T.C.
ÇANKIRI KARATEKİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTİSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

PİPERİDİN, HİDRAZON, TRİAZOL VE PİRİDİN İÇEREN TEK KRİSTAL YAPILARIN X-IŞINI KIRINIMI VE TEORİK YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ

Gamze ARSLAN

FİZİK ANABİLİM DALI

CANKIRI
2019

Her hakkı saklıdır

TEZ ONAYI

Gamze ARSLAN tarafından hazırlanan Piperidin, Hidrazon, Triazol ve Piridin İçeren Tek Kristal Yapıların X-ışını Kırınımı ve Teorik Yöntemlerle İncelenmesi adlı tez çalışması 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 Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğine göre hazırlamış olduğum "Piperidin, Hidrazon, Triazol ve Piridin İçeren Tek Kristal Yapıların X-ışını Kırınımı ve Teorik Yöntemlerle İncelenmesi" 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 Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca gereğinin yapılmasını arz ederim. (27/05/2019).

Gamze ARSLAN

(imza)

ÖZET

Yüksek lisans tezi

PİPERİDİN, HİDRAZON, TRİAZOL VE PİRİDİN İÇEREN TEK KRİSTAL YAPILARIN X-IŞINI KIRINIMI VE TEORİK YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ

Gamze ARSLAN

Çankırı Karatekin Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Çiğdem YÜKSEKTEPE ATAOL

Bu tez çalışmasında 2-(4-Etil-5-piridin-4-yl-4H-[1,2,4] triazol-3-ylsulfanil)-1-(3-metil-3-fenil-siklobütil)-etanon ($C_{22}H_{24}N_4OS$) ve (E)-1-(2-(3-mesitil-3-metilsiklobütil)-2-(2-fenilhidrazono)etil)piperidin ($C_{27}H_{37}N_3$) tek kristalleri sentezlenmiş olup, X-ışını kırınımı yöntemi kullanılarak kristal yapıları aydınlatılmış, moleküler yapıları ise IR, ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR gibi spektroskopik yöntemler kullanılarak karakterize edilmiştir. Deneysel çalışmalara ilaveten, moleküler yapıların geometrik optimizasyonları, moleküler elektrostatik potansiyel haritaları, Fukui fonksiyonları, IR ve UV-vis spektroskopik özellikleri, termodinamik parametreleri, moleküler yapıların elektronik özellikleri ve adenin, guanin, sitozin ve timin gibi DNA bazları ile etkileşimleri hesaplamalı kimya yöntemlerinden Hartree-Fock (HF) ve Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT) kullanılarak, B3LYP ve B3PW91 baz fonksiyonları ve 6–311G ve 6–311G(d, p) baz setleri kullanılarak araştırılmıştır.

2019, 108 sayfa

Anahtar Kelimeler: Hidrazon, Triazol, Tek kristal, X-ışını kırınımı, YFT

ABSTRACT

Master of Thesis

INVESTIGATION OF THE SINGLE CRYSTAL STRUCTURES INCLUDING PIPERIDINE, HYDRAZONE, TRIAZOLE AND PYRIDINE BY X-RAY DIFFRACTION AND THEORETICAL METHODS

Gamze ARSLAN

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

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Çiğdem YÜKSEKTEPE ATAOL

In this thesis study, 2- (4-ethyl-5-pyridin-4-yl-4H- [1,2,4] triazol-3-ylsulfanyl)-1-(3-methyl-3-phenyl-cyclobutyl)-ethanone ($C_{22}H_{24}N_4OS$) and (E)-1-(2-(3-mesityl-3-methylcyclobutyl)-2-(2-phenylhydrazono)ethyl)piperidine ($C_{27}H_{37}N_3$) single crystals were synthesized and crystallized by using the X-ray diffraction method, molecular structures were characterized by spectroscopic methods such as IR, ^{1}H-NMR and ^{13}C-NMR. In addition to experimental studies, the geometric optimizations, molecular electrostatic potential maps, Fukui functions, IR and UV-vis spectroscopic properties, the thermodynamic parameters, the electronic properties, and interactions with DNA bases such as adenine, guanine, cytosine and thymine of the molecular structures are investigated by using Hartree-Fock (HF) and Density Functional Theory (DFT), B3LYP and B3PW91 the basis functions with 6–311G and 6–311G (d, p) basis sets from the computational chemistry methods.

2019, 108 pages

Key words: Hidrazone, Triazole, Single crystal, X-ray diffraction, DFT

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

“Piperidin, Hidrazon, Triazol ve Piridin İçeren Tek Kristal Yapıların X-ışını Kırınımı ve Teorik Yöntemlerle İncelenmesi” adlı çalışma 2014-2019 yılları arasında hazırlanarak Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsüne “Yüksek Lisans Tezi” olarak sunulmuştur. Bu çalışmanın amacı, farklı fonksiyonel gruplara sahip bazı organik bileşikleri sentezlemek, X-ışını kırınımı yöntemi ve spektroskopik yöntemler kullanarak moleküler yapıları karakterize etmek ve ayrıca teorik yöntemler kullanılarak moleküler yapıların farklı özelliklerini araştırmaktır.

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum bu çalışmanın her aşamasında bana sürekli destek olan asla hiçbir konuda yardımını esirgemeyen çok değerli danışman hocam sayın Doç. Dr. Çiğdem YÜKSEKTEPE ATAOL' a teşekkürlerimi bir borç bilirim. Tez çalışmamda yer alan kristal yapıların sentezlenmesinde üstün bilgilerini benimle paylaşan ve yardım eden Prof. Dr. Alaaddin ÇUKUROVALI hocama ve ekibine (Fırat Üniversitesi) çok teşekkür ederim. Kristal yapıların datalarının toplanması aşamasında yardımlarını esirgemeyen değerli hocalarım Prof. Dr. Orhan BÜYÜKGÜNGÖR (Ondokuz Mayıs Üniversitesi) ve Prof. Dr. Mustafa Serkan SOYLU (Giresun Üniversitesi) hocama çok teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmalarım boyunca benden maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen her zaman yanımda olan sevgili aileme ve eşim Anıl ARSLAN ‘a da teşekkür ederim.

Bu tez çalışması lisansüstü proje kapsamında olup, “Piperidin, Hidrazon, Triazol ve Piridin İçeren Tek Kristal Yapıların X-ışını Kırınımı ve Teorik Yöntemlerle İncelenmesi” adlı ve FF270516L15 proje kodu ile Çankırı Karatekin Üniversitesi tarafından desteklenmiştir.

Gamze ARSLAN
Çankırı, Mayıs 2019

İÇİNDEKİLER

ÖZET i
ABSTRACT ii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR iii
İÇİNDEKİLER iv
SİMGELER DİZİNİ vi
ŞEKİLLER DİZİNİ viii
ÇİZELGELER DİZİNİ x
1. GİRİŞ 1
1.1 Triazol ve Piperidinin Genel Özellikleri 2
1.2 Hidrazon ve Piridinin Genel Özellikleri 3
2. MATERYAL VE YÖNTEM 5
2.1 X-ışını ve Genel Özellikleri 5
2.1.1 Sürekli X-ışınları 6
2.1.2 Karakteristik X-ışınları 7
2.2 X-ışınları Difraksiyonu (Kırınımı) (XRD) 8
2.2.1 X-ışını tüpü 9
2.3 X-ışını Kırınımı 10
2.4 X-ışını Kırınımını Etkileyen Faktörler 14
2.5 Kristal Yapı Çözümünde Kullanılan Yöntemler 15
2.5.1 Kristal yapı faktörü 15
2.5.2 Elektron yoğunluğu 15
2.5.3 Patterson ağır atom yöntemi 16
2.5.4 Direkt yöntemler 17
2.5.5 Orijin seçimi 17
2.6 Kristal Yapı Arıtımı 17
2.6.1 Fark-Fourier yöntemi 18
2.6.2 En küçük kareler metodu 18
2.7 Yapı Çözümünde Doğruluk Kriterleri 19
2.8 Teorik Yöntemler 20
2.8.1 Yoğunluk fonksiyonel teorisi (YFT) 22
2.8.1.1 Etkileşim halindeki elektronlar ve çekirdek sistemi için temel eşitlikler 22
2.8.1.2 Thomas-Fermi-Dirac yaklaşımı 24
2.8.1.3 Hohenberg-Kohn teoremleri 25
2.8.1.4 Kohn-Sham (K-S) denklemleri 26

2.8.2 Geometrik optimizasyon..... 27
3. DENEYSEL VE TEORİK ÇALIŞMALAR 30
3.1. Deneysel Çalışmalar..... 31
3.1.1 2-(4-Etil-piridin-4-yl-4H-[1,2,4]trizaol-3-ylsulfanil)-1-(3-metil-3fenil-siklobütil) -etanon ($C_{22}H_{24}N_4OS$) bileşiğinin deneysel çalışmaları 31
3.1.2 $C_{22}H_{24}N_4OS$ bileşiğinin sentezi..... 31
3.1.3 (*E*)-1-(2-(3-mesitil-3-metilsiklobütil-2-(2-fenilhidrazon)etil)piperidin ($C_{27}H_{37}N_3$) bileşiğinin deneysel çalışmaları..... 35
3.1.4 $C_{27}H_{37}N_3$ bileşiğinin sentezi.....36
3.1.5 $C_{22}H_{24}N_4OS$ bileşiğinin X-ışını kırınımı analizi ile kristal yapısının aydınlatılması 40
3.1.6 $C_{27}H_{37}N_3$ bileşiğinin X-ışını kırınımı analizi ile kristal yapısının aydınlatılması 45
4. TEORİK ÇALIŞMALAR 50
4.1 $C_{22}H_{24}N_4OS$ ve $C_{27}H_{37}N_3$ Moleküler Yapıların Geometrik Optimizasyonları.... 50
4.2 $C_{22}H_{24}N_4OS$ ve $C_{27}H_{37}N_3$ Moleküler Yapıların Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) Yüzey Analizleri..... 56
4.3 $C_{22}H_{24}N_4OS$ ve $C_{27}H_{37}N_3$ Moleküler Yapıların Fukui Fonksiyonları..... 58
4.4 $C_{22}H_{24}N_4OS$ ve $C_{27}H_{37}N_3$ Moleküler Yapıların Kızılötesi (Infrared (IR)) Spektrumu 63
4.5 $C_{22}H_{24}N_4OS$ ve $C_{27}H_{37}N_3$ Moleküler Yapıların Elektronik Özellikleri..... 69
4.6 $C_{22}H_{24}N_4OS$ ve $C_{27}H_{37}N_3$ Moleküler Yapıların DNA Bazları ile Etkileşimi.. 79
4.7 $C_{22}H_{24}N_4OS$ ve $C_{27}H_{37}N_3$ Moleküler Yapıların Termodinamik Özellikleri..... 82
5. DENEYSEL SONUÇLAR..... 85
KAYNAKLAR 89
ÖZGEÇMİŞ..... 92
EKLER..... 93

SİMGELER DİZİNİ

a,b,c	Birim hücreyi tanımlamak için kullanılan uzunluklar
B3LYP	LYP korelasyon enerjili 3 parametreli Becke Lee Yang modeli
d	Düzlemler arası mesafe
CuK_α	Bakır K-alfa (1.540596 Å)
CuK_β	Bakır K-beta
D	Yoğunluk
E	Orbital enerjisi
$E_{xc}[n]$	Değiş-tokuş korelasyon enerjisi
F	Yapı faktörü
F (h, k, l)	Kristal yapı faktörü
GOOF	Yerleştirme faktörü
h	Planck sabiti ($6.62618x10^{-34}$J s)
HF	Hartree Fock teorisi
hkl	Miller indisleri
HOMO	Elektronlarla doldurulmuş en düşük enerjili orbital
M	Parçacık kütlesi
MO	Moleküler orbital
Mo	Mobilden K-alfa (0.71069 Å)
n	(Bragg) yansımasının mertebesi
R	Güvenirlik
UV	Ultraviyole spektroskopisi
$V_{çç}$	Farklı çekirdekler arasındaki etkileşme enerjisi
$V_{çe}$	Elektron ve atomik çekirdek topluluğu arasındaki etkileşme enerjisi
$V_{dış}$ (r)	Dış potansiyel
V_{ee}	Farklı elektronlar arasındaki etkileşme enerjisi
V_{xc}(r)	Değiş-tokuş korelasyon potansiyeli
α, β, γ	Birim hücreyi tanımlamak için kullanılan açılar
|F(hkl)|	Yapı faktörünün büyüklüğü
$\|F_ö\|$, $\|F_{ölç}\|$	Ölçülen yapı faktörü genliği
$\|F_h\|$, $\|F_{hes}\|$	Hesaplanan yapı faktörü genliği
$\hat{H}$	Hamiltonien
ε	Enerji
λ	Dalga boyu
μ	Soğurma katsayısı
σ	Saçılma katsayısı
ϕ	Faz açısı
φ veya ϕ_{hkl}	Yapı faktörünün fazı
θ	(Bragg) gelme ve yansıma açısı
Ψ	Moleküler dalga fonksiyonu
YFT	Yoğunluk fonksiyonel teorisi
X	Atomik orbital baz fonksiyonu
XRD	X-ışınları toz difaraksiyonu
w(hkl)	Bir ölçümün ağırlık çarpanı
wR	Ağırlık güvenirlik faktörü
ρ	Kristal yoğunluğu

ρ_{hes} **(x, y, z)**	Bir x, y, z noktasında hesaplanan elektron yoğunluğu
$\rho_{ölç}$ **(x, y, z)**	Bir x, y, z noktasında ölçülen elektron yoğunluğu
ρ(r)	Elektron yoğunluğu
ρ(xyz)	Birim hacimdeki elektron sayısı
Δρ(x, y, z), Δρ	Birim hücrede bir x, y, z noktasındaki ölçülen ve hesaplanan yoğunluk farkları

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 1, 2, 3-Triazol ve 1, 2, 4-Triazol yapıları. 2
Şekil 1.2 Piperidinin kimyasal yapısı 3
Şekil 1.3 Hidrazonların genel oluşum tepkimesi 3
Şekil 1.4 Piridinin moleküler yapısı 4
Şekil 2.1 Elektron yavaşlaması ile X-ışının elde edilmesi 6
Şekil 2.2 Karakteristik X-ışınlarının elde edilmesi 7
Şekil 2.3 Karakteristik X-ışınlarının molibden ve bakır için K spektrumu 8
Şekil 2.4 XRD cihazının şematik gösterimi 8
Şekil 2.5 X-ışınlarının elde edilmesinde kullanılan düzeneğin şematik gösterimi 9
Şekil 2.6 X-ışınlarının bir kristal düzleme gelmesi ve yansıması 11
Şekil 2.7 Bragg yasasının geometrik gösterimi 12
Şekil 2.8 Ewald küresi 13
Şekil 2.9 İki boyutlu Ewald küre görseli 13
Şekil 2.10 İki atomlu bir molekülde elektronik enerjinin atomlar arası mesafeye bağımlılığı 28
Şekil 2.11 İki boyutta potansiyel enerji yüzeyi 29
Şekil 3.1 $C_{22}H_{24}N_4OS$ bileşiğinin kimyasal diyagramı. 31
Şekil 3.2 Hedef bileşiğin sentezi için sentetik yol 31
Şekil 3.3 $C_{22}H_{24}N_4OS$ bileşiğinin ^1H NMR spektrumu 33
Şekil 3.4 $C_{22}H_{24}N_4OS$ bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu 34
Şekil 3.5 $C_{22}H_{24}N_4OS$ bileşiğinin IR spektrumu 35
Şekil 3.6 $C_{27}H_{37}N_3$ bileşiğinin kimyasal diyagramı 35
Şekil 3.7 Hedef bileşiğin sentezi için sentetik yol 36
Şekil 3.8 $C_{27}H_{37}N_3$ bileşiğinin ^1H NMR spektrumu 37
Şekil 3.9 $C_{27}H_{37}N_3$ bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu 38
Şekil 3.10 $C_{27}H_{37}N_3$ bileşiğinin IR spektrumu 39
Şekil 3.11 $C_{22}H_{24}N_4OS$ bileşiğinin ortep görünümü 40
Şekil 3.12 $C_{22}H_{24}N_4OS$ bileşiğinin birim hücredeki istiflenmesi. 44
Şekil 3.13 $C_{27}H_{37}N_3$ bileşiğinin ortep görünümü 45
Şekil 3.14 $C_{27}H_{37}N_3$ bileşiğinin birim hücredeki istiflenmesi 49
Şekil 4.1 $C_{22}H_{24}N_4OS$ ve $C_{27}H_{37}N_3$ bileşiklerinin B3LYP/6-311G(d, p) yöntemi ile elde edilen moleküler yapıları 51
Şekil 4.2 $C_{22}H_{24}N_4OS$ bileşiğinin bağ uzunluklarının deneysel ve teorik yöntemler ile karşılaştırılması 52

Şekil 4.3 $C_{22}H_{24}N_4OS$ bileşiğinin bağ açılarının deneysel ve teorik yöntemler ile karşılaştırılması 53
Şekil 4.4 $C_{27}H_{37}N_3$ bileşiğinin bağ uzunluklarının deneysel ve teorik yöntemler ile karşılaştırılması 54
Şekil 4.5 $C_{27}H_{37}N_3$ bileşiğinin bağ açılarının deneysel ve teorik yöntemler ile karşılaştırılması 55
Şekil 4.6 a) $C_{22}H_{24}N_4OS$ bileşiğinin B3LYP/6-311G(d, p) metodu ile elde edilen MEP yüzeyi,
b) $C_{27}H_{37}N_3$ bileşiğinin B3LYP/6-311G(d, p) metodu ile elde edilen MEP yüzeyi, ... 57
Şekil 4.7 $C_{22}H_{24}N_4OS$ bileşiğinin frekans hesaplamalarından elde edilen IR spektrumu 67
Şekil 4.8 $C_{27}H_{37}N_3$ bileşiğinin frekans hesaplamalarından elde edilen IR spektrumu 68
Şekil 4.9 $C_{22}H_{24}N_4OS$ bileşiğinin B3LYP/6-311G(d, p) metodu ile gaz fazında hesaplatılan moleküler orbitallere fonksiyonel grupların yüzde katkıları 73
Şekil 4.10 $C_{27}H_{37}N_3$ bileşiğinin B3LYP/6-311G(d, p) metodu ile gaz fazında hesaplatılan moleküler orbitallere fonksiyonel grupların yüzde katkıları 74
Şekil 4.11 $C_{22}H_{24}N_4OS$ bileşiğinin gaz ve çözücü ortamlarında
a) ZB-YFT/B3LYP/6-311G(d,p) ile hesaplatılan UV-vis spektrumları,
b) ZB-YFT/B3LYP/6-311G ile hesaplatılan UV-vis spektrumları,..... 77
Şekil 4.12 $C_{27}H_{37}N_3$ bileşiğinin gaz ve çözücü ortamlarında
a) ZB-YFT/B3LYP/6-311G(d,p) ile hesaplatılan UV-vis spektrumları,
b) ZB-YFT/B3LYP/6-311G ile hesaplatılan UV-vis spektrumları,..... 78

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1 Çeşitli metal hedefler, oluşturulan dalga boyları ve filtreler 10
Çizelge 3.1 $C_{22}H_{24}N_4OS$ moleküler yapının kristalografik datası 41
Çizelge 3.2 $C_{22}H_{24}N_4OS$ moleküler yapının seçilen bazı bağ parametreleri 42
Çizelge 3.3 $C_{22}H_{24}N_4OS$ moleküler yapının hidrojen bağ parametreleri (Å, ˚)..... 43
Çizelge 3.4 $C_{27}H_{37}N_3$ moleküler yapının kristalografik datası 46
Çizelge 3.5 $C_{27}H_{37}N_3$ moleküler yapının seçilen bazı bağ parametreleri 47
Çizelge 3.6 $C_{22}H_{24}N_4OS$ moleküler yapının hidrojen bağ parametreleri (Å, ˚)..... 48
Çizelge 4.1 $C_{22}H_{24}N_4OS$ bileşiğinin NPA yüklerinden elde edilen Fukui fonksiyonları..... 60
Çizelge 4.2 $C_{27}H_{37}N_3$ bileşiğinin NPA yüklerinden elde edilen Fukui fonksiyonları..... 61
Çizelge 4.3 $C_{22}H_{24}N_4OS$ bileşiğinin elde edilen deneysel ve hesaplatılan bazı titreşim frekansları..... 65
Çizelge 4.4 $C_{27}H_{37}N_3$ bileşiğinin elde edilen deneysel ve hesaplatılan bazı titreşim frekansları..... 66
Çizelge 4.5 $C_{22}H_{24}N_4OS$ bileşiği için hesaplanan elektronik yapı parametreleri (1 a.u. = 27.2116 eV) 71
Çizelge 4.6 $C_{27}H_{37}N_3$ bileşiği için hesaplanan elektronik yapı parametreleri (1 a.u. = 27.2116 eV) 72
Çizelge 4.7 $C_{22}H_{24}N_4OS$ bileşiğinin moleküler orbital enerji seviyelerinin geçişleri, grupların yüzde katkıları, soğurma dalga boyları ve osilatör gerilmeleri (f) (HOMO: H ve LUMO: L)..... 75
Çizelge 4.8 $C_{27}H_{37}N_3$ bileşiğinin moleküler orbital enerji seviyelerinin geçişleri, yüzde dağılımları, soğurma dalga boyları ve osilatör gerilmeleri (f) (HOMO: H ve LUMO: L)..... 76
Çizelge 4.9 B3LYP/6-311G(d,p) ve su ortamında hesaplatılan DNA bazlarının küresel reaktiflik parametreleri ile ΔN ve ECT yük aktarım parametreleri (A: DNA bazları, B: Moleküler yapılar)..... 81
Çizelge 4.10 $C_{22}H_{24}N_4OS$ moleküler yapısının termodinamik parametreleri..... 83
Çizelge 4.11 $C_{27}H_{37}N_3$ moleküler yapısının termodinamik parametreleri 84

1. GİRİŞ

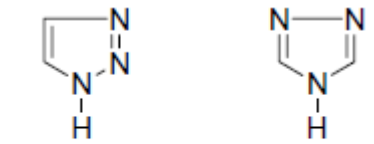
Fiziğin önemli konularından biri olan kristalografi, kristallerin yapısını inceleyen ve moleküler yapıları anlamamızı sağlayan bir bilim dalıdır. Kristalografi, fizik, kimya, gibi pek çok dallarda önemli rol oynar. Bu bilim dalı son yıllarda protein kristallerin yapılarını araştırmada önemli bir yere gelmiştir. X-ışınlarının kristaller tarafından kırınıma uğraması kristal yapının anlaşılabilmesi için gereklidir. Kırınıma uğramış ışınlar ise birim hücreyi yani kristal yapı içerisinde bulunan en küçük birimi anlama olanağı sunmuştur. Moleküler yapıların incelenmesinde pek çok yöntem olmakla beraber, kristale ait moleküllerin yapısının belirlenmesinde en etkili yöntemlerden biri X-ışınları kırınımı yöntemidir ve tek kristal yapılar için oldukça önemlidir.

Bu tez çalışmasında yapısında piperidin, triazol, hidrazon ve piridin gibi fonksiyonel grupları bulunduran tek kristal moleküllerin yapıları, deneysel yöntemlerden X-ışınımı kırınımı yöntemi ile aydınlatılmıştır. Spektroskopik yöntemler kullanılarak moleküler yapılar karakterize edilmiştir. Hesaplamalı kimya yöntemlerinden Hartree-Fock (HF) ve Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT) kullanılarak moleküler yapıların pekçok özellikleri araştırılmıştır.

Bu bölümde yapılarını aydınlatmaya çalıştığımız kristallerin fonksiyonel grupları hakkında kısaca bilgiler verilmeye çalışılacaktır.

1.1. Triazol ve Piperidin'in Genel Özellikleri

Triazol halka sistemi ilk olarak, 1885 yılında Bladin tarafından bulunmuştur. Beşli heterosiklik bir halka olup, yapısında üç azot atomu içeren bileşiklerdir. Bunlara 'Triazol' adı verilir. Bu halkalardaki azot atomlarının konumuna göre 1,2,3-triazol (vic-triazol) (1) ve 1,2,4-triazol (sim-triazol) (2) olmak üzere isimlendirilir ve iki izomer olarak bulunur (Mengliev 1995). Aynı zamanda triazoller renk içermeyen, iğne kristaller halinde bulunan aromatik bileşiklerdir.



1,2,3-triazol 1,2,4-triazol

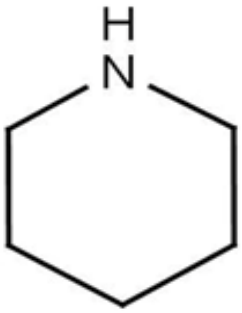
(1) **(2)**

Şekil 1.1 1,2,3-Triazol ve 1,2,4-Triazol yapıları

Son yıllarda triazol ve türevlerinin ya fungusitler ya da bitki büyüme düzenleyicisi olarak kullanılacağı keşfedilmiştir (Fletcheret et al. 1986). Aynı zamanda kemoterapide kullanılan ilaçlarda da yer almaktadır. Triazol bileşiklerine artan ilgi sadece temel kimyadan dolayı değil aynı zamanda biyolojik ve endüstriyel uygulamalarından dolayıdır (Saadullah et al. 2014). Triazol çekirdeği içeren başka bir doğal bileşiğe rastlanılmamıştır. Ancak triazol yapısı, pek çok bileşiğin yapısında yer alan ve bazı önemli fizyolojik olaylarda rol oynayan maddelerin (Histamin, Histedin, B12 vitamini) yapısında bulunur. Triazol türevleriyle yapılan çalışmalarda antimikrobiyal, virostatik, sitostatik, antienflamatuvar, analjezik, antikalzunvan, merkezi sinir sistemi depresanı, antihistaminik, hipotansif, diüretik, herbisit, antihelmintik, antifungal, pestisit ve insektisit etkili bileşiklere ulaşılmıştır (Dubey et al. 1991, Gall et al. 1976, Bonjean et al. 1987).

Piperidin, 5 tane metilen (-CH2-) ve 1 tane anino (-NH-) grubundan oluşan, yanıcı, patlayıcı bir heterosiklik amindir. Şekil 1.2'de verilen kimyasal yapıya ve $(CH_2)_5NH$ kapalı formülüne sahiptir.

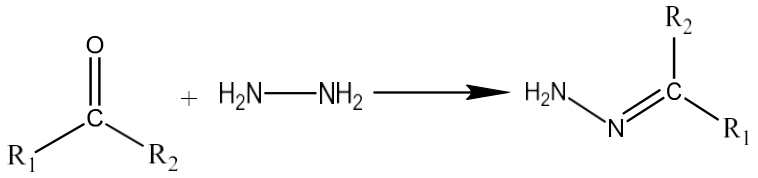
Piperidin halkası, çift bağ içermez. Oda sıcaklığında patlamaya hazır konsantrasyonlara ulaşan buharlar üreten yanıcı bir sıvıdır. Tarım-ilaç endüstrisinde ve nemlendirici özelliğiyle kullanılır. Piperidin ayrıca sebzeler de dahil olmak üzere çeşitli gıda ürünlerinde doğal olarak bulunmaktadır (Neurath vd 1977).



Şekil 1.2 Piperidinin kimyasal yapısı

1.2 Hidrazon ve Piridin'in Genel Özellikleri

Hidrazonlar aldehit ya da ketonların hidrazinlerle tepkimeye girmesiyle oluşur. Genel formülleri $R_1R_2CN{=}NH_2$ şeklindedir.



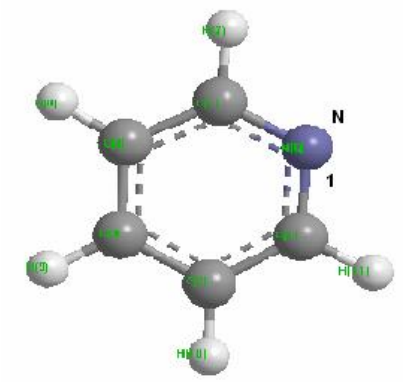
(R_1, R_2: Alkil Grubu)

Şekil 1.3 Hidrazonların genel oluşum tepkimesi

Hidrazon yapısı, C=N çift bağ olduğundan dolayı, geometrik izomere sahip olmalıdır. Karbon zinciri kısa olan bazı alkil hidrazon türevleri sıvıdır ve suda çözünür. Hidrazon oluşumu çift bağ oluşumunda yer alan azot atomunun bazikliğini azaltır. Şekil 1.3 de görüldüğü gibi yapısında iki azotun çift bağ ile bağlandığı azinler sulu asitlerde çözünmezler. Son 30 yıldır Schiff bazlarının (hidrazon) metal komplekslerine ilgi artmış olup, fizyolojik aktivite göstermeleri, anti-tümör ve anti-mikrobik aktiviteye sahip olmaları ve eczacılıkta kullanılmaları nedeniyle oldukça önem kazanmışlardır. Bununla birlikte Schiff bazları, madeni yağlarda bulunan ve istenmeyen az miktardaki elementlerin giderilmesinde, boya, kauçuk, ilaç sanayisinde ve ziraai amaçlarla da kullanılmaktadır. Ayrıca boyar madde ve polimer teknolojisinde, tıpta, roket yakıtı hazırlanmasında, biyolojik olayların açıklanmasında ve daha birçok alanda bu bileşiklerden büyük ölçüde yararlanılmakta ve yeni sentezlerin yapılması yönündeki çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir (Dubey et al. 1991, Gall et al. 1976, Bonjean et al. 1987, Tantawy et al. 1988, Wang et al. 2011, Zülfikaroğlu vd. (2009)).

Piridin (azabenzen ya da azin olarak da bilinir) C_5H_5N, renksiz, yanıcı, zehirli bir sıvıdır. İşlenmemiş kömür katranından ya da diğer kimyasallardan elde edilebilir. Piridin diğer maddeleri çözmek için kullanılır. Aynı zamanda ilaç, vitamin, gıda tatlandırıcıları, boya maddesi, kauçuk maddeleri, yapıştırıcı, böcek zehiri ve yabani ot ilacı gibi birçok farklı maddenin yapımında kullanılır. Donma noktası 42^0C, kaynama noktası 115.5 ^{0}C'dir.

Kimyasal olarak "heterosiklik aromatik üçüncül amin" olarak da adlandırılır. Yapı olarak benzene benzer. Bir N atomu halkada "1" numara olarak işaretlenir. Eğer halkada birden fazla N varsa bunlar da 1. azotu takip eden en küçük sayılarla gösterilir (Ouellette 1998). (Şekil 1.4)



Şekil 1.4 Piridinin moleküler yapısı

2. MATERYAL VE YÖNTEM

Tek kristallere ait deneysel veriler, STOE-IPDS II ve SuperNova tek kristal difraktometreleri 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 bulunmuştur. Yapı çözümlerinde direkt metotlar kullanılmıştır (SHELXL–2015) (Sheldrick 2015). Yapı çözümünden sonra, 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) elde edilmiştir. Deneysel NMR spektrumları ise BRUKER cihazı ile elde edilmiştir. Teorik hesaplamalar ise *ab-initio* yöntemlerinden DFT/B3LYP/B3PW91 ve HF metotları kullanılarak seçilen bazı baz fonksiyonları ve baz setleri ile yapılmıştır. Hesaplamalarda Gaussian09 paket programı kullanılmıştır (Frish et al. 2009).

Bu bölümde tek kristal yapıları aydınlatmak için kullandığımız yöntemler üzerinde durulacaktır.

2.1 X-ışını ve Genel Özellikleri

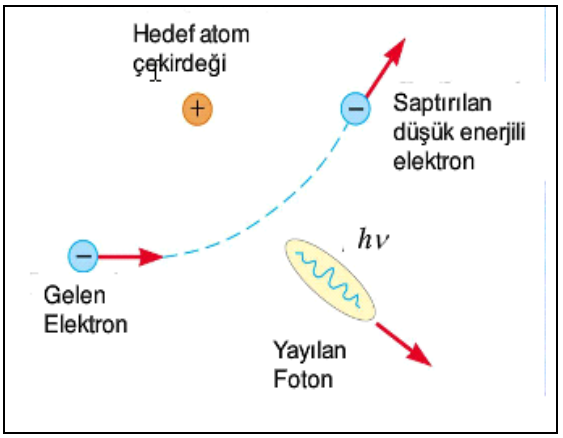
Fizik profesörü olan Wilhelm Röntgen 1895 yılında katot ışın tüpleri ile çalışırken ilk kez X-ışınları keşfetmiştir. Bu ışınlar hem dalga hem tanecik özelliği gösterirler. Bu yüzden çift karakterlidirler. X-ışınlarının dalga boyları $0{,}1Å<\lambda<100Å$ arasında olup γ-ışınları ile ultraviyole (mor ötesi) bölgesinde bulunan elektromanyetik ışınımlardır. Aynı zamanda hedef metale çarpan elektronlar ilk çarpışmada durdurulmayıp, metal hedef içinde birçok çarpışma yapabilirler. Bu çarpışma sonucunda sürekli spektrum denilen dalga boyu ortaya çıkar. X-ışınlarının hızı hedeften uzaklaştıkça mesafenin karesi ile doğru orantılı azalır. Elektriksel bir yük taşımadıklarından manyetik alanda

herhangi bir sapma olmaz. Heterojen yapıda olup, iyonize özelliğe sahiptirler. Çeşitli maddelerle etkileşime girerler.

Fotoelektrik olay, Compton saçılması (inkoherent saçılma), gaz iyonizasyonu ve sintilasyon tanecik özellikleri; hız, polarizasyon ve Rayleigh saçılması (koherent saçılma) dalga özellikleridir. X-ışınları, sürekli X-ışınları ve karakteristik X-ışınları olmak üzere iki şekilde incelenir.

2.1.1 Sürekli X-ışınları

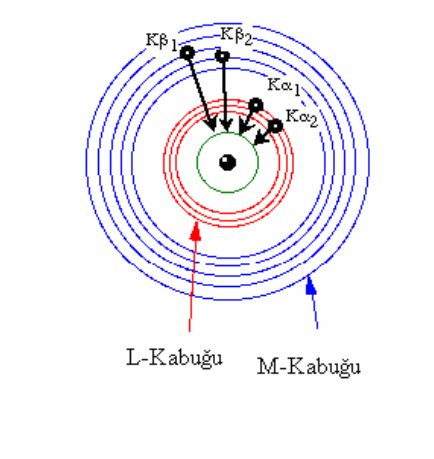
Katot metalden gönderilen belirli kinetik enerjiye sahip elektronlar yüksek gerilim altında anot hedefe çarptıklarında enerjilerinin çok büyük bir kısmını ısı enerjisine dönüştürür ve geriye kalan düşük miktardaki enerjiyi anot hedefi bir X-ışını kaynağına dönüştürür. Bu şekilde sürekli bir X-ışını spektrumu oluşur. Bu nedenledir ki sürekli X-ışınlarına "beyaz X ışınları" da denilmektedir (Tuzluca 2007). Sonuç olarak şuna dikkat etmek gerekir ki, sürekli spektrumun şiddeti, hedef metale de bağlı olmasına rağmen, dalga boyu dağılımı hedef metalden bağımsızdır. Bütün dalga boylarında enerji vardır.



Şekil 2.1 Elektronun yavaşlaması ile X-ışının elde edilmesi

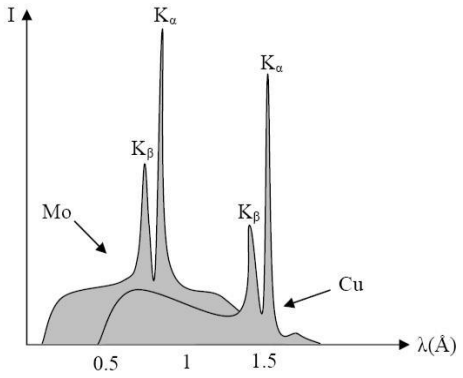
2.1.2 Karakteristik X-ışınları

Şekil 2.2 de karakteristik X-ışınlarının elde edilişi verilmiştir. Burada olduğu gibi gerekli olan kinetik enerjiye sahip K kabuğundaki bir elektron, dışarı çıkar ve K kabuğunda oluşan boşluk atomun üst L, M, ve N tabakalarındaki elektronlar tarafından işgal edilerek doldurulabilir. Bu boşluk L tabakasındaki bir elektronlarla doldurulursa meydana gelen karakteristik X-ışını $K_{\alpha 1}$ ve $K_{\alpha 2}$, diğer üst tabakalar tarafından doldurulursa $K_{\beta 1}$ ve $K_{\beta 2}$ olmak üzere karakteristik fotonları oluşur.



Şekil 2.2 Karakteristik X-ışınlarının elde edilmesi

L-K kabuğunun enerji seviyeleri, M-K kabuğunun seviyeleri arasındaki farktan az olması sebebiyle K_{α} her zaman K_{β} dan daha uzun dalga boyludur. X-ışını kırınımında oluşan ve istenmeyen X-ışınlarını filtrelemek için monokromatör kullanılır (Cullity 1956). Bu durumda X-ışınları tüpünden gelen demet uygun bir maddenin tek kristalinden kırınıma uğratılır. Kırınım verisi toplarken kullanılacak ışımanın seçimi birçok etkene dayanır. Bakır K_{α}' sı (Cu, K_{α}) organik moleküllerin incelenmesinde uzun zamandır kullanılan bir ışımadır ve fotografik olarak kaydedilen kırınım verileri için hala en kullanışlı olanıdır.

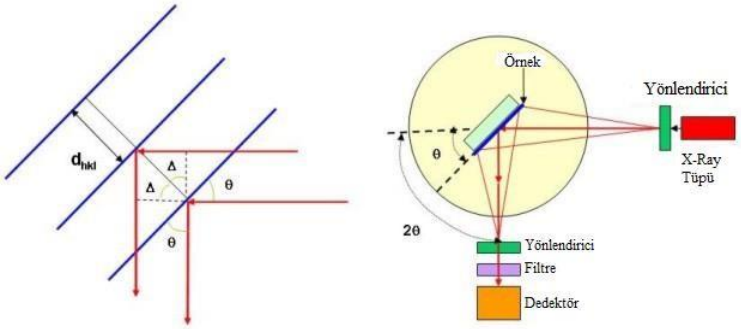


Şekil 2.3 Karakteristik X-ışınlarının molibden ve bakır için K spektrumu

2.2 X-ışınları Difraksiyonu (Kırınımı) (XRD)

X-ışını kırınımı yöntemi (XRD), her bir kristalin fazını kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak, aynı dalga boyuna sahip X-ışınlarının karakteristik bir şekilde kırması esasına dayanır. Her biri için kendine özgü kırınım desenini oluşturup bir nevi parmak izi gibi o kristali tanımlar.

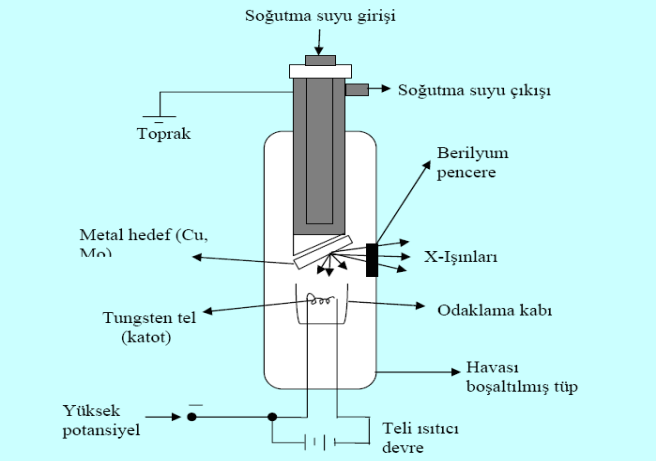
Günümüzde kullanılan bu cihazların bilgisayar kontrollü olup, sonuçları çok hassas şekilde tespit edilir. Periyodik cetvelde atom numaraları düşük elementler dışında birkaç analiz yapılabilir. Bu XRD cihazıyla analiz edilen malzemenin nitel ve nicel yapıları hakkında ipuçları verir. Örneğin çok ince filmlerin analizinde kırınım çizgilerinin boyutu küçüldükçe kırınım çizgileri artar. Bu artmanın ise kırınım çizgisinin yarı maksimum genişliği şeklinde ölçülmesi genel bir hal almıştır (Cullity 1996).



Şekil 2.4 XRD cihazının şematik gösterimi

XRD çalışmalarında, yapıları belirlemek için bazı kırınım yöntemleri vardır. En çok kullanılan yöntem dalga boyu sabit olan monokromatik X-ışını kırınımı yöntemidir. Katı malzemelerde kullanılan X-ışını dalga boyları, atomların arasındaki mesafelerle karşılaştırılacak büyüklükte olup yaklaşık 0,5 Å ile 2,5 Å arasında değişmelidir. X-ışınlarının kullanılma nedeni, maddenin daha derinlerine girebilme özelliğine sahip olmasıdır (Wait and Phill 1960).

2.2.1 X-ışını tüpü



Şekil 2.5 X-ışınlarının elde edilmesinde kullanılan düzeneğin şematik gösterimi

Yukarıdaki Şekil 2.5' de görüldüğü gibi X-ışını tüpü, yüksek voltajlı bir katot ışını tüpüdür. Tüp yüksek vakumda havası boşaltılmış cam bir kılıftan oluşmuştur. Bir ucunda anot (pozitif elektrot), diğer ucunda ise katot (negatif elektrot) olmak üzere iki elektrot bulunur. Katot, ısıtıldığında elektron salan, tungsten materyalinden yapılmış bir flamandır. Anot ise kalın bir çubuk ve bu çubuğun sonundaki metal hedeften oluşur. Hedef metalin arkası su ile soğutulmakta ve ısınan su diğer taraftan boşaltılmaktadır. Anot ve katot arasına yüksek voltaj uygulandığında katot flamanda elektron yayınlanır ve bu elektronlar yüksek gerilim nedeniyle, anoda doğru hızlandırılarak hedefe çarpmadan önce yüksek hızlara ulaşır. Ayrıca X-ışınları tüpünde; elektron kaynağı, hızlandırıcı yüksek voltaj ve metal hedef bulunmalıdır.

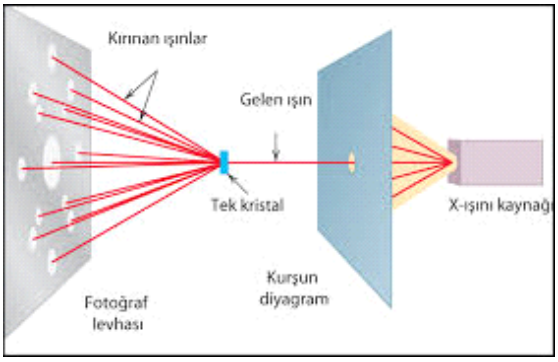
Yüksek hızlı elektronlar, metal hedefe çarptıklarında enerjilerini aktararak bir foton yayınlar ve oluşan X-ışını demeti cam zarfın içindeki ince cam pencereden geçer. X-ışını tüpünde, elektronların kinetik enerjilerin büyük bir kısmı ısıya dönüştüğünden dolayı X-ışınını soğurmayan saydam ve atom numarası düşük bir malzeme olmalıdır. Bunun içinde en uygun malzeme Berilyumdur. Bu nedenle X-ışını tüpünün pencere kısmı berilyum malzeme ile korunur. X-ışını tüpü için molibden hedeften ortaya çıkan K_β X-ışınlarını filtrelemek için yani monokromatik MoK_α X-ışınlarını elde etmek için 0.025 mm lik Nb filtre kullanılmıştır. (Şekil 2.5 dekine benzer) Çizelge 1.1 de β filtreli için değerler verilmektedir. (Kabak 2004)

Çizelge 1.1 Çeşitli metal hedefler, oluşturulan dalga boyları ve filtreler

	Cr	**Fe**	**Cu**	**Mo**
Z (Atom numarası)	24	26	29	42
$K\alpha_1$, Å	2.2896	1.9360	1.5405	0.70926
$K\alpha_2$, Å	2.2935	1.9399	1.5443	0.71354
$K\beta_1$, Å	2.0848	1.7565	1.3922	0.63225
B filtresi	V(0.01mm)	Mn(0.01mm)	Ni(0.015mm)	Nb(0.075mm)
α filtresi	Ti	Cr	Co	Y
Kritik Gerilim (kVolt)	5.99	7.11	8.98	20.0
Çalışma Gerilimi (kVolt)	30-40	35-45	35-45	50-55

2.3 X-ışını Kırınımı

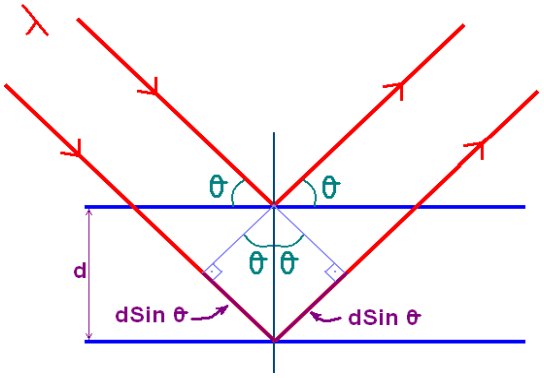
Bir düzlem üzerine X-ışını fotonları yansıdığında Şekil 2.6.'da gösterildiği gibidir. Kristal üzerine gönderilen sürekli bir X-ışını demeti kristal içinde kırınıma uğrar. Kırınıma uğrayan ışıma belirli doğrultularda yoğunlaşır. Bu doğrultular kristalin tabakalarından yansıyan dalgalar arasındaki yapıcı girişime karşılık gelir. Kırınım deseni bir fotoğraf filmi üzerine kaydedilir.



Şekil 2.6 X-ışınlarının bir kristal düzleme gelmesi ve yansıması

Bu keşiften sonra, Laue tarafından 1912 yılında, kristallerde kırınım olayı keşfedildi. Bir kırınım için saçan ve saçılan X-ışınlarının dalga boyları eşit ve sabit bir faz farkına sahip olmalıdır. Saçılan bir X-ışını atomun elektron yoğunluğunun çok olduğu kısmıyla etkileşir.

X-ışınları veya uygun hızda parçacık demeti, kristal örgü üzerine düşünce atomlar tarafından saçılmaya uğratılır. Bu yansıma, gelme ve yansıma açısının eşit olması bakımından ayna yansımasına benzer. Saçılan ışınlardan dalga boyu değişmemiş olanlar kırınım yoluyla girişim olayını meydana getirir. Bu ışınlar farklı yollardan geçtikten sonra detektöre ulaşırlar. Düzlemlerden yansıyan ışınlar (dalgalar) arasındaki yol farkı dalga boyunun tam katları olduğu zaman, bu ışınlar aynı fazda girişim yaparak birbirlerini şiddetlendirirler ve detektörde maksimum şiddet elde edilerek yansımanın oluşacağını söyler. Eğer iki dalga arasındaki yol farkı X-ışınının dalga boyunun tam katları değil ise girişim gelişi güzel fazlarda oluşup detektörde algılanan şiddeti azaltır.



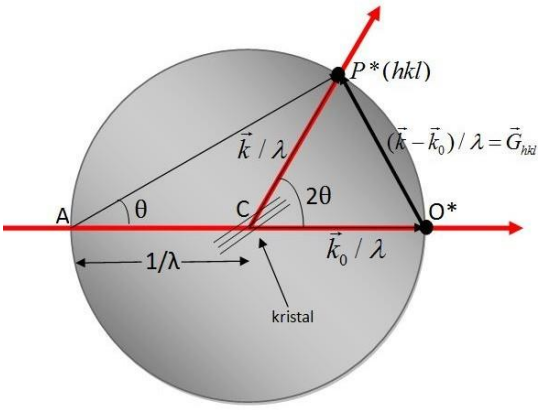
Şekil 2.7 Bragg yasasının geometrik gösterimi

Sadece optik yansıma kanuna göre bir girişim olabilir. Ard arda iki noktalardan gelen ve kırınıma uğrayan saçılmış ışınların maksimum genlikle bir girişim meydana getirebilmesi için iki dalga arasındaki yol farklarının tam katı olması gerekir. Bu nedenle;

Bragg yasası (Şekil 2.7)

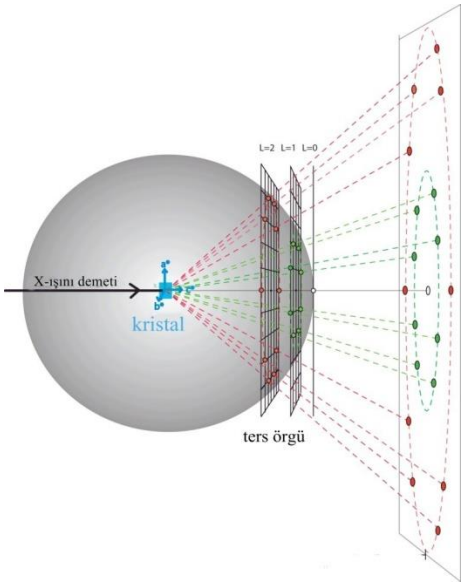
$$2dSin\theta=n\lambda \qquad (2.2)$$

eşitlik (2.2) ile ifade edilir. Düzlemler arası d kadar atomik mesafe bulunan kristal düzlemlerden gelen ışının λ dalga boylu X-ışınları, θ yansıma açısını oluştururlar. Kristalden yansıyan ışınların oluşturduğu ve kırınım şartı sağlayan ters örgü noktalarının belirlenmesi için de Ewald küresinden yararlanılır.



Şekil 2.8 Ewald küresi

Bu üç boyutlu Ewald küresinin (Şekil 2.8) yarıçapı 1/λ'ya eşit olup, çemberin M merkezine bir kristal varmış gibi düşünülür. Kristalin bir düzlemi hkl olsun. AO X-ışını, MP doğrultusunda hkl düzleminden bir yansıma vermiş olsun. X-ışını demetinin kristal içinden geçtikten sonra küreyi terk ettiği O noktası kristalin ters örgüsünün başlangıç noktası olarak alınır.



Şekil 2.9 İki boyutlu Ewald küre görseli

Bu geometrik çizimi elde etmek için, eksenleri etrafında dönmesi ile birlikte ters örgü noktalarının yansıma küresi üzerindeki oluşumunu görüyoruz (Şekil 2.9). Bu şekilde ters örgü noktaları elde edilir. Yansıma küresi sayesinde yansıyan ışınların doğrultusunu tahmin edebiliriz. Ayrıca Ewald küresinin yarıçapından yararlanarak ne kadar yansıma toplanabileceğini hesaplayabiliriz.

Yansıma sayısı = $4\pi/3\ (8V/n\lambda^3)$ (2.3)

Yukarıda verilen denklemdeki V-birim hücrenin hacmi, λ kırınım için kullanılan X-ışını dalga boyu, n-birim hücre içindeki örgü noktalarının sayısıdır. Birim hücrenin her parametresi için yaklaşık 10 tane yansıma bulunması yeterlidir (Kabak 2004).

2.4 X-ışını Kırınımını Etkileyen Faktörler

Difraktometrede, X-ışınları, tek kristalden kırınıma uğrarken, çeşitli faktörlerden etkilenmektedir. Bir kristalden ölçülmüş şiddetler, yapı faktörünün genliğinin karesi ile doğru orantılıdır. Bir hkl düzleminden yansıyan X-ışınlarının şiddeti,

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

ile ifade edilmiştir (Cullity 1967). Burada,

K: Ölçülen ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki orantı katsayısı

L: Lorentz faktörü

P: Kutuplanma faktörlerini ifade eder.

T: Debye-Waller sıcaklık faktörüdür.

E: Sönüm katsayısıdır.

A: Soğurma faktörüdür ve incelenen kristalin kalınlığı ile ilgilidir. Ölçülen bragg şiddetlerinin yapı çözümünde kullanılabilmeleri için belirtilen faktörlerin ihtiyaç duyulması halinde düzeltilmesi gerekir.

F_{hkl}: Yapı faktörünün belirlenmesi gerekir.

2.5 Kristal Yapı Çözümünde Kullanılan Yöntemler

Kristal yapı çözümlerinde deneysel olarak saçılan X-ışınları arasındaki faz farkı ölçülemez. Bu problemi ortadan kaldırmak için kullanılan bazı yöntemler vardır.

2.5.1 Kristal yapı faktörü

Kristali oluşturan ve atomlardan saçılan X-ışınlarının toplamı olarak bilinen yapı faktörü;

$$F_{(hkl)} = \sum_{j=1}^{n} f_j \exp\left\{2\pi i\left(hx_j + ky_j + lz_j\right)\right\} \tag{2.5}$$

ile verilir. Burada f_j; j' inci bir atom tarafından X- ışınları saçılma faktörü olup, sin θ/λ 'nın bir fonksiyonudur. Yapı faktörü her atom tarafından saçılan X-ışınlarının toplamına eşittir. x_j, y_j ve z_j j ' inci atomun birim içindeki koordinatlarıdır ve birim hücre boyutlarının kesri olarak verilir. Yapı faktörünün büyüklüğü $\left|F_{(hkl)}\right|$ yapı faktörü genliği,

$$\left|F_{(hkl)}\right| = \left[\left(\sum_j f_j A_j\right)^2 + \left(\sum_j f_j B_j\right)^2\right]^{1/2} \tag{2.6}$$

ile verilir. Buradan *Aj* ve *Bj* ifade edilir.

2.5.2 Elektron yoğunluğu

Kristal yapı faktörleri ile hesaplanan, kırınım verilerini kullanarak birim hücredeki atomların dağılımını elde etmeyi amaçlar. Hacmi V olan birim hücrede x, y, z noktalarındaki elektron yoğunluğunu,

$$\rho(x,y,z) = \frac{1}{v}\sum_h\sum_k\sum_l \left|F_{hkl}\right| \cos 2\pi\left(hx + ky + lz - \phi_{(hkl)}\right) \tag{2.7}$$

eşitliği ile hesaplanır. Buradaki $\rho(x,y,z)$ elektron yoğunluğun $\left|F_{hkl}\right|$ ve $\phi_{(hkl)}$ değerlerinin bilinmesi ile hesaplanabilir.

Kristallerde elektronların dağılımı üç boyutlu tekrarlı bir yapıya sahiptir. Periyodik seriler de fourier serileri ile ifade edilebilmektedir. Fourier serilerinin bu niteliğinden yararlanılarak, elektron yoğunluğu hesaplandırılır. Elektron yoğunluğunun özellikleri ise,

* Elektron yoğunluğu bütün atomlarda bulunan gerçek, pozitif ve süreklidir.

* Elektron yoğunluğu atomların yapısına benzer şekilde küresel simetrik bir yapıya sahiptir.

Elde edilen faz açıları belirlenirse, üç boyutlu elektron yoğunluğu haritaları çizilerek, atom çekirdeğinin piklerden olduğu varsayılarak kristalin atomik yapısı belirlenebilir. Kristal yapının belirlenmesi faz probleminin çözülmesine bağlı olup problemin çözümü için kullanılan iki önemli yöntem vardır. Bunlardan biri "Patterson Ağır Atom Metodu", diğeri ise hafif atomların yapısının çözülmesi için gerekli olan "Direkt yöntemlerdir ".

2.5.3 Patterson ağır atom yöntemi

Bu yöntem, elektron yoğunluğunun serbest dağılımını ortaya çıkarmak için gerekli olan atom koordinatlarını elde etmesini sağlar ve patterson fonksiyonu,

$$P(u) = \int_0^1 \rho(x)\,\rho(x+u)\,dx \tag{2.8}$$

şeklinde tanımlanır. Bu fonksiyonun büyük değer alabilmesi için $\rho(x)$ ve $\rho(x+u)$' nun her ikisi de büyük olmalıdır. Birim hücre içinde mevcut iki atom çiftleri arasındaki uzaklık, Patterson fonksiyonundaki pikin orijine olan uzaklığına karşılık gelir. Eğer birim hücrede, elektron yoğunluğu haritasında N tane atom (pik) var ise, Patterson fonksiyonunda N(N-1), tane pik vardır. Elektron yoğunluğu fonksiyonu ister simetri olsun ister simetrik olmasın, Patterson fonksiyonu her zaman simetrik yapıya sahiptir. Aynı zamanda elektron yoğunluğu haritasındaki pikler, Patterson fonksiyonu yardımı ile pikin ortak orijine olan uzaklığına karşılık gelebilir.

2.5.4 Direkt yöntemler

Direk yöntemler, matematiksel bir yöntem olup bazı faz problemleri yardımı ile gözlenen şiddet verilerinden direkt olarak matematiksel ifadeyle $\phi_{(hkl)}$ fazını elde etmeye çalışan bir yöntemdir. Bu yöntemin sonucu olarak da genellikle güçlü yansımaların yapı faktörleri arasındaki bağıntılar elde edilerek faz farkları arasında bağıntılar elde edilmektedir. Bağıntıların sayısı ne kadar fazla olursa, çözüme o kadar kolay ulaşılır. Daha sonra ise uygun yansıma seçilerek, fazları ile orijin sabit tutulur. Elde edilen faz bağıntıları belirlenerek, yeni fazlar hesaplanabilir.

2.5.5 Orijin seçimi

Kristal yapının belirlenmesi için, bazı referans noktalarına göre atom dizilişlerini belirtmek gerekir. Bir eksen takımı, birim hücrede orijin olarak seçilen bir noktaya yerleştirilir. Buna göre faktörlerinin fazlarının hesaplanmasındaki doğruluk, en uygun orijinin iyi bir şekilde belirlenmesi ile olur. Birim hücrede, uygun orijin seçilebilecek birden fazla konum belirtmek mümkündür. Ancak bu konumların birinden orijin olarak seçilmesi gerekir. Ayrıca orijin konumunu, simetri merkezinden diğerine geçtiğinde bu durum faz değerlerini değiştirir. Bu durum da orijin değişiminden etkilenmeyen ve sadece yapı faktörler tarafından kontrol edilen fazlara "yapı değişmezleri", orijin değişiminden bağımsız etkilenen fazlara ise, "yapı-yarı değişmezleri" adı verilir.

2.6 Kristal Yapı Arıtımı

Kristal yapı analizinde ilk olarak moleküler yapıdaki atomların tamamı olmasa bile yaklaşık olarak çoğunun konumları belirlenerek, bir model oluşturulup daha sonra yapı arıtımına başlanabilir. Yapı çözümü sırasında konumları belirlenemeyen atomların ve hidrojen atomlarının konumları arıtım yöntemi sonucunda bulunabilir. Arıtım işleminde en yaygın kullanılan yöntemler ise "Fark-Fourier Yöntemi" ile "En Küçük Kareler Yöntemi" dir.

2.6.1 Fark-Fourier yöntemi

Bu metotta elde edilen ve hesaplanan elektron yoğunlukları arasındaki fark incelenir. Arıtımın ilk aşamalarında, konumları yapı çözümü aşamasında belirlenemeyen atomların konumları bu metot ile belirlenebilir. Fark Fourier yönteminde, üç boyutlu elektron yoğunluğu haritası oluşturularak, fourier sentezi ile hesaplanan elektron yoğunluğu,

$$\rho_{hes}\left(\vec{r}\right)=\frac{1}{V}\sum_{hkl}\left|F_{hes}\left(hkl\right)\right|e^{-i2\pi\left(\vec{h}.\vec{r}\right)} \tag{2.9}$$

ve ölçülen elektron yoğunluğu,

$$\rho_{ölç}\left(\vec{r}\right)=\frac{1}{V}\sum_{hkl}\left|F_{ölç}\left(hkl\right)\right|e^{-i2\pi\left(\vec{h}.\vec{r}\right)} \tag{2.10}$$

şeklinde verilir. Oluşturulan bu iki yoğunluk arasındaki fark,

$$\Delta\rho\left(\vec{r}\right)=\rho_{ölç}\left(\vec{r}\right)-\rho_{hes}\left(\vec{r}\right)=\frac{1}{V}\sum_{hkl}\left|F_{ölç}\left(hkl\right)-\left|F_{hes}\left(hkl\right)\right|e^{-i2\pi\left(\vec{h}.\vec{r}\right)} \tag{2.11}$$

olacaktır.

$\rho_{ölç}\left(\vec{r}\right)\approx\rho_{hes}\left(\vec{r}\right)$ olduğunda ölçülen ve hesaplanan elektron yoğunlukları uyum içinde ise $\Delta\rho\left(\vec{r}\right)'$ nın o konumdaki değeri sıfır olur ve Fark-Fourier haritasında hiçbir pik gözlenmez. Bu yöntem ile çözülen yapı daha önce bulunamayan herhangi bir atom için fark fourier haritasıyla bulunamayan atomların yanı sıra, atomik konum ve titreşimi gibi parametreler arıtılarak da kolay bulabiliriz.

2.6.2 En küçük kareler metodu

Bir diğer yöntem ise en küçük kareler metodudur. Deneysel verilerle hesaplanan verilerin arasındaki farkın kareleri toplamını minimum değere indirmek için yapılan arıtım işlemine, En Küçük Kareler Metodu denir. Bu değere aynı zamanda hata değeri de denilir. Bu metodun amacı; ölçülen ve hesaplanan yapı metodu değerleri ile ölçülen

yapı faktörü arasındaki farkın karesinin minimum olmasına yardımcı olmaktır. Hata değeri D olan ve yapının atom konumları doğru çözüme ulaştıktan sonra,

$$D = \sum_{hkl} \left[\left| F_{ölç} \left(hkl \right) \right| - \left| F_{hes} \left(hkl \right) \right| \right]^2 \tag{2.12}$$

eşitliğin en iyi değerlerini veren uygun parametreler kullanılır. Ağırlık çarpanı *w(hkl),* kristallerin yapılarını arıtmak için SHELXL97 yapı arıtım programında gözlenen yansımaların toplamı ile çarpılır. Böylece hata değeri;

$$D = \sum_{hkl} w\left(hkl \right) \left[\left| F_{ölç} \left(hkl \right) \right| - \left| F_{hes} \left(hkl \right) \right| \right]^2 \tag{2.13}$$

şeklinde ifade edilir.

2.7 Yapı Çözümünde Doğruluk Kriterleri

Arıtım aşamasından sonra bazı bilmemiz gereken parametreler vardır. Bu parametreler, güvenilirlik faktörü (R), ağırlık güvenilirlik çarpanı (R_w) ve yerleştirme çarpanı olmak üzere en yaygın şekilde kullanılan parametrelerdir.

1. En önemli faktörlerden biri olan güvenilirlik faktörü; hesaplanan yapının, deneysel veriye ne kadar uyumlu olduğunu gösteren faktördür. Güvenilirlik çarpanı;

$$R = \frac{\sum_{hkl} \left| \left| F_{ölç} \left(hkl \right) \right| - \left| F_{hes} \left(hkl \right) \right| \right|}{\sum_{hkl} \left| F_{ölç} \left(hkl \right) \right|} \tag{2.14}$$

Bu iki faktör arasındaki fark ne kadar küçük ise yapı çözümü kristal yapıya o kadar yakın olacak ve doğru değerler alarak güvenilirliği o kadar artacaktır. Ancak R' nin değeri 0,4 0,5 değerleri almasına rağmen, arıtım sonunda 0,06' dan küçük değer alması beklenir. Yapıda herhangi bir uyumsuzluk ya da veri kalitesinin kötü olması R değerinin büyük çıkmasına sebep olabilir.

2. Yapının doğruluğunu belirleyen bir diğer faktör ise ağırlıklı güvenilirlik faktörüdür. Ağırlıklı güvenilirlik faktörü;

$$R = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w\left(\left|F_{ölç}\left(hkl\right)\right|^2 - \left|F_{hes}\left(hkl\right)\right|^2\right)}{\sum_{hkl} w\left(\left|F_{ölç}\left(hkl\right)\right|^2\right)}} \tag{2.15}$$

şeklinde tanımlanır. Bu faktör en küçük kareler yönteminde hatalı yansımaların arıtım sonunda daha az kullanılması ve minimize edilen değere doğrudan ilişkili olması beklenir. Şekil (2.15)' de w ağırlık fonksiyonudur. w=1 için tüm değerler eşit alınmıştır. Ağırlıklı güvenilirlik çarpanı olarak R_w ile güvenilirlik faktörü R' nin yansımaların arıtımda az kullanılması gerçek değere biraz daha yakınsama bir değer alabilir.

3. Yapıların doğruluğunu gösteren diğer bir kriter ise, "Yerleştirme Çarpanı" olarak,

$$GooF = S = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w\left(\left|F_{ölç}\left(hkl\right)\right|^2 - \left|F_{hes}\left(hkl\right)\right|^2\right)}{\left(n-p\right)}} \tag{2.16}$$

gösterilen S çarpanıdır. Bu yerleştirme çarpanında, n arıtımdaki yansıma sayısı, p toplam parametre sayısını ifade eder. Arıtım sonunda GooF (S) değerinin, yaklaşık değeri 1,0 olması gerekir. Bu değerde ki sapmalar yapıdaki uyumsuzluğu gösterir. Fark-fourier haritasında deneysel veriye karşıt bir R faktörü tanımlanarak bu değerin 1e/Å^3 den küçük olması gerekir. Koordinatlarda 0.001' den, bağ uzunluğu 0.01' den ve açılarında 1º den küçük standart sapmalar, yapının duyarlı olduğunun göstergesidir.

2.8 Teorik Yöntemler

Deneysel çalışmaları desteklemek amacıyla sonuçları önceden tahmin edebilmek için bazı kuantum mekaniksel yöntemler vardır. Bunlar; Moleküler Mekanik Metotlar, Hartree Fock Metodu, Yarı-Denel Metotlar ve Yoğunluk Fonksiyonel Teorisidir.

Moleküler mekanik metotları bazı kimyasal sistemdeki atomlar arasındaki etkileşimleri klasik mekanik kuralları ile tanımlar.

Başka bir deyişle atomlar arası etkileşmeler klasik mekanik yasalarıyla, moleküler mekanik yöntemler ise daha çok makro moleküllere uygulanarak bulunur. Ayrıca bu yöntemle moleküler mekanik hesaplamalarında elektronlar dikkate alınmaz. Moleküler mekanik yöntemde, moleküllerin yaylarla birbirlerine bağlanmış ağırlıklarında oluşan bir sisteme benzer şekilde harmonik kuvvetlerle etkileşen küreler topluluğu ele alınır. Atomlar arası kimyasal bağlar yaylara benzetilirken, küresel olarak dağılan elektronların etrafında kütleler atom çekirdeklerini temsil eder. Aynı zamanda bununla birlikte elektronik yapı yöntemleri, günümüzde kullanılan yapılar ile iki kısımda incelenebilir.

Hartree Fock metodu, sadece tek elektronlu atomlarda çok kullanışlıdır. Bu yöntemin avantajı kristal içindeki elektronlar için tek-parçacık dalga fonksiyonlarını hesaplanmasına izin vermesi ve hesaplamasıdır. Fakat bu metot, homojen bir sistemde, katı içindeki elektronları tutan bağlanma enerjileri olmayacağını ifade ettiğinden iyi sonuçlar vermekte başarısızdır. Bu yüzden elektron sistemlerinin tanımlanması, dalga fonksiyonları yerine elektron yoğunluğunu kullanır.

Yarı-denel (Semiempirical (SE)) metotların hesaplamalarında ise kuantum mekaniksel esasın yanında bazı deneysel veriler kullanarak çalışır ve Schrödinger eşitliğini çözerken birçok parametreler kullanılır.

Bu yöntemler, Hartree-Fock kendince yeterli olan hesaplama yöntemine dayanır. Yarı-deneysel metotlar deneysel verileri içerir ve moleküler mekanik de çekirdeğin hareketini göz önünde bulundurarak Born-Oppenheimer yarı deneysel yöntemi kullanılabilir. Yarı deneysel yöntemde hesaplaması güç intgralleri çözerken bazılarını ihmal eder, bazılarını da yaklaşımlar uygulayarak çözüme kavuşturur. Çünkü bu yöntemde hiçbir zaman intgraller kullanılmaz onun yerine düzeltme parametreleri kullanılır. Bu yöntemlerin yapısında bulunduran paket programlarından bazıları MOPAC, AMPAC, GAUSSIAN v.s.'dir. Yarı deneysel metotlar ise sırasıyla ZNDO, CNDO, NDO, NDDO, MNDO, AM1 ve PM3 şeklinde sıralayabiliriz.

Yogunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT) (Density Functional Theory (DFT)), diğer yöntemler gibi kuantum mekaniksel kuramına dayanır. HF metoduna göre bu metot deneysel verilere göre daha iyi sonuçlar verip daha çok kullanılan bir yöntemdir. Ayrıca YFT metotlarında elektron korelasyonu hesaba katılmaktadır.

Bu teori, 1964 yılında P. Hohenberg ile Walter Kohn tarafından ortaya atılmış olduğu çalışmada iki teori geliştirilmiş olup Hohenberg ve Kohn, homojen olmayan elektron gazının denge durumunu bulmak için yoğunluk fonksiyoneli Teorisi'ni oluşturmuşlardır. YFT metodunun en temel noktası; elektronik sistemin enerjisini elektron yoğunluğuna bağlı olarak ifade etmesidir. Yüksek Lisans tez çalışmasında, hesaplamalı kimya yöntemlerinden biri olan YFT ve HF metodu ile elde edilen teorik bilgiler X-ışını kırınım verilerinden elde edilen deneysel değerler karşılaştırılması yapılmıştır.

2.8.1 Yoğunluk fonksiyonel Teorisi (YFT)

Yoğunluk fonksiyonel teorisi hesaplamalı kimyada en çok kullanılan yöntemlerden biridir. Bu metot HF metoduna göre deneysel verilerle daha uyumlu olur. YFT metodunun temeli Hohenberg ve Kohn tarafından ortaya atılan teoremdir. Bu teorem, elektron yoğunluğunun tek bir fonksiyona bağlı olarak sistemin taban-durum enerjisinin özelliklerini belirlemesidir. YFT yaklaşımı, elektron korelasyon enerjisini elektron yoğunluğu fonksiyonuna bağlı olan hesaplamalara dahil eder. Korelasyon enerjisini hesaplamaya yardımcı olan şey baz fonksiyonlarıdır. Örneğin BLYP (Becke, Lee, Yang ve Parr) fonksiyonu ile oluşan B3LYP terimlerindeki bazı fonksiyonlar gibi.

2.8.1.1 Etkileşim halindeki elektronlar ve çekirdek sistemi için temel eşitlikler

Kuantum mekaniği ile bir molekülün enerjisini ve zamandan bağımsız Schrödinger denklemini çözmek gerekir.

$$\hat{\mathrm{H}}\vec{\psi}\left(\left\{\vec{r_i}\right\},\left\{\vec{R_1}\right\}\right)=E\vec{\psi}\left(\left\{\vec{r_i}\right\},\left\{\vec{R_1}\right\}\right) \tag{2.17}$$

Bu eşitlikte, Ψ dalga fonksiyonu, $\hat{\mathrm{H}}$ hamiltoniyen işlemcisi ve E, sistem enerjisidir. Etkileşen çekirdek ve elektronlardan oluşan bir sistemin toplam hamiltoniyeni kinetik ve potansiyel enerji terimlerinden oluşan beş temel etkileşim,

$$E_{top} = T_ç + T_e + V_{çe} + V_{ee} + V_{çç} \tag{2.18}$$

olarak ifade edilir. Burada $T_{ç,}$ çekirdeğin kinetik enerjisi $T_{e,}$ elektronların kinetik enerjisi, $V_{çe}$ elektronlar ile çekirdek arasındaki çekimden kaynaklanan potansiyel enerji $V_{ee,}$ elektronlar arası itmeden kaynaklanan potansiyel enerji $V_{çç,}$ çekirdekler arası itmeden kaynaklanan potansiyel enerji ve $E_{top,}$ sistemin toplam enerjisi olup, bu sistem için toplam hamiltoniyeni genel olarak şöyle yazılır:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_i \nabla_i^2 - k\sum_{i,I}\frac{Z_I e^2}{\left|\vec{r}_i - \vec{R}_I\right|} + \frac{1}{2}k\sum_{i\neq j}\frac{e^2}{\left|\vec{r}_i - \vec{r}_j\right|} - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I}\nabla_I^2 + \frac{1}{2}k\sum_{I\neq j}\frac{Z_I Z_J e^2}{\left|\vec{R}_I - \vec{R}_j\right|} \qquad (2.19)$$

Bu denklemin çözücü tam olarak çözülemez. Bu yüzden bu denklemi çözebilmek için Born-Oppenheirmer yaklaşımı yapılır. Bu yaklaşım, Schrödinger eşitliğinin, elektronlar ve çekirdeklerin hareketlerini incelemek ya da kolaylaştırmak için kullanılan bir yaklaşıma dayanır.

Born-Oppenheimer Yaklaşımı protonun kütlesi, elektronun kütlesinden fazla olduğundan elektronun hareketi çekirdeğin hareketinden çok daha ağırdır. Bu yaklaşımın temelinde, elektronun kütlesi çekirdek kütlesinden çok küçük olması sebebi ile çekirdek hareketi elektron hareketi yanında ihmal edilir ve toplam dalga fonksiyonu elektronik dalga fonksiyonu olarak verilir (Roothaan 1951). Bir elektronik dalga fonksiyonu aşağıdaki gibi yazılır,

$$\psi_{top} = \psi_n \psi_e \qquad (2.20)$$

ψ_n, çekirdek; ψ_e ise elektron dalga fonksiyonudur. Schrödinger denklemi moleküldeki tüm tanecikleri çözmek yerine, çekirdekleri sabit tutarak sadece çekirdeklerin etki alanı içindeki elektronlardan kaynaklanan dalga fonksiyonu olarak alınmasında herhangi bir sakınca yoktur. Schrödinger eşitliği;

$$\left(\hat{H}_e + V_{çç}\right)\psi_e(r,R) = E_e\psi_e(r,R) \qquad (2.21)$$

şeklindedir. Bu ifadede $\hat{H}_e$ elektronik hamiltoniyen, E_e elektronik Schrödinger eşitliğinin özdeğeri, $V_{çç}$ verilen bir çekirdek düzeni için sabit çekirdek potansiyeli, r elektronik konumu, R çekirdek konumu ve $\psi_e(r,R)$ elektronik dalga fonksiyonudur. $V_{çç}$' nin sabit kalması nedeniyle, Schrödinger denklemi $V_{çç}$ dahil olmaksızın çözülebilir.

Bundan kaynaklı bulunan öz değer, elektronik enerji olarak adlandırılırken, $V_{çç}$ ' nin bu öz değere eklenmesi ile toplam enerji elde edilebilir. Elektronların hareketini tanımlayan yapı çözümü için farklı birçok yaklaşımlar kullanılır. Bunlardan biri tanesi Hartree Fock (HF) yaklaşımıdır. Bu yaklaşımın avantajı; tek elektron dalga fonksiyonunu içeren bir yaklaşım olmasından ve toplam enerjiyi kabul edilebilir bir deneme dalga fonksiyonu kullanmasıdır. Ancak Hartree-Fock yöntemi elektronlar arasındaki korelasyonu göz önüne almaz.

2.8.1.2 Thomas-fermi-dirac yaklaşımı

Yoğunluk Fonksiyonel teorisinin (DFT) temeli; 1927 yılında Thomas ve Fermi tarafından çok elektronlu sistemlerde dalga fonksiyonu kullanmak yerine elektron yoğunluk fonksiyonunu kullanarak, yoğunluk fonksiyonel teorisinin (DFT) temelini oluşturdular. Birkaç yıl sonra Dirac, 1930 yıllarında bu yaklaşıma değişim terimini ekledi. Thomas ve Fermi elektronlar arasındaki değiş-tokuş enerjisini dikkate almaz iken Dirac ise bugünkü kullanımlarında değiş-tokuş için yerel yaklaşımı formüle etmiştir. Elektron-elektron ve elektron-çekirdek etkileşmesinde elektron yoğunluğu cinsinden ifade edilerek sistemin enerjisi;

$$E_{TF}\left[n\right]=C_1\int d^3\vec{r}n\left(\vec{r}\right)^{5/3}+\int d^3\vec{r}V_{dış}\left(\vec{r}\right)n\left(\vec{r}\right)+C_2\int d^3\vec{r}n\left(\vec{r}\right)^{4/3}+\frac{1}{2}\int d^3\vec{r}d^3\vec{r}\,'\frac{n\left(\vec{r}\right)n\left(\vec{r}\,'\right)}{\left|\vec{r}-\vec{r}\,'\right|} \qquad (2.22)$$

eşitliği şeklinde verilir. Bu eşitlikte yer alan birinci terimde; $C_1=\frac{3}{10}\left(3\pi^2\right)^{2/3}=2.871$ Atomik birim olarak bulunan C_1 sabiti ile kinetik enerjiye yapılan yerel yaklaşımdır. İkinci terim kinetik enerji yoğunluk fonksiyoneli, son terim ise $C_2=-\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}$ sabiti ile yerel değiş-tokuş enerjisidir. Thomas-Fermi tipi yaklaşımı, ortaya atılan önemli bir adım olmasına rağmen, doğru sonuçlar vermesi sınırlıdır. Çünkü Hartree teorisinde değiş-tokuş enerjisi ve korelasyonu dikkate alınmamıştır.

Dirac, değis-tokus için yerel yaklasımı formüle etmesine rağmen teori pek çok uygulamada doğru sonuca ulaşamamıştır (Dirac P. A. M. 1930). Değiş-tokuş enerjisi 1928' de Dirac tarafından eklenmiş ama teori birçok uygulamada doğru sonuçlar

vermemiştir. Bunun sebebi ise, elektron korelasyonunun tümden ihmal edilmesi sebepleri arasındadır.

2.8.1.3 Hohenberg-kohn teoremleri

1964 yılında Hohenberg ve Kohn ortaya atmışlardır. Hohenberg ve Kohn'a göre çok parçacıklı sistem için kullanılan dalga fonksiyonlarının yerine yoğunluk fonksiyonunun kullanılmasıdır. Bu durumda Hohenberg-Kohn teoremlerini açıklamadan önce sistemin Hamiltonyeni,

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V_{dış}\left(\vec{r}_i\right) + \frac{1}{2}k\sum_{i\neq j}\frac{e^2}{\left\|\vec{r}_i - \vec{r}_j\right\|} \tag{2.23}$$

şeklinde olur. Hohenberg ve Kohn tarafından iki teorem aşağıda verilmektedir.

1. *Teorem: Bir* dış $V_{dış}\left(\vec{r}\right)$ potansiyelden etkilenen parçacıklar sistemi için, bu dış potansiyel sabiti ile $n_o\left(\vec{r}\right)$ taban durumu yoğunluğu, $V_{dış}\left(\vec{r}\right)$ potansiyeli tarafından belirler.

1. Sonuç : Bu nedenle çok parçacıklı sistemlerin Hamiltoniyeni, kuantum mekanik sistemin enerjisi de dahil olmak üzere gözlenebilir ve taban durumu fonksiyonu olarak ispat edilebilir. Bu yüzden sisteme bağlı olmayıp sadece yoğunluk üzerine etki eder.

2. Teorem : Hohenberg-Kohn teoremi, enerjinin değişkenliğini ve bir ρ (r) yoğunluğu için ρ (r) = n(r) yoğunluğuna bağlı ve evrensel fonksiyonel olarak E[n($\vec{r}$)] şeklinde ifade edilebilir. Herhangi bir sistemin taban durum enerjisi, bu enerji fonksiyonelin yoğunluğunu değiştirerek minimum değeri elde edip sonucunda iyi bir yaklaşım olduğu kanıtına varmaktır.

2. Sonuç: E[n($\vec{r}$)] enerji fonksiyonelini $\rho_o\left(\vec{r}\right)$ elektron elektron yoğunluğunu belirlemek için yeterli minimuma sahiptir. Hoheng ve Kohn teoreminde sonuç olarak, 1. teorem elektron yoğunluğun yaklaşımının doğruluğunu söylerken, 2. teorem elektron yoğunluğundan taban durum enerjisi ve yoğunluğu hesaplamaların kolaylığını sağlayan durumu oluşturur.

2.8.1.4 Kohn-sham (K-S) denklemleri

Günümüzde KS (1965) yaklaşımı, yoğunluğu aynı ve korelasyon etkilerini içeren, Hartree-Fock denklemlerine benzer ve daha basit çözüme ulaşılabilen bir elektronlar sistemi kurmasıyla atılan yaklaşımdır. KS, çok parçacık problemini öz-uyumlu tek elektron denklemlerine, eş değer bir set ile değiştirebileceğini gösterdiler ve Hamiltonian denkleminde yer alan değişken yaklaşımından çok basit bir şekilde türetilebileceğini kanıtladılar (Koch and Holthausen 2001). KS, denklermleri ayrıca değiş-tokuş ve korelasyon enerjisini çözmek için problemin içinde yoğunluk yerine, etkileşmeyen yörüngeleri dahil ettiler. Bu enerjileri çözmek için de pek çok yaklaşım olduğu gibi bunların başında ise LDA ve GGA yaklaşımları gelmektedir. Bu nedenle Kohn-Sham denklemleri, çok elektron sisteminin tam olarak ifade etmesine izin verir.

Değiş-tokuş korelasyon potansiyeli Kohn-Sham denklemiyle tanımlanır ve bu denklemin çözümündeki başarının neredeyse tamamı değiş-tokuş V_{XC} fonksiyoneline bağlıdır. Değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi fonksiyoneli E_{XC}:

$$E_{XC}[n] = \int \overrightarrow{dr}(\vec{r}) \in_{xc} ([n], \vec{r}) \tag{2.24}$$

şeklinde tanımlanır ve bu denklemde $E_{XC}([n], \vec{r})$, bir r konumunun elektron başına düşen enerjisi olan $\in_{xc}$ boşluğu yoğunluğudur. Değiş-tokuş korelasyon potansiyel $V_{XC}^{\sigma}(\vec{r})$ ise;

$$V_{XC}^{\sigma}(\vec{r}) = \in_{xc} ([n], \vec{r}) \frac{\delta \in_{xc} ([n], \vec{r})}{\delta n(\vec{r}, \sigma)} \tag{2.25}$$

şeklinde ifade edilir. E_{xc} 'nin fonksiyonel türevi olarak tanımlanır. Eş. (2.25)' da değiş-tokuş korelasyon yoğunluğu olarak adlandırılan, değişimden kaynaklanan bir terimdir. Bir yalıtıcı cisim içerisinde, bu türevinin bir fonksiyonu olmak üzere kesikli olarak değişen durumların olduğu bir bant aralığında kesiklidir. Bu kristalin içindeki tüm elektronlar için olan Kohn-Sham potansiyelinin tek bir elektron eklendiğinde az miktarda değişme olması "türev kesikliliğine" sebep olmaktadır (Perdew J.P. et al 1983, Sham et al 1983). Bu durumda kesin olarak Kohn-Sham teorisinde, en yüksek dolu ile

en düşük dolu olmayan özdeğerler arasındaki fark gerçek bant aralığına eşit olamamasıyla birlikte benzer olarak bir molekülün durumlarının tam enerjileri içinde, farklı bir molekülün uzaktan olması sebebiyle kayma olabilir (Almbladh and von Barth 1985).

Değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi $E_{XC}[n]$, Kohn-Sham yaklaşımı içinde önemli bir yere sahiptir ve iki temel özellikleri vardır. İlk olarak taban durum yoğunluğunun fonksiyoneli olarak ifade edilmesine rağmen, sistemin değiş-tokuş korelasyon enerjisini çözmek tam olarak bilinmemektedir. İkincisi Kohn-Sham denkleminde olduğu gibi, bağımsız parçacık kinetik enerjisi ve uzun-sıralı Hartree terimlerini ayırarak, kalan değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli $E_{XC}[n]$, yoğunluğunun hemen hemen yerel bir fonksiyoneline yaklaştırılabilir. $E_{XC}[n]$, oldukça karışık olduğu için buna rağmen basit yaklaşımlar ile ifade edilir.

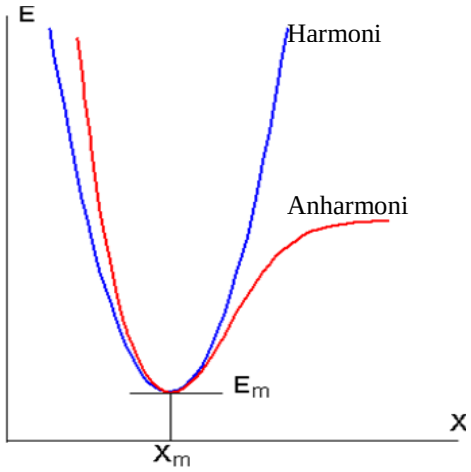
2.8.2 Geometrik optimizasyon

Bu bölümde denge durum geometrisinin nasıl hesaplandığı hakkında bilgi vermeye çalışılacaktır. Bir molekülün özelliğini hesaplamak için kullanılan yöntem gradyent optimizasyonu veya kuvvet metodu olarak bilinmektedir. Hesaplamaları yapmak için, moleküler sistem belirli bir geometride iken yapılır. Molekülün yapısındaki küçük değişiklikler sonucu oluşan enerjinin koordinata bağımlılığı " potansiyel enerji yüzeyi (PES) " olarak adlandırılır. Potansiyel enerji yüzeyi moleküler yapı ile sonuç enerjisi arasındaki ilişkidir.

Bir molekül için potansiyel enerji eğrileri veya yüzeyi bilinirse denge durumundaki geometriye karşılık gelen minimum enerjili nokta bulunabilir. İki atomlu bir molekülde bağ gerilmesine karşılık gelen elektronik enerji grafiği Şekil 2.10' daki gibidir. Şekilde minimum enerjili nokta E_m ve X_m ile göstermektedir. Burada potansiyelin Harmonik kısmı Hooke yasası ile verilir;

$$E= E_m + \frac{1}{2} G (X- X_m)^2 \qquad (2.26)$$

Burada G enerjinin konumu (X) göre ikinci türevidir ve kuvvet sabiti olarak adlandırılır.



Şekil 2.10 İki atomlu bir molekülde elektronik enerjinin atomlar arası mesafeye bağımlılığı

Yani kuvvet sabiti,

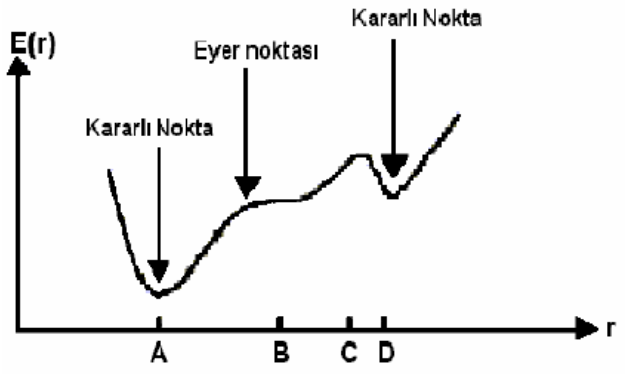
$$\frac{d^2E}{dx^2} = G = k \tag{2.27}$$

ifadesi ile verilir. Gradyent vektörü,

$$\left\langle g\right| = g = \left(\frac{\partial E}{\partial x_1}, \frac{\partial E}{\partial x_2}, \ldots \right) \tag{2.28}$$

ile verilir. Burada E enerji x_1, x_2 de konumu ifade etmektedir. İlk aşamada yukarıda verilen gradyent vektörü g bulmak, daha sonrada bu vektörü sıfır yapan noktaları bulmak gerekir. Gradyent vektörünün sıfır olduğu noktalar minimum enerjili duruma karşılık gelir ve bu durumdaki molekülün geometrisine de denge durumu geometrisi adı verilir (Şekil 2.11). Bir molekül için potansiyel enerji yüzeyindeki minimum ve maksimum noktalar görülür. Bu potansiyel enerji yüzeyindeki minimumlar sistemin dengede olduğu yerlerdir. Tek bir molekül için farklı minimumlar farklı konformasyonlara ya da yapısal izomerlere karşılık gelir. Sırtlardaki düşük nokta bir

yönde yerel minimum, diğer yönde bir maksimumdur. Bu noktalara "eyer noktaları, saddle point" adı verilir.



Şekil 2.11 İki boyutta potansiyel enerji yüzeyi

Geometri optimizasyonlar, genellikle potansiyel enerji yüzeyindeki minimumları araştırır. Moleküler sistemlerin denge şekillerini tahmin eder. Optimizasyon aynı zamanda geçiş yapılarını da araştırır. Enerjinin atomik koordinatlarında birinci türevi yani gradyenti sıfırken ikinci türevi kuvvet sabitini verir. Optimizasyon belli bir giriş geometrisi ile başlayıp, potansiyel enerji yüzeyini dolaşır. Her noktada enerji ve gradyent hesaplanır. Hesaplanan geometride g vektörü sıfır ise ve bu aşamada hesaplanan değerleri arasındaki fark ihmal edilebilir bir değerde ise optimizasyon tamamlanmış olur. (Arıcı 2004 and Marcotrigianoledi 1977).

3. DENEYSEL VE TEORİK ÇALIŞMALAR

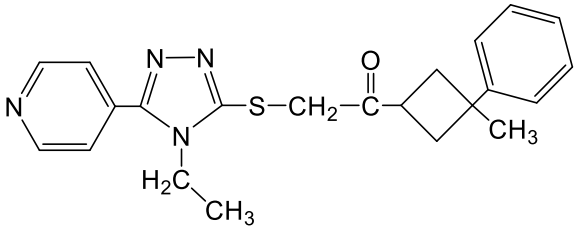
Bu tez çalışmasında 2-(4-Etil-5-piridin-4-yl-4H- [1,2,4] triazol-3-ylsulfanil)-1-(3-metil-3-fenil-siklobütil)-etanon ($C_{22}H_{24}N_4OS$) ve (E)-1-(2-(3-mesitil-3-metilsiklobütil)-2-(2-fenilhidrazono)etil) piperidin ($C_{27}H_{37}N_3$) tek kristallerinin kristal yapıları X-ışını kırınımı yöntemi ile aydınlatılmıştır. Kristal yapı analizleri sonucunda, moleküler yapıların kristal sistemi, uzay gurubu ve bağ parametreleri elde edilmiştir. Hem deneysel çalışmaları desteklemek hem de moleküler yapıların bazı karakteristik özelliklerini açıklayabilmek için moleküler yapılar hesaplamalı kimya yöntemleri ile de araştırılmıştır. X-ışını kırınımı analizinde paket programlardan Wingx programı, teorik hesaplamalar için ise Gaussian09 paket programı kullanılmıştır. Deneysel ve teorik sonuçlar karşılaştırılıp yorumlanmaya çalışılmıştır. Bileşiklerin deneysel olarak, ^{1}H NMR, ^{13}C NMR, IR spektrumları elde edilmiştir.

Tek kristallere ait deneysel veriler, STOE-IPDS II ve SuperNova tek kristal difraktometreleri 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 bulunmuştur. Yapı çözümlerinde direkt metotlar kullanılmıştır (SHELXL–2015) (Sheldrick 2015). Yapı çözümünden sonra, 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) elde edilmiştir. Deneysel NMR spektrumları ise BRUKER cihazı ile elde edilmiştir. Teorik hesaplamalar ise *ab-initio* yöntemlerinden DFT/B3LYP/B3PW91 ve HF metotları kullanılarak seçilen bazı baz fonksiyonları ve baz setleri ile yapılmıştır. Hesaplamalarda Gaussian09 paket programı kullanılmıştır (Frish et al. 2009).

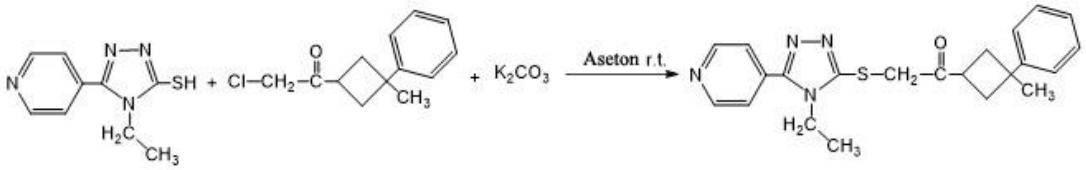
3.1 Deneysel Çalışmalar

3.1.1 2-(4-Etil-piridin-4-yl-4H- [1,2,4] triazol-3-ylsulfanil)-1-(3-metil-3-fenil-siklobütil)-etanon ($C_{22}H_{24}N_4OS$) bileşiğinin deneysel çalışmaları

Kapalı formülü $C_{22}H_{24}N_4OS$ olan ve yapısında triazol ve piridin gibi fonksiyonel grupları bulunduran tek kristalin kimyasal diyagramı ve sentez şeması verilmiştir.



Şekil 3.1 $C_{22}H_{24}N_4OS$ bileşiğinin kimyasal diyagramı

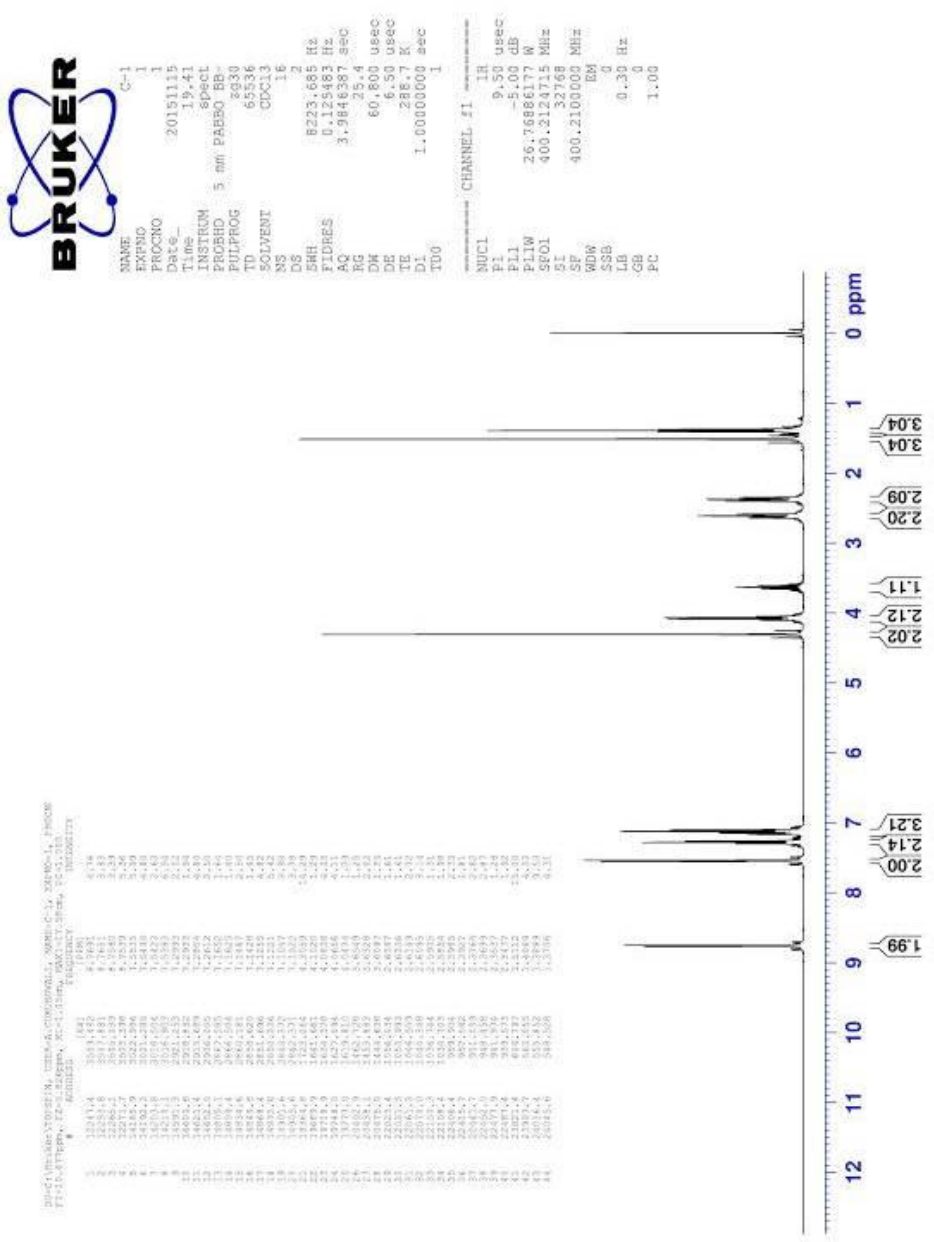


Şekil 3.2 Hedef bileşiğin sentezi için sentetik yol

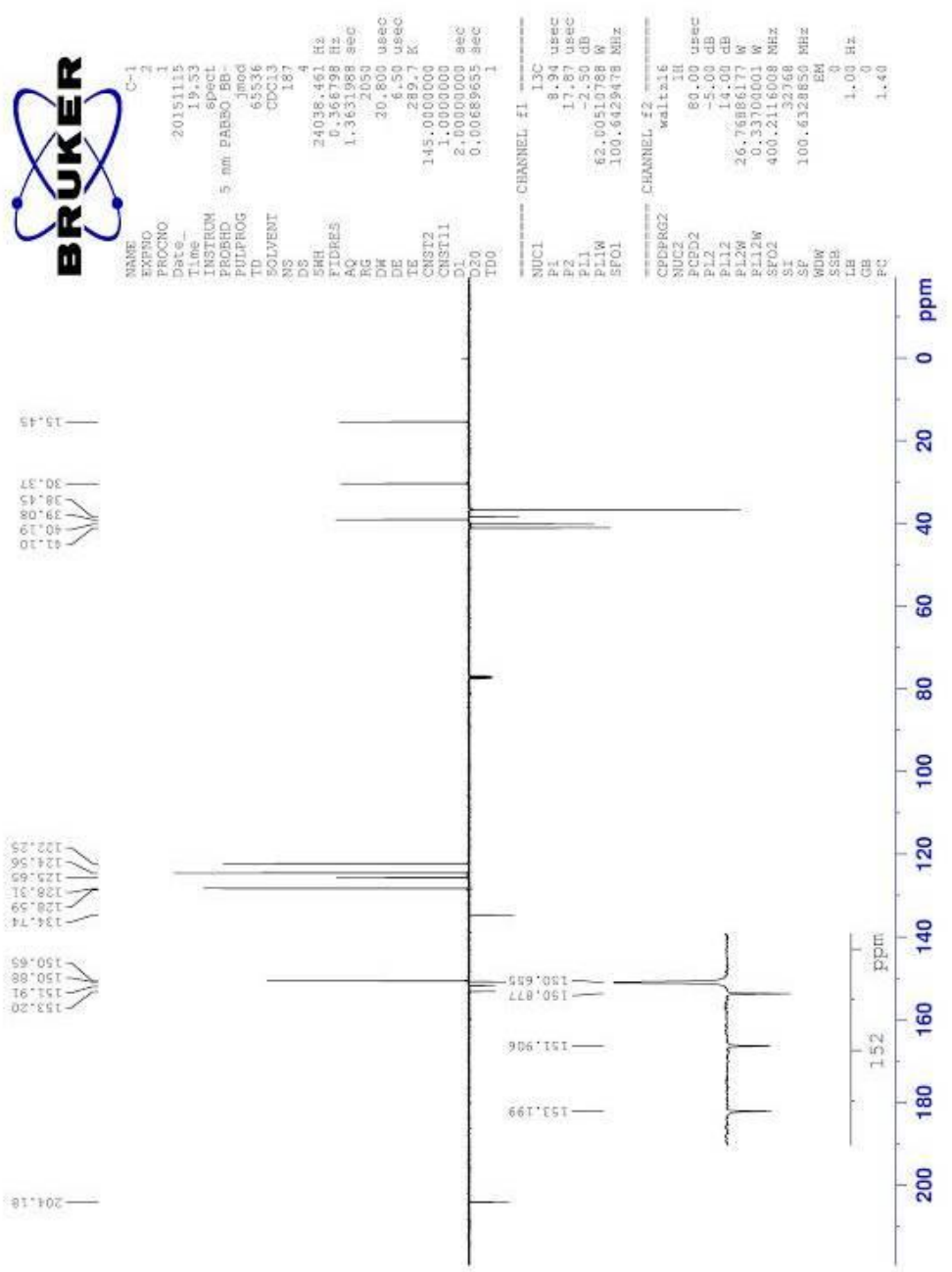
3.1.2 $C_{22}H_{24}N_4OS$ bileşiğinin sentezi

10 mL kuru aseton içindeki 4-etil-5-piridin-4-yl-4H- [1,2,4] triazol-3-tiol (2.0627 g, 10 mmol) çözeltisine, 20 mL kuru asetondaki 1-metil-1-fenil-3-(2-kloro-1-oksoetil) siklobütan (2.2271 g, 10 mmol) çözeltisi eklenmiştir. Karışım oda sıcaklığında (1.3821, 10 mmoL) K_2CO_3 varlığında karıştırılmış ve reaksiyonun seyri IR spektroskopisi ile izlenmiştir. Çözücü, indirgenmiş basınç altında çıkarıldı ve çökelti suyla ezildi. Elde edilen beyaz çökelti emme ile ayrıldı, birkaç kez sulu NH_3 çözeltisi ile yıkandı, hava ortamında kurutuldu ve EtOH'den (ethanolden) kristalleştirildi. İpeksi beyaz kristaller: Verim: %83. Erime noktası: 413 K (EtOH). IR (KBr, υ cm^{-1}): 3085-3026 (aromatikler), 2961-2860 (alifatik), 1711 (C = O), 1605 (C = N), 700 (C = S).

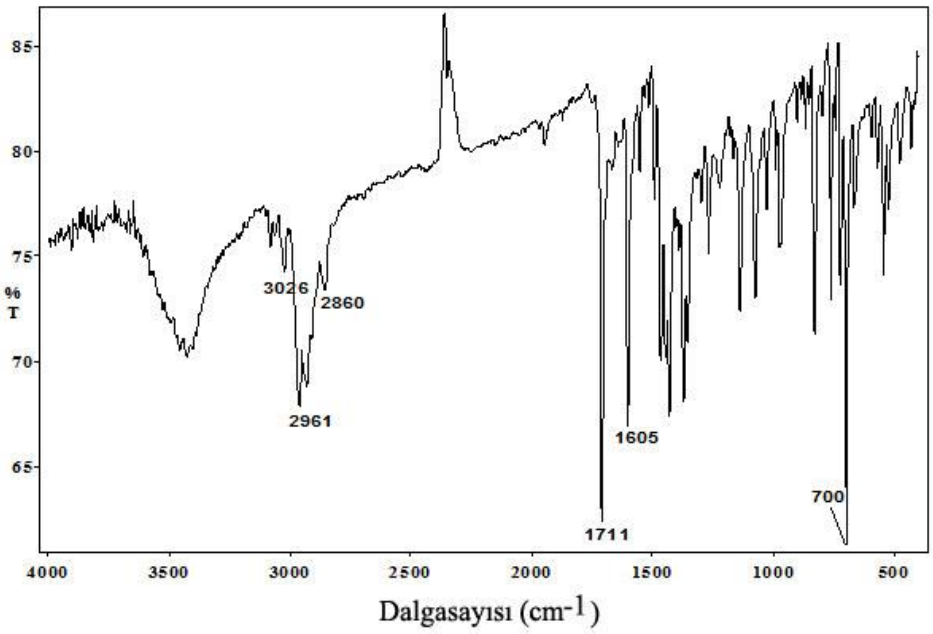
^{1}H NMR ($CDC1_3$, TMS, δ ppm): 1.39 (t, j = 7.3 Hz, 3H, etil-CH_3), 1.52 (s, 3H, siklobütan üzerinde -CH_3), 2.35-2.40 (m, 2H, -CH_2- siklobütan halkasında), 2.59-2.64 (m, 2H, siklobütan halkasında - CH_2-), 3.63 (piket, j = 8.8 Hz, ^{1}H,> siklobutan halkasında CH-), 4.08 (q, j = 7.3 Hz, 2H etil-CH_2-), 4.30 (s, 2H, S-CH_2-), 7.11-7.17 (m, 3H, aromatikler), 7.26-7.30 (m, 2H, aromatikler), 7.55 (dd, j_o = 4.48 Hz, j_m = 1.60 Hz, 2H, aromatikler), 8.76 (dd, jo = 4.48 Hz, jm = 1.60 Hz, 2H, aromatikler). ^{13}C NMR ($CDC1_3$, TMS, δ ppm): 204.12, 153.19, 151.87, 150.85, 150.65, 134.76, 128.30, 125.64, 124.54, 122.23, 41.09, 40.16, 39.08, 38.45, 36.74, 36.70, 30.33, 15.42.



Şekil 3.3 $C_{22}H_{24}N_4OS$ bileşiğinin ^1H NMR spektrumu



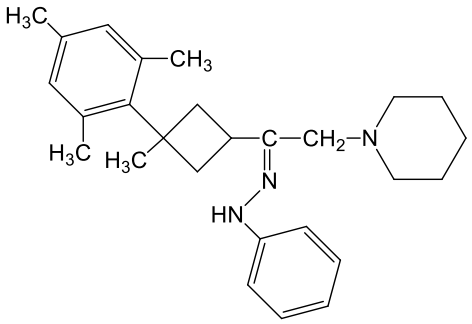
Şekil 3.4 $C_{22}H_{24}N_4OS$ bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu



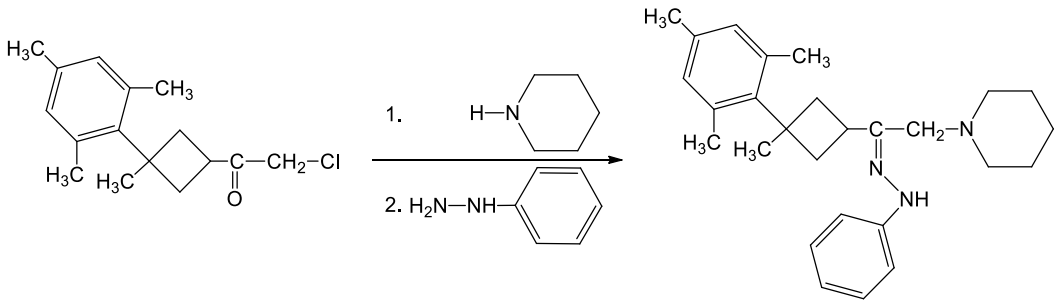
Şekil 3.5 $C_{22}H_{24}N_4OS$ bileşiğinin IR spektrumu

3.1.3 (E)-1-(2-(3-mesitil-3-metilsiklobütil)-2-(2-fenilhidrazon)etil) piperidin ($C_{27}H_{37}N_3$) bileşiğinin deneysel çalışmaları

Kapalı formülü $C_{27}H_{37}N_3$ olan ve yapısında piperidin, hidrazon ve siklobütan gibi fonksiyonel grupları bulunduran tek kristalin kimyasal diyagramı ve sentez şeması aşağıda verilmiştir.



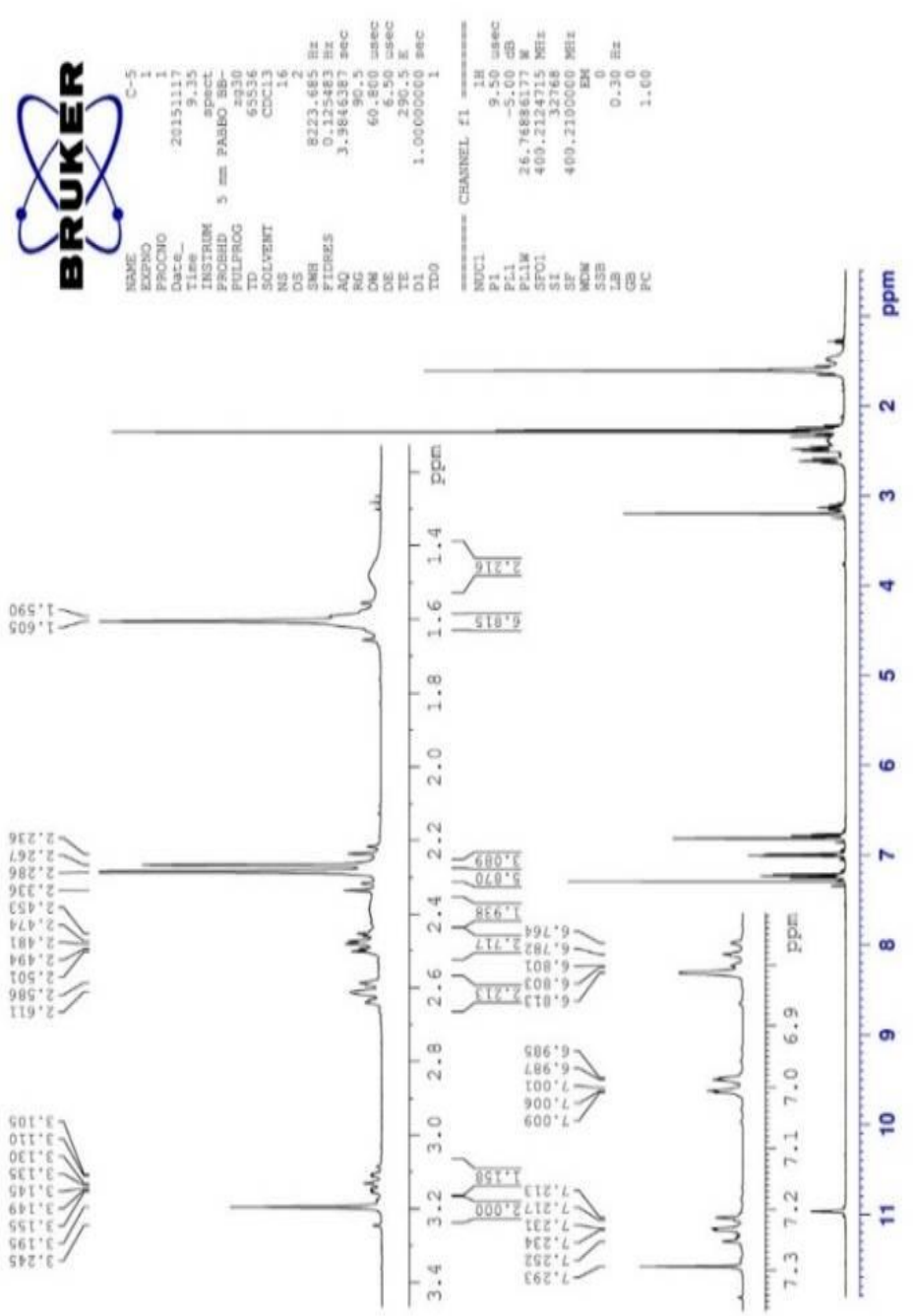
Şekil 3.6 $C_{27}H_{37}N_3$ bileşiğinin kimyasal diyagramı



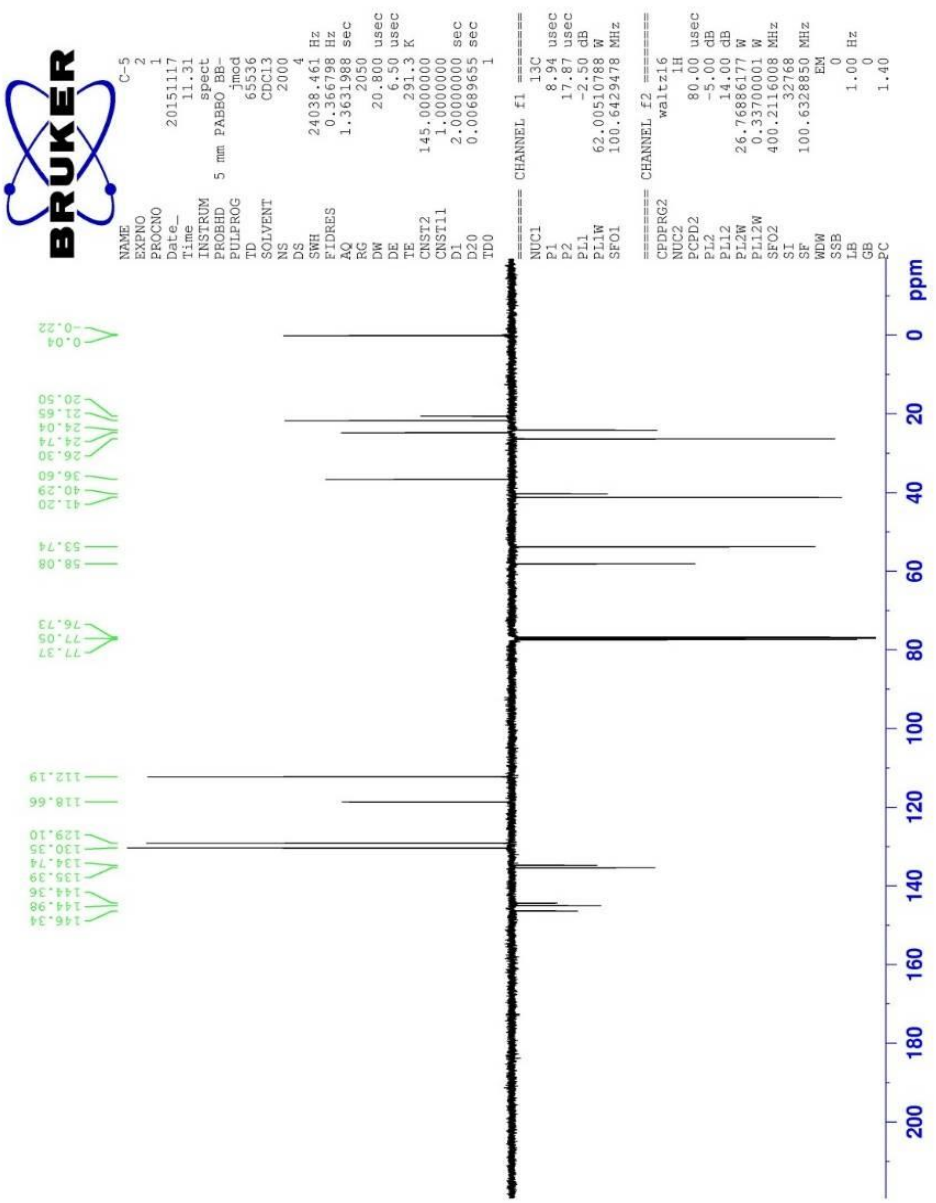
Şekil 3.7 Hedef bileşiğin sentezi için sentetik yol

3.1.4 $C_{27}H_{37}N_3$ bileşiğinin sentezi

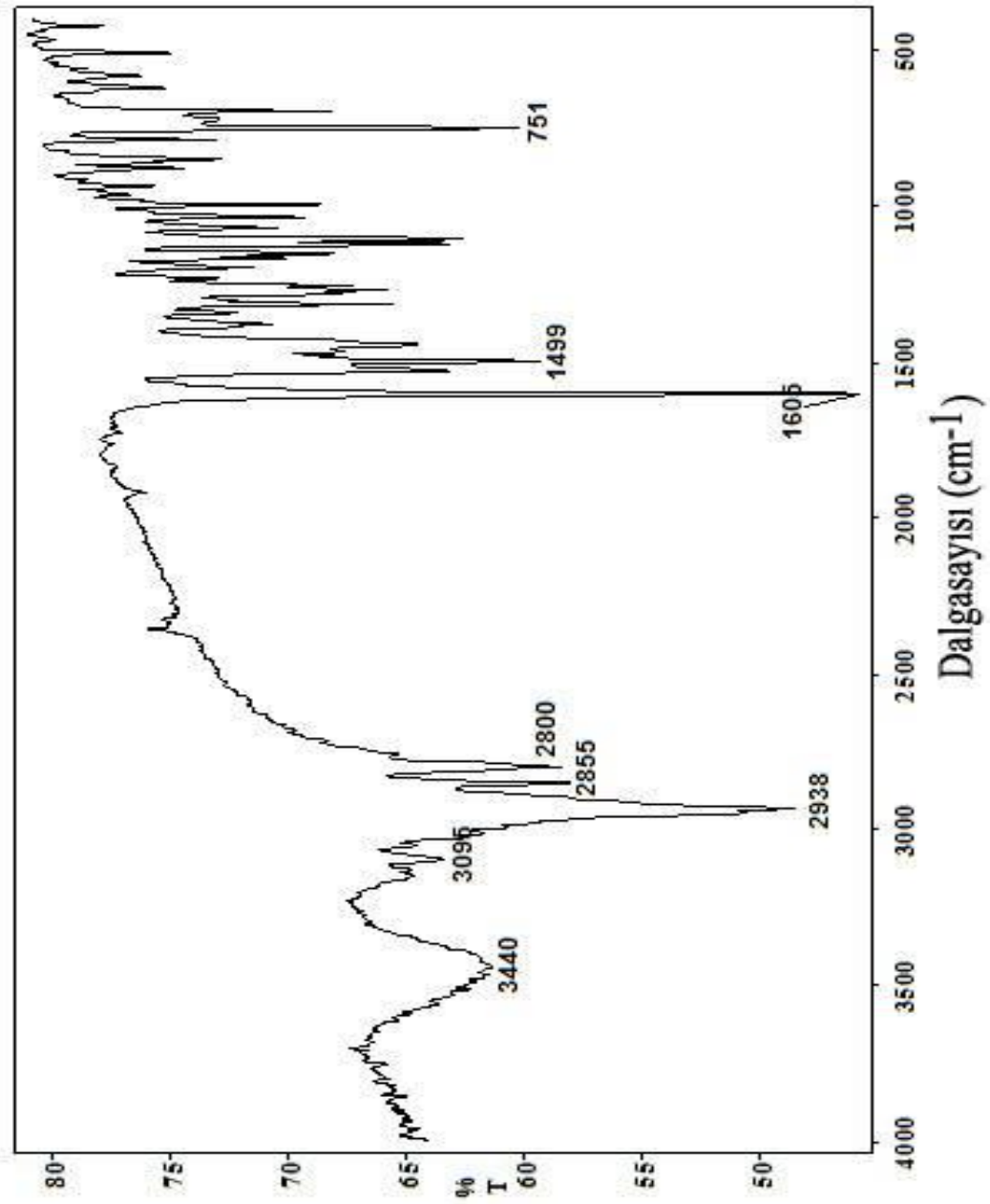
Bileşik, aşağıdaki prosedürle Şekil 3.7' de gösterildiği gibi sentezlenmiştir. 10 mL mutlak etanol içerisinde karıştırılmış olan 2-kloro-1-(3-metil-3-mesitil) etanon (10 mmol) çözeltisine, 30 mL mutlak etanol içerisindeki piperidin çözeltisi (10 mmol) damla damla ilave edildi. 10 mmol $NaHCO_3$ varlığında ve 1,5 saat geri akışta (TLC). Daha sonra, 10 mL mutlak etanol içinde bir fenil hidrazin (10 mmol) çözeltisini karıştırmaya oda sıcaklığında 2 saatten daha fazla devam edildi. Çözücü kuruyana kadar vakum altında buharlaştırıldı. Kalıntı suyla ezildi, süzüldü ve EtOH'den kristalleştirildi. Ürün: %38, Erime noktası: 425 K. Karakteristik IR bantları: 3440 cm^{-1} (-NH-), 3095 cm^{-1} υ(aromatikler), 2938-2800 cm^{-1} υ(alifatik), 1605 cm^{-1} υ (C = N). Karakteristik ^1H NMR kayması ($CDC1_3$, δ, ppm): 1.42-1.63 (m, 9H, siklobutan artı CH_2-piperidin üzerinde CH_2-), 2.24 (s, 3H, p-CH_3), 2.28 (s, 6H, o- CH_3) mesitilen halkası üzerinde), 2.33-2.42 (brs, 2H, piperidin üzerinde - CH_2-), 2.45-2.50 (m, 3H, piperidin üzerinde - CH_2-), 2.59-2.63 (m, 2H, - CH_2- siklobütanda), 3.14 (piket, j = 8.8 Hz, ^1H, siklobütan içinde> CH), 3.20 (s, 2H, N- CH_2-), 6.76-6.81 (m, 3H, aromatikler), 6.98-7.01 (m, 2H, aromatikler) , 7.21-7.25 (m, 2H, aromatikler), 10.88 (s, ^1H, -NH-). Karakteristik ^{13}C NMR ($CDC1_3$, δ, ppm): 146.34, 144.98, 144.36, 135.39, 134.74, 130.35, 129.10, 118.66, 112.19, 58.08, 53.74, 41.20, 40.29, 36.60, 26.30, 24.74, 24.04, 21.65, 20.50.



Şekil 3.8 $C_{27}H_{37}N_3$ bileşiğinin ^1H NMR spektrumu



Şekil 3.9 $C_{27}H_{37}N_3$ bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu

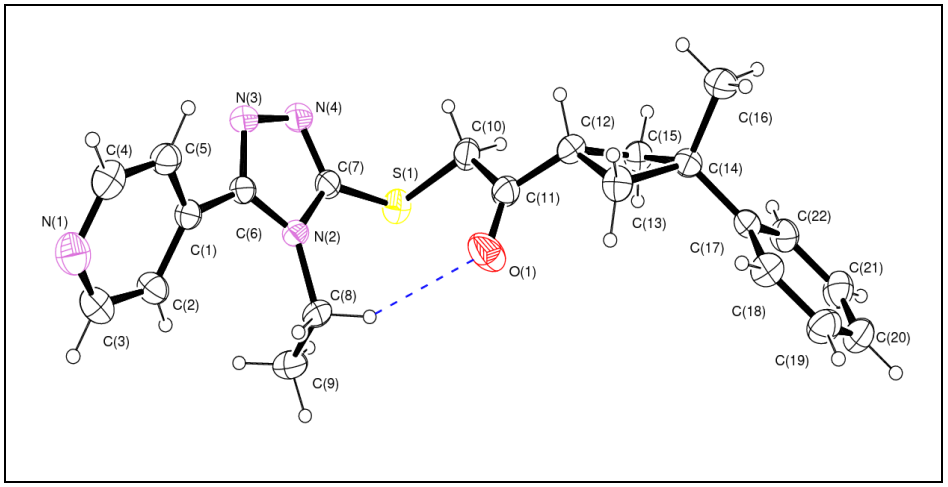


Şekil 3.10 $C_{27}H_{37}N_3$ bileşiğinin IR spektrumu

3.1.5 $C_{22}H_{24}N_4OS$ bileşiğinin X-ışını kırınımı analizi ile kristal yapısının aydınlatılması

Yapısında, piridin ve triazol gibi fonksiyonel grupları bulunduran, kapalı formülü $C_{22}H_{24}N_4OS$ olan bileşiğin kristal yapısı, X-ışını kırınımı tekniği ile aydınlatılmıştır.

$C_{22}H_{24}N_4OS$ moleküler yapı, monoklinik kristal sisteminde ve C 2/c uzay grubundadır. Birim hücre parametreleri a= 36.2285(16) Å, b= 5.7123(2) Å, c= 32.4600 Å, α=γ= 90° ve β= 142.893(2)° olan kristal yapının kristalografik datası Çizelge 3.1 de verilmiştir. Moleküler yapının Ortep görünümü ise Şekil 3.11' de verilmiştir.



Şekil 3.11 $C_{22}H_{24}N_4OS$ bileşiğinin ortep görünümü

Moleküler yapının seçilen bazı bağ parametreleri ise Çizelge 3.2' de verilmiştir. Kristal yapı analizi sonuçlarına göre, triazol halkasındaki N(3) –C(6) (1.316(2) Å) ve N(4)–C(7) (1.311(2) Å) bağ uzunlukları N(2)–C(6) ve N(2)–C(7) (1.360(2) Å ve 1.369(2)Å), bağ uzunluklarından daha kısadır. Bu durum N(3)–C(6) ve N(4)–C(7) bağlarının çift bağ karakterinde olduğunu göstermektedir. Piridin halkasında ise N(1)–C(3) bağ uzunluğunun N(1)–C(4) bağ uzunluğundan daha kısa olduğunu ve çift bağ karakterinde olduğunu, moleküler yapıdaki C(11)–O(1) bağ uzunluğunun ise 1.206(2) Å olup, çift bağ karakterinde olduğunu Çizelge 3.2' de verilen değerler görülmektedir. Sonuç olarak moleküler yapının bağ uzunluklarının ve açılarının, literature ile karşılaştırıldığında oldukça uyumlu olduğu gözlenmektedir (Liu 2014 and Mu 2016). Şekil 3.11' den de

görüldüğü gibi moleküler yapı, iki bölgeye ayrılmış ve birbirine yaklaşık olarak dik olup, C (7)–S (1)–C (10) bağ açısının 99.41(7) ° olduğunu söyleyebiliriz.

Çizelge 3.1 $C_{22}H_{24}N_4OS$ moleküler yapının kristalografik datası

Kimyasal formülü	$C_{22}H_{24}N_4OS$
Moleküler ağırlık	392.51
Sıcaklık, T (K)	296
Dalgaboyu (Å)	0.71073
Kristal sistem	Monoklinik
Kristal boyutu (mm^3)	0.320 x 0.607 x 0.760
Uzay grubu	C 2/c
a (Å)	36.2285(16)
b (Å)	5.7123(2)
c (Å)	32.4600
α (°)	90
β (°)	142.893(2)
γ (°)	90
Hacim, V ($Å^3$)	4052.7(3)
Z	8
Hesaplanan yoğunluk (Mg m^{-3})	1.287
θ aralığı (º)	1.86 – 26.75
İndeks aralığı	h = -45→45, k = -7→7, l = -38→40
Ölçülen yansımalar	12509
Bağımsız yansımalar	4293
Gözlenen yansımalar (I>2σ)	3426
Yerdeğiştirme faktörü, S	0.994
R_1 indisi (I>2σ)	0.035
wR_2 indisi (I>2σ)	0.088
$\Delta\rho_{min}$, $\Delta\rho_{maks}$ ($e/Å^3$)	-0.216, 0.212
R_{int}, R_{sigma}	0.027, 0.023
CCDC numarası	808473

Çizelge 3.2 $C_{22}H_{24}N_4OS$ moleküler yapının seçilen bazı bağ parametreleri

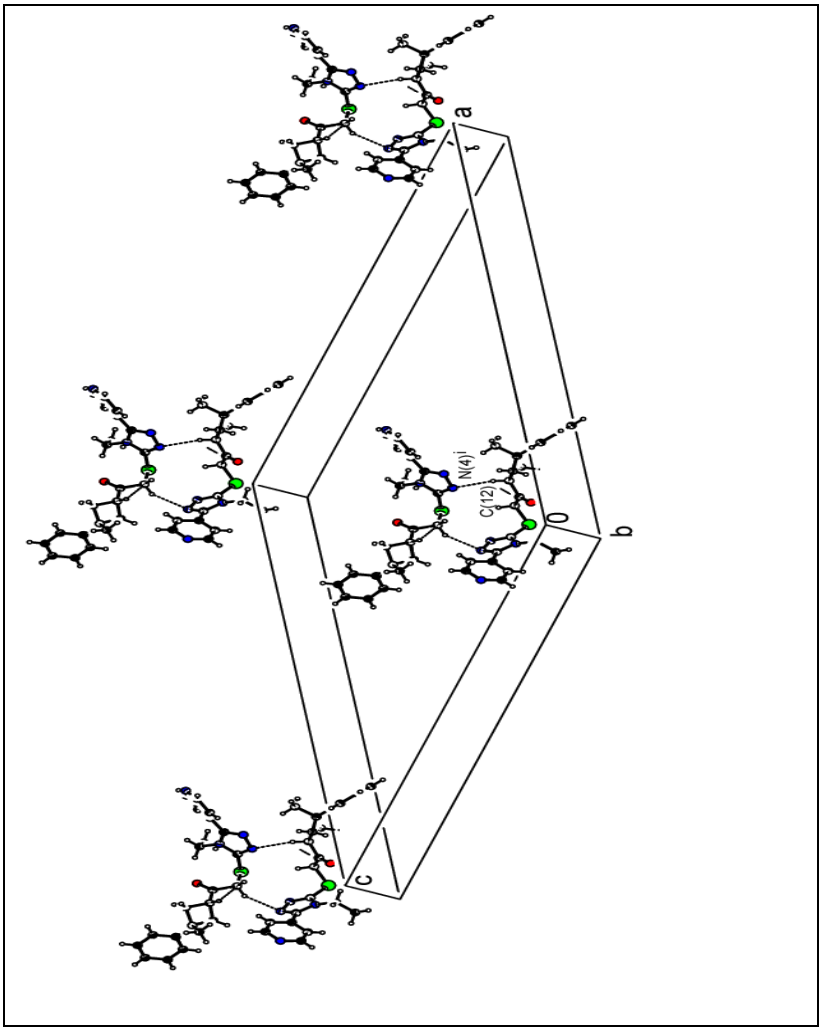
	Deneysel	**B3LYP 6–311G Gaz ortamı**	**B3PW91 6–311G Gaz ortamı**	**B3LYP 6–311G (d, p) Gaz ortamı**	**HF 6–311G (d, p) Gaz ortamı**	**B3LYP 6–311G (d, p) Su ortamı**
Bağ uzunlukları (Å)						
N(1)–C(3)	1.328(2)	1.349	1.346	1.334	1.317	1.337
N(1)–C(4)	1.332(2)	1.354	1.351	1.339	1.321	1.340
N(2)–C(6)	1.360(2)	1.390	1.384	1.378	1.363	1.374
N(2)–C(7)	1.369(2)	1.383	1.377	1.375	1.359	1.373
N(2)–C(8)	1.476(2)	1.478	1.469	1.471	1.464	1.474
N(3)–C(6)	1.316(2)	1.339	1.337	1.320	1.286	1.322
N(3)–N(4)	1.374(2)	1.404	1.395	1.364	1.351	1.367
N(4)–C(7)	1.311(2)	1.326	1.325	1.313	1.282	1.316
C(7)–S(1)	1.744(2)	1.813	1.801	1.766	1.763	1.767
S(1)–C(10)	1.806(2)	1.893	1.878	1.829	1.809	1.831
C(11)–O(1)	1.206(2)	1.240	1.237	1.209	1.186	1.212
C(10)–C(11)	1.510(2)	1.516	1.510	1.529	1.523	1.526
Bağ açıları (°)						
C(3)–N(1)–C(4)	116.28(15)	117.33	117.31	116.69	117.40	116.84
C(1)–C(6)–N(2)	127.79(12)	127.82	127.76	127.58	126.92	127.47
C(6)–N(2)–C(7)	104.44(11)	104.68	104.73	103.76	103.12	104.16
N(2)–C(6)–N(3)	110.45(12)	109.78	109.72	109.91	110.38	109.90
N(2)–C(7)–N(4)	110.44(13)	111.01	110.93	110.88	111.05	110.60
C(6)–N(3)–N(4)	107.34(11)	107.56	107.60	108.13	107.97	107.96
N(2)–C(7)–S(1)	125.64(10)	124.55	124.43	124.25	124.40	124.41
N(2)–C(8)–C(9)	112.59(12)	113.25	113.22	113.37	113.36	113.31
S(1)–C(10)–C(11)	115.98(10)	115.01	114.74	115.69	115.60	115.86
C(10)–C(11)–O(1)	122.24(14)	122.56	122.56	122.84	122.71	122.72
O(1)–C(11)–C(12)	122.76(14)	122.22	122.25	122.63	122.81	122.92
C(12)–C(13)–C(14)	89.26(10)	89.71	89.55	89.63	89.36	89.55
C(12)–C(15)–C(14)	88.67(10)	88.71	88.57	88.75	88.70	88.63
Torsiyon açıları (°)						
C(1)–C(6)–N(2)−C(8)	-2.7(2)	-8.69	-8.35	-10.05	-9.77	-6.10
C(1)–C(6)–N(2)−C(7)	-179.02(13)	179.96	-179.93	179.97	-179.28	-179.26
C(6)–N(2)–C(8)−C(9)	104.19(17)	106.46	106.25	107.61	110.14	105.81
C(6)–N(2)–C(7)−S(1)	179.46(10)	179.33	179.09	179.17	178.48	179.92
C(9)–C(8)–N(2)−C(7)	-80.20(17)	-83.79	-83.71	-84.40	-82.60	-82.39
C(8)–N(2)–C(6)−N(3)	176.22(13)	170.46	170.65	169.48	169.51	172.89
C(8)–N(2)–C(7)−N(4)	-177.12(12)	-171.51	-171.72	-170.74	-170.57	-174.02
C(8)–N(2)–C(7)−S(1)	2.95(19)	7.49	7.01	8.65	8.55	6.44
N(2)–C(7)–S(1)−C(10)	-109.31(12)	-117.91	-119.15	-119.68	-123.29	-117.85
N(4)–C(7)–S(1)−C(10)	70.77(13)	60.95	59.41	59.62	55.72	62.67
C(7)–S(1)–C(10)−C(11)	82.50(12)	74.62	74.55	73.47	69.32	73.86
S(1)–C(10)–C(11)−O(1)	-4.3(2)	-10.65	-10.12	-9.11	-5.73	-10.42

Moleküler yapıdaki A (C(1)...C(5)/N(1)), B (N(2)-C(6)-N(3)-N(4)-C(7)), ve D (C(17)...C(21)) halkaları düzlemsel, C (C(12)...C(15)) halkası ise düzlemsel yapıda değildir. Bu halkalar arasındaki dihedral açıların A/B= 37.04(7)°, B/C= 62.36(7)°, C/D= 38.03(9)°, A/C= 62.36(7)°, B/D= 31.50(7)°, ve A/D= 64.52(5)° olduğunu söyleyebiliriz. C siklobütan halkasının C(13)/C(12)/C(15) düzlemi ile C(13)/C(14)/C(15) düzlemi arasındaki dihedral açı ise 25.55(3)° olarak X-ışını kırınımı analizi sonuçlarından elde edilmiştir. Bu moleküler yapı için bulunan sonuç, literatürde yer alan benzer çalışmalar ile karşılaştırıldığında, 24.02(22)° (Yüksektepe 2010) 25.74(15)° (Saraçoğlu 2012) ve 24.3° (Allen 1984) değerleri ile oldukça uyumlu olduğu bulunmuştur. Moleküler yapıdaki molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları Çizelge 3.3 de verilmiştir. Şekil 3.11' den de görüldüğü gibi C−H...O molekül içi hidrojen bağı sekiz atomdan oluşan S(8) motifini oluşturmaktadır.

Çizelge 3.3 $C_{22}H_{24}N_4OS$ moleküler yapının hidrojen bağ parametreleri (Å, º)

Hidrojen bağları (Å,°)	**D–H**	**H...A**	**D...A**	**D–H...A**
C(8)−H(8B)...O(1)	0.97	2.44	3.310(4)	149
C(12)−H(12)...N(4)^{i}	0.98	2.47	3.418(2)	162

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

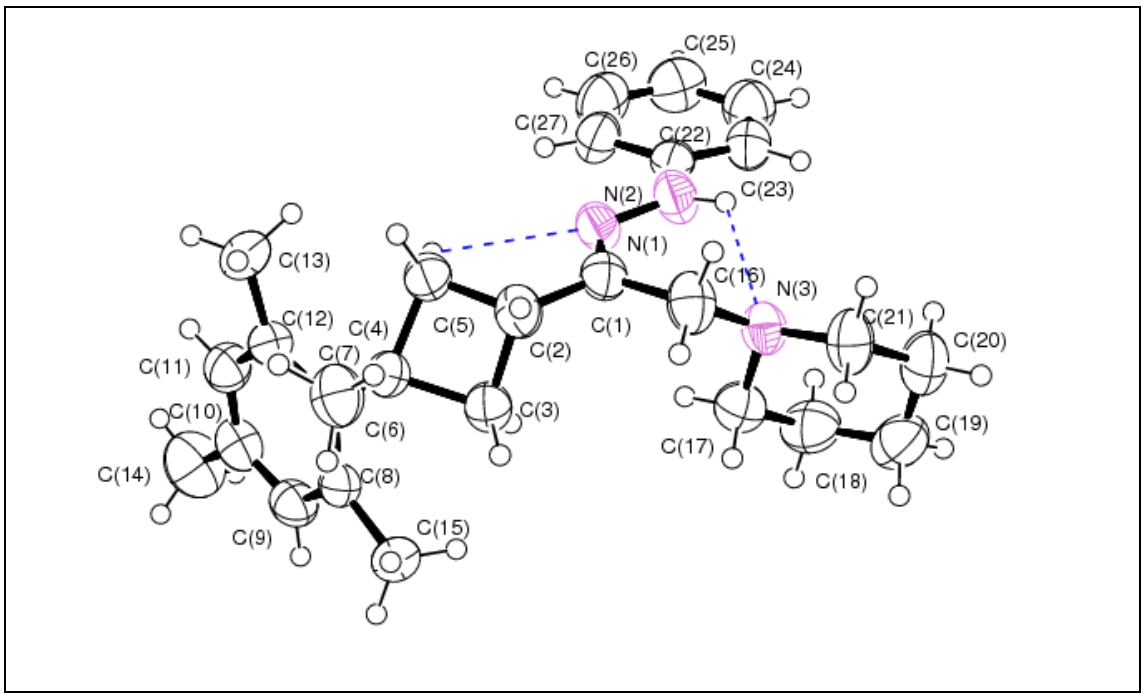


Şekil 3.12 $C_{22}H_{24}N_4OS$ bileşiğinin birim hücredeki istiflenmesi

Çizelge 3.3 ve Şekil 3.12' den de görüldüğü gibi moleküller arası etkileşimler C−H...N hidrojen bağı ile oluşmaktadır. Bu moleküller arası hidrojen bağı, siklobütan halkasının C(12) (x, y, z) (donör) atomu ile triazol halkasının N(4) (1/2-x, -1/2+y, 1/2-z) (akseptör) atomu arasında gerçekleşmektedir. C(12)−H(12)...N(4)^{i} moleküller arası hidrojen bağı iki farklı molekülü $R_2^2(13)$ hidrojen bağ motifi ile birbirine bağlamaktadır. (R_a^b (X): R: hidrojen bağındaki halka oluşumunu, a alt indis: halkadaki donör atom sayısını, b üst indis: halkadaki akseptör atom sayısını ve X: halkadaki toplam atom sayısını tanımlamaktadır). Bu $R_2^2(13)$ halkaları ile oluşan dimerik yapılar neredeyse birim hücrenin köşelerine yerleşerek kristal yapının paketlenmesini sağlarlar.

3.1.6 $C_{27}H_{37}N_3$ bileşiğinin X-ışını kırınımı analizi ile kristal yapısının aydınlatılması

Yapısında, piperidin, hidrazon ve siklobütan fonksiyonel grupları bulunduran, kapalı formülü $C_{27}H_{37}N_3$ olan bileşiğin kristal yapısı, X-ışını kırınımı tekniği ile aydınlatılmıştır. $C_{27}H_{37}N_3$ moleküler yapı, monoklinik kristal sisteminde ve P 21/n uzay grubunda kristallenmiştir. Birim hücre parametreleri a= 9.2480(4) Å, b= 10.7349(5) Å, c= 24.7125(10) Å, α=γ= 90° ve β= 97.180(4)° olan kristal yapının kristalografik datası Çizelge 3.4' de verilmiştir. Moleküler yapının Ortep görünümü ise Şekil 3.13' de verilmiştir.



Şekil 3.13 $C_{27}H_{37}N_3$ bileşiğinin ortep görünümü

Çizelge 3.4 $C_{27}H_{37}N_3$ moleküler yapının kristalografik datası

Kimyasal formülü	$C_{27}H_{37}N_3$
Moleküler ağırlık	403.59
Sıcaklık, T (K)	296
Dalgaboyu (Å)	0.71073
Kristal sistem	Monoklinik
Kristal boyutu (mm^3)	0.060 x 0.350 x 0.540
Uzay grubu	P $2_1/n$
a (Å)	9.2480(4)
b (Å)	10.7349(5)
c (Å)	24.7125(10)
α (°)	90
β (°)	97.180(4)
γ (°)	90
Hacim, V ($Å^3$)	2434.13(18)
Z	4
Hesaplanan yoğunluk (Mg m^{-3})	1.101
θ aralığı (º)	3.13 – 27.73
İndeks aralığı	h = -11→11, k = -8→13, l = -30→25
Ölçülen yansımalar	4822
Bağımsız yansımalar	2676
Gözlenen yansımalar (I>2σ)	2306
Yerdeğiştirme faktörü, S	1.043
R_1 indisi (I>2σ)	0.068
wR_2 indisi (I>2σ)	0.148
$\Delta\rho_{min}$, $\Delta\rho_{maks}$ ($e/Å^3$)	-0.165, 0.234
R_{int}, R_{sigma}	0.027, 0.057
CCDC numarası	1469133

Çizelge 3.5 $C_{27}H_{37}N_3$ moleküler yapının seçilen bazı bağ parametreleri

	Deneysel	**B3LYP 6–311G Gaz ortamı**	**B3PW91 6–311G Gaz ortamı**	**B3LYP 6–311G (d, p) Gaz ortamı**	**HF 6–311G (d, p) Gaz ortamı**	**B3LYP 6–311G (d, p) Su ortamı**
Bağ uzunlukları (Å)						
N(1)–C(1)	1.281(3)	1.300	1.298	1.285	1.256	1.286
N(1)–N(2)	1.380(3)	1.373	1.365	1.355	1.358	1.364
N(2)–C(22)	1.382(3)	1.397	1.392	1.393	1.392	1.389
N(3)–C(16)	1.466(3)	1.484	1.477	1.470	1.455	1.469
N(3)–C(17)	1.458(3)	1.483	1.476	1.470	1.458	1.472
N(3)–C(21)	1.462(3)	1.482	1.475	1.469	1.457	1.471
C(1)–C(16)	1.511(3)	1.521	1.515	1.522	1.523	1.522
Bağ açıları (°)						
C(2)–C(1)–N(1)	118.3(2)	118.5	118.49	118.53	118.51	118.72
C(2)–C(1)–C(16)	116.4(2)	117.05	117.19	116.69	116.16	116.28
C(1)–N(1)–N(2)	117.0(2)	119.50	119.24	119.17	119.71	118.52
N(1)–N(2)–C(22)	118.8(2)	120.59	120.60	120.38	118.17	120.13
N(1)–C(1)–C(16)	125.3(2)	124.35	124.19	124.64	125.09	124.87
C(1)–C(16)–N(3)	115.7(2)	114.89	114.68	115.30	115.41	115.16
C(16)–N(3)–C(17)	111.5(2)	112.96	112.80	112.14	112.70	111.93
C(16)–N(3)–C(21)	110.9(2)	112.02	112.01	111.02	111.07	110.91
Torsiyon açıları (°)						
C(3)–C(2)–C(1)−N(1)	95.5(3)	100.42	99.76	101.72	111.88	102.92
C(5)–C(2)–C(1)−C(16)	170.7(2)	170.90	170.48	171.43	179.85	172.59
C(2)–C(1)–N(1)−N(2)	-179.1(2)	-179.84	-179.93	-178.36	-175.67	-178.31
C(2)–C(1)–C(16)−N(3)	137.0(2)	137.54	138.18	135.83	133.66	137.07
C(1)–C(16)–N(3)−C(17)	-63.4(3)	-63.60	-63.29	-64.60	-64.91	-66.87
C(1)–N(1)–N(2)−C(22)	168.2(2)	178.20	177.91	176.65	171.02	175.77

Hidrazon grubunun N(1)–C(1) bağ uzunluğu 1.281(3)Å olup, bu bağın diğer Çizelge 3.5 den verilen N(2)–C(22), N(3)–C(16), N(3)–C(17) ve N(3)–C(21) bağ uzunlukları ile kıyaslandığında daha kısa olduğu ve çift bağ karakterinde olduğu söylenebilir. Bu moleküler yapıda yer alan N=C bağ uzunluğu literatürde yer alan benzer çalışmalar ile karşılaştırıldığında, (1.262(2)Å (Yüksektepe 2010) ve 1.295(2)Å (Saraçoğlu 2012)) oldukça uyumlu olduğu görülmüştür.

Moleküler yapıdaki A (C(7)...C(12)) ve C (C(22)...C(27)) halkaları düzlemsel, B (C(2)...C(5)) ve D (N(3)/C(17)...C(21)) halkaları ise düzlemsel yapıda değildir. Bu halkalar arasındaki dihedral açıların A/B= 40.79(2)°, B/C= 66.21(1)°, C/D= 66.45(1)°,

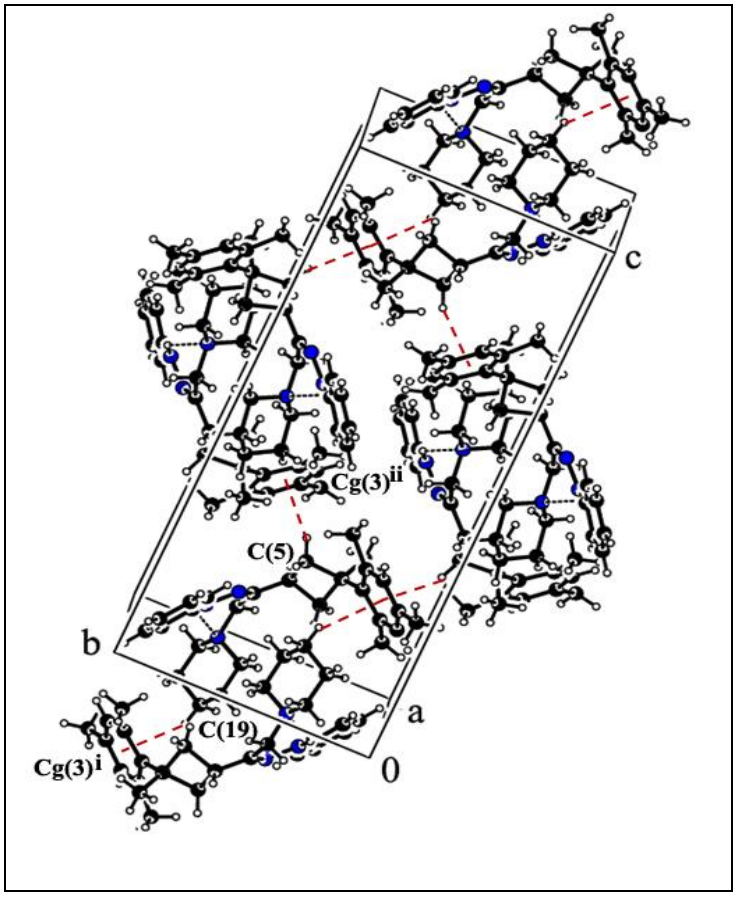
A/C= 87.31(1)°, B/D= 47.72(1)°, ve A/D= 42.31(1)° olduğu söylenebilir. C siklobütan halkasının C(3)/C(4)/C(5) düzlemi ile C(3)/C(2)/C(5) düzlemi arasındaki dihedral açı ise 26.41(1)° olarak X-ışını kırınımı analizi sonuçlarından elde edilmiştir. Bu çalışmada bulunan sonuç, literatürde yer alan benzer çalışmalar ile karşılaştırıldığında, 24.02(22)° (Yüksektepe 2010) 25.74(15)° (Saraçoğlu 2012) ve 24.3° (Allen 1984) değerleri ile oldukça uyumlu olduğu söylenebilir. Siklobütan halkası gibi D piperidin halkası da düzlemsel yapıda değildir. Piperidin halkasının toplam bükülme parametresi QT= 0.566(3)Å olup, bükülme parametreleri ise q2= 0.022(3)Å, q3= 0.566(3)Å, Φ2= 30(8)° ve θ2= 2.5(3)° şeklindedir.

$C_{27}H_{37}N_3$ moleküler yapı, klasik moleküller arası hidrojen bağına sahip değildir. Moleküler yapıda N−H...N ve C−H...N olmak üzere iki tane molekül içi hidrojen bağı vardır. Şekil 3.13 den de görüldüğü gibi bu molekül içi hidrojen bağları sırasıyla, altı ve beş atomdan oluşan S(6) ve S(5) motiflerini oluşturmaktadır. Moleküler yapının uzayda istiflenmesini sağlayan moleküller arası C−H...π etkileşimleri gözlenmiştir. Moleküler yapının kristal paketlenmesini oluşturan molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları Çizelge 3.6 da verilmiştir.

Çizelge 3.6 $C_{27}H_{37}N_3$ moleküler yapının hidrojen bağ parametreleri (Å, º).

Hidrojen Bağları (Å,°)	**D–H**	**H...A**	**D...A**	**D–H...A**
N(2)–H(2)...N(3)	0.86	2.20	2.744(3)	121
C(5)−H(5A)...N(1)	0.97	2.54	2.874(3)	100
C(19)–H(19B)…Cg(3)^{i}	0.97	2.86	3.737(3)	151
C(5)–H(5B)…Cg(3)^{ii}	0.97	2.69	3.597(3)	156

Simetri kodları: (ii): 3/2-x, 1/2+y, 1/2-z ; (i): 1-x, 1-y, -z Cg(3) (A halkası) = C(7) - C(12)



Şekil 3.14 $C_{27}H_{37}N_3$ bileşiğinin birim hücredeki istiflenmesi

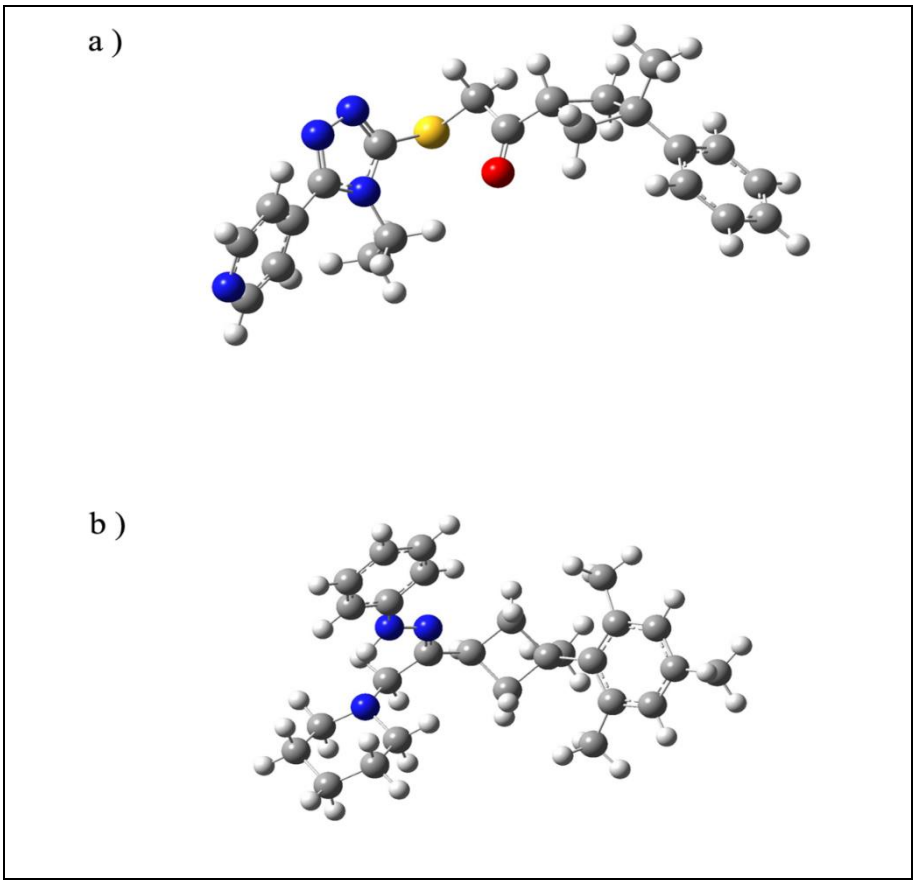
Şekil 3.14 de $C_{27}H_{37}N_3$ bileşiğinin birim hücre istiflenmesi verilmiştir. Moleküler yapıdaki C(19)−H(19B)...Cg(3)i moleküller arası hidrojen bağı, (x, y, z) simetrisine sahip molekülün piperidin halkasının karbon atomu ile (1-x, 1-y, -z) simetrisine sahip molekülün fenil halka merkezi arasında gerçekleşmektedir. Bu hidrojen bağı iki molekülü birbirine bağlayarak dimerik bir yapı oluşturmaktadır ve (n+1/2, m+1/2, k) (n≠m≠k= 0, 1, 2,…) konumundadır. Bir başka moleküller arası hidrojen bağı ise C(5)−H(5B)...$Cg(3)^{ii}$ olup, (x, y, z) simetrisine sahip molekülün siklobütan halkasının karbon atomu ile (3/2-x, 1/2+y, 1/2-z) simetrisine sahip molekülünün fenil halka merkezi arasında gerçekleşmektedir. Bu moleküller arası bağlar ile moleküler yapı birim hücrede dengelenmiş ve birim hücrenin c doğrultusunda devam eden polimerik bir yapı oluşturmaktadır.

4. TEORİK ÇALIŞMALAR

4.1 $C_{22}H_{24}N_4OS$ ve $C_{27}H_{37}N_3$ Moleküler Yapıların Geometrik Optimizasyonları

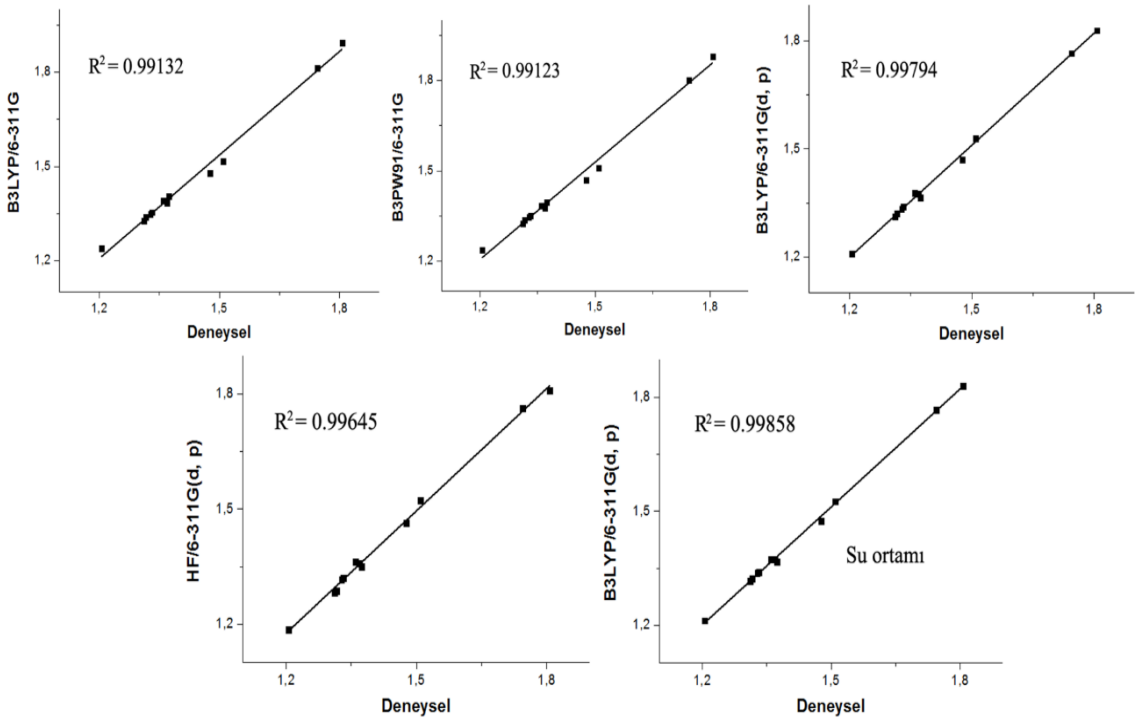
Bu bölümde iki farklı moleküler yapının geometrik optimizasyonu tartışılacaktır. X-ışını kırınımı analizi ile bu moleküler yapıların atomik koordinatlarını, bağ parametrelerini ve uzaydaki istiflenişi gibi bilgilerini elde edebiliyoruz. Geometrik optimizasyon ile amaçlanan, moleküler yapının hangi enerji 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 durumdur.

Bu tez çalışmasında $C_{22}H_{24}N_4OS$ ve $C_{27}H_{37}N_3$ bileşiklerinin geometrik optimizasyonu Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT) ve Hartree-Fock (HF) yöntemi kullanılarak Gaussian09 paket programı yardımı ile yapılmıştır. Hesaplamalarda, farklı baz fonksiyonları ve baz setleri seçilerek hem deneysel sonuçlar ile hem de teorik hesaplamaların kendi aralarında karşılaştırılması yapılmıştır. Ayrıca hesaplamalar hem gaz fazında hem de çözücü ortamında yapılarak, çözücü ortamında moleküler geometrinin nasıl etkilendiği araştırılmıştır. Hesaplamalarda hibrit fonksiyoneller olan B3LYP ve B3PW91 baz fonksiyonları, split-valans ve polirize baz setleri olan 6–311G ve 6–311G(d, p) seçilmiştir. Çüzücü ortamı olarak ise su ortamı seçilmiştir. Moleküler yapıların B3LYP/6–311G(d, p) yöntemi ile elde edilen geometrik optimizasyonları Şekil 4.1 de verilmiştir. Farklı baz fonksiyonları ve baz setleri ile hesaplatılan geometrilere karşılık elde edilen bazı bağ parametreleri ise Çizelge 3.2 ve Çizelge 3.5 de deneysel değerler ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Her iki moleküler yapı için determinasyon katsayısı olan R^2 değerleri hesaplatılmış, deneysel ve teorik hesaplama sonuçları kullanılarak uyum grafikleri çizilmiştir. Şekil 4.2 ve Şekil 4.5 de moleküler yapıların bağ parametreleri için uyum grafikleri verilmiştir.

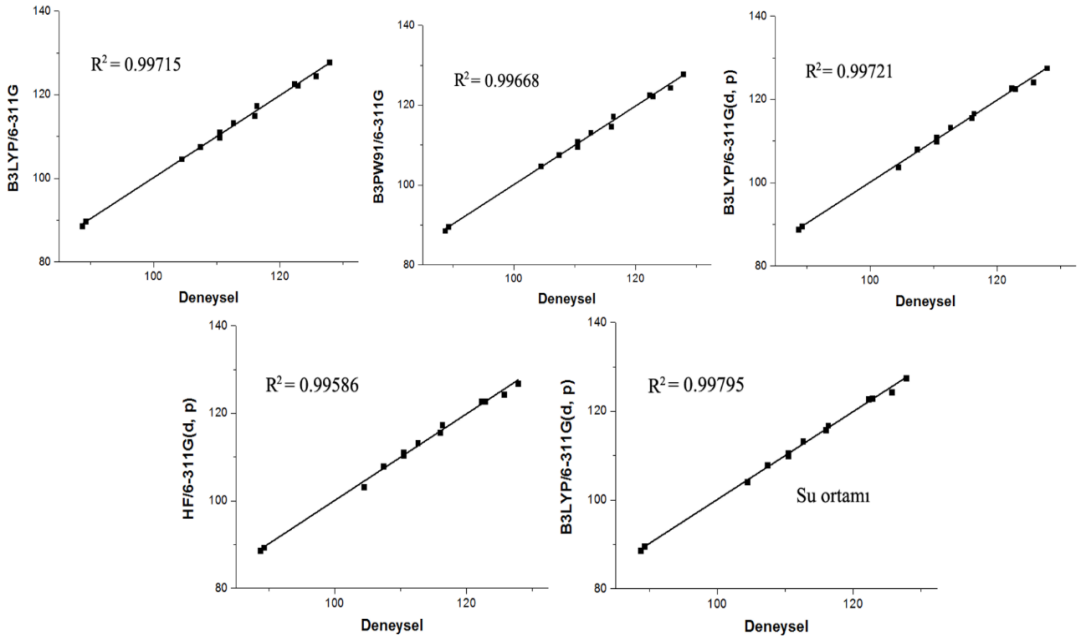


Şekil 4.1 a) $C_{22}H_{24}N_4OS$ ve **b)** $C_{27}H_{37}N_3$ bileşiklerinin B3LYP/6–311G(d, p) yöntemi ile elde edilen moleküler yapıları

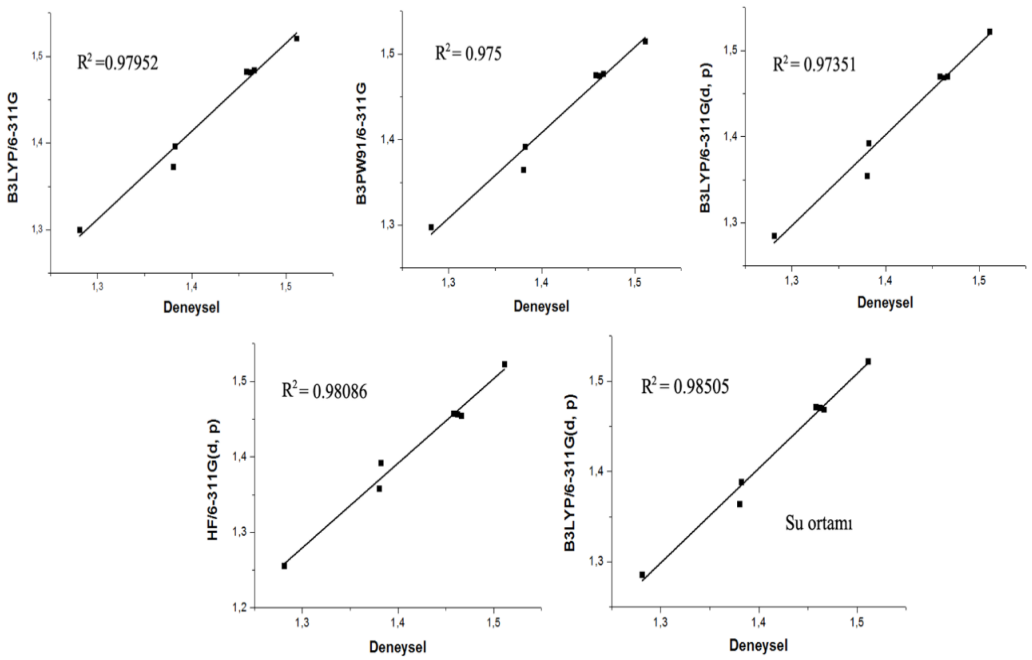
Deneysel verilerin doğrusal bir eğriye ne kadar iyi uyduğunun en iyi ölçütü, regresyon analiz işleminde hesaplatılan ve determinasyon katsayısı olan R^2 değeridir.



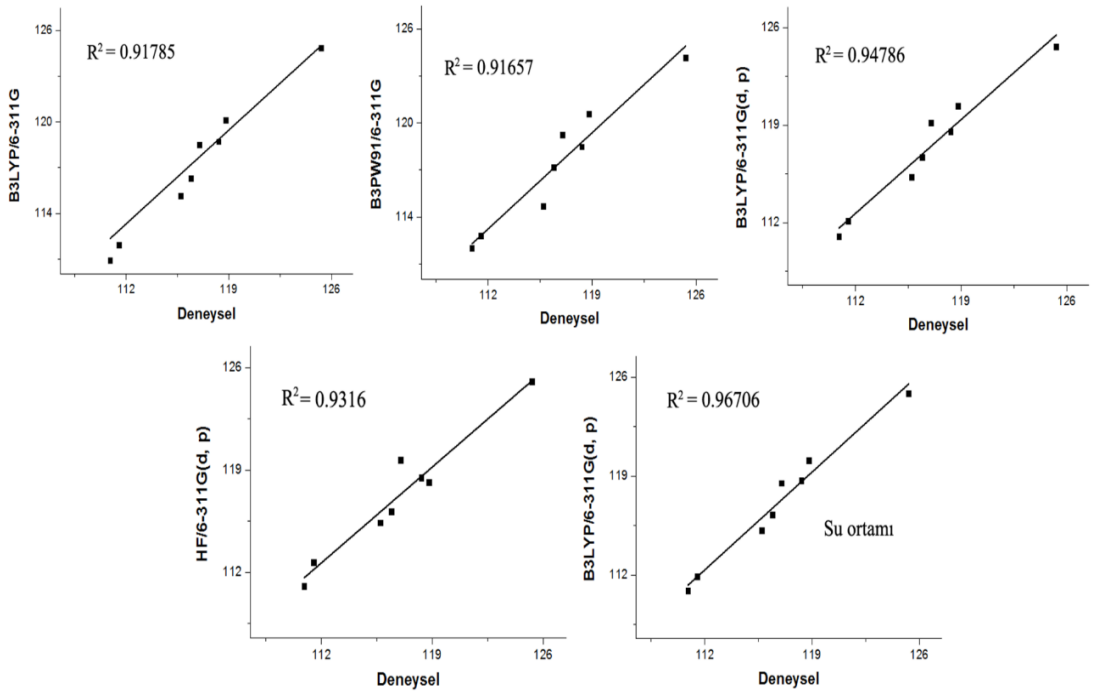
Şekil 4.2 $C_{22}H_{24}N_4OS$ bileşiğinin bağ uzunluklarının deneysel ve teorik yöntemler ile karşılaştırılması



Şekil 4.3 $C_{22}H_{24}N_4OS$ bileşiğinin bağ açılarının deneysel ve teorik yöntemler ile karşılaştırılması



Şekil 4.4 $C_{27}H_{37}N_3$ bileşiğinin bağ uzunluklarının deneysel ve teorik yöntemler ile karşılaştırılması



Şekil 4.5 $C_{27}H_{37}N_3$ bileşiğinin bağ açılarının deneysel ve teorik yöntemler ile karşılaştırılması

$C_{22}H_{24}N_4OS$ bileşiğinin optimize edilmiş moleküler yapıları için Şekil 4.2 ve Şekil 4.3' e bakıldığında X-ışını analizi sonuçlarından elde edilen veriler ile bağ parametreleri karşılaştırıldığında en iyi uyum sırasıyla bağ uzunlukları için, B3LYP/6–311G(d, p) su ortamı > B3LYP/6–311G(d, p) > HF/6–311G(d, p) > B3LYP/6–311G > B3PW91/6–311G olarak, bağ açılarında ise B3LYP/6–311G(d, p) su ortamı > B3LYP/6–311G(d, p) > B3LYP/6–311G > B3PW91/6–311G > HF/6–311G(d, p) olarak verilebilir. Bu sıralamadan da görüldüğü gibi hem bağ uzunlukları hem de bağ açıları için yapılan hesaplama sonuçları su ortamında deneysel değerler ile daha uyumludur. Aynı zamanda YFT metodunun HF metoduna göre daha iyi sonuç verdiğini ve polarize baz setinin, split valans baz setine göre daha iyi sonuç verdiğini söyleyebiliriz.

$C_{27}H_{37}N_3$ bileşiğinin optimize edilmiş moleküler yapısı için, bağ parametrelerindeki deneysel değerler ile en iyi uyum sırasıyla bağ uzunlukları için, B3LYP/6–311G(d, p) su ortamı > HF/6–311G(d, p) > B3LYP/6–311G > B3PW91/6–311G > B3LYP/6–311G(d, p) olarak, bağ açılarında ise B3LYP/6–311G(d, p) su ortamı > B3LYP/6–311G(d, p) > HF/6–311G(d, p) > B3LYP/6–311G > B3PW91/6–311G olarak verilebilir. Bu sıralamadan da görüldüğü gibi hem bağ uzunlukları hem de bağ açıları için yapılan hesaplama sonuçları su ortamında deneysel değerler ile daha uyumludur. Gaz fazında yapılan hesaplamalarda HF metodunun bağ uzunlukları için deneysel değerler ile daha iyi uyumlu olduğu bu moleküler yapı için dikkat çekmektedir.

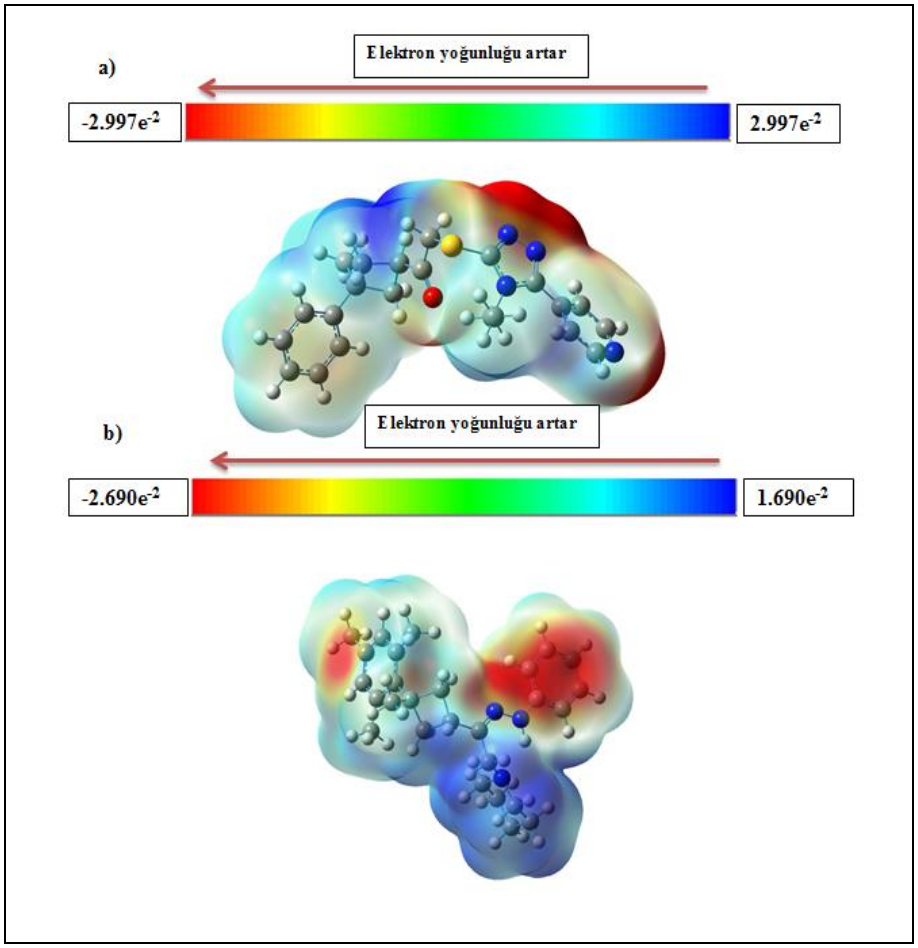
4.2 $C_{22}H_{24}N_4OS$ ve $C_{27}H_{37}N_3$ Moleküler Yapıların Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) Yüzey Analizleri

Moleküler yapıların moleküler elektrostatik potansiyel haritaları B3LYP/6-311G(d, p) metodu ile 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 yüzeyi, farklı renklerden oluşmaktadır. Farklı renkler ise, farklı anlamlar taşımaktadır. Bir nötral molekülün moleküler elektrostatik potansiyel haritasında, kırmızı bölge, elektronca zengin ve negatif elektrostatik potansiyel bölgeyi, mavi bölge elektronca fakir ve pozitif elektrostatik potansiyel bölgeyi ayrıca yeşil bölge ise, nispeten daha düşük pozitif elektrostatik bölgeyi temsil etmektedir (Tomasi 1981 and Perutz 1978).

Bir kristalde molekül için elektrostatik potansiyel dağılımı aşağıdaki Eşitlik (4.1) ile verilir.

$$\Phi(r) = \int \frac{\rho_{toplam}(r)}{|r-r'|} dr \qquad (4.1)$$

Burada $\rho_{toplam}(r)$, hem nükleer hem de elektronik yükü temsil eder.



Şekil 4.6 a) $C_{22}H_{24}N_4OS$ bileşiğinin B3LYP/6-311G(d, p) metodu ile elde edilen MEP yüzeyi

b) $C_{27}H_{37}N_3$ bileşiğinin B3LYP/6-311G(d, p) metodu ile elde edilen MEP yüzeyi

Şekil 4.6 a ve b' de $C_{22}H_{24}N_4OS$ ve $C_{27}H_{37}N_3$ bileşiklerinin hesaplatılan MEP yüzeyleri verilmiştir. $C_{22}H_{24}N_4OS$ bileşiğinin moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyine bakıldığında triazol halkasındaki azot atomlarının ve piridin halkasındaki azot atomunun nükleofilik ve ayrıca etil, metil gruplarının ve fenil halkasının protonlarının elektrofilik bölgeler olduğunu söyleyebiliriz.

$C_{27}H_{37}N_3$ bileşiğinin moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyine bakıldığında ise fenil halkalarının halka merkezlerinin, hidrazon grubundaki azot atomlarının nükleofilik ve siklobütan piridin halkalarının elektrofilik bölgeler olduğunu söyleyebiliriz. 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.

4.3 $C_{22}H_{24}N_4OS$ ve $C_{27}H_{37}N_3$ Moleküler Yapılarının Fukui Fonksiyonları

Bu tez çalışmasında, $C_{22}H_{24}N_4OS$ ve $C_{27}H_{37}N_3$ bileşiklerinin Fukui fonksiyonları, B3LYP/6-311G(d, p) metodu ile taban durumunda enerji hesabı yaptırılarak oluşturulan, 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,

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

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.

$$f_k^- = q_k(N) - q_k(N-1) \tag{4.3}$$

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

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

$f_k^-(r)$, $f_k^+(r)$ ve $f_k^0(r)$ nın pozitif değerleri, sırasıyla elektrofilik, nükleofilik ve moleküldeki radikal atomları vermektedir. Bu denklemlerde qk, k. atomun nötr (N), anyonik (N+1) veya katyonik (N-1) kimyasal türlerdeki yükleridir. (Mulliken popülasyon analizinden, doğal popülasyon analizinden (NPA) vb. elde edilen yükler kullanılabilir) (Parr 1989).

Bu tez çalışmasında $C_{22}H_{24}N_4OS$ ve $C_{27}H_{37}N_3$ bileşikleri B3LYP/6-311G(d, p) metodu ile önce optimize edilmiş ve daha sonra anyonik, katyonik ve nötr durumları için enerji hesabı yapılarak oluşturulan NPA yüklerinden Fukui fonksiyonları elde edilmiştir. Çizelge 4.1 ve 4.2' de $C_{22}H_{24}N_4OS$ ve $C_{27}H_{37}N_3$ bileşiklerinin NPA yüklerinden elde edilen fukui fonksiyonları verilmiştir. Hesaplama sonuçlarına göre $C_{22}H_{24}N_4OS$ bileşiğinin en nükleofilik atomları O(1)>C(10)>C(16)>C(9)>N(1), en elektrofilik atomları C(6)>S(1)>H(10B)>H(5)>H(10A) ve en radikal atomlarının ise S(1)>N(4)>C(6)>N(3) olduğunu söyleyebiliriz. $C_{27}H_{37}N_3$ bileşiğinin en nükleofilik atomları ise N(2)>C(13)>C(14)>C(6)>N(3), en elektrofilik atomları H(2)>H(27)>H(25)>H(5A)>H(14A) ve en radikal atomlarının ise N(2)>C(25)>C(23)>C(1) olduğunu söyleyebiliriz.

Çizelge 4.1 $C_{22}H_{24}N_4OS$ 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)	0.01131	0.28251	-0.25989	**C(21)**	0.00234	0.10267	-0.09799
N(2)	-0.01205	0.19706	-0.22116	**C(22)**	0.01241	0.1261	-0.10128
N(3)	0.030055	0.20906	-0.14895	**H(2)**	0.00738	-0.09892	0.11368
N(4)	0.044755	0.22163	-0.13212	**H(3)**	0.011405	-0.08248	0.10529
S(1)	0.103735	0.07168	0.13579	**H(4)**	0.011785	-0.08305	0.10662
O(1)	0.00598	0.30885	-0.29689	**H(5)**	0.006645	-0.11188	0.12517
C(1)	-0.01883	0.02916	-0.06682	**H(8A)**	0.00232	-0.09785	0.10249
C(2)	0.01005	0.15069	-0.13059	**H(8B)**	0.00097	-0.11748	0.11942
C(3)	0.00594	-0.03856	0.05044	**H(9A)**	0.008215	-0.09549	0.11192
C(4)	0.002325	-0.04114	0.04579	**H(9B)**	0.00213	-0.10245	0.10671
C(5)	0.01655	0.14425	-0.11115	**H(9C)**	0.00271	-0.09252	0.09794
C(6)	0.030815	-0.10019	0.16182	**H(10A)**	0.008745	-0.10753	0.12502
C(7)	0.01676	-0.06419	0.09771	**H(10B)**	0.007595	-0.11478	0.12997
C(8)	-0.00013	0.08854	-0.08879	**H(12)**	0.005465	-0.10144	0.11237
C(9)	-0.00212	0.28577	-0.29002	**H(13A)**	0.000445	-0.10958	0.11047
C(10)	-0.00189	0.29237	-0.29615	**H(13B)**	0.005535	-0.09391	0.10498
C(11)	-0.00564	-0.29698	0.28569	**H(15A)**	0.00578	-0.09337	0.10493
C(12)	0.00248	0.15921	-0.15425	**H(15B)**	0.001515	-0.10136	0.10439
C(13)	0.00619	0.19907	-0.18669	**H(16A)**	0.002925	-0.09035	0.0962
C(14)	-0.00021	0.01222	-0.01263	**H(16B)**	0.00445	-0.09587	0.10477
C(15)	0.003425	0.18937	-0.18252	**H(16C)**	0.00428	-0.09725	0.10581
C(16)	0.00267	0.28807	-0.28273	**H(18)**	0.00321	-0.09625	0.10267
C(17)	0.039465	0.10437	-0.02544	**H(19)**	0.006485	-0.09189	0.10486
C(18)	0.007835	0.12604	-0.11037	**H(20)**	0.00583	-0.09461	0.10627
C(19)	0.005995	0.09971	-0.08772	**H(21)**	0.007175	-0.09143	0.10578
C(20)	0.05318	0.20838	-0.10202	**H(22)**	0.003595	-0.094	0.10119

Çizelge 4.2 $C_{27}H_{37}N_3$ 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)	-0.02516	0.12785	-0.17816	**H(5A)**	-0.00165	-0.11178	0.10848
N(2)	0.1358	0.36086	-0.19488	**H(5B)**	0.006945	-0.09144	0.10533
N(3)	-0.00436	0.27295	-0.28168	**H(6A)**	0.00514	0.17861	0.1041
C(1)	0.055725	0.03210	0.07935	**H(6B)**	0.002225	-0.09411	0.09856
C(2)	-0.00997	0.10070	-0.12064	**H(6C)**	0.00511	-0.09283	0.10305
C(3)	0.008675	0.20466	-0.18731	**H(9)**	0.00678	-0.08984	0.1034
C(4)	0.00142	0.02022	-0.01738	**H(11)**	0.00645	-0.0907	0.1036
C(5)	0.001565	0.18981	-0.18668	**H(13A)**	0.002565	-0.09873	0.10386
C(6)	-0.00021	0.28562	-0.28604	**H(13B)**	0.006445	0.19279	0.10706
C(7)	0.00364	0.06290	-0.05562	**H(13C)**	-0.00062	-0.10701	0.10577
C(8)	0.001485	0.00639	-0.00342	**H(14A)**	0.006195	-0.09509	0.10748
C(9)	0.006415	0.11381	-0.10098	**H(14B)**	0.005955	0.19074	0.10634
C(10)	0.00997	-0.18969	-0.02688	**H(14C)**	0.005845	-0.09419	0.10588
C(11)	0.00383	0.11075	-0.10309	**H(15A)**	0.00679	-0.09418	0.10776
C(12)	0.00342	0.00511	0.00173	**H(15B)**	0.002325	-0.09864	0.10329
C(13)	-0.00161	0.29152	-0.29473	**H(15C)**	0.00037	-0.19282	0.10372
C(14)	-0.0027	0.28583	-0.29123	**H(16A)**	0.008915	0.11373	0.10683
C(15)	-0.00176	0.02005	-0.29417	**H(16B)**	0.0088	-0.078	0.0956

Çizelge 4.2 $C_{27}H_{37}N_3$ bileşiğinin NPA yüklerinden elde edilen Fukui fonksiyonları (devam)

C(16)	-0.00625	0.10862	-0.12112	**H(17A)**	-0.00619	-0.10745	0.09507
C(17)	-0.0009	0.08997	-0.09177	**H(17B)**	0.00586	-0.01748	0.08293
C(18)	-0.00047	0.18944	-0.19037	**H(18A)**	-0.00146	-0.0995	0.09658
C(19)	-0.0013	-0.01855	-0.18908	**H(18B)**	0.005375	0.08994	0.10575
C(20)	-0.00059	-0.18171	-0.19007	**H(19A)**	0.00424	-0.08764	0.09612
C(21)	-0.00249	0.08259	-0.08757	**H(19B)**	0.005755	-0.09407	0.10558
C(22)	-0.01226	-0.09011	0.0656	**H(20A)**	-0.00027	-0.09648	0.09593
C(23)	0.05648	0.22488	-0.11192	**H(20B)**	0.00689	-0.09321	0.10699
C(24)	-0.01666	0.06641	-0.09973	**H(21A)**	0.00662	-0.00662	0.084
C(25)	0.07524	-0.18694	-0.12754	**H(21B)**	0.001335	-0.09445	0.09712
C(26)	-0.0053	0.06593	-0.07653	**H(23)**	0.007615	-0.08840	0.10363
C(27)	0.03926	0.22112	-0.1426	**H(24)**	0.01284	-0.02804	0.1094
H(2)	0.006595	-0.18987	0.20306	**H(25)**	0.01053	-0.08921	0.11027
H(2A)	0.01389	-0.07860	0.10638	**H(26)**	0.0112	-0.08448	0.10688
H(3A)	0.007585	-0.08899	0.10416	**H(27)**	0.004935	0.14312	0.11355
H(3B)	0.001135	0.11567	0.10097				

4.4 $C_{22}H_{24}N_4OS$ ve $C_{27}H_{37}N_3$ Moleküler Yapıların Kızılötesi (Infrared (IR)) Spektrumu

Bu tez çalışmasında $C_{22}H_{24}N_4OS$ ve $C_{27}H_{37}N_3$ bileşiklerinin spektroskopik yöntemlerden ^1H 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 yapının titreşim frekansları hesaplatılmış ve IR spektrumları elde edilmiştir. Hesaplamalarda B3LYP/6–311G, B3LYP/6–311G(d, p) ve B3PW91/6–311G metotları kullanılmıştır. Moleküler yapıların deneysel IR spektrumları Şekil 3.5 ve 3.10' da verilmiştir. B3LYP/6–311G, B3LYP/6–311G(d, p) ve B3PW91/6–311G metotları ile hesaplatılan harmonik titreşim frekanslarından bazıları Çizelge 4.3 ve 4.4 de verilmiştir. Teorik IR spektrumları ise Şekil 4.7 ve 4.8 de verilmiştir. Çizelge 4.3 ve 4.4 de verilen tireşim frekansları ham değerler olup, skala çarpanı ile çarpılmamıştır. Hesaplamalardan elde edilen titreşim frekanslar 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 2010). Aromatik bileşiklerde υ(CH) gerilme ve δ(CH) sallanma titreşimleri 3100-3000 cm^{-1}, 1400-1000 cm^{-1} aralığında gözlenir (Sathyanarayanan 2000 and Varsanyi 1973). $C_{22}H_{24}N_4OS$ bileşiğindeki aromatik ve hetero halkalardaki υ(CH) gerilme titreşimleri 3026-3085 cm^{-1} de $C_{27}H_{37}N_3$ bileşiğindeki υ(CH) gerilme titreşimleri 3095 cm^{-1} de gözlenmiştir. Bu titreşim türlerine karşılık gelen harmonik titreşim değerleri ise sırasıyla, 3146-3224 cm^{-1} ve 3142-3206 cm^{-1} olarak elde edilmiştir. δ(CH) sallanma titreşimleri deneysel olarak gözlenememiştir ancak teorik titreşim frekansları ise $C_{22}H_{24}N_4OS$ için 1375-1547 cm^{-1} ve $C_{27}H_{37}N_3$ için 1291-1542 cm^{-1} olarak elde edilmiştir. υ(CH3) ve υ(CH2) simetrik ve asimetrik gerilme titreşim frekansları deneysel olarak $C_{22}H_{24}N_4OS$ için 2860-2961 cm^{-1} ve $C_{27}H_{37}N_3$ için 2800-2938 cm^{-1} aralığında gözlenirken harmonik titreşim frekansları $C_{22}H_{24}N_4OS$ için 3027-3140 cm^{-1} ve $C_{27}H_{37}N_3$ için 2929-3146 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir.

Karbonil (C=O) grubunun gerilme titreşim frekansı literatürde deneysel olarak 1680-1715 cm^{-1} aralığındadır (Weinhold 2005). Bu çalışmada karbonil grubunun gerilme

titreşim değeri güçlü bir band olarak 1711 cm^{-1} de gözlenmiştir. Bu titreşim türü teorik olarak ise 1680-1786 cm^{-1} aralığında belirlenmiştir.

Piridin halkasındaki υ(CC) gerilme metotları literatürde 1590-1640 cm^{-1}, 1560-1580 cm^{-1} ve 1470-1510 cm^{-1} aralıklarında gözlenmiştir (Krishnakumar, 2006). Bu çalışmalarda teorik olarak Piridin halkasındaki υ(CC) gerilme metotları 1633-1649 cm^{-1} fenil halkasındaki υ(CC) gerilme titreşim frekansları ise teorik olarak $C_{22}H_{24}N_4OS$ bileşiğinde 1643-31658 cm^{-1} ve $C_{27}H_{37}N_3$ bileşiğinde ise 1647-1664 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir.

Piridin ve triazol halkalarındaki (C=N) gerilme titreşim frekansının deneysel değeri 1605 cm^{-1} de gözlenirken harmonik gerilme titreşim frekansları (C=N) ve (CN) sırasıyla 1579-1595 cm^{-1}, triazol halkasında 1381-1536 cm^{-1} ve piridin halkasında 1372-1487 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir. Bu değerler literatürdeki benzer çalışmalar ile de uyumludur (Bharanidharan 2017). Hidrazon grubunda (C=N) ve (CN) gerilme titreşimleri sırasıyla 1670-1600 cm^{-1} ve 1382-1266 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir. (Badawi 2009). Bu çalışmada deneysel olarak (C=N) gerilme titreşim frekansı 1605 cm^{-1} de teorik olarak ise 1640-1670 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir. (CN) gerilme titreşimi ise teorik olarak 1294-1378 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir. Literatürde (NN) gerilmesi deneysel olarak 1148 cm^{-1} (Varsanyi 1974) de gözlenirken bizim çalışmamızda teorik olarak 1147-1211 cm^{-1} aralığında hesaplatılmıştır. Hidrazon grubundaki υ(NH) gerilme ve δ(NH) sallanma titreşim modları literatürde sırasıyla 3300-3500 cm^{-1} ve 1476-1508 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir (Varsanyi 1974 and Babu 2014). Bizim çalışmamızda deneysel olarak υ(NH) gerilme titreşim frekansları 3440 cm^{-1} de ve harmonik tireşim modları ise 3328-3389 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir. Bu titreşim bölgesinde teorik olarak υ(NH) gerilmenin deneysele göre daha az frekans değerinde titreştiği gözlenmiştir. Bunun sebebi ise molekül içi hidrojen bağının varlığı olabilir. δ(NH) harmonik sallanma titreşim modu ise 1332/1656 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir. Çizelge 4.3 ve 4.4'deki deneysel ve hesaplatılan titreşim frekanslarına bakıldığında genel olarak birbiriyle ve literatürde bulunan değerler ile uyumlu olduğunu söyleyebiliriz.

Çizelge 4.3 $C_{22}H_{24}N_4OS$ bileşiğinin elde edilen deneysel ve hesaplatılan bazı titreşim frekansları

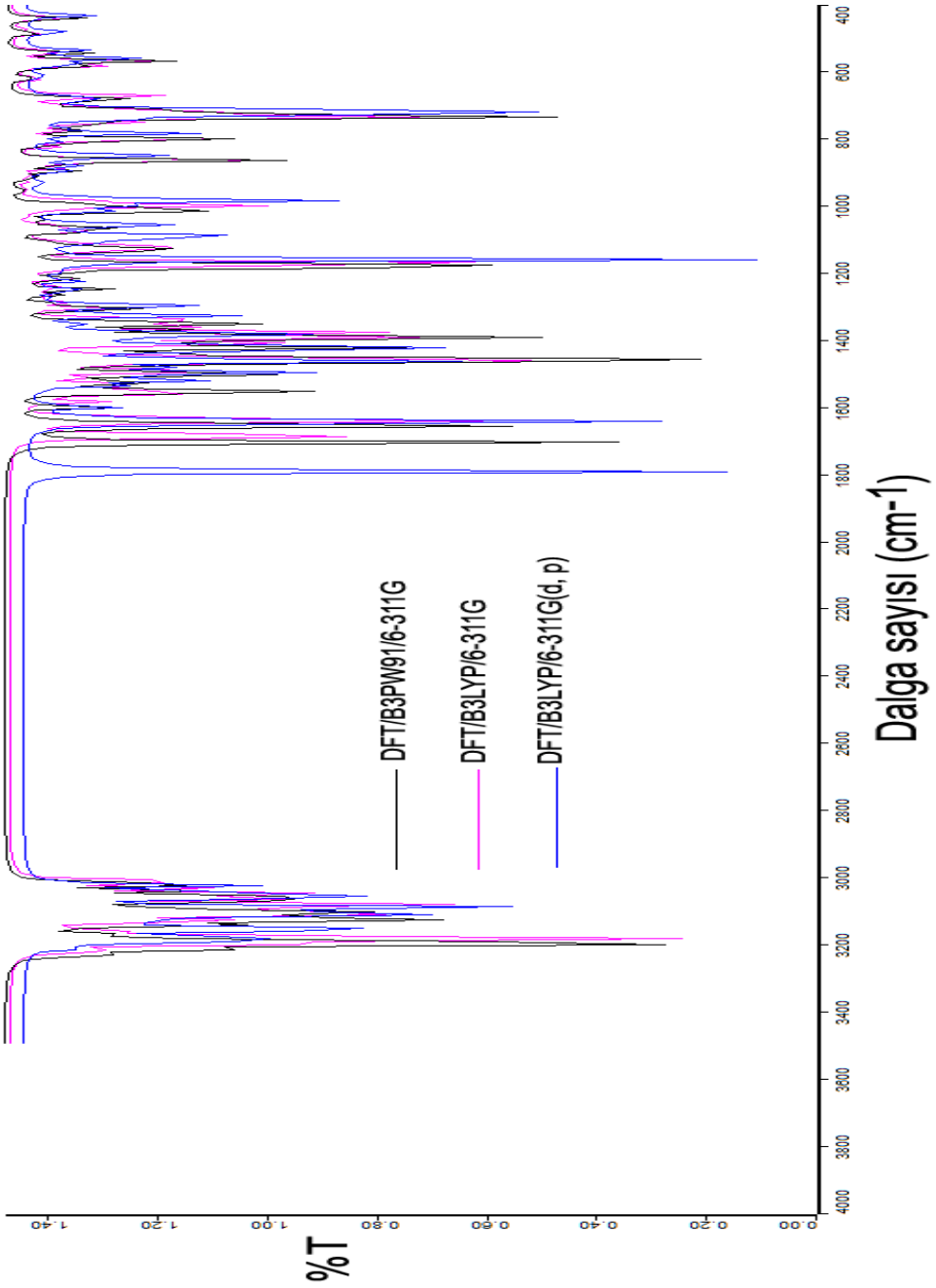
Titreşim türleri	**Deneysel**	**B3LYP 6–311G**	**B3LYP 6–311G (d, p)**	**B3PW91 6–311G**
$\upsilon_{sym\text{-}str}$(CH) piridin	3085	3215	3211-3208	3224
$\upsilon_{sym\text{-}str}$(CH) fenil	-	3195	3188	3209
$\upsilon_{asym\text{-}str}$(CH) fenil	3026	3180	3177-3154	3194
$\upsilon_{asym\text{-}str}$(CH) piridin	-	3184	3153-3146	3196
$\upsilon_{asym\text{-}str}(CH_3)+ \upsilon_{asym\text{-}str}(CH_2)$	2961	3130	3133/3108/3102	3140/3123
$\upsilon_{asym\text{-}str}(CH_2)$ siklobütan	-	3123	3120/3105	3136
$\upsilon_{asym\text{-}str}(CH_2)$ S e bağlı	-	3117	3098	3131
$\upsilon_{asym\text{-}str}(CH_3)$ siklobütan	-	3078	3092-3084	3097
$\upsilon_{sym\text{-}str}(CH_3)+ \upsilon_{sym\text{-}str}(CH_2)$	-	3077	3083	3081
$\upsilon_{sym\text{-}str}(CH_2)$ siklobütan	-	3058	3060	3068
$\upsilon_{sym\text{-}str}$(CH)	-	3059	3057/3048	3060
$\upsilon_{sym\text{-}str}(CH_3)$	-	3027	3037	3037
$\upsilon_{sym\text{-}str}(CH_3)$ siklobütan	2860	3008	3019	3016
υ_{str}(C=O)	1711	1680	1786	1700
υ_{str}(CC) fenil	-	1643	1645	1658
υ_{str}(CC) piridin	-	1633	1638	1649
υ_{str}(CC) + υ_{str}(C=N) piridin, triazol	1605	1579	1594	1595
δ(CH) fenil				
$\rho_s(CH_2)+\rho(CH_3)$siklobütan	-	1545	1529/1476	1547
δ(CH) piridin+ υ_{str}(CN) triazol	-	1557	1515	1525
$\rho(CH_3)$	-	1536/1454	1494/1457/1381	1496/1462
$\rho_s(CH_2)$	-	1530/1442	1490	1539
$\rho_s(CH_2)+ \upsilon_{str}$(CN) piridin	-	1524	1424-1419	1546/1452
δ(CH) siklobütan	-	1487/1407/1372	1412	1418
$\delta(CH_2)$	-	1386	1375	1387
t(CH_2)	-	1459	1321	1304
υ_{str}(CS)	-	1167	1192	1213
υ_{str}(NN)	700	1161	1155/724	721
δ(CNN)	-	1007	1128	1038
t(CH) fenil	-	978	986	988
$\upsilon_{str}(CH_3CH_2)$	-	950	980	1029
$\rho(CH_3)$ siklobütan	-	986	975	997
w(CH) piridin + $\rho(CH_2)$	-	883	933	936
$\rho(CH_2)$ siklobütan	-	861	893/846	912/861
w(CH) fenil	-	868	876	892
δ(SCC)	-	796	780	878
θ(piridin) düzlem dışı bükülme	-	710 770	762 736/706	765 772

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.

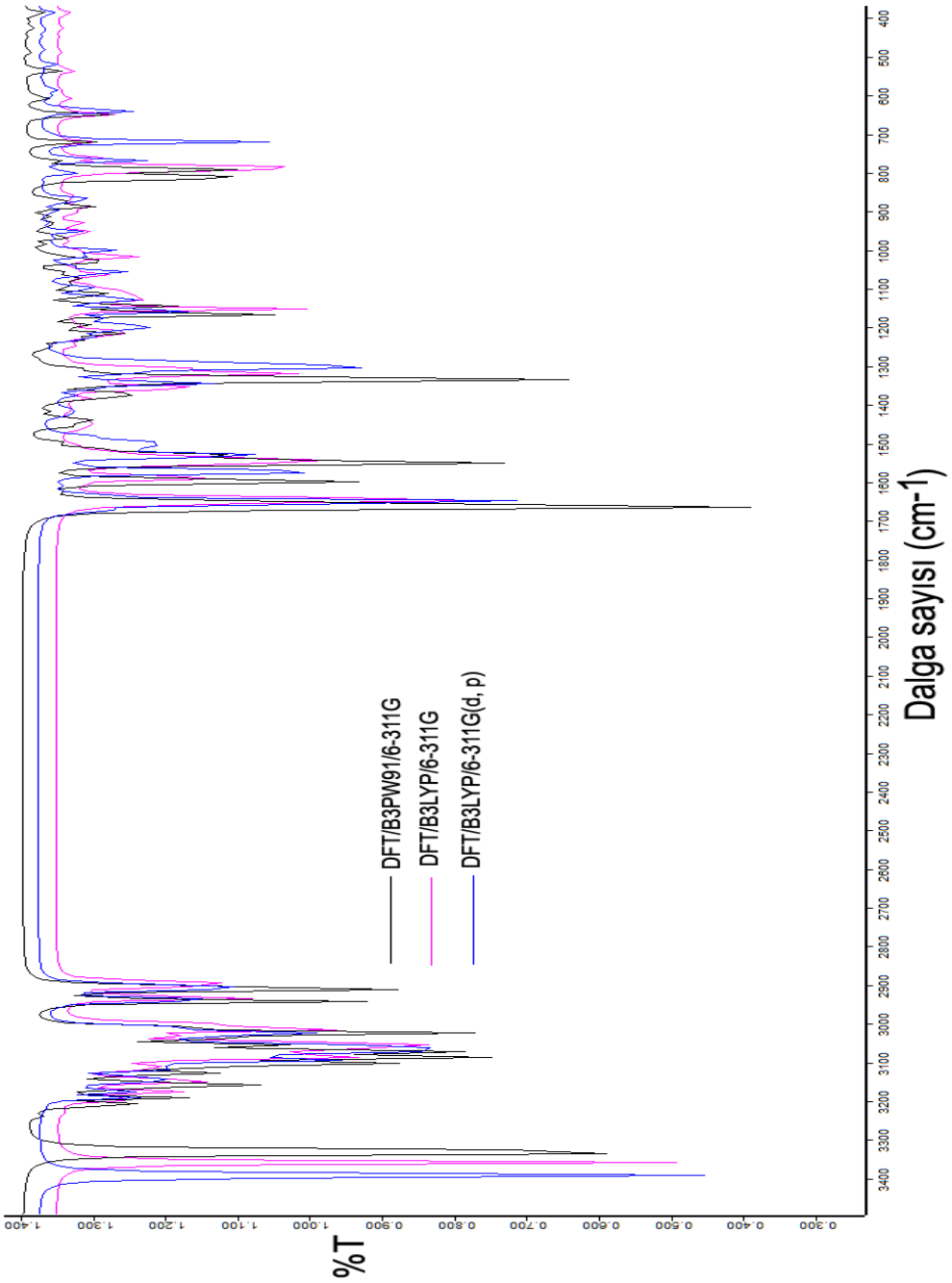
Çizelge 4.4 $C_{27}H_{37}N_3$ bileşiğinin elde edilen deneysel ve hesaplatılan bazı titreşim frekansları

Titreşim türleri	**Deneysel**	**B3LYP 6–311G**	**B3LYP 6–311G (d, p)**	**B3PW91 6–311G**
υ_{str}(NH)	3440	3355	3389	3328
$\upsilon_{sym\text{-}str}$(CH) fenil	3095	3192	3188	3206
$\upsilon_{asym\text{-}str}$(CH) fenil	-	3150	3170	3187
$\upsilon_{sym\text{-}str}$(CH) metil bağlı fenil	-	3147	3144	3158
$\upsilon_{asym\text{-}str}$(CH) metil bağlı fenil	-	3143	3142	3155
$\upsilon_{asym\text{-}str}$($CH_2$) siklobütan	-	3136/3112	3132/3113	3146/3127
$\upsilon_{asym\text{-}str}$($CH_3$)	-	3088/3085	3112/3093	3123/3099
$\upsilon_{asym\text{-}str}$($CH_3$) siklobütan	-	3084/3077	3085	3096
$\upsilon_{asym\text{-}str}$($CH_2$) piperidin	-	3064/3051	3069/3049	3084
$\upsilon_{sym\text{-}str}$($CH_2$) siklobütan	-	3062/3044	3065	3070/3052
$\upsilon_{sym\text{-}str}$($CH_2$) piperidin	-	3054/2994/2895	3025/3021/2904	3081/3070
$\upsilon_{sym\text{-}str}$($CH_3$)	2938	3030	3040/3018	3084/3038
$\upsilon_{sym\text{-}str}$($CH_3$) siklobütan	-	3012/3007	3024	3020
υ_{str}(CH)	-	3004	3012	3016
$\upsilon_{asym\text{-}str}$($CH_2$)	-	2995	3002	3007
$\upsilon_{sym\text{-}str}$($CH_2$)	2800	2929	2935	2938
υ_{str}(CC) fenil	-	1649/1647	1649/1647	1664
υ_{str}(C=N)	1605	1640	1670	1662
δ(NH)	-	1633/1584/1351	1630/1568	1656/1593/1332
ρ(CH_3)	-	1550	1521	1547
ρ(CH_3) siklobütan	-	1546	1510/1505	1540
ρ_s(CH_2) piperidin	-	1545	1514	1538
δ(CH)	-	1542/1291	1408	1416
ρ_s(CH_2) siklobütan	-	1530	1498	1516
ρ_s(CH_2)	-	1515	1478	1508
δ(CH) fenil	-	1479	1527	1459
ρ(CH_2)	-	1326	1386/1331	1434
υ_{str}(CN) hidrazon	-	1312	1341/1294	1378
υ_{str}(CN) piperidin	-	1119	1120	1136
υ_{str}(NN)	-	1147	1152	1211/1194
nefes alma fenil	-	1024	1008	1025
t(CH)	-	1015	894	1016
nefes alma piperidin		1011	859	868

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 4.7 $C_{22}H_{24}N_4OS$ bileşiğinin frekans hesaplamalarından elde edilen IR spektrumları



Şekil 4.8 $C_{27}H_{37}N_3$ bileşiğinin frekans hesaplamalarından elde edilen IR spektrumları

4.5 $C_{22}H_{24}N_4OS$ ve $C_{27}H_{37}N_3$ Moleküler Yapıların Elektronik Özellikleri

$C_{22}H_{24}N_4OS$ ve $C_{27}H_{37}N_3$ moleküler yapıların moleküler orbital enerjileri, toplam enerjileri ve UV-vis spektrumu araştırılmıştır. Enerji hesaplamalarında, DFT/B3LYP/B3PW91 ve HF metotları, 6–311G ve 6–311G(d, p) baz setleri kullanılmıştır. Moleküler yapıların elektronik soğurma spektrumu olan UV-vis spektrumu ise (Zamana-Bağlı Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi) ZB-YFT/B3LYP/B3PW91 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 $\varepsilon = 10.36$, $\mu = 1.86$; DMSO $\varepsilon = 46.7$, $\mu = 3.9$; ve su $\varepsilon = 80.1$, $\mu = 1.82$ gibi çözücüler kullanılmıştır.

Moleküler orbitaller, atomik orbitallerin lineer kombinasyonlarından oluşmaktadır. Bu moleküler orbitaller, moleküldeki bir elektronun bulunma olasılığının büyük olduğu yerlerdir (Günay 2011). Moleküler orbital teorisinde, elektronlarca işgal edilmiş en yüksek moleküler orbital olan (The Highest Occupied Molecular Orbital) HOMO ve elektronlarca işgal edilmemiş en düşük moleküler orbital (The Lowest Unoccupied Molecular Orbital) olan LUMO kimyasal reaksiyonlara katılan öncü orbitaller olarak adlandırılır. Bir molekülün HOMO enerji seviyesi, elektron verme, 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 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 eklendiğinde meydana gelen enerji değişiminin bir göstergesidir. Elektronegatiflik ($\chi = (IP + EA)/2$), molekülde bir bağı oluşturan atomların 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.

Kimyasal sertlik değeri yüksek olan moleküllerin molekül içi yük transferi azdır veya hiç gerçekleşememektedir (Pearson 1989). Kimyasal yumuşaklık, $S = 1/2\eta$ ve elektrofilisiti indeks ise $\omega = \mu^2/2\eta$ dir (Pearson 1989).

Bu tez çalışmasında $C_{22}H_{24}N_4OS$ ve $C_{27}H_{37}N_3$ bileşiklerinin moleküler yapısı, taban durumda, B3LYP/6-311G, B3LYP/6-311G(d, p), B3PW91/6-311G ve HF/6-311G(d, p) metotlarında hem gaz hem de su ortamında önce optimize edilmiş daha sonra aynı metotlar ile moleküler yapının tek nokta enerji hesabı yapılmış ve moleküler orbital enerjileri elde edilmiştir. Çizelge 4.5 ve 4.6' da moleküler yapıların hesaplatılan moleküler orbital enerjileri, toplam enerjileri ve global reaktiflik parametreleri verilmiştir.

Çizelge 4.5 ve 4.6' dan da görüldüğü gibi moleküllerin gerek ΔE enerji farkının en büyük ve gerekse de toplam enerjisinin en düşük olması sebebi ile moleküllerin, su ortamında gaz ortamına göre daha kararlı olur. Moleküler enerji hesaplamalarında, HF metodunun B3LYP metoduna göre değiş-tokuş ve korelasyon enerjisini hesaplamalara dahil etmediği için sağlıklı sonuçlar vermez. Moleküler orbital hesaplarının çözücü ortamında olması enerji değerlerinde sayısal bir artışa neden olmuştur. Her iki yapı için de, çözücü ortamından elde edilen sonuçlara göre yapılar gaz ortamından elde edilen sonuçlara göre daha kararlıdır ve daha serttir.

Şekil 4.9 ve 4.10' da $C_{22}H_{24}N_4OS$ ve $C_{27}H_{37}N_3$ 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. $C_{22}H_{24}N_4OS$ bileşiği için HOMO enerji seviyesine, %37 triazol halkasından ve %35 kükürtten, LUMO enerji seviyesine ise, %67 piridin halkasından ve %24 triazol halkasından katkı geldiğini söyleyebiliriz. $C_{27}H_{37}N_3$ bileşiği için ise HOMO enerji seviyesine, %52 hidrazon grubundan ve %38 fenil halkasından, LUMO enerji seviyesine ise, %33 hidrazon grubundan ve %28 fenil halkasından katkı gelmiştir.

$C_{22}H_{24}N_4OS$ ve $C_{27}H_{37}N_3$ bileşiklerinin teorik olarak, hem Uv-vis spektrumlarını elde etmek, hem de farklı çözücü ortamlarında spektrumların nasıl etkileneceğini gözlemlemek amacı ile uyarılmış durumda zamana bağlı (Time-Dependent (TD)) Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (Density Functional Theory (DFT)) kullanılarak, moleküler orbitaller arasındaki geçiş dalgaboyları hesaplatılmıştır. Gaz ve dielektrik sabitleri birbirinden farklı olan benzen, toluen, kloroform, dikloroetan, DMSO, ve su

ortamlarında $C_{22}H_{24}N_4OS$ ve $C_{27}H_{37}N_3$ bileşikleri TD-DFT/6–311G(d, p) metodu ile önce optimize edilmiş ve daha sonra UV-vis spektrumları hesaplatılmıştır.

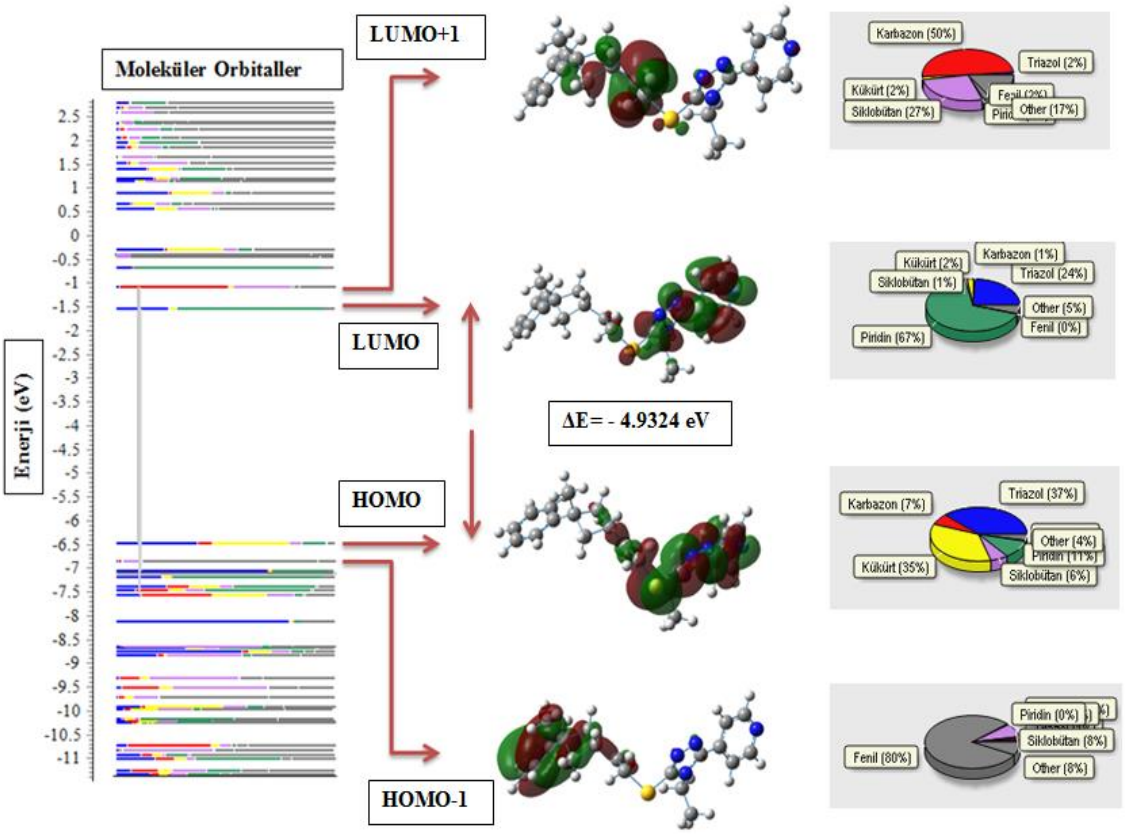
Çizelge 4.5 $C_{22}H_{24}N_4OS$ bileşiği için hesaplanan elektronik yapı parametreleri (1 a.u. = 27.2116 eV)

	B3LYP/ 6-311G Gaz	**B3LYP/ 6-311G(d, p) Gaz**	**B3LYP/ 6-311G Su**	**B3LYP/ 6-311G(d, p) Su**	**HF/ 6-311G(d, p) Gaz**	**B3PW91/ 6-311G Gaz**
E_{HOMO} (eV)	-6.7253	-6.4883	-6.8124	-6.6728	-8.9768	-6.7547
E_{LUMO} (eV)	-1.6735	-1.5559	-1.8479	-1.7233	2.4401	-1.7013
$\Delta E = E_{HOMO} - E_{LUMO}$ (eV)	-5.0518	-4.9324	-4.9645	-4.9495	-11.4169	-5.0534
Toplam enerji (a.u.)	-1545.09	-1545.49	-1545.11	-1545.50	-1537.48	-1544.59
IP (eV)	6.7253	6.4883	6.8124	6.6728	8.9768	6.7547
EA (eV)	1.6735	1.5559	1.8479	1.7233	-2.4401	1.7013
μ (eV)	-4.1994	-4.0221	-4.3301	-4.1980	-3.2683	-4.2280
χ (eV)	4.1994	4.0221	4.3301	4.1980	3.2683	4.2280
η (eV)	2.5259	2.4662	2.4822	2.4747	5.7084	2.5267
S (eV^{-1})	0.1979	0.2027	0.2014	0.2020	0.0876	0.1979
ω (eV)	3.4900	3.2791	3.7762	3.5599	0.9357	3.5376

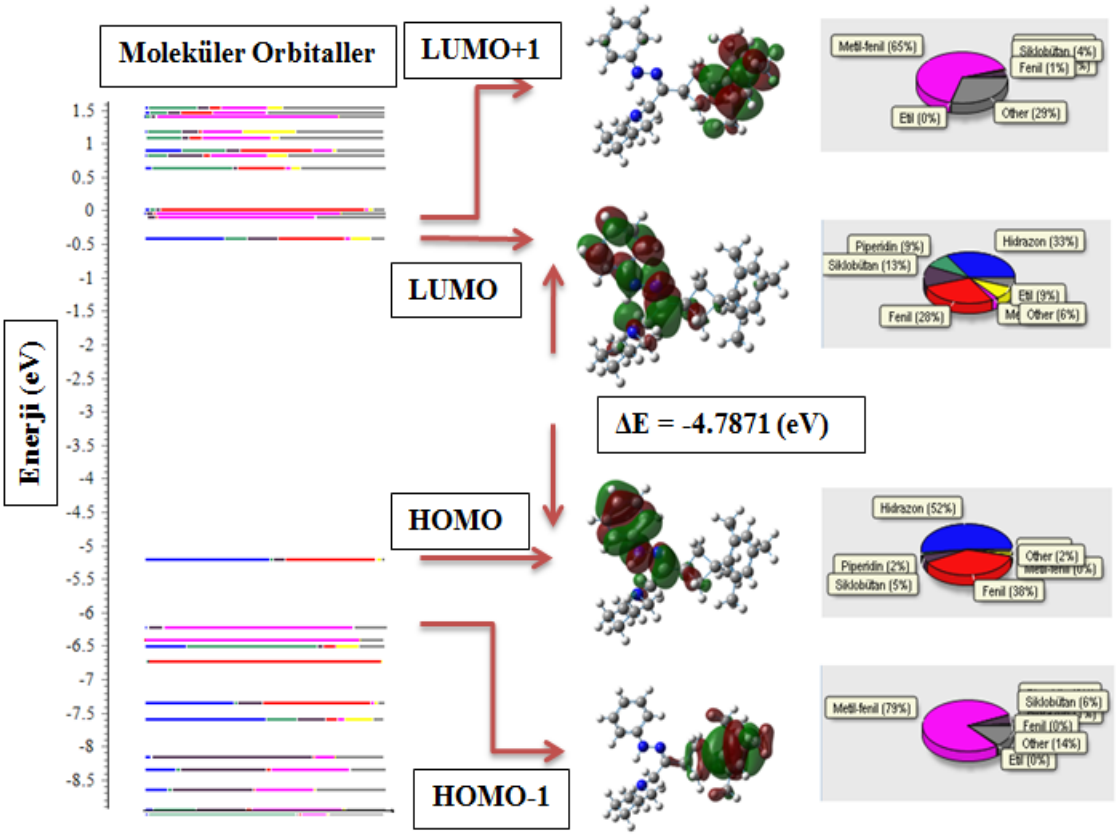
Çizelge 4.5'de ve 4.6' da yapı parametre değerleri $C_{21}H_{20}N_4O_2S$ ve $C_{27}H_{37}N_3$ olarak verilmiştir. Çizelge 4.7 ve 4.8' deki bileşiklerinin de moleküler orbital enerji seviyelerinin geçişleri, yüzde dağılımları, soğurma dalgaboyları ve osilatör gerilmeleri verilmiştir. Şekil 4.11'de ve 4.12' de 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.

Çizelge 4.6 $C_{27}H_{37}N_3$ bileşiği için hesaplanan elektronik yapı parametreleri (1 a.u. = 27.2116 eV)

$C_{27}H_{37}N_3$	B3LYP/ 6-311G Gaz	B3LYP/ 6-311G(d, p) Gaz	B3LYP/ 6-311G Su	B3LYP/ 6-311G(d, p) Su	HF/ 6-311G (d, p) Gaz	B3PW91/ 6-311G Gaz
E_{HOMO} (eV)	-5.0875	-5.1177	-5.3373	-5.3558	-7.3820	-5.1136
E_{LUMO} (eV)	-0.3548	-0.3306	-0.5475	-0.5157	3.6363	-0.3592
$\Delta E = E_{HOMO}-E_{LUMO}$ (eV)	-4.7327	-4.7871	-4.7898	-4.8401	-11.0183	-4.7544
Toplam enerji (a.u.)	-1215.31	-1215.67	-1215.32	-1215.68	-1207.53	-1214.85
IP (eV)	5.0875	5.1177	5.3373	5.3558	7.3820	5.1136
EA (eV)	0.3548	0.3306	0.5475	0.5157	-3.6363	0.3592
μ (eV)	-2.7211	-2.7241	-2.9424	-2.9357	-1.8728	-2.7364
χ (eV)	2.7211	2.7241	2.9424	2.9357	1.8728	2.7364
η (eV)	2.3663	2.3935	2.3949	2.4200	5.5091	2.3772
S (eV^{-1})	0.2113	0.2089	0.2088	0.2066	0.0907	0.2103
ω (eV)	1.5645	1.5502	1.8077	1.7805	0.3181	1.5747



Şekil 4.9 $C_{22}H_{24}N_4OS$ bileşiğinin B3LYP/6–311G(d, p) metodu ile gaz fazında hesaplatılan moleküler orbitallere fonksiyonel grupların yüzde katkıları



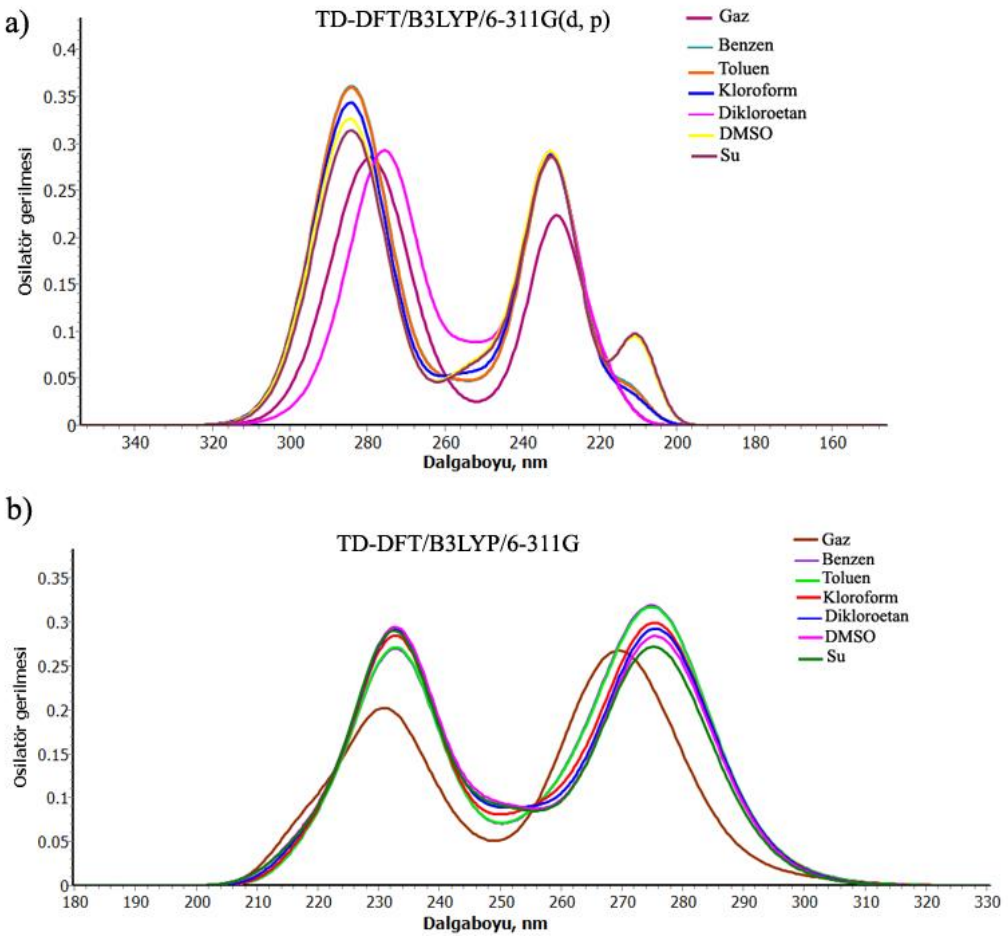
Şekil 4.10 $C_{27}H_{37}N_3$ bileşiğinin B3LYP/6–311G(d, p) metodu ile gaz fazında hesaplatılan moleküler orbitallere fonksiyonel grupların yüzde katkıları

Çizelge 4.7 $C_{22}H_{24}N_4OS$ bileşiğinin moleküler orbital enerji seviyelerinin geçişleri, grupların yüzde katkıları, soğurma dalgaboyları ve osilatör gerilmeleri (f) (HOMO: H ve LUMO: L)

TD-DFT	Dalgaboyları(nm) (% Dağılımlar)	f	MO→MO	TD-DFT	Dalgaboyları(nm) (% Dağılımlar)	f	MO→MO
6-311G (d, p) Gaz	285(39%) 280(34%) 277(39%) 232(28%)	0.089 0.062 0.144 0.147	H→L+1 H-2→L H→L H→L+5	**6-311G Gaz**	275(42%) 271(37%) 266(60%) 230(27%)	0.081 0.078 0.139 0.112	H→L H→L+1 H-4→L H→L+3
6-311G (d, p) Benzen	285(82%) 279(41%) 236(29%) 233(49%)	0.317 0.035 0.054 0.085	H→L H→L+1 H→L+4 H-5→L	**6-311G Benzen**	276(66%) 236(46%) 232(57%) 221(56%)	0.297 0.121 0.072 0.047	H→L H-6→L H-5→L H→L+2
6-311G (d, p) Toluen	285(82%) 233(50%) 231(65%) 227(51%)	0.318 0.074 0.099 0.058	H→L H-5→L H-7→L H→L+2	**6-311G Toluen**	275(64%) 236(50%) 232(41%) 230(37%)	0.297 0.124 0.078 0.061	H→L H-6→L H-5→L H-3→L+1
6-311G (d, p) Kloroform	285(87%) 257(49%) 237(29%) 232(50%)	0.323 0.036 0.077 0.155	H→L H-1→L H-5→L H-7→L	**6-311G Kloroform**	275(52%) 234(33%) 230(38%) 221(45%)	0.288 0.193 0.070 0.040	H-1→L H-5→L H-1→L+3 H→L+2
6-311G (d, p) Dikloroetan	285(89%) 238(%76) 232(38%) 227(53%)	0.324 0.082 0.159 0.051	H→L H-4→L H-7→L H→L+2	**6-311G Dikloroetan**	276(59%) 234(51%) 229(51%) 221(46%)	0.280 0.222 0.068 0.036	H-1→L H-7→L H-1→L+3 H→L+2
6-311G (d, p) DMSO	285(89%) 238(71%) 232(39%) 210(26%)	0.318 0.069 0.156 0.045	H→L H-3→L H→L+3 H→L+5	**6-311G DMSO**	275(60%) 253(38%) 234(48%) 229(55%)	0.268 0.045 0.230 0.057	H-1→L H-5→L H-7→L H-1→L+3
6-311G (d, p) Su	284(88%) 238(84%) 231(39%) 210(45%)	0.305 0.064 0.156 0.050	H→L H-3→L H→L+3 H→L+5	**6-311G Su**	275(60%) 253(39%) 233(47%) 228(56%)	0.256 0.044 0.227 0.059	H-1→L H-5→L H-7→L H-1→L+3

Çizelge 4.8 $C_{27}H_{37}N_3$ bileşiğinin moleküler orbital enerji seviyelerinin geçişleri, yüzde dağılımları, soğurma dalgaboyları ve osilatör gerilmeleri (f) (HOMO: H ve LUMO: L)

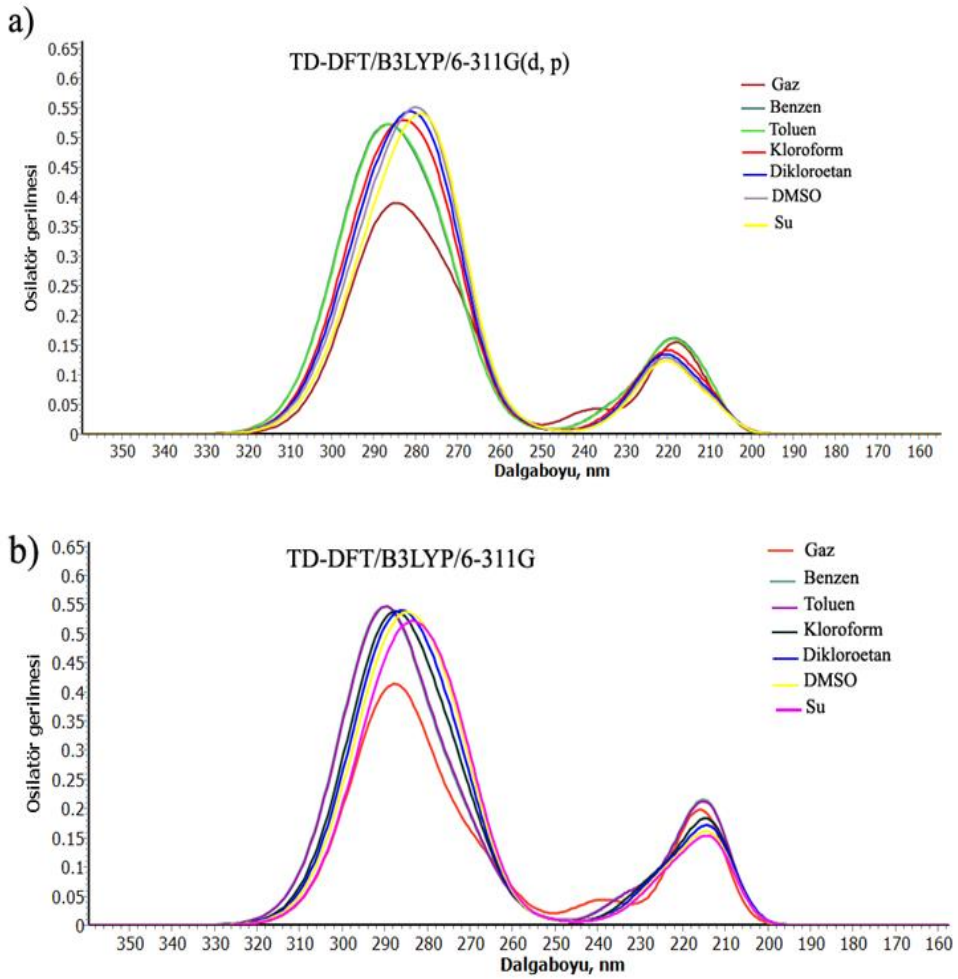
TD-DFT	Dalgaboyları (nm) (% Dağılımlar)	f	MO→MO	TD-DFT	Dalgaboyları (nm) (% Dağılımlar)	f	MO→MO
6-311G (d, p) Gaz	287(90%) 271(79%) 238(81%) 219(65%)	0.337 0.192 0.035 0.064	H→L H→L+3 H→L+4 H-1→L+1	**6-311G Gaz**	288(95%) 269(84%) 219(67%) 214(64%)	0.400 0.115 0.082 0.063	H→L H→L+3 H-4→L+6 H-1→L+1
6-311G (d, p) Benzen	290(96%) 275(64%) 220(52%)	0.424 0.285 0.070	H→L H→L+2 H-1→L+1	**6-311G Benzen**	291(96%) 273(70%) 214(43%)	0.516 0.174 0.094	H→L H→L+1 H-1→L+2
6-311G (d, p) Toluen	290(92%) 275(59%) 220(37%)	0.419 0.290 0.049	H→L H→L+2 H-1→L+1	**6-311G Toluen**	291(96%) 273(77%) 214(49%)	0.514 0.177 0.090	H→L H→L+1 H-1→L+2
6-311G (d, p) Klorofom	289(88%) 275(80%) 219(53%)	0.354 0.359 0.076	H→L H→L+2 H-1→L+2	**6-311G Klorofor m**	289(94%) 274(88%) 214(35%)	0.472 0.225 0.072	H→L H→L+1 H-2→L+2
6-311G (d, p) Dikloroet an	290(87%) 276(%82) 219(56%)	0.318 0.404 0.090	H→L H→L+2 H-1→L+2	**6-311G Dikloroet an**	289(92%) 275(88%) 214(62%)	0.444 0.262 0.076	H→L H→L+1 H-2→L+2
6-311G (d, p) DMSO	290(85%) 276(81%) 219(41%)	0.283 0.438 0.085	H→L H→L+2 H-2→L+2	**6-311G DMSO**	289(90%) 275(86%) 214(64%)	0.411 0.295 0.082	H→L H→L+1 H-2→L+2
6-311G (d, p) Su	289(88%) 275(80%) 219(43%)	0.259 0.442 0.081	H→L H→L+2 H-2→L+3	**6-311G Su**	288(89%) 275(85%) 214(65%)	0.384 0.304 0.081	H→L H→L+1 H-2→L+2



Şekil 4.11 $C_{22}H_{24}N_4OS$ bileşiğinin gaz ve çözücü ortamlarında

a) ZB-YFT/B3LYP/6-311G(d, p) ile hesaplatılan UV-vis spektrumları

b) ZB-YFT/B3LYP/6- 311G ile hesaplatılan UV-vis spektrumları



Şekil 4.12 $C_{27}H_{37}N_3$ bileşiğinin gaz ve çözücü ortamlarında

a) ZB-FT/B3LYP/6-311G(d, p) ile hesaplatılan UV-vis spektrumları

b) ZB-YFT/B3LYP/6-311G ile hesaplatılan UV-vis spektrumları

4.6 $C_{22}H_{24}N_4OS$ ve $C_{27}H_{37}N_3$ Moleküler Yapıların DNA Bazları ile Etkileşimi

$C_{22}H_{24}N_4OS$ ve $C_{27}H_{37}N_3$ bileşikleri, adenin, guanin, sitozin ve timin gibi DNA bazları DFT/B3LYP/6–311G(d, p) metodu ile taban durumda ve su ortamında önce optimize edilmiş daha sonra tek nokta enerji hesabı yapılarak global reaktiflik parametreleri hesaplanmıştır. ECT (elektrofiliklik esaslı yük aktarma) yöntemi ve ΔN (yük aktarma) parametreleri, bu bileşikler ve DNA bazları arasındaki etkileşimi belirlemek için kullanılmıştır. ECT ve ΔN için gerekli formüller aşağıda verilmiştir.

Moleküler yapı ve DNA bazları arasındaki global etkileşimleri araştırmakta kullanılan bir parametre, sistem A'dan sistem B'ye aktarılan ve elektronların kesirli sayısını temsil eden ΔN parametresidir (Parr 1989 and Iczkowski 1961).

$$\Delta N = \frac{\mu_B - \mu_A}{2(\eta_A + \eta_B)} \tag{4.6}$$

Burada μ_A, μ_B ve η_A, η_B sırasıyla A ve B sistemlerinin kimyasal potansiyel ve kimyasal sertlikleridir. Eğer ΔN < 0 ise, yük A'dan B'ye (A elektron donörü gibi davranır) akar ve ΔN > 0 ise yük B'den A'ya akar (A elektron alıcısı olarak davranır). Küresel elektrofilikliğin tanımı ile ilişkili olarak, elektrofilin çevreden kabul edebileceği ΔN_{maks} maksimum elektronik yükü hesaba katan ek ve faydalı bir ilişki vardır. Burada, çevre, örneğin çözücü ile etkileşmeden gelen dış etkiler veya daha basit bir şekilde molekül içindeki yan grupların varlığından gelen alan etkileri olarak gösterilebilir.

$$\Delta N_{maks} = -\mu / \eta \tag{4.7}$$

Bir sistemin elektrofilikliği ΔN maks cinsinden aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\omega = \mu^2 / 2\eta = (-\mu/2)(-\mu/\eta) = \chi \Delta N_{maks} / 2 \tag{4.8}$$

Böylece,

$$\Delta N_{maks} = 2\omega / \chi = 2\omega \mathrm{X} \tag{4.9}$$

Burada $\mathrm{X} = 1/\chi$

A ve B gibi iki sistemin birbirine yaklaştığını düşünürsek, aralarındaki yük aktarma miktarı elektrofiliklik açısından yazılabilir, yani elektrofiliklik temelli yük aktarma (ECT) aşağıdaki gibi olur.

$$ECT = (\Delta N_{maks})_A - (\Delta N_{maks})_B = 2[\omega_A X_A - \omega_B X_B] \tag{4.10}$$

ECT < 0 ise, yük A'dan B'ye (A bir elektron donörü olarak işlev görür) akar ve ECT > 0 ise yük B'den A'ya (A bir elektron alıcısı olarak davranır) akar. Eğer X ve Y gibi iki sistem bir araya getirilirse, bir reaksiyonda olduğu gibi kimyasal potansiyelin sabit değerleri ile tek bir sistem oluşturmaları gerekir. Negatif kimyasal potansiyel mutlak elektronegatiflik olarak adlandırılabilir ve elektronların daha az elektronegatif bir sistemden daha elektronegatif bir sisteme transferi her zaman vardır. Bileşiklerin DNA bazları ile olası etkileşimi hakkında bilgi edinmek için bileşikler ve DNA bazları arasındaki yük transfer miktarı, ΔN ve ECT yöntemlerine dayanarak hesaplanabilir.

Çizelge 4.9 B3LYP/6-311G(d, p) ve su ortamında hesaplatılan DNA bazlarının küresel reaktiflik parametreleri ile ΔN ve ECT yük aktarım parametreleri (A: DNA bazları, B: Moleküler yapılar)

	Adenin	**Guanin**	**Sitozin**	**Timin**	
E_{HOMO} (eV)	-6.2393	-5.8725	-6.5515	-6.8192	
E_{LUMO} (eV)	-0.8090	-0.4204	-0.9978	-1.1325	
$\Delta E = E_{HOMO} - E_{LUMO}$ (eV)	-5.4303	-5.4521	-5.5537	-5.6867	
Toplam enerji (a.u.)	-467.45	-542.72	395.06	-453.59	
IP (eV)	6.2393	5.8725	6.5515	6.8192	
EA (eV)	0.8090	0.4204	0.9978	1.1325	
μ (eV)	-3.5241	-3.1464	-3.7746	-3.9758	
χ (eV)	3.5241	3.1464	3.7746	3.9758	
η (eV)	2.7151	2.7260	2.7768	2.8433	
S (eV^{-1})	0.1986	0.1834	0.1801	0.1758	
ω (eV)	2.4665	1.8156	2.5660	2.7789	
ΔN	-0.0649	-0.1011	-0.0403	-0.0209	**$C_{22}H_{24}N_4OS$**
ECT	-0.2960	-0.5420	-0.3364	-0.2982	**$C_{22}H_{24}N_4OS$**
ΔN	0.0573	0.0205	0.0807	0.0988	**$C_{27}H_{37}N_3$**
ECT	0.1868	-0.0590	0.1466	0.1849	**$C_{27}H_{37}N_3$**

$C_{22}H_{24}N_4OS$ moleküler yapısı için hesaplama sonuçlarına bakıldığında hem ΔN hem de ECT değerlerine göre DNA bazlarından moleküler yapıya yük aktarımın olduğunu ve en fazla etkileşimin guanine bazı ile gerçekleşeceğini söyleyebiliriz. $C_{27}H_{37}N_3$ moleküler yapısı için ise genel olarak yük aktarımın molekülden DNA bazlarına olduğunu ve en fazla etkileşimin ECT parametresine göre adenin ΔN parametresine göre timin ile olduğunu söyleyebiliriz.

4.7 $C_{22}H_{24}N_4OS$ ve $C_{27}H_{37}N_3$ Moleküler Yapıların Termodinamik Özellikleri

$C_{22}H_{24}N_4OS$ ve $C_{27}H_{37}N_3$ moleküler yapıların toplam enerjileri, dipol momentleri, sıfır-nokta titreşimsel enerjileri (ZPVE), standart termodinamik parametreleri olan, ısı sığası C_{tit}, entropisi S_{tit}, ve entalpisi H_{tit}, 298.15 K sıcaklığında ve 1 atm basıçta taban durumda B3LYP/6–311G, B3LYP/6–311G(d, p) ve B3PW91/6–311G metotları ile taban durumda, gaz fazında hesaplatılmıştır. Çizelge 4.10 ve 4.11 den de görüldüğü gibi moleküler yapıların Hartee enerjilerinin, ZPVE ve E_{toplam} enerjilerinin B3LYP/6–311G(d, p) metodu ile diğer metotlara göre daha düşük bulunduğunu söylenebilir. 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 4.10 $C_{22}H_{24}N_4OS$ moleküler yapısının termodinamik parametreleri

Termodinamik Parametreler (298 K and 1 atm)	**B3LYP 6-311G**	**B3LYP 6-311G(d, p)**	**B3PW91 6-311G**
SCF enerjisi (Hartree)	-1544.665	-1545.057	-1544.167
Toplam enerji (termal), E_{toplam}(kcal mol^{-1})	282.525	281.362	283.557
Sabit hacimde ısı sığası, C_{tit}(cal mol^{-1}K^{-1})	92.058	92.805	91.664
Entropi, S_{tit} (cal mol^{-1} K^{-1})	103.611	103.623	103.303
Entalpi, H (kcal mol^{-1})	16.744	16.833	16.704
Titreşimsel enerji, E_{tit} (kcal mol^{-1})	280.748	279.585	281.779
Sıfır-nokta titreşimsel enerji, E_0 (kcal mol^{-1})	266.373	265.122	267.446
Dönü sabitleri (GHz) A	0.286	0.293	0.290
B	0.064	0.064	0.064
C	0.060	0.060	0.061
Dipol moment (Debye)	6.154	5.529	6.091

Çizelge 4.11 $C_{27}H_{37}N_3OS$ moleküler yapısının termodinamik parametreleri

Termodinamik Parametreler (298 K and 1 atm)	**B3LYP 6-311G**	**B3LYP 6-311G(d, p)**	**B3PW91 6-311G**
SCF enerjisi (Hartree)	-1214.721	-1215.083	-1214.261
Toplam enerji (termal), E_{toplam}(kcal mol^{-1})	389.837	387.373	390.942
Sabit hacimde ısı sığası, C_{tit}(cal mol^{-1}K^{-1})	108.570	110.214	108.231
Entropi, S_{tit} (cal mol^{-1} K^{-1})	112.707	113.689	111.861
Entalpi, H (kcal mol^{-1})	18.853	19.074	18.815
Titreşimsel enerji, E_{tit} (kcal mol^{-1})	388.060	385.596	389.165
Sıfır-nokta titreşimsel enerji, E_0 (kcal mol^{-1})	371.567	368.892	372.719
Dönü sabitleri (GHz) A	0.183	0.182	0.186
B	0.086	0.086	0.086
C	0.070	0.070	0.071
Dipol moment (Debye)	3.987	3.694	4.092

5. DENEYSEL SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında $C_{22}H_{24}N_4OS$ ve $C_{27}H_{37}N_3$ bileşiklerinin hem kristal yapıları hem de moleküler yapıları araştırıldı. Bileşiklerin kristal yapıları tek kristal X-ışını kırınımı analizi ile yapıldı. 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) kullanılmıştır.

$C_{22}H_{24}N_4OS$ bileşiğinin monoklinik kristal sisteminde ve C 2/c uzay grubunda kristallendiği X-ışını kırınımı analiz ile elde edilmiştir. Birim hücre parametreleri ise a= 36.2285(16) Å, b= 5.7123(2) Å, c= 32.4600 Å, α=γ= 90° ve β= 142.893(2)° olarak bulunmuştur. Mümkün bazı bağ parametreleri literatürdeki benzer çalışmalar ile karşılaştırılmış olup deneysel değerlerin oldukça uyumlu olduğu görülmüştür. Bileşikte C–H…O molekül içi ve C–H…N moleküller arası hidrojen bağları kristal yapıda gözlenen bağlar olup moleküller arası bağlar kristal paketlenmeyi oluşturup, kristal yapıyı dengelemektedir.

$C_{27}H_{37}N_3$ bileşiği ise, monoklinik kristal sisteminde ve P 2_1/n uzay grubunda kristallenmiştir. Birim hücre parametrelerinin a= 9.2480(4) Å, b= 10.7349(5) Å, c= 24.7125(10) Å, α=γ= 90° ve β= 97.180(4)° olduğu X-ışınımı kırınımı analizinden elde edilmiştir. Bağ parametreleri benzer çalışmalar ile karşılaştırılmış olup, oldukça uyumlu olduğu gözlenmiştir. Bileşikte C–H…N ve N–H…N molekül içi hidrojen bağları gözlenmiş fakat klasik moleküller arası hidrojen bağı gözlenmemiştir. Kristal paketlenme moleküller arası π–ring etkileşimleri ile oluşmuştur.

Farklı baz setleri, farklı baz fonksiyonları ve farklı hesaplamalı kimya yöntemleri kullanılarak hem gaz hem de su ortamında taban durumda her iki moleküler yapı optimize edilmiş ve bağ parametreleri X-ışınımı kırınımından elde edilen deneysel değerler ile karşılaştırılmıştır. Regresyon analizi sonucu R^2 değerlerine bakıldığında, moleküler yapıların su ortamından elde edilen değerlerinin deneysel değerler ile daha uyumlu olduğunu görülmüştür. Gaz ortamında ise 6–311G(d, p) baz seti yapılan hesaplamalar sonucunde elde edilen değerlerin deneysel değerler ile daha uyumlu olduğunu söylenebilir.

Moleküler yapıların her ikisine de B3LYP/6–311G(d, p) baz seti ile taban durumda sıfır nokta enerji hesabı yaptırılarak MEP haritaları elde edilmiştir. Moleküler elektrostatik potansiyel haritalarındaki farklı bölgelerdeki elektron yoğunluklarının hem $C_{22}H_{24}N_4OS$ bileşiği için hem de $C_{27}H_{37}N_3$ bileşiği için X-ışınımı kırınımı analizinden elde edilen molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarının varlığını doğruladığını söyleyebiliriz.

Hem MEP haritalarını dsteklemek hem de moleküler yapılardaki elektrofilik ve nükleofilik atomları araştırmak için moleküler yapıların Fukui fonksiyonları B3LYP/6–311G(d, p) metdu ile hesaplatılmıştır. NPA yüklerinden elde edilen sonuçlara bakıldığında hidrojen bağına katılan atomların nükleofilik (D) /elektrofilik (A) 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, B3LYP ve B3PW91 baz fonksiyonları ile hesaplatılmış, deneysel bazı titreşim parametreleri ile karşılaştırılması yapılmıştır. Elde edilen frekans değerlerinin hem deneysel değerler ile hem de literatürdeki benzer bileşikler için verilen titreşim frekans değerleri ile uyumlu olduğu bulunmuştur.

Moleküler yapıların elektronik parametrelerinden HOMO ve LUMO seviyeleri DFT ve HF metotları ile B3LYP/B3PW91 ve 6–311G ve 6–311G(d, p) baz setleri ile hem gaz hem de su ortamında taban durumda sıfır nokta enerji hesabı ile hesaplatılmıştır. Ayrıca moleküler orbitallerden HOMO ve LUMO enerjileri kullanılarak, moleküler yapıların küresel reaktiflik parametreleri elde edilmiştir. Yapılan hesaplamalar sonucunda su ortamında moleküler yapıların enerji değerlerinde artış olduğu bulunmuştur.

Enerji hesaplama sonuçlarına göre B3LYP metodu, B3PW91 ve HF metotlarına göre oldukça iyi sonuçlar vermiştir ve moleküler yapıların genel olarak gaz ortamına göre su ortamında daha kararlı ve daha sert olduğunu söyleyebiliriz. Moleküler yapıların elektrofilisiti indeks (ω) ve kimyasal potansiyel (μ) değerlerine bakıldığında, gaz ortamına göre su ortamında elektrofilisiti indeks değerinin artmış olduğunu kimyasal potansiyel değerinin ise azalmış olduğunu söyleyebiliriz.

Moleküler yapılar su ortamında elektrofilik özellik göstermişlerdir. Her iki moleküler yapı kendi aralarında karşılaştırıldığında, su ortamında, $C_{22}H_{24}N_4OS$ bileşiğinin $C_{27}H_{37}N_3$ bileşiğine göre daha sert olduğunu, $C_{27}H_{37}N_3$ bileşiğinin elektrofilisiti indeks değeri diğer moleküler yapıya göre daha düşük olduğundan bu bileşiğin diğer yapıya göre daha nükleofilik olduğunu söyleyebiliriz. Ayrıca $C_{22}H_{24}N_4OS$ bileşiğinin HOMO enerji seviyesine en fazla katkının triazol halkasının atomlarından LUMO seviyesine ise kükürt atomundan geldiğini, $C_{27}H_{37}N_3$ bileşiğinin HOMO enerji seviyesine en fazla katkının hidrazon grubunun atomlarından ve LUMO seviyesine ise fenil halkasının atomlarından gelmiştir.

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

Moleküler yapıların, adenin, guanin, sitozin ve timin gibi DNA bazları ile etkileşimi, DFT/B3LYP/6–311G(d, p) metodu ile su ortamında ECT ve ΔN parametreleri kullanılarak araştırılmıştır. $C_{22}H_{24}N_4OS$ moleküler yapısı ile DNA bazları arasındaki yük aktarımının DNA → $C_{22}H_{24}N_4OS$ bileşiğine doğru ve en fazla etkileşimin guanin bazı ile olduğunu (Guanin > Sitozin > Timin > Adenin), $C_{27}H_{37}N_3$ moleküler yapısı ile DNA bazları arasındaki yük aktarımının $C_{27}H_{37}N_3$ → DNA bazlarına doğru ve en fazla etkileşimin ise ΔN parametresine göre timin ile (Timin > Sitozin > Adenin > Guanin) ECT yöntemine göre ise adenin ile (Adenin > Timin > Sitozin > Guanin) olmuştur.

Moleküler yapıların termodinamik parametreleri ise B3LYP ve B3PW91 baz fonksiyonları 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 entropilerinin ise daha fazla olduğu görülmüştür.

Bu tez çalışmasından elde ettiğimiz sonuçlar,

"X-ray Analyses and Investigation of the Interactions with DNA Bases of Compound $C_{22}H_{26}N_4OS$" bildiri başlığı ile poster olmak üzere ve "Investigation of Solvent Effect on Molecular Orbital Energies of 2-(4-Ethyl-5-pyridin-4-yl-4*H*-[1,2,4]triazol-3-ylsulfanyl)-1-(3-methyl-3-phenyl-cyclobutyl)-ethanone by Density Functional Theory" bildiri başlığı ile sözlü olmak üzere International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences konferansında 2018 yılında iki bildiri olarak sunulmuştur.

KAYNAKLAR

Almbladh C. and Von Barth U., "Exact results for the charge and spin densities, exchange-correlation potentials, and density-functional eigenvalues," Phys. Rev. B 31:3231, (1985).

Arıcı K. 2004. Teorik ve deneysel titreşim spektroskopisi yardımıyla bazı molekül ve bileşiklerin incelenmesi, G.Ü. Doktora Tezi.

Babu NR, Subashchandrabose S, Padusha MSA, Saleem H, Manivannan V, et al. (2014) Synthesis and structural characterization of (E)-N′- ((Pyridin-2-yl)methylene) benzohydrazide by X-ray diffraction, FTIR, FT-Raman and DFT methods. J Mol Struct 1072: 84-93.

Badawi HM (2009) Structural stability, C–N internal rotations and vibrational spectral analysis of non-planar phenylurea and phenylthiourea. Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc 72: 523-527.

Bharanidharan S, Saleem H, Subashchandrabose S, Suresh M, Ramesh Babu N., "FT-IR, FT-Raman and UV-Visible Spectral Analysis on (E)-N′-(thiophen-2-ylmethylene) Nicotinohydrazide" Archives in Chemical Research (2017) Vol:1 No. 2: 7.

Cullity, B., (1996), (Çeviren. Sümer), X-ışınları Difraksiyonu, İstanbul Teknik Üniversitesi Yayını, İstanbul.

Cullity, B. D., 1967. Elements of X-ray Diffraction. Addison-Wesley Publishing Company Inc., New York, 132-140 pp.

Cullity, B. D., 1956, New Printing (1978), Elements of X-Ray Difraction, Addison-Wesley, Pub. Com., USA.

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

Dirac P.A.M., Proc. Cambridge Phil. Soc. 26, 376 (1930).

Dubey, S. N., Yard, B. K. 1991. "Synthesis and Characterisation Of Some Bivalent Metal Complexes Of As- Triazine And its Schiff Bases", Synth. Reakt. Inorg. Met-Org. Chem., 21(9), 1299-1311. Gall, M., Hester Jr., J. B., Rudzik, A. D., Lahti, R. A.1976. "Synthesis and Pharmacology of Novel Anxiolytic Agents Derived from 2-[(Dialkylamino)methyl-4Htriazol-4-yl]benzophenones and Related Heterocyclic Benzophenones", J. Med. Chem., 19, 1057-1064.

Bonjean, J., Schunanck, W. 1987, "H_2-Antihistaminika, 35. Mitt. Synthese und H_2 antagonistische Wirkung imidazolylmethylthioalkyl-substituierter 1,2,4 Triazole", Arch.Pharm 320, 554-562.

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

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

Fletcher R. A., Hofstra G., Gao J., Plant and Cell Physiology, 27, 2, 367-371, 1986.

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

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

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

I. Kowalczyk, E. Bartoszak-Adamska, M. Jaskolski, Z. Dega-Szafran, M. Szafran, J Mol Struct 976, 119 (2010)

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

Kabak, M., 2004, X-ısınları Kristallografisi, Bıçaklar Kitabevi, Ankara.

Ke, W.; Sun, N.-B.; Wu, H.-K. Microwave assistant synthesis, crystal structure and biological activity of a 1,2,4-triazole compound. J. Chem. Soc. Pak. 2013, 35, 1239–1244.

Koch, W., Holthausen, M.C.2001.A Chemist's Guide to Density Functional Theory, John Wiley and Sons, p293, London.

Krishnakumar V, Dheivamalar S, Xavier RJ, Balachandran V (2006) Analysis of vibrational spectra of 4-amino-2, 6-dichloropyridine and 2- chloro-3,5 dinitropyridine based on density functional theory calculations. Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc 65: 147-154

Liu, X.F. Reactions of a diacetylenic tetracobalt carbonyl complex with monophosphine triphenylphosphine or diphosphines. Polyhedron 2014, 72, 66–71.

Mengliev, A.S., Yunusov. T.k., Stepanichenko, N.n., auelbekov, s.a., (1995) 'Synthesis and structure of 2- hydroxybenzaldehyde derivatives' Uzb. Khim. 2h. (3), 32-34.

M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, Ö. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, and D.J. Fox. Gaussian 09, Wallingford (CT, USA): Gaussian, Inc., (2009).

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

Mu, J.-X, Zhai, Z.-W., Yang, M.-Y., Sun, Z.-H., Wu, H.-K., Liu, X.-H, Crystals, 2016, 6, 4.

Neurath, G.B., Dünger, M., Pein, F.G., Ambrosius, D. ve Schreiber, O. (1977). Primary and secondary amines in the human environment. Food Cosmet. Toxicol., 15(4), 275–282.

Ouellette, R.J., Organic Chemistry: a brief introduction, 2 nd ed., Upper Saddle River: Prentice Hall, 1998.

Parr RG, Yang W 1989. Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford University Press, New York.

Perdew J.P. and Levy M., "Physical content of the exact Kohn-Sham orbital energies: Band gaps and derivative discontinuties." Phys. Rev. Lett. 51:1884-1887, (1983).

R.G. Parr, W. Yang, (1989). Density Functional Theory of Atoms andMolecules; Oxford University Press: Oxford, U.K.

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

Roothaan C. C. J., New developments in molecular orbital theory. Reviews of Modern Physics, 23(2) (1951) 69-89.

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

R.P. Iczkowski, J.L. Margrave, J. A. Chem. Soc. 83 (1961) 3547.

Saadullah G. Aziz & Shabaan A. Elroby & Abdulrahman Alyoubi & Osman I. Osman & Rifaat Hilal" Experimental and theoretical assignment of the vibrational s pectra of triazoles and benzotriazoles. Identification of IR marker bands and electric response properties"J Mol Model (2014) 20:2078

Sathyanarayanan DN (2000) Vibrational spectroscopy theory and Applications, 446-447.

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

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

Tantawy, A., Eisa, H., Ismail, A., Alexandria, M. E. 1988, "Synthesis of 1 (substituted)4-arylhydrazono-3-methyl-2-pyrazolin-5-ones as potential antiinflammatory agents", MEJ Pharm. Sci. 2, 113-116.

Tuzluca, F.N., (2007). Bazı Elementlerin L Tabakasından M ve N Tabakasına Boşluk Geçiş İhtimallerinin Ölçülmesi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik anabilim Dalı, Basılmamış Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş.

Varsanyi G (1973) Assignments for Vibrational Spectra of Seven Hundred Benzene derivatives, 1/2 Academic Kiaclo.

Varsanyi G (1974) Assignments of vibrational spectra of 700 Benzene Derivatives, Wiley, New York.

Zülfikaroğlu, A., Yüksektepe, Ç., Bati, H., Çalışkan, N., Büyükgüngör, O. 2009.

Wait, E., Phil, D., (1960), X-ray Powder Photography in Inorganic Chemistry, London, S. 6-22.

Wang, X., Shao, C.-F., Li, C.-P. 2011. "trans-Bis[4-amino-3,5-bis(2-pyridyl)-4H- 1,2,4-triazole-jN3]diaquacobalt(II bis(3-carboxy-5-nitrobenzoate)", Acta Cryst.,E67, m1344-m1345.

Weinhold F, Landis CR (2005) Valency and bonding: a natural bond orbital donor-acceptor perspective. Cambridge University Press.

Weng, J.Q.; Wang, L.; Liu, X.H. Synthesis, Crystal Structure and Herbicidal Activity of a 1,2,4-triazol- 5(4H)-one Derivative. J. Chem. Soc. Pak. 2012, 34, 1248–1252. Crystals 2016, 6, 4 9 of 9

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Gamze ARSLAN

Doğum Yeri : Ankara

Doğum Tarihi : 08.08.1990

Medeni Hali : Evli

Yabancı Dili : İngilizce

Adres : Bağlarbaşı Mahallesi 825.Sok. No:6/9 Merkez/ KIRIKKALE

Tel : 05318596106

E-Posta : gamze_tunar90@hotmail.com

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Selahattin Akbilek Lisesi 2009

Lisans : Selçuk Üniversitesi 2013

Yüksek Lisans : Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Bilimleri Fakültesi Fizik Anabilim Dalı 2019

EKLER

Investigation of Solvent Effect on Molecular Orbital Energies of 2-(4-Ethyl-5-pyridin-4-yl-4*H*-[1,2,4]triazol-3-ylsulfanyl)-1-(3-methyl-3-phenyl-cyclobutyl)-ethanone by Density Functional Theory*

Gamze Tunar[*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

Corresponding author e-mail: gamze_tunar90@hotmail.com

Abstract

The single crystal structure of 2-(4-Ethyl-5-pyridin-4-yl-4*H*-[1,2,4]triazol-3-ylsulfanyl)-1-(3-methyl-3-phenyl-cyclobutyl)-ethanone is obtained by the X-ray diffraction technique. The molecular structure of the crystal structure using X-ray results is optimized by using the Density Functional Theory (DFT) and Hartree-Fock (HF) from computational chemistry methods. In the calculations, the B3LYP base function, which gives good results for organic structures, and 6-311G (split valance) and 6-311G (d, p) (polarized), Hartree-Fock (HF)/6-311G(d, p) and B3PW91/6-311G were chosen as basis sets. Molecular orbital energies of molecular structures were calculated using TD-DFT with ultraviolet spectroscopy technique using the optimized structures with different basis sets. First, the molecular orbital energy levels in a gas phase are calculated using a molecular structure, the B3LYP/6-311G and B3LYP/6-311G (d, p) methods, and then the energy levels are calculated in different solvent environments of this molecular structure to determine the molecular energy levels of the solvent effect and dipole moment effect was investigated.

Keywords: Triazole, DFT, X-ray, Single Crystal, UV-vis

EKLER

X-ray Analyses and Investigation of the Interactions with DNA Bases of Compound $C_{22}H_{26}N_4OS$*

Gamze Tunar[*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

Corresponding author e-mail: gamze_tunar90@hotmail.com

Abstract

The single crystal structure of $C_{22}H_{26}N_4OS$ is obtained by the X-ray diffraction technique. The molecular structure of the crystal structure using X-ray results is optimized by using the Density Functional Theory (DFT) and Hartree-Fock (HF) from computational chemistry methods. In the calculations, the B3LYP base function, which gives good results for organic structures, and 6-311G (split valance) and 6-311G (d, p) (polarized), Hartree-Fock (HF)/6-311G(d, p) and B3PW91/6-311G were chosen as basis sets. Molecular orbital energies of molecular structures were calculated using TD-DFT with ultraviolet spectroscopy technique using the optimized structures with different basis sets. First, the molecular orbital energy levels in a gas phase are calculated using a molecular structure, the B3LYP/6-311G and B3LYP/6-311G (d, p) methods, and then the energy levels are calculated in different solvent environments of this molecular structure to determine the molecular energy levels of the solvent effect and dipole moment effect was investigated. The presence of any interaction between DNA bases such as adenine, guanine, cytosine and thymine and the compound was investigated by the DFT method. And also, the interactions between this compound and DNA bases are determined by using the ECT (electrophilicity-based charge transfer) method.

Keywords: Triazole, DFT, X-ray, Single Crystal, DNA bases

X-ray Analyses and Investigation of the Interactions with DNA Bases of Compound $C_{22}H_{26}N_4OS$

Gamze Tunar[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

Abstract

The single crystal structure of $C_{22}H_{26}N_4OS$ is obtained by the X-ray diffraction technique. The molecular structure of the crystal structure using X-ray results is optimized by using the Density Functional Theory (DFT) and Hartree-Fock (HF) from computational chemistry methods. In the calculations, the B3LYP base function, which gives good results for organic structures, and 6-311G (split valance) and 6-311G (d, p) (polarized), Hartree-Fock (HF)/6-311G(d, p) and B3PW91/6-311G were chosen as basis sets. Molecular orbital energies of molecular structures were calculated using TD-DFT with ultraviolet spectroscopy technique using the optimized structures with different basis sets. First, the molecular orbital energy levels in a gas phase are calculated using a molecular structure, the B3LYP/6-311G and B3LYP/6-311G (d, p) methods, and then the energy levels are calculated in different solvent environments of this molecular structure to determine the molecular energy levels of the solvent effect and dipole moment effect was investigated. The presence of any interaction between DNA bases such as adenine, guanine, cytosine and thymine and the compound was investigated by the DFT method. And also, the interactions between this compound and DNA bases are determined by using the ECT (electrophilicity-based charge transfer) method.

Introduction

In recent years, 1,2,4-triazole compounds have represented an important class of nitro-linked heterocyclic compounds, and they are often used in the medicinal or agricultural areas.The 1,2,4-triazoles are considered an important nucleus that is associated with numerous biological activities, such as herbicidal, antifungal, antiviral, GHS-R1a ghrelin receptor, antimicrobial, anticancer, anticonvulsant, and antitubercular activities. In addition, Diniconazole, Triadimefon, Triadimenol, Flusilazole, Fluconazole, Itraconazole, which have a 1, 2, 4-triazole moiety, appear to be very effective. Besides, pyridines display outstanding activities, such as fungicidal, herbicidal, anticancer, antiviral, antimicrobial, and anti-inflammatory activity. In this paper, [1, 2, 4] triazole compound has been synthesized via the classical synthesis method, and its crystal structure has also been determined by X-ray single crystal diffraction analysis.

Methods

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/6-311G, B3PW91/6-311G, B3LYP/6-311G (d, p), and HF/6-311G (d, p) were chosen as the basis set.

Results and Discussion

From the crystal structure analysis, it can be seen that the C(6)–N(3) and C(7)–N(4) bond length of 1.316(2) Å and 1.311(2)Å are shorter than that of C(6)–N(2) and C(7)–N(2) (1.360(2)Å and 1.369(2)Å), which indicates that the bond of C(6)–N(3) and C(7)–N(4) are a double bond. Moreover, the C(11)–O(1) bond length of 1.206(2) Å is also double bond. Generally, the average bond lengths and bond angles of ring systems (phenyl, pyridine and triazole) are in normal ranges. The bond angle of C(7)–S(1)–C(10) is 99.41(7)°.

Table 1. Crystallographic data of (1)

Table 1 Crystallographic data of the single crystal structure

Empirical formula	$C_{22}H_{26}N_4OS$
Molecular weight	392.51
Temperature, T (K)	296
Wavelength (Å)	0.71073
system	triaxedaxe
size (mm³)	0.320 x 0.607 x 0.780
Space group	C 2/c
a (Å)	36.2285(16)
b (Å)	7.7125(2)
c (Å)	32.4800
α (°)	90
β (°)	142.895(2)
γ (°)	90
Volume, V (Å³)	4032.7(3)
Z	8
Calculated density (Mg m⁻³)	1.247
θ Range (°)	1.86 - 28.75
Index ranges	h= -45 - 45; k= -7 - 7; l= -
Measured reflections	38 - 40
Independent reflections	12589
Observed reflections (I>2σ)	4291
Goodness-of-fit on F²	3428
R1 index (I>2σ)	0.994
wR2 index (I>2σ)	0.035
Δρmax, Δρmin, (e.Å³)	0.088
Rint, Rsigma	-0.268, 0.212
	0.027, 0.023

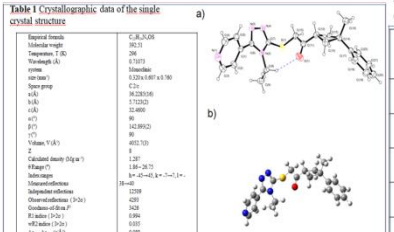


Figure 1 a) X-ray result and **b)** The optimized structure by DFT/B3LYP with 6-311G(d, p)

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

	Experimental	B3LYP 6-311G	B3PW91 6-311G	B3LYP 6-311G (d, p)	HF 6-311G (d, p)	B3LYP 6-311G (d, p) Water Media
Bond lengths (Å)						
N(1)-C(1)	1.328(2)	1.349	1.348	1.334	1.317	1.337
N(1)-C(4)	1.352(2)	1.354	1.351	1.339	1.321	1.340
N(2)-C(6)	1.360(2)	1.390	1.384	1.378	1.363	1.374
N(2)-C(7)	1.369(2)	1.383	1.377	1.375	1.359	1.373
N(2)-C(8)	1.478(2)	1.478	1.469	1.471	1.464	1.474
N(3)-C(6)	1.316(2)	1.319	1.337	1.320	1.286	1.322
N(3)-N(4)	1.374(2)	1.404	1.395	1.384	1.351	1.387
N(4)-C(7)	1.311(2)	1.326	1.325	1.313	1.282	1.316
C(7)-S(1)	1.744(2)	1.813	1.801	1.786	1.783	1.787
S(1)-C(10)	1.808(2)	1.893	1.878	1.829	1.809	1.831
C(11)-O(1)	1.206(2)	1.240	1.237	1.209	1.186	1.212
C(10)-C(11)	1.510(2)	1.516	1.510	1.529	1.525	1.526
Bond angles (°)						
C(5)-N(1)-C(4)	116.28(15)	117.35	117.31	116.89	117.40	116.84
C(1)-C(6)-N(2)	127.76(17)	127.82	127.78	127.54	128.02	127.47
C(6)-N(2)-C(7)	104.44(11)	104.68	104.73	105.76	105.12	104.16
N(2)-C(6)-N(3)	110.45(13)	109.78	109.72	109.91	110.18	109.90
N(2)-C(7)-N(4)	110.44(13)	111.01	110.93	110.88	111.05	110.86
C(6)-N(3)-N(4)	107.34(11)	107.56	107.60	108.13	107.87	107.96
N(2)-C(7)-S(1)	125.64(13)	124.55	124.63	124.22	124.40	124.41
N(2)-C(8)-C(9)	113.58(12)	113.21	113.22	113.37	113.36	113.31
N(1)-C(10)-C(11)	113.98(13)	113.01	114.74	115.69	115.40	115.86
C(10)-C(11)-O(1)	122.24(14)	122.58	122.58	122.84	122.71	122.72
O(1)-C(11)-C(12)	122.78(14)	122.22	122.25	122.63	122.81	122.82
C(12)-C(13)-C(14)	89.28(10)	89.71	89.55	89.63	89.36	89.55
C(12)-C(13)-C(14)	88.67(10)	88.71	88.57	88.75	88.70	88.63
Torsion angles (°)						
C(1)-C(6)-N(2)-C(8)	-2.7(2)	-8.69	-8.35	-10.05	-9.77	-9.10
C(1)-C(6)-N(2)-C(7)	-178.52(13)	170.96	170.91	170.87	170.28	170.28
C(6)-N(2)-C(8)-C(9)	104.19(17)	108.48	108.25	107.61	110.14	105.81
C(6)-N(2)-C(7)-S(1)	178.48(10)	178.33	179.09	179.17	178.48	179.02
C(8)-N(2)-C(7)-S(1)	-80.20(17)	-81.79	-82.71	-84.40	-82.80	-82.39
C(6)-N(2)-C(8)-N(3)	178.22(13)	170.48	170.65	169.48	169.51	172.89
C(8)-N(2)-C(7)-N(4)	-177.12(13)	-171.33	-171.72	-170.74	-170.57	-174.02
C(8)-N(2)-C(7)-S(1)	2.95(19)	7.49	7.01	8.65	8.55	6.44
N(2)-C(7)-S(1)-C(10)	-109.31(12)	-117.91	-119.15	-119.68	-123.29	-117.85
N(4)-C(8)-C(10)	70.77(12)	60.95	58.41	59.62	53.72	62.67
C(7)-S(1)-C(10)-C(11)	82.30(12)	74.62	74.55	73.47	69.32	73.88
S(1)-C(10)-C(11)-O(1)	-4.3(2)	-10.65	-10.12	-9.11	-5.73	-10.42

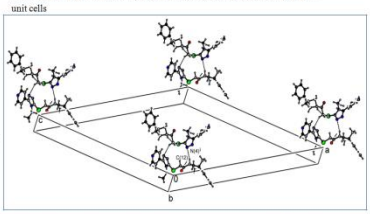
A (C(1)...C(5)/N(1)), B (N(2)-C(6)-N(3)-N(4)-C(7)), and D (C(17)...C(21)) rings are planar but C (C(12)...C(15)) ring is not a planar structure. The dihedral angles between these planes are as follows A/B= 37.04(7)°, B/C= 62.36(7)°, C/D= 38.03(9)°, A/C= 62.36(7)°, B/D= 31.50(7)°, ve A/D= 64.52(5)°. The 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 27.74(20)°. The value found in this study is in agreement with literature values. Fig. 2 is shown that the inter molecular interactions occur between C(12) (x, y, z) atom of cyclobutane ring (as donor) with N(4) (1/2-x, -1/2+y, 1/2- z) atom (as acceptor). C(12)–H(12)...N(4)^{i} inter molecular hydrogen bond linked two different molecules together resulting in a $R_2^2(13)$ hydrogen bonding motif. Fig. 1b shows the optimized structure of the single crystal. The molecular structure has been optimized by using DFT/B3LYP/B3PW91 and HF methods with two different basis sets both in gas phase and solvent phase (water media). The atomic coordinates of the crystal structure are used in order to optimize of the molecular structure in starting calculations. Some selected geometric parameters experimentally obtained and theoretically calculated by DFT method are listed in Table 2 and compared with X-ray results.

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

Symmetry code: (i) : 1/2-x, -1/2+y, 1/2-z

Hydrogen bond(Å,°)	D–H	H...A	D...A	D–H...A
C(8)–H(8B)...O(1)	0.97	2.44	3.310(4)	149
C(12)–H(12)...N(4)^{i}	0.98	2.47	3.418(2)	162

Figure 2 The inter molecular hydrogen bonds of $C_{22}H_{126}N_4O$ S compound in unit cells



From the graphs, in the gas and water solvent media B3LYP/6-311G (d, p) method were found to be the most compatible with the the experimental values in the bond lengths and bond angles of the molecular structure.

The molecular orbital energy calculations by DFT including B3LYP/6-311G and B3LYP/6-311G(d, p) levels were started from gas and solution phases. The theoretical and experimental molecular orbital energies of the molecule are given in Table 4. This organic solvents have different dielectric constants and dipole moments; benzene $\varepsilon = 2.27$, $\mu = 0$ D; toluene $\varepsilon = 2.38$, $\mu = 0.43$ D, chloroform $\varepsilon = 4.81$, $\mu = 1.15$ D, dichloroethane $\varepsilon = 10.36$, $\mu = 1.86$ D, DMSO $\varepsilon = 46.7$, $\mu = 3.9$ D, and water $\varepsilon = 80.1$, $\mu = 1.82$ D. The greater the dielectric constant influences the polarity. Another effect is the dipole moment. Results obtained from solvents having different polarities are shown in Table 4. Highest occupied molecular orbital (HOMO) and lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) are very important for computational chemistry and electronic absorption spectra. HOMO level with valence electrons of the molecule is easily give its electrons on the other hand; LUMO level can accept electrons [29]. The molecules with a high energy HOMO orbital tend to donate electrons to lower energy unoccupied orbitals of an acceptor such as a metal ion. The HOMO-LUMO gap and total energy are important stability indexes. A low total energy and large band gap indicate high stability and low chemical reactivity. In other words, a smaller band gap and higher total energy indicate less stability and higher reactivity of a molecule, and the easier the electron transition will be.

In present work, we investigate the effect of the solvent on total energies, dipole moments, E_{HOMO} and E_{LUMO} of the molecule and we say that these values increase with the increase of the polarity of the solvent for molecule. The frontier orbital gap helps characterize the chemical reactivity. A molecule with the narrow HOMO-LUMO gap is called a soft molecule and these soft molecules chemically reactive and unstable [30, 31]. In these processes, the potentially interesting electronic transitions are those involving narrow energy gaps.

Table 4 The calculated some absorption wavelength (λ) from 20 state, excitation energies (E), oscillator strength (f) and frontier orbital energies of compound **(1)** by TD-DFT method.

	Wavelength (nm) (% Contribution)	f	MO→MO	E_{HOMO} (ev)	E_{LUMO} (ev)	E_{HOMO-1} (ev)	E_{LUMO+1} (ev)	μ (D)	Total Energy (a.u.)	ΔE
6-311G (d, p) Gas	281(19%) 280(34%) 277(19%)	0.089 0.062 0.144	H(66)→L(72)+H+1 H(66)→L(72)+H+2 H(66)→L(73)+H	-6.4483	-1.1728	-6.8858	-1.1023	5.1295	-1243.11858	-4.9135
6-311G (d, p) Benzene	282(12%) 279(43%) 276(29%)	0.117 0.055 0.054	H(66)→L(72)+H+1 H(66)→L(73)+H H(66)→L(74)+H	-6.5372	-1.1428	-6.8810	-1.1035	6.0297	-1243.12017	-4.9144
6-311G (d, p) Toluene	281(12%) 279(43%) 277(12%)	0.118 0.074 0.089 0.058	H(66)→L(72)+H+1 H(66)→L(72)+H+2 H(66)→L(73)+H H(66)→L(74)+H	-6.5656	-1.1446	-6.7896	-1.1010	6.0320	-1243.12054	-4.9138
6-311G (d, p) Cloroform	281(13%) 277(29%) 276(29%) 272(29%)	0.123 0.058 0.077 0.155	H(66)→L(72)+H+1 H(66)→L(72)+H+2 H(66)→L(73)+H H(66)→L(74)+H	-6.5981	-1.0947	-6.7923	-1.1044	6.3314	-1243.12029	-4.9048
6-311G (d, p) Dichloroethane	283(19%) 280(7%) 276(29%) 272(35%)	0.124 0.082 0.159 0.051	H(66)→L(72)+H+1 H(66)→L(72)+H+2 H(66)→L(73)+H H(66)→L(74)+H	-6.6249	-1.1260	-6.7998	-0.9899	6.3233	-1243.13082	-4.8989
6-311G (d, p) DMSO	281(19%) 278(17%) 272(29%) 271(12%)	0.118 0.069 0.116 0.065	H(66)→L(72)+H+1 H(66)→L(72)+H+2 H(66)→L(73)+H H(66)→L(74)+H	-6.6448	-1.7502	-6.8048	-0.9807	6.8735	-1243.13802	-4.8948
6-311G (d, p) Water	284(8%) 281(19%) 231(19%) 210(45%)	0.103 0.064 0.156 0.050	H(66)→L(72)+H+1 H(66)→L(72)+H+2 H(66)→L(73)+H H(66)→L(74)+H	-6.6472	-1.7330	-6.8082	-0.9796	6.8916	-1243.13804	-4.8942
6-311G Gas	273(32%) 271(17%) 230(27%) 210(7%)	0.093 0.078 0.129 0.112	H(65)→L(72)+H+1 H(65)→L(73)+H H(65)→L(74)+H H(65)→L(75)+H	-6.7253	-1.4735	-6.9228	-1.4868	6.1546	-1244.93574	-5.0558
6-311G Benzene	273(40%) 271(14%) 230(27%) 210(15%)	0.097 0.131 0.072 0.047	H(65)→L(72)+H+1 H(65)→L(73)+H H(65)→L(74)+H H(65)→L(75)+H	-6.7075	-1.7085	-6.8643	-1.4301	6.6969	-1244.94422	-5.0290
6-311G Toluene	273(44%) 271(9%) 232(19%) 230(17%)	0.297 0.124 0.078 0.081	H(65)→L(72)+H+1 H(65)→L(73)+H H(65)→L(74)+H H(65)→L(75)+H 3→L(72)+H+1	-6.7904	-1.7728	-6.8868	-1.4134	6.7134	-1244.94681	-5.0178
6-311G Chloroform	273(32%) 234(33%) 231(19%) 221(8%)	0.288 0.193 0.070 0.040	H(65)→L(72)+H+1 H(65)→L(73)+H H(65)→L(74)+H H(65)→L(75)+H 3→L(72)+H+1 H(65)→L(76)+H	-6.7996	-1.8237	-6.8897	-1.3832	7.0025	-1244.94854	-4.9759
6-311G Dichloroethane	274(19%) 240(13%) 229(33%) 221(8%)	0.260 0.222 0.068 0.038	H(65)→L(72)+H+1 H(65)→L(73)+H H(65)→L(74)+H H(65)→L(75)+H 3→L(72)+H+1 H(65)→L(76)+H	-6.8045	-1.8358	-6.9130	-1.3457	7.1979	-1244.95280	-4.9487
6-311G DMSO	273(60%) 233(18%) 228(5%)	0.248 0.045 0.017	H(65)→L(72)+H+1 H(65)→L(73)+H H(65)→L(74)+H H(65)→L(75)+H 3→L(72)+H+1	-6.8133	-1.8798	-6.9342	-1.3338	7.3335	-1244.95557	-4.9332
6-311G Water	273(60%) 233(18%) 233(17%) 228(5%)	0.258 0.044 0.227 0.039	H(65)→L(72)+H+1 H(65)→L(73)+H H(65)→L(74)+H H(65)→L(75)+H 3→L(72)+H+1	-6.8124	-1.8835	-6.9390	-1.3324	7.3715	-1244.95588	-4.9299

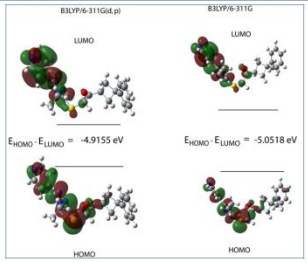
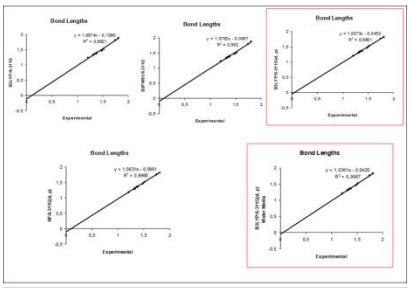


Figure 3 HOMO-LUMO energy gap of the compound by using DFT in gas phase

As can be seen from results that the calculated molecule using B3LYP/6-311G method is a lower chemical reactivity than B3LYP/6-311G(d, p) method. In this study, the molecule has a high chemical reactivity, low kinetic stability in water phase by using B3LYP/6-311G method. In both methods the molecule between the solvents has the narrowest energy range in the water solvent environment. And also, from the calculation results, it is observed that the numerical value of the total energy of the system and the dipole moment increase in the solvent environment with large dielectric constant.



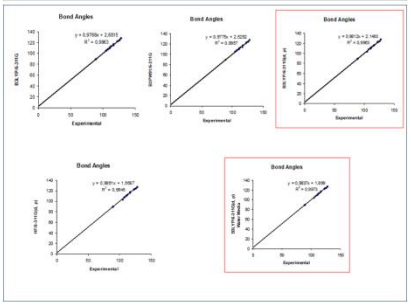
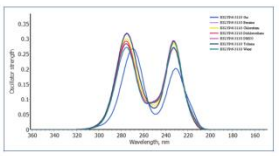
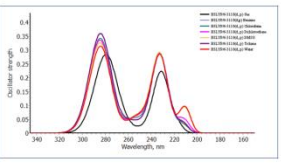


Figure 4 The calculated UV-visspectra by using DFT





Using the optimized structures, its the single point energies are calculated for its anion, cation and neutral states by B3LYP/6–311G(d, p) methods for gas, and water media.

Chemical potential (μ) and molecular hardness (η) for the N-electron system with the total energy of E and external potential of V(r) are defined respectively as the first and second derivatives of energy with respect to N:

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{v(r)} = -\chi \qquad \eta = \frac{1}{2}(IP - E_a) \qquad \mu = -\frac{1}{2}(IP + E_a)$$

Vertical Ionization Potential (IP) and Electron Affinity (EA) can be obtained from the energy of neutral, anionic, and cationic species at the geometry of corresponding N electron neutral species, as follows:

$$IP = [E(N-1) - E(N)] \qquad E_a = [E(N) - E(N+1)]$$

Electrophilicity index (ω) and global softness (S) are defined as follows:

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \qquad S = \frac{1}{\eta}$$

This new reactivity index measures the stabilization in energy when the system reserves additional the electronic charge (ΔN). The direction of charge transfer is determined by the electronic chemical potential of the molecule because an electrophile is a chemical species capable of accepting electrons from the environment; its energy must decrease upon accepting the electronic charge. So its electronic chemical potential must be negative. χ , μ, η, S, and ω for the complex structure are listed in Table 5. In a reaction between two molecules, species can act as a nucleophile which has a lower value of electrophilicity index. The values of electrophilicity index listed in Table 5 show that the adenine, guanine, and cytosine from DNA basis are good nucleophiles so that they can attack the compound. Electrophilic Charge Transfer (ECT) is explained as the difference between ΔNmax values of interacting molecules. We consider two molecules A (the compound) and B (adenine, cytosine, guanine, and thymine) approach each other, where two cases exit: (i) ECT > 0, charge flow from B to A; and (ii) ECT < 0, charge flow from A to B. ECT is calculated by the following equation:

$$ECT = (\Delta N_{max})_A - (\Delta N_{max})_B$$

Where $(\Delta N_{max})_A = \mu_A / \eta_A$ and $(\Delta N_{max})_B = \mu_B / \eta_B$

ECT is calculated as 0.2917, 0.2521, 0.3842, and -0.3793 in gas media and 0.4272, 0.3740, 0.5931 and -1.1582 for water media the adenine, cytosine, guanine, and thymine, respectively. The some of these results show that electrons are transferred from the DNA bases to the compound while the electrons are transferred from the compound to thymine base in both media. Therefore, the adenine, cytosine and guanine bases treat as the electron donor and so the compound as the electron acceptor while the thymine base treat as the electron acceptor and so the compound as the electron donor.

Table 7 The calculated χ , μ , η , S, ω, ΔN in eV at DFT/6-311G(d, p) level .

Compounds	IP	EA	χ (eV)	μ (eV)	η (eV)	S (eV)	ω (eV)	ΔN
Gas Compound	-0.0835	-7.8228	-3.9501	3.9531	3.8696	0.2584	2.0192	1.0216
Adenine	1.2719	-8.1452	-3.4367	3.4367	4.7086	0.2134	1.2542	0.7299
Cytosine	1.1157	-8.5659	-3.7251	3.7251	4.8408	0.2066	1.4333	0.7695
Guanine	1.7094	-7.7197	-3.0051	3.0051	4.7145	0.2121	0.9577	0.6374
Thymine	-1.6275	-9.7466	-5.6870	5.6870	4.0595	0.2463	3.9835	1.4009
Water Compound	-1.8093	-6.5841	-4.1967	4.1967	2.3874	0.4189	3.6886	1.7578
Adenine	-0.8833	-6.2260	-3.5546	3.5546	2.6714	0.3743	2.3650	1.3306
Cytosine	-1.0553	-6.5545	-3.8049	3.8049	2.7496	0.3637	2.6326	1.3838
Guanine	-0.4454	-5.8535	-3.1494	3.1494	2.7040	0.3698	1.8341	1.1647
Thymine	-3.6986	-7.5594	-5.6290	5.6290	1.9304	0.5180	8.2070	2.9160