki moleküllerin deneysel ^{13}C -NMR ve ^1H -NMR çalışması yapılmıştır. Ayrıca HF/6-31G(d) ve DFT/6-31G(d) yöntemleri kullanılarak komplekslerin teorik olarak kimyasal kayma değerleri belirlenmiş ve deneysel olarak elde edilen verilerle karşılaştırılması yapılmıştır. Yapılan hesaplamalarda baz olarak TMS (Tetrametilsilan) molekülü kullanıldı. Deneysel olarak gözlenen NMR spektrumları, HF ve DFT yöntemleri kullanılarak belirlenen ^{13}C -NMR ve ^1H -NMR spektrumları ile kıyaslandığında deneysel ve teorik veriler arasında yakın bir uyum olduğu gözlenmiştir.

Analizi yapılan moleküllerin tamamı için DFT yöntemi kullanılarak, en yüksek işgal edilmiş moleküler orbital (HOMO) ve en düşük işgal edilmemiş moleküler orbital (LUMO) öncü orbitaller ve enerjileri arasındaki hesaplanan fark UV-VIS spektrumuna göre HOMO’dan LUMO’ya $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişi olarak gerçekleşmiştir. Çalışmada bulunan bütün moleküller için atomların Mulliken yük analizleri yapıldı. Hidrojen bağına katılan atomların yük dağılımlarının diğerlerinden farklı olduğu gözlenmiştir. Moleküllere ait MEP (Moleküler Elektrostatik Potansiyel) haritası DFT yönteminden elde edilen optimize geometri kullanılarak hesaplandı. MEP haritaları incelendiğinde kırmızı bölgelerin elektron verici atomlara, mavi bölgelerin ise elektron alıcı atomlara denk geldiği belirlenmiştir. Moleküllerin

hesaplanan dipol moment yön doğrultusuna bakıldığında elektronegatifliğin yüksek olduğu bölgeden düşük olduğu bölgeye doğru yönelmiş olmasını gözlememiz de MEP (Moleküler Elektrostatik Potansiyel) eş yüzey şeklindeki yük yoğunluğu sonuçlarını doğrulayacak şekilde desteklemiştir. Bunlarla birlikte HF, DFT, AM1 ve PM3 yöntemleri ile toplam dipol moment büyüklüğü moleküllere ait toplam dipol moment hesaplandı. Hesaplanan dipol momentlerin, moleküllerin elektronik dağılımlarının tanımlanmasında önemlidir.

Bu tez çalışmasında deneysel ve teorik yöntemler kullanılarak yapıları ve özellikleri incelenen Schiff bazlı moleküllerin bundan sonraki çalışmalarda deneysel olarak raman spektrumları incelenebilir. Teorik olarak ise bu moleküllerin termodinamik, lineer olmayan optik ve çözelti içerisindeki davranışları incelenebilir. Ayrıca, antibakteriyel özellikleri olduğu bilinen Schiff bazlarının birçok bakteri üzerinde farklı miktarlarda etkili olması ile birlikte kükürt atomu içeren Schiff bazlarının da daha farklı bakteriler üzerinde etkinliği artırdığı literatürde yer alan çalışmalarda bulunmaktadır. Buna dayanarak, bu çalışmada incelenen moleküllerin antibakteriyel etkileri test edilebilir.

KAYNAKLAR

- Amirkhanov, V. M., Bundya E. A., Trush V. A., Ovchynnikov V. A. and Zaitsev V. N., 1999. Coordination compounds of Co(II), Ni(II), Mn(II), and Zn(II) with new representative of carbacylamidophosphates–potential anticancer drugs. 5th International symposium on applied bioinorganic chemistry. Corfu, 13-17, Greece.
- Atkins, P. W., 1990. Physical Chemistry, Fourth Edition, W. H. Feeman and Company, New York.
- Atkins, P. W., Freidman, R. S., 1997. “Molecular Quantum Mechanics”, Oxford University Press, New York, 240-254.
- Atkins, R., Brfwer, G., Kokto, E., Mockler, G. and Sinn, E. Inorg., 1985. Chem. 24;128-134.
- Azaroff, L. V., 1968. Elements of X-ray crystallography, Newyork: Mc Graw-Hill Book Company.
- Azza, A. A. and Abu-Hussen, 2006. J., Coord. Chem., 59 157–176.
- Bahat, M., 2000. Doktora Tezi, Gazi Üniv. Fen Bil. Enst., Ankara.
- Becke, A. D., 1988. Density–functional exchange–energy approximation with correct asymptotic behaviour. Phys. Rev. A, 38(6), 3098–3100.
- Becke, A. D., 1993a. A new mixing of Hartree–Fock and local density–functional theories. J. Chem. Phys., 98(2), 1372–1377.
- Becke, A. D., 1993b. Density–functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. J. Chem. Phys., 98(7), 5648–5652.
- Born, M. and Oppenheimer, J.R., 1927. Zur Quantentheorie der Molekeln. Ann. Phys., 84, 457-484.
- Bragg, W. L., 1914. The analysis of crystals by the X-ray spectrometer. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, 89 (613), 468-489.
- Bragg, W. L., 1929. The determination of parameters in crystal structures by means of Fourier series. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, 123 (792), 537-559.
- Bransden, B. H. and Joachain, C. J., 1983. Physics of Atom and Molecules Longman, 1114s, London.
- Bruice, P. Y., 2004. Organic Chemistry, 4th edition, Pearson/Prentice Hall.
- Canali, L. and Sherrington, D. C., 1999. Chem. Soc. Rev. 174; 77.
- Casida, M. E., Jamorski, C., Caside, K. C., Salahub, D. R., 1998. Melecular excitation energies to high-lying bound states from time-dependent density-

- functional reponse theory: Characterization and correction of the time-dependent local density approximation ionization threshold. *J. Chem. Phys.*, 108, 4439-4449.
- Cramer, C. J., 2004. *Essentials of Computational Chemistry*, Second Edition, John Wiley&Sons, Ltd. England, s. 315.
- Çukurovalı, A., Yılmaz, I., Gür, S., Kazaz, C., 2006. *European Journal of Medicinal Chemistry* 41 201–207.
- Davidson, E. R. and Feller. D., 1986. *Chem. Rev.*, 86, 681.
- Demirtaş, G., Dege, N., Şekerci, M., Servi, S. & Dinçer, M. 2009. *Acta Cryst.* E65, o1668.
- Dennington II, R., Keith, T., Millam, J., 2007. *GaussView*, Version 4.1.2, Semichem, Inc., Shawnee Mission, KS.
- Deveci, Ö., Işık, Ş., Erşahin, F. and Açar, E., 2008. *Acta Cryst.* E64, o539.
- Dewar, M. J. S., 1985. *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 3902.
- Dewar, M. J. S., Theil, W., 1977. *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 4899.
- Dinçer, M., Avcı, D., Şekerci, M. and Atalay, Y., 2008. *J. Mol. Mod.* 14, 823.
- Dodds, J.L., McWeeny, R., Sadlej, A.J., 1977. Self-consistent perturbation theory. Generalization for perturbation-dependent nonorthogonal basis set. *Mol. Phys.*, 34(6), 1779–1791.
- Erdik, E., 2007. *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*. 4. Baskı, Gazi Kitabevi Tic. Ltd. Şti., 531 s, Ankara, TR.
- Ermiş, E., Berber, H. ve Dal, H., 2005. N-(2,2'-metilenbis(metoksifenil)-salisilidin ve n-(2,2'-metilenbis(metoksifenil)-2-hidroksi-1-naftalidin-metilamin bileşiklerinin sentezi ve fenol-imin keto-amin tautomerlerinin araştırılması, XIX. Ulusal Kimya Kongresi, Kuşadası.
- Farrugia, L.J., 1997. ORTEP-3 for Windows – a version of ORTEP-3 with a Graphical User Interface (GUI). *J. Appl. Cryst.*, 30, 565.
- Farrugia, L.J., 1999. WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography. *J. Appl. Cryst.*, 30, 32, 837–838.
- Foresman, B. and Frisch, E., 1993. *Exploring chemistry with electronic structure methods: a guide to using gaussian*, Gaussian Pittsburgh, PA.
- Foresman, J. B. And Frisch, E., 1996. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, 2nd Edition, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA.
- Frisch, A. B., Nielsen, A. J. Holder, 2000. *Gaussview User Manual*, Gaussian Inc., Pittsburg.
- Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Montgomery, Jr., J. A., Vreven, T., Kudin, K. N., Burant, J. C., Millam, J. M., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Barone, V., Mennucci, B., Cossi, M., Scalmani, G., Rega, N., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Klene, M., Li, X., Knox, J. E., Hratchian, H. P., Cross, J. B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R. E., Yazyev, O., Austin, A. J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J. W., Ayala, P. Y.,

- Morokuma, K., Voth, G. A., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Zakrzewski, V. G., Dapprich, S., Daniels, A. D., Strain, M. C., Farkas, O., Malick, D. K., Rabuck, A. D., Raghavachari, K., Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cui, Q., Baboul, A. G., Clifford, S., Cioslowski, J., Stefanov, B. B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Martin, R. L., Fox, D. J., Keith, T., Al-Laham, M. A., Peng, C. Y., Nanayakkara, A., Challacombe, M., Gill, P. M. W., Johnson, B., Chen, W., Wong, M. W., Gonzalez, C., Pople, J. A., 2004. Gaussian 03W, Revision E.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT.
- Garnovski, A. D., Nivorozhkin, A. L. and Minkin, V. I., 1993. *Coord. Chem. Rev.* 126, 1-69.
- Giacovazzo, C., Monaco, H.L., Artioli, G., Viterbo, D., Ferraris, G., Gilli, G., Zanotti, G., Catti, M., 1992. *Fundamentals of Crystallography*, 2th edition, Oxford University Press. New York.
- Gronowitz, S., Ed., 1985. Press, J.B. *The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Thiophene and Its Derivatives*; Vol 44, Part 1, pp 353-456; 1991, Vol. 44, Part 4, pp 397-502; John Wiley and Sons: New York.
- Güllüoğlu, M. T., 2000. “Bazı metal (II) bileşiklerin yapılarının titreşimsel spektroskopi ile araştırılması”, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 50-126.
- Gümüş, F., Gurhan, P., Gunduz, N., Abbasoğlu, A., 1994. *FABAD Farm. Bilimler Derg.* 19, 5-8.
- Gündüz, T., 2004. *İnstrümental Analiz*. 7. Baskı, Gazi Kitabevi Tic. Ltd. Şti., 1357s, Ankara, TR.
- Hadjoudis, E., Vittorakis, M., Moustakali-Mavridis, I., 1987. *Photochromism and Thermochromism of Schiff bases in the solid state and in rigid glasses*, *Tetrahedron* 43, 1345-1360.
- Haken, H. ve Wolf, H. C., 2004. Çeviri: Okur, İ., *Molekül Fiziği ve Kuantum Kimyası*. Değişim Yayınları, 4. Ed., pp. 63-289, İstanbul.
- Harker, D. and Kasper, J. S., 1948. *Acta Cryst.* 1, 70-75.
- Hauptman, H. and Karle, J., 1950a. *Phys. Rev.* 77, 491-499.
- Hauptman, H. and Karle, J., 1950b. *Acta Cryst.* 3, 478.
- Hauptman, H. and Karle, J., 1953. *The solution of the phase problem I. The Centrosymmetric Crystal*. Am. Crystallogr. Assoc. Monogr. No.3. Wilmington: The Leter Shop.
- Hauptman, H. & Karle, J., 1956. *Acta Cryst.* 9, 45-55.
- Hehre, W. J., Radom, L. P., Schleyer, R., Pople, J. A., 1986. *Ab Initio Molecular Orbital Theory*. Wiley Interscience, New York.
- Hollas J. M., 2004. *Modern Spectroscopy*. 4th ed., John Wiley & Sons , England.
- Hukel, E., 1938. *Grundzuge der Theorie Undesotigter und Aromatische Verbindungen* Verlag Chemie, Berlin.
- Jensen, F., 1999. *Introducction to Computational Chemistry*, John-Wiley and Sons Inc. New York.

- Jian, F.F., Zhao, P.S., Bai, Z.S., Zhang, L., 2005. Quantum Chemical Calculation Studies on 4-Phenyl-1-(Propan-2-Ylidene)Thiosemicarbazide. *Struc. Chem.*, 16,635.
- Karle, J. & Hauptman, H., 1956. *Acta Cryst.* 9, 635-651.
- Kim, C. and Yoong-He, L., 1992. Synthesis and evaluation of uracil-6-carboxaldehyde Schiff bases as potential antitumor agents, *Korean J. of Med. Chem.*, 2(1).
- Kiran Singh, Manjeet Sing Barwa, Parikshit Tyagi, *Eur. J.*, 2006. *Med. Chem.* 41 1–9.
- Klayman, D. L., Scovill, J. P., Bartosevich, J. F. and Bruce, J., 1983. *J. Med. Chem.*, 26-35.
- Kohn, W. and Sham, L., J., 1965. "Self-consistent equations including exchange and correlation effects", *Phys. Rev. A*, 140(4), 1133–1138.
- Lee, C., Yang, W., Parr, R. G., 1998. *Phys. Rev. B*, V.37, s. 785–789.
- Lee, C., Yang, W., Parr, R.G., 1988. Development of the Colle–Salvetti correlation–energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*, 37(2), 785–789.
- Levine, I. N., 1983. "Quantum Chemistry", Ally and Bacon Inc. Boston.
- Levine, I. N., 2000. *Quantum Chemistry*. 5. Ed., Lib. of Con. Cat. in Pub. Data, p.739, New Jersey.
- Lipkowitz, K. B. And Boyd, D. B., 1990. *Reviews in Computation Chemistry*, vef Puplishers, Inc., New York.
- Lowe, J. P. and Peterson K. A., 2005. *QUANTUM CHEMISTRY*, Third Edition, Elsevier Academic Press, London, s. 335.
- Merrick, J.P., Moran, D., Radom, L., 2007. An Evaluation of Harmonic Vibrational Frequency Scale Factors. *J. Phys. Chem. A*, 111, 11683-11700.
- Mladenova, R., Ignatova, M., Manolova, N., Petrova, T., Rashkov, I., *Eur. Polym. J.*, 2002. 38, 989–1000.
- Morley, J. O. and Matthews, T. P., 2005b. submitted to *Org. Biomol. Chem.*, doi:10.1039/b514441h.
- Morley, J. O., Kapur, A. J. O., Charlton, M. H., 2005a. *Org. Biomol. Chem.* 3, 3713.
- Mulliken, R.S., 1955a. Electronic Population Analysis on LCAO–MO Molecular Wave Functions. I. *J. Chem. Phys.*, 23(10), 1833–1840.
- Mulliken, R.S., 1955b. Electronic Population Analysis on LCAO–MO Molecular Wave Functions. II. Overlap Populations, Bond Orders, and Covalent Bond Energies. *J. Chem. Phys.*, 23(10), 1841–1846.
- Mulliken, R.S., 1955c. Electronic Population Analysis on LCAO–MO Molecular Wave Functions. III. Effects of Hybridization on Overlap and Gross AO Populations. *J. Chem. Phys.*, 23(12), 2338–2342.
- Nakamoto, K., 1997. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Nyquist, R.A.; Putzig, C.L.; and Leugers, M.A. *Infrared and Raman Spectral Atlas of Inorganic Compounds and Organic Salts: Raman Spect*, 115.

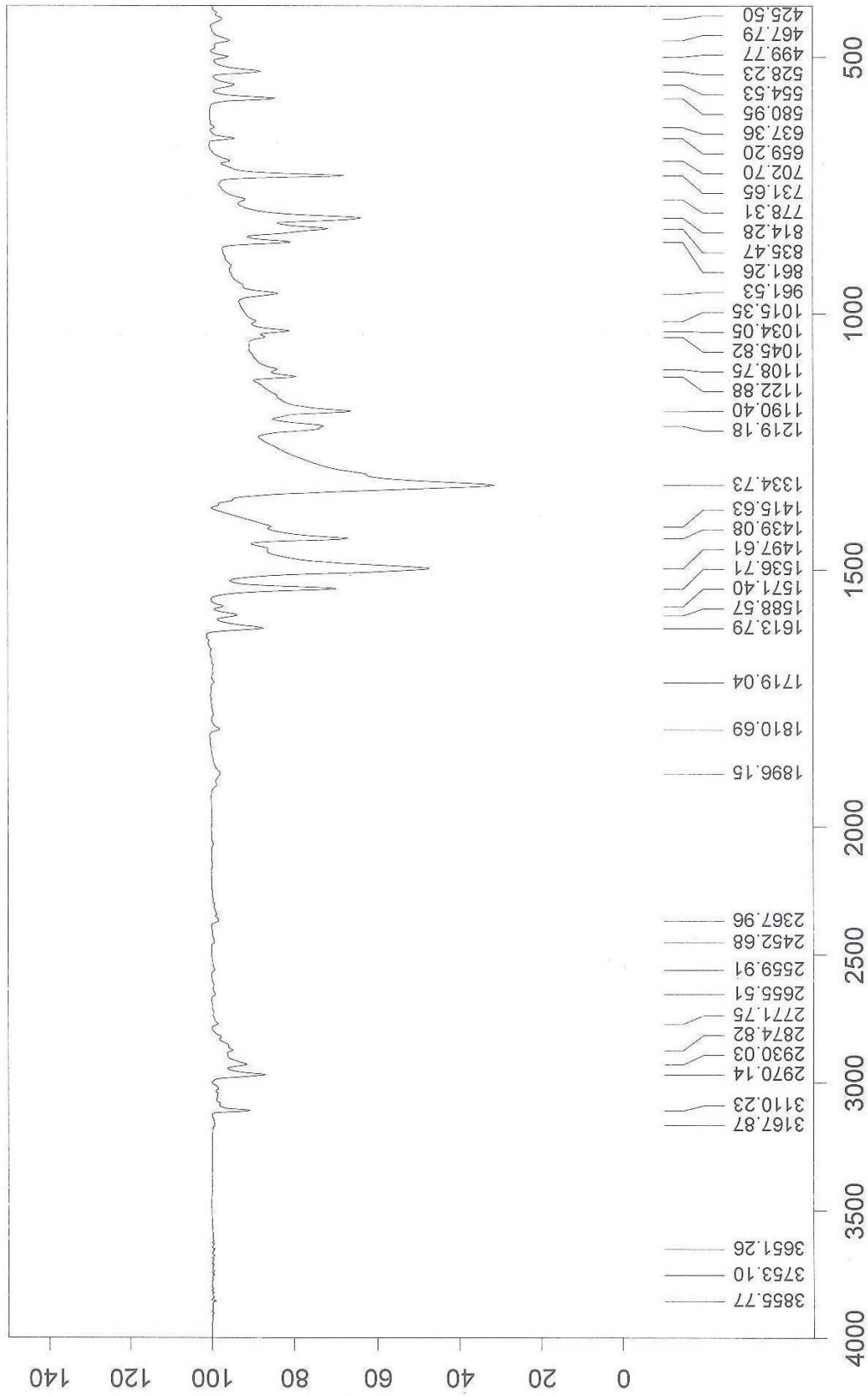
- Nardelli, M., 1995. PARST95 – an update to PARST: a system of Fortran routines for calculating molecular structure parameters from the results of crystal structure analyses. *J. Appl. Cryst.* 28, 659.
- Özdemir, M., 2007. “Benzosülfonikasit hidrazit’in konformasyon analizi, titreşim ve kimyasal kayma değerlerinin DFT metodu ile hesaplanması”, Yüksek lisans tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 30-32.
- Pandeya, S.N., Sriram, D., Nath, G., Declercq, E., *Eur. J.*, 1999. *Pharmacol.* 9 25–31.
- Patel, V. K., Vasanwala, A. M. and Jejurkar, C. R. 1989. Synthesis of mixed Schiff base complexes of Cu (II) and Ni (II) and their spectral, magnetik and antifungal studies. *Indian Journal of Chemistry*, 28A, 719-721.
- Pfeiffer, P., Hesso, T., Pfitzner, H., School, W. and Thielert, H., 1937. *Innere Komplexalze der Aldimin-und Azoreihe*, 149, 217-296.
- Pople, J. A., Segal, G.A., 1965. Approximate Self-Consistent Molecular Orbital Theory. II. Calculation with Complete Neglect of Differential Overlap. *J. Chem. Phys.*, 43, S136-S149.
- Pople, J.A., Beveridge, D.L., Dobosh, P.A., 1967. Approximate Self-Consistent Molecular Orbital Theory. V. Intermediate Neglect of Differential Overlap. *J. Chem. Phys.*, 47, 2026-2033.
- Pulay, P., 1987. *Analytical Derivative Methods in Quantum Chemistry, Ab Initio Methods in Quantum Chemistry-11*, Ed. By K. P. Lawley, John Wiley and Sons Inc. New York.
- Ramachandran, K.I., Deepa, G., Namboori, K., 2008. *Computational Chemistry and Molecular Modeling: Principles and Applications*. Springer–Verlag Berlin and Heidelberg GmbH & Co. KG, 397 s, Berlin, D.
- Raman, N., Muthuraj, V., Ravichandran, S. and Kulandaisamy, A. 2003. Synthesis, characterisation and electrochemical behaviour of Cu(II), Co(II), Ni(II) and Zn(II) complexes derived from acetylacetone and p-anisidine and their antimicrobial activity. *Proc. Indian Acad. Sci (Chem. Sci.)*, 115(3),161-167.
- Sayre, D., 1952. *Acta Cryst.* 5, 60-65.
- Schiff, H., 1869. *Liebigs Annlen der Chemie*, 150,197.
- Scovill, J. P., 1982. 2-Acetylpyridine Thiosemicarbazones 3. Complexes with Transition-Metals as Antimalarial and Antlekeemic Agents, *J. Med. Chem.*, 25 (10): 1261-1264.
- Sheldrick, G. M., 1997a. SHELXL97, Program for crystal structure refinement. University of Göttingen, D., Germany.
- Sheldrick, G. M., 1997b. SHELXS97, Program for the solution of crystal structures. University of Göttingen, D., Germany.
- Singh, D. P., 1986. Dinuclear Trivalent chromium, Manganese, Iron and Cobalt Complexes Bridged by Aromatic Diamines, *Trans. Metal Chem.*, 11 (1): 23-26.
- Spek, A. L., 2008. PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht University, Utrecht, NL.
- Sridhar, S. K., Saravanan, M., Ramesh, A., 2001. *Eur. J. Med. Chem.* 36, 615-625.
- Stewart, J. J. P., 1990. *J. Comp. Aided Molec. Design* 4(1), 1-108.

- Stoe, ve Cie, 2002. X–AREA (Version 1.18) and X–RED32 (Version 1.04). Stoe & Cie, Darmstadt, D., Germany.
- Stout, G. H. and Jensen, L. H, 1989. X-ray Structure Determination, John Wiley and Sons, 453 p., New York, Brisbane, Toronto, Singapore.
- Sundaraganesan, N., Ilakiamani, S., Subramani, P., and Joshua, B.D., 2007. Spectrochim. Acta A 67, 628.
- Suppan, P., 1994. Chemistry and Light, Published by The Royal Society of Chemistry, Cambridge.
- Tanak, H., Erşahin, F., Köysal, Y., Açar, E., Işık, Ş., and Yavuz, M., 2009. J. Mol. Mod. 15, 1281.
- Tarafder, M. T. H., 1986. Novel Peroxo Complexes of Zirconium Containing Organic-Ligands, Inorg. Chem., 25 (13): 2265-2268.
- Teimouri, A., Emami, M. Chermahini, A. N. and Dabbagh, H.A., 2009. Spectrochim. Acta A 71, 1749.
- Toeplitz, O., 1911. Rend. Circ. Mat. Palermo, 32, 191-192.
- Ünver, H., Yildiz, M., Kiraz, A., Özgen, Ö., 2009. J Chem Crystallogr 39:17-23.
- Waller, I., 1927. Ann. Physics, 83, 153-183.
- Walsh, O.M., Meegan, M.J., Prendergast, R.M., Nakib, T.A., 1996. Eur. J. Med. Chem. 31 989–1000.
- Whiffen, D. H., 1971a. Spectroscopy, second edition, Logman, London, 73-79.
- Whiffen, D. H., 1971b. “Spectroscopy 2nd ed. ”, Longman, London, 50-60.
- Williams, D. R., 1972. Chem. Rev. 72, 203-213.
- Wolinski, K., Hinton, J.F., Pulay, P., 1990. Efficient implementation of the gauge-independent atomic orbital method for NMR chemical shift calculations. J. Am. Chem. Soc., 112(23), 8251–8260.
- Xu, X.Y., Huang, G., Zeng, X.C., Hu, F., 2010. Acta Crystallogr. E66 o1407.
- Yang, D., Büchi, G., Tannenbaum, S.R. and Lee, G. C. M., 1984. Carcinogenesis5(10);1219.
- Yeap, G. Y., Ha, S. T., Ishizawa, N., Suda, K., Boey, P. L, Mahmood WAK, 2003. J Mol Struct 658:87-99.
- Yıldız, A., Genç, Ö., Bektas, S., 1997. Enstrümantal Analiz Yöntemleri. Hacettepe Üniversitesi, Ankara.
- Zeishen, W., Huixia, W., Zhenhuan, Y. and Changhai, H., 1987. XXV. International Conference on Coordination Chemistry, Book of Abstracts, pp. 663.
- Zeishen, W., Zigi, G. and Zhenhuan, Y., 1990. Synthesis, characterization and anticancer activity of L – alanin Schiff base complexes of cooper (II), zinc(II), and cobalt (II) . Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem, 20 (3), 335 – 344.
- Zhou, Y.-S., Zhang, L.-J., Zeng, X.-R., Vital, J. J. & You, X.-Z., 2000. J. Mol. Struct. 533, 25-30.

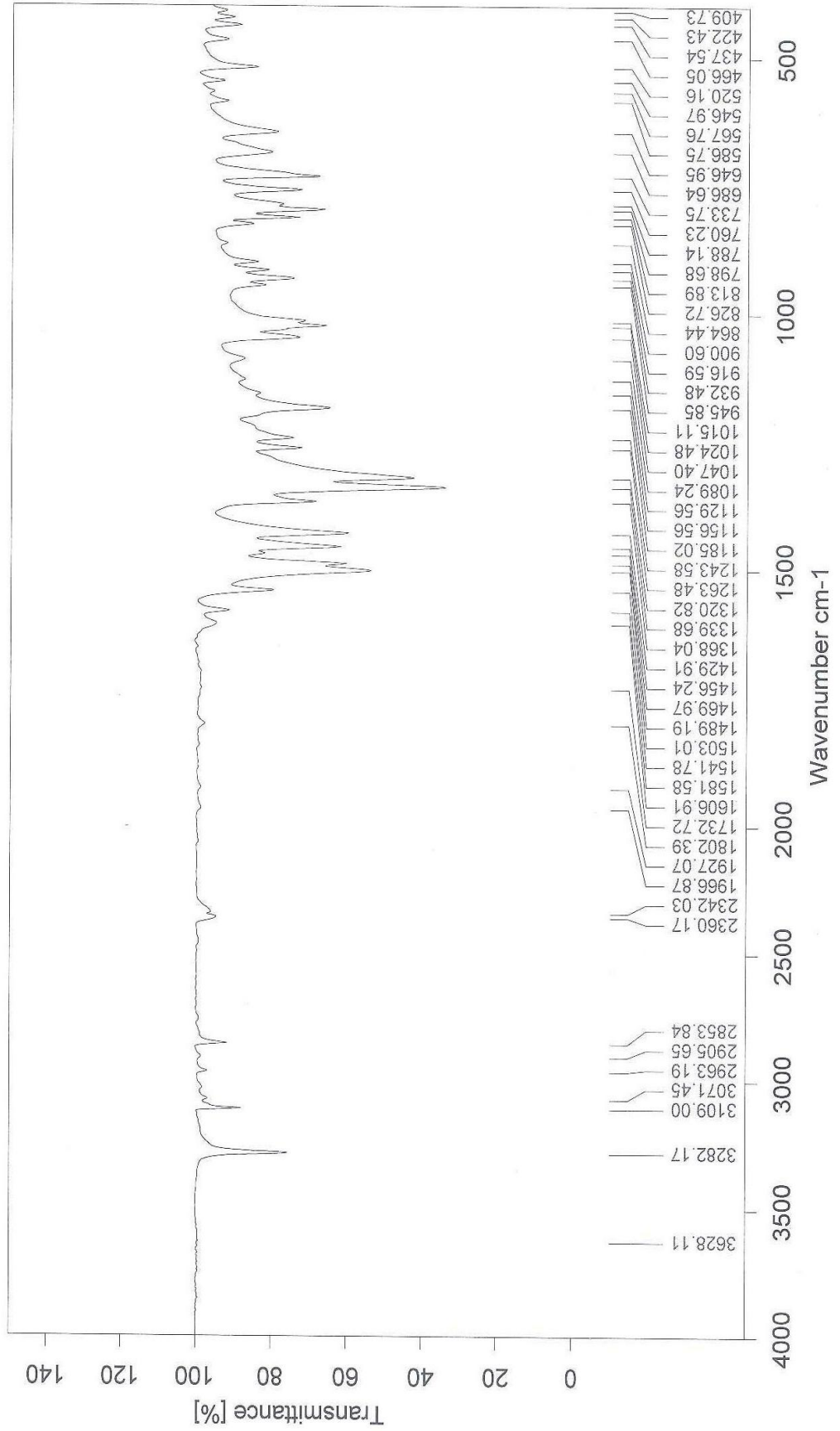
EKLER (IR ve NMR SPEKTRUMLARI)

- EK A1. $C_{13}H_{12}N_2O_2S$ (I) Molekölüne ait IR spektrumu
EK A2. $C_{12}H_{10}N_2O_3S$ (II) Molekölüne ait IR spektrumu
EK A3. $C_{11}H_7BrN_2O_2S$ (III) Molekölüne ait IR spektrumu
EK A4. $C_{13}H_{12}N_2O_2S$ (IV) Molekölüne ait IR spektrumu
EK A5. $C_{12}H_{10}N_2O_2S$ (V) Molekölüne ait IR spektrumu
EK A6. $C_{12}H_7N_2O_2F_3S$ (VI) Molekölüne ait IR spektrumu
EK B1a. $C_{13}H_{12}N_2O_2S$ (I) Molekölüne ait ^{13}C -NMR spektrumu
EK B1b. $C_{13}H_{12}N_2O_2S$ (I) Molekölüne ait ^1H -NMR spektrumu
EK B2a. $C_{12}H_{10}N_2O_3S$ (II) Molekölüne ait ^{13}C -NMR spektrumu
EK B2b. $C_{12}H_{10}N_2O_3S$ (II) Molekölüne ait ^1H -NMR spektrumu
EK B3a. $C_{11}H_7BrN_2O_2S$ (III) Molekölüne ait ^{13}C -NMR spektrumu
EK B3b. $C_{11}H_7BrN_2O_2S$ (III) Molekölüne ait ^1H -NMR spektrumu
EK B4a. $C_{13}H_{12}N_2O_2S$ (IV) Molekölüne ait ^{13}C -NMR spektrumu
EK B4b. $C_{13}H_{12}N_2O_2S$ (IV) Molekölüne ait ^1H -NMR spektrumu
EK B5a. $C_{12}H_{10}N_2O_2S$ (V) Molekölüne ait ^{13}C -NMR spektrumu
EK B5b. $C_{12}H_{10}N_2O_2S$ (V) Molekölüne ait ^1H -NMR spektrumu
EK B6a. $C_{12}H_7N_2O_2F_3S$ (VI) Molekölüne ait ^{13}C -NMR spektrumu
EK B6b. $C_{12}H_7N_2O_2F_3S$ (VI) Molekölüne ait ^1H -NMR spektrumu

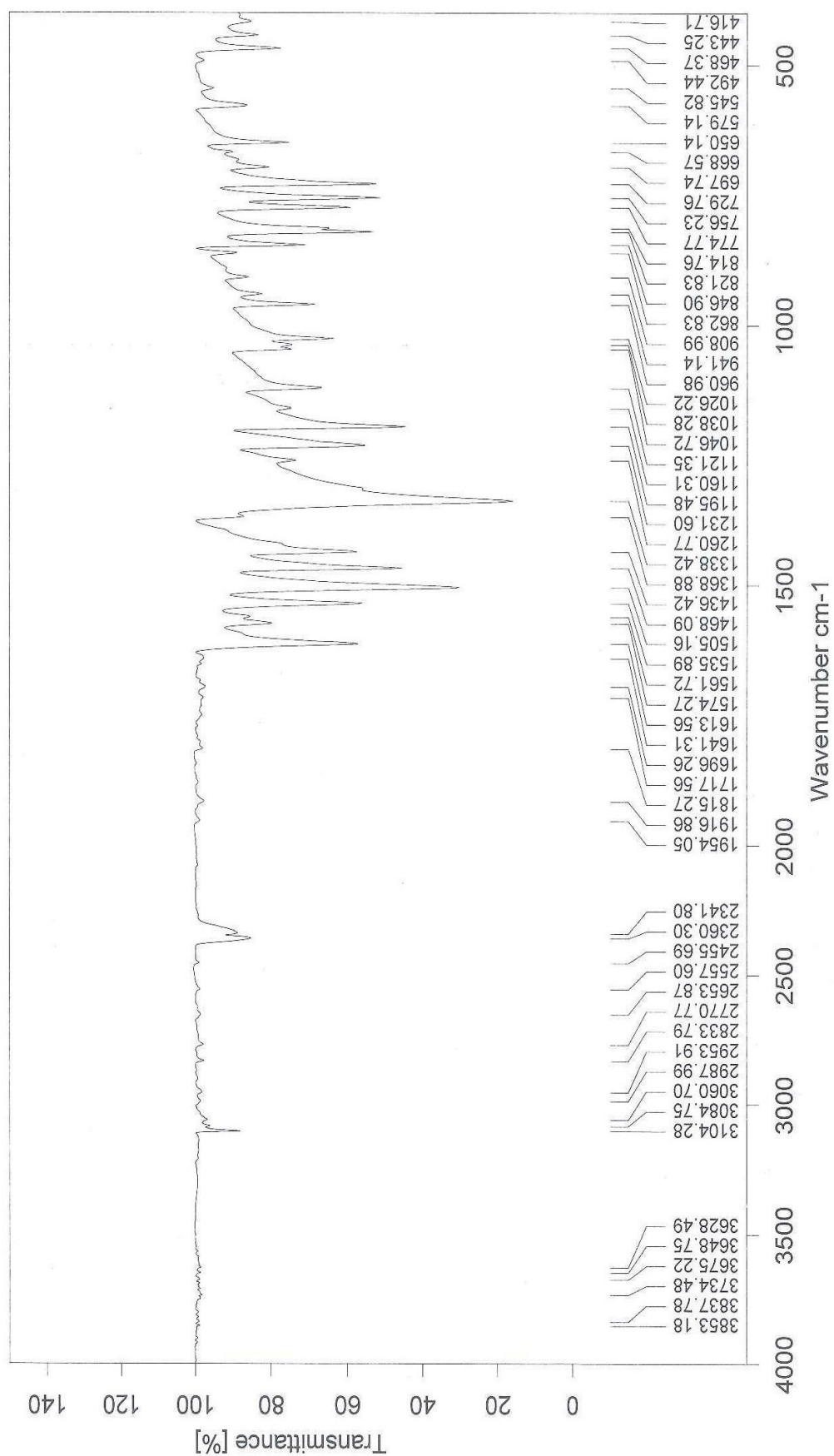
EK A1. C₁₃H₁₂N₂O₂S (I) Molekülüne ait IR spektrumu.



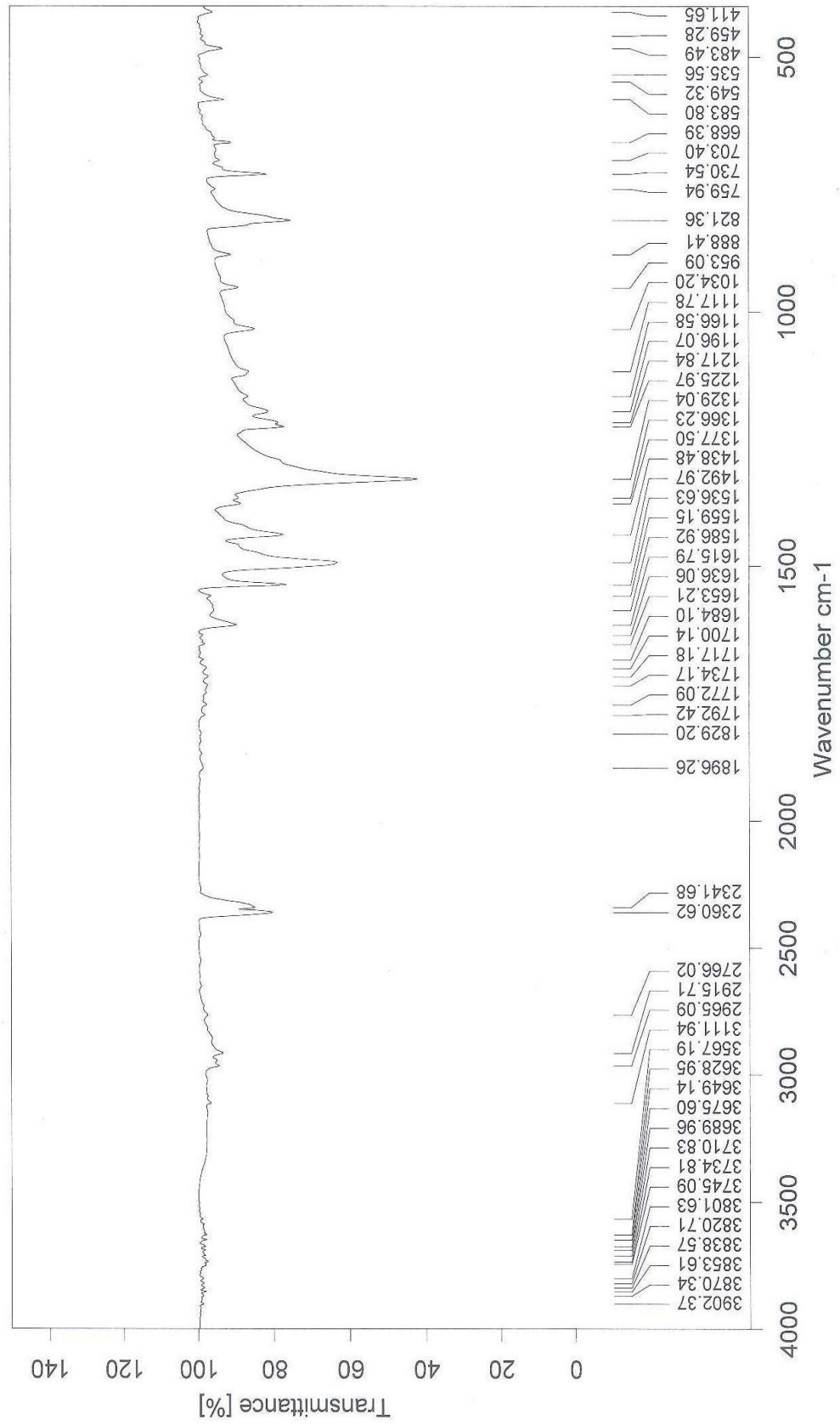
EK A2. C₁₂H₁₀N₂O₃S (II) Molekölüne ait IR spektrumu.



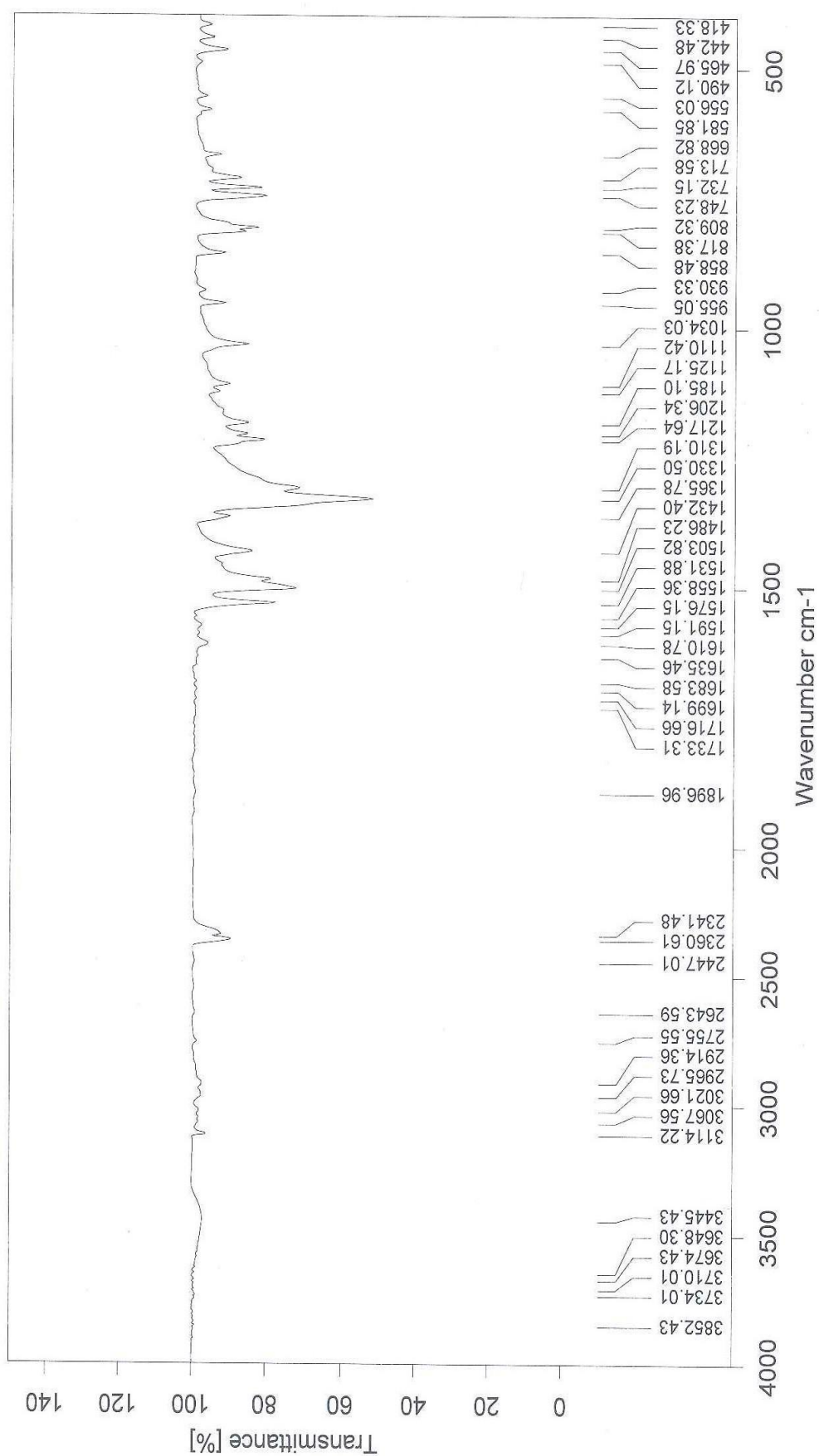
EK A3. $C_{11}H_7BrN_2O_2S$ (III) Molekülüne ait IR spektrumu.



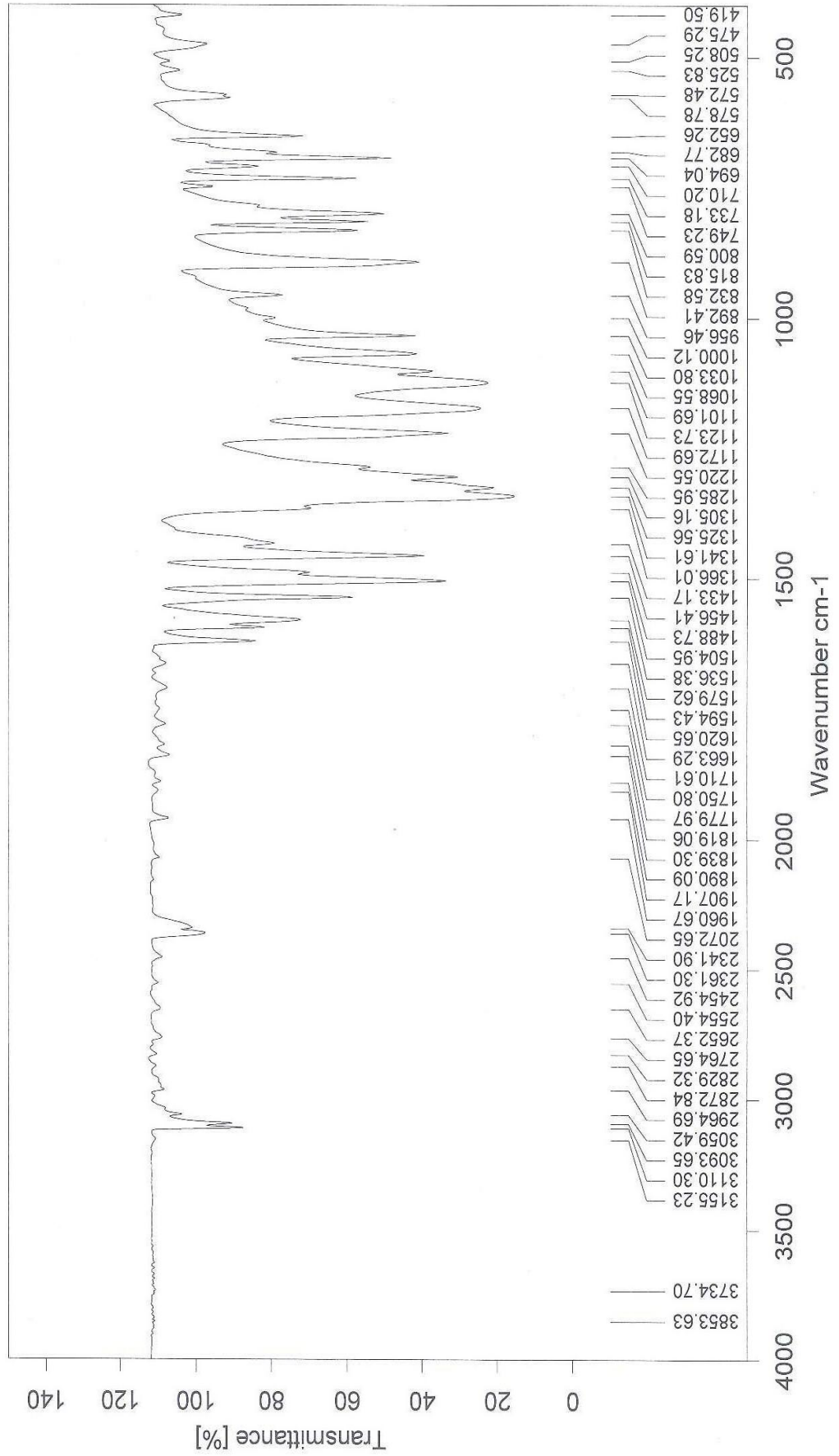
EK A4. C₁₃H₁₂N₂O₂S (IV) Molekülüne ait IR spektrumu.



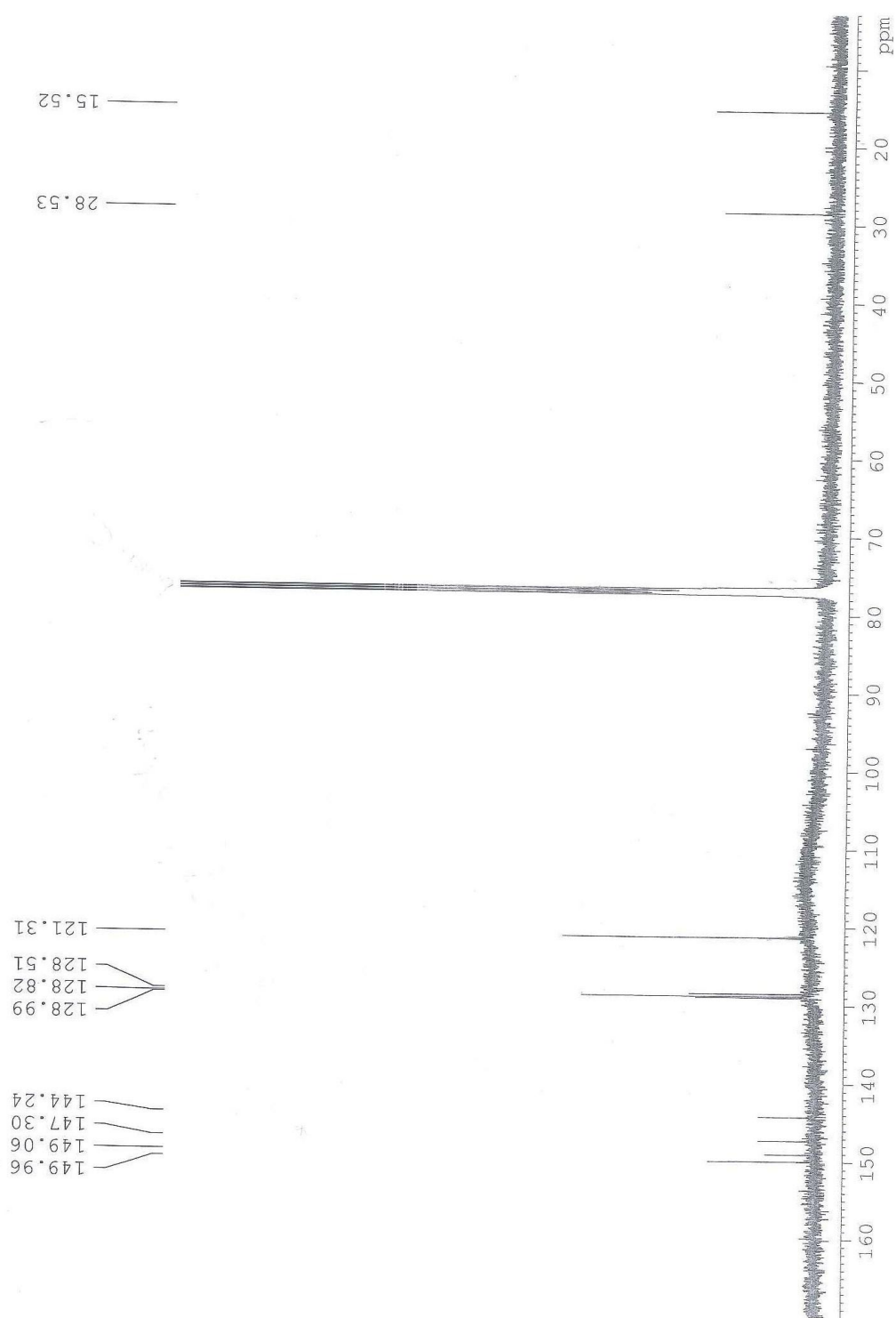
EK A5. C₁₂H₁₀N₂O₂S (V) Molekülüne ait IR spektrumu.



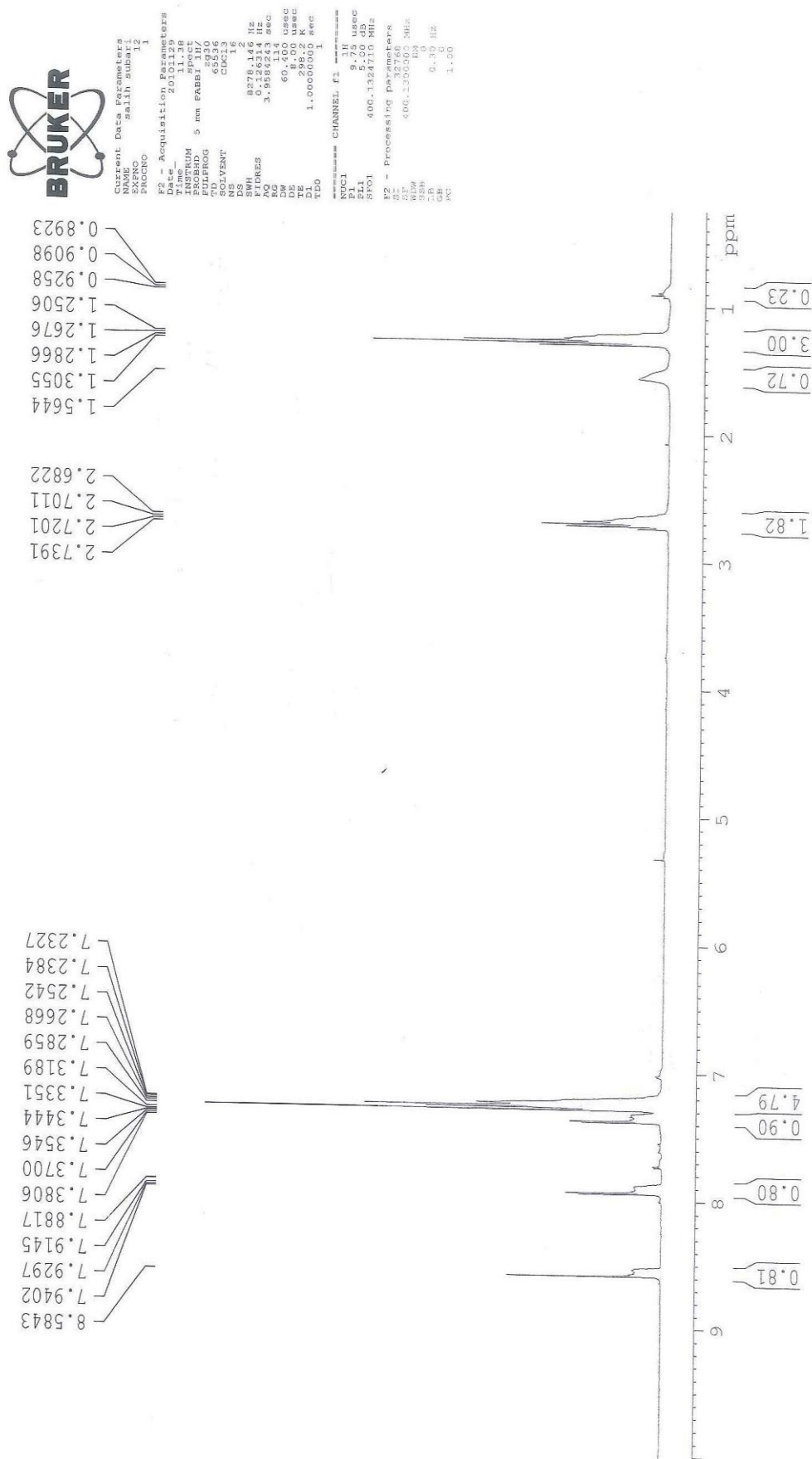
EK A6. C₁₂H₇N₂O₂F₃S (VI) Molekülüne ait IR spektrumu.



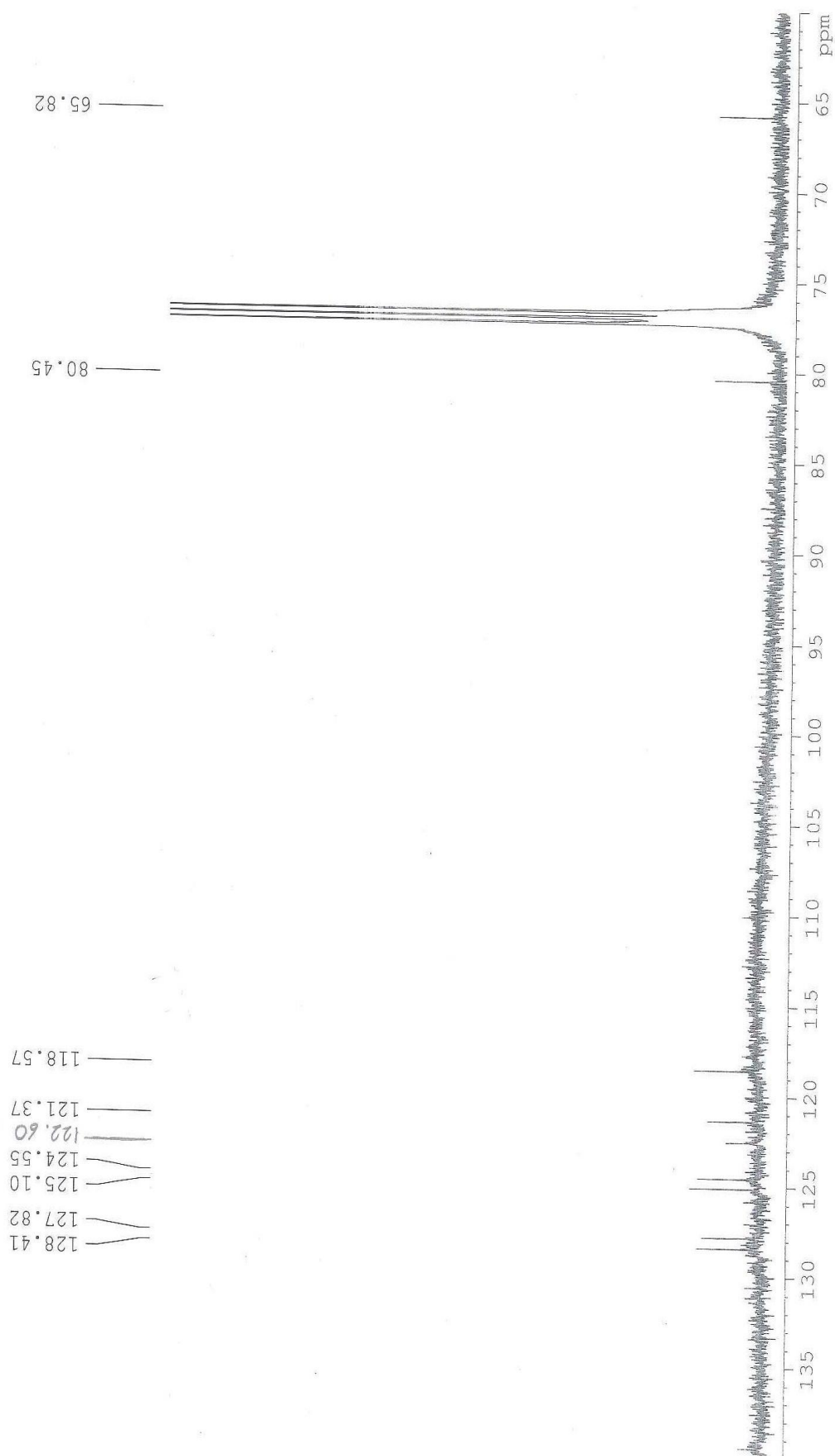
EK B1a. C₁₃H₁₂N₂O₂S (I) Molekülüne ait ¹³C-NMR spektrumu.



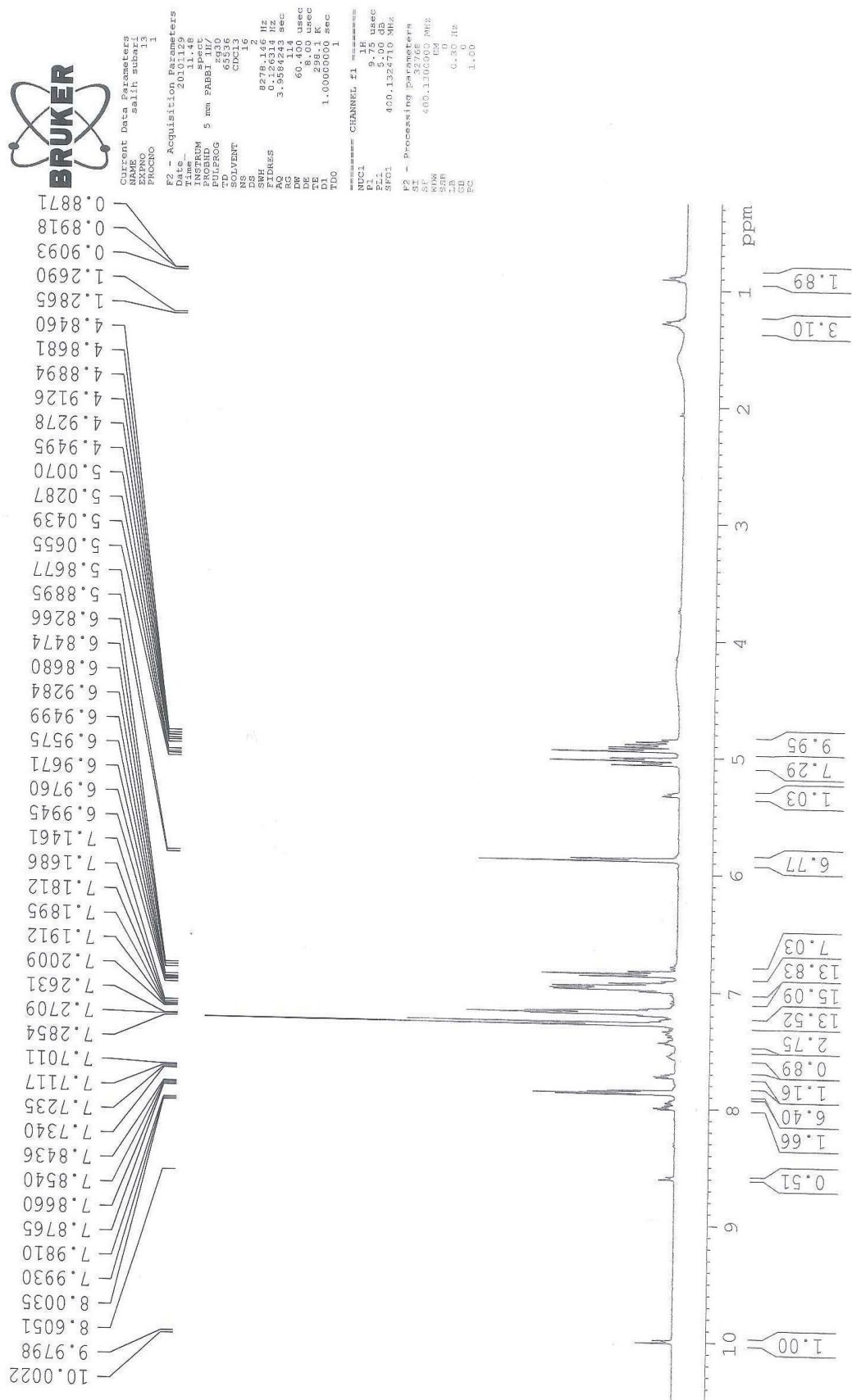
EK B1b. C₁₃H₁₂N₂O₂S (I) Molekülüne ait ¹H-NMR spektrumu.



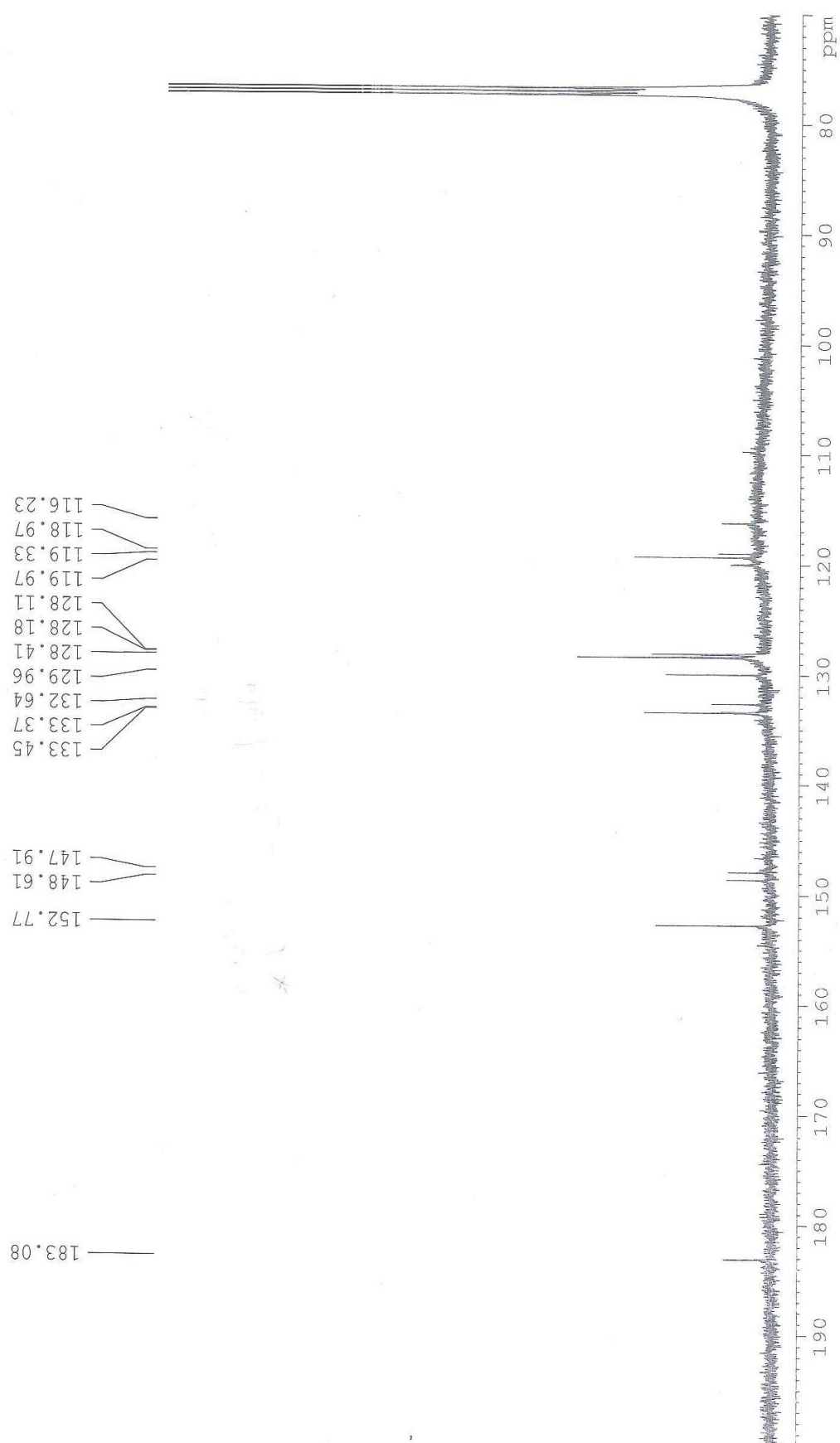
EK B2a. C₁₂H₁₀N₂O₃S (II) Molekülüne ait ¹³C-NMR spektrumu.



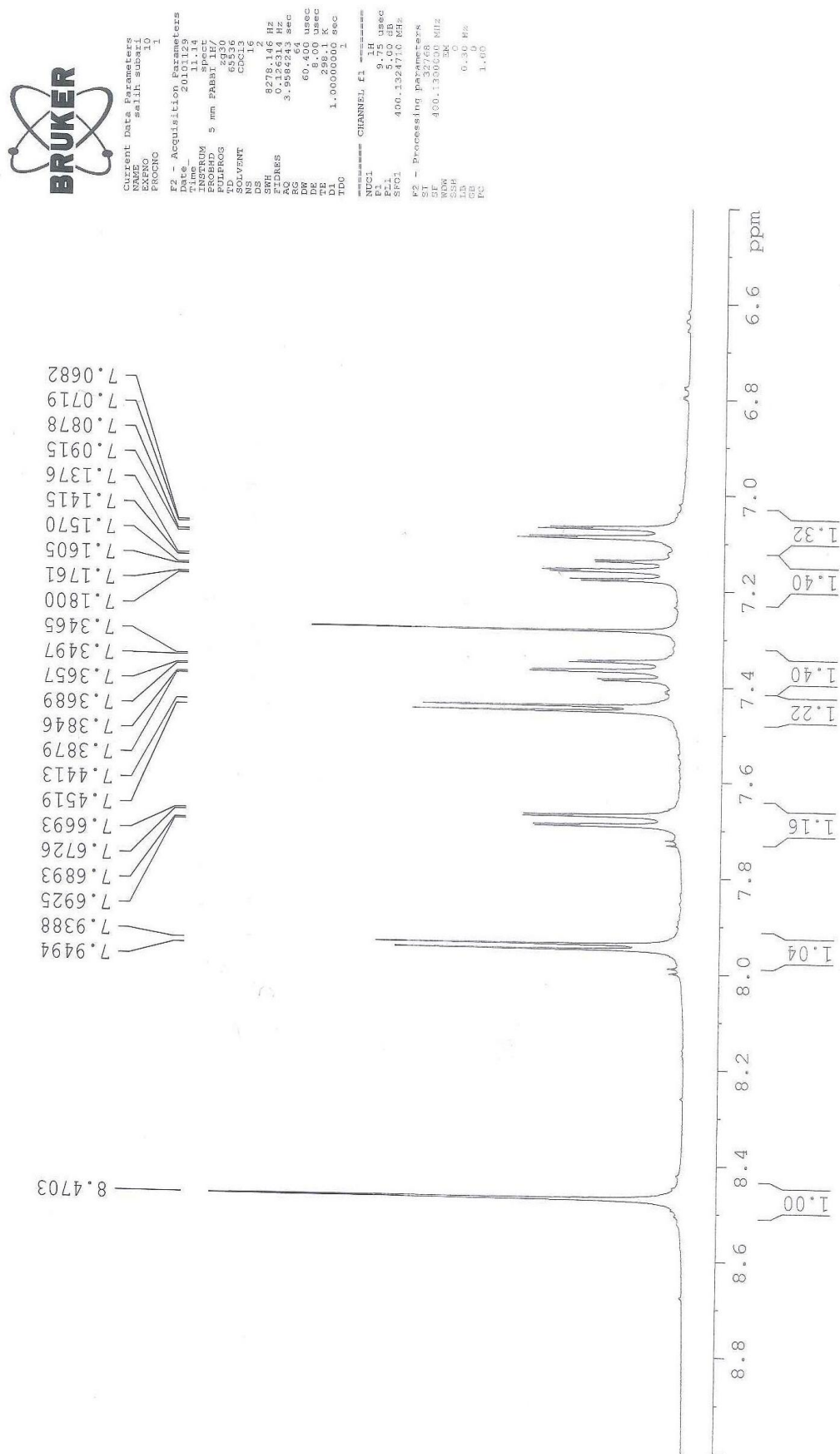
EK B2b. C₁₂H₁₀N₂O₃S (II) Molekölüne ait ¹H-NMR spektrumu.



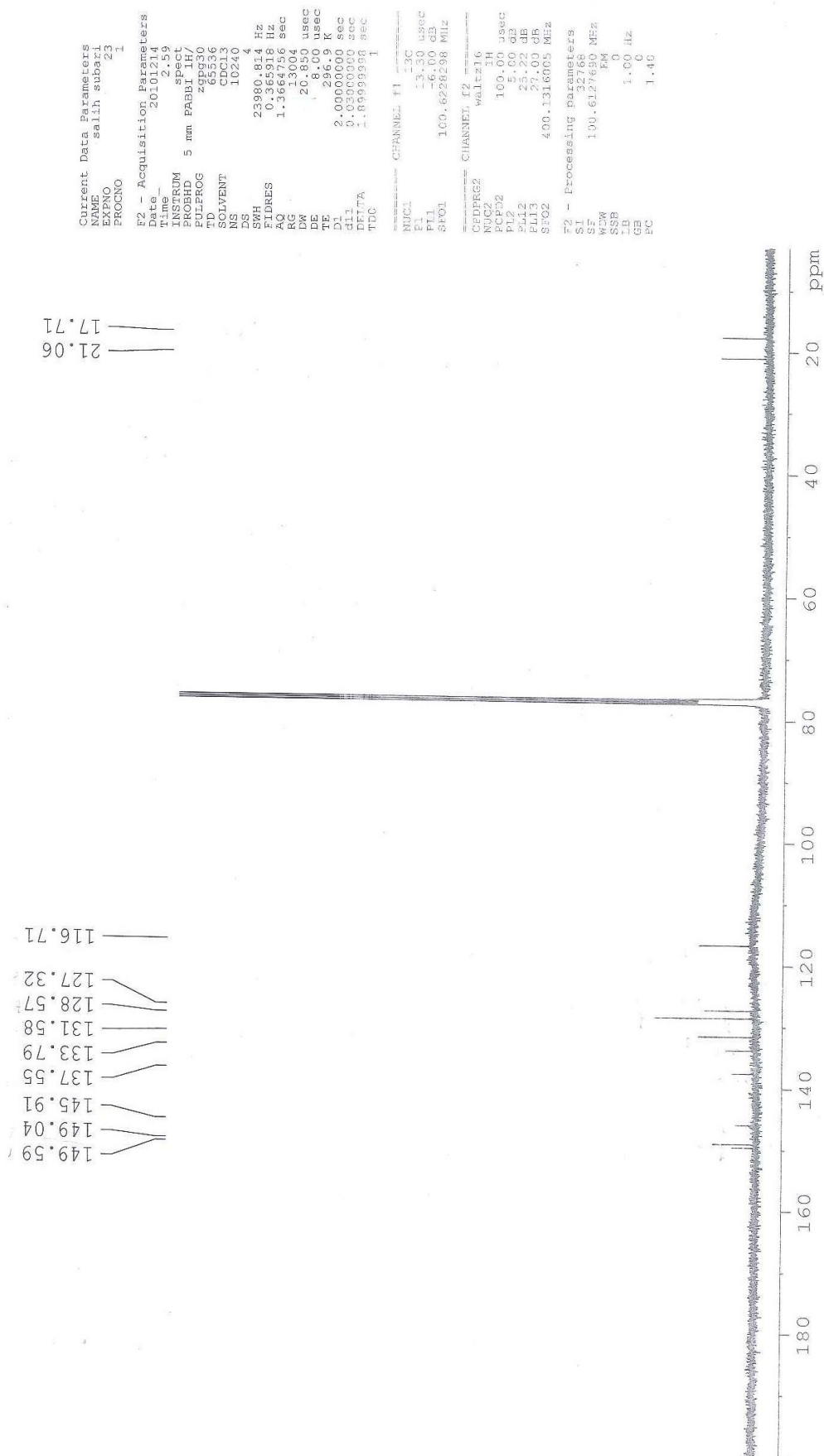
EK B3a. C₁₁H₇BrN₂O₂S (III) Molekülüne ait ¹³C-NMR spektrumu.



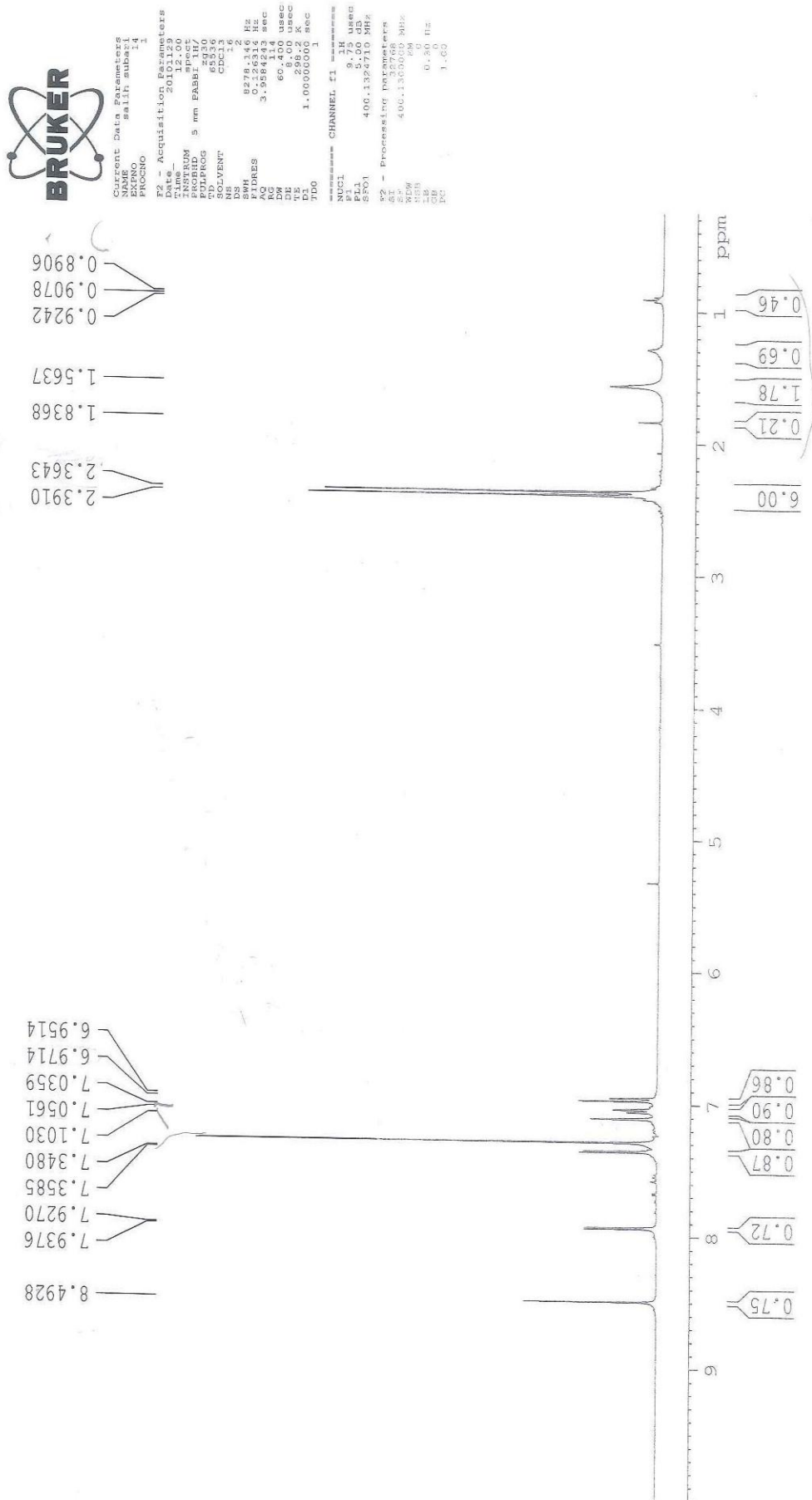
EK B3b. C₁₁H₇BrN₂O₂S (III) Molekölüne ait ¹H-NMR spektrumu.



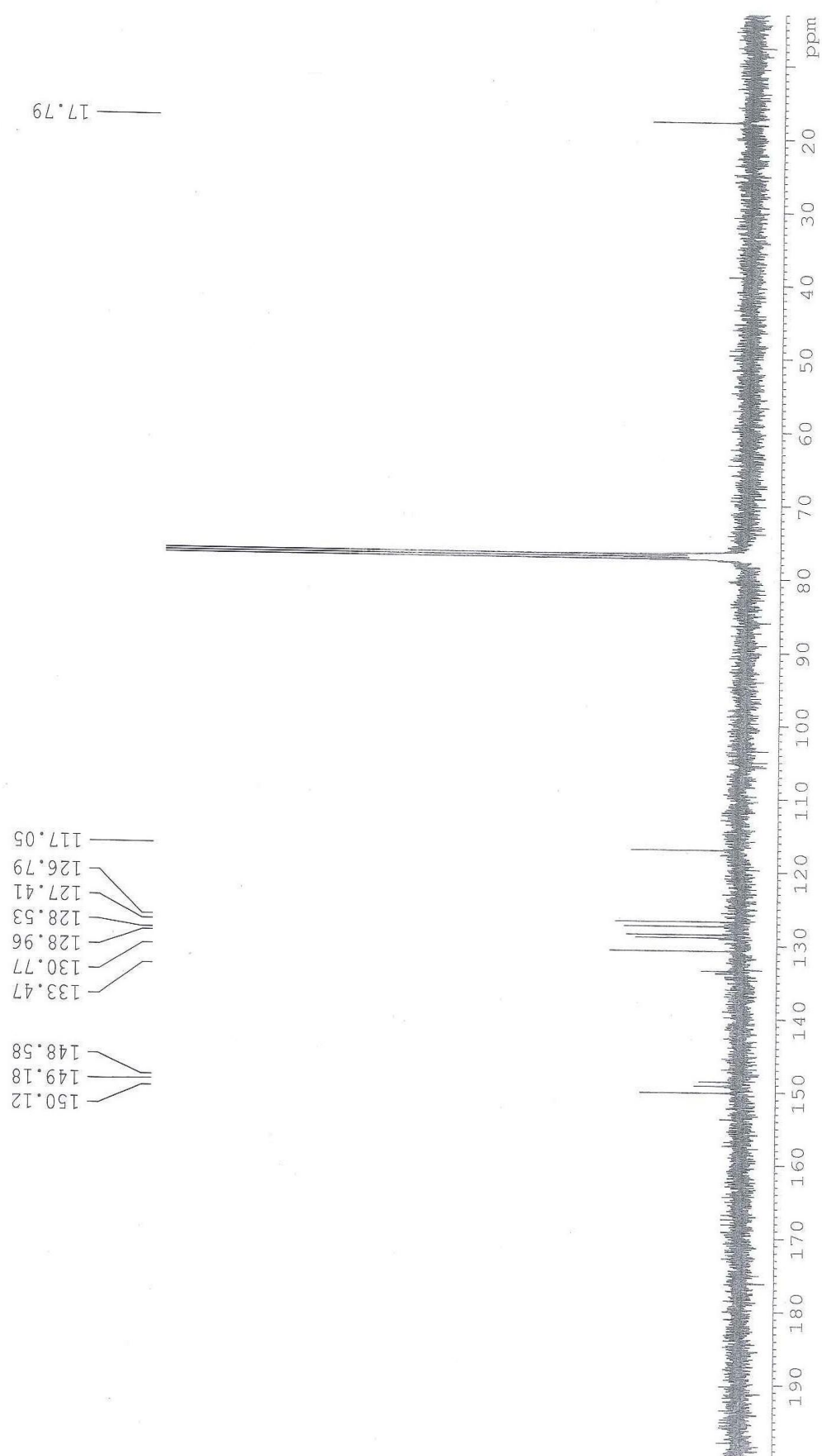
EK B4a. C₁₃H₁₂N₂O₂S (IV) Molekölüne ait ¹³C-NMR spektrumu.



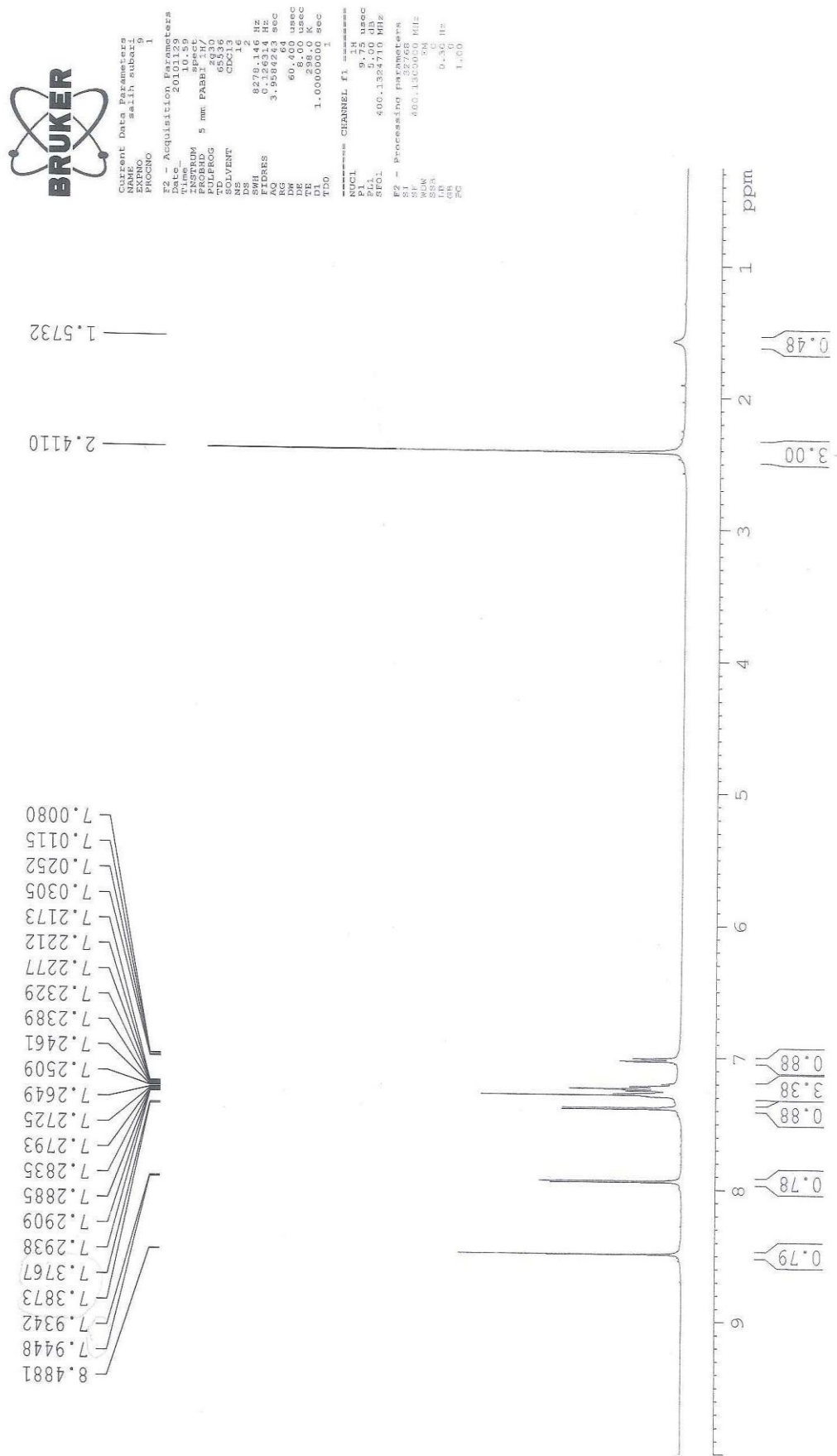
EK B4b. C₁₃H₁₂N₂O₂S (IV) Molekölüne ait ¹H-NMR spektrumu.



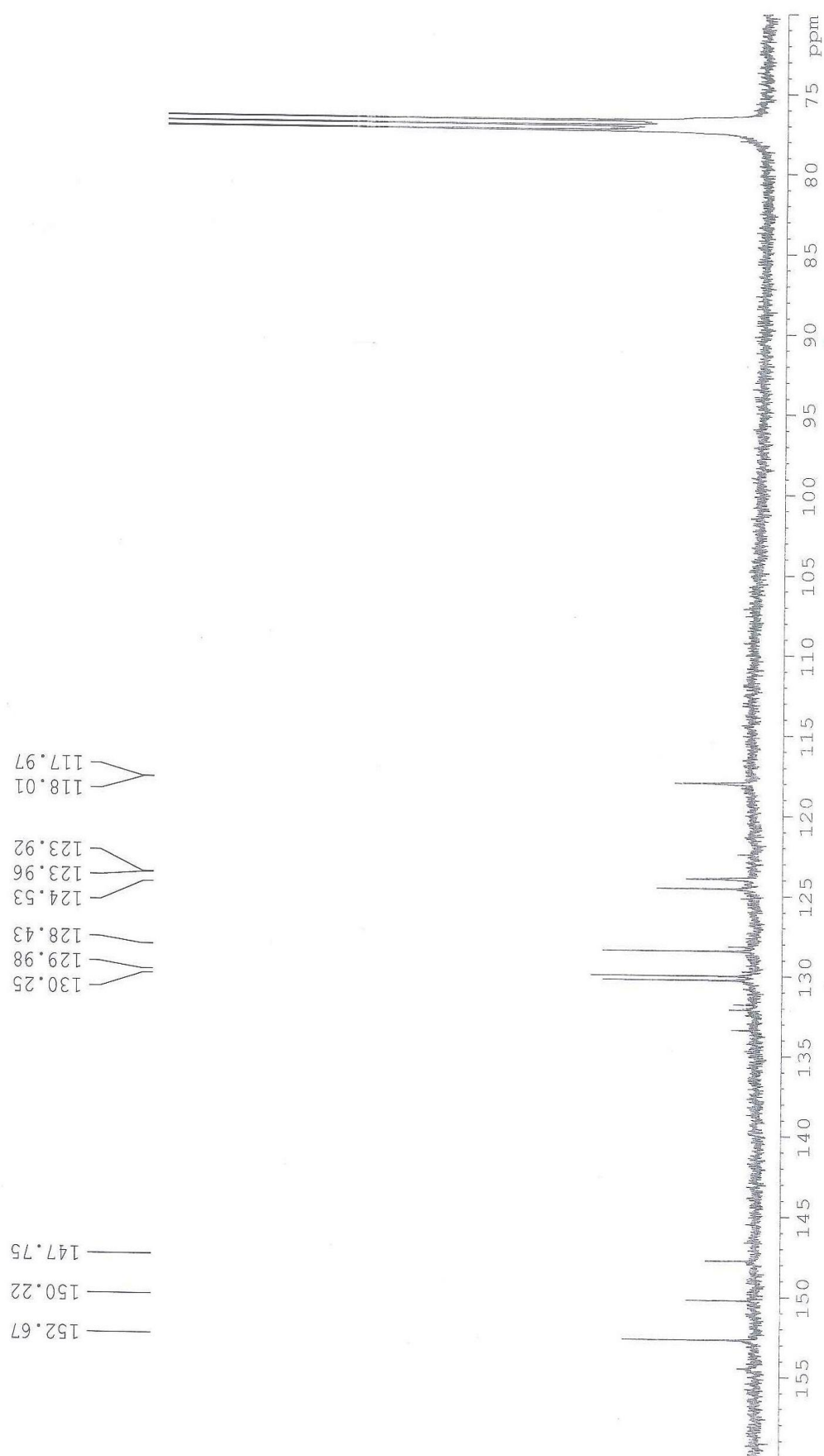
EK B5a. C₁₂H₁₀N₂O₂S (V) Molekülüne ait ¹³C-NMR spektrumu.



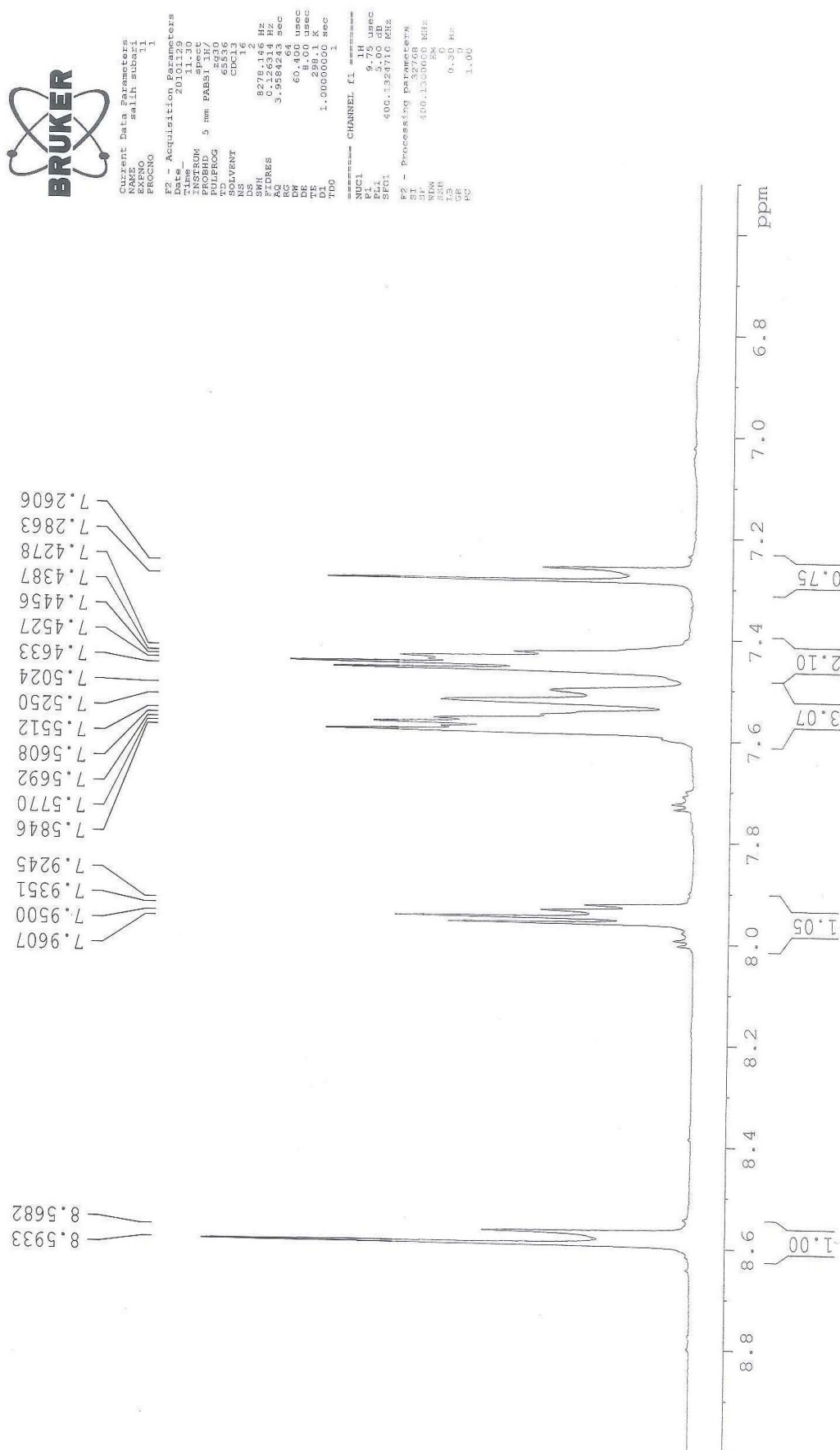
EK B5b. C₁₂H₁₀N₂O₂S (V) Molekölüne ait ¹H-NMR spektrumu.



EK B6a. C₁₂H₇N₂O₂F₃S (VI) Molekülüne ait ¹³C-NMR spektrumu.



EK B6b. C₁₂H₇N₂O₂F₃S (VI) Molekölüne ait ¹H-NMR spektrumu.



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Özlem DEVECİ

Doğum Yeri : İskenderun / HATAY

Adres: Konarlı mah. İnönü cad. No:24 İskenderun/HATAY

E-Posta: odeveci@omu.edu.tr /ozlemdeveci@hotmail.com

Lisans: Ondokuz Mayıs Üniversitesi, 2001

Yüksek Lisans : Ondokuz Mayıs Üniversitesi, 2006

TEZDEN TÜRETİLEN SUNUMLAR

▪ (E)-4-ETHYL-N-((5-NITROTHIOPHEN-2-YL)METHYLENE)ANILINE

Deveci Ö., Işık Ş., Gümüş S., Ağar E., 2011: Turkish Physical Society 28th International Physics Congress, September 6-9, 2011 Bodrum, Turkey.

▪ 2-(5-NITROTHIOPHEN-2-YL)-2,4-DIHYDRO-1H-BENZO[D][1,3]OXAZINE

Deveci Ö., Işık Ş., Gümüş S., Ağar E., 2011: Turkish Physical Society 28th International Physics Congress, September 6-9, 2011 Bodrum, Turkey.

▪ Theoretical Modeling and Experimental Studies on (E)-2,4-dimethyl-N-((5-nitrothiophen-2-yl)methylene)aniline

Deveci Ö., Işık Ş., Gümüş S., Ağar E., TUCr2012-3rd Turkish Crystallographic Meeting June 7-9, 2012 Dokuz Eylül University İzmir, Turkey.

Yukarıda verilen çalışmalar poster olarak sunulmuştur. Bunlar, tezdeki I., II., ve IV. kristal yapılarıdır.