

**FLOR İÇEREN SHİFF BAZI BİLEŞİKLERİNİN YAPILARININ VE
ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİNİN DENEYSEL VE KURAMSAL
YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ**

Şadiye KARATAŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

**AMASYA
ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Mayıs 2017

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. 25/05/2017

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Hasan TANAK

Üye :

Üye :

Onay

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onayları.

Doç. Dr. Mehmet KARA

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.

Şadiye KARATAŞ

**FLOR İÇEREN SHİFF BAZI BİLEŞİKLERİNİN YAPILARININ VE
ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİNİN DENEYSEL VE KURAMSAL
YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ**
(Yüksek Lisans Tezi)

Şadiye KARATAŞ

**AMASYA
ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Mayıs 2017**

ÖZET

Bu tez çalışmasında, (*E*)-2-floro-N-((5-nitrotiyofen-2-yl)metilen)anilin (I), (*E*)-3-floro-N-((5-nitrotiyofen-2-yl)metilen)anilin (II) ve (*E*)-4- floro-N-((5-nitrotiyofen-2-yl)metilen)anilin (III) Schiff baz bileşikleri sentezlenerek yapıları X-ışınları kırınımı ve FT-IR yöntemleriyle incelenmiştir. Moleküllere ait kuramsal hesaplamalarda Gaussian 09W paket programı kullanılmıştır. Kuramsal çalışmalarda, Hartree-Fock ve Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı kullanılmıştır. Kuramsal hesaplamalarda 6-311++G(d,p) baz seti kullanılmıştır. Moleküllerin enerjileri, yük dağılımları, dipol momentleri, moleküler elektrostatik potansiyel haritaları ve sınır orbitalleri hesaplama yoluyla elde edilmiştir.

Bilim Kodu :
Anahtar Kelimeler : Schiff baz, X-ışınları, FT-IR, HF, YFK
Sayfa Adedi : 88
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)

Şadiye KARATAŞ

**AMASYA
UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

May 2017

ABSTRACT

In this study, (*E*)-2-fluoro-N-((5-nitrothiophen-2-yl)methylene)aniline (I), (*E*)-3-fluoro-N-((5-nitrothiophen-2-yl)methylene)aniline (II) and (*E*)-4-fluoro-N-((5-nitro thiophen-2-yl)methylene)aniline (III), Schiff base compounds have been synthesized, their crystal structures have been characterized by X-ray diffraction and FT-IR methods. In the theoretical studies of the molecular structures, Gaussian 09W software package was used. The theoretical calculations of the crystals were performed using the Hartree-Fock and Density Functional Theory methods. The 6-311++G(d,p) was chosen as basis set for the theoretical calculations. The energies of molecules, charges, dipole moments, molecular electrostatic potentials and the frontier orbitals were obtained by theoretical calculations.

**Science Code :
Key Words : Schiff base, X-ray, FT-IR, HF, DFT.
Page number : 88
Adviser : Assoc. Prof. Dr. Hasan TANAK**

TEŞEKKÜR

Tez alıőmalarım esnasında bana yol gösteren ve yardımcı olan danıőman hocam Sayın Doç. Dr. Hasan TANAK'a sonsuz teőekkürlerimi sunarım. Lisans ve Yüksek Lisans eğitimim boyunca emeği geçen tüm Fizik bölümü hocalarıma sonsuz Őukranlarımı sunarım. Bu yıllara gelebilmem için çok çalıőan babama ve sevgisini, ilgisini üzerimden hiç eksik etmeyen anneme ne kadar teşekkür etsem azdır.



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELER LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. X-Işınlarının Keşfi.....	3
2.2. X-Işınlarının Madde ile Etkileşmesi ve Bragg Yasası.....	4
2.3. Bragg Yansıma Şiddetine Etki Eden Faktörler.....	6
2.4. Kristal Yapı Çözümü.....	7
2.5. Kırmızı-altı (IR) Spektroskopisi.....	9
2.6. Molekül Modelleme.....	11
2.6.1. Schrödinger eşitliği.....	12
2.6.2. Born-Oppenheimer yaklaşımı.....	12
2.6.3. Hartree-Fock yöntemi.....	13
2.6.4. Yoğunluk fonksiyoneli kuramı.....	14
2.6.5. Baz setleri.....	15
2.7. Elektronik Özellikler.....	17
2.7.1. Dipol moment.....	17
2.7.2. Moleküler elektrostatik potansiyel.....	17
2.7.3. Mulliken yük dağılımı.....	18
2.7.4. Sınır orbitalleri.....	18
3. MATERYAL VE YÖNTEMLER.....	20
3.1. Kristal Sentezi.....	20

	Sayfa
3.1.1. (I) Kristalinin sentezi.....	20
3.1.2. (II) Kristalinin sentezi.....	20
3.1.3. (III) Kristalinin sentezi.....	21
3.2. Schiff Bazı Bileşiklerinin Genel Özellikleri.....	22
3.3. Ölçüm Sistemleri.....	22
3.3.1. X-ışını kırınım sistemi ve yapı çözümleme yöntemi.....	22
3.3.2. IR ölçümleri.....	22
3.4. Kuramsal Hesaplamalar.....	23
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	24
4.1. (I) Kristalinin Deneysel ve Kuramsal İncelenmesi.....	24
4.1.1. (I) Kristalinin moleküler yapısı.....	24
4.1.2. (I) Molekülünün FT-IR çalışmaları	31
4.1.3. (I) Molekülünün elektronik özellikleri.....	33
4.2. (II) Kristalinin Deneysel ve Kuramsal İncelenmesi.....	38
4.2.1. (II) Kristalinin moleküler yapısı	38
4.2.2. (II) Molekülünün FT-IR çalışmaları	47
4.2.3. (II) Molekülünün elektronik özellikleri	49
4.3. (III) Kristalinin Deneysel ve Kuramsal İncelenmesi	53
4.3.1. (III) Kristalinin moleküler yapısı	53
4.3.2. (III) Molekülünün FT-IR çalışmaları	59
4.3.3. (III) Molekülünün elektronik özellikleri	61
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	66
5.1. Sonuçlar.....	66
5.2. X-ışını kırınımı ve kuramsal geometri.....	66
5.3. IR çalışmaları.....	68
5.4. Elektronik özellikler.....	68
5.5. Öneriler.....	69
6. KAYNAKLAR.....	70
ÖZGEÇMİŞ	75

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Kırmızı-altı Işınlarnın Türleri	10
Çizelge 4.1. Hydrogen-bond geometry (Å, °).....	25
Çizelge 4.2. (I) kristalinin sahip olduğu parametreleri, veri toplama ve arıtım Bilgileri.....	26
Çizelge 4.3. (II) kristalinin bazı atomların kesirsel koordinatları ve Ueş (Å ²) değerleri.....	26
Çizelge 4.4. (I) molekülüne ait bazı geometrik parametreler	27
Çizelge 4.5. (I) Molekülünün deneysel ve hesaplanan titreşim frekansları.....	32
Çizelge 4.6. (I) Molekülünün Mulliken yük dağılımları (e).....	33
Çizelge 4.7. (I) molekülü için hesaplanan elektronik yapı parametreleri.....	37
Çizelge 4.8. (II) molekülünün hidrojen bağı bilgileri (Å, °).....	39
Çizelge 4.9. (II) kristalinin sahip olduğu parametreleri, veri toplama ve arıtım bilgileri.....	40
Çizelge 4.10. (II) kristalinin sahip olduğu bazı atomların kesirsel koordinatları ve Ueş değerleri.....	40
Çizelge 4.11. (II) molekülünün sahip olduğu bazı geometrik parametreler	43
Çizelge 4.12. (II) molekülünün deneysel ve hesaplanan titreşim frekansları	47
Çizelge 4.13. (II) molekülünün Mulliken yük dağılımları (e).....	49
Çizelge 4.14. (II) molekülü için hesaplanan elektronik yapı parametreleri.....	52
Çizelge 4.15. Hidrojen bağ parametreleri (Å, °).....	54
Çizelge 4.16. (III) kristaline ait veri toplama ve arıtım bilgileri.....	55
Çizelge 4.17. (III) kristalinin bazı atomlarının sahip olduğu kesirsel koordinatları ve Ueş (Å ²) değerleri	55
Çizelge 4.18. (III) molekülüne ait bazı geometrik parametreler.....	57
Çizelge 4.19. (III) molekülünün deneysel ve hesaplanan titreşim frekansları.....	60
Çizelge 4.20. (III) molekülünün Mulliken yük dağılımları (e).....	61
Çizelge 4.21. (III) molekülünün elektronik yapı parametreleri.....	65

Çizelge	Sayfa
Çizelge 5.1. (I), (II) ve (III) moleküllerinin sahip olduğu bazı bağ uzunlukları Å.....	67
Çizelge 5.2. (I), (II) ve (III) moleküllerinin bazı fonksiyonel gruplarının deneysel titreşim frekansları	68



ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. X-ışınları tüpü.....	3
Şekil 2.2. X-ışınlarının kristal düzleminden saçılması olayı	5
Şekil 2.3. Sınır orbitalleri.....	18
Şekil 3.1. (I) kristalinin kimyasal diyagramı.....	20
Şekil 3.2. (II) kristalinin kimyasal diyagramı.....	21
Şekil 3.3. (III) kristalinin kimyasal diyagramı.....	21
Şekil 3.4. Aldehit ve primer aminlerden Schiff bazı elde edilmesi.....	22
Şekil 4.1. C ₁₁ H ₇ FN ₂ O ₂ S (I) molekülünün elipsoitlerle çizilmiş ORTEP-3 diyagramı.....	24
Şekil 4.2. (I) molekülünün sahip olduğu paket diyagramı.....	25
Şekil 4.3. (I) molekülünün c eksenini boyuncaki zincir yapısı. Hidrojen bağları kesikli çizgi ile gösterilmiştir.....	25
Şekil 4.4. (I) molekülünün hesaplama sonucunda elde edilen geometrileri (a=YFK; b=HF).....	28
Şekil 4.5. (I) molekülünün deneysel ve kuramsal bağ parametreleri arasındaki korelasyon grafikleri.....	30
Şekil 4.6. (I) molekülünün deneysel (siyah) ve hesaplanan geometrilerinin üst üste örtüşmesi (a) HF (b) YFK.....	30
Şekil 4.7. (I) molekülünün deneysel IR spektrumu.....	31
Şekil 4.8. (I) molekülünün deneysel ve kuramsal titreşim frekansları arasındaki korelasyon grafikleri.....	32
Şekil 4.9. (I) molekülünün Mulliken kısmi yükleri grafiği.....	34
Şekil 4.10. (I) molekülünün dipol moment vektörü.....	34
Şekil 4.11. (I) molekülünün moleküler elektrostatik potansiyel haritası.....	35
Şekil 4.12. (I) molekülünün sınır orbitalleri ve orbital enerji diyagramı.....	36
Şekil 4.13. (II) molekülünün elipsoitlerle çizilmiş bir ORTEP-3 diyagramı.....	38

Sayfa

Şekil 4.14. (II) molekülünün paket diyagramı. Hidrojen bağları kesikli çizgi ile gösterilmiştir	39
Şekil 4.15. (II) molekülünün geometri optimizasyonu sonucunda elde edilen geometrileri (a=YFK; b=HF).....	42
Şekil 4.16. (II) molekülünün bağ uzunluklarına ait korelasyon grafikleri.....	44
Şekil 4.17. (II) molekülünün bağ açlarına ait korelasyon grafikleri.....	45
Şekil 4.18. (II) molekülünün deneysel (siyah) ve hesaplanan geometrilerinin üst üste örtüşmesi (a) HF (b) YFK.....	46
Şekil 4.19. (II) molekülünün deneysel IR spektrumu.....	48
Şekil 4.20. (II) molekülünün deneysel ve kuramsal titreşim frekansları arasındaki korelasyon grafikleri.....	48
Şekil 4.21. (II) molekülünün Mulliken kısmi yükleri grafiği.....	50
Şekil 4.22. (II) molekülünün dipol moment vektörü.....	51
Şekil 4.23. (II) molekülünün moleküler elektrostatik potansiyel haritası.....	51
Şekil 4.24. (II) molekülünün sınır orbitalleri ve orbital enerji diyagramı.....	52
Şekil 4.25. (III) molekülünün elipsoitlerle çizilmiş bir ORTEP-3 diyagramı.....	53
Şekil 4.26. (III) molekülünün paket diyagramı.....	54
Şekil 4.27. (III) molekülünün geometri optimizasyonu sonucunda elde edilen geometrileri (a=YFK; b=HF).....	56
Şekil 4.28. (III) molekülünün bağ parametreleri arasındaki korelasyon grafikleri.....	58
Şekil 4.29. (III) molekülünün deneysel (siyah) ve hesaplanan geometrilerinin üst üste örtüşmesi (a) HF (b) YFK.....	59
Şekil 4.30. (III) molekülünün deneysel IR spektrumu.....	60
Şekil 4.31. (III) molekülünün deneysel ve kuramsal titreşim frekansları arasındaki korelasyon grafikleri.....	61
Şekil 4.32. (III) molekülü için Mulliken kısmi yük grafiği.....	62
Şekil 4.33. (III) molekülünün dipol moment vektörü.....	63
Şekil 4.34. (III) molekülünün moleküler elektrostatik potansiyel haritası.....	63
Şekil 4.35. (III) molekülünün orbital enerji diyagramı.....	64

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler

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

KOK

Kare Ortalamaları Karekök

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 yapı ve özelliklerini belirlemede birçok deneysel yöntem kullanılır. Bu yöntemlerden biri de X-ışınları kristalografisidir. Kristalografi, maddelerin atomik düzeyde yapısının araştırılmasıyla ilgilenen bir bilim dalıdır. Belli bir yapı ve düzene sahip her madde kristalografinin ilgi alanına girer. X-ışınları kristalografisi kullanılarak bir molekülün geometrisi, bağ uzunlukları ve bağ açıları yüksek doğrulukta elde edilebilir. Fakat bir moleküle ait başka özelliklerin belirlenebilmesi için, aynı molekül başka bir deneysel yöntem ile incelenmelidir.

Bilim insanlarının çabaları ve bilgisayar sistemlerinin hızla gelişimi ile atom ve moleküllerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin araştırma sürecini bilgisayar ekranına taşınmayı başarmıştır. Böylelikle, deneysel veriler kullanılarak ya da deney yapmadan model oluşturarak moleküllerin özellikleri matematiksel hesap yoluyla belirlenebilmiştir. Moleküler sistemlerin bilgisayar ekranında modellenerek fiziksel ve kimyasal özelliklerinin kuramsal yöntemlerle araştırılması sürecine "Moleküler Modelleme" denir. Yazılım ve donanımların geliştirilmesi ile birlikte biyolojik, endüstriyel, elektronik, optik-veri depolama ve benzeri birçok fonksiyonel materyal araştırmaları moleküler modelleme yolu ile yapılabilmektedir. Günümüzde, moleküler modelleme çalışmaları için birçok paket program geliştirilmiştir. Bu paket programlar arasında, Gaussian [1] paket programı en yaygın olarak kullanılanıdır. Gaussian [1] paket programından yararlanılarak moleküllerin geometrisi, toplam elektronik enerjisi, moleküler orbitalleri, atomik yükleri, dipol momenti, FT-IR, UV-Vis, NMR spektrumları, elektrostatik potansiyel yüzeyleri, reaksiyon mekanizmaları gibi benzer birçok özellik moleküler modelleme yolu ile belirlenebilmektedir [2]. Gaussian paket programı moleküler özellikleri matematiksel hesaplama yöntemi ile belirlemektedir. Program içerisinde kullanılan yöntemler iki başlık altında toplanmıştır ve bunlar; Moleküler Mekanik (MM) ve Kuantum Mekanik (KM) yöntemler olarak adlandırılmıştır [2].

İlk defa 1864 yılında Hugo Schiff tarafından sentezlenen ve C=N grubu içeren bileşiklere "Schiff Bazları" denilmektedir [3]. Schiff Bazları biyolojik etkenlerden dolayı biyokimya ve kimyanın farklı alanları açısından önemlidir. Ayrıca, fotokromizm (ışığa ile etkileşince renk değiştirme) özelliğine sahip olmaları, radyasyon şiddetini kontrol etme ve ölçme, görüntü sistemleri ve optik bilgisayarlar

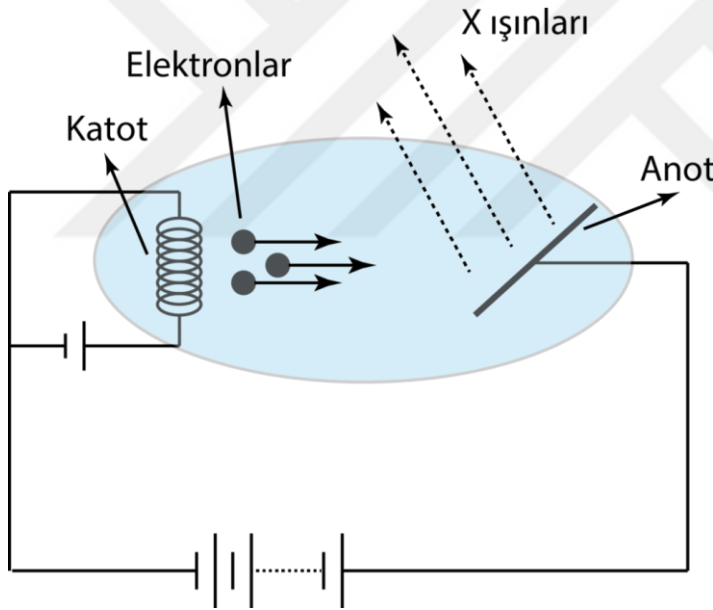
gibi değişik alanlarda kullanılmalarına yol açmıştır [4]. Genellikle renkli maddeler oldukları için (fenilen mavisi ve naftol mavisi gibi) boya endüstrisinde, geniş kullanım alanlarına sahip olmalarının yanı sıra, parfüm ve ilaç endüstrisinde de oldukça fazla kullanılırlar [5]. Son zamanlarda bazı metal kompleksleri, ilaç sanayinde, hastalıkların teşhis ve tedavisinde önem kazanmaya başlamıştır. Özellikle flor içeren organik bileşiklerin biyolojik özellik göstermesi nedeniyle, bu bileşiklere olan ilgi daha da artırmıştır [6-9]. Ayrıca Schiff bazlarının ve bazı metal komplekslerinin organizmalar için önemli α -aminoasitlerin elde edilmesi sırasındaki rolü, sahip olduğu antitümör ve antimikrobiyal aktiviteleri nedeni ile çok geniş biyolojik öneme sahiptirler [10]. Schiff bazlarının yapısını ayrıntılı bir şekilde açıklamak için çok sayıda spektroskopik ve kristalografik çalışma yapılmıştır [11-15].

Bu tez çalışmasında flor içeren (*E*)-2-floro-N-((5-nitrotiyofen-2-yl)metilen)anilin (I), (*E*)-3-floro-N-((5-nitrotiyofen-2-yl)metilen)anilin (II) ve (*E*)-4-floro-N-((5-nitrotiyofen-2-yl)metilen)anilin (III) molekülleri sentezlenmiş ve yapıları X-ışını kırınımı yöntemi ile belirlenmiştir. Bu moleküllerin IR spektroskopisi çalışmaları da yapılarak X-ışınları sonuçları desteklenmiştir. Elde edilen bu veriler literatürde de bulunan benzer moleküllerin verileri ile karşılaştırılmıştır. Kuramsal hesaplamalar için Gaussian 09W [1] paket programı kullanılmıştır. Kuramsal hesaplamalarda Hartree-Fock (HF) ve yoğunluk fonksiyonel kuramı (YFK) yöntemleri kullanılmıştır. Hesaplamalarda, 6-311++G(d,p) baz seti kullanılmıştır. HF ve YFK ile yapılan hesaplamalar sonucunda elde edilmiş olan geometrik parametreler ve titreşim frekanslarından elde edilen kuramsal sonuçlar, deneysel sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Yapılan hesaplamalar ile moleküllerin toplam elektronik enerjileri, dipol momentleri, Mulliken yükleri, moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyleri ve sınır orbitalleri elde edilmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. X-Işınlarmın Keşfi

X-ışınları, 1895 yılında Alman Fizikçi W.C. Röntgen tarafından keşfedilmiştir. Röntgen, araştırma yaparken yüksek hızlı elektronları metal bir hedefe gönderir. Gönderilen hedefte elektronlar ani frenleme olayı gerçekleştirir. Bu frenleme sonucunda yüksek frekanslı elektromanyetik dalga ortaya çıkar. X-ışını tabirini ilk olarak bu ışınları bulan fakat özelliklerini tam bulamayan Wilhelm Conrad Röntgen, “bilinmeyen” anlamında kullanmıştır [16]. X-ışınları, elektromanyetik spektrumun 0,1 ile 100 Å arasında dalga boylarına sahip elektromanyetik dalgalardır. X-ışınlarının elde edilmesini gösteren bir vakum tüpü Şekil 2.1.’de verilmiştir.



Şekil 2.1. X-Işını Tüpü [17]

Şekil 2.1.'den görüleceği üzere, tungstenden yapılmış bir flaman ısıtılır ve elektronun salınımı sağlanır. Elektronlar, katot-anot arasında uygulanan yüksek gerilim etkisiyle anoda doğru hızlandırılarak anoda çarptırılır. Anot yani hedef olarak krom, tungsten, bakır, radyum, molibden, skandiyum, gümüş, demir ve kobalt gibi metaller kullanılır. Hedefe çarpan elektronlar hedef metalin atom çekirdeklerince frenlenerek yavaşlatılır. Frenleyen elektronlar, enerjilerinin bir kısmını frenlenme enerjisi olarak

kaybederler ve yön değiştirirler. Frenlenme enerjisi dışarıya fotonlar şeklinde yani X-ışını olarak çıkar. X-ışınları sürekli ve karakteristik spektrum olarak iki şekilde gözlenir.

a) Sürekli (Frenleme) X-ışınları: Hedef atomun çekirdeğine elektron demeti yaklaştığında, çekirdeğin sahip olduğu, pozitif yükünden kaynaklanan elektrik alan etkisi altında kalır ve böylece elektron hareketini ivmeli hareket olacak şekilde yapmaya zorlanır. Bunun sonucunda da elektromanyetik ışıma yapar. Sürekli X-ışınları denilmesinin nedeni; fotonların daima bir enerji spektrumuna sahip olmasıdır. Oluşan bu ışınıma olayına “Bremsstrahlung” ışıması anlamına gelen “beyaz ışıma” ya da “frenleme ışını (frenleme radyasyonu)” denir ve bunun sonucunda da sürekli bir X-ışını spektrumu ortaya çıkar [18].

b) Karakteristik X-ışınları: Yüksek hıza sahip elektronların enerjisi hedef metalin atomlarının i yörünge elektronlarını uyaracak kadar büyük olduğunda, i yörünge elektronlarını st enerji seviyelerine uyarırlar. Uyarılmış durumdaki elektronların bıraktığı boşluk st yörünge elektronları tarafından tekrar doldurulduğunda iki enerji seviyesi arasındaki fark kadar enerji de foton salınır. Salınan bu fotonlara karakteristik X-ışınları denir [18].

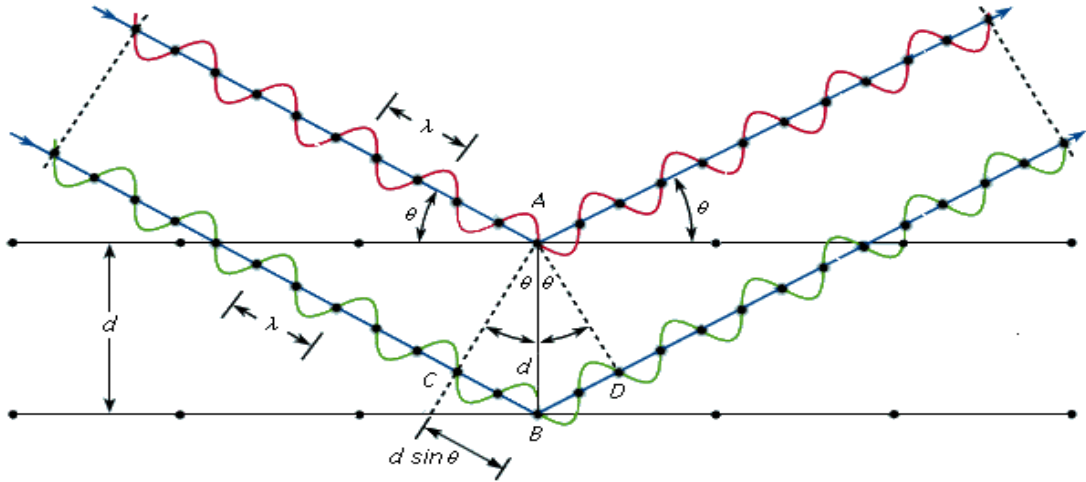
2.2. X-ışınlarının Madde ile Etkileşimi ve Bragg Yasası

X-ışını fotonları bir madde üzerine gönderildiğinde beş farklı etkileşimde bulunabilir. Bunlar;

- Koherent saçılma (Klasik saçılma)
- Compton olayı (Compton saçılma)
- Fotoelektrik olay (Fotoelektrik etki)
- Çift oluşumu
- Fotodisintegrasyon (Foto ayrışma, Foto bozunma)

olarak sıralanabilir [19].

Gerçekleşmiş olan bu etkileşmelerden, maddeden X-ışınlarının dalga boyu değişmeden saçılması olayı (kohorent-elastik ya da Bragg saçılması) X-ışını kırınımının oluşmasına olanak sağlar. Bu etkileşimler sonucunda X-ışını fotonları ya absorbe edilerek tamamen kaybolur ya da yönleri değişerek saçılmaya uğrarlar. X-ışınları demeti kristal yüzeyine düşürüldüğü zaman elektronlar tarafından soğrulur ve elektronlar salınım yapmaya başlar. Salınan bu elektronlar X-ışının kaynağı gibi davranarak her yöne X-ışını fotonları yayar. Kristal yüzeylerinden saçılan bu fotonların şiddetleri kaydedilir. Kırınım olayı kristallerde “Bragg Kanunu” ile açıklanabilir. Şekil 2.2.’de kristal yüzeylerinde X-ışınlarının kırınımı gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.2. X-ışınlarının kristal düzleminden saçılması olayı [20]

Bragg yasasına göre, bir kristalin paralel düzlemlerine gelen X-ışınları,

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

şartını sağlayarak yansıdığı anda kırınım olayı gözlenir. Burada n yansımanın mertebesini gösteren 1,2,3,... gibi tamsayı, d kristal düzlemleri arasındaki uzaklık, λ gelen 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. Bragg Yansıma Şiddetine Etki Eden Faktörler

Bragg yansımasına uğrayan demetin şiddeti, aynı düzlemlerden yansımaya uğramış birim hücredeki tüm yansımaların şiddetinin toplamı olarak görülebilir. X-ışını kırınımı sonucu elde edilen veriler göreceli şiddetlerdir. Şiddet (I), her yansıma için hkl indisleriyle, 2θ saçılma açısı değerlerine bağlı yansıma değerleridir. Atomların birim hücre içindeki konumları, kırınım demetlerinin şiddetlerini etkilemesine rağmen doğrultularını etkilemez. Birim hücrenin büyüklüğü ve kristal sistemi kırınım demetlerinin doğrultularından elde edilirken, atomların konumları kırınım demetlerinin şiddetlerinden bulunabilir. Yapı çözümünde kullanılacak şiddet değerleri hkl yansımalarından elde edilir. Bir birim hücrenin bütün atomlarının, Bragg koşuluna göre kırınımına uğrattığı demetin şiddeti bileşke genliğin karesi olan $|F(hkl)|^2$ ile orantılıdır. Bu orantıyı eşitliğe dönüştürmek için deneysel koşullara bağlı olan bir takım geometrik ve fiziksel etkenleri dikkate almak gerekir. Bir kristalden saçılan dalganın şiddeti yapı çarpanının karesi ile orantılıdır. Herhangi bir N atomlu bir birim hücrenin (hkl) düzlemi üzerinden yansıyan X-ışınlarının şiddeti;

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

olarak yazılabilir. Burada $F(hkl)$ dışındaki parametreler geometrik ve fiziksel düzeltme çarpanlarıdır [21]. Eşitlik (2.2)'de K : skala faktörü, L : Lorentz faktörü, P : kutuplanma faktörü, T : Debye-Waller sıcaklık faktörü, A : soğurma düzeltme faktörü ve $F(hkl)$ ise yapı çarpanını göstermektedir. K skala faktörü düzeltmesi, deneysel olarak ölçülen ve hesaplanan değerleri belli bir skalaya getirmek için uygulanır. L Lorentz çarpanı düzeltmesi, hkl düzlemlerinden yansıma sürelerinin eşit olmaması nedeniyle uygulanır. Kristal yapıya gelen X-ışınları kutuplanmamış iken kırınımına uğrayan ışınlar kutuplanırlar. Bu durumda şiddette bir miktar azalma 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 [22]. 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 [22].

2.4. Kristal Yapı Çözümü

Kristal yapı analizinde, kırınım sonucunda elde edilen verilerden yola çıkarak, o kristal yapıya ait, elektron yoğunluğu dağılımı yani atomik konumlar elde edilir [23]. Kristal yapıda, atomlar belli bir periyodik düzen içinde bulunur. Bu periyodiklikten hareketle elektron yoğunluğu, Fourier serileri ile ifade edilebilir. Böylece elektron yoğunluğu, h,k,l yansımalarının yapı çarpanları 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 V, birim hücrenin hacmi ve x, y, z kesirsel koordinatları ifade eder. Eşitlik (2.3)'de elektron yoğunluğunun ϕ_{hkl} faz bilgisine bağlı olduğu görülmektedir. Bir kristalinin sahip olduğu elektron yoğunluğu fonksiyonunu bilinir kılmak için o yapının sahip olduğu faz açılarına ve kristalin yapı faktörlerine gereksinim duyulmaktadır. X-ışınları şiddetlerinden yapı faktörü elde edilmesine rağmen faz açılarının sahip oldukları değerler doğrudan bulunamamaktadır. Deneysel yöntemlerle belirlenemeyen faz açılarının belirlenmesi gerekmektedir. Kristalografi biliminde bu problem “faz sorunu” olarak bilinir ve bu faz sorunu olarak ifade edilen problem düzeltilmediği sürece yapı belirlenemez. Faz bilindiği takdirde elektron yoğunluğu belirlenebilir ve atomların koordinatları bulunabilir. Harker ve Kasper 1948 yılında bir makale yayınlamışlardır ve bu makale ile kristalin sahip olduğu yapı faktörleri ile faz bilgisi arasında mutlak bir ilişkinin var olduğundan bahsederek, kristal yapı faktörlerinden de faz bilgisinin türetilebileceğini gösterdiler [24]. Kristal yapının çözülmesinde devrim niteliğinde olan bu buluştan sonra başka bir yöntem geliştirilmiştir. Geliştirilen bu yöntem kristalin yapı faktörlerinden elde edilen faz bilgilerini direkt olarak kristal yapı faktöründen bulmaya yönelik olan bir yöntemdir. İşte bu yöntemlere direkt yöntemleri adı verilmiştir. Kristal yapı

faktörlerinden elde edilen faz bilgilerine (veya kristal üzerinden gerçekleşen yansıma şiddetlerinden) direkt olarak ulaşırken şu iki fiziksel realiteden yararlanır:

- (1) Bir kristalin sahip olduğu elektron yoğunluğu her yerde pozitifdir olarak bulunur [$\rho(r) \geq 0$].
- (2) Bir kristalin sahip olduğu elektron yoğunluğu, atomik pozisyon dolayında küresel ve simetrik pikler şeklin de olup, diğer bölgelerde yaklaşık sıfırdır.

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 farkı inceler. Hesaplanan elektron yoğunluğu,

$$\rho_{hes}(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} | F_{hkl}^{hes} | e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (2.4)$$

ile verilir. Ölçülen elektron yoğunluğu,

$$\rho_{ölçülen}(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} | F_{hkl}^{ölçülen} | e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (2.5)$$

şeklindedir. Bunlar arasındaki fark,

$$\Delta\rho = \rho_{hes} - \rho_{göz} = \frac{1}{V} \sum_{hkl} | F_{hkl}^{hes} - F_{hkl}^{gözlenen} | e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (2.6)$$

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

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

fonksiyonu minimum yapılmaya çalışılır. Yapı çözümünün başarılı olması için arıtım işlemi sürekli tekrarlanır. Arıtım işleminden sonra, model yapının gerçek yapıya uygun olup olmadığı bazı kriterler ile denetlenir. Bunlardan ilki, 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,

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

ve ağırlıklı güvenilirlik faktörü,

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

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,

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

şeklinde 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.

2.5. Kırmızı altı (IR) Spektroskopisi

Atomların, moleküllerin veya iyonların titreşimleri sonucunda gerçekleştirmiş oldukları bir enerji geçişleri vardır. Bu enerji geçişlerine belli bir frekans ve modlar karşılık gelmektedir. İşte bu karşılık gelen modları ve frekansların belirlenmesi ile ilgilenen spektroskopi dalına kırmızı altı (IR) spektroskopisi denir. Kırmızı altı ışınlar dalga boyu 0,78-1000 μm , dalga sayısı birimiyle ifade edildiğinde ise 12800-

10 cm^{-1} aralığında yer alan 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. Bu spektroskopi genellikle moleküler yapı analizinde diğer spektroskopik yöntemlerle birlikte kullanılır [25].

Çizelge 2.1. Kırmızı-altı Işınlarnın 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	$1,2 \times 10^{14}$ - 6×10^{12}
Uzak	50-1000	200-10	6×10^{12} - 3×10^{11}

IR spektroskopisi kullanılarak bir molekül hakkında şu bilgiler elde edilebilir;

- Moleküllerin yapılarındaki fonksiyonel gruplar belirlenebilir. Kırmızı altı spektrumu alınarak güvenilirliği fazla olan soğurma bantları incelenir. Bu yöntem ile moleküldeki fonksiyonel grupların varlığına yada yokluğuna karar verilebilir.
- Var olan iki molekülün aynı olup olmadığı karşılaştırılabilir. Bu karşılaştırma için yapısı bilinen bir molekül ile yapısı bilinmeyen başka bir molekülün IR spektrumları üst üste getirilir. Özellikle parmak izi (yani $1500\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$) bölgesi karşılaştırılır.

Bir molekülün bir titreşim modunun IR spektrumunda gözlemlenebilmesi için titreşim esnasında dipol moment değişiminin olması gerekir. Molekül üzerine gelen IR ışınının elektrik alan bileşeninin frekansı, moleküldeki bir titreşim hareketinin frekansına eşit olduğunda IR ışını soğurularak titreşimin genliği büyür. 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,

$$\bar{\mu}_{mn} = \int \psi_m^* \hat{\mu} \psi_n d\tau \neq 0 \quad (2.11)$$

ifadesiyle verilir [26-28]. Burada, $\bar{\mu}_{mn}$ geçiş momenti, ψ_n ve ψ_m üst ve alt titreşim dalga fonksiyonları ve $\hat{\mu}$ dipol moment işlemcisidir.

2.6. Molekül Modelleme

Moleküler modelleme, deney yapmadan hesap yoluyla moleküllerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirleme sürecidir. Molekül modellemede kullanılan yöntemler genel olarak iki başlık altında toplanabilir. Bunlar; Moleküler Mekanik (MM) ve Kuantum Mekaniksel (KM) yöntemlerdir.

Moleküler mekanik yöntemler, hesaplamalarda klasik fizik kanunlarından yararlanır. Klasik fiziğe göre moleküllerin sahip oldukları molekül yapılarının birbirlerine yaylar ile bağlı atomlar şeklinde olduğunu savunur. Bir molekülün sahip olduğu elektronik özellikleri göz önüne almaz. Ayrıca bu yöntem, molekülün meydana gelmesini sağlayan atomları birer küre şekline benzeterek atomlar arası bağları kütle-yay sistemi olarak kabul eder. Bu nedenlerden dolayı, moleküler yapının elektronik özellikleri bu yöntemle tam olarak belirlenemez. Buna rağmen MM yöntemler, moleküllerinin boyutu çok büyük olsa bile herhangi bir sınırlama getirmeksizin molekül üzerine uygulanabilmesi açısından avantajlıdır.

KM yöntemler, *ab-initio* ve yarı deneysel yöntemler olarak iki gruba ayrılır. *ab-initio* yöntemler, kuantum mekaniği yasalarını kullanılarak sistemin özelliklerini belirlemek için gerekli tüm integralleri hesaplama yoluna gider. Yarı deneysel yöntemler ise *ab initio* yöntemler gibi temeli kuantum mekaniksel temellere dayanır fakat bu yöntemlerde hem bazı integraller ihmal edilir hem de deneysel bazı parametreler kullanılarak yaklaşımlar yapılır. *Ab-initio* yöntemler arasında yaygın olarak kullanılan iki yöntem; Yoğunluk fonksiyoneli kuramı (YFK) ve Hartree-Fock (HF) öz uyumlu alan yöntemleridir. 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].

2.6.1. Schrödinger Eşitliği

Bir molekülün enerjisini ve diğer fiziksel özelliklerini belirleyebilmek için Schrödinger denklemini çözmek gereklidir. Schrödinger denklemi ise:

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (2.12)$$

ile verilir. (2.12) eşitliğinde, H hamiltonyen işlemcisi, ψ dalga fonksiyonu ve E özdeğerdir. Bir molekülün hamiltonyen ifadesi

$$\hat{H} = \hat{T}_c + \hat{T}_e + \hat{V}_{ce} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{cc} \quad (2.13)$$

şeklinde terimlerden meydana gelir. Burada; \hat{T}_c : çekirdeklerin kinetik enerji işlemcisi, \hat{T}_e : elektronların kinetik enerji işlemcisi, \hat{V}_{ce} : elektronlar ile çekirdek arasındaki çekimden kaynaklanan potansiyel enerji işlemcisi, \hat{V}_{ee} : elektronlar arası itmeden kaynaklanan potansiyel enerji işlemcisi ve \hat{V}_{cc} : çekirdekler arası itmeden kaynaklanan potansiyel enerji işlemcisini temsil eder. Hamiltonyen ifadesi açık bir şekilde,

$$\hat{H} = -\sum_{I=1}^K \frac{\nabla_I^2}{2m_k} - \sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{I=1}^K \sum_{i=1}^N \frac{Z_I}{r_{iI}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{I=1}^K \sum_{J=1}^K \frac{Z_I Z_J}{r_{IJ}} \quad (2.14)$$

yazılır. Burada; N elektron sayısı ve K çekirdek sayısıdır.

2.6.2. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Çok elektronlu sistemler için Schrödinger denkleminin çözümüne bazı yaklaşımlar uygulamak gerekir. 1927 yılında Born ve Oppenheimer tarafından çok elektronlu sistemlerin Schrödinger hesaplamalarını kolaylaştırmak için öne sürülen bir yaklaşımdır [30]. Bu yaklaşıma göre çekirdek ve elektronun hareketi ayrı ayrı düşünülür. Çekirdeğin kütesinin elektronun kütesinden çok büyük olması nedeniyle çekirdekler durgun kabul edilir. Bu nedenle, çekirdeklerin hareketi elektronlarınkinin yanında ihmal edilebilir ve toplam dalga fonksiyonu yalnızca elektronik dalga fonksiyonu ile verilebilir. Bu durumda eşitlik 2.14 ile verilen hamiltonyen ifadesi

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{l=1}^K \sum_{i=1}^N \frac{Z_l}{r_{il}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.15)$$

şeklinde yazılır.

2.6.3. Hartree-Fock Yöntemi

Çok elektronlu sistemlerin elektronik özelliklerini belirleyebilmek için Schrödinger denkleminin çözülmesi gerekir. Çok elektronlu sistemlerin Schrödinger denklemini yaklaşık olarak çözebilmek için geliştirilen yöntemlerden biri Hartree-Fock yöntemidir. Çok elektronlu sistemlerde dalga fonksiyonu yerine Slater determinantı kullanılır. N elektronlu bir sistem için Slater determinantı

$$\psi(1,2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_2(1) & \dots & \varphi_N(1) \\ \varphi_1(2) & \varphi_2(2) & \dots & \varphi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(N) & \varphi_2(N) & \dots & \varphi_N(N) \end{vmatrix} \quad (2.16)$$

şeklinde verilir. Determinanttaki φ_i elemanlarına spin orbitali denir. Spin orbitali uzay ve spin fonksiyonlarının çarpımından oluşur. Slater determinantı, antisimetrik dalga fonksiyonu özelliğini ve Pauli prensibini sağlar. Bu yöntemin temeli varyasyon yöntemine dayanır. Varyasyon yöntemine göre enerjinin beklenen değeri,

$$E[\psi] = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} \quad (2.17)$$

şeklinde ifade edilir. N elektronlu bir sistemin Hamiltonyen ve dalga fonksiyonu varyasyon denkleminde yazıldığında;

$$E[\psi] = \sum_{i=1}^N h_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.18)$$

ifadesi elde edilir. Eşitlik 2.18 üç farklı integral içermektedir. Bunlardan ilki,

$$h_{ii} = \int \varphi_i^*(1) \left(-\frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{l=1}^K \frac{Z_l}{r_{il}} \right) \varphi_i(1) d\tau \quad (2.19)$$

olup, bir elektron integrali olarak isimlendirilir. İkinci integral,

$$J_{ij} = \int \int \varphi_i^*(1) \varphi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_i(1) \varphi_j(2) d\tau \quad (2.20)$$

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

Son integral ise

$$K_{ij} = \int \int \varphi_i^*(1) \varphi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_i(2) \varphi_j(1) d\tau \quad (2.21)$$

şeklindedir. Bu integral değiş-tokuş integrali olarak isimlendirilir. Eşitlik 2.28, elektronların özdeşliği ve dalga fonksiyonlarının antisimetrikliği nedeniyle ortaya çıkar. Sonraki aşamada (2.18) eşitliğini değişken parametrelere göre minimize etmek gerekir. Varyasyon yönteminde, minimizasyon $\delta E[\psi] = 0$ şeklinde ifade edilir. Minimizasyon sonucunda,

$$\hat{F} \varphi_i(1) = \varepsilon_i \varphi_i(1) \quad (2.22)$$

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

2.6.4. Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı

Moleküler modelleme çalışmalarında yaygın olarak kullanılan kuantum mekaniksel yöntemlerden biri de YFK yöntemidir. YFK, diğer kuantum mekaniksel yöntemlerden farklı olarak moleküler bir sistemin enerjisini elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak ifade etmektedir. YFK yöntemi, elektron yoğunluğuna bağlı bir varyasyon denkleminin çözümü sürecini kapsar. Bu yöntem, hem elektronların değiş-tokuş hem de kolerasyon etkilerini hesaba katarak daha hassas sonuçlar sunar [31]. YFK yönteminde elektron yoğunluğu;

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.23)$$

şeklinde ifade edilir. YFK yönteminde bir sistemin elektronik enerji ifadesi,

$$E = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (2.24)$$

şeklinde ifade edilir. Burada, E^T : elektronların kinetik enerjisi, E^V : çekirdekler arası itme ve çekirdek-elektron çekim potansiyel enerjisi, E^J : elektron-elektron itme terimi, E^{XC} : değiş-tokuş kolerasyon ve geriye kalan elektron-elektron etkileşmelerini içerir. Eşitlik (2.24)'deki tüm terimler elektron yoğunluğunun birer fonksiyonudur [32].

YFK hesaplamalarında E^{XC} terimi bilinmeyen terimdir. E^{XC} bilindiği takdirde sistemin enerjisi ve özellikleri hesaplanabilmektedir. Bu nedenle bu bilinmeyen E^{XC} terimi için yaklaşımlar yapılarak birçok fonksiyonel türetilmiştir [32]. Son zamanlarda, YFK hesaplamalarında B3LYP hibrit fonksiyoneli yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu fonksiyonel,

$$E_{B3LYP}^{XC} = (1 - a_0 - a_x)E_{VSY}^X + a_0E_{HF}^X + a_xE_{B88}^X + (1 - a_c)E_{VWN}^C + a_cE_{LYP}^C \quad (2.25)$$

şeklinde ifade edilir [33-34]. 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.

2.6.5. Baz Setleri

Elektronik yapı hesaplamalarında seçilen yöntem ne kadar önemli ise seçilen baz seti de o ölçüde önemlidir. İyi bir baz seti, moleküler sistemi iyi bir şekilde tanımlamalı ve hesaplamalarda kolaylık sağlamalıdır. Slater tip orbitaller (STO), günümüzde KM hesaplamalarda kullanılan en iyi baz seti orbitalleridir. Fakat STO'lar kullanıldığında karşılaşılan integralleri hesaplamak oldukça zor ve zaman alıcıdır. Slater tip orbitaller, matematiksel olarak aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$\phi(r, \theta, \varphi; \zeta, n, l, m) = \frac{(2\zeta)^{n+\frac{1}{2}}}{[(2n)!]^{\frac{1}{2}}} r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (2.26)$$

Bu ifade de; n: baş kuantum sayısı, l:yörünge kuantum sayısı, m: yörünge manyetik kuantum sayısı, $Y_l^m(\theta, \varphi)$:küresel harmonik fonksiyonları ve ζ :atom numarasına bağlı Slater tarafından geliştirilmiş olan perdeleme sabiti olarak belirtilir. KM hesaplamalarda kullanılan diğer bir baz seti Gaussian tip orbitaller (GTO)'dir. Bu baz seti, moleküler yapısı büyük olan sistemlerin hesaplamalarında kolaylık sağlar. Fakat bu baz setleri sistemi tam doğru tanımlayamadığı için pek tercih edilmezler. GTO'ler;

$$\phi(x, y, z; \alpha, i, j, k) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} \left[\frac{(8\alpha)^{i+j+k} i! j! k!}{(2i)! (2j)! (2k)!}\right]^{1/2} x^i y^j z^k e^{-\alpha(x^2+y^2+z^2)} \quad (2.27)$$

şeklinde tanımlanır. Bu denklemden, α : bir sabit, x, y, z Kartezyen koordinatlar ve i, j, k ise pozitif tamsayılardır. $i + j + k = 0$ olduğu durumlar da Gaussian tipi fonksiyona s-tipi Gauss orbitali denir. $i + j + k = 1$ olduğu zaman x,y,z' yi içerir ve buna p-tipi Gauss orbitali denir. Eğer $i + j + k = 2$ durumu söz konusu ise o zaman d-tipi Gauss orbitali denir.

GTO'lar KM hesaplamalarda karşılaşılan integrallerin hesabında kolaylık sağlıyor olsa da orbitalleri iyi tanımlayamamaları nedeniyle STO'lar kadar doğru sonuç veremezler. Bu nedenle, STO'lar kadar doğru sonuç verebilen ve GTO'lar kadar hızlı çözüm verebilen baz setlerine ihtiyaç duyulmuştur ve yeni baz setleri geliştirilmiştir. Bu baz setleri aşağıda kısaca açıklanmıştır.

Minimal baz setleri; GTO'ların lineer birleşimiyle oluşturulmuşlardır. Genel olarak STO – nG ile temsil edilirler. Burada n kullanılan GTO sayısını gösteren bir tamsayıdır. En yaygın kullanılan minimal baz setleri STO – 3G ve STO – 6G'dir. STO-3G'de, STO ifadesi, Slater tipi orbital fonksiyonunu temsil eder. 3G olarak belirtilen terim ise, üç tane Gaussian fonksiyonunun kullanıldığını temsil eder.

Bölünmüş değerlik baz setleri; iç kabuk ve değerlik elektronları için farklı GTO'ların lineer birleşimini kullanır. Genel gösterimi X-X'X''-G şeklindedir. En yaygın olanı 6-31G'dir. Burada 6, iç kabuk elektronlarının 6 tane GTO'nun lineer birleşiminden

oluşturduğunu, 3 ve 1 ise değerlik elektronlarının 3GTO ve 1GTO'nun lineer birleşiminden meydana geldiğini ifade eder.

Kutuplanmış baz setleri; atomların sahip olduğu elektronlar diğer elektronlardan etkilenerek kutuplanmalara neden olabilir. Bu baz setleri, kutuplanma etkilerini hesaba katarak daha doğru sonuçlar elde etmeye olanak sağlar. Bu baz setleri, bölünmüş değerlik baz setlerine açısal momentum kuantum sayısı çok büyük olan GTO fonksiyonlarını ekler. Genel gösterimi, 6-31-G(d) ve 6-31-G(d,p) şeklindedir [35].

Yaygın baz setleri; eşlenmemiş elektrona sahip sistemlerde ve elektronu çekirdekte uzak olan sistemleri tanımlamada oldukça başarılıdır. Yaygın olarak kullanılanları 6-31+G ve 6-31++G'dir. Burada, baz setinde bir adet (+) var ise bütün ağır atomlara, iki adet (++) var ise hidrojen atomlarına da bu fonksiyonun eklendiği anlaşılır [35].

2.7. Elektronik Özellikler

2.7.1. Dipol Moment

En basit haliyle dipol moment, kutupluluğun bir ölçüsü olarak tanımlanır. Moleküler bir sistemin dipol momentini çekirdek ve elektronların katkılarından oluşur. Bir molekülün dipol moment ifadesi;

$$\vec{\mu} = \sum_{I=1}^K Z_I \vec{R}_I + \int \psi^* (\sum_{i=1}^N (-\vec{r}_i)) \psi d\vec{r} \quad (2.28)$$

şeklinde ifade edilir [35]. Burada ilk terim, çekirdeklerden gelen katkıyı ve ikinci terim elektronlardan gelen katkıyı temsil eder.

2.7.2. Moleküler Elektrostatik Potansiyel

Moleküler elektrostatik potansiyel (MEP), $V(\vec{r})$, molekül üzerindeki yük dağılımlarını tanımlar. Bir molekülün MEP'i çekirdek ve elektronların katkılarını içerecek şekilde;

$$\sum_{I=1}^K \frac{Z_I}{|\vec{r} - \vec{R}_I|} - \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (2.29)$$

ile ifade edilir [36]. MEP, bir molekülün reaksiyona hangi atom üzerinden girebileceğini ve moleküller arası etkileşim mekanizmasının nasıl olacağını açıklamada önemlidir [36].

2.7.3. Mulliken Yük Dağılımı

Mulliken yük analizi, bir molekülde her bir atom üzerindeki yük dağılımlarını belirlemede kullanılan en yaygın yöntemlerden biridir. Bu yöntemde bir atomun elektron sayısı, o atoma yerleşmiş atomik orbitallerin katkılarının toplamıyla elde edilir. Mulliken yük analizinde orbitallerden gelen katkılar iki atom arasında eşit olarak paylaşılır [37]. Mulliken yük analizinde bir A atomunun elektron sayısı,

$$N_A = \sum_{a=1}^K P_{aa} + \sum_{a=1}^K \sum_{b=a+1}^K P_{ab} S_{ab} \quad (2.30)$$

şeklinde ifade edilir. Burada K atomik orbital sayısı, P_{ab} yoğunluk matrisi ve S_{ab} örtüşme matrisidir. Z_A , A atomunun çekirdek yükü olmak üzere, A atomunun elektrik yükü $Q_A = Z_A - N_A$ olarak ifade edilir.

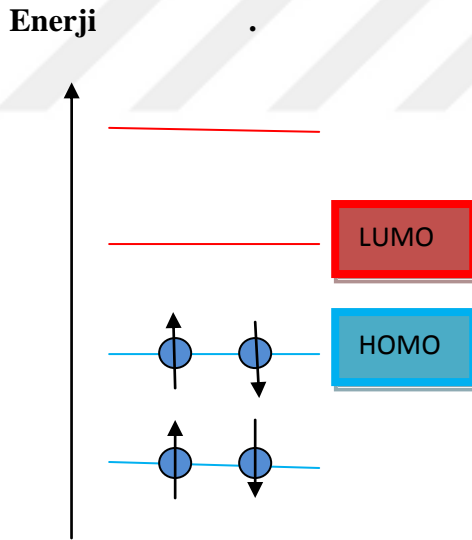
2.7.4. Sınır orbitalleri

Bir molekülde, elektronlar moleküler orbitallere taban enerji düzeyinden başlayarak yerleştiğinde, elektronlar tarafından işgal edilmiş en yüksek enerjili moleküler orbitale HOMO ve işgal edilmemiş (boş) en düşük enerjili moleküler orbitale LUMO denir. HOMO ve LUMO orbitallerine sınır orbitalleri denir. Sınır orbital gösterimi Şekil 2.3.'de gösterilmiştir.

Sınır orbitalleri, reaktivlik, kimyasal sertlik ve yumuşaklık, kimyasal reaksiyonların anlaşılması, uyarılmış durumların yumulanması gibi olaylarda büyük önem taşırlar [38]. HOMO – LUMO enerji değerleri kullanılarak iyanizasyon potansiyeli, elektron ilgisi, elektronegatiflik, kimyasal sertlik ve yumuşaklık kavramlarını tanımlamak mümkündür. Bunlar:;

- a) İyonizasyon potansiyeli ($I = -E_{HOMO}$): Gaz fazında bulunan bir molekülden bir elektronu koparmak için gerekli minimum enerjiye iyonizasyon potansiyeli denir.

- b) Elektron ilgisi ($A = -E_{LUMO}$) : Gaz fazında bulunan bir moleküle dışarıdan bir elektron yüklendiği zaman molekülün enerjisinde meydana gelen artış miktarına elektron ilgisi denir.
- c) Elktronegatiflik ($\chi = \frac{I+A}{2}$) : Bir molekül üzerinde bulunan atomun elektronları çekme gücünü ifade eder.
- d) Kimyasal sertlik ($\eta = \frac{I-A}{2}$) : Molekül içerisinde gerçekleşen yük transferinin engellenmesinin bir ölçüsü olarak ifade edilir. Kimyasal sertlik değeri yüksek olan bir molekülün, molekül içerisinde gerçekleşen yük transferi azdır ya da hiç gerçekleşmemektedir.
- e) Kimyasal yumuşaklık ($S = \frac{1}{2\eta}$) :
- şeklinde ifade edilir [38-41].



Şekil 2.3. Sınır orbitalleri

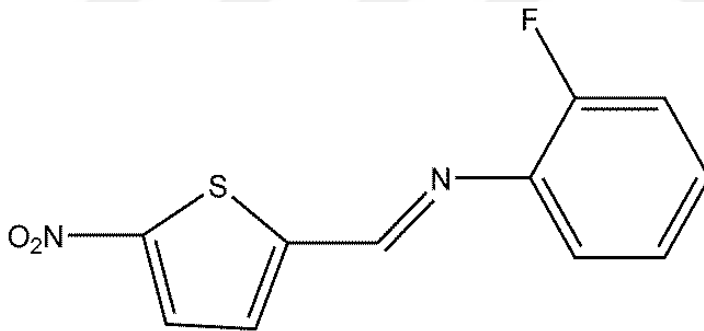
3. MATERYAL VE YÖNTEMLER

3.1. Kristallerin Sentezi

(*E*)-2-floro-N-((5-nitrotiyofen-2-yl)metilen)anilin (I), (*E*)-3- floro-N-((5-nitrotiyofen-2-yl)metilen)anilin (II) ve (*E*)-4- floro-N-((5-nitrotiyofen-2-yl)metilen)anilin (III) Schiff baz bileşikleri Prof. Dr. Ayşen ALAMAN AĞAR tarafından Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü laboratuvarında sentezlenmiştir.

3.1.1. (I) Kristalinin Sentezi

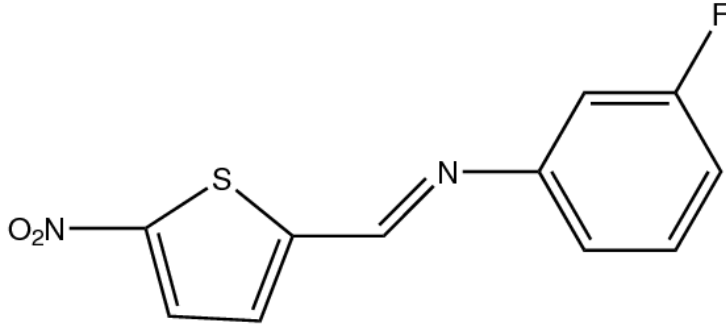
20,1 mg (0,128 mmol) 5-nitrotiyofen-2-karbaldehit 20 ml etanol de çözülerek üzerine 20 ml etanol de çözülmüş 14,2 mg (0,128 mmol) 2-floroanilin ilave edildi. Reaksiyon karışımı 5 saat kaynatıldı. X-ışınları için uygun tek kristalleri etil alkol çözeltilsinin yavaş bir şekilde buharlaşması sonucunda elde edildi. (Verim %60; E.N. 402-404 K). (I) kristalinin kimyasal diyagramı Şekil 3.1.'de verilmiştir.



Şekil 3.1. (I) kristalinin kimyasal diyagramı

3.1.2. (II) Kristalinin Sentezi

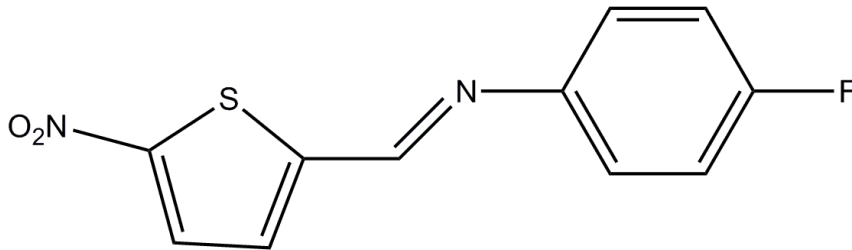
0,0129 g (0,0822 mmol) 5-nitrotiyofen-2-karbaldehit 100 ml etanol de çözülerek üzerine 100 ml etanol de çözülmüş 0,0091 g (0,0822 mmol) 3-floroanilin ilave edildi. Reaksiyon karışımı 24 saat kaynatıldı. X-ışınları için uygun tek kristalleri etil alkol çözeltilsinin yavaş bir şekilde buharlaşması sonucunda elde edildi. (Verim % 52; E.N. 380-382 K). (II) kristalinin kimyasal diyagramı Şekil 3.2.'de verilmiştir.



Şekil 3.2. (II) kristalinin kimyasal diyagramı

3.1.3. (III) Kristalinin Sentezi

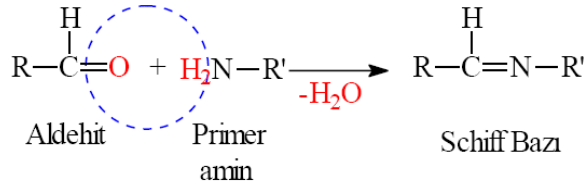
17,4 mg (0,111 mmol) 5-nitrotiyofen-2-karbaldehit 20 ml etanol de çözümlenerek üzerine 20 ml etanol de çözülmüş 12,3 mg (0,111 mmol) 3-floroanilin ilave edildi. Reaksiyon karışımı 5 saat kaynatıldı. X-ışınları için uygun tek kristalleri etil alkol çözeltisinin yavaş bir şekilde buharlaşması sonucunda elde edildi. (Verim %60; E.N. 396-398 K). (III) kristalinin kimyasal diyagramı Şekil 3.3.'de verilmiştir.



Şekil 3.3. (III) kristalinin kimyasal diyagramı

3.2. Schiff Baz Bileşiklerin Genel Özellikleri

Schiff baz bileşikleri, bir primer aminin aldehit veya ketonlar ile kondenzasyonlarından meydana gelir (Şekil 3.4.).



Şekil 3.4. Aldehit ve primer aminlerden Schiff bazı elde edilmesi

Schiff bazları, $\text{RCH} = \text{NR}'$ genel formülü ile ifade edilir. Burada R ve R' terimleri aril veya alkil sübtütientleri olabilmektedir.

3.3. Ölçüm Sistemleri

3.3.1. X-ışını Kırınım Sistemi ve Yapı Çözümleme Yöntemi

Bu çalışmada incelenen kristallerin x-ışını kırınım verileri Sinop Üniversitesi, bilimsel ve teknolojik araştırmalar uygulama ve araştırma merkezinde tek kristal difraktometresi ile MoK_α ışını kullanılarak toplanmıştır. Kristallerin yapı çözümü, *SHELXS-97* [42] programı ve direkt yöntemler kullanılarak elde edildi. Yapı çözümünde tam matris en küçük kareler yöntemini kullanan *SHELXL-97* [43] programı ile arıtım işlemi yapıldı. Moleküler çizimler için *ORTEP-3* [44] programı, hesaplamalar için ise *PLATON* [45] ve *WinGX* [46] programları kullanılmıştır.

3.3.2. IR Ölçümleri

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

3.4. Kuramsal Hesaplamalar

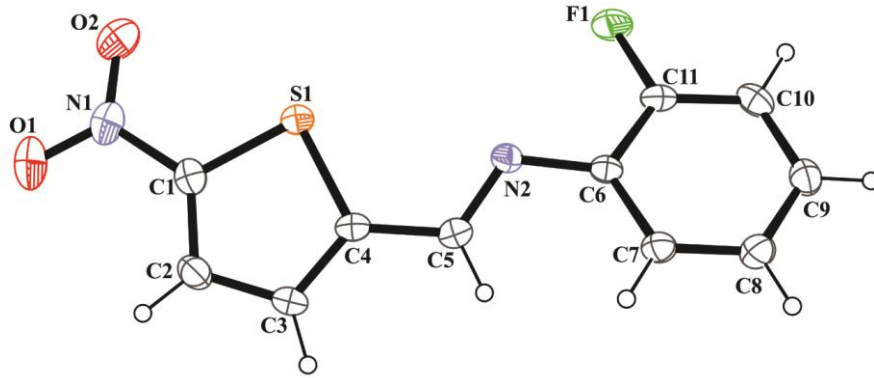
Bu çalışmanın kuramsal hesaplamaları *Gaussian 09W* [1] kullanılarak yapılmıştır. Hesaplama sonuçlarını görselleştirmek için *GaussView 5.0* [47] grafik ara yüz programı kullanılmıştır. Kuramsal hesaplamalar, HF ve YFK yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. YFK hesaplamalarında B3LYP karma fonksiyoneli kullanılmıştır. Hesaplamalarda 6-311++G(d,p) baz seti kullanılmıştır. Hesaplamalarda başlangıç geometrisi olarak x-ışınlarından elde edilen koordinatlar kullanılmıştır. Bu çalışmada, moleküllere ait Mulliken yükleri, dipol momentler, sınır orbitalleri, MEP haritaları ve FT-IR titreşim modları kuramsal olarak elde edilmiştir. FT-IR hesaplamalarında skala değerleri HF yöntemi için 0,89 ve YFK/B3LYP yöntemi için 0,96 olarak alınmıştır [48].

4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR

4.1. (I) Kristalinin Deneysel ve Kuramsal İncelenmesi

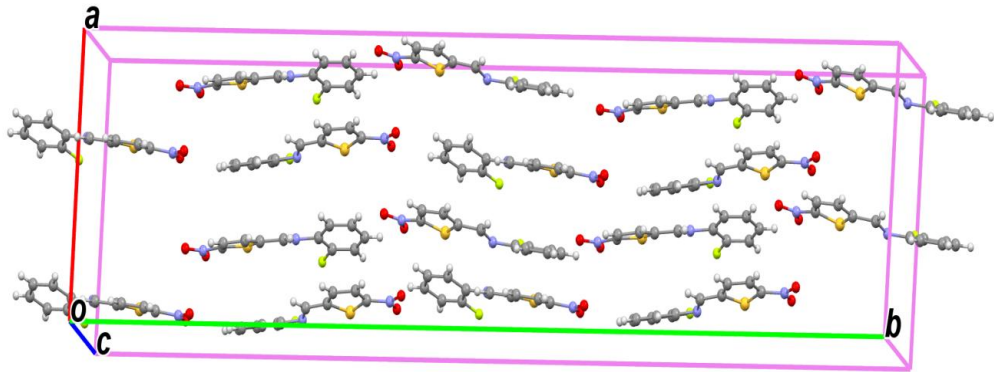
4.1.1. (I) Kristalinin moleküler yapısı

(I) molekülünün elipsoitlerle çizilmiş ORTEP-3 diyagramı Şekil 4.1.'de, birim hücre içinde meydana gelen bağlanma şekillerini ifade eden paketlenme çizimi Şekil 4.2.'de verilmiştir. Hidrojen bağı parametreleri ise Çizelge 4.1.'de verilmiştir. Kristal yapı analizi parametreleri, veri toplama ve arıtım bilgileri Çizelge 4.2.'de verilirken, bazı atomlara ait konum ve izotropik titreşim parametreleri Çizelge 4.3.'de verilmiştir.

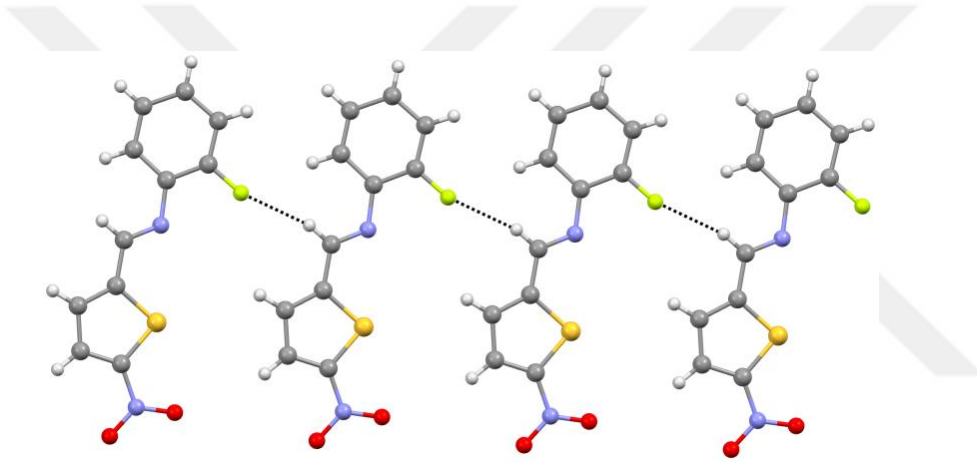


Şekil 4.1. $C_{11}H_7FN_2O_2S$ (I) molekülünün elipsoitlerle çizilmiş ORTEP-3 diyagramı

(I) molekülü ortorombik yapıda olup $F22d$ uzay grubunda kristallenmiştir ve birim hücrede molekül sayısı 16'dır. (I) molekülünün moleküler yapısı düzlemsel olmayıp, tiyofen (C1-C4/S1) ve benzen (C6-C11) halkaları arasındaki dihedral açı $21.5(2)^\circ$ olarak elde edilmiştir. Azometin C5=N2 bağı uzunluğu $1.275(5)$ Å olarak elde edilmiştir. Bu bağ uzunluk değeri daha önce elde edilmiş benzer moleküllerdeki değerler ile uyum içindedir [49,50]. N2-C5-C4-C3 burulma açısı $176.7(4)^\circ$ olarak elde edilmiştir. Molekül üzerinden seçilen bazı bağ uzunlukları, bağ açıları ve burulma açılara ait değerler Çizelge 4.4.'de verilmiştir. (I) molekülünün bağ uzunluk ve açıları normal değerlerde olup literatür değerleri ile uyum içindedir [49,50]. (I) molekülünün kristal yapısında, bir adet moleküller arası C-H...F etkileşimi gözlenmiştir. C5-H5...F1, hidrojen bağı c eksenini boyunca C(6) zincir yapısını oluşturmaktadır (Şekil 4.3).



Şekil 4.2. (I) molekülünün sahip olduğu paket diyagramı.



Şekil 4.3. (I) molekülünün c eksenine boyuncaki zincir yapısı. Hidrojen bağları kesikli çizgi ile gösterilmiştir.

Ayrıca kristalde moleküller arası $\pi - \pi$ etkileşimleri gözlemlenmiştir. Bu etkileşimler tiyofen (Cg1) ve fenil (Cg2) halkası arasında olup düzlemler arası uzaklık $Cg1 \dots Cg2 = 3.721(3)$ [simetri kodu: $1/2-x, -y, 1/2+z$] olarak belirlenir.

Çizelge 4.1. Hydrogen-bond geometry (\AA , $^\circ$)

$D-H \cdots A^a$	D-H	H \cdots A	D \cdots A	D-H \cdots A
C5-H5 \cdots F1	0.97	2.37	3.277(5)	164

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

Çizelge 4.2. (I) kristalinin sahip olduğu parametreleri, veri toplama ve arıtım bilgileri

Moleküler Formül	C ₁₁ H ₇ FN ₂ O ₂ S
Formül Ağırlığı	250,25
Sıcaklık	296 K
Kristal Sistemi	Ortorombik
Uzay Grubu	F2-2d
a; b; c (Å)	13,173 (2); 51,417 (8); 6,4553 (11)
a; β; γ (°)	90; 90; 90
V, (Å³)	4372,2 (12)
Yoğunluk D_x (Mg m⁻³)	1,521
Soğurma Katsayısı (μ), (mm⁻¹)	0,30
Örnek boyutu (mm)	0,12×0,16×0,19
θ_{maks}; θ_{min} (°)	26,0 ; 3,2
wR	0,142
R_{int}	0,041
S	1,00

Çizelge 4.3. (I) kristalinin bazı atomların kesirsel koordinatları ve U_{eş} (Å²) değerleri

Atom	x	y	z	U_{eş}
S1	0,39033 (9)	0,06501 (2)	0,65393 (14)	0,0398 (3)
F1	0,3970 (3)	-0,01468 (6)	0,2679 (4)	0,0589 (9)
C7	0,3271 (4)	-0,03824 (8)	0,7747 (7)	0,0413 (10)
N2	0,3627 (2)	0,00660 (6)	0,6425 (6)	0,0355 (8)
C4	0,3962 (3)	0,04324 (8)	0,8561 (6)	0,0330 (9)
C5	0,3841 (3)	0,01560 (9)	0,8215 (7)	0,0343 (9)
C11	0,3709 (3)	-0,03104 (9)	0,4235 (7)	0,0387 (10)
C6	0,3535 (3)	-0,02056 (8)	0,6192 (6)	0,0306 (8)
C10	0,3649 (3)	-0,05742 (9)	0,3803 (8)	0,0428 (10)
C3	0,4144 (3)	0,05538 (9)	1,0412 (7)	0,0387 (9)
C2	0,4234 (4)	0,08251 (10)	1,0236 (8)	0,0477 (11)

Çizelge 4.3. (Devam) (I) kristalinin bazı atomların kesirsel koordinatları ve U_{es} (\AA^2) değerleri

N1	0,4192 (5)	0,11601 (9)	0,7465 (9)	0,0635 (14)
C1	0,4132 (3)	0,08996 (9)	0,8241 (7)	0,0400 (11)
C9	0,3405 (4)	-0,07419 (9)	0,5392 (8)	0,0443 (11)
O1	0,4265 (4)	0,13383 (7)	0,8709 (9)	0,0925 (16)
C8	0,3216 (4)	-0,06449 (9)	0,7355 (7)	0,0461 (12)
O2	0,4150 (5)	0,11889 (8)	0,5587 (8)	0,0900 (17)

$$U_{es} = \left(\frac{1}{2}\right) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i a_j a_i^* a_j^*, a: \text{ anizotropik titreşim matris elemanıdır.}$$

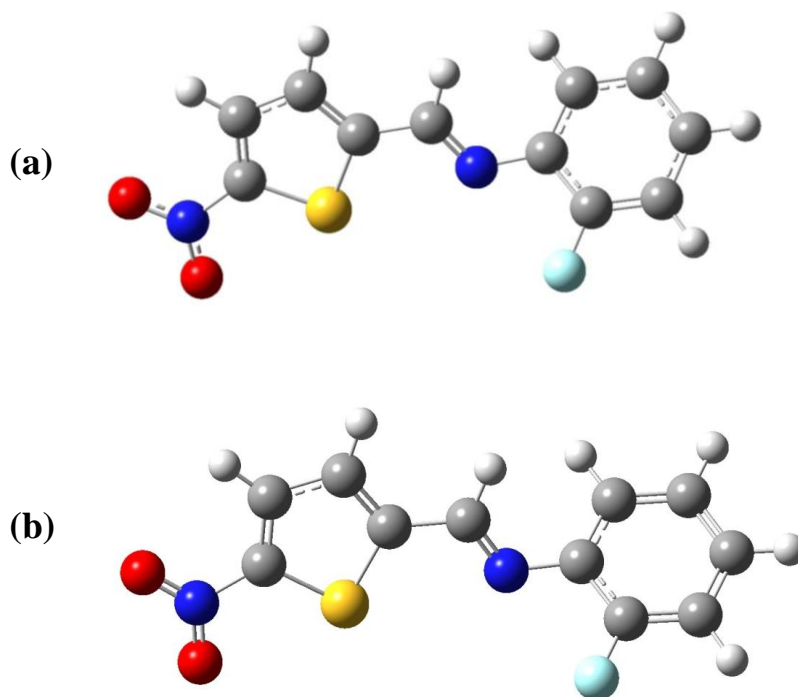
(I) molekülünün kuramsal çalışmalarında başlangıç geometrisi olarak X-ışınlarından elde edilen kesirsel koordinatlar kullanılmıştır. (I) molekülünün en kararlı durumuna karşılık gelen geometrisinin elde edilebilmesi için geometri optimizasyonu HF ve YFK/B3LYP yöntemleri kullanılarak elde edilmiştir. Bu hesaplamalarda baz seti olarak 6-311++G(d,p) fonksiyonu kullanılmıştır. Şekil 4.4.'de geometri optimizasyonu sonucu elde edilen geometriler verilmiştir. Hesaplamalardan elde edilen bağ uzunlukları, bağ açıları ve burulma açılarına ait değerler deneysel sonuçlarla karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.4.'de verilmiştir.

Çizelge 4.4. (I) molekülüne ait bazı geometrik parametreler

Parametreler	Deneysel	YFK	HF
Bağ Uzunlukları (\AA)			
S1-C1	1,716 (4)	1,734	1,722
S1-C4	1,721 (4)	1,741	1,725
F1-C11	1,355 (5)	1,347	1,321
N2-C5	1,276 (6)	1,277	1,250
N2-C6	1,410 (5)	1,397	1,404
N1-O1	1,222 (6)	1,226	1,187
N1-O2	1,222 (6)	1,228	1,187
N1-C1	1,432 (6)	1,442	1,440

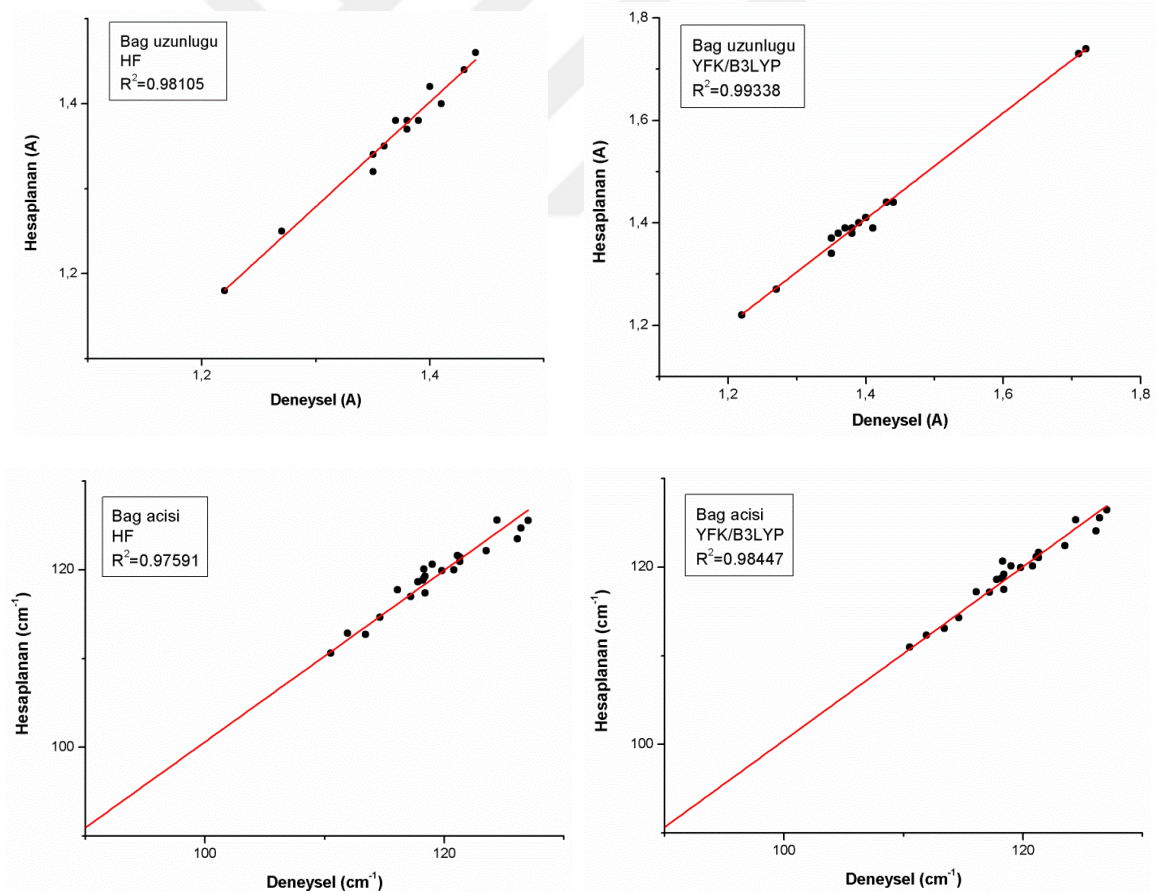
Çizelge 4.4. (Devam) (I) molekülüne ait bazı geometrik parametreler

Parametreler	Deneysel	YFK	HF
Bağ açıları (°)			
C1-S1-C4	89,6 (2)	89,33	89,20
C5-N2-C6	118,3 (4)	120,66	120,09
C3-C4-S1	111,9 (3)	112,33	112,84
C5-C4-S1	121,1 (3)	121,18	121,59
N2-C5-C4	121,3 (4)	121,65	121,44
F1-C11-C10	118,2 (4)	118,74	118,81
F1-C11-C6	118,3 (4)	118,82	119,03
Burulma açıları (°)			
C6-N2-C5-C4	179,1 (3)	176,44	178,08
C8-C7-C6-N2	-179,1 (4)	-177,23	-177,80
C5-N2-C6-C11	-154,7 (4)	144,78	136,68
F1-C11-C10-C9	178,6 (4)	-179,75	-179,93



Şekil 4.4. (I) molekülünün hesaplama sonucunda elde edilen geometrileri (a=YFK; b=HF)

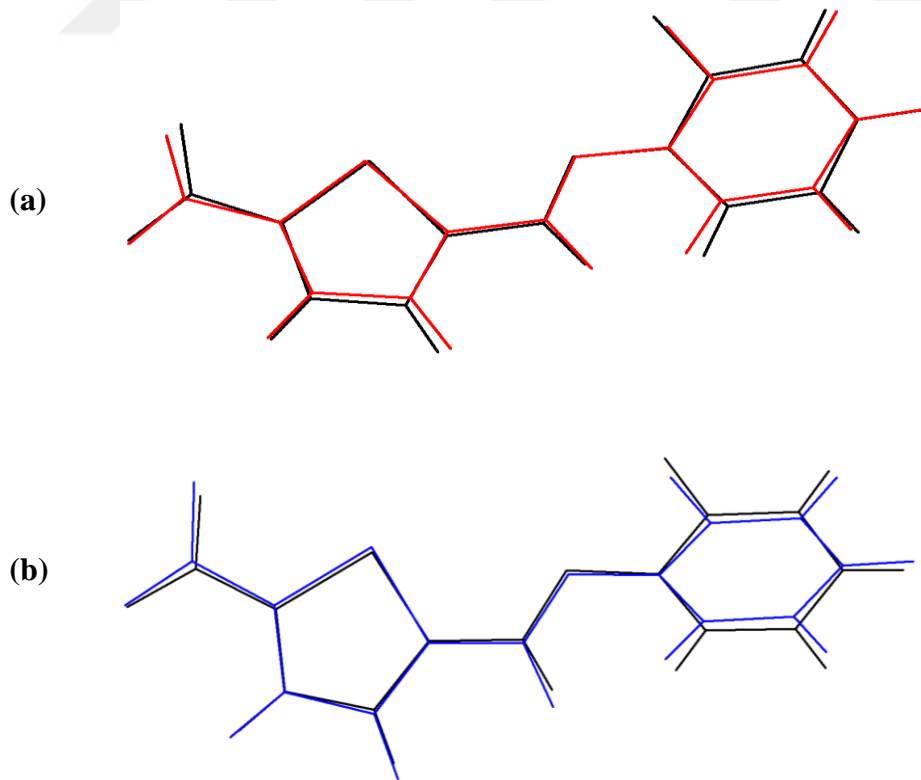
Çizelge 4.4. incelendiğinde deneysel ve kuramsal sonuçlar arasında bazı farklılıklar olduğu görülebilir. Bunun nedeni, kuramsal olarak elde edilen sonuçlar gaz fazında iken deneysel sonuçların katı fazında oluşudur. Katı fazında bulunan moleküller birbirlerine hidrojen bağı ile bağlı olduğundan, etkileşimler moleküler parametrelerin değerlerini etkilemektedir [51]. Kuramsal değerlerin, deneysel değerlerle ne kadar uyum içinde olduğunu belirleyebilmek ve yöntemleri birbirleri ile karşılaştırmak için korelasyon grafikleri oluşturulmuştur (Şekil 4.5.) Korelasyon grafiği hesaplamalarında çizgisel korelasyon uyum değeri (R^2), 1 değerine ne kadar yaklaşırsa grafikte karşılaştırılan parametreler o ölçüde birbiriyle uyum içersinde olduğu söylenir [52].



Şekil 4.5. (I) molekülünün deneysel ve kuramsal bağ parametreleri arasındaki korelasyon grafikleri

Şekil 4.5. ile verilen korelasyon grafikleri sonucunda, bağ uzunluğu için YFK yönteminden elde edilen korelasyon uyum değeri 0,99338 ve bağ açısı için uyum değeri 0,98447 olarak elde edilirken, bağ uzunlukları için HF yöntemiyle elde edilen korelasyon uyum değeri 0,98105 ve bağ açısı için 0,97591 olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre, YFK yönteminden elde edilen değerler HF ile elde edilen değerlere göre 1 değerine daha yakındır. Dolayısıyla YFK yöntemi bağ uzunlukları ve bağ açılarını elde etmede HF' den daha iyi sonuç vermiştir.

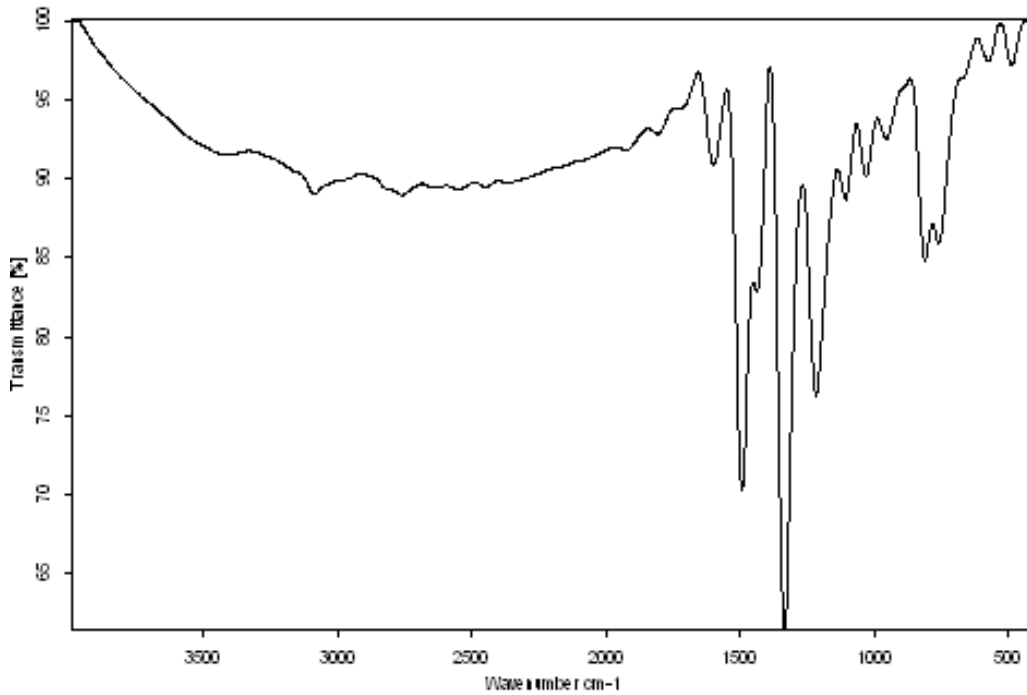
Kuramsal hesaplamaların deneysel sonuç ile karşılaştırmasında bir diğer yöntem de kuramsal geometri ile deneysel geometrileri üst üste örtüştürmektir. X-ışını geometrisi ile hesaplanan geometrilerin örtüşmeleri Şekil 4.6'da verilmiştir. Örtüşme sonucunda her bir atomik koordinat için hesaplanan kare ortalamaları karekök (KOK) değerleri ise HF için 0,343 Å olarak elde edilirken, YFK için 0,286 Å olarak elde edilmiştir. Bu yöntemde, en küçük hata değeri YFK yönteminde elde edilmiştir. Sonuç olarak, YFK yöntemi molekülün üç boyutlu geometrisini elde etmede daha başarılıdır.



Şekil 4.6. (I) molekülünün deneysel (siyah) ve hesaplanan geometrilerinin üst üste örtüşmesi (a) HF (b) YFK

4.1.2. (I) Molekülünün FT-IR çalışmaları

(I) molekülüne ait olan FT-IR spektrumu Şekil 4.7.'de 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, NO₂, C-N ve C-F gruplarının titreşim frekanslarını içerir. Azometin C=N gerilme titreşimi deneysel olarak 1673 cm⁻¹'de gözlenmiştir. Aromatik halkalara ait C-H simetrik gerilme titreşimleri 3101 cm⁻¹ de gözlenmiştir. Nitro grubuna ait gerilme titreşimleri 1501 ve 1340 cm⁻¹ 'de elde edilmiştir. C-F gerilme titreşimi 1200 cm⁻¹'de ve C-S gerilme titreşimi 729 cm⁻¹ 'de elde edilmiştir. Diğer titreşim türleri ve işaretli yerler Çizelge 4.5.'de verilmiştir. (I) molekülünün titreşim frekansları literatürde var olan benzer moleküllerin frekanslarıyla uyum içindedir [53,54].



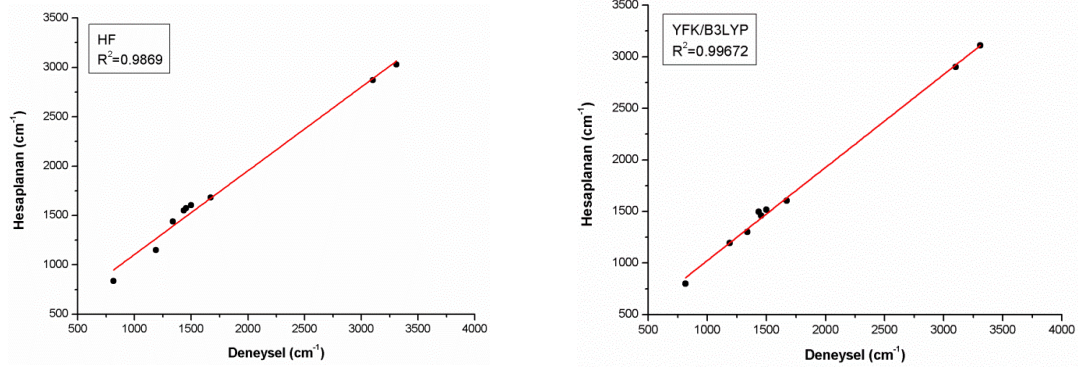
Şekil 4.7. (I) molekülünün deneysel IR spektrumu

Çizelge 4.5. incelendiğinde deneysel ve hesaplanan titreşim frekanslarının genel olarak uyum içinde olduğu görülür. Buna rağmen deneysel ve kuramsal sonuçları karşılaştırmak için korelasyon grafikleri oluşturulmuş ve Şekil 4.8'de verilmiştir.

Çizelge 4.5. (I) Molekülünün deneysel ve hesaplanan titreşim frekansları

Deneysel	YFK	HF	İşaretlemeler ^a
3101	3075	2984	ν_s (C-H)
1673	1605	1683	ν (C=N) + ν (C=C)
1501	1515	1604	ν (NO ₂) as
1455	1459	1575	α (C-H)
1434	1496	1550	ν (C=C) + γ (C-H)
1340	1302	1440	ν (NO ₂) s
1200	1213	1228	ν (C-F) + γ (C-H) + ν (C-C)
1191	1192	1149	ν (C-N)
1107	1080	1073	γ (C-H)
729	732	735	ν (S-C)

^a ν , gerilme; γ , sallanma; α , makaslama; s, simetrik; as, asimetric



Şekil 4.8. (I) molekülünün deneysel ve kuramsal titreşim frekansları arasındaki korelasyon grafikleri

Şekil 4.8.'deki korelasyon grafikleri incelendiğinde, YFK yöntemi ile elde edilen korelasyon uyum değeri 0,99672 iken HF ile elde edilen uyum değeri ise 0,9869 olarak elde edilmiştir. Bu sonuca göre, YFK yöntemi titreşim frekanslarını belirlemede HF'den daha başarılıdır.

4.1.3. (I) Molekülünün Elektronik Özellikleri

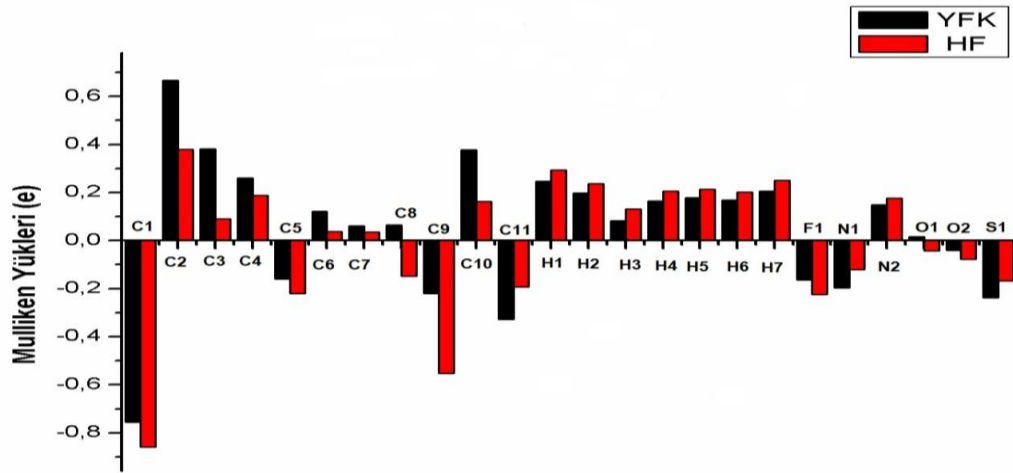
Çalışmanın bu bölümünde ise (I) Molekülünün Mulliken yük dağılımları, sınır orbitalleri, moleküler elektrostatik potansiyel haritası ve dipol momentleri kuramsal hesap yoluyla elde edilmiştir.

(I) moleküle ait Mulliken yük dağılımları YFK/B3LYP ve HF yöntemleri ile 6-311++G(d,p) baz seti kullanılarak elde edilmiş ve Çizelge 4.6.'da verilmiştir.

Çizelge 4.6. (I) Molekülünün Mulliken yük dağılımları (e)

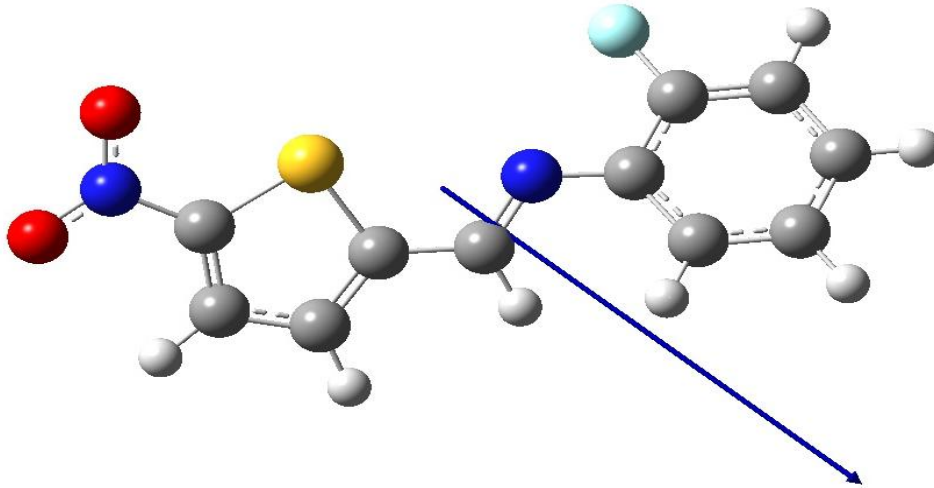
Atomlar	YFK	HF	Atomlar	YFK	HF
C1	-0,755031	-0,859211	H2	0,197505	0,236721
C2	0,667845	0,380171	H3	0,082448	0,130516
C3	0,381180	0,089687	H4	0,164272	0,205976
C4	0,259519	0,187939	H5	0,178751	0,213871
C5	-0,158893	-0,220394	H6	0,168827	0,202658
C6	0,122354	0,038297	H7	0,205201	0,249805
C7	0,061531	0,036322	F1	-0,164027	-0,224663
C8	0,065371	-0,147925	N1	-0,196532	-0,120456
C9	-0,219982	-0,553389	N2	0,149669	0,176082
C10	0,376932	0,163385	O1	0,015328	-0,042529
C11	-0,326870	-0,192182	O2	-0,041023	-0,076912
H1	0,247254	0,293188	S1	-0,237371	-0,166959

Çizelge 4.6. da verilen yük dağılımları incelendiğinde negatif yüklerin, kükürt, flor ve nitro gurubu oksijen ve azot atomları üzerinde olduğu görülmektedir. En fazla negatif yük C1 atomu üzerinde görülmüştür. Bunun nedeni nitro grubunun elektronegatif özelliğinden kaynaklanır. Mulliken yük dağılımını ifade eden bir grafik Şekil 4.9.'da verilmiştir.



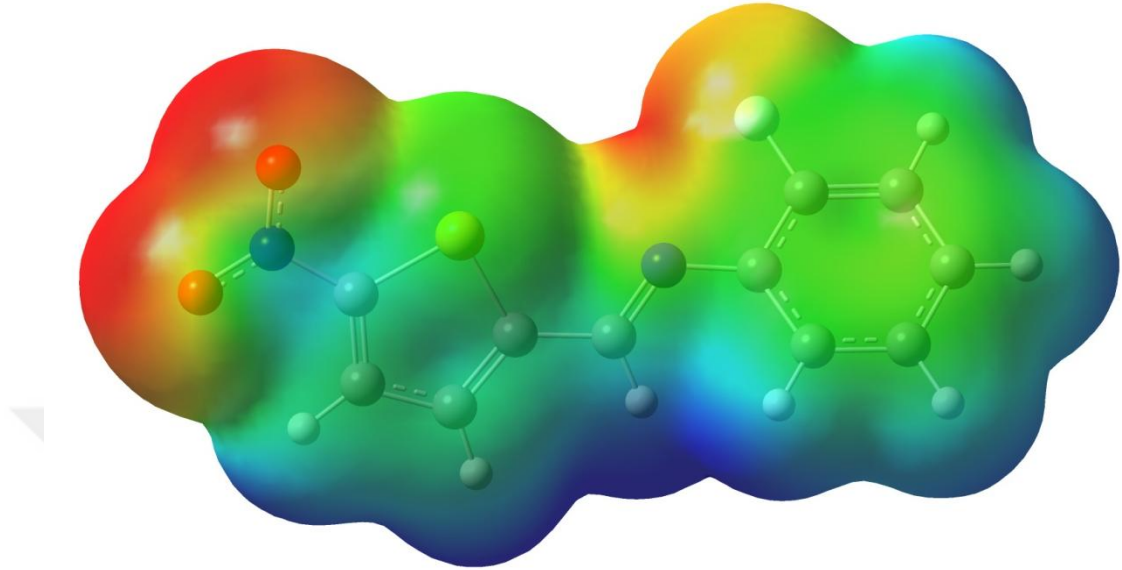
Şekil 4.9. (I) molekülünün Mulliken kısmi yükleri grafiği

(I)molekülünün dipol moment değeri YFK yöntemi ile 7,3774 Debye olarak elde edilirken, HF yöntemi ile 7,6874 Debye olarak elde edilmiştir. Dipol moment vektörü Şekil 4.10.'da verilmiştir.



Şekil 4.10. (I) molekülünün dipol moment vektörü

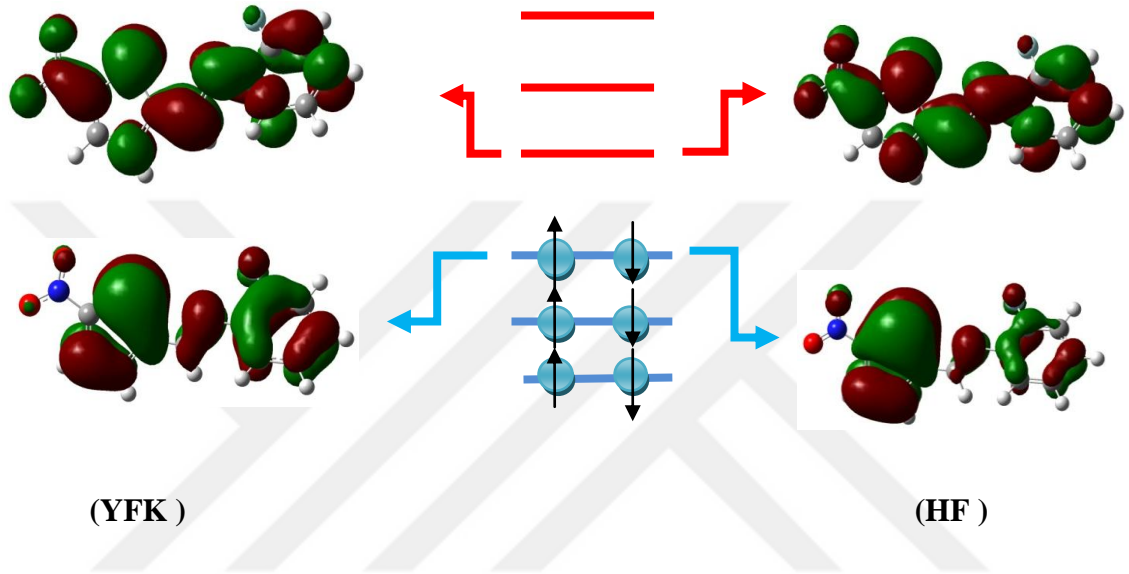
Bir moleküldeki yük dağılımlarını ifade eden diğer bir özellik ise moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritasıdır. (I) molekülünün MEP haritası YFK/B3LYP yöntemi kullanılarak elde edilmiştir ve Şekil 4.11.'de verilmiştir.



Şekil 4.11. (I) molekülünün moleküler elektrostatik potansiyel haritası

Herhangi bir molekülün sahip olduğu MEP haritası elektron yoğunluğuna bağlıdır. MEP haritasındaki kırmızı ve mavi bölgeler, molekül üzerindeki hidrojen bağlarını tahmin etmenin yanı sıra elektrofilik ve nükleofilik reaksiyonların gerçekleşebileceği bölgeleri de anlamakta yol gösterirler [55]. Şekil 4.11. üzerinde kırmızı bölgeler elektron yoğunluğunun fazla olduğu (kısmi negatif) bölgeleri gösterirken mavi bölgeler elektron yoğunluğunun az olduğu (kısmi pozitif) bölgeleri ifade eder. Buna göre Şekil 4.11. incelendiğinde, negatif yüklü kısımların oksijen atomları, flor atomu ve azometin azot atomu üzerinde olduğu görülebilir. MEP haritası üzerinde belirlenen en negatif bölge O2 atomu üzerinde bulunurken elde edilen MEP değeri (atomik birimler cinsinden) -0,053 a.b.'dir. O1 atomunun sahip olduğu MEP değeri -0,051 a.b., N2 atomu için -0,032 a.b., F1 atomu için -0,028 a.b. olarak belirlenmiştir. Ayrıca S1 ve N1 atomları için MEP değeri -0,004 ve 0,022 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 +0,053 a.b. olarak elde edilmiştir. Bu bölge ise nükleofilik reaksiyona girme açısından en uygun bölgedir [55].

(I) molekülünün sınır orbitalleri (HOMO ve LUMO), HF ve YFK yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. HOMO ve LUMO orbitallerinin şekilleri ve orbitallerinin enerji diyagramı Şekil 4.12.'de verilmiştir.



Şekil 4.12. (I) molekülünün sınır orbitalleri ve orbital enerji diyagramı

Bu enerji değerlerinden yararlanarak molekülün sahip olduğu iyonizasyon potansiyeli (I), elektron ilgisi (A), elektronegatiflik (χ), kimyasal sertlik (η) ve kimyasal yumuşaklık (S) gibi elektronik yapı parametreleri hesaplanabilmektedir. (I) molekülüne ait hesaplanan bu parametreler Çizelge 4.7. 'de verilmiştir.

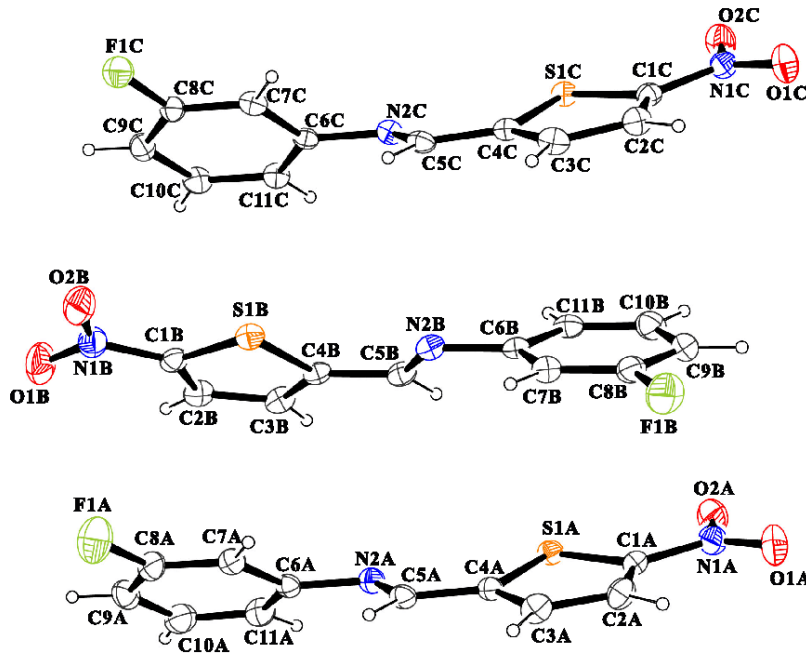
Çizelge 4.7. (I) molekülü için hesaplanan elektronik yapı parametreleri

Parametreler	HF	YFK
Dipol Moment (Debye)	7,6874	7,3774
Toplam Enerji (a.b)	-1176,25131367	-1181,47919990
E_{HOMO} (eV)	-8,244	-8,172
E_{LUMO} (eV)	-5,217	-5,374
$\Delta E = E_{HOMO} - E_{LUMO}$	-3,027	-2,798
İyonizasyon Potansiyeli, I (eV)	8,244	8,172
Elektron İlgisi, A (eV)	5,217	5,374
Elektronegatiflik, χ (eV)	-6,7205	-6,773
Kimyasal Yumuşaklık, S (eV⁻¹)	0,75675	0,6995
Kimyasal Sertlik, η (eV)	1,5135	1,399

4.2. (II) Kristalinin Deneysel ve Kuramsal İncelenmesi

4.2.1. (II) Kristalinin moleküler yapısı

(II) molekülün %30 olasılıklı elipsoitlerle çizilmiş bir ORTEP-3 diyagramı Şekil 4.13.'de, birim hücre içindeki bağlanma şekillerini gösteren paketlenme çizimi Şekil 4.14.'de, hidrojen bağı parametreleri Çizelge 4.8.'de, kristal yapı analizi parametreleri, veri toplama ve arıtım bilgileri Çizelge 4.9.'da ve bazı atomlara ait konum ve izotropik titreşim parametreleri Çizelge 4.10.'da verilmiştir.



Şekil 4.13. (II) molekülünün elipsoitlerle çizilmiş bir ORTEP-3 diyagramı

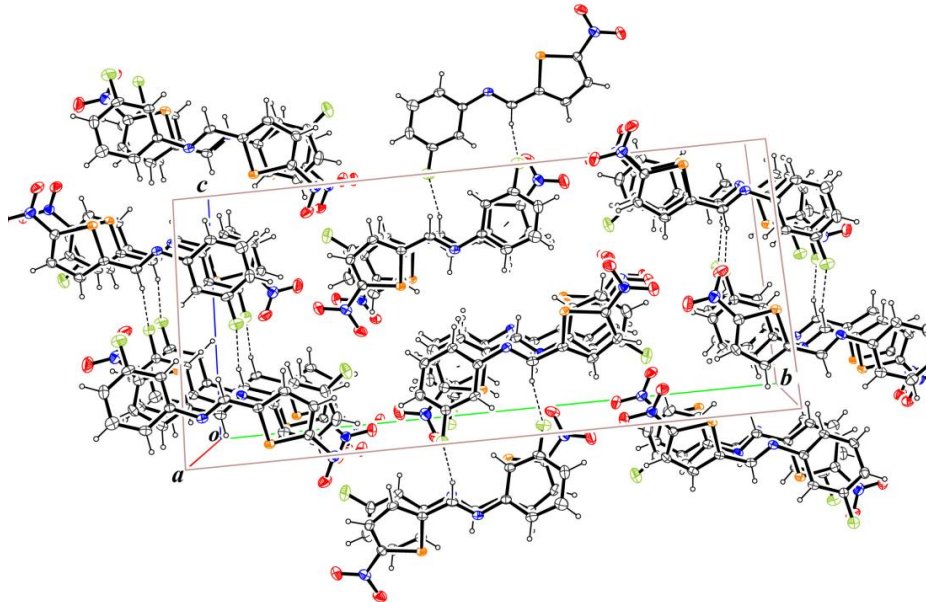
(II) molekülü monoklinik yapıda olup $P21/n$ uzay grubunda kristallenmiştir. Asimetrik birimde üç bağımsız molekül (A, B ve C) bulunmaktadır. (II) molekülünün moleküler yapısı düzlemsel olmayıp tiyofen (C1-C4/S1) ve benzen (C6-C11) halkaları arasındaki dihedral açı A, B ve C molekülleri için sırasıyla 42,3 (3)°, 42,0 (3)° ve 48,9 (2)° olarak elde edilmiştir. Azometin C5=N2 bağ uzunlukları A, B ve C molekülleri için sırasıyla 1,270(6) Å, 1,269 (6) Å ve 1,272(6) Å elde edilmiştir. C5=N2 bağ uzunluk değeri daha önce elde edilmiş benzer moleküllerdeki değerler ile uyum içindedir [16,56]. N2-C5-C4-C3 burulma açıları A, B ve C molekülleri için sırasıyla -176,2(4)°, -178,5(5)° ve -176,6(4)° olarak elde edilmiştir.

Belirlenen bazı bağ uzunlukları, bağ açıları ve burulma açı değerleri Çizelge 4.11.'de verilmiştir. (II) molekülünün bağ uzunluk ve açıları normal değerlerde olup literatür değerleri ile uyum içindedir [57,58]. (II) molekülünün kristal yapısında, moleküller arası C-H...F etkileşimleri gözlenmiştir. Bu etkileşimler C5 ve F1 atomları arasında C5A-H5A...F1C ve C5C-H5C...F1A olarak gözlenmiştir. Ayrıca kristalde moleküller arası pi-pi etkileşimleri gözlenmiştir. Bu etkileşim C6A-C11A(Cg2) ve C1B-C4B/S1B(Cg3) halkaları arasında olup halkalar arası mesafe 3,697(3) Å olarak bulunmuştur. Çizelge 4.8.'de hidrojen bağlarının sahip olduğu bazı detaylar verilmiştir.

Çizelge 4.8. (II) molekülünün hidrojen bağı bilgileri (Å, °)

D-H...A ^a	D-H	H...A	D...A	D-H...A
C5A-H5A...F1C ⁱ	0,93	2,52	3,389(6)	157
C5C-H5C...F1A ⁱ	0,93	2,49	3,390(6)	162

^aSimetri kodu: (i) $1-x, -y, 1-z$



Şekil 4.14. (II) molekülünün paket diyagramı. Hidrojen bağları kesikli çizgi ile gösterilmiştir.

Çizelge 4.9. (II) kristalinin sahip olduğu parametreleri, veri toplama ve arıtım bilgileri

Moleküler Formül	C ₁₁ H ₇ FN ₂ O ₂ S
Formül Ağırlığı	250,25
Sıcaklık	296 K
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	P 21/n
a; b; c (Å)	11,4175 (10); 25,856(3); 12,2230 (13)
α; β; γ (°)	90; 112,685 (3); 90
V, (Å³)	3329,3 (6)
Yoğunluk D_x(Mg m⁻³)	1,498
Soğurma Katsayısı (μ),(mm⁻¹)	0,30
Örnek boyutu (mm)	0,12×0,18×0,22
θ_{maks}; θ_{min} (°)	26,5; 3,1
wR	0,184
R_{int}	0,052
S	1,04

Çizelge 4.10. (II) kristalinin sahip olduğu bazı atomların kesirsel koordinatları ve U_{eş} değerleri

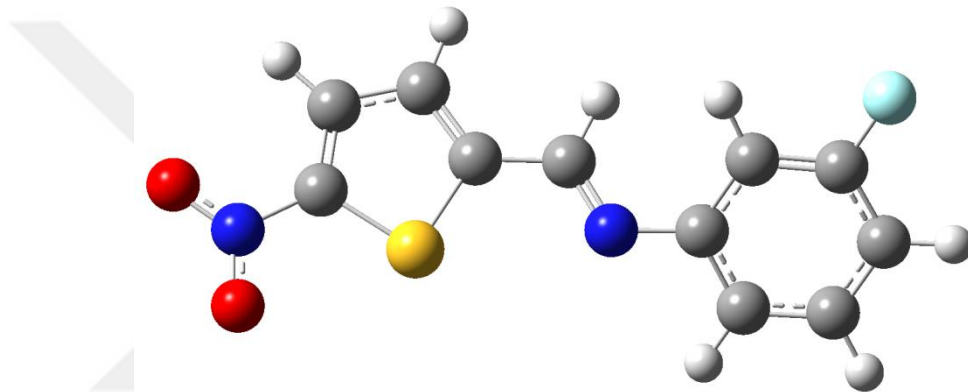
Atom	x	y	z	U_{eş}(Å²)
S1C	0,36082 (10)	0,13703 (5)	0,05760 (9)	0,0401 (3)
S1A	1,03650 (10)	0,14121 (5)	0,06667 (9)	0,0432 (3)
S1B	0,85954 (11)	-0,01508 (5)	0,35255 (10)	0,0472 (3)
C11B	0,7086 (4)	0,1494 (2)	0,0713 (4)	0,0507 (13)
C7A	1,1860 (4)	-0,0207 (2)	0,3570 (4)	0,0457 (12)
C7C	0,5160 (4)	-0,02258 (19)	0,3420 (4)	0,0421 (11)
C4C	0,4827 (4)	0,12809 (18)	0,1938 (4)	0,0396 (11)
N2A	1,1385 (3)	0,04023 (17)	0,1906 (3)	0,0445 (10)
N2C	0,4740 (3)	0,03684 (15)	0,1746 (3)	0,0410 (9)
F1A	1,2221 (4)	-0,08297 (15)	0,5029 (3)	0,1036 (12)
C5C	0,5216 (4)	0,0764 (2)	0,2376 (4)	0,0440 (12)
C3C	0,5289 (4)	0,1748 (2)	0,2484 (4)	0,0493 (12)
C11C	0,5292 (4)	-0,05267 (19)	0,1608 (4)	0,0439 (11)

Çizelge 4,10. (Devam) (II) kristalinin sahip olduğu bazı atomların kesirsel koordinatları ve $U_{eş}$ değerleri

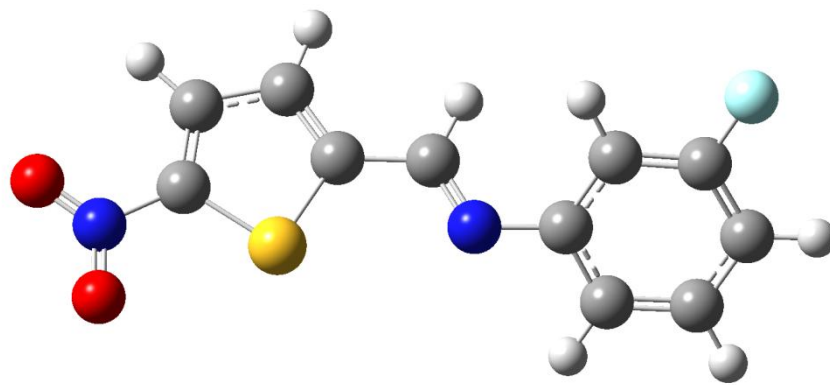
Atom	x	y	z	$U_{eş} (\text{Å}^2)$
C6A	1,1722 (4)	-0,00919 (19)	0,2417 (4)	0,0415 (11)
C3A	1,1942 (4)	0,1783 (2)	0,2634 (4)	0,0534 (13)
C6C	0,5085 (4)	-0,01290 (18)	0,2271 (4)	0,0376 (10)
C6B	0,7935 (4)	0,13871 (19)	0,1854 (4)	0,0414 (11)
C3B	0,8618 (4)	-0,0449 (2)	0,1532 (4)	0,0514 (13)
C7B	0,8574 (4)	0,1786 (2)	0,2606 (4)	0,0489 (12)
C4A	1,1486 (4)	0,13221 (19)	0,2084 (4)	0,0408 (11)
C9C	0,5668 (4)	-0,1125 (2)	0,3224 (4)	0,0518 (12)
O1C	0,2967 (4)	0,28266 (16)	0,0061 (4)	0,0765 (11)
C5A	1,1838 (4)	0,0800 (2)	0,2536 (4)	0,0454 (12)
N1C	0,2870 (4)	0,23589 (19)	-0,0110 (4)	0,0518 (10)
C5B	0,8261 (4)	0,0511 (2)	0,1682 (4)	0,0467 (12)
N1A	0,9787 (4)	0,2409 (2)	-0,0067 (4)	0,0591 (12)
O2C	0,2057 (3)	0,21528 (15)	-0,0975 (3)	0,0699 (11)
C2A	1,1403 (5)	0,2213 (2)	0,1940 (4)	0,0538 (13)
N2B	0,8162 (3)	0,08794 (16)	0,2327 (3)	0,0439 (9)
C8A	1,2131 (4)	-0,0709 (2)	0,3946 (4)	0,0566 (14)
C11A	1,1862 (5)	-0,0490 (2)	0,1714 (4)	0,0568 (14)
C1A	1,0538 (4)	0,20676 (19)	0,0866 (4)	0,0453 (12)
C4B	0,8467 (4)	-0,00158 (19)	0,2107 (4)	0,0408 (11)
C2B	0,8851 (4)	-0,0895 (2)	0,2225 (4)	0,0526 (13)
O2B	0,8934 (4)	-0,09858 (19)	0,5157 (4)	0,0886 (14)
O1A	0,9890 (4)	0,28759 (17)	0,0104 (4)	0,0824 (12)
C10C	0,5594 (4)	-0,10128 (19)	0,2087 (4)	0,0507 (13)
C1B	0,8859 (4)	-0,0785 (2)	0,3313 (4)	0,0488 (12)
C10A	1,2182 (5)	-0,0996 (3)	0,2124 (5)	0,0723 (17)
O2A	0,9068 (4)	0,22081 (16)	-0,1001 (3)	0,0760 (12)
C1C	0,3753 (4)	0,20279 (18)	0,0778 (4)	0,0411 (11)
C8B	0,8362 (5)	0,2281 (2)	0,2183 (5)	0,0566 (14)
C2C	0,4680 (4)	0,2178 (2)	0,1818 (4)	0,0493 (12)
N1B	0,9046 (4)	-0,1145 (2)	0,4260 (5)	0,0652 (13)

$$U_{eş} = \left(\frac{1}{2}\right) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i a_j a_i^* a_j^*, a: \text{anizotropik titreşim matris elemanıdır.}$$

Kuramsal hesaplamalarda başlangıç geometrisi olarak X-ışınlarından elde edilen kesirsel koordinatlar kullanılmıştır. (II) molekülünün en kararlı durumuna karşılık gelen geometrisinin elde edilebilmesi için geometri optimizasyonları HF ve YFK/B3LYP yöntemleri kullanılarak elde edilmiştir. Bu hesaplamalarda baz seti olarak 6-311++G(d,p) fonksiyonu kullanılmıştır. Şekil 4.15.'de geometri optimizasyonu sonucu elde edilen geometriler ve Çizelge 4.11.'de hesaplamalardan elde edilen, bağ uzunluklarının, bağ açılarının ve burulma açılarının deneysel sonuçlarla kıyaslanmış hali verilmiştir.



(a)



(b)

(b)

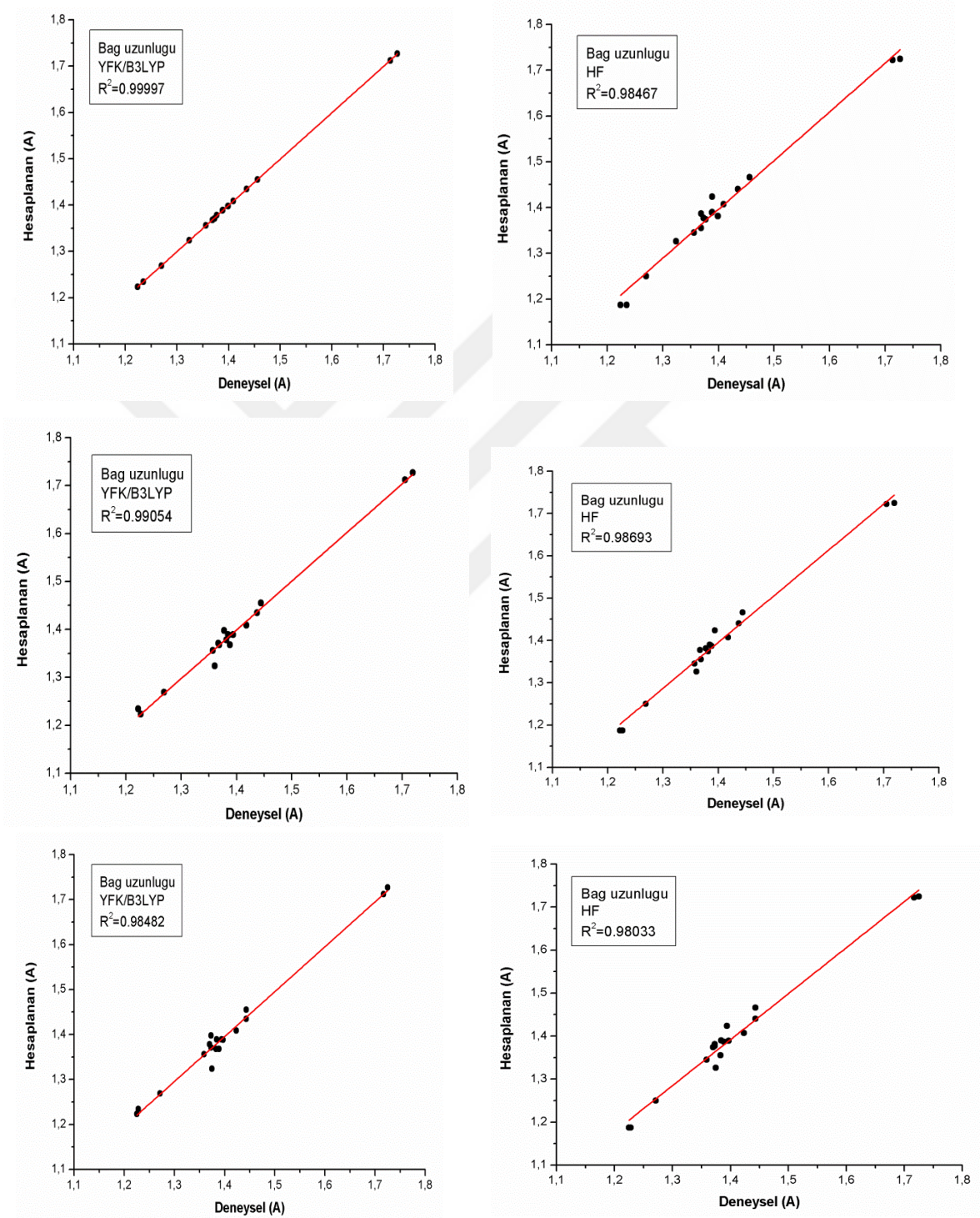
Şekil 4.15. (II) molekülünün geometri optimizasyonu sonucunda elde edilen geometrileri (a=YFK; b=HF)

Çizelge 4.11. (II) molekülünün sahip olduğu bazı geometrik parametreler

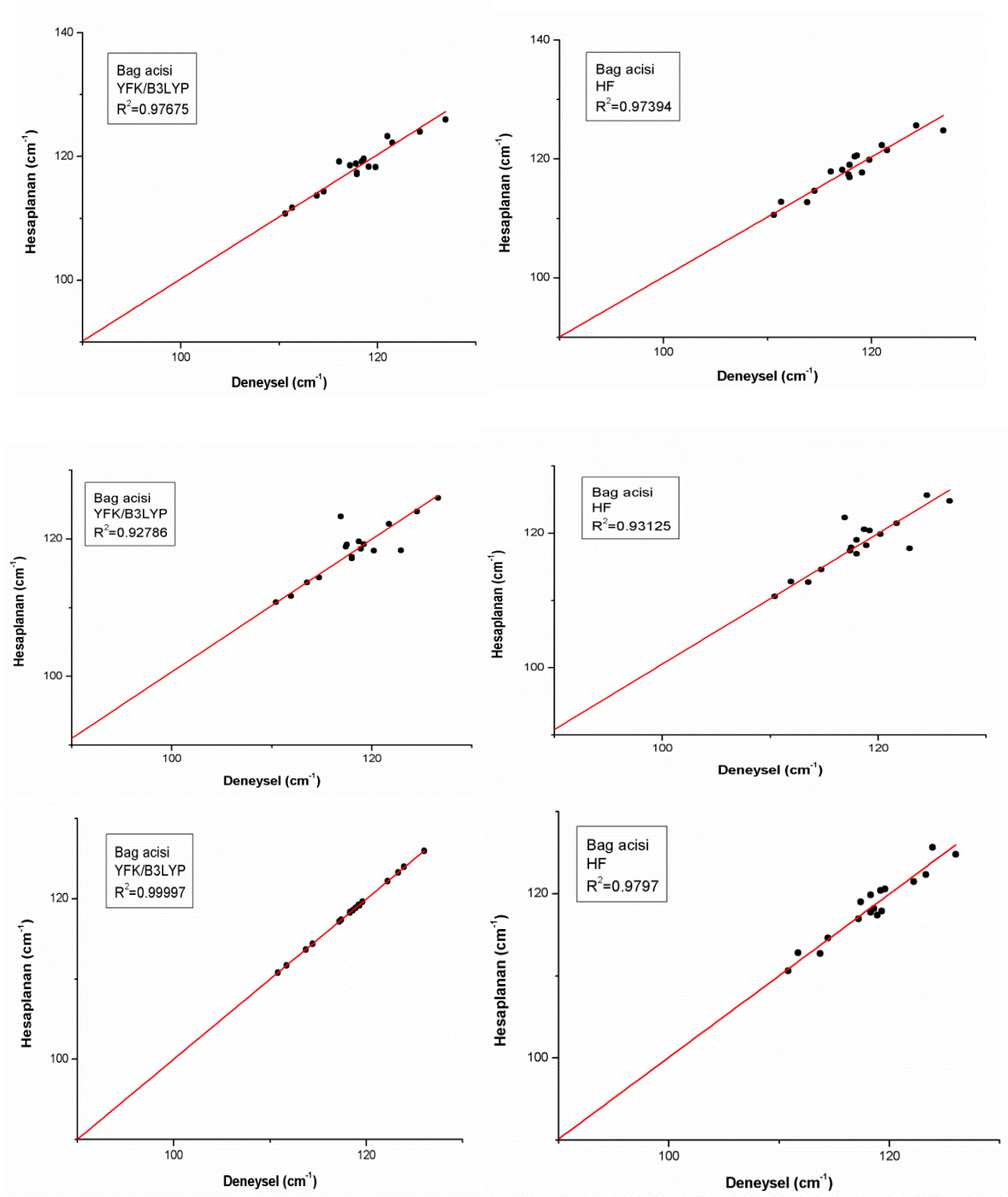
Parametreler	Deneysel			Hesaplanan	
	A	B	C	YFK	HF
Bağ Uzunlukları (Å)					
S1-C1	1,713 (5)	1,705 (5)	1,717 (5)	1,712	1,722
S1-C4	1,727 (4)	1,719 (4)	1,725 (4)	1,727	1,725
N1-O1	1,224 (5)	1,227 (6)	1,225 (5)	1,223	1,187
N1-O2	1,235 (5)	1,222 (6)	1,228 (5)	1,234	1,187
N1-C1	1,435 (6)	1,437 (6)	1,443 (6)	1,435	1,440
F1-C8	1,324 (5)	1,361 (6)	1,375 (5)	1,324	1,326
N2-C5	1,270 (6)	1,269 (6)	1,271 (6)	1,269	1,250
N2-C6	1,409 (6)	1,418 (6)	1,423 (6)	1,409	1,407
Bağ açıları (°)					
C1-S1-C4	89,4 (2)	89,6 (2)	89,8 (2)	89,45	89,22
N1-C1-S1	119,6 (4)	118,7 (4)	118,6 (3)	119,65	120,59
F1-C8-C7	118,6 (5)	118,9 (5)	117,2 (4)	118,56	118,20
F1-C8-C9	117,4 (5)	118,0 (5)	117,9 (4)	117,38	119,01
O1-N1-O2	123,9 (5)	124,5 (5)	124,3 (4)	123,99	125,64
O1-N1-C1	118,9 (5)	117,4 (5)	117,8 (4)	118,85	117,39
O2-N1-C1	117,2 (5)	118,0 (5)	117,9 (4)	117,15	116,95
N2-C5-C4	122,2 (4)	121,7 (4)	121,5 (4)	122,20	121,47
C5-N2-C6	119,2 (4)	119,2 (4)	118,4 (4)	119,21	120,42
C11-C6-N2	118,3 (4)	122,9 (4)	119,1 (4)	118,33	117,73
Burulma açıları (°)					
O1-N1-C1-S1	177,5 (4)	-176,3 (4)	178,3 (3)	177,52	-0,18
C5-N2-C6-C11	-144,7 (4)	42,1 (6)	-140,5 (4)	-144,68	-138,87
S1-C4-C5-N2	2,9 (6)	-0,6 (6)	4,9 (5)	2,84	0,67
O2-N1-C1-S1	-2,4 (6)	4,2 (6)	-0,3 (5)	-2,32	-0,13
F1-C8-C9-C10	178,4 (5)	179,2 (4)	179,0 (4)	178,32	178,97
C6-C7-C8-F1	-177,7 (4)	-178,3 (4)	-178,6 (3)	-177,61	-179,72

Çizelge 4.11. incelendiğinde deneysel ve kuramsal sonuçların uyum içinde olduğu görülebilir. Hesaplanan değerlerin deneysel değerlerle ne kadar uyum içinde

olduğunu anlamak için korelasyon grafikleri oluşturulmuştur ve bu grafikler Şekil 4.16 ve Şekil 4.17.'de verilmiştir.



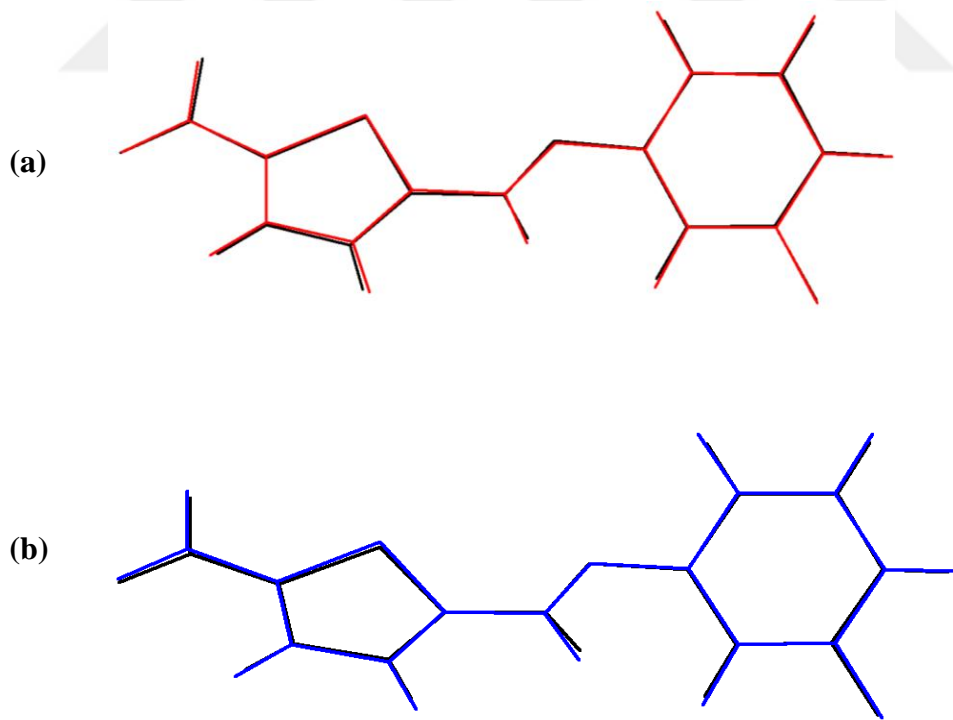
Şekil 4.16. (II) molekülünün bağ uzunluklarına ait korelasyon grafikleri



Şekil 4.17. (II) molekülünün bağ açılarna ait korelasyon grafikleri

A,B ve C moleküllerinin bağ uzunlukları için YFK yönteminden elde edilen korelasyon uyum değerleri sırasıyla 0,99997, 0,99054, 0,98482 ve bağ açıları için uyum değerleri 0,99997, 0,92786, 0,92685 olarak elde edilirken bağ uzunlukları için HF yöntemiyle elde edilen korelasyon uyum değerleri 0,98467, 0,98693, 0,98033 ve bağ açıları uyum değerleri 0,9797, 0,93125, 0,97394 olarak elde edilmiştir. Burada korelasyon uyum değerlerine bakıldığında YFK yönteminden elde edilen değerler HF ile elde edilen değerlere göre 1 değerine daha yakındır. Dolayısıyla YFK yöntemi bağ uzunluklarını ve bağ açılarını elde etmede HF' den daha iyi sonuç vermiştir.

X-ışını geometrisi ile hesaplanan geometrilerin üst üste örtüşmeleri Şekil 4.18.'de verilmiştir. Bu örtüşme olayında ortaya çıkan KOK değerleri HF için 0,0973 Å olarak elde edilirken, YFK için 0,122841 Å olarak elde edilmiştir. Bu verilerden elde edilen sonuca göre, HF yöntemi üç boyutlu yapıyı YFK yöntemine göre daha iyi bir şekilde temsil etmektedir.



Şekil 4.18. (II) molekülünün deneysel (siyah) ve hesaplanan geometrilerinin üst üste örtüşmesi (a) HF (b) YFK

4.2.2. (II) Molekülünün FT-IR çalışmaları

(II) molekülüne ait IR spektrumu Şekil 4.19'da verilmiştir. (II) molekülünün IR spektrumu C-H, C=N, C=C, C=C, NO₂, C-N, C-F, C-S gruplarının titreşim frekanslarını içerir. Azometin C=N gerilme titreşimi 1588 cm⁻¹'de elde edilmiştir. (II) molekülünün aromatik halkalara ait C-H simetrik gerilme titreşimi 3105 cm⁻¹ de belirlenmiştir C=C gerilme titreşimleri 1588-1502 cm⁻¹ aralığında gözlenirken nitro grubuna ait asimetrik gerilme titreşimi 1502 cm⁻¹ elde edilmiştir. C-F gerilme titreşimleri 1210 cm⁻¹'de ve S-C gerilme titreşimleri 732 ve 681 cm⁻¹'de elde edilmiştir. Diğer titreşim türleri Çizelge 4.12.'de verilmiştir.

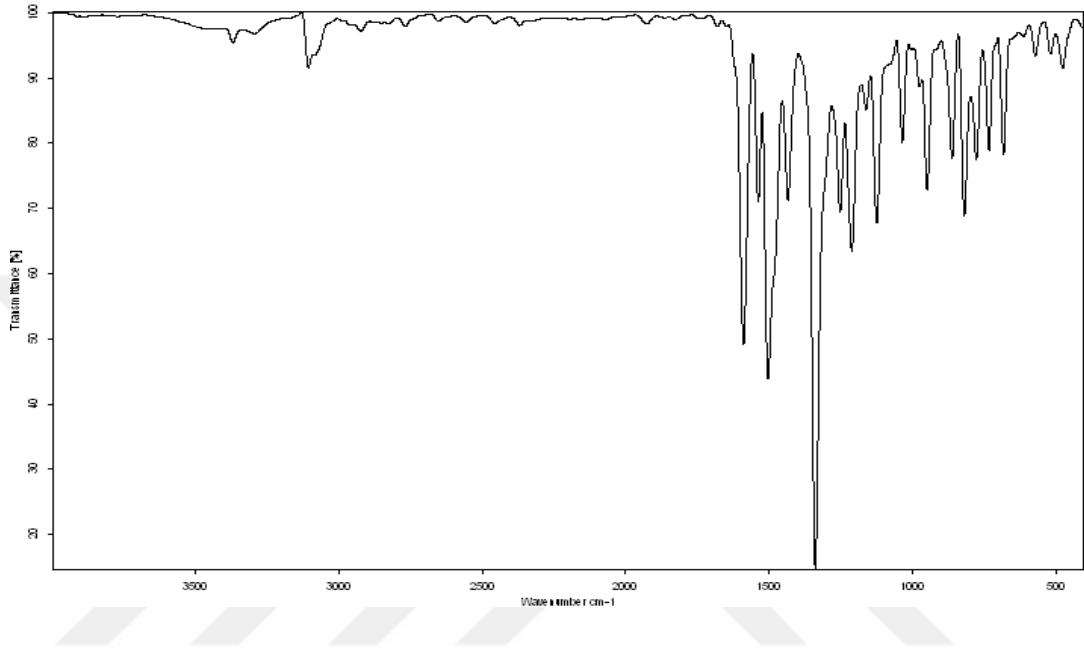
Çizelge 4.12. (II) molekülünün deneysel ve hesaplanan titreşim frekansları

Deneysel	YFK	HF	İşaretlemeler ^a
3105	3109	3228	ν_s (C-H)
1588	1565	1611	ν (C=N) + ν (C=C)
1502	1515	1742	ν (C=C) + ν_{as} (N-O ₂)
1433	1453	1420	γ (C-H)
1251	1222	1255	γ (C-H) + ν (C-N)
1210	1180	1049	ν (C-F) + γ (C-H) + ν (C-C)
1160	1136	1170	γ (C-H)
861	840	817	ω (C-H)
818	799	932	α (NO ₂)
776	762	629	ω (C-H)
732	729	686	ν (S-C)
681	678	625	ν (S-C) + ω (C-H)
612	599	538	τ (CCCH)
517	505	444	β (CCC)

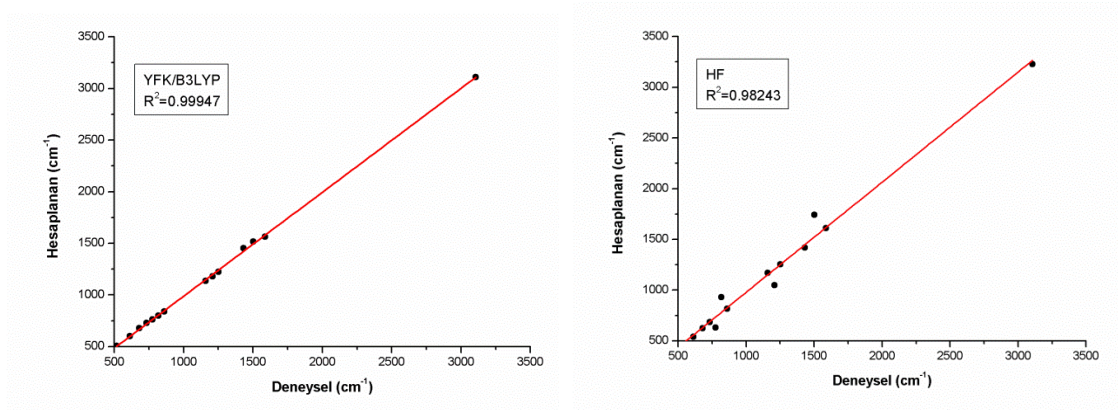
^a ν , gerilme; γ , sallanma; ω , dalgalanma; τ , burulma; β , bükülme; s, simetrik; as, asimetrik

Çizelge 4.12. incelendiğinde deneysel ve hesaplanan titreşim frekanslarının genel olarak uyum içinde olduğu görülür. Buna rağmen deneysel ve kuramsal sonuçları karşılaştırmak için korelasyon grafikleri oluşturulmuş ve Şekil 4.20'de verilmiştir. Şekil 4.20.'deki korelasyon grafikleri incelendiğinde, YFK yöntemi ile elde edilen

korelasyon uyum değeri 0,99947 iken HF ile elde edilen uyum değeri ise 0,98243 olarak elde edilmiştir. Bu sonuca göre YFK, titreşim parametrelerini HF'ya göre elde etmede daha başarılıdır.



Şekil 4.19. (II) molekülünün deneysel IR spektrumu



Şekil 4.20. (II) molekülünün deneysel ve kuramsal titreşim frekansları arasındaki korelasyon grafikleri.

4.2.3. (II) Molekülünün elektronik özellikleri

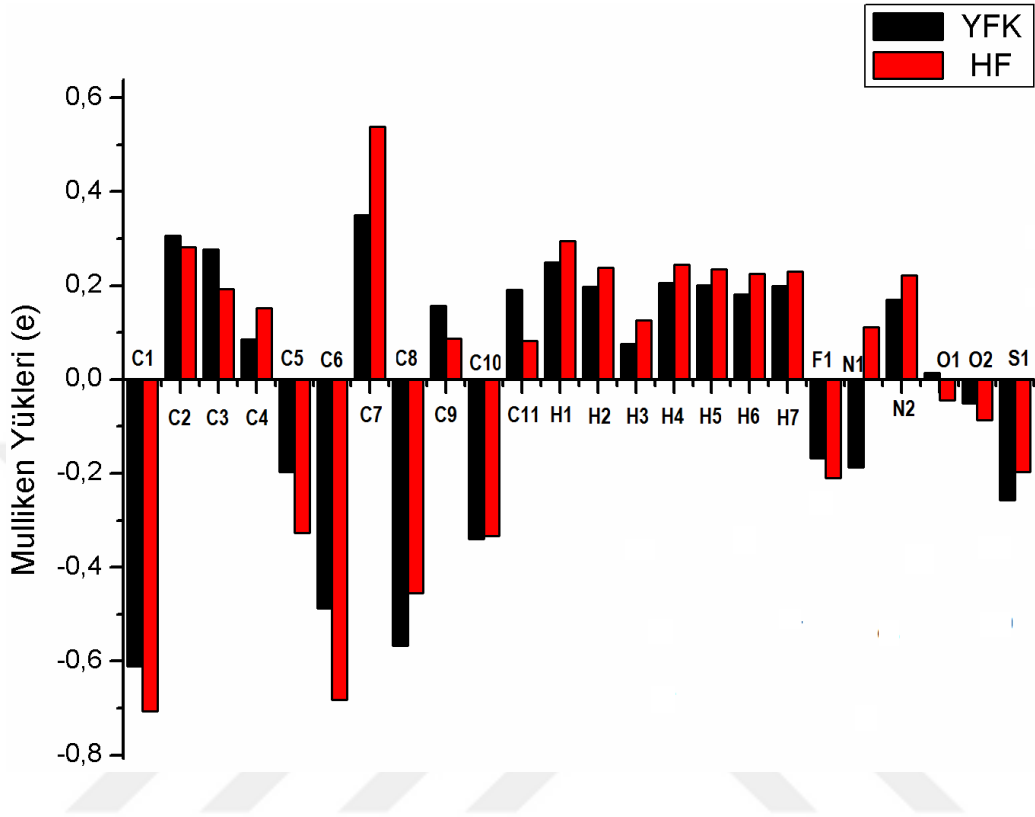
(II) molekülünün her bir atom üzerindeki Mulliken yük dağılımları YFK/B3LYP ve HF yöntemleri ile 6-311++G(d,p) baz seti kullanılarak elde edilmiştir ve Çizelge 4.13.'de verilmiştir.

Çizelge 4.13. (II) molekülünün Mulliken yük dağılımları (e)

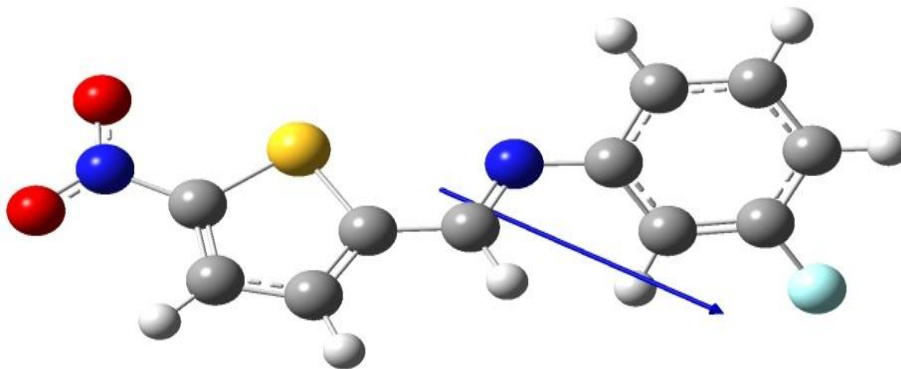
Atomlar	YFK	HF	Atomlar	YFK	HF
C1	-0,610815	-0,707170	H2	0,198162	0,238997
C2	0,305915	0,281977	H3	0,076161	0,126194
C3	0,277445	0,193461	H4	0,206416	0,245170
C4	0,086122	0,152004	H5	0,201595	0,235047
C5	-0,196173	-0,327475	H6	0,181798	0,225123
C6	-0,487038	-0,683032	H7	0,199901	0,230890
C7	0,349845	0,539184	F1	-0,166933	-0,210399
C8	-0,567326	-0,454785	N1	-0,187750	0,111550
C9	0,156366	0,087217	N2	0,169973	0,221487
C10	-0,339164	-0,332578	O1	0,013825	-0,044344
C11	0,191108	0,083146	O2	-0,051123	-0,086312
H1	0,249337	0,295255	S1	-0,257649	-0,197508

Çizelge 4.13.'de verilen yük dağılımları incelendiğinde negatif yüklerin, kükürt, flor ve nitro gurubu oksijen ve azot atomları üzerinde olduğu görülmektedir. En fazla negatif yük C1 atomu üzerinde görülmüştür. Bunun nedeni nitro grubunun elektronegatif özelliğinden kaynaklanır. Mulliken yük dağılımını ifade eden bir grafik Şekil 4.21.'de verilmiştir.

(II) molekülünün Dipol moment değeri YFK yöntemi ile 4,7954 Debye olarak elde edilirken, HF yöntemi ile 5,0365 Debye olarak elde edilmiştir ve molekülün dipol moment vektörü Şekil 4.22.'de verilmiştir.

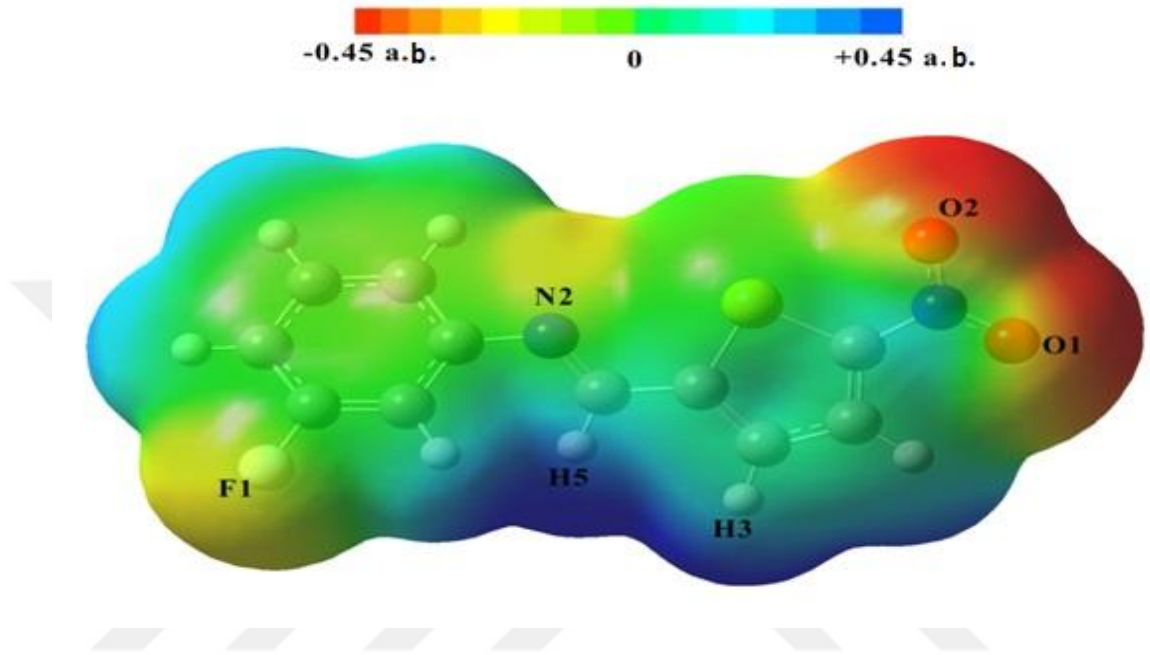


Şekil 4.21. (II) molekülünün Mulliken kısmi yükleri grafiği



Şekil 4.22. (II) molekülünün dipol moment vektörü

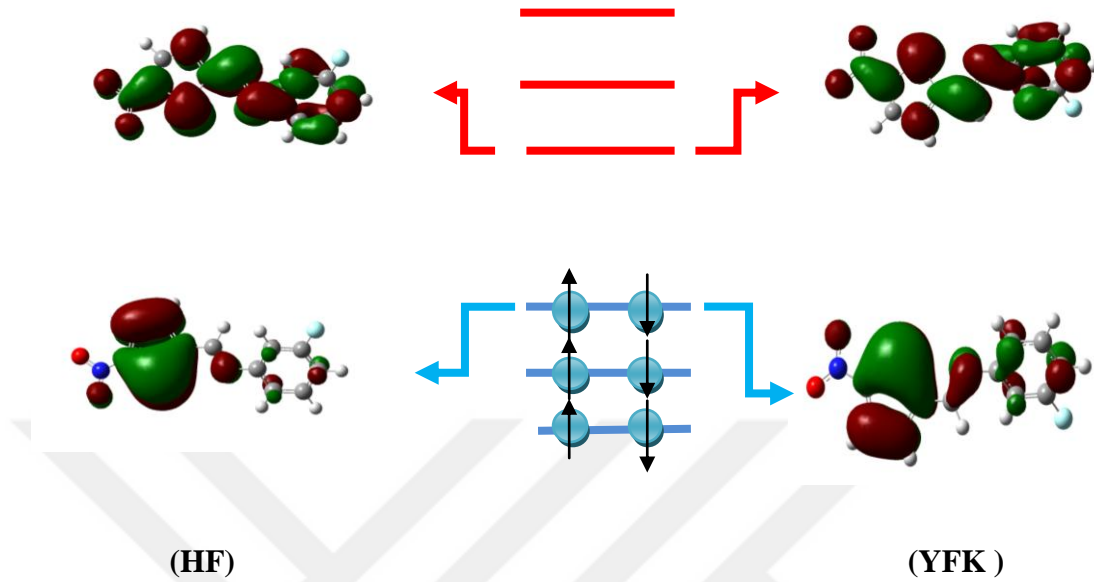
(II) molekülünün MEP haritası YFK/B3LYP yöntemi kullanılarak elde edilmiştir ve Şekil 4.23.'de verilmiştir.



Şekil 4.23. (II) molekülünün moleküler elektrostatik potansiyel haritası

Şekil 4.23. incelendiğinde, negatif yüklü kısımların oksijen atomları, flor atomunu ve N2 azot atomlarının üzerinde olduğu görülmektedir. O2 atomu üzerinde negatif MEP değeri -0,045 a.b. ve O1 atomu üzerinde -0,043 a.b. olarak elde edilmiştir. N2 atomu MEP değeri -0,021 a.b. ve F1 atomu için -0,018 a.b. olarak belirlenmiştir. M.E.P haritası üzerinde en pozitif bölge ise H3 ve H5 atomları arasındaki bölgede görülmüştür ve MEP değeri +0,045 a.b. olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre, elektrofilik reaksiyona girme açısından O1 ve O2 atomları en uygun bölgedir.

(II) molekülünün sınır orbitalleri (HOMO ve LUMO), HF ve YFK yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. HOMO ve LUMO orbitallerinin şekilleri ve orbitallerinin enerji diyagramı Şekil 4.24.'de verilmiştir. Ayrıca (II) molekülü için hesaplanan iyonizasyon potansiyeli (I), elektron ilgisi (A), elektronegatiflik (χ), kimyasal sertlik (η) ve kimyasal yumuşaklık (S) Çizelge 4.14. 'de verilmiştir.



Şekil 4.24. (II) molekülünün sınır orbitalleri ve orbital enerji diyagramı

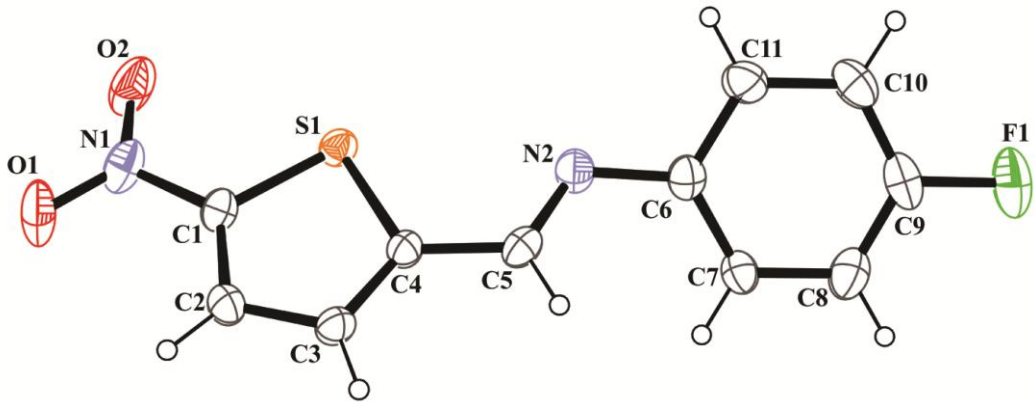
Çizelge 4.14. (II) molekülü için hesaplanan elektronik yapı parametreleri

Parametreler	HF	YFK
Dipol Moment (Debye)	5,0365	4,7954
Toplam Enerji (a,b)	-1176,25556313	-1181,48299087
E_{HOMO} (eV)	-8,244	-6,901
E_{LUMO} (eV)	-5,261	-3,557
$\Delta E = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$	-2,983	-3,344
İyonizasyon Potansiyeli, I (eV)	8,244	6,901
Elektron İlgisi, A (eV)	5,261	3,557
Kimyasal Sertlik, η (eV)	1,4915	1,672
Kimyasal Yumuşaklık, S (eV^{-1})	0,74575	0,836
Elektronegatiflik, χ (eV)	6,7525	5,229

4.3. (III) Kristalinin Deneysel ve Kuramsal İncelenmesi

4.3.1. (III) Kristalinin Moleküler Yapısı

(III) molekülünün %30 olasılıklı elipsoitlerle çizilmiş ORTEP-3 diyagramı Şekil 4.25.'de, birim hücre içerisinde ki bağlanma şekillerini gösteren paketlenme diyagram çizimi Şekil 4.26.'da, hidrojen bağlarına ait parametreler Çizelge 4.15.'de, kristal yapı analizi parametreleri, veri toplama ve artım bilgileri Çizelge 4.16.'da ve bazı atomlara ait konum ve izotropik titreşim parametreleri Çizelge 4.17.'de verilmiştir.



Şekil 4.25. (III) molekülünün elipsoitlerle çizilmiş bir ORTEP-3 diyagramı

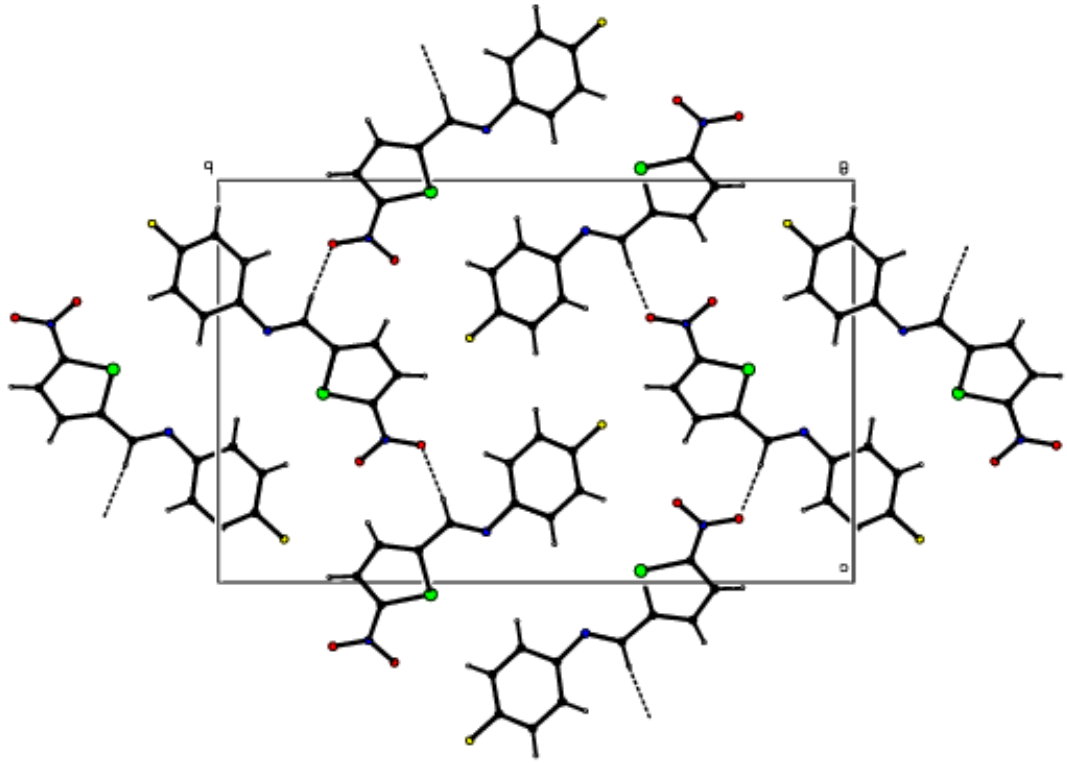
(III) molekülü monoklinik yapıda olup $P2_1/c$ uzay grubunda kristallenmiştir ve birim hücrede molekül sayısı 16'dır. (III) molekülünün moleküler yapısı düzlemsel olmayıp, tiyofen (C1-C4/S1) ve benzen (C6-C11) halkaları arasındaki dihedral açı $38,7(3)^\circ$ olarak elde edilmiştir. Azometin C5=N2 bağ uzunluğu $1,261(6)$ Å olarak elde edilmiştir. Bu bağ uzunluk değeri daha önce elde edilmiş benzer moleküllerdeki değerler ile uyum içindedir [16,56]. N2-C5-C4-C3 burulma açısı $-178,1(5)^\circ$ olarak elde edilmiştir. Çizelge 4.18.'de bazı bağ uzunlukları, açıları ve burulma açıları verilmiştir. (III) molekülünün bağ uzunluk ve açıları normal değerlerde olup literatür değerleri ile uyum içindedir [57,58]. (III) molekülünün kristal yapısında, bir adet moleküller arası C5-H5...O1 hidrojen bağı gözlenmiştir. Buna ek olarak molekülün kristal yapısında bir adet N-O...Cg1 etkileşimi gözlenmiştir. Burada Cg1, tiyofen

halkasının sentroididir. Hidrojen bağlarına ait detaylar Çizelge 4.15.'de ve moleküller arası paket diyagramı Şekil 4.26.'da verilmiştir.

Çizelge 4.15. Hidrojen bağ parametreleri (Å, °)

D-H···A^a	D-H	H···A	D···A	D-H···A
C5-H5···O1 ⁽ⁱ⁾	0,93	2,58	3.484(7)	163
N1-O2···Cg1 ⁽ⁱⁱ⁾	1,220 (6)	3,765(5)	3,620(5)	73.8(3)

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



Şekil 4.26. (III) molekülünün paket diyagramı.

Çizelge 4.16. (III) kristaline ait veri toplama ve arıtım bilgileri

Moleküler Formül	C ₁₁ H ₇ FN ₂ O ₂ S
Formül Ağırlığı	250,25
Sıcaklık	296 K
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	P2 ₁ /c
a; b; c (Å)	3,8647 (6) ; 21,446 (4) ; 13,606 (2)
a; β; γ (°)	90; 92,039 (6); 90
V, (Å³)	1127,0 (3)
Yoğunluk D_x(Mg m⁻³)	1,475
Soğurma Katsayısı (μ),(mm⁻¹)	0,29
Örnek boyutu (mm)	0,08×0,10×0,15
θ_{maks}; θ_{min} (°)	26,0 ; 3,0
wR	0,236
R_{int}	0,070
S	1,16

Çizelge 4.17. (III) kristalinin bazı atomlarının sahip olduğu kesirsel koordinatları ve U_{eş} (Å²) değerleri

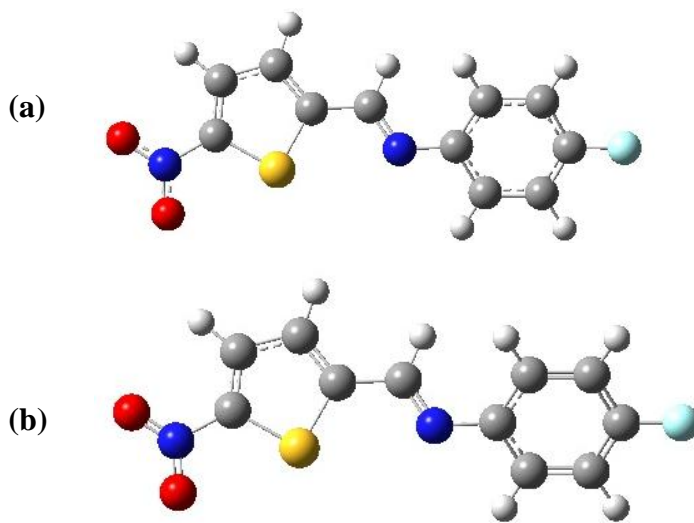
Atom	x	y	z	U_{eş}
S1	0.0466 (3)	0.33457 (6)	0.97057 (9)	0.0392 (5)
C4	-0.1317 (12)	0.3156 (2)	1.0807 (4)	0.0379 (11)
N2	-0.2038 (11)	0.4219 (2)	1.1262 (3)	0.0472 (11)
C3	-0.1587 (13)	0.2532 (2)	1.0930 (4)	0.0428 (12)
C5	-0.2339 (12)	0.3649 (2)	1.1470 (4)	0.0423 (12)
C1	0.0798 (12)	0.2565 (2)	0.9455 (4)	0.0412 (12)
N1	0.2347 (12)	0.2369 (3)	0.8568 (4)	0.0576 (13)
F1	-0.5327 (12)	0.60389 (17)	1.3922 (3)	0.0959 (15)
O1	0.2607 (13)	0.1807 (2)	0.8414 (3)	0.0805 (15)
O2	0.3388 (13)	0.2772 (2)	0.8017 (3)	0.0823 (15)

Çizelge 4.17. (Devam) (III) kristalinin bazı atomlarının sahip olduğu kesirsel koordinatları ve $U_{eş}$ (\AA^2) değerleri

Atom	x	y	z	$U_{eş}$
C7	-0.2225 (12)	0.4587 (2)	1.2964 (4)	0.0441 (12)
C6	-0.2882 (13)	0.4668 (2)	1.1968 (4)	0.0440 (13)
C8	-0.3052 (16)	0.5051 (3)	1.3623 (4)	0.0615 (16)
C10	-0.5177 (17)	0.5688 (3)	1.2284 (5)	0.0640 (17)
C9	-0.4516 (15)	0.5580 (3)	1.3268 (5)	0.0604 (17)
C11	-0.4322 (16)	0.5231 (2)	1.1627 (5)	0.0558 (15)

$$U_{eş} = \left(\frac{1}{2}\right) \sum_i \sum_j U_{ij} \mathbf{a}_i \mathbf{a}_j \mathbf{a}_i^* \mathbf{a}_j^*, \mathbf{a}: \text{ anizotropik titreşim matris elemanıdır.}$$

Kuramsal hesaplamalarda, başlangıç geometrisi için x-ışınlarından elde edilen kesirsel koordinatlar kullanılmıştır. (III) molekülünün geometri optimizasyonu HF ve YFK/B3LYP yöntemleri kullanılarak elde edilmiştir. Bu hesaplamalarda baz seti olarak 6-311++G(d,p) fonksiyonu kullanılmıştır. Şekil 4.26.'de geometri optimizasyonu sonucu elde edilen geometriler ve Çizelge 4.18.'de hesaplamalardan elde edilen bağ uzunlukları, bağ açıları ve burulma açıları deneysel sonuçlarla karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

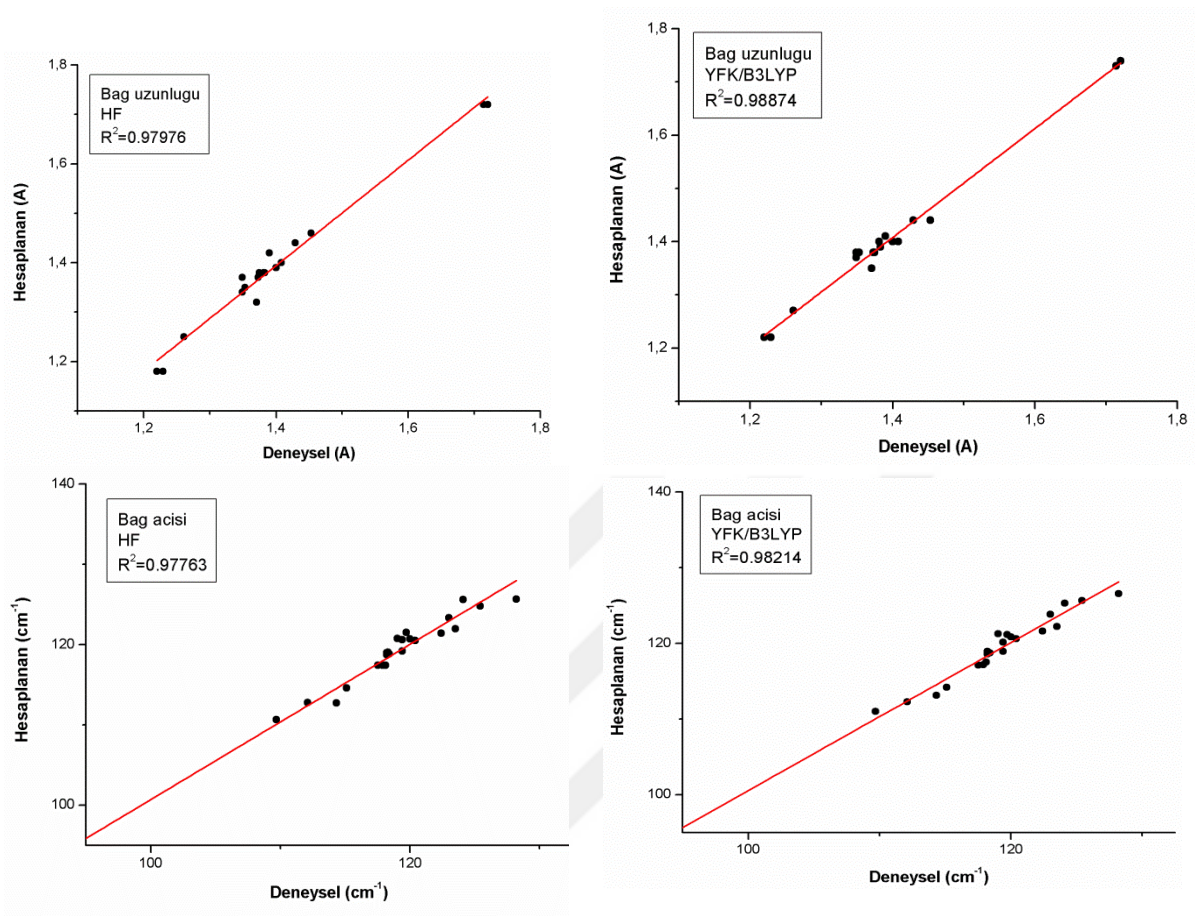


Şekil 4.27. (III) molekülünün geometri optimizasyonu sonucunda elde edilen geometrileri (a=YFK; b=HF)

Çizelge 4.18. (III) molekülüne ait bazı geometrik parametreler

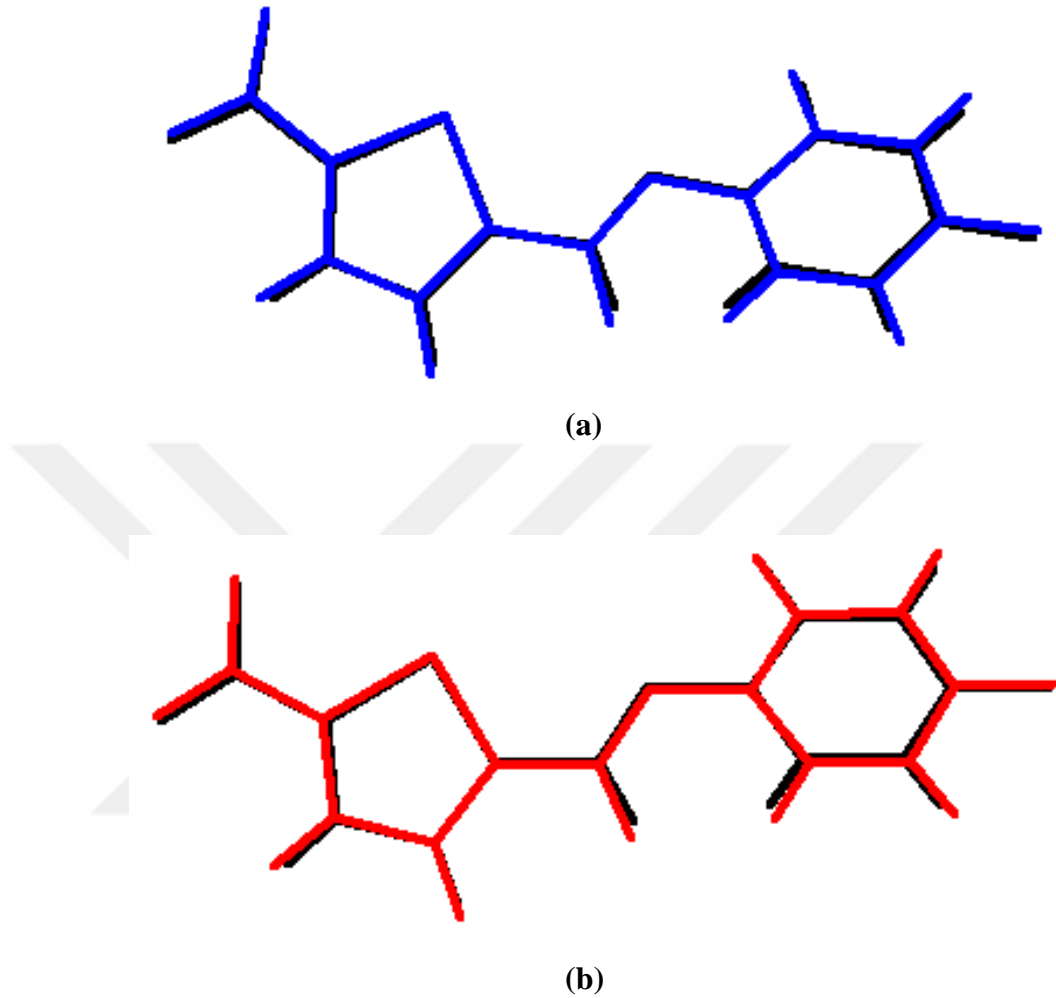
Parametreler	Deneysel	YFK	HF
Bağ Uzunlukları (Å)			
S1-C1	1,714 (5)	1,735	1,723
S1-C4	1,720 (5)	1,742	1,725
N2-C5	1,261 (6)	1,278	1,250
N2-C6	1,408 (7)	1,402	1,409
C1-N1	1,429 (7)	1,441	1,440
N1-O2	1,220 (6)	1,229	1,187
N1-O1	1,229 (6)	1,226	1,187
F1-C9	1,371 (7)	1,353	1,326
Bağ açıları (°)			
C1-S1-C4	88,8 (2)	89,39	89,26
C5-N2-C6	119,0 (5)	121,28	120,76
N2-C5-C4	122,4 (5)	121,62	121,41
O2-N1-O1	124,1 (5)	125,31	125,61
O2-N1-C1	117,9 (5)	117,15	117,41
O1-N1-C1	118,1 (5)	117,52	117,41
C8-C9-F1	118,3 (6)	118,80	119,02
Burulma açıları (°)			
C5-N2-C6-C7	36,2 (7)	32,518	39,84
C6-N2-C5-C4	-176,0 (4)	-177,57	-178,81
C3-C4-C5-N2	-178,1 (5)	-179,00	-179,10
C2-C1-N1-O2	-177,1 (5)	179,64	179,85
C2-C1-N1-O1	1,7 (8)	-0,360	-0,14
C5-N2-C6-C11	-146,4 (5)	-149,98	-142,65

Hesaplanan ve deneysel değerlerin ne kadar uyum içinde olduğunu anlamak için korelasyon grafikleri oluşturulmuştur ve Şekil 4.28.'de verilmiştir.



Şekil 4.28. (III) molekülünün bağ parametreleri arasındaki korelasyon grafikleri

Şekil 4.28. incelendiğinde, bağ uzunlukları için korelasyon uyum değeri YFK yöntemi için 0,98874 olarak elde edilirken HF yöntemi için 0,97976 olarak elde edilmiştir. Bağ açılarında uyum değeri YFK için 0,98214 ve HF için 0,97763 olarak elde edilmiştir. Burada korelasyon uyum değerlerine bakıldığında YFK yönteminden elde edilen değerler HF ile elde edilen değerlere göre 1 değerine daha yakındır. Dolayısıyla YFK yöntemi bağ parametrelerini hesaplamada daha iyi sonuç vermiştir. Hesaplanan ve deneysel geometrilerin üstüste örtüşmeleri Şekil 4.28.'de verilmiştir. örtüşme sonucu hesaplanan KOK değerleri HF için 0,1444321 Å ve YFK için 0.1444314 Å olarak belirlenmiştir. Buradan elde edilen sonuca göre YFK yöntemi üç boyutlu yapıyı HF'a göre daha iyi temsil etmektedir.



Şekil 4.29. (III) molekülünün deneysel (siyah) ve hesaplanan geometrilerinin üst üste örtüşmesi (a) HF (b) YFK

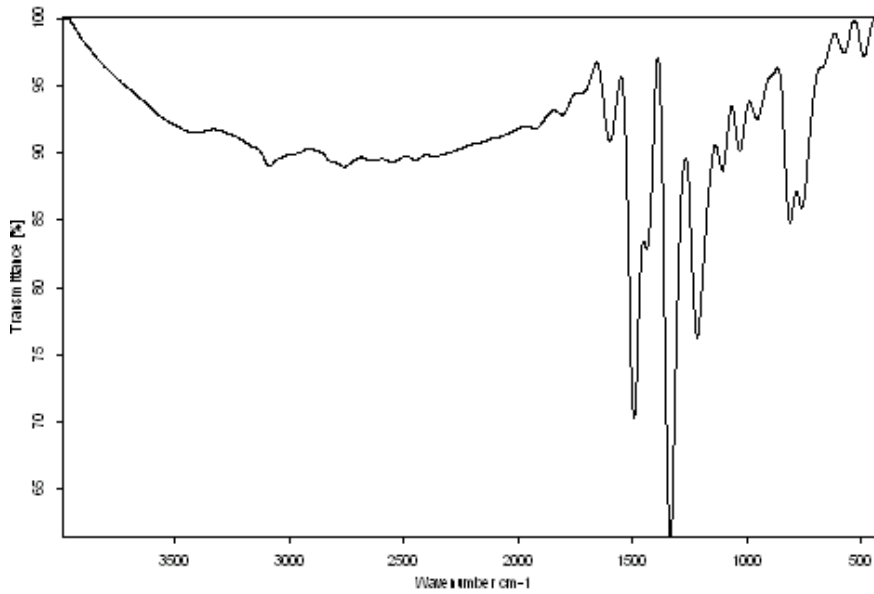
4.3.2. (III) Molekülünün FT-IR çalışmaları

(III) molekülünün IR spektrumu Şekil 4.29.'da verilmiştir. (III) molekülünün IR spektrumu C-H, C=N, C=C, NO₂, C-N ve C-F gruplarının titreşim frekanslarını içermektedir. Azometin C=N gerilme titreşimi 1642 cm⁻¹'de elde edilmiştir. (III) molekülünün aromatik halkalarına ait C-H gerilme titreşimleri 3164-3092 cm⁻¹ de belirlenmiştir. C=C gerilme titreşimleri 1642-1496 cm⁻¹ aralığında gözlenmiştir. Nitro grubuna ait asimetric gerilme titreşimi 1496 cm⁻¹'de gözlenmiştir. C-F gerilme titreşimi 1233 cm⁻¹'de ve C-S gerilme titreşimi 733 cm⁻¹'de elde edilmiştir. Diğer titreşim türleri ve işaretlemeler Çizelge 4.19.'de verilmiştir.

Çizelge 4.19. (III) molekülünün deneysel ve hesaplanan titreşim frekansları

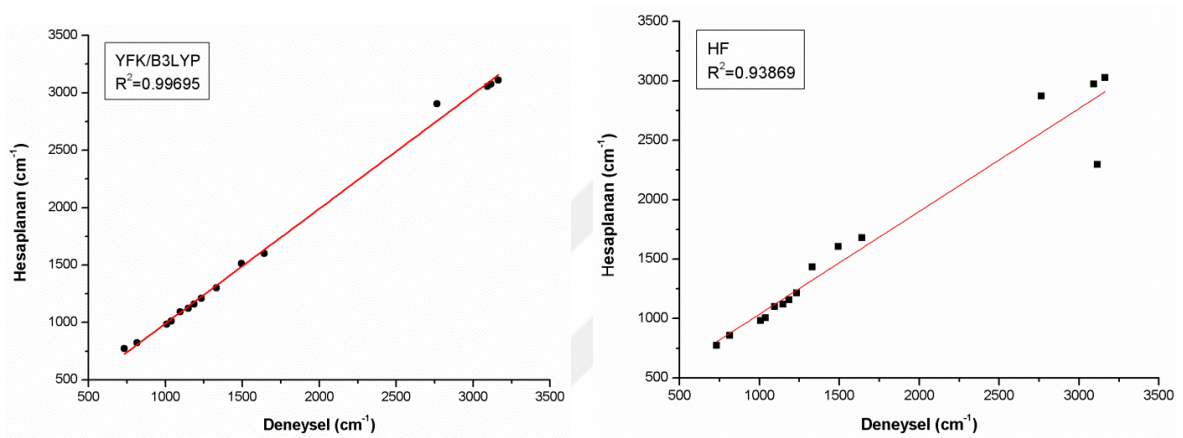
Deneysel	YFK	HF	İşaretleme ^a
3164	3109	3027	ν (C-H) s
3115	3078	2296	ν (C-H) s
3092	3056	2973	ν (C-H) as
1642	1602	1678	ν (C=N) + ν (C=C)
1496	1514	1604	ν (NO ₂) as
1332	1300	1434	ν (C-N)
1233	1209	1215	ν (C-F) + ν (C-N) + γ (C-H)
1186	1161	1157	τ (CCCH) + ν (C-N) + ν (C-C)
1150	1123	1120	α (C-H)
1096	1093	1100	ν (C=N)
733	771	773	ν (S-C) + τ (CCCH)

^a ν , gerilme; γ , sallanma; τ , burulma; α , makaslama; s, simetrik; as, asimetric



Şekil 4.30. (III) molekülünün deneysel IR spektrumu

Deneysel değerler ile kuramsal sonuçları karşılaştırmak için korelasyon grafikleri oluşturulmuş ve Şekil 4.31’de verilmiştir. Şekil 4.30.’deki korelasyon grafikleri incelendiğinde, YFK yöntemi ile elde edilen korelasyon uyum değeri 0,99695 iken HF yöntemi ile elde edilen uyum değeri 0,93869’dur. Bu sonuca göre YFK, titreşim parametrelerini HF’ a göre elde etmede daha başarılıdır.



Şekil 4.31. (III) molekülünün deneysel ve kuramsal titreşim frekansları arasındaki korelasyon grafikleri

4.3.3. (III) molekülünün elektronik özellikleri

(III) Molekülünün Mulliken yük dağılımları, sınır orbitalleri, moleküler elektrostatik potansiyel haritası ve dipol momentleri kuramsal hesap yoluyla elde edilmiştir. Moleküle ait Mulliken yük dağılımları YFK/B3LYP ve HF yöntemleri ile 6-311++G(d,p) baz seti kullanılarak elde edilmiştir ve Çizelge 4.20.’de verilmiştir.

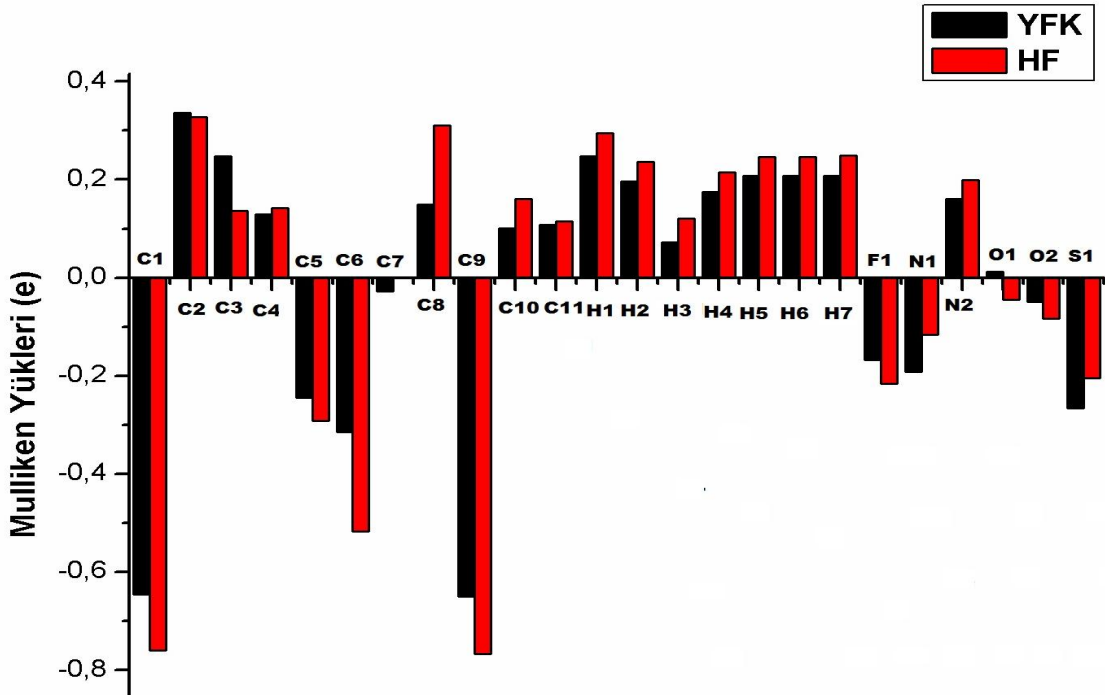
Çizelge 4.20. (III) molekülünün Mulliken yük dağılımları (e)

Atomlar	YFK	HF	Atomlar	YFK	HF
C1	-0,645553	-0,759600	H2	0,196269	0,236335
C2	0,335694	0,328189	H3	0,071851	0,121274
C3	0,247937	0,135768	H4	0,174666	0,215462
C4	0,129531	0,142426	H5	0,207459	0,246471
C5	-0,244361	-0,292465	H6	0,208061	0,246763

Çizelge 4.20. (Devam) (III) molekülünün Mulliken yük dağılımları (e)

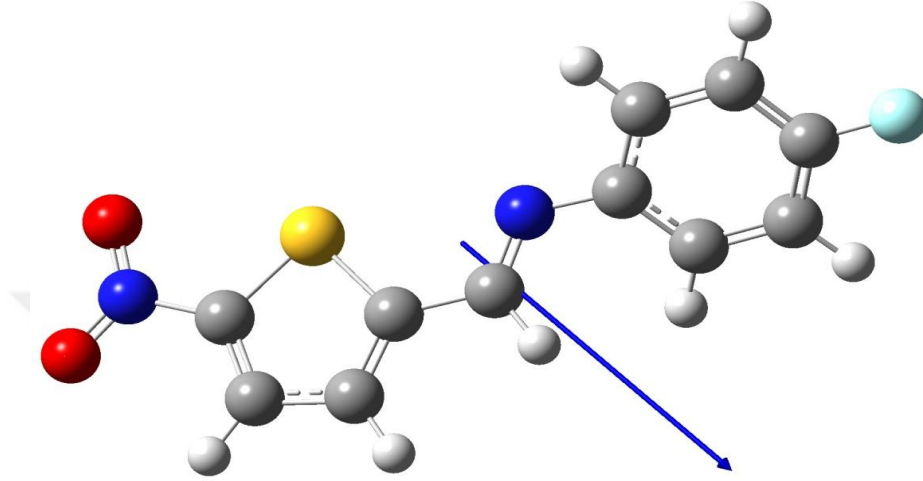
Atomlar	YFK	HF	Atomlar	YFK	HF
C6	-0,314188	-0,516688	H7	0,207550	0,248845
C7	-0,027815	-0,000174	F1	-0,168261	-0,215547
C8	0,148859	0,310349	N1	-0,192304	-0,116490
C9	-0,650724	-0,767594	N2	0,161007	0,198601
C10	0,100423	0,161259	O1	0,012941	-0,044387
C11	0,108220	0,114550	O2	-0,049647	-0,083126
H1	0,248339	0,294456	S1	-0,265956	-0,204678

Çizelge 4.20.'de verilen yük dağılımları incelendiğinde negatif yüklerin, kükürt, flor ve nitro grubu oksijen ve azot atomları üzerinde olduğu görülmektedir. En fazla negatif yük C1 atomu üzerinde görülmüştür. Bunun nedeni nitro grubunun elektronegatif özelliğinden kaynaklanır. Mulliken yük dağılımını ifade eden bir grafik Şekil 4.32.'de verilmiştir.



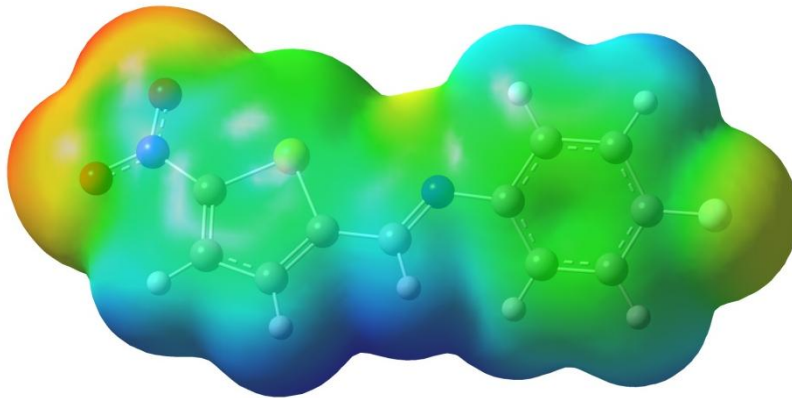
Şekil 4.32. (III) molekülü için Mulliken kısmi yük grafiği

(III) molekülünün dipol moment değeri YFK yöntemi ile 5,2286 Debye olarak elde edilirken, HF yöntemi ile 5,3558 Debye olarak elde edilmiştir ve Şekil 4.33.'de verilmiştir.



Şekil 4.33. (III) molekülünün dipol moment vektörü

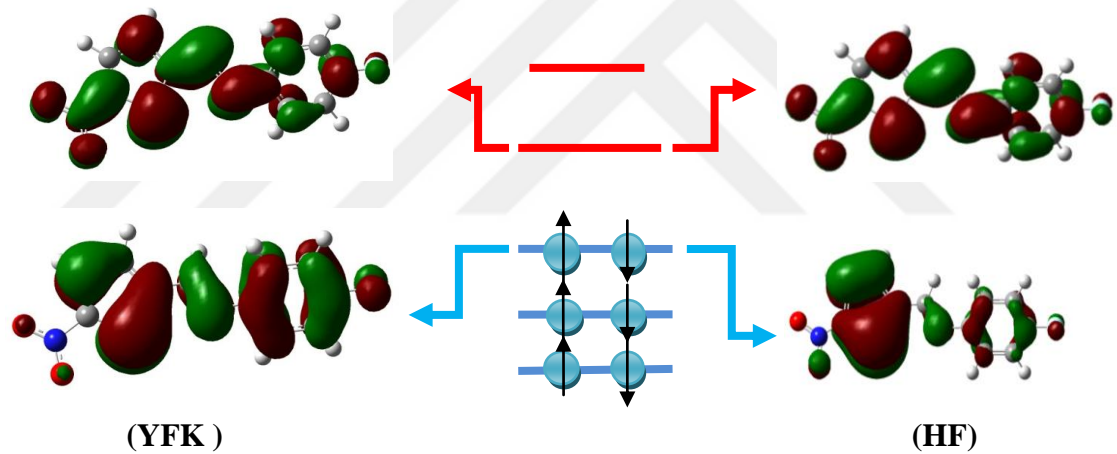
(III) moleküldeki yük dağılımlarını ifade eden MEP haritası YFK/B3LYP yöntemi kullanılarak elde edilmiştir ve Şekil 4.34.'de verilmiştir.



Şekil 4.34. (III) molekülünün moleküler elektrostatik potansiyel haritası

Şekil 4.34. incelendiğinde, negatif yüklü kısımların oksijen atomları, flor atomunu ve azot atomlarının üzerinde olduğu görülmektedir. MEP haritası üzerinde en negatif bölge O2 atomu üzerinde olup MEP değeri -0,052 a.b. olarak elde edilmiştir. O1 atomunun MEP değeri -0,050 a.b., N2 atomu için -0,027 a.b. ve F1 atomu için -0,022 a.b. olarak belirlenmiştir. Ayrıca S1 ve N1 atomları için MEP değeri -0.0019 ve 0,023 a.b. olarak elde edilmiştir. MEP haritası üzerinde en pozitif bölge ise H3 ve H5 atomları arasındaki bölgede görülmüştür ve MEP değeri +0,052 a.b. olarak elde edilmiştir.

(III) molekülünün sınır orbitalleri (HOMO ve LUMO), HF ve YFK yöntemi kullanılarak elde edilmiştir ve Şekil 4.35.'de verilmiştir.



Şekil 4.35. (III) Molekülünün orbital enerji diyagramı

HOMO ve LUMO enerji değerleri kullanılarak (III) molekülüne ait iyonizasyon potansiyeli (I), elektron ilgisi(A), elektronegatiflik (χ), kimyasal sertlik (η) ve kimyasal yumuşaklık (S) gibi elektronik yapı parametreleri hesaplanmış ve Çizelge 4.21.'de verilmiştir.

Çizelge 4.21. (III) molekülünün elektronik yapı parametreleri

Parametreler	HF	YFK
Dipol Moment (Debye)	5,3558	5,2286
Toplam Enerji (a.b)	-1176,25468931	-1181,48273742
E_{HOMO} (eV)	-8,535	-8,122
E_{LUMO} (eV)	-5,704	-5,325
$\Delta E = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$	-1,831	-2,797
İyonizasyon Potansiyeli, I (eV)	8,535	8,122
Elektron İlgisi, A (eV)	5,704	5,325
Elektronegatiflik, χ (eV)	7,1195	6,7235
Kimyasal Yumuşaklık, S (eV^{-1})	0,70775	0,69925
Kimyasal Sertlik, η (eV)	1,4155	1,3985

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Bu çalışmada, flor içeren (I), (II) ve (III) izomer Schiff baz bileşiklerinin yapısı X-ışınları kırınımı ve FT-IR spektroskopik yöntemleriyle aydınlatılmıştır. Buna ek olarak moleküller üzerinde kuramsal hesaplamalar da yapılarak elde edilen sonuçlar deneysel değerler ile karşılaştırılmıştır. Ayrıca, moleküllerin Mulliken yük analizi, sınır orbitalleri, moleküler elektrostatik potansiyelleri ve dipol momentleri kuramsal hesaplama yolu ile araştırılmıştır.

5.2. X-Işını Kırınımı ve Kuramsal Geometri

(I) molekülünün kristal yapısında, bir adet moleküller arası C-H...F etkileşimi gözlenmiştir. C5-H5...F1 hidrojen bağı, c eksenini boyunca C(6) zincir yapısını oluşturmaktadır. (II) molekülünün kristal yapısında, moleküller arası C-H...F etkileşimleri gözlenmiştir. Bu etkileşimler C5 ve F1 atomları arasında C5A-H5A...F1C ve C5C-H5C...F1A olarak gözlenmiştir. (III) molekülünün kristal yapısında, bir adet moleküller arası C5-H5...O1 hidrojen bağı gözlenmiştir. Buna ek olarak molekülün kristal yapısında bir adet N-O... π etkileşimi gözlenmiştir.

(I) molekülünün tiyofen (C1-C4/S1) ve benzen (C6-C11) halkaları arasındaki dihedral açı $21,5(2)^\circ$ olarak elde edilmiştir. (II) molekülünde bu halkalar arasındaki dihedral açı deneysel olarak A, B ve C molekülleri için sırasıyla $42,3(3)^\circ$, $42,0(3)^\circ$ ve $48,9(2)^\circ$ olarak elde edilmiştir. (III) molekülünde halkalar arasındaki dihedral açı $38,7(3)^\circ$ olarak elde edilmiştir. Üç molekülde düzlemsel özellik taşımamaktadır.

Bu çalışmada incelenen moleküller bir birinin izomeri olup benzen halkasında flor atomları 2-, 3-, ve 4- konumlarından bağlanmıştır. Flor atomları dışında üç molekülde benzer yapıya sahiptir. Çizelge 5.1.'de moleküllerin sahip oldukları bazı ortak bağ uzunluklarının deneysel ve kuramsal sonuçlarla karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Çizelge 5.1. incelendiğinde deneysel ve kuramsal değerlerin birbirlerine yakın olduğu görülmektedir. Kuramsal hesaplamalarda HF ve YFK yöntemleri kullanılmıştır. Moleküllerin korelasyon uyum değeri sonuçları değerlendirildiğinde YFK yönteminden elde edilen sonuçların HF yöntemine göre daha başarılı olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Çizelge 5.1. (I), (II) ve (III) moleküllerinin sahip olduğu bazı bağ uzunlukları (Å)

Bağ Uzunluğu	Molekül (I)					Molekül (II)			Molekül (III)		
	A	B	C	YFK	HF	Deneysel	YFK	HF	Deneysel	YFK	HF
S1-C1	1,713 (5)	1,705 (5)	1,717 (5)	1,712	1,722	1,716 (4)	1,734	1,722	1,714 (5)	1,735	1,723
N2-C5	1,270 (6)	1,269 (6)	1,271 (6)	1,269	1,250	1,276 (6)	1,277	1,250	1,261 (6)	1,278	1,250
N1-O1	1,224 (5)	1,227 (6)	1,225 (5)	1,223	1,187	1,222 (6)	1,226	1,187	1,229 (6)	1,226	1,187
N1-O2	1,235 (5)	1,222 (6)	1,228 (5)	1,234	1,187	1,222 (6)	1,228	1,187	1,220 (6)	1,229	1,187
F1-C	1,324 (5)	1,361 (6)	1,375 (5)	1,324	1,326	1,355 (5)	1,347	1,321	1,371 (7)	1,353	1,326

5.3. IR çalışmaları

(I), (II) ve (III) moleküllerine ait olan IR spektrumları deneysel ve kuramsal yöntemler kullanılarak elde edilmiştir. IR çalışmasından elde edilen sonuçlar, X-ışınlarından elde edilen moleküler yapıyı desteklemektedir. Üç molekülde de yer alan ortak fonksiyonel grupların titreşim frekansları Çizelge 5.2.'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

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

Molekül (I)	Molekül (II)	Molekül (III)	Titreşimler
3101	3105	3115	ν_s (C-H)
1673	1588	1642	ν (C=N) + ν (C=C)
1501	1502	1496	ν (NO ₂) as
1200	1210	1233	ν (C-F)
729	732	733	ν (S-C)

(I), (II) ve (III) moleküllerinin kuramsal hesaplamalarında YFK yönteminin HF' ye göre titreşim frekanslarını daha iyi elde ettiği tespit edilmiştir.

5.4. Elektronik Özellikler

(I), (II) ve (III) moleküllerinin Mulliken yük hesaplamaları ve moleküler elektrostatik potansiyel haritalarının incelenmesi sonucunda negatif yük ve potansiyellerin elektronegatif atomlar üzerinde olduğu görülmüştür. Her üç molekülde de negatif potansiyel bölgeleri, nitro grubu oksijen atomları ve flor atomu üzerinde gözlenmiştir. Pozitif elektrostatik potansiyel bölgelerinin ise hidrojen atomları üzerinde olduğu tespit edilmiştir. Negatif bölgeler metal iyonlarının reaksiyon bölgelerini temsil ederken, pozitif bölgeler ise nükleofilik reaksiyon olabilecek bölgeleri ifade etmektedir. Ayrıca moleküller üzerindeki negatif ve pozitif bölgeler, muhtemel hidrojen bağlarının olabileceği bölgeleri göstermektedir. Kristal yapıda, (I) ve (II) molekülleri C-H...F ve (III) molekülü C-H...O tipi moleküller arası hidrojen bağlarına sahiptirler. Buradan, MEP haritasından elde edilen sonuçların x-ışını sonuçlarıyla uyumlu olduğu görülebilmektedir.

(I), (II) ve (III) moleküllerinin HOMO-LUMO enerjileri kullanılarak iyonizasyon potansiyeli, elektron ilgisi, elektronegatiflik, kimyasal yumuşaklık ve kimyasal sertlik gibi elektronik yapı parametreleri hesaplanmıştır. Bir molekülün HOMO-LUMO orbitalleri arasındaki enerji farkı ne kadar büyük ise molekül o kadar kararlı ve daha az reaktif olacaktır. (I) molekülünün HOMO-LUMO orbitalleri arasındaki enerji farkı YFK'ya göre -2,798 eV ve HF'a göre -3,027 eV olarak belirlenmiştir.

(II) molekülünün HOMO-LUMO orbitalleri arasındaki enerji farkı YFK'ya göre -3,344 eV iken HF'a göre -2,983 eV olarak elde edilmiştir. (III) molekülünün HOMO-LUMO orbitalleri arasındaki enerji farkı YFK'ya göre -2,797 eV ve HF'a göre 1,831 eV olarak elde edilmiştir. Bu elde edilen sonuçlardan YFK değerlerine bakılacak olursa, (I) molekülü (II) ve (III) molekülüne göre daha kararlı ve daha az reaktiftir.

5.5. Öneriler

Bu çalışmalara ek olarak, moleküllere ait UV-Vis, NMR ve Raman spektrum çalışmaları yapılarak bu üç molekül arasında elde edilen değerler karşılaştırılabilir. Ayrıca moleküllerin biyolojik aktivite özellikleri deneysel yollarla belirlenebilir.

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. Struc.*, 658:87-99 (2003).
- [4] Yeap, G. Y. Vd., Synthesis, crystal structure and spectroscopic study of *para* substituted 2-hydroxy-3-methoxybenzalideneanilines, *Journal of Molecular Structure*, 658:87-99 (2003).
- [5] Erturan S., Yalcın M., Cankurtaran, H., Kunt, G., *XI. Kimya Kongresi, Kongre Özetleri Kitabı*, 494 (1997).
- [6] Chambers, R.D., Holling, D., Sandford, G., Batsanov, A.S., Howard, J.A.K., "Elemental fluorine: Part 15. Selective direct fluorination of quinoline derivatives", *J. Fluorine Chem.* 125:661 (2004).
- [7] Kim, C., Yoong-He, L. "Synthesis and evaluation of uracil-6-carboxaldehyde Schiff bases as potential antitumor agents" *Korean J. Med. Chem.*, 2 (1) (1992).
- [8] Kirsch, P. "Modern Fluoroorganic Chemistry: Synthesis, Reactivity and Applications" *Wiley-VCH*, New York, Heidelberg, 2004.
- [9] Ojima, I., McCarthy, J.R., Welch, J.T. "Biomedical Frontiers of Fluorine Chemistry" *American Chemical Society*, Washington, DC, 1996.
- [10] 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 (1993).
- [11] 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 benzaldehydes". *J. Mol. Struc.*, 475:233 (1999).
- [12] 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. Struc.*, 524:241 (2000).

- [13] Ogawa, K., Harada, J. "Aggregation controlled proton tautomerization in Salicylidene anilines". *J. Mol. Struct.*, 647:211 (2003).
- [14] 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).
- [15] Tanak, H., Agar, A.A., Büyükgüngör, 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).
- [16] Roentgen, W.C., "English Translation: Stanton A. On a new kind of ray", *Science* 3:227-231 (1896).
- [17] http://www.zamandayolculuk.com/html-3/elektromanyetik_dalgalar.htm
- [18] <https://bunubenbugunogrendim.wordpress.com/tag/karakteristik-x-isininlari/>
- [19] Bushong, S.C. Radiologic Science for Technologist: Physics, Biology and Protection. 9th ed. St. Louis, *Mosby Elsevier*, 2008.
- [20] Kittel, C. 1996. Katıhal Fizikine Giriş, *Güven Yayınları*, 434s., İstanbul.
- [21] Giacovazzo, C., Monaco, H.L., Viterbo, D., Scordari, F., Gilli, G., Zanotti, G., Catti M., 1992. Fundamentals of Crystallography. *Oxford University Press New York*.
- [22] Cullity, B.D., Stock, S.R., "Elements of X-Ray Diffraction. 3rd Edition", *Prentice Hall*, New Jersey (2001).
- [23] Türtekin, S. "Metoprolol Tartarat'ın X-Işınları Kırınımı ile Kristal Yapısının İncelenmesi ve Böbrek Taşlarının Nitel Analizi". *Yükseklisans Tezi, Kayseri*, (2000).
- [24] Harker, D., Kasper, J. S., "Phases of Fourier coefficient directly from crystal diffraction data". *Acta Cryst.*, 1:70 (1948)
- [25] Gündüz, T., "İnstrümental Analiz", *Gazi Kitabevi*, Ankara, (2002).
- [26] Erdik, E., Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler, Ankara: *Gazi Kitabevi Tic.Ltd.Şti.*, (2007).
- [27] Gündüz, T., İnstrümental Analiz, Ankara: *Gazi Kitabevi Tic.Ltd.Şti.*, (2014).
- [28] Workman, J., Springsteen, A.W., "Applied Spectroscopy", *Academic Press*, (1998).

- [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 (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] 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).
- [35] Leach, R.A., "Molecular Modeling: Principles and Applications, 2nd Edition", *Pearson Education Limited*, England (2001).
- [36] 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).
- [37] Mulliken, R.S., "Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions", *I. J. Chem. Phys.*, 23:1833-1840 (1955).
- [38] Fleming, I., *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, London: *Wiley*, 1976.
- [39] Fukui, K., "Role of Frontier Orbitals in Chemical Reactions Sense", *cilt 218*, pp. 747-754, 1982.
- [40] Pearson, R. G., "Absolute electronegativity and hardness correlated with molecular orbital theory", *PNAS, Proceedings of the National Acedemi of Sciences*, cilt 83, no.22, pp.8440-8441, 1986.
- [41] Pearson, R . G., "Absolute electronegativity and hardness: applications to organic chemistry", *The Journal of Organic Chemistry*, cilt 54, no.6, pp.1423-1440, 1989.

- [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., "Quantum chemical computational studies on 2-methyl-6-[2-(trifluoromethyl)phenyliminomethyl]phenol", *J. Mol. Struct.: THEOCHEM*, 950:5-12 (2010).
- [52] Bolboaca, S.D., Jantschi, L., "Modelling the property of compounds from structure: statistical methods for models validation", *Environ. Chem. Lett.*, 6:175-181 (2008).
- [53] Bellamy, L. J., *The infrared spectra of complex molecules*, cilt 2, London: *Chapman and Hall*, 1980.
- [54] Socrates, G., *Infrared characteristic groupfrequencies:Tables and Charts*, New York:*John Wiley & Sons*, 2004.
- [55] 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).

[56] Cullity, B.D., "X-ışınlarının difraksiyonu", *İstanbul Teknik Üniversitesi Matbaası, İstanbul*, 1-137, (1966).

[57] İnkaya, E., "Bazı Siklobütanlı Bileşiklerin Deneysel ve Teorik Yöntemlerle İncelenmesi". Yüksek Lisans Tezi, *Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun*, 119s(2011).

[58] Koçak, F., "Tiyofen içeren schiff bazı bileşiklerinin kristal ve moleküler yapılarının deneysel ve kuramsal yöntemlerle incelenmesi". Yüksek Lisans Tezi, *Amasya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Amasya* 5s(2015).



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : KARATAŞ, Şadiye
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 27.01.1990, AMASYA
Medeni hali : Bekar
Telefon : 05318568927
Faks :
e-mail : sadiyekaratas@hotmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Amasya Üniversitesi /Fizik	2017
Lisans	Amasya Üniversitesi /Fizik	2014
Lise	Amasya Lisesi	2007

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2015-halen	AMASYA	Öğretmen

Yabancı Dil

İngilizce

Yayımlar

1. Şadiye Karataş, Hasan Tanak, Ayşen Alaman Ağar

"Crystal Structure of (*E*)-3-Fluoro-N-((5-nitrothiophen-2-yl)methylene)aniline"

Crystallography Reports, 61: 410 (2016).