

**TİYOFEN İÇEREN SCHIFF BAZI BİLEŞİKLERİNİN KRİSTAL VE
MOLEKÜLER YAPILARININ DENEYSEL VE KURAMSAL
YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ**

Figen KOÇAK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

**AMASYA
ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Mayıs 2015

AMASYA

YÜKSEK LİSANS TEZİ ONAY SAYFASI

Amasya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne

Bu çalışma, jürimiz tarafından Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.15/06/2015

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Hasan TANAK

Üye : Prof. Dr. Metin ORBAY

Üye : Prof. Dr. Emre GÜLER

Onay

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onayları.

Doç. Dr. Arzu CANSARAN
Enstitü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Figen KOÇAK

**TİYOFEN İÇEREN SCHIFF BAZI BİLEŞİKLERİNİN KRİSTAL VE
MOLEKÜLER YAPILARININ DENEYSEL VE KURAMSAL
YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ**

(Yüksek Lisans Tezi)

Figen KOÇAK

**AMASYA
ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Mayıs 2015

ÖZET

Bu tez çalışmasında, $C_{12}H_6BrF_3N_2O_3S$ (I) ve $C_{11}H_8N_2O_3S$ (II) Schiff baz bileşikleri sentezlenerek yapıları X-ışınları kırınımı ve IR yöntemleriyle incelenmiştir. Bu bileşikler Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Kimya Bölümü laboratuvarında sentezlenmiş ve kristallerin kırınım verileri Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fizik Bölümü kristalografi laboratuvarında bulunan STOE IPDS-II difraktometresinden elde edilmiştir. Moleküllere ait IR spektrumları Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Kimya Bölümünde bulunan Bruker Vertex 80V FT-IR spektrometresi kullanılarak elde edilmiştir.

Kuramsal çalışmalarda *Gaussian 09W* ve *GausView 5.0* paket programları kullanılmıştır. Kristallerin moleküller geometrisi ve IR spektrumları kuramsal HF ve YFK yöntemleri kullanılarak yapılmıştır. Moleküllerin enerjileri, dipol momentleri, yük dağılımları, moleküler elektrostatik potansiyelleri ve sınır orbitalleri (HOMO ve LUMO) hesaplama yoluyla ayrıca elde edilmiştir. Kuramsal hesaplamalar için baz seti olarak 6-311++G(d,p) kullanılmıştır.

Bilim Kodu :
Anahtar Kelimeler : Schiff baz, X-ışınları, HF, YFK
Sayfa Adedi : 66
Tez Yöneticisi : Doç. Dr. Hasan TANAK

**INVESTIGATION OF CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURES OF
SCHIFF BASE COMPOUNDS INCLUDING THIOPHENE BY
EXPERIMENTAL AND THEORETICAL METHODS**

(M.Sc.Thesis)

Figen KOÇAK

**AMASYA
UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
May 2015**

ABSTRACT

In this study, $C_{12}H_6BrF_3N_2O_3S$ (I) and $C_{11}H_8N_2O_3S$ (II) Schiff base compounds have been synthesized, their crystal structures have been characterized by X-ray diffraction and IR methods. These compounds were synthesized in the chemistry laboratory of the chemistry department of Ondokuz Mayıs University and the diffraction data from crystals have been obtained from STOE IPDS-II in the crystallography laboratory of physics department at Ondokuz Mayıs University. IR spectra of the molecules were obtained using a Bruker Vertex 80V FT-IR spectrophotometer in the chemistry department of Ondokuz Mayıs University. In theoretical studies Gaussian 09W and Gaussview 5.0 software packages were used. The molecular geometry and IR spectra of the crystals is performed using the HF and DFT theoretical methods. The energies of molecules, dipole moments, molecular electrostatic potentials and the frontier orbitals (HOMO and LUMO) was also obtained by calculations. The 6-311++G(d,p) was chosen as basis set for the theoretical calculations.

Science Code :
Key Words : Schiff base, X-ray, HF, DFT.
Page number : 66
Adviser : Assoc. Prof. Dr. Hasan TANAK

TEŞEKKÜR

Tez çalıŐmalarım sırasında bana yol gösteren ve yardımcı olan danıŐman hocam Sayın Doç. Dr. Hasan TANAK'a, laboratuvar çalışmasında kristallerin sentezlenmesine yardımcı olan Doç. Dr. Erbil AĞAR ve Doç. Dr. AyŐen AĞAR'a IR spektrumu alınmasında yardım eden hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Serkan DEMİRCİ'ye ve Yrd. Doç. Dr. Meryem EVECEN'e sonsuz teşekkür ederim. Ayrıca bu günlere gelmemde bana desteğini hiç esirgemeyen aileme teşekkür ederim. İngilizce evirilerinde yardım eden değerli eŐim Aslan KOÇAK'a da teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. X-IŞINLARI.....	3
2.1. X-Işınları ve Elde Edilmesi.....	3
2.2. X-Işınlınının Madde ile Etkileşmesi ve Bragg Yasası.....	4
2.3. X-Işınları Kırınımı ile Kristal Yapıların Tayini.....	6
2.4. Bragg Yansıma Şiddetine Etki Eden Faktörler.....	6
2.5. Kristal Yapı Çözümü.....	8
2.6. Kırmızı-altı (IR) Spektroskopisi.....	10
2.6.1. Harmonik osilatör modeli.....	11
2.6.2. Harmonik osilatör modeli: Kuantum mekaniği.....	12
2.6.3. Kırmızı-altı ışınların soğurulması ve geçiş kuralı.....	13
2.6.4. Moleküler Titreşim Türleri.....	14
2.7. Moleküler Modelleme.....	16
2.7.1. Schrödinger eşitliği.....	17
2.7.2. Born-Oppenheimer yaklaşımı.....	18
2.7.3. Hartree-Fock yöntemi.....	18
2.7.4. Yoğunluk fonksiyoneli kuramı.....	20
2.8. Baz Setleri.....	22
2.8.1. Slater tip orbitaller.....	22
2.8.2. Gaussian tip orbitaller.....	22
2.8.3. Minimal baz setleri.....	23

	Sayfa
2.8.4. Bölünmüş değerlik baz setleri.....	23
2.8.5. Kutuplanmış baz setleri.....	23
2.8.6. Yaygın baz setleri.....	24
2.9. Elektronik Özellikler.....	24
2.9.1. Dipol moment.....	24
2.9.2. Moleküler elektrostatik potansiyel.....	24
2.9.3. Mulliken yük dağılımı.....	25
2.9.4. Sınır orbitalleri.....	25
3. MATERYAL VE YÖNTEMLER.....	26
3.1. Kristal Sentezi.....	26
3.2. Schiff Bazı Bileşiklerinin Genel Özellikleri.....	26
3.3. Ölçüm Sistemleri.....	26
3.3.1. X-Işını kırınım sistemi ve yapı çözümleme yöntemi.....	26
3.3.2. IR ölçümleri.....	27
3.4. Kuramsal Hesaplamalar.....	27
3.4.1. Gaussian 09W programı.....	27
3.4.2. GaussView 5.0 programı.....	27
3.4.3. Kuramsal hesaplama yöntemleri.....	28
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	29
4.1. (E)-N-[4-brom-2-(trifloromethoksi)fenil]-1-(5-nitrothiyofen-2-yl) methanimin (C ₁₂ H ₆ BrF ₃ N ₂ O ₃ S) Molekülü.....	29
4.1.1. C ₁₂ H ₆ BrF ₃ N ₂ O ₃ S (I) Kristalinin elde edilişi.....	29
4.1.2. C ₁₂ H ₆ BrF ₃ N ₂ O ₃ S (I) Molekülünün X-ışını kırınımı ve kuramsal geometrisi.....	29
4.1.3. C ₁₂ H ₆ BrF ₃ N ₂ O ₃ S (I) Molekülünün IR çalışmaları.....	38
4.1.4. C ₁₂ H ₆ BrF ₃ N ₂ O ₃ S (I) Molekülünün elektronik özellikleri.....	41
4.2. 2-(((5-nitrothiyofen-2-yl)metilen)amino)fenol (C ₁₁ H ₈ N ₂ O ₃ S) Molekülü... ..	44
4.2.1. C ₁₁ H ₈ N ₂ O ₃ S (II) Kristalinin elde edilişi.....	44

	Sayfa
4.2.2. C ₁₁ H ₈ N ₂ O ₃ S (II) Molekülünün X-ışını kırınımı ve kuramsal geometrisi.....	44
4.2.3. C ₁₁ H ₈ N ₂ O ₃ S (II) Molekülünün IR çalışmaları.....	52
4.2.4. C ₁₁ H ₈ N ₂ O ₃ S (II) Molekülünün elektronik özellikleri.....	54
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	58
5.1. Sonuçlar.....	58
5.1.1. X-ışını kırınımı ve kuramsal geometri.....	58
5.1.2. IR çalışmaları.....	59
5.1.3. Elektronik özellikler.....	60
5.2. Öneriler.....	60
6. KAYNAKLAR.....	61
ÖZGEÇMİŞ	66

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Kırmızı-altı ışınlarının çeşitleri.....	11
Çizelge 2.2. Bazı atomlara ait kutuplanmış baz setleri.....	23
Çizelge 4.1. Hidrojen bağı geometrisi (\AA , $^\circ$).....	30
Çizelge 4.2. $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{BrF}_3\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ (I) kristalinin parametreleri, veri toplama ve arıtım bilgileri.....	31
Çizelge 4.3. $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{BrF}_3\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ (I) kristalindeki bazı atomların kesirsel koordinatları ve $U_{e\check{s}}$ (\AA^2) değerleri.....	32
Çizelge 4.4. $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{BrF}_3\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ (I) molekülüne ait bazı geometrik parametreler...	35
Çizelge 4.5. $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{BrF}_3\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ (I) Molekülünün deneysel ve hesaplanan titreşim frekansları.....	40
Çizelge 4.6. $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{BrF}_3\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ (I) molekülünün Mulliken yük dağılımı (e).....	41
Çizelge 4.7. Hidrojen bağı geometrisi (\AA , $^\circ$).....	46
Çizelge 4.8. $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ (II) kristalinin parametreleri, veri toplama ve arıtım bilgileri.....	47
Çizelge 4.9. $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ (II) kristalindeki bazı atomların kesirsel koordinatları ve U_{iso}^* , $U_{e\check{s}}$ (\AA^2) değerleri.....	48
Çizelge 4.10. $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ (II) molekülüne ait bazı geometrik parametreler.....	50
Çizelge 4.11. $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ (II) Molekülünün deneysel ve hesaplanan titreşim frekansları.....	54
Çizelge 4.12. $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ (II) molekülünün Mulliken yük dağılımı (e).....	55
Çizelge 5.1. (I) ve (II) moleküllerine ait bazı bağ uzunlukları (\AA).....	59
Çizelge 5.2. (I) ve (II) moleküllerinin bazı fonksiyonel gruplarının deneysel titreşim frekansları.....	59

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. X-ışınları tüpü.....	3
Şekil 2.2. X-ışınlarının madde ile etkileşmesi.....	5
Şekil 2.3. X-ışınlarının kristal düzleminden saçılması.....	5
Şekil 2.4. Yay potansiyel enerjisinin gerilmeye bağlı değişimi.....	12
Şekil 2.5. Simetrik ve asimetrik gerilme türleri	14
Şekil 2.6. Makaslama, sallanma, dalgalanma ve kıvrılma titreşimleri.....	15
Şekil 2.7. Sınır orbitalleri.....	25
Şekil 3.1. Aldehit ve primer aminlerden Schiff bazı elde edilmesi.....	26
Şekil 4.1. C ₁₂ H ₆ BrF ₃ N ₂ O ₃ S (I) molekülünün kimyasal diyagramı.....	29
Şekil 4.2. C ₁₂ H ₆ BrF ₃ N ₂ O ₃ S (I) molekülünün %30 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş bir ORTEP-3 diyagramı.....	30
Şekil 4.3. C ₁₂ H ₆ BrF ₃ N ₂ O ₃ S (I) molekülünün paket diyagramı.....	31
Şekil 4.4. C ₁₂ H ₆ BrF ₃ N ₂ O ₃ S molekülünün geometri optimizasyonu sonucunda elde edilen geometrileri (a=YFK; b=HF).....	34
Şekil 4.5. C ₁₂ H ₆ BrF ₃ N ₂ O ₃ S (I) molekülünün deneysel ve teorik bağ parametreleri arasındaki korelasyon grafikleri.....	38
Şekil 4.6. C ₁₂ H ₆ BrF ₃ N ₂ O ₃ S (I) Molekülünün deneysel IR spektrumu.....	39
Şekil 4.7. C ₁₂ H ₆ BrF ₃ N ₂ O ₃ S (I) molekülünün deneysel ve teorik titreşim frekansları arasındaki korelasyon grafikleri.....	40
Şekil 4.8. C ₁₂ H ₆ BrF ₃ N ₂ O ₃ S (I) molekülünün moleküler elektrostatik potansiyel görünümü.....	42
Şekil 4.9. C ₁₂ H ₆ BrF ₃ N ₂ O ₃ S (I) molekülünün HOMO ve LUMO şekillenimi.....	43
Şekil 4.10. C ₁₁ H ₈ N ₂ O ₃ S (II) molekülünün kimyasal diyagramı.....	44
Şekil 4.11. C ₁₁ H ₈ N ₂ O ₃ S (II) molekülünün %30 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş bir ORTEP-3 diyagramı.....	45
Şekil 4.12. C ₁₁ H ₈ N ₂ O ₃ S (II) molekülünün molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları.....	46

	Sayfa
Şekil 4.13. $C_{11}H_8N_2O_3S$ (II) molekülünün paket diyagramı.....	47
Şekil 4.14. $C_{11}H_8N_2O_3S$ (II) molekülünün geometri optimizasyonu sonucunda elde edilen geometrileri (a=YFK; b=HF).....	49
Şekil 4.15. $C_{11}H_8N_2O_3S$ (II) molekülünün deneysel ve kuramsal bağ parametreleri arasındaki korelasyon grafikleri.....	52
Şekil 4.16. $C_{11}H_8N_2O_3S$ (II) Molekülünün deneysel IR spektrumu.....	53
Şekil 4.17. $C_{11}H_8N_2O_3S$ (II) molekülünün deneysel ve kuramsal titreşim frekansları arasındaki korelasyon grafikleri.....	54
Şekil 4.18. $C_{11}H_8N_2O_3S$ (II) molekülünün moleküler elektrostatik potansiyel görünümü.....	56
Şekil 4.19. $C_{11}H_8N_2O_3S$ (II) molekülünün HOMO ve LUMO şekillenimi.....	57

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
ζ	Anharmoniklik sabiti
v_s	Simetrik gerilme
v_{as}	Asimetrik gerilme
γ	Sallanma
ω	Dalgalanma
β	Bükülme
α	Makaslama
Kısaltmalar	Açıklama
MM	Moleküler Mekanik
KM	Kuantum Mekanik
HF	Hartree-Fock
IR	Kırmızı-altı
YFK	Yoğunluk Fonksiyonel Kuramı
STO	Slater Tip Orbitaller
GTO	Gaussian Tip Orbitaller
MEP	Moleküler Elektrostatik Potansiyel
B3LYP	LYP kolerasyon enerjili üç parametrelili Becke karma modeli

1. GİRİŞ

Bir molekülün yapısını aydınlatmak, fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirlemek ve yeni sentezler yaparak işlevsel moleküller oluşturmak bu alanda çalışan bilim insanlarının ortak sorunudur. Bu sorunların üstesinden gelebilmek için birçok deneysel ve kuramsal yöntem geliştirilmiştir. Bir molekülün yapısını atomik düzeyde belirleyebilen en kullanışlı deneysel yöntemlerden biri X-ışınları kristalografisidir. Kristalografi, moleküllerin atomik düzeyde yapısının araştırılmasıyla ilgilenir. X-ışınları kullanılarak yapı incelemelerinde, atom ve moleküllerin üç boyutta şekillenimleri, bağ uzunlukları, bağ açıları ve burulma açıları yüksek doğrulukta belirlenebilmektedir. Moleküllere ait başka özelliklerin belirlenebilmesi için farklı deneysel veya kuramsal yöntem kullanılmalıdır. Teknolojideki gelişmelere paralel olarak moleküler yapı araştırmaları bilgisayar ekranına taşınmış, maliyet ve zaman gerektiren birçok araştırma daha basit hale getirilmiştir. Bu yolla moleküllerin birçok fiziksel ve kimyasal özelliği deney yapmadan tahmin edilebilmektedir. Moleküllerin bilgisayar ekranında tasarlanarak fiziksel ve kimyasal özelliklerinin kuramsal yöntemlerle araştırılması sürecine "Moleküler Modelleme" denir. Donanım ve yazılımların gelişmesiyle beraber biyolojik malzemeler, endüstriyel malzemeler, elektronik malzemeler, optik ve veri depolama malzemeleri ve hatta birçok fonksiyonel materyal araştırmaları moleküler modelleme yoluyla yapılabilmektedir. Moleküler modelleme çalışmaları için günümüzde pek çok paket program geliştirilmiştir. Bu programlardan en yaygın kullanılanı Gaussian [1] paket programıdır. Bu program yardımıyla, moleküllerin geometrisi, toplam elektronik enerjisi, moleküler orbitalleri, atomik yükleri, dipol momentleri, FT-IR, UV-Vis, NMR, EPR spektrumları, elektrostatik potansiyel yüzeyleri, reaksiyon mekanizmaları gibi birçok özellik moleküler modelleme yoluyla elde edilebilir [2]. Gaussian programı bir paket programdır. Bu program moleküler özellikleri matematiksel hesap yoluyla belirler. Bu hesaplama yöntemlerinin temeli fizik yasalarına dayanır. Bu programdaki yöntemler, moleküler mekanik (MM) ve kuantum mekanik (KM) yöntemler olarak iki ana başlık altında toplanırlar [2]. Schiff baz bileşikleri ilk olarak 1864 yılında Hugo Schiff tarafından bir aldehit ve bir aminin reaksiyonu ile elde edilmiş ve adını kendisini sentezleyen bilim insanından almıştır. Schiff bazları biyolojik aktivitelerinden dolayı kimyanın çeşitli alanları ve

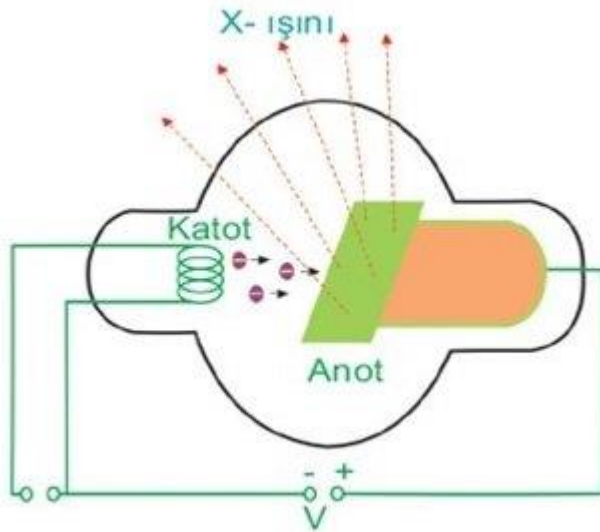
biyokimya açısından önemlidir. Ayrıca, fotokromizm (ışığa ile etkileşince renk değiştirme) özelliğine sahip olmaları radyasyon şiddetini kontrol etme ve ölçme, görüntü sistemleri ve optik bilgisayarlar gibi değişik alanlarda kullanılmalarına yol açmıştır [3]. Schiff bazları ve metal kompleksleri, tıp alanındaki hastalıkların tedavisinde ve ilaç üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Özellikle tiyofen içeren Schiff baz bileşikleri, antikanser özellikleri nedeniyle ilgi odağı olmuştur [4,5]. Ayrıca organik ve metal-organik Schiff bazları antimikrobiyal ve antitümör aktiviteleri nedeni ile çok geniş bir biyolojik öneme sahiptir [6]. Bu nedenle, Schiff bazlarının yapısını ayrıntılı bir şekilde açıklamak için birçok spektroskopik, kristalografik ve kuramsal çalışma yapılmıştır [7-11].

Bu tez çalışmasında tiyofen ligantları içeren (E)-N-[4-brom-2-(trifloromethoksi)fenil]-1-(5-nitrothiyofen-2-yl)methan-imin (I) ve 2-(((5-nitrothiyofen-2-yl)metilen)amino)fenol (II) molekülleri sentezlenmiş ve yapıları X-ışını kırınım yöntemiyle belirlenmiştir. Ayrıca moleküllerin IR spektroskopik çalışmaları da yapılarak X-ışınları sonuçları desteklenmiştir. Elde edilen deneysel veriler literatürde var olan benzer moleküllerin verileri ile karşılaştırılmıştır. X-ışınları yapı analizi ile elde edilen moleküler yapı ve IR spektrumları kuramsal yöntemlerle de elde edilerek sonuçlar karşılaştırılmıştır. Kuramsal hesaplamalar için *Gaussian 09W* [1] paket programı kullanılmıştır. Kuramsal hesaplamalar Hartree-Fock (HF) ve yoğunluk fonksiyoneli kuramı (YFK) yöntemleri kullanılarak elde edilmiştir. Hesaplamalarda, 6-311++G(d,p) baz seti kullanılmıştır. Hesap yoluyla moleküllerin toplam elektronik enerjileri, dipol momentleri, Mulliken yükleri, moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyleri ve sınır orbitalleri elde edilmiştir.

2. X-IŞINLARI

2.1. X-Işınları ve Elde Edilmesi

Yüksek hızlı elektronlar bir metal hedefe çarptırılarak, hızları aniden azaltıldığında meydana gelen ve elektromanyetik spektrum içinde mor ötesi ışınlarla, gamma ışınları arasındaki bölgede yer alan, dalga boyu (0,1-100) Å aralığında olan elektromanyetik dalgalara X-ışınları denir. X-ışınları, 1895’de Alman fizikçi Röntgen tarafından bulunmuştur [12]. X-ışını tabirini ilk olarak bu ışınları bulan fakat özelliklerini tam bulamayan Wilhelm Conrad Röntgen, “bilinmeyen” anlamında kullanmıştır. Bu ışınlar kısa dalga boylu elektromanyetik dalgalardır. Dalga boyları küçük, girinlik dereceleri fazla olan X-ışınına “sert X-ışını”, dalga boyları büyük, girinlik dereceleri az olan X-ışınına “yumuşak X-ışını” denir. Kristalografide 0,5-2,5 Å (yumuşak), radyolojide ise 0,5-1 Å (sert) dalga boylarındaki X-ışınları kullanılır. X-ışınlarının frekansı görünür ışığın frekansından ortalama 1000 defa daha büyüktür ve X-ışını fotonunun görülen ışığın fotonundan daha yüksek enerjiye sahip olduğu bilinmektedir. Hızlandırılmış elektronların ağır çekirdek yakınından geçerken aniden yavaşlayarak enerjisinin bir kısmını X-ışınına dönüştürür. X-ışınlarının elde edilmesini gösteren bir vakum tüpü Şekil 2.1.’de verilmiştir.



Şekil 2.1. X-ışınları tüpü [13].

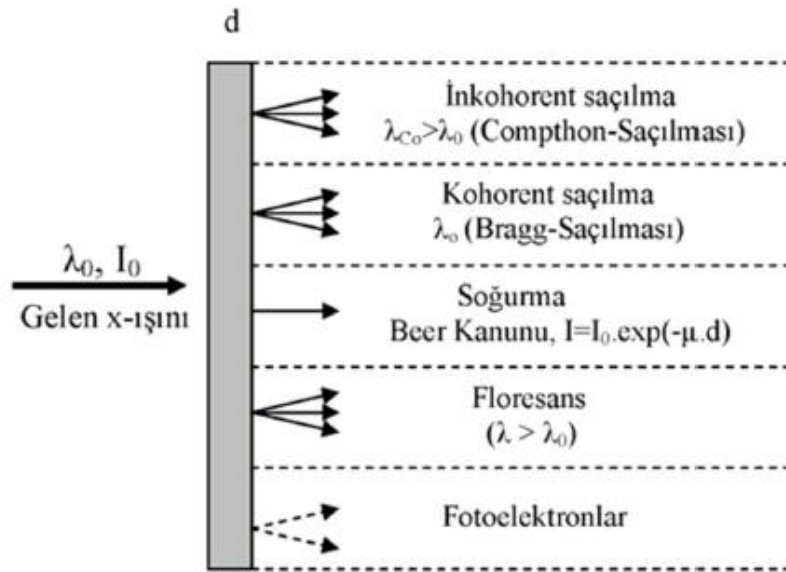
Şekil 2.1. incelendiğinde, tungstenden yapılmış bir flaman ısıtılır ve elektronun emisyonu sağlanır. Çıkan elektronlar katot yardımıyla toplanır. Katot-anot arasındaki yüksek gerilimin oluşturduğu elektrik alanının etkisiyle anoda doğru hızlandırılarak anoda (hedef) çarptırılır. Hedef olarak tungsten, krom, bakır, molibden, radyum, skandiyum, gümüş demir, kobalt gibi metaller kullanılır. Tungsten flamana çarpan elektronlar atom çekirdeklerince frenlenerek yavaşlatılır. Enerjilerinin bir kısmını frenlenme enerjisi olarak kaybederler ve yön değiştirirler. Frenlenme enerjisi dışarıya fotonlar şeklinde yani X-ışını olarak çıkar. X-ışınları, uygun enerjili elektronların atomun çekirdeği veya yörüngesindeki elektronlarla etkileşmeleri sonucunda oluşur [14]. X-ışınları sürekli ve karakteristik spektrum olarak iki şekilde gözlenir.

a) Sürekli (Frenleme) X-İşinleri: Katottan hızlandırılan elektronlar, hedef metalinin atom çekirdeklerine yaklaştığında, çekirdeğin pozitif yükünden kaynaklanan elektrik alanının etkisine girer. Bu etki nedeniyle elektronlar ivmeli hareket yapar ve dışarıya foton salarlar. Sürekli enerji spektrumuna sahip olan bu fotonlara sürekli X-ışınları, bu olaya da bremsstrahlung veya frenleme radyasyonu adı verilir.

b) Karakteristik X-İşinleri: Katottan gelen elektronların enerjisi hedef metalin atomlarının iç yörünge elektronlarını uyaracak kadar büyük enerjiye sahip olduğunda iç yörünge elektronlarını üst enerji seviyelerine uyarırlar. Uyarılmış durumdaki elektronların bıraktığı boşluk üst yörünge elektronları tarafından tekrar doldurulduğunda iki enerji seviyesi arasındaki fark kadar enerji de foton salınır. Salınan bu fotonlara karakteristik X-ışınları denir.

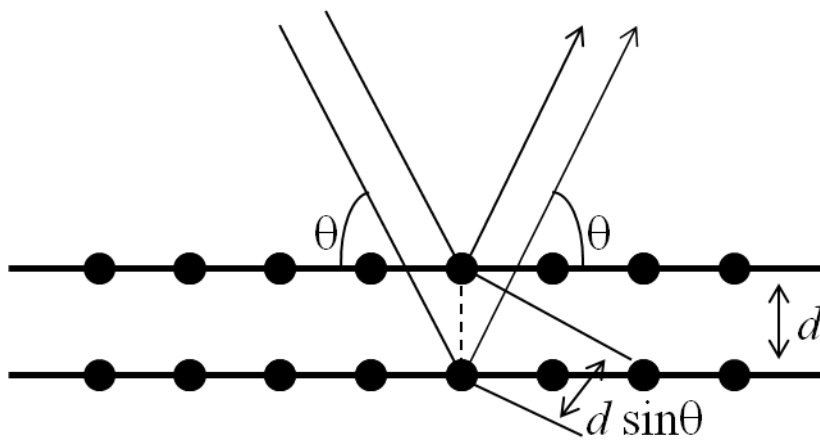
2.2. X-İşinlerinin Madde ile Etkileşmesi ve Bragg Yasası

Bir madde üzerine X-ışını fotonları düşürüldüğünde Şekil 2.2.'de gösterildiği gibi değişmelere uğrar. Bu etkileşmelerden X-ışınlarının dalga boyu değişmeden maddeden saçılması (kohorent, elastik veya Bragg saçılması) X-ışını kırınımının oluşmasına imkân verir. Kristal yapı analizi çalışmalarında madde üzerine tek renkli karakteristik X-ışını düşürülür [15].



Şekil 2.2. X-ışınlarının madde ile etkileşmesi [15].

X-ışınları demeti kristal yüzeyine düşürüldüğünde elektronlar tarafından soğurulur ve elektronlar salınım yapmaya başlar. Salınan bu elektronlar X-ışını kaynağı gibi davranarak her yöne X-ışını fotonları yayar. Kristal yüzeylerinden saçılan bu fotonların şiddetleri kaydedilir. Kristallerde kırınım olayı “Bragg kanunu” ile açıklanabilir. X-ışınlarının kristal yüzeyinden kırınımını Şekil 2.3.’de verilmiştir.



Şekil 2.3. X-ışınlarının kristal düzleminden saçılması

Şekil 2.3.'de gelen ışın normal ve yansıyan ışın aynı düzlemedir. Bragg yasasına göre, bir kristalin paralel düzlem takımlarına düşen X-ışınları,

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2.1)$$

şartını sağlayarak yansımaya uğradığında kırınım olayı gözlenir. Burada n yansımanın mertebesini gösteren $0,1,2,3,\dots$ gibi tamsayı, d kristal düzlemleri arasındaki uzaklık, λ ışının dalga boyudur. Bragg bağıntısından görüleceği gibi $\sin\theta < 1$ olacağı için $n\lambda/2d < 1$ olmalıdır ve $\lambda < 2d$ şartı kırınım şartıdır.

2.3. X-Işınları Kırınımı ile Kristal Yapıların Tayini

X-ışını kırınımı ve diğer kırınım (elektron ve nötron kırınımı) teknikleri ile kristaller için birçok bilgi edinilebilir. Bunlardan bazıları şunlardır:

- Kristalin yapısını belirleme
- Kristalin mükemmelliği veya içerdiği fazın saflığını belirleme
- Kristalin doğrultularını belirleme
- Kristalin örgü sabitlerini belirleme

Kristal yapıların ortaya çıkarılması denince a , b , c ve alfa, beta, gama birim hücre parametrelerini, birim hücrede kaç tane atom veya molekül olduğunun çıkarılması anlaşılır. X-ışınları ile kristal yapı analizinin temel amacı, atomik düzeyde kristal yapının ayrıntılı resminin elde edilmesidir [16]. Atomların konumlarının bilinmesi ile atomlar arası mesafe, bağ açıları ve moleküler yapının diğer özellikleri hesaplanabilir [17]. Kristallerin yapılarını analiz etmede birçok spektroskopik yöntem kullanılır. Fakat kristalin atomik düzeyde yapısını analiz eden en iyi yöntem X-ışınları kırınımı yöntemidir.

2.4. Bragg Yansıma Şiddetine Etki Eden Faktörler

Kristaller, atomların üç boyutlu periyodik düzenleniminden oluşurlar. Bu periyodiklik, X-ışınlarının belirli doğrultularda saçılmasına sebep olur. Kristal örgünün en küçük yapı taşına birim hücre denir. Kristal yapı birim hücrenin

tekrarlanmasından oluştuğu için birim hücreden saçılma tüm kristal için saçılmayı temsil eder. Kristal yapı analizinde, saçılan ışınların şiddetleri değerlendirilir. Bragg yansımaya uğrayan ışınların şiddeti, kristalin paralel düzlemlerinden yansımaya uğrayan tüm yansımaların şiddetleri toplamı olarak düşünülür. Kristal yapı analizinde, yansımaya maruz kalmış ışınların şiddetleri $I(hkl)$ ile yapı faktörü F_{hkl} arasındaki ilişkinin belirlenmesi önemlidir [18]. Yapı faktörü, birim hücredeki tüm atomlardan saçılan toplam dalga genliğinin, bir elektrondan saçılan dalga genliğine oranı olarak ifade edilir. Birim hücreden saçılan dalgaların şiddeti, yapı faktörleri genliğinin karesi arasında $I(hkl) \propto F_{hkl}^2$ şeklinde bir doğru orantı vardır. Şiddet verilerini yapı faktörüne tam olarak bağlayan eşitlik

$$I(hkl) = K.L.P.T.A. |F_{hkl}|^2 \quad (2.2)$$

şeklindedir. Bu ifade, N atomlu bir birim hücrenin (hkl) düzleminde kırınımına uğrayan X ışınlarının şiddetidir. Bu eşitlikte K skala faktörü, L Lorentz faktörü, P kutuplanma faktörü, T Debye-Waller sıcaklık faktörü, A soğurma düzeltme faktörü ve F_{hkl} ise yapı faktörünü göstermektedir. Bunlardan L geometrik düzeltme faktörü iken K, P, T, A ise fiziksel düzeltme faktörleridir. K skala faktörü düzeltmesi, ölçülen ve hesaplanan değerleri belli bir skalaya getirmek için uygulanır. L Lorentz çarpanı düzeltmesi, hkl düzlemlerinde yansıma sürelerinin eşit olmaması nedeniyle uygulanır. Kristale gelen ışın kutuplanmamış iken yansıyan ışın kutuplanır. Bu durum şiddette bir miktar azalmaya neden olur. Bu nedenle, P kutuplanma faktörü uygulanır. Kristali oluşturan atomlar belirli denge konumları etrafında titreşim hareketleri yaparlar. Titreşim hareketinin değeri sıcaklığa, atom kütesine, atomlar arasındaki bağlara ve başka diğer kuvvetlere bağlıdır. Bu titreşimler her bir atomun hacimsel elektron yoğunluğunu ve dolayısıyla da X-ışını saçma kapasitelerini değiştirecektir. Isıl titreşimlerin şiddet üzerine etkileri sıcaklık faktörü ile düzeltilir [18]. Kristale gelen X-ışınlarının bir kısmı kristalin atomları tarafından soğurulurken bir kısmı da etkileşime girmeden kristalden çıkar. X-ışınlarının şiddeti, kristal içinde aldıkları yolun uzunluğuna ve kristalin soğurma katsayısına bağlı olarak azalır. Kristale gelen X-ışınları şiddetinin, kristalden çıkan X-ışınları şiddetine oranı soğurma faktörü düzeltmesi olarak adlandırılır [18].

2.5. Kristal Yapı Çözümü

Kristal yapı çözümü, birim hücre parametrelerinin, atomik koordinatların, bağ uzunluk ve açılarının ve titreşim parametrelerinin belirlenmesi sürecini kapsar. Bu özelliklerin elde edilebilmesi için birim hücre içindeki atomların elektron yoğunluğu haritalarını oluşturmak gerekir [19]. Kristal, atomların belli bir düzende tekrarından oluşur. Bu nedenle atomların elektron yoğunlukları Fourier serileri ile ifade edilebilir. Böylece elektron yoğunluğu, h,k,l yansımalarının yapı faktörleri cinsinden,

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} |F_{hkl}| e^{-2\pi i(hx+ky+lz+\phi_{hkl})} \quad (2.3)$$

şeklinde ifade edilir. Burada x, y, z kesirsel koordinatlar ve V birim hücrenin hacmidir. (2.4.) eşitliğinde elektron yoğunluğu ϕ_{hkl} faz bilgisine bağlıdır. Faz bilirse elektron yoğunluğu bilinir ve atom koordinatları belirlenebilir. Harker ve Kasper 1948 yılında yayınladıkları makale ile kristal yapı faktörleri ile faz bilgisi arasında kesin bir ilişki olduğunu ve faz bilgisinin doğrudan kristal yapı faktörlerinden türetilebileceğini gösterdiler [20]. Faz bilgisini doğrudan kristal yapı faktörlerinden bulmaya yönelik yöntemlere direkt yöntemler denir. Faz bilgileri kristal yapı çarpanlarından (veya yansıma şiddetlerinden) doğrudan bulunurken şu iki fiziksel gerçekten yararlanır.

- i. Elektron yoğunluğu her yerde pozitiftir. Çünkü gerçek bir nesne olan kristal için elektron yoğunluğunun her yerde gerçek, pozitif ve sürekli olması beklenmektedir ($\rho \geq 0$).
- ii. Elektron yoğunluğu, atomik konumlar civarında birbirinden izole edilmiş küresel simetrik dağılım gösteren pikler şeklinde olup diğer bölgelerde sıfıra yakın değerler alır [21].

Kristali meydana getiren atomların konumunu belirleme yöntemi olan yapı analizinden sonra kristali oluşturan atomların birim hücreler içinde yerini belirleme ve sıcaklıklarını belirleme işleminin en aza indirilmesi işlemine ‘‘arıtma’’ denir. Bu analizle bulunamayan atomlar ve hidrojen atomlarının yerleri belirlenebilmektedir.

Arıtım işleminde yaygın olarak kullanılan yöntemler Fark Fourier ve En küçük kareler yöntemleridir.

Fark Fourier yöntemi, elektron yoğunluğunun ölçülen ve hesaplanan değerleri arasındaki fark incelenir. Hesaplanan elektron yoğunluğu,

$$\rho_{hes}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} |F_{hkl}^{hes}| e^{-2\pi i(\vec{h}\cdot\vec{r})} \quad (2.4)$$

ile verilir. Ölçülen elektron yoğunluğu,

$$\rho_{ölçülen}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} |F_{hkl}^{gözlenen}| e^{-2\pi i(\vec{h}\cdot\vec{r})} \quad (2.5)$$

şeklindedir. Bunlar arasındaki fark,

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \rho_{hes}(\vec{r}) - \rho_{göz}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} |F_{hkl}^{hes} - F_{hkl}^{gözlenen}| e^{-2\pi i(\vec{h}\cdot\vec{r})} \quad (2.6)$$

ile verilir. Buna fark Fourier sentezi denir. Hesaplanan ve ölçülen değerler eşitse kristal modelinin gerçek yapıya uygun olduğu söylenebilir. En küçük kareler yönteminde ise ölçülen birçok değer arasındaki farklar toplanarak minimize edilir. Molekül yapısındaki tüm atomların konumları belirlendikten sonra

$$D = \sum_{hkl} [|F_{hkl}^{gözlenen}| - |F_{hkl}^{hes}|]^2 \quad (2.7)$$

fonksiyonu minimum yapılmaya çalışılır. Yapı çözümünün başarılı olması için arıtım işlemi sürekli tekrarlanır. Ölçülen veriler ve hesaplanan veriler arasındaki uyumu gösteren faktör, R güvenilirlik faktörüdür. R değeri ne kadar küçük ise kristal yapı o derece doğrudur. Arıtım başlangıcında 0,4 veya 0,5 gibi oldukça büyük değerler alan R değerinin, arıtım sonucunda 0,06'dan daha küçük değerlere düşmesi beklenir. En küçük kareler yönteminde güvenilirlik faktörü,

$$R = \frac{\sum_{hkl} \left| |F_{hkl}^{ölç}| - |F_{hkl}^{hes}| \right|}{\sum_{hkl} |F_{hkl}^{ölç}|} \quad (2.8)$$

ve ağırlıklı güvenilirlik faktörü,

$$wR = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(|F_{hkl}^{ölç}|^2 - |F_{hkl}^{hes}|^2)}{\sum_{hkl} (|F_{hkl}^{ölç}|^2)}} \quad (2.9)$$

şeklinde belirlenir. Kristal yapıya yaklaşmak için ağırlıklı güvenilirlik faktörü hesaplanır ve bunun değerinin R den biraz büyük çıkması gerekir. Diğer bir faktör de yerleştirme faktörüdür. Bu faktör,

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(|F_{hkl}^{ölç}|^2 - |F_{hkl}^{hes}|^2)}{(n - v)}} \quad (2.10)$$

hesaplanır. Burada n; bağımsız yansıma sayısı ve v; arıtılan toplam parametre sayısı olmak üzere (n-v) ifadesine serbestlik derecesi denir. Eğer arıtım işlemi sonunda, doğru ağırlık fonksiyonu seçilmiş ve tam olarak çözülmüş ise S değeri 1 veya bu değere yakın olmalıdır. S değerinin 1'den sapması yapıdaki uyumsuzluğu gösterir [21].

2.6. Kırmızı-altı (IR) Spektroskopisi

Kırmızı altı (IR) ışınması, elektromanyetik spektrumda görünür bölge ile mikrodalga bölgeleri arasında yer alır. Bu bölgede yer alan ışınlar dalga boyu 0,78-1000µm, dalga sayısı birimiyle ifade edildiğinde ise 12800-10 cm⁻¹ aralığında bulunan ışınlardır. 0,78-2,5 µm bölgesine yakın IR, 2,5-50 µm bölgesine orta IR ve 50-1000 µm bölgesine ise uzak IR bölgesi denir. Çizelge 2.1.'de bu bölgeler verilmiştir. IR spektroskopisi, titreşimsel spektroskopi olarak da bilinir. Bu spektroskopi genellikle moleküler yapı analizinde diğer spektroskopik yöntemlerle birlikte kullanılır [22]. IR spektroskopisi bileşiklerin yapı analizinde yaygın olarak kullanılır. IR spektroskopisiyle şu bilgilere ulaşılabılır:

- Moleküllerin yapılarındaki fonksiyonel gruplar belirlenebilir. Bunun bir molekülün kırmızı altı spektrumu alınarak spektrumda güvenilirliği fazla olan soğurma bantları incelenir. Böylelikle moleküldeki fonksiyonel grupların varlığına veya yokluğuna karar verilebilir.

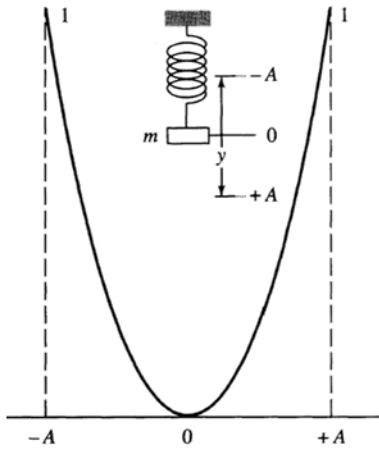
- İki molekülün aynı olup olmadığı karşılaştırılabilir. Bunun için yapısı bilinmeyen bir molekül ile yapısı bilinen bir başka molekülün IR spektrumları üst üste getirilir. Özellikle parmak izi yani $1500-400 \text{ cm}^{-1}$ bölgesi karşılaştırılır. Bu bölgedeki soğurma bantları aynı ise iki molekül aynıdır denir.

Çizelge 2.1. Kırmızı-altı ışınlarının türleri

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

2.6.1. Harmonik osilatör modeli

Bir molekülün (bağın) gerilme titreşiminin özellikleri, bir yayın iki ucuna bağlanmış iki kütlede oluşan mekanik bir modelle ifade edilebilir. Yayın iki ucundaki kütlelerden birinin yayın eksenini yönünde çekilip bırakılması basit harmonik hareket denen olaya neden olur. Bu sisteme ise harmonik osilatör denir. Sabit bir yere bağlı bir yayın ucuna asılı tek bir kütlede titreşimini göz önüne alalım (Şekil 2.4.). Yayın ucundaki kütle yayın eksenini yönünde çekilerek denge halinden x kadar uzaklaştırılırsa, yayı ilk haline getirmek için gerekli kuvvet F , x ile orantılı olur ve bu kuvvet Hooke yasasına göre $F = -kx$ ile verilir. Burada k kuvvet sabiti olup yayın gerilebilirliğine bağlıdır. Negatif işaret, F 'nin yayı ilk haline getiren kuvvet olduğunu ifade eder. Bu durum kuvvetin yönünün çekilme yönünün tersi olması demektir. Bunun için, kuvvet kütlede eski yerine getirmeye meyleder. Yayda depolanan potansiyel enerji $E = \frac{1}{2} kx^2$ ile verilir.



Şekil 2.4. Yay potansiyel enerjisinin gerilmeye bağlı değişimi

2.6.2. Harmonik osilatör modeli: Kuantum mekaniği

Eğer iki atomlu bir molekülün basit harmonik osilatör gibi davrandığı kabul edilirse; titreşim enerjisi, Schrödinger dalga denklemi çözümünden

$$E_{it} = \left(n + \frac{1}{2}\right)h\nu \quad (2.11)$$

olarak bulunur. Burada h , planck sabiti; ν , frekans, n , titreşim kuantum sayısı olup sıfırdan itibaren tamsayı değerleri alır. Burada frekans

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu_i}} \quad (2.12)$$

formülü ile verilir. Formülde yer alan indirgenmiş kütle μ_i ,

$$\mu_i = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \quad (2.13)$$

eşitliği ile bulunabilir. IR spektroskopisinde kullanılan birim, dalga sayısı olduğundan frekansın bu birimden verilmesi daha uygundur. Eş. 2.13 dalga sayısı cinsinden,

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi C} \sqrt{\frac{k}{\mu_i}} \quad (2.14)$$

ile ifade edilir. Anharmonik titreşici için enerji

$$E_{it} = \left(n + \frac{1}{2}\right)h\nu - \left(n + \frac{1}{2}\right)^2 \chi_e h\nu \quad (2.15)$$

ile verilir. Burada χ_e , anharmoniklik sabitidir ve birimsizdir. Anharmonik titreşici için, Morse potansiyeli kullanılır. Geçiş kuralları $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ ile verilir [23].

2.6.3. Kırmızı-altı ışınların soğurulması ve geçiş kuralı

ν frekanslı bir IR ışınının bir molekül tarafından soğurulabilmesi için dipol moment değişiminin olması gerekir. Molekül üzerine gelen IR ışınının elektrik alan bileşeninin frekansı, moleküldeki bir titreşim hareketinin frekansına eşit olursa IR ışını soğurulur. Soğurulan ışın enerjisini moleküle vererek titreşimin genliğini büyütür. Böylelikle, molekülün dipol momentinin değişmesi sağlanır. IR ışınlarını soğurabilen moleküllere *IR aktif moleküller* denir. Titreşim hareketi sırasında net dipol momentinde bir değişme olmayan O_2 , N_2 , Cl_2 gibi moleküller IR ışınlarını soğuramazlar. Bunlara ise *IR aktif olmayan moleküller* denir. Bir molekülün IR aktif olabilme şartı,

$$\bar{\mu}_{mn} = \int \psi_m^* \hat{\mu} \psi_n d\tau \neq 0 \quad (2.16)$$

ifadesiyle verilir [24]. Burada, $\bar{\mu}_{mn}$ geçiş momenti, ψ_n ve ψ_m üst ve alt titreşim dalga fonksiyonları ve $\hat{\mu}$ dipol moment işlemcisidir. Basit harmonik yaklaşımda, moleküllerin elektriksel dipol momentini, Q_i titreşim koordinatlarının bir fonksiyonudur. Dipol moment, molekülün denge konumu yakınında Taylor serisine açılırsa,

$$\mu = \mu_0 + \left(\frac{d\mu}{dQ_i}\right)_0 Q_i + \dots \quad (2.17)$$

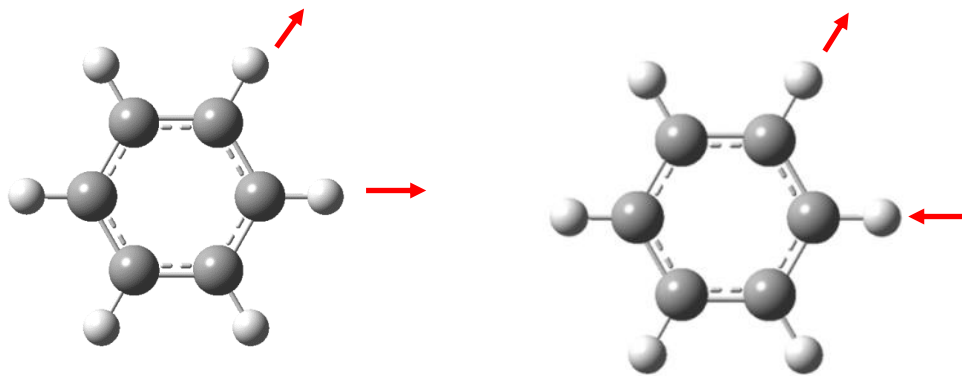
şeklinde elde edilir. Eş. 2.18, Eş. 2.17'de yazılırsa,

$$\bar{\mu}_{mn} = \mu_0 \int \psi_m^* \psi_n d\tau + \int \psi_m^* \left(\frac{d\mu}{dQ_i}\right)_0 Q_i \psi_n d\tau + \dots \quad (2.18)$$

şeklinde geçiş momenti ifade edilebilir. Burada ilk integral terimi, ψ_n ve ψ_m dalga fonksiyonlarının ortogonal olmaları nedeniyle sıfırdır. Diğer terimler ise sıfırdan farklıdır. Taban enerji düzeyinden uyarılmış enerji düzeyine geçiş olasılığı $|\mu_{nm}|^2$ ile orantılıdır. Bu nedenle IR spektroskopisinde molekülün herhangi bir titreşimin gözlenebilmesi için titreşim sırasında molekülün dipol moment değişiminin sıfırdan farklı olması gerekir [25].

2.6.4. Moleküler titreşim türleri

Titreşimler, gerilme ve bükülme olarak iki grupta incelenebilir. Gerilme titreşimi, bağ eksenini doğrultusunda uzama ve kısalma hareketini ifade eder. Eğer bağlar aynı anda uzuyor veya kısalıyorsa simetrik gerilme titreşimi, bağların bir veya bir kaç uzarken diğerleri kısalıyorsa asimetrik gerilme titreşimi olarak adlandırılır. Simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri Şekil 2.5.'de verilmiştir.

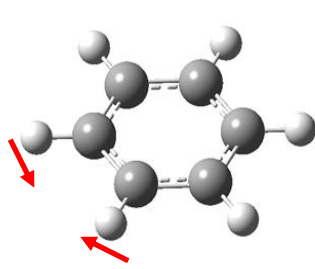
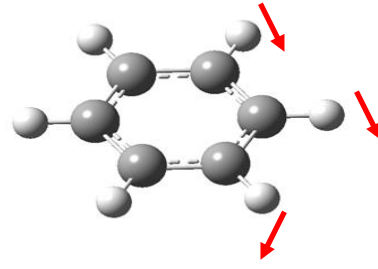
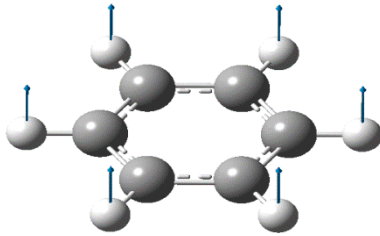
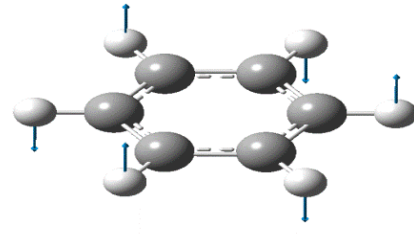


Simetrik gerilme

Asimetrik gerilme

Şekil 2.5. Simetrik ve asimetrik gerilme türleri

Bükülme titreşimi, moleküldeki bağ açılarının değişmesi ve atomların molekül içindeki hareketlerinden meydana gelir. Bükülme titreşimleri, düzlem içi ve düzlem dışı bükülme olmak üzere iki şekildedir. Düzlem içi bükülme titreşimleri, makaslama ve sallanma, düzlem dışı bükülme titreşimleri ise dalgalanma ve kıvrılma olarak sınıflandırılır (Şekil 2.6.).

Makaslama (α)Sallanma (γ)Dalgalanma (ω)Kıvrılma (δ)

Şekil 2.6. Makaslama, sallanma, dalgalanma ve kıvrılma titreşimleri

İki veya üç atomlu moleküllerde kaç tane titreşim olduğu, çeşitleri ve bunların absorpsiyona sebep olup olmadığı belirlenebilir. Başka bir deyişle bunların spektrumu basittir. Ancak çok atomlu moleküllerde atom sayısı ve bağ sayısı fazla olduğundan durum karmaşık bir hal alır. Fakat yine de poli-atomlu moleküllerde titreşim sayısını teorik olarak hesaplamak mümkündür. N atom sayısı olmak üzere, lineer olmayan moleküllerde $3N-6$ serbestlik derecesi vardır. Lineer moleküllerde ise bu sayı $3N-5$ tir. Kapalı bir halka oluşturmayan N atomlu molekülde N-1 tane bağ gerilme ve $2N-5$ tane açı bükülme titreşimi bulunur. Eğer molekül lineer ise açı bükülme titreşim sayısı $2N-4$ olmalıdır [26].

Organik ve inorganik moleküllerin IR ile yapı analizlerinde yakın ve uzak IR bölgeleri elde edilen bilgilerin azlığı nedeniyle tercih edilmez. Bilimsel

araştırmalarda 4000-400 cm^{-1} aralığı olan orta IR b6lgesi kullanılır. Fonksiyonel gruplar hakkında en fazla bilgi edinilebilen spektroskopisi IR spektroskopisi olması nedeniyle ‘‘fonksiyonel grup spektroskopisi’’ olarak da isimlendirilir. IR spektrumunda fonksiyonel gruplar belli bir titreşim aralığına sahiptir. IR spektrumlarında 4000-1500 cm^{-1} b6lgesi fonksiyonel grup b6lgesi olarak adlandırılır. IR spektrumlarında 1500-400 cm^{-1} b6lgesi molek6llerin iskelet titreşimlerini içerir. Bu b6lge ise parmak izi b6lgesi olarak adlandırılır. Bu b6lge insanlardaki parmak izine benzer olarak her molek6l için farklıdır ve molek6llerin aynı olup olmadıkları bu b6lgeye bakılarak anlaşılabilir.

Grup frekans b6lgesinde, O-H, N-H, C-H, C=C, C=O,... gibi grupların absorpsiyon bantları bulunur. Bunların kuramsal absorpsiyon frekansları mekanik titreşim modeli için geliştirilen bağıntılarla bulunabilir. Ancak, bir bağın titreşim frekansı atomlardan birinin veya her ikisinin yanında bulunan gruplardan etkilenir. Bu nedenle gerçekte bulunan değerle kuramsal değer uyuşmayabilir. Bu nedenle grup frekansları bir değerle değil bir aralıkla ifade edilir. Ayrıca molek6l içi ve molek6l dışı etkiler. Grup frekanslarını değiştiren etkilerdir [27].

2.7. Molek6ler Modelleme

Bir molek6l6n yapı ve 6zelliklerini bilgisayar ekranında inceleyebilmek için paket programlara ihtiyaç duyulur. Bu paket programlar belirli kuramsal hesaplama y6ntemlerini kullanırlar. Bunlar genel olarak molek6ler mekanik (MM) ve kuantum mekanik (KM) y6ntemleridir.

MM y6ntemler, molek6llerin yapı ve 6zelliklerini yorumlamada klasik fizik yasalarını kullanır [28]. Molek6l yapısının yaylarla birbirine bağlı atomlar şeklinde olduğunu savunur. Molek6ler mekaniğin avantajı, çok b6y6k molek6llerde hiç bir sınırlama olmaksızın uygulanabilmesidir. Dezavantajı ise bazı kimyasal 6zellikleri 6rneğin uyarılmış elektronik durumlarla ilgili hesaplamaları içermemesidir.

KM y6ntemlerde, molek6l6n yapı ve 6zelliklerini belirlemede kuantum mekaniği yasaları kullanılır. KM y6ntemler, sisteme ait t6m elektronları dikkate alarak Schr6dinger denklemini 6zme için standart matematiksel yaklaşımları içerir. KM y6ntemler, yarı-deneysel ve *ab-initio* y6ntemler olarak iki grupta incelenir. Yarı-deneysel y6ntemler Schr6dinger denklemini 6zerken sabit deneysel parametreler

kullanır. Çözüm *ab-initio* yöntemlere göre hızlı fakat daha az güvenilirdir [29]. *Ab-initio* yöntemler de kullandıkları yaklaşımlara göre kendi içinde ikiye ayrılır. Bunlar; Yoğunluk fonksiyoneli kuramı (YFK) ve HartreeFock (HF) öz uyumlu alan yöntemleridir. Her iki yöntemin de karşılaştığı temel zorluk, Schrödinger denkleminin çözümünde ortaya çıkan moleküler integrallerdir. Bu integrallerin çözümü oldukça güç ve zaman alıcı olması nedeniyle maliyeti yüksektir. HF yönteminde, elektron-elektron etkileşimleri için ortalama bir potansiyel temel alınır. HF yöntemi korelasyon yani etkileşim enerjisini dikkate almaz. YFK yöntemi, moleküler sistemlerin enerjisini elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak hesaplar. Elektron korelasyonlarını dikkate alması nedeniyle moleküler özellikleri elde etmede oldukça iyi sonuçlar verir [29].

2.7.1. Schrödinger eşitliği

Bir molekülün enerjisini ve diğer fiziksel özellikleri tespit edebilmek için zamandan bağımsız Schrödinger denklemini çözmek gerekir. Schrödinger denklemi

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (2.19)$$

ile verilir. Burada, ψ dalga fonksiyonu, H hamiltonyen işlemcisi ve E özdeğerdir. Moleküler bir sistemin hamiltonyen ifadesi

$$H = T_{\zeta} + T_e + V_{\zeta e} + V_{ee} + V_{\zeta\zeta} \quad (2.20)$$

şeklinde terimleri içerir.

Burada;

T_{ζ} =çekirdeklerin kinetik enerjisi

T_e =elektronların kinetik enerjisi

$V_{\zeta e}$ =elektronlar ile çekirdek arasındaki çekimden kaynaklanan potansiyel enerji

V_{ee} =elektronlar arası itmeden kaynaklanan potansiyel enerji

$V_{\zeta\zeta}$ =çekirdekler arası itmeden kaynaklanan potansiyel enerji

ifadeleridir. Hamiltonyen ifadesi açık şekilde,

$$\hat{H} = - \sum_{l=1}^K \frac{\nabla_l^2}{2m_k} - \sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{l=1}^K \sum_{i=1}^N \frac{Z_l}{r_{il}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{l=1}^K \sum_{j=1}^K \frac{Z_l Z_j}{r_{lj}} \quad (2.21)$$

yazılır. Burada; N elektron sayısını ve K çekirdek sayısını temsil eder.

2.7.2. Born-Oppenheimer yaklaşımı

Birden fazla elektron içeren bir sistem için Schrödinger denklemi tam olarak çözülemez. Bu denklemi çözebilmek için bazı yaklaşımlara ihtiyaç duyulur. Bu yaklaşımlardan biri 1927 yılında yeni keşfedilmeye başlanan kuantum kimyasının ilk yıllarında Born ve Oppenheimer tarafından önerilen Born-Oppenheimer yaklaşımıdır [30]. Bu yaklaşıma göre, çekirdek ve elektronun hareketini ayrı ayrı düşünür. Çekirdeğin kütesinin elektronların kütlelesinden çok büyüktür (yaklaşık 1836 kat). Bu nedenle, çekirdeklerin hareketi elektronların yanında ihmal edilebilir ve toplam dalga fonksiyonu yalnızca elektronik dalga fonksiyonu ile verilebilir. Bu durumda Eş 2.22 ile verilen hamiltonyen ifadesi

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{l=1}^K \sum_{i=1}^N \frac{Z_l}{r_{il}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.22)$$

şeklinde yazılır.

2.7.3. Hartree-Fock yöntemi

Çok elektronlu atomik ve moleküler sistemlerin enerjilerini ve elektron dağılımlarını bulabilmek için Schrödinger denkleminin çözülmesi gerekir. Çok elektronlu sistemlerin Schrödinger denklemini çözmek için geliştirilen yaklaşık yöntemlerden biri Hartree tarafından bulunmuş olup sonradan elektron değiş-tokuşunu da kapsamak üzere Fock ve Slater tarafından geliştirilmiştir. Çok elektronlu sistemlerde dalga fonksiyonu yerine Slater determinanı kullanılır. N elektronlu bir sistem için Slater determinanı

$$\psi(1,2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_2(1) & \dots & \varphi_N(1) \\ \varphi_1(2) & \varphi_2(2) & \dots & \varphi_1(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(N) & \varphi_2(N) & \dots & \varphi_1(N) \end{vmatrix} \quad (2.23)$$

ile verilir. Determinanttaki φ_i elemanlarına spin orbitali denir. Bu orbital uzay ve spin fonksiyonlarının çarpımıdır. Slater determinanı, antisimetrikliği ve Pauli prensibini sağlar.

Hartree-Fock yönteminin temeli varyasyon yöntemine dayanır. Varyasyon yöntemine göre enerjinin beklenen değeri,

$$E[\psi] = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} \quad (2.24)$$

şeklindedir.

N elektronlu sistemin Hamiltonyen ve dalga fonksiyonu varyasyon denkleminde yazılırsa

$$E[\psi] = \sum_{i=1}^N h_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.25)$$

ifadesi elde edilir. Bu ifade üç çeşit integral içermektedir. Bunlardan ilki,

$$h_{ii} = \int \varphi_i^*(1) \left(-\frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{l=1}^K \frac{Z_l}{r_{il}} \right) \varphi_i(1) d\tau \quad (2.26)$$

şeklinde olup bir elektron integrali olarak isimlendirilir. İkinci integral,

$$J_{ij} = \int \int \varphi_i^*(1) \varphi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_i(1) \varphi_j(2) d\tau \quad (2.27)$$

Coulomb integrali olarak adlandırılır. Bu integral iki elektronun yük dağılımlarının karşılıklı etkileşmesini ifade eder ve elektronların spin durumlarından bağımsızdır.

Son integral ise

$$K_{ij} = \int \int \varphi_i^*(1)\varphi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_i(2)\varphi_j(1) d\tau \quad (2.28)$$

şeklinindedir. Bu integral değiş-tokuş integrali olarak isimlendirilir. Bu integral elektronların özdeşliği ve antisimetrik dalga fonksiyonları nedeniyle ortaya çıkar. Sonraki aşama (2.25) denklemini değişken parametrelere göre minimize etmektir. Minimizasyon $\delta E[\psi] = 0$ şeklinde ifade edilir. Minimizasyon sonucunda,

$$\hat{F}\varphi_i(1) = \varepsilon_i\varphi_i(1) \quad (2.29)$$

şeklinde Fock eşitliği elde edilir. Bu denklem bir özdeğer denklemdir ve her bir elektron için öz uyumlu alan yöntemiyle çözülebilir. Burada \hat{F} Fock işlemcisi, ε_i orbitale karşılık gelen minimum enerjidir.

2.7.4. Yoğunluk fonksiyoneli kuramı

Yoğunluk fonksiyoneli kuramı (YFK), sistemin enerjisini elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak ifade eder. Bu yöntem, elektron yoğunluğuna bağlı bir varyasyon denkleminin çözümü sürecini kapsar. YFK moleküler sisteme ait olan tüm elektronların etkileşmelerini dikkate alarak değiş-tokuş ve kolerasyon etkilerini de hesaba katar [31]. Bu yöntem düşüncelerini Hohenberg-Kohn kuramına borçludur. Birinci Hohenberg-Kohn kuramı moleküler özellikleri elektron yoğunluğundan hesaplamının bir yolu olduğunu ifade eder. İkinci Hohenberg-Kohn kuramı ise bir varyasyonel yaklaşımla enerji ve elektron yoğunluğunun hesaplanabileceğini ifade eder. Elektron yoğunluğu

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.30)$$

şeklinde ifade edilir. YFK'nın gelişmesi aşamasında Kohn ve Sham [32], elektron yoğunluğuna bağlı bir varyasyonel yaklaşım olduğunu keşfetmişlerdir. Kohn ve Sham çalışmalarında elektronik enerjinin birkaç kısma ayrılabilceğini göstermişlerdir. Burada elektronik enerji ifadesi,

$$E = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (2.31)$$

şeklinde ifade edilmiştir. Eş. (2.31)'deki terimler sırasıyla,

E^T = Elektronların hareketinden doğan kinetik enerji terimi,

E^V = Çekirdek çiftleri arasındaki itmeyi ve çekirdek-elektron arasındaki çekimi ifade eden potansiyel enerji terimi,

E^J = Elektron-elektron itme terimi,

E^{XC} = Değiş-tokuş kolerasyon terimi ve geriye kalan elektron-elektron etkileşmelerini içerir.

Eş. (2.32)'deki tüm terimler elektron yoğunluğu ρ 'nun fonksiyonudur. Burada elektron-elektron itme terimi yoğunluğa bağlı olarak,

$$E^J = \frac{1}{2} \int \int \rho(\vec{r}_1) (\Delta r_{12})^{-1} \rho(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.32)$$

ile verilir. $E^T + E^V + E^J$ terimleri yük dağılımının klasik enerji terimlerine karşılık gelir. E^{XC} terimi ise artık kalan terimdir. Değiş-tokuş enerji terimi dalga fonksiyonunun antisimetrikliği nedeniyle oluşur. E^{XC} spin yoğunluğu ve gradyentlerini içeren integraller ile

$$E^{XC}[\rho] = \int f[\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r}), \vec{\nabla}_{\rho_\alpha}(\vec{r}), \vec{\nabla}_{\rho_\beta}(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (2.33)$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada ρ_α α spin yoğunluğu, ρ_β β spin yoğunluğu ve ρ toplam elektron yoğunluğudur. YFK hesaplamalarında bilinmeyen kısım E^{XC} terimidir. Bu terim bilindiği taktirde sistemin enerjisi ve özellikleri elde edilebilmektedir. Modern YFK hesaplamalarında E^{XC} için yaklaşımlar yapılarak fonksiyoneller türetilmiştir. YFK hesaplamalarında en yaygın kullanılan fonksiyonel B3LYP hibrit fonksiyoneldir. Bu fonksiyonel,

$$E_{B3LYP}^{XC} = (1 - a_0 - a_x) E_{VSY}^X + a_0 E_{HF}^X + a_x E_{B88}^X + (1 - a_c) E_{VWN}^C + a_c E_{LYP}^C \quad (2.34)$$

şeklinde ifade edilir [33-36]. Burada E_{VSY}^X gradyent düzeltmeli olmayan YFK değiş-tokuş fonksiyoneli, E_{HF}^X Khon-Sham orbitallerine dayanan HF değiş-tokuş enerji

fonksiyoneli, E_{B88}^X Becke88 değiş-tokuş enerji fonksiyoneli, E_{VWN}^C Vosco, Wilk ve Nusair fonksiyoneli, E_{LYP}^C Lee, Yang ve Parr korelasyon fonksiyoneli. a_0 , a_X ve a_C terimleri parametrelerdir.

2.8. Baz Setleri

Baz setleri atomik orbitallerin matematiksel olarak tanımıdır. Moleküler orbitaller, baz fonksiyonlarının doğrusal bileşiminden meydana gelirler. KM yöntemlerin başarısı sistemi iyi temsil eden baz fonksiyonlarına bağlıdır. Baz fonksiyonu sistemi ne kadar iyi temsil ederse hesaplama sonuçları da bir o kadar deneysel verilere yaklaşır. İyi bir baz seti, kolay integre edilebilmeli, çekirdekte ve dış bölgelerde doğru davranış göstermelidir. Elektronik yapı hesaplamalarında yaygın olarak kullanılan baz setleri, Gaussian tip orbitaller ve Slater tip orbitallerdir.

2.8.1. Slater tip orbitaller

Slater tip orbitaller (STO) küresel koordinatlar cinsinden

$$\psi(\alpha, n, l, m; r, \theta, \phi) = Nr^{n-1}e^{-\alpha r}Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad (2.35)$$

ile verilir. Burada N katsayı, n baş kuantum sayısı, l orbital açısal momentum kuantum sayısı, m orbital manyetik kuantum sayısı, ve α perdeleme sabitidir. $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ ise küresel harmoniklerdir. STO fonksiyonları ile yapılan hesaplamalar iyi sonuçlar vermesine rağmen moleküler integral hesaplamalarında güçlüklereden olabilmektedir.

2.8.2. Gaussian tip orbitaller

KM hesaplamalarda karşılaşılan temel problem çok merkezli moleküler integrallerin çözümüdür. Gaussian tip orbitaller (GTO), çok merkezli integral hesaplamalarında kolaylık sağlarlar. Fakat STO'ya göre sistemi iyi tanımlayamazlar. Kartezyen koordinatlarda GTO,

$$\psi(x, y, z; \alpha, i, j, k) = Nx^i y^j z^k e^{-\alpha r^2} \quad (2.36)$$

ile verilir. Burada $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$ dir. i, j, k ise pozitif tamsayılarıdır. Eğer $i+j+k = 0$ ise kullanılan Gauss fonksiyonu s-tipi, $i+j+k = 1$ ise p-tipi, $i+j+k = 2$ ise d-tipi ve $i+j+k = 3$ ise f-tipi Gauss orbitali olarak adlandırılır.

2.8.3. Minimal baz setleri

Minimal baz setlerinin esası, GTO orbitallerinin doğrusal birleşiminden STO tipi fonksiyonlar elde etmeye dayanır. Genel gösterimi STO-NG'dir. STO-NG'de N tane GTO'nun doğrusal birleşiminden bir tane STO elde edilmiştir (Eş. 2.38).

$$\psi^{STO} = \sum_{i=1}^N c_i \varphi_i^{GTO} \quad (2.37)$$

Yaygın olarak kullanılan minimal baz setleri STO-3G ve STO-6G'dir.

2.8.4. Bölünmüş değerlik baz setleri

Bu baz seti iç kabuk elektronları ve değerlik elektronlarını ayrı ayrı tanımlamak için geliştirilmiştir. Genel gösterimi N-N'N"G şeklindedir. Yaygın olarak kullanılan baz seti 6-31G'dir. Burada 6, iç kabuk elektronlarının 6 tane GTO'nun doğrusal birleşiminden oluştuğunu, 3 ve 1 ise değerlik elektronlarının 3GTO ve 1GTO'nun doğrusal birleşiminden oluştuğunu ifade eder.

2.8.5. Kutuplanmış baz setleri

Bir molekülde elektronlar diğer elektronlardan etkilenir ve orbitaller kutuplanırlar. Kutuplanma etkilerini hesaba katan bu baz setleri, kutuplanmayı ifade edebilmek için bölünmüş değerlik orbitallerine açısal momentum kuantum sayısı daha büyük olan GTO fonksiyonları ilave edilerek oluşturulur. Bazı atomlara ait kutuplanmış baz seti etkisi Çizelge 2.2.'de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Bazı atomlara ait kutuplanmış baz setleri

Element	Düzenlenim	Kutuplanmış Fonksiyon
H	1s (L=0)	p (L=1)
Li-F	1s, 2s, 2p _x , 2p _y , 2p _z (L=1)	d (L=2)

Yaygın olarak kullanılanları 6-31G(d) ve 6-31G(d,p)'dir. Kutuplanmış baz setleri karbon atomlarına d fonksiyonunu, geçiş metallerine f fonksiyonunu ve bazıları da H atomlarına p fonksiyonlarını eklerler.

2.8.6. Yaygın baz setleri

Bu baz setinde ebatları çok büyük s ve p tipi orbitaller seçilir. Bu baz setleri elektronları çekirdekten çok uzak olan moleküllerde ve çiftlenmemiş elektronu bulunan moleküllerde kullanılır. Yaygın olarak kullanılanları 6-31+G ve 6-31++G'dir. Baz setinin sonuna (+) eklenmiş ise bütün ağır atomlara, (++) eklenmiş ise hidrojen atomlarına da bu fonksiyonun eklendiği anlaşılır [37].

2.9. Elektronik Özellikler

2.9.1. Dipol moment

Bir molekül, atom çekirdekleri ve elektronlardan oluşur. Molekül içinde atomlar bağlanarak molekülü meydana getirir. Çekirdeklerin ve elektronlar yüklü olduklarından molekülde bir yük dağılımı oluştururlar. Bu dağılım bir kutuplanmaya yol açabilir. Kutuplanmanın ölçüsü elektrik momenti ile ifade edilir. En basit elektrik momenti dipol momenttir. Bir molekülün dipol momentini çekirdek ve elektronların katkısını içerir ve

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_{\text{çekirdek}} + \vec{\mu}_{\text{elektron}} \quad (2.38)$$

$$\vec{\mu} = \sum_{I=1}^K Z_I \vec{R}_I + \int \psi^* \left(\sum_{i=1}^N (-\vec{r}_i) \right) \psi d\vec{r} \quad (2.39)$$

şeklinde ifade edilir [37].

2.9.2. Moleküler elektrostatik potansiyel

Moleküler elektrostatik potansiyel (MEP), $V(\vec{r})$, molekül üzerindeki yük dağılımlarını yansıtır. MEP, çekirdek ve elektronların katkılarını içerir ve

$$V(\vec{r}) = \sum_{I=1}^K \frac{Z_I}{|\vec{r} - \vec{R}_I|} - \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (2.40)$$

şeklinde ifade edilir. MEP, hidrojen bağı etkileşimleri ve reaksiyon mekanizmalarının anlaşılmasında önemli bir yere sahiptir [38].

2.9.3. Mulliken yük dağılımı

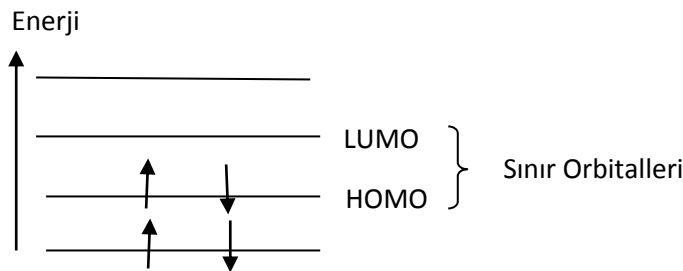
KM hesaplamalarda yük analizleri her bir atom üzerindeki yük dağılımını elde etmeye olanak sağlar. Yük dağılım hesaplamalarında en yaygın kullanılan yöntem Mulliken yük analizidir. Bir X atomunun elektron sayısı, atoma yerleşmiş atomik orbitallerin katkılarının toplamıyla elde edilir. Mulliken analizinde orbitallerden gelen katkılar iki atom arasında eşit olarak paylaşılır [39]. Bu durumda bir X atomu için Mulliken elektron dağılımı,

$$N_X = \sum_{a=1}^K P_{aa} + \sum_{a=1}^K \sum_{b=a+1}^K P_{ab} S_{ab} \quad (2.41)$$

şeklindedir. Burada K orbital sayısı, P_{ab} yoğunluk matrisi ve S_{ab} örtüşme matrisidir. X atomunun yükü çekirdek ve elektronik katkılar cinsinden $Q_X = Z_x - N_X$ olarak ifade edilir. Z_x , X atomunun çekirdek yüküdür.

2.9.4. Sınır orbitalleri

Elektronlar moleküler orbitallere taban enerji düzeyinden başlayarak yerleşirler. Elektronik yerleşimde işgal edilmiş en yüksek enerjili moleküler orbitale HOMO ve işgal edilmemiş en düşük enerjili moleküler orbitale LUMO denir. HOMO ve LUMO orbitallerine sınır orbitalleri denir. Sınır orbital gösterimi Şekil 2.7.'de gösterilmiştir.



Şekil 2.7. Sınır orbitalleri

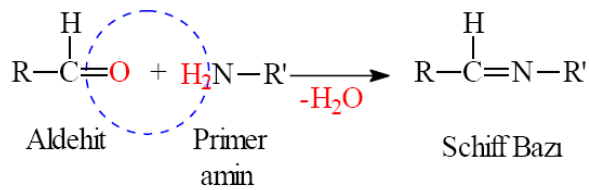
3. MATERYAL VE YÖNTEMLER

3.1. Kristal Sentezi

Bu çalışmada incelenen $C_{12}H_6BrF_3N_2O_3S$ (I) ve $C_{11}H_8N_2O_3S$ (II) Schiff baz kristalleri Doç. Dr. Erbil AĞAR tarafından Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü laboratuvarında sentezlenmiştir.

3.2. Schiff Bazı Bileşiklerinin Genel Özellikleri

Schiff bazları, primer amin ($R'-NH_2$) grubu içeren bileşiklerin aldehit ve ketonlar ile kondenzasyonları sonucunda oluşurlar (Şekil 3.1.).



Şekil 3.1. Aldehit ve primer aminlerden Schiff bazı elde edilmesi

İmin ($>C=N-$) grubu taşıyan bileşikler olan Schiff bazları $RCH=NR'$ genel formülüyle de gösterilebilir. Bu formülde R ve R' aromatik veya alifatik bir grup olabilir. ($>C=N-$) çifte bağı, aromatik halka ile rezonansa girerek alifatik gruba göre daha kararlı hale gelmektedir. Schiff bazlarının yapısını ayrıntılı bir şekilde açıklamak için çok sayıda spektroskopik ve kristalografik çalışma yapılmıştır [8-11]. Özellikle kükürt atomu içeren gruplara sahip Schiff bazlarının ilaç maddesi olarak kullanımını oldukça ilgi çekmektedir [40,41].

3.3. Ölçüm Sistemleri

3.3.1. X-Işını kırınım sistemi ve yapı çözümleme yöntemi

Bu çalışmada incelenen kristallerin X-ışını kırınım verileri Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fizik Bölümü X-ışınları laboratuvarında bulunan STOE IPDS-II tek

kristal difraktometresi ile MoK_α ışını kullanılarak toplanmıştır. Kristallerin yapı çözümü *SHELXS-97* [42] programıyla direkt yöntemler kullanılarak elde edildi. Çözüm aşamasında hidrojen dışındaki atomların konumlarını tayin etmek için tam matris en küçük kareler yöntemini kullanan *SHELXL-97* [43] programı ile arıtım işlemi yapıldı. Arıtımın ilk safhasında atom konumlarının daha duyarlı hale gelmesi ve eksik atomların belirlenmesi için izotropik arıtım yapılmıştır. Arıtım sonucunda hidrojen dışındaki eksik atomların olmadığı görülmüş ve anizotropik arıtım yapılmıştır. Arıtımın bundan sonraki aşamasında hidrojen atomları belirlenmiştir. Hidrojen atomlarının konumları birim hücredeki elektron yoğunluğunun Fark-Fourier haritasından veya bindirme yöntemine göre geometrik olarak elde edildi. Yapı çözümü ve arıtım işlemi bittikten sonra moleküler çizimler için *ORTEP-3* [44] programı, hesaplamalar için ise *PLATON* [45] ve *WinGX* [46] programları kullanılmıştır.

3.3.2. IR ölçümleri

Kristallerin IR ölçümleri Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümünde bulunan Bruker Vertex 80V FT-IR spektrometresi ile alınmıştır. Sentezlenen katı formdaki kristaller KBr ile disk haline getirilerek $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ aralığında IR spektrumları kaydedildi.

3.4. Kuramsal Hesaplamalar

3.4.1. Gaussian 09W programı

Çalışmanın kuramsal hesaplamaları *Gaussian 09W* paket programı kullanılarak elde edilmiştir [1]. *Gaussian 09W* programı, moleküler sistemlerin yapı ve özelliklerini kuramsal hesap yoluyla elde edebilen geniş kapsamlı bir moleküler modelleme programıdır. Bu programda var olan moleküler mekanik, yarı-deneysel ve *ab-initio* yöntemleri ile moleküle ait birçok fiziksel ve kimyasal özelliği belirleyebilmektedir.

3.4.2. GaussView 5.0 programı

Bu çalışmada *Gaussian 09W* paket programında yapılacak hesaplamalar için giriş dosyalarını hazırlamak ve hesaplamalardan elde edilen sonuçları görselleştirmek için

GaussView 5.0 [47] grafik ara yüz programı kullanılmıştır. *GaussView* programı, *Gaussian 09W* programında hesaplama yapılacak molekülleri görsel hale getirebilen ya da yeni bir molekül modellemek için kullanılan bir grafik ara yüz programıdır. Bu nedenle *Gaussian 09W* programı tarafından hesaplanan sonuçları da görüntüleyebilme özelliğine sahiptir.

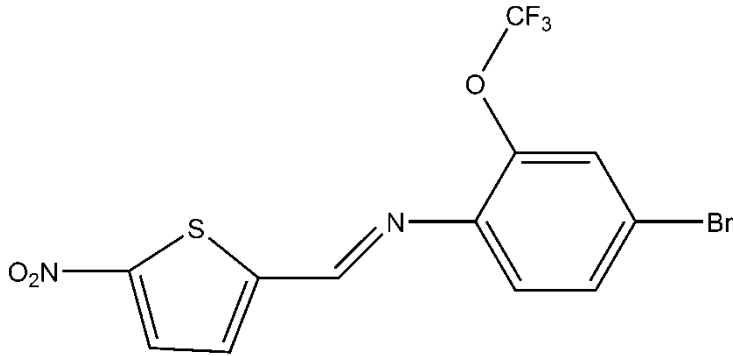
3.4.3. Kuramsal hesaplama yöntemleri

Bu çalışmada incelenen moleküllerin kuramsal hesaplamaları, HF ve YFK yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yapılan YFK hesaplamalarında Becke'nin üç-parametrelili değiş-tokuş fonksiyoneli ve Lee, Yang ve Parr'ın korelasyon fonksiyonelinin bileşimi olan ve yaygın olarak kullanılan B3LYP karma fonksiyoneli kullanılmıştır. Hesaplamalarda 6-311++G(d,p) baz seti kullanılmıştır. Kuramsal hesaplamalarda başlangıç geometrisi olarak X-ışını kırınım verilerinden elde edilen atomik koordinatlar kullanılmıştır. Moleküllere ait geometri optimizasyonları, IR spektrumları, Mulliken yükleri ve dipol momentler HF ve YFK yöntemleri kullanılarak elde edilmiştir. Moleküler elektrostatik potansiyel haritaları ve sınır orbitalleri YFK yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. Kuramsal yöntemler kullanılarak hesaplanan titreşim frekansları çoğu kez bir skala değeri ile çarpılır ve böylelikle kuramsal değerlerin deneysel değerlere daha fazla yaklaştırılması sağlanır. Bu tez çalışmasında hesaplanan titreşim frekansları için kullanılan skala değerleri HF yöntemi için 0.89 ve YFK/B3LYP yöntemi için 0.96 olarak alınmıştır [48].

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. (E)-N-[4-brom-2-(trifloromethoksi)fenil]-1-(5-nitrothiyofen-2-yl)methanimin ($C_{12}H_6BrF_3N_2O_3S$) Molekülü

4.1.1. $C_{12}H_6BrF_3N_2O_3S$ (I) Kristalinin elde edişii

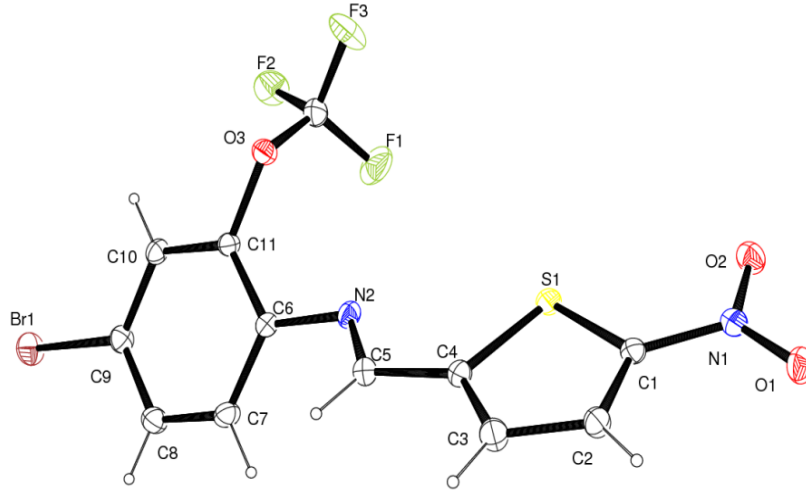


Şekil 4.1. $C_{12}H_6BrF_3N_2O_3S$ (I) molekülünün kimyasal diyagramı

10,4 mg (0,07 mmol) 5-nitro-2-tiyofen karboksialdehit 20 ml etanolde çözümlenerek üzerine 20 ml etanolde çözülmüş 18 mg (0,07 mmol) 4-bromo-2-(trifluorometoksi)anilin ilave edildi ve geri soğutucu altında 5 (beş) saat kaynatıldı. Reaksiyon sonunda çözelti soğumaya bırakıldı ve çöken kısım alındı. X-ışınları için uygun tek kristaller etil alkol çözeltisinin yavaş bir şekilde uçurulmasıyla elde edildi. (Verim = %67, Erime Noktası (EN) = 377-380 K). (I) kristalinin kimyasal diyagramı Şekil 4.1.'de verilmiştir.

4.1.2. $C_{12}H_6BrF_3N_2O_3S$ (I) Molekülünün X-ışını kırınımı ve kuramsal geometrisi

$C_{12}H_6BrF_3N_2O_3S$ (I) molekülün %30 olasılıklı elipsoitlerle çizilmiş bir ORTEP-3 diyagramı Şekil 4.2.'de, birim hücre içindeki bağlanma şekillerini gösteren paketlenme çizimi Şekil 4.3.'de, hidrojen bağı parametreleri Çizelge 4.1.'de, kristal yapı analizi parametreleri, veri toplama ve arıtım bilgileri Çizelge 4.2.'de ve bazı atomlara ait konum ve izotropik titreşim parametreleri Çizelge 4.3.'de verilmiştir.



Şekil 4.2. $C_{12}H_6BrF_3N_2O_3S$ (I) molekülünün %30 olasılıklı ısısal elipsoidlerle çizilmiş bir ORTEP-3 diyagramı

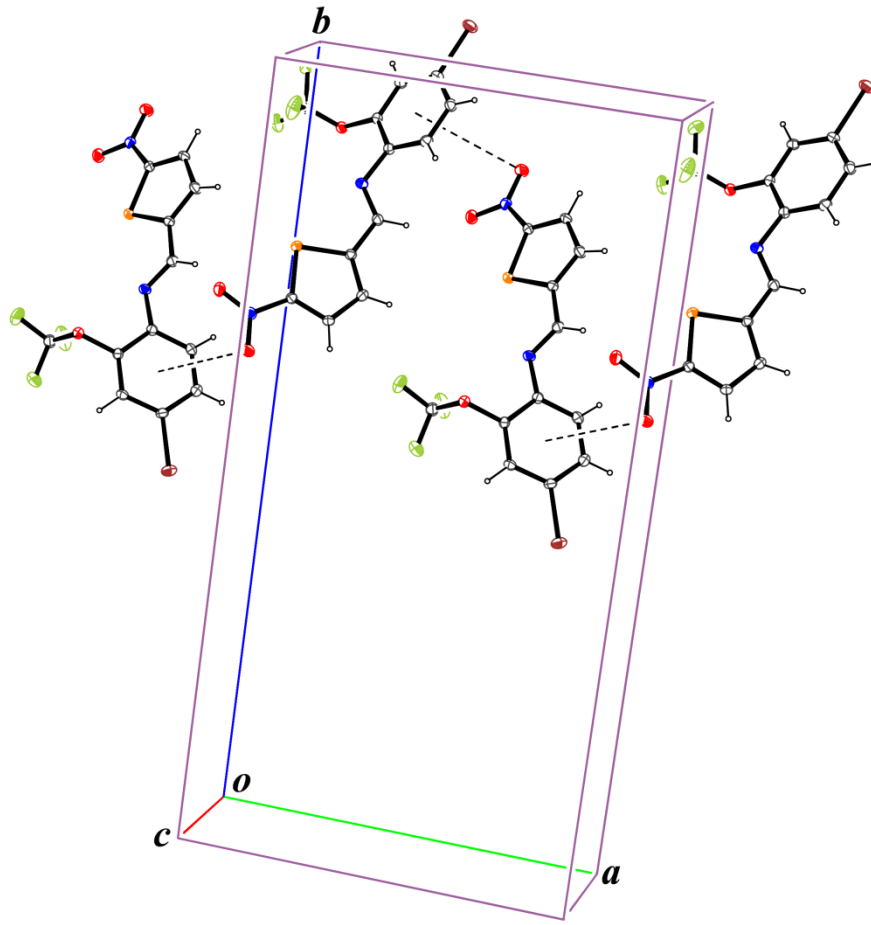
(I) molekülü monoklinik yapıda olup $P21/n$ uzay grubunda kristallenmiştir. Asimetrik birimde yalnızca bir molekül vardır. Molekül yapısı düzlemsel olmayıp tiyofen ve fenil halkaları arasındaki dihedral açı $44,3(2)^\circ$ olarak elde edilmiştir. Azomethin $C5=N2$ bağ uzunluğu $1,269(5)$ Å olarak elde edilmiş olup literatürde daha önce elde edilmiş benzer moleküllerdeki değerlerle uyum içindedir [49,50]. Tiyofen halkasında yer alan $S1-C1$ ve $S1-C4$ bağ uzunlukları sırasıyla $1,705(4)$ Å ve $1,718(4)$ Å olarak elde edilmiştir ve literatürde C-S tek bağı için verilen standart ($1,76$ Å) [51] değerinden biraz kısadır.

(I) molekülünün kristal yapısında, moleküller arası $N1-O1 \cdots Cg$ (π - halka) hidrojen bağı gözlenmiştir. Burada Cg , sentroid olup $C6-C11$ fenil halkasını temsil etmektedir. Hidrojen bağ geometrisi Çizelde 4.1.'de ve paket diyagramı Şekil 4.3.'de verilmiştir.

Çizelde 4.1. Hidrojen bağı geometrisi (Å, °)

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
$N1-O1 \cdots Cg1^a$	1,227(4)	3,524(4)	3,680(4)	87,5(2)

^a Simetri kodu: $1+x, y, z$



Şekil 4.3. $C_{12}H_6BrF_3N_2O_3S$ (I) molekülünün paket diyagramı. Hidrojen bağları kesikli çizgi ile gösterilmiştir

Çizelge 4.2. $C_{12}H_6BrF_3N_2O_3S$ (I) kristalinin parametreleri, veri toplama ve arıtım bilgileri

Moleküler Formül	$C_{12}H_6BrF_3N_2O_3S$
Formül Ağırlığı	395,16 akb
Sıcaklık	293 K
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	$P 21/n$
$a; b; c$ (Å)	4,5624 (2); 12,7010 (8); 24,8724 (12)
α, β, γ (°)	90; 94,001 (4); 90

Çizelge 4.2. (Devam) $C_{12}H_6BrF_3N_2O_3S$ (I) kristalinin parametreleri, veri toplama ve arıtım bilgileri

V (\AA^3)	1437,77 (13)
Yoğunluk (D_x) (Mg m^{-3})	1,826
Soğurma Katsayısı (μ) (mm^{-1})	3,05
θ_{maks}, θ_{min} ($^\circ$)	27,1; 1,8
Ölçülen Yansıma	10895
Bağımsız Yansıma	3157
Gözlenen Yansıma [$I > 2\sigma(I)$]	1611
Parametre Sayısı	199
R	0,048
wR	0,087
S	0,91

Çizelge 4.3. $C_{12}H_6BrF_3N_2O_3S$ (I) kristalindeki bazı atomların kesirsel koordinatları ve $U_{eş}$ (\AA^2) değerleri

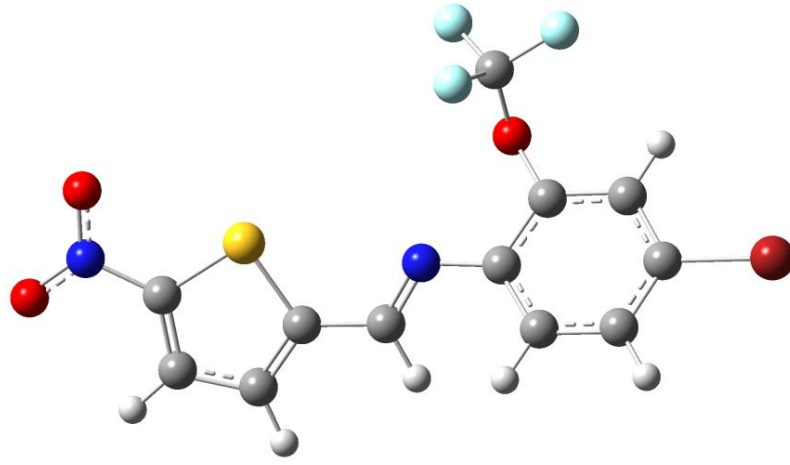
Atom	x	y	z	$U_{eş}$
C1	1,1454 (9)	0,0786 (3)	0,19675 (15)	0,0510 (10)
C2	1,0922 (10)	0,1738 (3)	0,17452 (16)	0,0611 (12)
C3	0,9174 (11)	0,2343 (3)	0,20630 (17)	0,0685 (13)
C4	0,8451 (9)	0,1837 (3)	0,25198 (15)	0,0501 (10)
C5	0,6822 (9)	0,2245 (3)	0,29522 (16)	0,0561 (11)
C6	0,5100 (9)	0,2128 (3)	0,38019 (16)	0,0493 (10)
C7	0,5873 (10)	0,3125 (3)	0,39955 (17)	0,0610 (11)
C8	0,4778 (10)	0,3513 (3)	0,44571 (17)	0,0643 (11)
C9	0,2925 (10)	0,2906 (4)	0,47380 (15)	0,0583 (11)
C10	0,2098 (9)	0,1916 (3)	0,45571 (15)	0,0541 (11)

Çizelge 4.3. (Devam) C₁₂H₆BrF₃N₂O₃S (I) kristalindeki bazı atomların kesirsel koordinatları ve U_{es} (Å²) değerleri

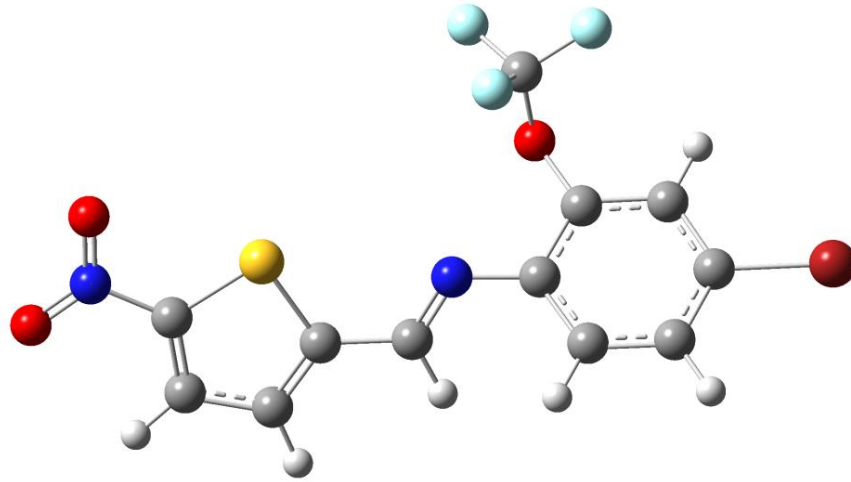
C11	0,3220 (8)	0,1541 (3)	0,41000 (15)	0,0476 (9)
C12	0,3429 (12)	-0,0307 (4)	0,4104 (2)	0,0722 (13)
N1	1,3252 (8)	-0,0016 (3)	0,17624 (15)	0,0602 (9)
N2	0,6337 (7)	0,1672 (3)	0,33546 (12)	0,0534 (8)
O1	1,4498 (8)	0,0165 (2)	0,13509 (13)	0,0850 (10)
O2	1,3454 (7)	-0,0854 (2)	0,20037 (13)	0,0765 (9)
O3	0,2266 (6)	0,0562 (2)	0,38852 (10)	0,0570 (7)
F1	0,6234 (7)	-0,0319 (3)	0,41605 (19)	0,1460 (16)
F2	0,2561 (7)	-0,0490 (2)	0,45883 (12)	0,1068 (10)
F3	0,2427 (9)	-0,1106 (2)	0,38165 (14)	0,1272 (13)
S1	0,9911 (2)	0,05909 (8)	0,25644 (4)	0,0529 (3)
Br1	0,14816 (13)	0,34317 (4)	0,53815 (2)	0,0855 (2)

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

C₁₂H₆BrF₃N₂O₃S (I) molekülünün kuramsal çalışmalarında, başlangıç geometrisi olarak X-ışınlarından elde edilen kesirsel koordinatlar kullanılmıştır. (I) molekülünün en kararlı durumuna karşılık gelen geometrisini elde edebilmek için geometri optimizasyonu HF ve YFK/B3LYP yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Hesaplamalar, 6-311++G(d,p) baz seti kullanılarak elde edilmiştir. Geometri optimizasyonu sonucu elde edilen geometriler Şekil 4.4.'de, kuramsal hesaplamalardan elde edilen bağ uzunlukları, bağ açıları ve burulma açıları deneysel sonuçlarla karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.4.'de verilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 4.4. $C_{12}H_6BrF_3N_2O_3S$ molekülünün geometri optimizasyonu sonucunda elde edilen geometrileri (a=YFK; b=HF)

Çizelge 4.4. C₁₂H₆BrF₃N₂O₃S (I) molekülüne ait bazı geometrik parametreler

Parametreler	Deneysel	YFK	HF
Bağ Uzunlukları (Å)			
C1-C2	1,345 (5)	1,371	1,345
C1-N1	1,424 (5)	1,444	1,441
C1-S1	1,705 (4)	1,733	1,721
C2-C3	1,392 (5)	1,410	1,424
C3-C4	1,365 (5)	1,383	1,355
C4-C5	1,445 (5)	1,447	1,465
C4-S1	1,718 (4)	1,741	1,725
C5-N2	1,269 (5)	1,278	1,250
C6-C11	1,389 (5)	1,404	1,390
C6-C7	1,391 (5)	1,403	1,388
C6-N2	1,407 (5)	1,396	1,402
C7-C8	1,375 (6)	1,390	1,384
C8-C9	1,371 (6)	1,391	1,379
C9-C10	1,378 (5)	1,392	1,383
C9-Br1	1,894 (4)	1,910	1,895
C10-C11	1,365 (5)	1,387	1,377
C11-O3	1,411 (4)	1,399	1,379
C12-F1	1,278 (6)	1,343	1,308
C12-F3	1,305 (5)	1,331	1,300
C12-F2	1,315 (5)	1,354	1,316
C12-O3	1,325 (5)	1,354	1,337
N1-O2	1,222 (4)	1,227	1,187
N1-O1	1,227 (4)	1,226	1,187
Bağ açıları (°)			
C2-C1-N1	126,0 (4)	125,56	124,72
C2-C1-S1	114,5 (3)	114,36	114,71
N1-C1-S1	119,4 (3)	120,07	120,55
C1-C2-C3	110,9 (4)	110,93	110,55

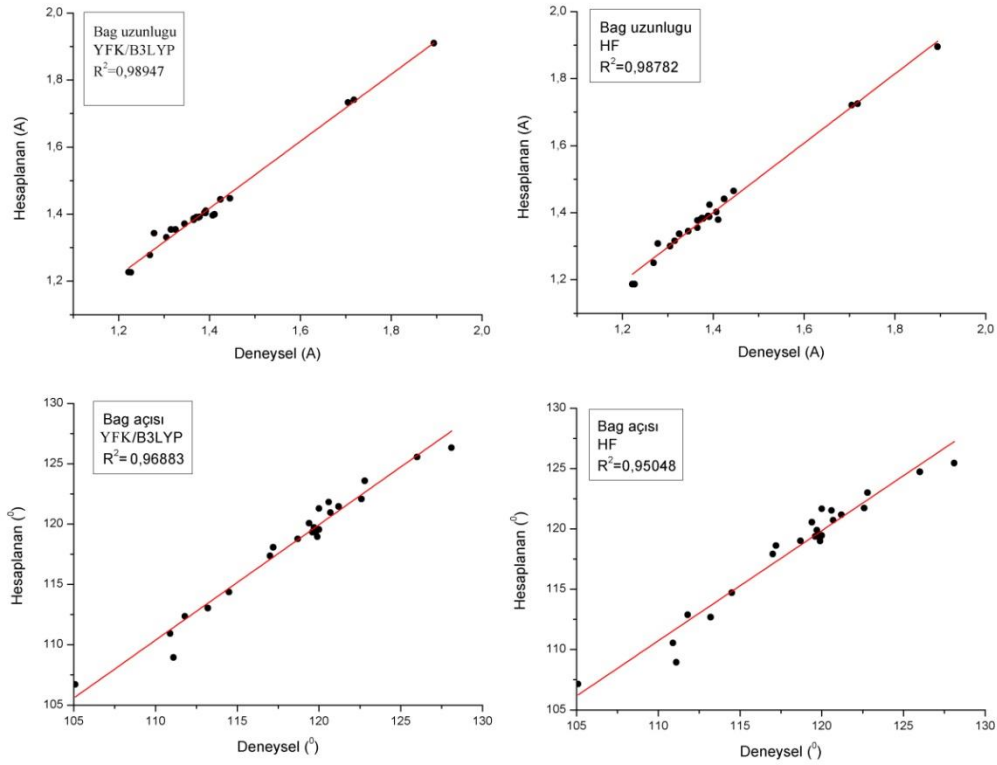
Çizelge 4.4. (Devam) $C_{12}H_6BrF_3N_2O_3S$ (I) molekülüne ait bazı geometrik parametreler

Parametreler	Deneysel	YFK	HF
Bağ açıları (°)			
C4-C3-C2	113,2 (4)	113,04	112,68
C3-C4-C5	128,1 (4)	126,33	125,45
C3-C4-S1	111,8 (3)	112,36	112,88
C5-C4-S1	120,0 (3)	121,29	121,66
N2-C5-C4	120,6 (4)	121,82	121,52
C11-C6-C7	117,0 (4)	117,36	117,92
C11-C6-N2	119,9 (3)	118,95	119,00
C7-C6-N2	122,8 (4)	123,58	123,00
C8-C7-C6	121,2 (4)	121,46	121,17
C9-C8-C7	119,8 (4)	119,31	119,38
C8-C9-C10	120,7 (4)	120,95	120,72
C8-C9-Br1	119,7 (3)	119,71	119,89
C10-C9-Br1	119,6 (3)	119,33	119,37
C11-C10-C9	118,7 (4)	118,77	119,01
C10-C11-C6	122,6 (4)	122,08	121,72
C10-C11-O3	120,0 (3)	119,55	119,45
C6-C11-O3	117,2 (3)	118,08	118,62
F1-C12-F3	111,1 (5)	108,95	108,94
F1-C12-F2	105,1 (5)	106,71	107,14
F3-C12-F2	104,3 (4)	108,03	108,21
F1-C12-O3	115,2 (4)	113,01	112,75
F3-C12-O3	107,9 (5)	107,71	107,88
F2-C12-O3	112,7 (4)	112,27	111,77
O2-N1-O1	123,3 (4)	125,47	125,72
O2-N1-C1	118,2 (4)	117,10	116,93
O1-N1-C1	118,5 (4)	117,42	117,34

Çizelge 4.4. (Devam) $C_{12}H_6BrF_3N_2O_3S$ (I) molekülüne ait bazı geometrik parametreler

Parametreler	Deneysel	YFK	HF
Bağ açıları (°)			
C5-N2-C6	119,3 (3)	120,52	119,97
C12-O3-C11	118,3 (3)	118,45	119,23
C1-S1-C4	89,53 (19)	89,28	89,15
Burulma açıları (°)			
Br1-C9-C10-C11	-178,4 (3)	-178,37	-179,48
F3-C12-O3-C11	-174,7 (4)	-174,69	-171,97
F2-C12-O3-C11	70,6 (5)	70,59	69,16
F1-C12-O3-C11	-49,9 (6)	-49,94	-51,62
S1-C1-N1-O2	5,3 (5)	5,29	-0,06
C2-C1-N1-O1	1,4 (6)	1,41	-0,03
C3-C4-C5-N2	-179,7 (4)	-179,67	179,29
C4-C5-N2-C6	171,5 (3)	171,48	178,21

Çizelge 4.4. incelendiğinde, bağ uzunluk ve açılarının deneysel değerlerden biraz farklı olduğu görülmektedir. Bunun nedeni, teorik hesaplamaların gaz fazında deneysel hesaplamaların katı fazda olmasıdır. Katı fazda moleküller, bir birlerine hidrojen bağları ile bağlı olup bu etkileşmeler moleküler parametrelerin değerlerini etkilemektedirler [52]. Hesaplanan ve deneysel değerler arasındaki uyum karşılaştırmaları Şekil 4.5.'de verilen korelasyon grafikleri ile incelenmiştir. Korelasyon grafiği hesaplamalarında çizgisel korelasyon uyum değeri (R^2), 1 değerine ne kadar yaklaşırsa grafikte karşılaştırılan parametreler o ölçüde birbirleriyle uyum içersindedir [53]. Korelasyon grafikleri incelendiğinde, bağ uzunluklarında uyum değeri YFK için 0,98947 iken HF için bu değer 0,98782 olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre YFK yöntemi bağ uzunluklarını elde etmede HF'den daha iyi sonuç vermiştir. Bağ açıları için uyum değerleri YFK için 0,96883 ve HF için 0,95048 olarak elde edilmiştir. Sonuç olarak YFK yöntemi hem bağ uzunlukları ve hem de bağ açılarını hesaplamada HF'ye göre daha yakın sonuçlar vermiştir.

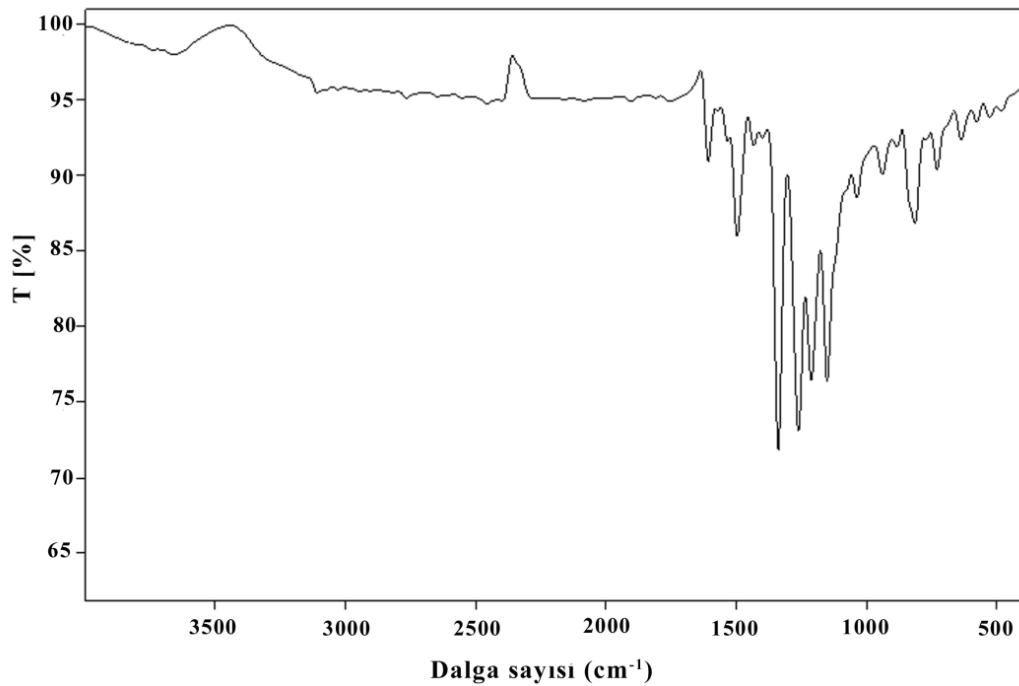


Şekil 4.5. $C_{12}H_6BrF_3N_2O_3S$ (I) molekülünün deneysel ve teorik bağ parametreleri arasındaki korelasyon grafikleri

4.1.3. $C_{12}H_6BrF_3N_2O_3S$ (I) Molekülünün IR çalışmaları

$C_{12}H_6BrF_3N_2O_3S$ (I) molekülüne ait IR spektrumu Şekil 4.6.'da verilmiştir. Deneysel ve hesaplanan bazı titreşim bandları ve önerilen işaretlemeler Çizelge 4.5.'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir. (I) molekülünün IR spektrumu C-H, C=N, C=C, N-O₂, C-O, C-N, C-Br ve C-S gruplarının titreşim frekanslarını içerir. (I) molekülünde aromatik halkalara ait C-H simetrik gerilme titreşimi 3107 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. İmin grubuna ait C=N gerilme titreşimi 1607 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. C=N gerilme titreşimi (E)-1-(5-nitrotiyofen-2-yl)-N-[4-(triflorometil)fenil]metanimin bileşiğinde 1598 cm^{-1} de elde edilmiştir [10]. Yine aynı titreşim (E)-N'-((5-nitrotiyofen-2-yl)metilen)-2-fenoksianilin bileşiğinde 1638 cm^{-1} 'de gözlenmiştir [11]. Aromatik halkalara ait C=C gerilme titreşimleri $1433\text{-}1607\text{ cm}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Nitro grubuna ait N-O₂ asimetrik ve simetrik gerilme titreşimleri sırasıyla 1496 ve 1338 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. (I) molekülünün IR spektrumunda 1262 , 1151 ve 939 cm^{-1} 'de elde

edilen pikler CF_3 gerilme titreşimleri olarak belirlenmiştir. Bunların ilk ikisi asimetrik gerilmelere ve sonuncusu ise simetrik gerilmeye karşılık gelmektedir. C-S gerilme titreşimleri genelde $245-1035\text{ cm}^{-1}$ aralığında beklenir [51]. (I) molekülünde tiyofen halkasının C-S gerilme titreşimi 740 cm^{-1} 'de elde edilmiştir. IR spektrumunda 939 ve 636 cm^{-1} 'de gözlemlenen titreşimler C-Br bağının titreşimleri olarak elde edilmiştir. Diğer titreşim türleri ve işaretlemeler Çizelge 4.5.'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



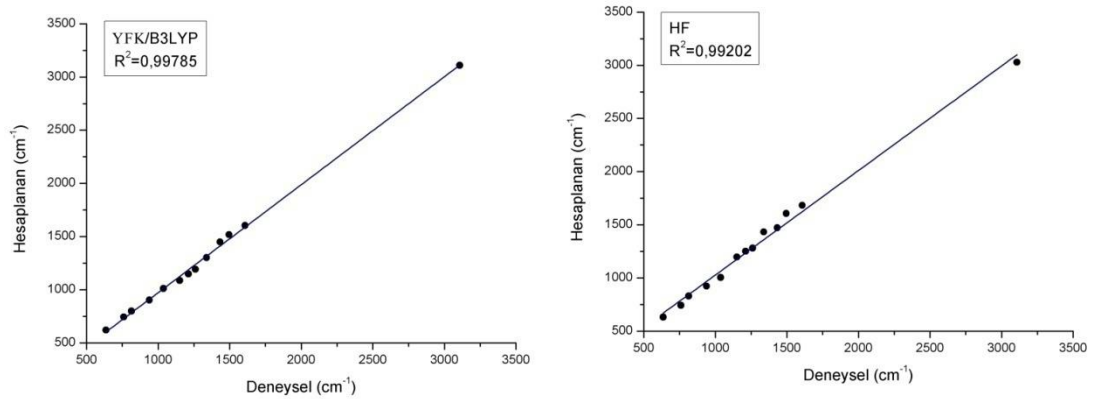
Şekil 4.6. $C_{12}H_6BrF_3N_2O_3S$ (I) Molekülünün deneysel IR spektrumu

Teorik olarak elde edilen değerlerle deneysel olarak elde edilen değerlerin birbiriyle uyumunu karşılaştırmak için korelasyon grafikleri oluşturulmuştur ve Şekil 4.7.'de verilmiştir.

Çizelge 4.5. $C_{12}H_6BrF_3N_2O_3S$ (I) Molekülünün deneysel ve hesaplanan titreşim frekansları

Deneysel	YFK	HF	Titreşimler ^a
3107	3110	3028	ν_s (C-H)
1607	1604	1683	ν (C=N) + ν (C=C)
1496	1517	1606	ν_{as} (N-O ₂) + ν (C=C) + γ (C-H)
1433	1450	1472	ν (C=C) + γ (C-H)
1338	1302	1433	ν_s (N-O ₂) + ν (C-N) + γ (C-H)
1261	1192	1280	ν (C-C) + ν_{as} (C-F ₃)
1212	1149	1251	γ (C-H) + ν (C-O) + ν (C-N)
1151	1087	1197	ν_{as} (C-F ₃) + γ (C-H) + ν (C-N)
1037	1011	1004	α (C-H)
939	903	923	ν_s (C-F ₃) + β (CCC) + ν (C-Br) + ν (C-O)
814	798	829	α (NO ₂) + ω (C-H)
760	743	742	β (CCC) + ν (S-C)
636	621	631	β (SCC) + β (CCC) + ω (FCF) + ν (C-Br)

^a ν , gerilme; ω , dalgalanma; β , bükülme; α , makaslama; γ , sallanma; s, simetrik; as, asimetrik



Şekil 4.7. $C_{12}H_6BrF_3N_2O_3S$ (I) molekülünün deneysel ve teorik titreşim frekansları arasındaki korelasyon grafikleri

Şekil 4.7.'de verilen korelasyon grafikleri incelendiğinde YFK yöntemiyle elde edilen sonuçların HF'ye göre daha iyi bir uyum gösterdiği görülebilir. YFK

yöntemiyle elde edilen korelasyon uyum değeri 0,99785 iken HF'de bu değer 0,99202 olarak elde edilmiştir. Sonuç olarak, YFK titreşim parametrelerini HF'ye göre elde etmede daha başarılıdır.

4.1.4. C₁₂H₆BrF₃N₂O₃S (I) Molekülünün elektronik özellikleri

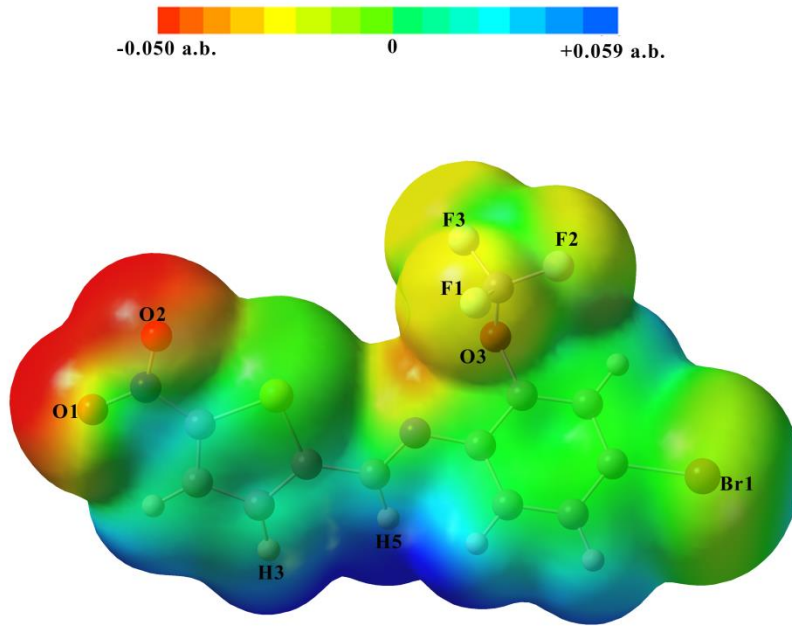
Çalışmanın bu bölümünde C₁₂H₆BrF₃N₂O₃S (I) molekülünün her bir atom üzerindeki Mulliken yük dağılımı, sınır orbitalleri, moleküler elektrostatik potansiyel haritası ve dipol momenti araştırılmıştır. Moleküle ait Mulliken yük dağılımları YFK/B3LYP ve HF yöntemleriyle 6-311++G(d,p) baz seti kullanılarak elde edilmiş ve Çizelge 4.6.'da verilmiştir.

Çizelge 4.6. C₁₂H₆BrF₃N₂O₃S (I) molekülünün Mulliken yük dağılımı (e)

Atomlar	YFK	HF	Atomlar	YFK	HF
C1	-0.602	-0.670	H5	0.103	0.143
C2	0.295	0.277	H7	0.171	0.222
C3	0.243	0.190	H8	0.235	0.280
C4	-0.157	-0.226	H10	0.268	0.327
C5	0.104	0.080	N1	-0.200	-0.130
C6	0.194	-0.295	N2	0.194	0.237
C7	-0.264	-0.125	O1	0.014	-0.046
C8	-0.270	-0.346	O2	-0.044	-0.080
C9	0.139	0.251	O3	-0.083	-0.202
C10	0.101	0.074	F1	-0.109	0.177
C11	-0.490	-0.165	F2	-0.150	-0.223
C12	0.412	0.723	F3	-0.114	-0.186
H2	0.251	0.297	Br1	-0.159	-0.254
H3	0.201	0.242	S1	-0.283	-0.218

Çizelge 4.6. ile verilen yük dağılımları incelendiğinde, nitro grubu oksijen ve azot atomunun negatif yüklü olduğu görülmektedir. Ayrıca fenil halkasına bağlı brom ve triflorometoksi grubu flor ve oksijen atomlarının da negatif yüklü olduğu

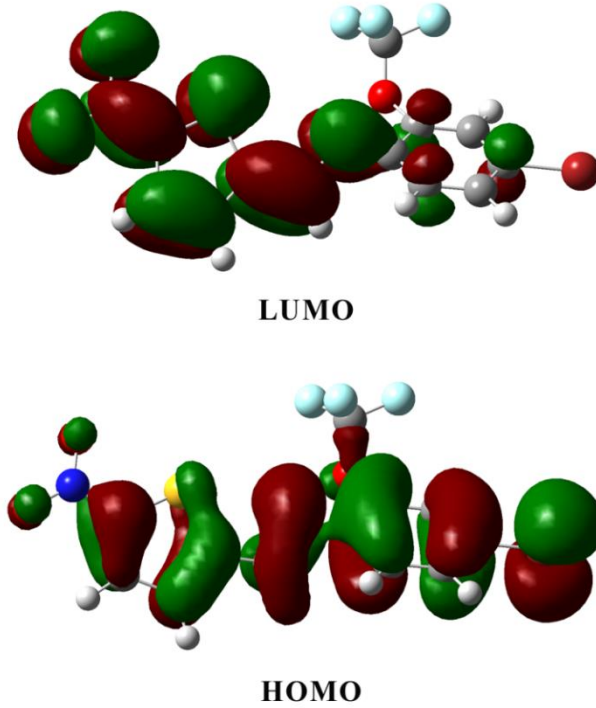
görülmüştür. En negatif yük nitro grubunun bağlı olduğu C1 atomu üzerinde görülürken en pozitif yük flor atomlarının bağlı olduğu C12 atomu üzerinde bulunmuştur. Bir moleküldeki yük dağılımlarını ifade eden diğer bir özellik ise moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritasıdır. (I) molekülünün MEP haritası, YFK/B3LYP yöntemi kullanılarak elde edilmiş ve Şekil 4.8.'de verilmiştir.



Şekil 4.8. $C_{12}H_6BrF_3N_2O_3S$ (I) molekülünün moleküler elektrostatik potansiyel görünümü

Bir moleküle ait MEP haritası elektron yoğunluğuna bağlıdır. Bu harita da kırmızı bölgeler elektronca zengin bölgeleri ifade ederken mavi bölgeler pozitif yüklü bölgeleri temsil ederler. MEP haritasındaki kırmızı ve mavi bölgeler, molekül üzerindeki hidrojen bağlarını tahmin etmenin yanı sıra elektrofilik ve nükleofilik reaksiyonların gerçekleşebileceği bölgeleri de anlamakta yol gösterirler [54]. Şekil 4.8. incelendiğinde, negatif yüklü kısımların oksijen atomları, flor atomları ve brom atomu üzerinde olduğu görülebilir. MEP haritası üzerinde en negatif bölge O2 atomu üzerindedir ve MEP değeri (atomik birimler cinsinden) -0,050 a.b.'dir. O1 atomunun MEP değeri -0,048 a.b., O3 için -0,022 a.b., F1, F2 ve F3 atomlarının MEP değerleri ise sırasıyla -0,015, -0,013 ve -0,014 a.b. olarak elde edilmiştir. Bu sonuca göre, O1 ve O2 atomları elektrofilik reaksiyona girme açısından en uygun bölgelerdir. MEP

haritası üzerinde en pozitif bölge ise H3 ve H5 atomları arasındaki bölgede görülmüştür ve MEP değeri +0.059 a.b. olarak elde edilmiştir. Bu bölge ise nükleofilik reaksiyona girme açısından en uygun bölgedir [54].



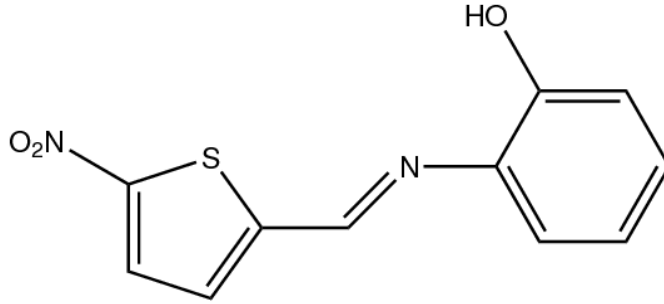
Şekil 4.9. $C_{12}H_6BrF_3N_2O_3S$ (I) molekülünün HOMO ve LUMO şekillenimi

(I) molekülünün sınır orbitalleri (HOMO ve LUMO) YFK/B3LYP yönteminden elde edilmiştir ve Şekil 4.9.'da verilmiştir. HOMO, en yüksek enerjili işgal edilmiş dolu orbital olarak adlandırılır. LUMO ise en düşük enerjili işgal edilmemiş moleküler orbital olarak adlandırılır. Şekil 4.9. incelendiğinde, HOMO orbitali tüm molekül üzerine dağılırken LUMO nitrotiyofen halkası, imin grubu ve kısmen fenil halkası üzerinde bulunmaktadır. HOMO ve LUMO enerjileri sırasıyla -6,974 eV ve -3,673 eV olarak elde edilmiştir. HOMO-LUMO arasındaki enerji farkı ise 3,301 eV olarak elde edilmiştir.

(I) molekülünün toplam elektronik enerjisi ve dipol momenti sırasıyla YFK yöntemi kullanılarak -4068,139243 Hartree ve 6,935 Debye ve HF yöntemi kullanılarak -4059,7494373 Hartree ve 7,138 Debye olarak elde edilmiştir.

4.2. 2-(((5-nitrothiyofen-2-yl)metilen)amino)fenol ($C_{11}H_8N_2O_3S$) Molekülü

4.2.1. $C_{11}H_8N_2O_3S$ (II) Kristalinin elde edilişi

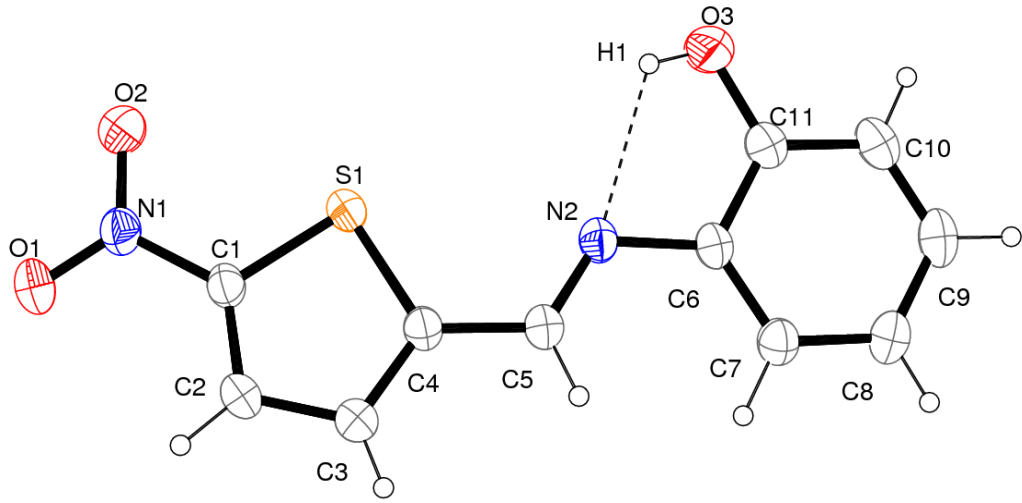


Şekil 4.10. $C_{11}H_8N_2O_3S$ (II) molekülünün kimyasal diyagramı

18,4 mg (0,117 mmol) 5-nitro-2-tiyofen karboksialdehit 20 ml etanolde çözülerek üzerine 20 ml etanolde çözülmüş 12,8 mg (0,117 mmol) 2-aminofenol ilave edildi ve geri soğutucu altında 5 (beş) saat kaynatıldı. Reaksiyon sonunda çözelti soğumaya bırakıldı ve çöken kısım alındı. X-ışınları için uygun tek kristaller etil alkol çözeltisinin yavaş bir şekilde uçurulmasıyla elde edildi. (Verim = %60, Erime Noktası (EN) = 430-432 K). (II) kristalinin kimyasal diyagramı Şekil 4.1.'de verilmiştir.

4.2.2. $C_{11}H_8N_2O_3S$ (II) Molekülünün X-ışını kırınımı ve kuramsal geometrisi

$C_{11}H_8N_2O_3S$ (II) molekülün %30 olasılıklı elipsoitlerle çizilmiş bir ORTEP-3 diyagramı Şekil 4.11.'de, birim hücre içindeki bağlanma şekillerini gösteren paketlenme çizimi Şekil 4.12. ve Şekil 4.13.'de, hidrojen bağı parametreleri Çizelge 4.7.'de, kristal yapı analizi parametreleri, veri toplama ve arıtım bilgileri Çizelge 4.8.'de ve bazı atomlara ait konum ve izotropik titreşim parametreleri Çizelge 4.9.'da verilmiştir.



Şekil 4.11. $C_{11}H_8N_2O_3S$ (II) molekülünün %30 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş bir ORTEP-3 diyagramı. Hidrojen bağı kesikli çizgi ile gösterilmiştir.

$C_{11}H_8N_2O_3S$ (II) molekülü monoklinik yapıda olup $P21/c$ uzay grubunda kristallenmiştir. Asimetrik birimde bir molekül vardır. Molekül yapısı hemen hemen düzlemsel olup C1-C4/S1 tiyofen ve C6-C11 fenil halkaları arasındaki dihedral açı $8,38(10)^\circ$ olarak elde edilmiştir. Azomethin C5=N2 bağı uzunluğu $1,264(2)$ Å olarak elde edilmiştir. Bu bağı uzunluğu, (I) molekülü ve literatürdeki benzer moleküldeki değerlerle uyum içindedir [55]. Tiyofen halkasında yer alan S1-C1 ve S1-C4 bağı uzunlukları sırasıyla $1,7054(18)$ Å ve $1,7107(18)$ Å olarak elde edilmiştir. Fenol halkasına ait C11-O3 bağı uzunluğu $1,353(2)$ Å olarak elde edilmiş olup tek bağı özelliği göstermektedir.

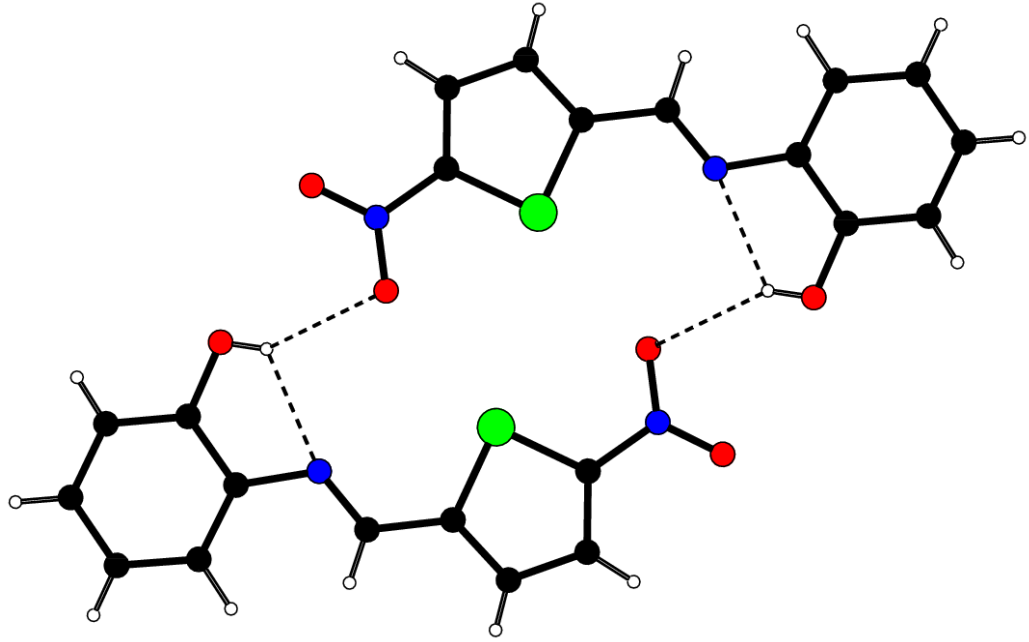
$C_{11}H_8N_2O_3S$ (II) molekülünün kristal yapısında, molekül içi ve moleküller arası O-H \cdots N and O-H \cdots O hidrojen bağları gözlenmiştir. Bir molekül içi O3-H1 \cdots N2 (Çizelge 4.7. ve Şekil 4.12.) hidrojen bağı S(5) halka motifi oluşturmaktadır [56]. (II) molekülünün kristal yapısında, moleküller arası O3-H1 \cdots O2 hidrojen bağları inversiyon merkezi oluşturacak şekilde molekülleri birbirine bağlamaktadır (Şekil 4.12.). Ayrıca (II) molekülünün kristal yapısında halkalar arası π - π etkileşimleri gözlenmiş olup bağı uzunlukları, $Cg1\cdots Cg2 = 3,653(3)$ Å [simetri kodu = $1-x, -1/2 + y, 1/2-z$] ve $Cg1\cdots Cg2 = 3,852(3)$ Å [simetri kodu = $1-x, 1/2 + y, 1/2-z$]

şeklindedir. Burada, $Cg1$ ve $Cg2$ sırasıyla C1-C4/S1 ve C6-C11 halkalarını temsil etmektedir. (II) molekülüne ait bir paket diyagramı Şekil 4.13.'de verilmiştir.

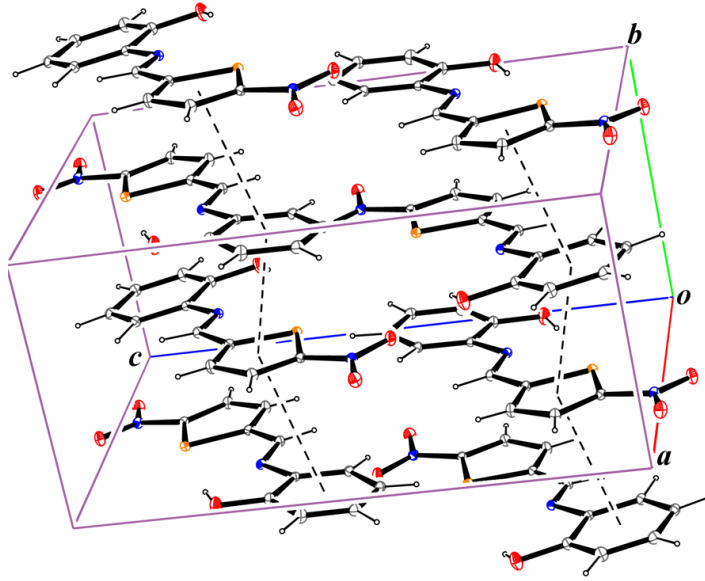
Çizelde 4.7. Hidrojen bağı geometrisi (Å, °)

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
O3—H1...O2 ^a	0,78 (3)	2,54 (3)	3,192 (3)	141 (3)
O3—H1...N2	0,78 (3)	2,23 (3)	2,711 (2)	121 (3)

^a Simetri kodu: $-x+1, -y, -z$.



Şekil 4.12. $C_{11}H_8N_2O_3S$ (II) molekülünün molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları. Hidrojen bağları kesikli çizgi ile gösterilmiştir



Şekil 4.13. $C_{11}H_8N_2O_3S$ (II) molekülünün paket diyagramı. Hidrojen bağları kesikli çizgi ile gösterilmiştir

Çizelge 4.8. $C_{11}H_8N_2O_3S$ (II) kristalinin parametreleri, veri toplama ve arıtım bilgileri

Moleküler Formül	$C_{11}H_8N_2O_3S$
Formül Ağırlığı	248,25 akb
Sıcaklık	293 K
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	$P2_1/c$
$a; b; c$ (Å)	10,6421 (6); 7,0433 (3); 14,5351 (8)
$\alpha; \beta; \gamma$ (°)	90; 93,566 (4); 90
V (Å³)	1087,38 (10)
Yoğunluk (D_x) (Mg m⁻³)	1,516
Soğurma Katsayısı (μ) (mm⁻¹)	0,29
$\theta_{maks}; \theta_{min}$ (°)	26,0; 1,9
Ölçülen Yansıma	7883
Bağımsız Yansıma	2254

Çizelge 4.8. (Devam) $C_{11}H_8N_2O_3S$ (II) kristalinin parametreleri, veri toplama ve arıtım bilgileri

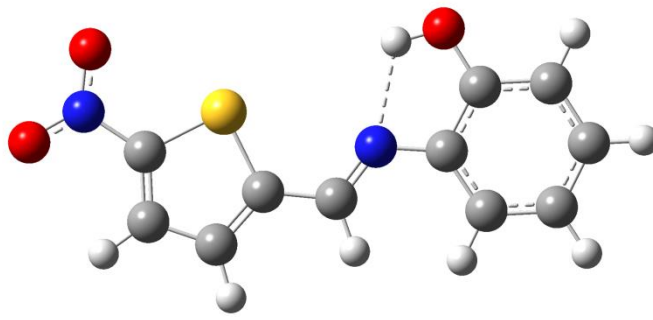
Gözlenen Yansıma [$I > 2\sigma(I)$]	1696
Parametre Sayısı	186
R	0,064
wR	0,100
S	0,98

Çizelge 4.9. $C_{11}H_8N_2O_3S$ (II) kristalindeki bazı atomların kesirsel koordinatları ve U_{iso}^*, U_{es} (\AA^2) değerleri

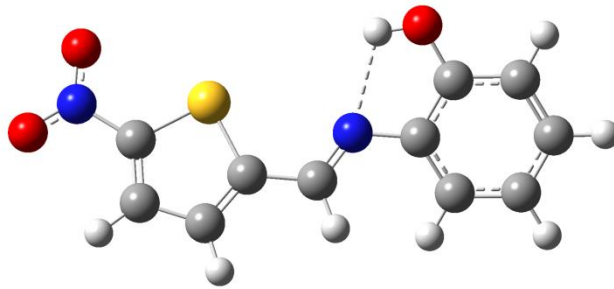
Atom	x	y	z	U_{iso}^*, U_{es}
S1	0.58190 (4)	0.11508 (6)	0.11107 (3)	0.04605 (16)
N2	0.41409 (13)	0.10939 (19)	0.27382 (9)	0.0449 (3)
N1	0.77113 (14)	0.1231 (2)	-0.00532 (10)	0.0532 (4)
C1	0.73710 (15)	0.1181 (2)	0.08813 (11)	0.0453 (4)
C4	0.62428 (15)	0.1069 (2)	0.22648 (11)	0.0460 (4)
C6	0.32806 (15)	0.1149 (2)	0.34380 (11)	0.0438 (4)
O2	0.68543 (14)	0.1159 (2)	-0.06611 (9)	0.0733 (4)
C5	0.53109 (16)	0.1040 (3)	0.29481 (12)	0.0496 (4)
C7	0.35846 (18)	0.1360 (3)	0.43745 (12)	0.0512 (4)
C3	0.75216 (17)	0.1053 (3)	0.24363 (13)	0.0625 (5)
O1	0.88152 (13)	0.1329 (3)	-0.02073 (10)	0.0807 (5)
C2	0.81816 (17)	0.1119 (3)	0.16344 (13)	0.0581 (5)
O3	0.16507 (15)	0.0835 (3)	0.22346 (11)	0.0904 (6)
C8	0.26579 (19)	0.1470 (3)	0.49960 (13)	0.0574 (5)
C11	0.20103 (17)	0.1045 (3)	0.31379 (13)	0.0584 (5)
C9	0.1415 (2)	0.1387 (3)	0.46888 (15)	0.0665 (5)
C10	0.1095 (2)	0.1179 (4)	0.37699 (17)	0.0748 (6)
H2	0.904 (2)	0.113 (3)	0.1586 (14)	0.068 (6)*
H3	0.787 (2)	0.107 (3)	0.2986 (17)	0.073 (7)*
H5	0.564 (2)	0.096 (3)	0.3560 (17)	0.079 (7)*
H7	0.447 (2)	0.150 (3)	0.4606 (13)	0.063 (6)*
H10	0.028 (3)	0.112 (4)	0.3543 (19)	0.100 (9)*
H9	0.080 (2)	0.151 (3)	0.5109 (16)	0.078 (7)*
H8	0.288 (2)	0.167 (3)	0.5609 (16)	0.069 (6)*
H1	0.227 (3)	0.069 (4)	0.198 (2)	0.097 (10)*

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

$C_{11}H_8N_2O_3S$ (II) molekülünün teorik çalışmalarında, başlangıç geometrisi olarak X-ışınlarından elde edilen kesirsel koordinatlar kullanılmıştır. (II) molekülünün en kararlı durumuna karşılık gelen geometrisini elde edebilmek için geometri optimizasyonu HF ve YFK/B3LYP yöntemleri kullanılarak elde edilmiştir. Baz seti olarak 6-311++G(d,p) fonksiyonu kullanılmıştır. Geometri optimizasyonundan elde edilen geometriler Şekil 4.14.'de, teorik hesaplamalardan elde edilen bağ uzunlukları, bağ açıları ve burulma açıları deneysel sonuçlarla karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.10.'da verilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 4.14. $C_{11}H_8N_2O_3S$ (II) molekülünün geometri optimizasyonu sonucunda elde edilen geometrileri (a=YFK; b=HF)

Çizelge 4.10. C₁₁H₈N₂O₃S (II) molekülüne ait bazı geometrik parametreler

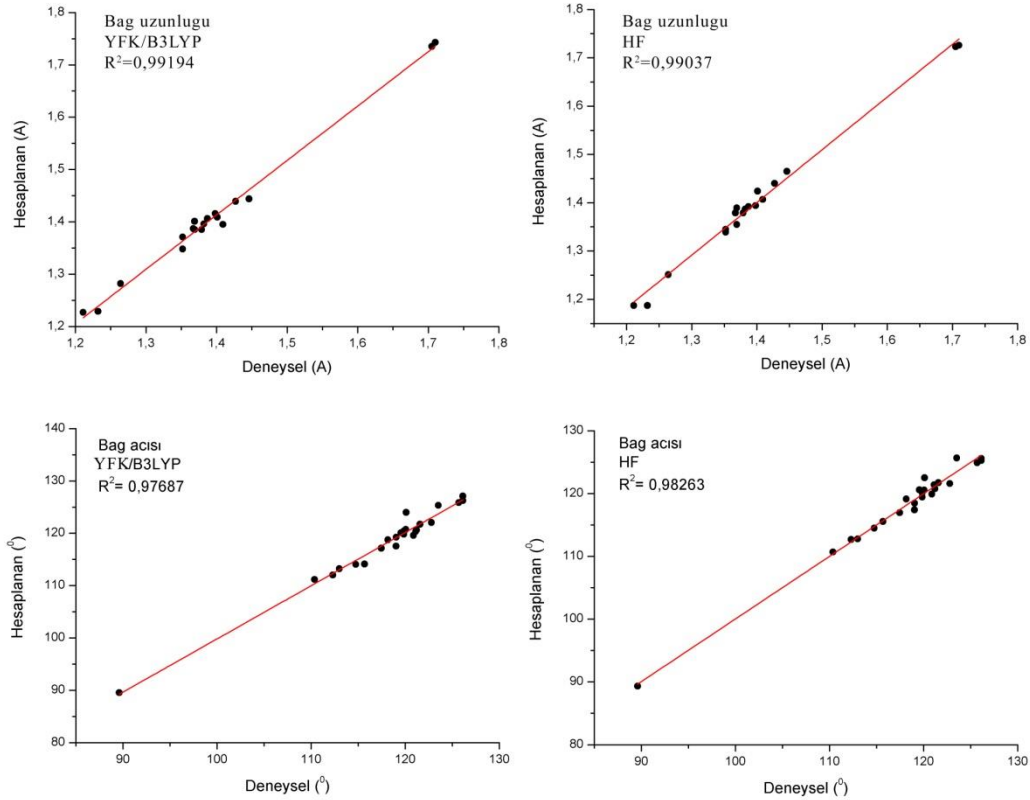
Parametreler	Deneysel	YFK	HF
Bağ Uzunlukları (Å)			
C1-O3	1,352 (2)	1,348	1,339
C11-C10	1,382 (3)	1,396	1,387
C11-C6	1,398 (2)	1,416	1,394
C10-C9	1,367 (3)	1,387	1,379
C9-C8	1,369 (3)	1,401	1,389
C8-C7	1,379 (3)	1,385	1,379
C7-C6	1,387 (2)	1,406	1,392
C6-N2	1,409 (2)	1,395	1,407
C5-N2	1,264 (2)	1,282	1,251
C5-C4	1,446 (2)	1,444	1,465
C4-C3	1,369 (2)	1,385	1,355
C4-S1	1,7101 (17)	1,743	1,726
C3-C10	1,401 (3)	1,409	1,424
C2-C1	1,352 (2)	1,371	1,345
C1-N1	1,427 (2)	1,439	1,440
C1-S1	1,7054 (16)	1,735	1,723
N1-O3	1,211 (2)	1,227	1,187
N1-O2	1,232 (2)	1,229	1,187
Bağ açıları (°)			
O3-C11-C10	119,04 (18)	119,23	118,46
O3-C11-C6	121,11 (17)	120,34	121,40
C10-C11-C6	119,85 (18)	120,42	120,13
C9-C10-C11	120,87 (19)	119,61	119,91
C10-C9-C8	120,06 (18)	120,73	120,54
C9-C8-C7	119,85 (18)	119,82	119,46
C8-C7-C6	121,20 (18)	120,63	120,77
C7-C6-C11	118,16 (16)	118,75	119,13
C7-C6-N2	126,13 (16)	127,10	125,27

Çizelge 4.10. (Devam) C₁₁H₈N₂O₃S (II) molekülüne ait bazı geometrik parametreler

Parametreler	Deneysel	YFK	HF
Bağ açıları (°)			
C11-C6-N2	115,67 (15)	114,13	115,55
N2-C5-C4	122,79 (16)	122,04	121,59
C3-C4-C5	126,13 (16)	126,26	125,58
C3-C4-S1	112,30 (13)	112,02	112,68
C5-C4-S1	121,57 (13)	121,71	121,73
C4-C3-C2	112,99 (16)	113,22	112,78
C1-C2-C3	110,36 (16)	111,15	110,69
C2-C1-N1	125,69 (16)	125,85	124,90
C2-C1-S1	114,75 (13)	114,04	114,50
N1-C1-S1	119,55 (13)	120,09	120,59
C7-N2-C6	120,10 (15)	123,98	122,51
O1-N1-O2	123,52 (15)	125,32	125,66
O1-N1-C1	119,02 (16)	117,53	117,39
O2-N1-C1	117,46 (15)	117,14	116,94
C1-S1-C4	89,60 (8)	89,54	89,33
Burulma açıları (°)			
S1-C1-N1-O2	-3,4 (2)	0,010	-0,205
C2-C1-N1-O1	-4,2 (3)	0,014	-0,029
C3-C4-C5-N2	178,60 (19)	179,99	-177,79
C4-C5-N2-C6	-177,11 (16)	179,99	-179,05
O3-C11-C10-C9	179,8 (2)	179,99	-179,57

Hesaplanan ve deneysel bağ uzunlukları ve bağ açıları arasındaki uyum karşılaştırmalarını içeren korelasyon grafikleri Şekil 4.15.'de verilmiştir. Korelasyon grafikleri incelendiğinde, bağ uzunlukları için uyum değeri YFK yöntemiyle 0,99194 olarak elde edilmiş iken HF yöntemiyle bu değer 0,99037 olarak elde edilmiştir. Bu sonuca göre YFK yöntemi bağ uzunluklarını elde hesaplamada HF yönteminden daha iyi sonuç vermiştir. Bağ açıları için uyum değerleri YFK için 0,97687 ve HF

için 0,98263 olarak elde edilmiştir. Sonuç olarak YFK yöntemi bağ uzunluklarını hesaplamada iyi sonuç verirken HF yöntemi bağ açılarını hesaplamada daha yakın sonuçlar vermiştir.

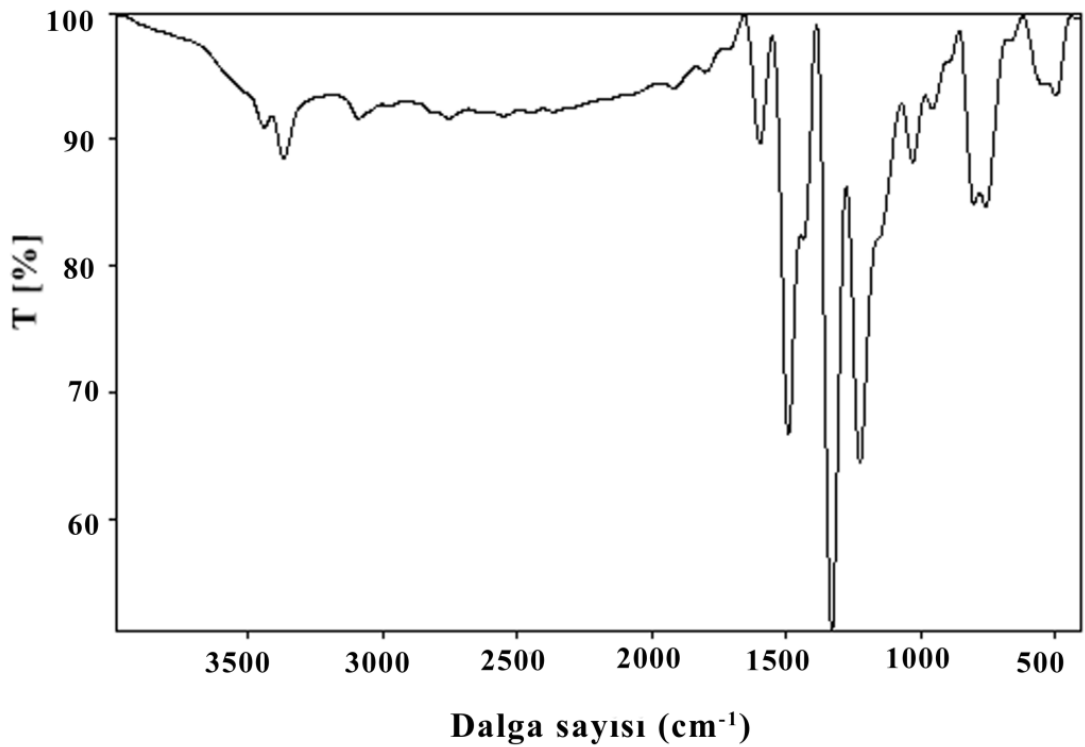


Sekil 4.15. C₁₁H₈N₂O₃S (II) molekülünün deneysel ve kuramsal bağ parametreleri arasındaki korelasyon grafikleri

4.2.3. C₁₁H₈N₂O₃S (II) Molekülünün IR çalışmaları

C₁₁H₈N₂O₃S (II) molekülüne ait IR spektrumu Şekil 4.16.'da verilmiştir. Deneysel ve hesaplanan bazı titreşim bantları ve önerilen işaretlemeler Çizelge 4.11.'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir. (II) molekülünün IR spektrumu O-H, C-H, C=N, C=C, N-O₂, C-O, C-N ve C-S gruplarının titreşim frekanslarını içerir. (II) molekülünde fenol grubuna ait O-H titreşimi 3369 cm⁻¹ 'de elde edilmiştir. İmin grubuna ait C=N gerilme titreşimi 1598 cm⁻¹'de gözlenmiştir. Aromatik halkalara ait

C=C gerilme titreşimleri $1492-1598\text{ cm}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Nitro grubuna ait N-O₂ asimetrik ve simetrik gerilme titreşimleri sırasıyla 1492 ve 1331 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. (II) molekülünün IR spektrumunda 1225 cm^{-1} 'de gözlenen band C-O titreşimine aittir. Tiyofen halkasının C-S gerilme titreşimi 757 cm^{-1} 'de elde edilmiştir. Diğer titreşim türleri ve işaretlemeler Çizelge 4.11.'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



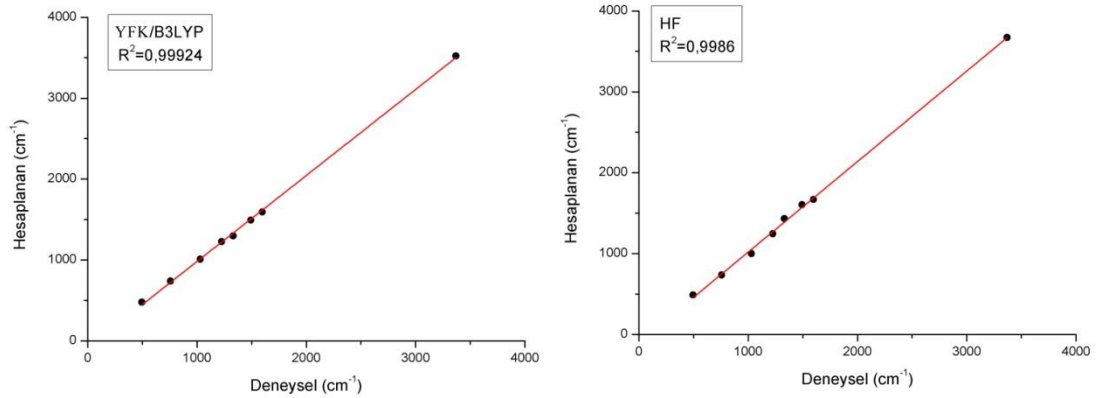
Şekil 4.16. C₁₁H₈N₂O₃S (II) Molekülünün deneysel IR spektrumu

Kuramsal olarak elde edilen değerlerle deneysel olarak elde edilen değerlerin birbiriyle uyumunu karşılaştırmak için korelasyon grafikleri oluşturulmuştur ve Şekil 4.17.'de verilmiştir. Şekil 4.17.'de verilen korelasyon grafikleri incelendiğinde YFK yöntemiyle elde edilen sonuçların HF yöntemine göre daha iyi bir uyum gösterdiği görülebilir. YFK yöntemiyle elde edilen korelasyon uyum değeri 0,99924 iken HF'de bu değer 0,9986 olarak elde edilmiştir. Sonuç olarak, YFK titreşim parametrelerini HF'ye göre elde etmede daha başarılıdır.

Çizelge 4.11. $C_{11}H_8N_2O_3S$ (II) Molekülünün deneysel ve hesaplanan titreşim frekansları

Deneysel	YFK	HF	Titreşimler ^a
3369	3523	3671	ν (O-H)
-	3065	2983	ν_s (C-H)
1598	1593	1669	ν (C=N) + ν (C=C)
1492	1492	1604	ν_{as} (N-O2) + ν (C=C) + γ (C-H)
1331	1297	1433	ν_s (N-O2) + ν (C-N) + γ (C-H)
1225	1227	1245	γ (C-H) + ν (C-O)
1029	1009	1000	α (C-H)
757	738	735	β (CCC) + ν (S-C)
496	478	488	τ (CCCH)

^a ν , gerilme; ω , dalgalanma; β , bükülme; α , makaslama; γ , sallanma; τ , torsion; s, simetrik; as, asimetrik



Şekil 4.17. $C_{11}H_8N_2O_3S$ (II) molekülünün deneysel ve kuramsal titreşim frekansları arasındaki korelasyon grafikleri

4.2.4. $C_{11}H_8N_2O_3S$ (II) Molekülünün elektronik özellikleri

$C_{11}H_8N_2O_3S$ (II) molekülünün Mulliken yük dağılımları, sınır orbitalleri, moleküler elektrostatik potansiyel haritası, toplam elektronik enerjisi ve dipol momentini teorik hesaplamalar kullanılarak elde edilmiştir. Moleküle ait Mulliken yük dağılımları

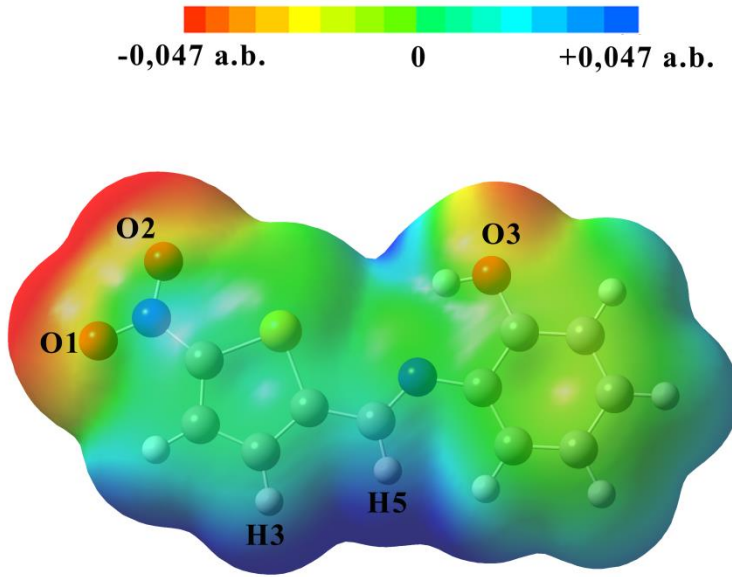
YFK/B3LYP ve HF yöntemleriyle 6-311++G(d,p) baz seti kullanılarak elde edildi ve Çizelge 4.12.'de verilmiştir.

Çizelge 4.12. C₁₁H₈N₂O₃S (II) molekülünün Mulliken yük dağılımı (*e*)

Atomlar	YFK	HF	Atomlar	YFK	HF
C1	-0,764121	-0,595709	H3	0,200274	0,236026
C2	0,350325	0,256915	H5	0,092342	0,131259
C3	0,215830	0,193688	H7	0,104687	0,171955
C4	-0,050071	-0,233291	H8	0,184823	0,211414
C5	-0,028197	-0,051717	H9	0,166705	0,197444
C6	0,402157	0,422467	H10	0,194567	0,240761
C7	0,121675	0,033142	N1	-0,200751	-0,123963
C8	-0,332196	-0,380588	N2	0,053753	0,055652
C9	-0,242356	-0,409067	O1	0,018213	-0,047495
C10	0,009404	-0,105916	O2	-0,053541	-0,086920
C11	-0,511140	-0,179663	O3	-0,207544	-0,319626
H1	0,311567	0,329301	S1	-0,289937	-0,242528
H2	0,253531	0,296458			

Çizelge 4.12. ile verilen yük dağılımları incelendiğinde, elektronegatif azot ve oksijen atomları negatif yükle yüklenmiştir. Hidrojen atomları ise pozitif yüklüdür. Nitro grubunun bağlı olduğu C1 atomu en negatif yüke sahiptir.

(II) molekülünün MEP haritası, YFK/B3LYP yöntemi kullanılarak elde edilmiş ve Şekil 4.18.'de verilmiştir. Şekil 4.18. incelendiğinde, negatif elektrostatik potansiyel bölgeleri nitro grubu oksijen atomları ve fenol halkasının oksijen atomu üzerinde olduğu görülebilir. MEP haritası üzerinde en negatif bölge O2 atomu üzerindedir ve MEP değeri -0,047 a.b.'dir. O1 atomunun MEP değeri -0,043 a.b. ve O3 atomu için -0,032 a.b. olarak elde edilmiştir. Bu sonuca göre, O1 ve O2 atomları elektrofilik reaksiyona girme açısından en uygun bölgelerdir.

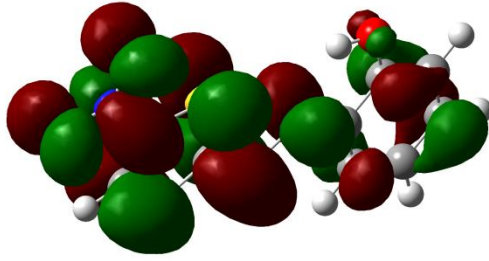


Şekil 4.18. $C_{11}H_8N_2O_3S$ (II) molekülünün moleküler elektrostatik potansiyel görünümü

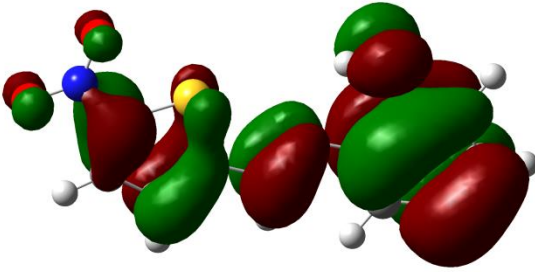
MEP haritası üzerinde en pozitif bölge ise H3 ve H5 atomları arasındaki bölgede görülmüştür ve MEP değeri +0.047 a.u. olarak elde edilmiştir. Bu bölge ise nükleofilik reaksiyona girme açısından en uygun bölgedir. Ayrıca MEP haritası molekül üzerindeki hidrojen bağlarını tahmin etmede önemli bir etkidir [57]. Negatif ve pozitif elektrostatik potansiyel bölgeleri hidrojen bağlarının olabileceği muhtemel bölgeleri temsil ederler. (II) molekülünün kristal yapısında, moleküller arası O3-H1...O2 hidrojen bağının da bulunması bu tahmini desteklemektedir.

(II) molekülünün sınır orbitalleri (HOMO ve LUMO) YFK/B3LYP yönteminden elde edilmiştir ve Şekil 4.19.'da verilmiştir. Şekil 4.19. incelendiğinde, HOMO ve LUMO orbitalleri tüm molekül üzerine dağılmıştır. HOMO ve LUMO enerjileri sırasıyla -6,442 eV ve -3,571 eV olarak elde edilmiştir. HOMO-LUMO arasındaki enerji farkı ise 2,871 eV olarak elde edilmiştir.

(II) molekülünün toplam elektronik enerjisi ve dipol momentini sırasıyla YFK yöntemi kullanılarak -1157.4686717 Hartree ve 6.658 Debye ve HF yöntemi kullanılarak -1152.2616259 Hartree ve 6.517 Debye olarak elde edilmiştir.



LUMO



HOMO

Şekil 4.19. $C_{11}H_8N_2O_3S$ (II) molekülünün HOMO ve LUMO şekillenimi

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Bu tez çalışmasında, tiyofen içeren $C_{12}H_6BrF_3N_2O_3S$ (I) ve $C_{11}H_8N_2O_3S$ (II) Schiff baz bileşiklerinin yapısı X-ışınları kırınımı ve IR spektroskopik yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır. YFK ve HF yöntemleri kullanılarak moleküller üzerinde kuramsal hesaplamalar yapılmış ve elde edilen sonuçlar deneysel sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Ayrıca, moleküllerin Mulliken yük dağılımları, sınır orbitalleri, moleküler elektrostatik potansiyelleri ve dipol momentleri kuramsal hesaplama yoluyla belirlenmiştir.

5.1.1. X-Işını kırınımı ve kuramsal geometri

(I) molekülünde klasik molekül içi ve moleküller arası etkileşimler gözlenmemiştir. Fakat (I) molekülünün kristal yapısında, moleküller arası $N1-O1 \cdots Cg$ (π - halka) hidrojen bağı gözlenmiştir. Burada Cg, sentroid olup C6-C11 fenil halkasını temsil etmektedir. (II) molekülünün kristal yapısında ise, molekül içi ve moleküller arası $O-H \cdots N$ and $O-H \cdots O$ hidrojen bağları gözlenmiştir. Ayrıca (II) molekülünün kristal yapısında halkalar arası π - π etkileşimleri gözlenmiştir.

(I) ve (II) moleküllerinin her ikisinde de tiyofen ve fenil halkaları Schiff baz köprüsüyle birbirlerine bağlanmışlardır. (I) molekülünde C1-C4/S1 tiyofen ve C6-C11 fenil halkaları arasındaki dihedral açı deneysel olarak $44,3(2)^\circ$ olarak elde edilirken kuramsal olarak bu değer YFK ile $42,5^\circ$ ve HF ile $49,35^\circ$ olarak elde edilmiştir. (II) molekülünde halkalar arası açı deneysel olarak $8,38(10)^\circ$ iken YFK ile $0,03^\circ$ ve HF ile $28,02^\circ$ olarak elde edilmiştir. (I) ve (II) moleküllerinin tiyofen halkası C-S ve Schiff baz bileşiklerinin karakteristiği olan imin grubu $C=N$ bağ uzunlukları Çizelge 5.1.'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir. (I) ve (II) moleküllerinde çift bağ karakterinde olup sırasıyla $1,269(5) \text{ \AA}$ ve $1,264(2) \text{ \AA}$ olarak elde edilmişlerdir. Bu değerler $C=N$ bağı için verilen standart $1,28 \text{ \AA}$ [57] değerinden biraz kısadır. Fakat literatürde var olan benzer Schiff baz moleküllerinden elde edilen değerlerle uyumludur [10,11]. (I) ve (II) moleküllerinin tiyofen halkasında yer alan S1-C1 ve S1-C4 bağ uzunlukları iki molekülde de benzer değerlere sahiptir.

Çizelge 5.1. (I) ve (II) moleküllerine ait bazı bağ uzunlukları (Å)

Bağ uzunluğu	Deneysel	Hesaplanan		Deneysel	Hesaplanan	
	Molekül (I)	YFK	HF	Molekül (II)	YFK	HF
C1-S1	1,705 (4)	1,733	1,721	1,7054 (18)	1,735	1,723
C4-S1	1,718 (4)	1,741	1,725	1,7107 (18)	1,743	1,726
C5=N2	1,269(5)	1,278	1,250	1,264(2)	1,282	1,251

Çizelge 5.1.'de hesaplanan sonuçlar incelendiğinde deneysel değerlerden biraz farklı sonuçların elde edildiği görülebilir. Bunun nedeni, kuramsal hesaplamalar gaz fazında ve yalıtılmış tek bir molekül için gerçekleştirilirken katı fazda, molekülleri bir arada tutan hidrojen bağı etkileşimlerinin olmasıdır. Kristal fazda moleküller arasındaki bu elektrostatik etkileşimler kuramsal faza göre bağ parametrelerinin farklı sonuçlar vermesine neden olabilir. Farklılıklara rağmen hem YFK ve hem de HF yöntemi moleküler parametreleri elde etmede tatminkar sonuçlar sunmaktadır.

5.1.2. IR çalışmaları

(I) ve (II) moleküllerinin IR spektrumları deneysel ve kuramsal yöntemler kullanılarak elde edilmiş ve elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır. (I) ve (II) moleküllerindeki C=N, C=C, N-O, C-S, C-O ve C-N fonksiyonel grupları her iki molekülde de ortak gruplardır. Bu gruplarının deneysel titreşim frekansları Çizelge 5.2.'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Çizelge 5.2. (I) ve (II) moleküllerinin bazı fonksiyonel gruplarının deneysel titreşim frekansları

Molekül (I)	Molekül (II)	Titreşimler
1607	1598	ν (C=N) + ν (C=C)
1496	1492	ν_{as} (N-O ₂) + ν (C=C)
1338	1331	ν_s (N-O ₂) + ν (C-N)
1212	1225	ν (C-O) + ν (C-N)
760	757	ν (S-C)

Çizelge 5.2. incelendiğinde, elde edilen deneysel değerlerin bir biriyle uyumlu olduğu görülebilir. (I) ve (II) moleküllerinin kuramsal hesaplamalarında YFK yönteminin HF'ye göre titreşim frekanslarını daha iyi elde ettiği tespit edilmiştir. IR çalışmalarından elde edilen sonuçlar X-ışını kırınımından elde edilen kristal yapıyı desteklemektedir.

5.1.3. Elektronik özellikler

(I) ve (II) moleküllerinin Mulliken yük hesaplamaları ve moleküler elektrostatik potansiyel haritaları incelendiğinde negatif yük ve potansiyellerin elektronegatif atomlar üzerinde olduğu görülmüştür. Moleküller üzerindeki en negatif potansiyel bölgesi tiyofen halkasına bağlı nitro grubu oksijen atomları üzerindedir. Negatif bölgeler moleküller üzerindeki hidrojen bağlarını belirleme de önemli rol oynadığı belirlenmiştir. Ayrıca negatif bölgeler metal iyonlarıyla muhtemel reaksiyon bölgelerini de temsil etmektedir. Pozitif elektrostatik potansiyel bölgelerinin hidrojen atomları üzerinde olduğu belirlenmiştir. Bu bölgeler nükleofilik reaksiyon mekanizmasının olabileceği bölgeleri işaret ederler.

HOMO-LUMO orbitalleri arasındaki enerji farkı molekülün kararlılığının bir ölçüsüdür. Eğer enerji farkı büyük ise molekül kararlı ve daha az reaktiftir [57]. (I) molekülünün HOMO-LUMO orbitalleri arasındaki enerji farkı 3,301 eV iken (II) molekülde bu değer 2,871 eV olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre, (I) molekülü (II) molekülünden daha kararlı ve daha az reaktiftir.

(I) molekülünün dipol momenti (II) molekülünün dipol momentinden daha büyüktür. Dolayısıyla (I) molekülünün kutuplanabilirliği (II)'den daha fazladır.

5.2. Öneriler

Araştırılan moleküllerin bundan sonraki çalışmalarında UV, NMR ve Raman spektrumları ele alınabilir. Kuramsal hesaplamalar diğer korelasyon yöntemleri kullanılarak tekrar ele alınabilir.

6. KAYNAKLAR

- [1] Frisch, M.J. et al., "Gaussian 09, revision C.01", *Gaussian Inc.*, Wallingford, CT (2011).
- [2] Foresman, J.B., Frisch, A.M., "Exploring chemistry with electronic structure methods", *Gaussian Inc.*, Pittsburgh, (1996).
- [3] Yeap, G.Y., Ha, S.T., Ishizawa, N., Suda, K., Boey, P.L., Mahmood, W.A.K., "Synthesis, crystal structure and spectroscopic study of *para* substituted 2-hydroxy-3-methoxybenzalide neanilines", *J. Mol. Struct.*, 658:87-99 (2003).
- [4] Klayman, D.L., Scovill, J.P., Bartosevich, J.F., Bruce, J., "2-Acetylpyridine thiosemicarbazones. 5. 1-[1-(2-Pyridyl)ethyl]-3-thiosemicarbazides as potential antimalarial agents", *J. Med. Chem.*, 26:35-39 (1983).
- [5] Mirabelli, C.K., Hill D.T., Faucette L.F., McCabe F.L., Girard G.R., Bryan D.B., Sutton, B.M., Bartus, J.O., Crooke, S.T. and Johnson, R.K., "Antitumor activity of bis(diphenylphosphino)alkanes, their gold(I) coordination complexes, and related compounds", *J. Med. Chem.*, 30:2181-2190 (1987).
- [6] Grabaric, Z., Lazarević, Z., Koprivanac, N., "Simultaneous First-Derivative Spectrophotometric Determination of Nickel and Manganese Complexes with 2-(2-Pyridylmethyleneamino)phenol", *Anal. Letter*, 26:2455-2471 (1993).
- [7] Alarcon, S.H., Pagani, D., Bacigalupo, J., Olivieri, A.C., "Spectroscopic and semiempirical MO study of substituent effects on the intramolecular proton transfer in anils of 2-hydroxy benzaldehyde", *J. Mol. Struct.*, 475:233-240 (1999).
- [8] Nazır, H., Yıldız, M., Yılmaz, H., Tahir, M.N., Ülkü, D., "Intramolecular hydrogen bonding and tautomerism in Schiff bases. Structure of N-(2-pyridil)-2-oxo-1-naphthylidene methylamine", *J. Mol. Struct.*, 524:241-250 (2000).
- [9] Ogawa, K., Harada, J., "Aggregation controlled proton tautomerization in Salicylidene anilines", *J. Mol. Struct.*, 647:211-216 (2003).
- [10] Tanak, H., Agar, A.A., Büyükgüngör, O., " Combined experimental and DFT computational studies on (E)-1-(5-nitrothiophen-2-yl)-N-[4-(trifluoromethyl)phenyl] methanimine", *J. Mol. Struct.*, 1048:41-50 (2013).

- [11] Tanak, H., Agar, A.A., Büyüküngör, O., "Experimental (XRD, FT-IR and UV–Vis) and theoretical modeling studies of Schiff base (E)-N'-((5-nitrothiophen-2-yl)methylene)-2-phenoxyaniline", *Spectrochim. Acta Part A*, 118:672-682 (2014).
- [12] Roentgen, W.C., "English Translation: Stanton A. On a new kind of ray", *Science* 3:227-231 (1896).
- [13] <http://arkeotekno.com/hbr138>
- [14] Suryanayana, C., Norton, M.G., "X-Ray Diffraction, A practical Aproaching", *Plenum Press*, New York, (1998).
- [15] İnkaya, E., "Bazı Siklobütanlı Bileşiklerin Deneysel ve teorik Yöntemlerle İncelenmesi". Yüksek lisans Tezi, *Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Samsun, 119s (2011).
- [16] Demir, S., "Bazı Siklobütan, Pirazol Bazlı Organik Bileşiklerin X- Işını ve Teorik Yöntemlerle Kristal Yapı Analizi", *Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Samsun, 207s (2012).
- [17] Glusker, J.P., Trueblood, K.N., "Crystal Structure Analysis: A Primer", *Oxford University Press*, New York, 276s (1972).
- [18] Cullity, B.D., Stock, S.R., "Elements of X-Ray Diffraction. 3rd Edition", *Prentice Hall*, New Jersey (2001).
- [19] Woolfson, M.M., "An Introduction to X-Ray Crystallography. 2nd Edition", *Cambridge University Press*, Cambridge, UK (1997).
- [20] Harker, D., Kasper, J. S., "Phases of Fourier coefficient directly from crystal diffraction data". *Acta Cryst.*, 1:70-75 (1948).
- [21] Giacovazzo, C., Monaco, H. L., Viterbo, D., Scordari, F., Gilli, G., Zanotti, G., Catti, M., "Fundamentals of Crystallography", *Oxford University Press*, New York, 301-305 (1992).
- [22] Gündüz, T., "İnstrümental Analiz", *Gazi Kitabevi*, Ankara, (2002).
- [23] Yurdakul, Ş., "Spektroskopi ve Grup Teorisinin Temelleri", *Gazi Kitabevi*, Ankara, (2000).
- [24] Workman, J., Springsteen, A.W., "Applied Spectroscopy", *Academic Press*, (1998).
- [25] Hollas, J.M., "Modern Spectroscopy", *John Wiley Sons*, (1996).

- [26] Stuart, J.M., George, W.O., Ando, D.J., "Modern Infrared Spectroscopy", *John Wiley Sons*, (1997).
- [27] Schrader, B., Bougeard, D., "Infrared and Raman Spectroscopy: Methods and Applications", *John Wiley Sons*, (1995).
- [28] Dykstra, C. E., "Introduction to Quantum Chemistry". *Prentice Hall*, New Jersey (1994).
- [29] Jensen, F., "Introduction to Computational Chemistry", *John Wiley Sons Ltd.*, 26-38 (1999).
- [30] Born, M., Oppenheimer, J.R., "Zur Quanten theorie der Molekeln", *Ann. Phys.*, 84:457-484 (1927).
- [31] Baerends, E.J., Gritsenko, O.V., "A Quantum Chemical View of Density Functional Theory", *J. Phys. Chem. A*, 101:5383-5403 (1997).
- [32] Kohn, W.; Sham, L.J., "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects", *Physical Review A* 140:1133–A1138 (1965).
- [33] Lee, C., Yang, W., Parr, R.G., "Development of the Colle-Salvetti correlation energy Formula into a functional of the electron density", *Phys. Rev. B*, 37:785- 789 (1988).
- [34] Becke, A.D., "A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories", *J. Chem. Phys.*, 98:1372-1377 (1993).
- [35] Becke, A.D., "Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange", *J. Chem. Phys.*, 98:5648-5652 (1993).
- [36] Stevens, P.J., Devlin, F.J., Chablowski, C.F., Frisch, M.J., "Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields", *J. Phys. Chem.*, 98:11623-11627 (1994).
- [37] Leach, R.A., "Molecular Modeling: Principles and Applications, 2nd Edition", *Pearson Education Limited*, England (2001).
- [38] Hussein, W., Walker, C.G., Peralta-Inga, Z., Murray, J.S., "Computed electrostatic potentials and average local ionization energies on the molecular surfaces of some tetracyclines", *Int. J. Quant. Chem.*, 82:160-169 (2001).
- [39] Mulliken, R.S., "Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions", *I. J. Chem. Phys.*, 23:1833-1840 (1955).

- [40] Klayman, D.L., Scovill, J.P., Bartosevich, J.F., Bruce, J., "2-Acetylpyridine thiosemicarbazones. 5. 1-[1-(2-Pyridyl)ethyl]-3-thiosemicarbazides as potential antimalarial agents", *J. Med. Chem.*, 26:35-39 (1983).
- [41] Mirabelli, C.K., Hill D.T., Faucette L.F., McCabe F.L., Girard G.R., Bryan D.B., Sutton, B.M., Bartus, J.O., Crooke, S.T. and Johnson, R.K., "Antitumor activity of bis(diphenylphosphino)alkanes, their gold(I) coordination complexes, and related compounds", *J. Med. Chem.*, 30:2181-2190 (1987).
- [42] Sheldrick, G.M., "SHELXS97, Program for the solution of crystal structures", *University of Göttingen*, Germany, (1997).
- [43] Sheldrick, G.M., "SHELXL97, Program for crystal structure refinement", *University of Göttingen*, Germany, (1997).
- [44] Farrugia, L.J., "ORTEP-3 for Windows a version of ORTEP-3 with a Graphical User Interface (GUI)", *J. Appl. Cryst.*, 30:565 (1997).
- [45] Spek, A.L., "PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool", *Utrecht University*, Utrecht, NL. (2008).
- [46] Farrugia, L.J., "WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography", *J. Appl. Cryst.*, 32:837-838 (1999).
- [47] Dennington II, R., Keith, T., Millam, J., "GaussView, Version 5.0", *Semichem, Inc.*, Shawnee Mission, KS (2009).
- [48] Merrick, J.P., Moran, D., Radom, L., "An Evaluation of Harmonic Vibrational Frequency Scale Factors", *J. Phys. Chem. A*, 111:11683-11700 (2007).
- [49] Ceylan, U., Tanak, H., Gümüş, S., Açar, E., " 2-Ethyl-N-[(5-nitrothiophen-2-yl)methylidene]aniline", *Acta Cryst. E*, 67:o2004 (2011).
- [50] Ceylan, U., Gümüş, S., Açar, E., Soylu, M.S., " (E)-4-Methyl-N-[(5-nitrothiophen-2-yl)-methylidene]aniline", *Acta Cryst. E*, 68:o2116 (2012).
- [51] Tanak, H., "Molecular structure, spectroscopic and DFT computational studies on 4,5-bis(tert-butylsulfanyl)phthalonitrile", *J. Mol. Struct.*, 1090:86–92 (2015).
- [52] Tanak, H., "Quantum chemical computational studies on 2-methyl-6-[2-(trifluoromethyl)phenyliminomethyl]phenol", *J. Mol. Struct.: THEOCHEM*, 950:5-12 (2010).

- [53] Bolboaca, S.D., Jantschi, L., "Modelling the property of compounds from structure: statistical methods for models validation", *Environ. Chem. Lett.*, 6:175-181 (2008).
- [54] Tanak, H., " Molecular structure, spectroscopic (FT-IR and UV-Vis) and DFT quantum-chemical studies on 2-[(2,4-Dimethylphenyl)iminomethyl]-6-methylphenol", *Mol. Phys.*, 112:1553–1565 (2014).
- [55] Akbal, T., Ağara, E., Erdönmez, A., "(Z)-3-Methoxy-N-[(5-nitrothiophen-2-yl)-methylidene]aniline", *Acta Cryst. E*, 68:o2663 (2012).
- [56] Bernstein, J., Davies, R.E., Simoni, L., Chang, N.L., "Patterns in Hydrogen Bonding: Functionality and Graph Set Analysis in Crystals", *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 34:1555-1573 (1995).
- [57] Tanak, H., " Crystal Structure, Spectroscopy, and Quantum Chemical Studies of (E)-2-[(2-Chlorophenyl)iminomethyl]-4-trifluoromethoxyphenol", *J. Phys. Chem. A*, 115:13865–13876 (2011).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : KOÇAK, Figen
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 16.06.1975, Zile
Medeni hali : Evli
Telefon : 05057501732
Faks :
e-mail :figenkocak75@hotmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Amasya Üniversitesi /Fizik	2015
Lisans	Atatürk Üniversitesi/ Fizik Öğr.	1997
Lise	Zile Lisesi	1991

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
1998-halen	AMASYA	Öğretmen

Yabancı Dil

İngilizce

Yayımlar