ÇANKIRI KARATEKİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TETRAZOL, TİYAZOL, TRİAZİN VE SİKLOBÜTİL İÇEREN TEK KRİSTAL YAPILARIN DENEYSEL VE HESAPLAMALI KİMYA YÖNTEMLERİYLE AYDINLATILMASI

Murat ÖRNEK

FİZİK ANABİLİM DALI

ÇANKIRI

2019

Her hakkı saklıdır

TEZ ONAYI

Murat ÖRNEK tarafından hazırlanan **"**Tetrazol, Tiyazol, Triazin ve Siklobütil İçeren Tek Kristal Yapıların Deneysel ve Hesaplamalı Kimya Yöntemleri ile Aydınlatılması**"** adlı tez çalışması 27/05/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Çiğdem YÜKSEKTEPE ATAOL

Jüri Üyeleri :

Başkan: Prof. Dr. Ali YİĞİT

Üye: Doç. Dr. Çiğdem YÜKSEKTEPE ATAOL

Üye: Dr. Öğr. Üyesi Ayşin ZÜLFİKAROĞLU

Yukarıdaki sonucu onaylıyorum

Prof. Dr. Tamer KEÇELİ

Enstitü Müdürü

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Çankırı Karatekin Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğine göre hazırlamış olduğum "Tetrazol, Tiyazol, Triazin ve Siklobütil İçeren Tek Kristal Yapıların Deneysel ve Hesaplamalı Kimya Yöntemleri ile Aydınlatılması" konulu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı, tezin içerdiği yenilik ve sonuçları başka bir yerden almadığımı, tezde kullandığım eserleri usulüne göre kaynak olarak gösterdiğimi, tezin Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nden başka bir bilim kuruluna akademik amaç ve unvan almak amacıyla vermediğimi ve bu çalışmanın Çankırı Karatekin Üniversitesi tarafından kullanılan "Bilimsel İntihal Tespit Programı"yla tarandığını, "intihal içermediğini" beyan ederim. Çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması halinde ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara razı olduğumu bildiririm. Çankırı Karatekin Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca gereğinin yapılmasını arz ederim. (27/05/2019).

Murat ÖRNEK

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

TETRAZOL, TİYAZOL, TRİAZİN VE SİKLOBÜTİL İÇEREN TEK KRİSTAL YAPILARIN DENEYSEL VE HESAPLAMALI KİMYA YÖNTEMLERİYLE AYDINLATILMASI

Murat ÖRNEK

Çankırı Karatekin Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Çiğdem Yüksektepe ATAOL

Bu tez çalışmasında 2-((1-benzil-1H-tetrazol-5-il)tiyo)-N-(4-(3-metil-3-fenilsiklobütil) tiyazol-2-il)asetamid ($C_{24}H_{24}N_6OS_2$) ve 2-((5,6-difenil-1,2,4-triazin-3-il)tio)-1-(3-metil-3-fenilsiklobütil) etan-1-on ($C_{28}H_{25}N_3OS$) bileşiklerinin tek kristal yapıları X-ışını kırınımı yöntemi ile aydınlatılmıştır. Aynı yöntem ile kristal yapıların geometrileri, bağ parametreleri ve hidrojen bağları elde edilmiştir. Spektroskopik yöntemler kullanılarak ($C_{24}H_{24}N_6OS_2$) ve ($C_{28}H_{25}N_3OS$) bileşikleri karakterize edilmiştir. Moleküler yapıların geometrik optimizasyonları, moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyleri, Fukui fonksiyonları, Kızılötesi spektrumları, lineer olmayan optik özellikleri, moleküler orbital enerjileri, UV-vis spektroskopisi, küresel reaktiflik parametreleri ve termodinamik parametreleri hesaplamalı kimya yöntemlerinden Hartree-Fock (HF) ve Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT) kullanılarak analiz edilmiştir.

2019, 147 sayfa

ANAHTAR KELİMELER: X-Işını, YFT, Tiyazol, Triazin, Tek Kristal

ABSTRACT

Master Thesis

ILLIMUNATION OF THE CRYSTAL STRUCTURES INCLUDING TETRAZOLE, THIAZOLE, TRIAZINE AND CYCLOBUTYL BY EXPERIMENTAL AND COMPUTATIONAL CHEMISTRY METHODS

Murat ÖRNEK

Cankiri Karatekin University
Graduate School Of Natural And Applied Sciences
Department of Physics

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Çiğdem Yüksektepe ATAOL

In this thesis, 2-((1-benzyl-1H-tetrazol-5-yl)thio)-N- (4- (3-methyl-3-phenylcyclobutyl) thiazol-2-yl)acetamide ($C_{24}H_{24}N_6OS_2$) and 2-((5,6-diphenyl-1,2,4-triazin-3-yl)thio)-1- (3-methyl-3-phenylcyclobutyl)ethan-1-one ($C_{28}H_{25}N_3OS$) single crystal structures of the compounds are illuminated by X-ray diffraction method. The geometries, bond parameters and hydrogen bonds of the crystal structures were obtained by the same method. ($C_{24}H_{24}N_6OS_2$) and ($C_{28}H_{25}N_3OS$) compounds were characterized by the spectroscopic methods. The geometric optimizations, molecular electrostatic potential surfaces, Fukui functions, Infrared spectra, non-linear optical properties, molecular orbital energies, UV-vis spectroscopy, global reactivity parameters and thermodynamic parameters of the molecular structures were analyzed by using Hartree-Fock (HF) and Density Functional Theory (DFT) from the computational chemistry methods.

2019, 147 pages

KEY WORDS: X-ray, DFT, Thiazole, Triazine, Single Crystal

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

"Tetrazol, Tiyazol, Triazin ve Siklobütil İçeren Tek Kristal Yapıların Deneysel ve Hesaplamalı Kimya Yöntemleri ile Aydınlatılması" adlı çalışma 2014-2019 yılları arasında hazırlanarak Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsüne "Yüksek Lisans Tezi" olarak sunulmuştur. Bu çalışmanın amacı, yapısında farklı fonksiyonel gruplar bulunduran bazı organik bileşikleri elde etmek, X-ışını kırınımı yöntemi ve spektroskopik yöntemler kullanarak moleküler yapıları karakterize etmek ve ayrıca teorik yöntemler kullanılarak moleküler yapıların farklı özelliklerini araştırmaktır.

Yüksek lisans öğrenimimin her aşamasında değerli bilgi, öneri ve eleştirileri ile çalışmalarıma yön veren ve her konuda destek olan çok değerli hocam Sayın Doç. Dr. Çiğdem YÜKSEKTEPE ATAOL'a sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Tez çalışmamdaki kristal yapıların sentezlenmesi aşamasında üstün bilgilerini benimle paylaşan ve yardım eden Prof. Dr. Alaaddin ÇUKUROVALI hocama ve ekibine (Fırat Üniversitesi) çok teşekkür ederim. Kristal yapıların datalarının toplanmasında emeği geçen değerli hocam Dokuz Eylül Üniversitesinden Doç. Dr. Muhittin AYGÜN hocama teşekkürlerimi sunarım.

Çok değerli bölüm hocalarıma öneri ve yorumlarıyla katkılarından dolayı teşekkürlerimi sunarım. Maddi ve manevi destekleri ile yanımda olan çok değerli aileme en içten teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışması lisansüstü proje kapsamında olup, "Tetrazol, Tiyazol, Triazin ve Siklobütil İçeren Tek Kristal Yapıların Deneysel ve Hesaplamalı Kimya Yöntemleri ile Aydınlatılması" adlı ve FF270516L13 proje kodu ile Çankırı Karatekin Üniversitesi tarafından desteklenmiştir.

Murat ÖRNEK

Çankırı, Haziran 2019

İÇİNDEKİLER

ÖZET i
ABSTRACT ii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR iii
İÇİNDEKİLER iv
ÇİZELGELER LİSTESİ vii
ŞEKİLLER LİSTESİ ix
SİMGELER DİZİNİ xii
1. GİRİŞ 1
2. X-IŞINLARI 4
2.1 X-ışınlarının Genel Özellikleri 5
2.2 X-ışını Tüpü 7
2.2.1 Gazlı tüpler 9
2.2.2 Filamanlı tüpler: 10
2.2.3 Sürekli spektrum 11
2.2.4 Karakteristik spektrum 13
2.3 Bragg Yasası 16
2.4 Ewald Küresi ve Ters Örgü 18
2.5 X-Işınlarının Saçılması 19
2.5.1 X-ışınlarının bir elektrondan saçılması 19
2.5.2 X-ışınlarının bir atom tarafından saçılması 20
2.5.3 X-ışınlarının birim hücre tarafından saçılması 20
2.6 X-ışını Şiddetini Etkileyen Faktörler 23
2.6.1 Skala faktörü 24
2.6.2 Lorentz faktörü düzeltmesi 24
2.6.3 Kutuplanma faktörü düzeltmesi 25
2.6.4 Soğurma faktörü düzeltmesi 26
2.6.5 Sıcaklık faktörü düzeltmesi 27
2.7 Kristal Yapı Çözümü 27

2.7.1 Fourier sentezi ve elektron yoğunluğu 27
2.7.2 Faz problemi 29
2.8 Kristal Yapı Arıtım Yöntemleri 30
2.8.1 Fark fourier yöntemi 30
2.8.2 En Küçük kareler yöntemi 31
2.8.3 Doğruluk kriterleri 32
2.8.3.1 R_1 faktörü(güvenirlik)…… 32
2.8.3.2 Ağırlıklı güvenirlik faktörü…… 32
2.8.3.3 Yerleştirme faktörü…… 33
2.9 Tek Kristal Difraktometresi 34
2.9.1 STOE IPDS II difraktometresi 34
3. MATERYAL VE YÖNTEM 38
3.1 Hesaplamalı Kimyada Kullanilan Yöntemler 38
3.1.1 Hartree-Fock yöntemi 39
3.1.2 Yoğunluk fonksiyonel teorisi 41
3.1.3 Hibrit fonksiyonları 45
3.1.4 B3LYP baz fonksiyonu 45
3.1.5 Baz setleri 47
3.1.6 Geometrik optimizasyon 51
3.2 Tetrazol,Tiyazol, Triazin ve Siklobütan Bileşiklerinin Kimyasal Yapısı 54
3.2.1 Tetrazolerin genel özellikleri 54
3.2.2 Triazinlerin genel özellikleri 56
3.2.3 Tiyazollerin genel özellikleri 54
3.2.4 Siklobütanın genel özellikleri 54
4. BULGULAR 58
4.1 ($C_{24}H_{24}N_6OS_2$) ve ($C_{28}H_{25}N_3OS$) Bileşiklerinin Deneysel Çalışmaları 59
4.1.1 2-((1-benzil-1H-tetrazol-5-il)tiyo)-N-(4-(3-metil-3-fenilsiklobütil) tiyazol-2-il)asetamid ($C_{24}H_{24}N_6OS_2$) bileşiğinin kimyasal sentezi 59
4.1.2 2-((5,6-difenil-1,2,4-triazin-3-il)tiyo)-1-(3-metil-3-fenilsiklobütil)etan-1-on ($C_{28}H_{25}N_3OS$) bileşiğinin kimyasal sentezi 64
4.1.3 2-((1-benzil-1H-tetrazol-5-il)tiyo)-N-(4-(3-metil-3-fenilsiklobütil) tiyazol-2-il)asetamid ($C_{24}H_{24}N_6OS_2$) bileşiğinin X-ışını kırınımı analizi ile kristal

yapısının aydınlatılması 69
4.1.4 2-((5,6-difenil-1,2,4-triazin-3-il)tio)-1-(3-metil-3-fenilsiklobütil)etan-1-on ($C_{28}H_{25}N_3OS$) bileşiğinin X-ışını kırınımı analizi ile kristal yapısının aydınlatılması 75
4.2 ($C_{24}H_{24}N_6OS_2$) ve ($C_{28}H_{25}N_3OS$) Bileşiklerinin Teorik Çalışmaları 82
4.2.1 $C_{24}H_{24}N_6OS_2$ ve $C_{28}H_{25}N_3OS$ moleküler yapıların geometrik optimizasyonları 82
4.2.2 $C_{24}H_{24}N_6OS_2$ ve $C_{28}H_{25}N_3OS$ moleküler yapıların moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) yüzey analizleri 89
4.2.3 $C_{24}H_{24}N_6OS_2$ ve $C_{28}H_{25}N_3OS$ moleküler yapılarının Fukui fonksiyonları 91
4.2.4 $C_{24}H_{24}N_6OS_2$ ve $C_{28}H_{25}N_3OS$ moleküler yapıların Kızılötesi (Infrared (IR)) spektrumu 95
4.2.5 $C_{24}H_{24}N_6OS_2$ ve $C_{28}H_{25}N_3OS$ moleküler yapıların elektronik özellikleri 101
4.2.6 $C_{24}H_{24}N_6OS_2$ ve $C_{28}H_{25}N_3OS$ moleküler yapıların lineer olmayan optik özellikleri 113
4.2.7 $C_{24}H_{24}N_6OS_2$ ve $C_{28}H_{25}N_3OS$ moleküler yapıların termodinamik özellikleri 117
5. TARTIŞMA VE SONUÇ 120
KAYNAKLAR 124
EKLER 129
1. 21.Yoğun Madde Fiziği Ankara Toplantısı (Gazi Üniversitesi) 129
2. 1st International Eurasian Conference on Biological and Chemical Scieces 8. (EurasianBioChem 2018-Ankara) 130
ÖZGEÇMİŞ 132

ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge 3. 1 Baz setlerine göre elektron dağılımları 50

Çizelge 4. 1 $C_{24}H_{24}N_6OS_2$ moleküler yapının kristalografik verileri 72
Çizelge 4. 2 $C_{24}H_{24}N_6OS_2$ moleküler yapının seçilen bazı bağ parametreleri.....73
Çizelge 4.3 $C_{24}H_{24}N_6OS_2$ moleküler yapının hidrojen bağ parametreleri (Å, º). Simetri kodu: (i): x, 3/2-y, -1/2+z 74
Çizelge 4. 4 $C_{28}H_{25}N_3OS$ moleküler yapının kristalografik verileri.....77
Çizelge 4. 5 $C_{28}H_{25}N_3OS$ moleküler yapının seçilen bazı bağ parametreleri 79
Çizelge 4. 6 $C_{28}H_{25}N_3OS$ moleküler yapının hidrojen bağ parametreleri (Å, º). Simetri kodu: (i) : x, 3/2-y, 1/2+z 81
Çizelge 4. 7 $C_{24}H_{24}N_6OS_2$ bileşiğinin NPA yüklerinden elde edilen Fukui fonksiyonları 93
Çizelge 4. 8 $C_{28}H_{25}N_3OS$ bileşiğinin NPA yüklerinden elde edilen Fukui fonksiyonları 94
Çizelge 4. 9 $C_{24}H_{24}N_6OS_2$ bileşiğinin elde edilen deneysel ve hesaplatılan bazı titreşim frekansları.....98
Çizelge 4. 10 $C_{28}H_{25}N_3OS$ bileşiğinin elde edilen deneysel ve hesaplatılan bazı titreşim frekansları.....99
Çizelge 4. 11 $C_{24}H_{24}N_6OS_2$ bileşiği için hesaplanan elektronik yapı parametreleri (1 a.u. = 27.2116 eV).....105
Çizelge 4. 12 $C_{28}H_{25}N_3OS$ bileşiği için hesaplanan elektronik yapı parametreleri (1 a.u. = 27.2116 eV).....106
Çizelge 4. 13 $C_{24}H_{24}N_6OS_2$ bileşiğinin moleküler orbital enerji seviyelerinin geçişleri (6 durum için), yüzde dağılımları, soğurma dalgaboyları ve osilatör gerilmeleri (f) (HOMO: H ve LUMO: L).....109
Çizelge 4. 14 $C_{28}H_{25}N_3OS$ bileşiğinin moleküler orbital enerji seviyelerinin geçişleri (25 durum için), yüzde dağılımları, soğurma dalgaboyları ve osilatör gerilmeleri (f) (HOMO: H ve LUMO: L).....110

Çizelge 4. 15 $C_{24}H_{24}N_6OS_2$ bileşiğinin dipol moment (μ), kutuplanabilirlik (α), yönelime bağlı kutuplanabilirlik (Δα) ve statik yüksek mertebe kutuplanabilirlik (β) parametreleri 115
Çizelge 4. 16 $C_{28}H_{25}N_3OS$ bileşiğinin dipol moment (μ), kutuplanabilirlik (α), yönelime bağlı kutuplanabilirlik (Δα) ve statik yüksek mertebe kutuplanabilirlik (β) parametreleri 116
Çizelge 4. 17 $C_{24}H_{24}N_6OS_2$ moleküler yapısının termodinamik parametreleri.....118
Çizelge 4. 18 $C_{28}H_{25}N_3OS$ moleküler yapısının termodinamik parametreleri 119

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2. 1 X-ışınlarının madde içinden geçmesiyle meydana gelen olaylar 6
Şekil 2. 2 X-ışını tüpünün yapısı 7
Şekil 2. 3 X-ışını tüpü 8
Şekil 2. 4 Uygulanan tüp voltajının fonksiyonu olarak molibdenin X–ışınları spektrumu 12
Şekil 2. 5 Karakteristik X-ışınlarının oluşumu. 14
Şekil 2. 6 Karakteristik X-ışını spektrum çizgilerine karşılık gelen geçişleri 15
Şekil 2. 7 Karakteristik X-ışını spektrumunun pikleri 15
Şekil 2. 8 a) Bir örgüde yapıcı girişim **b)** Bir örgüde yıkıcı girişim 16
Şekil 2. 9 X-ışınlarının bir düzlemden yansıması 17
Şekil 2. 10 Ewald küresi 18
Şekil 2. 11 Görüntü plakasındaki kırınım ağı 18
Şekil 2. 12 Üç atomlu bir yapı için Fhkl yapı faktörünü oluşturan bileşenlerin geometrik temsili.....21
Şekil 2. 13 Ewald küresi ve ters örgü noktaları. 24
Şekil 2. 14 STOE IPDS II difraktometresindeki temel kısımlar.....34
Şekil 2. 15 STOE IPDS II difraktometresinin farklı bir gösterimi 35
Şekil 2. 16 Gonyometre düzeneği. 36
Şekil 3. 1 Baz setlerin adlandırılması……..... 49
Şekil 3. 2 Geometri optimizasyonuna ait noktaların gösterimi.....51
Şekil 3. 3 Tetrazol halkalarının şematik gösterimi.....54
Şekil 3. 4 Tiyazol ve İzotiyazol halkalarının şematik gösterimi 55
Şekil 3. 5 Yapısına göre triazin çeşitleri 56
Şekil 3. 6 Siklobütan halkasının (C_4H_8) şematik gösterimi 56
Şekil 4. 1 $C_{24}H_{24}N_6OS_2$ bileşiğinin kimyasal diyagramı 59
Şekil 4. 2 $C_{24}H_{24}N_6OS_2$ hedef bileşiğinin sentezi için sentetik yol.....59
Şekil 4. 3 $C_{24}H_{24}N_6OS_2$ bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu 61
Şekil 4. 4 $C_{24}H_{24}N_6OS_2$ bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu 62

Şekil 4. 5 $C_{24}H_{24}N_6OS_2$ bileşiğinin IR spektrumu 63
Şekil 4. 6 $C_{28}H_{25}N_3OS$ bileşiğinin kimyasal diyagramı 64
Şekil 4. 7 $C_{28}H_{25}N_3OS$ hedef bileşiğinin sentezi için sentetik yol 64
Şekil 4. 8 $C_{28}H_{25}N_3OS$ bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu 66
Şekil 4. 9 $C_{28}H_{25}N_3OS$ bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu 67
Şekil 4. 10 $C_{28}H_{25}N_3OS$ bileşiğinin IR spektrumu 68
Şekil 4. 11 $C_{24}H_{24}N_6OS_2$ bileşiğinin Ortep görünümü 69
Şekil 4. 12 $C_{24}H_{24}N_6OS_2$ bileşiğinin kristal paket yapısı 75
Şekil 4. 13 $C_{28}H_{25}N_3OS$ bileşiğinin Ortep görünümü 78
Şekil 4. 14 $C_{28}H_{25}N_3OS$ bileşiğinin kristal paket yapısı 82
Şekil 4. 15 $C_{24}H_{24}N_6OS_2$ ve $C_{28}H_{25}N_3OS$ bileşiklerinin B3LYP/6–311G(d, p) yöntemi ile elde edilen moleküler yapıları 84
Şekil 4. 16 $C_{24}H_{24}N_6OS_2$ bileşiğinin a) bağ uzunluklarının ve b) bağ açılarının deneysel ve teorik yöntemler ile karşılaştırılması 85
Şekil 4. 17 $C_{28}H_{25}N_3OS$ bileşiğinin a) bağ uzunluklarının ve b) bağ açılarının deneysel ve teorik yöntemler ile karşılaştırılması 86
Şekil 4. 18 $C_{24}H_{24}N_6OS_2$ bileşiğinin a) X-ışını-B3LYP/6–311G, b) X-ışını- B3LYP/6–311G(d, p), c) HF/6–311G(d, p) ile süperpozisyonları (Kırmızı: Hesaplama sonucu, Mavi: X-ışını sonucu) 87
Şekil 4. 19 $C_{28}H_{25}N_3OS$ bileşiğinin a) X-ışını-B3LYP/6–311G, b) X-ışını- B3LYP/6–311G(d, p), c) HF/6–311G(d, p) ile süperpozisyonları (Kırmızı: Hesaplama sonucu, Mavi: X-ışını sonucu) 88
Şekil 4. 20 a) $C_{24}H_{24}N_6OS_2$ bileşiğinin B3LYP/6-311G(d, p) metodu ile elde edilen MEP yüzeyi, **b)** $C_{28}H_{25}N_3OS$ bileşiğinin B3LYP/6-311G(d, p) metodu ile elde edilen MEP yüzeyi 90
Şekil 4. 21 $C_{24}H_{24}N_6OS_2$ bileşiğinin frekans hesaplamalarından elde edilen IR spektrumları 101
Şekil 4. 22 $C_{28}H_{25}N_3OS$ bileşiğinin frekans hesaplamalarından elde edilen IR spektrumları 100
Şekil 4. 23 $C_{24}H_{24}N_6OS_2$ bileşiğinin B3LYP/6–311G(d, p) metodu ile gaz fazında hesaplatılan moleküler orbitallere fonksiyonel grupların yüzde dağılımları 107

Şekil 4. 24 $C_{28}H_{25}N_3OS$ bileşiğinin B3LYP/6–311G(d, p) metodu ile gaz fazında hesaplatılan moleküler orbitallere fonksiyonel grupların yüzde dağılımları 108
Şekil 4. 25 $C_{24}H_{24}N_6OS_2$ bileşiğinin gaz ve çözücü ortamlarında a) TD-DFT/B3LYP/6-311G ile hesaplatılan UV-vis spektrumları, b) TD-DFT/B3LYP/6-311G(d, p) ile hesaplatılan UV-vis spektrumları 111
Şekil 4. 26 $C_{28}H_{25}N_3OS$ bileşiğinin gaz ve çözücü ortamlarında a) TD-DFT/B3LYP/6-311G ile hesaplatılan UV-vis spektrumları, b) TD-DFT/B3LYP/6-311G(d, p) ile hesaplatılan UV-vis spektrumları 112

SİMGELER DİZİNİ

I	Şiddet
F	Yapı Faktörü
P	Elektron Yoğunluğu
K	Skala Faktörü
L	Lorentz Faktörü
P	Kutuplanma Faktörü
A	Soğurma Faktörü
T	Debye-Waller Sıcaklık Faktörü
μ	Çizgisel Soğurma Katsayısı
R	Güvenirlik Katsayısı
R_w	Ağırlıklı Güvenirlik Katsayısı
IPDS II	Görüntü Tabakalı Difraksiyon Sistemi Model II
ψ	Dalga fonksiyonu
μ	Elektrik dipol momenti, indirgenmiş kütle
B3LYP	Becke tipi 3 parametreli Lee Yang Parr modeli
c	Işık hızı
DFT	Yoğunluk Fonksiyon Teorisi
E	Enerji, elektrik alan
h	Planck sabiti
HF	Hartre-Fock
k	Dalga sayısı, yay sabiti
n	Titreşim kuantum sayısı
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
PED	Potansiyel Enerji Dağılımı
PES	Potansiyel Enerji Yüzeyi
d	Uzaklık
α	Kutuplanma yatkınlığı
γ	Düzlem dışı açı bükülme
δ	Açı bükülme titreşimi
δ_s	Makaslama
λ	Dalgaboyu

1. GİRİŞ

İdeal olarak bir kristal, kendisini üç boyutta tekrar eden atom veya atom gruplarının düzenlenişine veya düzenli yansıma deseni oluşturan malzemeye denir. Bu atom gruplarına yapı birimi ya da baz denir. Yapı birimi gerçekte kendisini sonsuz kez tekrar edemez. Sınırlı bir sayıdan çeşitli fiziksel etkenlerle kristalin büyümesi sona erer. Çok küçük (X-ışınları krınımını aşırı etkilemeyecek kadar) deformasyonlar dikkate alınmazsa ideal tanımına uyan sonlu büyüklükteki bir kristale "Tek Kristal" denir. Bütün bir tek kristal içerisinde bazların diziliş düzeni (yani iç simetri) bozulma olmadan devam eder. Tek kristallerin düzensiz yığılımı ile elde edilen katıya "Poli Kristal" yapılı madde denir. Bir tek kristali ya da poli kristali öğüterek elde edilen kristale "Toz Kristal" denir. Kristalin toz veya tek kristal olması ölçüm yöntemlerini de etkiler. Bu tez çalışmasında iki farklı tek kristal yapılar araştırılacaktır.

Kristalografi, kristal yapıda olan maddelerin moleküler düzeyde yapısını inceleyen bilim dalıdır. Kristallere ait moleküler yapılar X-ışınları, nötron ve elektronların kristal yapıdaki kırınımı ile açıklanabilir. Kırınım, kullanılan dalganın kristaldeki atomlar arası uzaklıklar ile kıyaslanabilecek büyüklükte olmasına bağlı değişir. Kristale ait moleküler yapının incelenmesinde en etkili yöntemlerden biri X-ışınları kırınımı metodudur. X-ışını kırınım yöntemi ile kristale ait atomların konumları belirlendikten sonra bağ uzunlukları, bağ açıları, sıcaklık titreşimleri, elektron yoğunluk dağılımları, torsiyon açıları gibi moleküler geometriye ait diğer özellikler araştırılabilmektedir. Bu yöntemle kristal ve molekül yapı tayininde deneysel olarak ölçülen nicelikler, Bragg yansımalarının açısal dağılımı ve bu yansımaların bağıl şiddetlerini içerir. Bragg açıları, kristali oluşturan en küçük birim hücrenin geometrisi ve boyutları hakkında bilgi sahibi olunur. Bragg yansıması şiddet değerleri ise, uzay grubu bilgilerini ve birim hücre içindeki atomların yer koordinatları ile deneyin yapıldığı sıcaklıktaki atom titreşimlerinin genliklerini ortaya koyar.

X-ışını kırınım yöntemi ile moleküler yapısı belirlenen bileşiklerin elektronik ve yapısal parametrelerin deneysel verilerle karşılaştırılması, son yıllarda fizikçi ve kimyacıların çalıştıkları başlıca konular arasında yer almaktadır.

Kristal yapı analizinde deneysel yöntemlerden biri olarak X-ışını kırınım verileri kullanılarak moleküllerin geometrik yapıları, bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları bulunabilmektedir. Ayrıca kristal yapıların istiflenme şekilleri de paket programlarla analiz edilebilmektedir.

Biz bu tez çalışmasında, X-ışını kırınımı yöntemini kullanarak, yapısında tiyazol, triazine gibi grupları bulunduran tek kristal yapıların yapı analizi üzerinde duracağız. Ayrıca teorik kimya yöntemleri ile de moleküler yapıların özelliklerini araştıracağız.

Tiyazol halkaları kimyanın pek çok alanında başlangıç maddesi olarak tercih edilir. Antibiyotikler de dahil olmak üzere birçok biyomolekülün biyolojik öneme sahip olmaları yapılarında tiyazol ve türevlerinden kaynaklanır (Schrauze ve Kohnl 1964).

Tiyazoller kauçuk endüstrisinde hızlandırıcı olarak seçilir (Çataltaş 1983). Eczacılıkta birçok ağrı kesici ve ateş düşürücü ilaçların sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanıldıkları gibi anti-viral, anti-mikrobiyal ve anti-bakteriyel özellikleri de birçok çalışmayla ispatlanmıştır (Kutter ve Machleidt vd. 1972, Nagatomi ve Ando 1984). Boya sanayinde de kullanıldıkları gibi fungusit özelliklerinden dolayı ziraat alanında da tercih edilir (Shyam ve Tiwari 1975, Zollinger 1991).

Triazin bileşikleri geniş spektrumda biyolojik aktivite sergilemektedir (Erickson ve Wiley vd. 1956), Herbisit (Roberts ve Hutson vd. 1998), antifungal (Hegde ve Girisha vd. 2008), antibakteriyel (Holla ve Sarojdnd vd. 1998), HIV enfeksiyonu (Vzorov ve Bhattacharyya vd. 2005) ve kanser (Daniels ve Gates 1996) tedavisinde

kullanılmalarına olanak tanıyacak çalışmaların yapılması söz konusu bileşiklerin türevlerinin sentezine olan ilginin artmasına sebeb olmuştur.

Triaizin türevlerinin kullanıldığı en önemli alanlardan biri kanser tedavisidir. Birçok triazin türevi farmakolojik özellik gösterirler. Çeşitli araştırmalar bileşiklerin kardiotonik, neuroleptik, nootropik, antihitaminerjik, anti-HIV, antiviral ve antikanser maddeleri olarak önemli potansiyellere sahip olduklarını ortaya konmuştur. Triazinin bir diğer sık kullanıldığı alan tekstildir. Bu alanda hem kırışıklığı önleyici madde hemde reaktif boyar madde olarak farklı kullanımlara sahip triazin türevleri mevcuttur. Otomotivde yüksek kalitede kaplama olarak arabalar ve diğer endüstri ürünleri de kullanım alanlarındandır. Alev geciktirici olarak ve ziraat de bitkiler için antivirüs maddesi olarak kullanılmaktadır.

2. X-IŞINLARI

X-ışınları, ivmeli yüksek enerjili elektronların metal hedefteki atomlarla çarpışarak yavaşlamasıyla veya bu çarpışmalarla atomların iç yörüngelerindeki elektronların elektronik geçişleriyle oluşan kısa dalga boylu elektromagnetik ışınlardır. Havasının çoğu boşaltılmış bir vakum tüpünden elektrik akımı geçirilir. Böylece katottan salınan elektronlar yüksek gerilim altında metal hedefe doğru hızlanırlar. Hedefe çarpan elektronların büyük bir kısmı kinetik enerjilerini hedef atomları ile birden fazla çarpışma yaparak kademeli olarak kaybederler. Bazı elektronlar ise kinetik enerjilerinin hemen hemen hepsini hedef atomla yaptıkları bir tek çarpışmada kaybederler. Bu şekilde açığa çıkan enerjiye X-ışını denir. X-ışınları yüksek enerjili elektronların yavaşlatılması veya atomların iç yörüngelerindeki elektron geçişleri ile meydana gelen dalga boyları 0.1-100Å arasında değişen elektromanyetik dalgalardır. Bu da bir kristal içindeki atomlararası mesafe mertebesindedir. Bundan dolayı kristallerin atom dizilişlerinin incelenmesinde X-ışınlarına ihtiyaç duyulur. Kristalografide 0.5-2.5Å dalga boylarındaki X-ışınları kullanılır. X-ışınlarının frekansı görünür ışığın frekansından ortalama 1000 defa daha büyüktür ve X-ışını fotonu (parçacığı) görünen ışığın fotonundan daha yüksek enerjiye sahiptir. O halde bu ışınları belirleyen iki özellik kısa dalga boylu ve yüksek enerjiye sahip olmalarıdır. X-ışınları elektromanyetik spektrumda ultraviyole(morötesi) ve gama ışınları arasındaki bölgeyi işgal ederler.

X-ışınları 1895'de Alman Fizikçisi Röntgen tarafından keşfedilmiş ve o zaman için tabiatı bilinmediğinden bu isim verilmiştir.

Kristallere ait moleküler yapılar X-ışınları, nötron ve elektronların kristal yapıdaki kırınımı ile öğrenilebilir. Friedrich ve Knipping, ilk X-ışını kırınımı deneyini gerçekleştirmiş, çinko sülfürün (ZnS) tek kristal X-ışınları kırınımını başarıyla ispat etmişlerdir (Puri ve Babbar 2008). X-ışını kırınımı ile birim hücrede bulunan atomların konumları, bağ açıları, bağ uzunlukları, örgüdeki atomların ısıl titreşim değişkenleri ve

elektron yoğunluğu belirlenebilir. Kırınım, kullanılan dalganın kristaldeki atomlar arası uzaklıklar ile kıyaslanabilecek büyüklükte olmasına bağlıdır. Kristalin komşu atomlar arası uzaklığı ortalama 10^{-10} m (1 Å) mertebesindedir. Kırınımda kullanılan X-ışınlarının dalga boyu 0.5-2.5 Å aralığında olduğundan, kristal yapı analizi için X-ışınları tercih edilir. Bu durum kristalin X-ışınları için üç boyutlu kırınım ağı gibi davranabileceğini gösterir.

2.1 X-ışınlarının Genel Özellikleri

Aşağıda X-ışınlarının genel özellikleri maddeler halinde verilmiştir.

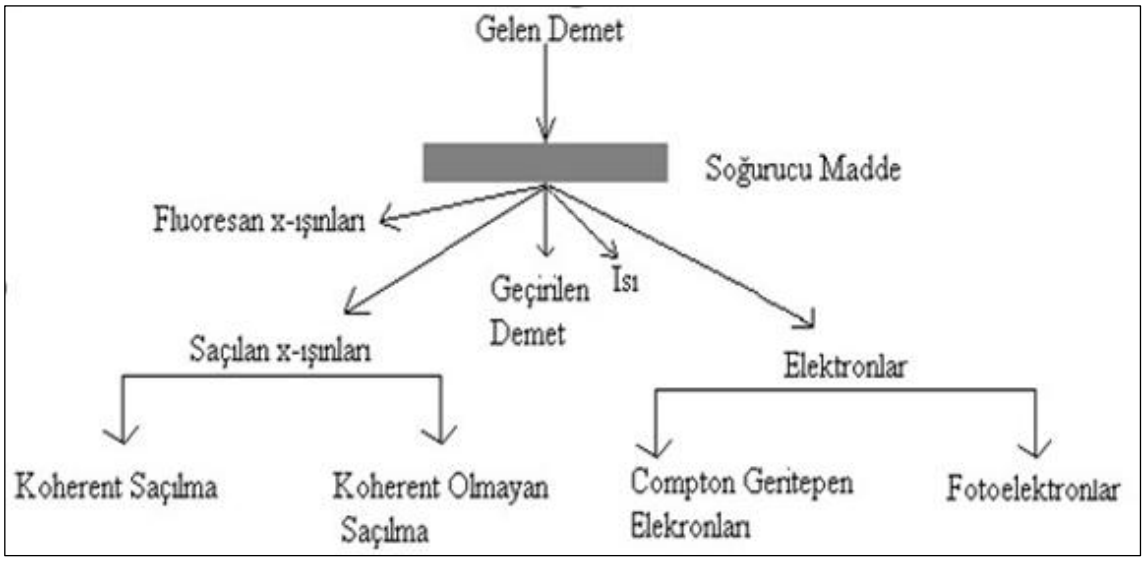
- X-ışınlarının dalga boyları çok küçüktür. (0.1Å - 100Å)
- Enerjileri dolayısıyla girginlikleri çok büyük elektromanyetik dalgalardır.
- Kırınım, girişim ve kutuplanma gibi özellikleri vardır.
- Elektrik ve manyetik alanlardan etkilenmezler.
- Flouresans etki gösterirler ve fotoelektrik olay oluştururlar.
- İnsan vücudundan, kalın metal parçalardan, tahtadan ve diğer saydam olmayan cisimlerden geçebilirler. Kurşun levhalar ile tutulabilirler.
- Görünür ışıktan farklı olarak gözle görülmezler. Saydam olmayan (opak) cisimlerden geçerler, fotoğraf filmlerinde iz bırakırlar. Sürekli maruz bırakıldığında, canlı dokulara zarar verirler. X-ışınları ile doğrudan temas edilmemelidir.
- Duyu organlarımız tarafından hissedilmezler.
- Görünür bölgedeki ışınlar gibi doğrusal olarak yayılırlar.
- Normal ışıktan daha çok giricilik özelliğine sahiptirler.

- X-ışınları, ivmeli yüksek enerjili elektronların metal hedefteki atomlarla çarpışarak yavaşlamasıyla veya bu çarpışmalarla atomların iç yörüngelerindeki elektronların elektronik geçişleriyle oluşan kısa dalga boylu elektromagnetik ışınlardır.

- X-ışınları az girici yani yumuşak (dalga boyu büyük) ve çok girici yani sert (dalga boyu küçük) olmak üzere iki gruba ayrılabilir (Çataltaş 1983).

- X-ışınları kırınım, girişim, kutuplanma gibi özelliklerin yanı sıra gazları iyonlaştırırlar. Flüoresans ve fotoelektrik olay oluşturur, fotoğraf plağı üzerinde iz bırakırlar. X-ışınları kalın katı ve sıvı ortamlardan geçebilirler. Canlı hücrelerde mutasyon meydana gelmesine ve doku yapısının bozulmasına neden olabilirler. Geçtikleri maddesel ortamda, atom numaralarının artması ile orantılı olacak biçimde soğurulurlar. Yüksüz oldukları için elektrik ve manyetik alandan etkilenmezler. X-ışınları mercekler tarafından odaklanamazlar (Cullity 1966).

- X-ışınları ışık gibi doğrusal yayılırlar, fotoğraf filmlerini etkilerler ve ışıktan daha fazla girici özelliğe sahiptirler, geçemedikleri cisimlerin ise gölgelerini verirler (Cullity 1956).



Şekil 2. 1 X-ışınlarının madde içinden geçmesiyle meydana gelen olaylar (Cullity 1966)

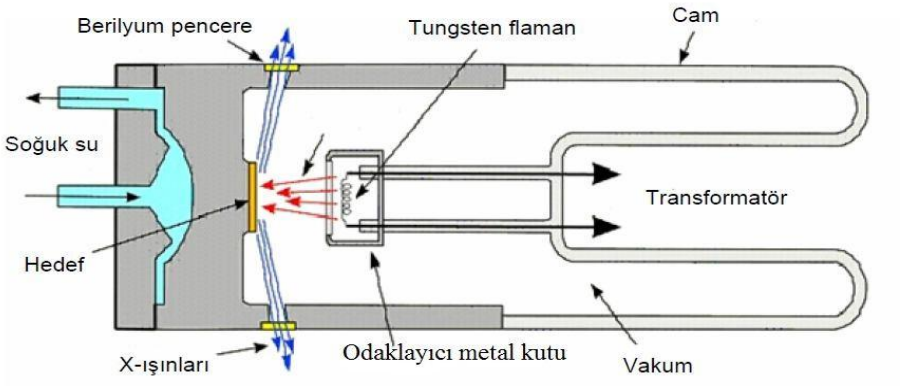
2.2 X-ışını Tüpü

Bir X-ışını tüpünde;

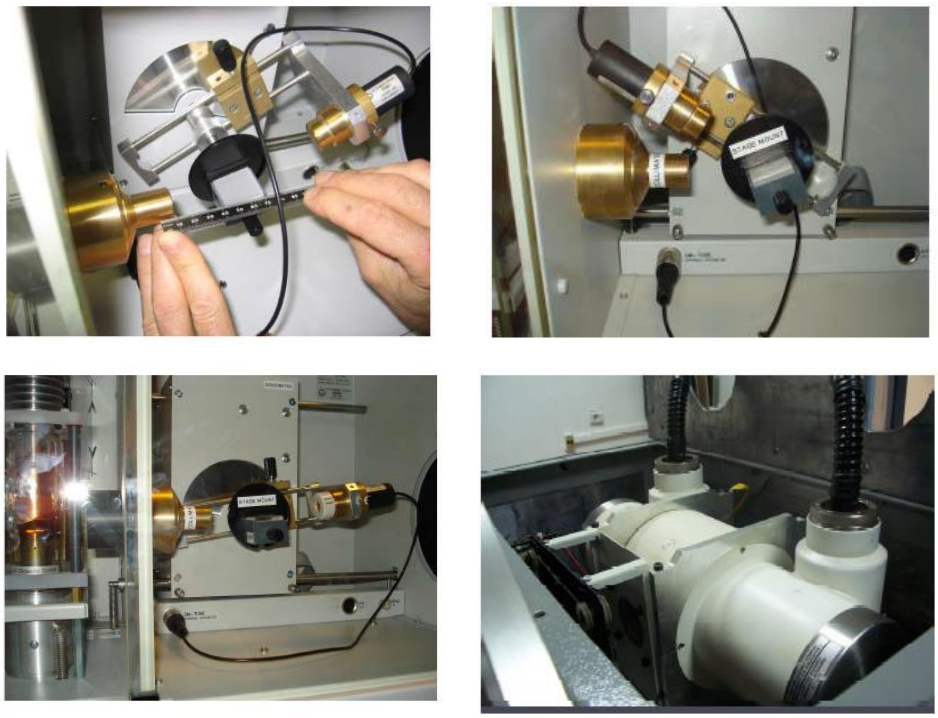
a) Elektron kaynağı
b) Yüksek hızlandırma gerilimi
c) Metal hedef

gibi parçalar yer almaktadır.

Ayrıca elektronların kinetik enerjilerinin büyük kısmı hedefe çarpma esnasında ısıya dönüştüğünden hedefin aşırı ısınma sonucunda erimesini önlemek için soğutma sistemi kullanılmalıdır. Tüm X-ışını tüpleri toprak potansiyelinde tutulan anot (metal hedef) ve anota göre negatif yüksek bir potansiyelde (kırınım çalışmaları için 30.000-55.000 V) tutulan katot olmak üzere iki elektrot içerir. Birbirinden ayrılmış anot ve katot havası boşaltılmış bir camla kapatılmıştır. Katot olarak, eşik enerjisi düşük olduğu için genellikle tungsten bir flaman kullanılır. Anot ise istenilen hedef metali içeren su soğutmalı bakır bloktan oluşur. Şekil 2.2' de böyle bir X-ışını tüpünün iç yapısı görülmektedir.



Şekil 2. 1 X-ışını tüpünün yapısı



Şekil 2. 2 X-ışını tüpü

Flaman, 3 amper civarında bir akımla ısıtılır ve buradan yayılan elektronlar tüp içerisindeki yüksek gerilim nedeniyle hedefe doğru hızlandırılır. Hızlanan elektronlar hedef metale çarpar ve tüm doğrultularda X-ışınları yayınlanır. Bu ışınlar tüp üzerindeki pencerelerden dışarı çıkar. Pencereler hava sızdırmayacak şekilde sağlam fakat aynı zamanda X-ışınları için saydam olması gerektiğinden, genellikle berilyum ya da alüminyumdan yapılır. Hedef maddesi olarak genellikle bakır, molibden, nikel ya da tungsten kullanılır. Tungstenin hedef olarak seçilmesinde 3 temel neden:

1. Atom numarasının yüksek oluşu (74): Yüksek atom numarası yüksek enerjili X-ışını oluşumunu sağlar.

2. Erime sıcaklığının yüksek oluşu: Bakırın erime derecesi 1083 iken tungsten 3410 dereceye kadar dayanabilir. X-ışını oluşumunda anod sıcaklığı 2000 °C' ye kadar yükselmektedir.

3. Isıl iletkenliğin yüksek oluşu: Tungstenin ısı iletkenliği bakıra yakındır.

Bu tür metal hedef türleri kullanılan difraktometrelere bağlı olup, bizim çalışmalarımız için elde edilen X-ışınları, Molibden metal hedeften üretilmiştir.

X-ışını, katotla anot arasında V yüksek gerilimle hızlandırılan elektronların hedef metal atomlarına çarpmasıyla oluşur. Bunun için anot (hedef metal) ve yüksek gerilime maruz bırakılan katottan oluşan, havası boşaltılmış filaman tüpler yaygın olarak kullanılır (Şekil 2.2). Elektronlar hedef metal atomlarına çarptıklarında, enerjilerinin büyük bir kısmı hedefte ısıya dönüşürken, çok az bir miktarı ise X-ışınlarına dönüşür. Elektronlar enerjilerini anot-katot arasında uygulanan gerilimden aldıklarından, X-ışınlarının dalga boyu ve şiddeti uygulanan gerilimin büyüklüğüne bağlıdır (Chatterjee 2008).

Elektronlar tarafından radyasyona aktarılan enerji eV, X-ışını foton enerjisi E olmak üzere X-ışını dalga boyu;

$$E = h\upsilon = eV \Rightarrow \upsilon = \frac{c}{\lambda} \Rightarrow \lambda = \frac{hc}{eV} \qquad (2.1)$$

eşitliklerinden elde edilebilir. Burada h Planck sabiti ($h=6,626x10^{-34}$ J.s), c ışık hızı, e elektronun yükü, V, uygulanan gerilim olarak tanımlanır**.**

2.2.1 Gazlı tüpler

İlk X-ışını tüpleri, gazlı tüplerden oluşur. Bu tüpün elektronları toplamak için konkav yüzlü bir alüminyum katodu vardır ve takriben 0,01 mg basınç değerinde çalışır. Bu basınç bir iğne supaptaki kaçağı ayarlayarak mekanik bir vakum pompası ile devamlı şekilde pompalamakla oluşturulur. Biraz elektron, pozitif azot ve oksijen iyonları havada daima bulunur. Tüpe bir voltaj tatbik edilince bu zerreler sırasıyla anoda ve katoda doğru çekilirler. Pozitif yüklü iyonlar katoda çarparak katottan elektron fırlatırlar. Bu elektronlar yüksek hızla anoda doğru ilerlerler ve bazıları hava molekülleri ile çarpışma gerçekleştirirler. Daha fazla iyonlaşma oluşur. Bu suretle elektron ve iyon meydana gelişi çabucak yüksek bir değere ulaşır.

2.2.2 Filamanlı tüpler:

Flamanlı X-ışını tüpü ise günümüzde kullanılan modern X-ışını tüpünü oluşturur. X-ışını tüpü yüksek voltajlı bir katot ışını tüpü şeklindedir. Tüp yüksek vakumda havası boşaltılmış cam bir kılıftan teşkil edilmiştir. Bir ucunda anot (pozitif elektrot), diğer ucunda katot (negatif elektrot) bulunur ve bunların her ikisi de lehimle sıkıca mühürleme yapılmıştır. Katot, ısıtıldığında elektron salan tungsten materyalinden yapılmış bir flamandan meydana gelir. Anot, kalın bir çubuk ve bu çubuğun sonundaki metal bir hedeften oluşur. Amaca göre hedef olarak tungsten, krom, bakır, molibden, radyum, skandiyum, gümüş, demir, kobalt gibi metaller tercih edilir. Anot ve katot arasına yüksek voltaj uygulandığında katot flamandan elektron kopar. Bu elektronlar yüksek gerilim altında anoda doğru hızlandırılır ve hedefe çarpmadan önce yüksek hızlarda ulaşması sağlanır. Yüksek hızlı elektronlar metal hedefe çarptıklarında enerjilerini aktararak bir foton oluştururlar. Oluşan X-ışını demeti cam zarfın içindeki ince cam pencereden geçiş yapar. Bazı tüplerde tek dalga boylu X- ışını elde etmek için filtre kullanılır. Hareketli bir elektronun kinetik enerjisi vardır. Yüksek hıza sahip bir elektron tungstene çarpınca bir tungsten atomu ile çarpışması sağlanır. Elektron durdurulana kadar birçok atomla çarpışmak zorunda kalabilir. Metal hedefe elektron çarptırılması ile X-ışınları oluşturulması çok verimsiz bir süreci teşkil eder. Elektrik gücünün yüzde birinden daha azı kullanılabilir X-ışınına dönüşmüş olur. Elektrik gücünün geriye kalan kısmı ise ısı olarak ortaya çıkar. Bunun sonucu olarak X-ışını tüplerinde anotların suyla soğutulması gerekli olmaktadır. Ancak son zamanlardaki elektronikte ve teknolojideki gelişmelere paralel olarak modern cihazlarda, X-ışını tüpleri eskisine göre çok daha düşük güçte çalıştırmak mümkündür. Şekil 2.2'de bir X-ışını tüpü verilmiştir. Hedef metalin arkası su ile soğutulmakta ve ısınan su diğer taraftan dışarı atılır. Elde edilen X-ışınları berilyum kaplı pencereden çıkarak kırınım ya da inceleme yapılacak malzeme üzerine demet halinde gönderilir. Hedeften çıkan X-ışınları nokta veya çizgi halinde oluşturulur. Hedefin elektronlarla bombardıman edilmesi sonucu elde edilen X-ışınlarının maddenin içine işleyebilme gücüne "sertlik" denir. Bu ışınların sertliği başlıca iki şeye bağlı değişir. Bunlardan birincisi, tüpteki havanın ya da gazın ne derece boşaltılmış olduğunu gösterir. Tüpte kalan gaz

moleküllerinin sayısı ne kadar azsa, bu moleküllerle çarpışarak hedeften sapan elektronların sayısı da o kadar azalır. İkinci etken ise tüpe uygulanan gerilimin şiddetidir. Gerilim ne kadar yüksekse hedefe çarpan elektron akımının darbe etkisi de o ölçüde büyüktür.

X-ışınlarının sürekli ve karakteristik olmak üzere 2 tür spektrumu vardır.

2.2.3 Sürekli spektrum

Sürekli spektrum hedefe çarpan elektronların aniden yavaşlamasıyla oluşmaktadır. Fakat tüm elektronlar aynı şekilde yavaşlamaz, bazısı bir çarpışmada durur ve tüm enerjisini kaybeder. Hâlbuki diğerleri, hedefin atomları tarafından çeşitli yönlerde saptırılır ve toplanan kinetik enerjilerini, sonunda hepsini harcayıncaya kadar azar azar kaybetmiş olur. Tek bir çarpışmada durdurulan elektronlar (tüm enerjisini kaybeden), maksimum enerjili fotonları yani minimum dalga boylu X-ışınlarını oluşturur. Gelen elektronun enerjisi eV olup burada V, tüpteki hızlandırıcı potansiyeldir. Yani elektronun enerjisi hızlandırıcı potansiyele bağlı değişir. Yayınlanan fotonun frekansı ν ise enerjisi Planck bağıntısı tarafından hν şeklinde tanımlanır. Yukarıdaki açıklamaya göre iki enerji ifadesini eşitlersek,

$$eV = h\nu_{max} \tag{2.2}$$

şeklinde olur. Maksimum frekans, $\nu_{max} = c/\lambda_{min}$ olduğundan

$$\lambda_{min} = \frac{hc}{eV} = \frac{12.400}{V}(\text{A}) \tag{2.3}$$

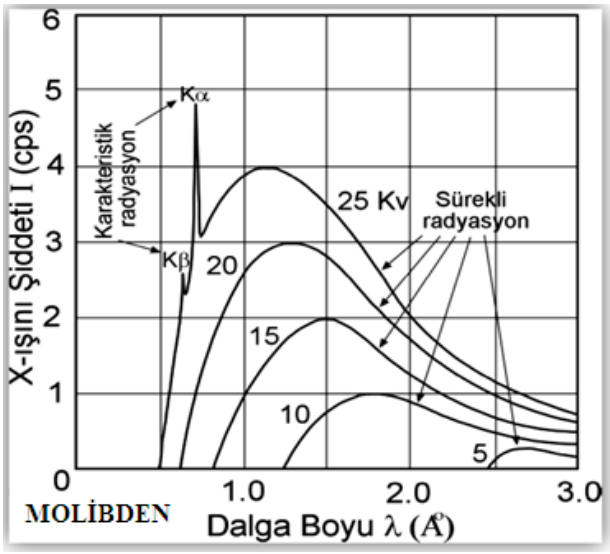
λ_{min} ifadesi, hızlandırılan elektronun hedefe tek bir çarpmasında tüm enerjisini kaybetmesi sonucu yayınlanan fotonun maksimum enerjisine karşılık gelmiş olur. Hedeften gelen ışınlar, analiz edildiği zaman farklı dalga boylarının bir karışımı olduğu görülür ve şiddetin dalga boyuyla değişiminin tüp voltajına bağlı olduğu sonucuna varılır. Şekil 2.4. ne tür eğriler elde edildiğini göstermektedir. Böyle eğrilerle temsil edilen radyasyonlara sürekli ya da beyaz radyasyon denir.

Tatbik edilen voltaj artırıldığı zaman, hem saniyede meydana gelen fotonların sayısı hem de bir fotonun ortalama enerjisi arttığından λ-I grafiğindeki eğrilerin yüksekliği (ışınların şiddeti) artmakta ve sola doğru yani daha kısa dalga boylarına doğru yerdeğiştirdiği görülür.

Şekil 2.4' deki eğrilerin altında kalan alan, yayınlanan ışınların toplam enerjisini vermektedir. Buna göre toplam enerji, tüp voltajına bağlı olmakla beraber hedefin Z atom numarasına ve saniyede hedefe çarpan elektronların bir ölçüsü olan i tüp akımına da bağlı değişir. Toplam X-ışınları şiddeti

$$I_{sürekli\ spektrum} = A.i.Z.V^m \qquad (2.4)$$

şeklinde verilir. Burada A, bir orantı sabiti ve m, değeri takriben 2 olan bir sabiti temsil eder. O halde fazla miktarda beyaz radyasyon elde etmek için hedef olarak tungsten (Z = 74) gibi ağır bir metal ve mümkün olduğu kadar yüksek bir voltaj kullanmak gerekmektedir.

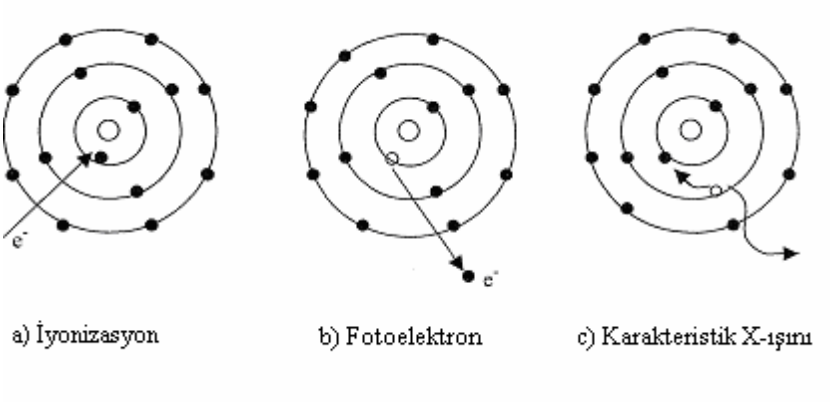


Şekil 2. 3 Uygulanan tüp voltajının fonksiyonu olarak molibdenin X–ışınları spektrumu

2.2.4 Karakteristik spektrum

Bir X-ışını tüpünde, voltaj hedef metal için karakteristik olan belli bir değerin üzerine yükseltilirse, belirli bazı dalga boylarında sürekli spektruma ilave olarak keskin şiddet maksimumları oluşur. Bu şiddet maksimumumları, çok dar ve dalga boyları, kullanılan hedef metalin karakteristiği olduğundan "karakteristik çizgiler" olarak tanımlanır. Bu çizgiler, K, L, M gibi artan dalga boyları sırasında muhtelif takımlara ayrılırlar ve çizgilerin hepsi birden, kullanılan hedef metalin karakteristik spektrumunu meydana getirir. Bir molibden hedef için K çizgilerinin dalga boyları yaklaşık 0.7Å, L çizgileri takriben 5Å ve M çizgilerinin dalga boyları daha da uzundur. X-ışınlarının difraksiyonunda daima K çizgileri kullanılır, çünkü daha uzun dalga boylu yani daha az enerjili çizgiler, kolayca absorbe olurlar. Bu sebepten dolayı difraksiyon etkileri incelemeye alınmaz. Karakteristik çizgiler Şekil 2.4' de verilmiştir. Molibden için kritik uyartma voltajı yani K karakteristik radyasyonunu uyartabilmek için gerekli voltaj 20.01 kV olduğundan K çizgileri Şekil 2.4' ün altındaki eğrilerde farkedilmez. Voltajda kritik voltajın üzerindeki bir artış, karakteristik çizgilerin şiddetini sürekli spektruma göre artış olmaktadır, fakat çizgilerin dalga boyunda değişme olmaz.

Bir atomun sahip olduğu K, L, M kabuklarındaki elektronlara, belli bir hızla hareket eden elektronun çarptığını kabul edelim (Şekil 2.5) (Wait ve Phil 1960). X-ışını tüpü yeteri kadar yüksek gerilim altında çalıştığında, hedefi bombardıman eden elektronlardan birinin enerjisi K kabuğundaki bir elektronun iyonizasyon enerjisinden fazla ise K kabuğundan bir elektron sökecek hale gelir. Böylece atom uyarılmış hale geçmiş olur. Atom tekrar eski kararlı haline dönebilmek için daha yüksek seviyelerdeki bir elektronla bu boşluğu doldurmak mecburiyetindedir. Eğer bu boşluk L seviyesinden bir elektronla doldurulursa K_α radyasyonu, M seviyesinden bir elektronla doldurulursa K_β radyasyonu adını alır (Şekil 2.6).

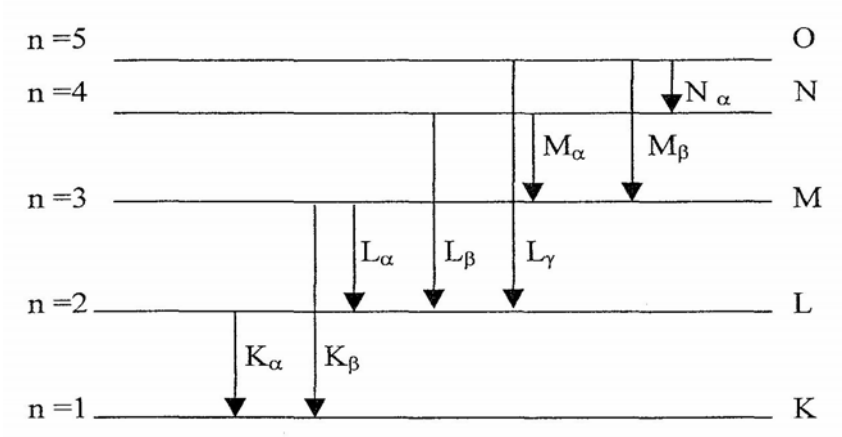


Şekil 2. 4 Karakteristik X-ışınlarının oluşumu

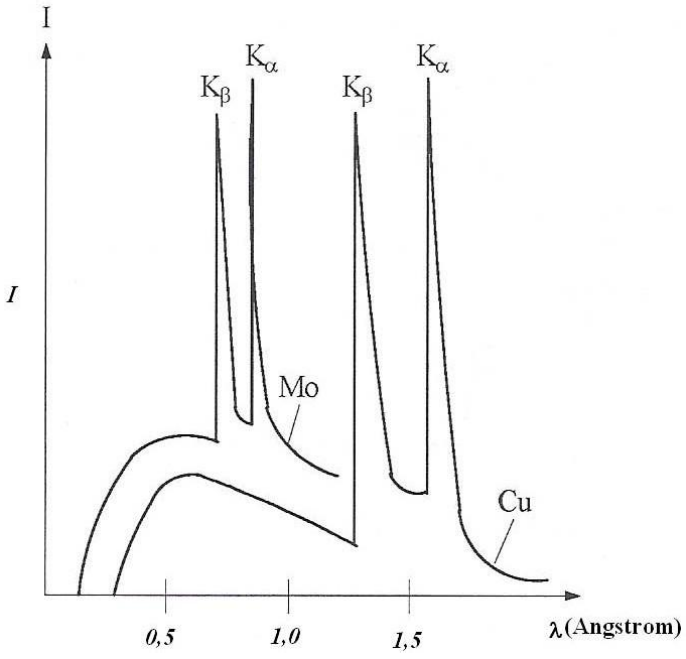
Bir K kabuğunun boşluğunun bir L elektronu ile doldurulması, bir M elektronu ile doldurulmasından daha çok muhtemeldir ve bunun neticesi olarak da K_α çizgisi K_β çizgisinden daha çok şiddetli olmaktadır (Şekil 2.7). Ayrıca şu neticeye de varılır ki K çizgisini diğer çizgileri uyarmadan uyarmak mümkün degildir. L karakteristik çizgileri de aynı şekilde meydana gelir; L kabuğundan bir elektron dışarı fırlatılır ve bu boşluk daha dıştaki bir kabuğun elektronu ile dolmuş olur. Buna göre bir K elektronunu koparabilmek için gerekli enerji

$$\frac{1}{2}mV^2 = W_k \tag{2.5}$$

eşitliği ile elde edilir. Bir L elektronunu koparabilmek için, K elektronunu koparmak için gerekli olan enerjiden daha az enerji gerekli olmaktadır. Çünkü çekirdekten daha uzakta bulunur. Buna göre K çizgisinin oluşabilmesi için diğer karakteristik çizgilerin de oluşması şartı aranır.



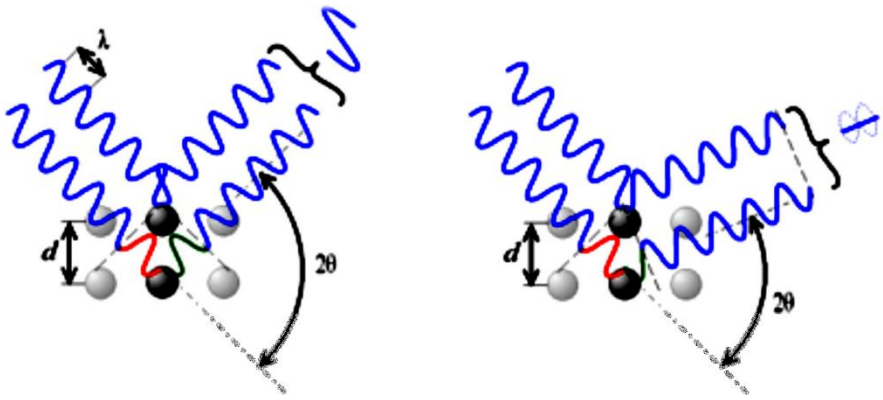
Şekil 2. 5 Karakteristik X-ışını spektrum çizgilerine karşılık gelen geçişleri



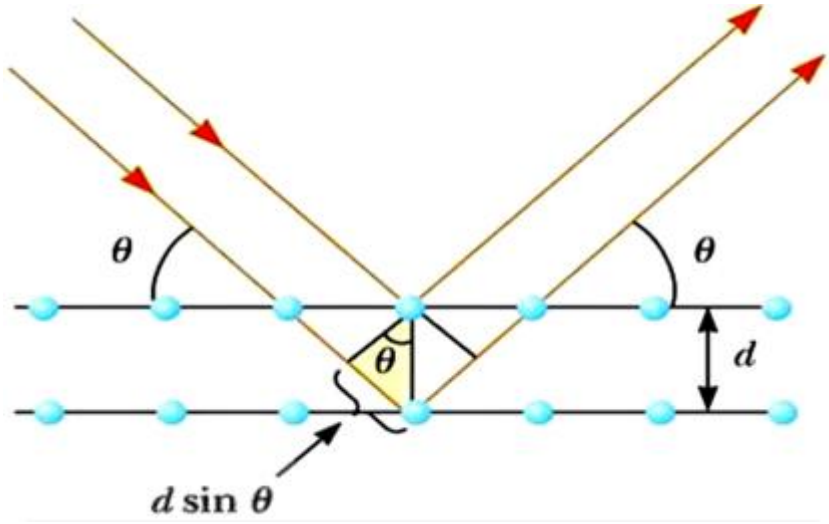
Şekil 2. 6 Karakteristik X-ışını spektrumunun pikleri

2.3 Bragg Yasası

Kristal tarafından kırınıma uğratılan ışın demeti W.L. Bragg tarafından aydınlatılmıştır. Buna göre, monokromatik X-ışınları bir kristalin yüzeyine düştüğünde, kristali oluşturan atomların paralel düzlemleri tarafından eş fazlı olarak kırınım verirler. Eş fazlı olarak kırınıma uğrayan X-ışınları, birbirini kuvvetlendiren çok sayıda saçılmış ışınlardan meydana gelen bir demet oluşturur. Örgüde atomların periyodik olarak yerleşmesinden dolayı saçılan ışınlar arasında belirli faz bağıntıları içerir. Faz bağıntıları saçılma doğrultularının bazılarında yıkıcı girişim, bazılarında ise yapıcı girişim oluşturu ve kırınım demetleri meydana getirir (Şekil 2.8).



Şekil 2. 7 a) Bir örgüde yapıcı girişim **b)** Bir örgüde yıkıcı girişim



Şekil 2. 8 X-ışınlarının bir düzlemden yansıması

Şekil 2.9' da d aralıklı paralel örgü düzlemleri verilmiştir. Bu düzlemlerden yansıyan iki dalga arasındaki yol farkı 2dsinθ' dır. Yol farkı X-ışınının dalga boyunun tam katı olduğunda yapıcı girişim oluşturur;

$$2d \sin\theta = n\lambda \tag{2.6}$$

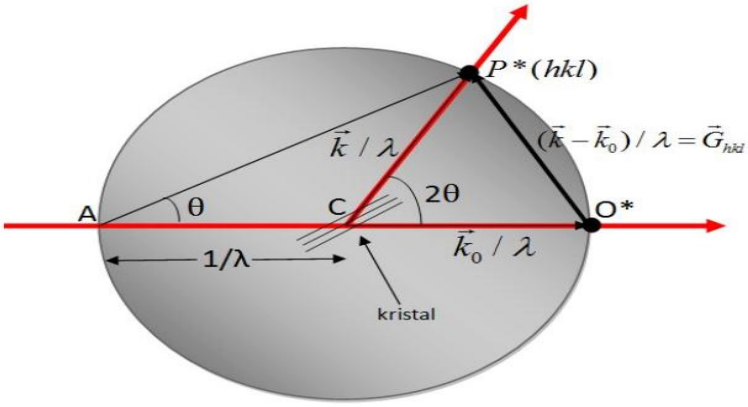
Bu eşitlik Bragg Yasası olarak ifade edilir (Puri ve Babbar 2008). Yansıyan ışının şiddeti, n yansıma mertebesi büyüdükçe kısmen azalır, bu nedenle n=1 alınır ve birinci yansıma mertebesi dikkate alınır. Bu durumda eşitlik;

$$\sin\theta = \frac{\lambda}{2d} \tag{2.7}$$

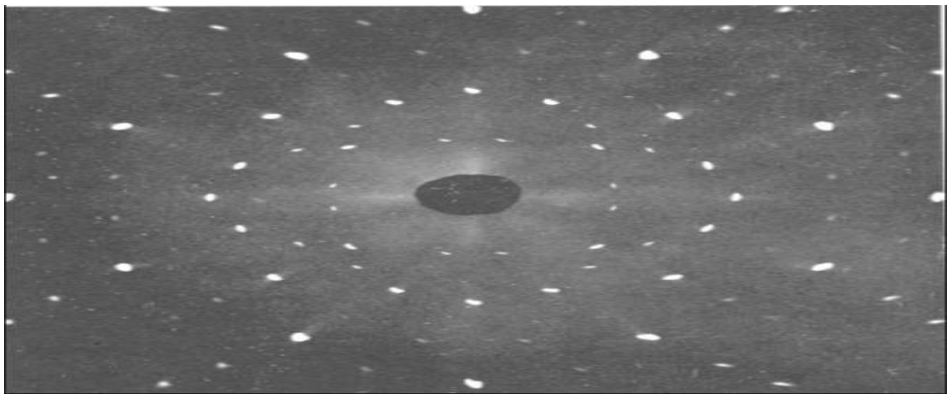
şeklinde elde edilir. Bragg yansımasının gerçekleşebilmesi için λ dalga boyu ve d aralığı arasında $\lambda \leq 2d$ olma şartı aranır. Görünür ışık için λ=380-700nm aralığındayken, X-ışını için bu aralık, λ=0.1Å-100Å mertebesinde yer alır ve bu şart kırınım olayında görünür ışığın neden kullanılmadığını daha iyi anlatır (Hammond 2009).

2.4 Ewald Küresi ve Ters Örgü

Ewald küresi (Şekil 2.10), ters uzayda kırınım olayının gerçekleşip gerçekleşmeyeceğini yorumlamaya yardımcı olan bir yöntem oluşturur. Gelen ışın demeti doğrultusunda çizilen bir k_0 ters örgü vektörü, bir ters örgü noktasında sona erer. k_0 vektörünün başlangıç noktası etrafında $k_0 = 2\pi/\lambda$ yarıçaplı bir küre çizmiş olur. Bu küre, herhangi bir ters örgü noktasından geçerse; başlangıçtan bu noktaya çizilen bir vektör, kırınıma uğrayan ışının dalga vektörünü oluşturur.



Şekil 2. 9 Ewald küresi



Şekil 2. 10 Görüntü plakasındaki kırınım ağı

Gerçek uzayda örgü noktalarına atom ya da moleküller yerleşmiş durumdadır. Kristalin mikroskop altındaki görüntüsü, onun kristal örgüsünü oluşturur. Kristalin verdiği kırınım deseni (Şekil 2.11) ise onun ters örgüsünün bir görüntüsüdür. Gerçek uzaydaki her bir kristal düzlemine ters uzayda bir ters örgü noktası karşılık gelir ve örgü noktaları ile düzlemler arası mesafe arasında

$$d_{hkl} = 2\pi / G \tag{2.8}$$

ile tanımlanan bir eşitlik elde edilir.

2.5 X-Işınlarının Saçılması

2.5.1 X-ışınlarının bir elektrondan saçılması

Birim hücre içerisinde X-ışınları ile etkileşen elektron, elektromanyetik alanın etkisiyle salınım hareketi yapmaya başlar, oluşan ivmeli hareket nedeniyle de elektromanyetik bir dalga ortaya çıkar. Böylece X-ışınları elektrondan her doğrultuda saçılma gerçekleşir. Gelen ışın ile yansıyan X-ışını demeti aynı dalga boyu ve aynı frekansa sahipse, saçılan ve gelen demetler arasında belirli bir faz bağıntısı olacağından bu iki demette eş fazda olmaktadır (Blake ve Cole vd. 2009). Saçılma olayı ilk kez J. J. Thomson tarafından ele alınmış ve e yüklü ve m kütleli bir elektrondan saçılan X-ışının, elektrondan r uzaklığında bulunan bir noktadaki I şiddetinin,

$$I = I_o \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \sin^2 \alpha \tag{2.9}$$

bağıntısı ile verilebileceğini ortaya koymuştur. Burada I_o gelen demetin şiddeti, c ışık hızı, α saçılma doğrultusu ile elektronun ivmesi arasındaki açıyı ifade eder (Cullity 1956).

2.5.2 X-ışınlarının bir atom tarafından saçılması

X-ışını demeti atom üzerine düştüğünde atomdaki her bir elektron Thomson eşitliğine göre eş fazlı ışınlar saçılmaktadır. Çekirdek, elektrona göre çok büyük bir kütleye sahip olmasından dolayı önemli bir salınım yapamaz bu yüzden eş fazlı saçılmada etkisi yoktur. Atomun X-ışınını belirli bir yönde saçma yeteneği atomik saçılma faktörü olarak bilinir ve bir atomdan saçılan ışınların dalga genliğinin E_a, bir elektrondan saçılan ışınların dalga genliğine E_e oranıdır:

$$f_j = \frac{E_a}{E_e} \tag{2.10}$$

bağıntısı ile ifade edilir.

2.5.3 X-ışınlarının birim hücre tarafından saçılması

Uzayda periyodik olarak düzenlenmiş atomlardan Bragg şartını sağlayarak yansıyan X–ışınları, belirli doğrultulara saçılabilmektedirler. Yansıyan X–ışını demetleri arasındaki faz farkı, atomların birim hücre içerisindeki konumlarına bağlı değişir. Birim hücrenin tüm atomları tarafından saçılan dalgaların bileşkesi F_{hkl} yapı faktörü ile ifade edilir. Kesirsel koordinatları x_j, y_j ve z_j (j=1, 2, 3…N) olan N atomdan oluşan bir kristal yapı düşünüldüğünde, atomlardan saçılan dalgaların üst üste binmesi sonucu oluşan yapı faktörü,

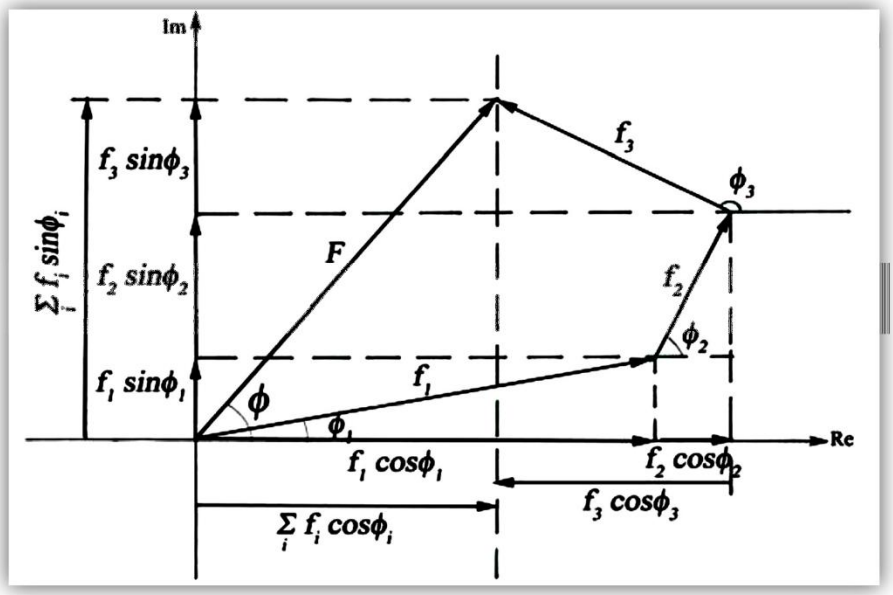
$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^{N} f_j e^{i\phi_j} \tag{2.11}$$

Şeklinde elde edilir (Cullity 1956).

Yapı Faktörü F_{hkl}, N atomlu yapıdan kırınıma uğrayan X-ışınları dikkate alındığı zaman,

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^{N} f_j e^{i\vec{G}.\vec{r}_j} \qquad (2.12)$$

eşitliği ile elde edilir. Yapı faktörü ifadesi, bileşke dalganın faz ve genlik değerlerini içeren kompleks bir yapıdadır. f_j, birim hücredeki r_j konumundaki j. atomun atomik saçılma gücünün bir ölçüsünü oluşturur. f_j'nin değeri, atomik elektronların sayısına ve dağılımına, gelen ışınımın dalga boyuna ve saçılma açısına bağlı değişir.



Şekil 2. 11 Üç atomlu bir yapı için F_{hkl} yapı faktörünü oluşturan bileşenlerin geometrik temsili

F_{hkl} yapı faktörünün vektörel faz diyagramı Şekil 2.12' de verilmiştir. Vektörel faz diyagramında toplam dalga;

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^{N} f_j e^{i\phi_j} \qquad (2.13)$$

olarak elde edilir.

$$\vec{G} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \quad (2.14)$$

$$\vec{r}_j = x_j\vec{a} + y_j\vec{b} + z_j\vec{c} \quad (2.15)$$

Burada G ters örgü vektörü ve rj ise j. atomun konum vektörü olup, a , b , c kristalin örgü vektörleri, x j ,y j , z j j. atomun kesirsel koordinatları, $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$ ters örgünün örgü vektörleri olarak ifade edilir.

$$\phi_j = \vec{G}.\vec{r}_j \quad (2.16)$$

$\phi_{j=}\vec{G}.\vec{r}_j$ çarpanı ise birim hücre orijinine göre j. atoma ait faz değerini göstermektedir.

$\phi_j = \vec{G}.\vec{r}_j$ eşitlik (2.13)'de yerine yazıldığında;

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^{N} f_j e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (2.17)$$

eşitliği elde edilir (Hegde ve Girisha vd. 2008). Kompleks bir nicelik olan yapı faktörü bileşke dalganın hem genliğini hem de fazını ifade eder ve kompleks gösterimde;

$$F_{hkl} = A_{hkl} + iB_{hkl} \quad (2.18)$$

şeklinde tanımlanabilir. Burada A ve B sırasıyla yapı faktörünün gerçel ve sanal bileşenleri ve ϕ faz açısı olmak üzere;

$$|F_{hkl}| = (A_{hkl}{}^2 + B_{hkl}{}^2)^{\frac{1}{2}} \quad (2.19)$$

$$A_{hkl} = \sum_{j=1}^{N} f_j \cos\phi_j, \quad B_{hkl} = \sum_{j=1}^{N} f_j \sin\phi_j \quad (2.20)$$

$$F^2 = \left[(\sum_{j=1}^{N} f_j \cos\phi_j)^2 + (\sum_{j=1}^{N} f_j \sin\phi_j)^2 \right] \quad (2.21)$$

ile verilir. ϕ toplam faz açısı bileşenler cinsinden;

$$\phi = \tan^{-1} \frac{\sum_j f_j \sin \phi_j}{\sum_j f_j \cos \phi_j} \tag{2.22}$$

$$\phi_{hkl} = \tan^{-1} \left(\frac{B_{hkl}}{A_{hkl}} \right) \tag{2.23}$$

Şeklinde elde edilir. Kırınıma uğrayan X-ışınlarının şiddeti

$$I_{hkl} \alpha \left| F_{hkl} \right|^2 = A^2{}_{hkl} + B^2{}_{hkl} \tag{2.24}$$

saçılma genliğinin karesi ile orantılı olmaktadır (Wait ve Phil 1960).

2.6 X-ışını Şiddetini Etkileyen Faktörler

Birim hücrenin hkl düzlemlerinden kırınıma uğrayan X-ışınların şiddeti, $|F|^2$ ile orantılı değişmektdir. Bu orantının eşitlik haline gelebilmesi için bir takım parametreler dikkate alınmalıdır. Difraktometrede ölçümler alınırken kırınıma uğrayan X- ışınları bazı faktörlerden etkilenir, bu yüzden, şiddet verileri üzerinde geometrik ve fiziksel faktörlerde bazı düzeltmeler yapmak gerekir (Woolfson 1997). Bu durumda şiddet ifadesi,

$$I(hkl) = K.A.L.P.T.\left|F(hkl)\right|^2 \tag{2.25}$$

şeklinde tanımlanır. Burada, K= Skala Faktörü, L= Lorentz Faktörü, P= Kutuplanma Faktörü, A= Soğurma Faktörü, T= Debye-Waller Sıcaklık Faktörü

2.6.1 Skala faktörü

Deneysel olarak ölçülen bağıl şiddetle, hesaplanan mutlak şiddet değerlerini aynı skalaya getirmek için skala faktörü işleme katılır (Woolfson 1997). Deneysel olarak elde edilen şiddet; I (ölç), hesaplanan şiddet; I (hes) ve skala faktörü; K ile gösterilirse,

$$I_{hes} = KI_{ölç} \tag{2.26}$$

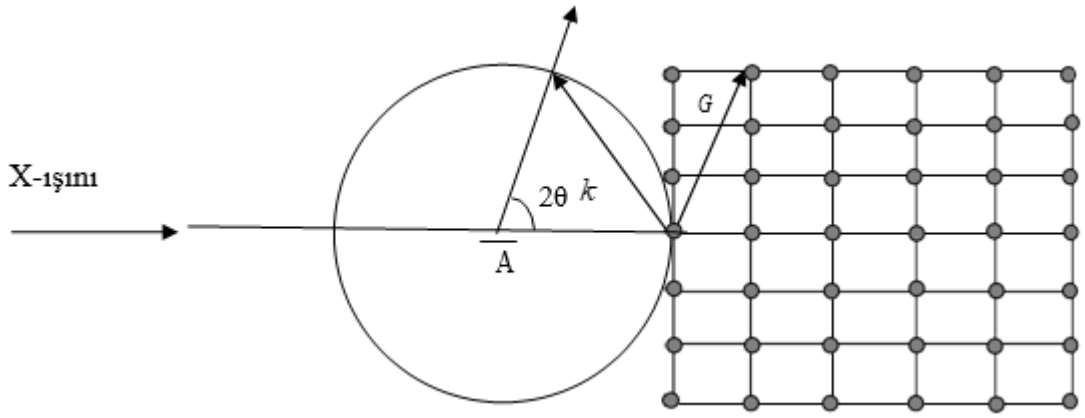
eşitliği ile bulunur. Buradan;

$$\left|F_{hes}\right|^2 = K\left|F_{ölç}\right|^2 \tag{2.27}$$

şeklinde elde edilir.

2.6.2 Lorentz faktörü düzeltmesi

Bragg yansıma koşulunun sağlanması için o kristale ait ters örgü noktalarının yansıma konumlarından (Ewald Küresi) geçmeleri sağlanmaktadır. Ewald küresi kırınımın gerçekleşip gerçekleşmeyeceğini ve eğer gerçekleşiyorsa kırınımın oluştuğu düzlem hakkında bilgi edilinmektedir.



Şekil 2. 12 Ewald küresi ve ters örgü noktaları.

Ewald küresinin merkezindeki A noktasında kristal vardır. Kristal düzlemi 2θ'nın açıortayı üzerindedir. Gelen X ışınları ile saçılan X ışınları arasındaki açı 2θ'dır. Ters örgü herhangi bir eksen etrafında döndürüldüğünde *G* ters örgü vektörlerinden bazıları *k* saçılma vektörü ile çakışık hale gelmektedir. Bu 2θ açılarına karşılık gelen *G* = *k* yapıcı girişimin sağlandığı durumdur.

Bragg açısının değeri (2θ), her (hkl) düzlemi için farklıdır ve bu açı yansıma düzleminin yansıma konumunda kalış süresini etkilediği için her yansıma düzlemi, yansıma konumunda farklı sürelerde oluşturmaktadır. Kristalin ters örgü noktalarında kırınımda artış olmaktadır. Bir ters örgü noktası kırınım pozisyonunda daha uzun süre kalırsa, bu yansımaya karşı gelen şiddet değeri diğerlerine göre daha büyük değerde olur. Meydana gelecek şiddet değerlerine ait faklılıklarının düzeltilmesinde Lorentz faktörü, ters örgü noktalarının yansıma küresinden geçiş süreleri etkileyen bir yapıdadır.

X-ışını demetine maruz kalan kristalin herhangi bir (hkl) düzleminin konumu sabit w açısal hızı ile döndürüldüğünde herhangi bir ters örgü noktasının yansıma konumundan geçiş süresi (L), Lorentz faktörü düzeltmesi;

$$L = (\sin 2\theta)^{-1} \tag{2.28}$$

ile orantılı olmaktadır (Azaroff 1969, Gıacovazzo ve Monaco vd. 2002).

2.6.3 Kutuplanma faktörü düzeltmesi

X-ışını kaynağından çıkan ışınlar kutuplanmamış elektromanyetik dalgalardır. Kristale gelen X-ışınları kırınıma uğrayıp Bragg şartını sağlayıp, saçıldıktan sonra kısmen kutuplanırlar, kutuplanmış bu ışınların şiddetlerinde ise bir azalma ortaya çıkar. Bu etkinin düzeltilmesi için kutuplanma (polarizasyon) faktörü düzeltmesi yapılır. Bu faktör sadece Bragg yansıma açısına bağlı olarak,

$$p = \frac{(1+\cos^2 2\theta)}{2} \tag{2.29}$$

ile elde edilir. Burada p kutuplanma faktörüdür (Marin ve Dieguez 1999).

2.6.4 Soğurma faktörü düzeltmesi

Belirli bir kalınlığa sahip kristale gönderilen X-ışınlarının kristal içinden geçerken bir kısmı atomlar tarafından soğurulurken bir kısmı hiç etkileşime girmeden kristalden terk eder. Soğurma, X-ışınlarının şiddetinin azalmasına neden olmaktadır. Soğurulma miktarı X-ışınının kristal içinde aldığı yola (t) ve çizgisel soğurma katsayısı (μ)'ye bağlı olmaktadır. Kristalden geçen X–ışınının şiddeti;

$$I = I_0 e^{-\mu t} \tag{2.30}$$

ile elde edilir (Azaroff 1969, Woolfson 1997). I_0 kristale gelen, I kristalden geçen ışınların şiddetidir. Soğurma, t kalınlığı azaldıkça azalır. Kristalin kalınlığının artmasıyla yansıtıcı düzlem artacağından yansıma da artış olmaktadır. Kristal yapı belirlenirken soğurmanın en az, yansıyan ışının en çok olması beklenir. Bu yüzden maksimum bir yansıma elde etmek için optimum kalınlıkta kristal tercih edilir. Optimum kalınlık,

$$t_{opt} = \frac{2}{\mu} \tag{2.31}$$

şeklinde elde edilir. Çizgisel soğurma katsayısı μ, moleküldeki atomların kütle soğurma katsayıları (μ/ρ),

$$\frac{\mu}{\rho} = \sum_i w_i \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i \tag{2.32}$$

şeklinde ifadesi ile verilir. w_i, bir atomun ağırlık kesri olarak tanımlanır. Bragg yansıma şiddetlerine soğurma düzeltmesinin uygulanması, çizgisel soğurma katsayısına bakılarak karar vermek mümkün olmaktadır (Graef ve McHenry 2007).

2.6.5 Sıcaklık faktörü düzeltmesi

Kristaldeki atomlar sıcaklık nedeniyle kartezyen koordinat sisteminde her doğrultuda titreşim hareketi yaparlar. Atom x, y, z doğrultularının her birinde aynı genlikte titreşim yapıyorsa izotropik titreşim, farklı genlikte titreşim yapıyorsa anizotropik titreşim olarak ifade edilir. Titreşim hareketi, her bir atomun hacimsel elektron yoğunluğunda değişiklik oluşturur. Sıcaklık arttıkça titreşim hareketinin genliği artar, bu ise örgü düzlemlerini çarpıtarak atomdan saçılan X-ışınları şiddetlerinin azalmasına sebeb olur. Normal saçılma faktörleri sabit bir atomun elektron dağılımı için türetildiğinden, sıcaklık etkileri dahil edildiğinde, atomik saçılma faktörü,

$$f = f_0 e^{-B(\sin^2\theta)/\lambda^2} \tag{2.33}$$

eşitliği ile tanımlanır (Woolfson 1997). Bu eşitlikte B atomik yer değiştirme (sıcaklık) parametresi, f deneyin gerçekleştiği ortamdaki saçılma faktörü (genliği), f_0 mutlak sıfırdaki saçılmafaktörü ve $e^{-B(\sin^2\theta)/\lambda^2}$ ise Debye-Waller sıcaklık faktörüdür;

$$B = 8\pi^2 \left\langle u^2 \right\rangle \tag{2.34}$$

Şeklinde verilir. u^2 atomik titreşim genliğinin karesinin ortalamasıdır (Woolfson 1997).

2.7 Kristal Yapı Çözümü

2.7.1 Fourier sentezi ve elektron yoğunluğu

Kristal yapının birim hücresinde N tane atom ve bu atomların çevresindeki elektron bulutu birer saçıcı merkez durumundadır. Bu durumda yapı faktörü ifadesi, elektron yoğunluğu ifadesiyle birleştirilebilir. Kristal içindeki bir x, y, z noktasındaki elektron yoğunluğu ρ (x, y, z),

$$\rho(x,y,z)e^{2\pi i(hx+ky+lz)}dV \tag{2.35}$$

şeklinde ifade edilir. Elde edilen bu denklem birim hücre içindeki tüm dV hacim elemanları üzerinden toplam alındığında, elektron yoğunluğu cinsinden yapı faktörü,

$$F_{hkl} = \int_v \rho(x,y,z)e^{2\pi i(hx+ky+lz)}dV \tag{2.36}$$

olarak elde eilir. Yapı analizi çalışmasında Fourier sentezinin periyodik bir fonksiyona uygulanabilmektedir. İncelenen tek kristaller periyodik olduğuna göre, saçılma yardımıyla kristale ait moleküler yapının görüntüsünü elde etmek için, elektron yoğunluğu fonksiyonu Fourier serileri türünden tanımlanabilir. Gerçek uzaydaki elektron yoğunluğu, ters örgü uzayında yapı faktörlerine karşılık geldiğinden elektron yoğunluğu ifadesi,

$$\rho(x,y,z) = \frac{1}{V}\sum_h\sum_k\sum_l F_{hkl}e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \tag{2.37}$$

(Cullity 1967**).** Fridel yasasına göre, kırınım desenleri simetri merkezli olup;

F(hkl) = F(hkl) veya ϕ (hkl) = $-\phi$ (hkl) şeklinde olur;

$$F = |F|e^{i\phi_{hkl}} \tag{2.38}$$

$$\rho(x,y,z) = \frac{1}{V}\sum_h\sum_k\sum_l |F_{hkl}|e^{-i[2\pi(hx+ky+lz)-\phi_{hkl}]} \tag{2.39}$$

ifade edilir. Bu üstel ifade trigonometrik fonksiyonlar cinsinden yazılıp Fridel yasası uygulandığında sinüslü terimler birbirini yok edeceği için elektron yoğunluğu ifadesi;

$$\rho(x,y,z) = \frac{1}{V}\sum_h\sum_k\sum_l |F_{hkl}|\cos[2\pi(hx+ky+lz)-\phi_{hkl}] \tag{2.40}$$

olarak elde edilir (Woolfson ve Hai-Fu 2005).

Bu durumda elektron yoğunluğu fonksiyonunun her zaman pozitif olacağı açıkça belli olmaktadır. Bu bağıntıdan, F_{hkl} yapı faktörleri genlikleri ve ϕ_{hkl} fazları bilindiğinde ρ(x, y, z) değerleri hesaplanarak üç boyutlu elektron yoğunluğu haritaları elde eilir.

Haritalardan elde edilen piklerin yerleri atomların konumlarını ortaya çıkarır (Bennett 2010).

2.7.2 Faz problemi

Kristalin elektron yoğunluğu fonksiyonunu belirleyebilmek için o yapıya ait kristal yapı faktörleri ve faz değerlerinin bilinmesine ihtiyaç vardır. Yapı faktörü X-ışınları şiddetlerinden elde edilmesine rağmen, faz açıları değerleri doğrudan hesaplanamaz. Bu durum kristalografide moleküler yapının ortaya çıkarılmasındaki temel sorunu yani 'faz problemini' belirgin hale getirir (Bennett 2010). Faz probleminin çözümü için iki farklı yöntem geliştirilmeye çalışılmıştır. Bunların birincisi "Patterson Yöntemi" ikincisi ise genellikle yapısında hafif atomları bulunduran organik bileşikler için kullanılan "Direkt Yöntemler" dir.

Patterson (Ağır atom) yönteminde atomlar birer saçıcı olarak düşünülebilir. Kristal yapıda atomik koordinatlarını doğrudan vermeyen, atomlar arası uzaklıkları doğrudan veren Patterson fonksiyonu, elektron yoğunluğu ρ(r) nin serbest dağılımını temsil eden bir fonksiyon olmak üzere tek boyutlu integral formunda

$$P(\vec{u}) = \rho(\vec{r}) * \rho(-\vec{r}) = \int_{v} \rho(\vec{r}).\rho(\vec{r}+\vec{u})d\vec{r} \qquad (2.41)$$

şeklinde elde edilir.

Ağır atom yönteminde ağır atomun koordinatlarının bulunması diğer atomların koordinatlarının hesaplanması için yeterli olmaktadır. Ağır atomun konumu bulunup fazı hesaplanırsa, tüm yapının fazı gibi tanımlanabilir. Bu şekilde faz belirlenmesine "Ağır Atom Yöntemi" denir.

Ağır atom yöntemiyle faz belirleyebilmek için, ağır ve hafif atomların şiddete olan katkılarının eşit olması beklenir. Ağır atomların atom numaraları ile hafif atomların atom numaraları arasında,

$$\frac{\sum Z_{ağ}^{2}}{\sum Z_{haf}^{2}} \approx 1 \qquad (2.42)$$

orantı ilişkisi vardır (Gıacovazzo ve Monaco vd. 2002).

2.8 Kristal Yapı Arıtım Yöntemleri

Kristali oluşturan atomların birim hücre içerisindeki atomik koordinatları belirlenerek, moleküler bir yapı modeli oluşturulduktan sonra koordinatların ve sıcaklık faktörünün en iyi değerlerinin hesaplanıp, hataların en aza indirgenmesi işlemlerine arıtım denir. Bu aşamada yapı çözümü sırasında bulunamayan atomlar ve hidrojen atomlarının konumları belirgin hale getirilmeye çalışılır. Ayrıca, atomların termal titreşim genliklerinin büyüklükleri ve yönelimleri de tespit edilir. En yaygın kullanıma sahip arıtım yöntemi olarak en küçük kareler yöntemi ve Fark Fourier yöntemi tercih edilir.

2.8.1 Fark fourier yöntemi

Fark Fourier Yöntemiyle hesaplanan ve ölçülen elektron yoğunlukları arasındaki fark incelemesi yapılır. Fourier sentezi yardımıyla hesaplanan elektron yoğunluğu,

$$\rho_{hes}(x,y,z) = \frac{1}{V}\sum_{h}\sum_{k}\sum_{l} F_{hes}\exp[-2\pi i(hx+ky+lz)] \qquad (2.43)$$

ile tanımlanır. Ölçülen elektron yoğunluğu,

$$\rho_{ölç}(x,y,z) = \frac{1}{V}\sum_{h}\sum_{k}\sum_{l} F_{ölç}\exp[-2\pi i(hx+ky+lz)] \qquad (2.44)$$

ile ifade edilir. Bu iki yoğunluk değerleri arasındaki fark,

$$\Delta\rho(x,y,z) = (\rho_{ölç} - \rho_{hes}) = \frac{1}{V}\sum_{hkl}[F_{ölç} - F_{hes}]\exp[-2\pi i(hx+ky+lz)] \qquad (2.45)$$

olur. $\Delta\rho_{ölç} \approx \Delta\rho_{hes}$ olduğunda ise Fark Fourier haritasında şiddetli bir pik gözlenmez, $\Delta\rho(r)$' nin o konumlardaki değerleri sıfır olmaktadır. Fark Fourier yöntemi ile yapıda ulunmayan atomlarla birlikte atomik parametreler de arıtılarak yapıya ait kristalografik parametrelerin daha duyarlı hale getirilmesi amaçlanır (Cullity 1967).

2.8.2 En Küçük kareler yöntemi

En küçük kareler yönteminde, örnek yapının F_{hes} değerleri ile gerçek yapının $F_{ölç}$ değerleri arasındaki farkı belirleyen bir fonksiyon (D) tanımı yapılır. En küçük kareler yönteminde, atomik parametrelerin duyarlılığını artırmak için, deneysel (gerçek) ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki farkın karesinin minimum olması idealdir. Yapı arıtımı sırasında atom parametrelerinde, sıcaklık ve mutlak ölçek faktörlerinde bazı değişiklikler yapılarak, hesaplanan ve ölçülen değerler mümkün olduğunca birbirine yakın hale getirilir. Moleküler yapıdaki bütün atomların konumları belirlendikten sonra,

$$D = \sum_{hkl}[\,|F_{ölç}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)|\,]^2 \qquad (2.46)$$

fonksiyonunun minimizasyonu ile yapı parametrelerinin en iyi değerleri hesaplanır. Bu ifadedeki toplama işlemi tüm yansımalar üzerinden hesaba katılır. Veri toplamada, tüm şiddet verileri aynı duyarlılıkta elde edilemez. Bu nedenle ölçülen şiddet verileri ölçümdeki duyarlılık derecesine göre belirli bir ağırlık faktörü (w) ile çarpılır. W(hkl) her yansıma için belirlenerek toplama işlemi tüm yansımalar üzerinden degerlendilir (Massa 2004). D fonksiyonu

$$D = \sum_{hkl} w(hkl)[\,|F_{ölç}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)|\,]^2 \qquad (2.47)$$

şekilde verilir.

2.8.3 Doğruluk kriterleri

2.8.3.1 R_1 faktörleri (güvenirlik)

Kristalografideki en önemli faktör olarak bilinen güvenilirlik faktörü, hesaplanan modelin, elde edilen veriye ne kadar iyi uyduğunu ifade eder, güvenilirlik faktörü R,

$$R_1 = \frac{\sum_{hkl} \left|\Delta F(hkl)\right|}{\sum_{hkl} \left|F_{ölç}(hkl)\right|} \qquad (2.48)$$

eşitliği ile verilir ve eşitlikte ölçülen ve hesaplanan yapı çarpanları arasındaki fark ne kadar küçük olursa kristal yapı çözümü o kadar doğruya yakın diyebiliriz. Arıtımın ilk aşamasında oldukça büyük değerler alan R_1 faktörünün, arıtımın sonunda 0.06'dan daha küçük değerlere düşmesi hedeflenir. Ancak yapıda herhangi bir uyumsuzluk (düzensizlik gibi) veyaveri kalitesinin kötü olması R_1 değerinin beklenenden bir miktar daha büyük çıkmasına sebeb olur (Glusker ve Lewis vd. 1994).

2.8.3.2 Ağırlıklı güvenirlik faktörü

Arıtım işlemine geçtikten sonra yapının doğruluğunu ortaya koyan bir başka ölçüt de "Ağırlıklı Güvenirlik Faktörü" dür. Ağırlıklı güvenirlik çarpanı ile amaçlanan, bazı hata değeri yüksek olan yansımalar arıtım aşamasında daha az kullanılmasını sağlamaktır. Ağırlıklı R faktörü,

$$W_R = \sqrt{\frac{\sum_{hlk} \omega(\Delta F(hkl))^2}{\sum_{hkl} \omega \left|F_{ölç}(hkl)\right|^2}} \qquad (2.49)$$

eşitliği ile verilir. (2.49) eşitliğinde ω, ağırlık fonksiyonudur. ω=1 değeri için tüm yansımalar eşit ağırlıkta alınır (Massa 2004).R_{int} değeri deneysel şiddet verilerinin iyi kalitede olup olmadığını belirlemede kullanılır. R_{int} değeri,

$$R_{int} = \frac{\sum_{hkl} \left|F_{ölç}(hkl)^2 - F_{ölç\,(ort)}(hkl)^2\right|}{\sum_{hkl} F_{ölç}(hkl)^2} \qquad (2.50)$$

eşitliği ile verilir. R_{int} değerinin sıfıra yakın bir değerde olması, hkl düzlemlerinden gelen yansıma şiddetlerinin iyi kalitede olduğunu ortaya koyar (Fair 1990).

2.8.3.3 Yerleştirme faktörü

Doğruluk derecesini belirlemede kullanılan başka bir faktör olan yerleştirme faktörü (Goodness Of Fit – GOOF), birim ağırlıkta gözlenen hata değeri olarak adlandırılır. S değeri,

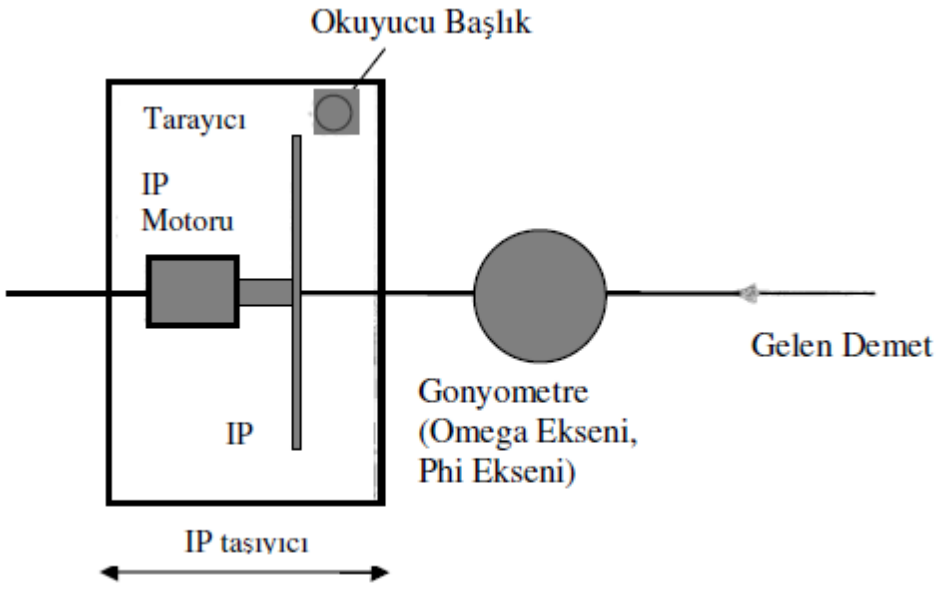
$$GOOF = S = \sqrt{\frac{\sum \omega(F_{ölç}^2 - F_{hes}^2)^2}{(n-m)}} \qquad (2.51)$$

ile verilir. İfadedeki n, bağımsız yansıma sayısı ve m, arıtılan toplam parametre sayısı olarak ifade edilir. (n-m) serbestlik derecesidir. S değeri arıtım sonucunda 1 veya bu değere yakın olmalısı amaçlanır (Cullity 1967).

2.9 Tek Kristal Difraktometresi

2.9.1 STOE IPDS II difraktometresi

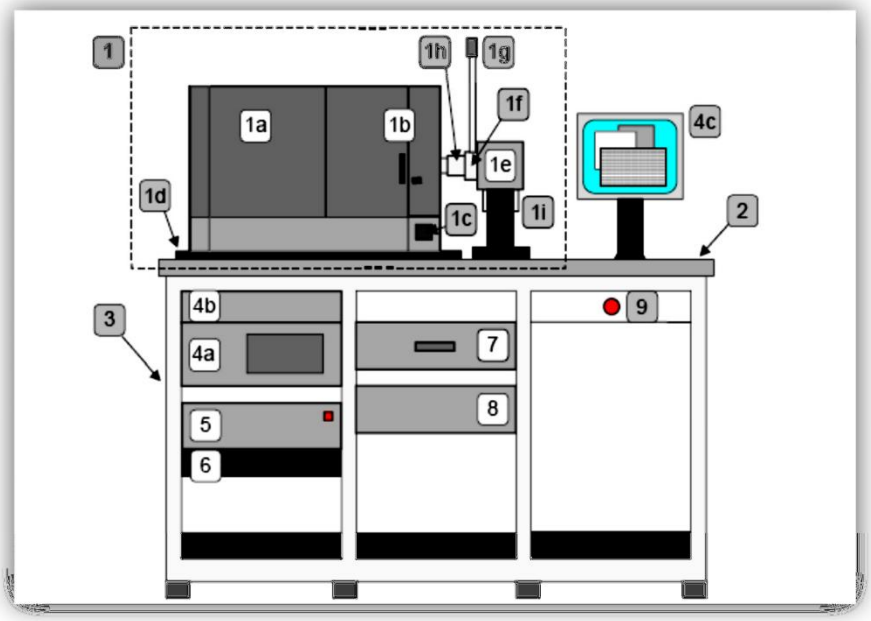
(Stoe Imaging Plate Diffraction System) STOE IPDS II, kristal yapı çözümü için gerekli olan verilerin hızlı bir şekilde elde edilmesi için geliştirilmiş bir alan etkili difraktometreler arasında yer alır (Şekil 2.14**)**. STOE IPDS II döner kristal-sabit detektör yöntemi ile çalışır ve X-ışını olarak organik iyonik bileşikler, organik ve organo-metalik kristaller gibi küçük moleküler yapıları belirlemek amacıyla tercih edilir. Monokromatör olarak düzlemsel grafit kullanılmıştır. STOE IPDS II difraktometresindeki temel kısımlar Şekil 2.15'de görüldüğü gibidir.



Şekil 2. 13 STOE IPDS II difraktometresindeki temel kısımlar

Difraktometrede, monokromatize edilmiş X-ışınlarının sapmalarını azaltmak için iç çapı 0,5 mm ya da 0,8 mm olan kolimatör denilen metal tüpler seçilir. Kristalin seçimi kolimatörün iç çapından daha büyük olmamalıdır. İdeal kristal boyutları 0.2-0.3 mm

aralığındadır.



Şekil 2. 14 STOE IPDS II difraktometresinin farklı bir gösterimi

Şekil 2.15'de numaralandırılmış kısımlar şöyledir:

1. IPDS II cihazı

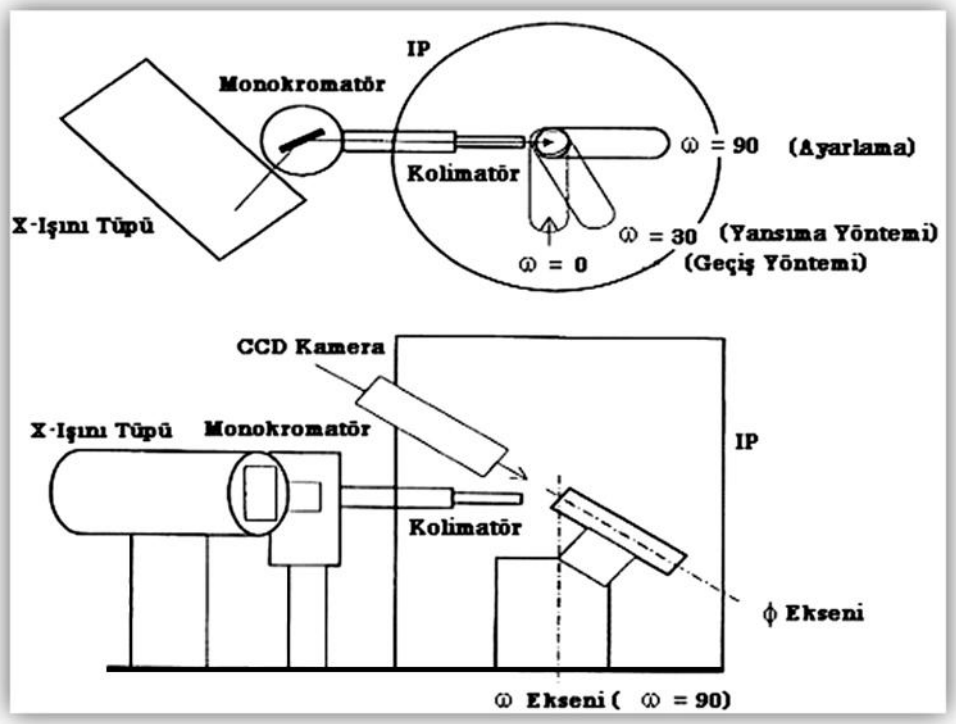
1a. Gonyometreli ve tarayıcılı radyasyondan koruma kabini, 1b. Kilitli kapak, 1c Örnek ışıklandırması için kadran, 1d. Düzenleme için ana plaka, 1e. X-ışını tüpü,1f. X-ışını panjuru, 1g. Panjur ışığı, 1h. Monokromatör, 1i. Güvenlik halkası

2. Çalışma düzlemi
3. Sistem rafları
4. Kırınım kontrolü için PC ve ana şalter

4a. PC, 4b. Tuş takımı ve far, 4c. Monitör

5. Düğmeli ara yüzey
6. Toz filtreli fan
7. Çekmece
8. Jeneratör
9. Acil kapama düğmesi

Gonyometre, verilerin toplanması amacıyla difraktometreye monte edilmiş olan ve kristalin istenilen Bragg açılarında X-ışını alacak şekilde dönme hareketini sağlayan bir sistemden oluşur. STOE IPDS II difraktometresinde kullanılan gonyometre Φ ve ω olmak üzere iki çember içermektedir. Bu çemberler incelenecek kristalin yansıma konumuna getirilmesi için kullanılır. Gonyometre başlığı, Φ çemberine takılır. Φ çemberi, ω çemberine vidalı olup bu çembere göre 45º eğimlidir. Kristal ω ekseni etrafında 0º den 180º ye kadar döndürülebilir. Φ çemberi ise -360 ile +360º lik dönüş serbestliği sağlamış olur. İki eksenli gonyometrenin geometrisi Şekil 2.16' de gösterilmiştir.



Şekil 2. 15 Gonyometre düzeneği.

Difraktometrenin en önemli parçalarından biri dedektörlerdir. Kırınım verilerinin toplandığı iki tip dedektör bulunur. Bunlar, Nokta dedektör ve verileri çok yüksek hızla toplayan ve geniş yüzey alanına sahip olan Alan dedektörlerdir. STOE IPDS II difraktometresinde alan dedektör olarak 34 cm çapında görüntü plakası (Imaging Plate

(IP)) bulunmaktadır. Görüntü tabakaları (IP), kristal üzerine düşen X-ışınlarının yansımalarını tabakada görüntülemek üzere fosfor maddesi tercih edilir. Kullanılan fosfor, Eu^{+2} iyonu katkılandırılmış BaFBrdür. Fosfor, X-ışınına maruz kaldığında soğurulan X-ışını enerjisinin bir kısmını geçici olarak depolar ve görüntü tabakasında görüntü oluşumunu sağlar. Görüntüleme sırasında gerçekleşen fiziksel olay optik uyarımlı ışıldamadan oluşur. Plakada oluşan görüntüler He-Ne lazeriyle hassas bir şekilde taranır ve bilgisayara taşınır. Burada veriler kartezyen koordinatlara dönüştürülür (Ermrich ve Hahn vd. 1997).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Hesaplamalı Kimyada Kullanılan Yöntemler

Hesaplamalı kimya/teorik kimya; kimyacı, fizikçi, mühendisler ve pekçok araştırmacılar açısından çok kullanışlı bir alan olmaktadır. Hesaplamalı kimyada yer alan yöntemler kullanılarak, moleküler yapıların geometrik optimizasyonları, moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyleri, bağ parametreleri, moleküler enerjileri, küresel reaktivite parametreleri, atomik yükleri gibi daha pek çok özellikleri incelenebilmektedir. Günümüzde, hesaplamalı kimyanın gelişmesi ile moleküler yapıları anlamamız ve özelliklerini açıklayabilmemiz çok daha kolaydır. Bu bölümde hesaplamalı kimya ve yöntemleri üzerinde duracağız.

Kimyasal hesaplamalarda molekülün elektronik yapısını ortaya koyabilmek için Schrödinger denkleminin çözülmesi gerekmektedir. Schrödinger denklemi, tek elektronlu sistemler dışında analitik olarak çözümü yapılamamaktadır. Bu sebeple çok elektronlu sistemlerin çözümünde birtakım matematiksel yaklaşımlar ve nümerik yöntemler tercih edilmektedir. Kimyasal hesaplarda tercih edilen yöntemler üç başlık altında incelenebilir.

- Ab-initio yöntemleri
- Yarı-ampirik yöntemler
- Yoğunluk fonksiyoneli yöntemleri

"Ab-initio" kelimesi latinceden gelen bir kelime olup "temel/başlangıçtan itibaren" anlamı taşımaktadır. Bu yöntem, bir atomik veya moleküler sistemde hiçbir deneysel veri ya da başlangıç geometrisi seçilmeden sadece sistemdeki çekirdek ve elektron sayısını hesaba katarak, Schrödinger denklemini yaklaşık yöntemler kullanarak

çözümleme yapar. Bu yöntemler arasında, Hartree-Fock (HF) ve MP2 gibi yöntemler vardır.

Yarı-ampirik yöntemlerde ise deneysel verilerden faydalanmaktadır. Yarı-amprik yöntemler ile Ab-initio yöntemleri arasındaki en belirgin fark, yarı-amprik yöntemlerde büyük ölçüde yaklaşımları içermesidir. Bu yaklaşımlar sonucu, büyük ölçüdeki terimler hesapla bulunamaz. Yaklaşımlarda kullanılan paremetrelerin deneysel bilgiye dayandırılarak kullanılıyor olması, yöntemin kullanılabilir ve güvenilebilir olmasını artırır. AM1, PM2 gibi yöntemler yarı-ampirik yöntemlerdendir.

Bu tez çalışmasında Hartree-Fock (HF) ve Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT) (Density Fuctional Theory (DFT)) kullanıldığı için bu bölümler, aşağıda daha ayrıntılı olarak veilmiştir.

3.1.1 Hartree-Fock yöntemi

Katı içindeki elektronların kuantum mekaniksel davranışını bütünüyle açıklamak için sistemin çok elektronlu dalga fonksiyonunu hesaba katmak gerekir. Teorik olarak bu, zamandan bağımsız Schrödinger denkleminden elde edilir. Fakat pratikte potansiyel, katı içindeki diğer elektronların davranışları ile ortaya konur. Gerçekte birbirine yakın elektronlar, uzak olan elektronlardan daha güçlü bir etkileşim içerisindedir. Bütün elektronların Schrödinger denklemini çözebilmek, aynı anda yaklaşık 10^{23} tane diferansiyel denklemini çözebilmek anlamına gelir. Ne yazık ki günümüzde bu tür hesaplamalar için gerekli bilgisayar kapasitesi elde edilememiştir.

Problemi çözmek için ilk girişim Hartree tarafından yapılmıştır (Haug 1972). Hartree, çok-cisim dalga fonksiyonlarının biçimi hakkında bir varsayım yapmış ve çok-cisim dalga fonksiyonlarını tek elektron dalga fonksiyonlarının bir kümesi olarak ifade

etmiştir. Homojen bir sistem içinde bu dalga fonksiyonları basit düzlem dalgalar olarak adlandırılabilir. Bu varsayımın yapılması ile değişim ilkelerini kullanmak mümkün hale gelmektedir. Hartree, çok elektronlu sistemin Hamiltoniyen denklemini geliştirmiştir(Haug 1972). N elektronlu bir sistem için, N tane denklem vardır. N tane tek-elektron dalga fonksiyonları ile her biri çarpım şeklinde çok-elektron dalga fonksiyonları elde edilir. Bu denklemler zamandan bağımsız Schrödinger denklemine benzerlik göstermektedir. Diğer elektronların hareketi, sistemin elektron dağılımının zaman ortalamasına yakından ilişkisi vardır. Bu önemli faktör her bir elektronu tek parçacık olarak ayırmaya yardımcı olur. Dolayısıyla Hartree yaklaşımı, kristal içindeki elektronlar için yaklaşık olarak tek-parçacık dalga fonksiyonlarını hesaplamamızı sağlamaktadır. Fakat Hartree yaklaşımı nötr, homojen bir sistemde, katı içindeki elektronları birarada tutan bağlanma enerjilerinin olmayacağını ifade ettiğinden iyi sonuçlar elde edilemez. Aynı zamanda bu ifade elektronları katıdan koparmak için sonlu bir enerji verilmesi gerektiğini ispat eden deneysel bulgularla örtüşmez. Pauli dışarlama ilkesine göre, uzayın aynı noktasında aynı kuantum sayılarına sahip iki elektron bulunamaz. Bu ilke açıkça, aynı kuantum kümelerine sahip özdeş elektron çiftleri arasındaki etkin itmeyi anlatmaktadır. Matematiksel olarak Pauli dışarlama ilkesi, parçacık çiftlerinin değiş-tokuşu sırasında simetrik olmayan dalga fonksiyonlarını ortaya koymak için kullanılır. Elektronların değiş-tokuş işlemi sırasında sadece işaretleri değişkendir. Hartree dalga fonksiyonları simetrik olmamaktan ziyade simetrik bir özellik göstermektedir. Yani, Hartree yaklaşımı Pauli dışarlama ilkesini işleme katmaz.

Hartree-Fock yaklaşımı ise simetrik olmayan dalga fonksiyonlarını kullanarak tek-elektron dalga fonksiyonlarından çok-elektron dalga fonksiyonunu elde etmeyi amaçlamaktadır. Bu yaklaşımda dalga fonksiyonu, Hartree dalga fonksiyonundan daha karmaşık yapıdadır. Ama bu fonksiyon "Slater Determinantı" ile ifade edilir. Bu önerinin ortaya atılması ile birlikte değişim ilkesi boyunca sistem için Hamiltoniyen denklemini açıklamak tekrar mümkün olmaktadır. Burada, bir elektron ile ortalama elektron yoğunluğu arasındaki Coulomb etkileşmesini tanımlayan, Hartree potansiyelidir. Simetrik olmayan dalga fonksiyonu kullanan değiş-tokuş potansiyeli doğrudan Pauli dışarılama ilkesi ile ilişkisi vardır. Bu potansiyel nötr, homojen bir sistemdeki elektronların bağlanma enerjilerine katkı sağlar. Böylelikle Hartree

teorisinin başlıca yetersizliği ortadan kalkmış olur. Fakat Hartree-Fock teorisi fiziğin bazı dallarında basit durumların ihmal edildiği zamanlarda, Hartree teorisinden daha kötü sonuçlar ortaya koyar. Bir yere kadar değiş-tokuş etkisi ihmal edilir ise o zaman Hartree teorisini kullanarak daha uygun sonuçlara ulaşılır. Anlatılan iki metot, katı içindeki elektronların çok-parçacık problemini çözmede başarılı olmasalar da iki önemli fiziksel işlemi, yani değiş-tokuş ve korelasyonu açıklamakta başarılıdır. Hartree-Fock yaklaşımı aynı zamanda öz uyumlu alan metodu (SCF "Self Consistant Field") olarak da bilinir (Haug 1972).

3.1.2 Yoğunluk fonksiyonel teorisi

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT), hesaplamalı kimyada en çok kullanılan yöntemlerdendir. Bu yöntemi kullanışlı yapan en temel özellikler, hesaplamalarda dalga fonksiyonu yerine elektron yoğunluk fonksiyonunu kullanıyor olması ve sistemin taban durum enerjisini hesaplarken değiş-tokuş korelasyon enerjisini (E_{XC}) de hesaplamalara katmasıdır. YFT' de sistemin taban durum özellikleri taban durum yoğunluğunun fonksiyoneli olarak formüle edilmesine rağmen, değiş-tokuş ve korelasyon enerjisini içeren E_{XC} tam olarak bulunamamaktadır. E_{XC} etkin olarak kullanılan iki yaklaşım ile ifade edilmektedir. Bunlar Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (Local Density Approximation, LDA) ve Genelleştirilmiş Gradiyent Yaklaşıklılığıdır (Generalized Gradient Approximation, GGA).

Yoğunluk fonksiyon teorisi Kuantum fiziğinin gelecek vadeden en etkili metotlarındandır. Bir sistemin elektronik yapısını, elektron dalga fonksiyonu yerine elektron yoğunluğuna bağlı temel bir fonksiyon olarak açık bir şekilde ortaya koyar. Hohenberg ve Kohn'un temel teoremlerine göre elektron yoğunluğu, elektron sisteminin herhangi bir özelliğini belirlemek için gerekli olan bütün bilgileri içerisinde bulundurur(Hohenberg ve Kohn 1964, Nagy 1998).

YFT başlangıçta sadece bir molekülün taban-durum enerjisini bulmak için tercih ediliyordu. Bu teorinin pratik uygulamaları Hatree-Fock metoduna benzer yapıda bir metot ifade eden Kohn ve Sham tarafından oluşturuldu. DFT metodunda, elektron yoğunluğu HF orbitallerinin matematiksel formuna benzer temel fonksiyonların bir lineer kombinasyonu olarak ifade edilir. Kohn ve Sham, HF eşitliklerindeki değiş-tokuş potansiyel teriminden farklı olarak, sadece elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olan daha genel bir değiş-tokuş korelasyon (ilgisi) potansiyel terimi geliştirerek Schrödinger denklemini çözdüler. Elektron yoğunluğunun kullanımındaki avantaj, Coulomb etkileşimi için çözülmesi gereken integrallerin sadece elektron yoğunluğu üzerinden çözülmesi ve hesaplamaların bazı elektron korelasyonlarını barındırmasıdır. Bu sayede YFT hesaplamalarının, HF hesaplamalarından daha hızlı ve daha doğru sonuçlar verdiğini belirtmek gerekir (Kohn ve Sham 1965, Chermette1998, Young 2001).

Ab-initio yöntemlerin temel amacı Schrödinger denkleminin çözümünü yapmaktır. YFT yaklaşımı için Schrödinger denklemi,

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{etkin}(\vec{r})\right)\psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\vec{r}) \qquad (3.1)$$

biçimindedir. Burada, ∇^2 laplasyen operatörü, V_{etkin} etkin potansiyel, $\psi_i(\vec{r})$ özfonksiyon ve ε_i enerji öz değeridir. YFT'de etkin potansiyel,

$$V_{etkin}(\vec{r}) = V_{dış}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \qquad (3.2)$$

olarak yazılabilir. Burada $V_{dış}$, elektron ve atomik çekirdekler topluluğu arasındaki etkileşmeyi tanımlayan potansiyeldir. V_H, Hartree potansiyeli olup ve sistemdeki bir elektron ile kendisi dışındaki diğer elektronların oluşturduğu elektron yoğunluğu arasındaki Coulomb itmesini tanımlar. V_{XC}, tek-elektron denklemlerine yapılan değiş tokuş ve korelasyon katkılarını tanımlayan potansiyelidir (Aydın ve Körözlü 2012).

Enerjinin bir fonksiyonu olan elektron yoğunluğu,

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N} |\psi_i|^2 = \sum_{i=1}^{N} \int d\vec{r}\,\psi_i^* \psi_i \tag{3.3}$$

olarak elde edilmiştir (Corminboeuf vd. 2006).

YFT modelinde korelasyon potansiyelinin yük yoğunluğuna nasıl bağlı olduğunu anlamak için sistemin toplam enerjisini ortaya koymak gerekir. YFT yaklaşımı için bir sistemin toplam enerjisi,

$$E^{YFT} = E^{İç} + E^{Çekirdek} + E^{Coulomb} + E_{XC}(\rho) \tag{3.4}$$

biçimindedir. Burada, $E^{İç}$ çekirdekle tek elektronun etkileşme enerjisi, $E^{Çekirdek}$ çekirdeğin konumu için çekirdekler arası itici enerji, $E^{Coulomb}$ elektronlar arasındaki itme enerjisi ve $E_{xc}(\rho)$ elektron yük yoğunluğuna bağlı olan değiş-tokuş korelasyon enerjisini ifade eder. Değiş-tokuş korelasyon enerjisi, yerel yoğunluk fonksiyon teorisine göre toplam elektron yoğunluğu fonksiyonunun bir integrali olarak,

$$E_{XC} = \int \rho(\vec{r}).\varepsilon_{XC}\left[\rho(\vec{r})\right] d\vec{r} \tag{3.5}$$

hesaplanır. Burada, $\varepsilon_{xc}(\rho)$ terimi, sabit yoğunluklu düzgün bir elektron gazında bulunan her bir elektron için değiş-tokuş korelasyon enerjisi adını alır. Kohn-Sham eşitlikleri elde edildikten sonra Schrödinger denklemi N elektronlu bir sistem için,

$$\left\{-\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_{A}^{çekirdek} \frac{Z_A}{r_{A,1}} + \int \frac{\rho(\vec{r_2})}{r_{12}} d\vec{r_2} + V_{XC}(r_1)\right\} \psi_i(\vec{r_1}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r_1}) \tag{3.6}$$

biçiminde olur. Burada ε_i Kohn-Sham yörünge enerjisi, ψ_i'ler Kohn-Sham yörüngeleri ve V_{xc} değiş-tokuş korelasyon potansiyeli, değiş tokuş korelasyon enerjisinin "fonksiyonel türevi" olarak,

$$V_{XC}[\rho] = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho} \tag{3.7}$$

biçiminde tanımlanabilir (Aydın ve Körözlü 2012).

Kohn-Sham denklemleri öz uyumlu alan (SCF) teorisi kullanılarak çözülür.YFT' nin temelinde/başlangıcında Thomas-Fermi (Thomas ve Fermi 1927) yaklaşımınlarıdır. Ancak yapılan yaklaşımların yetersizliklerinden dolayı YFT geliştirilerek, Khon-Sham denklemlerini oluşturmuştur. Thomas-Fermi yaklaşıklığındaki temel hata sistemin kinetik enerjisini yoğunluk fonksiyoneline bağlı olarak ortaya koymasıdır. Kinetik enerjiye bu yerel yaklaşımların %10'luk bir değere kadar iyi olduğunu söylenebilir. Fakat Coulombik sistemler için kinetik enerji toplam enerjinin tam değerine eşit olduğundan %10'luk bir hata payı oldukça büyüktür. Hata payını %1'e indirsek bile bu büyük bir oran sayılır. Bu alanda büyük bir adım Kohn-Sham'ın fiziksel sistemle aynı yoğunluğa sahip etkileşim halinde olmayan elektron sistemi kurmasıyla başlamıştır. Çünkü Kohn-Sham eşitliklerinin çözümü, neredeyse tümü doğru kinetik enerjiyi içeren, etkileşim halinde olmayan sistemler için tam kinetik enerjiyi hesaplamaktadır.

Kohn-Sham sistemi fiziksel sistemle aynı yoğunluğa sahip olacak şekilde seçilmiş, etkileşim halinde olmayan elektronların oluşturduğu basit bir imgesel sistemi içerir. Değiş-tokuş korelasyon enerjisi hesplandığında çok elektronlu bir sistemin Hamiltonyeni ve taban durum enerjisi hesaplanmış olmaktadır. Değiş-tokuş korelasyon enerjisi,

$$E_{xc}[\rho] = E[\rho] - T_s\ [\rho] - V_{dış}[\rho] - H[\rho] \tag{3.8}$$

şeklindedir. Eşitlikte sadece $V_{dış}[\rho]$ fonksiyonunun bulunması gerekir. Değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi çoğunlukla Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY), Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGY) ve başka yaklaşıklık yöntemleri ile elde edilir. Bu yöntemler arasında, bir sistemin değiş-tokuş korelasyon enerjisini hesaplayan, daha çok organik moleküller için iyi sonuçlar veren ve baz fonksiyonu olarak da bilinen "Hibrit Fonksiyonellerdir".

3.1.3 Hibrit fonksiyonları

Hibrit/baz fonksiyonelleri, YYY ve GGY' da olduğu gibi YFT'de değiş-tokuş ve korelasyon enerji fonksiyonelini hesaplamak için kullanılır. Hibrit fonksiyoneller, pekçok yaklaşıklık yöntemlerinin değiş-tokuş ve korelasyon fonksiyonellerinin bir birleşimidir. Burada yer alan Hartree-Fock değiş-tokuş enerjisi gerçek Hartree-Fock enerjisini tanımlamaz. Aşağıdaki ifade de yer alan orbitaller, Kohn-Sham orbitalleri olduğu için bu değiş-tokuş enerjisi HF-tipi değiş-tokuş enerjisidir. Pekçok hibrit fonksiyonelleri oluşturulmuştur. Bunlardan en popüler olan hibrit fonksiyoneli, 1993 yılında Becke (B3) tarafından keşfedilen değiş-tokuş enerji fonksiyoneli ve 1988 yılında Lee-Yang-Parr (LYP) tarafından keşfedilen korelasyon enerji fonksiyonelidir ve bu değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli Becke3LYP veya B3LYP dir. Burada yer alan ilk terim, gradiyent düzeltmesi içermeyen değiş-tokuş fonksiyoneli, ikinci terim, KS orbitallerini temel alan HF-tipi değiş-tokuş fonksiyoneli, son üç terim ise, gradiyent düzeltmeli olup sırasıyla, Becke88 değiş-tokuş, Vosko-Nusair-Wilk korelasyon ve Lee-Yang-Parr korelasyon fonksiyonellerini ifade eder. Enerjilerin önündeki parametreler ise moleküler atomizasyon enerjisi için hesaplanan en uyumlu katsayılarını verir. Başka bir hibrit fonksiyonel ise Perdew, Burke ve Ernzerhof (PBE) tarafından ifade edilen PBE1PBE fonksiyonelidir. Buradaki ilk terim, Perdew, Burke ve Ernzerhof (PBE) değiş-tokuş, ikinci terim HF-tipi değiş-tokuş ve son terim ise PBE korelasyon fonksiyonellerini oluşturur. Hibrit fonksiyonelleri genellikle diğer fonksiyonellerinden daha iyi sonuçlar vermektedir.

3.1.4 B3LYP baz fonksiyonu

Dalga mekaniğine dayanan HF teorisi, değiş-tokuş enerjisi için iyi sonuç vermemekle beraber, bu metotla korelasyon enerjisi hesabı yapılamamaktadır. YFT modelleri ise

değiş-tokuş ve korelasyon enerjilerini daha iyi vermektedir ve böylece tam enerji ifadesi için saf HF veya saf YFT modelleri yerine, bu modellerin her ikisinin enerji ifadelerinin, toplam elektronik enerji ifadesinde kullanılmaları sonucu, karma modeller geliştirilmiştir. Bu modeller, toplam enerji, bağ uzunlukları, iyonizasyon enerjileri gibi birçok büyüklükleri saf modellerden daha iyi sonuçlar vermektedir.

HF teorisi değiş-tokuş korelasyon enerjisi için iyi sonuçlar vermemesine rağmen, kinetik enerji için uygun sonuçlar verir. YFT için bu durum HF'nin tam tersidir, korelasyon enerjisi için iyi sonuçlar elde edilir ancak kinetik enerji için elde edilen sonuçlar çok etkili çıkmamaktadır. Bu yüzden bir sistemin tam enerji hesabı için, yalnızca HF ya da YFT yerine, bu yaklaşımların her ikisininde enerji ifadeleri toplam elektronik enerji ifadesinde kullanılarak karma modeller ortaya konmuştur. Bu modeller aracılığıyla moleküller için hesaplanan toplam enerji, bağ uzunlukları ve iyonizasyon enerjileri gibi birçok nicelik, saf HF ve YFT modellerinden daha iyi sonuçlar elde edilmektedir.

Yapılan çalışmalarda çok sık kullanılan bazı enerji fonksiyonelleri; Kinetik enerji fonksiyoneli: H28, TF27,.. değiş-tokuş enerji fonksiyoneli: F30, D30, B88,.. korelasyon enerji fonksiyoneli: LYP, VWN,.. gibi enerji fonksiyonelleri, teorik çalışmalarda çok sık kullanılır. Bir karma enerji modeli oluşturulurken, yukarıda yazılan enerji fonksiyonelleri gibi fonksiyonellerden seçilir.

Becke yapmış olduğu çalışmada değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi için aşağıdaki karma modeli ifade etmiştir.

.

$$E_{karma}^{XC} = c_{HF}E_{HF}^{X} + c_{YFT}E_{YFT}^{XC} \qquad (3.9)$$

Burada c'ler sabitlerdir. Becke'nin oluşturduğu karma modeller, BLYP ve B3LYP baz fonksiyonlarıdır. Bu karma modeller arasında en iyi sonuç verenlerinden biri; LYP

korelasyon enerjili üç parametreli Becke karma modeli olan B3LYP'dir. B3LYP modelinde değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi,

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LYA}^{X} + c_0(E_{HF}^{X} - E_{LDA}^{X}) + c_1 \Delta E_{B88}^{X} + E_{VWN3}^{C} + c_2(E_{LYP}^{C} - E_{VWN3}^{C}) \quad (3.10)$$

şeklinde verilmektedir. Burada c_0, c_1 ve c_2 katsayıları, deneysel veriler ile elde edilen katsayılardır ve değerleri, sırasıyla, 0.2, 0.7 ve 0.8'dir. Bu durumda, B3LYP modelinde bir molekülün toplam elektron enerji ifadesi,

$$E_{B3LYP} = E_V + E_J + E_{B3LYP}^{XC} \quad (3.11)$$

olarak elde edilir (Becke1993,Gill 1998, Ertuğrul 2011).

3.1.5 Baz setleri

Bilindiği gibi Ab-initio metodlarında moleküler orbitaller, atomik orbitallerin lineer kombinasyonları şeklindedir. Benzer şekilde atomik orbitaller de tam set olan bazı fonksiyonlar cinsindendir. Böylece moleküler orbitaller baz fonksiyonları cinsinden yazılabilmektedir. Bu şekilde yalnız bir orbitali temsil eden fonksiyonlara baz fonksiyonu, atomun bütün orbitallerini temsil eden baz fonksiyonları kümesine de baz seti denir. Moleküler hesaplamalarda atomik orbitalleri temsil eden baz fonksiyonları iki gruba ayrılabillir. Bunlardan birincisi (Exponential Type Orbitals) Üstel Tipte Orbitaller (ETO), ikincisi ise (Gaussian Type Orbitals) Gaussiyen Tipi Orbitalleri (GTO)dir.

Kuantum kimyasal hesaplamalarda "baz/temel set" terimi, bir sistemin istenilen kimyasal özelliklerini yeniden elde etmek için optimize edilmiş atomik orbitalleri temsil eden daraltılmış Gaussian tipi fonksiyon işleme katılır. Moleküler orbital, atomik orbitallerin doğrusal toplamlarından elde edilir. Baz setleri, moleküler orbitallerin

oluşumunda kullanılan atomik orbitallerden oluşmuş fonksiyonlar setidir (Dorsett ve White 2000).

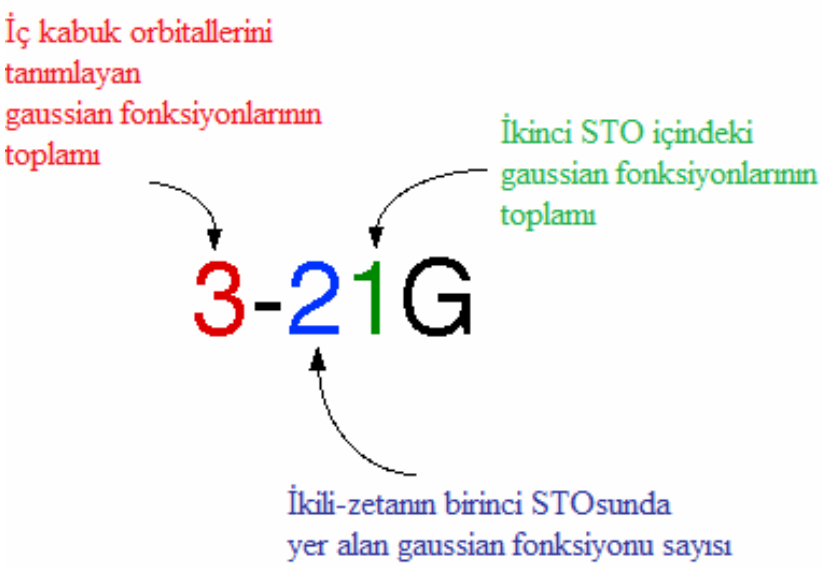
Kuramsal hesaplamaların amacı moleküllerin özelliklerini matematiksel olarak ortaya koymaktır. Bu özeliklerin en önemlilerinden biri moleküler orbitallerdir. Bu orbitallere yaklaşımlar için temel setler seçilir. Baz setlerinde iki genel kategori vardır.

Minimal Baz Setleri*:* Orbitallerin en temel durumlarını ifade eder. STO-nG baz seti şeklindedir. Bu baz set n tane birbirinden bagımsız Gaussian fonksiyonunun lineer bir birleşimidir. (STO-nG, n: 1, 2, 3…).

Genişletilmiş Baz Setleri: Orbitalleri çok daha detaylı bir şekilde ifade eder. Split valans, polarize, diffuse baz setleri gibi (3-21G, 6-311G (split valans baz setleri), 6-311G(d, p)/ 6-311G** (polarize baz setleri), 6-311+G(diffuse baz setleri)….)

Gaussian baz setleri, atomların kapalı kabuk ve açık kabuk orbitallerinin tanımlanması açısından çeşitlilik oluşturur. Standart gaussian baz setleri, açık kabuk orbitallerini tanımlamak için kullandıkları primitif Gaussian baz fonksiyonu sayısına bağlı olarak;

İkili Zeta Baz Seti (m-npG) ve Üçlü Zeta Baz Seti (m-np1G) olarak iki grupta incelenir. m, n ve p sıfırdan farklı pozitif tam sayıları, G ise Gaussiani ifade etmektedir. Şekil 3.1’ de baz setlerinin adlandırılması ve Çizelge 3.1’de çeşitli baz setleri verilmiştir.



Şekil 3. 1 Baz setlerin adlandırılması

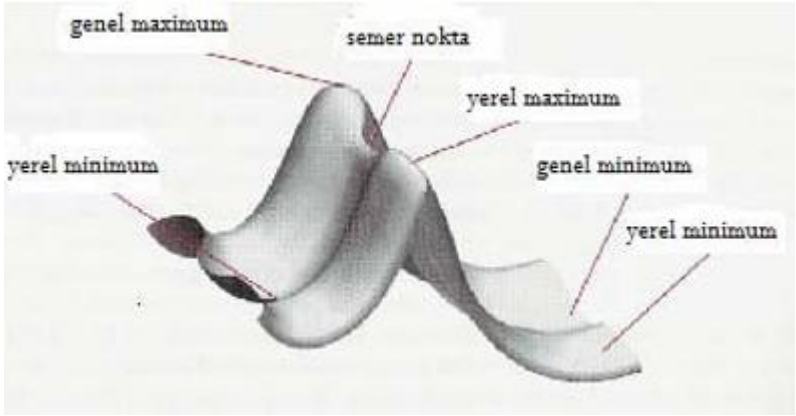
Çizelge 3. 1 Baz setlerine göre elektron dağılımları (Lewars 2003).

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

3.1.6 Geometrik Optimizasyon

Moleküler kuantum mekaniğinin en başarılı uygulamalarından biri moleküler geometrinin teorik olarak bulunmasıdır. Birçok durumda ab-initio metotları kullanılarak, bağ uzunlukları deneysel değerlere yaklaşık olarak ± 0.02 Å ve bağ açıları deneysel değerlere yaklaşık olarak ± 5° yaklaşıklıkla hesaplama yapılabilmektedir (Szabo ve Ostlund 1982).

Molekül içindeki elektronların koordinatları, atomların dizilişlerine, atomların dizilişleri de molekül geometrisi etkilidir. Bu nedenle molekül enerjisinin hesaplanmasında molekül geometrisi önemlidir. Molekül geometrisindeki küçük oynamalar bile, molekülün enerjisini değiştirmektedir. Geometri optimizasyonun amacı molekülün en kararlı olduğu yani enerjinin minumum olduğu durumları tespit etmektir. Geometri optimizasyonu sonucunda, molekülün enerjisinin minimum olduğu atomik dizilişler belirlenmektedir. Farklı molekül geometrilerinin, molekül enerjisi üzerindeki etkisi moleküle ait potansiyel enerji yüzeylerine bakılarak anlaşılır. Molekül enerjisi çekirdek konumlarının bir fonksiyonudur. Böyle bir fonksiyon, molekül içindeki atomların bütün olası dizilişlerine karşılık gelen Şekil 3.2' deki gibi bir potansiyel enerji yüzeyi ifade edilmektedir.



Şekil 3. 2 Geometri optimizasyonuna ait noktaların gösterimi

Potansiyel enerji yüzeyi molekül geometrisi ile enerjisi arasında matematiksel bir ilişkiyi ortaya koymaktadır. Potansiyel enerji yüzeyi üzerindeki her bir nokta, farklı bir geometriyi tanımlamaktadır. Potansiyel enerji yüzeylerinde özel önemi olan bazı noktalar aşağıda verilmiştir.

Genel Maksimum: Potansiyel enerji yüzeyinin en yüksek noktasıdır.

Yerel Maksimum: Potansiyel enerji yüzeyinin belli bir bölgesindeki en yüksek noktadır.

Genel Minimum: Potansiyel enerji yüzeyinin en düşük noktasıdır.

Yerel Minimum: Potansiyel enerji yüzeyinin belli bir bölgesindeki en düşük noktadır.

Saddle point/Semer Nokta: Potansiyel enerji yüzeyi üzerinde bir yönde maksimum iken diğer yönde minimum olan noktadır.

Yerel ve genel maksimumlar reaksiyon mekanizması çalışmalarında hesaba katılır. Yerel ve genel minimumlar ise molekülün farkı konformasyonlarının veya yapısal izomerlerinin kararlı durumlarını temsil etmektedir. Genel minimum en düşük enerjili konformasyonu belirlerken, yerel minimumlar molekülün diğer kararlı konformasyonlarını tanımlar. Molekül eğer farklı konformasyonlara sahip değilse, potansiyel enerji yüzeyi bir tek minimuma karşılık gelir. "Saddle point/ Semer Nokta" ise iki kararlı yapı arasındaki geçiş durumlarını ve reaksiyonlarda oluşan ara ürünleri ifade eder. Ara ürünlerde kararlı yapılardan oluşmaktadır. Geometri optimizasyonunda amaç minimumları ortaya çıkarmaktır. Bir başlangıç geometrisi ile hesaplamaya geçilir. Daha sonra bu geometriye karşılık gelen enerji hesabı yapılır. Bu enerji potansiyel enerji yüzeyi üzerindeki bir noktaya karşılık gelir. Sonra enerji gradyenti hesaplanarak enerjinin artış hızının minimum olduğu yönde potansiyel enerji yüzeyinde gidilecek yönelim bulunur. Enerji gradyentinin büyüklüğüne bağlı olarak geometri değiştirilir. Bu işleme enerji gradyenti sıfır oluncaya kadar devam edilir. Gradyentin sıfır olduğu nokta molekülün kararlı durumlarından herhangi birine karşılık gelir. Optimizasyon sonucunda geldiğimiz nokta moleküle ait kararlı durumu temsil eden minimumlar olabileceği gibi, ara ürünleri temsil eden saddle pointler de bulunabilir. Bu ikisini ayırt

edebilmenin yolu harmonik titreşim frekanslarının analizidir. Molekülün kararlı durumlarında yani potansiyel enerji yüzeylerinin minimum noktalarına karşılık gelen durumlarda bütün frekanslar reel iken, saddle point noktalarına karşılık gelen durumlarda bir tane imajiner/sanal frekans mevcuttur. (Bohr ve Phil 1913)

Eğer üzerinde çalışılan molekülün birden çok yapısal izomeri veya konformasyonu yoksa geometri optimizasyonu ile molekülün en kararlı durumuna karşılık gelen atomik dizilişler kolaylıkla bulunabilecektir. Molekülün birden çok konformasyonu olması durumunda, konformasyonlara ait açık formüllerin bilinmelidir. Açık formüller potansiyel enerji yüzeyleri üzerinde, ilgili konformasyonun minimumuna en yakın bölgesinden optimizasyona başlanabilir. Ayrıca literatürde kimyacılar tarafından kullanılan ve belli bazı atomlar arasındaki bağ uzunluklarını, bağ açılarını ve torsiyon açıları veren referans kartların kullanımı da optimizasyon başlangıcında uygun bir geometrinin belirlenmesinde etkili olacaktır.

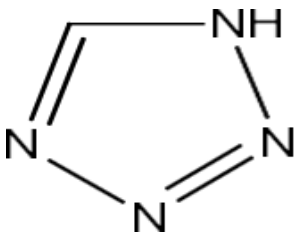
Buraya kadar anlatılan bölümlerde, bu tez çalışmasında yer alan moleküler yapıların yapı analizlerinde kullandığımız deneysel ve teorik yöntemlerin teorisi hakkında bilgi verilmiştir.

Tez çalışmasında yer alan moleküler yapıların fonksiyonel grupları hakkında kısaca bilgiler verildikten sonra yaptığımız çalışmalar ve sonuçlar hakkında bilgiler verilecektir.

3.2 Tetrazol, Tiyazol, Triazin ve Siklobütilin Bileşiklerinin Kimyasal Yapısı

3.2.1 Tetrazollerin genel özellikleri

Tetrazoller, bir karbon atomu ve dört azot atomundan oluşmuş, beş üyeden oluşan aromatik heterosiklik bileşiklerdir. Kapalı formülü CH_2N_4 şeklindedir Bir karbon ve dört azot atomuna sahip tetrazol halka sistemi oldukça kararlı bir yapıdadır. Tetrazol molekülü düzlemseldir ve karbondan bir elektron, pirol azotundan iki, piridin azotlarının her birinden gelen birer elektron olmak üzere toplam altı elektrona sahip aromatik özellik gösteren bir bileşiktir (Grimmet 1979).



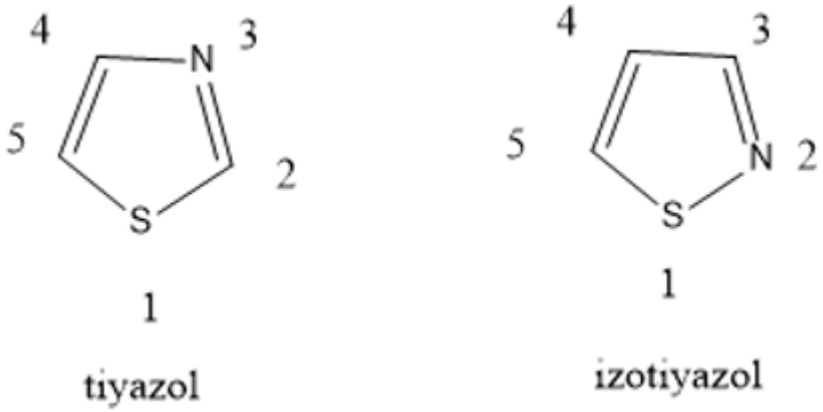
Tetrazol

Şekil 3.3 Tetrazol halkalarının şematik gösterimi

3.2.2 Tiyazollerin genel özellikleri

Heterohalkalı bileşikler, halkalarında karbon atomu yanında N, S ve O gibi diğer atomları da bulundurur. Bunların oluşturdukları halkalar da karbon halkaları gibi aromatik yapıdadırlar. Tiyazoller de heterohalkalı bileşiklerdendir. Beşli bir halkada

kükürt ve azot atomu 1, 3 konumun da ise bileşik, “tiyazol”, 1, 2 konumun da ise “izotiyazol” olarak isimlendirilir. (Şekil 3. 3)



Şekil 3. 4 Tiyazol ve İzotiyazol halkalarının şematik gösterimi

Tiyazol halkaları kimyanın pek çok alanında başlangıç maddesi olarak seçilmektedir. Aromatik karakterdeki bu bileşiklerin elektronik yapıları oksijen atomu yerine kükürt atomu alınmak üzere oksazol ve izoksazol halkalarının aynı elektronik yapıdadır (Erickson ve Wiley vd. 1956). Bu bileşik bazı türevleri halinde de doğada bulunur ve biyolojik bakımdan önem arz eder. Antibiyotikler de dahil olmak üzere birçok biyomolekülün biyolojik öneme sahip olmaları yapılarında tiyazol ve türevleri bulunmaktadır. Benzotiyazolün önemli bir türevi 2-merkaptobenzotiyazol’ dür ki bu bileşik, kauçuk endüstrisinde hızlandırıcı olarak seçilir (Roberts ve Hutson vd. 1998).

Aminotiyazoller, eczacılıkta birçok ağrı kesici ve ateş düşürücü ilaçların sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanıldıkları gibi anti-viral, anti-mikrobiyal ve anti-bakteriyel özellikleri de birçok çalışmayla ispatlanmıştır (Holla ve Sarojdnd vd. 1998, Hegde ve Girisha vd. 2008). Tiyazol ve türevlerinde, azot atomunun katyonik olup olmamasına bağlı olarak benzotiyazolyum grubu elektron alıcı ya da verici olarak boya sanayinde de kullanıldıkları gibi fungusit özelliklerinden dolayı ziraat de kullanılmaktadırlar (Daniels ve Gates 1996, Holla ve Sarojdnd vd. 1998).

3.2.3 Triazinlerin genel özellikleri



Şekil 3. 5 Yapısına göre triazin çeşitleri

Triazin molekülünün kapalı formülü $C_3H_3N_3$ şeklindedir. Triazin bileşiği, altı üyeli halka sistemine sahip fenil bileşiğinin, üç karbon atomu yerine üç azot atomu içeren, heterosiklik yapısıdır. Bileşiğin yukarıda gösterilen olası izomerleri, azot atomlarının halka üzerindeki üç farklı dağılımı sayesinde birbirlerinden farklıdır. Bu izomerler; 1,2,3-triazin, 1,2,4-triazin ve 1,3,5-triazin şeklinde adlandırılır. 1,2,4-Triazin bileşikleri geniş spektrumda biyolojik aktivite göstermektedirler (Beiser 1997). Herbisit (Aygün ve Zengin 1994), antifungal (Puri ve Babbar 2008) ve antibakteriyel http://web.edu.tr/fmd/s11/11-11.pdf 2018), özellik gösteren 1,2,4- triazin-5(4*H*)-on sınıfıbileşiklerin HIV enfeksiyonu (http://www.nukleer.web.tr/uaea/pia75/bolum08.htm 2018), kanser (http://www.nuveforum.net/1754genelkulturx/72416xisinlarininsanayide kullanilmasi 2018) tedavisinde kullanılmalarına olanak tanıyacak çalışmaların yapılması söz konusu bileşiklerin türevlerinin sentezine olan ilginin artmasını sağlamıştır.

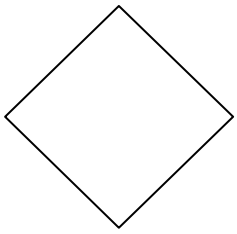
Triaizin türevlerinin kullanıldığı en önemli alanlardan biri kanser tedavisidir. Birçok triazin türevi farmakolojik özelliğe gösterirler. Çeşitli araştırmalar bileşiklerin kardiotonik, neuroleptik, nootropik, antihitaminerjik, anti-HIV, antiviral ve antikanser maddeleri olarak önemli potansiyellere sahiptirler. Triazinin sık kullanıldığı alanlardan biri de tekstildir. Bu alanda hem kırışıklığı önleyici madde hemde reaktif boyar madde

olarak farklı kullanım alanına sahiptir. Otomotivde yüksek kalitede kaplama olarak arabalarda, diğer endüstri ürünlerinde, alev geciktirici olarak ve ziraat de bitkiler için antivirüs olarak kullanılmaktadır.

3.2.4 Siklobütanın genel özellikleri

Molekül formülü $(CH_2)_4$ olan, organik yapılı bir bileşiktir. Siklobütan bir sikloalkan bileşiğidir. Bir tane halkaya içerir. Siklobütan renksizdir, sıvılaştırılmış biçimde ticari olarak bulunabilir. Siklobütanın tek başına ciddi bir ticari veya biyolojik bir değeri yoktur, ancak siklobütanın karmaşık türevleri hem ticari olarak hem de biyolojik olarak büyük öneme sahiptir. Biyoteknolojide karmaşık türevleri çok önemli bir yer tutar.

Dört karbon atomunun oluşturduğu bir halka olan siklobütan bükülerek molekülün daha kararlı bir konformasyonda bulunmasına neden olur. Bükülme, düzlemsel moleküllerde bulunması gereken C-C-C açılarını bir miktar küçülterek gerilimin artmasına neden olsa da komşu hidrojenlerin çakışıklığını düşürerek toplam gerilimi azaltır (Hart 1995).



Siklobütan

Şekil 3.6 Siklobütan halkasının (C_4H_8) şematik gösterimi

4. BULGULAR

Bu tez çalışmasında 2-((1-benzil-1H-tetrazol-5-il)tiyo)-N-(4-(3-metil-3-fenilsiklobütil) tiyazol-2-il)asetamid ($C_{24}H_{24}N_6OS_2$) ve 2-((5,6-difenil-1,2,4-triazin-3-il)tiyo)-1-(3-metil-3-fenilsiklobütil)etan-1-on ($C_{28}H_{25}N_3OS$) bileşiklerinin tek kristal yapıları, literatürde daha önce sentezlenmemiş olup, bu tez çalışmasında ilk kez çalışılmıştır. $C_{24}H_{24}N_6OS_2$ ve $C_{28}H_{25}N_3OS$ bileşiklerinin moleküler yapıları X-ışını kırınımı analizi ile aydınlatılmıştır. Kristal sistemi, uzay gurubu ve bağ parametreleri gibi tek kristal yapılara ait bilgiler deneysel olarak X-ışını kırınımı yöntemi ile elde edilmiş olup, deneysel çalışmaları desteklemek ve moleküler yapıların özelliklerini araştırmak için ise hesapsal kimya çalışmaları ile deneysel verilerin karşılaştırılması yapılmıştır. X-ışını kırınımı analizinde paket programlardan Wingx programı, teorik hesaplamalar için ise Gaussian09 paket programı kullanılmıştır. Aşağıda deneysel ve teorik sonuçlar karşılaştırılmış olup yorumlanmaya çalışılmıştır. Bileşiklerin deneysel olarak, ^{1}H NMR, ^{13}C NMR, IR spektrumları elde edilmiştir.

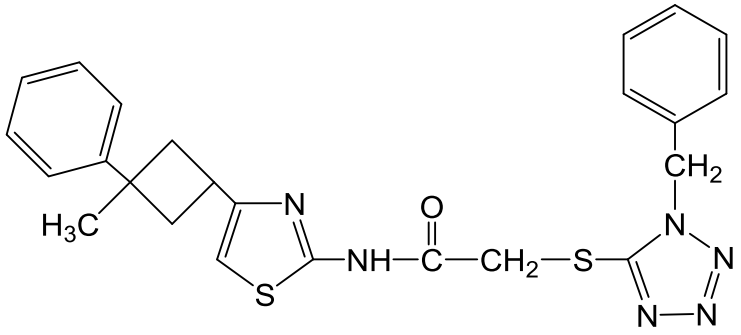
Tek kristal yapılara ait deneysel şiddet verileri, SuperNova tek kristal difraktometresi yardımı ile MoK_α (λ=0.71073 Å) karakteristik X–ışınları kullanılarak 296 K de toplanmıştır. Bu veriler yardımı ile kristalin uzay grubu, birim hücre parametreleri ve birim hücre içerisindeki Z molekül sayısı elde edilmiştir. Yapı çözümlerinde direkt metotlar kullanılmış olup (SHELXL–2015) (Sheldrick 2015), yapı çözümünden sonra ise, Fourier haritasında çıkan ağır atomlara ait şiddet pikleri isimlendirilerek hidrojen dışındaki tüm atomların konumları bulunmuştur. Başlangıç fazı oluşturulup yapı çözüm işlemi tamamlandıktan sonra, en küçük kareler yöntemi ile arıtım işlemi yapılmıştır (SHELXL–2015) (Sheldrick 2015). Kristal yapılara ait moleküler şekiller ise ORTEP-3 (Farrugia 2012) ve PLATON (Spek 2009) programları ile elde edilmiştir. Deneysel IR spektrumları ATI Unicam-Mattson 1000 FTIR spektrometresinden KBr disk hazırlanarak, deneysel NMR spektrumları ise BRUKER cihazı ile elde edilmiştir. Teorik hesaplamalar ise ab-initio yöntemlerinden Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT) (Density Functional Theory (DFT)) DFT/B3LYP ve HF metotları kullanılarak seçilen

bazı baz fonksiyonları ve baz setleri ile yapılmıştır. Hesaplamalarda Gaussian09 paket programı kullanılmıştır (Frisch ve Trucks vd. 2009).

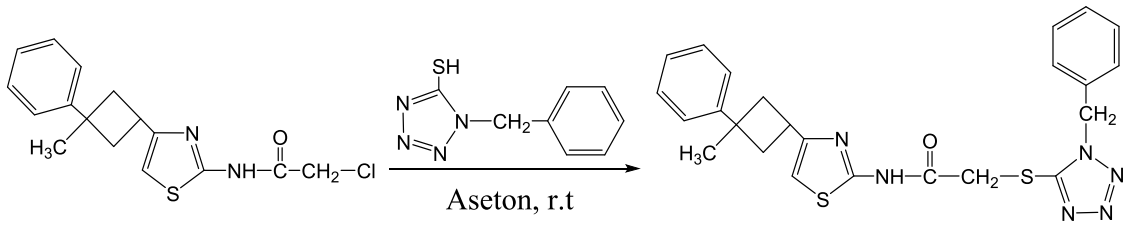
4.1 ($C_{24}H_{24}N_6OS_2$) ve ($C_{28}H_{25}N_3OS$) Bileşiklerinin Deneysel Çalışmaları

4.1.1 2-((1-benzil-1H-tetrazol-5-il)tiyo)-N-(4-(3-metil-3-fenilsiklobütil) tiyazol-2-il)asetamid ($C_{24}H_{24}N_6OS_2$) bileşiğinin kimyasal sentezi

Kapalı formülü $C_{24}H_{24}N_6OS_2$ olan ve yapısında 1H-tetrazol, tiyazol, asetamid ve siklobütan gibi grupları bulunduran bileşiğin kimyasal diyagramı aşağıda verilmiştir.

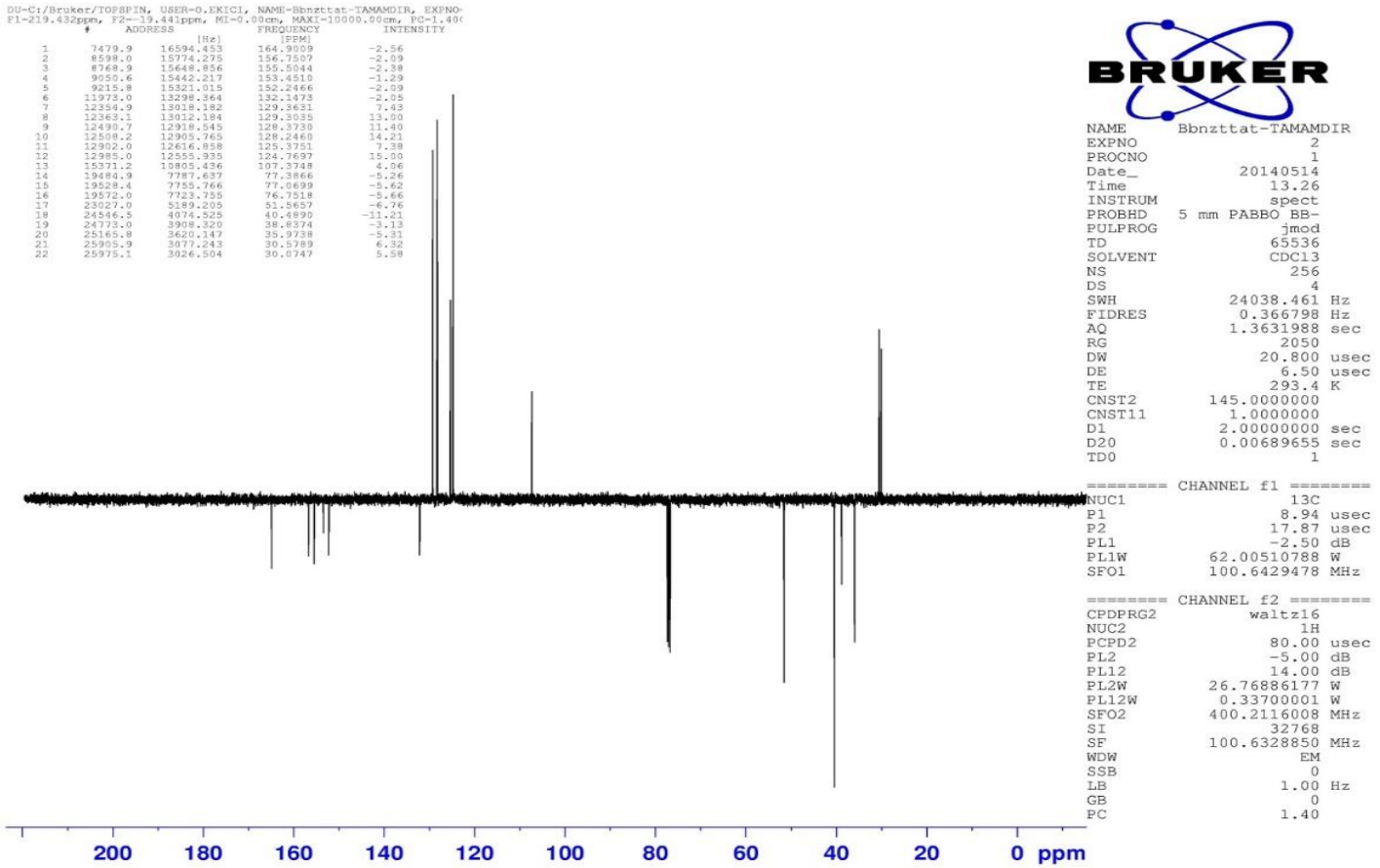


Şekil 4. 1 $C_{24}H_{24}N_6OS_2$ bileşiğinin kimyasal diyagramı

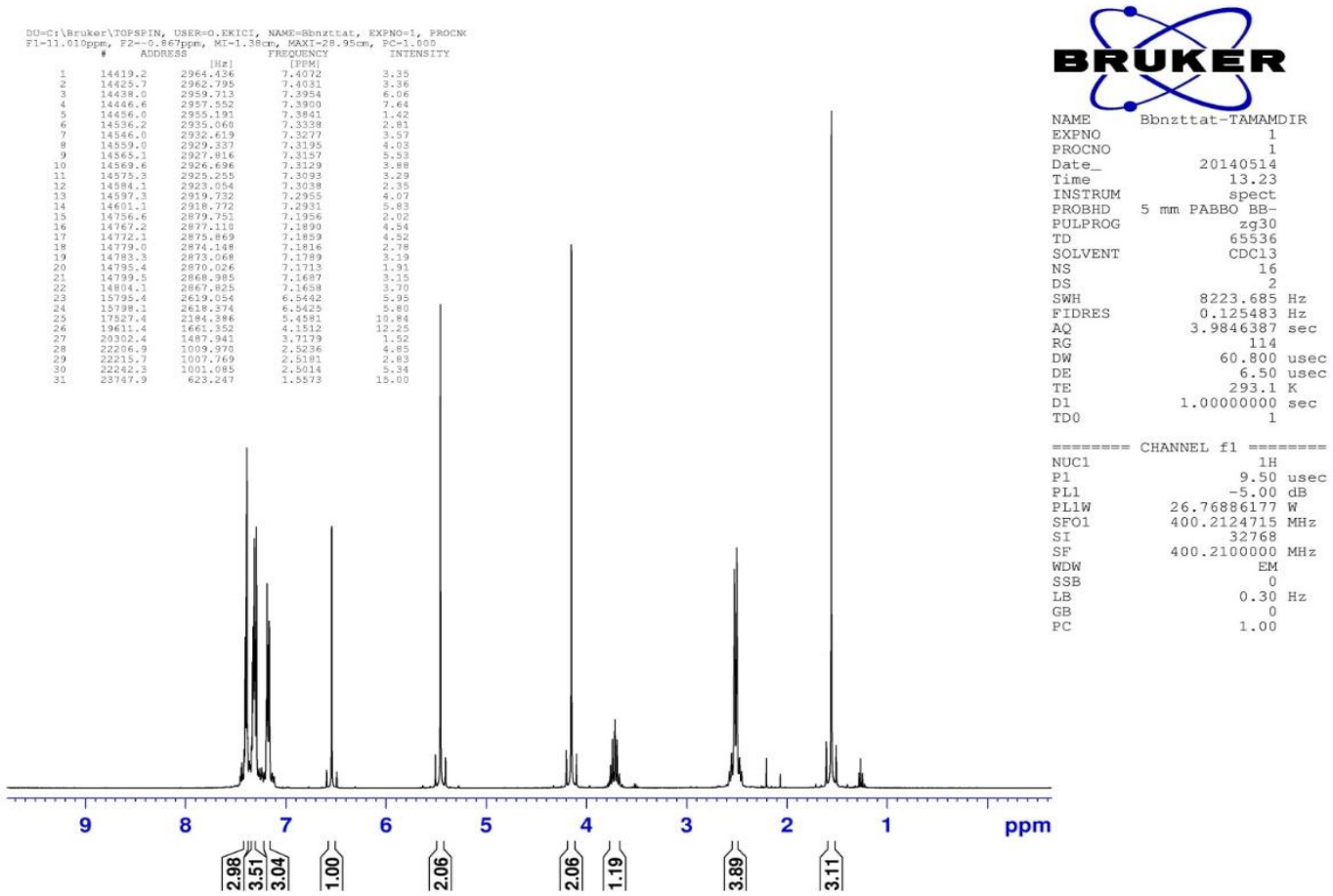


Şekil 4. 2 $C_{24}H_{24}N_6OS_2$ hedef bileşiğinin sentezi için sentetik yol

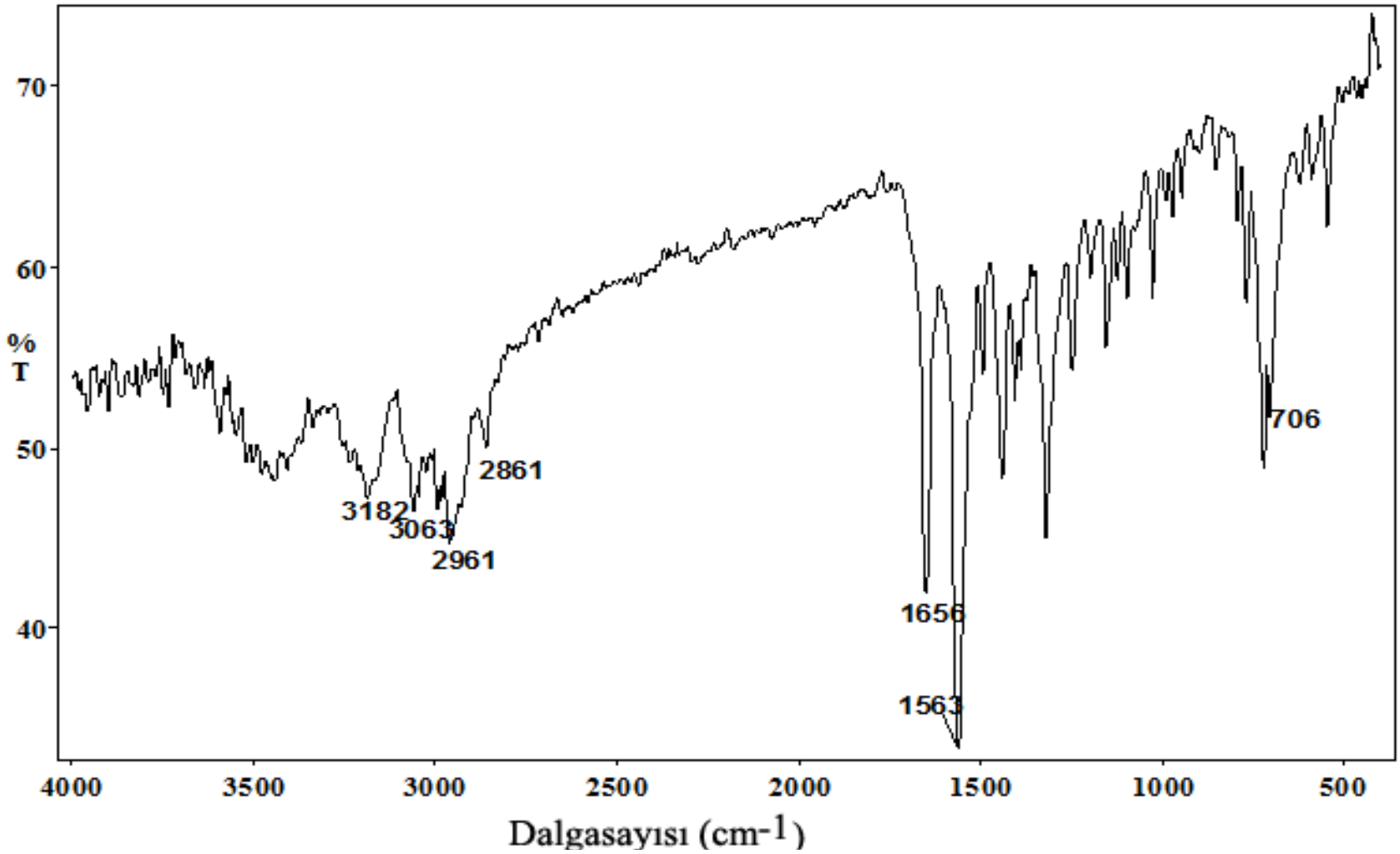
0.3208 gram (1 mmol) 2-kloro-N- amid bileşiği literatüre uygun olarak sentezlenmiştir.(4- (3-metil-3-fenilsiklobütil) tiyazol-2-il) asetamid (Yüksektepe ve Çalışkan vd. 2010), 0.1922 gram (1 mmol)) 1-benzil- 1H-tetrazol-5-tiyol karışımı ve içerisinde 1 mmol K_2CO_3 ile oda sıcaklığında kuru asetonun 30 mL 5 saat (TLC) boyunca karıştırıldı. Çözücü vakum altında uzaklaştırıldı oluşan ve kek suyla ezildi, süzüldü, bol suyla yıkandı ve etanolden kristallendirildi. Beyaz kristal Verim: 69 %. M.P.: 461 K (EtOH). IR (KBr, υ cm^{-1}): 3182 (-NH-), 3063 (aromatikler), 2961-2861 (alifatikler), 1656 (C=O), 1563 (C=N), 706 ve 732 (C-S-C). ^{1}H NMR ($CDCl_3$, TMS, δ ppm): 1.56 (s, 3H, $-CH_3$), 2.50-2.52 (d, *j*=9.2 Hz, 4H, $-CH_2-$, siklobütan), 3.67-3.76, *j*=8.7 Hz, 1H, >CH-, siklobütan), 4.15 (s, 2H, $-CH_2-S-$), 5.46 (s, 2H, $-CH_2-$), 6.53-6.55 (d, *j*=0.4 Hz, 1H, =CH-S-), 7.17-7.41 (m, 10H, aromatikler). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, TMS, δ ppm): 164.90, 156.75, 155.51, 153.45, 152.2, 132.15, 129.37, 129.30, 128.38, 128.25, 125.38, 124.77, 107.38, 51.57, 40.49, 38.84, 35.97, 30.58, 30.07.



Şekil 4. 3 $C_{24}H_{24}N_6OS_2$ bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu



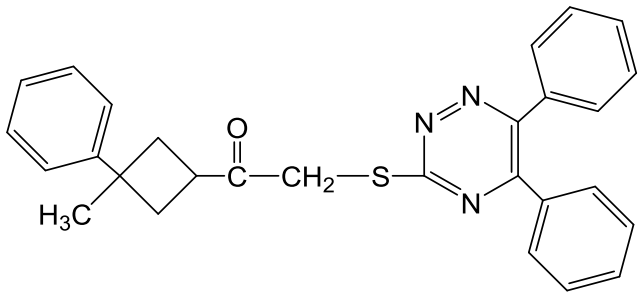
Şekil 4. 4 $C_{24}H_{24}N_6OS_2$ bileşiğinin ^1H NMR spektrumu



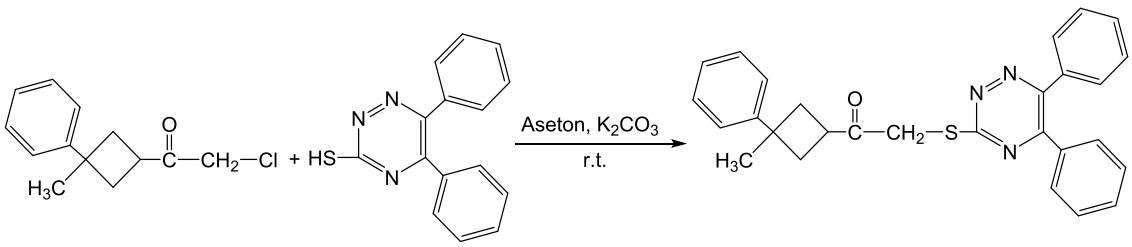
Şekil 4. 5 $C_{24}H_{24}N_6OS_2$ bileşiğinin IR spektrumu

4.1.2 2-((5,6-difenil-1,2,4-triazin-3-il)tiyo)-1-(3-metil-3-fenilsiklobütil)etan-1-on ($C_{28}H_{25}N_3OS$) bileşiğinin kimyasal sentezi

Kapalı formülü $C_{28}H_{25}N_3OS$ olan ve yapısında 1,2,4-triazin ve siklobütan gibi grupları bulunduran bileşiğin kimyasal diyagramı aşağıda verilmiştir.



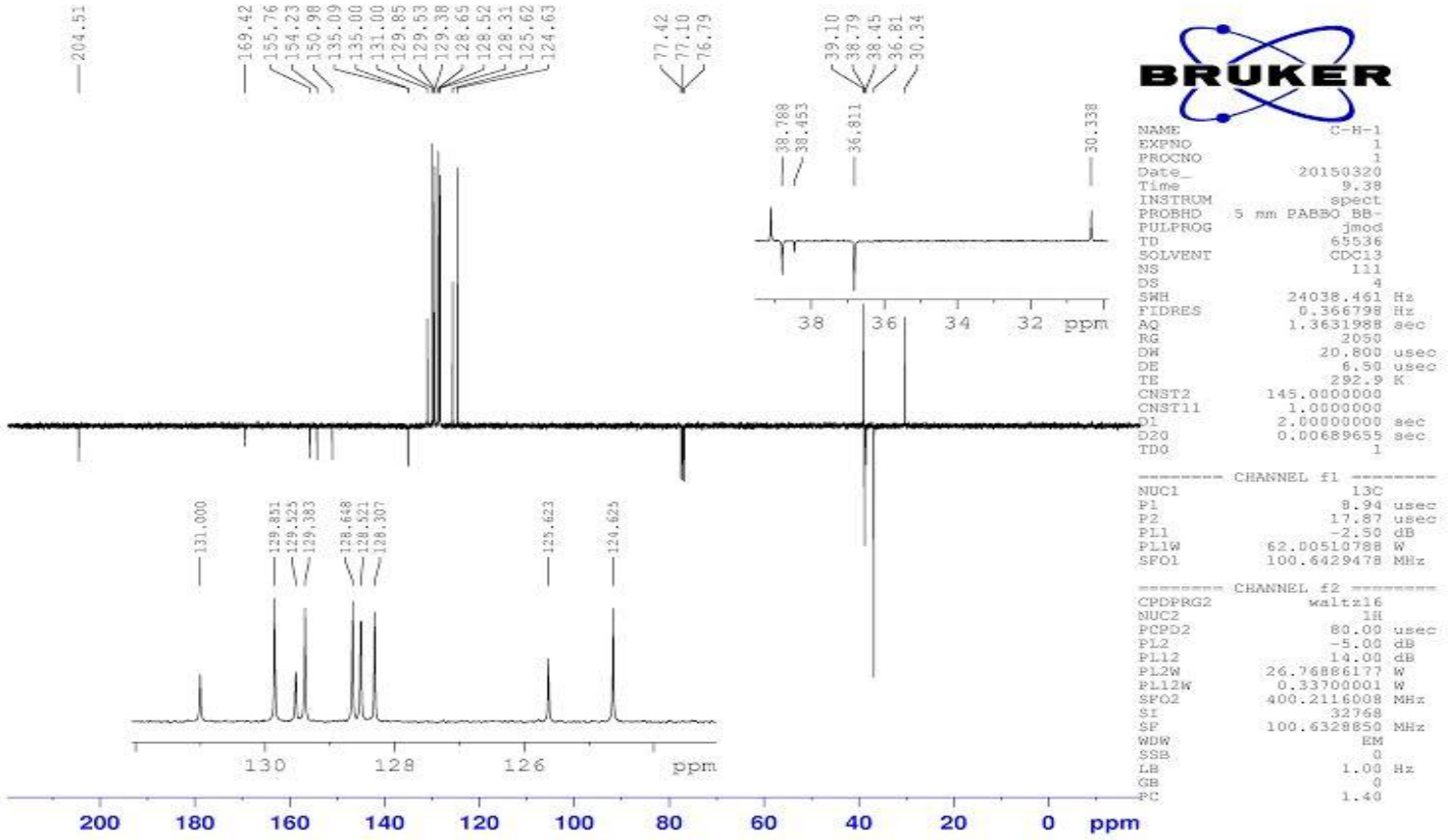
Şekil 4. 3 $C_{28}H_{25}N_3OS$ bileşiğinin kimyasal diyagramı



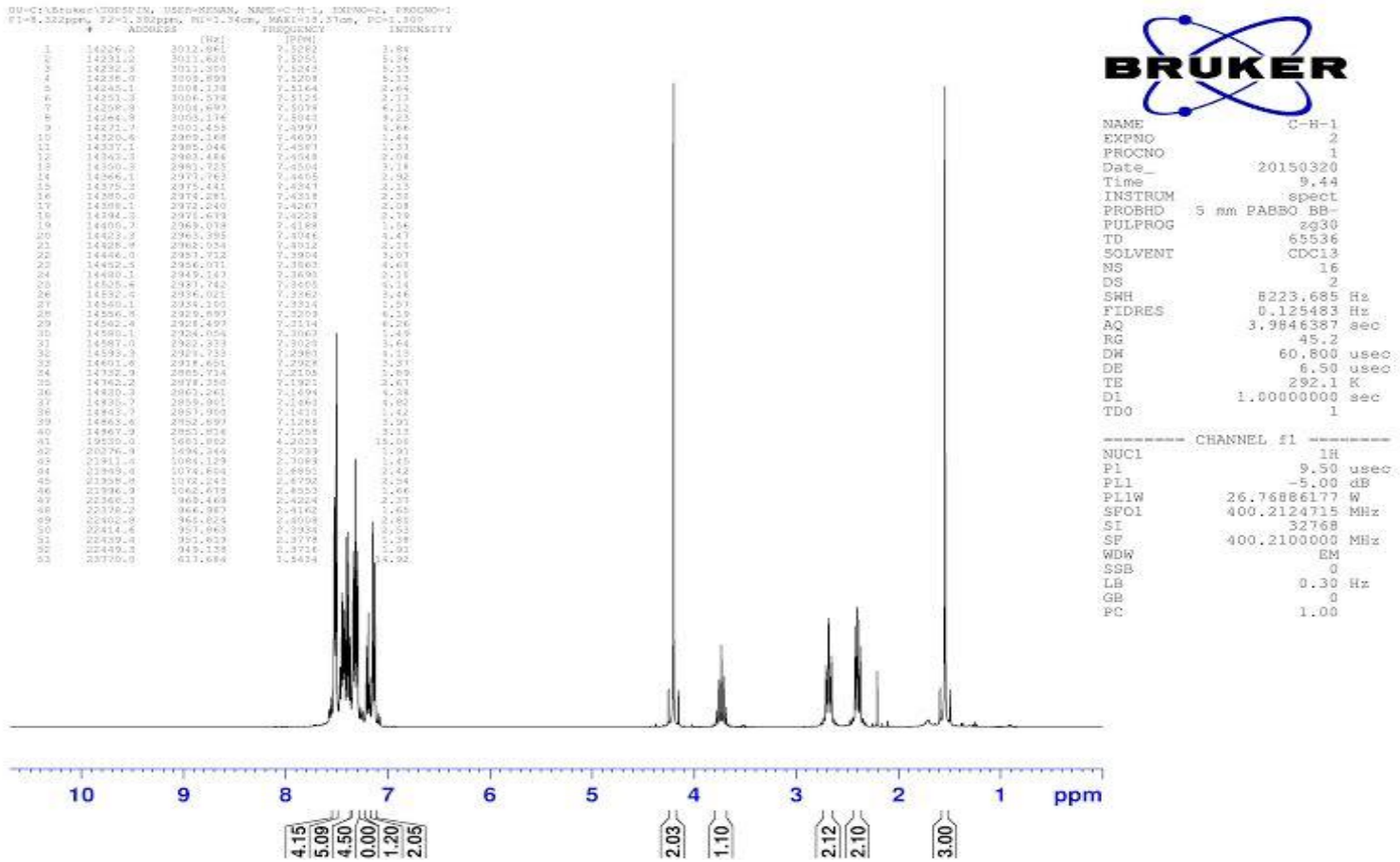
Şekil 4. 4 $C_{28}H_{25}N_3OS$ hedef bileşiğinin sentezi için sentetik yol

0.2227 gram (1 mmol) 2-Kloro-1-(3-metil-3-fenil-siklobütil)-etanon 0.2653 gram (1 mmol)) 5,6-difenil-1,2,4-triazin-3-tiyol karışımı varlığında oda sıcaklığında 30 mL kuru asetonda mevcudiyetinde 5 saat 1 mmol K_2CO_3(TLC) karıştırıldı. Çözücü vakum ile uzaklaştırıldı ve oluşan suyla ezildi, süzüldü, bol suyla yıkandı ve etanolden kristallendirildi. Açik sarı kristaller: Verim: 80 %. M.p.: 418 K (EtOH). IR (KBr, υ

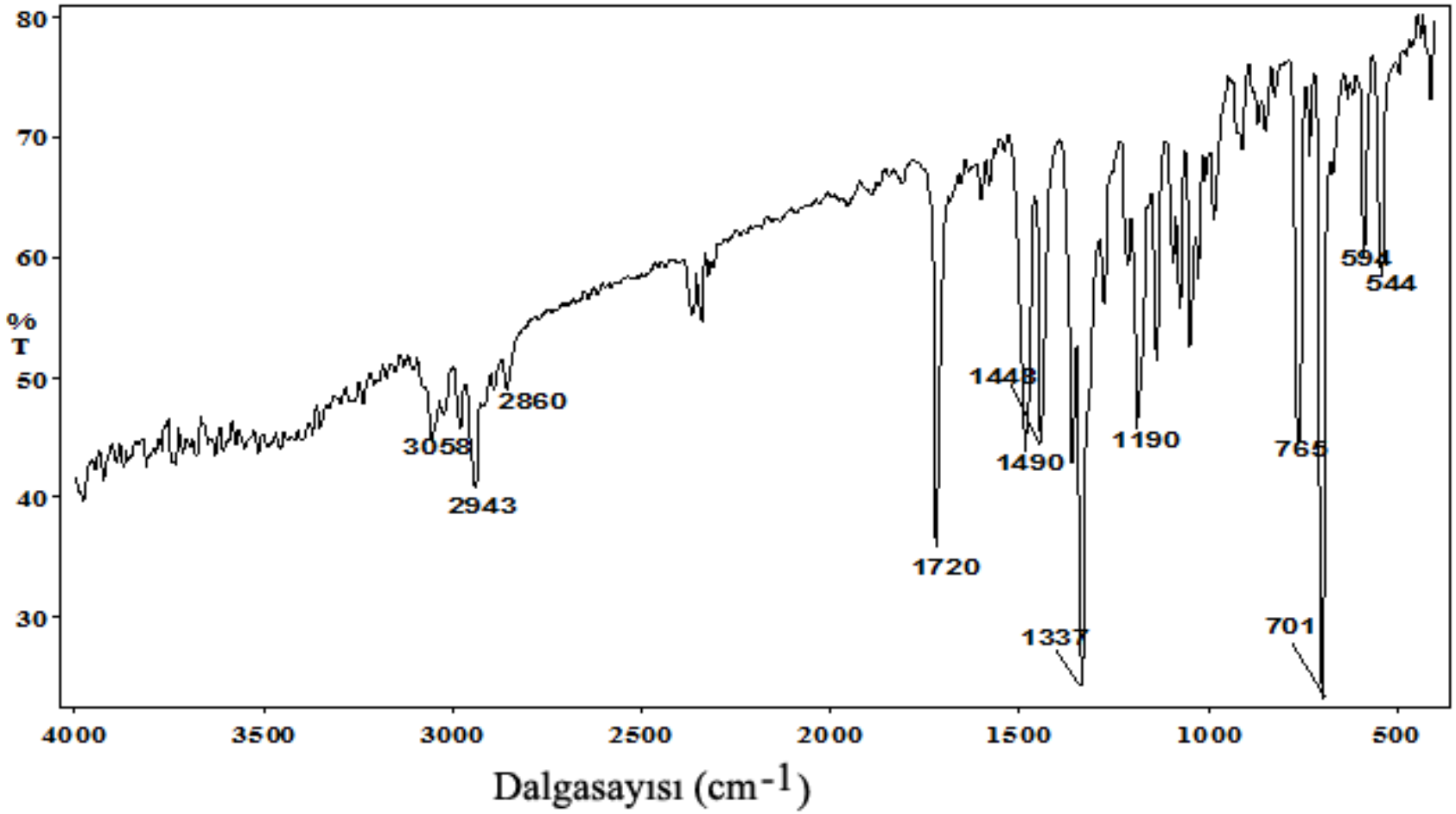
cm^{-1}): 3058 (aromatikler C-H), 2943-2860 (alifatikler C-H), 1720 (C=O), 1490 ve 1448 (C=N), 701 (C-S-C). ^{1}H NMR ($CDCl_3$, TMS, δ ppm): 1.54 (s, 3H,-CH_3), 2.37–2.40 (m, 2H, –CH_2–, siklobütan halkasında), 2.66–2.68 (m, 2H, –CH_2–, siklobütan halkasında), 3.74 (piket, *j* = 8.2 Hz, 1H, >CH– siklobütan halkasında), 4.20 (s, 2H, -CH_2-), (7.13-7.50) (m, 2H, aromatikler), (m, 1H, aromatikler), (m, 3H, aromatikler), (m, 3H, aromatikler), (m, 2H, aromatikler) ve (m, 4H, aromatikler). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, TMS, δ ppm): 204.51, 169.42, 155.76, 154.23, 150.98, 135.09, 135.00, 131.00, 129.85, 129.52, 129.38, 128.65, 128.52, 128.31, 125.62, 124.63, 39.10, 38.79, 38.45, 36.81, 30.34.



Şekil 4. 5 $C_{28}H_{25}N_3OS$ bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu



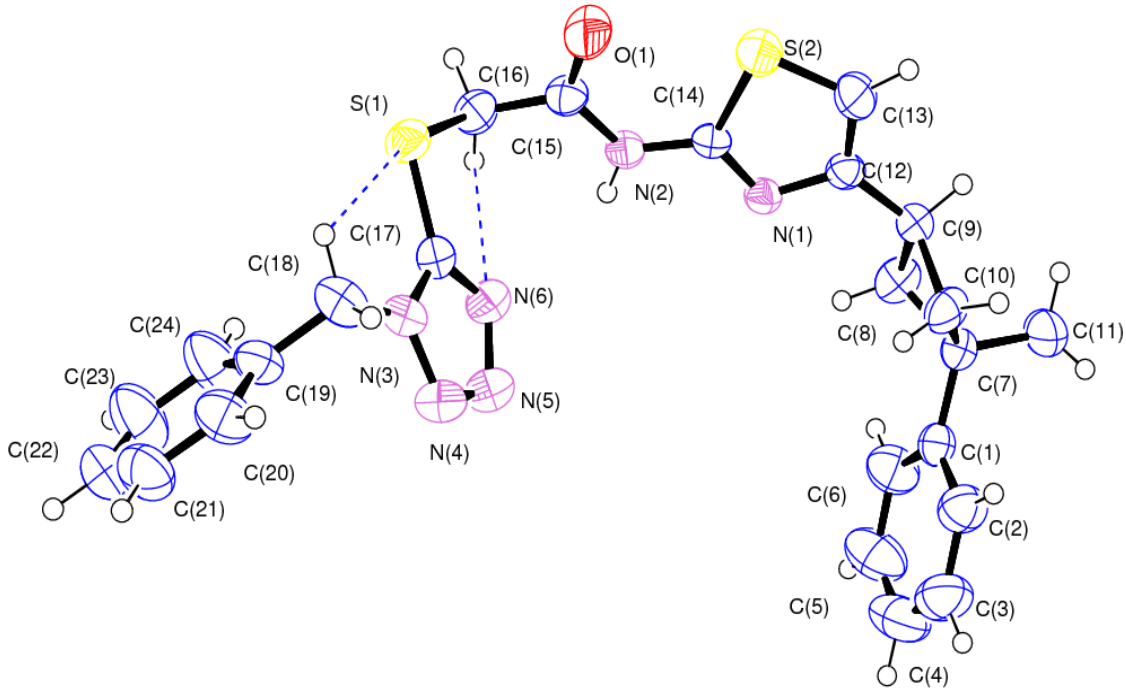
Şekil 4. 6 $C_{28}H_{25}N_3OS$ bileşiğinin ^1H NMR spektrumu



Şekil 4. 7 $C_{28}H_{25}N_3OS$ bileşiğinin IR spektrumu

4.1.3 2-((1-benzil-1H-tetrazol-5-il)tiyo)-N-(4-(3-metil-3-fenilsiklobütil) tiyazol-2-il)asetamid ($C_{24}H_{24}N_6OS_2$) bileşiğinin X-ışını kırınımı analizi ile kristal yapısının aydınlatılması

Yapısında, 1H-tetrazol, tiyazol ve siklobütan gibi fonksiyonel grupları bulunduran ve daha önceki bölümlerde bahsettiğimiz gibi pek çok kullanım alanlarına sahip, kapalı formülü $C_{24}H_{24}N_6OS_2$ olan bileşiğin kristal yapısı, X-ışını kırınımı tekniği kullanılarak aydınlatılmıştır. X-ışını kırınımı verileri kullanılarak $C_{24}H_{24}N_6OS_2$ moleküler yapısının, monoklinik kristal sisteminde ve P $2_1/c$ uzay grubunda olduğu bulunmuştur. Birim hücre parametreleri ise a= 16.0435(9)Å, b= 15.7630(10)Å, c= 9.3962(40)Å, α=γ= 90° ve β= 92.785(4)° şeklinde olup kristal yapının kristalografik datası ise Çizelge 4.1. de verilmiştir. Moleküler yapının molekül içi hidrojen bağlarını da içeren Ortep görünümü ise Şekil 4.11.de gösterilmiştir.



Şekil 4. 8 $C_{24}H_{24}N_6OS_2$ bileşiğinin Ortep görünümü

Moleküler yapının seçilen bazı bağ parametreleri ise Çizelge 4.2. de verilmiştir. Kristal yapı analizi sonuçlarına göre, 1H-tetrazol halkasındaki N(6)–C(17) (1.314(3)Å) ve N(4)–N(5) (1.288(3)Å) bağ uzunlukları N(3)–C(17) ve N(3)–N(4)/N(5)–N(6) (1.334(3)Å ve 1.357(3)/1.362(3)Å), bağ uzunluklarından daha kısadır. Bu durum N(6)–C(17) ve N(4)–N(5) bağlarının çift bağ karakterinde olduğunu göstermektedir. Tiyazol halkasındaki N(1)–C(14) (1.300(3)Å) bağ uzunluğunun ise N(1)–C(12) (1.378(3)Å), bağ uzunluğundan daha kısa olduğunu ve çift bağ karakterinde olduğunu söyleyebiliriz. Ayrıca moleküler yapıdaki asetamid grubundaki C(15)–O(1) bağ uzunluğu 1.221(3)Å olarak bulunmuştur ve yine bu bağın çift bağ karakterinde olduğunu söyleyebiliriz. Sonuç olarak, 1H-tetrazol, tiyazol ve asetamid gruplarına ait bağ parametreleri içeren benzer çalışmalar ile bizim çalışmamızdaki bağ parametreleri karşılaştırıldığında bulunan sonuçların literatür ile uyumlu olduğu söyleyebilir (Yüksektepe ve Saracoğlu vd. 2010, Saraçoğlu ve Güntepe vd. 2011, Yüksektepe ve Çalışkan vd. 2012, Al-Hourani, ve McDonald vd. 2015). Moleküler yapı genel olarak düzlemsel bir yapıda olmayıp C(17)−S(1)–C(16)–C(15) torsiyon açısı -80.31(19)° olarak bulunmuştur.

Moleküler yapıdaki A (C(1)...C(6)) fenil halkası, B (C(7)...C(10)) siklobütan halkası, C (C(12)-C(13)-C(14)-N(1)-S(2)) tiyazol halkası, D (C(17)-N(3)…N(6)) 1H-tetrazol halkası ve E (C(19)...C(24)) fenil halkası olup, C halkası hariç, diğer halkaların yaklaşık düzlemsel yapıda olduğunu söyleyebiliriz. Bu halkalar arasındaki dihedral açılar ise A/B= 35.14(15)°, B/C= 66.52(11)°, C/D= 71.55(10)°, A/C= 73.67(93)°, B/D= 45.46(14)°, A/D= 64.06(90)°, A/E= 44.62(12)°, B/E= 78.51(12)°, C/E= 78.54(94)° ve D/E= 86.36(88)° olarak bulunmuştur. B siklobütan halkasının C(8)/C(7)/C(10) düzlemi ile C(8)/C(9)/C(10) düzlemi arasındaki dihedral açı ise 29.71(24)° olarak X-ışını kırınımı analizi sonuçlarından elde edilmiştir. Bu çalışmada bulunan sonuç, literatürde yer alan benzer çalışmalar ile karşılaştırılmış olup, 24.02(22)° (Yüksektepe ve Saracoğlu vd. 2010), 25.74(15)° (Saraçoglu ve Cukurovali 2012) ve 24.3° (Allen 1984) değerleri ile oldukça uyumlu olduğunu söyleyebiliriz.

Çizelge 4.3’den de görüldüğü gibi moleküler yapı, C−H...N/S olmak üzere iki tane molekül içi ve N−H...O olmak üzere bir tane moleküller arası hidrojen bağına sahiptir.

Molekülün kristal paket yapısında farklı simetriye sahip moleküller ile yapmış olduğu hidrojen bağı, moleküller arasındaki hidrojen bağı olarak adlandırılır ve moleküler yapıların paket yapılarını anlatmak için oldukça önemlidir. Şekil 4.11'den de görüldüğü gibi C−H...N/S molekül içi hidrojen bağları beş atomdan oluşan S(5) motifini oluşturmaktadır. Bu bağlar sırasıyla etil grubu karbon atomları ile 1H-tetrazol halkasındaki azot ve kükürt atomları arasındadır. Moleküler yapıda gözlenen N(2)−H(2)...O(1)^{i} moleküller arası hidrojen bağı ise (x, y, z) simetrisine sahip moleküler yapıdaki asetamid grubundaki azot atomu ile (x, 3/2-y, -1/2+z) simetrisine sahip moleküler yapıdaki asetamid grubundaki oksijen atomu arasında gerçekleşmektedir. Bu N−H...O tipi moleküller arası hidrojen bağı molekülleri birbirine bağlayarak, birim hücrenin c doğrultusu boyunca uzanan bir zincir yapı oluşturmaktadır. Bu zincir yapılar ise üç boyutlu uzayda kendini tekrarlayarak kristal paket yapıyı dengelemektedir.

Çizelge 4. 1 $C_{24}H_{24}N_6OS_2$ moleküler yapının kristalografik verileri

Kimyasal formül	$C_{24}H_{24}N_6OS_2$
Moleküler ağırlık	476.6
Sıcaklık, T (K)	296
Dalgaboyu (Å)	0.71073
Kristal sistem	Monoklinik
Kristal boyutu (mm^3)	0.220 x 0.505 x 0.536
Uzay grubu	P $2_1/c$
a (Å)	16.0435(9)
b (Å)	15.7630(10)
c (Å)	9.3962(40)
α (°)	90
β (°)	92.785(4)
γ (°)	90
Hacim, V ($Å^3$)	2373.43(11)
Z	4
Hesaplanan yoğunluk (Mg m^{-3})	1.287
θ aralığı (º)	3.4 – 25.0
İndeks aralığı	h = -19→12, k = -18→16, l = -11→11
Ölçülen yansımalar	9368
Bağımsız yansımalar	4168
Gözlenen yansımalar (I>2σ)	3062
Yerdeğiştirme faktörü, S	1.026
R_1 indisi (I>2σ)	0.049
wR_2 indisi (I>2σ)	0.095
$\Delta\rho_{min}$, $\Delta\rho_{maks}$ ($e/Å^3$)	-0.247, 0.185
R_{int}, R_{sigma}	0.0245, 0.0452
CCDC numarası	1474016

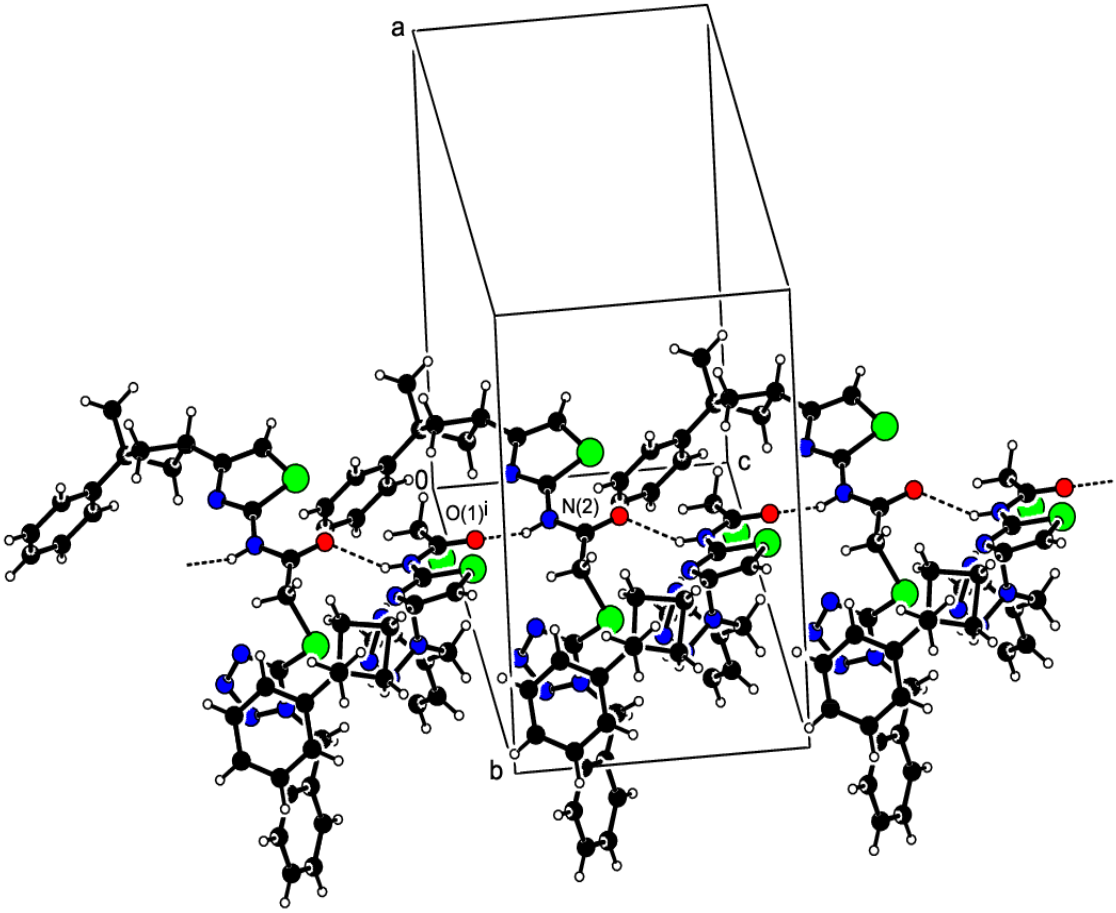
Çizelge 4. 2 $C_{24}H_{24}N_6OS_2$ moleküler yapının seçilen bazı bağ parametreleri

	X-ışını	**B3LYP 6–311G**	**B3LYP 6–311G (d, p)**	**HF 6–311G (d, p)**
Bağ uzunlukları (Å)				
N(3)–C(17)	1.334(3)	1.355	1.349	1.329
N(6)–C(17)	1.314(3)	1.338	1.323	1.295
N(3)–N(4)	1.357(3)	1.397	1.363	1.334
N(4)–N(5)	1.288(3)	1.312	1.280	1.243
N(5)–N(6)	1.362(3)	1.398	1.360	1.338
S(1)–C(17)	1.738(2)	1.796	1.752	1.749
S(1)–C(16)	1.803(2)	1.921	1.844	1.822
O(1)–C(15)	1.221(3)	1.248	1.218	1.190
N(2)–C(14)	1.377(3)	1.386	1.389	1.385
N(2)–C(15)	1.340(3)	1.371	1.367	1.357
N(1)–C(14)	1.300(3)	1.303	1.298	1.273
N(1)–C(12)	1.378(3)	1.403	1.381	1.381
S(2)–C(13)	1.705(3)	1.812	1.742	1.737
S(2)–C(14)	1.721(2)	1.834	1.756	1.734
$\mathbf{R^2}$		0.99422	0.99771	0.99458
Bağ açıları (°)				
C(18)–N(3)–N(4)	121.0(2)	120.29	121.06	121.20
C(18)–N(3)–C(17)	131.4(2)	131.40	131.34	131.80
N(3)–C(17)–S(1)	123.47(19)	125.25	124.43	124.43
N(6)–C(17)–S(1)	126.7(2)	126.09	127.23	127.12
C(17)–S(1)–C(16)	98.24(12)	98.50	99.55	100.30
S(1)–C(16)–C(15)	112.17(17)	114.10	114.18	113.18
C(16)–C(15)–O(1)	121.7(2)	120.60	121.26	120.92
C(16)–C(15)–N(2)	117.31(19)	115.81	115.04	115.18
O(1)–C(15)–N(2)	120.9(2)	123.57	123.69	123.89
C(15)–N(2)–C(14)	125.00(18)	125.73	124.90	125.84
N(2)–C(14)–S(2)	122.79(16)	123.43	123.41	124.45
N(2)–C(14)–N(1)	122.01(18)	121.89	121.08	119.94

Torsiyon açıları (°)				
C(19)–C(18)–N(3)−N(4)	-60.8(3)	-96.76	-98.65	-97.36
C(19)–C(18)–N(3)−C(17)	118.8(3)	80.58	78.78	80.91
C(18)–N(3)−N(4)–N(5)	179.1(3)	177.96	178.25	178.90
C(18)–N(3)−C(17)–N(6)	-179.2(3)	-178.03	-178.24	-178.88
C(18)–N(3)−C(17)–S(1)	0.6(4)	2.17	1.79	1.31
N(5)–N(6)−C(17)–S(1)	-179.9(2)	-179.57	-179.44	-179.76
N(3)–C(17)−S(1)–C(16)	176.9(2)	166.81	172.74	176.96
C(17)−S(1)–C(16)–C(15)	-80.31(19)	-86.16	-86.42	-88.51
S(1)–C(16)–C(15)–O(1)	-62.7(3)	-102.61	-98.08	-93.33
S(1)–C(16)–C(15)–N(2)	119.24(19)	78.82	82.99	87.45
C(16)–C(15)–N(2)–C(14)	176.1(2)	179.01	179.73	-179.52
O(1)–C(15)–N(2)–C(14)	-2.03(3)	-0.5	-1.37	-1.28
C(15)–N(2)–C(14)–N(1)	178.7(2)	179.16	178.86	179.76
C(15)–N(2)–C(14)–S(2)	-3.5(3)	-1.13	-1.39	-0.19
$\mathbf{R^2}$		0.98207	0.98342	0.98593

Çizelge 4. 3 $C_{24}H_{24}N_6OS_2$ moleküler yapının hidrojen bağ parametreleri (Å, º). Simetri kodu: (i): x, 3/2-y, -1/2+z

Hidrojen bağları(Å,°)	**D–H**	**H...A**	**D...A**	**D–H...A**
C(16)−H(16A)...N(6)	0.97	2.49	2.878(3)	104
C(18)−H(18A)...S(1)	0.97	2.82	3.275(3)	110
N(2)−H(2)...O(1)^{i}	0.86	2.06	2.833(3)	149



Şekil 4. 9 $C_{24}H_{24}N_6OS_2$ bileşiğinin kristal paket yapısı

Moleküler yapıda gözlenen molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarının yanı sıra zayıf π...π ve C–H...π etkileşimleri de gözlenmiştir.

4.1.4 2-((5,6-difenil-1,2,4-triazin-3-il)tio)-1-(3-metil-3-fenilsiklobütil)etan-1-on ($C_{28}H_{25}N_3OS$) bileşiğinin X-ışını kırınımı analizi ile kristal yapısının aydınlatılması

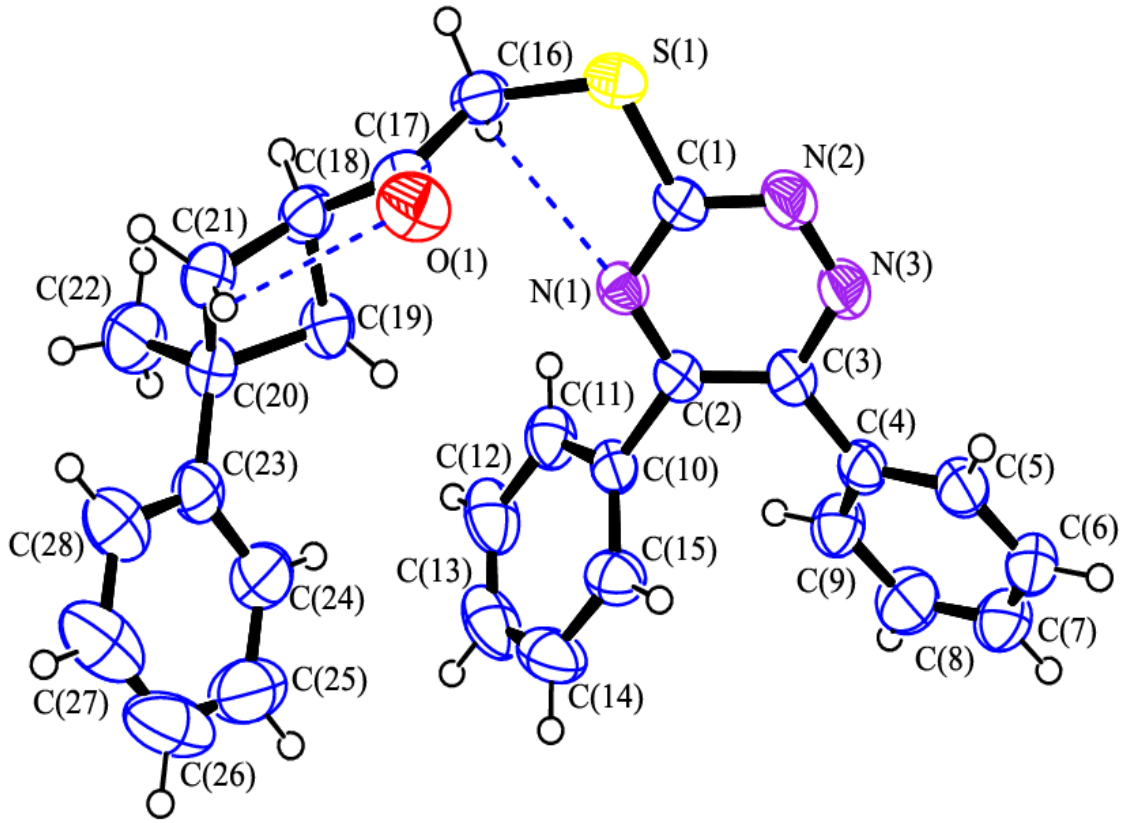
Yapısında, 1,2,4-triazin ve siklobütan gibi fonksiyonel grupları bulunduran ve daha önceki bölümlerde bahsettiğimiz gibi pek çok kullanım alanlarına sahip, kapalı formülü

$C_{28}H_{25}N_3OS$ olan bileşiğin kristal yapısı, X-ışını kırınımı tekniği kullanılarak aydınlatılmıştır. $C_{28}H_{25}N_3OS$ moleküler yapısının, monoklinik kristal sisteminde ve P $2_1/c$ uzay grubunda olduğu bulunmuştur. Birim hücre parametreleri ise a= 16.1472(8)Å, b= 15.1358(7)Å, c= 10.0127(5)Å, α=γ= 90° ve β= 106.029(5)° şeklinde olup kristal yapının kristalografik datası ise Çizelge 4.4. de verilmiştir. Moleküler yapının molekül içi hidrojen bağlarını da içeren Ortep görünümü ise Şekil 4.13. da gösterilmiştir.

Moleküler yapının seçilen bazı bağ parametreleri ise Çizelge 4.5. de verilmiştir. Kristal yapı analizi sonuçlarına göre, 1,2,4-triazin halkasındaki N(1)–C(1), N(2)–C(1), N(1)–C(2), N(3)–C(3) ve N(2)–N(3) bağ mesafeleri sırasıyla 1.336(2), 1.331(2), 1.329(2), 1.336(2) ve 1.334(2)Å olup bulunan deneysel değerler, literatürde benzer çalışmalar ile karşılaştırılmış ve sonuçların uyumlu olduğu görülmüştür (Arshad ve Bibi vd. 2015). Ayrıca moleküler yapının karbonil grubundaki C(17)–O(1) bağ uzunluğu ise 1.205(2)Å olup, bu bağın çift bağ karakterinde olduğunu göstermektedir. Sonuç olarak, moleküler yapıya ait bağ parametreleri incelendiğinde, bulunan sonuçların literatürden az da olsa farklı olduğunu ve bunun sebeplerinden birinin ise fonksiyonel gruplara bağlı olan yan gruplar arasındaki sterik etkiden kaynaklandığı söylenebilir. Moleküler yapı genel olarak düzlemsel olmayıp N(1)–C(1)–S(1)−C(16) torsiyon açısı -13.69(17) olarak bulunmuştur.

Çizelge 4. 4 $C_{28}H_{25}N_3OS$ moleküler yapının kristalografik verileri

Kimyasal formül	$C_{28}H_{25}N_3OS$
Moleküler ağırlık	451.57
Sıcaklık, T (K)	296
Dalgaboyu (Å)	0.71073
Kristal sistem	Monoklinik
Kristal boyutu (mm^3)	0.339 x 0.370 x 0.693
Uzay grubu	P $2_1/c$
a (Å)	16.1472(8)
b (Å)	15.1358(7)
c (Å)	10.0127(5)
α (°)	90
β (°)	106.029(5)
γ (°)	90
Hacim, V ($Å^3$)	2373.43(11)
Z	4
Hesaplanan yoğunluk (Mg m^{-3})	1.275
θ aralığı (º)	2.99 – 26.37
İndeks aralığı	h = -20→16, k = -18→17, l = -12→12
Ölçülen yansımalar	9789
Bağımsız yansımalar	4813
Gözlenen yansımalar (I>2σ)	3624
Yerdeğiştirme faktörü, S	1.026
R_1 indisi (I>2σ)	0.047
wR_2 indisi (I>2σ)	0.099
$\Delta\rho_{min}$, $\Delta\rho_{maks}$ ($e/Å^3$)	-0.206, 0.159
R_{int}, R_{sigma}	0.0245, 0.0452
CCDC numarası	1474010



Şekil 4. 10 $C_{28}H_{25}N_3OS$ bileşiğinin Ortep görünümü

Moleküler yapıdaki A (C(4)...C(9)) fenil halkası, B (C(10)...C(15)) fenil halkası, C (C(1)-N(1)-C(2)-C(3)-N(3)-N(2)) 1,2,4-triazin halkası, D (C(18)...C(21)) siklobütan halkası, ve E (C(23)...C(28)) fenil halkası olup, D halkası dışında diğer halkaların yaklaşık olarak düzlemsel yapıda olduğunu söyleyebilir.

Çizelge 4. 5 $C_{28}H_{25}N_3OS$ moleküler yapının seçilen bazı bağ parametreleri

	X-ışını	**B3LYP 6–311G**	**B3LYP 6–311G (d, p)**	**HF 6–311G (d, p)**
Bağ uzunlukları (Å)				
N(1)–C(1)	1.336(2)	1.339	1.330	1.322
N(1)–C(2)	1.329(2)	1.353	1.335	1.308
N(2)–C(1)	1.331(2)	1.352	1.340	1.307
N(2)–N(3)	1.334(2)	1.349	1.316	1.300
N(3)–C(3)	1.336(2)	1.361	1.343	1.310
C(2)–C(3)	1.410(2)	1.423	1.419	1.415
S(1)–C(1)	1.748(1)	1.818	1.770	1.765
S(1)–C(16)	1.798(1)	1.880	1.818	1.802
C(16)–C(17)	1.512(3)	1.519	1.533	1.525
C(17)–O(1)	1.205(2)	1.236	1.206	1.183
C(17)–C(18)	1.495(3)	1.510	1.516	1.513
$\mathbf{R^2}$		0.99268	0.99756	0.99527
Bağ açıları (°)				
C(4)–C(3)–N(3)	114.21(15)	114.37	114.81	115.52
C(4)–C(3)–C(2)	126.31(16)	126.05	125.87	125.55
C(3)–C(2)–C(10)	124.59(15)	125.51	124.95	124.68
C(3)–N(3)–N(2)	120.41(15)	120.83	121.01	121.46
C(3)–C(2)–N(1)	120.43(15)	118.48	118.94	119.00
C(2)–N(1)–C(1)	115.81(14)	118.09	116.94	117.15
N(3)–N(2)–C(1)	117.51(15)	117.15	117.44	118.02
N(2)–C(1)–N(1)	126.30(16)	125.14	125.70	125.33
N(2)–C(1)–S(1)	113.08(13)	114.16	113.25	114.47
N(1)–C(1)–S(1)	120.61(13)	120.69	121.05	120.19
C(1)–S(1)–C(16)	101.44(9)	99.69	101.06	101.76
S(1)–C(16)–C(17)	116.55(13)	115.12	115.71	116.06
C(16)–C(17)–O(1)	122.51(18)	122.83	122.96	122.97
C(16)–C(17)–C(18)	114.58(16)	115.26	114.60	114.46
O(1)–C(17)–C(18)	122.91(18)	121.89	122.42	122.56

Torsiyon açıları (°)				
C(4)–C(3)–N(3)−N(2)	-179.40(15)	-175.15	-175.52	-178.40
C(4)–C(3)–C(2)−C(10)	0.7(3)	11.31	10.04	4.01
C(4)–C(3)–C(2)−N(1)	-178.37(16)	-170.28	-171.24	-176.06
N(3)–N(2)–C(1)−S(1)	179.05(13)	172.87	173.27	176.82
C(2)–N(1)–C(1)−S(1)	-177.04(12)	-177.68	-177.56	-179.05
N(2)–C(1)–S(1)−C(16)	166.98(14)	167.34	170.88	167.80
N(1)–C(1)–S(1)−C(16)	-13.69(17)	-12.51	-8.86	-13.12
C(1)–S(1)−C(16)−C(17)	83.99(15)	73.28	74.20	69.49
S(1)−C(16)−C(17)−C(18)	-162.92(13)	-177.68	-175.70	-176.07
S(1)−C(16)−C(17)−O(1)	16.9(2)	4.53	2.75	2.84
$\mathbf{R^2}$		0.99756	0.99769	0.99819

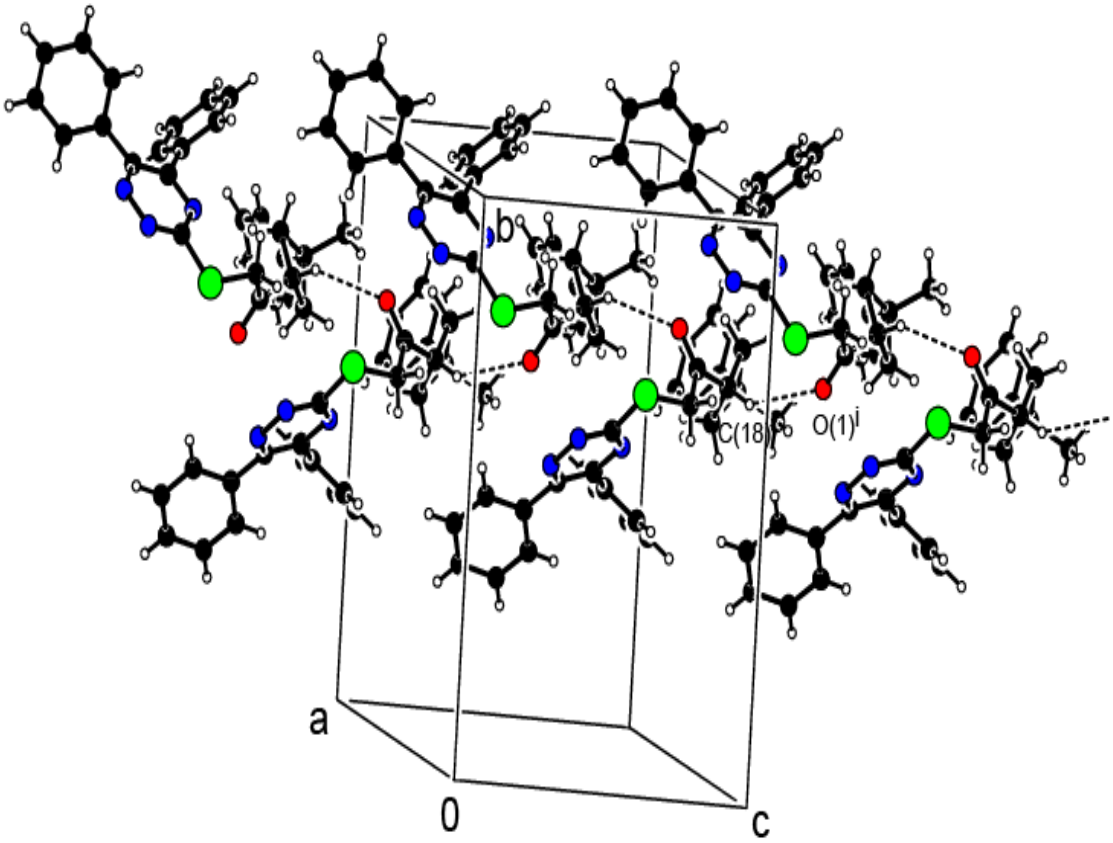
Bu halkalar arasındaki dihedral açılar ise A/B= 59.01(7)°, B/C= 59.82(6)°, C/D= 38.62(10)°, A/C= 32.11(8)°, B/D= 83.40(8)°, A/D= 60.60(2)°, A/E= 88.08(2)°, B/E= 85.81(5)°, C/E= 60.60(5)° ve D/E= 39.84(10)° olarak bulunmuştur. D siklobütan halkasının C(18)/C(19)/C(20) düzlemi ile C(18)/C(21)/C(20) düzlemi arasındaki dihedral açı ise x-ışını kırınımı analizi sonuçlarından 23.82(20)° olarak elde edilmiştir. Bu sonuç, literatürde yer alan benzer çalışmalar ile karşılaştırılmış olup, deneysel sonucun 24.02(22)° (Yüksektepe ve Saracoğlu vd. 2010), 25.74(15)° (Saraçoglu ve Cukurovali 2012) ve 24.3° (Allen 1984) değerleri ile oldukça uyumlu olduğunu söyleyebilir.

Moleküler yapıdaki molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları Çizelge 4.6. da verilmiştir. Çizelge 4.6. dan da görüldüğü gibi moleküler yapı, C−H...N/O olmak üzere iki tane molekül içi ve C−H...O olmak üzere bir tane moleküller arası hidrojen bağına sahiptir. Molekülün kristal paket yapısında farklı simetriye sahip moleküller ile yapmış olduğu hidrojen bağı, moleküller arasındaki hidrojen bağı olarak adlandırılır ve moleküler yapıların paket yapılarını anlatmak için oldukça önemlidir. Şekil 4.13. den de görüldüğü gibi C−H...N/O molekül içi hidrojen bağları beş atomdan oluşan S(5) motifini oluşturmaktadır. Bu bağlar sırasıyla siklobütan halkasının karbon atomları ile 1,2,4-triaizin halkasındaki azot ve karbonil grubundaki oksijen atomları arasındadır.

Moleküler yapıda gözlenen C(18)−H(18)...O(1)^{i} moleküller arası hidrojen bağı ise (x, y, z) simetrisine sahip moleküler yapıdaki siklobütan halkasındaki karbon atomu ile (x, 3/2-y, 1/2+z) simetrisine sahip moleküler yapıdaki karbonil grubundaki oksijen atomu arasında gerçekleşmektedir. Şekil 4.14. den de görüldüğü gibi bu C−H...O tipi moleküller arası hidrojen bağı molekülleri birbirine bağlayarak, birim hücrenin c doğrultusu boyunca uzanan bir zincir yapı oluşturmaktadır. Bu zincir yapılar ise üç boyutlu uzayda kendini tekrarlayarak kristal paket yapıyı dengelemektedir.

Çizelge 4. 6 $C_{28}H_{25}N_3OS$ moleküler yapının hidrojen bağ parametreleri (Å, º). Simetri kodu: (i) : x, 3/2-y, 1/2+z

Hidrojen bağları (Å,°)	**D–H**	**H...A**	**D...A**	**D–H...A**
C(16)−H(16B)...N(1)	0.97	2.54	2.870(2)	100
C(21)−H(21B)...O(1)	0.97	2.57	2.906(2)	101
C(18)−H(18)...O(1)^{i}	0.98	2.57	3.359(2)	137



Şekil 4. 11 $C_{28}H_{25}N_3OS$ bileşiğinin kristal paket yapısı

4.2 ($C_{24}H_{24}N_6OS_2$) ve ($C_{28}H_{25}N_3OS$) Bileşiklerinin Teorik Çalışmaları

4.2.1 $C_{24}H_{24}N_6OS_2$ ve $C_{28}H_{25}N_3OS$ Moleküler Yapıların Geometrik Optimizasyonları

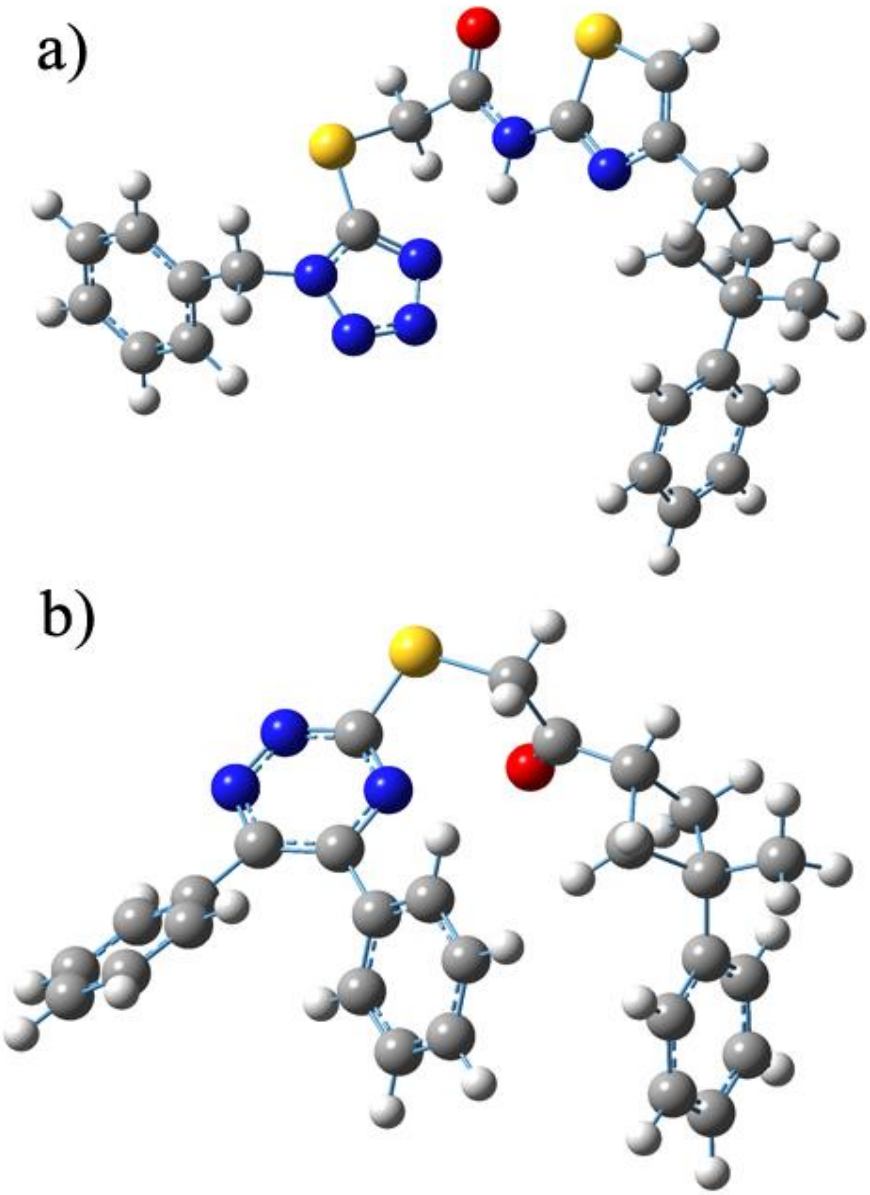
Bu bölümde iki farklı moleküler yapının hesaplamalı kimya yöntemleri kullanılarak elde edilen geometrik optimizasyon sonuçları tartışılacaktır. X-ışını kırınımı analizi ile moleküler yapıların atomik koordinatları, bağ parametreleri ve uzaydaki istiflenişi gibi pek çok bilgileri elde edebiliyoruz. Bunun sonucu olarak da kristal yapının geometrisi

olarak, moleküler yapıların laboratuvarda kristallenirken oluşturduğu geometriyi elde ediyoruz. Hesaplamalı kimya yöntemleri kullanılarak moleküler yapıların geometrik optimizasyon ile amaçlanan, moleküler yapının hangi enerji seviyesinde en kararlı geometriye sahip olduğunu anlayabilmektir. Moleküler yapının potansiyel enerji yüzeyi, molekül belli geometrideyken taranır, farklı geometrilere karşılık gelen farklı enerjiler elde edilir. Bu geometriler arasında sanal frekansın sıfır olduğu durum moleküler yapının en düşük enerjiye sahip yani en kararlı olduğu durum olmaktadır.

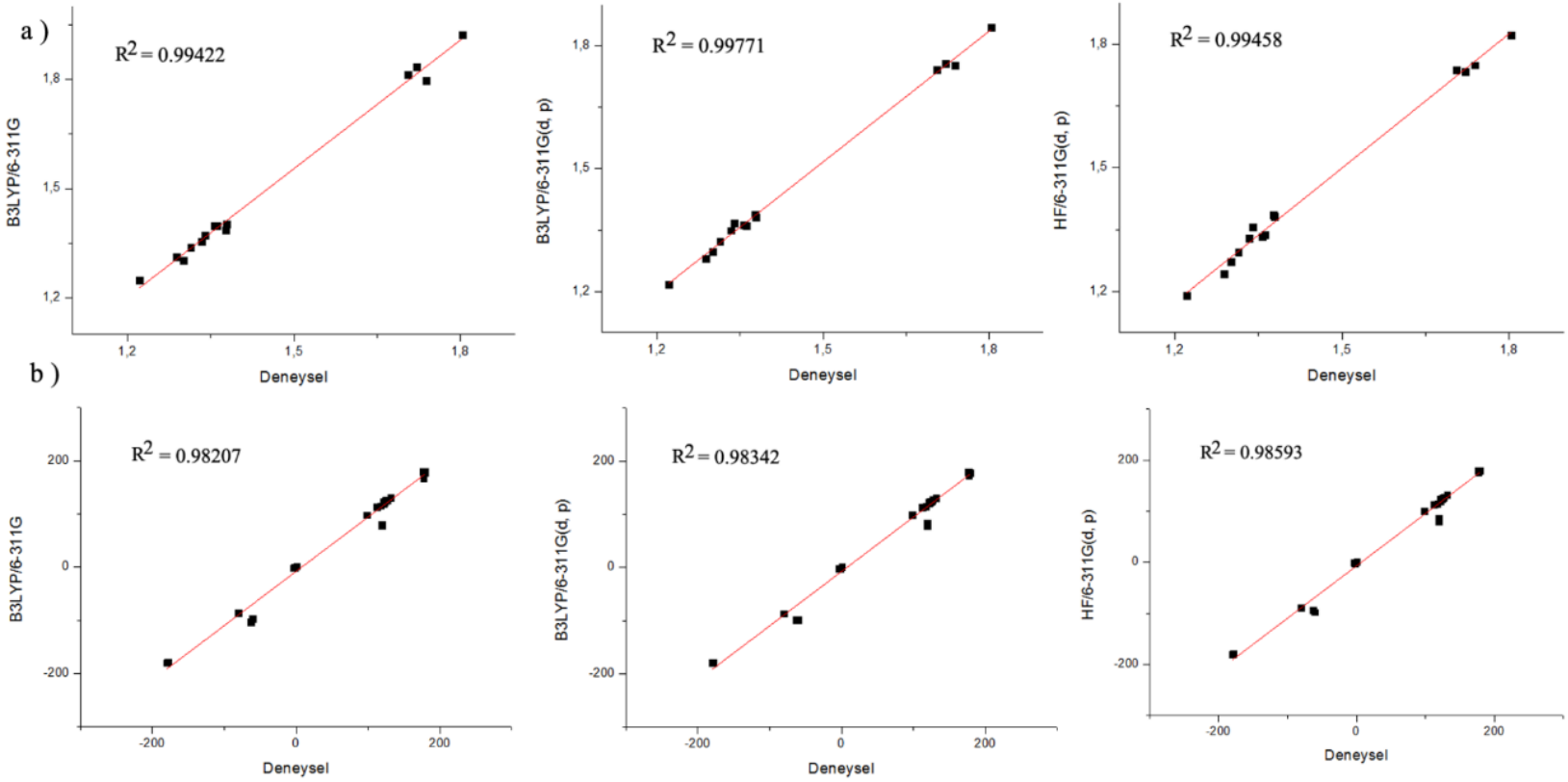
Bu tez çalışmasında $C_{24}H_{24}N_6OS_2$ ve $C_{28}H_{25}N_3OS$ bileşiklerinin geometrik optimizasyonu Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT) ve Hartree-Fock (HF) yöntemi kullanılarak Gaussian09 paket programı yardımı ile hesaplamalarda, farklı baz setleri seçilerek hem deneysel sonuçlar ile hem de teorik hesaplamaların kendi aralarında karşılaştırılması yapılmıştır. Hesaplamalar moleküler yapılar taban durumda ve gaz fazında yapılmıştır. Hesaplamalarda hibrit fonksiyonel olan B3LYP baz fonksiyonu, split-valans ve polarize 6–311G ve 6–311G(d, p) baz setleri seçilmiştir. Moleküler yapıların B3LYP/6–311G(d, p) yöntemi ile elde edilen geometrik optimizasyonları, Şekil 4.15. de verilmiştir. Baz fonksiyonları ve baz setleri ile hesaplatılan geometriler için elde edilen bazı bağ parametreleri ise Çizelge 4.2. ve Çizelge 4.5. de deneysel değerler ile karşılaştılmalı olarak verilmiştir. Her iki moleküler yapı için determinasyon katsayısı olan R^2 değerleri hesaplatılmış, deneysel ve teorik hesaplama sonuçları kullanılarak uyum grafikleri çizilmiştir ve bu grafikler Şekil 4.16. ve Şekil 4.17. de verilmiştir. Deneysel verilerin doğrusal bir eğriye ne kadar iyi uyduğunun en iyi ölçütü, regresyon analiz işleminde hesaplatılan ve determinasyon katsayısı olan R^2 değeridir. Şekil 4.18. ve Şekil 4.19. da üç farklı metot ile geometrik optimizasyon sonucu elde edilen moleküler yapılar ile X-ışını kırınımı analizi sonucu elde edilen moleküler yapının üst üste çakıştırılması verilmiştir.

$C_{24}H_{24}N_6OS_2$ bileşiğinin optimize edilmiş moleküler yapıları için Şekil 4.16. da bakıldığında X-ışını analizi sonuçlarından elde edilen veriler ile bağ parametreleri karşılaştırılıp regresyon analizi sonucu elde edilen R^2 değerlerine göre en iyi uyum

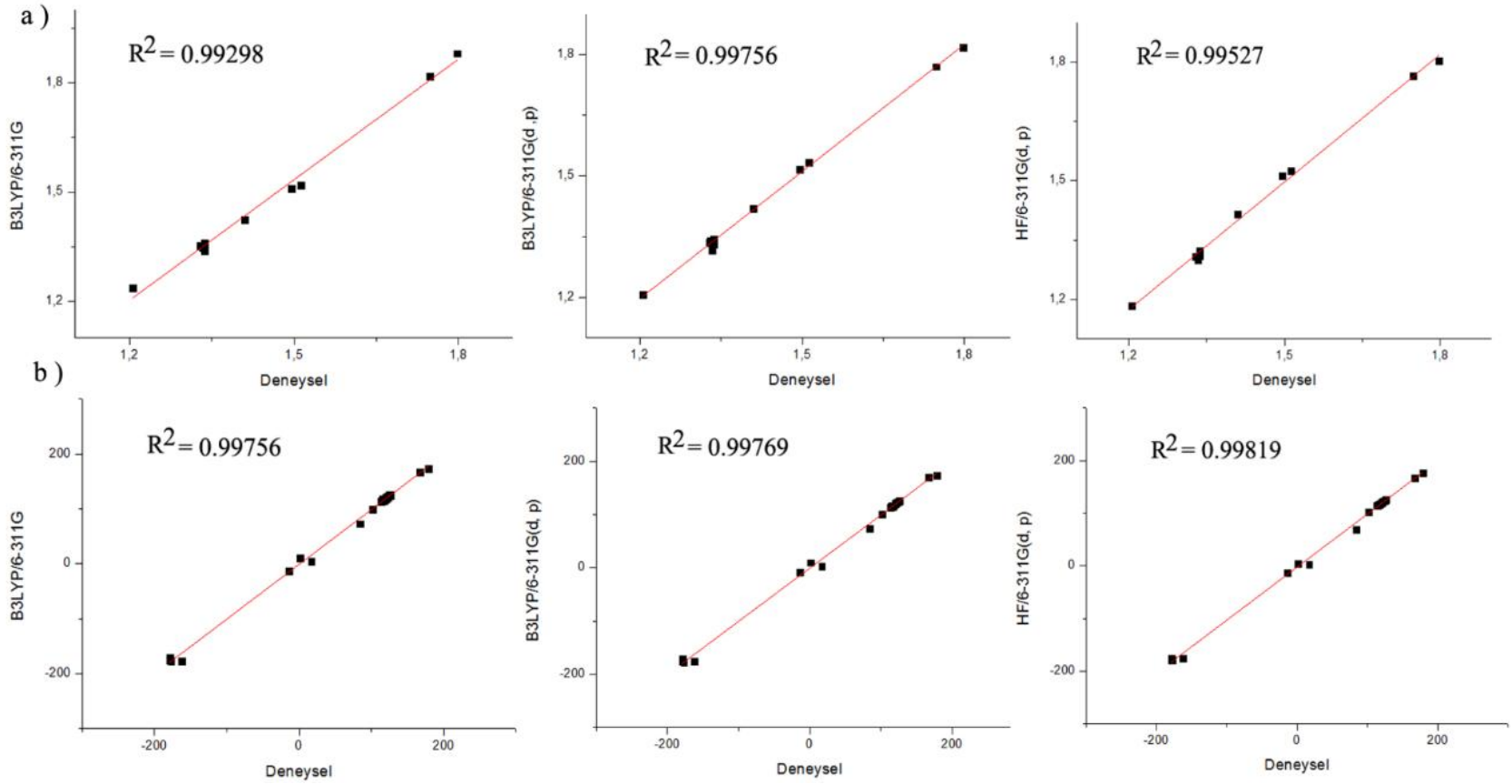
sırasıyla bağ uzunlukları için, B3LYP/6–311G(d, p) > HF/6–311G(d, p) > B3LYP/6–311G olarak, bağ açılarında ise HF/6–311G(d, p) > B3LYP/6–311G(d, p) > B3LYP/6–311G olarak verilebilir. Bu sıralamadan da görüldüğü gibi bağ uzunlukları için B3LYP metodu ile bağ açıları için ise HF metodu ile yapılan hesaplamalardan elde edilen sonuçlar, deneysel değerler ile daha uyumludur. Aynı zamanda polarize baz setinin, split valans baz setine göre daha iyi sonuç verdiğini söyleyebiliriz.



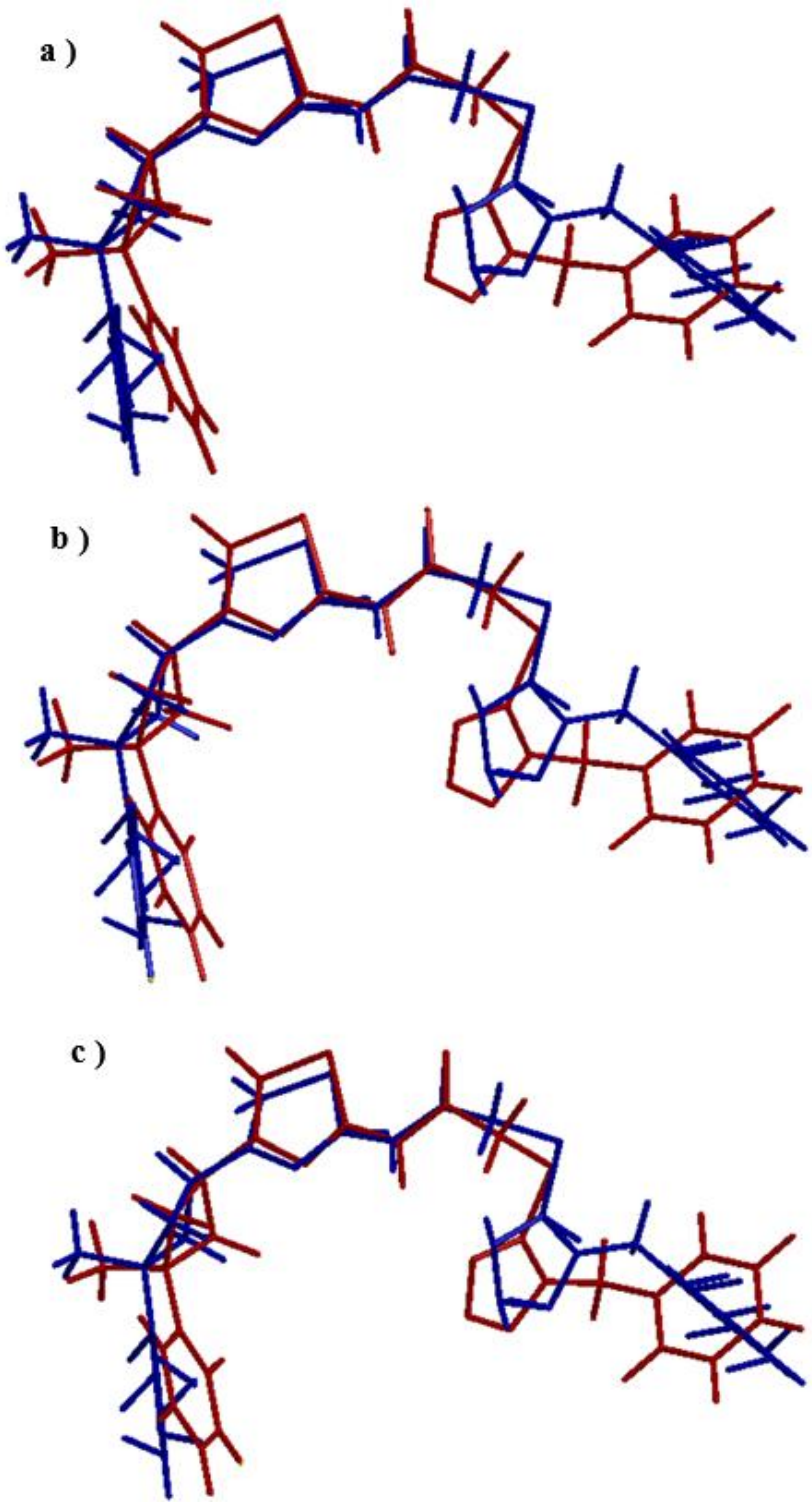
Şekil 4. 12 $C_{24}H_{24}N_6OS_2$ ve $C_{28}H_{25}N_3OS$ bileşiklerinin B3LYP/6–311G(d, p) yöntemi ile elde edilen moleküler yapıları



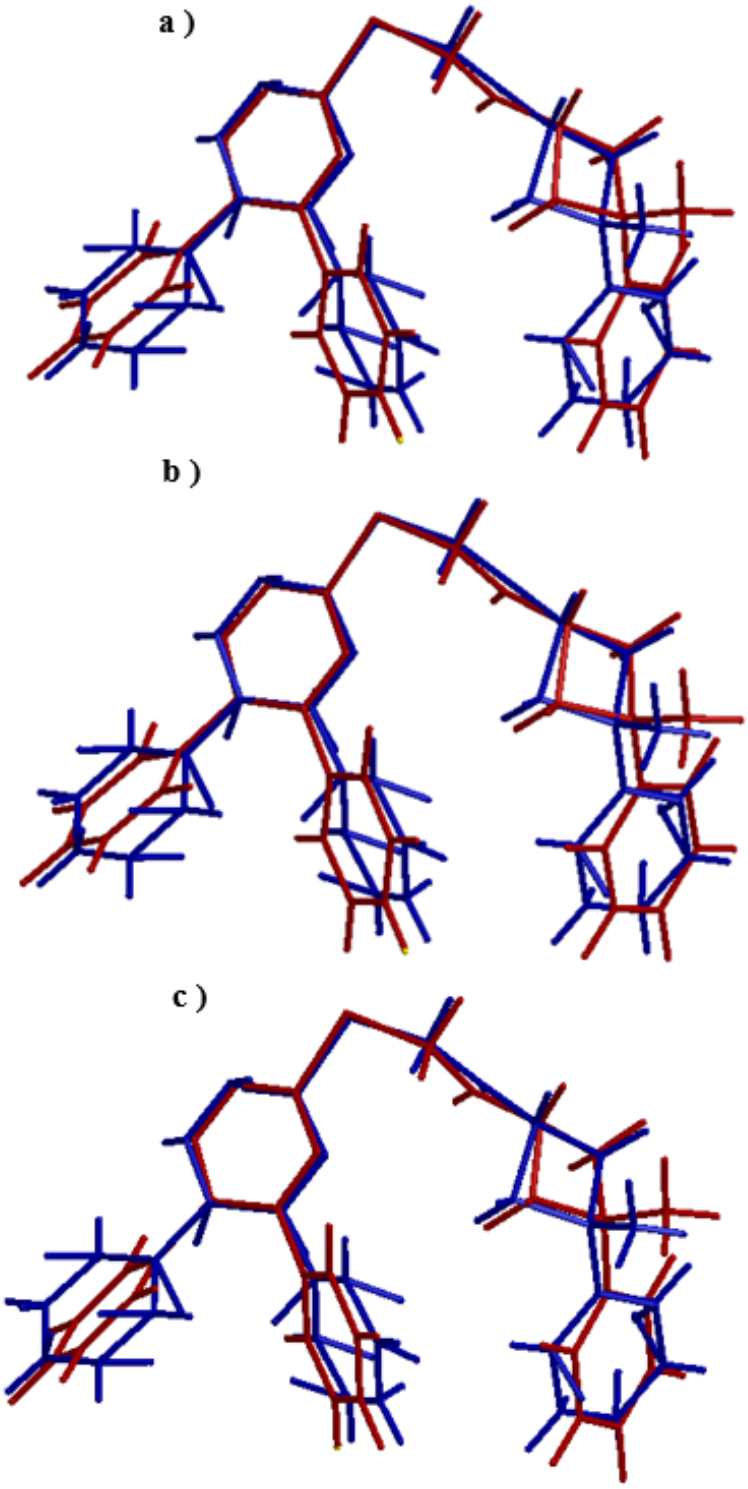
Şekil 4. 13 $C_{24}H_{24}N_6OS_2$ bileşiğinin a) bağ uzunluklarının ve b) bağ açılarının deneysel ve teorik yöntemler ile karşılaştırılması



Şekil 4. 14 $C_{28}H_{25}N_3OS$ bileşiğinin a) bağ uzunluklarının ve b) bağ açılarının deneysel ve teorik yöntemler ile karşılaştırılması



Şekil 4.15 $C_{24}H_{24}N_6OS_2$ bileşiğinin a) X-ışını-B3LYP/6–311G, b) X-ışını- B3LYP/6–311G(d, p), c) HF/6–311G(d, p) ile süperpozisyonları (Kırmızı: Hesaplama sonucu, Mavi: X-ışını sonucu)



Şekil 4.16 $C_{28}H_{25}N_3OS$ bileşiğinin a) X-ışını-B3LYP/6–311G, b) X-ışını- B3LYP/6–311G(d, p), c) HF/6–311G(d, p) ile süperpozisyonları (Kırmızı: Hesaplama sonucu, Mavi: X-ışını sonucu)

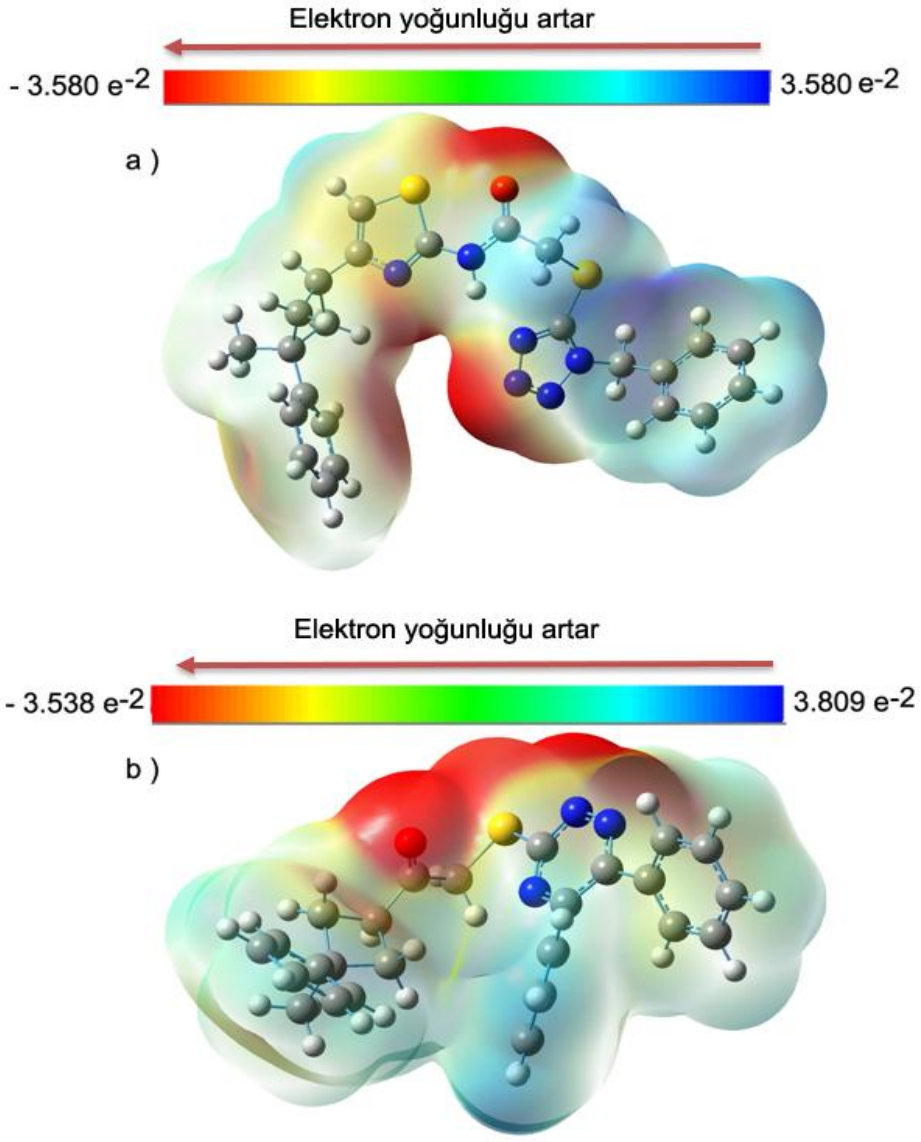
$C_{28}H_{25}N_3OS$ bileşiğinin optimize edilmiş moleküler yapıları için ise Şekil 4.17'de bakıldığında X-ışını analizi sonuçlarından elde edilen veriler ile bağ parametreleri karşılaştırılıp regresyon analizi sonucu elde edilen R^2 değerlerine göre en iyi uyum sırasıyla bağ uzunlukları için, B3LYP/6–311G(d, p) > HF/6–311G(d, p) > B3LYP/6–311G olarak, bağ açılarında ise HF/6–311G(d, p) > B3LYP/6–311G(d, p) > B3LYP/6–311G olarak verilebilir. Bu sıralamadan da görüldüğü gibi diğer moleküler yapıda olduğu gibi bağ uzunlukları için B3LYP metodu ile bağ açıları için ise HF metodu ile yapılan hesaplamalardan elde edilen sonuçlar, deneysel değerler ile daha uyumludur. Aynı zamanda polarize baz setinin, split valans baz setine göre daha iyi sonuç verdiğini söyleyebiliriz.

4.2.2 $C_{24}H_{24}N_6OS_2$ ve $C_{28}H_{25}N_3OS$ Moleküler Yapıların Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) Yüzey Analizleri

Moleküler yapıların moleküler elektrostatik potansiyel haritaları yapıları DFT/B3LYP/6-311G(d, p) metodu optimize edilip ve daha sonra tek nokta enerji hesabı yapılarak elde edilmiştir. MEP analizi ile amaçlanan, moleküler yapıların kimyasal olarak aktif bölgelerini, elektofilik-nükleofilik bölgelerini ve hidrojen bağı yapabilecek bölgeleri yani moleküller arası etkileşimleri anlamaktır. MEP haritası moleküler yapıları araştırmak ve moleküler yapıların fizikokimyasal özelliklerini anlamak için oldukça kullanışlıdır. MEP yüzeyi, elektron yoğunluğuna bağlı olarak farklı renklerden oluşmaktadır. Bir nötral molekülün moleküler elektrostatik potansiyel haritasında, kırmızı bölge, elektronca zengin ve negatif elektrostatik potansiyel bölgeyi (nükleofil), mavi bölge, elektronca fakir ve pozitif elektrostatik potansiyel bölgeyi (elektrofil) ayrıca yeşil bölge ise, nispeten daha düşük pozitif elektrostatik bölgeyi temsil etmektedir (Perutz 1978, Tomasi ve Politzer vd. 1981). Moleküler elektrostatik potansiyel V(r), verilen bir r(x, y, z) noktasındaki molekülün elektronları ve çekirdek ile r noktasındaki test yükü arasındaki etkileşimi ifade eder ve aşağıdaki Eşitlik (4.1) ile verilir.

$$V(r) = \sum \frac{Z_A}{|R_A - r|} - \int \rho(r') / |r' - r| d^3 r' \quad (4.1)$$

Burada Z_A, R_A konumundaki A çekirdeğinin yükü, ρ(r') molekülün elektron yoğunluk fonksiyonu ve r' integral değişkenidir (Ataol ve Ekici 2014). Şekil 4.20a ve Şekil 4.20b' de $C_{24}H_{24}N_6OS_2$ ve $C_{28}H_{25}N_3OS$ bileşiklerinin hesaplatılan MEP yüzeyleri verilmiştir.



Şekil 4. 17 a) $C_{24}H_{24}N_6OS_2$ bileşiğinin B3LYP/6-311G(d, p) metodu ile elde edilen MEP yüzeyi, **b)** $C_{28}H_{25}N_3OS$ bileşiğinin B3LYP/6-311G(d, p) metodu ile elde edilen MEP yüzeyi

$C_{24}H_{24}N_6OS_2$ ve $C_{28}H_{25}N_3OS$ bileşiklerinin moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyine bakıldığında ise hetero atomların bulunduğu bölgelerde elektron yoğunluğu fazla olup nükleofilik bölgeler oldugu söylenebilir. MEP sonuçları, kristal yapıdaki farklı simetriye sahip moleküllerin bu bölgeleri arasında bir etkileşimin olabileceğini göstermektedir. Bu sonuçlar, X-ışını kırınımı analizi ile kristal yapılarda bulduğumuz molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarının varlığını da doğrulamaktadır.

4.2.3 $C_{24}H_{24}N_6OS_2$ ve $C_{28}H_{25}N_3OS$ moleküler yapılarının Fukui fonksiyonları

Bu tez çalışmasında, $C_{24}H_{24}N_6OS_2$ ve $C_{28}H_{25}N_3OS$ bileşiklerinin Fukui fonksiyonları, B3LYP/6-311G(d, p) metodu ile gaz fazında enerji hesabı yaptırılarak, Doğal Popülasyon Analizi (Natural Population Analyze (NPA)) yüklerinden elde edilmiştir. Fukui fonksiyonları bir moleküldeki reaktif atomları belirlememize yardımcı olur. Bir molekülün reaktivitesi ise yeni sentezlenmesi planlanan moleküller ve moleküllerin biyolojik aktiviteleri için oldukça önemlidir.

Fukui fonksiyonu, sabit bir dış potansiyel altında, N moleküldeki elektron sayısı olacak şekilde, molekülün ρ(r) yoğunluk fonksiyonunun N' nin bir değişimi olarak verilir. Fukui fonksiyonu,

$$F(r) = \left(\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right) r \qquad (4.2)$$

ile tanımlanır. Burada ρ(r) elektron yoğunluğu, N elektron sayısı ve r çekirdek tarafından uygulanan dış potansiyeldir. Fukui fonksiyonları, bir molekül içindeki elektrofilik veya nükleofilik reaksiyonlar için en reaktif bölgeleri tanımlamak amacıyla reaktivite tanımlayıcıları olarak türetilmiştir. k. atoma ait Fukui fonksiyonları aşağıda verilmiştir.

$$f_k^- = q_k(N) - q_k(N-1) \qquad (4.3)$$

$$f_k^+ = q_k(N+1) - q_k(N) \tag{4.4}$$

$$f_k^0 = \frac{1}{2}[q_k(N+1) - q_k(N-1)] \tag{4.5}$$

$f_k^-(r)$, $f_k^+(r)$ ve $f_k^0(r)$ nın pozitif değerleri, sırasıyla elektrofilik, nükleofilik ve moleküldeki radikal atomları vermektedir. Bu denklemlerde q_k, nötr (N), anyonik (N+1) veya katyonik (N-1) kimyasal türlerdeki k. atomun atomik bölgesidir (Mulliken doğal popülasyon analizinden (NPA) vb. değerlendirilmektedir) (Parr ve Yang 1989).

Bu tez çalışmasında $C_{24}H_{24}N_6OS_2$ ve $C_{28}H_{25}N_3OS$ bileşikleri B3LYP/6-311G(d, p) metodu ile önce optimize edilmiş ve daha sonra anyonik, katyonik ve nötr durumları için enerji hesabı yapılarak NPA yükleri oluşturulmuş ve Fukui fonksiyonları elde edilmiştir. Çizelge 4.7. ve 4.8.' de $C_{24}H_{24}N_6OS_2$ ve $C_{28}H_{25}N_3OS$ bileşiklerinin NPA yüklerinden elde edilen Fukui fonksiyonları verilmiştir.

Hesaplama sonuçlarına göre $C_{24}H_{24}N_6OS_2$ bileşiğinin en nükleofilik atomları O(1)>N(2)>C(11)>C(16)>N(1),en elektrofilik atomları C(15)>H(2)>S(2)>H(16A)>S(1) ve en radikal atomlarının ise S(2)>H(13)>H(16B) olduğunu söyleyenebilir. $C_{28}H_{25}N_3OS$ bileşiğinin en nükleofilik atomları ise O(1)>C(16)>C(22)>N(1)>C(19), en elektrofilik atomları C(17)>S(1)>C(1)>H(16B)>H(16A) ve en radikal atomlarının ise S(1)>C(7)>C(3)>C(26) olduğunu söyleyenebilir.

Çizelge 4. 7 $C_{24}H_{24}N_6OS_2$ bileşiğinin NPA yüklerinden elde edilen Fukui fonksiyonları

6-311G(d, p)				**6-311G(d, p)**			
Atomlar	fk^0	fk^+	fk^-	**Atomlar**	fk^0	fk^+	fk^-
N(1)	0.00571	0.26752	-0.2561	**C(21)**	0.00802	0.09311	-0.07707
N(2)	-0.00825	0.28771	-0.30422	**C(22)**	-0.00495	0.09685	-0.10674
N(3)	-0.00087	0.119	-0.12074	**C(23)**	-0.00499	0.09661	-0.10659
N(4)	0.0071	0.04328	-0.02908	**C(24)**	0.00189	0.09687	-0.09309
N(5)	0.004605	0.01372	-0.00451	**H(2)**	0.006025	-0.21596	0.22801
N(6)	-0.00075	0.19709	-0.19858	**H(2A)**	0.00282	-0.09385	0.09949
S(1)	-0.00143	-0.1306	0.12775	**H(3)**	0.00553	-0.08942	0.10048
S(2)	0.01584	-0.17672	0.2084	**H(4)**	0.00636	-0.0888	0.10152
O(1)	-0.00454	0.30509	-0.31417	**H(5)**	0.00605	-0.08925	0.10135
C(1)	-0.01476	-0.01343	-0.01609	**H(6)**	0.003285	-0.09375	0.10032
C(2)	-0.00153	0.10071	-0.10376	**H(8A)**	0.007085	-0.08656	0.10073
C(3)	0.002285	0.09777	-0.0932	**H(8B)**	0.00034	-0.29974	0.10429
C(4)	-0.00978	0.08189	-0.10144	**H(9)**	0.006555	-0.09238	0.10549
C(5)	0.00613	0.10483	-0.09257	**H(10A)**	-0.00075	-0.10516	0.10366
C(6)	-0.00464	0.09378	-0.10306	**H(10B)**	0.006425	-0.08731	0.10016
C(7)	-0.00028	0.01548	-0.01604	**H(11A)**	0.00221	-0.09085	0.09527
C(8)	-0.00275	0.17501	-0.18051	**H(11B)**	0.00474	-0.09292	0.1024
C(9)	-0.00901	0.09918	-0.1172	**H(11C)**	0.00476	-0.0932	0.10272
C(10)	0.00076	0.18257	-0.18105	**H(13)**	0.012775	-0.09701	0.12256
C(11)	-0.00324	0.27504	-0.28152	**H(16A)**	0.0075	-0.11491	0.12991
C(12)	0.004515	-0.08108	0.09011	**H(16B)**	0.009145	-0.11481	0.1331
C(13)	-0.03497	0.14371	-0.21364	**H(18A)**	0.00143	-0.1053	0.10816
C(14)	-0.02186	-0.1488	0.10508	**H(18B)**	0.00438	-0.11492	0.12368
C(15)	-0.00948	-0.32708	0.30813	**H(20)**	0.003355	-0.10803	0.11474
C(16)	-0.01184	0.27108	-0.29475	**H(21)**	0.006165	-0.1004	0.11273
C(17)	-0.00401	-0.11359	0.10557	**H(22)**	0.007695	-0.09888	0.11427
C(18)	-0.00209	0.0937	-0.09788	**H(23)**	0.00718	-0.09961	0.11397
C(19)	-0.01151	0.01987	-0.04289	**H(24)**	0.002895	-0.10059	0.10638
C(20)	-0.0133	0.09727	-0.12387				

Çizelge 4. 8 $C_{28}H_{25}N_3OS$ bileşiğinin NPA yüklerinden elde edilen Fukui fonksiyonları

6-311G(d, p)				**6-311G(d, p)**			
Atomlar	fk^0	fk^+	fk^-	**Atomlar**	fk^0	fk^+	fk^-
N(1)	-0.0181	0.25842	-0.29462	**C(25)**	0.00259	0.0997	-0.09452
N(2)	0.011245	0.19923	-0.17674	**C(26)**	0.04228	0.18388	-0.09932
N(3)	-0.01639	0.10196	-0.13474	**C(27)**	0.00481	0.09877	-0.08915
S(1)	0.134545	0.07732	0.19177	**C(28)**	0.011065	0.12257	-0.10044
O(1)	0.01192	0.2962	-0.27236	**H(5)**	0.003185	-0.10489	0.11126
C(1)	0.000935	-0.15203	0.1539	**H(6)**	0.00911	-0.09269	0.11091
C(2)	-0.02346	-0.1112	0.06428	**H(7)**	0.007875	-0.09412	0.10987
C(3)	0.04901	-0.00719	0.10521	**H(8)**	0.008275	-0.09265	0.1092
C(4)	0.0095	0.08137	-0.06237	**H(9)**	0.001125	-0.10018	0.10243
C(5)	0.018335	0.11243	-0.07576	**H(11)**	0.004595	-0.10391	0.1131
C(6)	0.00404	0.09894	-0.09086	**H(12)**	0.00879	-0.09604	0.11362
C(7)	0.052375	0.18024	-0.07549	**H(13)**	0.009875	-0.0961	0.11585
C(8)	0.000505	0.09376	-0.09275	**H(14)**	0.008635	-0.09716	0.11443
C(9)	0.018845	0.12505	-0.08736	**H(15)**	0.00447	-0.10684	0.11578
C(10)	-0.00417	0.04855	-0.05689	**H(16A)**	0.005435	-0.10731	0.11818
C(11)	-0.00486	0.09069	-0.1004	**H(16B)**	0.0101	-0.10808	0.12828
C(12)	0.01413	0.10695	-0.07869	**H(18)**	0.004825	-0.09593	0.10558
C(13)	0.00568	0.12173	-0.11037	**H(19A)**	-0.004	-0.1091	0.10111
C(14)	0.008915	0.09324	-0.07541	**H(19B)**	0.00188	-0.09391	0.09767
C(15)	-0.00155	0.09757	-0.10066	**H(21A)**	0.00095	-0.11041	0.11231
C(16)	-0.00232	0.29449	-0.29914	**H(21B)**	0.006115	-0.09152	0.10375
C(17)	0.00218	-0.29532	0.29968	**H(22A)**	0.00248	-0.09655	0.10151
C(18)	0.003565	0.15862	-0.15149	**H(22B)**	0.00474	-0.09598	0.10546
C(19)	0.00296	0.18621	-0.18029	**H(22C)**	0.0026	-0.09042	0.09562
C(20)	0.000575	0.01531	-0.01416	**H(24)**	-0.00215	-0.09947	0.09518
C(21)	0.005865	0.19585	-0.18412	**H(25)**	0.00261	-0.09338	0.0986
C(22)	0.0021	0.28572	-0.28152	**H(26)**	0.00445	-0.09453	0.10343
C(23)	0.03152	0.08055	-0.01751	**H(27)**	0.006015	-0.09201	0.10404
C(24)	0.005895	0.1192	-0.10741	**H(28)**	0.003475	-0.09557	0.10252

4.2.4 $C_{24}H_{24}N_6OS_2$ ve $C_{28}H_{25}N_3OS$ moleküler yapıların Kızılötesi (Infrared (IR)) spektrumu

Bu tez çalışmasında $C_{24}H_{24}N_6OS_2$ ve $C_{28}H_{25}N_3OS$ bileşiklerinin spektroskopik yöntemlerden ^{1}H NMR, ^{13}C NMR ve IR spektrumları deneysel olarak elde edilmiştir. Moleküler yapıların titreşim frekanslarını elde edebilmek ve deneysel değerler ile karşılaştırma yapabilmek için moleküler yapıların titreşim frekansları hesaplatılmış ve IR spektrumları elde edilmiştir. Hesaplamalarda B3LYP/6–311G ve B3LYP/6–311G(d, p) metotları kullanılmıştır. Moleküler yapıların deneysel IR spektrumları Şekil 4.5 ve Şekil 4.10 da, B3LYP/6–311G ve B3LYP/6–311G(d, p) metotları ile hesaplatılan harmonik titreşim frekanslarından bazıları Çizelge 4.9. ve 4.10. de ve Teorik IR spektrumları ise Şekil 4.21. ve Şekil 4.22. de verilmiştir. Çizelge 4.9. ve 4.10. de verilen titreşim frekansları ham değerler olup, skala çarpanı ile çarpılmamıştır. Hesaplamalardan elde edilen titreşim frekans değerleri ile deneysel değerler arasında az da olsa fark gözlenmiştir. Bunun ilk sebebi, deneysel değerlerin katı fazda, teorik hesaplamaların ise gaz fazında yapılıyor olması ikinci sebep ise, deneysel değerlerin anharmonik titreşimlere, teorik değerlerin ise harmonik titreşim değerlerine karşılık geliyor olmasıdır (Kowalczyk ve Bartoszak-Adamska vd. 2010).

Aromatik bileşiklerde υ(CH) gerilme ve δ(CH) sallanma titreşimleri 3100-3000 cm^{-1}, 1400-1000 cm^{-1} aralığında gözlenir (Varsanyi 1973, Sathyanarayanan 2000). $C_{24}H_{24}N_6OS_2$ bileşiğindeki aromatik ve hetero halkalardaki υ(CH) gerilme titreşimleri 3063 cm^{-1} de $C_{28}H_{25}N_3OS$ bileşiğindeki υ(CH) gerilme titreşimleri 3058 cm^{-1} de gözlenmiştir. Bu titreşim türlerine karşılık gelen harmonik titreşim değerleri ise her iki baz setinde sırasıyla, 3268-3160 cm^{-1} ve 3209-3175 cm^{-1} aralığında elde edilmiştir. δ(CH) sallanma titreşimleri deneysel olarak gözlenememiştir ancak teorik titreşim frekansları ise $C_{24}H_{24}N_6OS_2$ için 1546-1488 cm^{-1} ve $C_{28}H_{25}N_3OS$ için 1545-1476 cm^{-1} aralığında elde edilmiştir.

$\upsilon(CH_3)$ ve $\upsilon(CH_2)$ simetrik ve asimetrik gerilme titreşim frekansları deneysel olarak $C_{24}H_{24}N_6OS_2$ için 2961-2861 cm^{-1} ve $C_{28}H_{25}N_3OS$ için 2943-2860 cm^{-1} aralığında gözlenirken harmonik titreşim frekansları $C_{24}H_{24}N_6OS_2$ için 3005-3185 cm^{-1} ve $C_{28}H_{25}N_3OS$ için 3005-3123 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir.

Asetamid grubundaki (O=C–NH), (C=O) gerilme titreşim frekansı literatürde deneysel olarak 1650 cm^{-1} değerinde ve (NH) gerilme titreşim frekansı ise 3500-3400 cm^{-1} aralığındadır (Abdelmoulahi ve Ghalla vd. 2015). Bu çalışmada asetamid grubunun (C=O) gerilme titreşim frekans değeri güçlü bir band olarak 1656 cm^{-1} de gözlenmiştir. Bu titreşim türü teorik olarak ise B3LYP/6-311G(d, p) için 1745 cm^{-1} ve B3LYP/6-311G için 1670 cm^{-1} olarak hesaplatılmıştır. Bu çalışmada NH gerilme titreşim frekans değeri 3182 cm^{-1} olarak gözlenmiştir. Literatür ile karşılaştırıldığında, teorik hesapsal değerinin yaklaşık olarak 150-200 cm^{-1} civarında kaydığı görülmektedir. Bunun sebebi ise asetamid grubunun moleküldeki hidrojen bağına katılmasından kaynaklanabilir.

Tiyazol halkasındaki (C=N) gerilme titreşim frekans değeri deneysel olarak 1563 cm^{-1} de gözlenmiştir. Aynı halkadaki (CSC) gerilme frekansı ise 732/706 cm^{-1} olarak gözlenmiştir. Bu değerler literatürdeki benzer çalışmalar ile karşılaştırılmış olup frekans değerleri birbirlerine çok yakındır (Saraçoğlu ve Güntepe vd. 2011, Yüksektepe ve Çalışkan vd. 2012).

1H-tetrazol halkasındaki (C=N), (NCN), (NN) ve (N=N) gerilme titreşim frekans değerleri, harmonik olarak, 1427/1372, 1460/1197, 1115/1027 ve 1352/1224 cm^{-1} aralıklarında hesaplatılmıştır. Bulunan değerler 1H-tetrazol içeren benzer çalışmalar ile karşılaştırıldığında sonuçların yakın olduğu görülmüştür (Alho ve Serra vd. 2002, Zavaglia ve Reva vd. 2006).

Bu çalışmalarda teorik olarak fenil halkalarındaki υ(CC) gerilme titreşimleri teorik olarak $C_{24}H_{24}N_6OS_2$ bileşiğinde 1645/1644 cm^{-1} ve $C_{28}H_{25}N_3OS$ bileşiğinde ise 1645/1643 cm^{-1} aralığında elde edilmiştir.

[1,2,4]-triazin halkasındaki υ(CC) gerilme titreşimleri ise 1547/1464 cm^{-1} olarak hesaplatılmıştır. Aynı halkada (C=N) anharmonik gerilme modları ise 1490/1448 cm^{-1} olarak gözlenmiştir. Bulunan sonuçları literatürdeki benzer çalışmalar ile uyumludur (Tabatabaee ve Ghassemzadeh vd. 2006, Arshad ve Bibi vd. 2015).

Çizelge 4.9 ve 4.10'daki deneysel ve hesaplatılan titreşim frekanslarına bakıldığında genel olarak birbiriyle ve literatürde bulunan değerler ile uyumlu olduğunu söyleyenebilir. Çizelgelerde moleküler yapılara ait pek çok titreşim türleri verilmiş ve karşılaştırılması yapılmıştır.

Çizelge 4. 9 $C_{24}H_{24}N_6OS_2$ bileşiğinin elde edilen deneysel ve hesaplatılan bazı titreşim frekansları

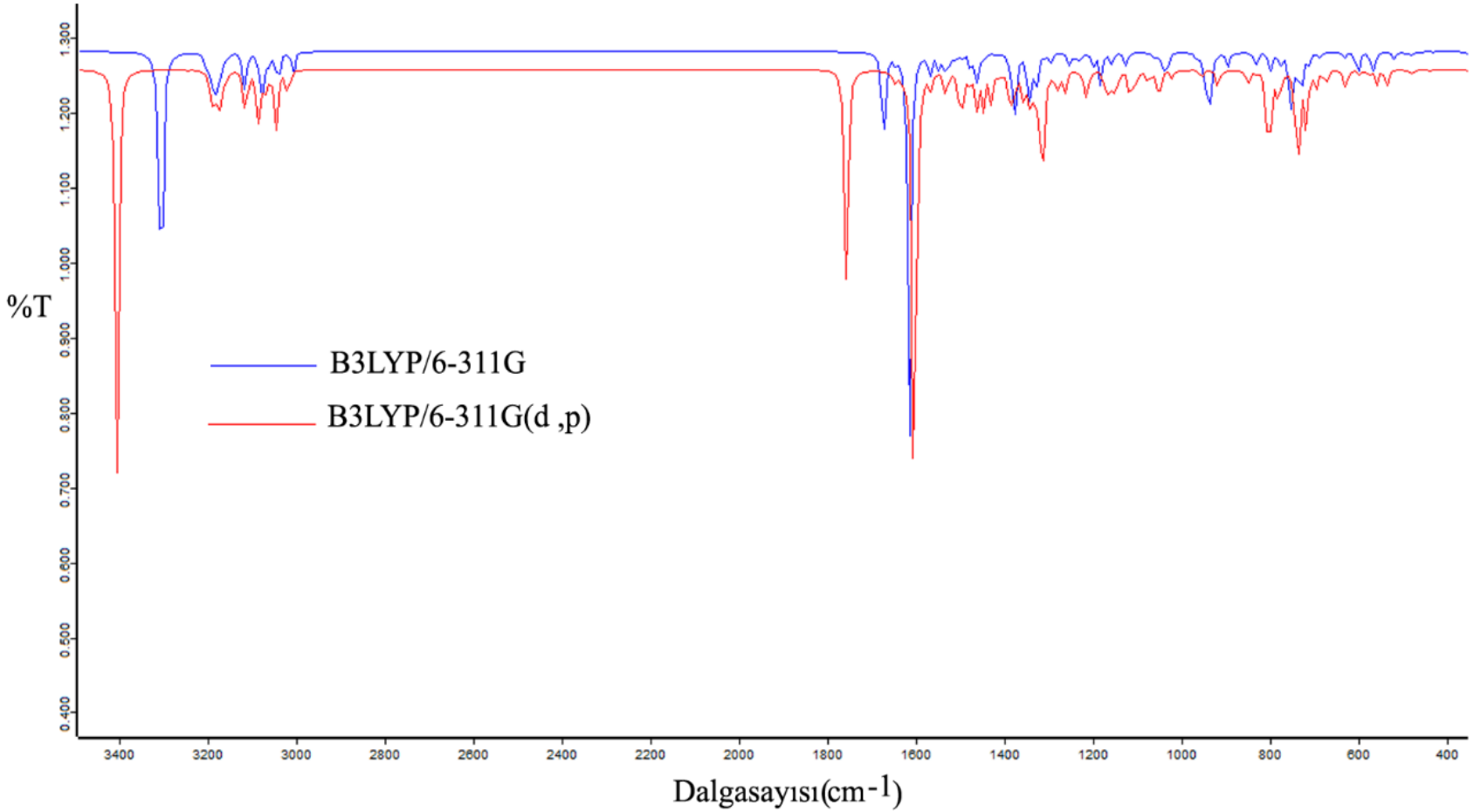
Titreşim türleri	**Deneysel**	**B3LYP 6–311G(d, p)**	**B3LYP 6–311G**
υ_{str}(NH)	3182	3404	3304
υ_{str}(CH) tiyazol	-	3243	3268
$\upsilon_{sym\text{-}str}$(CH) fenil	3063	3194/3184	3201/3192
$\upsilon_{asym\text{-}str}$(CH) fenil	-	3174-3160	3188/3177/3169
$\upsilon_{asym\text{-}str}$($CH_2$) S e bağlı	2961	3158	3185
$\upsilon_{asym\text{-}str}$($CH_2$) siklobütan+ fenile bağlı	-	3113	3115
$\upsilon_{sym\text{-}str}$($CH_2$) S e bağlı	2861	3089	3104
$\upsilon_{asym\text{-}str}$($CH_3$)	-	3087/3081	3080/3076
$\upsilon_{sym\text{-}str}$($CH_2$) fenile bağlı	-	3067	3067
υ_{str}(CH) siklobütan	-	3064	3058
$\upsilon_{sym\text{-}str}$($CH_2$) siklobütan	-	3043	3039
$\upsilon_{sym\text{-}str}$($CH_3$)	-	3016	3005
υ_{str}(C=O)	1656	1745	1670
υ_{str}(CC) fenil	-	1645	1644
δ(NH)	-	1601/1311	1612/1345
υ_{str}(C=C) tiyazol	-	1564	1566
δ(CH) fenil	-	1529/1488/1357	1546
υ_{str}(C=N) tiyazol	1563	1499/1046	1520
ρ_s(CH_2)	-	1495/1460/1445	1529/1506/1472
ρ_s(CH_3)	-	1493	1532
υ_{str}(NCN) tetrazol	-	1460/1210	1458/1197
υ_{str}(C=N) tetrazol	-	1427	1372
w(CH_3)	-	1408	1441
w(CH_2)	-	1386	1415
δ(CH) siklobütan	-	1376	1384
υ_{str}(N=N)	-	1352	1224
υ_{str}(CN) tiyazol	-	1341	1326
υ_{str}(CNC)	-	1311	1197
ρ(CH_2)	-	1285	1291
υ_{str}(NCN)	-	1261	1249/1038
ρ_s(CH)	-	1206	1232
ρ(CH_3)	-	1174	1190
δ(CH) tiyazol	-	1166	1153
υ_{str}(NN) tetrazol	-	1115/1097/1017	1027
t(CH) fenil	-	1011	1023
ρ(NH)	-	801	934
υ_{str}(CSC)	732/706	737	745
υ_{str}(SC) tiyazol	-	670	685

ν_{str}: gerilme titreşimi, $\nu_{sym\text{-}str}$: simetrik gerilme titreşimi, $\nu_{asym\text{-}str}$: asimetrik gerilme titreşimi, δ: sallanma, ρ: burulma, ρ_s: makaslama, w: vag vag, *t*: ikizlenme.olmak üzere

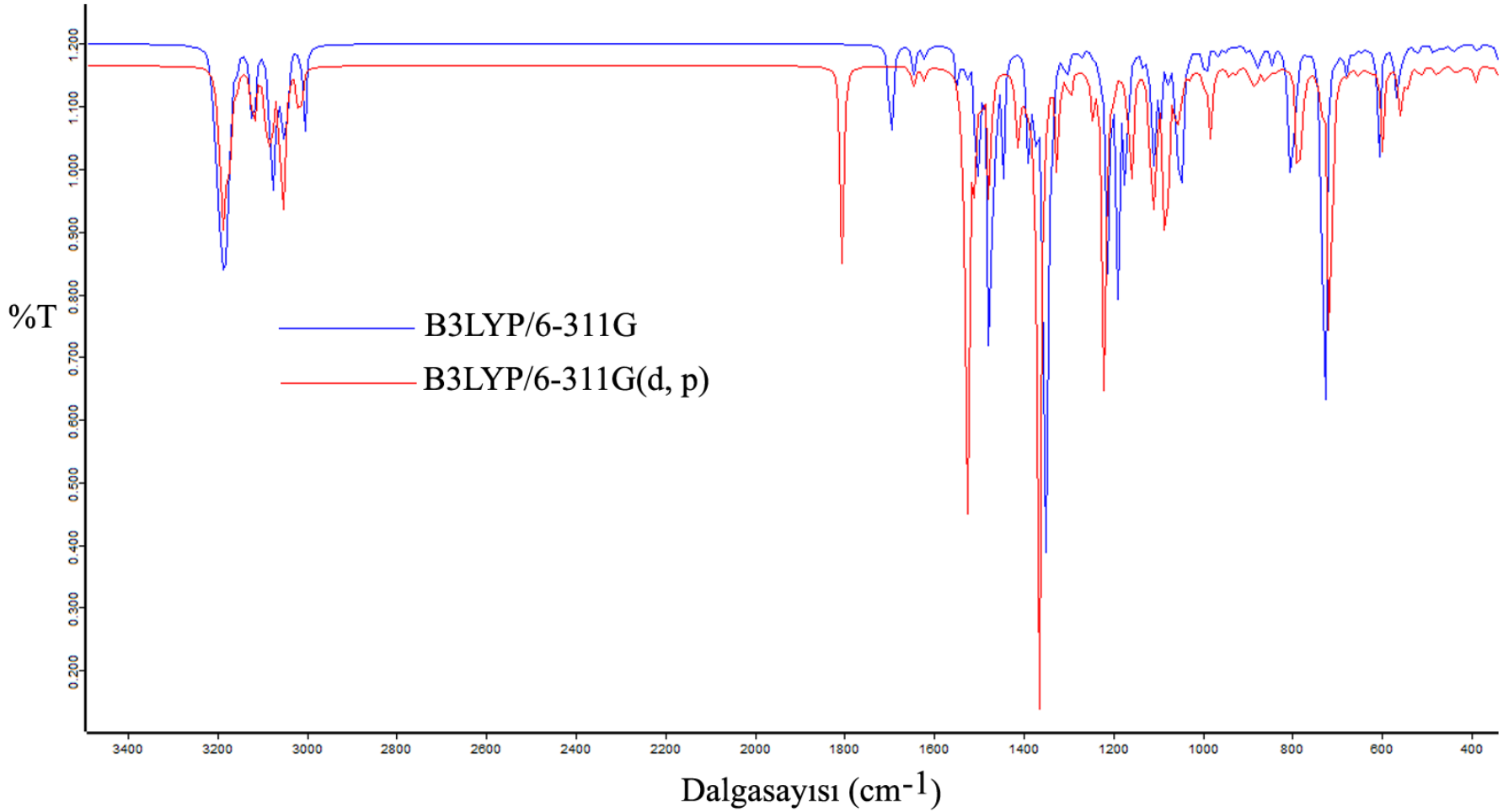
Çizelge 4. 10 $C_{28}H_{25}N_3OS$ bileşiğinin elde edilen deneysel ve hesaplatılan bazı titreşim frekansları

Titreşim türleri	**Deneysel**	**B3LYP 6–311G(d, p)**	**B3LYP 6–311G**
$\upsilon_{sym\text{-}str}$(CH) fenil	3058	3201/3187	3209/3194
$\upsilon_{asym\text{-}str}$(CH) fenil	-	3193/3184/3175	3201/3190/3179
$\upsilon_{asym\text{-}str}$($CH_2$) siklobütan	2943	3120	3123
$\upsilon_{asym\text{-}str}$($CH_2$) S e bağlı	-	3103	3122
$\upsilon_{asym\text{-}str}$($CH_3$)	-	3090/3080	3084/3074
υ_{str}(CH) siklobütan	-	3061	3065/3050
$\upsilon_{sym\text{-}str}$($CH_2$) siklobütan	2860	3056/3052	3057/3046
$\upsilon_{sym\text{-}str}$($CH_2$) S e bağlı	-	3048	3065
$\upsilon_{sym\text{-}str}$($CH_3$)	-	3016	3005
υ_{str}(C=O)	1760	1804	1694
υ_{str}(CC) fenil	-	1645	1643
υ_{str}(CC) triazin	-	1535/1509	1547/1464
δ(CH) fenil	-	1528/1476	1545
υ_{str}(C=N)	1490/1448	1524	1369
υ_{str}(CN)	-	1509	1473/1350
ρ_s(CH_2)	-	1500/1474	1524/1508
ρ_s(CH_3)	-	1500/1492	1531
ρ_s(CH_2) S e bağlı	-	1412	1444
w(CH_3)	-	1403	1442
υ_{str}(CNC) triazin	-	1391	1210
δ(CH) siklobütan	-	1375	1386
υ_{str}(NCN) triazin	-	1364	1350/1092
ρ(CH_2)	-	1323/1220	1338
w(CH_2) S e bağlı	-	1295	1303
υ_{str}(NNC)	-	1242/1220/1217	1187
ρ_s(CH)	-	1206	1229
ρ(CH_2) S e bağlı	-	1198/1158	1242
υ_{str}(CN)	-	1083	1047
υ_{str}(CSC)	701	769/733	761/716

ν_{str}: gerilme titreşimi, $\nu_{sym\text{-}str}$: simetrik gerilme titreşimi, $\nu_{asym\text{-}str}$: asimetrik gerilme titreşimi, δ: sallanma, ρ: burulma, ρ_s: makaslama, w: vag vag, *t*: ikizlenme.



Şekil 4.21 $C_{24}H_{24}N_6OS_2$ bileşiğinin frekans hesaplamalarından elde edilen IR spektrumları



Şekil 4. 18 $C_{28}H_{25}N_3OS$ bileşiğinin frekans hesaplamalarından elde edilen IR spektrumları

4.2.5 $C_{24}H_{24}N_6OS_2$ ve $C_{28}H_{25}N_3OS$ moleküler yapıların elektronik özellikleri

$C_{24}H_{24}N_6OS_2$ ve $C_{28}H_{25}N_3OS$ moleküler yapıların moleküler orbital enerjilerinin, toplam enerjilerinin ve UV-vis spektrumlarının araştırılması bu tez çalışmasının önemli bir bölümünü oluşturmaktadır. Enerji hesaplamalarında, değiş-tokuş korelasyon enerjisini hesaplamalara dahil eden DFT ve hibrit fonksiyonellerden B3LYP metodu kullanılarak, 6–311G ve 6–311G(d, p) baz setleri seçilerek yapılmıştır. Moleküler yapıların elektronik soğurma spektrumu olan UV-vis spektrumu ise TD-DFT/B3LYP metodu, 6–311G ve 6–311G(d, p) baz setleri seçilerek hem gaz hem de dielektrik sabiti ve dipol momenti birbirinden farklı çözücü ortamlarında hesaplatılmıştır. Hesaplamalarda, benzen ($\varepsilon = 2.27$, $\mu = 0$); toluen ($\varepsilon = 2.38$, $\mu = 0.43$); kloroform ($\varepsilon = 4.81$, $\mu = 1.15$); dikloroetan ($\varepsilon = 10.36$, $\mu = 1.86$); asetonitril ($\varepsilon = 37.5$, $\mu = 3.45$); aseton ($\varepsilon = 20.7$, $\mu = 2.85$) ve DMSO ($\varepsilon = 46.7$, $\mu = 3.9$) gibi çözücüler kullanılmıştır.

Moleküldeki bir elektronun bulunma olasılığının büyük olduğu yerler, moleküler orbitallerdir. Moleküler orbitaller ise moleküler yapıyı oluşturan atomların atomik orbitallerinin lineer kombinasyonlarından oluşmaktadır (Günay ve Pir vd. 2011). Moleküler orbital teorisinde, elektronlarca işgal edilmiş en yüksek moleküler orbital olan HOMO (The Highest Occupied Molecular Orbital) ve elektronlarca işgal edilmemiş en düşük moleküler orbital olan LUMO (The Lowest Unoccupied Molecular Orbital) kimyasal reaksiyonlara katılan öncü moleküler orbitaller olarak adlandırılır. Bir molekülün HOMO enerji seviyesi, elektron verme yeteneğinin, LUMO enerji seviyesi ise elektron alma yeteneğinin bir ölçüsüdür. Bir molekülün HOMO ve LUMO enerji seviyeleri arasındaki fark, molekülün kimyasal reaksiyonlarını karakterize eden önemli bir parametredir. Molekül, dar bir HOMO-LUMO aralığına sahipse yumuşak ve kararsız, geniş bir HOMO-LUMO aralığına sahipse sert ve kararlı bir yapı oluşturur (Fukui 1982).

Bir molekülün taban durumda sıfır nokta enerji hesabı ile moleküler orbital enerjilerini hesaplayıp, HOMO ve LUMO enerji değerlerini kullanarak aşağıdaki küresel reaktiflik parametrelerini hesaplayabiliriz: İyonizasyon potansiyeli ($IP = -E_{HOMO}$), gaz fazında molekülden bir elektronu uzaklaştırmak için gerekli olan minimum enerjidir. Elektron ilgisi ($EA = -E_{LUMO}$), gaz fazında moleküle bir elektron eklendiği zaman yükselen enerji miktarının bir ölçüsüdür. Elektronegatiflik ($\chi = (IP + EA)/2$), moleküldeki bir atomun elektronları çekme gücünü ifade etmektedir. Kimyasal potansiyel ($\mu = -\chi$), elektronegatifliğin negatif değerine eşittir. Kimyasal sertlik ($\eta = (IP - EA)/2$) ise, molekül içerisindeki yük transferinin engellenmesinin bir ölçüsüdür (Pearson 1989). Kimyasal yumuşaklık, $S = 1/2\eta$ ve elektrofilisiti indeks ise $\omega = \mu^2/2\eta$ dir. Bir molekülün elektrofilisiti indeks değeri ne kadar düşük ise molekül o kadar nükleofilik özellik gösterir (Pearson 1986).

Bu tez çalışmasında $C_{24}H_{24}N_6OS_2$ ve $C_{28}H_{25}N_3OS$ bileşiklerinin moleküler yapısı, taban durumda, B3LYP/6-311G ve B3LYP/6-311G(d, p), metotlarında gaz ortamında önce optimize edilmiş daha sonra aynı metotlar ile moleküler yapının tek nokta enerji hesabı yapılmış, HOMO ve LUMO enerjileri elde edilmiştir. Çizelge 4.11 ve 4.12' de moleküler yapıların hesaplatılan moleküler orbital enerjileri, toplam enerjileri ve global reaktiflik parametreleri verilmiştir.

Çizelge 4.11'den görüldüğü gibi $C_{24}H_{24}N_6OS_2$ bileşiği için ΔE enerji farkı 6-311G metodu ile daha geniş bulunmuştur. Ancak küresel reaktiflik parametrelerine ve moleküler yapının toplam enerji değerine bakıldığında, 6-311G(d, p) metodu ile moleküler yapının daha düşük toplam enerjiye sahip olduğunu ve sertlik değerinin yine bu metot ile daha fazla olduğunu söylenebilir.

Çizelge 4.12'de ise bileşiği için hesaplatılan bazı parametreler verilmiştir. Gerek ΔE enerji farkı olsun gerekse moleküler yapının toplam enerjisi olsun 6-311G(d, p) metodu ile elde edilen sonuçların moleküler yapının diğer metoda göre daha kararlı olduğunu

bize vermektedir. Sonuç olarak $C_{24}H_{24}N_6OS_2$ ve $C_{28}H_{25}N_3OS$ bileşikleri için 6-311G(d, p) metoduna göre moleküler yapıların daha kararlı olduğu söylenebilir.

Şekil 4.23 ve 4.24'te $C_{24}H_{24}N_6OS_2$ ve $C_{28}H_{25}N_3OS$ bileşiklerinin B3LYP/6-311G(d, p) metodu ile gaz ortamında hesaplatılan moleküler orbital enerji seviyeleri, HOMO ve LUMO dağılımları ve bu seviyelerdeki fonksiyonel grupların yüzde katkısı verilmiştir. $C_{24}H_{24}N_6OS_2$ bileşiği için HOMO enerji seviyesine, %68 tiyazol halkasından, %19 asetamid grubundan, %6 siklobütan halkasından, %4 kükürt atomundan, %2 fenil halkalarından ve %1 diğer gruplardan, LUMO enerji seviyesine ise, %10 tiyazol halkasından, %15 asetamid grubundan, %0 siklobütan halkasından, %31 kükürt atomundan, %10 fenil halkalarından, %10 1H-tetrazol halkasından ve %24 diğer gruplardan katkı geldiğini söylenebilir. $C_{28}H_{25}N_3OS$ bileşiği için ise HOMO enerji seviyesine, %24 1,2,4-triazol halkasından, %40 kükürt atomundan, %8 karbonil grubundan, %21 fenil halkalarından, %5 siklobütan halkasından ve %2 diğer gruplardan, LUMO enerji seviyesine ise, %65 1,2,4-triazol halkasından, %30 fenil halkasından, %2 karbonil grubundan, %1 siklobütan halkasından ve %2 diğer gruplardan katkı gelmektedir.

$C_{24}H_{24}N_6OS_2$ ve $C_{28}H_{25}N_3OS$ bileşiklerinin hesapsal, hem UV-vis spektrumlarını elde etmek ve farklı çözücü ortamlarında spektrumların nasıl etkileneceğini gözlemlemek amacı ile uyarılmış durumda zamana bağlı (Time-Dependent (TD)) Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (Density Functional Theory (DFT)) yöntemi ile, moleküler orbitaller arasındaki geçiş dalgaboyları bulunmuştur. Gaz ve dielektrik sabitleri birbirinden farklı olan benzen, toluen, kloroform, dikloroetan, asetonitril, aseton ve DMSO gibi ortamlarda $C_{24}H_{24}N_6OS_2$ ve $C_{28}H_{25}N_3OS$ bileşikleri TD-DFT/6–311G ve TD-DFT/6–311G(d, p) metodları ile önce optimize edilmiş ve daha sonra UV-vis spektrumları hesaplatılmıştır.

Çizelge 4. 11 $C_{24}H_{24}N_6OS_2$ bileşiği için hesaplanan elektronik yapı parametreleri (1 a.u. = 27.2116 eV)

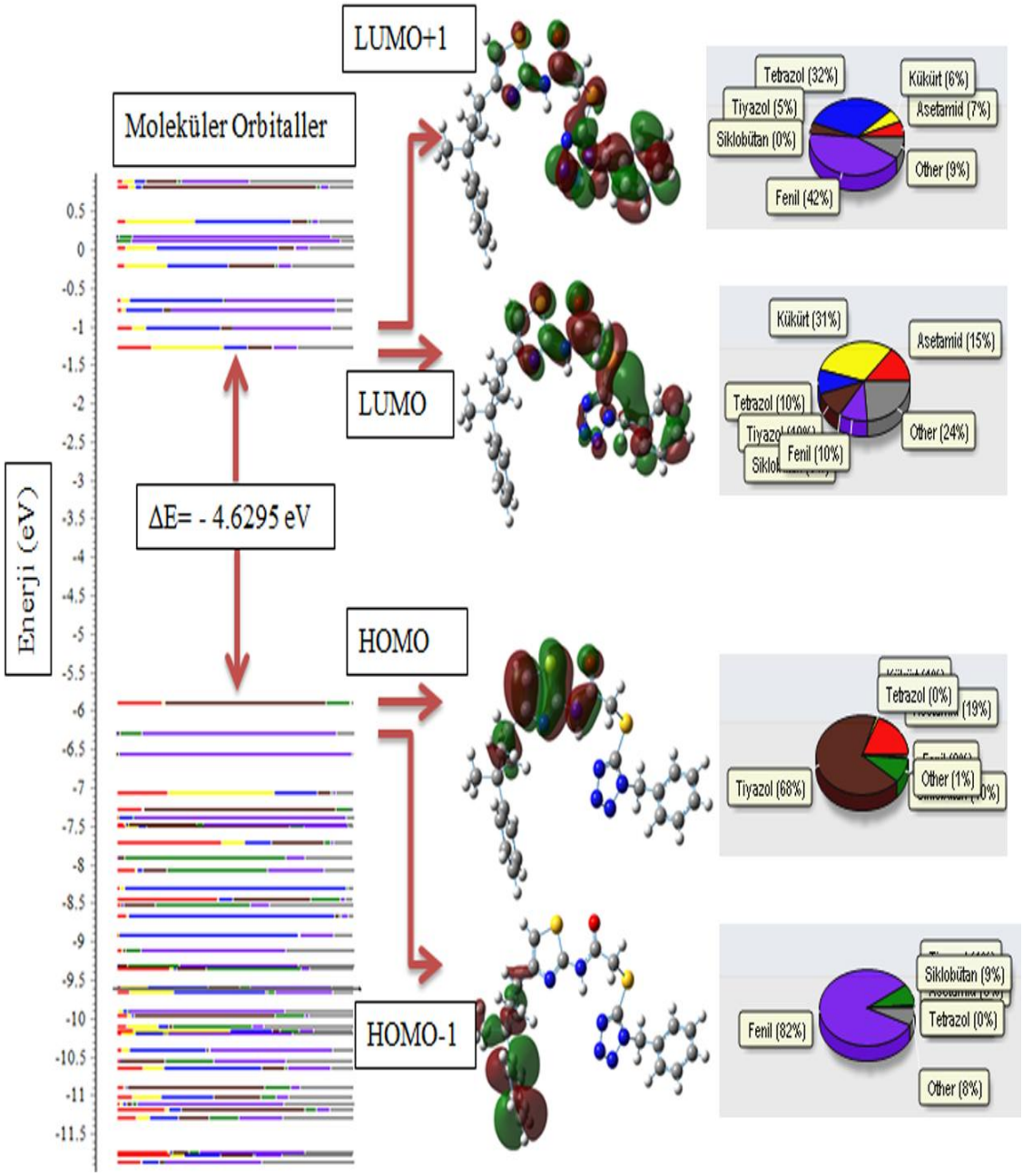
	B3LYP/ 6-311G	**B3LYP/ 6-311G(d, p)**
E_{HOMO} (eV)	-6.1623	-5.9928
E_{LUMO} (eV)	-1.8205	-1.3633
$\Delta E = E_{HOMO} - E_{LUMO}$ (eV)	-5.0518	-4.6295
Toplam enerji (a.u.)	-2128.9542	-2129.4450
IP (eV)	6.1623	5.9928
EA (eV)	1.8205	1.3633
μ (eV)	-3.9914	-3.6780
χ (eV)	3.9914	3.6780
η (eV)	2.1709	2.3147
S (eV^{-1})	0.2303	0.2160
ω (eV)	3.6690	2.9220

Çizelge 4.13, Çizelge 4.14 ve Çizelge 4.15' de $C_{24}H_{24}N_6OS_2$ ve $C_{28}H_{25}N_3OS$ bileşiklerinin moleküler orbital enerji seviyelerinin geçişleri, yüzde dağılımları, soğurma dalgaboyları ve osilatör gerilmeleri verilmiştir.

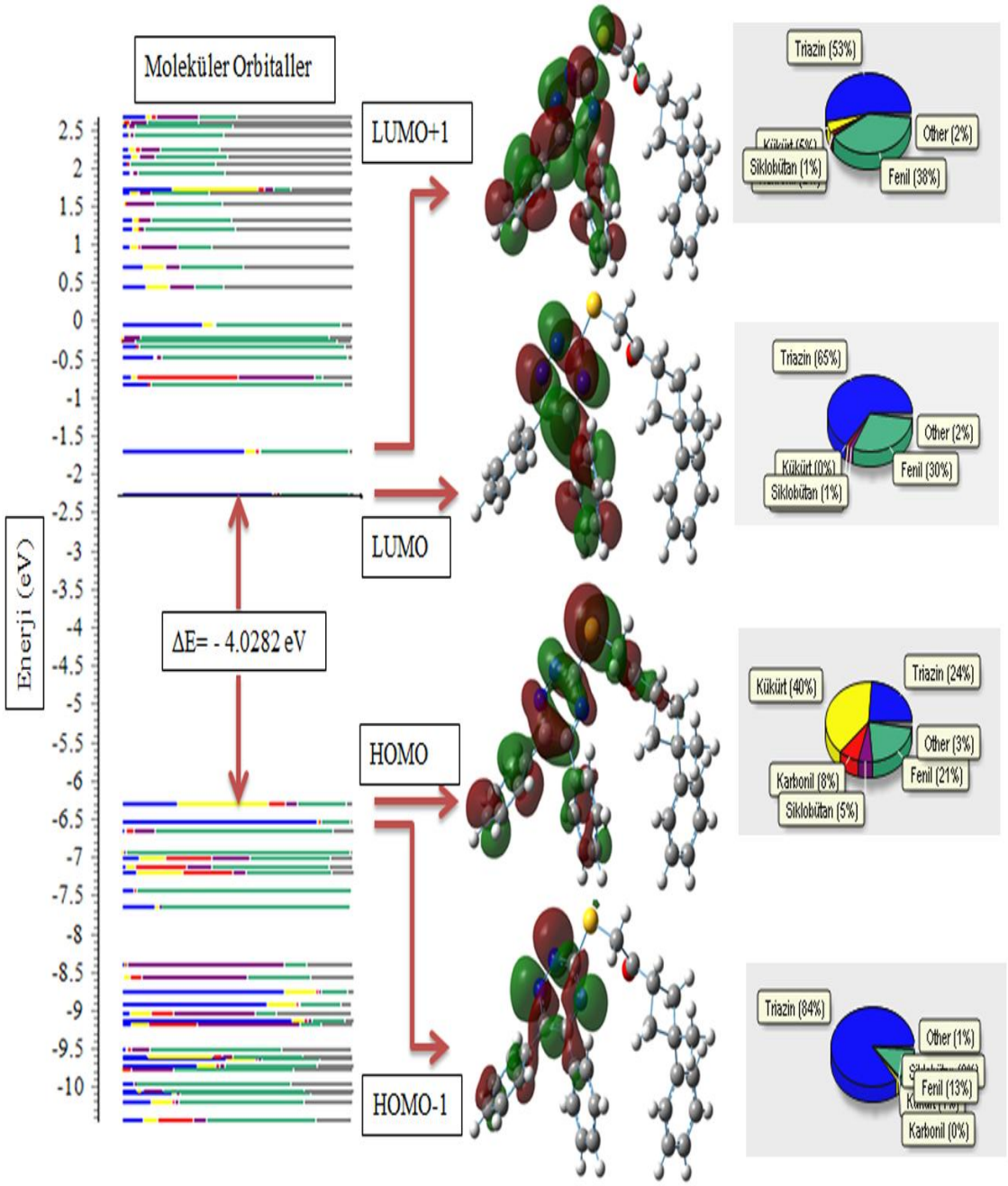
Çizelge 4. 12 $C_{28}H_{25}N_3OS$ bileşiği için hesaplanan elektronik yapı parametreleri (1 a.u. = 27.2116 eV)

	B3LYP/ 6-311G	**B3LYP/ 6-311G(d, p)**
E_{HOMO} (eV)	-6.4350	-6.3025
E_{LUMO} (eV)	-2.4757	-2.2743
$\Delta E = E_{HOMO} - E_{LUMO}$ (eV)	-3.9593	-4.0282
Toplam enerji (a.u.)	-1719.5686	-1719.9910
IP (eV)	6.4350	6.3025
EA (eV)	2.4757	2.2743
μ (eV)	-4.4553	-4.2884
χ (eV)	4.4553	4.2884
η (eV)	1.9796	2.0141
S (eV^{-1})	0.2526	0.2482
ω (eV)	5.0140	4.5645

Şekil 4.25 ve 4.26'da moleküler yapıların gaz ve çözücü ortamlarında hesaplatılan UV-vis spektrumları görülmektedir. Çizelgeler ve şekillerden de görüldüğü gibi çözücü ortamlarında elde edilen UV-vis spektrumlarının gaz ortamına göre düşük enerjiye-yüksek dalgaboylarına kaydığını söyleyebiliriz. Yani soğurmanın gerçekleşebilmesi için çözücü ortamında daha düşük enerjiye ihtiyaç duyulmaktadır. Moleküler yapıların UV-vis spektrumları, elektron yoğunluk dağılımları ve moleküler orabitallere fonksiyonel grupların katkı hesabı Chemissian paket programı ile yapılmıştır.



Şekil 4. 19 $C_{24}H_{24}N_6OS_2$ bileşiğinin B3LYP/6–311G(d, p) metodu ile gaz fazında hesaplatılan moleküler orbitallere fonksiyonel grupların yüzde dağılımları



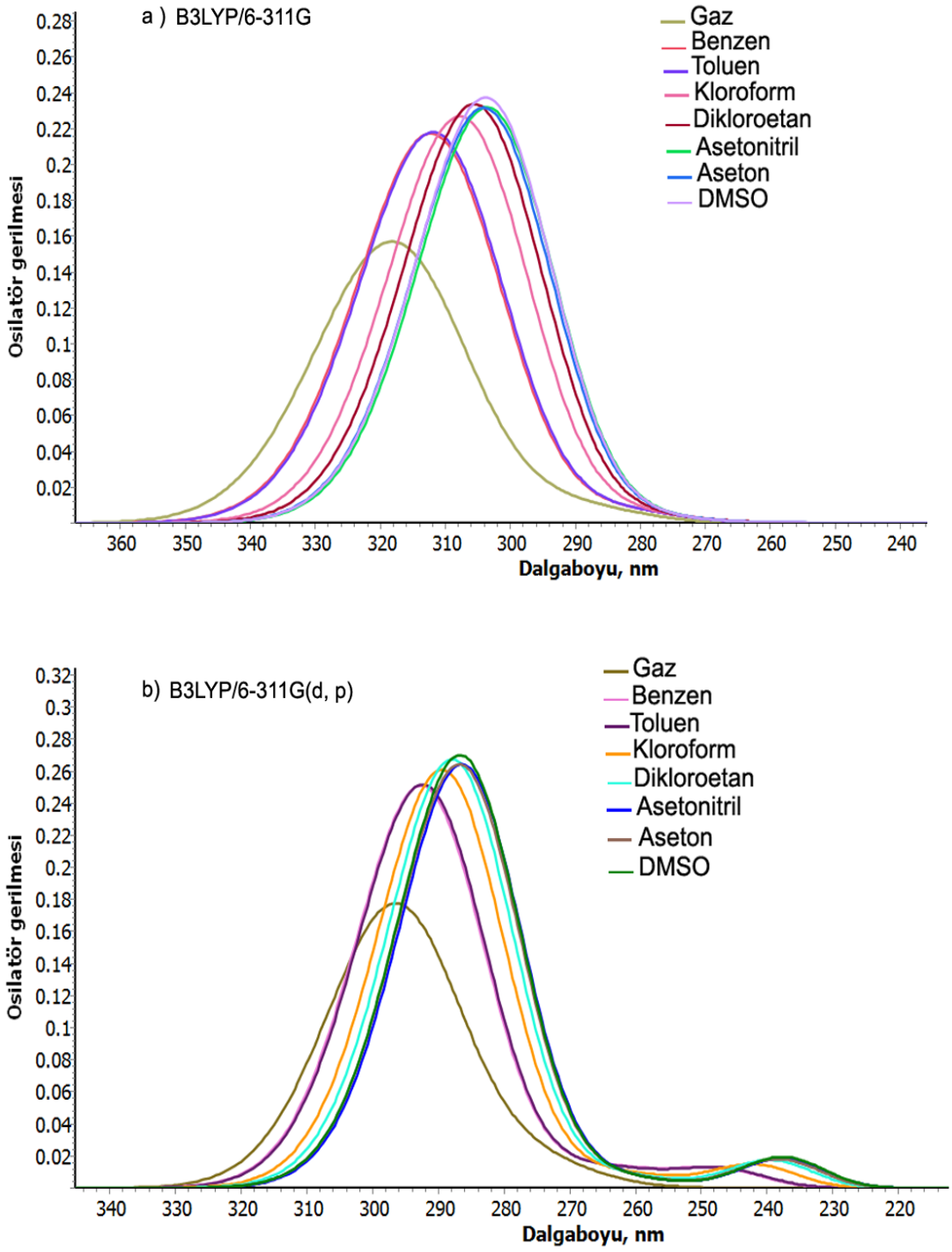
Şekil 4. 20 $C_{28}H_{25}N_3OS$ bileşiğinin B3LYP/6–311G(d, p) metodu ile gaz fazında hesaplatılan moleküler orbitallere fonksiyonel grupların yüzde dağılımları

Çizelge 4. 13 $C_{24}H_{24}N_6OS_2$ bileşiğinin moleküler orbital enerji seviyelerinin geçişleri (6 durum için), yüzde dağılımları, soğurma dalgaboyları ve osilatör gerilmeleri (f) (HOMO: H ve LUMO: L)

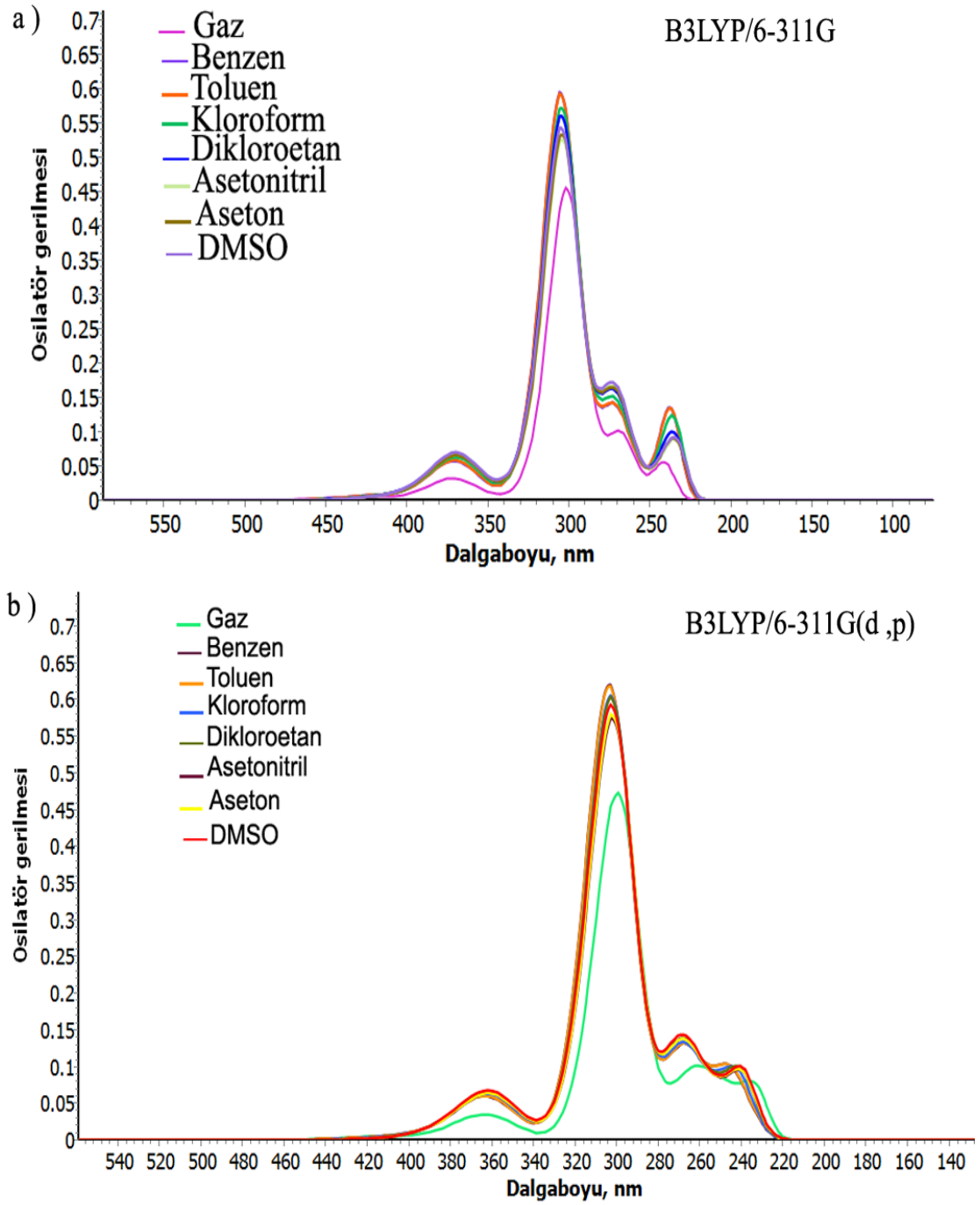
TD-DFT	**Dalgaboyları(nm) (% Dağılım)**	**f**	**MO→MO**	**TD-DFT**	**Dalgaboyları(nm) (% Dağılım)**	**f**	**MO→MO**
6-311G (d, p) Gaz	296(97%) 277(94%)	0.175 0.019	H→L H→L+1	**6-311G Gaz**	318(98%)	0.156	H→L
6-311G (d, p) Benzen	292(98%) 247(94%)	0.251 0.012	H→L H→L+2	**6-311G Benzen**	312(98%)	0.217	H→L
6-311G (d, p) Toluen	292(98%) 247(94%)	0.252 0.012	H→L H→L+2	**6-311G Toluen**	311(98%)	0.218	H→L
6-311G (d, p) Klorofo rm	289(98%) 242(95%)	0.261 0.015	H→L H→L+2	**6-311G Klorofor m**	307(98%)	0.227	H→L
6-311G (d, p) Dikloro etan	287(98%) 239(94%)	0.267 0.017	H→L H→L+2	**6-311G Dikloroe tan**	305(98%)	0.234	H→L
6-311G (d, p) Asetoni tril	286(98%) 237(91%)	0.264 0.018	H→L H→L+2	**6-311G Asetonitr il**	303(98%)	0.232	H→L
6-311G (d, p) Aseton	286(98%) 238(92%)	0.264 0.018	H→L H→L+2	**6-311G Aseton**	304(98%)	0.231	H→L
6-311G (d, p) DMSO	286(98%) 237(90%)	0.270 0.019	H→L H-→L+2	**6-311G DMSO**	303(98%)	0.237	H→L

Çizelge 4. 14 $C_{28}H_{25}N_3OS$ bileşiğinin moleküler orbital enerji seviyelerinin geçişleri (25 durum için), yüzde dağılımları, soğurma dalgaboyları ve osilatör gerilmeleri (f) (HOMO: H ve LUMO: L)

TD-DFT	Dalgaboyları(nm) (% Dağılım)	f	MO→MO	TD-DFT	Dalgaboyları(nm) (% Dağılım)	f	MO→MO
6-311G (d, p) Gaz	363(96%) 299(78%) 262(87%) 232(29%)	0.035 0.372 0.043 0.060	H→L H→L+1 H-8→L H-1→L+4	**6-311G Gaz**	371(96%) 300(62%) 269(37%) 241(49%)	0.032 0.298 0.060 0.029	H→L H→L+1 H-8→L H2→L+2
6-311G (d, p) Benzen	363(97%) 303(71%) 268(61%) 244(56%)	0.060 0.468 0.087 0.065	H→L H→L+1 H-8→L H-1→L+3	**6-311G Benzen**	370(97%) 304(86%) 275(89%) 237(86%)	0.058 0.499 0.076 0.069	H→L H→L+1 H-8→L H→L+3
6-311G (d, p) Toluen	363(97%) 303(73%) 268(65%) 244(67%)	0.060 0.475 0.087 0.066	H→L H→L+1 H-8→L H-1→L+3	**6-311G Toluen**	370(97%) 304(87%) 275(90%) 237(86%)	0.058 0.504 0.074 0.069	H→L H→L+1 H-8→L H→L+3
6-311G (d, p) Kloroform	362(97%) 302(84%) 270(87%) 242(84%)	0.062 0.505 0.065 0.066	H→L H→L+1 H-8→L H-1→L+3	**6-311G Kloroform**	369(97%) 304(94%) 278(89%) 235(84%)	0.063 0.506 0.055 0.072	H→L H→L+1 H-8→L H→L+3
6-311G (d, p) Diklor oetan	361(98%) 302(86%) 272(85%) 240(82%)	0.065 0.503 0.046 0.066	H→L H→L+1 H-8→L H-1→L+3	**6-311G Dikloroetan**	369(96%) 304(92%) 273(81%) 233(80%)	0.067 0.488 0.068 0.074	H→L H→L+1 H4→L+1 H→L+3
6-311G (d, p) Asetoni tril	361(97%) 302(82%) 269(60%) 239(63%)	0.063 0.450 0.048 0.049	H→L H→L+1 H-4→L+1 H→L+3	**6-311G Asetonitril**	369(96%) 303(69%) 274(82%) 232(80%)	0.065 0.353 0.075 0.069	H→L H→L+1 H4→L+1 H→L+3
6-311G (d, p) Aseton	361(97%) 302(84%) 272(82%) 239(75%)	0.063 0.466 0.047 0.058	H→L H→L+1 H-8→L H-1→L+3	**6-311G Aseton**	369(96%) 303(83%) 274(82%) 233(78%)	0.065 0.423 0.073 0.067	H→L H→L+1 H-4→L+1 H→L+3
6-311G (d, p) DMSO	361(98%) 302(85%) 263(67%) 239(58%)	0.067 0.483 0.050 0.047	H→L H→L+1 H-5→L+1 H-1→L+3	**6-311G DMSO**	369(96%) 304(78%) 274(82%) 232(80%)	0.069 0.404 0.077 0.073	H→L H→L+1 H4→L+1 H→L+3



Şekil 4. 21 $C_{24}H_{24}N_6OS_2$ bileşiğinin gaz ve çözücü ortamlarında a) TD-DFT/B3LYP/6-311G ile hesaplatılan UV-vis spektrumları, b) TD-DFT/B3LYP/6-311G(d, p) ile hesaplatılan UV-vis spektrumları



Şekil 4. 22 $C_{28}H_{25}N_3OS$ bileşiğinin gaz ve çözücü ortamlarında a) TD-DFT/B3LYP/6-311G ile hesaplatılan UV-vis spektrumları, b) TD-DFT/B3LYP/6-311G(d, p) ile hesaplatılan UV-vis spektrumları

4.2.6 $C_{24}H_{24}N_6OS_2$ ve $C_{28}H_{25}N_3OS$ moleküler yapıların lineer Olmayan optik özellikleri

Hesaplamalı kimya metotları, moleküler sistemlerin doğrusal olmayan optik ve daha birçok özelliklerini açıklayabilmek için kullanılan yöntemlerden biri ve en ucuz, en pratik olanıdır. Yüksek mertebe kutuplanabilirlik (β) değerinin teorik olarak elde edilmesi moleküler yapı ile doğrusal olmayan optik özellikler arasındaki ilişkinin anlaşılmasında oldukça kullanışlı bir yöntemdir. Konjuge π elektronlarına sahip olan moleküllerin yüksek kutuplanabilirliklere sahip oldukları bilinmektedir (Zoppo ve Castiglioni vd. 1995, Zoppo ve Castiglioni vd. 1998). Elektron yoğunluğu fazla olan bölgeden daha az olan bölgeye doğru konjuge gruplar üzerinden gerçekleşen molekül içi yük transferleri hem dipol momentte hem de kutuplanabilirlikte büyük artışlara sebep olabilmektedirler. Yüksek mertebe kutuplanabilirlik (β) değerleri moleküler sistemlerin doğrusal olmayan optik özelliklerinin önemli bir ölçütüdür. Herhangi bir moleküler sistemin β parametresinin yüksek olması, konjuge π sistemi boyunca elektronların hareketinden kaynaklanan molekül içi yük transferi ile bağdaştırılır (Ömer 2016).

$C_{24}H_{24}N_6OS_2$ ve $C_{28}H_{25}N_3OS$ bileşikleri için dipol moment (μ), kutuplanabilirlik (α), yönelime bağlı kutuplanabilirlik (Δα) ve statik yüksek mertebe kutuplanabilirlik (β) parametreleri B3LYP/6-311G ve B3LYP/6-311G(d, p) metotları kullanılarak hesaplatılmıştır. $C_{24}H_{24}N_6OS_2$ ve $C_{28}H_{25}N_3OS$ bileşikleri bileşiği için α, Δα ve β parametreleri ise aşağıdaki eşitlikler kullanılarak elde edilmiştir.

$$\mu = \left(\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2\right)^{1/2} \tag{4.6}$$

$$\langle \alpha \rangle = \frac{\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}}{3} \tag{4.7}$$

$$\langle \Delta\alpha \rangle = \left[\frac{(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2 + 6(\alpha_{xy}^2 + \alpha_{xz}^2 + \alpha_{yz}^2)}{2} \right]^{1/2} \quad (4.8)$$

$$\beta = \sqrt{(\beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz})^2 + (\beta_{yyy} + \beta_{yzz} + \beta_{yxx})^2 + (\beta_{zzz} + \beta_{zxx} + \beta_{zyy})^2} \quad (4.9)$$

α ve β bileşenleri Gaussian programının sonuç dosyasında atomik birimlerde verilmektedir. Dolayısıyla, elde edilen sonuçlar elektrostatik birime çevrilmektedir (α: 1 a.u.=0.1482×10^{-24} esu. ve β: 1 a.u.=8.6393×10^{-33} esu.). $C_{24}H_{24}N_6OS_2$ ve $C_{28}H_{25}N_3OS$ bileşikleri için elde edilen veriler (Çizelge 4.15 ve 4.16) deneysel olarak yüksek mertebe kutuplanabilirlik değeri daha önce rapor edilen üre (Adant ve Dupuis vd. 1995) ile karşılaştırıldığında, bileşiklerin doğrusal olmayan optik malzemeler için bir aday olabileceği göstermektedir.

Çizelge 4.15 $C_{24}H_{24}N_6OS_2$ bileşiğinin dipol moment (μ), kutuplanabilirlik (α), yönelime bağlı kutuplanabilirlik (Δα) ve statik yüksek mertebe kutuplanabilirlik (β) parametreleri

Basis Sets	**α_{xx} (a. u.)**	**α_{xy} (a. u.)**	**α_{yy} (a. u.)**	**α_{xz} (a. u.)**	**α_{yz} (a. u.)**	**α_{zz} (a. u.)**	**<α> (a. u.)**	**<Δα> (a. u.)**	**<Δα>x10^{-24} (esu)**	**<α>x10^{-24} (esu)**	
6-311G	379.672	-9.325	370.413	7.755	-18.224	235.419	328.501	144.902	21.474	48.684	
6-311G (d, p)	388.064	-4.356	372.698	8.258	-19.490	243.461	334.741	142.567	21.128	49.609	
	μ_x	**μ_y**	**μ_z**	**μ(D)**							
6-311G	2.143	-0.500	-0.388	2.234							
6-311G (d, p)	2.048	-0.209	-0.368	2.091							
	β_{xxx} (a. u.)	**β_{xxy} (a. u.)**	**β_{xyy} (a. u.)**	**β_{yyy} (a. u.)**	**β_{xxz} (a. u.)**	**β_{xyz} (a. u.)**	**β_{yyz} (a. u.)**	**β_{xzz} (a. u.)**	**β_{yzz} (a. u.)**	**β_{zzz} (a. u.)**	**βx10^{-30} (esu)**
6-311G	810.152	248.704	11.231	27.387	65.706	11.520	-15.640	-18.566	-38.508	-47.259	7.233
6-311G (d, p)	709.416	203.397	-17.273	22.186	99.141	18.681	-32.136	-9.980	-25.254	-56.833	6.143

Çizelge 4. 16 $C_{28}H_{25}N_3OS$ bileşiğinin dipol moment (μ), kutuplanabilirlik (α), yönelime bağlı kutuplanabilirlik (Δα) ve statik yüksek mertebe kutuplanabilirlik (β) parametreleri

Basis Sets	**α_{xx} (a. u.)**	**α_{xy} (a. u.)**	**α_{yy} (a. u.)**	**α_{xz} (a. u.)**	**α_{yz} (a. u.)**	**α_{zz} (a. u.)**	**<α> (a. u.)**	**<Δα> (a. u.)**	**<Δα>x10^{-24} (esu)**	**<α>x10^{-24} (esu)**	
6-311G	356.787	40.489	386.694	33.808	-5.128	274.068	339.183	136.516	20.232	50.267	
6-311G (d, p)	373.784	39.621	389.950	28.865	-2.289	277.047	346.927	135.676	20.107	51.415	
	μ_x	**μ_y**	**μ_z**	**μ(D)**							
6-311G	0.882	-1.870	1.817	2.752							
6-311G (d, p)	0.743	-1.594	1.655	2.415							
	β_{xxx} (a. u.)	**β_{xxy} (a. u.)**	**β_{xyy} (a. u.)**	**β_{yyy} (a. u.)**	**β_{xxz} (a. u.)**	**β_{xyz} (a. u.)**	**β_{yyz} (a. u.)**	**β_{xzz} (a. u.)**	**β_{yzz} (a. u.)**	**β_{zzz} (a. u.)**	**βx10^{-30} (esu)**
6-311G	-70.948	-194.066	-437.397	161.130	55.675	64.720	-178.004	43.991	8.518	95.209	4.024
6-311G (d, p)	-109.565	-280.443	-426.728	57.764	46.778	53.368	-138.124	48.789	-5.689	103.414	4.652

Çizelge 4.15 ve 4.16. dan da görüldüğü gibi moleküler yapılardaki β parametresinin yüksek olması, konjuge π sistemi boyunca elektronların hareketinden kaynaklanan molekül içi yük transferinin ne kadar fazla olduğunu göstermektedir.

4.2.7 $C_{24}H_{24}N_6OS_2$ ve $C_{28}H_{25}N_3OS$ moleküler yapıların termodinamik özellikleri

$C_{24}H_{24}N_6OS_2$ ve $C_{28}H_{25}N_3OS$ moleküler yapıların toplam enerjileri, dipol momentleri, sıfır-nokta titreşimsel enerjileri (ZPVE), standart termodinamik parametreleri olan, tireşime ait ısı sığası C_{tit}, entropisi S_{tit}, ve entalpisi H_{tit}, 298.15 K sıcaklığında ve 1 atm basıçta taban durumda B3LYP/6− 311G ve B3LYP/6− 311G(d, p) metotları ile taban durumda, gaz fazında hesaplatılmıştır. Çizelge 4.17 ve 4.18' den de görüldüğü gibi moleküler yapıların Hartee enerjilerinin, ZPVE ve E_{toplam} enerjilerinin B3LYP/6− 311G(d, p) metodu ile diğer metotlara göre biraz daha düşük bulunduğunu söyleyebiliriz. Bir molekülün termodinamik parametreleri, termo kimyasal alanlarda termodinamiğin ikinci yasasına göre kimyasal reaksiyonların yönlerini tahmin etmek için kullanılabilir. Termodinamik parametreler bir sonraki çalışmaları öngörmek açısından oldukça önemli parametrelerdir.

Çizelge 4. 17 $C_{24}H_{24}N_6OS_2$ moleküler yapısının termodinamik parametreleri

Termodinamik Parametreler (298 K and 1 atm)	**B3LYP 6-311G**	**B3LYP 6-311G(d, p)**
SCF enerjisi (Hartree)	-2128.505	-2128.997
Toplam enerji (termal), E_{toplam}(kcal mol^{-1})	300.110	299.370
Sabit hacimde ısı sığası, C_{tit}(cal $mol^{-1}K^{-1}$)	106.331	106.690
Entropi, S_{tit} (cal mol^{-1} K^{-1})	122.745	122.785
Entalpi, H (kcal mol^{-1})	18.986	19.019
Titreşimsel enerji, E_{tit} (kcal mol^{-1})	298.332	297.592
Sıfır-nokta titreşimsel enerji, E_0 (kcal mol^{-1})	281.715	280.944
Dönü sabitleri (GHz) A	0.148	0.155
B	0.058	0.056
C	0.044	0.043
Dipol moment (Debye)	5.679	5.318

Çizelge 4. 18 $C_{28}H_{25}N_3OS$ moleküler yapısının termodinamik parametreleri

Termodinamik Parametreler (298 K and 1 atm)	**B3LYP 6-311G**	**B3LYP 6-311G(d, p)**
SCF enerjisi (Hartree)	-1719.103	-1719.529
Toplam enerji (termal), E_{toplam}(kcal mol^{-1})	309.650	308.127
Sabit hacimde ısı sığası, C_{tit}(cal $mol^{-1}K^{-1}$)	104.254	105.477
Entropi, S_{tit} (cal mol^{-1} K^{-1})	114.050	116.341
Entalpi, H (kcal mol^{-1})	18.355	18.531
Titreşimsel enerji, E_{tit} (kcal mol^{-1})	307.873	306.349
Sıfır-nokta titreşimsel enerji, E_0 (kcal mol^{-1})	291.887	290.188
Dönü sabitleri (GHz) A	0.171	0.174
B	0.078	0.078
C	0.061	0.062
Dipol moment (Debye)	6.997	6.138

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez çalışmasında, daha önce sentezlenmemiş, tarafımızdan ilk kez sentezlenen $C_{24}H_{24}N_6OS_2$ ve $C_{28}H_{25}N_3OS$ bileşiklerinin hem kristal yapıları hem de moleküler yapıları incelendi. Bileşiklerin kristal yapıları tek kristal X-ışını kırınımı analizi ile araştırıldı. Teorik sonuçlar ise hesaplamalı kimya yöntemleri kullanılarak elde edildi. Bileşiklerin moleküler yapılarının pek çok özellikleri hem deneysel hem de teorik olarak elde edilerek, karşılaştırılması yapıldı. Teorik hesaplamalarda YFT (DFT) kullanıldı.

$C_{24}H_{24}N_6OS_2$ bileşiğinin monoklinik kristal sisteminde ve P 2_1/c uzay grubunda kristallendiği X-ışını kırınımı analiz ile elde edilmiştir. Birim hücre parametreleri ise a= 16.0435(9) Å, b= 15.7630(10)Å, c= 9.3962(40)Å, α=γ= 90° ve β= 92.785(4)°olarak bulunmuştur. Mümkün bazı bağ parametreleri literatürdeki benzer çalışmalar ile karşılaştırılmış olup deneysel değerlerin oldukça uyumlu olduğu görülmüştür. Bileşikte C–H…N/S molekül içi ve N–H…O moleküller arası hidrojen bağları kristal yapıda gözlenen bağlar olup moleküller arası bağlar kristal paketlenmeyi oluşturarak, kristal yapıyı dengelemektedir.

$C_{28}H_{25}N_3OS$ bileşiği ise, $C_{24}H_{24}N_6OS_2$ bileşiği ile aynı kristal sisteminde ve uzay grubunda kristallendiği belirlendi. Birim hücre parametrelerinin a= 16.1472(8)Å, b= 15.1358(7)Å, c= 10.0127(5)Å, α=γ= 90° ve β= 106.029(5)° olduğu X-ışınımı kırınımı analizinden elde edilmiştir. Bağ parametreleri benzer çalışmalar ile karşılaştırılmış olup, oldukça uyumlu olduğu gözlenmiştir. Bileşikte C–H…N/O ve C–H…O molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları gözlenmiştir. Kristal paketlenme moleküller arası hidrojen bağları ile oluşturulmuş ve üç-boyutlu uzayda istiflenişi elde edilmiştir.

Farklı baz setleri, farklı baz fonksiyonları ve farklı hesaplamalı kimya yöntemleri kullanılarak gaz fazında taban durumda her iki moleküler yapı optimize edilmiş ve bağ parametreleri X-ışınımı kırınımı analizinden elde edilen deneysel değerler ile karşılaştırılmıştır. Regresyon analizi sonucu R^2 değerlerine bakıldığında, moleküler yapıların her ikisi içinde bağ uzunluklarında, B3LYP/6–311G(d, p) metodunun, bağ açılarında ise HF/6–311G(d, p) metodunun deneysel değerler ile daha uyumlu olduğu bulunmuştur. Sonuç olarak her iki yöntem bağ parametrelerinde başarılı olup polarize baz seti ile elde edilen değerler, split valans baz seti ile elde edilen değerlerden daha iyi sonuçlar vermiştir.

Moleküler yapıların her ikisi B3LYP/6–311G(d, p) baz seti ile taban durumda optimize edildikten sonra sıfır nokta enerji hesabı yaptırılmıştır. Enerji hesabı sonunda MEP haritaları elde edilmiştir. Moleküler elektrostatik potansiyel haritalarındaki farklı bölgelerdeki elektron yoğunluklardan elektrofilik ve nükleofilik bölgeler belirlenmiştir. MEP sonuçlarının, her iki bileşik içinde X-ışınımı kırınımı analizinden elde edilen molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarının varlığını doğruladığı söylenebilir.

Hem MEP haritalarından elde edilen sonuçları desteklemek hem de moleküler yapılardaki elektrofilik ve nükleofilik atomları araştırmak için moleküler yapıların Fukui fonksiyonları B3LYP/6–311G(d, p) metodu ile hesaplatılmıştır. NPA yüklerinden elde edilen sonuçlara bakıldığında hidrojen bağına katılan atomların nükleofilik/elektrofilik özellik gösterdiği bulunmuştur.

Her iki moleküler yapı için de spektroskopik yöntemlerden ^{1}H NMR, ^{13}C NMR ve IR spektrumları deneysel olarak gözlenmiş ve moleküler yapıların titreşim frekansları hesaplamalı kimya yöntemleri ile hesaplatılmıştır. Moleküler yapıların IR spektrumları split-valans baz seti 6–311G ve polarize baz seti 6–311G(d, p) kullanılarak, hibrit fonksiyonellerden B3LYP baz fonksiyonu ile hesaplatılmış, deneysel bazı titreşim parametreleri ile karşılaştırılması yapılmıştır. Elde edilen frekans değerlerinin hem deneysel değerler ile hem de literatür deki benzer çalışmalardaki gerek harmonik gerekse de anharmonik titreşim frekans değerleri ile uyumlu olduğu bulunmuştur.

Moleküler yapıların elektronik parametrelerinden moleküler orbital enerjileri olan DFT/B3LYP metodu ve 6–311G ve 6–311G(d, p) baz setleri ile gaz fazında taban durumda sıfır nokta enerji hesabı ile hesaplatılmıştır. Enerjileri belirlenen moleküler orbitallerden HOMO ve LUMO kullanılarak, moleküler yapıların global reaktiflik parametreleri elde edilmiştir. Enerji hesabı sonuçlarına göre her iki moleküler yapı için de B3LYP/6–311G(d, p) metoduna göre moleküler yapılar daha kararlı ve daha serttirler, dolayısıyla kimyasal reaktiviteleri diğer metoda göre daha zayıftır. Moleküler yapıların elektrofilisiti indeks (ω) ve kimyasal potansiyel (μ) değerlerine bakıldığında, B3LYP/6–311G(d, p) metodu ile elektrofilisiti indeks değerinin azalmış olduğunu kimyasal potansiyel değerinin ise artmış olduğunu ve dolayısıyla diğer metoda göre moleküler yapıların daha nükleofilik olduğunu söyleyebiliriz. İki moleküler yapı kendi aralarında karşılaştırıldığında $C_{24}H_{24}N_6OS_2$ bileşiğinin, $C_{28}H_{25}N_3OS$ bileşiğine göre daha sert olduğunu ve daha nükleofilik olduğunu söyleyebiliriz. Ayrıca enerji hesabına göre, $C_{24}H_{24}N_6OS_2$ bileşiğinin HOMO enerji seviyesine en fazla katkının tiyazol halkasının atomlarından LUMO seviyesine ise kükürt atomundan geldiğini, $C_{28}H_{25}N_3OS$ bileşiğinin HOMO enerji seviyesine en fazla katkının kükürt atomundan ve LUMO seviyesine ise [1,2,4]-triazin halkasının atomlarından geldiğini söyleyebiliriz.

Moleküler yapıların uyarılmış durumda UV spektrumları ve mümkün bazı % geçişleri zamana bağlı YFT (TD-DFT) metodu ile dielektrik sabiti ve dipol momentleri birbirinden farklı olan çözücü ortamlarında ve gaz fazında hesaplatılmıştır. Her iki moleküler yapı için de hesaplama sonuçlarına göre dielektrik sabiti, artan çözücü ortamlarında UV spektrumlarının yüksek enerji seviyesine yani düşük dalga boyuna kaydığını söyleyebiliriz.

$C_{24}H_{24}N_6OS_2$ ve $C_{28}H_{25}N_3OS$ bileşiklerinin lineer olmayan optik özellikleri B3LYP/6–311G ve B3LYP/6–311G(d, p) metotları ile hesaplatılmıştır. Sonuçlar yüksek mertebe kutuplanabilirlik değeri daha önce rapor edilen üre ile karşılaştırıldığında, bileşiklerin doğrusal olmayan optik malzemeler için bir aday olabileceği ve moleküler yapıların kendi içerisinde yük transferinin çok az olabileceği söylenebilir.

Moleküler yapıların termodinamik parametreleri ise DFT/B3LYP metodu ile 6–311G ve 6–311G(d, p) baz setleri ile hesaplatılmıştır. Her iki moleküler yapı için de Hartree enerjileri, sıfır nokta titreşimsel enerjileri ve toplam enerjilerinin 6–311G(d, p) yöntemi ile elde edilen değerlerin diğer yöntemlere göre daha düşük olduğunu ve entropilerinin ise daha fazladır.

Bu tez çalışmasından elde ettiğimiz sonuçlarla,

"2-((5,6-difenil-1,2,4-triazin-3-il)tiyo)-1-(3-metil-3-fenilsiklobütil)etan-1-bir tek kristalinin deneysel ve teorik çalışmaları" bildiri başlığı ile poster olmak üzere 21. Yoğun Madde Fiziği Ankara Toplantısında (Gazi Üniversitesi) 2015 yılında bir bildiri ve "X-ray Analysis and Theoretical Calculations of Compound $C_{28}H_{25}N_3OS$" bildiri başlığı ile poster olmak üzere ve "X-ray and IR Spectra Studies of 2-((5,6-diphenyl-1,2,4-triazin-3-yl)thio)-1-(3-methyl-3-phenylcyclobutyl)ethan-1-one" bildiri başlığı ile sözlü olmak üzere International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences konferansında 2018 yılında iki bildiri olarak sunulmuştur.

KAYNAKLAR

Abdelmoulahi, H. Ghalla, H. Brandán, S. A. Nasr, S. 2015." Structural study and analyses of the monomeric, dimeric, trimericand tetrameric species of acetamide by using the FT-IR and Raman spectra, DFT calculations and SQM methodology" J. Mater. Environ. Sci. 6 (11) 3094-3109

Adant, C. Dupuis M. and Bredas, J.L. 1995. "Ab initio study of the nonlinear optical properties of urea: Electron correlation and dispersion effects." International Journal of Quantum Chemistry, vol.56, pp 497-507

Al-Hourani, Baker Jawabrah McDonald, Robert Musa I. El-Barghouthi, Wajdy Al-Awaida, Sai Kiran Sharma, Frank Wuest. 2015. "Molecular Docking Studies and X-ray Structure Determination of 1-{4-(Methylsulfonyl)phenyl}-5-phenyl-1*H*-tetrazole". Jordan Journal of Chemistry Vol. 10 No.1 pp. 34-40

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

Arshad, Muhammad Nadeem and Bibi, Aisha and Mahmood, Tariq and Asiri Abdullah M. And Ayub, Khurshid 2015. "Synthesis, Crystal Structures and Spectroscopic Properties of Triazine-Based Hydrazone Derivatives; A Comparative Experimental-Theoretical Study" Molecules, 20, 5851-5874; doi:10.3390/molecules20045851

Ataol, Ciğdem Yuksektepe Ekici, Oner 2014. "Experimental and theoretical studies of (FTIR, FT-NMR, UV–Visible, X-ray and DFT) 2-(4-Allyl-5-pyridin-4-yl-4H-[1,2,4]triazol-3-ylsulfanyl)-1-(3-methyl-3-phenyl-cyclobutyl)-ethanone" Journal of Molecular Structure 1065-1066 1–9

Aygün, E., Zengin, M. 1994. Kuantum Fiziği, Ankara Üniversitesi Yayını, Yayın No:3. Ankara, s. 65

Aydın ve Körözlü 2012.

Azaroff, V. L. 1969. Elements of X-Ray Crystallography. M.C. Graw- Hill Company, New York.

Becke, 1993; Gill, 1998; Ertuğrul, 2011

Beiser, A. 1997. Çeviren: Önengüt, G., Modern Fiziğin Kavramları, Akademi Yayınları, İstanbul Aralık, s.65.

Bennett, D.W. 2010. Understanding Single-Crystal X-Ray Crystallography.John Wiley & Sons.

Blake, A.J. Cole, J.M. 2009. (editörClegg,W.),Crystal Structure Analysis: Principles and Practice. OUP Oxford.

Bohr, N., Phil. Mag., 26, 1, 1913.

Cullity, B.D. 1956. Elements of X-ray Diffraction. Addison-Wesley Pub. Co., London

Cullity B.D.1966. “X-ışınlarının difraksiyonu”, İstanbul Teknik Üniversitesi Matbaası, İstanbul, 1-137

Cullity, B.D. 1967.Elements of X-Ray Diffraction, Addison-Wesley Publishing Company. Inc.

Chatterjee, S.K. 2008. Crystallography and The World of Symmetry. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

Corminboeuf vd. 2006.

Çataltaş, A. İ., 1983, Kimyasal Proses Endüstrileri, 2, 90. İnkilap ve Aka Kitapevleri.

Daniels, J.S., Gates, K.S. 1996. DNA cleavage by the antitumor agent 3- amino-1,2,4-benzotriazine 1,4-dioxide (SR4233): evidence for involvement of hydroxyl radical, J. Am. Chem. Soc., 118, 3380-3385.

Del Zoppo, M. Castiglioni C. and Zerbi, G. 1995.Nonlinear Optics, vol.9, pp 73

Del Zoppo, M. Castiglioni, C. Zuliani, P. Razelli, A. Zerbi G. and Blanchard-Desce, M. 1998. “Use of vibrational spectra for the determination of first-order molecular hyperpolarizabilities of push–pull polyenes as function of structural parameters." Journal of applied polymer science, vol.70, pp 1311-1320

Dorsett ve White 2000.

Erickson, J.G., Wiley, P.F., Wystrach, V.P. 1956.The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Wiley, New York, 10, 44-137. Hirata, K., Yoshitomi, S., Dwi, S., Iwabe, O., Mahakant, A., Polchai, J., Miyamoto, K., 2003, Bioactivities of Nostocine A produced by a freshwater cyanobacterium Nostoc TISTR 8169, J. Biosci. Bioeng., 95 (5), 512–517.

Ermrich, M. Hahn, F. and Wölfel, E. R. 1997. “Use of Imaging Plates in X- Ray Analysis,” Textures and Microstructures, vol. 29, no. 1-2, pp. 89-101.

Fair, C.K. 1990. MolEN. An Interactive Intelligent System for Crystal Structure.Analysis. Enraf Nonius, Delft, The Netherlands

Farrugia, L. J. 2012. J. Appl. Cryst. 45, 849-854.

Fukui, K. 1982. Science 218 (4574), 747–754.

Frisch, M.J. 2009. Trucks, G.W. Schlegel, H.B. , G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji Gaussian 09, Wallingford (CT, USA): Gaussian, Inc.

Gıacovazzo, C., Monaco, H. L., Artıolı, G., Vıterbo, D., Ferrarıs, G., Gıllı, G., Zanottı, G., Cattı, M., 2002. Fundamentals of Crystallography. Second Edition. Oxford Unıversıty Press, New York

Go´mez-Zavaglia, A. And Reva, I.D. and Frija, L. and Cristiano, M.L. and Fausto, R. 2006. “Molecular structure, vibrational spectra and photochemistry of 5-mercapto-1-methyltetrazole” Journal of Molecular Structure 786 182–192

Glusker, J.P., Lewis, M., Ross, M. 1994. Crystal Structure AnalysisforChemists and

Biologists. John Wiley & Sons.

Graef, M.D., McHenry, M.E. 2007.Structure of materials: An İntroduction To Crystallography, Diffraction And Symmetry. Cambridge University Press.

Grimmet, M. R., 1979 "Diazoles, Triazoles, Tetrazoles and Their Benzo- analogues", Com prehensive Heterocyclic Chemistry, *Pergamon Press*, Oxford, 4 : 357-410.

Günay, L. Pir, H. ve Atalay, Y. 2011. "L-Asparaginyum Pikrat Molekülünün Spektroskopik Özelliklerinin Teorik Olarak İncelenmesi", Sakarya Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü, Sakarya, SAÜ Fen Edebiyat Dergisi.

Hammond, C. 2009. The basics of crystallography and diffraction. Oxford University. Press, 3rd edition, Oxford

Hart, H**.,** 1995, Organic Chemistry, Houghton Mifflin Company.

Haug, A. 1972. "Theoretical Solid State Physics", Pergamon**,** New York, 20 Hohenberg ve Kohn, 1964. Nagy, 1998

Hegde, J.C., Girisha, K.S., Adhikari, A., Kalluraya, B. 2008, Synthesis and.antimicrobial activities of a new series of 4-S-[41-amino-51-oxo- 61-substituted benzyl-41, 51-dihydro-11,21,41-triazin-3-yl]mercaptoacetyl-3-arylsydnones, Eur. J. Med. Chem., 43, 2831-2834

Holla, S.B., Sarojđnđ, B.K., Gonselves, R. 1998, Synthesis of some new biologically active thiadiazolotriazin ones, II Farmaco, 53, 395-398.

http://web.edu.tr/fmd/s11/11-11.pdf 2018)

http://www.nukleer.web.tr/uaea/pia75/bolum08.htm 2018)

http://www.nuveforum.net/1754genelkulturx/72416xisinlarininsanayidekullanilmasi 2018)

Kohn ve Sham 1965,Chermette1998, Young 2001

Kowalczyk, I. Bartoszak-Adamska, E. Jaskolski, M. Dega-Szafran, Z. Szafran, M. J. 2010 Mol Struct 976, 119 Sathyanarayanan DN (2000) Vibrational spectroscopy theory andApplications, 446-447.

Kutter, E., Machleidt, H., Reuter, W., Souter, R., 1972. Adv. Chem. Ser., 114, 98-114.

Lewars, 2003.

Marin, C., Diéguez, E., 1999.Orientation Of Single Crystals By Back- Reflection Laue Pattern Simulation. World Scientific**.**

Massa, W. 2004. Crystal Structure Determination. 2nd. Ed., Springer.

Nagatomi, H., Ando, K., 1984. Drug Res., 34, 599-603.

Ömer, T. 2016.SAÜ Fen Bil Der 20. Cilt, 3. Sayı, s. 565-571

Parr, RG ve Yang W 1989. Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford

Pearson, R. G. 1986 Proceeding of the National Academiy of Sciences, 83 8440-8441.

Pearson, R. 1989 Absolute electronegativity and hardness: applications to organic chemistry, J. Org.Chem., 54 1423-1430.

Perutz, M. 1978. "Electrostatic effects in proteins" Science, vol. 201, pp 1187-1191

Puri, R.K., Babbar, V.K. 2008. Solid State Physics & Electronics. S. Chand Limited.

Roberts, T.R., Hutson, D.H., Lee, P.W., Nicholls, P.H. 1998, Metabolic Pathways of Agrochemicals: Part 1, The Royal Society of Chemistry, Cambridge (UK), 0-85404-494-9.

Saraçoglu, H. Cukurovali, A. 2012. Int. J. Quantum Chem. 112 1566.

Saraçoğlu, H. Güntepe, F. Yüksektepe, Ç. Çalışkan, N. Cukurovali, A. 2011. "Synthesis, crystal Structure, spectroscopic and electronic properties of N-[4- (3- Molecular Crystals & Liquid Crystals. Vol. 548, pp. 237-255.

Schrauze, G. N., Kohnl, J., 1964. Chem. Ber. 97, 3056-3070.

Sheldrick, G. M. 2015. Acta Cryst. A71, 3-8.

Shyam, R., Tiwari, I. C., 1975. Agri. Biol. Chem., 39, 715-717.

Spek, A. L. 2009. Acta Cryst. D65, 148-155.

Susana C. S. Bug alho, A. C. Serra, Leszek Lapinski, M. Lurdes S. Cristiano and Rui Fausto, 2002. "Low temperature matrix-isolation and solid state vibrational spectra of 5-chlorotetrazole" Phys. Chem. Chem. Phys. 4, 1725–1731

Szabo, A. Ostlund, N. S. 1982. Modern Quantum Chemistry, McGraw-Hill, First Edition, New York

Tabatabaee, Maasoomeh and Ghassemzadeh, Mitra and Zarabi, Behnaz and. Neum¨uller, Bernhard 2006. "Synthesis and Crystal Structure of Schiff Bases Based on AMTTO (AMTTO = 4-Amino-6-methyl-3-thio-3,4-dihydro-1,2,4-triazin-5(2*H*)-one)" 0932–0776 / 06 / 1100–1421 $ 06.00 © Verlag der Zeitschrift f¨ur Naturforschung, T¨ubingen

Tomasi, J. Politzer P. and Truhlar, D.G. 1981.Chemical applications of atomic and molecular electrostatic potentials. Plenum, New York.

Yüksektepe**,** Ç. Çalışkan, N. Genç, M. Servi, S. 2010. "Synthesis, Crystal Structure, HF and DFT Calculations of 1-(2-Chlorobenzyl)-N-(1-(2-chlorobenzyl)-4,5- dihydro-1H-imidazol-2-yl)-1H-benzimidazol2amine".Crystallography Reports**.** Vol. 55, No. 7, pp. 1188–1193.

Yüksektepe, Ç. Saracoğlu, H. Çalışkan, N. Yılmaz, I. Cukurovali 2010. A. Bull. Korean Chem. Soc. 31 3553.

Yüksektepe, Ç. Çalışkan, N. Yılmaz, I. Çukurovalı, A. 2012. "Molecular and crystal structure, spectroscopic properties of 2-Methyl-4-(3-methyl-3-phenyl-cyclobutyl)-thiazole by experimental method and quantum chemical calculation". Journal of Structural Chemistry. Vol. 53, No: 1,pp. 63-72.

Varsanyi, G. 1973. Assignments for Vibrational Spectra of SevenHundred Benzene derivatives, 1/2 Academic Kiaclo.

Vzorov, A.N., Bhattacharyya, D., Marzilli, L.G., Compans, R.W. 2005. Prevention of HIV-1 infection by platinum triazines, Antiviral Res., 65, 57–67.

Wait, E., Phil, D. 1960.X-ray Powder Photography in Inorganik Chemistry, p. 6-22, London, Instrumentation, Oxford Science Publications, 1998

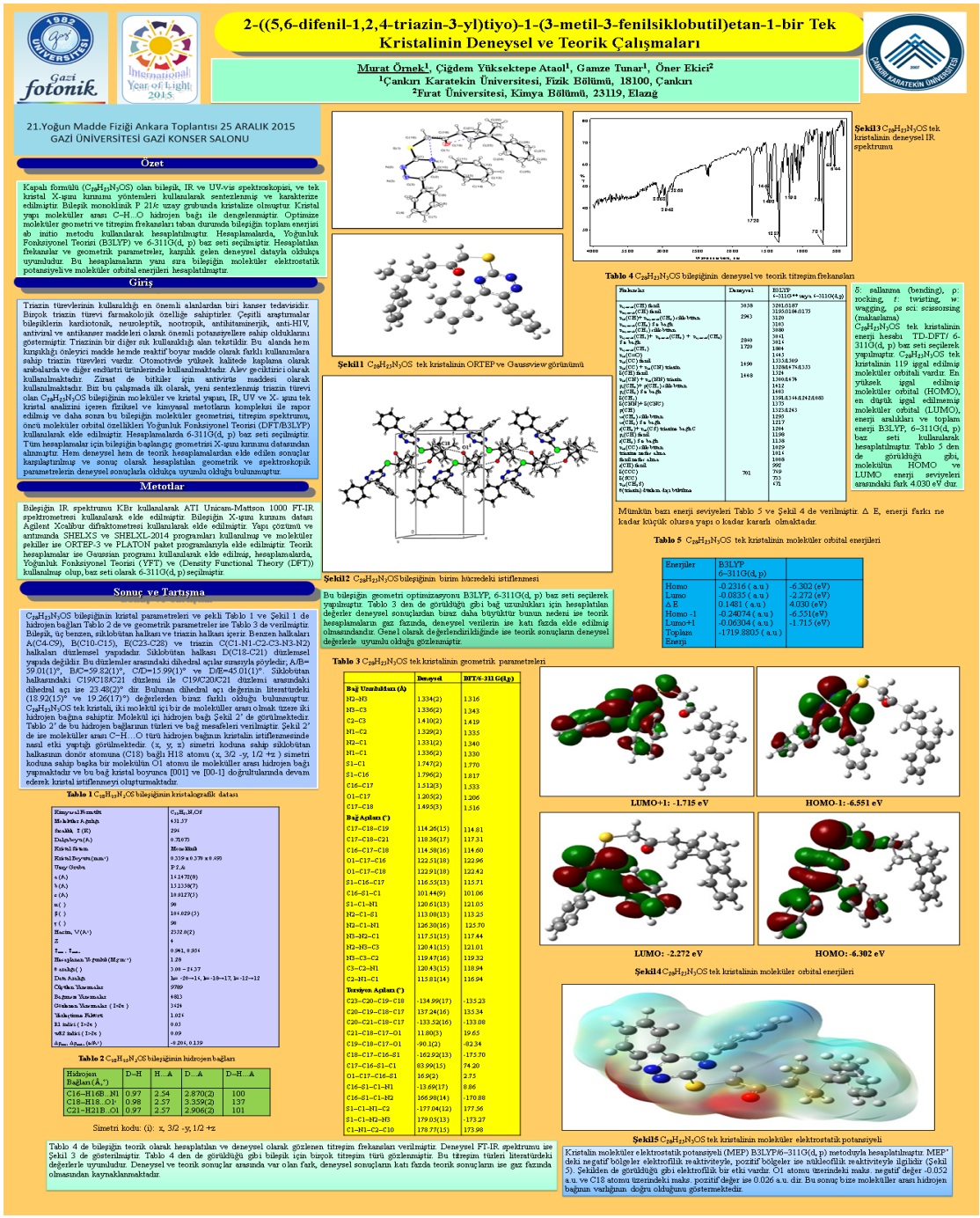
Woolfson, M.M. 1997. An Introduction of X-ray Crystallography, 2nd. Ed., Cambridge University Press

Woolfson, M.M., Hai-Fu, F. 2005. Physical and Non-Physical Methods of Solving Crystal Structures. Cambridge University Press.

Zollinger, H. 1991. Color Chemistry, Synthesis, Properties and Application of Organic Dyes and Pigments, 2nd Edn, (VCH: Wein heim).

EKLER

1. 21. Yoğun Madde Fiziği Ankara Toplantısı (Gazi Üniversitesi 2015-Ankara)



2-((5,6-difenil-1,2,4-triazin-3-yl)tiyo)-1-(3-metil-3-fenilsiklobutil)etan-1-bir Tek Kristalinin Deneysel ve Teorik Çalışmaları

Murat Örnek[1], Çigdem Yüksektepe Ataol[1], Gamze Tunar[1], Öner Ekici[2]
[1]Çankırı Karatekin Üniversitesi, Fizik Bölümü, 18100, Çankırı
[2]Fırat Üniversitesi, Kimya Bölümü, 23119, Elazığ

21.Yoğun Madde Fiziği Ankara Toplantısı 25 ARALIK 2015
GAZİ ÜNİVERSİTESİ GAZİ KONSER SALONU

Özet

Kapalı formülü ($C_{28}H_{22}N_3OS$) olan bileşik, IR ve UV-vis spektroskopisi, ve tek kristal X-ışını kırınımı yöntemleri kullanılarak sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Bileşik monoklinik P 21/c uzay grubunda kristalize olmuştur. Kristal yapı moleküller arası C–H…O hidrojen bağı ile dengelenmiştir. Optimize molekül geometri ve titreşim frekansları taban durumda bileşiğin toplam enerjisi ab initio metodu kullanılarak hesaplatılmıştır. Hesaplamalarda, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (B3LYP) ve 6-311G(d, p) baz seti seçilmiştir. Hesaplatılan frekanslar ve geometrik parametreler, karşılık gelen deneysel datayla oldukça uyumludur. Bu hesaplamaların yanı sıra bileşiğin moleküler elektrostatik potansiyel ve moleküler orbital enerjileri hesaplatılmıştır.

Giriş

Triazin türevlerinin kullanıldığı en önemli alanlardan biri kanser tedavisidir. Birçok triazin türevi farmakolojik özelliğe sahiptirler. Çeşitli araştırmalar bileşiklerin kardiotonik, nerueleptik, nootropik, antihatarinerjik, anti-HIV, antiviral ve antihanser maddeleri olarak önemli potansiyellere sahip olduklarını göstermiştir. Triazinin bir diğer sık kullanıldığı alan tekstildir. Bu alanda hem kırışıklığı önleyici madde hemde reaktif boyar madde olarak farklı kullanımlara sahip triazin türevleri vardır. Otomotivde yüksek kalitede kaplama olarak arabalarda ve diğer eczhatrı ürünlerinde kullanılmaktadır. Aşırı geçiktirici olarak kullanılmaktadır. Zirsat de bitkiler için antiviris maddesi olarak kullanılmaktadır. Biz bu çalışmada ilk olarak, yeni sentezlenmiş triazin türevi olan $C_{28}H_{22}N_3OS$ bileşiğinin moleküler ve kristal yapısı, IR, UV ve X- ışını tek kristal analizini içeren fiziksel ve kimyasal metotların kompleksi ile rapor edilmiş ve daha sonra bu bileşiğin moleküler geometrisi, titreşim spektrumu, önceli moleküler orbital özellikleri Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT/B3LYP) kullanılarak elde edilmiştir. Hesaplamalarda 6-311G(d, p) baz seti seçilmiştir. Tüm hesaplamalar için bileşiğin başlangıç geometrisi X-ışını kırınımı datasından alınmıştır. Hem deneysel hem de teorik hesaplamalardan elde edilen sonuçlar kaşılaştırılmış ve sonuç olarak hesaplatılan geometrik ve spektroskopik parametrelerin deneysel sonuçlarla oldukça uyumlu olduğu bulunmuştur.

Metotlar

Bileşiğin IR spektrumu KBr kullanılarak ATI Unicam-Mattson 1000 FT-IR spektrometresi kullanılarak elde edilmiştir. Bileşiğin X-ışını kırınım datası Agilent Xcalibur difraktometresi kullanılarak elde edilmiştir. Yapı çözümü ve arıtımında SHELXS ve SHELXL-2014 programları kullanılmış ve moleküler şekiller ise ORTEP-3 ve PLATON paket programlarıyla elde edilmiştir. Teorik hesaplamalar ise Gaussian programı kullanılarak elde edilmiş, hesaplamalarda, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT) ve (Density Functional Theory (DFT)) kullanılmış olup, baz seti olarak 6-311G(d, p) seçilmiştir.

Sonuç ve Tartışma

$C_{28}H_{22}N_3OS$ bileşiğinin kristal parametreleri ve şekli Tablo 1 ve Şekil 1 de hidrojen bağları Tablo 2 de ve geometrik parametreler ise Tablo 3 de verilmiştir. Bileşik, üç benzen, siklobütan halkası ve triazin halkası içerir. Benzen halkaları A(C24-C29), B(C10-C15), E(C23-C28) ve triazin D(C1,N1,C2,C3,N3,N2) halkaları düzlemsel yapıdadır. Siklobütan halkası D(C18-C21) düzlemsel yapıda değildir. Bu düzlemler arasındaki dihedral açılar sırasıyla şöyledir, A/B= 59.01(1)°, B/C=59.82(1)°, C/D=15.99(1)° ve D/E=45.01(1)°. Siklobütan halkasındaki C19/C18/C21 düzlemi ile C19/C20/C21 düzlemi arasındaki dihedral açı ise 23.48(2)° dir. Bulunan dihedral açı değerinin literatürdeki (18.92(15)° ve 19.26(17)°) değerlerden biraz farklı olduğu bulunmuştur. $C_{28}H_{22}N_3OS$ tek kristali, iki molekül içi bir de moleküller arası olmak üzere iki hidrojen bağına sahiptir. Molekül içi hidrojen bağı Şekil 2' de görülmektedir. Tablo 2' de bu hidrojen bağlarının türleri ve bağ mesafeleri verilmiştir. Şekil 2' de ise moleküller arası C–H…O türü hidrojen bağının kristalin istiflenmesinde nasıl etki yaptığı görülmektedir. (x, y, z) simetri koduna sahip siklobütan halkasının donör atomuna (C18) bağlı H18 atomu (x, 3/2 –y, 1/2 +z) simetri koduna sahip başka bir molekülün O1 atomu ile moleküller arası hidrojen bağı yapmaktadır ve bu bağ kristal boyunca [001] ve [00-1] doğrultularında devam ederek kristal istiflenmeyi oluşturmaktadır.

Şekil 1 $C_{28}H_{22}N_3OS$ tek kristalinin ORTEP ve Gaussview görünümü

Şekil 3 $C_{28}H_{22}N_3OS$ tek kristalinin deneysel IR spektrumu

Tablo 1 $C_{28}H_{22}N_3OS$ bileşiğinin kristalografik datası

Kimyasal Formülü	$C_{28}H_{22}N_3OS$
Moleküler Ağırlığı	431.37
Sıcaklık T (K)	294
Dalga boyu (Å)	0.7107
Kristal Sistem	Monoklinik
Kristal Boyutu (mm³)	0.339 x 0.379 x 0.499
Uzay Grubu	P 2₁/c
a (Å)	14.1457(8)
b (Å)	12.1358(7)
c (Å)	18.9127(3)
α ( )	90
β ( )	104.629 (5)
γ ( )	90
Hacim, V (Å³)	2132.9(2)
Z	4
T_{min} , T_{max}	0.961, 0.974
Hesaplanan D-yoğunluk (Mg m⁻³)	1.28
θ aralığı ( )	3.09 – 24.37
Data Aralığı	h= -20→14, k= -18→17, l= -12→12
Ölçülen Yansımalar	9780
Bağımsız Yansımalar	4813
Gözlenen Yansımalar (I>2σ)	3424
Yeterlilik Faktörü	1.024
R1 değeri (I>2σ)	0.03
wR2 değeri (I>2σ)	0.09
$\Delta\rho_{min}$, $\Delta\rho_{max}$ (e/Å³)	-0.205, 0.139

Tablo 2 $C_{28}H_{22}N_3OS$ bileşiğinin hidrojen bağları

Hidrojen Bağları (Å, °)	D–H	H…A	D…A	D–H…A
C16–H16B…N1	0.97	2.54	2.870(2)	100
C18–H18…O1ⁱ	0.98	2.57	3.359(2)	137
C21–H21B…O1ⁱ	0.97	2.57	2.906(2)	101

Simetri kodu: (i): x, 3/2 -y, 1/2 +z

Tablo 4 $C_{28}H_{22}N_3OS$ bileşiğinin deneysel ve teorik titreşim frekansları

Faktörler	Deneysel	B3LYP 6-311G** veya 6-311G(d,p)
$\nu_{asim.}$(CH) simil.	3038	3201/3187 3185/3186/3173
$\nu_{asim.}$(CH) simil. + $\nu_{asim.}$(CH$_2$) dilo'rtma.	2943	3120 3110 3080 3041
$\nu_{asim.}$(CH$_2$) f.a. ba.ğlı.		
$\nu_{asim.}$(CH$_2$) dilo'rtma.		
$\nu_{asim.}$(CH$_2$) + $\nu_{asim.}$(CH$_2$) + $\nu_{asim.}$(CH$_2$) f.a. ba.ğlı.	2840 1720	1504 1443 1353/1369 1320/1474/1333
$\nu_{asim.}$(CH$_2$)		1328
$\nu_{sim.}$(CC)	1490	1360/1478
$\nu_{sim.}$(CC) + $\nu_{sim.}$(CH) trianlı.	1448	1412
δ(CH$_2$) simil.		1344
$\nu_{sim.}$(CH) + $\nu_{sim.}$(NH) trianlı.		1308/1314/1242/1403
δ(CH$_2$) + ρ(CH$_2$) dilo'rtma.		1375
ρ(CH$_2$) f.a. ba.ğlı.		1325/1243
ρ(CH)		1260
ρ(CH$_2$) dilo'rtma.		1198
ρ(CH$_2$) f.a. ba.ğlı.		1138
δ(CH$_2$) + $\nu_{sim.}$(CF) trianlı. ba.ğlı.C		1213
δ(CH) simil.		1204
δ(CH$_2$) f.a. ba.ğlı.		1190
$\nu_{sim.}$(CC) dilo'rtma.		1158
$\nu_{sim.}$(CC) + $\nu_{sim.}$(CS) trianlı.		1027
Halka nefes alma		1019
δ(CH) simil.		1004
δ(CC)	701	992
δ(CC)		703
$\nu_{sal.}$(CH$_2$)		671
τ(trianlı) dışarı dışarı bükülme		

δ: sallanma (bending), ρ: rocking, t: twisting, w: wagging, ps sci: scissoring (makaslama)

$C_{28}H_{22}N_3OS$ tek kristalinin enerji hesabı TD-DFT/ 6-311G(d, p) baz seti seçilerek yapılmıştır. $C_{28}H_{22}N_3OS$ tek kristalinin 119 işgal edilmiş molekület orbitali vardır. En yüksek işgal edilmiş moleküler orbital (HOMO), en düşük işgal edilmemiş moleküler orbital (LUMO), enerji aralıkları ve toplam enerji B3LYP, 6–311G(d, p) baz seti kullanılarak hesaplatılmıştır. Tablo 5 den de görülüğü gibi, moleküler HOMO ve LUMO enerji seviyeleri arasındaki fark 4.030 eV dur.

Mümkün bazı enerji seviyeleri Tablo 5 ve Şekil 4 de verilmiştir. Δ E, enerji farkı ne kadar küçük olursa yapı o kadar kararlı olmaktadır.

Tablo 5 $C_{28}H_{22}N_3OS$ tek kristalinin moleküler orbital enerjileri

Enerjiler	B3LYP 6–311G(d, p)	
Homo	-0.2316 (a.u.)	-6.302 (eV)
Lumo	-0.0835 (a.u.)	-2.272 (eV)
Δ E	0.1481 (a.u.)	4.030 (eV)
Homo -1	-0.24074 (a.u.)	-6.551(eV)
Lumo+1	-0.06304 (a.u.)	-1.715 (eV)
Toplam Enerji	-1719.8805 (a.u.)	

Şekil 2 $C_{28}H_{22}N_3OS$ bileşiğinin birim hücredeki istiflenmesi

Bu bileşiğin geometri optimizasyonu B3LYP, 6-311G(d, p) baz seti seçilerek yapılmıştır. Tablo 3 den de görülüğü gibi bağ uzunlukları için hesaplatılan değerler deneysel sonuçlardan biraz daha büyüktür bunun nedeni ise teorik hesaplamaların gaz fazında, deneysel verilerin ise katı fazda elde edilmiş olmasındandır. Genel olarak değerlendirildiğinde ise teorik sonuçların deneysel değerlerle uyumlu olduğu gözlenmiştir.

Tablo 3 $C_{28}H_{22}N_3OS$ tek kristalinin geometrik parametreleri

	Deneysel	DFT/6-311 G(d,p)
Bağ Uzunlukları (Å)		
N2–N3	1.334(2)	1.316
N3–C3	1.336(2)	1.343
C2–C3	1.410(2)	1.419
N1–C2	1.329(2)	1.335
N2–C1	1.331(2)	1.340
N1–C1	1.336(2)	1.330
S1–C1	1.747(2)	1.770
S1–C16	1.796(2)	1.817
C16–C17	1.512(3)	1.533
O1–C17	1.205(2)	1.206
C17–C18	1.495(3)	1.516
Bağ Açıları (°)		
C17–C18–C19	114.26(15)	114.81
C17–C18–C21	118.36(17)	117.31
C16–C17–C18	114.58(16)	114.60
O1–C17–C16	122.51(18)	122.96
O1–C17–C18	122.91(18)	122.42
S1–C16–C17	116.55(13)	115.71
C16–S1–C1	101.44(9)	101.06
S1–C1–N1	120.61(13)	121.05
N2–C1–S1	113.08(13)	113.25
N2–C1–N1	126.30(16)	125.70
N3–N2–C1	117.51(15)	117.44
N2–N3–C3	120.41(15)	121.01
N3–C3–C2	119.47(16)	119.32
C3–C2–N1	120.43(15)	118.94
C2–N1–C1	115.81(14)	116.94
Torsiyon Açıları (°)		
C25–C20–C19–C18	-124.99(17)	-135.23
C20–C19–C18–C17	137.24(16)	135.34
C20–C21–C18–C17	-133.52(16)	-133.08
C21–C18–C17–O1	11.80(3)	19.65
C19–C18–C17–O1	-90.1(2)	-82.34
C18–C17–C16–S1	-162.92(13)	-175.70
C17–C16–S1–C1	63.99(15)	74.20
O1–C17–C16–S1	16.9(2)	2.75
C16–S1–C1–N1	-13.69(17)	0.86
C16–S1–C1–N2	166.98(14)	-179.88
S1–C1–N1–C2	-177.04(12)	177.56
S1–C1–N2–N3	179.03(13)	-173.27
C1–N1–C2–C10	178.77(15)	173.98

LUMO+1: -1.715 eV **HOMO-1: -6.551 eV**

LUMO: -2.272 eV **HOMO: -6.302 eV**

Şekil 4 $C_{28}H_{22}N_3OS$ tek kristalinin moleküler orbital enerjileri

Tablo 4 de bileşiğin teorik olarak hesaplatılan ve deneysel olarak gözlenen titreşim frekansları verilmiştir. Deneysel FT-IR spektrumu ise Şekil 3 de gösterilmiştir. Tablo 4 den de görüldüğü gibi bileşik için birçok titreşim türü gözlenmiştir. Bu titreşim türleri literatürdeki değerlerle uyumludur. Deneysel ve teorik sonuçlar arasında var olan fark, deneysel sonuçların katı fazda teorik sonuçların ise gaz fazında olmasından kaynaklanmaktadır.

Şekil 5 $C_{28}H_{22}N_3OS$ tek kristalinin moleküler elektrostatik potansiyeli

Kristalin moleküler elektrostatik potansiyeli (MEP) B3LYP/6–311G(d, p) nestodu yla hesaplatılmıştır. MEP' daki negatif bölgeler elektrofilik reaktiviteyle, pozitif bölgeler ise nükleofilik reaktiviteyle ilgilidir (Şekil 5). Şekilden de görüldüğü gibi elektrofilik bir etki vardır. O1 atomu üzerindeki maks. negatif değer -0.052 a.u. ve C18 atomu üzerindeki maks. pozitif değer ise 0.026 a.u. dir. Bu sonuç bize moleküller arası hidrojen bağının varlığının doğru olduğunu göstermektedir.

2. 1st International Eurasian Conference on Biological and Chemical Scieces (EurasianBioChem 2018-Ankara)

X-ray Analysis and Theoretical Calculations of Compound $C_{28}H_{25}N_3OS$

Murat Örnek[1*], Çiğdem Yüksektepe Ataol[1], İbrahim Yılmaz[2], Alaaddin Çukurovah[3]

[*1]Cankiri Karatekin University, Faculty of Science, Department of Physics, Cankiri, Turkey

[2]Karamanoglu Mehmetbey University, Faculty of Kamil Ozdag Science, Department of Chemistry, Karaman, Turkey

[3]Firat University, Faculty of Science, Department of Chemistry, Elazig, Turkey

Abstract

•The single crystal structure of compound $C_{28}H_{25}N_3OS$ is obtained by the X-ray diffraction technique. The molecular structure of the crystal structure using X-ray diffraction data is optimized using the Density Functional Theory (DFT) of computational chemistry methods. B3LYP hybrid functions and different basis sets have been selected to achieve the optimized results in the theoretical calculations. The bond parameters of the compound are compared with the X-rays and the theoretical calculation results. And also, using the optimized molecular structures, the vibration frequencies of the molecular structure were calculated with different basis sets and the experimental and theoretical results were compared. Molecular electrostatic potential (MEP) map of the compound is calculated by using DFT. Fukui functions of the molecular structure are investigated and the nucleophilic and the electrophilic atoms of the molecule have been determined by using DFT.

Introduction

One of the most important areas in which triazine derivatives are used is the treatment of cancer. Many triazine derivatives have pharmacological properties. Various investigations have shown that compounds have significant potential as cardiotonic, neuroleptic, nootropic, antihitaminergic, anti-HIV, antiviral and anticancer substances. Another common area for triazines is textiles. This area contains both anti-wrinkle agents and triazine derivatives with different uses as reactive stainers. It is used in automotive high quality coatings in cars and other industrial products. It is used as flame retardant. Agriculture is also used as an antiviral substance for plants.

In this work, we first report the complexity of physical and chemical methods involving molecular and crystal structure, IR, and X-ray single crystal analysis of the newly synthesized triazine derivative $C_{28}H_{25}N_3OS$, and then analyze the molecular geometry, vibration spectrum, MEP and Fukui functions of the compound by using Density Functional Theory (DFT/B3LYP). For all calculations, the starting geometry of the compound is taken from the X-ray diffraction data. The results obtained from both experimental and theoretical calculations were compared and the resulting geometric and spectroscopic parameters were found to be in good agreement with the experimental results.

Methods

The IR spectrum of the compound was obtained using ATI Unicam-Mattson 1000 FT-IR spectrometer using KBr. The X-ray diffraction data of your compound was obtained using an Agilent Xcalibur diffractometer. SHELXS and SHELXL-2014 programs were used in the structure solution and treatment, and molecular shapes were obtained with ORTEP-3 and PLATON package programs. Theoretical calculations were made using the Gaussian program. Density Functional Theory (DFT) was used in the calculations and B3LYP/3-21G, B3LYP/6-31G, B3LYP/6-311G, and B3LYP/6-311G (d, p) were chosen as the basis set.

Results and Discussion

The crystal parameters and shape of the $C_{28}H_{25}N_3OS$ compound are given in Table 1 and also, the geometric parameters in Table 2, respectively. In the crystal structure of the 1,2,4-triazine moiety, the shorter bond 1.329(2) Å of N(1)–C(2) has an appreciable double-bond character and the longest bond 1.410(2) Å is C(2)–C(3). The bond lengths and bond angles in Compound are in accordance with the results in The benzene rings in the compound A (C(4)…C(9)), B (C(109…C(15)), E (C(23)…C(28)) and triazine ring C (C(1)-N(1)-C(2)-C(3)-N(3)-N(2)) are planar. Cyclobutane ring D (C(18)-C(21)) is not a planar structure. The dihedral angles between these planes are as follows; A/B= 59.01(7)°, B/C= 59.82(5)°, C/D= 38.62(11)°, D/E= 39.84(9)°, C/E= 60.51(7)°, B/E= 85.81(6)°, A/E= 88.08(7)°, B/D= 83.40(7)°, A/D= 60.60(9)°, ve A/C= 32.11(8)°. The dihedral angle between the C(18)C(19)C(20) plane of the cyclobutane ring and the C(18)C(21)C(20) plane is 23.82 (20)°. The dihedral angle value found is slightly larger than the values in the literature (18.92 (15)° [32], and 19.26 (17)° [33]). Some possible bond lengths, bond angles and torsion angles obtained with the structure analysis of the $C_{28}H_{25}N_3OS$ crystal are given in the Table 2 below.

Table 1. Crystallographic data of (1)

Empirical formula	$C_{28}H_{25}N_3OS$
Molecular weight	451.57
Temperature, T(K)	296
Wavelength (Å)	0.71073
Crystal system	Monoclinic
Crystal size (mm³)	0.339 x 0.370 x 0.693
Space group	P 21/c
a (Å)	16.1472(8)
b (Å)	15.1358(7)
c (Å)	10.0127(5)
α (°)	90
β (°)	106.029(5)
γ (°)	90
Volume, V (Å³)	2352.0(2)
Z	4
Calculated density (Mg m⁻³)	1.275
θ Range (°)	2.99 – 26.37
Index ranges	h= -20→16, k= -18→17, l= -12→12
Measured reflections	9789
Independentreflections	4813
Observed reflections (I>2σ)	3624
Goodness-of-fit on F^2	0.897
R1 indice (I>2σ)	0.047
wR2 indice (I>2σ)	0.099
$\Delta\rho_{max}$ $\Delta\rho_{min}$ (e/Å³)	-0.206, 0.159
R_{aav} R_{sigma}	0.019, 0.034

Table 3 Hydrogen bond interactions of the title compound (1) (Å °)

Hydrogen bond(Å°)	D–H	H...A	D...A	D–H...A
C(16)-H(16B)...N(1)	0.97	2.54	2.870(2)	100
C(21)-H(21B)...O(1)	0.97	2.57	2.906(2)	101
C(18)-H(18)...O(1)'	0.98	2.57	3.339(2)	137

Symmetry codes: (i) ': x, 3/2-y, 1/2+z

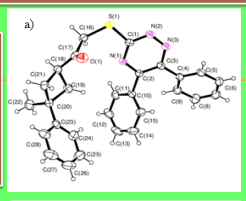


Figure 1a ORTEP drawing and 1b Gaussview drawing of $C_{28}H_{25}N_3OS$ single crystal

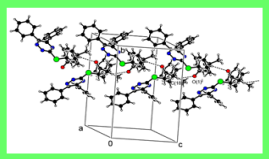


Figure 2 The inter molecular hydrogenbonds of $C_{28}H_{25}N_3OS$ compound in unit cells

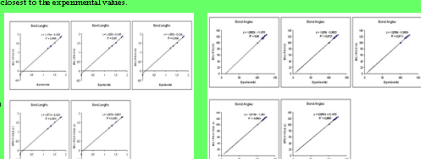
The $C_{28}H_{25}N_3OS$ single crystal has two intramolecular and an intermolecular hydrogen bonds. Table 2 gives the types and bond distances of these hydrogen bonds. Figure 2 shows how intermolecular C-H ... O hydrogen bonds affect the stacking of crystals. This inter molecular hydrogen bond is between the atom O(1) having symmetry code (x, 3/2-y, 1/2 + z) of the another molecule with H(18) atom connected to the donor atom (C(18) of the cyclobutane ring having symmetry code (x, y, z). This bond continues along the crystal in the [001] and [00-1] directions to form crystal stacking.

Table 2 Selected geometrical parameters of the title compound (1) with X-ray structure and DFT method

	Experimental	B3LYP 3-21G	B3LYP 6-31G	B3LYP 6-311G	B3LYP 6-311G(d,p)	HF 6-311G (d,p)
Bond lenghs (Å)						
N(1)–C(2)	1.336(2)	1.342	1.341	1.339	1.330	1.322
N(1)–C(9)	1.329(2)	1.348	1.354	1.352	1.335	1.308
N(2)–C(1)	1.311(2)	1.347	1.355	1.353	1.340	1.307
N(2)–N(3)	1.334(2)	1.373	1.345	1.349	1.316	1.300
N(3)–C(3)	1.326(2)	1.315	1.302	1.301	1.290	1.269
S(1)–C(1)	1.745(2)	1.893	1.872	1.878	1.871	1.853
S(1)–C(16)	1.795(2)	1.886	1.878	1.886	1.879	1.862
C(16)–C(17)	1.518(2)	1.528	1.528	1.531	1.533	1.525
C(17)–O(1)	1.205(2)	1.230	1.218	1.226	1.206	1.184
RMSE		0.042	0.040	0.040	0.044	0.064
Bond angles (°)						
C(2)–N(1)–C(9)	115.81(14)	117.66	118.00	118.09	116.94	117.15
N(1)–C(1)–N(2)	126.90(16)	126.09	125.19	125.14	125.70	126.33
C(1)–N(2)–N(3)	112.31(12)	116.32	117.06	117.15	117.44	118.02
N(2)–N(3)–C(3)	120.41(15)	120.28	120.98	120.83	121.01	121.46
N(1)–C(1)–S(1)	120.61(13)	120.36	120.73	120.69	121.05	120.19
N(2)–C(1)–S(1)	113.08(12)	113.55	114.06	114.16	113.52	114.47
C(1)–S(1)–C(16)	101.44(9)	98.95	99.85	99.69	101.06	101.76
S(1)–C(16)–C(17)	116.53(13)	112.81	113.06	113.12	113.71	116.06
C(16)–C(17)–O(1)	122.51(18)	123.43	123.93	123.82	122.96	122.97
C(16)–C(17)–C(18)	114.38(16)	113.41	114.43	113.98	114.60	114.46
O(1)–C(17)–C(18)	122.91(18)	123.08	122.09	121.89	122.42	122.36
C(18)–C(19)–C(20)	89.27(14)	89.02	89.14	88.97	89.09	88.85
C(18)–C(21)–C(20)	89.30(13)	90.08	89.93	89.88	89.83	89.46
RMSE		1.460	1.011	1.061	0.523	0.539
Torsion angles (°)						
C(10)–C(9)–N(1)–C(1)	178.77(15)	174.53	172.75	173.01	173.98	177.19
C(4)–C(3)–N(3)–N(2)	-179.40(15)	174.78	174.43	175.13	175.52	178.40
O(2)–N(1)–C(1)–S(1)	-177.04(12)	176.23	177.42	177.68	177.56	179.05
N(3)–N(2)–C(1)–S(1)	179.05(13)	-172.11	-172.66	-172.87	-173.27	-176.82
N(1)–C(1)–S(1)–C(16)	-13.69(17)	11.51	10.09	12.51	8.86	13.12
N(2)–C(1)–S(1)–C(16)	166.98(14)	-168.20	-169.37	-167.34	-170.88	-167.80
C(1)–S(1)–C(16)–C(17)	83.99(15)	76.12	73.41	73.28	74.20	69.49
S(1)–C(16)–C(17)–O(1)	16.9(2)	3.92	2.58	4.53	2.73	2.84

Optimized Structure

Figure 1b shows the optimized structure of the single crystal. The optimized molecular geometries are calculated by using B3LYP/3-21G, B3LYP/6-31G, B3LYP/6-311G, B3LYP/6-311G(d, p) and HF/6-311G(d, p) methods. The bond parameters obtained from X-rays and the optimized molecular parameters by DFT and HF methods are comparatively given in Table 2. Experimental results are the solid phase and theoretical calculations are the gaseous phase. In the solid state, intermolecular interactions connect molecules, resulting in differences of bond parameters between calculated and experimental values. It is well known that DFT optimized geometric parameters are usually good agreement with experimental values and more accurate than Hartree-Fock and semi-empirical methods, due to the inclusion of electron correlation. The root-mean-square error (RMSE) is used the measure of the differences between the calculated and observed values. This study, RMSE values are 0.042, 0.040, 0.055, 0.044 and 0.064 for bond lengths with 1.460, 1.011, 1.061, 0.523 and 0.539 for bond angles by using B3LYP/3-21G, B3LYP/6-31G, B3LYP/6-311G, B3LYP/6-311G(d, p) and HF/6-311G(d, p) methods, respectively. As can be seen in Table 2, the optimized bond lengths and bond angles provided by B3LYP/6-311G(d, p) method are the closest to the experimental values.



When looking at the R^2 values in the graph, the best fit with the experimental values gave the theoretical results obtained with the B3LYP/6-311G (d, p) method for both at bond lengths and bond angles.

Vibrational Spectra

The experimental and theoretical IR spectrums of the compound show several bands in 4000–450 cm^{-1} region (Figure 3). In addition, harmonic vibrational frequencies were calculated by using B3LYP/3–21G, B3LYP/6–31G, B3LYP/6–311G, B3LYP/6–311G(d, p) methods. The experimental and calculated frequencies show differences. The first reason is that the experimental spectrum has been recorded for the compound in the solid state, while the computed spectra correspond to the isolated molecule in the gas phase. The second reason is the fact that the experimental values correspond to anharmonic vibrations, whereas the calculated values are harmonic vibrations [33]. To describe the observed modes, we calculate harmonic vibrational frequencies and compare theoretical and experimental results (see Table 4).

Table 4 Experimental and theoretical vibration frequencies of the $C_{28}H_{25}N_3OS$ of the compound

Frequencies	Expr.	B3LYP 3–21G	B3LYP 6–31G	B3LYP 6–311G	B3LYP 6–311G(d, p)
ν_s(CH)phenyl	3058	3226	3218	3194	3187
ν_{as}(CH)phenyl	-	3216	3207	3179	3175
ν_{as}(CH_2)	-	3165	3133	3123	3120
ν_{as}(CH_2)	2943	3104	3108	3074	3080
ν_s(CH_2)	2860	3092	3079	3046	3052
ν_s(CH_3)	-	3039	3033	3005	3016
ν(CO)	1720	1748	1727	1694	1804
ν(CC)	-	1629	1639	1643	1645
ρ_s(CH_2)	-	1556	1556	1531	1492
δ(CH)	-	1548/1505	1555/1395	1501/1385	1619/1476
ρ_s(CH_2)	-	1519/1455	1513/1455	1508/1444	1500/1412
ν(C=N)	1490	1449	1465	1473	1524
ν(CC)ırı		1442	1474	1464	1467/1391
δ(CH)oyc.		1364/1217	1391	1386/1272	1375
ν(CH)	1448	1351	1363	1369	1509
ν(CC)	-	1329	1355	1350	1364
ν(CH_2)	-	1305-1275	1342-1312	1338/1303	1323/1295
ν(CH_3)	-	1247/1094	1241	1242	1220
ρ_s(CH)	-	1245	1226	1229	1206
ν(CS)	-	1199	1215	1210	1217
ν(CNN)	-	1163	1198/1057	1187/1047	1242/1083
ν(CNC)	-	1088	1103	1092	1111
ν(CCO)	-	1070	1000	992	1076
τ(CH)	-	1031	997	967	1008
ν(NCN)	-	868	1017/881	1006	884
ν(CSC)	701	685	723	678	733

pt: rocking,
δ: bending,
ρs: scissorsing,
νs:symmetric stretching,
νas:asymmetric stretching,
θ: breathing,
t: twisting,
w: wag wag

In the litherature, the aromatic ring C-H stretching vibrational frequencies are at 3000-3100 cm^{-1}.

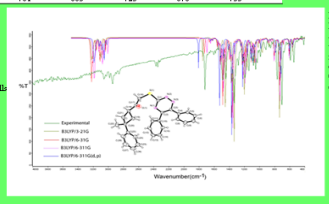


Figure 3 Experimental and theoretical vibration frequencies of the $C_{28}H_{25}N_3OS$ of the compound

Molecular electrostatic potential

Figure 4 shows the electrostatic potential map of the molecule and its the different contours. The molecular electrostatic potential map (MEP) shows that the red color (low potential region) is the electronically rich region (nucleophilic) and the blue color (high potential region) is the poor region of electrons (electrophilic). The oxygen and nitrogen atoms have a higher electronegativity value would consequently have a higher electron density around them. Thus the spherical region that corresponds to the oxygen and nitrogen atoms would have a red portion on it. But the spherical regions that correspond to the carbon and hydrogen atoms would have a blue portion on it. MESP surface shows that between molecules having different symmetries will be an intermolecular interaction.

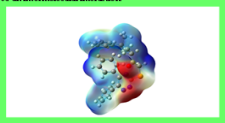


Figure 5 The molecular electrostatic potential map of the $C_{28}H_{25}N_3OS$ single crystal

Fukui Function Analysis

Fukui function is related to the reactivity of a molecule. Fukui functions are introduced, which are advocated as reactivity descriptors in order to identify the most reactive sites for electrophilic or nucleophilic reactions within a molecule.

Table 5. Values of the Fukui function considering Natural Population analysis (NPA)



Table 5 represents the calculated values of the Fukui functions for identifying the possible regions of electrophilic, neutrophilic and radical attack. The most nucleophilic reactive atoms of the molecule are in the order of S(1)>C(26)>C(7) and O(1)>C(16)>C(22)>N(1)>N(2) for B3LYP 6-311G and 6-311G(d, p) basis sets, respectively. The most electrophilic reactive atoms of the molecule are in the order of C(17)>S(1)>C(1) and C(17)>S(1)>C(1) for B3LYP 6-311G and 6-311G(d, p) basis sets, respectively. The S(1), C(2) and S(1), C(7) atoms are favorable sites for the radical attack in either basis sets for B3LYP 6-311G and 6-311G(d, p) basis sets, respectively.

X-RAY AND IR SPECTRA STUDIES OF 2-((5,6-DIPHENYL-1,2,4-TRIAZIN-3 YL)THIO)-1-(3-METHYL-3-PHENYLCYCLOBUTYL)ETHAN-1-ONE

Murat Örnek[1]*, Çiğdem Yüksektepe Ataol[1], İbrahim Yılmaz[2], Alaaddin Çukurovalı[3]

*[1]Cankiri Karatekin University, Faculty of Science, Department of Physics, Cankiri, Turkey

[2]Karamanoglu Mehmetbey University, Faculty of Kamil Ozdag Science, Department of Chemistry, Karaman, Turkey

[3]Firat University, Faculty of Science, Department of Chemistry, Elazig, Turkey

TARİH: 27. 04. 2018

SAAT: 11: 00

Abstract

The single crystal structure of 2-((5,6-diphenyl-1,2,4-triazin-3-yl)thio)-1-(3-methyl-3-phenylcyclobutyl)ethan-1-one is obtained by the X-ray diffraction technique. The molecular structure of the crystal structure using X-ray diffraction data is optimized using the Density Functional Theory (DFT) of computational chemistry methods. B3LYP hybrid functions and different basis sets have been selected to achieve the optimized results in the theoretical calculations. The bond parameters of the compound are compared with the X-rays and the theoretical calculation results. And also, using the optimized molecular structures, the vibration frequencies of the molecular structure were calculated with different basis sets and the experimental and theoretical results were compared.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı	:	Murat ÖRNEK
Doğum Tarihi	:	20/03/1973
Doğum Yeri	:	Çorum
Medeni Hali	:	Evli
Yabancı Dili	:	İngilizce
Adres	:	Çankırı TOBB Fen Lisesi ÇANKIRI
Tel	:	0(505) 236 5771
E-Posta	:	muratornek19@gmail.com

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise	:	Çorum Atatürk Lisesi, 1992
Lisans	:	Gazi Üniversitesi Eğitim Fakultesi Fizik Öğrtmenliği, 1999

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl

Kolbil Dershanesi, 1996

Fatoş Abla Koleji, 1999

Rönesans Dershanesi, 2001

MEB, 2002