

T. C.
AHI EVRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI ORGANİK BİLEŞİKLERİN DENEYSEL VE
TEORİKSEL METOTLARLA MOLEKÜLER
YAPILARININ İNCELENMESİ

Bedrettin DORACAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
İLERİ TEKNOLOJİLER ANABİLİM DALI

KIRŞEHİR 2017

T. C.
AHI EVRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI ORGANİK BİLEŞİKLERİN DENEYSEL VE
TEORİKSEL METOTLARLA MOLEKÜLER
YAPILARININ İNCELENMESİ

Bedrettin DORACAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
İLERİ TEKNOLOJİLER ANABİLİM DALI

DANIŞMAN

Yrd. Doç. Dr. Tuncay KARAKURT

KIRŞEHİR 2017

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne

Bu çalışma jürimiz tarafından İleri Teknolojiler Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Başkan(İmza)

Yrd. Doç. Dr. N. Tuna SUBAŞI

Üye.....(İmza)

Yrd. Doç. Dr. Tuncay KARAKURT

Üye.....(İmza)

Yrd. Doç. Dr. Hakan TAHTACI

Onay

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylıyorum.

.../.../20..

Prof. Dr. Yılmaz ALTUN

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 yaptığımı bildiririm.

Bedrettin DORACAN

**Bazı Organik Bileşiklerin Deneysel ve Teoriksel Metotlarla
Moleküler Yapılarının İncelenmesi**

**(Yüksek Lisans Tezi)
Bedrettin DORACAN**

Ahi Evran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

KASIM 2017

ÖZET

Bu çalışmada, Schiff bazı grubu içeren bileşiklerin kristal ve moleküler yapısı deneysel ve teorik yöntemler kullanılarak incelenmiştir. İncelenen, $C_{18}H_{20}N_2O_2$ ve $C_{23}H_{25}N_3OS$ tek kristalleri Fırat Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü laboratuvarında sentezlenmiş ve kırınım verileri Sinop Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezi (Sübitam) laboratuvarındaki Bruker/D8 QUEST difraktometresinde toplanmıştır. Kristallerin yapısı direkt yöntemler ile SHELXT-2014 yazılımı kullanılarak belirlenmiştir. Atomik parametrelerin arıtılması, tam matris en küçük kareler ve Fark fourier yöntemleri ile SHELXL-2014 yazılımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışma sonuçlarını desteklemek amacıyla Gaussian 09 ve GaussView 5 paket programları kullanılarak Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (Density Functional Theory, DFT) yöntemi ile bileşiğin moleküler geometrisi, IR ve NMR spektrumları teorik olarak belirlenmiştir. Moleküllerin enerjileri, moleküler elektrostatik potansiyelleri ve HOMO ve LUMO orbitalleri hesaplama yoluyla ayrıca elde edilmiştir. Teorik hesaplamalar için baz seti olarak 6-311G(d,p) seçilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Schiff bazı, IR, NMR, DFT, 6-311G(d,p)

Sayfa Sayısı: 52

Tez Yöneticisi: Yrd. Doç. Dr. Tuncay KARAKURT

**Investigation of The Molecular Structures of Some Organic Compounds by
Experimental and Theoretical Methods**

(Master of Science Thesis)

Bedrettin DORACAN

Ahi Evran University Institute of Science

NOVEMBER 2017

ABSTRACT

In this study, the crystal and molecular structures of compounds containing Schiff base were evaluated both experimentally and theoretically. $C_{18}H_{20}N_2O_2$ and $C_{23}H_{25}N_3OS$ compounds have been synthesized in Chemistry Laboratory of Chemistry Department, Firat University, and the diffraction data was collected on a Bruker/D8 QUEST diffractometer in Scientific and Technological Research Application and Research Center, Sinop University. The crystal structure was solved by SHELXT-2014 software using direct methods and the atomic parameters were refined by SHELXL-2014 software using full matrix least squares and Difference fourier methods. To support the experimental results, the molecular geometries, IR and NMR spectra of the compound have been determined theoretically by Density Functional Theory (DFT) methods using Gaussian 09 and GaussView 5 softwares. The energies, molecular electrostatic potentials and HOMO and LUMO orbitals of the molecules were also obtained by the theoretical calculations. The 6-311G(d,p) was chosen as basis set for the theoretical calculations.

Key words: Schiff base, IR, NMR, DFT, 6-311G(d,p)

Number of Pages: 52

Adviser of Thesis: Asst. Prof. Dr. Tuncay KARAKURT

TEŞEKKÜR

Çalıőmam süresince yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen, bana her zaman destek olan değerli hocam sayın Yrd. Doç. Dr. Tuncay KARAKURT'a;

Kristallerin sentezlenmesinde, IR ve NMR verilerinin elde edilip sonuçlarının yorumlanmasında bilgi, tecrübe ve mesaisini harcayan değerli hocam Prof. Dr. Alaaddin Çukurovalı'ya;

Çeşitli zamanlarda yardım ve desteklerinden faydalandığım değerli hocalarım Yrd. Doç. Dr. N. Tuna SUBAŞI ve Yrd. Doç. Dr. Hakan TAHTACI'ya;

Her zaman bana destek olan deęerli eőim Fatıma DORACAN'a;

Teşekkür ederim.

Bedrettin DORACAN

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
ÇİZELGELER DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	ix
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	5
3. GENEL BİLGİLER	6
3.1. X-IŞINLARININ ELDE EDİLMESİ VE X-IŞINI KIRINIMI YÖNTEMİ.....	6
3.1.1. X-Işınlarının Elde Edilmesi	6
3.1.2. X-Işınlarının Kırınımı Ve Bragg Kanunu	7
3.1.3. X-Işınlarının Saptanması İçin Aygıtlar	10
3.1.4. Bruker / D8 QUEST Difraktometresi	13
3.1.5. Kristal Sistemleri	12
3.1.6. Bragg Yansımalarının Şiddeti Ve Atomik Saçılma Faktörü.....	14
3.1.7. Kristal Yapının Belirlenmesi Ve Arıtılması.....	16
3.1.7.1. Fark fourier ve en küçük kareler yöntemleri	16
3.1.7.2. Yapı çözümünde doğruluk kriterleri	17
3.2. SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLER.....	18
3.2.1. İnfrared Spektroskopisi	18
3.2.2. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi	19
3.3. MOLEKÜLER MODELLEME	19
3.3.1. Molekül Geometrisi Ve Optimizasyonu	19
3.3.2. Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP)	20

3.3.3.	Moleküler Sınır Orbitaler.....	20
4.	MATERYAL VE YÖNTEMLER.....	21
4.1.	KRİSTALLERİN SENTEZLENMESİ	21
4.1.1.	C ₁₈ H ₂₀ N ₂ O ₂ (I) Kristalinin Sentezi	21
4.1.2.	C ₂₃ H ₂₅ N ₃ OS (II) Kristalinin Sentezi	22
4.2.	ÖLÇÜM SİSTEMLERİ	23
4.2.1.	X-Işını Kırınım Sistemi Ve Yapı Çözümleme Yöntemi	23
4.2.2.	IR Ve NMR Ölçümleri.....	23
4.3.	TEORİK HESAPLAMALAR	24
4.3.1.	Gaussian 09 ve GaussView 5 Programları	24
4.3.2.	Teorik Hesaplama Yöntemi	24
5.	BULGULAR VE TARTIŞMA	26
5.1.	C ₁₈ H ₂₀ N ₂ O ₂ (I) KRİSTALİ.....	26
5.1.1.	C ₁₈ H ₂₀ N ₂ O ₂ (I) Kristalinin X-Işını Yapı Analizi	26
5.1.2.	C ₁₈ H ₂₀ N ₂ O ₂ (I) Kristalinin IR Çalışması	31
5.1.3.	C ₁₈ H ₂₀ N ₂ O ₂ (I) Kristalinin NMR Çalışması	33
5.1.4.	C ₁₈ H ₂₀ N ₂ O ₂ (I) Kristalinin Sınır Orbitaleri	34
5.1.5.	C ₁₈ H ₂₀ N ₂ O ₂ (I) Kristalinin MEP Haritası	35
5.2.	C ₂₃ H ₂₅ N ₃ OS (II) KRİSTALİ	36
5.2.1.	C ₂₃ H ₂₅ N ₃ OS (II) Kristalinin X-Işını Yapı Analizi	36
5.2.2.	C ₂₃ H ₂₅ N ₃ OS (II) Kristalinin IR Çalışması	41
5.2.3.	C ₂₃ H ₂₅ N ₃ OS (II) Kristalinin NMR Çalışması	43
5.2.4.	C ₂₃ H ₂₅ N ₃ OS (II) Kristalinin Sınır Orbitaleri	45
5.2.5.	C ₂₃ H ₂₅ N ₃ OS (II) Kristalinin MEP Haritası	46
6.	SONUÇ VE ÖNERİLER.....	47
7.	KAYNAKLAR.....	49

ÖZGEÇMİŞ	52
-----------------------	----

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 5.1. C ₁₈ H ₂₀ N ₂ O ₂ (I) Kristaline ait veri toplama ve arıtım değerleri.....	27
Çizelge 5.2. C ₁₈ H ₂₀ N ₂ O ₂ (I) Tek kristali için atomik koordinatlar ($\times 10^4$) ve eşdeğer izotropik yer değiştirme parametreleri ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).....	28
Çizelge 5.3. C ₁₈ H ₂₀ N ₂ O ₂ (I) Kristalinin hidrojen atomları haricindeki atomların anizotropik sıcaklık titreşim genlikleri($\text{\AA}^2 \times 10^3$).....	28
Çizelge 5.4. C ₁₈ H ₂₀ N ₂ O ₂ (I) Tek kristali için hidrojen bağı geometrisi($\text{\AA}^2, ^\circ$).....	30
Çizelge 5.5. C ₁₈ H ₂₀ N ₂ O ₂ (I) Kristaline ait deneysel ve teorik olarak elde edilmiş bazı geometrik parametreler.....	30
Çizelge 5.6. Molekülün teorik ¹³ C ve ¹ H izotropik kimyasal kayma değerleri (Tüm değerler TMS'ye göre hesaplanmıştır).....	34
Çizelge 5.7. C ₂₃ H ₂₅ N ₃ OS (I) Kristaline ait veri toplama ve arıtım değerleri.....	37
Çizelge 5.8. C ₂₃ H ₂₅ N ₃ OS (I) Tek kristali için atomik koordinatlar ($\times 10^4$) ve eşdeğer izotropik yer değiştirme parametreleri ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).....	38
Çizelge 5.9. C ₂₃ H ₂₅ N ₃ OS (I) Kristalinin hidrojen atomları haricindeki atomların anizotropik sıcaklık titreşim genlikleri($\text{\AA}^2 \times 10^3$).....	39
Çizelge 5.10. C ₂₃ H ₂₅ N ₃ OS (I) Tek kristali için hidrojen bağı geometrisi($\text{\AA}^2, ^\circ$).....	40
Çizelge 5.11. C ₂₃ H ₂₅ N ₃ OS (I) Kristaline ait deneysel ve teorik olarak elde edilmiş bazı geometrik Parametreler.....	41
Çizelge 5.12. Molekülün teorik ¹³ C ve ¹ H izotropik kimyasal kayma değerleri (Tüm değerler TMS'ye göre hesaplanmıştır).....	45

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Kutuplanmış elektromanyetik dalga.....	2
Şekil 1.2. Schiff bazı iki tautomerik formun şematik gösterimi.....	3
Şekil 3.1. (a) Elektronik enerji seviyeleri (b) Karakteristik x-ışınları.....	7
Şekil 3.2. Kristal düzlemlerinden kırınımına uğrayan x-ışınları.....	8
Şekil 3.3. Dedektör sistemi geometrisi.....	11
Şekil 3.4. Bruker/D8 QUEST geometrisi.....	13
Şekil 3.5. Kristal sistemleri (a)Triklinik (b)Monoklinik (c)Ortorombik (d)Tetragonal (e) Kübik (f)Trigonal (g)Hekzagonal.....	14
Şekil 4.1. C ₁₈ H ₂₀ N ₂ O ₂ (I) Kristalinin sentez şeması	21
Şekil 4.2. C ₂₃ H ₂₅ N ₃ OS (II) Kristalinin sentez şeması	22
Şekil 5.1. C ₁₈ H ₂₀ N ₂ O ₂ (I) Kristalinin (a) ORTEP-3 (b) Gaussview şekilleri.	26
Şekil 5.2. C ₁₈ H ₂₀ N ₂ O ₂ (I) Kristalinin simetri eksenleri ile kendini tekrarlaması.....	29
Şekil 5.3. C ₁₈ H ₂₀ N ₂ O ₂ Kristalinin (a) Deneysel (b) Teoriksel IR spektrumu.....	32
Şekil 5.4. C ₁₈ H ₂₀ N ₂ O ₂ (I) Kristalinin HOMO ve LUMO orbitalleri	35
Şekil 5.5. C ₁₈ H ₂₀ N ₂ O ₂ (I) Kristaline ait MEP haritası.....	35
Şekil 5.6. C ₂₃ H ₂₅ N ₃ OS (II) Kristalinin (a) ORTEP-3 (b) Gaussview şekilleri.....	36
Şekil 5.7. C ₂₃ H ₂₅ N ₃ OS (II) Kristalinin simetri eksenleri ile kendini tekrarlaması.....	40
Şekil 5.8. C ₂₃ H ₂₅ N ₃ OS Kristalinin (a) Deneysel (b) Teoriksel IR spektrumu.....	43
Şekil 5.9. C ₂₃ H ₂₅ N ₃ OS (II) Kristalinin HOMO ve LUMO orbitalleri	46
Şekil 5.10. C ₂₃ H ₂₅ N ₃ OS (II) Kristaline ait MEP haritası.....	46

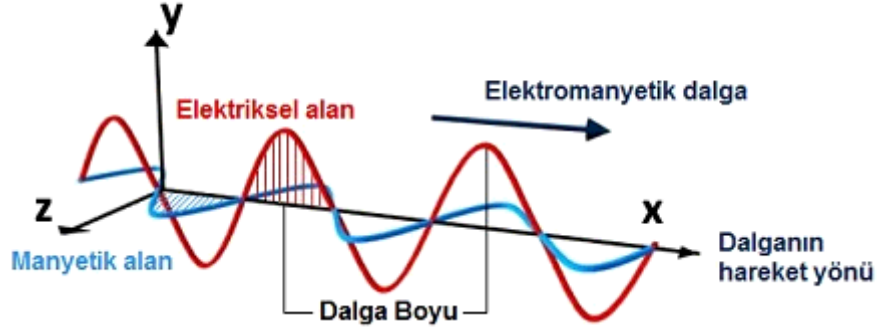
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

DFT	: Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
<i>Ab initio</i>	: Temel İlkelere Dayanan
Mo	: Molibden Atomu
Cu	: Bakır Atomu
Ag	: Gümüş Atomu
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
IR	: İnfrared
µm	: Mikrometre
ppm	: Milyonda Bir Kısım İle Ölçülür
CDCl₃	: Kloroform
a.k.b.	: Atomik kütle Birimi

1. GİRİŞ

Bir molekülün yapı ve özelliklerini belirleme yollarından biri de X-Işınları kristalografisidir. Kristalografi, maddelerin atomik düzeyde yapısının araştırılmasıyla ilgilenen bir bilim dalıdır. Belli düzene sahip tek kristal madde kristalografinin ilgi alanına girer. X-Işınları 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 adamlarının çabaları ve bilgisayar sistemlerinin hızla gelişimi, atom ve moleküllerin deneysel ve kuramsal çalışmalarının bilgisayar ekranına taşınmasını sağlamıştır. Bu şekilde deneysel veriler kullanılarak ya da deney yapmadan model oluşturularak moleküler sistemlerin özellikleri matematiksel hesaplamalar yoluyla belirlenebilmiştir.

X-Işınları, görünür ışık ve morötesi (ultraviyole) ışık gibi elektromanyetik dalgalardır. Elektromanyetik ışınımı (Radyasyonu) ışık gibi hızla ilerleyen parçacık benzeri fotonlardan oluştuğunu düşünmekte mümkündür. Bir fotonun enerjisi $h\nu$ 'ye eşittir ($E=h\nu$ bir fotonun kuantum enerjisi), burada ν salınım frekansı ve h Planck sabitidir ($6.626 \cdot 10^{-34}$ Js). Bununla birlikte, kırınım olayları için daha büyük öneme sahip olan, X-Işınlarının dalga benzeri özellik göstermeleridir. Şekil 1.1'de tek bir düzlemdeki X-Işınının bir salınımı gösterilmiştir. Ayrıca bir X-Işınını Deniz kıyısında bir dalga gibi, önemli ölçüde yanal uzantıya sahiptir. X-Işınlarının kırınımında manyetik alan rol oynamaz. Şekil 1.1'de gösterildiği gibi kırınımında kullanılacak dalga tek bir düzlemde ve yayılım yönüne dik titreşen kutuplanmış bir enine dalga şeklinde olan elektrik alanıdır. X-Işını dalga boyları genellikle 0.1-100 Å arasındadır (Kasai ve Kakudo, 2005).



Şekil 1.1. Kutuplanmış elektromanyetik dalga

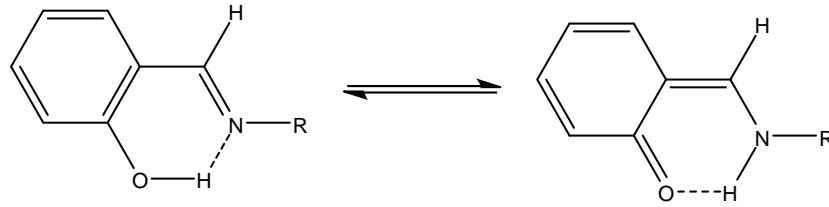
Kristal yapı tayini için kullanılan X-Işınları atomlar tarafından saçıldıktan sonra matematiksel olarak birleştirilir ve kristal yapı çözümü işlemi yapılır. Yapı çözümü işlemi sonrasında arıtım işlemi yapılarak, atomik parametreler (Atomik koordinatlar, bağ uzunlukları, bağ açıları) ve sıcaklık parametreleri en iyi değeri alması sağlanır.

Moleküler modelleme, teorik metotlarla bilgisayar üzerinde moleküllerin bir molekülün özelliklerinin ve davranışlarının fizik yasalarından hareketle bilgisayarla hesaplanması ve simüle edilmesidir. Deneysel çalışma öncesi, sonuçları önceden tahmin edebilmek ve deneysel çalışmalara katkı sağlamak amacıyla teorik hesaplama yöntemleri kullanılır. Bu tez çalışmasında *ab initio* hesaplama yöntemi kullanılmıştır.

Ab initio moleküler orbital yöntemleri, kuantum mekaniksel kurallara dayanır ve deneysel yöntemler içermeyen, schrödinger denklemini çözen birçok farklı kuantum-kimyasal yöntemleri kullanır. Bu hesaplama yöntemi temel fiziksel sabitleri kullanır (Karakurt, 2012).

Schiff bazları $RCH = NR'$ genel formülüyle verilebilir. Bu formülde R ve R' alkil veya aril sübstitüent olup Schiff bazları, aminotiyoller, asitler, *o*-amino fenoller veya salisilaldehitin katılmasından türetilir. Schiff bazları asidik veya bazik ortamlarda hidroliz olurlar. Moleküle bağlı diğer elektron verici gruplar Schiff bazının bazlığını arttırırken, nitro ve siyano gibi elektron çekici gruplar bazlık özelliğini

azaltır. Bu gruplar aynı zamanda hidrolizi de etkiler. Özellikle *o*-hidroksi Schiff bazlarının, molekül içi hidrojen bağı meydana getirirken farklı tautomerik yapılarla sahip olmaları ilgi çekmektedir. Schiff bazlarının bu tautomer yapıları genellikle iki mümkün formda bulunurlar (Şekil 1.2) (Cohen ve Schmidt, 1962).



Şekil 1.2. Schiff bazı iki tautomerik formun şematik gösterimi

Şekil 1.2’de görülen bu iki tautomerik form, O ve N atomları arasında görülen molekül içi hidrojen bağının şekline göre belirlenir. Enol-imin formu molekül içi O-H...N hidrojen bağına, keto-amin formu ise N-H...O tipi molekül içi hidrojen bağına sahiptir. Bu iki formun birbirlerine göre farkı, molekül içi hidrojen bağında görev alan hidrojen atomunun yeri ve hidrojen bağında görev alan atomların komşu atomlarla yaptıkları C-N ve C-O bağ uzunluklarıdır. Enol-imin formuna sahip bir molekül için oksijen ve karbon atomları arasındaki bağ tek bağ (C-O; 1.362 Å) iken imin grubuna ait azot ve karbon arasındaki bağ çift bağdır (C=N; 1.279 Å). Keto-amin formuna sahip bir molekülde ise azot ve karbon arasındaki bağ tek bağ (C-N; 1.339 Å), oksijen ve karbon arasındaki bağ ise çift bağ (C=O; 1.222 Å) karakterine sahiptir (Allen ve ark., 2004). Schiff baz bileşikleri hidroksi O atomundan imin N atomuna hidrojen aktarımı termokromik ve fotokromik karakteristikleriyle de sınıflandırılabilir (Cohen ve Schmidt, 1962).

Bu tez çalışmasında, 2 tane Schiff bazı, tiyazol ve siklobütan gruplarını içeren tek kristallerin X-Işını kırınım çalışmaları yapılarak her birinin molekül yapısı belirlenmiş ve literatürde var olan benzer moleküllerle karşılaştırmaları yapılmıştır. Aynı zamanda moleküllerin IR ve NMR spektroskopik çalışmaları da yapılarak, X-ışını yapı analizi sonuçlarının desteklenmesi sağlanmıştır. X-Işını verileri Sinop Üniversitesi araştırma merkezi laboratuvarında, Bruker/D8 QUEST difraktometresi ile toplanmıştır. Toplanan verilere gerekli düzeltmeler uygulandıktan sonra, SHELXT-

2014 (Sheldrick, 2014) yazılım ile uygun yöntemler kullanılarak çözülmüş ve atomik parametreler de SHELXL-2014 (Sheldrick, 2015) yazılımı ve en küçük kareler yöntemi uygulanarak arıtılmıştır. Yapı çözümü ve arıtım işlemi bittikten sonra moleküler çizimler için MERCURY (Macrae ve ark., 2006) programı, hesaplamalar için ise Olex2 (Dolomanov ve ark., 2009) programları kullanılmıştır.

DeneySEL olarak elde edilen sonuçları desteklemek ve karşılaştırma yapmak amacıyla Gaussian 09 (Frisch ve ark., 2009) ve GaussView 5 (Dennington II ve ark., 2009) paket programları ile Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi ile (Density Functional Theory), DFT/B3LYP (Becke, 1988; Becke, 1993a,b; Lee ve ark., 1988) karma fonksiyoneli kullanılarak moleküllerin geometrileri, IR ve NMR spektrumları teorik olarak belirlenmiştir. Ayrıca moleküllerin, moleküler enerjileri, moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyleri, sınır orbitalleri elde edilmiştir. *Ab initio* hesaplamaların tümünde baz seti olarak 6-311G(d,p) seçilmiştir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

İnkaya ve ark. (2012), Schiff bazı ve tiyazol halkası içeren bileşiğin tek kristalini ve teoriksel olarak DFT hesaplamaları çalıŐılmıŐtır. Karakurt ve ark. (2016), Schiff bazı ve siklobütan türevi bileşiğin tek kristalinin IR ve NMR çalıŐmalarını hem deneysel hem de teoriksel olarak çalıŐmıŐlardır. Acar ve ark. (2017), triazol halkası içeren schiff bazı bileşiğin tek kristalini deneysel olarak ve bileşiğin termodinamiksel özellikleri çalıŐmıŐlardır. Cukurovali ve Yılmaz (2014), siklobütan halkası içeren tek kristalini sentezlemıŐ, teoriksel olarak NMR ve IR çalıŐmalarını gerekleŐtirmıŐlerdir. Şen ve ark. (2014), siklobütan, tiyazol halkası ve Schiff bazı içeren bileşiğin tek kristalinin sentezini ve tüm spektroskopik çalıŐmalarını hem deneysel hem de teorik olarak yapmıŐlardır. Ayrıca bu bileşiğin HOMO-LUMO sınır orbitallerini ve moleküler elektrostatik potansiyel haritasını da DFT yöntemi ile de elde etmiŐlerdir.

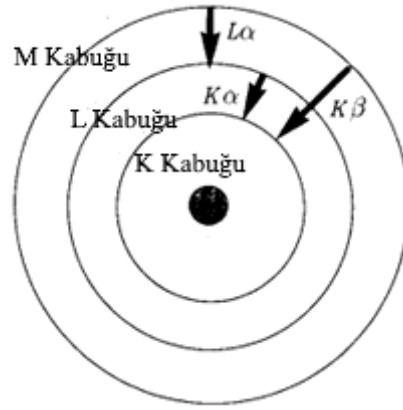
3. GENEL BİLGİLER

3.1. X-IŞINLARININ ELDE EDİLMESİ VE X-IŞINI KIRINIMI YÖNTEMİ

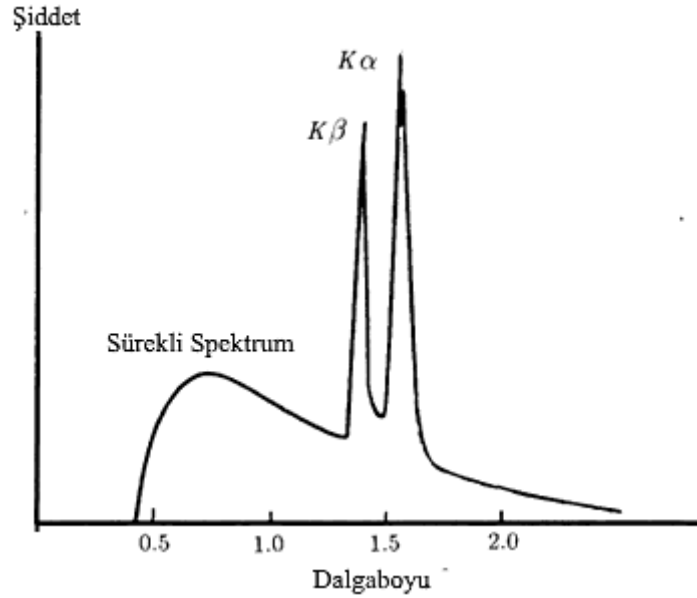
3.1.1. X-Işınlarnının Elde Edilmesi

Hızlı hareket eden elektronlar aniden yavaşlatılarak ve kinetik enerjileri doğrudan veya dolaylı olarak radyasyona dönüştürülerek, 0.1-100 Å'luk dalga boylarına sahip X-Işınları üretilir. Genellikle X-Işınları üretmek için kullanılan ekipman, elektron demeti üreten bir katot ve X-Işının hedefi olan sabit bir metal anottur. Bu bileşenler vakumlu kapalı bir cam tüp içinde yer alır. X-Işını üretimi yüksek miktarlarda ısı oluşmasına sebep olur, bu nedenle hedefi (Anot) saran bir kap içinde dolaşan su akışı ile soğutulur.

Anot hedefi hızlı hareket eden elektronlar tarafından bu şekilde bombalandığında iki tür radyasyon (Işınım) üretilir. Beyaz radyasyon olarak adlandırılan bu radyasyon, elektronlar ve hedef arasındaki basit çarpışmalarla üretilir. Çarpışma sırasında basit enerji değişimine ek olarak, anot içindeki metal atomları bir iç yörüngeden elektronunun kaybedilmesi ile iyonlaşabilir. Bir dış yörüngedeki elektron daha sonra bir iç yörüngeye hareket eder ve hedef malzemeye özgü dalga boyunda bir ışınım yayılır (Şekil 3.1(a)). Üretilen bu X-Işınlara, karakteristik X-Işınları denir; çünkü bunların doğası hedef (Anot) yapmak için kullanılan maddenin atomik karakterine bağlıdır. Genellikle karakteristik X-Işını kırınım çalışmaları için kullanılan metal anot bakır veya molibden atomlarından yapılır. Molibden radyasyonu, daha kısa dalga boyuna ve daha yüksek yoğunluğa sahiptir. Uygulamada, bakır bir hedefin karakteristik X-Işınının karakteristik spektrumu Şekil 3.1(b)'de gösterildiği gibi, tek bir dalga boyundan değil, birkaç keskin çizgiden oluşur. Tek dalga boylu bir ışın elde etmek için bu spektral çizgilerden bir tanesi hariç hepsi filtrelenmelidir. X-Işını kırınımında genellikle K_{α} ışınımı seçilir (Glusker ve ark., 1994).



(a)



(b)

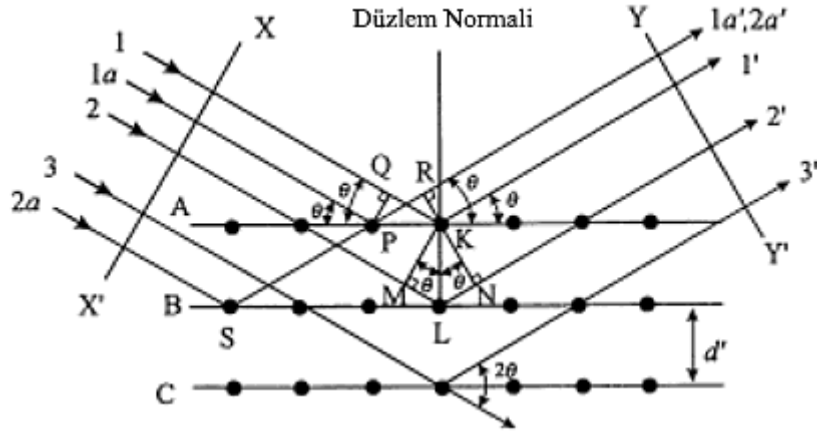
Şekil 3.1.(a) Elektronik enerji seviyeleri (b) Karakteristik x-ışınları

3.1.2. X-Işınlarının Kırınımı Ve Bragg Kanunu

Bir kristalin bileşeni olan atomlar, salınım yapan elektronlar vasıtasıyla X-Işını ışınlamayı ile aynı dalga boyuna sahip ve atomları merkez alan küresel dalgalar olan X-Işınları üretir. X-Işınlarının kristaller tarafından kırılma olayı, iki veya daha fazla dalga arasındaki belirli faz ilişkilerine sahiptir ki bu, dalgaların yol uzunluğundaki farklılardan üretilen fazdaki farklılıklar ve faz farkıyla ilgili genlikte bir değişikliktir. Kırınımına

uğrayan ışınlar arasındaki yol farkı sıfır veya tamsayı katı ise bu iki dalga tamamen aynı fazdadır. Işınlar arasındaki yol farkını $\Delta\lambda$ ve dalga boyunuda λ olarak kabul edersek, herhangi iki dalganın fazı genellikle yol farklarına karşılık gelen $\Delta\lambda$ sapmasını gösterir. İki dalganın fazı tamamen eş zamanlı olduğunda $\Delta\lambda$ değeri, λ 'ın tamsayı katıyla verilir ve iki dalga birleşerek orijinaline benzer bir sentezlenmiş dalga oluşturur ve genliği iki katına çıkar. Yol farkı, kristale göre X-Işınının yönüne bağlıdır. $\Delta\lambda$ değeri $\lambda/2$ olduğunda, iki dalga birbirini sönmeler ve tamamen zıt fazlı olurlar. Bu sönmelenme dalgaların yol boyunca herhangi bir noktada aynı büyüklüğe ancak zıt genliğe sahip olması gerçeğinden kaynaklanır.

Kristalle gelen X-Işınları ve kristallerden saçılan X-Işınları arasındaki yol farkının, dalga boyu λ 'nın tamsayı katı olan ortak bir ilişki bulmak için önemli ve bilindik yöntem Bragg açısını içeren Bragg yasası kullanılır. Bragg yasasının anlaşılmasını kolaylaştırmak için, Şekil 3.2 üzerinde iki geometrik ilişki açıklanırsa:



Şekil 3.2. Kristal düzlemlerinden kırınımına uğrayan x-ışınları

1. Gelen X-Işını ile yansıma düzleminin normali arasındaki açı, kırılan X-Işını ile normal arasındaki açıya eşittir. Gelen X-Işını, normal düzlem ve kırılan X-Işını daima aynı düzlemedir.
2. Kırılmış X-Işını ile gelen ışın doğrultusu arasındaki açı her zaman 2θ 'dır ve bu açı "kırınım açısı" olarak adlandırılır.

λ dalga boyundaki gelen X-Işınları, tüm atomların düzlemsel aralıkları d' olan

periyodik bir diziye yerleştirildiği bir kristale çarparsa, "Bragg durumu" veya "Bragg yasası

$$2d' \sin \theta = n\lambda \quad (3.1)$$

olduğu zaman yeterli yoğunluğa sahip kırınım ışını saptanır.

Burada, "n" yansımanın mertebesidir ve $\sin\theta$ 'nın 1 den büyük olmaması şartı ile uyuşan herhangi bir tam değer alabilir ve komşu düzlemlerden saçılan ışınların yol farkı dalga boyu sayısına eşittir. Hem λ hem de d' sabit değerleri için, kırınım birkaç açıda gerçekleşir ve $n = 1,2,3,\dots$ değerlerine karşılık gelir.

Birinci dereceden yansıma ($n=1$), Şekil 3.2'de 1' ve 2' ile gösterilen iki saçılmış X-Işını arasındaki yol farkı bir dalga boyudur. X-Işınları 1' ve 3' arasındaki yol farkı iki dalga boyu vb. Tüm düzlemlerdeki tüm atomlardan gelen kırınımına uğrayan X-Işınları, Bragg yasasını sağlayan belli bir yönde kayda değer yoğunlukta ışın demetinin üretilmesi için tamamen aynı fazda kabul edilir. Eşitlik 3.1'de $d=d'/n$ alınarak;

$$2d \sin \theta = \lambda \quad (3.2)$$

eşitlik 3.2 olarak yeniden yazılabilir. Bragg yasasının bu formu sıklıkla kullanılır. Kristal yapıdan kırınım deseni elde edebilmek için Bragg yansıması $2d \geq \lambda$ şartını sağlaması gerekmektedir.

Genel olarak, d düzlem aralığına sahip belirli bir kristal düzlemden (hkl) n 'inci dereceli yansıma, bir düzlemden ($nh nk nl$) birinci derece yansıma olarak düşünülebilir. ($nh nk nl$) düzlemi (hkl) düzlemine paralel olduğunda, ($nh nk nl$) düzleminde yansıma, ($d=d'/n$) uzaklıktaki diğer düzlemlerden birinci derece yansıması ile eşdeğerdir.

Kenar uzunluğu a olan bir sistem için miller indisleri ve komşu düzlemler arası uzaklık d arasında;

$$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)}{a^2} \quad (3.3)$$

Bağıntısı mevcuttur. Bragg kanunu, eşitlik 3.3'deki denklem ile birleştirilerek, aşağıdaki denklem elde edilir. Bu denklem λ dalga boyunu kullanan deneylerde kullanılır.

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2) \quad (3.4)$$

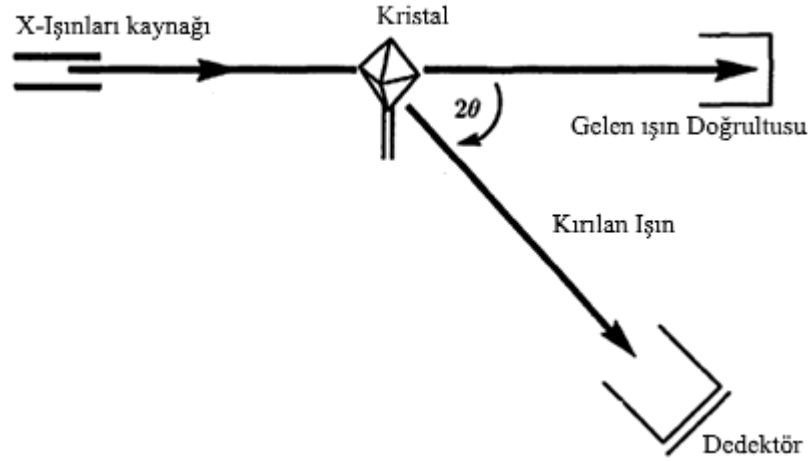
Eşitlik (3.4), kırınım yönlerine karşılık gelen kırılma açısının, birim hücrenin şekli ve boyutundan belirlenebileceğini önermektedir. Bu durum, maddelerin yapısal analizi için önemli bir noktadır. Bu önerme çok değerlidir çünkü bilinmeyen bir kristal yapısını saçılma açılarını ölçerek belirleyebiliriz. Başka bir deyişle kırınım açısı, ve saçılan X-Işınlarnın yönü birim hücredeki atomların konumuna doğrudan bağlıdır (Waseda ve ark., 2011).

3.1.3. X-Işınlarnın Saptanması İçin Aygıtlar

Bragg yansımalarının yoğunluğunu kaydetmek için kullanılan çeşitli algılama yöntemleri vardır. Filmler ve sayaçlar, X-Işını kırınım verilerini kaydetmek için yaygın olarak kullanılan algılama sistemleridir. Her ikisi de X-Işınlarnına oldukça duyarlıdır ve kırılan ışınların yoğunluğunu kesin bir şekilde ölçebilir. (Şekil 3.3). Her bir Bragg yansımalarının bir filmde nerede olduğunu biliyorsak $\sin \theta / \lambda$ ve dolayısıyla h , k , l 'yi belirlemek mümkündür. Filmin üzerindeki karanlık noktaları biliyorsak yoğunlukları birleştirilerek Bragg yansımalarının yoğunluğunu belirlemek mümkündür.

En eski ve en basit kayıt cihazı fotoğraf filmidir. Aynı zamanda bu, Wilhelm Conrad Roentgen'in X-Işınlarnının mükemmel penetrasyonunu göstermek için elindeki kemiklerin fotoğraflarını çekerken kullandığı yöntemdir. X-Işınları, görünür ışık gibi, fotoğraf filminin emülsiyonunda bulunan gümüş halid (halojen tuzu) ile etkileşime girer. Film, kırılmış ışınların film ile temas ettiği konumlar siyah metalik gümüşe dönüşecek şekilde

geliştirilmiştir. Her noktanın optik yoğunluğu veya karanlığı bu yansımanın yoğunluğuyla orantılıdır. Görsel deneylerle bir fotoğraf filmi üzerinde farklı noktalarda, farklı uzaklıklar için Bragg yansımalarının yoğunluğu kaydedilmiş ve kıyaslanmıştır. Yoğunluk, maruz kalma zamanıyla orantılı olduğu için, bilinen yoğunluklu standart bir kırılma noktaları serisi elde edilmiştir.



Şekil 3.3. Dedektör sistemi geometrisi

Bununla birlikte yoğunluğun daha kesin ölçümleri, film üzerinde düzenli olarak aralıklı ızgaralarda optik yoğunluğu kaydeden bir film tarama fotometresi kullanılarak yapılır. Yoğunluk ölçümleri, sabit yoğunluklu bir ışık kaynağının yoğunluğuyla karşılaştırıldığında film tarafından iletilen ışık fraksiyonundan elde edilir.

Elektronik dedektörler, difraktometrenin hassasiyetini film yöntemlerinin verimliliği ile birleştirir. Elektronik dedektörler, çok sayıdaki Bragg yansımalarının yoğunluğunu aynı anda, X-Işını filminin yoğunluğuna benzer şekilde kaydedebilir. Temel olarak iki tür elektronik dedektör vardır: çoklu oranlı sayaçlar ve televizyon tipi okuyucu içeren sintilasyon (Parıldama) ekranları. Her iki dedektör de, ışınımın enerjisini bir elektrik yüküne dönüştürerek yükü ve konumunu kaydederek işlev görür. Elektronik dedektörler radyasyona daha duyarlıdır. Sonuç olarak, kırınım verileri daha kesin ve hızlı bir şekilde toplanabilmekte ve daha az zamanda çok sayıda yoğunluk ölçümü yapılabilmektedir, bu nedenle bozunan veya radyasyona duyarlı kristaller daha verimli bir şekilde incelenebilmektedir. Elektronik dedektörlerin ikinci avantajı,

yoğunluk bilgisinin bilgisayar tarafından okunabilir bir formda saklanmasıdır (Glusker ve ark., 1994).

3.1.4. Bruker/D8 QUEST Difraktometresi

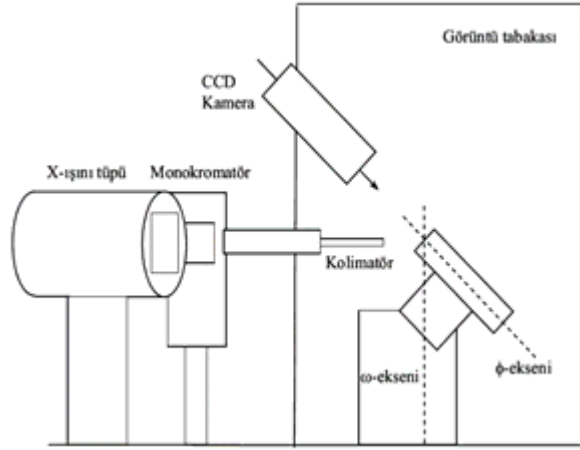
Bir tek kristal difraktometresinin numuneyi tutan ve yönlendiren bir gonyometresi, X-Işınları kaynağı, kırınımına uğrayan ışınları algılayan dedektör ve bu cihazları kontrol eden bir bilgisayardan oluşur.

Bruker/D8 QUEST difraktometresi ile bu tez çalışmasında incelenen örnekler için kırınım verileri toplanmıştır.

Bruker/D8 QUEST cihazının en önemli özelliği kristal yapı çözümü için gerekli olan verilerin elde edilmesindeki doğruluk ve bu verilerin hızlı bir şekilde elde edilmesidir.

Gonyometre başlığında bulunan kristal örnek, 0-360° aralığında değişen değerler alabilen ϕ -ekseni ve 0-180° aralığında dönebilen düşey ω -ekseni ve etrafında dönebilmektedir.

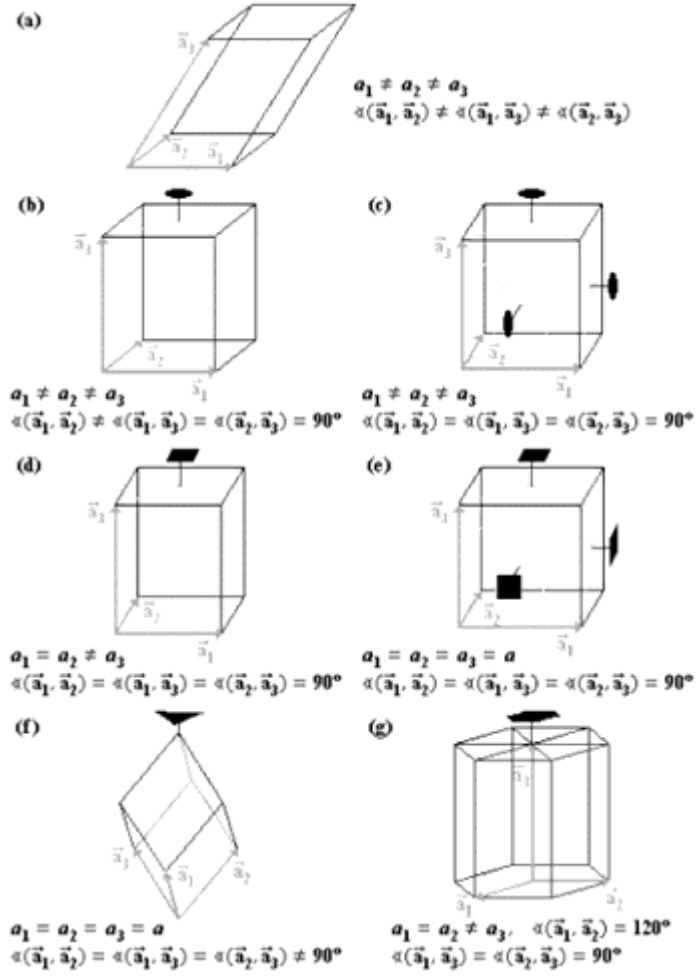
Mo, Cu ya da Ag radyasyonu verebilen X-Işınları kaynağı difraktometreye kolayca adapte edilebilmektedir. Cihazda küçük tek kristallerin moleküler yapılarını belirlemek için $\text{MoK}\alpha$ radyasyonu kullanılır. Görüntü plakası sayesinde çok kısa zaman aralıklarında çok fazla sayıda kırınım verisi elde edilebilmektedir. Kristalden gelen kırınımın bu tabaka üzerinde görüntülenmesini sağlayan madde Eu^{+2} iyonu katkılandırılmış BaFBr'dir. Burada kullanılan BaFBr: Eu^{+2} kristali tetragonal bir yapıya sahip iyonik bir kristaldir. Görüntülerin elde edilmesini sağlayan fiziksel olay ise "optik uyarımlı ışıltama"dır. Plakada oluşan görüntüler ise He-Ne lazeriyle okunur ve bilgisayara gönderilir. Burada veriler Kartezyen koordinatlara dönüştürülür (Karakurt, 2012).



Şekil 3.4. Bruker/D8 QUEST geometrisi

3.1.5. Kristal Sistemleri

Belirli bir kristal sisteminde, tüm örgü noktaları aynı nokta simetrisine sahiptir. Bununla birlikte, tüm örgü noktalarının uzaydaki dağılımı örgülerin her birinde farklı olabilir. Üç boyutta, *holohedries* olarak adlandırılan ve her biri bir kristal sistemi tanımlayan sadece 7 örgü nokta simetrisi vardır. Belirli bir kristal sisteme ait her örgü konvansiyonel olarak kendi sonsuz örgüsüyle aynı noktasal simetriye sahip olan konvansiyonel birim hücrelerine sahiptir, çünkü her hücrenin simetrisi aynıdır, bunlardan birini kristal sistemi için konvansiyonel bir hücre olarak ele alabiliriz. Şekil 3.5'de, üç boyutlu olarak 7 kristal sistem için konvansiyonel hücreler gösterilmiştir (Szwacki ve ark., 2011).



Şekil 3.5. Kristal sistemleri (a)Triklinik (b)Monoklinik (c)Ortorombik (d)Tetragonal (e) Kübik (f)Trigonal (g)Hekzagonal

3.1.6. Bragg Yansımalarının Şiddeti Ve Atomik Saçılma Faktörü

X-Işını kırınım şiddetleri, bilgisayarla kontrol edilen, kısa sürede ölçüm alınabilen ve çok duyarlı ölçüm yapılacak deney aletleri olan tek kristal difraktometreleri ile toplanmaktadır. Bütün difraktometrelerde genel ilke olarak gelen ve yansıyan ışınlar yatay düzlemindedir. Yani X-Işını kırınım kaynağı sabit ve bir doğrultuda ışın verir. Sayaç ise sadece yatay düzlemde, bu düzleme dik bir eksen etrafında dönebilir. Böylece bir (hkl) düzlemi Bragg yansıma konumuna gelirse X-Işını kırınımına uğratılır ve kırınımına uğrayan X-Işını şiddeti ölçülebilir. X-Işını kırınım şiddeti yapı faktörüne bağlı olarak,

$$I \sim |F(hkl)|^2 \quad (3.5)$$

şeklinde verilebilir. Şiddet verileri üzerinde gerekli fiziksel ve geometrik düzeltmeler yapıldıktan sonra, yapı faktörleri elde edilmektedir. X-Işınları kırınım şiddetleri toplandıktan ve şiddet verilerine gerekli düzeltmeler yapıldıktan sonra, kristal yapının tanımlanması yani çözümlenmesi işlemine geçilir. Yapı analizinin esas amacı birim hücre içerisindeki elektron yoğunluğu dağılımını bulmaktır. Elektron yoğunluğu dağılımı, yapı faktörüne bağlı olarak,

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{hkl=-\infty}^{\infty} F(hkl) e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (3.6)$$

x,y,z : Atomlara ait kesirsel koordinatlar
F(hkl) : Yapı faktörü
V : Birim hücre hacmi

eşitlik 3.6 ile verilmektedir. Eşitlik (3.6)'dan görüldüğü gibi, elektron yoğunluğu $\rho(xyz)$ yapı faktörü F(hkl)'nin Fourier dönüşümüdür. Deneysel olarak ölçülen değerler ile yapı faktörü arasında $I(hkl) \sim |F(hkl)|^2$ bağıntısı vardır. Bu bağıntıdan, kırınıma uğrayan X-Işınları arasında faz farkı bilgisinin olmadığı görülür. Eşitlik (3.6)'da $F(hkl) = |F(hkl)| e^{i\phi}$ şeklinde yazılırsa (ϕ - faz), kristalde kırınıma uğrayan X-Işınları arasındaki faz farkını da yapı faktörüne eklemiş oluruz. Böylece ölçülen şiddet verilerine doğrudan bağlı bir denklem elde edilmiş olur. Deneysel olarak faz farkları ölçülemediğinden faz problemini çözebilmek için, çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Kristal yapı çözümlenmesi 60'lı yılların başına kadar Ağır Atom Yöntemi, Patterson fonksiyonları gibi yöntemler kullanılarak yapıyordu. Bu yöntemlerle içinde az sayıda atom olan (Diğerlerine göre atomik kütlesi büyük olan birkaç atom) ve basit yapıya kristal yapılar çözülebiliyordu. Sonraki yıllarda fazların belirlenmesini olasılıklara dayandıran, doğrudan X-Işını kırınım verilerinden faydalanan direk yöntemlerin geliştirilmesiyle yapı çözümlenmesindeki sınırlamalar ortadan kalktı. Elektron yoğunluğu dağılım fonksiyonunu, faz farkını da dikkate alarak tekrar yazarsak,

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{hkl=-\infty}^{\infty} F(hkl) e^{-2\pi i(hx+ky+lz)+i\phi} \quad (3.7)$$

denklemini elde edilir. Bu denklem kristalografik bilgilerden birim hücrenin yapısını yeniden yapılandırma temel önem taşımaktadır (Baker ve ark., 2007).

3.1.7. Kristal Yapının Belirlenmesi Ve Arıtılması

Kristal yapı direk yöntemler kullanılarak atomik parametrelerin yaklaşık değerleri çözümü işlemi ile yapılır. Kristal yapıdaki eksik parametreler tamamlanması için ve fark Fourier ve en küçük kareler yöntemleri kullanılarak yapının arıtılması ile atomların konumsal ve sıcaklık parametreleri daha duyarlı olarak bulunur.

3.1.7.1. Fark fourier ve en küçük kareler yöntemleri

Kristal yapıdaki eksik atomik parametreleri tamamlama ve arıtım işlemi için kullanılan yöntemlerden biri, Fark Fourier yöntemidir. Bu yöntemle, konumu belirlenemeyen ya da yanlış konumda bulunan atomlar belirlenir. Elde edilen kristal yapı ile gerçek yapı arasındaki uyumu görebilmek için görmek için, deneysel ve teorik elektron yoğunlukları arasındaki farka bakılır ve bu fark,

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_h \left(|F_h^{göz}| - |F_h^{hes}| \right) e^{-2\pi i\vec{h}\cdot\vec{r} + i\phi_h^{hes}} \quad (3.7)$$

şeklini alır. Bu yöntem, tüm kristal yapılara uygulanarak, eksik atomik parametreler belirlenmiş olur.

En küçük kareler yönteminde ise hesaplanan ve gözlenen yapı faktörleri arasındaki farka bakılarak, bu karşılaştırma yapılabilir. Yine aynı şekilde bu yöntem ile yapılan arıtım işlemi ile kristal yapı tam olarak çözümlenebilir. Ayrıca Bragg yansıma şiddet verilerinin tümü aynı duyarlılıkta toplanmadığı için ölçülen şiddetler, ölçümdeki duyarlılık derecesine göre belirli bir ağırlık çarpanı ile çarpılır. Ağırlık

çarpanı $w(hkl)$, veri işleme aşamasında her yansıma için belirlenir ve bu değerlerde kullanılarak (3.8) ifadesindeki toplama işlemi tüm gözlenen yansımalar üzerinden yapılır (Giacovazzo ve ark., 1992).

$$Q = \sum_{hkl} w(hkl) (|F_{göz}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)|)^2 \quad (3.8)$$

3.1.7.2. Yapı çözümünde doğruluk kriterleri

İyi bir yapı çözümlemesi elde edebilmek için önemli kriterlerden birisi, gözlenen ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki uyumu gösteren R ve ağırlık fonksiyonu kullanılarak elde edilen R_w değeridir.

$$R = \frac{\sum_{hkl} (|F_{göz}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)|)^2}{\sum_{hkl} (|F_{göz}(hkl)|)^2} \quad (3.9)$$

$$R_w = \frac{\sum_{hkl} w (|F_{göz}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)|)^2}{\sum_{hkl} w (|F_{göz}(hkl)|)^2} \quad (3.10)$$

Çözümleme sonucunda R değerinin 0.06 dan, R_w değerinin ise 0.15'ten küçük olması beklenir.

Doğruluk derecesini belirlemede kullanılan başka bir faktör ise; “*Yerleştirme Çarpanı (Goodness of Fit Parameter)*” olarak bilinen S çarpanıdır,

$$Goof = S = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w (|F_{göz}(hkl)|^2 - |F_{hes}(hkl)|^2)}{N - N_p}} \approx 1 \quad (3.11)$$

Çözümleme sonucunda atomların koordinatlarının doğruluğunu gösterir. Bu

eşitlikte n arıtım için kullanılan yansıma sayısı olup, p ise toplam parametre sayısıdır. Arıtım işlemi bittiğinde S değerinin 1'e yakın değerde olması beklenir. S değerinin 1 den çok büyük yada küçük çıkması yapıdaki uyumsuzluğun göstergesidir (Giacovazzo ve ark., 1992).

3.2. SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLER

Spektroskopi bilindiği gibi, elektromanyetik ışınların incelenecek madde ile etkileşmesi ve maddenin içeriği hakkında bilgi edinme tekniğidir. Spektroskopik yöntemler günümüzde Tıptan Ziraata kadar olmak üzere çok geniş uygulama alanına sahiptir.

3.2.1. İnfrared Spektroskopisi

İnfrared (IR) spektroskopisi; moleküllerdeki atomlar arasındaki bağların titreşim frekanslarını ölçer ve organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonel gruplar bulunur. Organik ve inorganik bileşiklerin yapılarının analizinde daha çok IR ışınlarından yararlanır. Moleküllerin titreşim hareketleri eğilme ve gerilme titreşimleri olarak ikiye ayrılır. Eğilme titreşimleri ise yana bağların burulması, makaslama gibi bağların açılıp kapanması şeklinde düşünülebilir. Gerilme titreşimleri ise, iki atom arasındaki gerilen bağların simetrik veya asimetrik olarak uzaması veya kısalması sonucunda ortaya çıkar. İnfrared ışınması (IR) elektromanyetik spektrumda görünür bölge ile mikrodalga arasında yer alır. Bu bölgede yer alan ışınlar dalga boyu 0.8-500 μm , dalga sayısı biriminden ifade edilecek olursa 12.500-20 cm^{-1} olan ışınlardır. 0.8-2.5 μm bölgesine yakın IR, 2.5-25 μm bölgesine orta IR ve 25-500 μm bölgesine de uzak IR denir (Hasançebi, 2006). Organik madde spektrumlarının özellikle de 2000 cm^{-1} 'den sonra gelen kısmı daha ayrıntılıdır. Bilimsel araştırmalarda daha çok bu bölge kullanılır.

3.2.2. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi

Nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi, moleküllerdeki atom çekirdekleri tarafından elektromanyetik ışımının radyo dalgaları (Radyo frekansı) bölgesinin soğurulması sonucu ortaya çıkar. Hem atom numaraları ve hem de atom kütle numaraları çift olanlar hariç (Yani spin kuantum sayısı sıfırdan farklı olan) bütün atom çekirdekleri, küçük bir mıknatıs olarak davranırlar, yani manyetik momentleri vardır. Nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi, 1946'dan bu yana ve özellikle 1970'lerde Fourier dönüşümü (FT) NMR spektroskopisinin gelişmesiyle ayrı bir bilim dalı olarak görülecek kadar önemli olmuştur. Bütün organik bileşiklerin analizinde ^1H - ve ^{13}C -NMR spektroskopileri çok kullanılır ve kırmızı ötesi spektroskopi ile beraber organik yapı analizinde kullanılan önemli yöntemlerdir (Karakurt, 2012).

3.3. MOLEKÜLER MODELLEME

Bu tez çalışmasında teorik yöntemlerden *Ab initio* hesaplama yöntemi kullanılmıştır. *Ab initio* moleküler orbital yöntemleri kuantum mekaniğini temel alan yöntemleri kullanarak kuramsal hesaplamalar yapar. *Ab initio* yöntemleri, deneysel verileri kullanmadan temel fiziksel sabitleri (Işık hızı, Planck sabiti, elektronların kütlesi) kullanarak hesaplama yapar (Jensen, 1999). Spektroskopik büyüklüklerin hesabı için, *Ab initio* yöntemlerden yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) için enerji ifadesinin 1. ve 2. analitik türevleri kullanılmıştır (Pople ve ark., 1979).

3.3.1. Molekül Geometrisi Ve Optimizasyonu

Molekülün geometrisinden, moleküldeki atomların 3 boyutlu uzay yerleşimleri ve koordinatları anlaşılmaktadır. Molekülün minimum enerjisine karşılık gelen, moleküldeki atomik koordinatları bulmaya geometrik optimizasyon denir.

3.3.2. Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP)

Moleküler elektrostatik potansiyel $V(r)$, bir molekülün reaksiyon bölgelerinin bulunmasında özellikle, elektrofilik ve nükleofilik reaksiyonları daha iyi anlayabilmek için önemli bir özelliktir (Luque ve ark., 2000).

Moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritasında negatif (kırmızı) bölgeler nükleofilik bölgeyi, pozitif bölgeler (mavi) ise elektrofilik bölgeyi göstermektedir. Molekülün reaksiyon aktivitesinin yüksek olduğu bölgeler, elektrofilik ve nükleofilik bölgeler belirlenerek tespit edilebilir.

3.3.3. Moleküler Sınır Orbitaler

Moleküldeki sınır orbitalleri HOMO ve LUMO olarak isimlendirilir. HOMO, bir molekülde 'Tam Doldurulmuş En Yüksek Moleküler Orbital'dir. LUMO ise bir moleküldeki 'İşgal Edilmemiş En Düşük Moleküler Orbital' olarak tanımlanabilir. LUMO ve HOMO'daki bir elektron uyarıldığında elektronun yerleşeceği ilk sınır orbitaldir. LUMO'daki bir elektronun moleküle bağlanma enerjisi olarak da tanımlanabilir (Karakurt, 2012). Bu orbitaller molekül içi etkileşmeleri açıklarlar. HOMO enerjisi elektron verme yatkınlığını, LUMO enerjisi ise elektron alma yatkınlığını belirler. Bu iki orbital arasındaki enerji farkı ise molekülün kimyasal kararlılığının bir ölçüsüdür ve elektron iletkenliğinin bir ölçüsü olmasından dolayı moleküler elektriksel taşıma özelliklerinin belirlenmesinde kritik bir parametredir. Dolayısıyla bu enerji farkı, moleküllerin kimyasal ve spektroskopik özelliklerinde büyük ölçüde sorumludur (Atkins ve Paula, 2006). Elektron yoğunluğu ve FMO orbital (HOMO ve LUMO) enerjileri moleküler özellikleri ve biyolojik aktiviteleri açıklamak için oldukça önemlidirler. Fonksiyonel açıdan elektron transfer kapasitesi fazla olan ligantların hedef protein yapısı ile daha iyi etkileşime girerek, proteine tutunmaları ve bağlanmaları daha kolay olabilmektedir. Ligand bağlama alanının moleküler mekanizması, kuantum kimyasal seviyede aşağıdaki gibi açıklanmıştır: Nükleofilik molekül (İlaç) üzerindeki HOMO orbitalleri, elektrofilik ajan (Enzim aktif bölgesi) üzerinde yer alan LUMO orbitalleri ile etkileşime girer (Selvaraj ve Singh, 2014).

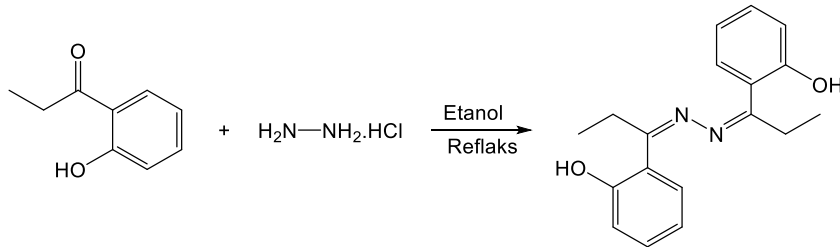
4. MATERYAL VE YÖNTEMLER

4.1. KRİSTALLERİN SENTEZLENMESİ

Bu tez çalışmasında incelenen, 2,2'(hidrazin-1,2-diilidenbis(*propan-1-il-1-iliden*))difenol ($C_{18}H_{20}N_2O_2$) ve 2-((2-(4-(3-(2,5-Dimetilfenil)-3-metilsiklobütil)tiyazol-2-il)hidrazon)metil)fenol ($C_{23}H_{25}N_3OS$) kristalleri Fırat Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü laboratuvarında, sentezlenmiştir.

4.1.1. $C_{18}H_{20}N_2O_2$ (I) Kristalinin Sentezi

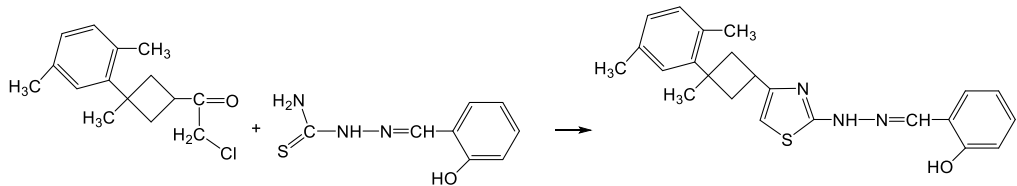
Katalitik miktarda *p*-toluen sülfonik asit ile birlikte 50 mL etanol içindeki 2'-hidroksipropiofenon (10 mmol) çözeltisine, 20 mL saf etanol içindeki bir hidrazinyum hidroksit (30 mmol) çözeltisi ilave edildi ve çözelti karıştırıldı. Reaksiyonun sonu IR spektroskopisi ile belirlendi. Elde edilen madde yavaş yavaş su ile çöktü ve etanol çözeltisinin yavaş yavaş buharlaşmasıyla kristalleştirildi. Verim: % 97, E.N.: 412 K. $C_{18}H_{20}N_2O_2$ (I) kristalinin kimyasal diyagramı Şekil 4.1'de verilmiştir. Karakteristik IR bandları: 4000-2200 cm^{-1} $\nu(-OH)$, 3090 cm^{-1} $\nu(C-H$ aromatik), 2980-2874 cm^{-1} ν (alifatik), 1609 cm^{-1} (C=N azometin), Karakteristik 1H NMR ($CDCl_3$, δ , ppm): 1.36 (t, $j= 7.8$ Hz, 3H, $-CH_3$), 3.10 (q, $j = 7.8$ Hz, 1H, $-CH_2-$), 6.99 (td, $j_1= 7.6$ Hz, $j_2= 1.2$ Hz, 1H, aromatik), 7.08 (dd, $j_1= 8.3$ Hz, $j_2= 1.2$ Hz, 1H, aromatik), 7.42 (td, $j_1= 8.0$ Hz, $j_2= 1.6$ Hz, 1H, aromatik), 7.68 (dd, $j_1= 8.0$ Hz, $j_2= 1.6$ Hz, 1H, aromatik), 13.48 (s, 2H, $-OH$). Karakteristik ^{13}C NMR ($CDCl_3$, δ , ppm): 173.25, 161.20, 132.97, 128.78, 119.09, 118.15, 117.70, 21.64, 11.77.



Şekil 4.1. $C_{18}H_{20}N_2O_2$ (I) Kristalinin sentez şeması

4.1.2. C₂₃H₂₅N₃OS (II) Kristalinin Sentezi

Bu bileşik, bazı değişiklikler yapılarak literatürdeki yöntemle sentezlendi (Cukurovali ve ark., 2006). 50 mL etanol içindeki bir 2-hidroksi-benzaldehid (1.2212 g, 10 mmol) çözeltisine, 20 mL mutlak etanol içindeki bir tiyosemikarbazid (0.9113 g, 10 mmol) çözeltisi, katalitik miktarda *p*-Toluen sülfonik asit ile reaksiyona sokuldu ve karıştırıldı. Reaksiyonun sonu IR spektroskopisi ile belirlendi. Karışım oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, 20 mL mutlak etanol içindeki bir 2-Kloro-1-(3-(2,5-dimetilfenil)-3-metilsiklobutil) etanon (2.5076 g, 10 mmol) solüsyonu ilave edildi. Karışım, IR ile reaksiyon yolunu kontrol ederek 2 saat boyunca sürekli karıştırılarak oda sıcaklığında tutuldu. Çözelti oda sıcaklığına soğutuldu ve daha sonra sulu bir NH₃ çözeltisi (% 5) ile alkali hale getirildi ve açık kahverengi çökelti emme ile ayrıldı, birkaç kez sulu NH₃ çözeltisi ile yıkandı ve havada kurutuldu. Kristal yapı tayini için uygun tek kristaller, etanol çözeltisinin yavaşça buharlaştırılmasıyla elde edildi. Verim: % 68, E.N.: 447 K. C₂₃H₂₅N₃OS (II) kristalinin kimyasal diyagramı Şekil 4.2’de verilmiştir. Karakteristik IR bandları: 3436 cm⁻¹ ν(-OH), 3173 cm⁻¹ ν(-NH-), 2979-2874 cm⁻¹ ν(alifatik), 1618 cm⁻¹ (C=N tiyazol), 1586 cm⁻¹ ν(C=N hidrazon), 760 cm⁻¹ ν(C-S-C tiyazol). Karakteristik ¹H NMR (CDCl₃, δ, ppm): 1.48 (s, 3H, -CH₃ siklobütan), 2.21 (s, 3H, *o*-CH₃ on *p*-ksilen), 2.31 (s, 3H, *m*-CH₃ on *p*-ksilen), 2.55-2.57 (m, 4H, -CH₂-, siklobütan halka), 3.56 (beşli, *j* = 8.8 Hz, 1H, >CH- siklobütan halka), 6.07 (s, 1H, =CH-S, tiyazol halka), 6.81 (s, 1H, aromatik), 6.89-7.09 (m, 3H, aromatik), 7.14 (d, *j* = 6.8 Hz, 1H, aromatik), 7.28-7.33 (m, 3H, aromatik -NH-), 8.14 (s, 1H, N=CH- azometin), 10.61 (1H, -OH). Karakteristik ¹³C NMR (CDCl₃, δ, ppm): 168.54, 157.79, 151.07, 148.57, 147.78, 135.33, 131.29, 131.19, 130.98, 130.27, 126.66, 126.24, 119.56, 118.06, 116.87, 99.58, 40.93, 39.86, 30.03, 27.53, 21.06, 19.56.



Şekil 4.2. C₂₃H₂₅N₃OS (II) Kristalinin sentez şeması

4.2. ÖLÇÜM SİSTEMLERİ

4.2.1. X-Işını Kırınım Sistemi Ve Yapı Çözümleme Yöntemi

Bu tez çalışmasında incelenen kristallerin X-ışını kırınım verileri Sinop Üniversitesi araştırma merkezi laboratuvarında bulunan Bruker/D8 QUEST difraktometresi ile MoK α ışını kullanılarak toplanmıştır. Kristallerin yapı çözümü SHELXT-2014 (Sheldrick, 2014) yazılımıyla direkt yöntemler kullanılarak elde edildi. Çözüm aşamasında hidrojen dışındaki atomların konumlarını tayin etmek için tam matris en küçük kareler yöntemini kullanan SHELXL-2014 (Sheldrick, 2015) yazılımıyla ile arıtım işlemi yapıldı. Arıtımın ilk safhasında atom konumlarının daha duyarlı hale gelmesi ve eksik atomların belirlenmesi için izotropik arıtım yapılmıştır. Arıtım sonucunda hidrojen dışındaki eksik atomların olmadığı görülmüş ve anizotropik arıtım yapılmıştır. Arıtımın bundan sonraki aşamasında hidrojen atomları belirlenmiştir. Hidrojen atomlarının konumları birim hücredeki elektron yoğunluğunun Fark-Fourier haritasından veya bindirme yöntemine göre geometrik olarak elde edildi. Hidrojen atomları geometrik olarak yerleştirilirken aromatik C-H bağ uzunlukları 0.93 Å, metilen C-H₂ bağ uzunlukları 0.97 Å, metil C-H₃ bağ uzunlukları 0.96 Å, N-H bağ uzunlukları 0.86 Å olarak ve O-H bağ uzunlukları 0.82 Å sabitlenmiştir. Yapı çözümü ve arıtım işlemi bittikten sonra moleküler çizimler için MERCURY (Macrae ve ark., 2006) programı, hesaplamalar için ise PLATON (Spek, 2008), Olex2 (Dolomanov, 2009) programları kullanılmıştır.

4.2.2. IR Ve NMR Ölçümleri

Kristallerin IR çalışmaları için, Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan IR Mattson FT-IR 1000 spektrometresi kullanıldı. NMR çalışmaları için de, Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan Varian-Mercury 400 spektrometresi kullanılmıştır

4.3. TEORİK HESAPLAMALAR

4.3.1. Gaussian 09 Ve GaussView 5 Programları

Bu tez çalışmasında yapılan teorik hesaplamalar için Gaussian 09 paket programı kullanılmıştır (Frisch ve ark., 2009). Gaussian 09 programı sayesinde atom ve moleküllerin enerjilerini, yapı parametrelerini, enerjiye bağlı titreşim frekanslarını, kuvvet sabitlerini, dipol momentlerini, termokimyasal özelliklerini, elektron ilgisi ve iyonlaşma enerjileri hesaplanabilir. GaussView 5 (Dennington II ve ark., 2007), Gaussian 09'a gönderilecek girdilerin hazırlanmasına yardımcı olan ve Gaussian çıktılarını grafiksel olarak incelemek için tasarlanmış bir programdır.

4.3.2. Teorik Hesaplama Yöntemi

Bu tez çalışmasında incelenen kristallerin teorik hesaplamaları, DFT yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yapılan DFT hesaplamalarında Becke'nin üç parametrelili değiş-tokuş fonksiyoneli (Becke, 1988; Becke, 1993a,b) ve Lee, Yang ve Parr'ın korelasyon fonksiyoneli (Lee ve ark., 1988) içeren ve en yaygın kullanıma sahip değiş-tokuş-korelasyon fonksiyonellerinden biri olan B3LYP karma fonksiyoneli kullanılmıştır. Hesaplamalarda baz seti olarak 6-311G(d,p) kullanılarak sisteme ait geometrik parametreler ve enerji değerleri elde edildi. Moleküllere ait geometri optimizasyonları, IR, NMR spektrumları, MEP ve sınır orbitalleri (HOMO ve LUMO) ve enerjileri DFT yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. Teorik yöntemlerden elde edilen IR titreşim frekansları sonuçlarını deneysel sonuçlara yakınlaştırmak için literatürlerde yer alan düzeltme çarpanı değerleri ile çarpılması gerekmektedir. Bu düzeltme çarpanı B3LYP/6-311G(d,p) için 0.9688 olarak alınmıştır (Merrick ve ark., 2007).

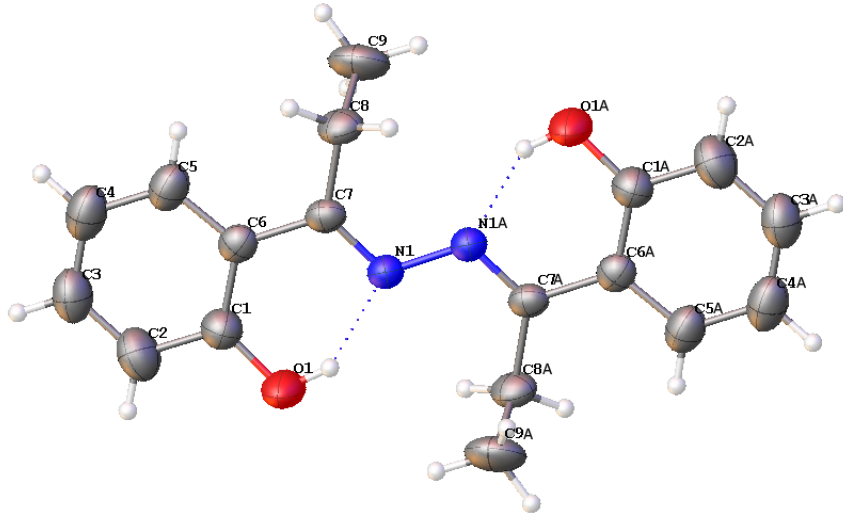
Moleküllerin NMR kimyasal kayma değerlerini belirlemek için GIAO (Gauge-Independent Atomic Orbital) (Dodds ve ark., 1977; Wolinski ve ark., 1990) yöntemi kullanılmış ve referans olarak TMS [tetrametilsilan, Si(CH₃)₄] alınmıştır. Teorik hesaplamalarla bir moleküle ait ¹H-NMR ve ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri belirlenirken öncelikle optimize edilmiş geometri kullanılarak molekülün kimyasal kayma değerleri belirlenir. Daha sonra aynı yöntem ve baz seti kullanmak şartıyla

optimize edilmiş referans molekülün (TMS) kimyasal kayma değerleri belirlenir. Referans molekülün (TMS) kimyasal kayma değerlerinden, incelenen moleküle ait kimyasal kayma değerleri çıkartılarak, araştırılan moleküle ait kimyasal kayma değerleri belirlenmiş olur. TMS için dötero kloroform (CDCl₃) çözücüsü seçilerek hesaplanan ¹H- ve ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri DFT/B3LYP/6-311G(d,p) için sırasıyla 31.30 ve 175.58 ppm'dir.

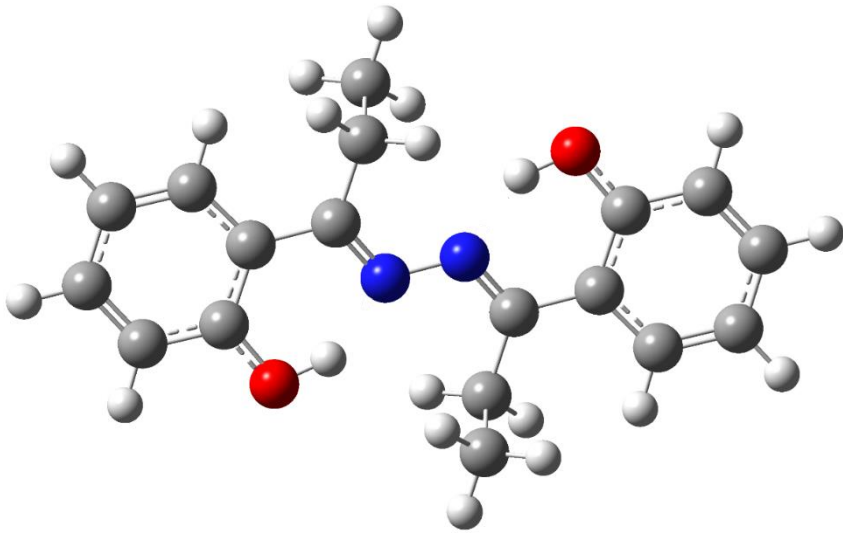
5. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1. C₁₈H₂₀N₂O₂ (I) KRİSTALİ

5.1.1. C₁₈H₂₀N₂O₂ (I) Kristalinin X-Işını Yapı Analizi



(a)



(b)

Şekil 5.1. C₁₈H₂₀N₂O₂ (I) Kristalinin (a) ORTEP-3 (b) Gaussview şekilleri

C₁₁H₁₁N₃OS (I) molekülüne ait kristal parametreleri, veri toplama ve arıtım

sürecindeki ayrıntılar Çizelge 5.1’de, konum ve izotropik titreşim parametreleri Çizelge 5.2’de, sıcaklık parametreleri Çizelge 5.3’de, molekülün, deneysel %40 olasılıklı elipsoitlerle çizilmiş bir diyagramı Şekil 5.1(a)’da ve gaussian programında kullanılan giriş molekülü, Şekil 5.1(b)’de verilmiştir.

Çizelge 5.1. C₁₈H₂₀N₂O₂ (I) Kristaline ait veri toplama ve arıtım değerleri

Kimyasal Formül	C ₁₈ H ₂₀ N ₂ O ₂
Molekül Ağırlığı	148.18
Sıcaklık/K	296.15
Kristal sistem	monoklinik
Uzay grubu	P2 ₁ /n
a/Å	7.6062(7)
b/Å	6.5754(6)
c/Å	15.8462(13)
α/°	90
β/°	96.447(4)
γ/°	90
V/Å ³ (Birim Hücrenin hacmi)	787.52(12)
Z(Birim Hücredeki Molekül Sayısı)	4
D/g/cm ³ (Hesaplanan Yoğunluk)	1.250
μ/mm ⁻¹ (çizgisel soğurma katsayısı)	0.082
F(000)	316.0
Kristal boyutu/mm ³	0.3 × 0.1 × 0.09
Radyasyon	MoKα (λ = 0.71073)
Θ aralığı/°	5.2-6.6
İndeks Aralığı	-10 ≤ h ≤ 9, -8 ≤ k ≤ 8, -20 ≤ l ≤ 20
Toplanan Yansıma	6739
Bağımsız yansıma	1879
Parametre sayısı	105
Goodness-of-fit on F ² (Yerleşim Doğrulama Faktörü)	1.074
Sonuç R indeksi [I>=2σ (I)]	R ₁ = 0.0440
Sonuç R indeksi [Tüm data]	R ₁ = 0.0627
Δσ _{max} , Δσ _{min} (e/ Å ³)	0.17,-0.18

Çizelge 5.2. C₁₈H₂₀N₂O₂ (I) Tek kristali için atomik koordinatlar (×10⁴) ve eşdeğer izotropik yer değiştirme parametreleri (Å²×10³)

Atom	x	y	z	U(eş) [Å ²]
N1	5523.4(11)	9203.6(14)	5171.3(6)	43.4(3)
O1	8401.0(13)	7250.1(18)	5307.5(8)	76.2(4)
C6	5856.6(14)	6204.9(17)	5980.3(7)	41.8(3)
C7	4745.8(13)	7874.2(17)	5604.5(7)	39.9(3)
C8	2820.2(14)	7989(2)	5739.7(8)	49.9(3)
C1	7633.6(16)	5973(2)	5817.6(8)	51.3(3)
C5	5206.0(18)	4769(2)	6514.2(8)	55.7(3)
C4	6228(2)	3203(2)	6871.7(8)	65.8(4)
C3	7952(2)	3007(2)	6693.7(9)	67.3(4)
C2	8639.2(19)	4365(2)	6172.4(10)	65.7(4)
C9	2500(2)	9188(3)	6524.6(11)	78.1(5)

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

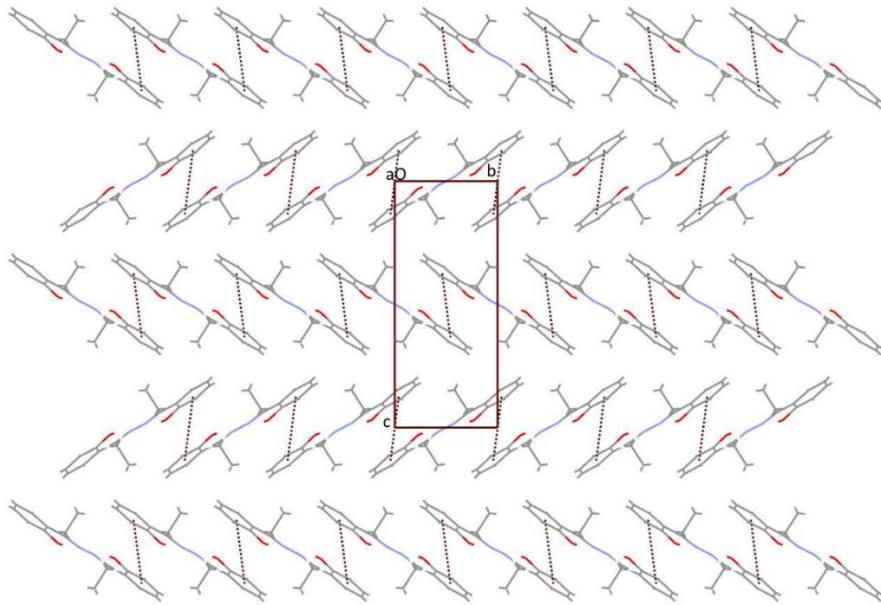
Çizelge 5.3. C₁₈H₂₀N₂O₂ (I) Kristalinin hidrojen atomları haricindeki atomların anizotropik sıcaklık titreşim genlikleri (Å²×10³)

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
N1	41.1(5)	44.0(6)	46.9(6)	4.1(4)	13.1(4)	2.1(4)
O1	49.0(5)	77.7(7)	106.9(9)	34.5(6)	30.4(5)	14.4(5)
C6	50.0(6)	41.2(6)	34.7(5)	-4.7(5)	6.4(4)	-3.5(5)
C7	41.9(6)	42.9(6)	36.2(5)	-5.1(5)	10.1(4)	-4.6(5)
C8	41.6(6)	52.1(7)	57.4(7)	3.9(6)	12.2(5)	-7.5(5)
C1	51.0(6)	51.3(7)	52.1(7)	2.8(6)	8.0(5)	1.7(5)
C5	66.1(8)	53.7(8)	48.4(7)	3.4(6)	11.6(6)	-4.7(6)
C4	93.0(11)	53.3(8)	50.8(8)	10.1(7)	6.4(7)	-4.8(7)
C3	82.8(10)	55.0(8)	59.9(9)	6.1(7)	-9.8(7)	10.0(7)
C2	59.0(8)	64.3(9)	72.2(9)	8.1(8)	1.4(7)	11.7(7)
C9	67.4(9)	97.5(13)	75.5(9)	-11.2(9)	35.1(7)	5.4(8)

Şekil 5.1(a)'da gösterilen molekül, asimetrik birimde yarım bir molekülden meydana gelmiş olup, 1-x, 1-y, -z konumunda, kristalografik bir yansıma merkezi tarafından tamamlanmıştır. Bu Molekül iki etiliden C=N ve N1A–N1–C7–C6 torsiyon açılarına göre bir Z,Z konfigürasyonundan oluşmuştur, Bileşik, simetrik birimde birbirine paralel olan iki fenol halkasına ve propan gruplarına sahiptir. İki fenol halkası

arasındaki açı $0.10(5)^\circ$ olarak gözlenmiştir. C1-O1 bağ uzunluğu deneysel olarak $1.34(15)$ Å ve literatür değeriyle $1.37(14)$ (Chantrapomma ve ark., 2010) ile uyum içerisindedir. C7=N1, N1-N1A, C6-C7, C6-C5 ve C5-C4 bağ uzunlukları, deneysel olarak $1.29(3)$, $1.39(18)$, $1.47(16)$, $1.40(16)$ ve $1.3(2)$ Å dur. Bu uzunluklar literatür değerleriyle, sırasıyla $1.2835(14)$, $1.3954(12)$, $1.4876(14)$, $1.3906(15)$ ve $1.3904(16)$ Å (Chantrapomma ve ark., 2010) ve $1.279(3)$, $1.406(3)$, $1.486(3)$, $1.399(3)$ ve $1.383(3)$ Å (Fun ve ark., 2011) ile uyum içerisindedir. Tek bağ karakteri gösteren C1-O1 ve çift bağ karakteri gösteren C7=N1 bağ uzunlukları molekülün fenol-imin formunu benimsediğini desteklemektedir. Kristalde molekül içi O-H...N bağı gözlenmiştir. Kristalde moleküler arası klasik hidrojen bağı bulunmayıp, yapı moleküler arası π - π ve van der Waals etkileşimleri olduğu gözlenmiştir. Moleküller birbirine bu etkileşmeler ile bağlanmıştır. Moleküler yapı, fenol-imin formunu benimsemiş olup, O-H...N tipi molekül içi hidrojen bağı ile S(6) kapalı halkasını oluşturarak kararlı hale gelmiştir.

Çözüm işlemi sonunda fenol-imin formuna ait moleküllerin birim hücre içerisindeki π - π etkileşimleri ile paketlenme çizimi Şekil 5.2’de, hidrojen bağına ait bilgiler ise Çizelge 5.4’de verilmiştir.



Şekil 5.2. $C_{18}H_{20}N_2O_2$ (I) Kristalinin simetri eksenleri ile kendini tekrarlaması

Çizelge 5.4. C₁₈H₂₀N₂O₂ (I) Tek kristali için hidrojen bağı geometrisi(Å, °)

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
O1- H1...N1	0.82(2)	1.93(2)	2.65(3)	146(2)

C₁₈H₂₀N₂O₂ molekülüne ait teorik hesaplamalarda DFT/B3LYP yöntemi ile 6-311G(d,p) baz seti kullanılarak elde edildi. Bağ uzunlukları, bağ açıları, titreşim frekansları, NMR, HOMO, LUMO enerjileri ve MEP hesaplanmıştır. Deneysel ve teorik çalışmalardan elde edilen bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları karşılaştırmalı olarak Çizelge 5.5’de listelenmiştir.

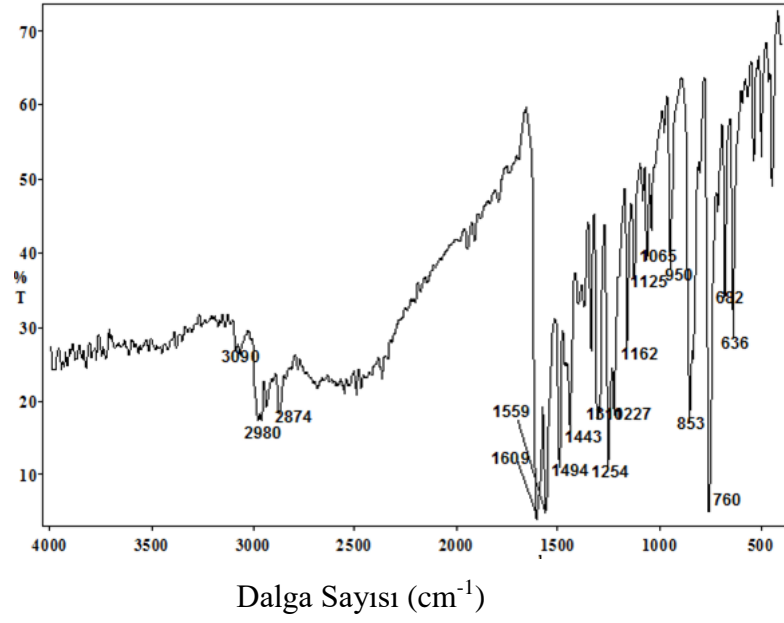
Çizelge 5.5. C₁₈H₂₀N₂O₂ (I) Kristaline ait deneysel ve teorik olarak elde edilmiş bazı geometrik parametreler

Bağ Uzunlukları (Å)	Deneysel	DFT/ 6-311G(d,p)
C1-C2	1.39(18)	1.40
C1-O1	1.34(15)	1.34
C2-C3	1.36(2)	1.38
C3-C4	1.38(2)	1.40
C4-C5	1.37(2)	1.38
C5-C6	1.40(16)	1.41
C6-C7	1.47(16)	1.47
C7-N1	1.29(14)	1.31
N1-N1A	1.39(18)	1.38
C7-C8	1.51(14)	1.51
C8-C9	1.51(19)	1.54
Bağ Açıları(°)		
C1-C2-C3	120.95(13)	120.76
C3-C4-C5	119.50(13)	119.42
C6-C7-N1	116.32(9)	116.98
C7-N1-N1A	116.14(10)	117.01
O1-C1-C6	122.12(10)	122.59
C7-C8-C9	113.06(10)	112.84
Torsion Açıları (°)		
C1-C2-C3-C4	0.6(2)	-0.10
C3-C2-C1-O1	-179.85(13)	-179.54
N1-C7-C6-C1	-5.13(16)	5.42
C6-C7-N1-N1A	-179.01(11)	178.91

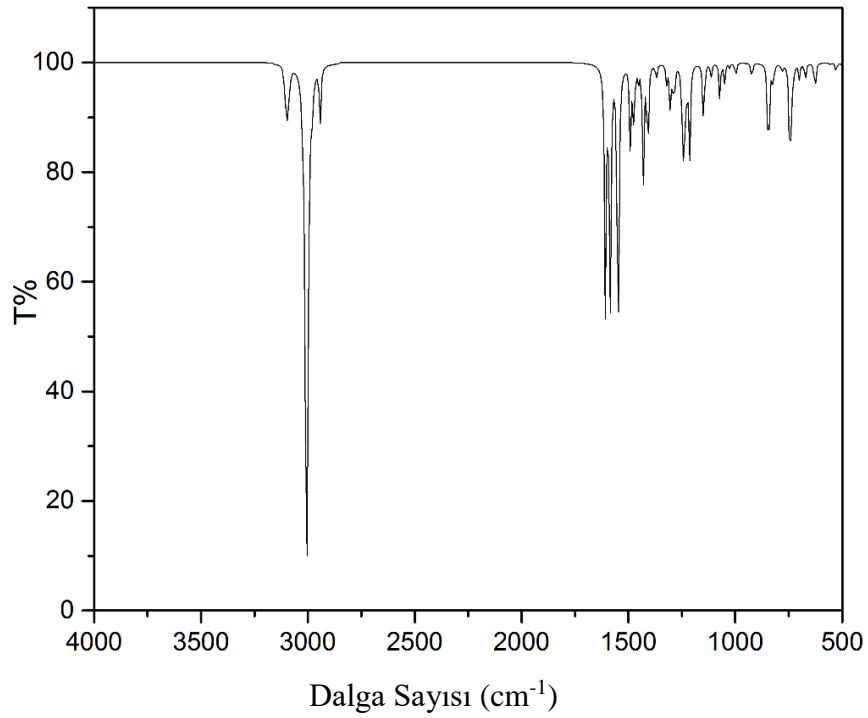
5.1.2. C₁₈H₂₀N₂O₂ (I) Kristalinin IR Çalışması

4000-400 cm⁻¹ aralığında ölçülen IR spektrumu Şekil 5.3(a)'da verilmiştir. Molekül simetrik birimde 42 atom içeren C1 nokta grubu simetrisine ve 120 temel titreşim frekansına sahip olup, titreşim frekansları için tüm hesaplamalar DFT/B3LYP/6-311G(d,p) temel seti kullanılarak fenol-imin yapısı için yapılmıştır. Deneysel ve hesaplanan spektrumlar Şekil 5.3'de gösterilmiştir. DFT hesaplamalarının gaz ortamında yapıldığı bilinmektedir. Hesaplama sonuçlarını deneysel sonuçlara yakınlaştırmak(uydurmak) için her bir frekans değeri 0.9688 (Merrick ve ark., 2007) skala değeri ile çarpılmıştır.

Molekül içi ya da molekül arası hidrojen bağı yapmamış O-H grubu serbest titreşim frekansı sırasıyla 3550-3700 cm⁻¹ (Karakurt ve ark., 2016) arasında pikler verdiği gözlenirken, bağ yapmış grup frekansı ise 3550–3200 cm⁻¹ (Dabbagh ve ark., 2008) arasında gözlenir. Bizim çalışmamızda O-H bağının molekül içi bağda kullanılmış olması, spektrumda bu titreşimin gözleneceği bölgenin çok yayvan olmasına neden olduğundan dolayı bu pik deneysel olarak gözlenememiştir. Teorik olarak yapılan hesaplamalarda, bu titreşim frekansı 3032-3021 cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Molekül içinde moleküler-arası ya da molekül-içi hidrojen bağı yapan N-H ya da O-H grubu olması durumunda, bu grupların gerilme titreşim frekans değerleri azalırken bükülme titreşim frekans değerleri de artmaktadır (Yüksektepe ve ark., 2010). O-H moduna ait düzlem içi açılı bükülme titreşim frekansı, deneysel olarak 1494 cm⁻¹ gözlenmiş olup literatürde ise bu frekans 1392 cm⁻¹ (Tanak, 2011) ve 1409 cm⁻¹ (Tamer ve ark., 2014a) olarak belirtilmiştir. Bu titreşim modu teorik olarak 1616-1491 cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır. O-H modu düzlem dışı açılı bükülme titreşim frekansı, deneysel olarak 760 cm⁻¹ gözlenmiş olup, 845-844 cm⁻¹ olarak da hesaplanmıştır. Tüm bu sonuçlar ışığında, OH grubunun moleküler arası bağ için kullanıldığı kanısı çıkarılabilir. Diğer gruplara ait N-N ve C=N (hidrazon) titreşim frekansları deneysel olarak sırasıyla 1227 ve 1609 cm⁻¹ olarak gözlenmiş olup C=N (hidrazon) titreşim frekansı literatür değeriyle (Bayrak ve ark., 2012) uyum içerisindedir. Yapılan hesaplamada ise bu pikler sırasıyla, 1156 cm⁻¹ ve 1549 cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır.



(a)



(b)

Şekil 5.3. Kristallerinin (a) Deneysel (b) Teoriksel IR spektrumu

Aromatik bileşiklerde karakteristik CH titreşim frekans değerleri IR spektrumunda 3100–3000 cm⁻¹ aralığında gözlemlenirken (Varsányi, 1974), C-C aromatik gerilme titreşimi 1600-1400 cm⁻¹ aralığında gözlenir (Furić ve ark., 1992).

Aromatik halkalarda bulunan C-H ve C-C titreşim frekansları sırasıyla, 3090 ve 1609-1549 cm^{-1} arasında deneysel olarak gözlenmiş olup literatür değerleri, sırasıyla 3110-3003 ve 1666-1535 cm^{-1} (Avcı ve ark., 2009) ile uyum içindedir. Aromatik halkadaki düzlem içi CH açılı bükülme titreşim frekansları deneysel olarak 1400–1000 cm^{-1} (Mohan, 2004) arasında gözlemlenir. Deneysel olarak bu titreşim frekansı 1162-1125 cm^{-1} olarak gözlenmiş olup, teorik olarak 1155-1072 cm^{-1} arasında hesaplanmıştır. Çoğu hidrokarbonunda CH_2 simetrik gerilme titreşimleri 2900-2850 cm^{-1} de ortaya çıkarken, asimetric gerilme titreşimleri 3000-2900 cm^{-1} arasında gözlemlenir (Varsányi, 1974). Bu çalışmada simetrik ve asimetric CH_2 gerilme titreşimleri sırasıyla 2874 cm^{-1} ve 2980 cm^{-1} deneysel olarak gözlenmiş, teorik olarak da bu titreşim modları sırasıyla, 2980-2943 cm^{-1} ve 3033-2999 cm^{-1} aralıklarında hesaplanmıştır.

5.1.3. $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$ (I) Kristalinin NMR Çalışması

Moleküllerin NMR kimyasal kayma değerlerini belirlemek için GIAO (Gauge-Independent Atomic Orbital) (Dirchfeld, 1972; Pulay ve ark., 1990) yöntemi kullanılmış ve referans olarak TMS [tetrametilsilan, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$] alınmıştır. TMS için kloroform (CDCl_3) çözücüsü seçilerek hesaplanan ^1H - ve ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri DFT/B3LYP/6-311G(d,p) için ise sırasıyla 31.30 ve 175.58 ppm'dir. Molekülün deneysel ve optimize yapıları kullanılarak teorik olarak elde edilen ^1H - ve ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri Çizelge 5.6'da verilmiştir. ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde molekülün N ve O atomlarına sahip olduğunun kanıtı, C7 ve C1 atomlarının pikleridir olacaktır. Bu atomların kimyasal kayma değerleri diğer karbon atomlarından daha fazladır. Özellikle C7 ve C1 atomları etrafında bulunan elektronegatif atomların (N1 ve O1), bu atomlar etrafında yüksek perdeleme engelleyici etkisi nedeniyle düşük alanda rezonansa geçmesi ve kimyasal kaymasının deneysel olarak 173.25 ve 161.20 ppm değerinde, diğer karbon atomlarına göre daha büyük olmasına sebep olmuştur. Bu iki kimyasal kayma değeri 180.04 ve 169.05 ppm olarak hesaplanmıştır.

Molekülde bulunan C8 ve C9 atomlarının ise karbon atomlarına göre daha az perdeleme engelleyici etkisi olan hidrojen atomlarından dolayı daha yüksek alanda rezonansa geçerek kimyasal kaymaları daha az olmuştur ve bu pikler deneysel olarak

sırasıyla 21.64 ve 11.77 ppm olarak gözlenirken, teorik olarak da 23.87 ve 11.66 ppm olarak hesaplanmıştır. ¹H-NMR spektrumunda, hidroksi grubuna ait hidrojen piki 13.48 ppm değerinde deneysel olarak gözlenmiş olup, teorik olarak yapılan hesaplamada ise bu pikin değeri 13.12 ppm olarak hesaplanmıştır. Moleküle ait diğer pikler Çizelge 5.6’da verilmiştir.

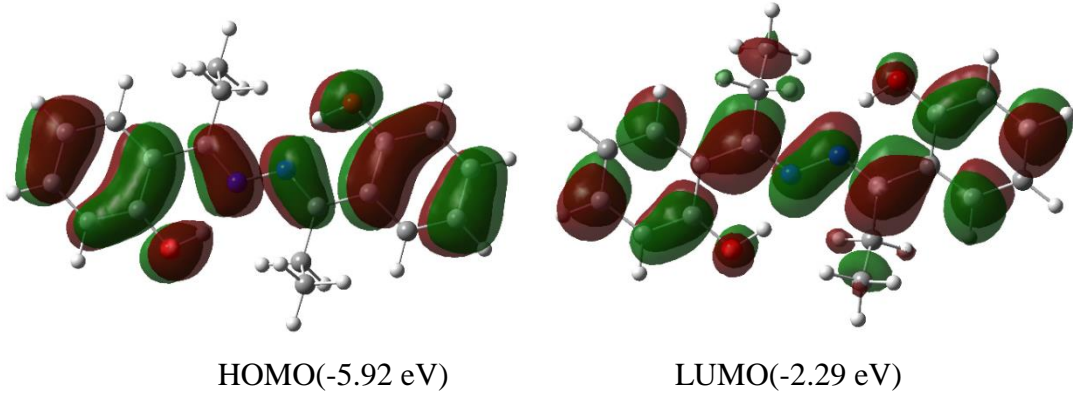
Çizelge 5.6. Molekülün teorik ¹³C ve ¹H izotropik kimyasal kayma değerleri (Tüm değerler TMS’ye göre hesaplanmıştır)

Atom (ppm)	Deneysel	DFT/6-311G(d,p)
C1	161.20	169.05
C2	117.70	121.22
C3	132.97	137.37
C4	118.15	121.31
C5	128.78	133.36
C6	119.09	121.66
C7	173.25	180.04
C8	21.64	23.87
C9	11.77	11.66
H(OH)	13.48	13.12
H(CH) (benzen)	6.99-7.68	7.01-7.80
H (CH ₂)	3.10	2.83-3.21
H(CH ₃)	1.36	1.12-1.31

5.1.4. C₁₈H₂₀N₂O₂ (I) Kristalinin Sınır Orbitaleri

Bu molekülün kararlı yapısı ve yapısal parametreleri elde edildikten sonra, HOMO ve LUMO enerji değerleri incelenmiştir.

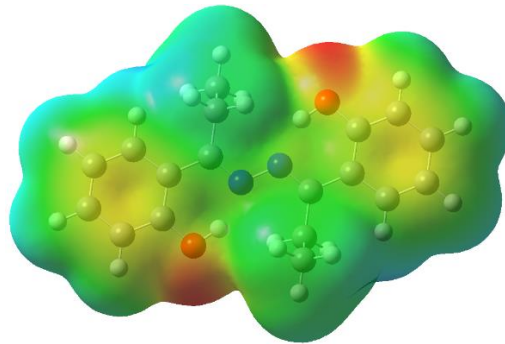
Hesaplamalar gaz fazında gerçekleştirilmiş olup, molekülün fenol–imin formunda HOMO ve LUMO enerji değerleri sırasıyla, -5.92 ve -2.29 eV’dur. Şekil 5.4’de gösterildiği gibi, HOMO ve LUMO orbitalleri molekülün phenol ve amin grupları üzerinde yerleştirmiştir.



Şekil 5.4. $C_{18}H_{20}N_2O_2$ (I) Kristalinin HOMO ve LUMO orbitalleri

5.1.5. $C_{18}H_{20}N_2O_2$ (I) Kristalinin MEP Haritası

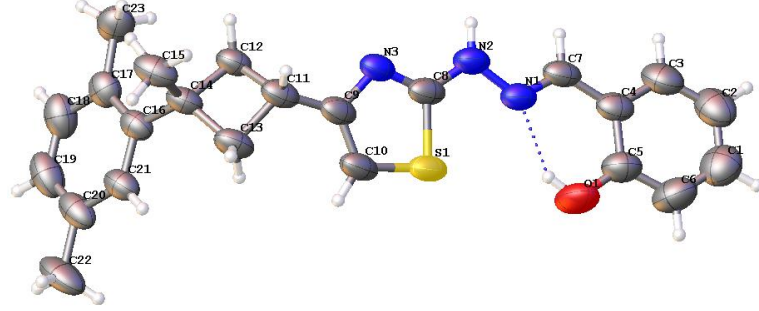
Moleküle ait MEP haritası DFT/B3LYP/6-311G(d,p) yönteminden elde edilen optimize geometri kullanılarak elde edildi ve Şekil 5.5’de gösterilmiştir. Bu haritalarda kırmızı ve sarı ile belirtilen bölgeler elektrostatik potansiyele ait negatif bölgeyi temsil ederken aynı zamanda molekülün tamamı üzerinden çekirdeğe göre elektron yoğunluğunun fazla olduğu bölgeyi de temsil eder. Potansiyel yüzeyi üzerindeki mavi bölgeler ise kısmi pozitif yüklerin bulunduğu bölgelerdir. Şekil 5.5 ile verilen MEP haritasına bakıldığında negatif bölgeler O atomları (Kırmızı) ve benzen halkalarındaki karbon atomları (Sarı) üzerinde iken pozitif bölgeler (Mavi) hidrojen atomları üzerindedir. MEP haritası üzerinde en negatif bölge O atomları üzerinde ve MEP değeri -0.036 ab.’dir. Bu sonuca göre, O atomları elektrofilik reaksiyona girme açısından en uygun bölgelerdir. Pozitif bölgede bulunan atomlara ait maksimum MEP değeri ise +0.024 a.b. olarak ölçülmüştür.



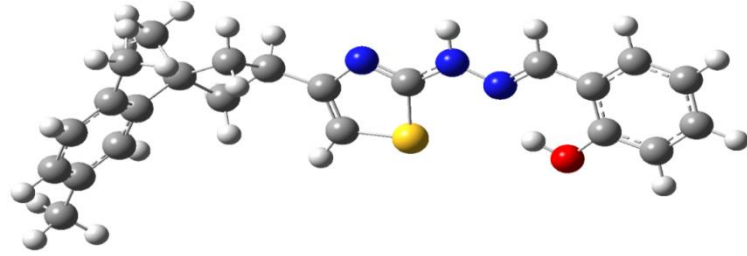
Şekil 5.5. $C_{18}H_{20}N_2O_2$ (I) Kristaline ait MEP haritası

5.2. C₂₃H₂₅N₃OS (II) KRİSTALİ

5.2.1. C₂₃H₂₅N₃OS (II) Kristalinin X-Işını Yapı Analizi



(a)



(b)

Şekil 5.6. C₂₃H₂₅N₃OS (II) Kristalinin (a) ORTEP-3 (b) Gaussview şekilleri

C₂₃H₂₅N₃OS (II) molekülüne ait kristal parametreleri, veri toplama ve arıtım sürecindeki ayrıntılar Çizelge 5.7’de, konum ve izotropik titreşim parametreleri Çizelge 5.8’de, sıcaklık parametreleri Çizelge 5.9’da, molekülün, deneysel %40 olasılıklı elipsoitlerle çizilmiş bir diyagramı Şekil 5.6(a)’da ve gaussian programında kullanılan giriş molekülü, Şekil 5.6(b)’de verilmiştir.

Çizelge 5.7. C₂₃H₂₅N₃OS (II) Kristaline ait veri toplama ve arıtım değerleri

Kimyasal Formül	C ₂₃ H ₂₅ N ₃ OS
Molekül Ağırlığı	391.52 (a.k.b)
Sıcaklık/K	296 K
Kristal sistem	Triklinik
Uzay grubu	P-1
a/Å	6.287(2) Å
b/Å	9.532(3) Å
c/Å	17.421(6) Å
α /°	97.637(17)°
β /°	93.450(16)°
γ /°	96.668(16)°
V/Å ³ (Birim Hücrenin hacmi)	1024.700 Å ³
Z(Birim Hücredeki Molekül Sayısı)	1
D/g/cm ³ (Hesaplanan Yoğunluk)	0.634 gr cm ⁻³
μ /mm ⁻¹ (çizgisel soğurma katsayısı)	0.088 mm ⁻¹
F(000)	208
Kristal boyutu/mm ³	0.34x 0.122x 0.124
Radyasyon	MoK α (λ = 0.71073)
Θ aralığı/°	2.17°- 28.5°
İndeks Aralığı	-8 \leq h \leq 8, -12 \leq k \leq 12, -23 \leq l \leq 23
Toplanan Yansıma	29963
Bağımsız yansıma	5121
Parametre sayısı	258
Goodness-of-fit on F ² (Yerleşim Doğrulama Faktörü)	1.049
Sonuç R indeksi [$I \geq 2\sigma(I)$]	0.0482
Sonuç R indeksi [Tüm data]	0.0653
$\Delta\sigma_{\max}$, $\Delta\sigma_{\min}$ (e/ Å ³)	0.32, -0.36

Çizelge 5.8. C₂₃H₂₅N₃OS (II) Tek kristali için atomik koordinatlar ($\times 10^4$) ve eşdeğer izotropik yer değiştirme parametreleri ($\text{Å}^2 \times 10^3$)

Atom	x	y	z	U(eş) [Å ²]
C1	7019(5)	10885(3)	-2853.7(16)	97.6(7)
C2	8587(4)	10040(2)	-2755.9(16)	93.0(7)
C3	8430(4)	9139(2)	-2199.4(14)	82.2(6)
C4	6704(3)	9050.8(18)	-1738.1(11)	62.6(4)
C5	5129(3)	9955(2)	-1839.7(13)	73.8(5)
C6	5317(4)	10845(3)	-2397.7(16)	96.9(7)
C7	6553(3)	8028.2(19)	-1193.8(10)	63.7(5)
C8	3217(3)	6806.9(19)	123(1)	63.1(5)
C9	883(3)	6164(2)	992.6(10)	62.9(5)
C10	103(3)	7353(2)	821.4(11)	72.1(5)
C11	25(3)	5233(2)	1549.5(10)	63.5(5)
C12	1448(3)	5069.4(19)	2280.1(10)	58.0(4)
C13	-1601(3)	5816(2)	2103.5(11)	68.0(5)
C14	-554(3)	5134.8(17)	2766(1)	57.3(4)
C15	-1762(3)	3663(2)	2815.6(13)	75.5(6)
C16	-233(3)	6004.9(16)	3567.6(10)	54.7(4)
C17	1394(3)	5826(2)	4117.3(11)	62.8(4)
C18	1521(4)	6652(3)	4845.1(12)	79.7(6)
C19	108(4)	7599(2)	5034.6(13)	83.9(6)
C20	-1524(3)	7781.2(19)	4509.6(13)	72.7(6)
C21	-1667(3)	6970.4(17)	3776.7(11)	61.3(4)
C22	-3140(4)	8800(2)	4709.4(16)	102.8(9)
C23	3004(3)	4791(3)	3967.3(13)	77.8(6)
N1	4948(3)	7856.8(16)	-789.2(9)	64.3(4)
N2	4863(3)	6792.2(17)	-326.3(9)	69.4(4)
N3	2674(2)	5852.0(16)	589.2(8)	62.2(4)
O1	3439(3)	9982(2)	-1396.7(12)	100.4(5)
S1	1555.4(9)	8151.8(5)	152.2(3)	73.44(19)

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

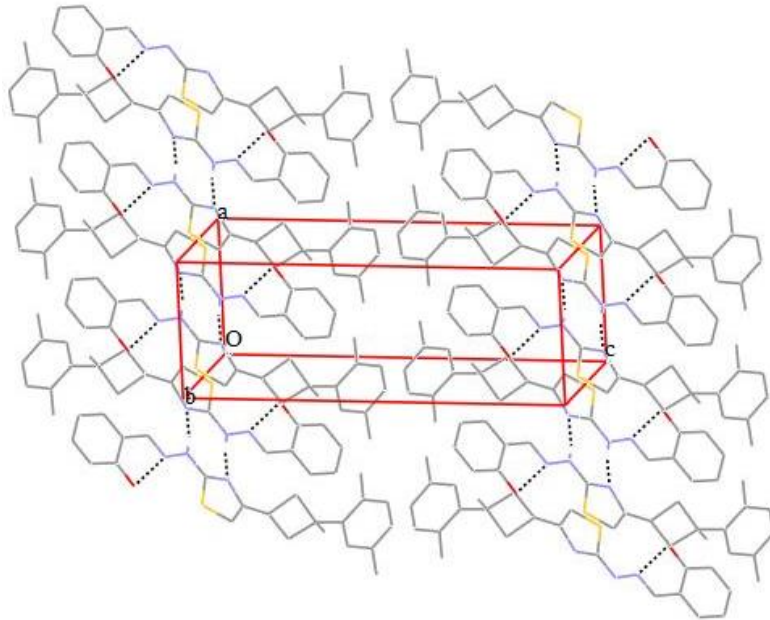
Çizelge 5.9. C₂₃H₂₅N₃OS (II) Kristalinin hidrojen atomları haricindeki atomların anizotropik sıcaklık titreşim genlikleri (Å²×10³)

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
C1	115(2)	73.3(14)	103.4(18)	15.9(13)	6.0(16)	5.6(14)
C2	104.4(18)	67.3(13)	104.6(18)	-3.8(12)	28.3(14)	7.0(12)
C3	83.9(14)	64.6(12)	98.2(15)	-4.6(11)	17.3(12)	23(1)
C4	65.2(10)	53.2(9)	65.4(10)	-11.5(8)	-4.7(8)	18.0(7)
C5	68.7(12)	68.4(11)	85.8(13)	6.2(10)	-1.8(10)	23.6(9)
C6	95.6(17)	83.2(15)	120(2)	33.2(15)	1.1(15)	28.0(13)
C7	66.0(11)	59.6(10)	64(1)	-11.2(8)	-5.7(8)	29.7(8)
C8	70.2(11)	64(1)	53.0(9)	-12.2(8)	-13.3(8)	32.1(8)
C9	65.3(10)	70.9(10)	49.9(8)	-14.6(8)	-6.9(7)	30.2(8)
C10	74.0(12)	83.0(12)	60(1)	-11.9(9)	-3.9(8)	42.2(10)
C11	58.6(10)	65.3(10)	62.5(10)	-15.4(8)	-3.0(8)	22.8(8)
C12	51.3(9)	59.7(9)	62.7(9)	-5.0(7)	5.2(7)	20.3(7)
C13	51.5(9)	74.8(11)	74.6(11)	-12.0(9)	0.4(8)	23.6(8)
C14	46.7(8)	53.5(8)	69.3(10)	-8.1(7)	7.0(7)	13.7(6)
C15	57.8(10)	59.3(10)	103.2(15)	-14.7(10)	14.5(10)	6.9(8)
C16	49.3(8)	48.4(8)	65.1(9)	0.8(7)	16.1(7)	3.6(6)
C17	53.6(9)	67.2(10)	66.1(10)	9.1(8)	11.8(8)	-1.3(7)
C18	75.6(13)	93.7(15)	63.5(11)	4.9(10)	10.0(9)	-11.9(11)
C19	94.9(16)	79.2(13)	67.2(12)	-12.2(10)	26.0(11)	-16.3(11)
C20	78.7(12)	50.3(9)	85.1(13)	-7.8(9)	37.2(11)	-5.0(8)
C21	57.2(9)	50.3(9)	75.4(11)	-1.3(8)	20.8(8)	5.2(7)
C22	112.7(19)	66.6(13)	126(2)	-20.4(13)	56.5(16)	11.8(12)
C23	56.2(10)	97.1(15)	84.4(13)	22.2(11)	6.9(9)	16.5(10)
N1	72.9(10)	61.3(8)	60.5(8)	-1.4(7)	-3.3(7)	31.8(7)
N2	75.6(10)	73.1(10)	64.6(9)	3.8(7)	-0.4(7)	41.0(8)
N3	67.1(9)	67.1(9)	52.9(8)	-7.6(7)	-2.2(6)	31.9(7)
O1	81.9(10)	107.9(13)	130.8(15)	45.1(11)	22(1)	53.9(9)
S1	87.9(4)	74.7(3)	60.9(3)	-6.5(2)	-5.8(2)	48.0(3)

Şekil 5.6(a)'da gösterilen molekül, düzlemsel olmayan tiyazol, siklobütan, ksilen ve fenol halkalarına sahiptir. Siklobütan - tiyazol ve siklobütan - ksilen halkası arasındaki açılar sırasıyla 63.24° ve 85.72° olarak deneysel olarak gözlenmiştir. C1-O1, C7-N1, C11-C13, S1-C10, ve C8=N3 bağ uzunlukları sırasıyla deneysel olarak sırasıyla 1.372(3), 1.261(3), 1.551(4), 1.718(2) ve 1.303(2) Å olarak ölçülürken, literatür değerleriyle 1.347(2), 1.263(4), 1.532(3), 1.482(3) ve 1.290(3) Å (Özdemir ve ark., 2010; Ünver ve ark., 2004) ile uyum içerisinde olduğu görülmüştür. Tek bağ

karakteri gösteren C1-O1 ve çift bağ karakteri gösteren C7=N1 bağ uzunlukları molekülün fenol–imin formunu benimsediğini desteklemektedir. Kristalde moleküler arası N-H...N ve molekül içi O-H...N bağları gözlenmiştir. Moleküller birbirine bu etkileşmeler ile bağlanmıştır. Moleküler yapı, fenol–imin formunu benimsemiş olup, O-H...N tipi molekül içi hidrojen bağı ile S(6) kapalı halkasını N-H...N moleküler arası bağı ile de $R_2^2(8)$ motifini oluşturarak kararlı hale gelmiştir.

Çözüm işlemi sonunda fenol–imin formuna ait moleküllerin birim hücre içerisindeki Hidrojen bağları ve diğer etkileşimleri ile paketlenme çizimi Şekil 5.7’de, hidrojen bağına ait bilgiler ise Çizelge 5.10’da verilmiştir.



Şekil 5.7. $C_{23}H_{25}N_3OS$ (II) Kristalinin simetri eksenleri ile kendini tekrarlaması

Çizelge 5.10. $C_{23}H_{25}N_3OS$ (II) Tek kristali için hidrojen bağı geometrisi(Å, °)

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
N2- H2...N3 ⁱ	0.86 (3)	2.28(3)	3.11(2)	162(3)
O1- H1...N1	0.82(2)	1.93(2)	2.65(3)	146(2)

Simetri Kodu: $i = 1-x, 1-y, -z$

$C_{23}H_{25}N_3OS$ molekülüne ait teorik hesaplamalarda DFT/B3LYP yöntemi ile 6-311G(d,p) baz seti kullanılarak elde edildi. Bağ uzunlukları, bağ açıları, titreşim

frekansları, NMR, HOMO, LUMO enerjileri ve MEP hesaplanmıştır. Deneysel ve teorik çalışmalardan elde edilen bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları karşılaştırmalı olarak Çizelge 5.11’de listelenmiştir.

Çizelge 5.11. C₂₃H₂₅N₃OS (II) Kristaline ait deneysel ve teorik olarak elde edilmiş bazı geometrik parametreler

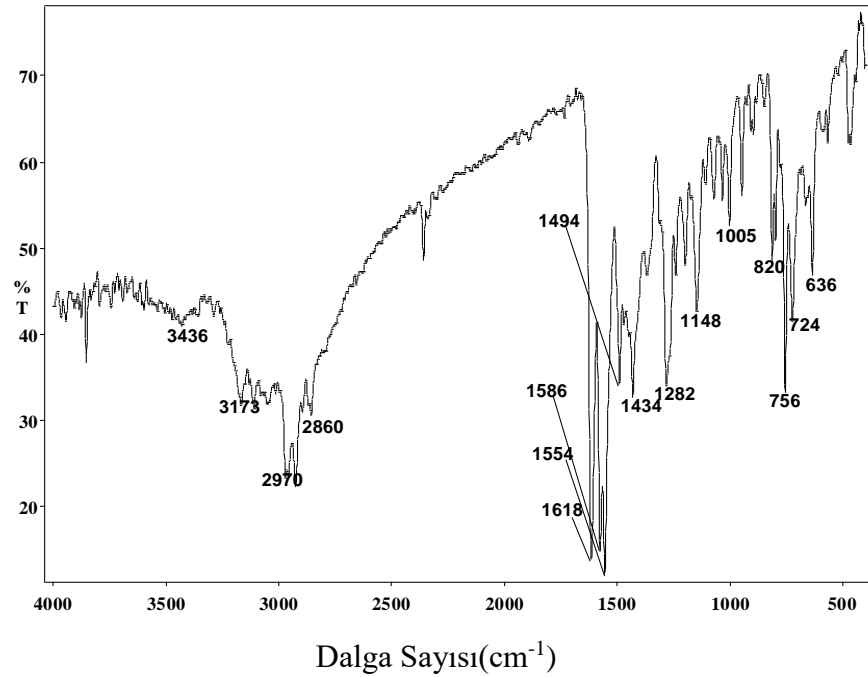
Bağ Uzunlukları (Å)	Deneysel	DFT/6-311G(d,p)
C1-C2	1.374(4)	1.370
C1-O1	1.351(3)	1.322
C6-C1	1.404(3)	1.390
C6-C7	1.447(3)	1.422
C7-N1	1.273(3)	1.265
N1-N2	1.376(2)	1.324
C8-N2	1.335(3)	1.274
C8-N3	1.328(2)	1.273
C8-S1	1.743(2)	1.719
C10-S1	1.725(2)	1.717
C9-N3	1.403(2)	1.359
C9-C10	1.347(3)	1.334
C11-C12	1.547(3)	1.526
Bağ Açıları(°)		
C4-C3-C2	120.1(3)	118.188
C4-C5-C6	122.2(2)	119.168
C6-C1-C2	119.4(2)	117.306
N3-C8-S1	113.1(1)	113.484
C9-C10-S1	112.1(1)	108.486
C11-C12-C14	89.3(1)	87.318
Torsion Açıları (°)		
C2-C3-C4-C5	0.6(4)	0.0
N3-C8-N2-N1	175.6(2)	174.5
S1-C8-N3-C9	0.0(2)	0.1

5.2.2. C₂₃H₂₅N₃OS (II) Kristalinin IR Çalışması

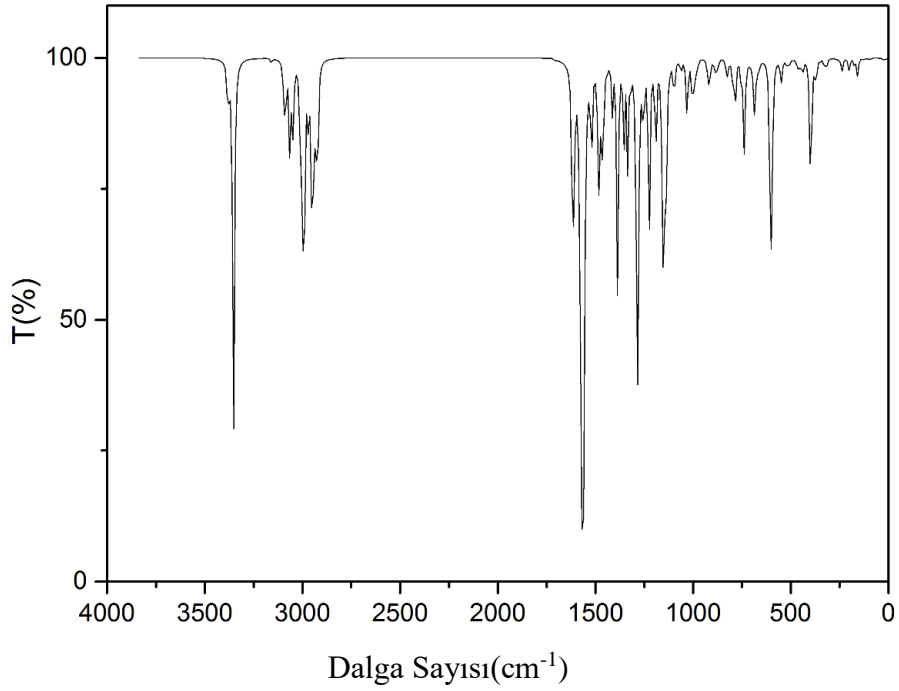
4000-400 cm⁻¹ aralığında ölçülen IR spektrumu Şekil 5.8(a)’da verilmiştir. Molekül simetrik birimde 53 atom içeren C1 nokta grubu simetrisine ve 153 temel titreşim frekansına sahip olup, titreşim frekansları için tüm hesaplamalar DFT/B3LYP/6-311G(d,p)) temel seti kullanılarak fenol–imin yapısı için yapılmıştır.

Deneysel ve hesaplanan spektrumlar Şekil 5.8’de gösterilmiştir. O-H ve N-H

gruplarının yapmış olduğu titreşim frekansları sırasıyla 3436 ve 3179 cm^{-1} deneysel olarak gözlenirken, 3406 ve 3418 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. O-H bağının molekül içi bağda kullanılmış olması, spektrumda bu titreşimin gözleneceği bölgenin çok yayvan olmasına neden olduğundan dolayı bu pik deneysel olarak gözlenememiştir. O-H ve N-H gruplarına ait düzlem içi açılı bükülme titreşim frekansları, deneysel olarak 1494 cm^{-1} ve 1434-1586 cm^{-1} gözlenmiş olup literatürde ise bu frekanslar 1392-1491 cm^{-1} (Tanak, 2011) ve 1637 cm^{-1} (Tamer ve ark., 2014b) olarak belirtilmiştir. Bu titreşim modları O-H modu için 1328-1575 cm^{-1} , N-H modu için ise 1433-1598 cm^{-1} teorik olarak hesaplanmıştır. O-H ve N-H gruplarının düzlem dışı açılı bükülme titreşim frekansları, deneysel olarak sırasıyla 724 ve 636 cm^{-1} gözlenmiş olup, 618 ve 406 cm^{-1} olarak da hesaplanmıştır. Tüm bu sonuçlar ışığında, N-H grubunun moleküler arası, O-H grubunun ise molekül içi bağ için kullanıldığı kanısı çıkarılabilir.



(a)



(b)

Şekil 5.8. Kristallerinin (a) Deneysel (b) Teoriksel IR spektrumu

Aromatik halkalarda bulunan C-H ve C-C titreşim frekansları sırasıyla, 3042 ve 1618-1434 cm^{-1} arasında deneysel olarak gözlenmiş olup literatür değerleri, sırasıyla 3110-3003 ve 1666-1535 cm^{-1} (Avcı ve ark., 2009) ile uyum içindedir. Aromatik halkadaki düzlem içi CH açılı bükülme titreşim frekansları deneysel olarak 1148 cm^{-1} olarak gözlenmiş olup, teorik olarak 1144-1098 cm^{-1} arasında hesaplanmıştır. Molekülde simetrik ve asimetric CH_2 gerilme titreşimleri sırasıyla 2860 cm^{-1} ve 2970 cm^{-1} deneysel olarak gözlenmiş, teorik olarak da bu titreşim modları sırasıyla, 2938-2924 cm^{-1} ve 2989-2973 cm^{-1} aralıklarında hesaplanmıştır.

5.2.3. $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{OS}$ (II) Kristalinin NMR Çalışması

Molekülün deneysel ve optimize yapıları kullanılarak teorik olarak elde edilen ^1H - ve ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri Çizelge 5.12’de verilmiştir. ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde molekülün tiyazol halkasına sahip olduğunun kanıtı, C8 ve C9 atomlarının pikleridir olacaktır. Bu atomların kimyasal kayma değerleri diğer karbon atomlarınınkinden daha fazladır. Özellikle C8 atomu etrafında bulunan üç

elektronegatif atomun (N2, N3 ve S1), bu atomlar etrafında yüksek perdeleme engelleyici etkisi nedeniyle düşük alanda rezonansa geçmesi ve kimyasal kaymasının deneysel olarak 168.54 ppm değerinde, aynı şekilde C9 atomu ise 151.07 ppm değerinde diğer karbon atomlarına göre daha büyük kimyasal kayma değerlerine sahiptir. Bu iki kimyasal kayma değeri 159.07 ve 152.27 ppm olarak hesaplanmıştır.

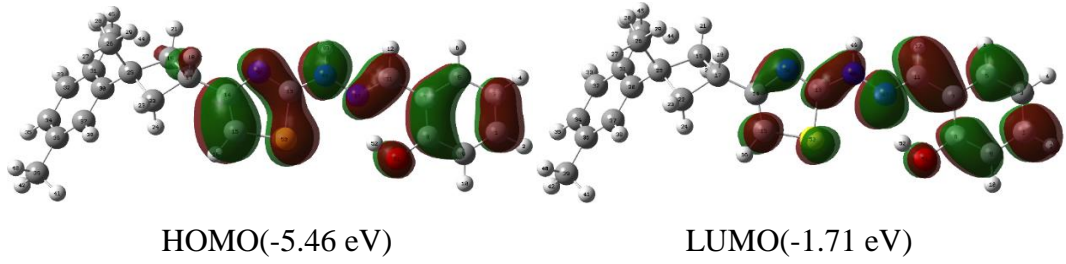
¹H-NMR spektrumunda, amin ve hidroksi gruplarına ait hidrojen pikleri sırasıyla 7.28-7.33 ve 10.61 ppm değerlerinde deneysel olarak gözlenmiş olup, teorik olarak yapılan hesaplamada ise bu piklerin değerleri 9.04 ve 9.41 ppm olarak hesaplanmıştır. Moleküle ait diğer pikler Çizelge 5.12’de verilmiştir.

Çizelge 5.12. Molekülün teorik ^{13}C ve ^1H izotropik kimyasal kayma değerleri (Tüm değerler TMS'ye göre hesaplanmıştır)

Atom (ppm)	Deneyisel	DFT/6-311G(d,p)
C1	157.79	154.75
C2	119.87	110.53
C3	131.19	125.47
C4	119.56	112.71
C5	126.66	124.94
C6	118.06	111.84
C7	148.78	135.14
C8	168.54	159.07
C9	151.07	152.27
C10	99.58	99.20
C11	27.53	26.87
C12	40.93	37.58
C13	30.03	31.36
C14	39.86	36.63
C15	21.06	19.87
C16	148.57	146.01
C17	131.29	128.12
C18	130.27	125.23
C19	130.98	120.63
C20	135.33	131.31
C21	126.24	120.46
C22	19.56	13.71
C23	21.06	13.85
H(OH)	10.61	9.41
H(NH)	7.28-7.33	9.04
H(CH) (=CH-)	8.14	7.01
H(CH) (tiyazol halka)	6.07	5.39
H(CH) (siklobütan halka)	3.56	2.81
H(CH) (fenol ve ksilen halkaları)	6.89-7.09	8.87-6.25
H (CH ₂) (siklobütan halka)	2.55-2.57	1.87-1.40
H(CH ₃) (ksilen halka)	2.21-2.31	1.82-1.29
H(CH ₃) (siklobütan halka)	1.48	1.13-0.82

5.2.4. C₂₃H₂₅N₃OS (II) Kristalinin Sınır Orbitaleri

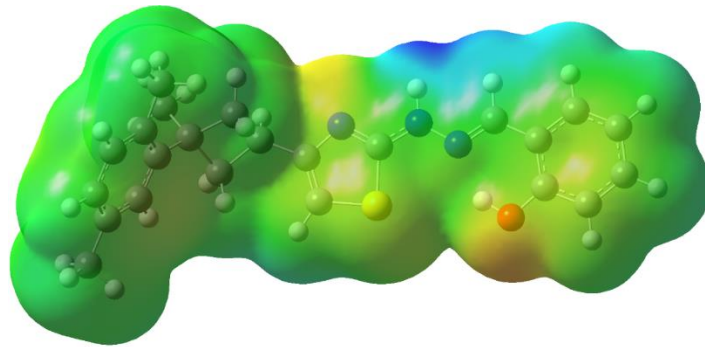
Hesaplamalar gaz fazında gerçekleştirilmiş olup, molekülün fenol–imin formunda HOMO ve LUMO enerji değerleri sırasıyla, -5.46 ve -1.71 eV'dur. Şekil 5.9'da gösterildiği HOMO ve LUMO orbitalleri molekülün phenol, tiyazol halkaları ve amin grupları üzerinde yerleşmiştir.



Şekil 5.9. C₂₃H₂₅N₃OS (II) Kristalinin HOMO ve LUMO orbitalleri

5.2.5. C₂₃H₂₅N₃OS (II) Kristalinin MEP Haritası

Moleküle ait MEP haritası DFT/B3LYP/6-311G(d,p) yönteminden elde edilen optimize geometri kullanılarak elde edildi ve Şekil 5.10’da gösterilmiştir. Şekil 5.10 ile verilen MEP haritasına bakıldığında negatif bölgeler (Kırmızı ve sarı) N3, S1 ve O1 atomları üzerinde iken pozitif bölgeler (Mavi) hidrojen atomları üzerindedir. MEP haritası üzerinde en negatif bölge O1 atomu üzerinde ve MEP değeri -0.040 a.b.’dir. N3 ve S1 atomları için MEP değerleri ise sırasıyla -0.030 ve -0.023 a.b.’dir. Bu sonuca göre, bu üç atom elektrofilik reaksiyona girme açısından en uygun bölgelerdir. Pozitif bölgede bulunan atomlara ait maksimum MEP değeri ise imin grubunda bulunan H2 atomuna ait olup, +0.055 a.b. olarak ölçülmüştür.



Şekil 5.10. C₂₃H₂₅N₃OS (II) Kristaline ait MEP haritası

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu projede tek kristallerin yapısı IR, NMR spektroskopisi ve X-Işınları kırınımı yöntemi ile aydınlatılmıştır. Ayrıca bu kristallerin teorik yöntemler kullanılarak moleküler yapıları, IR, NMR spektrumları ile belirlenmiş ve deneysel olarak elde edilen sonuçlarla karşılaştırması yapılmıştır. Kristallerin tautomer yapıları teoriksel olarak araştırılmış ve kararlı yapıların X-Işınları kırınımı yöntemi aydınlatılan yapılara uyduğu ispat edilmiştir. Son olarak kristallerin moleküler elektrostatik potansiyelleri ve sınır orbitalleri incelenmiştir.

Kristallerin, bazı bağ uzunluklarının ve literatürde bulunan değerler ile uyum içinde olduğu görülmüştür. Aynı kristalde yapılan teorik hesaplamalarda, X-Işını geometrisi hesaplanan geometri ile uyum içinde olduğu görülmüştür. Kristallerde üç boyutlu uzayda, O-H...N ve N-H...N molekül içi ve moleküller arası etkileşimler gözlenmiş ve sırasıyla $S(6)$ ve $R_2^2(8)$ zincirleri oluşmuştur. Kristaller enol-imin formunu benimsemiş olup, moleküllerde molekül içi hidrojen bağında yer alan H atomu oksijen atomuna bağlanarak molekül içi O-H...N hidrojen bağı meydana getirmiştir. Enol-imin formu gösteren bu yapılarda fenolik C-O bağ uzunlukları tek bağ karakteri gösterirken imin C=N bağ uzunlukları çift bağ karakteri göstermiştir.

Deneysel olarak gözlenen moleküler yapılar ile DFT yöntemi kullanılarak belirlenen teorik yapılar kıyaslandığında genel anlamda iyi bir uyum gözlenmiştir. Burada, teorik hesaplamaların gaz fazında ve yalıtılmış tek bir molekül için gerçekleştirildiği belirtilmelidir. Katı fazda, moleküller arası etkileşimler ile kristal alanının varlığı molekülleri bir arada tutar. Sonuç olarak deneysel ve teorik yapılar arasındaki farklılıklara bu durumun sebep olduğu söylenebilir. Bu yöntemlerden elde edilen sonuçlar karşılaştırılmak istenirse, hangisinin daha iyi sonuç verdiğini net olarak söylemek mümkün değildir.

Kristallerin hesaplanan IR spektrum sonuçlarından bazı karakteristik piklere ait titreşim türlerinin hem literatür değerleri ile hem de kendi aralarında uyumlu olduğu gözlemlendi. Moleküller arası ve molekül içi hidrojen bağlarına katılan $\nu(\text{NH})$ ve $\nu(\text{OH})$ titreşim pik değerlerinin deneysel ölçümlerde daha küçük olduğu gözlemlendi.

Moleküllerinin IR spektrumlarında O-H ve C=N gerilme titreşimlerinin varlığı bu moleküllerin enol-imin formunda olduğunu desteklemektedir.

Moleküllerde bulunan elektronegatif atomlara komşu olan C atomlarının ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri incelendiğinde bu atomların perdeleme etkilerinin azalması nedeniyle düşük alanda rezonansa geçerek, kimyasal kayma değerlerinin büyük olduğu görülmüştür. Bu değerlere bakılarak yapıdaki halka sistemi hakkında bilgi edinilebileceği sonucu çıkarılabilir. Aynı şekilde metil grubuna ait C atomuna ait piklerin, bu grubun etrafında bulunan hidrojen atomlarının perdelemeyi engellemede çok az etkili olmalarından dolayı, yüksek alanda rezonansa geçip kimyasal kayma değerlerinin küçük olduğu görülmüştür.

^1H -NMR kimyasal kayma değerleri karşılaştırıldığında, elektronegatif atomlara bağlı ve hidrojen bağına da iştirak etmiş H atomlarına ait kimyasal kayma piklerinin büyük olduğu görülmüştür.

Kristallerin öncü moleküler orbital enerjileri ve toplam enerjileri hesaplandı. HOMO-LUMO enerji farkına bakıldı. Moleküllere ait HOMO ve LUMO sınır orbitalleri arasındaki enerji farkı ise 3.63 ve 3.75 eV aralığında olup yapıların kararlı olduğu söylenebilir.

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

İncelenen kristal ile ilgili olarak bundan sonra yapılabilecek çalışmalarda, termodinamiksel ve teknolojiye kullanılan optik özelliklerden polarizibilite ve hiperpolarizibilite katsayı değerlerinin hesaplanması ve kristallerin bant yapısının da teorik olarak incelenmesi önerilebilir.

7. KAYNAKLAR

- Acar, B.; Yilmaz, I.; Çalışkan, N.; Cukurovali, A. *J. Mol. Struct.* **2017**, 1139, 130-136
- Allen, F.H.; Watson, D.G.; Brammer, L.; Orpen, A.G.; Taylor, R. *Typical interatomic distances: organic compounds. International Tables for Crystallography*, Vol. C, (Editör: E. Prince), 3. baskı, 790-811 s, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2004.
- Atkins, P.; Paula J. *Atkins' physical chemistry*. New York: WH Freeman and Company, 2006.
- Avcı, D.; Atalay, Y.; Şekerci, M.; Dinçer, M. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2009**, 73, 212-7.
- Baker, E. N.; Bernstein, J.; Desiraju, G.R.; Glazer, A.M.; Helliwell, J.R.; Paufler, P.; Schenk, H. *Theories and Techniques of Crystal Structure Determination*, Oxford University Press, Birleşik Krallık, 2007.
- Baştürk, Ö. *Kuzeydoğu Akdeniz Balıklarında Organoklorürlü Pestisitlerin Mevsimsel Değişimi*, Yüksek Lisans Tezi, ODTÜ-Deniz Bilimleri Enstitüsü, Erdemli, İçel, 192s, 1979.
- Bayrak, R.; Akçay, H.T.; Pişkin, M.; Durmuş, M.; Değirmencioglu, İ. *Dyes and Pigments* **2012**, 95, 330-7.
- Becke, A.D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behaviour. *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098-3100.
- Becke, A.D. A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories. *J. Chem. Phys.* **1993a**, 98, 372-1377.
- Becke, A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* **1993b**, 98, 5648-5652.
- Cukurovali, A.; Yilmaz, I.; Gur, S.; Kazaz, C. *Eur. J. Med. Chem.* **2006**, 41, 201-7.
- Cukurovali, A.; Yilmaz, E. *J. Mol. Struct.* **2014**, 1075, 566-578.
- Chantrapromma, S.; Jansrisewangwong, P.; Fun, H.-K. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online* **2010**, 66, o2994-o5.
- Cohen, M.D.; Schmidt, G.M.J. Photochromy and thermochromy of anils. *J. Phys.Chem.* **1962**, 66, 2442-2445.

- Dabbagh, H.A.; Teimouri, A.; Chermahini, A.N., Shahraki, M. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2008**, 69, 449-59.
- Dennington, R.; Keith, T.; Millam, J. *GaussView*, version 5. Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, 2009.
- Ditchfield, R. *The Journal of Chemical Physics* **1972**, 56, 5688-91.
- Dolomanov, O.V.; Bourhis, L.J.; Gildea, R.J.; Howard, J.A.K.; Puschmann, H. *OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program*, *Journal of Applied Crystallography* **2009**, 42, 339-341.
- Frisch, M.J.; Trucks, G.W.; Schlegel, H.B.; Scuseria, G.E.; Robb, M.A.; Cheeseman, J.R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B. Petersson, G.A. *Gaussian, Inc.*, Wallingford CT, 2009.
- Fun, H.-K.; Jansrisewangwong, P.; Karalai, C.; Chantrapromma, S. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online* 2011, 67, o3424-o.
- Furić, K.; Mohaček, V.; Bonifačić, M.; Štefanić, I. *J. Mol. Struct.* **1992**, 267, 39-44.
- Giacovazzo, C.; Monaco, H.L.; Viterbo, F.; Gilli, G.; Zanotti, G.; Catti, M. *Fundamentals of Crystallography*, International Union Of Crystallography Oxford University Press, Birleşik Krallık, 1992.
- Glusker, J.P.; Lewis, M.; Rossi, M. *Crystal Structure Analysis for Chemists and Biologists*, VCH Publishers, New York, 1994
- Hasançebi, Ö. *Sol-Gel Yöntemiyle Hazırlanan Bakır Oksit İnce Filmlerin Elektriksel, Yapısal Ve Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 55s, 2006.
- Inkaya, E.; Dinçer, M.; Ekici, Ö.; Cukurovali, A. *J. Mol. Struct.* **2012**, 1026, 117-126
- Karakurt, T. *Bazı endoperoksit, triazin ve schiff bazı gruplarını içeren bileşiklerin kristal ve moleküler yapılarının deneysel ve teorik yöntemlerle incelenmesi*, Doktora Tezi, OMÜ-Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 239s, 2012.
- Karakurt, T.; Cukurovali, A.; Subasi, N.T.; Kani, I. *J. Mol. Struct.* **2016**, 1125, 433-42.
- Kasai, N.; Kakudo, M. *X-Ray Diffraction by Macromolecules*, Springer Berlin Heidelberg, New York, 2005.
- 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* **1988**, 37, 785-789.

- Macrae, C.F.; Bruno, I.J.; Chisholm, J.A.; Edgington, P.R.; McCabe, P.; Pidcock, E. Mercury CSD 2.0—new features waseda for the visualization and investigation of crystal structures. *Journal of Applied Crystallography* **2008**, *41*, 466-70.
- Merrick, J.P.; Moran, D.; Radom, L. *The Journal of Physical Chemistry A* **2007**, *111*, 11683-700.
- Mohan, J. *Organic spectroscopy: principles and applications*, Crc Press, 2004.
- Özdemir, N.; Dinçer, M.; Çukurovalı, A. *J. Mol. Model.* **2010**, *16*, 291-302.
- Pulay, P.; Wolinski, K.; Hinton, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8251-60.
- Selvaraj, C.; Singh, S.K. *J. Biomol. Struct. Dyn.* **2014**, *32*, 1333-49.
- Sheldrick, G.M. SHELXT: Integrating space group determination and structure solution, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2014**, *70*, C1437.
- Sheldrick, G.M. Crystal structure refinement with SHELXL, *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry* **2015**, *71*, 3-8.
- Szwacki, N.G.; Szwacka, T.; Shinoda K. *Basic elements of crystallography*, Pan Stanford Publishing, Singapore, 2010.
- Şen, F.; Dinçer, M.; Cukurovali, A. *J. Mol. Struct.* **2014**, *1076*, 1-9.
- Tanak, H. *The Journal of Physical Chemistry A* **2011**, *115*, 13865-76.
- Tamer, Ö.; Avcı, D.; Atalay, Y. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2014a**, *117*, 78-86.
- Tamer, Ö.; Dege, N.; Demirtaş, G.; Avcı, D.; Atalay, Y.; Macit, M., et al. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2014b**, *117*, 13-23.
- Ünver, H.; Karakas, A.; Elmali, A. *J. Mol. Struct.* **2004**, *702*, 49-54.
- Varsányi, G. *Assignments for vibrational spectra of seven hundred benzene derivatives*, Halsted Press, 1974.
- Waseda, Y.; Matsubara, E.; Shinoda K. *X-Ray Diffraction Crystallography*, Springer, Berlin, 2011.
- Yüksektepe, Ç.; Çalışkan, N.; Yılmaz, I.; Çukurovalı, A. *J. Chem. Crystallogr.* **2010**, *40*, 1049-59.

ÖZGEÇMİŞ

1. GENEL

Düzenlenme Tarihi:	Ekim, 2017
Adı, Soyadı, Ünvanı:	Bedrettin Doracan, Elektrik Mühendisi
T.C. Kimlik No:	23951677640
Doğum yeri ve tarihi:	Demirözü / 15.01.1990
Yazışma Adresi:	Lalapaşa Mah. Erkuş Sok. Ertaş Apt. No:6/8 Yakutiye/Erzurum
Telefon No:	05530921758
E-mail:	bedrettin_2173@hotmail.com

2. EĞİTİM (Son aldığınız dereceden / diplomadan başlayarak yazınız.)

Öğrenim	Derece	Üniversite	Öğrenim Alanı
2009-2013	Lisans	Sütçü İmam Üniversitesi	Elektrik Mühendisliği