

**BAZI SIKLOBÜTANLI BİLEŞİKLERİN
DENEYSEL VE TEORİK
YÖNTEMLERLE
İNCELENMESİ
ERSİN İNKAYA
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI**

**ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BAZI SİKLOBÜTANLI BİLEŞİKLERİN
DENEYSEL VE TEORİK YÖNTEMLERLE
İNCELENMESİ**

ERSİN İNKAYA

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. MUHARREM DİNÇER**

SAMSUN-2011

T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Bu çalışma jürimiz tarafından 26/01/2011 tarihinde yapılan sınav ile Fizik Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Muharrem DİNÇER

Üye: Prof. Dr. Nezihe ÇALIŞKAN

Üye: Prof. Dr. Ömer ANDAÇ

ONAY: Yukarıda imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

...../...../2011

Prof. Dr. Hasan GÜMÜŞ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

BAZI SİKLOBÜTANLI BİLEŞİKLERİN DENEYSEL VE TEORİK YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ

ÖZ

Bu tez çalışmasında, üç adet siklobütanlı kristal sentezlenerek kristal yapıları X – ışınları kırınım tekniği ile belirlenirken, spektroskopik özellikleri ise IR ve NMR teknikleri ile incelenmiştir.

İncelenen kristaller Fırat Üniversitesi Kimya Bölümünde sentezlenmiş ve kırınım verileri Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fizik Bölümü Kristalografi Laboratuvarındaki STOE IPDS–II difraktometresinde toplanmıştır.

IR spektrumları, Fırat Üniversitesi Kimya Bölümünde bulunan Mattson 1000 FT–IR spektrometresi ile, NMR spektrumları Atatürk Üniversitesi Kimya Bölümünde bulunan Varian AS 400 MHz spektrometresi ile alınmıştır.

Moleküllerin kristal yapıları direkt yöntemler ile *SHELXS97* programı kullanılarak belirlenmiştir. Atomik parametrelerin artırılması, tam–matris en küçük kareler ve Fark–Fourier yöntemleri ile *SHELXL97* programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Deneysel çalışma sonuçlarını desteklemek amacıyla *Gaussian 03W* ve *GaussView 4.1.2* paket programları kullanılarak Hartree–Fock (HF) ve Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (Density Functional Theory, DFT) yöntemleri ile moleküllerin moleküler geometrileri, IR ve NMR spektrumları teorik olarak belirlenmiştir.

Moleküllerin enerjileri, yük dağılımları, dipol momentleri, moleküler elektrostatik potansiyelleri ve sınır moleküler orbitalleri (HOMO ve LUMO) hesaplama yoluyla ayrıca elde edilmiştir. Teorik hesaplamalar için baz seti olarak 6-31G(d) seçilmiştir. Teorik ve deneysel sonuçlar karşılaştırıldığında, küçük farklılıklar bulunmasına rağmen genel olarak uyum içerisinde oldukları görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: X – Işınları Kırınımı, Kristal Yapı, Siklobütan, IR, NMR, Moleküler Modelleme, Hartree–Fock (HF), Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT), 6-31G (d)

**INVESTIGATION OF THE CRYSTAL AND MOLECULAR
STRUCTURES OF SOME CYCLOBUTANE COMPLEXES
BY EXPERIMENTAL AND THEORETICAL METHODS**

ABSTRACT

In this study, three cyclobutane complexes have been synthesized and their crystal structures have been determined by X – Ray diffraction technique, while the spectroscopic properties have been investigated by IR and NMR techniques.

All crystals investigated in this study were synthesized in the Chemistry Department at Firat University, and the crystal data were collected on a STOE IPDS–II diffractometer in the Crystallography Laboratory of Physics Department at Ondokuz Mayıs University. For the recording of IR spectra, a Mattson 1000 FT–IR spectrometer in the Chemistry Department at Firat University, NMR spectra were carried out using a Varian AS 400 MHz spectrometer in the Chemistry Department at Atatürk University.

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.

With the aim of supporting the experimental results, the molecular geometries, IR and NMR spectra of the complexes have been determined theoretically by Hartree–Fock (HF) and Density Functional Theory (DFT) methods using *Gaussian 03W* and *GaussView 4.1.2* softwares. The molecular energies, charge distributions, dipole moments, molecular electrostatic potentials 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. When the experimental and theoretical results are compared, it is seen that there is a good agreement between them.

Keywords: X – Ray Diffraction, Crystal Structure, Cyclobutane, IR, NMR, Molecular Modeling, Hartree–Fock (HF), Density Functional Theory (DFT), 6-31G (d)

TEŞEKKÜR

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

Kristallerin sentezlenmesinde, IR ve NMR verilerinin elde edilip sonuçlarının yorumlanmasında bilgi, tecrübelerini paylaşan değerli hocam Sayın Prof. Dr. Alaaddin ÇUKUROVALI 'ya teşekkür ederim.

X – ışınları tek kristal verilerinin toplanmasındaki emeklerinden dolayı değerli hocam Sayın Prof. Dr. Orhan BÜYÜKGÜNGÖR 'e teşekkür ederim.

Çok değerli hocalarım Sayın Prof. Dr. Nezihe ÇALIŞKAN' a ve Prof. Dr. Ömer ANDAÇ' a öneri ve yorumlarıyla tezime yön verdiklerinden dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan, çalışmalarımın her aşamasında bana yardımcı olan değerli hocam Arş. Gör. Dr. Namık ÖZDEMİR 'e sonsuz teşekkürler.

Eğitim hayatım boyunca her zaman yanımda olan, benden maddi manevi hiçbir desteklerini esirgemeyen AİLEM 'e ne kadar teşekkür etsem azdır.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ	v
ÇİZELGELER LİSTESİ	vi
1. GİRİŞ	1
2. X – IŞINLARI	4
2.1. X – Işınları ve Elde Edilmesi	4
2.2. X – Işınlarının Madde İle Etkileşmesi ve Bragg Yasası	8
2.3. Bragg Yansıma Şiddetini Etkileyen Faktörler	10
2.3.1. Skala Faktörü Düzeltmesi (K)	10
2.3.2. Lorentz Faktörü Düzeltmesi (L)	11
2.3.3. Kutuplanma Faktörü Düzeltmesi (P)	11
2.3.4. Debye-Waller Sıcaklık Faktörü (T)	11
2.3.5. Soğurma Düzeltme Faktörü	12
2.3.6. Sönüm Faktörü Düzeltmesi (E)	12
2.3.7 Anormal Saçılma Etkisi	13
3. VERİ TOPLAMA VE DEĞERLENDİRME	13
3.1. Alan Dedektörleri	13
3.2. STOE IPDS II Difraktometresi	14
3.3. Veri Toplama	18
4. KRİSTAL YAPI ÇÖZÜM YÖNTEMLERİ	19
4.1. Yapı Çarpanı ve Faz	19
4.2. Elektron Yoğunluğu Fonksiyonu	21
4.3. Patterson Yöntemi	24
4.4. Direkt Yöntemler	26
5. KRİSTAL YAPI ARITIM YÖNTEMLERİ	27
5.1. Fark–Fourier Yöntemi	27
5.2. En Küçük Kareler Yöntemi	28
5.3. Yapı Çözümünde Doğruluk Kriterleri	29

6. SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLER	31
6.1. Kırmızı-altı (IR) Spektroskopisi	31
6.1.1. Kırmızı Ötesi Işınlarmın Soğurulması	32
6.1.2. Seçim Kuralları	35
6.2. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi	35
7. MOLEKÜLER MODELLEME	37
7.1. Moleküler Modelleme Yöntemleri	37
7.1.1. Moleküler Mekanik Yöntemler	38
7.1.2. Elektronik Yapı Yöntemleri	40
7.1.2.1. Yarı-Deneysel (Semi-Empirical) Yöntemler	41
7.1.2.2. Ab-initio Yöntemler	42
7.2. Schrödinger Denklemi	43
7.2.1. Born-Oppenheimer Yaklaşımı	44
7.2.2. Varyasyon Teoremi	44
7.2.3. Pauli Dışarlama İlkesi ve Slater Determinantı	45
7.3. Temel (Baz) Setler	47
7.3.1. Polarize Temel Fonksiyonlar	47
7.3.2. Difüze Fonksiyonlar	48
7.4. Hartree-Fock Yöntemi	50
7.5. Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT)	55
7.5.1. B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi	57
8. MATERYAL VE YÖNTEM	59
8.1. Bileşiklerin Sentezlenmesi	59
8.1.1. N'-(4-Dimetilamino-benziliden)-N-[4-(3-metil-3-fenil-siklobütil)- - tiyazol-2-yl]-kloro-asetik asit hidrazid [C ₂₅ H ₂₇ N ₄ O ₂ SCl] (I) Kristalinin Sentezi	59
8.1.2. N'-(2-metoksi-benziliden)-N-[4-(3-metil-3-fenil-siklobütil)- tiyazol-2-yl]-kloro-asetik hidrazid [C ₂₄ H ₂₄ N ₃ O ₂ SCl] (II) Kristalinin Sentezi	60

8.1.3.	N-[4-(3-methyl-3-fenil-siklobütül)-tiyazol-2-yl]-N'-naftalin-2ylmethilen -kloro-asetik asit hidrazid [C ₂₇ H ₂₄ N ₃ OSCl] (III) Kristalinin Sentezi	61
8.2.	Ölçüm Sistemleri	62
8.2.1.	X – Işını Siteimleri	62
8.2.2.	Teorik Hesaplamalar	63
8.2.2.1.	Gaussian03W Programı	63
8.2.2.2.	GaussView Programı	63
8.2.3.	FT – IR Ölçümleri	64
8.2.4.	NMR Ölçümleri	64
9.	BULGULAR VE TARTIŞMA	65
9.1.	X – Işını Kırınım Çalışmaları	65
9.1.1.	[C ₂₅ H ₂₇ N ₄ OSCl] (I) Tek Kristalinin Yapı Tayini ve Tartışma	65
9.1.2.	[C ₂₅ H ₂₇ N ₄ OSCl] (I) Kristalinin Teorik Bulguları ve Karşılaştırma	71
9.2.1.	[C ₂₄ H ₂₄ N ₃ O ₂ SCl] (II) Tek Kristalinin Yapı Tayini ve Tartışma	74
9.2.2.	[C ₂₄ H ₂₄ N ₃ O ₂ SCl] (II) Kristalinin Teorik Bulguları ve Karşılaştırma	81
9.3.1.	[C ₂₇ H ₂₄ N ₃ OSCl] (III) Tek Kristalinin Yapı Tayini ve Tartışma	85
9.3.2.	[C ₂₇ H ₂₄ N ₃ OSCl] (III) Kristalinin Teorik Bulguları ve Karşılaştırma	91
9.2.	IR Çalışmaları	94
9.3.	NMR Çalışmaları	102
9.4.	Moleküler Elektrostatik Potansiyel Yüzeyler ve Sınır Orbitalleri	107
10.	SONUÇ – YORUM	112
11.	REFERANSLAR	115
	ÖZGEÇMİŞ	119

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa	
Şekil 2.1.	X – ışını tüpü	5
Şekil 2.2.	Gerilime bağlı olarak elde edilen sürekli X – ışını spektrumu	6
Şekil 2.3.	Karakteristik X – ışınlarının elde edilmesi	7
Şekil 2.4.	Karakteristik X – ışını spektrumu pikleri	7
Şekil 2.5.	X – ışınlarının madde ile etkileşmesi	8
Şekil 2.6.	X – ışınlarının kristal düzlemlerinden saçılması	9
Şekil 3.1.	İki Eksenli Gonyometre	14
Şekil 3.2.	STOE IPDS II Görüntü Tabakalı Difraktometresinin dış kısımları	15
Şekil 3.3.	STOE IPDS II difraktometresinin iç kısım görünümü	16
Şekil 4.1.	Üç atomlu bir yapı için F_{hkl} yapı çarpanını oluşturan bileşenlerin geometrik temsili	20
Şekil 6.1.	Molekül titreşim türleri	34
Şekil 7.1.	Moleküler Modelleme Yöntemlerinin Atom Sayısına göre doğruluk oranları	38
Şekil 7.2.	Kütle-yay sistemi	39
Şekil 7.3.	Bağ yapmış atomlar arası etkileşmeler	39
Şekil 7.4.	Bağ yapmayan atomlar arasındaki etkileşmeler	39
Şekil 7.5.	Born – Oppenheimer yaklaşımı a) Gerçek Model b) Yaklaşık Model	44
Şekil 7.6.	Baz Setleri Tanımlanması	49
Şekil 7.7.	Helyum atomunun molekül yapısının diyagram olarak gösterilmesi	52
Şekil 8.1.	[C ₂₅ H ₂₇ N ₄ OSCl] (I) Kristalinin kimyasal diyagramı	59
Şekil 8.2.	[C ₂₄ H ₂₄ N ₃ O ₂ SCl] (II) Kristalinin kimyasal diyagramı	60
Şekil 8.3.	[C ₂₇ H ₂₄ N ₃ OSCl] (III) Kristalinin kimyasal diyagramı	61
Şekil 9.1.	[C ₂₅ H ₂₇ N ₄ OSCl] (I) kristalinin %30 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş ORTEP3 diyagramı. Kesikli çizgiler molekül içi C—H···N etkileşmelerini ifade etmektedir.	65

- Şekil 9.2.** [C₂₅H₂₇N₄O₂SCl] (I) kristalinin birim hücre istiflenmesi. Kesikli çizgiler moleküller arası hidrojen bağlarını göstermektedir. Bağlanmaya katılmayan H atomları daha açık bir gösterim için silinmişlerdir. 67
- Şekil 9.3.** [C₂₅H₂₇N₄O₂SCl] (I) kristalinin moleküller arası C—H···π etkileşiminin paket gösterimi. Bağlanmaya katkısı olmayan hidrojenler açık bir gösterim için silinmişlerdir. 67
- Şekil 9.4.** [C₂₅H₂₇N₄O₂SCl] (I) Kompleksinin geometri optimizasyonu sonucunda elde edilen geometriler (A=HF; B=B3LYP) 71
- Şekil 9.5.** [C₂₅H₂₇N₄O₂SCl] (I) Kompleksi için X – ışınları kırınımından elde edilen geometri (siyah) ile HF (A) ve DFT (B) yöntemleri kullanılarak belirlenen optimum (kırmızı) geometrilerin süperpozisyonunu gösteren çizim. Hidrojen atomları ihmal edilmiştir. RMSE=0.513 Å (A), RMSE=0.173 Å (B) 73
- Şekil 9.6.** [C₂₄H₂₄N₃O₂SCl] (II) kristalinin %30 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş ORTEP3 diyagramı. Kesikli çizgiler molekül içi C—H···N etkileşmelerini ifade etmektedir. 74
- Şekil 9.7.** [C₂₄H₂₄N₃O₂SCl] (II) kristalinin moleküller arası C—H···π etkileşiminin paket gösterimi. Bağlanmaya katkısı olmayan hidrojenler açık bir gösterim için silinmişlerdir. 76
- Şekil 9.8.** [C₂₄H₂₄N₃O₂SCl] (II) Kompleksinin geometri optimizasyonu sonucunda elde edilen geometriler (A=HF; B=B3LYP) 82
- Şekil 9.9.** [C₂₄H₂₄N₃O₂SCl] (II) Kompleksi için X – ışınları kırınımından elde edilen geometri (siyah) ile HF (A) ve DFT (B) yöntemleri kullanılarak belirlenen optimum (kırmızı) geometrilerin süperpozisyonunu gösteren çizim. Hidrojen atomları ihmal edilmiştir. RMSE=1.213 Å (A), RMSE=0.452 Å (B) 84
- Şekil 9.10.** [C₂₇H₂₄N₃O₂SCl] (III) kristalinin %30 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş ORTEP3 diyagramı. 85
- Şekil 9.11.** [C₂₇H₂₄N₃O₂SCl] (III) kristalinin moleküller arası C—H···O etkileşiminin paket gösterimi. Bağlanmaya katkısı olmayan hidrojenler açık bir gösterim için silinmişlerdir. 87
- Şekil 9.12.** [C₂₇H₂₄N₃O₂SCl] (III) kristalinin moleküller arası C—H···π 87

etkileşiminin paket gösterimi. Bağlanmaya katkısı olmayan hidrojenler açık bir gösterim için silinmişlerdir.

Şekil 9.13.	[C ₂₇ H ₂₄ N ₃ OSCl] (III) Kompleksinin geometri optimizasyonu sonucunda elde edilen geometriler (A=HF; B=B3LYP)	91
Şekil 9.14.	[C ₂₇ H ₂₄ N ₃ OSCl] (III) Kompleksi için X – ışınları kırınımından elde edilen geometri (siyah) ile HF (A) ve DFT (B) yöntemleri kullanılarak belirlenen optimum (kırmızı) geometrilerin süperpozisyonunu gösteren çizim. Hidrojen atomları ihmal edilmiştir. RMSE=1.022Å (A), RMSE=0.493 Å (B)	93
Şekil 9.15.	[C ₂₅ H ₂₇ N ₄ OSCl] (I) Kompleksinin IR spektrumu	95
Şekil 9.16.	[C ₂₅ H ₂₇ N ₄ OSCl] (I) Kompleksinin IR titreşim bandları için deneysel ve teorik değerler arasındaki korelasyon grafikleri	96
Şekil 9.17.	[C ₂₄ H ₂₄ N ₃ O ₂ SCl] (II) Kompleksinin IR spektrumu	97
Şekil 9.18.	[C ₂₄ H ₂₄ N ₃ O ₂ SCl] (II) Kompleksinin IR titreşim bandları için deneysel ve teorik değerler arasındaki korelasyon grafikleri	99
Şekil 9.19.	[C ₂₇ H ₂₄ N ₃ OSCl] (III) Kompleksinin IR spektrumu	100
Şekil 9.20.	[C ₂₇ H ₂₄ N ₃ OSCl] (III) Kompleksinin IR titreşim bandları için deneysel ve teorik değerler arasındaki korelasyon grafikleri	101
Şekil 9.21.	[C ₂₅ H ₂₇ N ₄ OSCl] (I) Kristalinin ¹³ C – NMR kimyasal kayma değerleri için deneysel ve teorik değerler arasındaki korelasyon grafikleri	104
Şekil 9.22.	[C ₂₅ H ₂₇ N ₄ OSCl] (I) Kristalinin ¹³ C – NMR kimyasal kayma değerleri için deneysel ve teorik değerler arasındaki korelasyon grafikleri	106
Şekil 9.23.	[C ₂₅ H ₂₇ N ₄ OSCl] (I) kristalinin moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) görünümü	107
Şekil 9.24.	[C ₂₅ H ₂₇ N ₄ OSCl] (I) kristalinin HOMO ve LUMO görünümü	108
Şekil 9.25.	[C ₂₄ H ₂₄ N ₃ O ₂ SCl] (II) kristalinin moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) görünümü	109
Şekil 9.26.	[C ₂₄ H ₂₄ N ₃ O ₂ SCl] (II) kristalinin HOMO ve LUMO görünümü	109
Şekil 9.27.	[C ₂₇ H ₂₄ N ₃ OSCl] (III) kristalinin moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) görünümü	110

Şekil 9.28. $[\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{N}_3\text{OSCl}]$ (III) kristalinin HOMO ve LUMO görünümü 111

ÇİZELGELER DİZİNİ

		Sayfa
Çizelge 6.1.	Kırmızı – altı bölge ve aralıkları	31
Çizelge 7.1.	Enerji türevlerinden hesaplanabilen büyüklükler	37
Çizelge 9.1.	[C ₂₅ H ₂₇ N ₄ O ₂ SCl] (I) molekülüne ait hidrojen bağı geometrisi (Å, °)	66
Çizelge 9.2.	[C ₂₅ H ₂₇ N ₄ O ₂ SCl] (I) molekülüne ait kristal verileri, data toplama ve arıtım değerleri	68
Çizelge 9.3.	[C ₂₅ H ₂₇ N ₄ O ₂ SCl] (I) molekülüne ait kesirsel koordinatlar (Å) ve eşdeğer izotropik yer değiştirme parametreleri (Å ²)	69
Çizelge 9.4	[C ₂₅ H ₂₇ N ₄ O ₂ SCl] (I) Kompleksine ait deneysel ve teorik olarak elde edilmiş bazı geometrik parametreler	72
Çizelge 9.5.	[C ₂₄ H ₂₄ N ₃ O ₂ SCl] (II) molekülüne ait hidrojen bağı geometrisi (Å, °)	76
Çizelge 9.6.	[C ₂₄ H ₂₄ N ₃ O ₂ SCl] (II) molekülüne ait kristal verileri, data toplama ve arıtım değerleri	77
Çizelge 9.7.	[C ₂₄ H ₂₄ N ₃ O ₂ SCl] (II) molekülüne ait kesirsel koordinatlar (Å) ve eşdeğer izotropik yer değiştirme parametreleri (Å ²)	78
Çizelge 9.8.	[C ₂₄ H ₂₄ N ₃ O ₂ SCl] (II) Kompleksine ait deneysel ve teorik olarak elde edilmiş bazı geometrik parametreler	82
Çizelge 9.9.	[C ₂₇ H ₂₄ N ₃ O ₂ SCl] (III) molekülüne ait hidrojen bağı geometrisi (Å, °)	86
Çizelge 9.10.	[C ₂₇ H ₂₄ N ₃ O ₂ SCl] (III) molekülüne ait kristal verileri, data toplama ve arıtım değerleri	88
Çizelge 9.11.	[C ₂₇ H ₂₄ N ₃ O ₂ SCl] (III) molekülüne ait kesirsel koordinatlar (Å) ve eşdeğer izotropik yer değiştirme parametreleri (Å ²)	89
Çizelge 9.12.	[C ₂₇ H ₂₄ N ₃ O ₂ SCl] (III) Kompleksine ait deneysel ve teorik olarak elde edilmiş bazı geometrik parametreler	92
Çizelge 9.13.	[C ₂₅ H ₂₇ N ₄ O ₂ SCl] (I) Kompleksine ait deneysel ve teorik olarak elde edilmiş bazı titreşim bandları ve önerilen işaretlemeler	96
Çizelge 9.14.	[C ₂₄ H ₂₄ N ₃ O ₂ SCl] (II) Kompleksine ait deneysel ve teorik	98

olarak elde edilmiş bazı titreşim bandları ve önerilen işaretlemeler

- Çizelge 9.15.** [C₂₇H₂₄N₃O₂SCl] (III) Kompleksine ait deneysel ve teorik olarak elde edilmiş bazı titreşim bandları ve önerilen işaretlemeler 101
- Çizelge 9.16.** [C₂₅H₂₇N₄O₂SCl] (I) Kristaline ait deneysel ve teorik olarak elde edilmiş ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri 102
- Çizelge 9.17.** [C₂₄H₂₄N₃O₂SCl] (II) Kristaline ait deneysel ve teorik olarak elde edilmiş ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri 104

1. GİRİŞ

X – ışını kırınım ile kristal yapı analizinin temel amacı, incelenen kristalin içeriğinin ayrıntılı şeklini atomik seviyede elde etmektir. Bu şekle dayanarak yapıdaki tüm atomların konumları bilindikten sonra, bağ uzunlukları, bağ açıları, belirli atomların oluşturduğu düzlemler, düzlemler arası açılar, bağlar etrafındaki torsiyon açıları gibi ilgilenilen moleküler geometriye ait diğer özellikler de hesaplanabilir. Bir moleküle ait özelliklerin incelenebilmesi için moleküle ait tüm bilgilerin elde edilmesi gerekir. İncelenen molekülün bilgileri tespit edildikten sonra molekülün, örneğin canlı dokular üzerindeki etkileri araştırılarak, ilaç hammaddesi olarak kullanılabilirliği veya ortaya koyduğu elektriksel, optik, termal v.b. özelliklerden faydalanılarak yeni teknolojik malzemelerin yapımında kullanılabilir.

Kristaller, düzenli tekrar eden iç yapıları nedeni ile, X – ışınları incelemesine çok uygundur. Kristaller üç boyutta periyodik aralıklarda belirli simetride dizilmiş olan atom gruplarıdır. Atomik boyutlar, kullanılan X – ışınlarının dalga boyları ile uyumlu olduğu için kristaller X – ışınları için doğal bir kırınım ağı gibi davranarak, üzerlerine gelen radyasyonu saçarlar. Saçılan bu radyasyon da belirli kristalografik yönlerde (Bragg açısında) birbirlerini kuvvetlendirerek maksimumlar ve bazı yönlerde de söndürerek minimumlar yani bir kırınım deseni oluşturur. Bu kırınım deseninden faydalanılarak kristal yapı belirlenir.

Kuantum teorisinin geliştirilmesinden hemen sonra, kuantum mekanik kanunları atom ve moleküllere uygulanmaya başlanmıştır. Prensip olarak, kuantum teorisi ile bir molekülün bütün kimyasal özellikleri hesaplanabilir. Aslında bir bileşiğin yapısı deneysel yöntemlerle belirlenebilir, ancak hesaplama yolu ile öngörünün yapılabilmesi çok yararlıdır ve pek çok uygulama alanı bulmuştur. Bunun için moleküler modelleme programları geliştirilmiştir.

Moleküler modelleme; fizik yasalarına dayanarak moleküler şekillenimin fiziksel özelliklerinin hesaplanmasıdır. Kullanılan yöntemler matematiksel olarak ifade edilmiştir. Fakat analitik olarak moleküle uygulanmaları çok zor ve zaman alıcı olduğundan bilgisayar programı olarak kodlanmıştır.

Deneysel ve teorik yöntemlerle elde edilen veriler birbiri ile karşılaştırılarak daha sağlıklı sonuçlar elde edilir. Hesaplama yaklaşımlarının başarısı, deneysel verilerle karşılaştırıldığında sonuçların uyumlu olmasıdır. Deneysel ve teorik yöntemler arasında fark vardır: moleküler mekanik ve kuantum kimyasal yöntemlerle hem gerçek hem de varsayımsal sistemler incelenebilirken, deneysel sistemlerde ise sadece gerçek olan sistemler incelenebilir.

Bu tez çalışmasında siklobütan, tiyazol ve hidrazid ligandları içeren N'-(4-Dimetilamino-benziliden)-N-[4-(3-metil-3-fenil-siklobütil)-tiyazol-2-yl]-kloro-asetik asit hidrazid [$C_{25}H_{27}N_4OSCl$] (I), N'-(2-methoksi-benziliden)-N-[4-(3-metil-3-fenil-siklobütil)-tiyazol-2-yl]-kloro-asetik hidrazid [$C_{24}H_{24}N_3O_2SCl$] (II) ve N-[4-(3-metil-3-fenil-siklobütil)-tiyazol-2-yl]-N'-naftalin-2ylmetilen-kloro-asetik asit hidrazid [$C_{27}H_{24}N_3OSCl$] (III) moleküllerinin kristal yapıları, tek kristal X – ışınları kırınımı yöntemiyle çözülmüştür. Aynı zamanda moleküllerin IR ve NMR spektroskopik çalışmaları yapılarak, X – ışını yapı analizi sonuçlarının desteklenmesi sağlanmıştır. X – ışını verileri Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nde bulunan X – ışınları laboratuvarında, STOE IPDS-II difraktometresi ile toplanmıştır. Veri toplama ve indirgeme süreçlerinde sırasıyla *X-AREA* (Stoe ve Cie, 2002) ve *X-RED32* (Stoe ve Cie, 2002) programları kullanılmıştır. Toplanan verilere gerekli düzeltmeler uygulandıktan sonra, *SHELXS97* (Sheldrick, 1997) programı ile uygun yöntemler kullanılarak çözülmüş ve atomik parametreler de *SHELXL97* (Sheldrick, 1997) programı ile en küçük kareler yöntemi uygulanarak arıtılmıştır. Yapı çözümü ve arıtım işlemi bittikten sonra moleküler çizimler için *ORTEP-3* (Farrugia, 1997) programı, hesaplamalar için ise *PLATON* (Spek, 2008), *WinGX* (Farrugia, 1999) ve *PARST95* (Nardelli, 1995) programları kullanılmıştır. Kimyasal diyagramlar ise *ChemBioDraw Ultra 11* programı ile oluşturulmuştur.

Moleküllerin IR spektrumları Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan Mattson FT-IR, NMR spektrumları Atatürk Üniversitesi Kimya Bölümünde bulunan Varian AS 400 MHz spektrometresi ile alınmıştır.

Deneysel olarak elde edilen sonuçları desteklemek ve karşılaştırma yapmak amacıyla *Gaussian 03W* (Frisch ve ark., 2004) ve *GaussView 4.1.2* (Dennington II ve ark., 2007) paket programları ile Hartree–Fock (HF) ve Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (Density Functional Theory, DFT) yöntemleri kullanılarak moleküllerin geometrileri, IR ve NMR spektrumları teorik olarak belirlenmiştir. Ayrıca moleküllerin moleküler enerjileri, dipol momentleri, moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyleri ve sınır orbitalleri elde edilmiştir. Hesaplamaların tümünde baz seti olarak 6-31G(d) seçilmiştir. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT) ile yapılan hesaplamalarda B3LYP karma fonksiyoneli kullanılmıştır (Becke, 1988; Becke, 1993a,b; Lee ve ark., 1988).

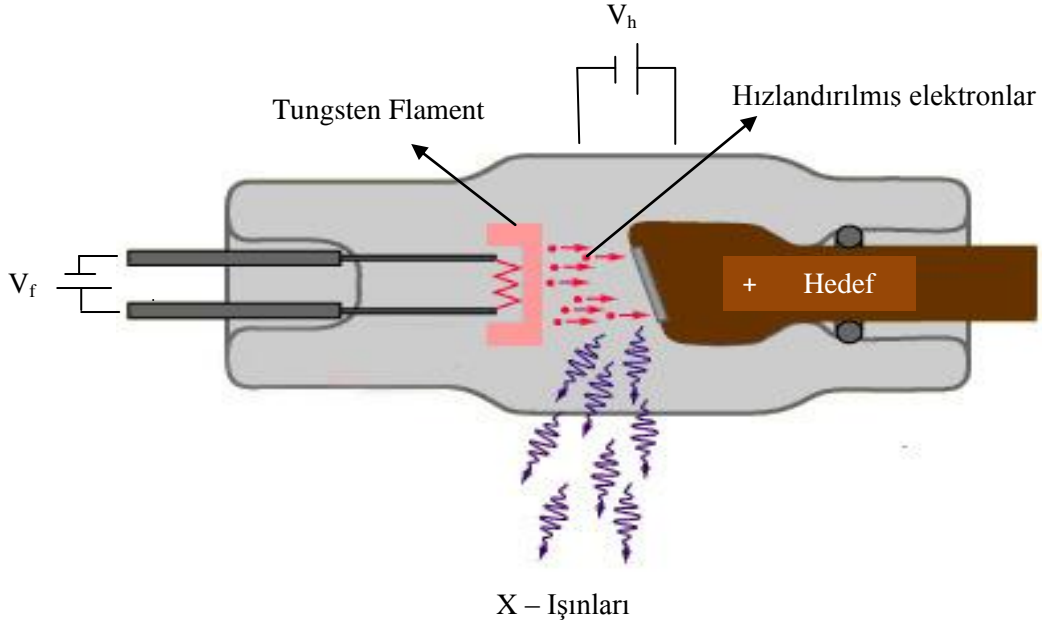
2. X – IŞINLARI

2.1. X – Işınları ve Elde Edilmesi

Yüksek hızlı elektronlar bir metal hedefe çarptıklarında, yani, hızları aniden azaltıldığında meydana gelen ve elektromanyetik spektrum içinde mor ötesi ışınlarla, gamma ışınları arasındaki bölgede yer alan, dalga boyu (0.1-100) Å aralığında olan elektromanyetik dalgalara X – ışınları denir. X – ışınları, 1895’de Alman fizikçi Röntgen tarafından keşfedilmiştir. Bu ışınlar kısa dalga boylu elektromagnetik dalgalardır. X – ışınları spektroskopisi yaklaşık 0,1 Å ile 25 Å arasındaki bölgeyi kapsar.

X-ışınlarının dalga boyları bir kristalin atomik boşluklarıyla hemen hemen aynı mertebededir. Max von Laue 1912 yılında kristal bir numunenin X – ışınlarını dağıtacağını düşünmüş ve gerçekten de olayın böyle olduğunu kanıtlamıştır. Bundan çok kısa bir süre sonra W. L. Bragg basit bir geometrik yorum getirerek kırınım açısı ile düzlemler arası ilişkinin daha kolay anlaşılmasını sağlamıştır. Bu özelliklerden dolayı X – ışınları doğrudan doğruya saydam olmayan cisimlerin içyapısını araştırmak isteyen fizikçiler ve daha sonrada mühendisler tarafından kullanılmaya başlanmıştır.

X – ışını, X – ışını tüpü içerisinde vakum ortamında elde edilir(Şekil 2.1.). Burada Tungstenden yapılmış bir flaman ısıtılıp elektron emisyonu sağlanır. Çıkan elektronlar katot yardımıyla toplanır. Katot – anot arasındaki yüksek gerilimin oluşturduğu elektrik alanının etkisiyle anoda doğru yönlendirilerek ve hızlandırılarak anoda (hedef) çarptırılır. Amaca göre hedef olarak tungsten, krom, bakır, molibden, radyum, skandiyum, gümüş demir, kobalt gibi metaller kullanılır. Tungsten flamana çarpan elektronlar atom çekirdeklerince frenlenerek yavaşlatılırlar. Enerjilerinin bir kısmını frenlenme enerjisi olarak kaybederler ve yön değiştirirler. Frenlenme enerjisi dışarıya fotonlar şeklinde yani X – ışını olarak çıkar. X – ışınları, uygun enerjili elektronların atomun çekirdeği ile veya yörüngesindeki elektronlarla etkileşmeleri sonucunda oluşur.



Şekil 2.1. X – ışını tüpü (V_f : Flament voltajı, V_h : Hızlandırma voltajı)

Bir X – ışını tüpünden elde edilen X – ışınları sürekli spektrum ve karakteristik spektrum olarak gözlenir.

a. Sürekli Spektrum:

Katot metalden gönderilen hızlandırılmış elektronlar anoda çarparak bütün kinetik enerjilerinin büyük bir bölümünü ısı enerjisine geriye kalan kısmını ise X – ışınlarına dönüştürür ve meydana gelen X – ışınının frekansı, enerjinin korunumu ilkesi dikkate alınarak

$$eV=hu \quad (2.1)$$

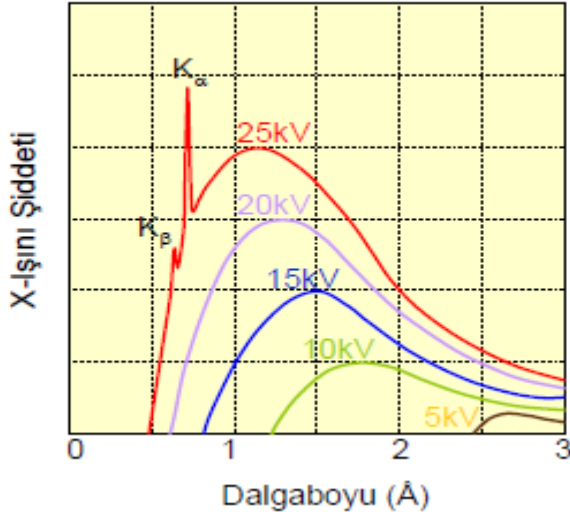
olarak yazılır.

Gerçekte bütün elektronlar hedefe eV enerjisi ile çarparlar ancak enerjilerinin tamamının foton olarak dönüşmüş olmasını beklemek pek doğru değildir. Çünkü ısı enerjisine dönüşüm söz konusudur. Kinetik enerjinin büyük bir kısmı ısı enerjisine

dönüşür ve geriye kalan küçük miktardaki enerji, anot hedefi bir X – ışını kaynağına dönüştürür. Bu şekilde sürekli bir spektrum elde edilir. Yayınlanan X – ışınının enerjisi uygulanan voltajla doğru orantılıdır (Şekil 2.2.) ve sürekli spektrumun limit dalga boyu Angstrom (Å) olarak

$$\lambda_{\min} = \frac{c}{V_{\max}} = \frac{hc}{eV} = \frac{12400}{V} \quad (2.2)$$

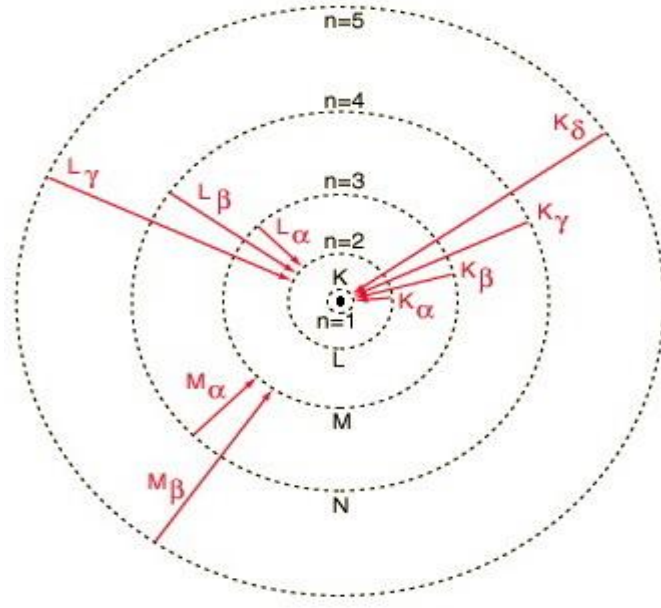
ifadesi ile verilir. (Kittel., 2004).



Şekil 2.2. Gerilime bağlı olarak elde edilen sürekli X-ışını spektrumu

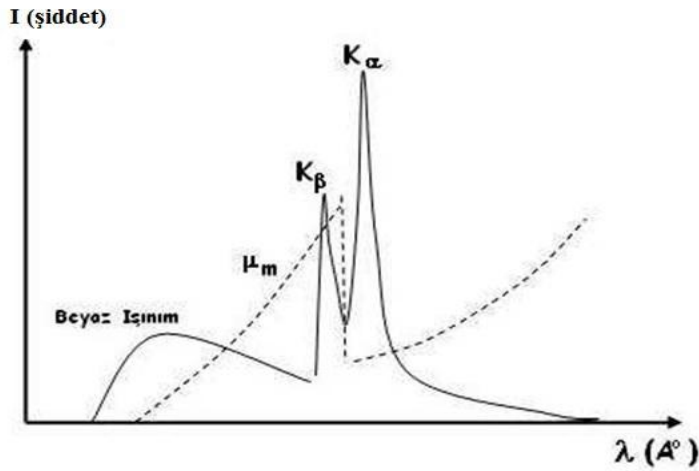
b. Karakteristik Spektrum:

Hedefi bombardıman eden elektronlardan biri yeterli derecede kinetik enerjiye sahip ise hedef atomunun K kabuğundaki bir elektronu uyarır ve oluşan boşluk L kabuğundan ya da daha üst kabuklardan gelen bir elektron tarafından doldurulur ve bu geçiş sırasında ortaya çıkan $h\nu$ enerjisi karakteristik X – ışınını oluşturur(Şekil 2.3.).



Şekil 2.3. Karakteristik X – Işınlarmın elde edilmesi

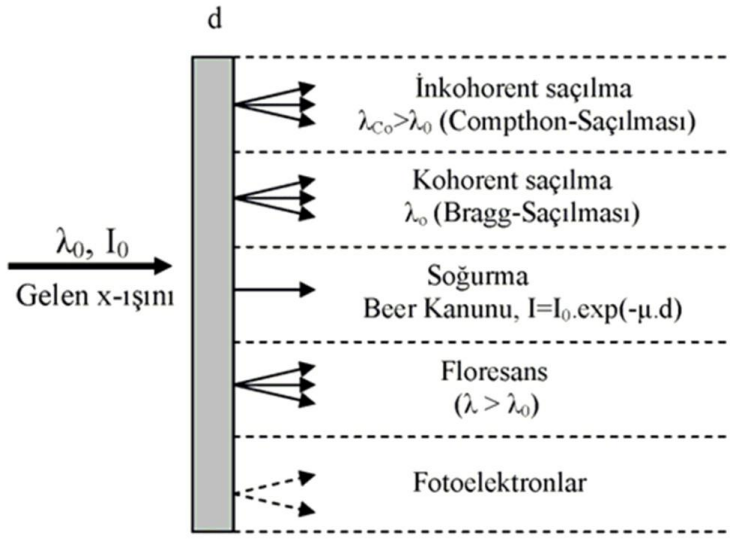
Böylece karakteristik X – ışınları elde edilir ve enerji seviyeleri arasındaki geçişlerden dolayı her biri için spektrumda ayrı bir çizgi gözlenir. K kabuğundaki boşluğun L' deki elektronlarla doldurulması ile K_{α} , M' deki elektronlarla doldurulması ile K_{β} çizgisi oluşur. Karakteristik ışınımı elde etmek için, iç yörünge elektronlarını uyuracak kritik bir uyarma potansiyeline ihtiyaç duyulur. K kabuğundaki boşluğun L'den doldurulma olasılığı M'den doldurulma olasılığından daha fazladır. Bu sebeple K_{α} çizgisi K_{β} çizgisinden daha şiddetlidir (Şekil 2.4.).



Şekil 2.4. Karakteristik X-ışını spektrumu pikleri

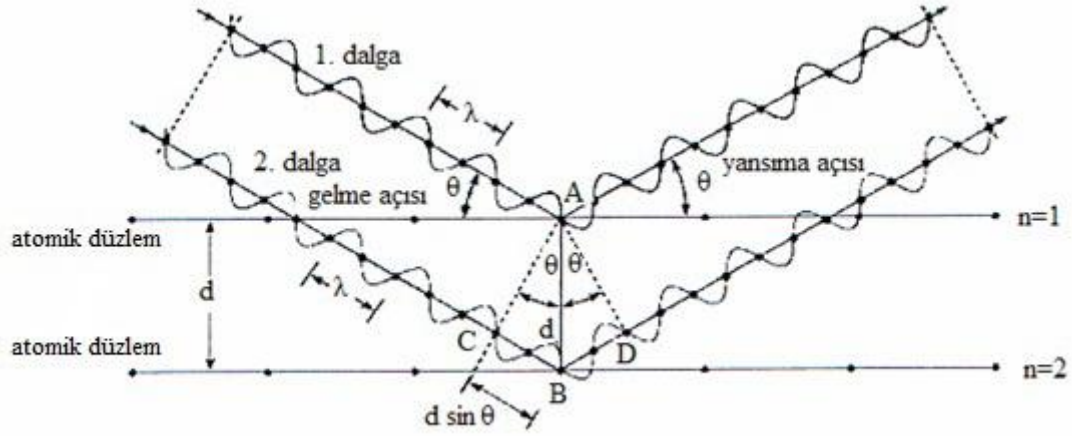
2.2. X-Işınlarnın Madde İle Etkileşmesi ve Bragg Yasası

Bir madde üzerine X – ışını fotonları düşürüldüğünde Şekil 2.5.'de gösterildiği gibi çeşitli etkileşmelere uğrar. Bu etkileşmelerden X – ışınlarının dalga boyu değişmeden maddeden saçılması (kohorent, elastik veya Bragg saçılması) X – ışını kırınımının açıklanmasına imkân verir. Kristal yapı analizi çalışmalarında madde üzerine tek renkli karakteristik X – ışını düşürülür. Bu ışınların dalga boyu kristaldeki atomlar arası boşluklar mertebesindedir.



Şekil 2.5. X-ışınlarının madde ile etkileşmesi

Alman fizikçi Laue tarafından 1912 yılında X – ışınlarının kristallerden kırınımına uğratılabileceği keşfedilmiştir. Kristalden yansıyan ışınlar için kuvvetlendirme şartını basite indirgeyen işlemler W.L. Bragg tarafından yapılmıştır. Şekil 2.6.'de $n = 1$ düzlemine gelen 1. dalga ve $n = 2$ düzlemine gelen 2. dalga olmak üzere kristal üzerine gönderilen X – ışının izlediği yol görülmektedir.



Şekil 2.6. X – ışınlarının kristal düzlemlerinden saçılması

Bragg eşitliği,

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.3)$$

denklem 2.3' deki gibidir. Burada,

λ = kullanılan X – ışınının dalga boyu

d = düzlemler arası dik uzaklık

θ = gelen ve saçılan ışının düzlem ile yaptığı açı

n = tamsayı

Bragg yasası bağntısında görülen n terimi yansımanın mertebesini gösterir ve yansıyan ışığın şiddeti n büyüdükçe azalır. λ bağımsız olarak belirlenebildiğinden ve θ açısı yansıma deneyinde doğrudan ölçülebildiğinden, düzlemler arası uzaklık d ' yi hesaplamak için Bragg eşitliği kullanılır. $\sin \theta$, 1'den büyük olamayacağı için kırınım deneyinde kullanılabilen X – ışınlarının dalga boyu $\lambda \leq 2d$ ile sınırlıdır. Görünür bölge ışığının kristal yapı analizinde kullanılamamasının nedeni de budur.

2.3. Bragg Yansıma Şiddetini Etkileyen Faktörler

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

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

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

Deneyssel olarak gözlenen Bragg yansıma şiddeti birçok parametreyi birlikte içerir. Bu eşitlikte K, Skala; L, Lorentz; P, Kutuplanma; T, Debye-Waller sıcaklık; A Soğurma düzeltme faktörlerini; E, Sönüm katsayılarını ve F(hkl) ise yapı faktörünü göstermektedir. Bunlardan L ve P, geometrik düzeltme faktörü; K, T, A ise fiziksel düzeltme faktörleridir.

2.3.1. Skala Faktörü Düzeltmesi (K)

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

$$I(\text{gözlenen}) = KI(\text{hesaplanan}) \quad (2.5)$$

$$|F(\text{gözlenen})|^2 = K |F(\text{hesaplanan})|^2 \quad (2.6)$$

şeklinde ifade edilebilir (Stout ve Jensen, 1989).

2.3.2. Lorentz Faktörü Düzeltmesi (L)

Veri toplama sırasında her bir (hkl) düzleminin yansıma konumunda kalma sürelerinin birbirine eşit olmaması nedeniyle, şiddet değerleri farklı olmaktadır. Şiddet değerlerindeki bu farklılıklar Lorentz faktörü düzeltmesi uygulanarak düzeltilir. Söz konusu bu düzeltme $2\theta_{hkl}$ açısı cinsinden aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$L = \frac{1}{\sin 2\theta_{hkl}} \quad (2.7)$$

2.3.3. Kutuplanma Faktörü Düzeltmesi (P)

X – ışınları tüpünden doğrudan kristalin üzerine gönderilen ışınlar kutuplanmamış elektromanyetik dalgalardır. Işının üzerine düştüğü maddenin titreşen elektronları ışığı asimetrik olarak yayarlar. Kutuplanmamış X – ışınları kristalden difraksiyona uğrayıp Bragg yansıması yaptıktan sonra, kristalden yansıyan X – ışınları kutuplanmış olur. X – ışını demetinin kutuplanması olayı Bragg yansıması şiddetlerini etkileyecektir. Bu etkiyi gidermek amacıyla Bragg yansıması şiddetlerine kutuplanma faktörü düzeltmesi uygulanır.

$$p = \frac{(1 + \cos^2 2\theta)}{2} \quad (2.8)$$

2.3.4. Debye-Waller Sıcaklık Faktörü (T)

Kristaldeki atomlar buldukları konumlarda belirli doğrultularında ısısal titreşim hareketi yaparlar. Bu titreşim hareketinin genliği her doğrultuda aynı ise isotropik, farklıysa anizotropiktir. Sıcaklığın artmasıyla kristaldeki atomların ısısal titreşimleri artarak, şiddetin azalmasına neden olur. Debye-Waller tarafından sıcaklığa bağlı olarak f atomik saçılma faktörü,

$$f = f_o e^{-(B \sin^2 \theta) / \lambda^2} \quad (2.9)$$

şeklinde tanımlanmıştır (Waller, 1927). B, izotropik sıcaklık katsayısını, f_o ' da mutlak sıfırdaki atomik saçılma katsayısını göstermektedir.

$$B = 8\pi^2 \overline{U^2} \quad (2.10)$$

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

2.3.5. Soğurma Düzeltme Faktörü

X-ışınları maddeden geçerken kısmen geçirilir, kısmen soğurulur. X – ışını demeti homojen bir cisim içinden geçerken I_o şiddeti azalır. Geçen demet şiddeti;

$$I = I_o e^{-\mu x} \quad (2.11)$$

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

2.3.6. Sönüm Faktörü Düzeltmesi (E)

Kristali oluşturan mozaik blokların birbirine paralel yerleşmesinden dolayı, kristale gelen demet ilk düzlemlerle karşılaşınca şiddetin küçük bir kısmı yansır ve alt düzlemlere geçen ışının şiddetinde azalma meydana gelir. Bu nedenle sönüm faktörü düzeltmesi gereklidir. Ters örgü noktalarına gelen ışının şiddetindeki bu azalma daha

çok kusursuz kristallerde ve düzlemler arası mesafenin küçük olduğu kristallerde görülür. Sönüm faktörü düzeltmesi çizgisel soğurma katsayısının bir miktar artmasına sebep olacağı için yeterince küçük kristallerde ve çok hassas ölçümler dışında ihmal edilebilir.

2.3.7. Anormal Saçılma Etkisi

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

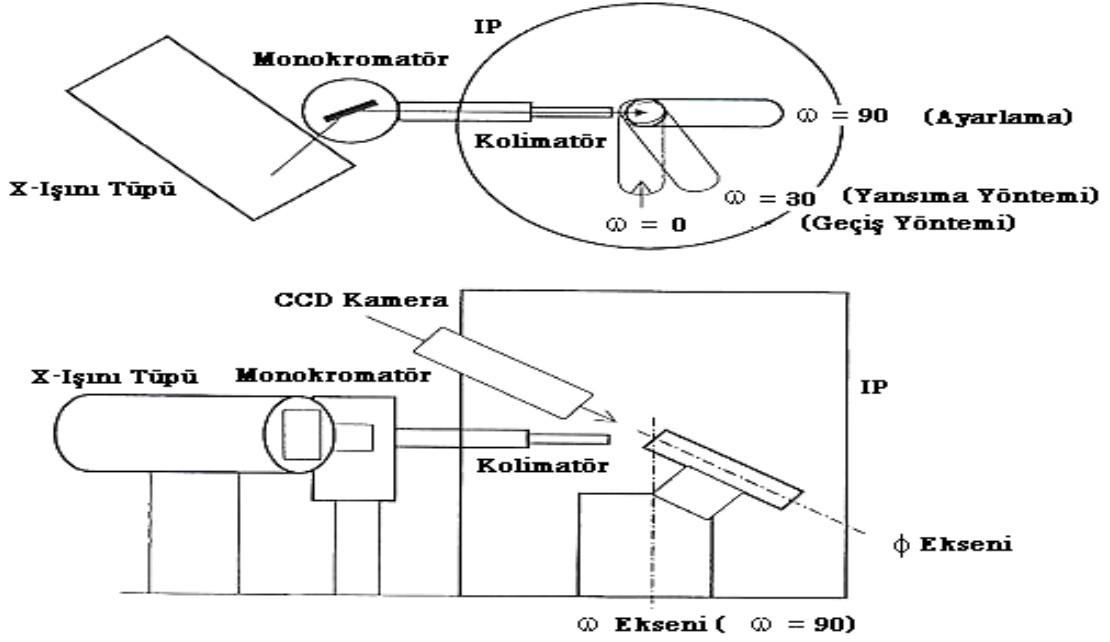
3. VERİ TOPLAMA VE DEĞERLENDİRME

Bu bölümde, X – ışını kırınımı ile moleküllerin incelenmesi sürecinde kullanılan difraktometrenin özelliklerinden ve veri toplama sürecinden söz edilecektir.

3.1. Alan Dedektörleri

Alan dedektörlü bir tek kristal X – ışını difraktometresinin temel kısımları, X – ışını kaynağı, gonyometre ve dedektördür. Gonyometre, verisinin toplanması amacıyla difraktometreye monte edilmiş olan kristalin değişik açılarla dönebilmesini sağlamak amacıyla difraktometrede bulunan sistemdir. En sık kullanılanları Euler Gonyometresi, Kappa Gonyometresi ve İki Eksenli Gonyometredir. Veri toplamada kullanılan difraktometrede mevcut olan gonyometre sistemi, diğerlerine nazaran en basit geometriye sahip olan iki eksenli gonyometredir. Bu sistemde, birbirlerine 45° açı ile yerleşmiş olan Φ ve ω eksenlerinin ω açısı 0-180°, Φ açısı ise 0-360° dönebilirler. Gonyometre başlığı ise Φ eksenini üzerindedir. İki eksenli bir gonyometrenin geometrisi

Şekil 3.1.'de görülmektedir. Difraktometrelerin önemi büyük olan diğer parçası ise dedektörlerdir. Alan ve sintilasyon dedektörleri en yaygın olanlarıdır ve veri toplama süresi açısından en elverişli olan dedektörler alan dedektörleridir. Alan dedektörleri, X – ışını filmi, tv dedektörleri, CCD dedektörü, çoktelli orantılı dedektörler ve görüntü tabakalarıdır.

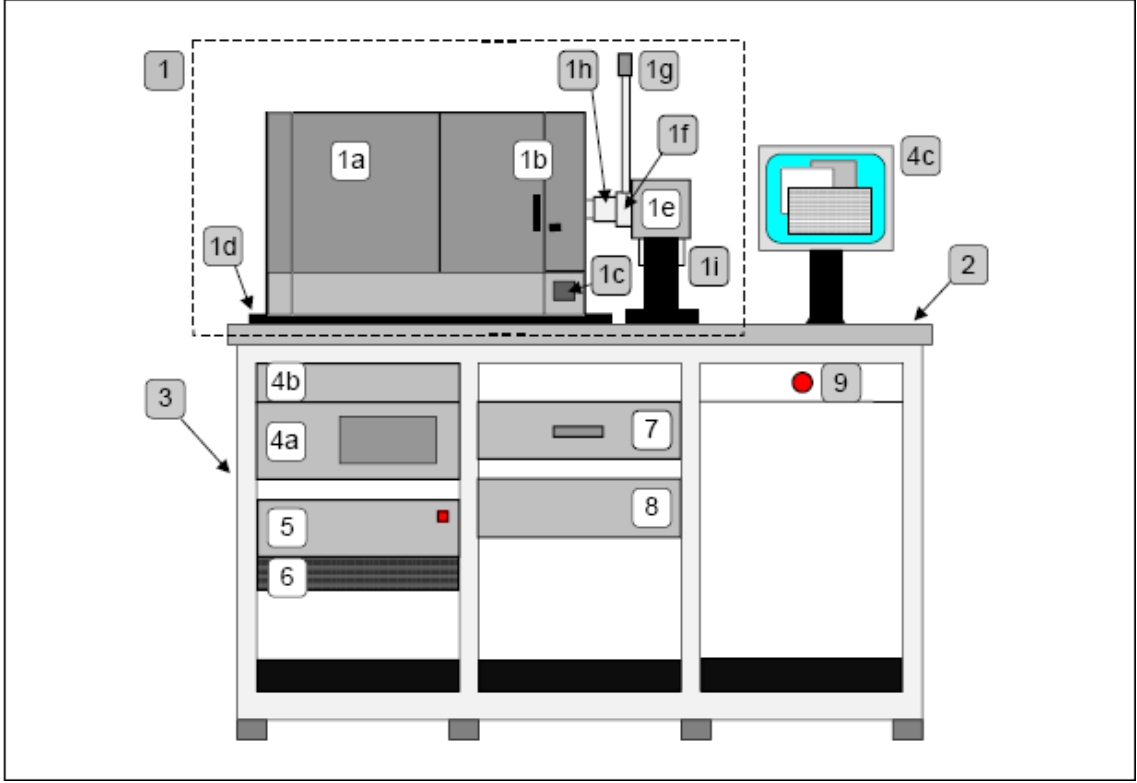


Şekil 3.1. İki Eksenli Gonyometre

Çalışmada kullanılan difraktometrede dedektör olarak görüntü tabakası (imaging plate) kullanılmaktadır. Görüntü tabakaları, kristal üzerine düşen X – ışınlarının yansımalarını tabakada görüntülemek üzere fosfor maddesini kullanır ve görüntüleme sırasında gerçekleşen olay optik uyarımlı ışıltama olayıdır.

3.2. STOE IPDS II Difraktometresi

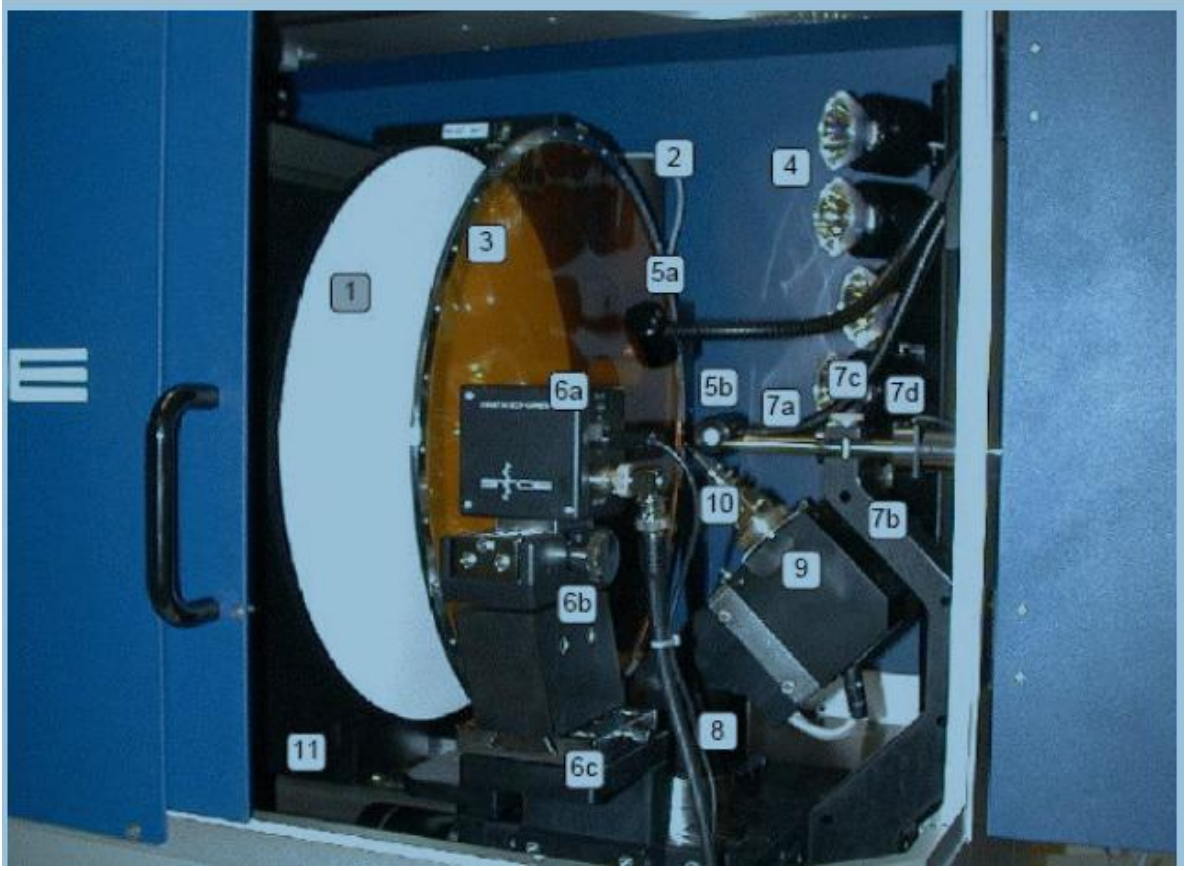
STOE IPDS II, katı örneklerin hızlı karakterizasyonu için geliştirilmiş bir otomatik difraktometredir. 34 cm' lik büyük bir dairesel görüntü plakasına sahiptir. PC üzerinden, Windows NT ile çalışacak şekilde tasarlanmıştır. Genellikle tek kristal örneklerin karakterizasyonu için kullanılır. Küçük molekülü yapıların karakterizasyonunda MoK α radyasyonu kullanır (Stoe ve Cie, 2002). Şekil 3.2.' de ölçümlerin alındığı IPDS II difraktometresi görülmektedir.



Şekil 3.2. STOE IPDS II Görüntü Tabakalı Difraktometresinin dış kısımları

- | | |
|--|---|
| 1. IPDS II cihazı | 2. Tezgah |
| a. Ganyometre ve tarayıcı içeren radyasyon koruma yuvası | 3. Sistem rafları |
| b. Bölme (kilitlenebilir) | 4. Kırınım kontrolü için PC ve ana şalter |
| c. Örnek aydınlatma düğmesi | a. PC |
| d. Hizalama için alt plaka | b. PC tuş takımı |
| e. X – ışını tüpü ve yuvası | c. Monitör |
| f. X – ışını panjuru | 5. Arabirim ve şalter |
| g. Panjur ışığı | 6. Toz filtreleri ve fanlar |
| h. Monokromatör | 7. Çekmece |
| i. Güvenlik devresi | 8. Jeneratör |
| | 9. Acil durum kapatma düğmesi |

Öte yandan Şekil 3.3.' de ise IPDS II sisteminin difraktometre bölümü tanıtılmıştır.



Şekil 3.3. STOE IPDS II difraktometresinin iç kısım görünümü

- | | |
|---------------------------------------|---|
| 1. Görüntü plakası | 7. Kolimatör |
| 2. Okuyucu kafa | a. Kolimatör tutucusu |
| 3. Ana ışın tutucusu | b. Ek sabitleme vidası |
| 4. Silici ışıklar | c. Güvenlik düğmesi |
| 5. Örnek aydınlatması için iki lamba | 8. Omega eksenini (düşey yönü) |
| 6. Video kamera | 9. Phi eksenini (örneği döndüren eksen) |
| a. Kamerayı hareket ettirmek için sap | 10. Ganyometre başlığı |
| b. Optik kısmı | 11. Görüntü plaka taşıyıcısı |

Difraktometrenin en önemli kısmı olan görüntü plakası (GP), 34 cm çapında ve 0,3 mm' lik kalın bir BaFBr: Eu⁺² tabaka içerir. GP bir stepper motora bağlıdır ve motor eksenini etrafında dönebilir.

Okuyucu kafa: GP üzerinde depolanan bilgiyi okumaya yarayan opto-elektronik cihazdır. Bir foto çoğaltıcı, mavi ışınımı algılar ve onu elektrik sinyaline dönüştürür.

Silici ışıklar: Halojen lambaların parlak ışığı ile her bir taramadan sonra her GP üzerindeki bir görüntüye ait kırınım bilgisini siler.

Video kamera: Kristal yönlendirilmesi içindir. Görüntüler, FaceIt Video programı ile incelenebilir.

Kolimatör: İnce metal bir tüptür ve çapı 0,5 ile 0,8 mm' dir. Kolimatör monokromatize edilmiş ana X-ışınları arasındaki ıraksaklığını azaltır.

İki eksenli gonyometre: STOE IPDS II, iki eksenli gonyometreye sahiptir. Bunlar Omega ve Phi eksenleridir. Bir stepper motor her iki eksenini de çevirmek için kullanılır.

Omega eksenini: Gonyometreyi düşey eksen boyunca döndürmek için kullanılır (Menzil: 0°-180°).

Phi Eksenini: Omega eksenine göre 45° lik açıda eğik konumlandırılmıştır (0°-360°).

Gonyometre başlığı: Phi eksenini üzerine yerleştirilmiştir.

GP taşıyıcısı: Bu birim tarayıcının tüm aksamını taşır. (GP lazer diyotlu okuyucu kafa, silici halojen lambalar v.b.). Stepper motor yardımıyla örnekle GP arasındaki mesafe yüksek duyarlılıkla ayarlanabilir.

3.3. Veri Toplama

STOE IPDS II difraktometresi ile veri toplama süreci, sırayla numaralandırılmış süreçlerin art arda uygulanması ile gerçekleşir:

1. Jeneratör yüksek gerilimi istenilen değere ayarlanır. Örneğin Mo tüp için 50 kV/40 mA.
2. Örnek gonyometre başlığına yerleştirilir.
3. Örnek video kameranın merkezine çakışacak şekilde ayarlanır.
4. Ön kapak kapatılır.
5. Omega eksenini, phi eksenini, taşıyıcı, başlık, GP' nin silinmesi için ilgili beş motor çalıştırılır.
6. 'X-Area' programında, yeni bir dosya açılır.
7. 'Instrument' ve 'Measure' kısımlarına girerek 'Run list' penceresinden 'Start' a basılır. Çıkan yürütme listesi (programın sorduğu şekilde) tamamlanır.
8. Veri toplanması esnasında, her bir görüntünün (frame) pozlanması otomatik olarak yapılır.
9. Sabit disk üzerinde her bir görüntü bir dosya olarak kaydedilir. Görüntüler, bir veri analiz bilgisayarına transfer edilerek burada değerlendirilir.
10. Eğer ölçümden sonra bir sayısal soğurma düzeltmesi yapılacaksa, kristalin şekli belirlenmelidir. Bu işlemin öncesinde, bir pik araştırması ve piklerin doğru bir biçimde indislenmesi gereklidir.
11. Örnek çıkartılır ve yenisi takılır.

Tarama esnasında, GP hızla döner, bu arada okuyucu kafa da GP' nin kenarından merkezine doğru hareket ederek okuma yapar. Pozlandırmadan sonra GP' yi taramak için IPDS II bir diyot lazerle donatılmıştır. Söz konusu diyot 670 nm dalgaboyunda lazer ışığı yayar. Bu lazer, IPDS II' nin görüntü plakası üzerine yönlendirilmiştir.

4. KRİSTAL YAPI ÇÖZÜM YÖNTEMLERİ

4.1. Yapı Çarpanı ve Faz

Kristallerle etkileşen X – ışınları, birim hücre içerisinde düzenli bir şekilde dizilmiş bulunan atomlar tarafından Bragg yansıma şartını sağlayan belirli doğrultularda yapıcı girişim sağlarlar. Kristalden kırınıma uğrayan X – ışını demetleri arasındaki faz farkı atomların birim hücre içerisindeki konumlarına bağlıdır.

Birim hücredeki örgü noktalarının konumları kristal örgüde

$$\vec{R} = x\vec{a} + y\vec{b} + z\vec{c} \quad (4.1)$$

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

$$\vec{G} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \quad (4.2)$$

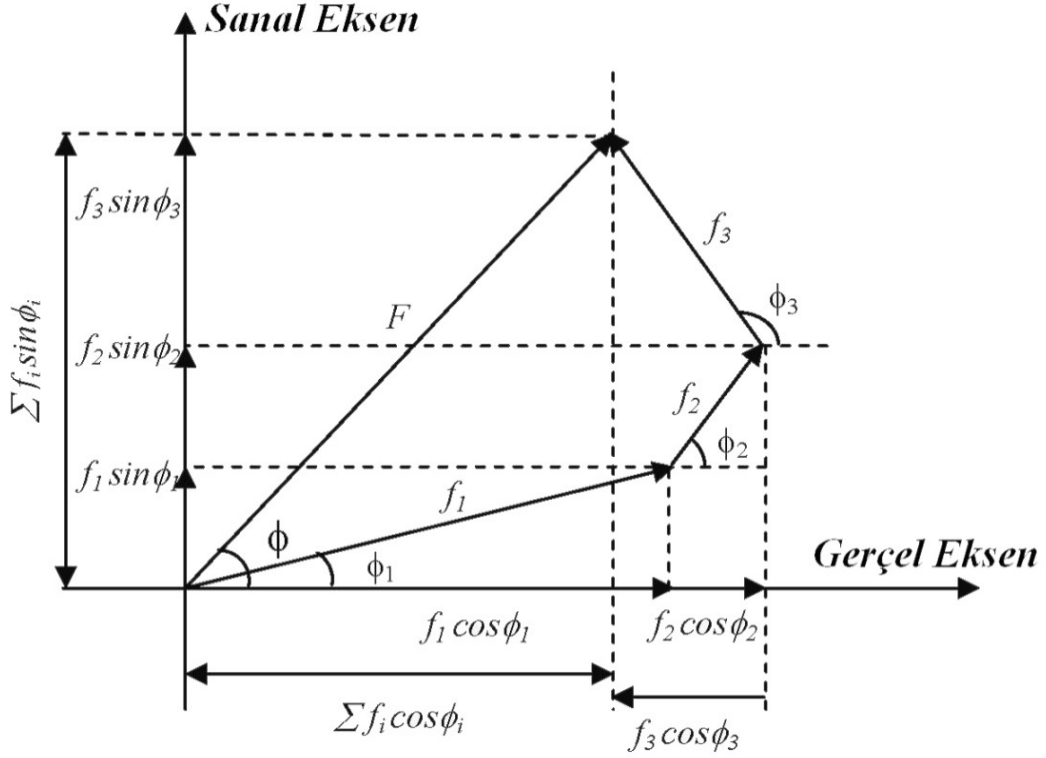
\vec{G} ters örgü vektörü ile gösterilir. Herhangi bir A atomunun saçılmaya olan katkısı

$$(F_{hkl})_A = f_A e^{2\pi i \vec{r}_A \cdot \vec{G}} \quad (4.3)$$

şeklinindedir. Burada f_A , A atomlarının atomik saçılma çarpanıdır. Atomik saçılma çarpanının değeri atom elektronlarının sayısına ve dağılımına, gelen ışının dalga boyuna ve saçılma açısına bağlıdır. Atomik saçılma çarpanı, bir atomun saçtığı toplam dalga genliğinin, noktasal bir elektrondan saçılan dalga genliğine oranı olarak tanımlanır (Kittel, 2004). Kristaldeki saçılmanın toplam genliğini birim hücresinde N atom bulunan bir kristal için yazarsak,

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j e^{-2\pi i \vec{r}_j \cdot \vec{G}} = \sum_{j=1}^N f_j e^{-2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (4.4)$$

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



Şekil 4.1. Üç atomlu bir yapı için F_{hkl} yapı çarpanını oluşturan bileşenlerin geometrik temsili

Şekil 4.1.'de üç atomlu bir yapı için kristal yapı çarpanını oluşturan bileşenler gösterilmiştir. Şekildeki f_i ve ϕ_i 'ler keyfi bir orijine göre her bir atoma ait faz değerleri ve atomik yapı çarpanlarıdır. Genel olarak kompleks bir sayı olan yapı çarpanı bileşke dalganın hem genliğini hem de fazını ifade eder ve kompleks gösterimde,

$$F_{hkl} = A_{hkl} + iB_{hkl} \quad (4.5)$$

olarak yazılabilir. Burada,

$$A_{hkl} = \sum_j^N f_j \cos 2\pi(\vec{G}_j \cdot \vec{r}_j) \quad (4.6)$$

$$B_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \sin 2\pi(\vec{G}_j \cdot \vec{r}_j) \quad (4.7)$$

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

$$\phi_{hkl} = \tan^{-1} \left(\frac{B_{hkl}}{A_{hkl}} \right) \quad (4.8)$$

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

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

$$I_{hkl} = |F_{hkl}|^2 = A_{hkl}^2 + B_{hkl}^2 \quad (4.9)$$

olarak yazılabilir. (4.6) ve (4.7) denklemleri dikkate alındığında şiddet ifadesi için,

$$I_{hkl} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N f_i f_j \cos 2\pi[(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \cdot \vec{G}] \quad (4.10)$$

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

4.2. Elektron Yoğunluğu Fonksiyonu

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

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F_{hkl} e^{-2\pi i \vec{G} \cdot \vec{r}} \quad (4.11)$$

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

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F_{hkl} e^{-2\pi i (hx + ky + lz)} \quad (4.12)$$

şeklini alır.

Burada x , y , z kesirsel koordinatlardır. (4.12) eşitliğinin sağ tarafında sanal terimler bulunmasına rağmen elektron yoğunluğunun değeri daima pozitiftir. (4.5) eşitliğinde verildiği gibi kristal yapı çarpanı gerçel ve sanal bileşenlere ayrıldığında,

$$F_{hkl} = A_{hkl} + iB_{hkl} \quad (4.13)$$

olup,

$$A_{hkl} = \sum_j^N f_j \cos 2\pi (hx_j + ky_j + lz_j) \quad (4.14)$$

$$B_{hkl} = \sum_j^N f_j \sin 2\pi (hx_j + ky_j + lz_j) \quad (4.15)$$

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

$$\phi_{hkl} = \tan^{-1} \left(\frac{B_{hkl}}{A_{hkl}} \right) \quad (4.16)$$

olur.

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

$$\left| F_{hkl} \right| = \left| F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}} \right| \quad (4.17)$$

olduğundan,

$$\phi_{hkl} = -\phi_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}} \quad (4.18)$$

sonucu elde edilir. Ayrıca Şekil 4.1. incelendiğinde,

$$A_{hkl} = \left| F_{hkl} \right| \cos \phi_{hkl} \quad (4.19)$$

$$B_{hkl} = \left| F_{hkl} \right| \sin \phi_{hkl} \quad (4.20)$$

olduğundan bu değerler (4.13) eşitliğinde yerine yazıldığında,

$$F_{hkl} = \left| F_{hkl} \right| (\cos \phi_{hkl} + i \sin \phi_{hkl}) = \left| F_{hkl} \right| e^{i\phi_{hkl}} \quad (4.21)$$

sonucu elde edilir.

Bu sonuç (4.12) ifadesinde yerine yazıldığında,

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} \left| F_{hkl} \right| e^{-i[2\pi(hx+ky+lz)-i\phi_{hkl}]} \quad (4.22)$$

elde edilir. Bu üstel ifadeyi trigonometrik fonksiyon cinsinden yazıp (4.17) eşitliği ile verilen Friedel yasası uygulandığında sinüslü terimler birbirlerini yok edeceğinden elektron yoğunluğu fonksiyonu için,

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} |F_{hkl}| \cos[2\pi(hx + ky + lz) - \phi_{hkl}] \quad (4.23)$$

sonucu elde edilir.

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

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

$$\rho(x, y) = \frac{1}{A} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} |F_{hk}| \cos[2\pi(hx + ky - \phi_{hk})] \quad (4.24)$$

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

4.3. Patterson Yöntemi

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

$$P(u) = \int_0^1 \rho(x)\rho(x+u)dx \quad (4.25)$$

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

Patterson fonksiyonu, Fourier katsayıları $F(hkl)$ yerine $|F(hkl)|^2$ olan bir Fourier dönüşümüdür. Bu fonksiyon, şiddet değerlerini içerdiğinden hesaplanabilmesi için faz bağıntısı ϕ ' nin bilinmesine gerek yoktur. Patterson sentezi ile ağır atomun koordinatları bulunduktan sonra ardışık Fark-Fourier hesaplarıyla diğer atomların koordinatları bulunabilir. Şöyle ki, üç boyutlu uzayda $\rho(x, y, z)$ ve $\rho(x+u, y+v, z+w)$ sırasıyla (x, y, z) ve $(x+u, y+v, z+w)$ noktalarındaki elektron yoğunluğunu gösterebilir, bu durumda denklem 4.25 'in birim hücre hacmi üzerinden integrali alınır, üç boyutlu Patterson fonksiyonu elde edilir:

$$P(u, v, w) = \frac{2}{V} \sum_{h=0}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} |F(hkl)|^2 \cos(hu + kv + lw) \quad (4.26)$$

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

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

$$\frac{\sum Z_a^2}{\sum Z_h^2} \approx 1 \quad (4.27)$$

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

4.4. Direkt Yöntemler

Ağır atom yöntemi ve diğer birçok yöntemde, elektron yoğunluğu haritasını elde etmek için, faz bilgisinin ayıklanarak sonuca gidilmesi hedeflenmiştir. Harker ve Kasper 1948 yılında yayınladıkları makale ile kristal yapı faktörleri ile faz bilgisi arasında kesin bir ilişkinin var olduğunu ve faz bilgisinin doğrudan kristal yapı faktörlerinden türetilebileceğini gösterdiler (Harker & Kasper, 1948). Kristal yapı çözümünde devrim niteliğinde olan bu buluştan sonra geliştirilen, faz bilgisini direk olarak kristal yapı faktöründen bulmaya yönelik yöntemlere direkt yöntemler denilmektedir.

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

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

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

Simetri merkezli kristal yapılarda kristal yapı faktörlerinin faz açısı 0° veya 180° olacağından faz açısını belirlemek daha kolaydır. Bu nedenle kristal yapı faktörü $F_h = |F_h| \cos \phi$ ile verildiğinden, F_h değeri ya $|F_h|$ yada $-|F_h|$ değerine sahip olacaktır. Yapı için N tane yansıma gözlenmiş ise elektron yoğunluğu haritası sayısı 2^N tane olup bunlardan sadece bir tanesi gerçek atoma ait olacaktır. Simetri merkezine sahip olmayan

yapılarda ise durum çok daha karmaşık olacaktır çünkü kristal yapı faktörlerinin faz açısına herhangi bir sınırlama getirmemektedir. Bununla birlikte faz belirlemede, eşitsizlikler ve işaret belirleme yöntemleri oldukça isabetli sonuçların ortaya çıkmasına katkıda bulunmuştur (Giacovazzo, 2002).

5. KRİSTAL YAPI ARITIM YÖNTEMLERİ

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

5.1. Fark–Fourier Yöntemi

Fark Fourier yönteminde ölçülen ve hesaplanan elektron yoğunlukları arasındaki fark incelenir. Yani hesaplanan elektron yoğunluğu için (4.11) eşitliği kullanılarak ($\vec{h} = \vec{G}$),

$$\rho_{hes}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} |F_{hes}(hkl)| e^{-2\pi i(\vec{h} \cdot \vec{r})} \quad (5.1)$$

ve ölçülen elektron yoğunluğu

$$\rho_{ölç}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} |F_{göz}(hkl)| e^{-2\pi i(\vec{h} \cdot \vec{r})} \quad (5.2)$$

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

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \rho_{hes}(\vec{r}) - \rho_{göz}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} |F_{hes}(hkl) - F_{göz}(hkl)| e^{-2\pi i(\vec{h}\cdot\vec{r})} \quad (5.3)$$

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

5.2. En Küçük Kareler Yöntemi

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

$$D = \sum_{hkl} \left[|F_{göz}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)| \right]^2 \quad (5.4)$$

fonksiyonunun minimizasyonu ile yapı parametrelerinin en iyi değerleri bulunur. Bragg yansıma şiddet verilerinin tümü aynı duyarlılıkta toplanamadığı için ölçülen şiddetler, ölçümdeki duyarlılık derecesine göre belirli bir ağırlık çarpanı ile çarpılır. Ağırlık

çarpanı w_{hkl} , veri işleme aşamasında her yansıma için belirlenir ve bu değerlerde kullanılarak (5.4) ifadesindeki toplama işlemi tüm gözlenen yansımalar üzerinden yapılır.

$$D = \sum_{hkl} w(hkl) \left[|F_{göz}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)| \right]^2 \quad (5.5)$$

5.3. Yapı Çözümünde Doğruluk Kriterleri

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

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

$$R = \frac{\sum_{hkl} \left(\left| |F_{göz}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)| \right| \right)}{\sum_{hkl} |F_{göz}(hkl)|} \quad (5.6)$$

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

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

$$R_w = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w \left(|F_{göz}(hkl)|^2 - |F_{hes}(hkl)|^2 \right)}{\sum_{hkl} \left(|F_{göz}(hkl)|^2 \right)}} \quad (5.7)$$

şeklinde verilir. Ağırlıklı güvenilirlik çarpanı ile amaçlanan, hatası fazla olan yansımaların arıtımda daha az kullanılması ve böylece gerçek yapıya daha iyi bir yakınsama sağlanmasıdır. (5.7) eşitliğinde w , ağırlık fonksiyonudur. $w=1$ değeri için tüm yansımalar eşit ağırlıkta alınır. Ağırlıklı güvenilirlik çarpanı R_w , güvenilirlik çarpanı R 'den biraz daha büyük değerler alabilir.

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

$$Goof = S = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w \left(|F_{göz}(hkl)|^2 - |F_{hes}(hkl)|^2 \right)}{(n - p)}} \quad (5.8)$$

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

6. SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLER

6.1. Kırmızı-Altı (IR) Spektroskopisi

Kırmızı-Altı spektroskopisi, elektromanyetik spektrumda görünür bölgeyle mikrodalga bölgesi arasında kalan enerjinin moleküller ve kimyasal gruplar tarafından soğurulmasının ölçümüne dayanan bir spektroskopik yöntemdir. Dalga boyu 0,8–500 μm (dalga sayısı 12800–10 cm^{-1}) ve frekans olarak da 3.8×10^{14} ile 3×10^{11} Hz arasında kalan bu enerji bölgesi genel Kırmızı-Altı bölgesi olarak tanımlanmaktadır. Kırmızı-Altı bölgesi üç alt gruba ayrılır (Çizelge 6.1.). Bunlar; Yakın, Orta, Uzak Kırmızı-Altı bölgeleridir. Bu bölgelerdeki dalga boyu aralığını, dalga sayısı aralığını ve frekans aralığını şematik olarak gösterirsek;

Çizelge 6.1. Kırmızı-Altı bölge ve aralıkları

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

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

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

iii. Uzak kırmızı- Altı (400 cm^{-1} – 20 cm^{-1}): Moleküllerin saf dönü hareketi ile ilgilidir. Ağır atomların titreşimlerinin incelendiği bölge olup mikro dalga bölgesine

yakın olduğu için moleküllerin dönme hareketleri de incelenebilir. Organik bileşiklerin yapılarının analizinde çok fazla bilgi sağlamadığı için kimyasal spektroskopide nadiren kullanılır. Kristal örgü titreşimlerinin incelendiği bölgedir.

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

Organik ve inorganik bileşiklerin yapılarının analizinde daha çok IR ışınlarından yararlanır. Kırmızı ötesi spektrumları iki tür bilgi verir (Erdik, 2007; Gündüz, 2004).

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

ii. İki organik bileşiğin aynı olup olmadığı anlaşılır. Bilinmeyen bir maddenin, bilinen bir madde ile aynı olup olmadığına karar vermek için her iki maddenin de kırmızı ötesi spektrumlarının üst üste çakışabilir olup olmadıklarının denetlenmesi gerekir.

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

6.1.1. Kırmızı Ötesi Işınlarmın Soğurulması

IR ışınları, atomlar arasında bulunan bağları kırmaya ve moleküllerde elektronik uyarılmaya yetecek enerjiye sahip olmadığından ancak moleküllerin titreşim ve dönme enerji düzeylerini uyarabilir. Moleküllerdeki bağların IR ışınlarını soğurarak titreşim ve dönme enerji düzeylerinin uyarılması, molekülün geometrisine, bağda bulunan atomların büyüklüklerine ve bağların kuvvetine göre farklılık gösterir (Gündüz, 2004).

Molekül titreşmesini açıklamak için iki atomlu basit bir sistemi göz önüne alalım. Molekül titreşimleri (Şekil 2.3); en basit halde bağ gerilmesi ve açı bükülmesi olarak iki grupta incelenir (Barrow, 1982)

1. Bağ gerilmesi (v): Bağın ekseni doğrultusunda periyodik olarak uzama ve kısalma hareketidir. Simetrik gerilme bir molekülde tüm bağların aynı anda uzayıp kısalması durumudur. Asimetrik gerilmede ise bağların bir kısmı uzarken bir kısmı kısalmaktadır. Genellikle asimetrik gerilmelerin enerjisi simetrik gerilmelerin enerjisinden büyüktür.

2. Açı bükülmesi: İki bağ arasındaki açı değişimidir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultularına diktir. Bükülme titreşimleri düzlem içi ve düzlem dışı olarak iki başlıkta incelenebilir.

a) Düzlem içi bükülme " δ ": Açı bükülmesi tüm atomlar aynı düzlemde kalacak şekilde oluyorsa düzlem içi açı bükülme titreşimi olarak adlandırılır ve δ ile gösterilir.

Makaslama " δ_m ": İki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişim hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna dik, birbirine zıt yöndedir.

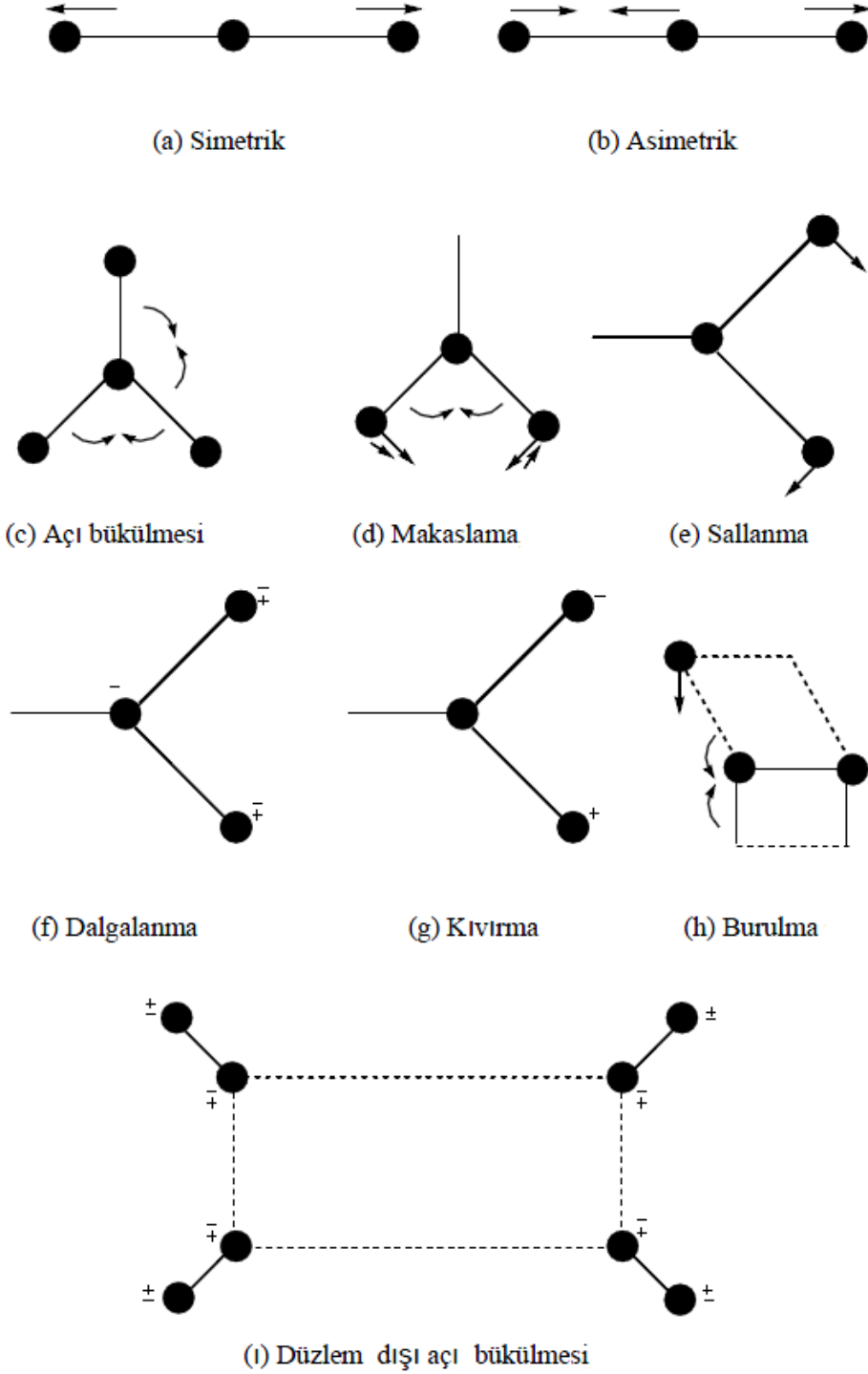
Sallanma " ρ_s ": Açı bükülmesinin özel bir durumudur. Atomlar arasındaki açı yer değiştirmeden, bir grup atomla bir bağ arasındaki açının bükülmesidir. Yer değiştirme vektörleri birbirini takip edecek yöndedir.

Dalgalanma " ρ_d ": Bir bağ ile bir düzlem arasındaki açı değişimidir. Molekülün tüm atomları denge konumunda bir düzlemde bulunurken, atomlardan birinin bu düzleme dik hareket etmesi halidir.

Kıvrıma " ρ_k ": Bir bağ ile düzlem arasındaki açı değişimidir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna diktir. Kıvrıma hareketinde bağın değişimi söz konusu değildir.

Burulma (Torsion) " τ ": İki düzlem arasındaki açının bir bağ veya açığı deforme ederek periyodik olarak değişim hareketidir.

b) Düzlem dışı bükülme “ γ ”: Bir düzleme (genellikle en yüksek simetriye sahip düzlem) dik doğrultudaki açı değişimine neden olan titreşimlerdir. Atomların hareketi ile bir düzlem yok edilmiş olur. Genelde kapalı bir halka oluşturan moleküllerde görülür ve hareketin biçiminden dolayı şemsiye titreşimi adını alır.



Şekil 6.1. Molekül titreşim türleri (Gans, 1971)

6.1.2. Seçim Kuralları

Soğurulan ışın molekülde bir elektrik dipol moment değişikliği meydana getiriyorsa bu soğurma IR soğurması olarak gözlenir. Bunun için gerekli şart,

$$\bar{\mu}_{nm} = \int \psi_n^* \bar{\mu} \psi_m d\tau \neq 0 \quad (6.1)$$

eşitliğinin sağlanmasıdır. Burada $\bar{\mu}_{nm}$ geçiş dipol moment, ψ_n ve ψ_m üst ve alt titreşim dalga fonksiyonlarıdır.

Molekülde atomlar nokta yükler olarak düşünülürse moleküllerin genellikle bir dipol momente sahip olduğu kolayca anlaşılabilir. Elektromanyetik ışığa bu yükleri polarize eder ve titreşme sırasında yükler denge konumundan uzaklaşır. Yüklerin denge konumundan uzaklaşması ile sistemin polarizasyonu ve elektrik dipol moment değışir. Molekülde elektrik dipol moment değışikliğı yapamayan soğurmaların belirlenebilmesi için başvurulacak spektroskopî dalı ise Raman spektroskopisidir.

6.2. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi

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

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

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

Düşük enerji düzeyine karşılık gelen durumda 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 ışımalarının 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 (Erdik, 2007).

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

7. MOLEKÜLER MODELLEME

7.1. Moleküler Modelleme Yöntemleri

Moleküler modelleme; fizik yasalarına dayanarak moleküler şekillenimin fiziksel özelliklerinin hesaplanmasıdır. Kullanılan yöntemler matematiksel olarak ifade edilmiştir. Fakat analitik olarak moleküle uygulanmaları çok zor ve zaman alıcı olduğundan bilgisayar programı olarak kodlanmıştır. Gereken hesaplamaların yapılabilmesi için sistemin enerji ifadesinin bilinmesi gerekir. Serbest bir molekülün toplam enerjisi (E_T),

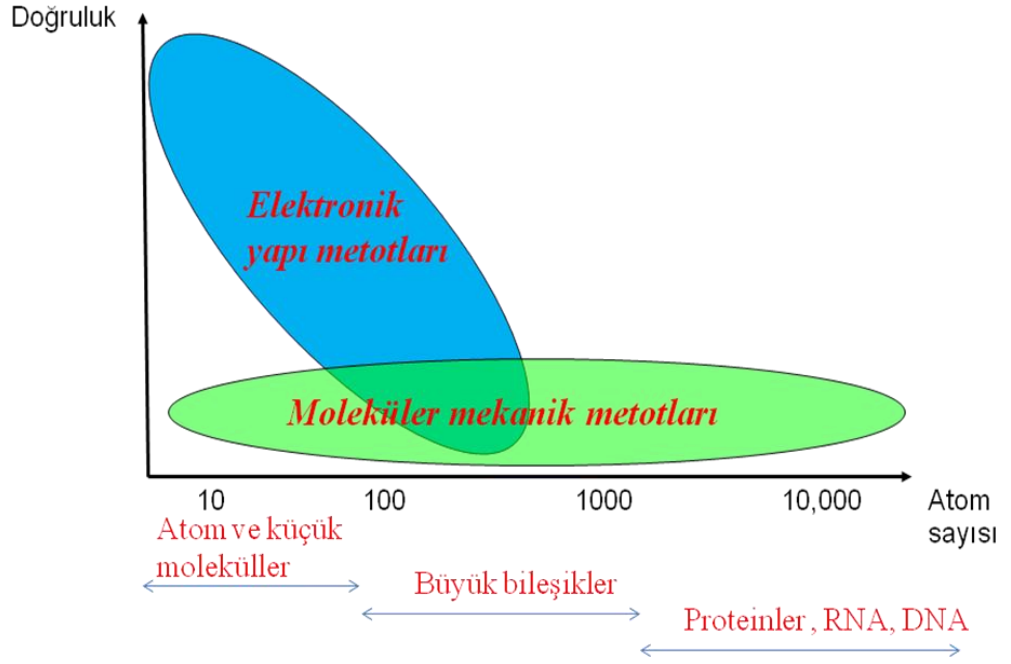
$$E_T = E_e + E_t + E_d \quad (7.1)$$

şeklinde tanımlanabilir. Burada E_e moleküldeki elektronların hareketinden kaynaklanan elektronik enerji, E_t moleküldeki atomların titreşiminden kaynaklanan titreşim enerjisi, ve E_d ise molekülün dönmesinden kaynaklanan dönü enerjisidir. Bu enerji terimleri büyüklük olarak farklı mertebelerde olup aralarındaki ilişki kabaca $E_e \approx 10^3 E_t \approx 10^6 E_d$ şeklindedir. Bir molekül için enerji ifadesi yazılabildikten sonra onun türevleri kullanılarak molekülün diğer özellikleri hesaplanabilir. Bu hesaplanabilirlik durumu Çizelge 7.1.'de gösterilmektedir.

Çizelge 7.1. Enerji türevlerinden hesaplanabilen büyüklükler

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

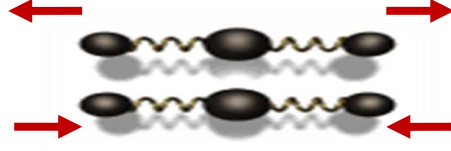
Moleküler modelleme yöntemlerinde, moleküler yapı ve benzer özellikleri inceleyen iki alan vardır. Bunlar, moleküler mekanik ve elektronik yapı metotlarıdır. Elektronik yapı metotları içerisinde yarı deneysel (semiempirical) moleküler orbital yöntemleri ve *Ab initio* yöntemler yer alır. Her iki metot da aynı temel hesaplamaları yapar. Bu yöntemlerin her birisinin iyi ya da kötü olduğu durumlar mevcuttur.



Şekil 7.1. Moleküler Modelleme Yöntemlerinin Atom Sayısına göre doğruluk oranları

7.1.1. Moleküler Mekanik Yöntemler

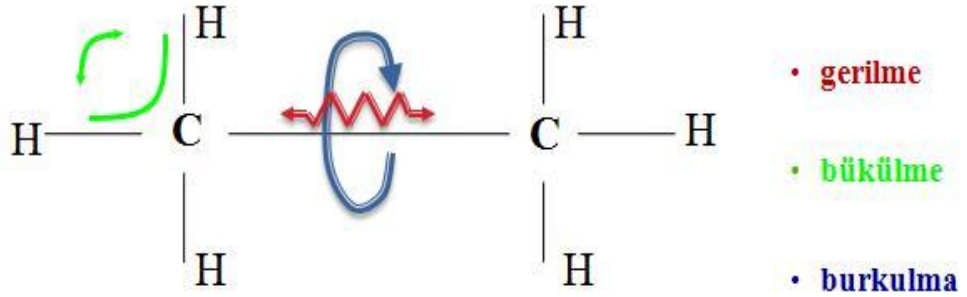
Bir molekülün enerjisini ve yapısını belirlemek için kullanılan hesaplama metodudur. Bu yöntemde, molekülün toplam potansiyel enerjisini minimum yapan molekül yapısı bulunur. Molekül mekaniği hesaplamalarında elektronlar tek tek dikkate alınmazlar.



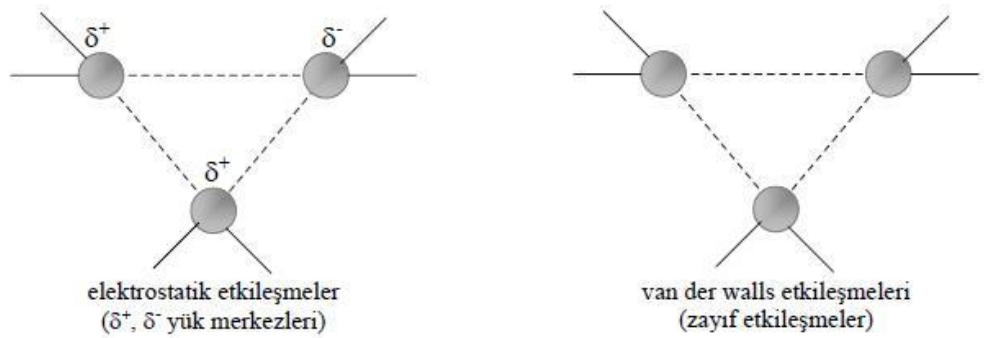
Şekil 7.2. Kütleyay sistemi

Bir molekül yaylarla birbirine bağlanmış ağırlıklardan oluşan bir sisteme benzer tarzda harmonik kuvvetlerle birbirleriyle etkileşen kütleler topluluğu olarak ele alınır. Burada kütleler, elektronların etrafında küresel olarak dağıldığı atom çekirdeklerini, yaylar ise atomlar arası kimyasal bağları temsil eder. Atomlar arası etkileşimler iki kısma ayrılır;

- 1- Kimyasal bağlarla bağlanmış atomlar arası etkileşimler
 - a- Gerilme, b- Düzlemde bükülme, c- Burkulma, d- Düzlem dışı bükülme.
- 2- Kimyasal bağlarla birbirine bağlanmamış atomlar arası etkileşimler
 - a- Van der Waals etkileşimleri, b- Elektrostatik etkileşimler.



Şekil 7.3. Bağ yapmış atomlar arası etkileşimler



Şekil 7.4. Bağ yapmayan atomlar arasındaki etkileşimler

Sonuç olarak enerji ifademizi yazarsak;

$$E_T = E_G + E_B + E_{TOR} + E_{VDW} + E_E + \dots \quad (7.2)$$

olur.

7.1.2. Elektronik Yapı Yöntemleri:

Elektronik yapı yöntemlerinin esas amacı atomların ve moleküllerin elektronik yapıların belirlemektir. Elektronik yapı yöntemleri, kuantum mekaniği ilkelerini kullanarak moleküle ilişkin enerji ve diğer parametreleri Schrödinger denklemini çözerek elde eder. Temelde elektronik yapı yöntemleri, moleküler orbitalleri atomik orbitallerin doğrusal bileşimleri olarak ifade ederek, çeşitli seküler determinantlar kurarlar. Bu determinantlardan birçok integraller oluşur. Seküler determinantları çözerek dalga fonksiyonlarını belirlerler.

Çok küçük sistemler için dahi hesapların yapılabilmesi ve belli sonuçların elde edilmesi oldukça zordur. Bu nedenle elektronik yapı yöntemlerinde çözüm için bazı matematiksel ve fizikokimyasal yaklaşımlar kullanılır. Tüm bu yaklaşımlarda, elektronik dalga fonksiyonu ve elektronik enerji hesaplanır. Bu büyüklüklere dayalı olarak molekülün tüm fiziksel ve kimyasal bilgileri elde edilir. Bu hesaplamalar aşağıda sıralandığı şekilde gerçekleşir:

- Sistemin Hamiltonien operatörü yazılır ve Schrödinger denklemi kurulur.
- Dalga fonksiyonu için uygun bir matematiksel fonksiyon seçilir ve bu fonksiyonun değişken parametreleri bulunur.

Elektronik Yapı Hesaplamaları, günümüzde kullanıldığı hali ile iki ana bölüme ayrılabilir.

1.Yarı deneysel(semi-emprical) yöntemler

2. *Ab initio* yöntemler

Daha çok sayıdaki molekülün yapısını belirleyebilmek için yarı-deneysel yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemler bazı yaklaşımlara göre Hamiltonien operatörünün basitleştirilmiş şeklini kullanırlar. Aynı zamanda, deneysel bulgulara dayalı özel parametrelere ihtiyaç duyarlar. Her iki yöntemin sonucunda da esas olarak elektronik dalga fonksiyonu ve elektronik enerji hesaplanır. Daha sonra bu büyüklüklere bağlı olarak molekülün tüm fiziksel ve kimyasal bilgileri elde edilebilir. Örneğin dayanıklı bir molekülün en düşük enerjisi bu molekülün temel konumundaki yapısına karşılık gelir ve bu şekilde moleküldeki tüm bağ uzunlukları ve bağ açıları hesaplanmış olur.

7.1.2.1. Yarı-Deneysel (Semi-Empirical) Yöntemler

Yarı deneysel yöntemler ile molekülün en düşük enerjili durumu, bağ enerjileri, bağ uzunlukları, entropi, entalpi gibi birçok bilgi edinilebilir. Kuantum mekanik olarak bir molekülün elektronik özelliklerini belirleyebilmek için Schrödinger dalga denklemini çözmek gereklidir. Fakat çok elektronlu sistemlerin Schrödinger denkleminin tam çözümü imkansız olduğundan bu denklemin çözümünde yaklaşık dalga fonksiyonları kullanılmaktadır. Schrödinger denkleminin tam çözümünden kaçınmak için Born-Oppenheimer yaklaşımı kullanılır. Bu yaklaşımda çekirdek ve elektronların çözüm işlemleri ayrılarak molekül için bu denklemin çözümü kolaylaşır. Çekirdek elektronlara göre çok ağır olduğundan hareketsizdir. Moleküler mekanikte de sadece çekirdeğin hareketi göz önüne alınarak Born-Oppenheimer yaklaşımı kullanılabilir. Yarı deneysel yöntemlerde çekirdek sabit tutularak molekülün elektronik yapısı incelenir. Bu hesaplamalarda bir çok yaklaşım ve modelleme yapılır.

Yarı-Deneysel metotlar sırasıyla ZNDO, CNDO, INDO, NDDO, MINDO/3, MNDO, AM1 ve PM3 şeklinde sıralayabiliriz.

7.1.2.2 *Ab-initio* Yöntemler:

Ab-initio Latince kökenli bir kelime olup “başlangıçtan itibaren” anlamına gelir. *Ab-initio* moleküler orbital yöntemleri kuantum mekaniksel temellere dayanır. Bu yöntemler ile yapı ve buna bağlı özellikler hesaplanabilir. *Ab-initio* metodlar moleküler mekanik ve yarı deneysel metodların tersine, ilgilenilen molekül için ışık hızı, Planck sabiti, elektronların kütlesi gibi temel fiziksel sabitler haricinde deneysel değerler kullanmadan Schrödinger dalga denkleminin yaklaşık bir çözümüne dayanır (Jensen F.,1999). Tek elektronlu Hidrojen atomu için bu denklemi çözmek mümkün olsa da çok elektronlu sistemlerde çözüm çok zor olduğundan, Hartree-Fock Öz Uyumlu Alan (HF-SCF) ve Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT) gibi farklı matematiksel yaklaşımlar kullanılır.

Ab-initio hesaplamalarının avantajı, geniş aralıklı sistemler için kullanışlı olması, deneysel sonuçlara dayanmaması ve bozulmuş ya da uyarılmış durumları hesaplayabilmesidir. Birçok sistem için yüksek kalitede sonuçlar sağlar ve kullanılan molekül küçüldükçe doğruluk oranı artar. Dezavantajları ise pahalı bir yöntem olması ve bilgisayarda çok büyük miktarda hafıza ve hard disk kaplamasıdır. 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, molekülü veya moleküler sistemi içeren 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 kullanılabilmesidir.

7.2. Schrödinger Denklemi

Doğadaki her şey hem parçacık hem de dalga karakteri gösterir. Bu durumu açıklamak için klasik yöntemler yetersiz kalır. Enerjinin kesikli olması, parçacıkların girişimi veya tünelleme gibi konuların açıklanmasında kuantum mekaniği ve onun temel denklemi olan Schrödinger denklemine ihtiyaç vardır.

Kuantum mekaniği ile bir molekülün enerjisini ve buna bağlı diğer fiziksel özelliklerini tayin etmek için Schrödinger eşitliğini çözmek gerekir. Schrödinger denkleminin çözümü dalga fonksiyonunu verir. Sistemin bütün fiziksel özellikleri bu dalga fonksiyonundan çıkarılabilir. Schrödinger denkleminin en genel formu;

$$H\psi = E\psi \quad (7.3)$$

şeklindedir. Burada ψ yukarıda belirtildiği gibi dalga fonksiyonu, E sistemin enerjisi ve H Hamiltonien operatörüdür. ∇^2 Laplace operatörü, V potansiyel enerji operatörü ve \hbar ($\hbar = \hbar / 2\pi$) olmak üzere Hamiltonien operatörü,

$$H = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right] \quad (7.4)$$

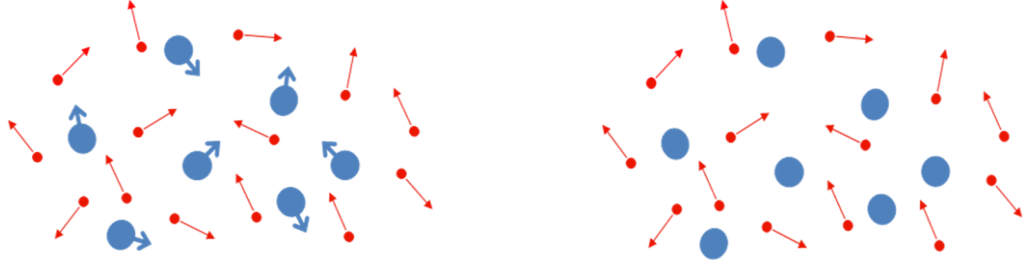
olarak tanımlanır. Buna göre V potansiyeli içerisinde hareket eden ve ψ dalga fonksiyonu ile tanımlanan bir parçacık için Schrödinger denklemi şu şekilde verilir;

$$i\hbar \frac{\partial \psi(r,t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(r,t) + V\psi(r,t) \quad (7.5)$$

Yukarıda verilen denklem bir parçacık için geçerlidir. Eğer birden fazla parçacık için bu denklem yazılmak isteniyorsa Hamiltonien operatörü yeniden tanımlanmalıdır. Schrödinger denkleminin tam çözümü sadece bir elektronlu atomlar için mümkündür. Bu nedenle Schrödinger denkleminin çok parçacıklı atomlar için çözülebilir kılınabilmesi için bazı yaklaşımların yapılması gerekir.

7.2.1. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Born-Oppenheimer yaklaşımı, Schrödinger denkleminin çözümünde kullanılan yaklaşımlardan ilkidir ve genel moleküler problemi nükleer ve elektronik hareketleri ayırarak basitleştirir (Şekil 7.5.).



Şekil 7.5. a) Gerçek Model

b) Yaklaşık Model

Kuantum mekaniksel yarı - deneysel yöntemler ve *ab initio* yöntemlerin her ikisi de Born-Oppenheimer yaklaşımına dayanır. Hesaplamaların kolaylaşması açısından Born-Oppenheimer yaklaşımı büyük önem taşır. Bu yaklaşıma göre, çekirdek elektrona göre çok daha ağırdır(yaklaşık 1840 kat) ve elektrona göre çok yavaş hareket eder. Bu nedenle elektronlara göre çekirdekler hareketsiz kabul edilir. Born-Oppenheimer yaklaşımına göre, Schrödinger denklemini molekülde bulunan tüm tanecikler için çözmek yerine, çekirdekleri sabit noktalarda kabul ederek, sadece çekirdeklerin bu belirli yerlerinden doğan etki alanı içindeki elektronlar için çözmek yeterlidir (Lowe, 1993).

7.2.2. Varyasyon Teoremi

Bu yöntem karmaşık sistemlerin dalga fonksiyonlarını ve enerjilerini belirlemek için kullanılır.

Öncelikle bir deneme dalga fonksiyonu belirlenir(Ψ_d). Bu dalga fonksiyonu kullanılarak belirlenen sistem hamiltonieni Rayleigh Oranı denilen eşitlikte yerine yazılır.

$$E = \frac{\int \psi_d^* \hat{H} \psi_d d\tau}{\int \psi_d^* \psi_d d\tau} \quad (7.7)$$

Bu eşitlikten hesaplanan E değeri her zaman sistemin taban durumu enerjisine eşit veya büyük olur.

$$E \geq E_o \quad (7.8)$$

Hesaplanan E değeri ne kadar küçükse, bu enerji taban durumu enerjisine o kadar yakındır. Ψ_d deneme dalga fonksiyonu da taban durumu dalga fonksiyonuna yakındır.

7.2.3. Pauli Dışarlama İlkesi ve Slater Determinanı

İki elektronun aynı kuantum durumunu paylaşamamasını belirtir. Pauli Dışarlama İlkesi elektronların birbirleri üstüne çıkararak kümelenmelerini engelleyerek, farklı türdeki atomların mevcudiyetine ve etrafımızdaki dünyanın çeşitliliğine bir açıklama getirir.

1925 yılında Pauli, deneysel gözlemlerden de yararlanarak, “bir atom içinde aynı kuantum sayıları setine; [n , l , s , m_l , m_s] sahip iki elektron bulunamaz.” ilkesini ortaya atmıştır, ki bu ilkeye Pauli Dışarlama İlkesi denir.

Her elektron için spin uzayında iki spin dalga fonksiyonu vardır. Birinci elektron için dalga fonksiyonu $\psi_\alpha(x_1, y_1, z_1)$ yada $\psi_\alpha(1)$ olarak yazılabilir. İkinci parçacık içinde $\psi_\beta(2)$ olarak yazılabilir.

İki elektronun kuantum durumlarını birlikte temsil eden dalga fonksiyonu, simetrik ve anti-simetrik olmak üzere;

$$\psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_\alpha(1)\psi_\beta(2) + \psi_\beta(1)\psi_\alpha(2)) \quad (7.9)$$

$$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_\alpha(1)\psi_\beta(2) - \psi_\beta(1)\psi_\alpha(2)) \quad (7.10)$$

İki özdeş elektron için antisimetrik dalga fonksiyonunda iki parçacığın aynı kuantum setine sahip olduklarını kabul edersek,

$$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_\alpha(1)\psi_\alpha(2) - \psi_\beta(1)\psi_\beta(2)) = 0 \quad (7.11)$$

olur. Antisimetrik dalga fonksiyonları Pauli Dışarlama İlkesini doğrular. Yani; Birden fazla elektronu olan bir sistem antisimetrik dalga fonksiyonuyla tanımlanır.

Birbiriyle olan etkileşmeleri ihmal edilen iki özdeş parçacık için toplam antisimetrik dalga fonksiyonu Slater Determinantı olarak isimlendirilen;

$$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_\alpha(1) & \psi_\alpha(2) \\ \psi_\beta(1) & \psi_\beta(2) \end{vmatrix} \quad (7.12)$$

formunda yazılabilir. Benzer şekilde N tane özdeş parçacık için ise genel antisimetrik dalga fonksiyonu;

$$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_\alpha(1) & \psi_\alpha(2) & \cdots & \psi_\alpha(N) \\ \psi_\beta(1) & \psi_\beta(2) & \cdots & \psi_\beta(N) \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ \psi_\nu(1) & \psi_\nu(2) & \cdots & \psi_\nu(N) \end{vmatrix} \quad (7.13)$$

şeklinde yazılabilir.

7.3. Temel (Baz) Setler

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. Moleküllerin atomlardan oluşmaları ve aynı cins atomların farklı moleküllerde benzer özellikler göstermelerinden dolayı molekül yörüngeleri, atom yörüngelerinin lineer toplamları şeklinde yazılabilir. O halde ψ_i molekül yörüngeleri, ϕ_j 'de atom yörüngelerini göstermek üzere,

$$\psi_i = \sum_{j=1}^N c_{ij} \phi_j \quad (7.14)$$

bağıntısı yazılabilir.

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.

7.3.1. Polarize Temel Fonksiyonlar

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

31G(d,p) baz fonksiyonları verilebilir. Polarizasyon fonksiyonları karbon atomları için 'd', hidrojen atomları için 'p' ve geçiş metalleri için 'f' isimlerini alırlar.

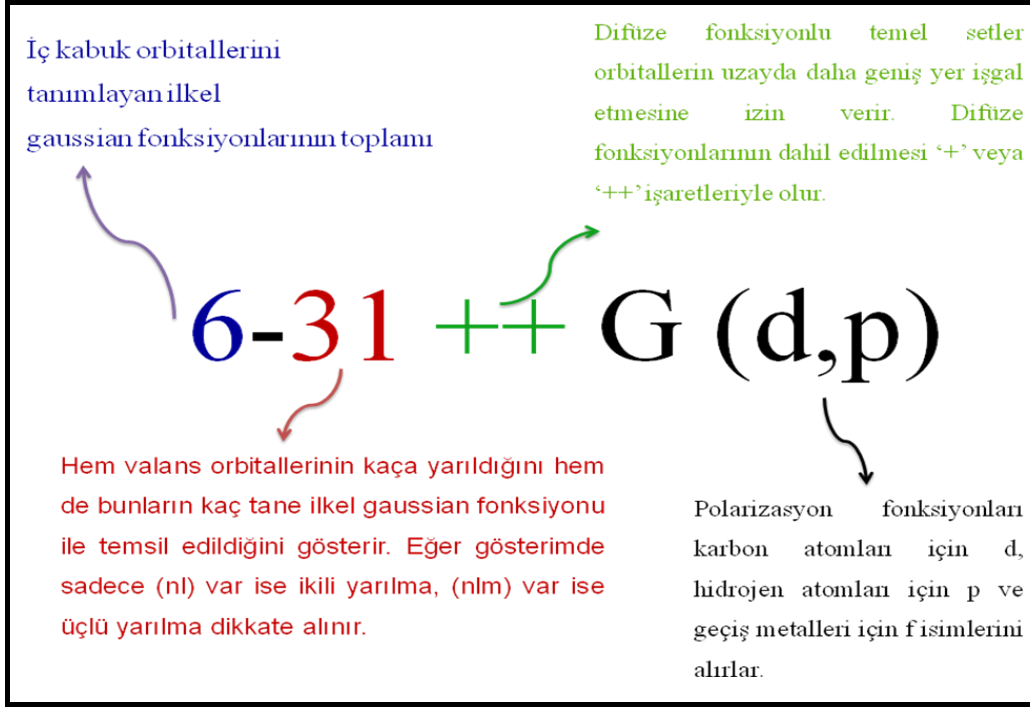
7.3.2. Difüze Fonksiyonlar

Elektron yoğunluğu çekirdekten uzak sistemler, yalın çifti moleküller, eksi yüklü sistemler (anyonlar), düşük iyonlaşma enerjili sistemler, uyarılmış haller için atomik orbitaller daha geniş bir uzay bölgesini kaplayacaklarından, yalnızca sıkıştırılmış baz setlerin kullanılması yetersiz kalmaktadır. Yetersizliklerin giderilebilmesi için dağılık fonksiyonlar (difüze) kullanılır. Difüze fonksiyonlu temel setler orbitallerin uzayda daha geniş yer işgal etmesine izin verir. Difüze fonksiyonlarının dahil edilmesi '+' veya '++' işaretleriyle olur. Hidrojen dışındaki ağır atomlar için '+' işareti, hem ağır atomlar hem hidrojen atomları için '++' işareti ile gösterilir. 6-31+G(d) temel seti, 6-31G(d) temel setinde ağır atomlara difüze fonksiyonu ilave edilmiş 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, \longrightarrow (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)



Şekil 7.6. Baz Setleri Tanımlanması

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) v.b) doğruluğu arttırılır. Ancak, kullanılan temel fonksiyon sayısı fazlalaştıkça daha fazla hesaplama süresi ve daha fazla bilgisayar hafızası gerekir, bu nedenle yapılacak bir hesaplamada amaçlanan sonuca en uygun temel set seçilmelidir.

7.4. HARTREE-FOCK YÖNTEMİ

Yarı-deneysel kuantum mekaniksel yöntemlerin ve ab initio yöntemlerin çoğunun başlangıç noktası Hartree-Fock yöntemidir. Yöntem ilk olarak D.R. Hartree tarafından ortaya atılmış ve daha sonradan V. Fock ve J.C. Slater tarafından geliştirilmiştir.

Moleküler orbital hesaplarını en karmaşık hale getiren elektron-elektron itme enerjisinin varlığıdır. Hartree-Fock hesaplamalarında molekülün dalga fonksiyonu, baz fonksiyonlarından yaralanarak oluşturulur, Schrödinger dalga denklemi çözülür ve enerji özdeğeri bulunur. Varyasyon yöntemi kullanılarak enerji minimize edilir ve en uygun enerji özdeğerleri ve frekansları saptanır. Bu hesaplamaları Hartree-Fock SCF (Self Consistent Field) teorisi yardımıyla gerçekleştirebiliriz. Türkçe karşılığı "Öz Uyumlu Alan Teorisi"dir.

Hartree (1928) tarafından, çözülmesi mümkün olmayan elektronik Schrödinger denklemini daha da basitleştirecek bir metot ileri sürüldü. Bu yöntemde öz-uyumlu alan (self-consistent field) olarak adlandırılan bir ortalama alan tanımlanarak çok-elektron Schrödinger denklemi, tek-elektron Schrödinger denklemine dönüştürülerek daha da basitleştirilmiştir.

Hartree çok-elektron dalga fonksiyonu tek tek elektronların dalga fonksiyonlarının çarpımı olarak; sistemin toplam enerjisi de tek tek elektronların enerjilerinin toplamı olarak yazdı;

$$\psi_e = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \prod_{i=1}^N \psi_i(\vec{r}_i) \quad (7.16)$$

$$E_e = \sum_{i=1}^N E_i \quad (7.15)$$

Sonuç olarak tek-elektron Schrödinger denklemini aşağıdaki gibi yazdı;

$$\hat{H}_i \psi_i = E_i \psi_i \quad (7.17)$$

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

Hartree yöntemi Pauli ilkesini sağlamaz. Çünkü 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. Bu Hartree yönteminin kusurudur.

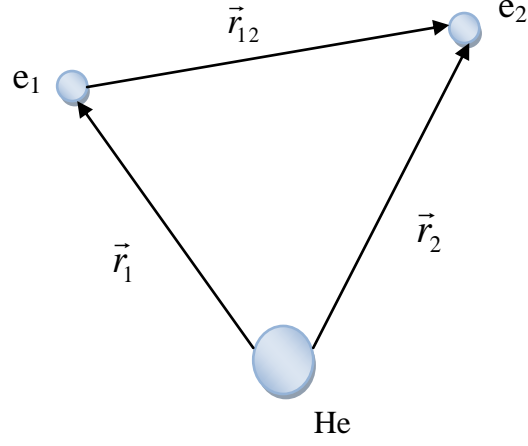
Hartree yöntemindeki elektronik dalga fonksiyonun Pauli ilkesini sağlamaması sorunu Hartree-Fock yaklaşımıyla aşıldı. Bu yaklaşımda elektronik dalga fonksiyonu, elektronik orbitallerin antisimetrik çarpımı olarak yazılır;

$$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{N!}} [\psi_1(\vec{r}_1 s_1) \psi_2(\vec{r}_2 s_2) \dots \psi_N(\vec{r}_N s_N) - \psi_1(\vec{r}_2 s_2) \psi_2(\vec{r}_1 s_1) \dots \psi_N(\vec{r}_N s_N) + \dots] \quad (7.18)$$

İki elektronlu antisimetrik dalga fonksiyonunu yazmak kolaydır. Fakat elektron sayısı arttıkça iş zorlaşır. Bunun için 1930 yılında antisimetrik dalga fonksiyonu Slater tarafından oluşturulmuş Slater determinanı ile kolaylaşır.

$$\psi(\vec{r}_1 s_1, \vec{r}_2 s_2, \dots, \vec{r}_N s_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1 s_1) & \psi_1(\vec{r}_2 s_2) & \dots & \psi_1(\vec{r}_N s_N) \\ \psi_2(\vec{r}_1 s_1) & \psi_2(\vec{r}_2 s_2) & \dots & \psi_2(\vec{r}_N s_N) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \psi_N(\vec{r}_1 s_1) & \psi_N(\vec{r}_2 s_2) & \dots & \psi_N(\vec{r}_N s_N) \end{vmatrix} \quad (7.19)$$

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



Şekil 7.7. Helyum atomunun molekül yapısının diyagram olarak gösterilmesi

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

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi(\vec{r}_1) \cdot \psi(\vec{r}_2) \quad (7.20)$$

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

$$\rho(\vec{r}) = \int \psi^*(\vec{r}_2) \psi(\vec{r}_2) d\vec{r}_2 \quad (7.21)$$

şeklinindedir. Buna göre 1 elektronunun r_1 noktasında, 2 elektronu nedeniyle sahip olduğu etkin potansiyel enerjisi;

$$V_1^e(r_1) = \int \psi^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi(\vec{r}_2) d\vec{r}_2 \quad (7.22)$$

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

$$H_1^e(\vec{r}_1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{Z_1}{r_1} + V_1^e(r_1) \quad (7.23)$$

dir. Bu etkin Hamiltoniyenin Schrodinger denklemi;

$$H_1^e(\vec{r}_1)\psi(\vec{r}_1) = \varepsilon_1\psi(\vec{r}_1) \quad (7.24)$$

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

Enerjiyi bulmak için varyasyon prensibini kullanabiliriz;

$$E = \iint \psi^*(\vec{r}_1)\psi^*(\vec{r}_2)\hat{H}\psi(\vec{r}_1)\psi(\vec{r}_2)d\vec{r}_1d\vec{r}_2 \quad (7.25)$$

Helyumun Hamiltoniyeni ve dalga fonksiyonu denklemde yazılıp gerekli işlemler yapılırsa;

$$E = I_1 + I_2 + J_{12} \quad (7.26)$$

olur.

Burada;

$$I_j = \int \psi^*(\vec{r}_j) \left[-\frac{1}{2} \nabla_j^2 - \frac{Z}{r_j} \right] \psi(\vec{r}_j) d\vec{r}_j \quad (7.27)$$

$$J_{12} = \iint \psi^*(\vec{r}_1) \psi^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi(\vec{r}_1) \psi(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (7.28)$$

dir. J_{12} Coulomb İntegralidir.

Üç veya daha fazla elektronlu atomların Hartee-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 çözülsün;

$$E = 2 \sum_{j=1}^N I_j + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (7.29)$$

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

Uzaysal yörüngesiler enerji denkleminde Varyasyon İlkesi uygulanarak bulunabilir.

Bu işlemler yapıldığında;

$$\hat{F}_i \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad i=1,2,3,\dots,N \quad (7.30)$$

Bu denklem Hartree-Fock denklemidir.

Burada F_i Fock operatörü olarak adlandırılır ve;

$$\hat{F}_i = \hat{f}_i + \sum_j (2\hat{J}_j - \hat{K}_j) \quad (7.31)$$

$$\hat{f}_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \quad (7.32)$$

şeklindedir. \hat{f}_i ÖzHamiltonien olarak adlandırılır.

7.5. YOĞUNLUK FONKSİYONU TEORİSİ (DFT)

Hartree-Fock metodunun alternatifi, DFT' dir. Hartree-Fock metodların dan daha az sürede çok sayıdaki atomlu moleküllerde hesaplama yapmak için Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT) alternatif bir yol sağlar. DFT'nin temeli 1964 yılında Hohenberg ve Kohn'un elektron sisteminin taban durum elektronik enerjisi elektron yoğunluğunun (ρ)'nun bir fonksiyoneli olarak yazmasına dayanır. Taban durum yoğunluk ve enerji fonksiyoneli bilgisiyle sistemin taban durum özelliklerini tanımlamak mümkündür.

Bir molekülün elektronik enerjisi kuantum mekaniksel olarak kapalı formda,

$$E_e = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (7.33)$$

şeklinde yazılır. Burada;

E_T ; elektronların hareketinden kaynaklanan kinetik enerji,

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

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

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

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

Enerjinin açık bir ifadesi moleküler dalga fonksiyonu ψ' ye bağımlı ise, bu model Hartree - Fock (HF) modeli olarak bilinir. HF modeli korelasyon yani etkileşim enerjisini dikkate almaz.

Enerji ifadesi elektron yoğunluğu ρ' ya bağlı ise, model bu yoğunluk fonksiyonu modeli DFT olarak bilinir.

Değiş - tokuş ve korelasyon enerjisi toplam elektron yoğunluğun fonksiyonunun bir integrali olarak bulunur.

$$E_{XC} = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC} [\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (7.34)$$

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

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^N |\psi_i|^2 \quad (7.35)$$

Korelasyon değiş - tokuş potansiyeli, V_{XC} , değiş - tokuş korelasyon enerjisinin fonksiyonel türevidir.

$$V_{XC}(\rho) = \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho} \quad (7.36)$$

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

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

7.5.1. B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi

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

Bir karma model, bu enerji ifadelerini birleştirerek yeni bir enerji ifadesi elde edebilir. (Hohenberg, 1964; Becke, 1993), değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi E_{KARMA}^{XC} için aşağıdaki karma modeli ortaya çıkarmıştır.

$$E_{KARMA}^{XC} = c_{HF} E_{HF}^X + c_{DFT} E_{DFT}^{XC} \quad (7.37)$$

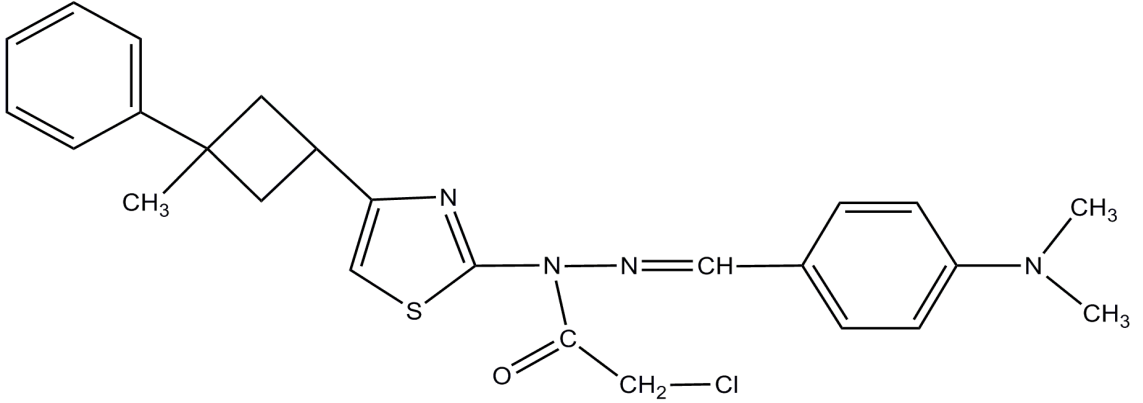
Burada c 'ler sabitlerdir. Becke 'nin önerdiği karma modeller BLYP ve B3LYP dir. Bu karma modellerin en iyi sonuç verenlerinden biri olan LYP korelasyon enerjili,  parametrelili Becke karma metodu olan B3LYP'dir.

8. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu tez çalışmasında kullanılan tüm kristaller Prof. Dr. Alaaddin ÇUKUROVALI tarafından Fırat Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya laboratuvarında sentezlenmiştir.

8.1. Bileşiklerin Sentezlenmesi

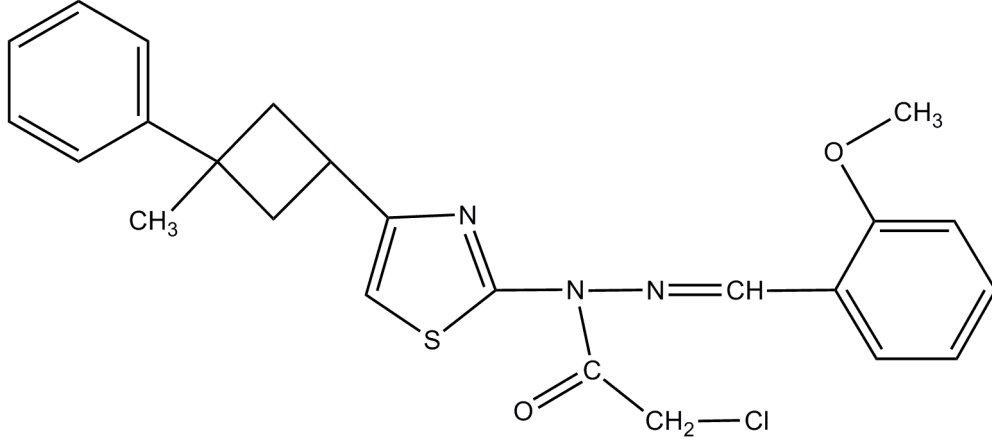
8.1.1. N'-(4-Dimetilamino-benziliden)-N-[4-(3-metil-3-fenil-siklobütül) - tiyazol-2-yl]-kloro-asetik asit hidrazid [$C_{25}H_{27}N_4OSCl$] (I) Kristalinin Sentezi



Şekil 8.1. [$C_{25}H_{27}N_4OSCl$] (I) Kristalinin kimyasal diyagramı

10 mL 1,4-dioksanda çözülmüş 1 mmol kloro asetil klorüre damla damla 0.3775 gram (1 mmol) 4-N-(2-metoksi-benziliden)-N'-[4-(3-metil-3-fenil-siklobütan)-tiyazol-2-yl]-hidrazin eklendi ve 20 mL 1,4-dioksanda 1 mmol trietilamin eklendi, sürekli karıştırıldı ve IR spektroskopisi ile reaksiyon izlendi. Oda sıcaklığına kadar soğuduğu zaman, numune yavaş yavaş suyun eklenmesiyle çöktü, süzüldü ve bol soğuk etanol ile yıkandı ve kurutuldu. . X – ışını analizi için uygun parlak kristaller alkollü çözümden yavaş buharlaşmayla elde edilmiştir. Verim: %63 (Şekil 8.1.).

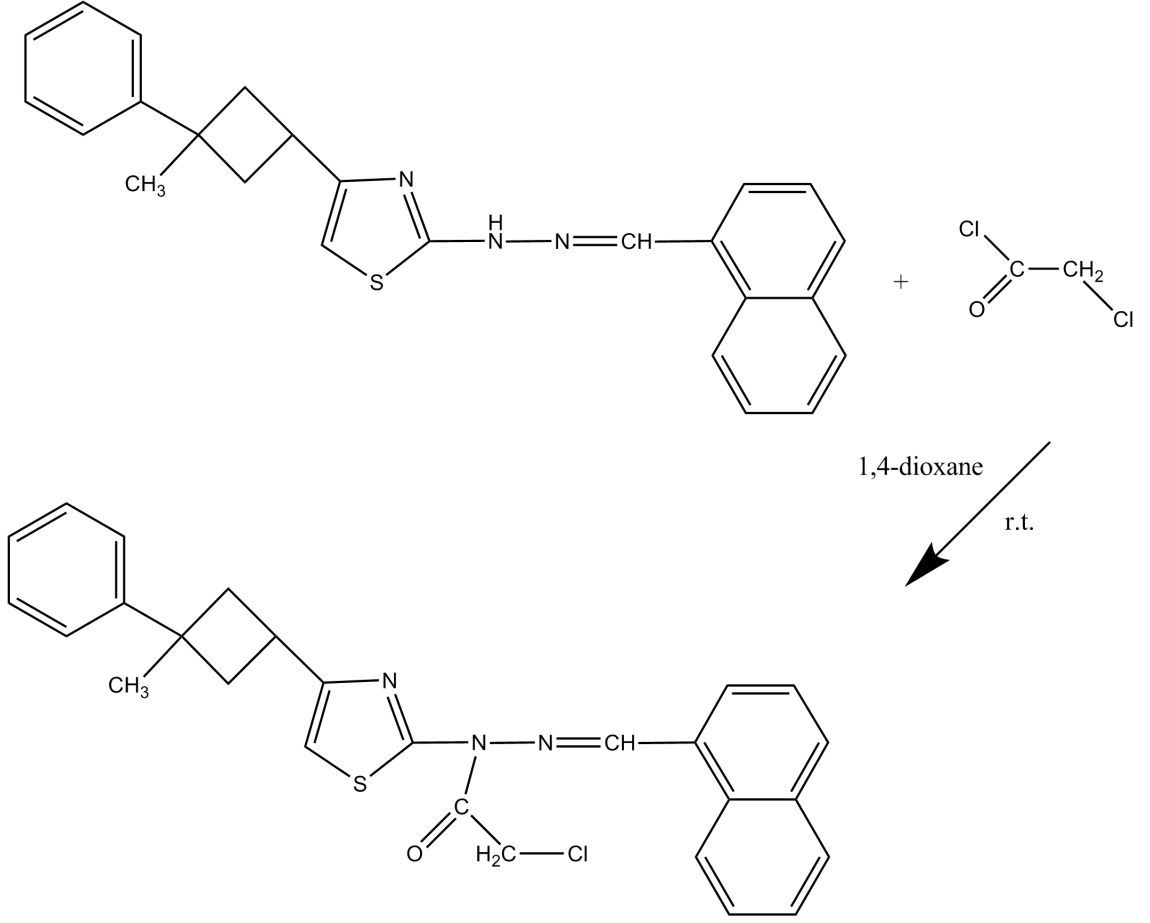
8.1.2. N'-(2-metoksil-benziliden)-N-[4-(3-metil-3-fenil-siklobütül)-tiyazol-2-yl]-kloro-asetik hidrazid [C₂₄H₂₄N₃O₂SCI] (II) Kristalinin Sentezi



Şekil 8.2. [C₂₄H₂₄N₃O₂SCI] (II) Kristalinin kimyasal diyagramı

10 mL 1,4-dioksanda çözülmüş 1mmol kloroasetil klorüre 0.3905 gram (1 mmol) Dimetil-(4-{[4-(3-metil-3-fenil-siklobütan)-tiyazol-2-]-hidrazometil}-fenil)-amin eklendi ve oda sıcaklığında sürekli karıştırıldı ve IR spektroskopisi ile reaksiyon izlendi. Oda sıcaklığına kadar soğuduğu zaman, numune yavaş yavaş suyun eklenmesiyle çökeltildi, süzüldü ve bol soğuk etanol ile yıkandı ve kurutuldu. X – ışını analizi için uygun parlak kristaller alkollü çözümden yavaş buharlaşmayla elde edilmiştir. Verim: %83 (Şekil 8.2.).

8.1.3. N-[4-(3-metil-3-fenil-siklobütül)-tiyazol-2-yl]-N'-naftalin-2ylmethilen -kloro-asetik asit hidrazid [C₂₇H₂₄N₃OSCl] (III) Kristalinin Sentezi



Şekil 8.3. [C₂₇H₂₄N₃OSCl] (III) Kristalinin kimyasal diyagramı

Bu bileşiğin sentezi şemadaki reaksiyonun takip ettiği şekilde gerçekleşmiştir. 0.3975 gram (1 mmol) çözünmüş N-[4-(3-Metil-3-fenil-siklobütan)-diazonil-2]-N'-naftalin-1-metilen-hidrazen 1 mmol trietilamin içeren 20 mL dioksanda çözüldü. Bu çözüm, 90 µL (1 mmol) klorasetil klorür çözünmüş 20 mL 1.4-dioksana karıştırılarak oda sıcaklığında iki saat periyotla eklendi. Karışım iki saatten daha fazla süreyle karıştırıldı ve sonra sulu amonyak ile nötralize edildi.(eğer gerekli olursa, ama genelde gerekli). Çöktürülmüş bileşik süzülür, saf suyla yıkanır ve etanolden kristalize edilir. Koyu kahverengi kristal. Verim %93.(Şekil 8.3.).

8.2. Ölçüm Sistemleri

8.2.1. X – Işını Sistemleri

Tüm kristallerle yapılan tek kristal X – ışını kırınımı deneylerinde uygun boyutlardaki tek kristallerin verileri Fizik Bölümü X-ışınları Laboratuvarındaki STOE IPDS II difraktometresi ile MoK α ışınması kullanılarak elde edilmiştir. Veri toplama ve indirgeme süreçlerinde sırasıyla X-AREA (Stoe ve Cie, 2002) ve X-RED (Stoe ve Cie, 2002) programları kullanılmıştır. Yapılar, direkt metotlar yöntemini kullanan SHELXS-97 (Scheldrick, 1997) yapı çözüm programı ile çözümlenmiş, tam matris en küçük kareler yöntemini kullanan SHELXL-97 (Scheldrick, 1997) programı ile artırılarak sonuçlar elde edilmiştir. Kristal yapılara ait moleküler şekillerin çizimi ve geometrik hesaplamalarda, WinGX (Farrugia, 1997) paket programı altında çalışan ORTEPIII (Farrugia, 1997) programı kullanılmıştır.

Gözlenen yansılardan, $I > 2\sigma(I)$ şartını sağlayan yansımalar kullanılarak yapı çözümüne başlanmıştır. Hidrojen atomu haricinde tüm atomların konumlarının daha doğru belirlenebilmesi ve eksik atomların yerleştirilebilmesi için izotropik arıtım yapılmıştır. Hidrojen atomu haricinde diğer tüm atomların konumları belirlendikten sonra ise anizotropik arıtım yapılmıştır. Son olarak yapıda bulunması gereken hidrojen atomları, belirlenen atomlara geometrik olarak bağlanmıştır. 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 olarak sabitlemiştir.

8.2.2. Teorik Hesaplamalar

8.2.2.1. Gaussian03W Programı

Gaussian 03W, moleküllerin özelliklerini ortaya çıkarmak için kullanılan bir moleküler modelleme programıdır. Gaussian 03W; moleküler mekanik, yarı-deneysel ve ab-initio yöntemlerini içeren, çok sayıda teori ve temel set seçeneğine sahip olan oldukça kapsamlı bir programdır.

Gaussian 03W programı ile atom ve moleküllerin enerjileri belirlenebilir, 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. Ayrıca IR ve Raman spektrumları, termokimyasal özellikleri, bağ ve tepkime enerjileri, molekül orbitalleri, atom yükleri, çok kutuplu momentler, NMR ve manyetik duyarlılık titreşimsel şiddetleri, elektron ilgisi ve iyonlaşma enerjileri, kutuplanabilirlik ve hiper kutuplanma, elektrostatik potansiyel ve elektron yoğunluğu gibi pek çok özelliğin atomlar ve moleküller için hesaplanmasına olanak tanır. Tüm bu özellikler gaz fazında, çözelti içinde ve kristal yapılarında hesaplanabilir. Hesaplamalarda atom veya molekülün temel hali ya da uyarılmış hali kullanılabilir.

8.2.2.2. GaussView Programı

Bu program Gaussian 03W programının içine eklenmiş bir grafik ara yüzü programıdır. 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 spektrumları, titreşim frekanslarına bağlı normal mod animasyonları gibi sıralanabilir.

Bu tez çalışmasında incelenen moleküllerin teorik hesaplamaları, Hartree–Fock (HF) ve Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT) yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yapılan DFT hesaplamalarında Becke'nin üç-parametrelili değiş-tokuş fonksiyoneli (Becke, 1988; Becke, 1993a,b) ve Lee, Yang ve Parr'ın korelasyon fonksiyoneli (Lee ve ark., 1988) içeren ve en yaygın kullanıma sahip değiş-tokuş-korelasyon fonksiyonellerinden biri olan B3LYP karma fonksiyoneli kullanılmıştır. Baz seti olarak 6-31G(d) kullanılmıştır.

Teorik hesaplamalarda, standart olarak çizilen molekül geometrisinden yola çıkarak yapılan hesaplamalarla karşılaştırıldığında sonuç üzerinde herhangi bir değişikliğe sebep olmaması nedeniyle başlangıç geometrisi olarak X-ışını kırınım verilerinden elde edilen kesirsel koordinatlar kullanılmıştır. Komplekslerin geometri optimizasyonları, moleküler enerjileri, IR ve NMR spektrumları, dipol momentleri, hem HF hem de DFT yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır.

8.2.3. FT-IR Ölçümleri

Moleküllerin IR çalışmalarında Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan MATTSON 1000 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.

8.2.4. NMR Ölçümleri

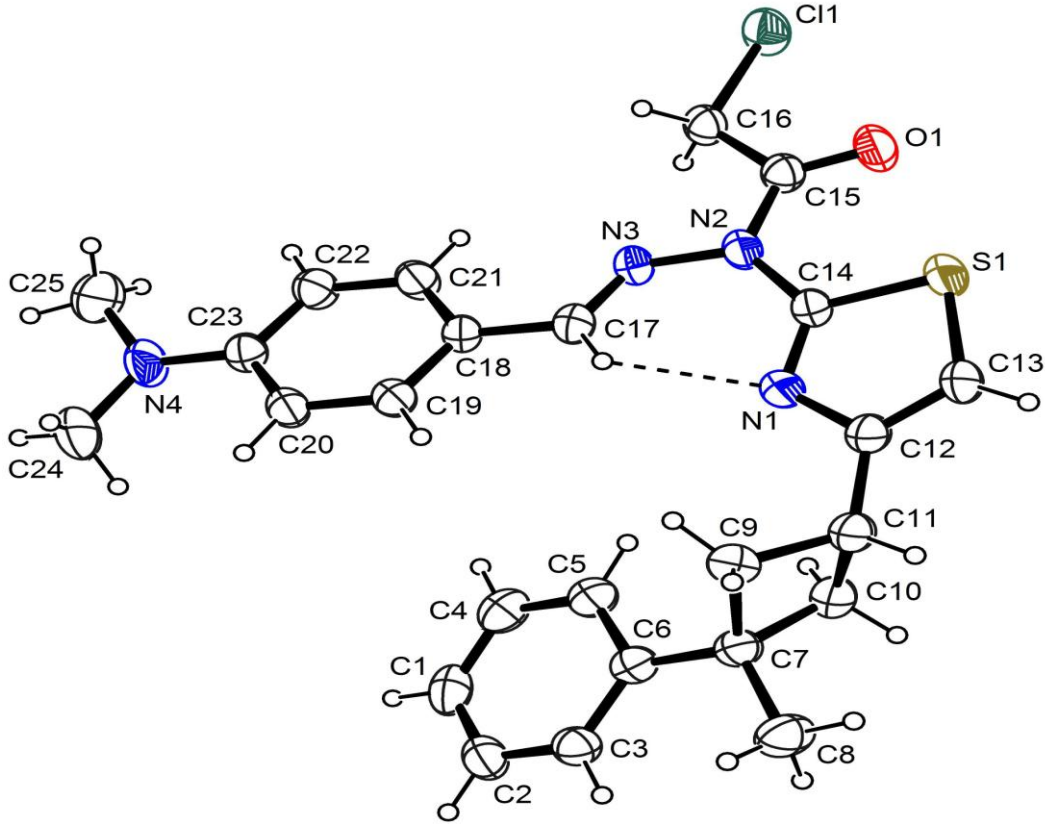
Moleküllerin ve sentezde kullanılan ligandların ^{13}C -NMR spektrumları dötero kloroform (CDCl_3) çözücüsü kullanılarak Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan Varian AS 400 MHz spektrometresi ile alınmıştır.

9. BULGULAR VE TARTIŞMA

9.1. X – Işını Kırınım Çalışmaları

Bu bölümde, üç adet siklobütan, tiyazol ve hidrazid gibi ligandları içeren bileşiklerin kristal yapı analizi yapılmış, ayrıca HF ve DFT yöntemleri kullanılarak kristallerin teorik geometrileri belirlenmeye çalışılmıştır. Aşağıda, bu kristallerle ilgili daha detaylı yapı analizi sonuçları ve teorik hesaplamalarla elde edilen moleküler geometrilerle olan karşılaştırmaları verilmiştir.

9.1.1. [C₂₅H₂₇N₄OSCl] (I) Tek Kristalinin Yapı Tayini ve Tartışma



Şekil 9.1. [C₂₅H₂₇N₄OSCl] (I) kristalinin %30 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş ORTEP3 diyagramı. Kesikli çizgiler molekül içi C—H···N etkileşmelerini ifade etmektedir.

[C₂₅H₂₇N₄OSeCl] (I) kristalinin moleküler yapısını gösteren çizimi Şekil 9.1.'de, moleküller arası bağlanma şekillerini gösteren paketlenme çizimi Şekil 9.2. ve 9.3.'de, hidrojen bağlarına ait geometrik parametreler Çizelge 9.1.'de, kristal parametreleri, veri toplama ve arıtım sürecindeki ayrıntılar Çizelge 9.2.'de atomlara ait konum ve izotropik titreşim parametreleri Çizelge 9.3.'de, verilmiştir.

[C₂₅H₂₇N₄OSeCl] (I) molekülünün yapısı Şekil 9.1.' de görülmektedir. Kristal monoklinik yapıda olup uzay grubu P 2₁/c'dir. Kristalde fenil ve tiyazol halkaları, siklobütan halkasına göre *cis* pozisyonundadır. Siklobütan halkası 22.99(47)^o dihedral açıyla eğilmiştir. Bu açı literatür değerleriyle uyum içindedir [23.05^o Swenson ve ark, 1997; 19.8(3)^o Dinçer ve ark, 2004].

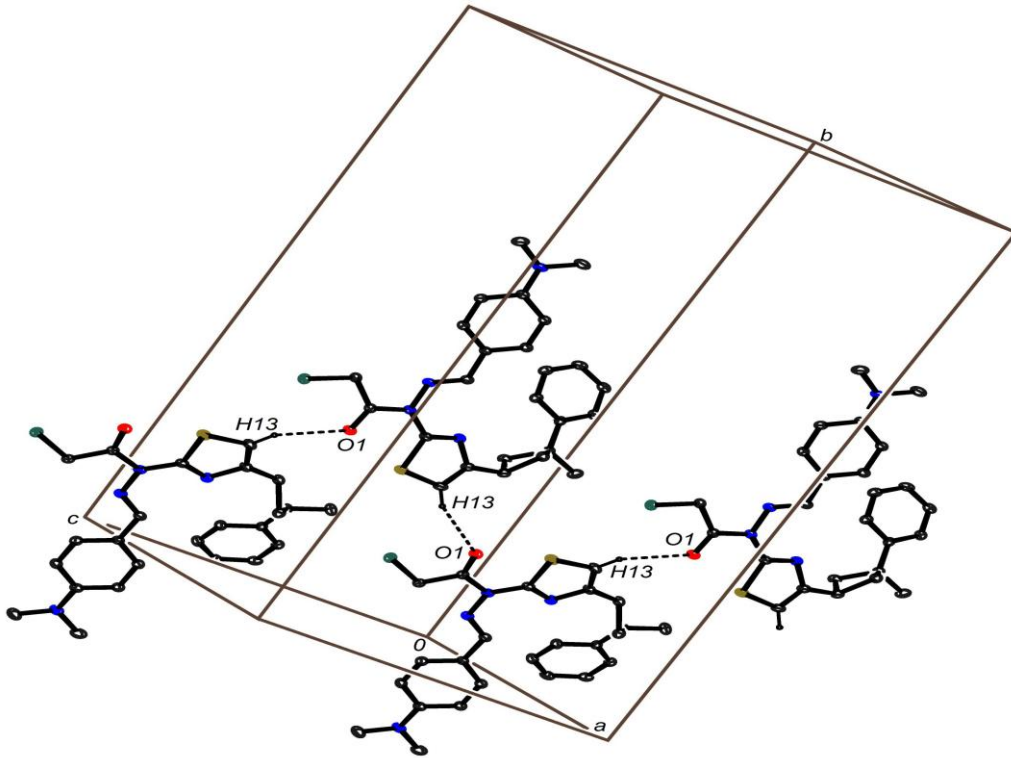
A(C1—C6) halkası, tiyazol halkası B(N1/C14/S1/C13/C12) ve C(C18—C23) halkaları arasındaki dihedral açılar sırasıyla, 11.95(25)^o (A/B), 22.61(23)^o(B/C), ve 20.36(23)^o(A/C) 'dir. Tiyazol halkasındaki S1—C14 ve S1—C13 bağ uzunlukları 1.74 Å ve 1.70 Å'dur. Bu değerler literatürdeki S—Csp² tek bağ uzunluğundan daha kısadır (1.76 Å; Allen, 1984).

Molekül üç boyutlu uzayda C13—H13···O1ⁱ (simetri kodu; (i): x, -y+1/2, z-1/2) moleküller arası hidrojen bağı ile paketlenmektedir (Şekil 9.2.). Bu hidrojen bağlarının yanı sıra moleküller arası C—H···π etkileşimi de üç boyutta paketlenmeye yardımcı olmaktadır(Şekil 9.3.). C1—C6 ile tanımlanan C_g(1) halkasının merkezi ile C16 atomuna bağlı H16A atomu arasında etkileşim görülmektedir. Molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları Çizelge 9.1.' de verilmektedir.

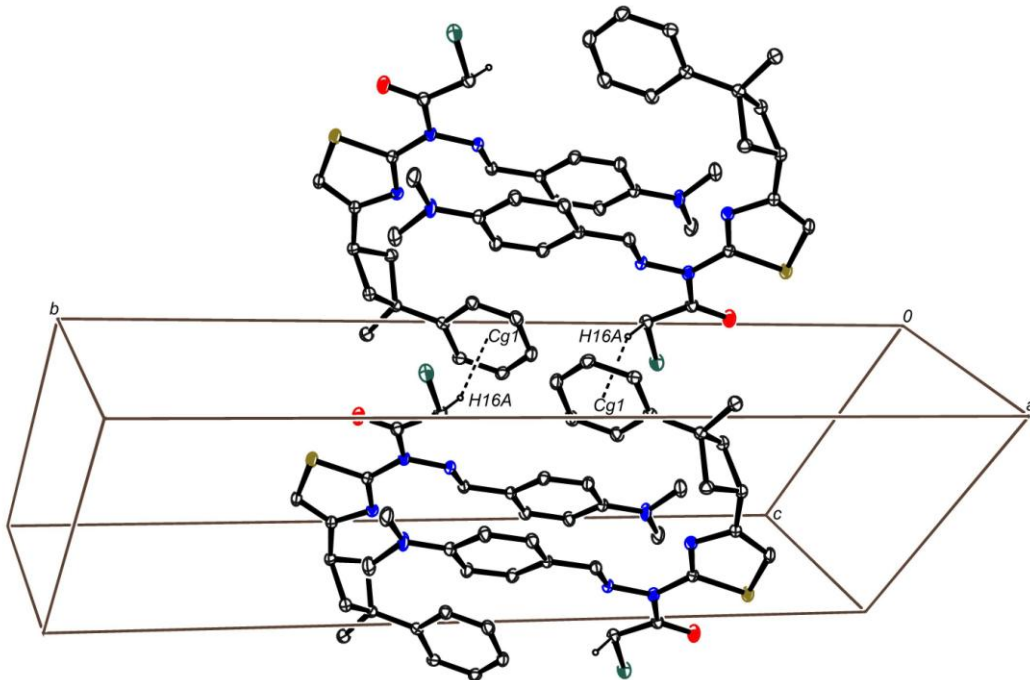
Çizelge 9.1. [C₂₅H₂₇N₄OSeCl] (I) molekülüne ait hidrojen bağı geometrisi (Å, °)

D—H···A	D—H	H···A	D···A	D—H···A
C17—H17···N1	0.93	2.21	2.838 (5)	124
C13—H13···O1 ⁱ	0.93	2.50	3.374 (5)	157
C16—H16A···C _g 1 ⁱⁱ	0.97	2.57	3.493	159

Simetri kodu: (i) x, -y+1/2, z-1/2; (ii) x+1, y, z+1. C_g1, C1—C6 halkasının merkezidir.



Şekil 9.2. [C₂₅H₂₇N₄OSCl] (I) kristalinin birim hücre istiflenmesi. Kesikli çizgiler moleküller arası hidrojen bağlarını göstermektedir. Bağlanmaya katılmayan H atomları daha açık bir gösterim için silinmişlerdir.



Şekil 9.3. [C₂₅H₂₇N₄OSCl] (I) kristalinin moleküller arası C—H...π etkileşiminin paket gösterimi. Bağlanmaya katkısı olmayan hidrojenler açık bir gösterim için silinmişlerdir.

Çizelge 9.2. [C₂₅H₂₇N₄OSeI] (I) molekülüne ait kristal verileri, data toplama ve arıtım değerleri

KİMYASAL FORMÜL	[C ₂₅ H ₂₇ N ₄ OSeI]
Kristal Boyutları (mm)	0.62 × 0.36 × 0.02
Formül Ağırlığı (a.k.b.)	467.02
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	P 2 ₁ /c
a (Å), b (Å), c (Å)	9.0194 (5), 26.7946 (11), 13.1773 (7)
β (°)	132.054 (3)
Birim Hücre Hacmi (Å³)	2364.6 (2)
Birim Hücredeki Molekül Sayısı (Z)	4
Hesaplanan Yoğunluk (Mg.m⁻³)	1.312
F₀₀₀	984
Ölçülen Yansıma Sayısı	22742
Bağımsız Yansıma Sayısı	4446
h, k, l aralığı	-10 → 10, -32 → 32, -16 → 16
Parametre sayısı	292
Goof (S)	1.01
Δρ_{mak} , Δρ_{min} (e.Å⁻³)	0.19, -0.17
T_{min} , T_{mak}	0.5330, 0.8957
R	0.070
wR2	0.121

Çizelge 9.3. [C₂₅H₂₇N₄OSCl] (I) molekülüne ait kesirsel koordinatlar (Å) ve eşdeğer izotropik yer değiştirme parametreleri (Å²)

Atom	x	y	z	U _{eş} /U _{iso} *
Cl1	0.45265 (18)	0.13475 (4)	0.49349 (10)	0.0796 (4)
N1	0.2748 (4)	0.14808 (12)	-0.0565 (3)	0.0585 (9)
N2	0.3574 (4)	0.12803 (12)	0.1519 (3)	0.0563 (8)
N3	0.3105 (4)	0.07697 (12)	0.1292 (3)	0.0552 (8)
N4	0.1455 (6)	-0.15632 (14)	-0.0154 (4)	0.0862 (12)
O1	0.4501 (5)	0.18872 (11)	0.3042 (3)	0.0788 (9)
S1	0.43474 (18)	0.22208 (4)	0.11117 (10)	0.0743 (4)
C1	-0.1810 (5)	0.05376 (17)	-0.5909 (3)	0.0609 (11)
H1	-0.1777	0.0674	-0.6542	0.073*
C2	-0.2743 (6)	0.00874 (17)	-0.6195 (4)	0.0700 (12)
H2	-0.3308	-0.0079	-0.7004	0.084*
C3	-0.2841 (6)	-0.01176 (17)	-0.5289 (5)	0.0764 (13)
H3	-0.3498	-0.0419	-0.5488	0.092*
C4	-0.1959 (6)	0.01272 (18)	-0.4082 (4)	0.0755 (13)
H4	-0.2012	-0.0011	-0.3460	0.091*
C5	-0.1001 (6)	0.05746 (17)	-0.3794 (4)	0.0661 (11)
H5	-0.0396	0.0733	-0.2970	0.079*
C6	-0.0916 (5)	0.07958 (15)	-0.4710 (3)	0.0529 (10)
C7	0.0148 (5)	0.12898 (15)	-0.4359 (3)	0.0572 (10)
C8	-0.0100 (6)	0.15109 (18)	-0.5534 (4)	0.0809 (14)
H8A	0.0609	0.1822	-0.5249	0.121*
H8B	-0.1491	0.1567	-0.6305	0.121*
H8C	0.0427	0.1283	-0.5786	0.121*
C9	0.2381 (5)	0.13060 (16)	-0.3001 (3)	0.0628 (11)
H9A	0.2754	0.1036	-0.2377	0.075*
H9B	0.3309	0.1330	-0.3138	0.075*
C10	-0.0258 (5)	0.16916 (15)	-0.3724 (4)	0.0661 (11)
H10A	-0.0808	0.1557	-0.3352	0.079*
H10B	-0.1051	0.1970	-0.4330	0.079*
C11	0.2018 (5)	0.18072 (15)	-0.2618 (3)	0.0617 (11)
H11	0.2369	0.2089	-0.2896	0.074*
C12	0.2851 (5)	0.18755 (15)	-0.1199 (3)	0.0596 (11)
C13	0.3684 (6)	0.22920 (15)	-0.0435 (4)	0.0731 (12)
H13	0.3875	0.2584	-0.0716	0.088*

Çizelge 9.3. (devamı) [C₂₅H₂₇N₄OSCl] (I) molekülüne ait kesirsel koordinatlar (Å) ve eşdeğer izotropik yer değiştirme parametreleri (Å²)

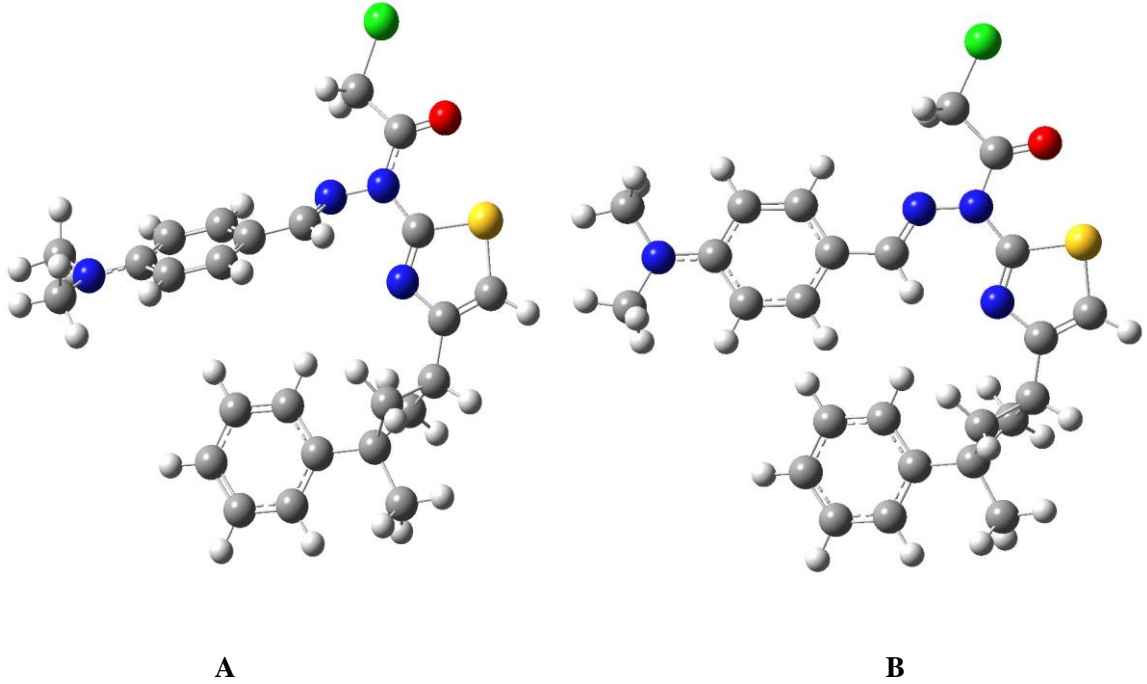
C14	0.3471 (5)	0.16094 (14)	0.0637 (3)	0.0543 (10)
C15	0.4014 (5)	0.14549 (16)	0.2682 (3)	0.0563 (10)
C16	0.3891 (6)	0.10708 (15)	0.3459 (3)	0.0599 (11)
H16A	0.4799	0.0798	0.3731	0.072*
H16B	0.2547	0.0937	0.2877	0.072*
C17	0.3002 (5)	0.05152 (15)	0.0428 (4)	0.0593 (11)
H17	0.3185	0.0671	-0.0112	0.071*
C18	0.2602 (5)	-0.00161 (14)	0.0285 (3)	0.0507 (9)
C19	0.2467 (6)	-0.02964 (16)	-0.0652 (3)	0.0650 (12)
H19	0.2626	-0.0139	-0.1203	0.078*
C20	0.2104 (6)	-0.08041 (16)	-0.0799 (4)	0.0677 (12)
H20	0.2008	-0.0977	-0.1453	0.081*
C21	0.2381 (5)	-0.02730 (16)	0.1094 (3)	0.0607 (11)
H21	0.2465	-0.0097	0.1740	0.073*
C22	0.2044 (6)	-0.07735 (16)	0.0970 (4)	0.0646 (11)
H22	0.1921	-0.0929	0.1541	0.077*
C23	0.1877 (5)	-0.10629 (16)	0.0009 (4)	0.0597 (11)
C24	0.1179 (8)	-0.18412 (18)	-0.1206 (5)	0.1007 (17)
H24A	0.0632	-0.2163	-0.1301	0.151*
H24B	0.2443	-0.1881	-0.0961	0.151*
H24C	0.0279	-0.1664	-0.2056	0.151*
C25	0.1709 (7)	-0.18470 (19)	0.0877 (5)	0.1005 (17)
H25A	0.3076	-0.1828	0.1720	0.151*
H25B	0.1362	-0.2189	0.0593	0.151*
H25C	0.0859	-0.1714	0.1008	0.151*

$$U_{e\varphi} = \left(\frac{1}{3}\right) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i a_j a_i^* a_j^*$$

9.1.2. [C₂₅H₂₇N₄OSCl] (I) Kristalinin Teorik Bulguları ve Karşılaştırma

[C₂₅H₂₇N₄OSCl] (I) Kristalinin minimum enerjili konformasyonuna ulaşmak için HF ve DFT/B3LYP yöntemleri ile 6-31G(d) baz seti kullanılarak geometri optimizasyonu yapıldı.

Geometri optimizasyonu sonucunda elde edilen minimum enerjili geometriler Şekil 9.4.'de, bu geometrilere ait bazı bağ uzunlukları, bağ açıları ve burulma açıları ise X – ışınları kırınımından elde edilen verilerle karşılaştırmalı olarak Çizelge 9.4.'de verilmiştir. Çizelgede verilen değerler incelendiğinde bağ uzunlukları için HF yönteminin, bağ açıları için ise B3LYP yönteminin deneysel geometriyi temsil etmede daha başarılı olduğu görülmektedir.



Şekil 9.4. [C₂₅H₂₇N₄OSCl] (I) Kompleksinin geometri optimizasyonu sonucunda elde edilen geometriler (A=HF; B=B3LYP)

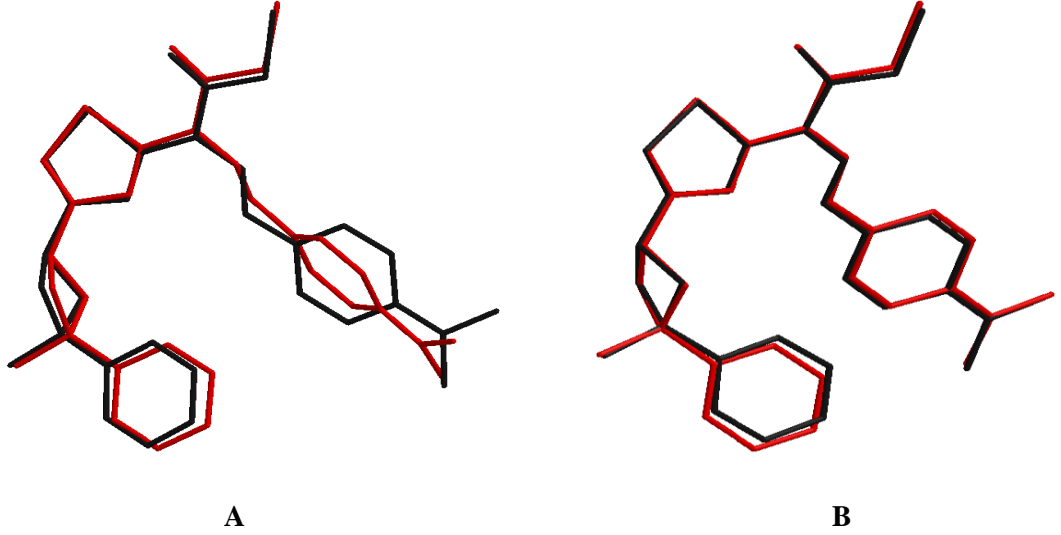
Belirlenen optimum geometrilerde molekülün toplam enerjisi HF için -2112.00 hartree, B3LYP için -2121.47 hartree'dir. Molekülün dipol momenti ise HF için 10.0280 debye, B3LYP için ise 8.4129 debye olarak elde edilmiştir.

Hesaplanan molekül içi etkileşmeler için $H\cdots A$, $D\cdots A$ ve $D-H\cdots A$ değerleri HF için sırasıyla 2.61 Å, 2.86Å ve 92.44°, B3LYP için ise sırasıyla 2.14 Å, 2.84 Å ve 119.77°'dir. X – ışını kırınımı ile belirlenen etkileşmelerin parametreleri ile karşılaştırıldığında, B3LYP sonuçları deneysel verilere biraz daha yakın olduğu görülmektedir.

Çizelge 9.4.[C₂₅H₂₇N₄OSeI] (I) Kompleksine ait deneysel ve teorik olarak elde edilmiş bazı geometrik parametreler

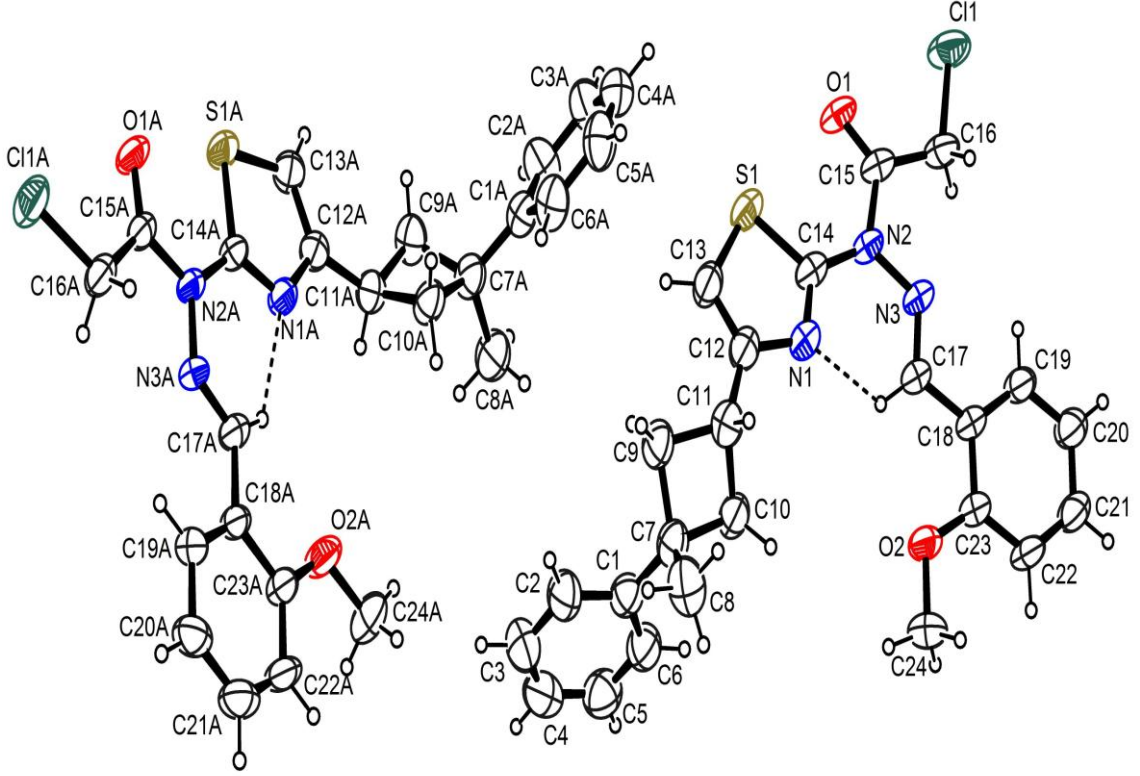
Parametre	X-Işını	HF / 6-31G(d)	B3LYP / 6-31G(d)
Bağ uzunlukları (Å)			
C7—C8	1.528 (5)	1.531	1.534
N1—C12	1.389 (5)	1.384	1.384
N1—C14	1.292 (4)	1.276	1.304
S1—C14	1.743 (4)	1.742	1.769
O1—C15	1.217 (4)	1.189	1.215
C11—C16	1.779 (3)	1.772	1.796
N3—C17	1.276 (4)	1.262	1.289
Bağ Açıları(°)			
N3—C17—C18	120.2 (4)	122.06	120.30
C17—N3—N2	122.9 (3)	115.48	122.88
C9—C11—C10	87.5 (3)	88.15	88.04
C7—C10—C11	90.2 (3)	89.61	89.80
C15—C16—C11	110.0 (3)	111.96	111.20
Burulma Açıları (°)			
N2—N3—C17—C18	177.1 (3)	178.66	178.06
N3—N2—C15—O1	178.1 (4)	-173.85	176.41
N3—N2—C14—S1	-172.9 (3)	-173.55	-170.56
C12—N1—C14—N2	-179.4 (3)	-179.22	-179.27

Deneysel ve teorik olarak elde edilen geometrik yapıları bir bütün olarak karşılaştırmada kullanılacak en iyi yol yapıları üst üste bindirmektir. Şekil 9.5.'de X - ışınları geometrisi ve hesaplanan geometrilerin örtüşmeleri görülmektedir. Deneysel ve teorik olarak elde edilen geometrik yapıların süperpozisyonundan ortaya çıkan RMSE değerleri HF için 0.513 Å, B3LYP için ise 0.173 Å'dur. Bunun nedeni, kuramsal hesaplamaların gaz fazındaki yalıtılmış tek bir molekülü, deneysel çalışmaların ise katı durumdaki kristalde diğer moleküllerle etkileşim içinde olan bir molekülü temel almasıdır. Bu sonuçlara göre B3LYP yöntemi daha az hata payına sahiptir ve moleküler geometriyi HF yönteminden biraz daha iyi karakterize etmektedir.



Şekil 9.5. [C₂₅H₂₇N₄OSCl] (I) Kompleksi için X - ışınları kırınımından elde edilen geometri (siyah) ile HF (A) ve DFT (B) yöntemleri kullanılarak belirlenen optimum (kırmızı) geometrilerin süperpozisyonunu gösteren çizim. Hidrojen atomları ihmal edilmiştir. RMSE=0.513Å (A), RMSE=0.173 Å (B)

9.2.1. [C₂₄H₂₄N₃O₂SCI] (II) Tek Kristalinin Yapı Tayini ve Tartışma



Şekil 9.6. [C₂₄H₂₄N₃O₂SCI] (II) kristalinin %30 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş ORTEP3 diyagramı. Kesikli çizgiler molekül içi C—H···N etkileşmelerini ifade etmektedir.

[C₂₄H₂₄N₃O₂SCI] (II) Kompleksinin moleküler yapısını gösteren çizimi Şekil 9.6.'da, moleküller arası bağlanma şekillerini gösteren paketlenme çizimi Şekil 9.7.'de, hidrojen bağlarına ait geometrik parametreler Çizelge 9.5.'de, kristal parametreleri, veri toplama ve arıtım sürecindeki ayrıntılar Çizelge 9.6.'da atomlara ait konum ve izotropik titreşim parametreleri Çizelge 9.7.'de, verilmiştir.

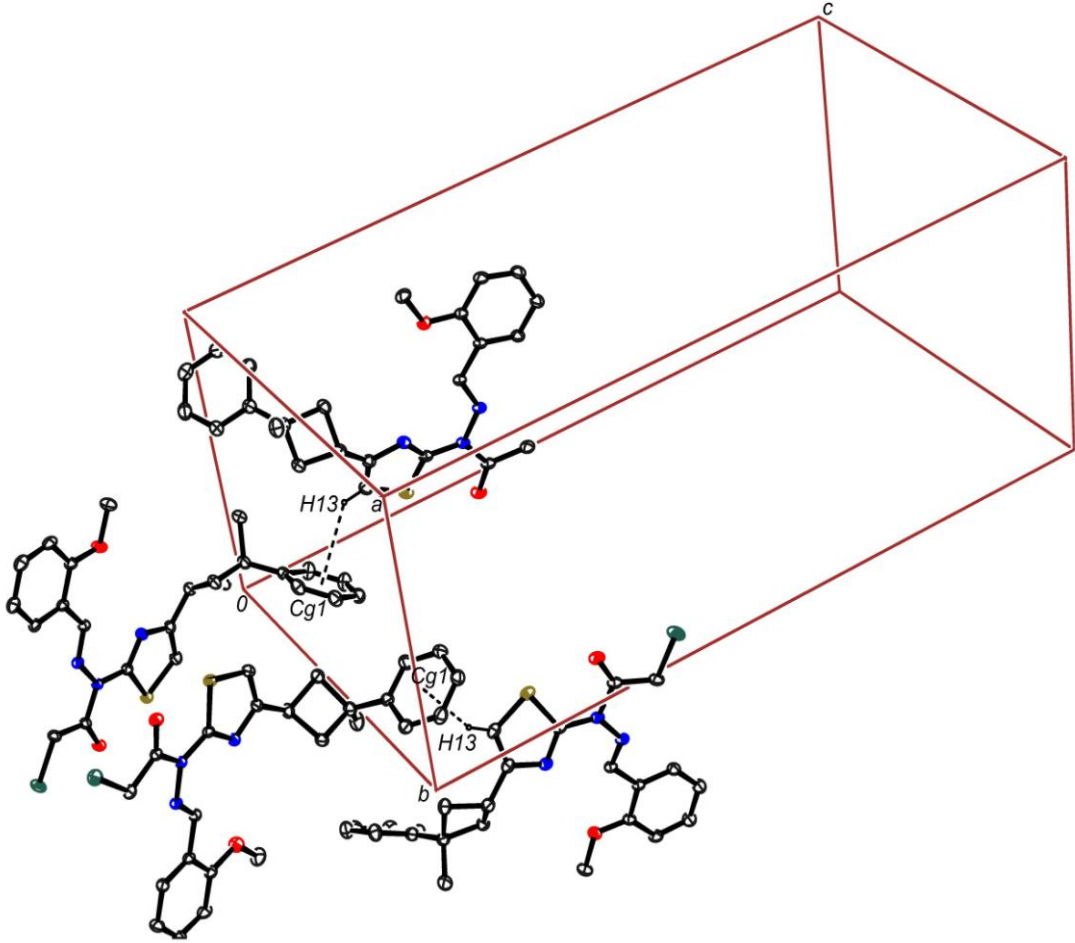
[C₂₄H₂₄N₃O₂SCI] (II) Şekil 9.6' da görüldüğü gibi asimetrik birimdeki iki bağımsız molekül bulunmaktadır. Kristal ortorombik yapıda olup uzay grubu P na2₁'dir. Kristalde fenil ve tiyazol halkaları, siklobütan halkasına göre *cis* pozisyonundadır. Siklobütan halkası 28.08(46)^o A ile etiketlenen ikinci molekül için 25.16(43)^o dihedral açılarıyla eğilmiştir. Bu açı değerleri literatür değerleriyle uyum içindedir [23.05^o

Swenson ve ark, 1997; 19.8(3)^o Dinçer ve ark, 2004]. Ayrıca bu tez çalışmasındaki (I) molekülündeki değer ile uyum içindedir.

A(C1—C6) halkası, tiyazol halkası **B**(N1/C14/S1/C13/C12) ve **C**(C18—C23) halkaları arasındaki dihedral açılar sırasıyla, 74.47(15)^o(**A/B**), 16.93 (14)^o(**B/C**) ve 58.56(18)^o(**A/C**); **A** ile etiketlenen molekül için dihedral açılar sırasıyla 88.86(16)^o(**A/B**), 6.05(16)^o(**B/C**) ve 85.25(16)^o(**A/C**) 'dir. Asimetrik birimdeki her iki molekül için tiyazol halkasındaki S1—C14 ve S1—C13 ve S1A—C14A ve S1A—C13A bağ uzunlukları sırasıyla 1.732 (4)Å, 1.698 (5)Å ve 1.734 (3), 1.718 (5) 'dur. Bu değerler literatürdeki S—Csp² tek bağ uzunluğundan daha kısadır 1.76 Å; Allen, 1984).

Tiyazol halkasındaki C12—N1 ve C14—N1 bağ uzunlukları sırasıyla 1.382(6) Å ve 1.301(5) Å, **A** ile etiketlenen molekül için aynı bağ uzunlukları 1.373 (5) Å ve 1.295 (4) Å 'dir. Siklobütan halkasındaki C7—C8 bağ uzunluğu 1.533 (7) Å, **A** ile etiketlenen molekül için 1.542 (7) Å 'dir. Asimetrik birimdeki iki molekül için bağ uzunluklarında önemli farklılık gözlenmemiştir. Bağ açlarına bakıldığında C17—N3—N2 bağ açısı 123.5 (4)^o, asimetrik birimdeki diğer molekül için aynı bağ açısı 121.9(3)^o 'dir.

Molekül üç boyutlu uzayda moleküller arası C—H···π etkileşimi ile paketlenmiştir. C1A—C6A ile tanımlanan Cg(1) halkasının merkezi ile C13 atomuna bağlı H13 atomu arasında etkileşim görülmektedir. Asimetrik birimdeki her iki molekül için molekül içi C—H···N bağı bulunmaktadır ve **A** ile etiketlenen molekül için bu bağı daha kuvvetli olduğu görülmüştür. Molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları Çizelge 9.5' de verilmektedir.



Şekil 9.7. $[C_{24}H_{24}N_3O_2SCl]$ (II) kristalinin moleküller arası C—H... π etkileşiminin paket gösterimi. Bağlanmaya katkısı olmayan hidrojenler açık bir gösterim için silinmişlerdir.

Çizelge 9.5. $[C_{24}H_{24}N_3O_2SCl]$ (II) molekülüne ait hidrojen bağı geometrisi (Å, °)

$D—H\cdots A$	$D—H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D—H\cdots A$
C17—H17 \cdots N1	0.93	2.21	2.831 (5)	123
C17A—H17A \cdots N1A	0.93	2.08	2.757 (5)	128
C13A—H13 \cdots Cg1 ⁱ	0.93	2.98	3.733	139

Simetri kodu: (i) $-x+1/2, y+1/2, z-1/2$ Cg1, C1A—C6A halkasının merkezidir.

Çizelge 9.6. [C₂₄H₂₄N₃O₂SCl] (II) molekülüne ait kristal verileri, data toplama ve arıtım değerleri

KİMYASAL FORMÜL	[C ₂₄ H ₂₄ N ₃ O ₂ SCl]
Kristal Boyutları (mm)	0.78 × 0.48 × 0.11
Formül Ağırlığı (a.k.b.)	453.97
Kristal Sistemi	Ortorombik
Uzay Grubu	P na ₂ ₁
a (Å), b (Å), c (Å)	14.4170(4), 11.5441(4), 27.8420(8)
α (°) β (°) γ (°)	90.00°
Birim Hücre Hacmi (Å³)	4633.8(3)
Birim Hücredeki Molekül Sayısı (Z)	8
Hesaplanan Yoğunluk (Mg.m⁻³)	1.301
F₀₀₀	1904
Ölçülen Yansıma Sayısı	32624
Bağımsız Yansıma Sayısı	4469
h, k, l aralığı	-17 → 17, -14 → 14, -33 → 33
Parametre sayısı	559
Goof (S)	1.00
Δρ_{mak} , Δρ_{min} (e.Å⁻³)	0.14, -0.13
T_{min} , T_{mak}	0.8614, 0.9763
R	0.043
wR2	0.08

Çizelge 9.7. [C₂₄H₂₄N₃O₂SCI] (II) molekülüne ait kesirsel koordinatlar (Å) ve eşdeğer izotropik yer değiştirme parametreleri (Å²)

Atom	x	y	z	U _{es} /U _{iso} *
Cl1	0.03560 (13)	0.86371 (10)	0.85268 (6)	0.1208 (5)
Cl1A	-0.36454 (10)	1.03504 (9)	0.60318 (4)	0.0957 (4)
N1	-0.0346 (2)	1.1487 (2)	0.66350 (13)	0.0697 (8)
N1A	-0.2512 (2)	1.2538 (2)	0.80279 (11)	0.0643 (8)
N2	-0.0193 (2)	1.0678 (2)	0.74139 (12)	0.0662 (9)
N2A	-0.2898 (2)	1.1994 (2)	0.72302 (10)	0.0558 (7)
N3	-0.0030 (2)	1.1693 (2)	0.76773 (11)	0.0670 (9)
N3A	-0.3010 (2)	1.3107 (2)	0.70322 (11)	0.0578 (7)
O1	-0.0269 (2)	0.8740 (2)	0.75416 (12)	0.0915 (10)
O1A	-0.3066 (2)	1.01126 (18)	0.70258 (10)	0.0767 (8)
O2	-0.0380 (2)	1.4889 (2)	0.71921 (12)	0.0839 (9)
O2A	-0.2512 (3)	1.6011 (2)	0.77528 (12)	0.0948 (10)
S1	-0.08815 (9)	0.93605 (8)	0.66697 (5)	0.0867 (3)
S1A	-0.24615 (9)	1.03392 (7)	0.79038 (4)	0.0735 (3)
C1	-0.2123 (4)	1.3439 (4)	0.50417 (18)	0.0850 (13)
C1A	-0.3337 (3)	1.2963 (3)	0.99482 (15)	0.0738 (11)
C2	-0.2399 (5)	1.3011 (5)	0.4602 (2)	0.1069 (17)
H2	-0.2011	1.2500	0.4440	0.128*
C2A	-0.3043 (4)	1.2371 (5)	1.0351 (2)	0.1047 (17)
H2A	-0.2412	1.2238	1.0393	0.126*
C3	-0.3233 (5)	1.3317 (6)	0.4394 (2)	0.1174 (19)
H3	-0.3396	1.3023	0.4095	0.141*
C3A	-0.3653 (5)	1.1973 (5)	1.0692 (2)	0.1083 (18)
H3A	-0.3429	1.1568	1.0957	0.130*
C4	-0.3819 (5)	1.4051 (6)	0.4629 (3)	0.1179 (19)
H4	-0.4383	1.4262	0.4492	0.141*
C4A	-0.4565 (4)	1.2160 (4)	1.0649 (2)	0.0968 (15)
H4A	-0.4976	1.1885	1.0879	0.116*
C5	-0.3567 (5)	1.4465 (5)	0.5062 (3)	0.1198 (19)
H5	-0.3970	1.4955	0.5227	0.144*
C5A	-0.4882 (4)	1.2761 (5)	1.0260 (2)	0.1043 (16)
H5A	-0.5514	1.2898	1.0227	0.125*

Çizelge 9.7. (devamı) [C₂₄H₂₄N₃O₂SCI] (II) molekülüne ait kesirsel koordinatlar (Å) ve eşdeğer izotropik yer değiştirme parametreleri (Å²)

H6	-0.2576	1.4498	0.5563	0.122*
C6A	-0.4273 (4)	1.3171 (5)	0.99150 (18)	0.0959 (15)
H6A	-0.4502	1.3593	0.9656	0.115*
C7	-0.1201 (3)	1.3145 (4)	0.52517 (17)	0.0826 (13)
C7A	-0.2647 (3)	1.3348 (4)	0.95783 (16)	0.0816 (12)
C8	-0.0431 (4)	1.3810 (6)	0.4991 (2)	0.1145 (19)
H8A	0.0158	1.3614	0.5130	0.172*
H8B	-0.0536	1.4627	0.5024	0.172*
H8C	-0.0432	1.3605	0.4657	0.172*
C8A	-0.2105 (5)	1.4420 (5)	0.9753 (2)	0.120 (2)
H8A1	-0.1671	1.4653	0.9510	0.180*
H8A2	-0.1777	1.4232	1.0043	0.180*
H8A3	-0.2530	1.5043	0.9815	0.180*
C9	-0.0989 (4)	1.1821 (4)	0.53009 (17)	0.0917 (14)
H9A	-0.1540	1.1342	0.5323	0.110*
H9B	-0.0569	1.1529	0.5057	0.110*
C9A	-0.1993 (3)	1.2404 (4)	0.93771 (16)	0.0865 (13)
H9A1	-0.1359	1.2467	0.9491	0.104*
H9A2	-0.2226	1.1622	0.9418	0.104*
C10	-0.1065 (4)	1.3208 (4)	0.58057 (16)	0.0862 (13)
H10C	-0.0692	1.3861	0.5910	0.103*
H10D	-0.1639	1.3163	0.5986	0.103*
C10A	-0.3008 (4)	1.3514 (4)	0.90567 (14)	0.0840 (13)
H10A	-0.3582	1.3105	0.8991	0.101*
H10B	-0.3050	1.4318	0.8958	0.101*
C11	-0.0522 (4)	1.2045 (4)	0.57847 (17)	0.0860 (13)
H11	0.0139	1.2204	0.5735	0.103*
C11A	-0.2137 (3)	1.2889 (4)	0.88691 (15)	0.0793 (12)
H11A	-0.1651	1.3454	0.8793	0.095*
C12	-0.0633 (3)	1.1184 (4)	0.61784 (17)	0.0791 (12)
C12A	-0.2260 (3)	1.2073 (3)	0.84627 (15)	0.0682 (10)
C13	-0.0945 (3)	1.0088 (4)	0.61408 (19)	0.0881 (13)
H13	-0.1169	0.9766	0.5857	0.106*

Çizelge 9.7. (devamı) [C₂₄H₂₄N₃O₂SCI] (II) molekülüne ait kesirsel koordinatlar (Å) ve eşdeğer izotropik yer değiştirme parametreleri (Å²)

C13A	-0.2199 (3)	1.0899 (3)	0.84593 (16)	0.0772 (12)
H13A	-0.2036	1.0453	0.8725	0.093*
C14	-0.0448 (3)	1.0616 (3)	0.69265 (17)	0.0688 (11)
C14A	-0.2638 (3)	1.1746 (3)	0.77052 (13)	0.0579 (9)
C15	-0.0092 (3)	0.9693 (3)	0.76956 (16)	0.0726 (12)
C15A	-0.3128 (3)	1.1119 (3)	0.69132 (13)	0.0596 (9)
C16	0.0272 (4)	0.9937 (3)	0.81916 (17)	0.0851 (14)
H16A	-0.0140	1.0472	0.8355	0.102*
H16B	0.0879	1.0296	0.8169	0.102*
C16A	-0.3456 (3)	1.1530 (3)	0.64298 (14)	0.0726 (11)
H16C	-0.2997	1.2047	0.6293	0.087*
H16D	-0.4029	1.1961	0.6468	0.087*
C17	-0.0246 (3)	1.2688 (3)	0.75198 (15)	0.0638 (10)
H17	-0.0495	1.2788	0.7214	0.077*
C17A	-0.2809 (3)	1.4013 (3)	0.72641 (15)	0.0648 (10)
H17A	-0.2564	1.3968	0.7573	0.078*
C18	-0.0086 (3)	1.3673 (3)	0.78398 (15)	0.0625 (10)
C18A	-0.2972 (3)	1.5139 (3)	0.70335 (14)	0.0599 (9)
C19	0.0139 (3)	1.3527 (3)	0.83201 (16)	0.0769 (12)
H19	0.0186	1.2781	0.8444	0.092*
C19A	-0.3291 (3)	1.5229 (3)	0.65722 (16)	0.0704 (10)
H19A	-0.3418	1.4559	0.6399	0.084*
C20	0.0292 (4)	1.4453 (4)	0.86182 (18)	0.0932 (15)
H20	0.0449	1.4337	0.8939	0.112*
C20A	-0.3430 (4)	1.6301 (4)	0.63566 (18)	0.0893 (14)
H20A	-0.3653	1.6352	0.6044	0.107*
C21	0.0211 (4)	1.5553 (4)	0.8436 (2)	0.0938 (15)
H21	0.0305	1.6183	0.8639	0.113*
C21A	-0.3229 (4)	1.7292 (4)	0.6617 (2)	0.0946 (14)
H21A	-0.3302	1.8014	0.6473	0.113*
C22	-0.0004 (3)	1.5746 (3)	0.79697 (19)	0.0845 (13)
H22	-0.0046	1.6500	0.7854	0.101*
C22A	-0.2929 (3)	1.7231 (3)	0.7075 (2)	0.0859 (14)

Çizelge 9.7. (devamı) [C₂₄H₂₄N₃O₂SCI] (II) molekülüne ait kesirsel koordinatlar (Å) ve eşdeğer izotropik yer değiştirme parametreleri (Å²)

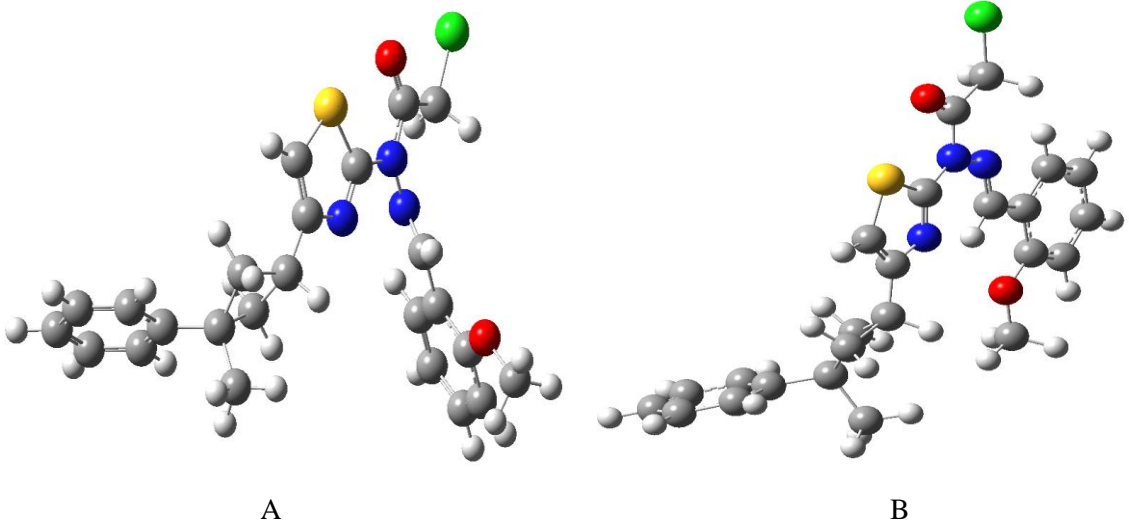
H22A	-0.2812	1.7908	0.7245	0.103*
C23	-0.0160 (3)	1.4808 (3)	0.76611 (16)	0.0670 (11)
C23A	-0.2794 (3)	1.6165 (3)	0.72951 (16)	0.0698 (11)
C24	-0.0384 (4)	1.6007 (3)	0.69719 (19)	0.0941 (15)
H24A	-0.0546	1.5931	0.6639	0.141*
H24B	0.0221	1.6347	0.6998	0.141*
H24C	-0.0829	1.6492	0.7130	0.141*
C24A	-0.2311 (4)	1.7021 (4)	0.8034 (2)	0.1154 (19)
H24D	-0.2129	1.6791	0.8351	0.173*
H24E	-0.2854	1.7501	0.8052	0.173*
H24F	-0.1816	1.7447	0.7886	0.173*

$$U_{eş} = \left(\frac{1}{3}\right) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i a_j a_i^* a_j^*$$

9.2.2. [C₂₄H₂₄N₃O₂SCI] (II) Kristalinin Teorik Bulguları ve Karşılaştırma

[C₂₄H₂₄N₃O₂SCI] (II) Kompleksinin minimum enerjili konformasyonuna ulaşmak için HF ve DFT/B3LYP yöntemleri ile 6-31G(d) baz seti kullanılarak geometri optimizasyonu yapılmıştır.

Geometri optimizasyonu sonucunda elde edilen minimum enerjili geometriler Şekil 9.8.'de, bu geometrilere ait bazı bağ uzunlukları, bağ açıları ve burulma açıları ise X – ışınları kırınımından elde edilen verilerle karşılaştırmalı olarak Çizelge 9.8.'de verilmiştir.



Şekil 9.8. $[C_{24}H_{24}N_3O_2SCI]$ (II) Kompleksinin geometri optimizasyonu sonucunda elde edilen geometriler (A=HF; B=B3LYP)

Belirlenen optimum geometrilerde molekülün toplam enerjisi HF için -2092.80 hartree, B3LYP için -2102.03 hartree'dir. Molekülün dipol momentini ise HF için 8.0826 debye, B3LYP için ise 6.9456 debye olarak elde edilmiştir.

Hesaplanan molekül içi etkileşmeler için $H \cdots A$, $D \cdots A$ ve $D-H \cdots A$ değerleri HF için sırasıyla 2.54Å, 2.81Å ve 93.09°, B3LYP için ise sırasıyla 2.07Å, 2.80Å ve 121.89°'dir. X – ışını kırınımı ile belirlenen etkileşmelerin parametreleri ile karşılaştırıldığında, B3LYP sonuçları deneysel verilere biraz daha yakın olduğu görülmektedir.

Çizelge 9.8. $[C_{24}H_{24}N_3O_2SCI]$ (II) Kompleksine ait deneysel ve teorik olarak elde edilmiş bazı geometrik parametreler

Parametre	X-Işını	HF / 6-31G(d)	B3LYP / 6-31G(d)
Bağ uzunlukları (Å)			
C7—C8	1.533 (6)	1.535	1.534
N1—C12	1.392 (5)	1.383	1.384
N1—C14	1.301 (6)	1.275	1.302
S1—C14	1.720 (5)	1.742	1.769

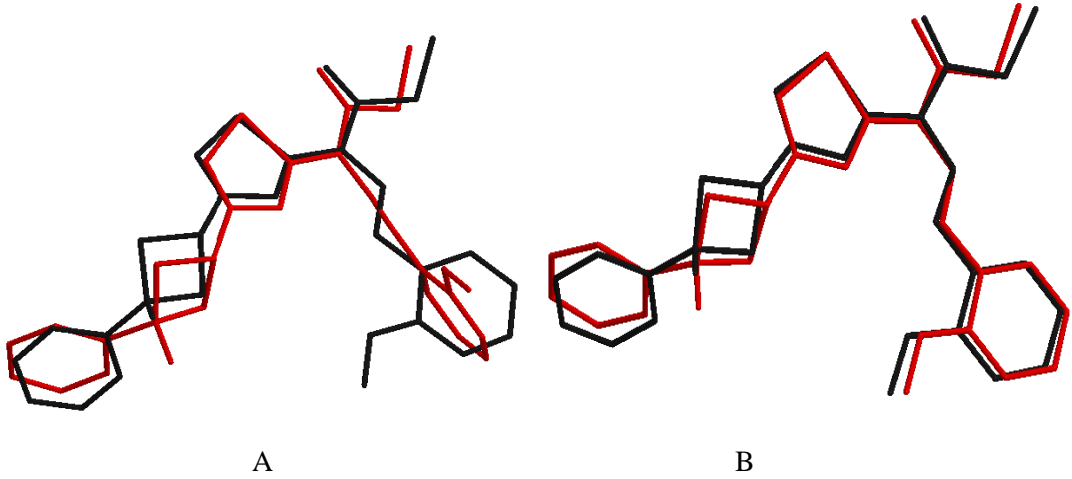
Çizelge 9.8. (devamı) $[C_{24}H_{24}N_3O_2SCl]$ (II) Kompleksine ait deneysel ve teorik olarak elde edilmiş bazı geometrik parametreler

O1—C15	1.190 (5)	1.189	1.214
C11—C16	1.766 (5)	1.772	1.795
N3—C17	1.257 (5)	1.260	1.288
C7A—C8A	1.542 (7)	1.535	1.534
N1A—C12A	1.373 (5)	1.383	1.384
N1A—C14A	1.295 (4)	1.275	1.302
S1A—C14A	1.734 (3)	1.742	1.769
O1A—C15A	1.206 (4)	1.189	1.214
C11A—C16A	1.777 (4)	1.772	1.795
N3A—C17A	1.262 (4)	1.260	1.288
Bağ Açılı(°)			
N3—C17—C18	117.9 (5)	120.45	119.09
C17—N3—N2	123.5 (4)	115.76	123.23
C9—C11—C10	87.5 (4)	88.47	88.62
C7—C10—C11	89.6 (5)	87.74	87.87
C15—C16—C11	110.6 (4)	111.97	111.19
N3A—C17A—C18A	118.2 (3)	120.45	119.09
C17A—N3A—N2A	121.9 (3)	115.76	123.23
C9A—C11A—C10A	88.2 (3)	88.47	88.62
C7A—C10A—C11A	89.2 (3)	87.74	87.87
C15A—C16A—C11A	111.4 (3)	111.97	111.19
Burulma Açılı(°)			
N2—N3—C17—C18	-179.0 (5)	178.66	179.84
N3—N2—C15—O1	-176.4 (6)	172.45	179.52
N3—N2—C14—S1	144.4 (4)	-168.34	-178.63
C12—N1—C14—N2	179.4 (5)	-179.48	-179.62
N2A—N3A—C17A—C18A	-178.4 (3)	178.66	179.84
N3A—N2A—C15A—O1A	179.6 (4)	172.45	179.52
N3A—N2A—C14A—S1A	-176.6 (3)	-168.34	-178.63

Çizelge 9.8. (devamı) $[C_{24}H_{24}N_3O_2SCl]$ (II) Kompleksine ait deneysel ve teorik olarak elde edilmiş bazı geometrik parametreler

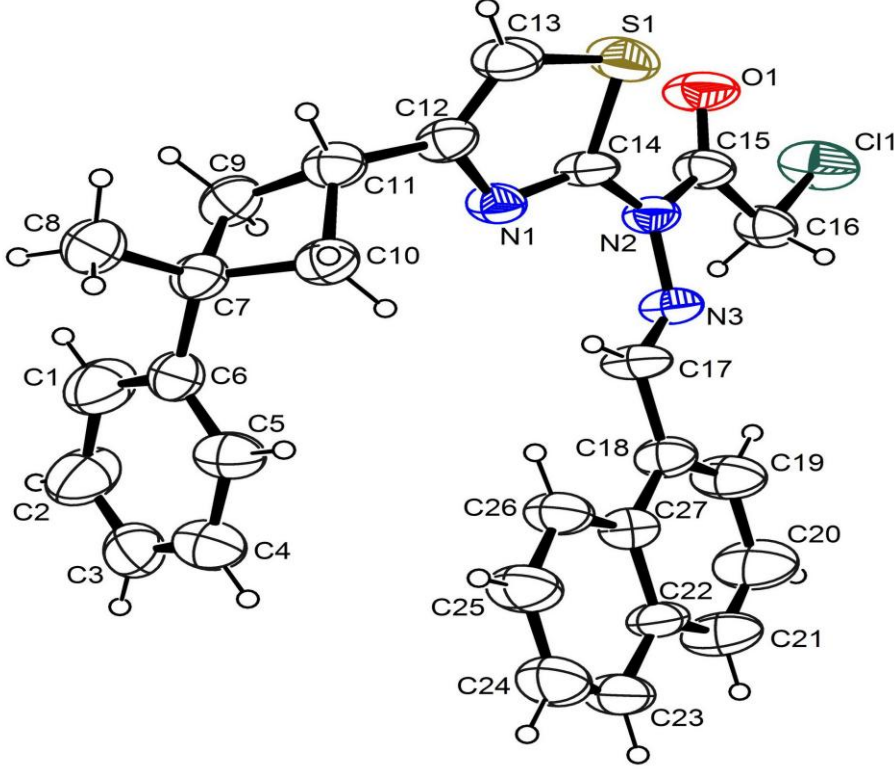
C12A—N1A—C14A—N2A	-179.9 (4)	-179.48	-179.62
-------------------	------------	---------	---------

Deneysel ve teorik olarak elde edilen geometrik yapıları bir bütün olarak karşılaştırmada kullanılacak en iyi yol yapıları üst üste bindirmektir. Şekil 9.9.'da X – ışınları geometrisi ve hesaplanan geometrilerin örtüşmeleri görülmektedir. Deneysel ve teorik olarak elde edilen geometrik yapıların süperpozisyonundan ortaya çıkan RMSE değerleri HF için 1.213Å , B3LYP için ise 0.452 Å 'dur. Bunun nedeni, kuramsal hesaplamaların gaz fazındaki yalıtılmış tek bir molekülü, deneysel çalışmaların ise katı durumdaki kristalde diğer moleküllerle etkileşim içinde olan bir molekülü temel almasıdır. Bu sonuçlara göre B3LYP yöntemi daha az hata payına sahiptir ve moleküler geometriyi HF yönteminden biraz daha iyi karakterize etmektedir.



Şekil 9.9. $[C_{24}H_{24}N_3O_2SCl]$ (II) Kompleksi için X – ışınları kırınımından elde edilen geometri (siyah) ile HF (A) ve DFT (B) yöntemleri kullanılarak belirlenen optimum (kırmızı) geometrilerin süperpozisyonunu gösteren çizim. Hidrojen atomları ihmal edilmiştir. RMSE= 1.213Å (A), RMSE= 0.452 Å (B)

9.3.1. [C₂₇H₂₄N₃OSCl] (III) Tek Kristalinin Yapı Tayini ve Tartışma



Şekil 9.10. [C₂₇H₂₄N₃OSCl] (III) kristalinin %30 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş ORTEP3 diyagramı.

[C₂₇H₂₄N₃OSCl] (III) Kristalinin moleküler yapısını gösteren çizimi Şekil 9.10.'da, moleküller arası bağlanma şekillerini gösteren paketlenme çizimi Şekil 9.11. ve Şekil 9.12.'de, hidrojen bağlarına ait geometrik parametreler Çizelge 9.9.'da, kristal parametreleri, veri toplama ve arıtım sürecindeki ayrıntılar Çizelge 9.10.'da atomlara ait konum ve izotropik titreşim parametreleri Çizelge 9.11.'de, verilmiştir.

[C₂₇H₂₄N₃OSCl] (III) molekülünün yapısı Şekil 9.10.' da görülmektedir. Kristal monoklinik yapıda olup uzay grubu P 2₁/c'dir. Kristalde fenil ve tiyazol halkaları bu tezle incelenen diğer iki yapı gibi siklobütan halkasına göre *cis* pozisyonundadır. Siklobütan halkası 25.20(5)^o dihedral açıyla eğilmiştir. Bu açı değeri literatür

değerleriyle uyum içindedir [23.05° Swenson ve ark, 1997; 19.8(3)° Dinçer ve ark, 2004].

$A(C1—C6)$ halkası, tiyazol halkası $B(N1/C14/S1/C13/C12)$ ve $C(C18—C23)$ halkaları arasındaki dihedral açılar sırasıyla, 81.28 (20)°(A/B), 79.29(23)°(A/C) ve 35.47(21)°(B/C) 'dir. Tiyazol halkasındaki $S1—C14$ ve $S1—C13$ bağ uzunlukları 1.74 Å ve 1.70 Å'dur. Bu değerler literatürdeki $S—Csp^2$ tek bağ uzunluğundan daha kısadır (1.76 Å; Allen, 1984).

Molekül üç boyutlu uzayda $C13—H13\cdots O1^i$ (simetri kodu; (i): $-x, y-1/2, -z+1/2$) moleküller arası hidrojen bağı ile paketlenmektedir (Şekil 9.11.). Bu hidrojen bağlarının yanı sıra moleküller arası $C—H\cdots\pi$ etkileşimleri de üç boyutta paketlenmeye yardımcı olmaktadır. $C12—N1$ ile tanımlanan $Cg(1)$ tiyazol halkasının merkezi ile $C8$ atomuna bağlı $H8A$ atomu arasında ve $C22—C27$ ile tanımlanan $Cg(2)$ halkasının merkezi ile $C16$ atomuna bağlı $H16B$ atomu arasında etkileşim gözlenmiştir. Molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları Çizelge 9.9.'da verilmektedir.

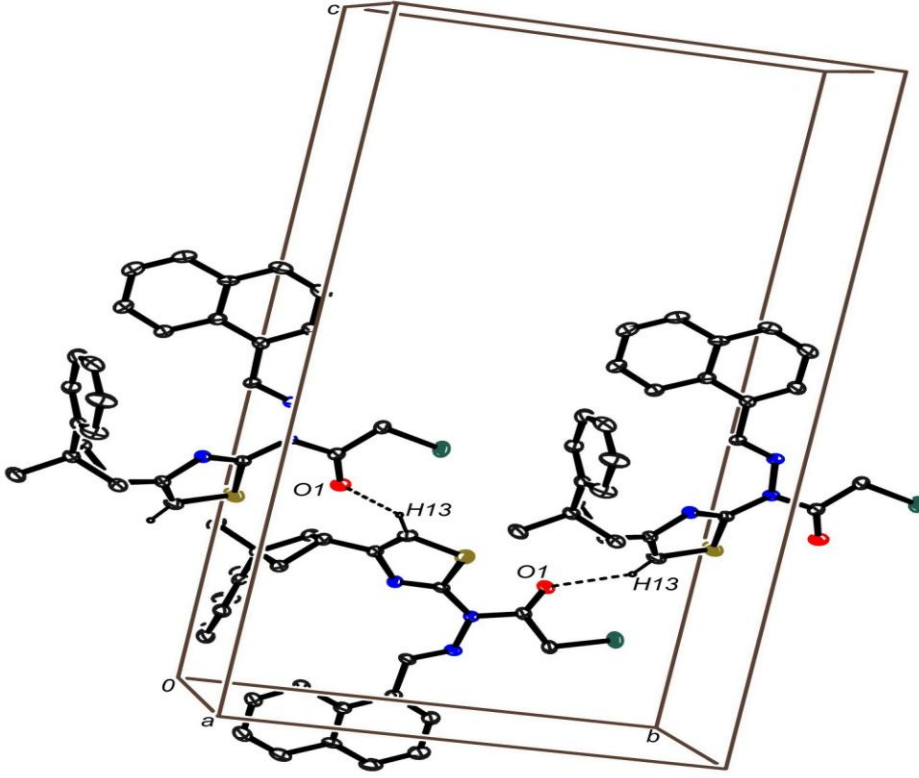
Tiyazol halkasındaki $C12—N1$ ve $C14—N1$ bağ uzunlukları sırasıyla 1.392 (5)Å ve 1.301 (6) Å'dur. Siklobütan halkasındaki $C7—C8$ bağ uzunluğu 1.533 (6)Å'dur. Bu bağ uzunluklarının bu tez çalışmasında incelenen diğer iki yapıyla uyumlu oldukları gözlenmiştir.

Çizelge 9.9. [$C_{27}H_{24}N_3OSCl$] (III) molekülüne ait hidrojen bağı geometrisi (Å, °)

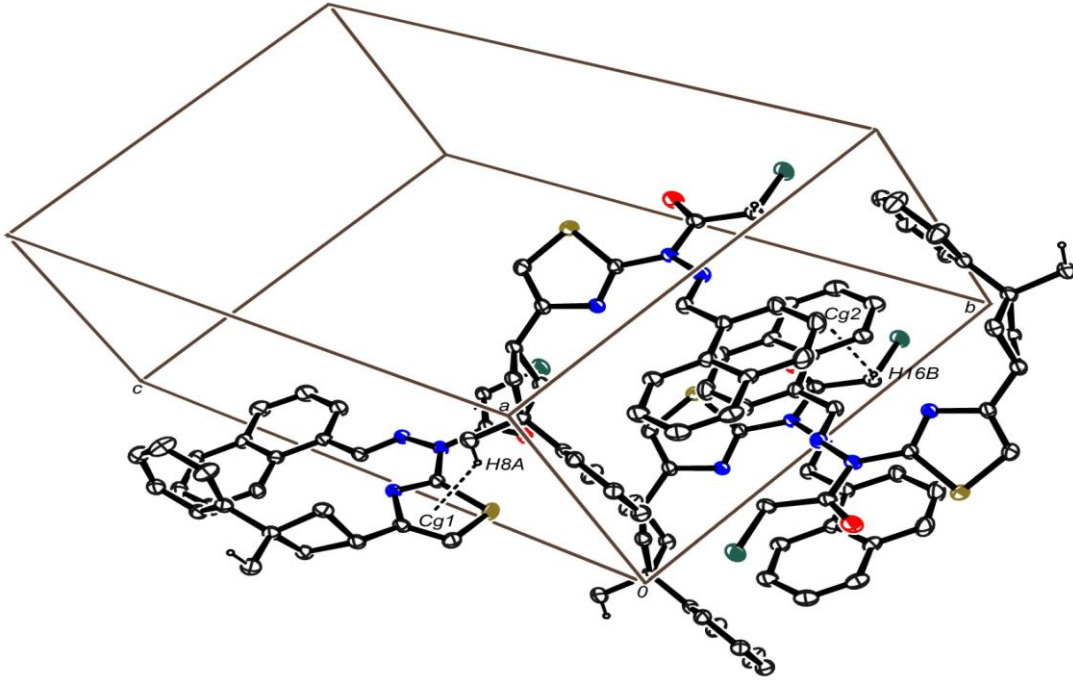
$D—H\cdots A$	$D—H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D—H\cdots A$
$C13—H13\cdots O1^i$	0.93	2.42	3.243 (6)	148
$C8—H8A\cdots Cg1^{ii}$	0.93	2.94	3.748 (3)	143
$C16—H16B\cdots Cg2^{iii}$	0.93	2.93	3.740 (6)	142

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

$Cg1, C12/C13/S1/C14/N1$ halkasının; $Cg2, C22—C27$ halkasının merkezidir.



Şekil 9.11. $[C_{27}H_{24}N_3OSCl]$ (III) kristalinin moleküller arası C—H...O etkileşiminin paket gösterimi. Bağlanmaya katkısı olmayan hidrojenler açık bir gösterim için silinmişlerdir.



Şekil 9.12. $[C_{27}H_{24}N_3OSCl]$ (III) kristalinin moleküller arası C—H... π etkileşiminin paket gösterimi. Bağlanmaya katkısı olmayan hidrojenler açık bir gösterim için silinmişlerdir.

Çizelge 9.10. [C₂₇H₂₄N₃OSCl] (III) molekülüne ait kristal verileri, data toplama ve arıtım değerleri

KİMYASAL FORMÜL	C ₂₇ H ₂₄ ClN ₃ OS
Kristal Boyutları (mm)	0.36 × 0.22 × 0.12
Formül Ağırlığı (a.k.b.)	474.00
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	P 2 ₁ /c
a (Å), b (Å), c (Å)	7.498 (5), 12.823 (5), 24.924(5)
α (°) β (°) γ (°)	90.000, 92.185(5), 90.000
Birim Hücre Hacmi (Å³)	2394.6 (19) Å ³
Birim Hücredeki Molekül Sayısı (Z)	4
Hesaplanan Yoğunluk (Mg.m⁻³)	1.315
F₀₀₀	992
Ölçülen Yansıma Sayısı	14677
Bağımsız Yansıma Sayısı	4967
h, k, l aralığı	-9 → 8, -16 → 16, -31 → 31
Parametre sayısı	299
Goof (S)	0.89
Δρ_{mak} , Δρ_{min} (e.Å⁻³)	0.15, -0.16
T_{min} , T_{mak}	0.7965, 0.9607
R	0.151
wR2	0.16

Çizelge 9.11. [C₂₇H₂₄N₃OSCl] (III) molekülüne ait kesirsel koordinatlar (Å) ve eşdeğer izotropik yer değiştirme parametreleri (Å²)

Atom	x	y	z	U _{eş} /U _{iso} *
Cl1	0.1715 (3)	0.39357 (11)	0.38214 (7)	0.1255 (8)
N1	0.2484 (6)	-0.0826 (3)	0.33380 (16)	0.0724 (14)
N2	0.1837 (6)	0.0845 (3)	0.37084 (17)	0.0720 (13)
N3	0.2157 (6)	0.0688 (3)	0.42568 (17)	0.0759 (14)
O1	0.1257 (6)	0.2154 (3)	0.31247 (16)	0.1144 (17)
S1	0.0165 (3)	0.01893 (13)	0.27709 (7)	0.1100 (8)
C1	0.7867 (12)	-0.3461 (6)	0.3653 (3)	0.127 (3)
H1	0.8339	-0.3275	0.3327	0.153*
C2	0.8984 (11)	-0.3558 (7)	0.4126 (4)	0.140 (3)
H2	1.0198	-0.3423	0.4106	0.168*
C3	0.8345 (13)	-0.3834 (6)	0.4591 (3)	0.109 (3)
H3	0.9115	-0.3900	0.4891	0.131*
C4	0.6582 (12)	-0.4023 (5)	0.4638 (3)	0.102 (2)
H4	0.6127	-0.4211	0.4966	0.123*
C5	0.5461 (9)	-0.3926 (4)	0.4178 (3)	0.091 (2)
H5	0.4248	-0.4056	0.4207	0.109*
C6	0.6064 (10)	-0.3652 (4)	0.3692 (3)	0.0798 (18)
C7	0.4959 (8)	-0.4534 (4)	0.2850 (2)	0.103 (2)
H7A	0.6192	-0.4673	0.2789	0.155*
H7B	0.4325	-0.4431	0.2513	0.155*
H7C	0.4452	-0.5114	0.3034	0.155*
C8	0.4812 (9)	-0.3549 (4)	0.3194 (2)	0.0762 (18)
C9	0.4948 (9)	-0.2537 (4)	0.2867 (2)	0.0883 (18)
H9A	0.5475	-0.2633	0.2521	0.106*
H9B	0.5517	-0.1968	0.3064	0.106*
C10	0.2863 (8)	-0.3240 (4)	0.3310 (2)	0.0787 (18)
H10A	0.2016	-0.3807	0.3261	0.094*
H10B	0.2736	-0.2907	0.3656	0.094*
C11	0.2862 (9)	-0.2470 (4)	0.2835 (2)	0.0811 (18)
H11	0.2395	-0.2813	0.2508	0.097*
C12	0.1991 (8)	-0.1449 (4)	0.2899 (2)	0.0746 (17)
C13	0.0735 (9)	-0.1016 (4)	0.2568 (2)	0.097 (2)
H13	0.0242	-0.1343	0.2264	0.117*

Çizelge 9.11. (devamı) [C₂₇H₂₄N₃OSCl] (III) molekülüne ait kesirsel koordinatlar (Å) ve eşdeğer izotropik yer değiştirme parametreleri (Å²)

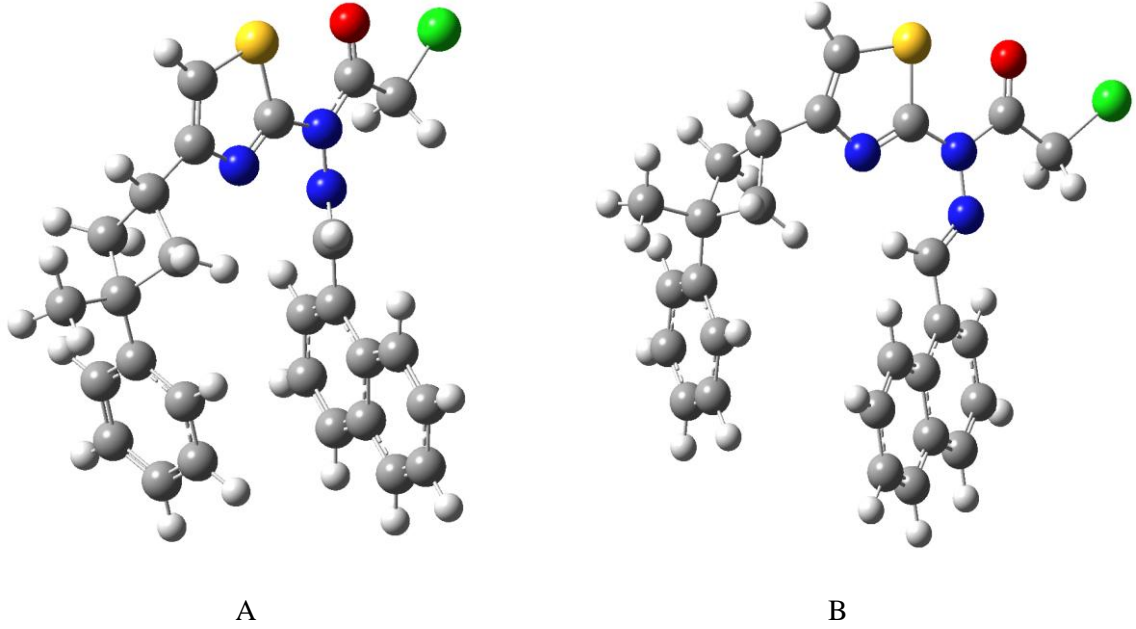
C14	0.1627 (8)	0.0056 (4)	0.3316 (2)	0.0729 (17)
C15	0.1622 (8)	0.1881 (4)	0.3572 (2)	0.0817 (19)
C16	0.1878 (8)	0.2630 (4)	0.4043 (2)	0.0864 (19)
H16A	0.3039	0.2515	0.4217	0.104*
H16B	0.0976	0.2497	0.4303	0.104*
C17	0.2259 (8)	-0.0199 (4)	0.4471 (2)	0.0807 (19)
H17	0.2139	-0.0802	0.4265	0.097*
C18	0.2573 (8)	-0.0253 (4)	0.5056 (2)	0.0760 (17)
C19	0.2718 (9)	0.0651 (5)	0.5342 (3)	0.107 (3)
H19	0.2599	0.1288	0.5166	0.129*
C20	0.3046 (11)	0.0631 (6)	0.5900 (3)	0.135 (3)
H20	0.3144	0.1256	0.6089	0.162*
C21	0.3222 (10)	-0.0285 (7)	0.6168 (3)	0.123 (3)
H21	0.3454	-0.0286	0.6537	0.148*
C22	0.3057 (8)	-0.1226 (5)	0.5892 (2)	0.0805 (18)
C23	0.2711 (7)	-0.1224 (4)	0.5329 (2)	0.0742 (17)
C24	0.2565 (8)	-0.2195 (4)	0.5059 (2)	0.092 (2)
H24	0.2391	-0.2214	0.4687	0.111*
C25	0.2679 (9)	-0.3100 (5)	0.5343 (3)	0.106 (2)
H25	0.2522	-0.3730	0.5163	0.127*
C26	0.3021 (10)	-0.3113 (6)	0.5893 (3)	0.115 (3)
H26	0.3127	-0.3743	0.6076	0.138*
C27	0.3199 (9)	-0.2207 (7)	0.6158 (3)	0.106 (2)
H27	0.3423	-0.2220	0.6527	0.127*

$$U_{e\vartheta} = \left(\frac{1}{3}\right) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i a_j a_i^* a_j^*$$

9.3.2. [C₂₇H₂₄N₃OSCl] (III) Kristalinin Teorik Bulguları ve Karşılaştırma

[C₂₇H₂₄N₃OSCl] (III) Kompleksinin minimum enerjili konformasyonuna ulaşmak için HF ve DFT/B3LYP yöntemleri ile 6-31G(d) baz seti kullanılarak geometri optimizasyonu yapıldı.

Geometri optimizasyonu sonucunda elde edilen minimum enerjili geometriler Şekil 9.13.'de, bu geometrilere ait bazı bağ uzunlukları, bağ açıları ve burulma açıları ise X – ışınları kırınımından elde edilen verilerle karşılaştırmalı olarak Çizelge 9.12.'de verilmiştir.



Şekil 9.13. [C₂₇H₂₄N₃OSCl] (III) Kompleksinin geometri optimizasyonu sonucunda elde edilen geometriler (A=HF; B=B3LYP)

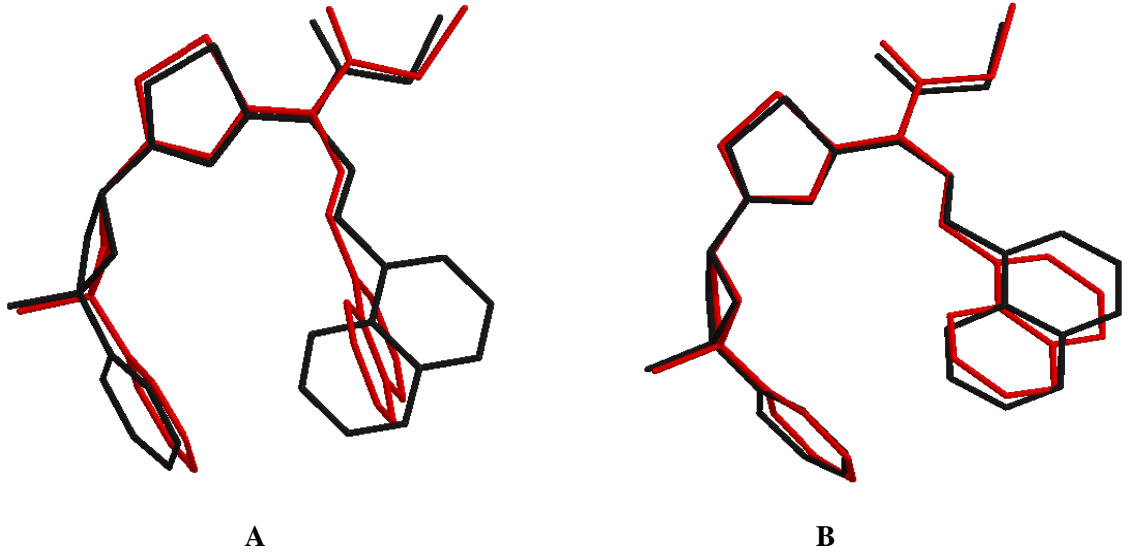
Belirlenen optimum geometrilerde molekülün toplam enerjisi HF için -2131.57 hartree, B3LYP için -2141.14 hartree'dir. Molekülün dipol momentisi ise HF için 6.3004 debye, B3LYP için ise 5.1322 debye olarak elde edilmiştir.

Çizelge 9.12. [C₂₇H₂₄N₃OSCl] (III) Kompleksine ait deneysel ve teorik olarak elde edilmiş bazı geometrik parametreler

Parametre	X – Işını	HF / 6-31G(d)	B3LYP / 6-31G(d)
Bağ uzunlukları (Å)			
C7—C8	1.533 (6)	1.535	1.539
N1—C12	1.392 (5)	1.382	1.383
N1—C14	1.301 (6)	1.275	1.303
S1—C14	1.720 (5)	1.742	1.767
O1—C15	1.190 (5)	1.188	1.214
C11—C16	1.766 (5)	1.771	1.794
N3—C17	1.257 (5)	1.259	1.287
Bağ Açıları(°)			
N3—C17—C18	117.9 (5)	120.47	119.10
C17—N3—N2	123.5 (4)	116.69	122.79
C9—C11—C10	87.5 (4)	88.12	88.10
C7—C10—C11	89.6 (5)	89.40	91.25
C15—C16—C11	110.6 (4)	111.87	111.15
Burulma Açıları (°)			
N2—N3—C17—C18	-179.0 (5)	177.75	179.57
N3—N2—C15—O1	-176.4 (6)	173.34	-176.59
N3—N2—C14—S1	144.4 (4)	-170.02	171.02
C12—N1—C14—N2	179.4 (5)	-179.78	179.72

Deneysel ve teorik olarak elde edilen geometrik yapıları bir bütün olarak karşılaştırmada kullanılacak en iyi yol yapıları üst üste bindirmektir. Şekil 9.14.'de X – ışınları geometrisi ve hesaplanan geometrilerin örtüşmeleri görülmektedir. Deneysel ve teorik olarak elde edilen geometrik yapıların süperpozisyonundan ortaya çıkan RMSE değerleri HF için 1.022Å, B3LYP için ise 0.493Å'dur. Bunun nedeni, kuramsal hesaplamaların gaz fazındaki yalıtılmış tek bir molekül, deneysel çalışmaların ise katı durumdaki kristalde diğer moleküllerle etkileşim içinde olan bir molekülü temel

almasıdır. Bu sonuçlara göre B3LYP yöntemi daha az hata payına sahiptir ve moleküler geometriyi HF yönteminden biraz daha iyi karakterize etmektedir.



9.2. IR Çalışmaları

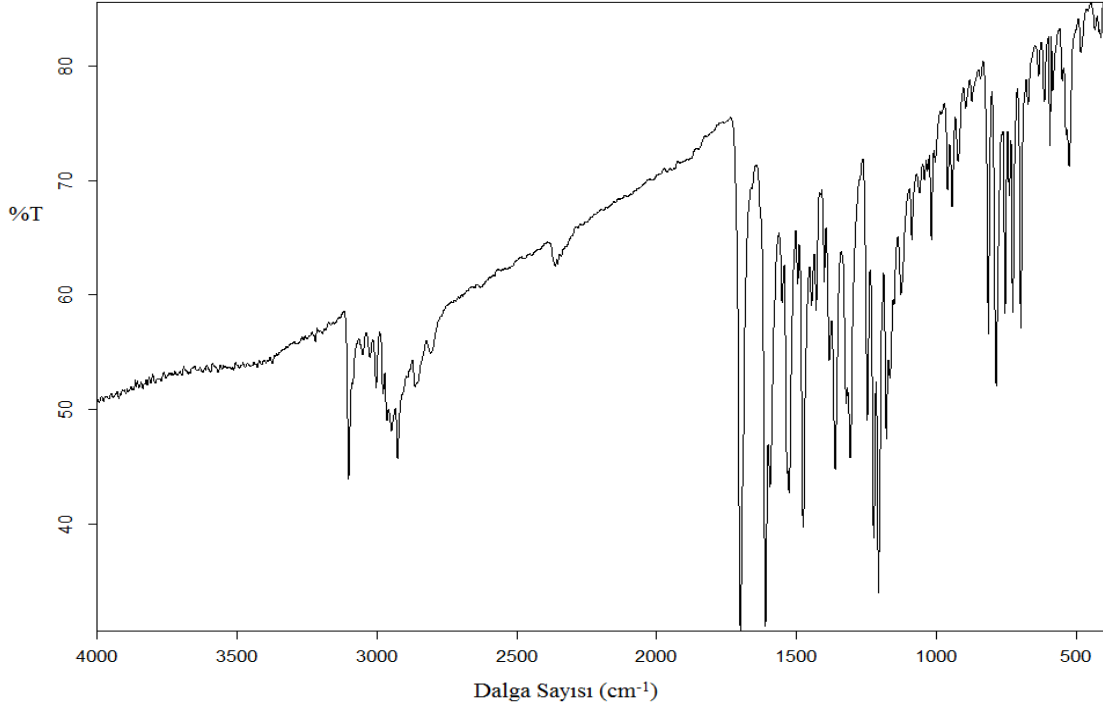
Tezin bu bölümünde, sentezlenen komplekslerin IR çalışması yapılmıştır. Ayrıca HF ve DFT/B3LYP yöntemleri kullanılarak komplekslerin titreşim frekans ve kipleri teorik olarak belirlenmeye çalışılmış ve deneysel olarak elde edilen verilerle karşılaştırılması yapılmıştır. Optimize edilen moleküllerin titreşim frekanslarının tümü 6-31G(d) seti için HF metodunda 0.8929, B3LYP metodunda 0.9626 uyum faktörleri ile ölçeklendirildi (Dinçer ve ark., 2008).

[C₂₅H₂₇N₄OSCl] (I) Kristalinin IR spektrumu Şekil 9.15.'de verilmiştir. Kristalinde aromatik C—H gerilmesine ait simetrik ve asimetrik bandlar sırasıyla 3101 cm⁻¹ ve 3004 cm⁻¹'de gözlemlendi. Bununla birlikte metilen C—H₂ gerilmelerine ait band 2927 cm⁻¹'de gözlemlenmiştir. Tiyazol halkasındaki C=N gerilmesine ait band 1475 cm⁻¹'de kaydedildi. C=O, CH₂—Cl ve C—S gerilmelerine ait bandlar sırasıyla 1703 cm⁻¹, 786 cm⁻¹ ve 634 cm⁻¹'de gözlemlenmiştir.

Benzer şekilde tiyazoldeki C=C ve azometin C=N gerilmeleri sırasıyla 1612 cm⁻¹ ve 1526 cm⁻¹'de gözlemlenmiştir. Aromatik C—H sallanma bandı 1307 cm⁻¹'de görülmüştür.

1703 cm⁻¹'de gözlenen C=O simetrik gerilmesinin deneysel değerlerinin teorik değerlerden farklı olmasının sebebi oksijenin hidrojen bağına katılmış olması olabilir.

Literatür değerlerine bakıldığında azomethin C=N gerilmesine ait titreşim bandı 1619 cm⁻¹ olarak görülmüştür (Çukurovalı ve ark., 2006). Tiyazol halkasındaki 1475 cm⁻¹'de görülen C=N gerilmesinin literatürde 1594 cm⁻¹ 'de gözlemlenmiştir. (Holla ve ark., 2003).



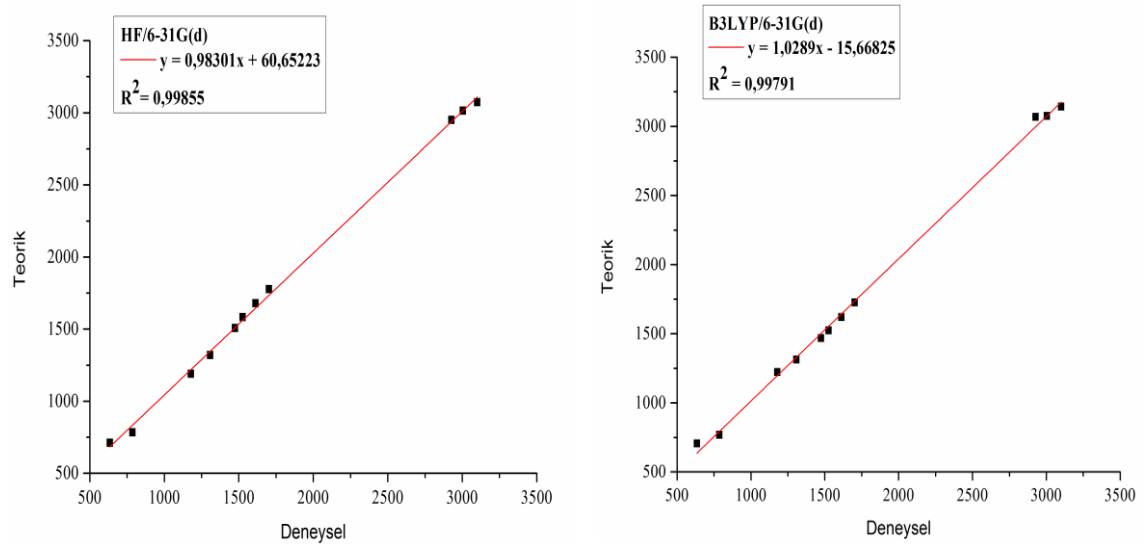
Şekil 9.15. $[C_{25}H_{27}N_4OSCl]$ (I) Kompleksinin IR spektrumu

Deneysel ve teorik olarak elde edilen bazı titreşim bandları ve önerilen işaretlemeler Çizelge 9.13.'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Teorik olarak elde edilen değerlerin deneysel değerlerle ne kadar uyum içerisinde olduğunu anlamak ve kullanılan HF ve DFT 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 9.16'da verilen korelasyon grafikleri incelendiğinde HF yöntemi için korelasyon değerinin 0.99855, B3LYP yöntemi için 0.99791 olduğu görülmektedir. Bu sonuçlara göre HF yönteminin IR spektrumunu belirlemede DFT yöntemine göre daha başarılı olduğu anlaşılmaktadır.

Çizelge 9.13. $[C_{25}H_{27}N_4OSCl]$ (I) Kompleksine ait deneysel ve teorik olarak elde edilmiş bazı titreşim bandları ve önerilen işaretlemeler

Önerilen İşaretleme	Deneysel (cm^{-1}) Kbr	HF/6—31G(d)	B3LYP/6— 31G(d)
ν_s C—H(aromatik)	3101	3074	3143
ν_{as} C—H(aromatik)	3004	3014	3076
ν C—H ₂	2927	2950	3068
ν C=O	1703	1777	1726
ν C=N	1612	1680	1620
ν C=C	1526	1584	1524
ν C=N (tiyazol)	1475	1508	1469
γ C—H(aromatik)	1307	1320	1313
δ C—H ₂	1178	1190	1223
ν CH ₂ —Cl	786	784	769
ν C—S	634	712	706

ν , gerilme; γ , sallanma; δ , kıvrılma; s, simetrik; as, asimetrik

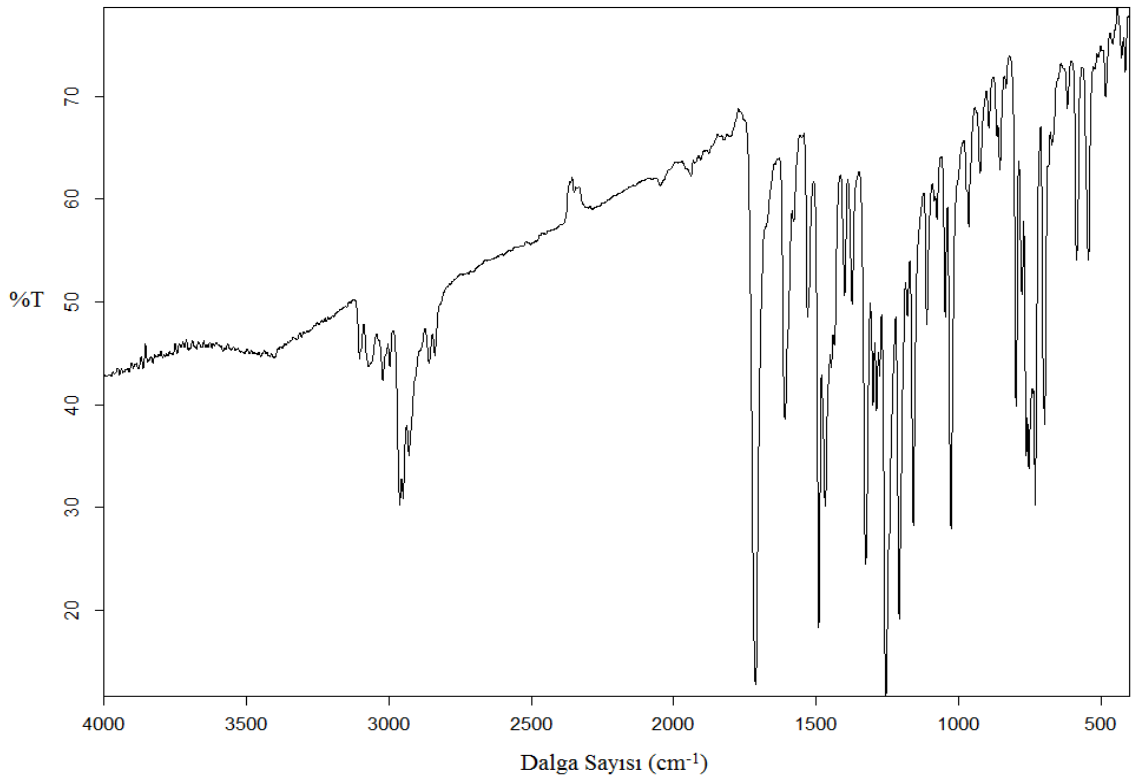


Şekil 9.16. $[C_{25}H_{27}N_4OSCl]$ (I) Kompleksinin IR titreşim bandları için deneysel ve teorik değerler arasındaki korelasyon grafikleri

[C₂₄H₂₄N₃O₂SCl] (II) Kompleksinin IR spektrumu Şekil 9.17.'de verilmiştir. (II) Kristalinde aromatik C—H gerilmesine ait simetrik ve asimetric bandlar sırasıyla 3104 cm⁻¹ ve 3025 cm⁻¹'de gözlemlendi. Bununla birlikte metilen C—H₂ gerilmeleri ve C—H₃ simetrik gerilmelerine ait bandlar sırasıyla 2962 cm⁻¹ve 2861 cm⁻¹'de gözlemlenmiştir. Tiyazol halkasındaki C=N gerilmesine ait band 1577 cm⁻¹'de kaydedildi. C=O, CH₂—Cl ve C—S gerilmelerine ait bandlar sırasıyla 1715 cm⁻¹, 733 cm⁻¹ ve 701 cm⁻¹'de gözlemlenmiştir.

Benzer şekilde tiyazoldeki C=C ve azomethin C=N gerilmeleri sırasıyla 1526 cm⁻¹ ve 1612 cm⁻¹'de gözlemlenmiştir. Aromatik C—H sallanma bandı 1489cm⁻¹'de görülmüştür.

Literatür değerlerine bakıldığında azomethin C=N gerilmesine ait titreşim bandı 1619 cm⁻¹ olarak görülmüştür (Çukurovalı ve ark., 2006). Tiyazol halkasındaki 1577 cm⁻¹'de görülen C=N gerilmesi literatürde 1594 cm⁻¹ 'de gözlemlenmiştir. (Holla ve ark., 2003).



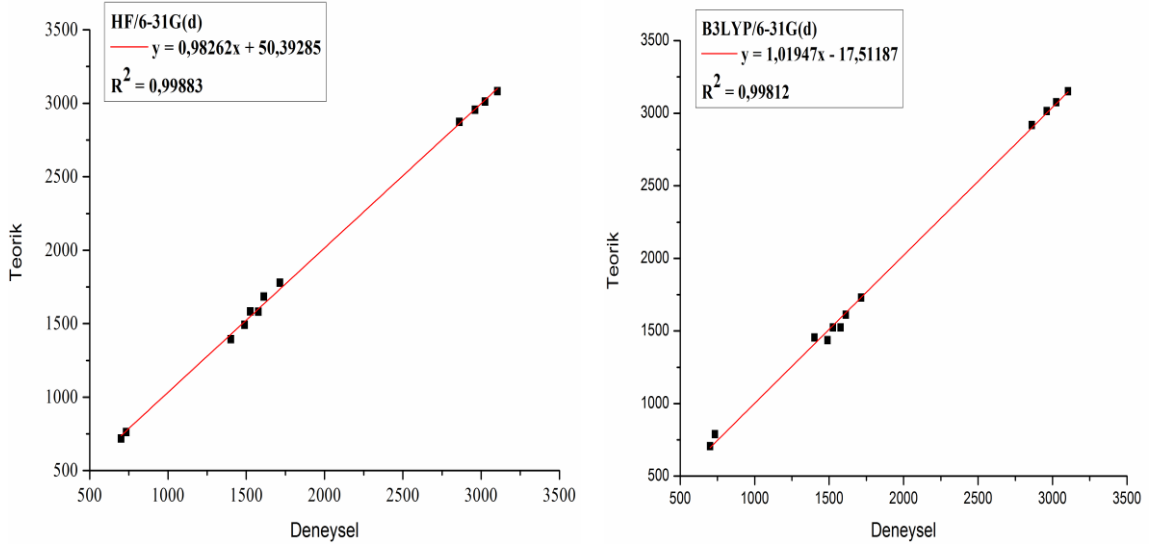
Şekil 9.17. [C₂₄H₂₄N₃O₂SCl] (II) Kompleksinin IR spektrumu

Deneysel ve teorik olarak elde edilen bazı titreşim bandları ve önerilen işaretlemeler Çizelge 9.14.'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Teorik olarak elde edilen değerlerin deneysel değerlerle ne kadar uyum içerisinde olduğunu anlamak ve kullanılan HF ve DFT 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 9.18'de verilen korelasyon grafikleri incelendiğinde HF yöntemi için korelasyon değerinin 0.99883, B3LYP yöntemi için 0.99812 olduğu görülmektedir. Bu sonuçlara göre HF yönteminin IR spektrumunu belirlemede B3LYP yöntemine göre daha başarılı olduğu anlaşılmaktadır.

Çizelge 9.14. [$C_{24}H_{24}N_3O_2SCl$] (II) Kompleksine ait deneysel ve teorik olarak elde edilmiş bazı titreşim bandları ve önerilen işaretlemeler

Önerilen İşaretleme	Deneysel (cm^{-1}) Kbr	HF/6-31G(d)	B3LYP/6-31G(d)
ν_s C—H(aromatik)	3104	3082	3151
ν_{as} C—H(aromatik)	3025	3011	3076
ν C—H ₂	2962	2955	3014
ν_s C—H ₃	2861	2873	2918
ν C=O	1715	1779	1730
ν C=N	1612	1684	1612
ν C=C	1526	1584	1524
ν C=N (tiyazol)	1577	1582	1525
γ C—H(aromatik)	1489	1492	1437
ω C—H ₃	1402	1394	1456
ν CH ₂ —Cl	733	763	789
ν C—S	701	718	707

ν , gerilme; γ , sallanma; ω , dalgalanma; s, simetrik; as, asimetrik

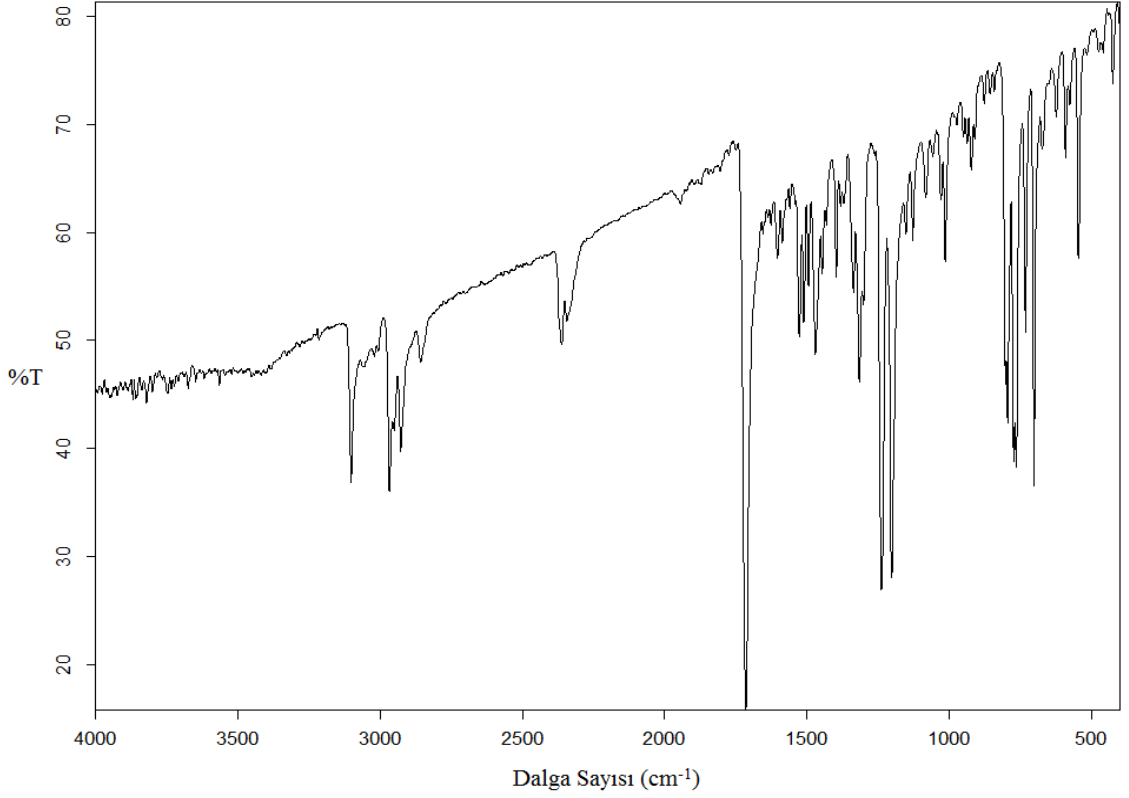


Şekil 9.18. $[C_{24}H_{24}N_3O_2SCl]$ (II) Kompleksinin IR titreşim bandları için deneysel ve teorik değerler arasındaki korelasyon grafikleri

$[C_{27}H_{24}N_3OSCl]$ (III) Kompleksinin IR spektrumu Şekil 9.19.'da verilmiştir. Kristalinde aromatik C—H gerilmesine ait simetrik ve asimetrik bandlar sırasıyla 3102 cm^{-1} ve 2968 cm^{-1} 'de gözlemlendi. Bununla birlikte metilen C—H₂ gerilmeleri ve C—H₃ simetrik gerilmelerine ait bandlar sırasıyla 2929 cm^{-1} ve 2858 cm^{-1} 'de gözlemlenmiştir. Tiyazol halkasındaki C=N gerilmesine ait band 1510 cm^{-1} 'de kaydedildi. C=O, CH₂—Cl ve C—S gerilmelerine ait bandlar sırasıyla 1716 cm^{-1} , 733 cm^{-1} ve 625 cm^{-1} 'de gözlemlenmiştir.

Benzer şekilde tiyazoldeki C=C ve azomethin C=N gerilmeleri sırasıyla 1607 cm^{-1} ve 1525 cm^{-1} 'de gözlemlenmiştir. Aromatik C—H sallanma bandı 1470 cm^{-1} 'de görülmüştür.

Literatür değerlerine bakıldığında azomethin C=N gerilmesine ait titreşim bandı 1619 cm^{-1} olarak görülmüştür (Çukurovalı ve ark., 2006). Tiyazol halkasındaki 1510 cm^{-1} 'de görülen C=N gerilmesinin literatürde 1594 cm^{-1} 'de gözlemlenmiştir. (Holla ve ark., 2003).

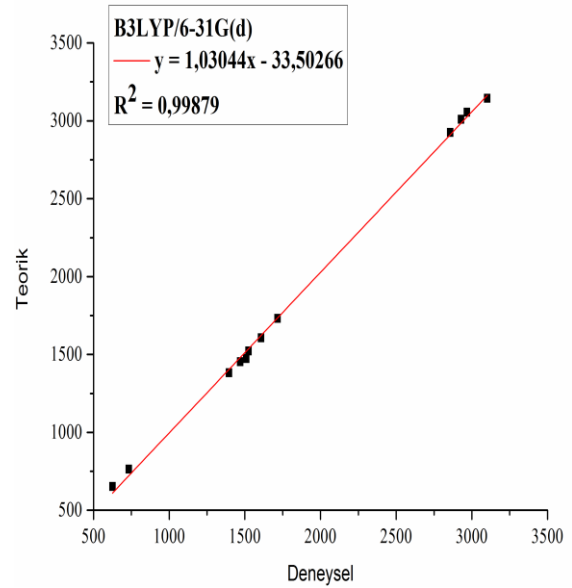
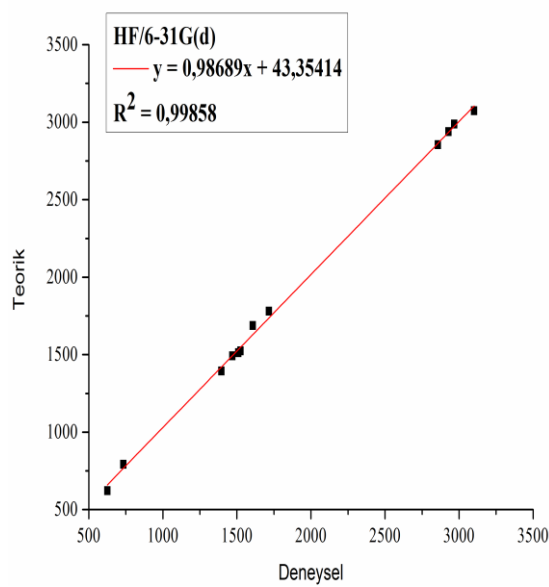


Şekil 9.19. $[C_{27}H_{24}N_3OSCl]$ (III) Kompleksinin IR spektrumu

Deneysel ve teorik olarak elde edilen bazı titreşim bandları ve önerilen işaretlemeler Çizelge 9.15.'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Teorik olarak elde edilen değerlerin deneysel değerlerle ne kadar uyum içerisinde olduğunu anlamak ve kullanılan HF ve DFT 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 9.20.'de verilen korelasyon grafikleri incelendiğinde HF yöntemi için korelasyon değerinin 0.99858, B3LYP yöntemi için 0.99879 olduğu görülmektedir. Bu sonuçlara göre B3LYP yönteminin IR spektrumunu belirlemede HF yöntemine göre daha başarılı olduğu anlaşılmaktadır.

Çizelge 9.15. $[C_{27}H_{24}N_3OSCl]$ (III) Kompleksine ait deneysel ve teorik olarak elde edilmiş bazı titreşim bandları ve önerilen işaretlemeler

Önerilen İşaretleme	Deneysel (cm^{-1}) Kbr	HF/6-31G(d)	B3LYP/6-31G(d)
ν_s C—H(aromatik)	3102	3074	3144
ν_{as} C—H(aromatik)	2968	2988	3055
ν C—H ₂	2929	2939	3010
ν_s C—H ₃	2858	2855	2925
ν C=O	1716	1781	1732
ν C=N	1607	1688	1607
ν C=C	1525	1525	1523
ν C=N (tiyazol)	1510	1513	1473
γ C—H(aromatik)	1470	1493	1453
w C—H ₃	1396	1394	1382
ν CH ₂ —Cl	733	793	764
ν C—S	625	622	652



Şekil 9.20. $[C_{27}H_{24}N_3OSCl]$ (III) Kompleksinin IR titreşim bandları için deneysel ve teorik değerler arasındaki korelasyon grafikleri

9.3. NMR Çalışmaları

Bu bölümde, sentezlenen siklobütanlı kristallerden $[C_{25}H_{27}N_4OSCl]$ (I) ve $[C_{24}H_{24}N_3O_2SCl]$ (II) 'nin ^{13}C -NMR çalışması yapılmıştır. Ayrıca HF ve DFT yöntemleri kullanılarak komplekslerin teorik olarak ^{13}C -NMR 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.

$[C_{25}H_{27}N_4OSCl]$ (I) kristali için deneysel ve teorik olarak elde edilen ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri Çizelge 9.16.'da karşılaştırmalı verilmiştir.

Molekülün ^{13}C -NMR spektrumunda, benzen halkasının *meta*- konumundaki C2 ve C4 atomlarına ait pikler 128.46 ppm, *orto*- konumundaki C3 ve C5 atomlarına ait pikler 125.00 ppm, *para*- konumundaki C1 atomuna ait pik 125.50 ppm'de kaydedildi. Siklobütan halkasındaki C9 ve C10 atomuna ait pikler 41.21 ppm olarak kaydedildi. Benzer şekilde N4 atomuna bağlı metil C24 ve C25 atomlarına ait pikler 40.35 ppm olarak izlenmiştir.

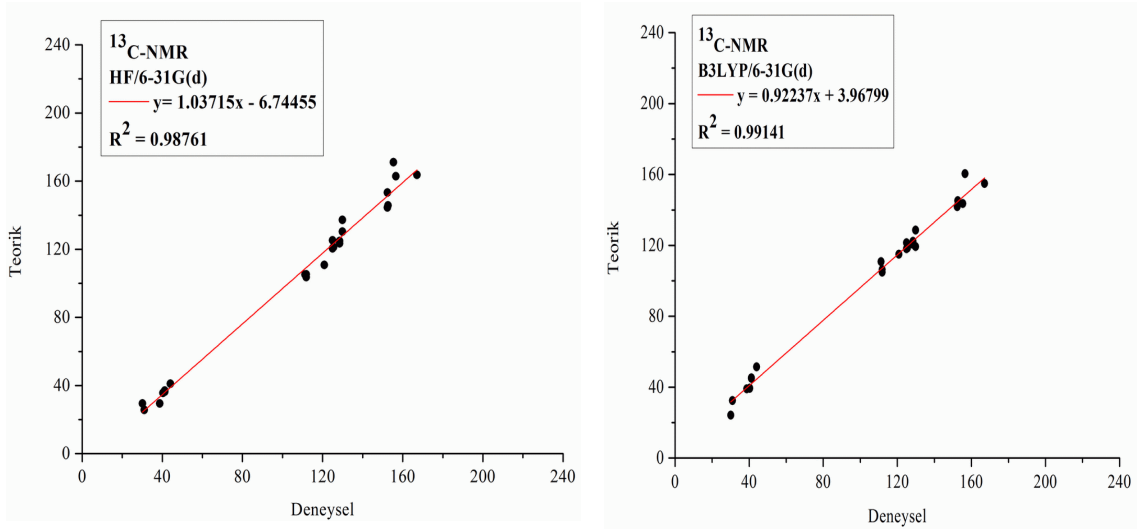
Çizelge 9.16. $[C_{25}H_{27}N_4OSCl]$ (I) Kristaline ait deneysel ve teorik olarak elde edilmiş ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri

Atom	Deneysel (ppm) (CDCl ₃)	HF / 6-31G(d)	B3LYP / 6-31G(d)
C1	125.50	121.14	118.49
C2	128.46	124.88	120.45
C3	125,00	125.2	118.04
C4	128.46	123.43	122.2
C5	125.00	120.48	121.41
C6	152.38	144.47	142.09
C7	38,7	29,52	39
C8	30.10	29.52	24.2
C9	41.21	37.08	44.94
C10	41.21	36.39	45.19

Çizelge 9.16. (devamı) [C₂₅H₂₇N₄OSeI] (I) Kristaline ait deneysel ve teorik olarak elde edilmiş ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri

C11	31.01	25.7	32.38
C12	152.71	145.69	145.18
C13	111.30	105.08	110.81
C14	167.07	163.67	154.97
C15	156.56	162.93	160.43
C16	44.03	41.09	51.49
C17	155.42	171.13	143.64
C18	120.90	110.75	114.96
C19	129.88	130.37	128.66
C20	111.89	103.66	104.84
C21	129.88	137.25	119.35
C22	111.89	105.28	106.32
C23	152.38	153.24	141.78
C24	40.35	35.73	39.45
C25	40.35	35.62	39.38

Teorik olarak elde edilen değerlerin deneysel değerlerle ne kadar uyum içerisinde olduğunu anlamak ve kullanılan HF ve DFT yöntemlerini kendi aralarında karşılaştırmak amacıyla, teorik ve deneysel değerler arasında korelasyon grafikleri oluşturulmuştur. Şekil 9.21.'de verilen korelasyon grafikleri incelendiğinde HF yöntemi ile hesaplanan ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri için korelasyon değerinin 0.98761, B3LYP yöntemi için ise 0.99141 olduğu görülmektedir. Bu sonuçlara göre hem ¹³C-NMR için B3LYP yönteminin daha başarılı olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 9.21. $[C_{25}H_{27}N_4OSCl]$ (I) Kristalinin ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri için deneysel ve teorik değerler arasındaki korelasyon grafikleri

$[C_{24}H_{24}N_3O_2SCl]$ (II) Kristali için deneysel ve teorik olarak elde edilen ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri Çizelge 9.17.'de karşılaştırmalı verilmiştir.

Molekülün ^{13}C -NMR spektrumunda, benzen halkasının *meta*- konumundaki C3 ve C5 atomlarına ait pikler 126.71 ppm, *orto*- konumundaki C2 ve C6 atomlarına ait pikler 125.02 ppm, *para*- konumundaki C4 atomuna ait pik 125.56 ppm'de kaydedildi. Siklobütan halkasındaki C9 ve C10 atomuna ait pikler 41.212 ppm olarak kaydedildi. Benzer şekilde O2 atomuna bağlı metil C24 atomlarına ait pikler 55.67 ppm olarak izlenmiştir.

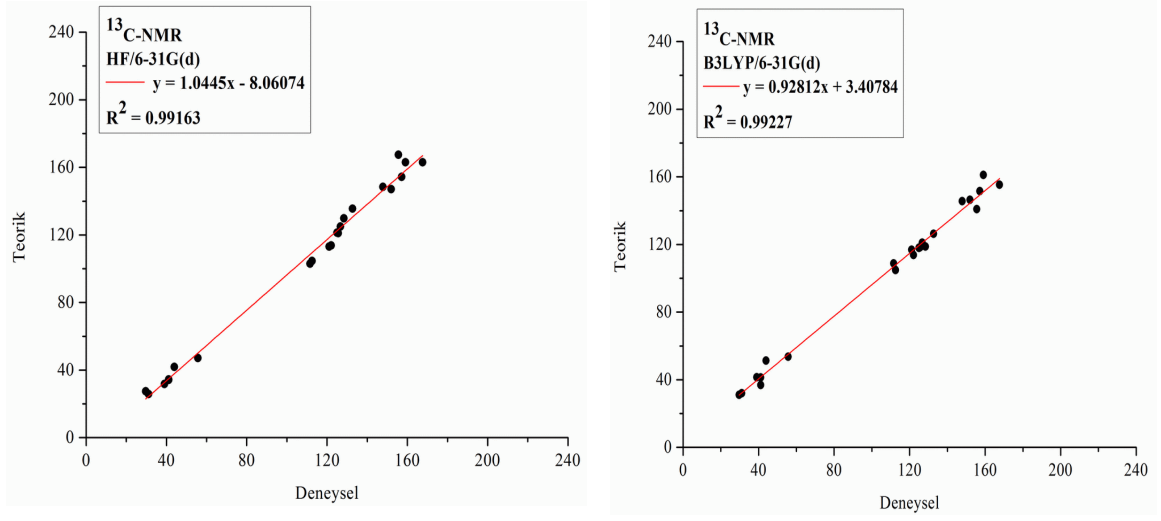
Çizelge 9.17. $[C_{24}H_{24}N_3O_2SCl]$ (II) Kristaline ait deneysel ve teorik olarak elde edilmiş ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri

Atom	Deneysel (ppm) ($CDCl_3$)	HF / 6-31G(d)	B3LYP / 6-31G(d)
C1	147.86	148.44	145.61
C2	125.02	121.28	118.08
C3	126.71	124.94	121.1
C4	125.56	121.04	118.37
C5	126.71	124.91	121.05
C6	125.02	121.25	117.88
C7	39.01	31.83	41.47

Çizelge 9.17. [C₂₄H₂₄N₃O₂SCI] (II) Kristaline ait deneysel ve teorik olarak elde edilmiş ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri

C8	29.72	27.46	31.08
C9	41.12	34.46	36.94
C10	41.12	34.24	41.39
C11	31.11	25.8	31.97
C12	152.01	147.06	146.37
C13	111.52	103.02	108.82
C14	167.57	163.06	155.35
C15	159.05	163	161.17
C16	43.89	41.85	51.37
C17	155.60	167.5	140.84
C18	121.09	113.03	116.9
C19	128.37	129.86	118.79
C20	122.08	113.82	113.76
C21	132.73	135.54	126.36
C22	112.51	104.54	104.91
C23	157.15	154.37	151.52
C24	55.67	47.16	53.56

Teorik olarak elde edilen değerlerin deneysel değerlerle ne kadar uyum içerisinde olduğunu anlamak ve kullanılan HF ve DFT yöntemlerini kendi aralarında karşılaştırmak amacıyla, teorik ve deneysel değerler arasında korelasyon grafikleri oluşturulmuştur. Şekil 9.22.'de verilen korelasyon grafikleri incelendiğinde HF yöntemi ile hesaplanan ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri için korelasyon değerinin 0.99163, B3LYP yöntemi için ise 0.99227 olduğu görülmektedir. Bu sonuçlara göre hem ¹³C-NMR için B3LYP yönteminin daha başarılı olduğu anlaşılmaktadır.

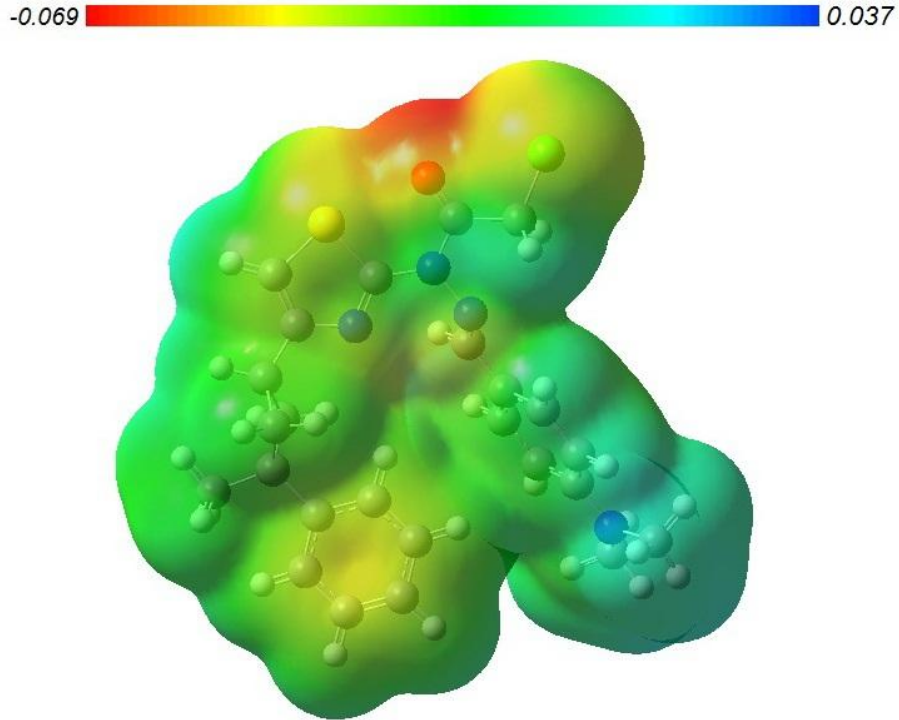


Şekil 9.22. $[\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{N}_4\text{OSCl}]$ (I) Kristalinin ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri için deneysel ve teorik değerler arasındaki korelasyon grafikleri

9.4. Moleküler Elektrostatik Potansiyel ve Sınır Orbitalleri Çalışmaları

Bu bölümde, $[C_{25}H_{27}N_4OSCl]$ (I), $[C_{24}H_{24}N_3O_2SCl]$ (II) ve $[C_{27}H_{24}N_3OSCl]$ (III) kristallerinin moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyleri ve sınır orbitalleri araştırılmıştır.

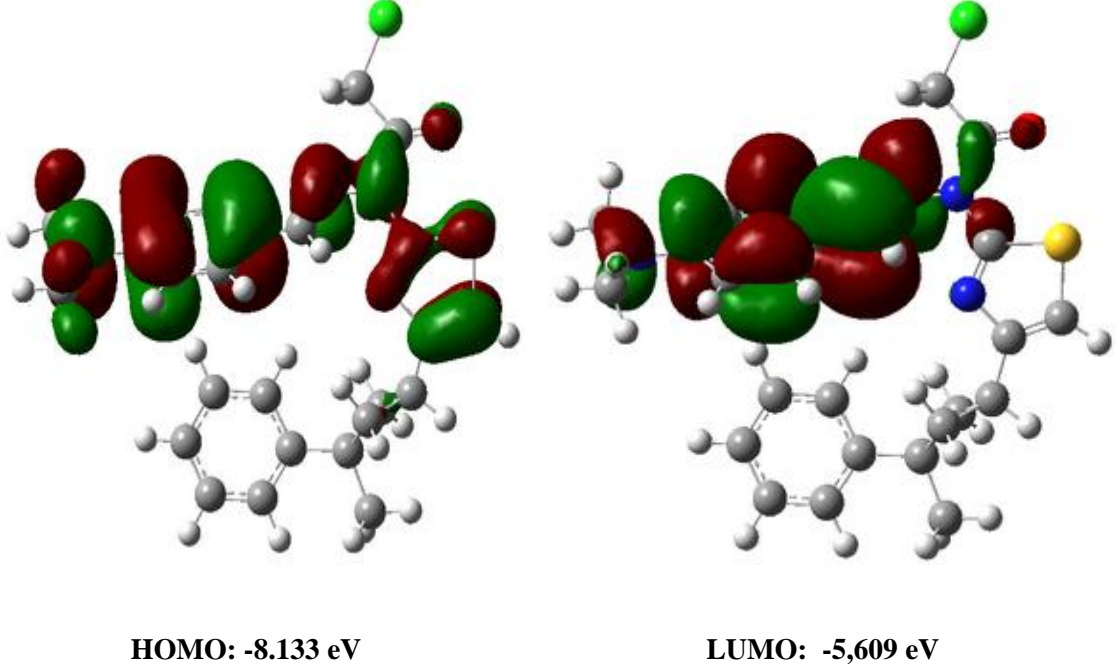
$[C_{25}H_{27}N_4OSCl]$ (I) kristalinin moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyi Şekil 9.23.'de ve sınır orbitalleri HOMO ve LUMO Şekil 9.24'de verilmiştir. MEP (Moleküler Elektrostatik Potansiyel) eş yüzey şekline bakıldığında negatif potansiyel bölgelerinin X-ışını kırınım verilerini doğrulayacak şekilde moleküller arası etkileşmelerde alıcı olarak hareket eden O atomu üzerinde yerleştiği görülmektedir. Molekülde en pozitif bölgeler ise metil grubu ve benzen halkalarına bağlı hidrojen atomu çevresinde yerleşmiştir.



Şekil 9.23. $[C_{25}H_{27}N_4OSCl]$ (I) kristalinin moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) görünümü

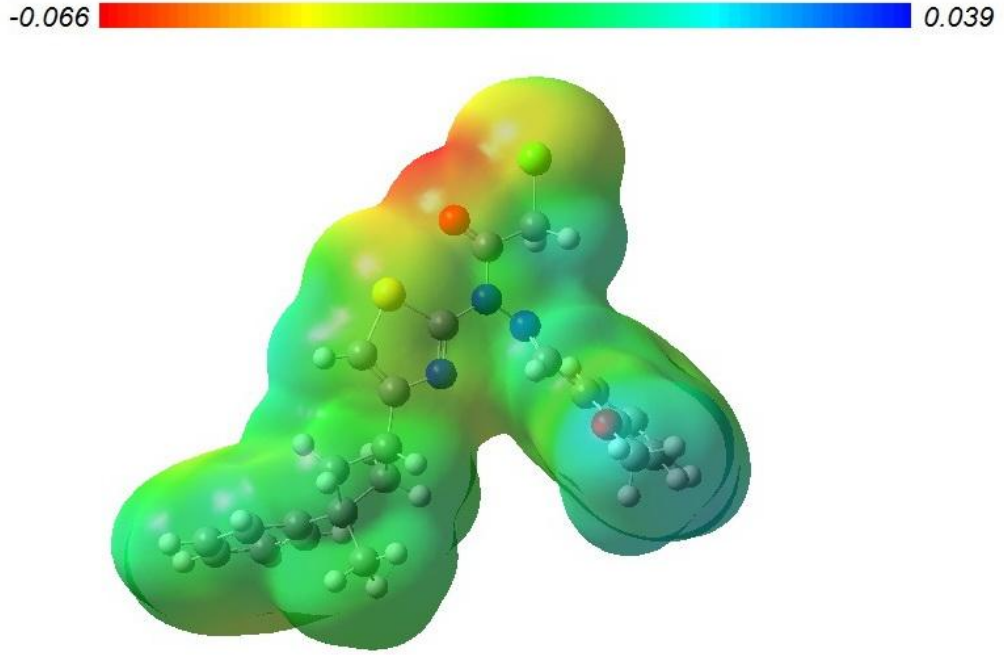
En yüksek enerjili dolu orbital (HOMO) ve en düşük enerjili boş orbital (LUMO) sırasıyla -8,133 eV, -5,603 eV enerjiye sahiptir. HOMO (3-metil-3-fenil-

siklobütil) grubu hariç tüm yapıya yerleşirken, LUMO sadece (Dimetilamino-benziliden) grubu ve karbonil grubu üzerine yerleşmiştir.



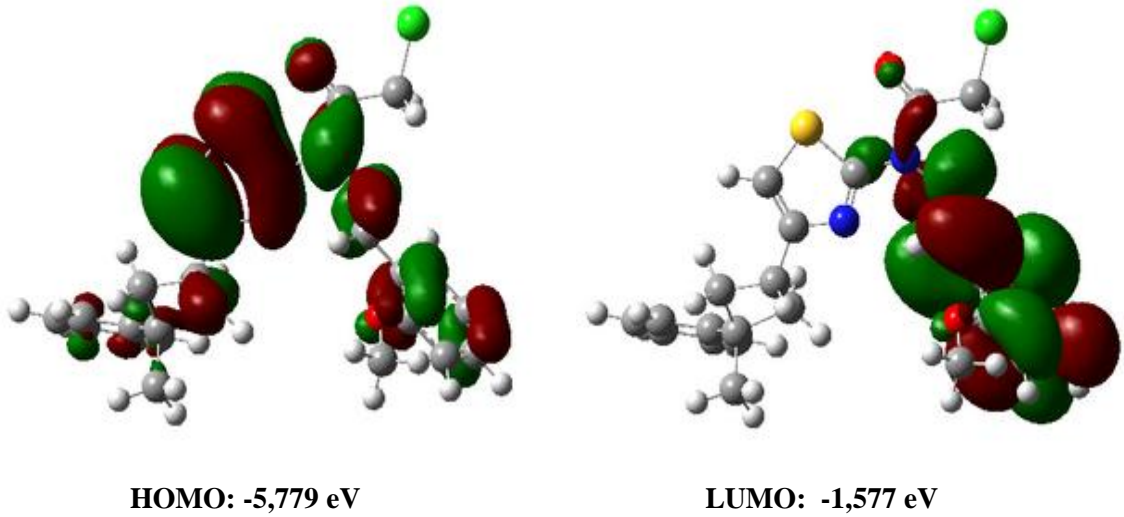
Şekil 9.24. [C₂₅H₂₇N₄OSCl] (I) kristalinin HOMO ve LUMO görünümü

[C₂₄H₂₄N₃O₂SCl] (II) kristalinin moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyi Şekil 9.25.'de ve sınır orbitalleri HOMO ve LUMO Şekil 9.26.'da verilmiştir. MEP (Moleküler Elektrostatik Potansiyel) eş yüzey şekline bakıldığında bu tez çalışmasında kullanılan (I) kristaliyle uyum içinde olduğu görülmektedir. Molekülde en pozitif bölgeler ise (methoksi-benziliden) grubu üzerinde yoğunlaşmıştır.



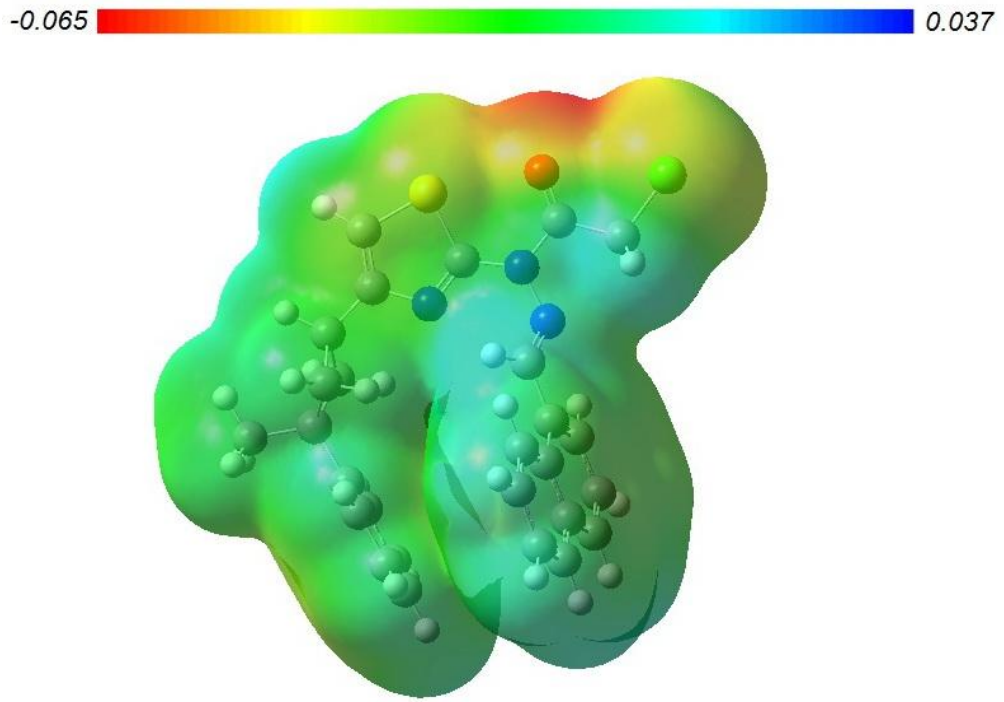
Şekil 9.25. $[C_{24}H_{24}N_3O_2SCl]$ (II) kristalinin moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) görünümü

En yüksek enerjili dolu orbital (HOMO) ve en düşük enerjili boş orbital (LUMO) sırasıyla -5,779 eV, -1,577 eV enerjiye sahiptir. HOMO hemen hemen tüm yapıya yerleşmişken, LUMO sadece (methoksi-benziliden) grubu karbonil üzerine yerleşmiştir.



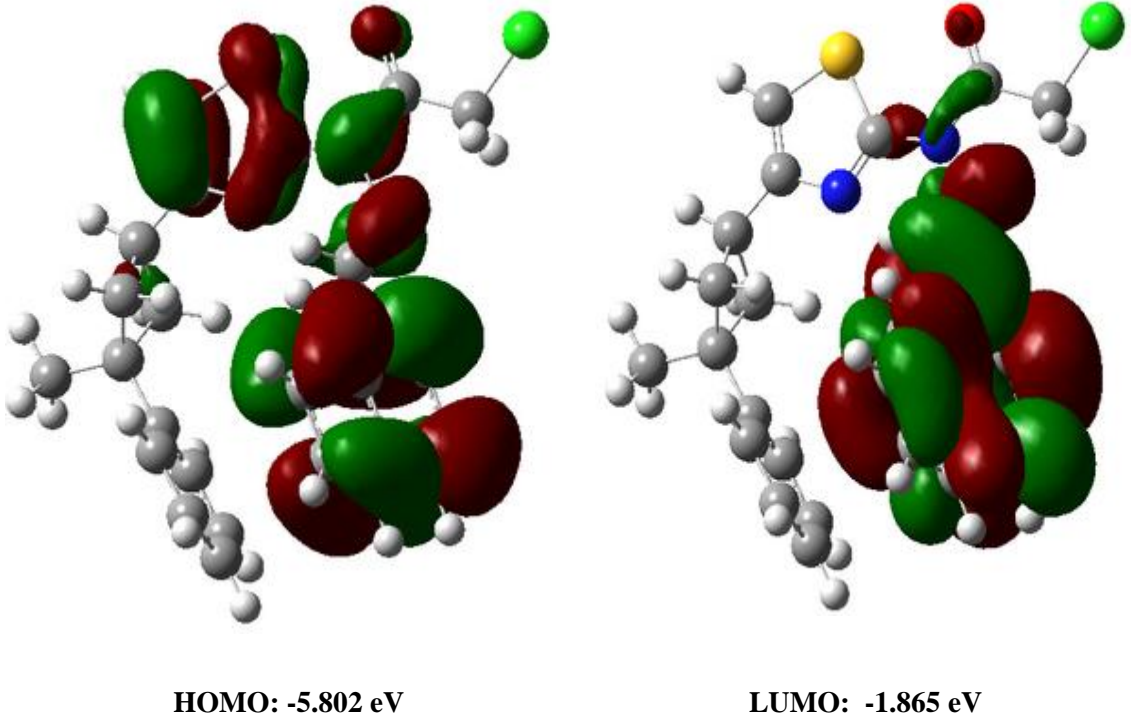
Şekil 9.26. $[C_{24}H_{24}N_3O_2SCl]$ (II) kristalinin HOMO ve LUMO görünümü

[C₂₇H₂₄N₃OSCl] (III) kristalinin moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyi Şekil 9.27.'de ve sınır orbitalleri HOMO ve LUMO Şekil 9.28.'da 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 atomu üzerinde yerleştiği görülmektedir. Molekülde en pozitif bölgeler ise metil grubu ve fenil halkalarına bağlı hidrojen atomu çevresinde yerleşmiştir.



Şekil 9.27. [C₂₇H₂₄N₃OSCl] (III) kristalinin moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) görünümü

En yüksek enerjili dolu orbital (HOMO) ve en düşük enerjili boş orbital (LUMO) sırasıyla -5.802 eV, -1.865 eV enerjiye sahiptir. HOMO (3-metil-3-fenil-siklobütil) grubu hariç tüm yapıya yerleşmişken, LUMO sadece naftalin halkası azometil ve karbonil grubu üzerine yerleşmiştir.



Şekil 9.28. $[C_{27}H_{24}N_3OSCl]$ (III) kristalinin HOMO ve LUMO görünümü

10. SONUÇ – YORUM

Bu tez çalışmasında, $[C_{25}H_{27}N_4OSCl]$ (I), $[C_{24}H_{24}N_3O_2SCl]$ (II) ve $[C_{27}H_{24}N_3OSCl]$ (III) siklobütan içeren organik moleküllerinin yapıları X – ışınları kırınımı ve IR, NMR spektroskopik yöntemleri ile aydınlatılmıştır. Taban durumda, tüm moleküllerin gaz fazında yalıtılmış halde bulunan kararlı yapıları, teorik hesaplama yöntemleri HF (Hartree-Fock) ve DFT (Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi) kullanılarak 6–31G(d) baz setinde moleküler yapıları ve IR, NMR spektrumları belirlenmiş ve deneysel sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Son olarak moleküllerin, moleküler elektrostatik potansiyelleri ve sınır orbitalleri (HOMO – LUMO) incelenmiştir.

İncelenen $[C_{25}H_{27}N_4OSCl]$ (I), $[C_{27}H_{24}N_3OSCl]$ (III) molekülleri için zayıf C–H···O moleküler arası hidrojen bağı görülmüştür. Ayrıca incelenen üç molekül içinde moleküler arası C–H··· π etkileşimleri gözlemlenmiştir. $[C_{25}H_{27}N_4OSCl]$ (I), $[C_{24}H_{24}N_3O_2SCl]$ (II) molekülleri için molekül içi C–H···N hidrojen bağı saptanmıştır. Tüm kristal yapılarında hidrojen bağının kristal paketlenmede etkili olduğu gözlenmiştir.

Deneysel olarak gözlenen moleküler yapılar ile HF ve DFT yöntemleri kullanılarak belirlenen teorik yapılar kıyaslandığında genel anlamda çok belirgin bir fark gözlenmemiştir. Gözlenen farkın, teorik hesaplamaların gaz fazında ve yalıtılmış tek bir molekül için gerçekleştirilmesinden kaynaklandığı söylenebilir. Katı fazda, moleküller arası etkileşimler ile kristal alanının varlığı molekülleri bir arada tutar. Bu durumu daha iyi görebilmek için deneysel ve teorik olarak elde edilen geometrik yapıları bir bütün olarak karşılaştırılmak için, bu geometrik yapılar üst üste bindirilmiş ve oluşan örtüşmeler gözlenmiştir. Bu süperpozisyonlar için elde edilen RMSE değerlerine bakıldığında teorik ve deneysel hesaplar arasında farklılıklar görülmüştür. Bunun nedeni teorik hesaplamalarda molekülü yalıtılmış gaz fazda ele almamız ve moleküler içi ve moleküler arası etkileşimleri göz önüne almamız olabilir.

Moleküllerin IR spektrumlarına bakıldığında üç molekül içinde önemli görülen C=O, C=N, CH₂-Cl ve C-S gerilme titreşimleri değerlerinin birbiriyle uyum içerisinde

olduğu görülmüştür. Moleküllerin deneysel olarak gözlenen IR spektrumları, HF ve DFT yöntemleri kullanılarak belirlenen IR spektrumları ile kıyaslandığında deneysel ve teorik veriler arasında iyi bir uyum olduğu gözlenmektedir. Kullanılan hesaplama yöntemleri içinde en iyi değerleri HF yöntemi veriyor gibi görünse de bahsedilen yöntemler arasında birisini diğerine tercih etmeye yetecek kadar açık bir farklılık ortaya çıkmamıştır.

Sentezlenen $[C_{25}H_{27}N_4OSCl]$ (I) ve $[C_{24}H_{24}N_3O_2SCl]$ (II) molekülleri için ^{13}C -NMR deneysel kimyasal kayma değerleri belirlenmiş ve öngörülen formüllerle uyumlu olduğu gözlenmiştir. İki molekül içinde kimyasal kayma değerlerinin birbiriyle uyum içinde olduğu gözlenmiştir. Moleküllerin deneysel olarak gözlenen NMR spektrumları, HF ve DFT yöntemleri kullanılarak belirlenen NMR spektrumları ile kıyaslandığında deneysel ve teorik veriler arasında yeterli bir uyum olduğu gözlenmektedir. Kullanılan hesaplama yöntemleri içinde DFT yöntemi ^{13}C -NMR değerleri için en iyi sonuçları vermekle beraber, HF yöntemi ile elde edilen sonuçlarla çok belirgin bir fark yoktur.

Tüm moleküller için elde edilen moleküler elektrostatik potansiyel haritalarında, kırmızı bölgeler elektrostatik potansiyel enerjinin en negatif değer aldığı ve molekülün tamamı üzerinden çekirdeğe göre elektron yoğunluğunun fazla olduğu bölgeleri temsil etmektedir. Mavi bölgeler ise elektrostatik potansiyel enerjinin en pozitif değer aldığı ve kısmi pozitif yüklerin bulunduğu bölgeleri temsil etmektedir. Aynı zamanda kırmızı ve mavi bölgeler sırasıyla, kimyasal reaksiyona yatkın olan ve reaksiyona girme açısından kararsız bölgeleri ifade etmektedir.

$[C_{25}H_{27}N_4OSCl]$ (I) molekülü için HOMO-LUMO enerji farkı $\Delta E = 2.52$ eV, $[C_{24}H_{24}N_3O_2SCl]$ (II) molekülü için $\Delta E = 4.202$ eV, $[C_{27}H_{24}N_3OSCl]$ (III) molekülü için ise bu enerji farkı $\Delta E = 3,937$ eV olarak gözlenmiştir.

Öneriler

İncelenen moleküller için bundan sonraki çalışmalarda UV, Raman ve ^1H NMR spektrumları ele alınabilir. Ayrıca moleküllerin teorik olarak yarı-deneysel metotlarla özellikleri hesaplatılıp, deneysel verileri ile karşılaştırılabilir, uyarılmış durumlardaki davranışları da incelenebilir.

11. REFERANSLAR

Allen, F. H. 1984. *Acta Cryst.* B40, 64-72.

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.

Çuvurovalı A., Yılmaz I., Gür S., Kazaz C., (2006) *European Journal of Medicinal Chemistry* 41 201–207

Dinçer, M., Özdemir, N., Çukurovalı, A., Yılmaz, I. ve Büyükgüngör, O. (2004). *Acta Cryst.* E60, o1523-o1524.

Dinçer M., D. Avcı, M. Şekerci and Y. Atalay, (2008). “Molecular structure and vibrational and chemical shift assignments of 5-(2-Hydroxyphenyl)-4-(p-tolyl)-2, 4-dihydro-1,2,4-triazole-3-thione by DFT and ab initio HF calculations”, *J. Mol. Model.*, 14, 823–832.

Erdik, E., 2007. *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*. 4. Baskı, Gazi Kitabevi Tic. Ltd. Şti., 531 s, Ankara, TR.

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.*, 32, 837–838.

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.

Dennington II, R., Keith, T., Millam, J., 2007. *GaussView*, Version 4.1.2, Semichem, Inc., Shawnee Mission, KS.

Gans, P., 1971. *Vibrating molecules*, Chapman and Hall, London.

Giacovazzo, C., Monaco, H.L., Viterbo, D., Scordari, F., Gilli, G., Zanotti, G., Catti, M., 1992. *Fundamentals of Crystallography*, International Union of Crystallography, Oxford University Press, 301-305.

Giacovazzo, C., Monaco, H.L., Artioli, G., Viterbo, D., Ferraris, G., Gilli, G., Zanotti, G., Catti, M., 2002. *Fundamentals of Crystallography*. 2nd edition, Oxford University Press, 848 s, Oxford, UK.

Gündüz, T., 2004. *İnstrümental Analiz*. 7. Baskı, Gazi Kitabevi Tic. Ltd. Şti., 1357 s, Ankara, TR.

- Jensen, F., 1999. "Introduction to Computational Chemistry", *John Wiley & Sons Ltd.*, 26-38,
- Harker, D. ve Kasper, J. S., 1948, Phases of Fourier coefficient directly from crystal diffraction data. *Acta Cryst.*, 1, 70-75.
- Hohenberg, P., Kohn, W., 1964. "Inhomogeneous Electron Gas", *Phys. Rev. B*, 136, 864.
- Holla B. S., Malini K.V., Rao B. S., Sarojini B.K., Kumari N. S., (2003) *European Journal of Medicinal Chemistry* 38 313-318
- Kittel, C., 2004. *Introduction to Solid State Physics*. 8th edition, John Wiley & Sons, Inc., 704 s, New York, USA.
- Lowe, J.P. 1993. *Quantum Chemistry*, 2nd Ed., Academic Press, USA
- 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.
- Sheldrick, G.M., 1997. *SHELXS97*, Program for the solution of crystal structures. University of Göttingen, D.
- Spek, A.L., 2008. *PLATON*, A Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht University, Utrecht, NL.
- Stoe ve Cie, 2002. *X-AREA* (Version 1.18) and *X-RED32* (Version 1.04). Stoe ve Cie, Darmstadt, D.

Stout, G.H., Jensen, L.H., 1989. X-Ray Structure Determination, John Wiley and Sons Inc., New York.

Swenson, D. C., Yamamoto, M. ve Burton, D. J. 1997. Acta Cryst. C53, 1445– 1447.

Waller, I., 1927. Ann Phys. 83, 153-183.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Ersin İNKAYA

Doğum Yeri : Salihli/MANİSA

Doğum Tarihi : 05/01/1982

Medeni Hali : Bekar

Bildiği Yabancı Dil : İngilizce

Eğitim Durumu

Lise : Yabancı Dil Ağırlıklı Salihli Lisesi

Lisans : Ondokuz Mayıs Üniversitesi

Yüksek Lisans : Ondokuz Mayıs Üniversitesi

İletişim Bilgileri:

E – mail : ersin.inkaya@oposta.omu.edu.tr, e_inkaya@hotmail.com

Telefon : 0 507 215 40 09