



YÜKSEK LİSANS TEZİ

OSMAN UĞUR MEMİK

DİSİPLİNLERARASI KUANTUM SİSTEMLERİ
MODELLEME

BAZI SCHİFF BAZI BİLEŞİKLERİN MOLEKÜLER
ÖZELLİKLERİNİN KUANTUM MEKANİKSEL
YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ

T.C.
SİNOP ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BAZI SCHİFF BAZI BİLEŞİKLERİN MOLEKÜLER ÖZELLİKLERİNİN KUANTUM
MEKANİKSEL YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ

OSMAN UĞUR MEMİK

DİSİPLİNLERARASI KUANTUM SİSTEMLERİ MODELLEME

DANIŞMAN
PROF.DR. CEM CÜNEYT ERSANLI

SİNOP – 2018

TEZ KABUL

Osman Uğur MEMİK tarafından hazırlanan “**Bazı Schiff Bazı Bileşiklerin Moleküler Özelliklerinin Kuantum Mekaniksel Yöntemlerle İncelenmesi**” başlıklı bu çalışma, **13.07.2018** tarihinde yapılan savunma sınavı sonucunda başarılı bulunarak, jürimiz tarafından **YÜKSEK LİSANS** tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan Prof. Dr. Cem Cüneyt ERSANLI
Sinop Üniversitesi / Fen-Edebiyat Fakültesi



Üye Doç. Dr. Başak KOŞAR KIRCA
Sinop Üniversitesi / Eğitim Fakültesi



Üye Dr. Öğr. Üyesi Necmi DEGE
Ondokuz Mayıs Üniversitesi / Fen-Edebiyat Fakültesi



Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

17 / 7 / 2018

Doç. Dr. Turgay KORKUT
Enstitü Müdürü



BAZI SCHİFF BAZI BİLEŞİKLERİN MOLEKÜLER ÖZELLİKLERİNİN KUANTUM MEKANİKSEL YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ

ÖZET

Bu tez, (Z)-6-{[1,3-dihidroksi-2-(hidroksimetil)propan-2-ilamino]metilen}-2-metoksi-4-{(E)-[3-(triflorometil)fenil]diazetil}sikloheksa-2,4-dienon [C₁₉H₂₀F₃N₃O₅], 4-[(2-hidroksifenilimino)metil]fenol [C₁₃H₁₁NO₂] ve (E)-4-((E)-(2-klorofenil)diazetil)-6-((1,3-dihidroksi-2-(hidroksimetil)propan-2-ilamino)metilen)-2-metoksisikloheksa-2,4-dienon [C₁₈H₂₀ClN₃O₅] organik moleküllerinin kuantum mekaniksel yöntemlerle elde edilen bazı özelliklerini içermektedir.

Teorik hesaplamalarda Gaussian 03W ve GaussView 4.1.2 yazılımları kullanılmıştır. Hesaplamalarda tüm moleküllerin gaz fazındaki yalıtılmış durumda kararlı yapıları Hartree-Fock (HF) Kuramı temel alınarak incelenmiştir. Hartree-Fock Kuramı çerçevesinde potansiyel enerji yüzeyleri üzerindeki global minimumlara karşılık gelen en kararlı geometriyi bulmak üzere geometri optimizasyonu, Mulliken yükleri, dipol momentler, moleküler elektrostatik potansiyeller, sınır orbitalleri, kimyasal parametreler, termodinamik özellikler 6-31G(d,p) baz setiyle elde edilmiştir. Böylelikle, elde edilen teorik sonuçlar deneysel sonuçlarla desteklenmiş ve ayrıntılı bir şekilde tartışılmıştır. Ayrıca, bu tez çalışmasında Hirshfeld yüzey analizi incelenen moleküller için yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Kristal yapı, Moleküler modelleme, Hartree-Fock, 6-31G(d,p), Hirshfeld yüzey analizi

INVESTIGATION OF MOLECULAR PROPERTIES OF SOME SCHIFF BASE COMPOUNDS BY QUANTUM MECHANICAL METHODS

ABSTRACT

This thesis contains some properties obtained from quantum mechanical methods, of the (Z)-6-{[1,3-dihydroxy-2-(hydroxymethyl)propan-2-ylamino] methylene}-2 - methoxy- 4 -{(E)-[3-(trifluoromethyl)phenyl]diazenyl}cyclohexa 2,4-dienone [C₁₉H₂₀F₃N₃O₅], 4-[(2-hydroxyphenylimino)methyl]phenol [C₁₃H₁₁NO₂] and (E)-4-((E)-(2-chlorophenyl) diazenyl)-6-((1,3-dihydroxy-2-(hydroxymethyl)propan-2-ylamino) methylene) - 2 - methoxycyclohexa - 2,4 - dienone [C₁₈H₂₀ClN₃O₅] organic molecules.

In the theoretical calculations, Gaussian 03W and GaussView 4.1.2 software are used. In the calculations, stable states of all molecules in the gas-phase isolated state have been investigated based on Hartree-Fock (HF) theory. Mulliken charges, dipole moments, molecular electrostatic potentials, boundary orbitals, chemical parameters, thermodynamic properties with base set 6-31G(d,p) to find the most stable geometry corresponding to global minima on potential energy surfaces within the Hartree-Fock Theory. Thus, the theoretical results obtained are supported by experimental results and discussed in detail. In addition, the Hirshfeld surface analysis in this thesis study was conducted for investigated molecules.

Key Words: Crystal structure, Molecular modeling, Hartree-Fock, 6-31G(d,p), Hirshfeld surface analysis

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım boyunca, değerli bilgi ve tecrübelerini paylaşmaktan hiç sakınmayan, kıymetli zamanını ayırıp sabırla ve büyük bir ilgiyle yol gösteren, her sorun yaşadığımda yanına çekinmeden gidebildiğim, güler yüzünü ve samimiyetini benden esirgemeyen ve gelecekteki mesleki hayatımda da bana verdiği değerli bilgilerden faydalanacağımı düşündüğüm, çok değerli hocam, Sayın Prof. Dr. Cem Cüneyt ERSANLI'ya teşekkürü bir borç biliyor ve şükranlarımı sunuyorum.

Bu günlere gelmemde katkılarını esirgemeyen sevgili aileme, manevi yardımlarını ve desteklerini daima hissettiren, kıymetli çocuklarım Uğurhan, İpek ve sevgili eşim Reyhan MEMİK'e sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ	ix
ÇİZELGELER LİSTESİ	xi
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	2
2.1. Moleküler Modelleme	2
2.1.1. Moleküler Mekanik Yöntemler	3
2.1.2. Kuantum Mekaniksel Yöntemler	4
2.1.2.1. Yarı Deneysel Yöntemler	4
2.1.2.1.1. Yarı Deneysel Yöntemlerin Dezavantajları	6
2.1.2.2. <i>ab-initio</i> Yöntemler	6
2.3. <i>ab-initio</i> Yöntemleri ve Yarı Deneysel Yöntemlerde Kullanılan Yaklaşımlar	8
2.3.1. Born-Oppenheimer Yaklaşımı	8
2.3.2. Özuyumlu Alan (Self Consistent Field-SCF) Yöntemi	9
2.4. Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı	9
2.4.1. Thomas-Fermi Kuramı	10
2.4.2. Hohenberg-Kohn Kuramları	10
2.4.3. Kohn-Sham Denklemleri	11
2.5. Değiş-Tokuş Korelasyon Fonksiyoneli	11
2.6. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı	12
2.7. B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı	12
2.8. Gaussian 03W Programı	13
2.9. Enerjiden Hesaplanan Özellikler	13
2.9.1. Geometri Optimizasyonu	13
2.9.1.1. Geometri Optimizasyonunda Kullanılan Baz Setleri	16
2.10. Gaussian 03W ve GaussView Programları	21
2.10.1. Gaussian 03W Programı	21
2.10.2. GaussView Programı	21

3. MATERYAL VE YÖNTEM	22
3.1. (Z)-6-{[1,3-Dihidroksi-2-(hidroksimetil)propan-2-ilamino]metilen}-2-metoksi-4-{(E)-[3-(triflorometil)fenil]diazetil}sikloheksa-2,4-dienon [C ₁₉ H ₂₀ F ₃ N ₃ O ₅] Kristalinin Moleküler Yapısı	22
3.2. 4-[(2-Hidroksifenilimino)metil]fenol [C ₁₃ H ₁₁ NO ₂] Kristalinin Moleküler Yapısı	24
3.3. (E)-4-((E)-(2-Klorofenil)diazetil)-6-((1,3-dihidroksi-2-(hidroksimetil)propan-2-ilamino)metilen)-2-metoksisikloheksa-2,4-dienon [C ₁₈ H ₂₀ ClN ₃ O ₅] Kristalinin Moleküler Yapısı	26
3.4. Teorik Hesaplamalar	28
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	29
4.1. [C ₁₉ H ₂₀ F ₃ N ₃ O ₅] Kristali	29
4.1.1. [C ₁₉ H ₂₀ F ₃ N ₃ O ₅] Kristalinin Teorik Olarak İncelenmesi	29
4.1.2. Mulliken Yük Analizi, Moleküler Elektrostatik Potansiyel ve Sınır Orbitaleri Çalışmaları	36
4.1.3. Termodinamik Özellikler	39
4.1.4. Hirshfeld Yüzey Analizi	41
4.2. [C ₁₃ H ₁₁ NO ₂] Kristali	43
4.2.1. [C ₁₃ H ₁₁ NO ₂] Kristalinin Teorik Olarak İncelenmesi	43
4.2.2. Mulliken Yük Analizi, Moleküler Elektrostatik Potansiyel ve Sınır Orbitaleri Çalışmaları	48
4.2.3. Termodinamik Özellikler	51
4.2.4. Hirshfeld Yüzey Analizi	53
4.3. [C ₁₈ H ₂₀ ClN ₃ O ₅] Kristali	54
4.3.1. [C ₁₈ H ₂₀ ClN ₃ O ₅] Kristalinin Teorik Olarak İncelenmesi	54
4.3.2. Mulliken Yük Analizi, Moleküler Elektrostatik Potansiyel ve Sınır Orbitaleri Çalışmaları	60
4.3.3. Termodinamik Özellikler	63
4.3.4. Hirshfeld Yüzey Analizi	65
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	67
6. KAYNAKLAR	69
ÖZGEÇMİŞ	72

ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1. Moleküler modellemede kullanılan yöntemlerin şematik gösterimi	3
Şekil 2.2. a) 3-boyutta, b) 2-boyutta potansiyel enerji yüzey temsili	15
Şekil 2.3. Temel setlerin tanımlanması	17
Şekil 3.1. (Z)-6-{{1,3-Dihidroksi-2-(hidroksimetil)propan-2-ilamino}metilen}-2-metoksi-4-{{(E)-[3-(triflorometil)fenil]diazetil}sikloheksa-2,4-dienon'un kimyasal diyagramı	22
Şekil 3.2. C ₁₉ H ₂₀ F ₃ N ₃ O ₅ Kristaline ait ORTEP-III diyagramı	23
Şekil 3.3. 4-[(2-Hidroksifenilimino)metil]fenol'un kimyasal diyagramı	24
Şekil 3.4. [C ₁₃ H ₁₁ NO ₂] Kristaline ait ORTEP-III diyagramı	24
Şekil 3.5. (E)-4-((E)-(2-Klorofenil)diazetil)-6-((1,3-dihidroksi-2-(hidroksimetil)propan-2-ilamino)metilen)-2-metoksisikloheksa-2,4-dienon'un kimyasal diyagramı	26
Şekil 3.6. [C ₁₈ H ₂₀ ClN ₃ O ₅] Kristaline ait ORTEP-III diyagramı	26
Şekil 4.1. C ₁₉ H ₂₀ F ₃ N ₃ O ₅ Kristalinin optimize edilmiş moleküler yapısının GaussView görünümü	29
Şekil 4.2. C ₁₉ H ₂₀ F ₃ N ₃ O ₅ Kristaline ait deneysel ve teorik olarak elde edilmiş geometrik parametreler arasındaki korelasyon grafikleri	35
Şekil 4.3. C ₁₉ H ₂₀ F ₃ N ₃ O ₅ Kristali için X-ışını kırınımından elde edilen geometri ile (mavi) HF yöntemi kullanarak belirlenen optimum (kırmızı) geometrilerin süperpozisyonunu gösteren çizim. RMSE = 0.292Å	36
Şekil 4.4. C ₁₉ H ₂₀ F ₃ N ₃ O ₅ Molekülü için Mulliken kısmi yükleri (e)	37
Şekil 4.5. C ₁₉ H ₂₀ F ₃ N ₃ O ₅ Molekülüne ait moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritası	38
Şekil 4.6. [C ₁₉ H ₂₀ F ₃ N ₃ O ₅] Kristalinin HOMO ve LUMO görünümü	38
Şekil 4.7. C ₁₉ H ₂₀ F ₃ N ₃ O ₅ Molekülü için hesaplanan termodinamik özelliklerin sıcaklık ile ilişkisi	41
Şekil 4.8. C ₁₉ H ₂₀ F ₃ N ₃ O ₅ Molekülü için Hirshfeld yüzeylerinin d _{norm} , d _i ve d _e üzerinde haritalanması	42
Şekil 4.9. C ₁₉ H ₂₀ F ₃ N ₃ O ₅ Molekülü için Hirshfeld yüzey analizi yardımıyla iki boyutlu parmak izi grafikleri	43
Şekil 4.10. C ₁₃ H ₁₁ NO ₂ Kristalinin optimize edilmiş moleküler yapısının GaussView görünümü	44
Şekil 4.11. C ₁₃ H ₁₁ NO ₂ Kristaline ait deneysel ve teorik olarak elde edilmiş geometrik parametreler arasındaki korelasyon grafikleri	47
Şekil 4.12. C ₁₃ H ₁₁ NO ₂ Kristali için X-ışını kırınımından elde edilen geometri ile (mavi) HF yöntemi kullanarak belirlenen optimum (kırmızı) geometrilerin süperpozisyonunu gösteren çizim. RMSE = 0.280Å	48
Şekil 4.13. C ₁₃ H ₁₁ NO ₂ Molekülü için Mulliken kısmi yükleri (e)	49
Şekil 4.14. [C ₁₃ H ₁₁ NO ₂] Molekülüne ait moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritası	49
Şekil 4.15. [C ₁₃ H ₁₁ NO ₂] Kristalinin HOMO ve LUMO görünümü	50
Şekil 4.16. [C ₁₃ H ₁₁ NO ₂] Molekülü için hesaplanan termodinamik özelliklerin sıcaklık ile ilişkisi	52

Şekil 4.17. $C_{13}H_{11}NO_2$ Molekülü için Hirshfeld yüzeylerinin d_{norm} , d_i ve d_e üzerinde haritalanması	53
Şekil 4.18. $C_{13}H_{11}NO_2$ Molekülü için Hirshfeld yüzey analizi yardımıyla iki boyutlu parmak izi grafikleri	54
Şekil 4.19. $C_{18}H_{20}ClN_3O_5$ Kristalinin optimize edilmiş moleküler yapısının GaussView görünümü	55
Şekil 4.20. $C_{18}H_{20}ClN_3O_5$ Kristaline ait deneysel ve teorik olarak elde edilmiş geometrik parametreler arasındaki korelasyon grafikleri	59
Şekil 4.21. $C_{18}H_{20}ClN_3O_5$ Kristali için X-ışını kırınımından elde edilen geometri ile (mavi) HF yöntemi kullanarak belirlenen optimum (kırmızı) geometrilerin süperpozisyonunu gösteren çizim. RMSE = 0.432	60
Şekil 4.22. $C_{18}H_{20}ClN_3O_5$ Molekülü için Mulliken kısmi yükleri (e)	61
Şekil 4.23. $C_{18}H_{20}ClN_3O_5$ Molekülüne ait moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritası	62
Şekil 4.24. $C_{18}H_{20}ClN_3O_5$ Kristalinin HOMO ve LUMO görünümü	62
Şekil 4.25. $C_{18}H_{20}ClN_3O_5$ Molekülü için hesaplanan termodinamik özelliklerin sıcaklık ile ilişkisi	65
Şekil 4.26. $C_{18}H_{20}ClN_3O_5$ Molekülü için Hirshfeld yüzeylerinin d_{norm} , d_i ve d_e üzerinde haritalanması	65
Şekil 4.27. $C_{18}H_{20}ClN_3O_5$ Molekülü için Hirshfeld yüzey analizi yardımıyla iki boyutlu parmak izi grafikleri	66

ÇİZELGELER LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Çizelge 3.1. $C_{19}H_{20}F_3N_3O_5$ Molekülüne ait deneysel veriler	23
Çizelge 3.2. $[C_{13}H_{11}NO_2]$ Molekülüne ait deneysel veriler	25
Çizelge 3.3. $[C_{18}H_{20}ClN_3O_5]$ Molekülüne ait deneysel veriler	27
Çizelge 4.1. $C_{19}H_{20}F_3N_3O_5$ Kristaline ait seçilmiş deneysel ve optimize edilmiş geometrik parametreler	30
Çizelge 4.2. $[C_{19}H_{20}F_3N_3O_5]$ Molekülüne ait Mulliken yükleri (e)	36
Çizelge 4.3. $C_{19}H_{20}F_3N_3O_5$ Molekülü için hesaplanan enerjiler, sınır yörünge enerjileri, kimyasal sertlikler ve dipol momentleri	39
Çizelge 4.4. $C_{19}H_{20}F_3N_3O_5$ Molekülü için 100 ile 1000 K aralığındaki termodinamik parametreler	40
Çizelge 4.5. $C_{13}H_{11}NO_2$ Kristaline ait seçilmiş deneysel ve optimize edilmiş geometrik parametreler	44
Çizelge 4.6. $[C_{13}H_{11}NO_2]$ Molekülüne ait Mulliken yükleri (e)	48
Çizelge 4.7. $[C_{13}H_{11}NO_2]$ Molekülü için hesaplanan enerjiler, sınır yörünge enerjileri, kimyasal sertlikler ve dipol momentleri	50
Çizelge 4.8. $[C_{13}H_{11}NO_2]$ Molekülü için 100 ile 1000 K aralığındaki termodinamik parametreler	51
Çizelge 4.9. $C_{18}H_{20}ClN_3O_5$ Kristaline ait deneysel ve optimize edilmiş geometrik parametreler	55
Çizelge 4.10. $[C_{18}H_{20}ClN_3O_5]$ Molekülüne ait Mulliken yükleri (e)	61
Çizelge 4.11. $C_{18}H_{20}ClN_3O_5$ Molekülü için hesaplanan enerjiler, sınır yörünge enerjileri, kimyasal sertlikler ve dipol momentleri	63
Çizelge 4.12. $C_{18}H_{20}ClN_3O_5$ Molekülü için 100 ile 1000 K aralığındaki termodinamik parametreler	63

1. GİRİŞ

Teorik kimyanın kimyasal problemlerini, kuantum mekaniği ya da klasik fizik kurallarını kullanarak bilgisayar ve bilgisayar paket programları yardımı ile çözmeyi amaçlayan alana hesaplamalı kimya adı verilir. (Anonim, 2017). Kullanılan paket programlar belirli kuramsal hesaplama yöntemlerini içerir. Bilgisayar teknolojisinin gelişmesi ile birlikte, birçok alanda kullanılabilecek moleküllerin üç boyutlu yapılarını bulmak ve göstermek daha hızlı, daha güvenilir ve az masraflı olarak sağlanabilmektedir.

Bu tez çalışmasında; Schiff bazı içeren moleküllerin kristal yapıları, tek kristal X-ışınları kırınımı yöntemiyle daha önceden incelenmiş (Ersanlı ve ark., 2004a-b; Ersanlı ve ark., 2005) olup, teorik çalışmaları henüz yapılmamıştır. Böylelikle moleküllerin teorik çalışmaları yapılarak, daha önceden incelenmiş X-ışını yapı analizi sonuçlarının desteklenmesi sağlanmıştır. Teorik olarak incelenen kristal yapılar aşağıda verilmektedir.

- i) (Z)-6- $\{[1,3\text{-Dihidroksi-2-(hidroksimetil)propan-2-ilamino}]metilen\}$ -2-metoksi-4- $\{(E)\text{-}[3\text{-(triflorometil)fenil}]diazetil\}$ sikloheksa-2,4-dienon $[C_{19}H_{20}F_3N_3O_5]$ (Ersanlı ve ark., 2005),
- ii) 4- $\{(2\text{-Hidroksifenilimino})metil\}$ fenol $[C_{13}H_{11}NO_2]$ (Ersanlı ve ark., 2004a),
- iii) 4- $\{(2\text{-Klorofenil})diazetil\}$ -6-metoksi-2- $\{[tris(hidroksimetil)\text{-}metil]aminometilen\}$ sikloheksa-3,5-dien-1(2*H*)-on $[C_{18}H_{20}ClN_3O_5]$ (Ersanlı ve ark., 2004b).

Moleküllerin şematik diyagramları ChemBioDraw Ultra 12 programı ile oluşturulmuştur. Deneysel olarak elde edilen sonuçları desteklemek ve karşılaştırma yapmak amacıyla Gaussian 03W (Frisch ve ark., 2004) ve GaussView 4.1.2 (Dennington II ve ark., 2007) paket programları ile Hartree-Fock yöntemi kullanılarak moleküllerin geometrileri teorik olarak belirlenmiştir. Yine teorik hesaplamalarda moleküllerin moleküler enerjileri, Mulliken yükleri, dipol momentleri, moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyleri, sınır orbitalleri ve termodinamik özellikleri elde edilmiştir. Hesaplamaların tümünde baz seti olarak 6-31G(d,p) seçilmiştir. Ayrıca incelenen moleküllerin Hirshfeld yüzey analizleri de yapılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

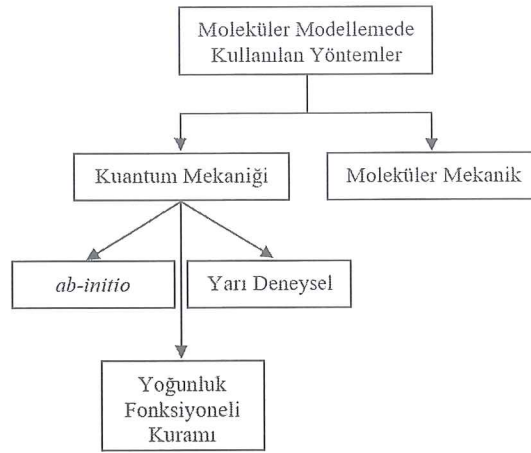
2.1. Moleküler Modelleme

Hesaplamalı kimya olarak da bilinen moleküler modelleme, moleküllerin üç boyutlu yapılarını ve özelliklerini bulmak ve göstermek için kullanılan, güçlü bilgisayarlarla yapılan yöntemlerdir. Bir bileşiğin yapısı ve kimyası deneysel yöntemler kullanılarak belirlenebilir, ancak hesaplama yolu ile öngörünün yapılabilmesi çok yararlıdır ve özellikle farmakolojide yeni ilaçların geliştirilmesinde yaygın olan pek çok uygulama alanı bulmuştur (Lewars, 2004). Bilgisayar programları kullanılarak sentezden önce ilaçların yapıları hakkında ön bilgiye sahip olunması ve ilaçta olması gereken özelliklerin belirlenmesiyle, bu özelliklere uygun sentezler gerçekleştirilir ve bu da zaman ve para kaybını önler.

Klasik mekanik ve kuantum mekaniği yasalarını kullanarak bir molekülün özelliklerinin bilgisayar yardımıyla hesaplanmasına moleküler modelleme denir. Bir başka deyişle moleküler modelleme; moleküllerin üç boyutlu yapılarını ve tepkimelerini bulmak ve göstermek için kullanılan, bilgisayarla yapılan yöntemlerdir. Bu yöntemler tüm kimyasal yapılara ve tepkimelere moleküler düzeyde ve moleküler yapının en dayanıklı olduğu geometrik parametreleri kullanarak, tüm fiziksel ve kimyasal özellikleri bulmayı hedeflemektedir. Moleküler modellemeye ait yazılımlar sayesinde, moleküller bilgisayar ekranında döndürülerek çeşitli açılardan görülebilir, geometrileri ve izomerik yapıları belirlenebilir, enerjileri tayin edilebilir, IR, UV ve NMR gibi çeşitli spektrumları çizilebilir, moleküler orbital diyagramları elde edilebilir.

Moleküler modelleme yardımı ile kararlı molekülleri çalışacağımız gibi, kısa ömürlü, kararsız ara ürünler ve geçiş hallerini de çalışmak mümkündür. Böylelikle, gözlem yolu ile elde edilmesi mümkün olmayan moleküller ve tepkimeler hakkında bilgi sahibi olunarak, çok faydalı öngörülerde bulunulabilir. Moleküler modelleme çalışmaları yapmak için temel olarak iki farklı yöntem kullanılmaktadır (Şekil 2.1). Bunlar:

1. Moleküler mekanik yöntemler
2. Kuantum mekaniksel yöntemler
 - a) *ab-initio* yöntemleri
 - b) Yoğunluk fonksiyoneli kuramı (YFK)
 - c) Yarı deneysel yöntemler



Şekil 2.1. Moleküler modellemede kullanılan yöntemlerin şematik gösterimi

Moleküler mekanik ve kuantum mekanik yöntem olmak üzere moleküller modelleme iki sınıfa ayrılır. Atomlar arası etkileşmelerin klasik mekanik kuralları çerçevesinde ele alındığı moleküler mekanik yöntemler daha çok makro moleküllere uygulanır. Kuantum mekaniksel yöntemler ise çoğunlukla organik ve organo-metalik moleküllerin hesaplamalarında kullanılırlar. Moleküler mekanik ve kuantum mekanik yasaları kullanılarak yapılan yarı deneysel yöntemler, *ab-initio* yöntemler ve yoğunluk fonksiyoneli teorisidir (Karabıyık, 2008).

2.1.1. Moleküler Mekanik Yöntemler

Moleküler mekanik yöntemler, klasik fizik yasalarına dayalı hesaplamaların yapıldığı ve moleküler özelliklerin elde edildiği yöntemlerdir (Popelier, 2000). Bu yöntemde klasik mekanik kullanılarak bulunan potansiyel enerji yüzeyleri ile moleküllerin fiziksel özellikleri belirlenir. Moleküler sistemdeki elektronlar dikkate alınmaz. Hesaplamalarda çekirdekler arası etkileşimler söz konusudur. Bu yüzden moleküler mekanik yöntemler ile elektronik etkileri üstün gelen kimyasal problemler açıklanamaz. Ayrıca bağ oluşumu-bağ kopması içeren işlemler, moleküler yörüngemsi etkileşmeleri, çift-kutup moment, elektronik uyarılmalar gibi elektronik yapıya bağlı özellikler hesaplanamaz. Hesaplamalarda kartezyen koordinat sistemi kullanılır (Stewart, 1990).

Birçok farklı moleküler mekanik yöntemler vardır ve her biri kuvvet alanıyla ifade edilir. Kuvvet alanı, moleküldeki atomların etkileşimini ifade eden fonksiyonlardır. Her bir kuvvet alanı molekülün sadece sınırlı bir sınıfı için iyi sonuç verir, yani hiçbir kuvvet alanı tüm moleküler sistemler için kullanılamaz. Bir kuvvet alanı aşağıdaki özellikleri ile tanımlanır;

a) Atomların konumlarına göre bir molekülün potansiyel enerjisinin nasıl değiştiğini gösteren seri bir eşitlik,

b) Bir elementin tüm özelliklerini belirleyen bir seri atom tipi.

Elementlerin atom tipleri, çevresine de bağlı olarak pek çok değişik özelliklerini ve davranışlarını belirler. Atom tipi hibritleşmeye, elektrik yüküne ve bağlı olduğu diğer atomlara göre değişir. Eşitlikleri ve atom tiplerini deneysel değerlere benzetmek için kullanılan parametre setleri kuvvet sabitlerini tanımlar.

Herhangi bir moleküler modelin en önemli gereksinimi, sistemin potansiyel enerjisinin (Denk. 2.1) doğru tanımıdır (Foresman ve Frisch, 1996).

$$E_T = \underbrace{E_{coul.} + E_{VDW}}_{\text{bağ-olmayan enerji terimleri}} + \underbrace{E_{bağ\ gerilme} + E_{açı\ bükülme} + E_{bırulma}}_{\text{bağ enerji terimleri}} \quad (2.1)$$

Denklem (2.1)'de ki ilk terim, elektrostatik etkileşim terimini; ikinci terim, Van der Waals enerji terimini; üçüncü terim, bağlanma enerji terimini ve son terim ise; aç bükülme terimini ifade eder.

2.1.2. Kuantum Mekaniksel Yöntemler

2.1.2.1. Yarı Deneysel Yöntemler

Yarı deneysel yöntemler, Schrödinger denkleminin çözümünde deneysel sonuçları ya da benzer sistemlerden elde edilmiş parametre setlerini kullanarak Hamiltonian işlemcisinin basitleştirilmiş halini kullanırlar. Bu yöntemlerde, etkileşim integralleri için yaklaşık fonksiyonların kullanılması ve bazı yaklaşımlardan faydalanılması ayrıca hesaplamaların sadece değerlilik elektronları için yapılmasıyla hesaplamalar oldukça basitleşmiş ve kısalmış olur. Ayrıca yapılan yaklaşımlarda kullanılan parametrelerin deneysel bilgiye dayanarak kullanılıyor olması, yöntemin kimyasal açıdan kullanılabilir ve güvenilir olmasını sağlar.

Yarı deneysel yöntemler, HF öz uyumlu alan yöntemi esasına dayanır ve molekülün elektron dizilişine dayanan moleküler orbital yaklaşımını kullanırlar. Genel olarak elektron dizilişi, iç elektronlar ve dış elektronlar olmak üzere ikiye ayrılır. Elektronik dalga fonksiyonunda sadece dış elektronlar yer alır. İç elektronların ise sadece dıştaki elektronları etkilediği kabul edilir. Bunları basitleştirmek için sistematik yaklaşımların yapılması gerekmiştir. Bu nedenle bazı sistematik yaklaşımlar geliştirilmiştir (Cramer, 2004).

Yarı deneysel yöntemler, hesaplamalarda kolaylık olması amacıyla deneysel verilerden elde edilen parametrelerin kullanıldığı, kuantum mekaniksel yöntemlerden ilkidir (Stewart, 2008). Yarı deneysel yöntemlerin diğer kuantum mekaniksel yöntemler olan *ab-initio* yöntemden temel farkı, büyük ölçüde yaklaşımlar yapılmış olmasıdır. Bu yaklaşımların sonucunda çok sayıda terim hesaplanmaz. Yaklaşımlarda deneysel bilgiye dayalı parametreler kullanılması ise bu yöntemin kimyasal açıdan kullanılabilir ve güvenilebilir olmasını sağlar.

Tüm yarı deneysel yöntemlerde ZDO (Zero Differential Overlap) yaklaşımı kullanılır (Foresman ve Frisch, 1996). Bu yaklaşıma göre; birçok atomik yörüngemsi arasındaki örtüşme küçültülür ve elektron itme integralleri ihmal edilir (Pople ve ark., 1965; Pople ve ark., 1979). Bu yöntemde iç kabuk yörüngemsi, bağlanma ve bir molekülün fiziksel özelliklerinin belirlenmesinde hesaba katılmaz. Sadece tüm değerlik elektronlarını inceleyerek konjüge sistemlerin π elektronlarını göz önüne alır ve bunu yaparken de Slater tipi yörüngemsi (Slater Orbital; STO), *s*, *p* ve bazen de *d* tipi yörüngemsi kullanır (Atkins ve Friedman, 1997).

Gaussian, Hyperchem, MOPAC, AMPAC, Q-CHEM gibi paket programlar içerisinde, AM1, MNDO, MINDO, PM3 gibi farklı yarı deneysel yöntemler yer alır ve bu yarı deneysel yöntemler bir takım parametreler içerirler. Bu parametrelerin hepsi tüm yöntemler için optimize değildir (Leach, 2001).

Yarı deneysel yöntemler, çok büyük moleküllere uygulanır ve genellikle büyük sistemlerde *ab-initio* veya YFK optimizasyonları için başlangıç yapıyı oluşturmada kullanılır. Bir molekülün, moleküler yörüngemsi atomik yükleri ve titreşim kipleri gibi bilgileri elde etmekte ve ayrıca şekillenim etkilerinde enerjinin öngörülmesinde kullanılır. Kristal yapıların incelenmesinde deneysel X-ışını yapılarına uyumlu geometriler elde edilmesinde kullanılabilir (Yenikaya ve ark., 2005).

Yarı deneysel yöntemlerin kullanılmasındaki en önemli dezavantaj; yarı-deneysel yöntemlerde parametreleştirme işlemine başvurulmasıdır. Yani bu yöntemlerle elde edilen sonuçlar, deneysel türetilen bir parametre setine uygun hale getirildiği için; eğer üzerinde hesap yapılan molekül, yöntemin parametreleştirme işlemi için kullanılan veri tabanındaki moleküllerle yeteri kadar benzerlik içermiyorsa yanlış sonuçlar elde edilebilir (Jensen, 1999). Orta büyüklükte ve yapısında az sayıda elementin bulunduğu organik moleküllerde yarı deneysel hesaplamalar oldukça başarılıdır.

2.1.2.1.1. Yarı Deneysel Yöntemlerin Dezavantajları

Yarı deneysel yöntemlerde, deneysel verilerden ya da model sistem üzerinden *ab-initio* hesaplamalarıyla elde edilen sonuçlardan türetilen parametreler kullanıldığı için, üzerinde hesap yapılan molekül, yöntemin parametrizasyonu için kullanılan veri tabanındaki moleküllerle yeteri kadar benzerlik içermiyorsa yanlış sonuçlar elde edilebilir (Jensen, 1999). Birden fazla parametrenin aynı anda optimize edilmesi bazı zorlukları da beraberinde getirmektedir. Çünkü parametrelerin bir bölümü birbirine bağlıdır ve bir parametre optimize edilirken yapılan değişiklik bütün parametrelerin değişmesine de neden olur. Örtüşme integrallerinin parametrizasyonu ya da ihmalî hatalara neden olabilir. Deneysel yöntemlerle incelenebilen moleküllerden daha küçük sistemlere sınırlandırılmıştır. Kor orbitallerinin ihmalî hatalara yol açabilir.

2.1.2.2. *ab-initio* Yöntemler

Bu yöntemin temeli yine kuantum mekaniğine dayanmaktadır. Molekülün yapısı ve buna bağlı özellikler hesaplanabileceği gibi tepkime mekanizması tam olarak modellenenir. Yöntemin hesaplama süresi, moleküler mekanik yöntemlere göre binlerce kere daha uzundur. Gaussian, Games, Hyperchem, Cache vs. *ab-initio* yöntemlerinin kullanıldığı bazı paket programlardır. *ab-initio* latince başlangıçtan itibaren anlamına gelir. Moleküler mekanik ve yarı deneysel yöntemlerden farklı bir yöntemdir. *ab-initio* yöntemlerle Schrödinger denklemi çözülürken hesaplanması gereken tüm integrallerin çözümü denenmektedir. Deneysel parametre kullanılmaz. Bunun yerine tamamen kuantum mekaniği ilkeleri ve sadece matematiksel yaklaşımlar kullanılır. Yöntemin güvenilir olması dalga fonksiyonu için seçilen temele bağlıdır (Jensen, 1999). *ab-initio* yöntemler, sadece üç temel sabit kullanılır. Bu temel sabitler; ışık hızı, elektron kütlesi, çekirdeklerin kütleleri ve Planck sabitidir (Stewart, 1990).

ab-initio yöntemi, Schrödinger denkleminin değişim yöntemi kullanılarak çözülmesine dayanır. Bu hesaplamalar, deneysel parametre içermezler ve doğrudan kuramsal prensiplerden türetilmiştir (Hinchliffe, 2000).

Moleküler sistemde bulunan her elektronu temsil eden dalga fonksiyonlarının belirlenmesi için sistemin Schrödinger denkleminin çözülmesi gerekir (Köktaş Koca, 2015).

Kuantum mekaniksel hareket denklemi: (Schrödinger denklemi);

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (2.2)$$

$\hat{H}$: Hamiltonian işlemcisi

ψ : Dalga fonksiyonu

E : Enerji işlemcisi

$$\hat{H} = \hat{H} + \hat{V} \quad (2.3)$$

Hidrojen ve benzeri atomlar için Hamiltonian ifadesi;

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (2.4)$$

şeklinde. Denklemden bulunan ilk terim elektronun kinetik enerjisini, ikinci terim ise çekirdek-elektron etkileşimini göstermektedir. Çok elektronlu bir sistemin Hamiltonian ifadesi ise;

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (2.5)$$

$$\hat{H} = \hat{T}_\zeta + \hat{T}_e + \hat{V}_{e-\zeta} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{\zeta-\zeta} \quad (2.6)$$

şeklinde ifade edilir.

$\hat{T}_\zeta$: Çekirdek kinetik enerjisi,

$\hat{T}_e$: Elektron kinetik enerjisi,

$\hat{V}_{e-\zeta}$: Elektron-çekirdek etkileşimi,

$\hat{V}_{e-e}$: Elektron-elektron etkileşimi,

$\hat{V}_{\zeta-\zeta}$: Çekirdek-çekirdek etkileşimi.

O halde atomik birimlerde bir molekülün Hamiltonian ifadesi;

$$\hat{H} = -\sum_{I=1}^K \frac{\nabla_I^2}{2M_I} - \sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{I=1}^K \sum_{i=1}^N \frac{Z_I}{r_{Ii}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{I=1}^K \sum_{J>I}^K \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} \quad (2.7)$$

şeklinde yazılabilir. Burada K çekirdek sayısını, Z çekirdek yükünü ve N elektron sayısını göstermektedir (Toksagöl, 2016).

ab-initio yöntemi bu integral hesaplamalarını yaparken tek elektron integrallerini yaklaşım yaparak, çift elektron integrallerini yok sayarak hesaplama yapar. Bu yöntemler kullanılarak yapılan moleküler orbital hesaplamalar, molekül sistemindeki elektron dağılımlarını, moleküler orbitallerin enerji düzeylerini, modeldeki bağ enerjilerini elde etmemizi sağlar (Toksagöl, 2016). Herhangi bir yaklaşım yapılmaksızın Schrödinger denklemi ile çok elektronlu sistemleri tam olarak çözmek zordur. Bu nedenle *ab-initio* yöntemi, Born-Oppenheimer ve öz uyumlu alan (SCF) yaklaşımı yaparak çözer. (Karabıyık, 2005). *ab-initio* yöntemleri herhangi bir molekülü tarif eden dalga fonksiyonunun belirlenmeye çalışılmasıyla ortalama alan yaklaşımı olarak bilinmekte olan HF Öz Uyumlu Alan (HF-ÖUA) yaklaşımı temelli bir yöntemdir. Moleküller modellemede fizik, kimya, biyoloji, ilaç sanayi ve malzeme bilimi gibi geniş bir uygulama alanında *ab-initio* yöntemler kullanılmaktadır (Höltje ve ark., 2003). *ab-initio* yöntemler, keyfi baz

setinin oluşturulması ile karakterize edilmiştir. Tüm gereken integrallerin hesabı bu baz setini içerir. Hesaplama süresi oldukça uzundur. Hesaplama süresini azaltmak için bazı basitleştirmeler yapılabilir. Ancak bu basitleştirmeler moleküler yapıyla ilgili bilgilerde az da olsa sapmalara neden olabilir. *ab-initio* hesaplamalarında yapılan yaklaşıklıklar genellikle, bir fonksiyonunun en basit yapısını kullanmak veya bir diferansiyel denklemin çözümünü yaklaşık olarak elde etmektir. Schrödinger denklemi çeşitli yaklaşıklıklar kullanılarak çözülür ve bu yaklaşıklık biçimlerine göre *ab-initio* yöntemleri çeşitlilik kazanır. *ab-initio* hesaplamalar öz uyumlu alan yaklaşımı hesabına eşit olan HF yaklaşımıyla ya da korelasyonun etkisini içeren geliştirilmiş HF yaklaşımıyla yapılabilir. HF hesaplamaları, bir merkezi alan yaklaşıklığıdır. Bu yaklaşıklıkta, başlangıçtaki hesaplamalar içinde Coulomb elektron-elektron itmesi özellikle alınmaz. Bu itmenin asıl etkisi daha sonra düzeltme olarak hesaba katılmaktadır. *ab-initio* hesaplamaları değişim yaklaşık yöntemini kullanan bir hesaplama türüdür. Bu nedenle hesaplanan yaklaşık enerji değeri, gerçek enerji değerine eşit veya gerçek enerji değerinden büyüktür. En çok kullanılan atomik yörüngemsiler; Slater tipi yörüngemsiler ve Gaussian tipi yörüngemsiler (GTO) dir. Birçok *ab-initio* hesaplamaları, HF hesaplamalarıyla başlar, daha sonra korelasyon olarak adlandırılan elektron-elektron itmesini hesaba katan düzeltmelerle devam eder. Bu korelasyon yöntemlerin bazıları; YFK, Møller-Plesset Pertürbasyon Kuramı (MPn, n burada düzeltme derecesidir), Genelleştirilmiş Valans Bağ (GVB) yöntemi, Coupled Cluster Kuramı (CCK)'dır. Bu yöntemlerin hepsi düzeltme hesaplarını içerir.

Yarı deneysel ve *ab-initio* yöntemler, hesaplama süresi ve sonucun kesinliği bakımından birbirlerinden farklıdır. Yarı deneysel hesaplar göreceli olarak daha ucuzdur ve iyi parametre kümelerinin olduğu sistemler için yeterli yaklaşıklıkla enerji değerini hesaplarlar. Birçok sistem için yüksek kalitede sayısal sonuçlar *ab-initio* hesaplamalar ile sağlanır (Atkins ve Friedman, 1997).

2.3. *ab-initio* Yöntemleri ve Yarı Deneysel Yöntemlerde Kullanılan Yaklaşımlar

2.3.1. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Kuantum mekaniği prensipleri ile molekül yapıları açıklanırken, molekülü oluşturan atomların enerjileri ayrı ayrı hesaplanır. Moleküle ait olan enerji bulunur. Moleküllerin sahip olduğu enerji, atomların enerjisinden küçükse, molekül kararlıdır. İki enerji arasında oluşan fark moleküldeki bağ kuvvetinin bir ölçütüdür. Fakat bu

hesaplamanın moleküller için yapılması zordur. Bu nedenle moleküler eşitlik yazılımında Born-Oppenheimer yaklaşımı kullanılır. Çekirdekler elektronlardan daha ağır olduğu için, bu yaklaşıma göre, çekirdeğin konumu sabit alınır ve elektronların çekirdeğin sabit alanında hareket ettiği kabul edilir (Toksagöl, 2016).

Bu kabule göre, Schrödinger denklemini elektronlar ve çekirdekler için iki bağımsız bölüm halinde ele almayı sağlar. Bu durumda verilen Hamiltonian ifadesinde çekirdeklerin kinetik enerji terimleri sıfıra, çekirdek arası itici potansiyeli temsil eden terim ise çekirdek arası mesafe değişmez kabul edildiği için bir sabite eşit olacaktır. O halde çok elektronlu bir sistemin Hamiltonian ifadesi;

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{I=1}^K \frac{Z_I}{r_{iI}} \right) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \hat{V}_{ij} \quad (2.8)$$

şeklinde elektronik Hamiltoniana indirgenecektir. Burada ilk toplam içerisindeki ilk terim kinetik enerji terimi, ikinci terim çekirdek-elektron arası elektrostatik etkileşmedir. İkinci toplam terimi ise, elektronlar arası elektrostatik etkileşme terimidir (Toksagöl, 2016).

2.3.2. Özuyumlu Alan (Self Consistent Field-SCF) Yöntemi

Öz uyumlu alan yaklaşımında her atomik elektronun, çekirdek ve geri kalan elektronların oluşturdıkları etkin bir küresel simetrik potansiyel içerisinde hareket ettikleri düşünülür.

2.4. Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı

Bilindiği gibi; bir molekülün elektronik enerjisi kuantum mekaniksel olarak kapalı şekilde Denklem (2.9)'da ki gibi yazılabilir.

$$E_e = E^T + E^V + E^J + E^{DTK} \quad (2.9)$$

Burada E^T elektronların hareketinden kaynaklanan kinetik enerji, E^V çekirdek-elektron çekim ve çekirdek-çekirdek arasındaki itme potansiyel enerjisidir. E^J elektron-elektron itme terimi aynı zamanda elektron yoğunluğunun Coulomb öz etkileşimi olarak da tanımlanır. Son terim E^{DTK} ise değiş-tokuş korelasyon terimidir ve elektron-elektron etkileşimlerinin geri kalan kısmını içerir.

E^{DTK} genelde iki kısma ayrılır (Denk. 2.10). Bunlar aynı spinli elektron etkileşimini temsil eden değiş-tokuş enerjisi (E^{DT}) ve farklı spinli elektron etkileşimini temsil eden korelasyon enerjisidir (E^K). Dalga fonksiyonunun antisimetrikliğinden dolayı değiş-tokuş enerjisi ortaya çıkar.

$$E^{DTK} = E^{DT} + E^K \quad (2.10)$$

Denklem (2.10)'da ki enerjinin açık ifadesi moleküler dalga fonksiyonuna bağımlı ise bu HF yöntemi olarak bilinir. HF yöntemi korelasyon enerjisini dikkate almaz. Eğer enerji ifadesi elektron yoğunluğu $\rho(r)$ 'ye bağılı ise bu Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı olarak bilinir. Yani YFK, çok elektronlu sistemlerin taban durumu yapısını, elektron yoğunluğu $\rho(r)$ cinsinden belirlemek için geliştirilmiş bir yöntemdir.

Başlangıçta çekirdek ve sistemdeki tüm diğer elektronlarla etkileşim halinde bulunan bireysel elektronların etkileşmelerini ele alan HF kuramının aksine, YFK'da bütün elektron sistemi göz önüne alınır. YFK ile HF yöntemlerinin birleştiği ortak noktaları da vardır. YFK'da, toplam elektron yoğunluğu, her biri bir-elektron yoğunluğuna sahip olan tek elektron yoğunluklarına ayrılabilir. Bu durumda tek elektron dalga fonksiyonları, HF kuramındakilere benzerler. Moleküler sistemler için YFK, bizi HF yaklaşımındakine benzer moleküler yörüngemsilere götürür.

YFK yöntemi için şu özellikler de söylenebilir; orijinal YFK, bir taban durum kuramıdır ve uyarılmış durumlara ve zamana-bağılı potansiyellere uygulanabilmektedir. YFK, açık-kabuklu sistemlere ve manyetik katılara uygulanabilmektedir. Hibrid YFK/HF yöntemleri bulunmaktadır; lokalize ve delokalize fonksiyonlarının her ikisini de kullanabilmektedir.

YFK'nın temeli, 1927 yıllarda Thomas ve Fermi (Fermi, 1927; Thomas, 1927; Fermi, 1928) tarafından yapılan çalışmaları temel alan Hohenberg ve Kohn kuramları (Hohenberg ve Kohn, 1964) ve onun devamı olan Kohn-Sham kuramlarına dayanmaktadır (Kohn ve Sham, 1965).

2.4.1. Thomas-Fermi Kuramı

Thomas-Fermi Kuramı, 1927'de L. Thomas ve E. Fermi tarafından öne sürülen yarı klasik bir yaklaşımdır (Thomas, 1927). Bu yaklaşıma göre, atomik ve moleküler sistemler etkileşimi olmayan düzgün elektron gazı olarak kabul edilir.

2.4.2. Hohenberg-Kohn Kuramları

Dış potansiyelin temelde sistemin öz durumları için Schrödinger denklemini çözerek, sistemin tüm özelliklerini ortaya çıkardığı oldukça açıktır. Bu kuantum mekaniksel problemlere uygulanan normal yaklaşımdır. İlk defa Hohenberg-Kohn (HK) (Hohenberg ve Kohn, 1964), temel fonksiyonlar ile bir sistemin tanımlanmasının yetersiz olduğunu ve bir potansiyel ya da dalga fonksiyonları yerine yoğunluğun kullanılabileceğini göstermiştir. Yani diğer bir ifadeyle YFK yönteminin temellerini atmışlardır. Taban

durumu enerjisinin, elektron yoğunluğuyla belirtildiği bir fonksiyonunun var olduğunu açıklayan HK, homojen olmayan elektron gazının taban durumunu bulmak için YFK yöntemini geliştirmiştir (Johnson, 1995).

2.4.3. Kohn-Sham Denklemleri

Günümüzde KS denklemleri olarak bilinen ve enerji fonksiyoneli minimum yapan yoğunluğun bulunabileceği denklemleri Kohn ve Sham (KS), HK kuramlarını kullanarak elde etmişlerdir. KS, çok parçacık problemini, öz-uyumlu tek elektron denklemlerine eş değer bir set ile değiştirilebileceğini gösterdiler ve Hamiltonian denkleminde yer alan değişken yaklaşımından çok basit bir şekilde türetilbileceğini kanıtladılar (Koch ve Holthausen, 2001).

KS, daha iyi bir kinetik enerji sonucu elde etmek için, problemin içinde yoğunluk yerine, etkileşmeyen yörüngesileri yeniden dâhil ettiler. Etkileşen sistemin taban durum yoğunluğuna tamamen eşit olan taban durum yoğunluğu için etkileşmeyen bir referans sistemi kullanarak, herhangi bir N- temsil edilebilir yoğunluğun, yörüngesilere ayrışabileceğini göstermeyi başardılar. Bunlara KS yörüngesileri denir (Koch ve Holthausen, 2001).

2.5. Değiş-Tokuş Korelasyon Fonksiyoneli

Elektronlar birbirlerine göre karşılıklı hareket ettiklerinde, Coulomb itmesinden dolayı birbirlerinden uzaklaşmasını bekleriz. Bu da etkileşmeyen bir durumda sahip olacağımız tek elektron yörüngesilerinin basit bir bileşimi olarak çok cisim dalga fonksiyonu şeklinde yazmamızı engeller. Aynı zamanda elektronlar Fermiyon olduklarından antisimetrik dalga fonksiyonuna sahip olmalıdır, dolayısıyla aynı spinli elektronlar Pauli dışarlama ilkesinden dolayı birbirlerinden uzaklaşırlar. Bu iki etkiyle birlikte yoğunluğun basit bir etkileşiminden kolayca elde etmeyi beklediğimiz enerji, sistemin enerjisinden daha büyüktür. Elektron-elektron etkileşim terimini iki kısma ayırarak Denklem (2.11)'de ki gibi yazabiliriz.

$$E_{ee}[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + E_{DTK}[\rho(\vec{r})] \quad (2.11)$$

Burada ilk terim daha önce de belirttiğimiz gibi Hartree enerjisi, ikinci terim ise değiş-tokuş korelasyon enerji terimidir. Bu değiş-tokuş korelasyon enerji fonksiyonelinin, yoğunluk fonksiyonuna göre türevi, değiş-tokuş korelasyon potansiyelini verir. YFK, Hohenberg-Kohn tarafından doğrulanan bir işlem ile yoğunluk üzerinde değiş-tokuş ve korelasyonun toplam etkileri ile ilgilenir (Koch ve Holthausen, 2001). E_{DTK} değerini hesaplamak için

E_{DTK} 'yı, E_{DT} ve E_K kısımlarına ayırabiliriz. Bir çok yöntem izleyerek Değiş-tokuş korelasyon enerjisini çözebiliriz. YYY ve Genelleştirilmiş gradiyent yaklaşımı (GGY) ya da diğer ifadesiyle gradiyent-düzeltilmeli fonksiyonlar bunların en önemlileridir. YYY yöntemlerinde bu fonksiyonlar sadece elektron yoğunluğuna bağlıdır. Gradiyent-düzeltilmeli fonksiyonlarda ise hem elektron yoğunluğuna hem de yoğunluğun gradiyentine bağlıdır.

2.6. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı

Değiş-tokuş korelasyon enerji fonksiyoneline en basit yaklaşım yerel yoğunluk yaklaşımı (YYY)'dır. YYY, değişim-korelasyon enerjisi, sabit yoğunluklu (homojen elektron gazı) elektron sistemindeki çok-elektron etkileşmelerine ait bilinen sonuçları kullanır (Ceperley ve Alder, 1980). YYY'de değiş-tokuş korelasyon enerjisi;

$$E_{DTK}^{YYY}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) e_{DTK}^{unif}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (2.12)$$

şeklinde verilir. Denklem 2.12'deki $e_{DTK}^{unif}(\rho(\vec{r}))$ terimi, uzaysal olarak düzgün bir ρ yoğunluğuna sahip olan elektron gazındaki parçacık başına düşen değiş-tokuş korelasyon enerjisi olarak ifade edilir. Bu enerji Monte-Carlo hesaplamalarından elde edilebilir ve basit parametrizasyonları kaynakçada mevcuttur. Bu enerjinin pek çok defa türetilişi ile uzaysal olarak yavaşça değişen yoğunluklar için YYY'nin iyi bir yaklaşım olması beklenir. Bu şart, gerçek elektronik sistemlerle hiçbir zaman birebir uyuşmamasına rağmen, YYY'nin birçok sistem için dikkate değer derecede doğru sonuçlar verdiği görülmüştür. Denklem (2.13) ile yerel değiş-tokuş enerjisi ise verilebilir.

$$E_{DT}^{YYY}[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.13)$$

Bu denklem molekül sistemleri tanımlamada yetersizdir. Benzer şekilde korelasyon enerji teriminin de yerel kısmı yazılabilir ama denklemde verilmemektedir (Koch ve Holthausen, 2001).

2.7. B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı

Dalga mekaniğine dayanan HF kuramı değiş tokuş enerjisi için iyi sonuç vermediği gibi bu yöntemle korelasyon enerjileri de hesaplanamaz. Fakat kinetik enerji için uygun bir ifade verir. YFK modelleri ise değiş tokuş ve korelasyon enerjilerini daha başarılıdır ve böylece tam enerji ifadesi için saf HF veya saf YFK modelleri kullanmak yerine, bu modellerin her ikisinde de geçen enerji ifadelerinin, toplam elektronik enerji ifadesinde birlikte kullanılmaları sonucu, karma modeller üretilmiştir (Hertwig ve Koch,

1997). Bu modeller sayesinde toplam enerji, bağ uzunlukları, iyonizasyon enerjileri gibi birçok büyüklükleri saf modellerden daha iyi hesaplamaktadır (Becke, 1993).

2.8. Gaussian 03W Programı

Gaussian 03W paket programı, kuantum mekaniksel hesaplamalar yapan bir programdır. Yarı deneysel ve *ab-initio* hesaplamaları Gaussian 03W programı ile yapılır.

Programı kullanmaya başlamadan önce bir kuram düzeyi belirlemek gerekmektedir. Gaussian 03W programında pek çok kuram düzeyi bulunmaktadır. Bunlardan en çok kullanılanları; Hartree-Fock Öz Uyumlu Alan Kuramı, Becke tipi 3-parametrelili Yoğunluk Fonksiyon Kuramı (Lee-Yang-Parr korelasyon modelini kullanır), MP2 (2. derece Moller-Plesset Pertürbasyon Kuramı), MP4 (4. derece Moller-Plesset Pertürbasyon Kuramı), QCISD(T) (2. derece Konfigürasyon Etkileşmesi (tekli, ikili, üçlü) yöntemlerdir. Bir sonraki adım ise bir baz kümesi (temel set) belirlemektir. Kuramsal hesaplamalar yapılırken gaz ve çözelti fazında gerçekleştirilmektedir (Foresman ve Frisch, 1996).

GaussView programı Gaussian giriş verilerini hazırlamak ve Gaussian'den elde edilen sonuçları grafiksel olarak incelemek için tasarlanmış olup bir grafik ara birimidir. Bu program Gaussian'ın sayısal modülüyle birleşik değildir. Gaussian kullanıcıları için GaussView üç temel fayda sağlar. Bunlardan ilki, çok büyük moleküllerin hızlıca taslağını oluşturmaya izin vermesi, basit mouse hareketleriyle molekülü döndürmesi, ötelemesi ve büyütmesidir. Bu program PDB dosyaları gibi standart dosya formatlarından da veri alabilir. İkincisi, çok farklı tipteki Gaussian hesaplarını kurmayı kolaylaştırmasıdır. Sonuncusu ise, bu programın Gaussian hesaplarının sonuçlarını çeşitli grafik teknikleriyle incelemeye olanak sağlamasıdır.

Hesaplamalar taban durumdaki ya da uyarılmış durumdaki sistemler için yapılabilir. Periyodik sistemler için enerjiler, moleküler yapılar ve moleküler orbitaller tahmin edilebilir. Bu nedenle, Gaussian süstitüe etkileri, reaksiyon mekanizmaları, potansiyel enerji yüzeyleri ve uyarılma enerjileri gibi kimya ile ilgili araştırma alanları için kuvvetli bir araçtır.

2.9. Enerjiden Hesaplanan Özellikler

2.9.1. Geometri Optimizasyonu

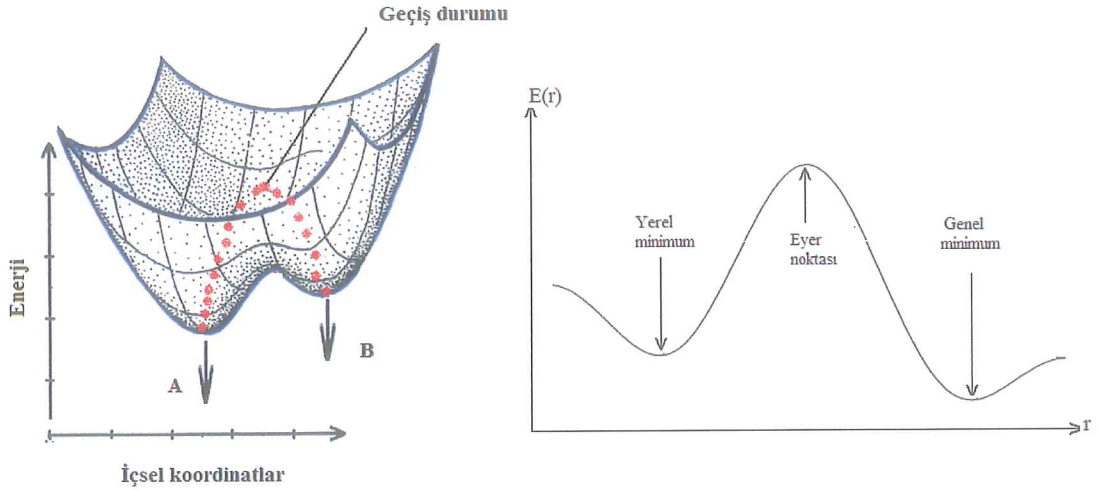
Bir molekülün geometrisine bakarak, moleküldeki atomların uzay yerleşimleri ve molekülün uzay yapısı anlaşılabilir. Molekülün minimum enerjisine karşılık gelen,

moleküldeki atomların uzay yerleşimlerini bulmaya ise geometri optimizasyonu denir (Leach, 2001).

Geometri optimizasyonuna ilk önce moleküldeki atomların başlangıç koordinatları verilerek başlanır. Daha sonra; molekülün enerjisi ve molekülde bulunan her bir atoma etki eden net kuvvet hesaplanır. Geometri optimizasyonu her bir atoma etki eden bu net kuvvet sıfır olana kadar devam eder. Gaussian 03W paket programında geometri optimizasyonu için izlenen yol, Berny Hard Schlegel tarafından geliştirilen Berny iş-akış çizelgesidir (Peng ve ark., 1996). Bu iş-akış çizelgesinde molekülün sistemin toplam enerjisinin birinci türevi ve ikinci türevi göz önüne alınarak, sistemin minimum enerjili yapısı bulunur (Cramer, 2004). Kuantum mekaniksel hesaplamalar genellikle molekülün en düşük enerjili geometrisinin elde edilmesiyle başlar. Molekülün gaz fazındaki kararlı durum geometrisi, optimize geometri olarak ifade edilir (Jensen, 1999).

Molekülün enerjisinde ve diğer birçok özelliğindeki değişiklikler, moleküllerde yapısal değişikliklere neden olur. Molekülün yapısındaki küçük değişiklikler sonucu oluşan enerjinin moleküldeki atomların konumlarına bağımlılığı potansiyel enerji yüzeyi (PEY) olarak tanımlanır (Jensen, 1999). *ab-initio* hesaplamalarında molekülün enerjileri Born-Oppenheimer yaklaşımı kullanılarak hesaplandığından, çekirdeklerin konumlarına bağlı olarak molekülün enerjisi değişir. Çekirdeklerin konumlarındaki değişimler, moleküldeki geometrik parametreleri de (bağ uzunluğu, bağ açıları ve burulma açıları) değiştirir. Bu nedenle molekülün enerjisi bu parametrelere başka bir deyişle içsel koordinatlara bağlıdır (Cramer, 2004).

PEY üzerinde incelenen noktalar; en uygun molekül yapılarına karşılık gelen *yerel (local) minimumlar*, en düşük enerjili yani diğer bir deyişle en kararlı nokta olan *genel (global) minimumlar* ve geçiş noktasına karşılık gelen *eyer noktalarıdır*. Şekil 2.2’de bir PEY üzerindeki genel (A) ve yerel (B) minimum noktaları ile geçiş durumu gösterilmiştir. PEY’de ki minimum değerler sistemin dengede olduğu yerdir. Tek bir molekül için farklı minimumlar farklı şekillenimlere veya yapısal izomere karşılık gelir. Sırtlardaki düşük nokta bir yönde yerel minimum, diğer yönden bir maksimumdur ki bu nokta eyer noktalarıdır. Bunlar, iki denge yapısı arasındaki geçiş yapısına karşılık gelir ve minimumları birleştiren yollar üzerindeki en düşük enerjili engellerdir (Cramer, 2004). Geometri optimizasyonları genellikle PEY’deki minimumları araştırır, bunun sonucunda da molekül sistemlerin denge yapılarını tahmin eder.



Şekil 2.2. a) 3-boyutta, b) 2- boyutta potansiyel enerji yüzey temsili

Geometrik optimizasyon aynı zamanda da geçiş yapılarını araştırır. Minimumlarda ve eyer noktalarında enerjinin gradiyenti başka bir deyişle birinci türevi sıfırdır. Kuvvet de gradiyentin negatifidir, bu nedenle kuvvet bu noktalarda sıfırdır. PEY’de gradiyent vektörünün sıfır olduğu noktalara kararlı noktalar adı verilir. Tüm başarılı geometrik optimizasyonların hedefi bu kararlı noktaları bulmaktır. Yani geometri optimizasyonu başlangıç geometrisindeki moleküler yapıdan başlayarak PEY’i dolaşır. Bu noktada enerji ve gradiyenti hesaplar ve hangi yöne doğru ne kadar gidileceğine karar verir. Gradyent eğimin dikliğini verdiği kadar yüzey boyunca mevcut noktadan enerjinin çok hızlı düştüğü noktayı da verir. Geometri optimizasyonda bazı yakınsama kriterleri kullanılır. Bu kriterlerden elde edilen sonuçlara göre optimizasyon süreci takip edilir. Berny iş-akış çizelgesine göre dört tane yakınsama kriteri bulunmaktadır:

1) **Maksimum kuvvet:** Molekülün enerjisinin iç koordinatlara göre hesaplanan gradiyentinin en büyük bileşenini ifade eder.

2) **Maksimum yerdeğiştirme:** Atomik konumlar arasındaki en büyük farkı ifade eder.

3) **KOK (Kare Ortalama Karekök):** Moleküler geometrilerin gradiyent vektör elemanlarının farklarının karelerinin ortalamasının karekökünü ifade eder.

4) **Kare Ortalama Karekök Yerdeğiştirme:** Atomik konumlar arasındaki farkların karelerinin ortalamasının karekökünü ifade eder.

Benzer şekilde geometri optimizasyonunda optimizasyon döngülerinin maksimum sayısı da bir yakınsama kriteri olarak düşünülebilir. Optimizasyonda kullanılan yöntemle göre bir molekülün minimizasyonu için gereken döngü sayısı değiştiğinden, yeterli

optimizasyon için kaç döngü gerektiğini önceden bilmek mümkün değildir. Döngü sayısını bulmak için atom sayısı başına 15 döngü alınır (Jensen, 1999).

2.9.1.1. Geometri Optimizasyonunda Kullanılan Baz Setleri

Moleküler orbitallere yaklaşımlar için temel setler kullanılır. Temel setler atomik orbitallerin matematiksel tanımıdır. Molekülleri oluşturan atomların atomik orbitallerinde büyüklük, şekil ve yük bakımından önemli değişiklikler sebebiyle özel tanımlamalar gerektirir. Bu nedenle temel sete polarize ve difüze fonksiyonlar eklenerek genişletilmiş temel set oluşturulur. Geliştirilmiş temel setler moleküle ait yüksek dereceden orbitallerini hesaba katarak etkileşimlerden kaynaklı olan değişikliklerini tanımlar.

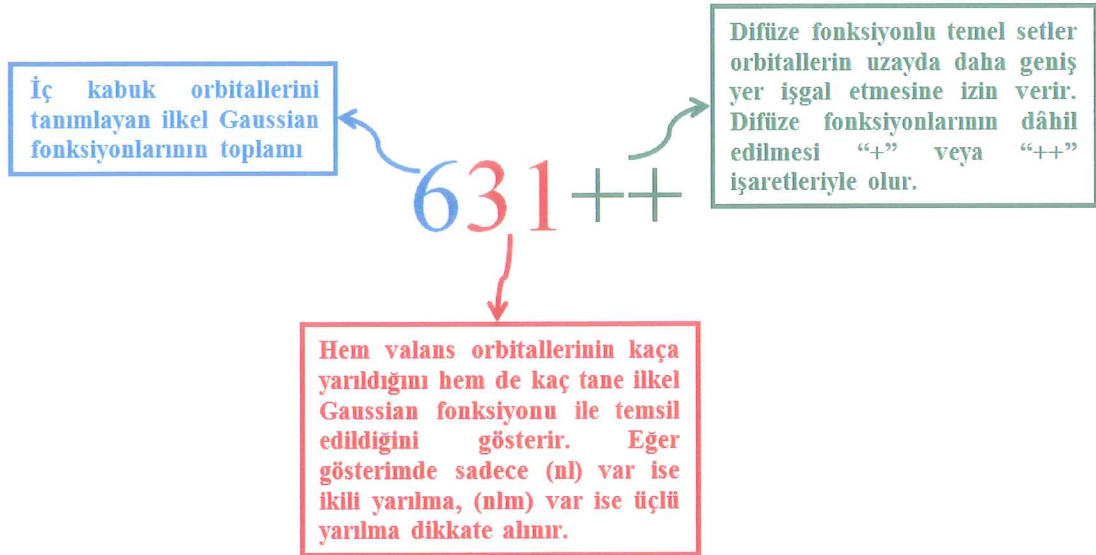
Gaussian programı, içerdikleri fonksiyonların tipi ve sayısına göre sınıflandırılabilen temel setlerin geniş bir yelpazesini sunar. Temel setler, bir molekül içindeki her bir atom için bir grup temel fonksiyonu tanımlar.

a) Polarize temel fonksiyonlar: Molekül içindeki çekirdekler diğer çekirdeklerin etrafındaki polarize elektronik yoğunluğunu bozduğundan, yük dağılımının yeniden yapılanması kutuplanma etkisine sebep olur. Bunu giderebilmek için serbest atomların s , p , d , f , ... gibi orbitallerinden daha esnek olan moleküler orbitallerin oluşturulması gerekir. Bunu sağlamanın en iyi yolu baz fonksiyonlarına daha yüksek açısız momentum kuantum sayısı eklemektir. Eklenen temel fonksiyonlara polarize fonksiyonlar denir. Bunlara örnek olarak, polarizasyon fonksiyonları karbon atomları için ' d ', hidrojen atomları için ' p ' ve geçiş metalleri için ise ' f ' orbitallerini de göz önüne alır.

b) Difüze fonksiyonlar: Elektron yoğunluğu molekülün temel durumuna göre çekirdekten uzak sistemler, ortaklanmamış elektron çifti bulunan moleküller, anyonlarda, düşük iyonlaşma enerjili sistemler, uyarılmış haller için atomik orbitaller daha geniş bir uzay bölgesini kaplayacaklarından, yalnızca sıkıştırılmış baz setlerin kullanılması yetersiz kalır. Yetersizliklerin giderilebilmesi için baz setine dağınık (difüze) özelliğe sahip primitif Gaussian fonksiyonları ilave edilir. Difüze fonksiyonlu temel setler orbitallerin uzayda daha geniş yer işgal etmesine izin verir. Difüze fonksiyonlarının dâhil edilmesi '+' veya '++' işaretleriyle olur. Hidrojen atomu dışında kalan ağır atomlar için '+' işareti, hem ağır atomlar hem hidrojen atomları için '++' işareti ile gösterilir.

Genelde atomik orbitali daha iyi tanımlamak için çok sayıda temel fonksiyona ihtiyaç duyulur. Örneğin, bir molekül sistemin elektriksel özellikleri (dipol moment,

polarizebilite, vb.) hesaplanırken temel setlere difüze ve polarize fonksiyonlar eklenerek doğruluğu artırılır. Ancak, kullanılan temel fonksiyon sayısı artıkcı hesaplama süresi uzar ve daha fazla bilgisayar hafızası gerekir, bu nedenle yapılacak bir hesaplamada amaçlanan sonuca en uygun temel set seçilmelidir.



Şekil 2.3. Temel setlerin tanımlanması

Moleküler yörüngemsilerin yaklaşık olarak oluşturulabilmesi için moleküldeki her atoma bir grup baz fonksiyonu karşılık getirilerek baz setleri oluşturulur. Kuramsal bir hesaplama, bir kuramsal model ve bir baz seti kombinasyonundan oluşur. Kullanılan her bir model ve baz set çifti Schrödinger denklemi farklı bir yaklaşımı temsil eder (Foresman ve Frisch, 1996).

Hesaplamanın başarısı için uygun baz seti kullanımı, en temel husustur. (Hinchliffe, 1987). Hesaplamalarda, öncelikle dalga fonksiyonunu iyi tanımlayan baz setleri seçilmelidir. Ayrıca daha büyük moleküllere de uygulanabilmesi için baz fonksiyon sayısı fazla olmamalı ve kolay integral hesabı sağlamalıdır (Pulay, 1969).

ab-initio hesaplamalarında bilinen en iyi tür baz setleri STO'dir. Moleküller çok atomlu ise, her bir atom üzerinde merkezlenmiş STO baz fonksiyonları kullanılır.

Atomlar birbirine yaklaştırıldığında diğer çekirdeklerin etkisiyle elektronik yoğunluk bozulur. Yük dağılımının yeniden yapılanması kutuplanma etkisine sebep olur. Bunu gidermek için eklenen baz fonksiyonlara *kutuplu fonksiyonlar* denir. Bu fonksiyonlar bir atomun taban durumunu tanımlamak için gerekenden daha fazla açıl momentumu yörüngemsilere ekleyerek, yörüngemsilerin şeklini de değiştirir.

Uyarılmış ve iyonik moleküllerde elektron yoğunluğu molekülün temel durumuna göre daha dağınıktır. Bu durumu matematiksel olarak modellemek için dağınık fonksiyonlar kullanılır. Baz fonksiyonlarına eklenen bu fonksiyonlara *dağınık fonksiyonlar* denir.

$k-nlmG$ baz fonksiyonu *split-valans tipi baz fonksiyonu* olarak bilinir. Bu gösterimde k iç kabuk yörüngemsiler veya iç kabuktaki elektronların kaç tane ilkel Gaussian tipi fonksiyon ile temsil edildiğini gösterir. nlm ise hem valans yörüngemsilerinin kaç tane yarıldığını hem de bunların kaç tane ilkel Gaussian fonksiyonu ile temsil edildiğini gösterir. Eğer gösterimde sadece nl var ise ikili yarıma, nlm var ise üçlü yarıma dikkate alınır. Baz fonksiyonu gösteriminde G den önce dağınık fonksiyonlar için $+$ veya $++$ gösterimi kullanılır. $+$ ağır atomlar için p -fonksiyonunu, $++$ ise hidrojen atomu için s -fonksiyonunu tanımlar. Kutuplu fonksiyonları belirtmek için G den sonra parantez içinde ağır atomlar için d , df ve hidrojen atomu için p , pd harfleri kullanılır. Örnekleyerek açıklarsak;

a) Minimal Temel Setler (STO-nG)

Minimal temel setler, her bir atom için gerekli olan baz fonksiyonlarının en az sayısını içerir. Yani her bir atomik orbital için bir tane baz fonksiyonu içerir. STO-nG olarak gösterilirler. Burada n ; bir tane STO'yu oluşturmak için kullanılan "ilkel Gaussian" sayısıdır. Örneğin STO-3G temel seti, her bir Slater orbitalinin 3 tane "ilkel Gaussian" (İG) fonksiyonunun doğrusal bileşiminden oluştuğunu belirtir. Minimal temel setler herhangi bir atom için iç kabuk (core) ve değerlik kabuğundaki her tip orbital için birer tane olmak üzere gereken en az sayıda temel fonksiyon içerir. H ve He için $1s$ orbitalini karşılamak için bir tek set kullanılır. II. periyot elementleri için; $1s$, $2s$ orbitalleri için birer tane ve orbitalleri içinde bir tane olmak üzere toplam 3 set kullanılır (Forresman ve Frisch, 1996).

Slater tipi orbitaller, moleküler orbital hesaplamalarında kullanmak için matematiksel olarak uygun olmadıklarından daha fazla sayıda fonksiyon gerektirse de Gaussian tipi fonksiyonlar tercih edilir. Minimal temel setlerinin pek çok eksiklikleri vardır.

•Bunlardan ilki, bir periyodun sonunda bulunan atomlar için problemler olmasından kaynaklanır. Bu atomlar periyodun başında bulunan atomlar ile aynı sayıda temel fonksiyon içerirler. Oysaki periyodun sonunda bulunan atomların çok daha fazla sayıda elektronları vardır.

• Minimal temel setlerinin ikinci dezavantajı da elektron dağılımının küresel olmayan yönlerini tanımlayamamasıdır. Minimal bir temel setinde karbon gibi ikinci sıra bir element için $2px$, $2py$, $2pz$ fonksiyonlarının eşdeğer olması zorunludur. Fakat pek çok bileşik için bu doğru değildir. Örneğin HCN gibi bir molekülde, C-H bağı hidrojenin s orbitali ile karbonun pz orbitalinden oluşurken, C ve N arasındaki π bağı, C ve N atomlarının px ve py orbitallerini içerir. π bağı, C-H σ bağından daha büyük elektron dağılımına sahiptir. Böylece karbonun $2px$, $2py$, $2pz$ orbitalleri de eşdeğer olmayacaktır.

Minimal temel setlerin kullanımında ortaya çıkan bu problemler, valans elektronlarını tanımlayan fonksiyon sayısının iki katını almakla ortadan kaldırılabilir. Minimal bir temel setindeki fonksiyonların sayısının iki katını alan bir baz seti “çift zeta” baz seti olarak tanımlanır (Forresman ve Frisch, 1996).

b) Split-valans tipi baz fonksiyonu olan 3-21G baz fonksiyonu; Bu temel set Pople tipi temel set olarak da bilinir. $k-nlmG$ genel yapısına sahiptirler. Burada, k iç orbitalleri temsilen kaç tane İG kullanıldığını belirtir, nlm değerlik (valans) orbitallerinin kaç tane temel fonksiyona yarıldığını ve bunları temsilen kaç tane İG nin kullanıldığını gösterir. nl “split valans” (çift zeta), nlm ise “üçlü split valans” olarak adlandırılırlar. Buradaki n , l , m simgelerinin kuantum sayıları ile hiçbir ilgisi yoktur. Bu yaklaşımın temel mantığı, iç orbitallerin bir molekülden diğerine çok az değişmesi ve kimyasal özelliklere etki etmemesidir. Split valans temel setleri orbitallerin büyüklüğünü değiştirir, fakat şeklini değiştirmez (Forresman ve Frisch, 1996). Örneğin, 3-21G temel setinde iç orbitaller üç tane İG nin daraltılmasından oluşur, değerlik orbitallerinin iç kısmı iki tane İG nin daraltılmasından meydana gelir. Dış kısmı ise tek İG ile temsil edilir. 6-31G temel setinde, iç orbitaller 6 tane İG nin daraltılmasından oluşur, değerlik orbitallerinin iç kısmı iki tane İG nin daraltılmasından meydana gelir, dış kısmı ise tek İG ile temsil edilir. Benzer şekilde üçlü split değerlilik temel seti olan 6-311G’de, iç orbitaller 6 tane İG nin daraltılmasından oluşur, değerlik orbitallerinin her biri için üç temel fonksiyon tanımlanır ve bu fonksiyonlar 3, 1 ve 1 tane İG içerir. Böyle temel setler, elektron korelasyon metotlarında, elektronlar arası etkileşimlerin tanımlanmasında yararlıdır. Bu temel setlere Hartree-Fock hesaplamalarında genellikle gerek duyulmaz (Forresman ve Frisch, 1996).

c) Kutuplanma baz fonksiyonları olan 6-31G(d) baz fonksiyonu; Split değerlilik temel setleri, orbitallerin büyüklüklerini değiştirme şansı verirken şeklini değiştirmezler. Kutuplu temel setler bu sınırlandırmayı ortadan kaldırır. Bir atomun taban

durumunu tanımlamak için gerekli olandan daha fazla açıl momentumu orbitallere ekleyerek orbitalerin şeklini değiştirir. Örneğin, izole bir hidrojen atomundaki elektron bulutu küresel simetriktir. Ancak hidrojen atomu bir molekül içindeyse, elektronlar diğer çekirdeğe doğru çekilir. Böylece molekül içindeki hidrojen atomunun 1s orbitalinin bir parça p karakteri taşıyabileceği göz ardı edilmemelidir. Benzer şekilde, kutuplu setler karbon atomlarına “ d ” orbitallerini, geçiş metallere “ f ” orbitallerini eklerler. Örneğin 3-21G* [3-21G(d)] ve 6-31G* [6-31G (d)] gibi kutuplu temel setler ağır atomlara “ d ” orbitallerinin eklendiğini belirtir. Temel set hidrojen atomları için p fonksiyonlarını da (orbital) göz önüne alıyorsa 6-31G** [6-31(d,p)], 6-311** [6-311(d,p)] şeklinde gösterilir (Foresman ve Frisch, 1996). Çoklu kutuplu fonksiyonları içeren temel setler de vardır. Örneğin 6-31G(2d) temel seti her bir ağır atom başına bir yerine iki “ d ” fonksiyonu ekler. 6-311G(3df,3pd) temel seti, periyodik tabloda ikinci ve daha yüksek sıradaki ağır atomlara 3d fonksiyonu ve 1 “ f ” fonksiyonu, ilk sıradaki ağır atomlara 1 “ f ” ve 2 “ d ” fonksiyonları, hidrojen atomlarına ise 1 “ p ” fonksiyonunu ekler.

d) Dağınık baz fonksiyonu olan 6-31+G(d) baz fonksiyonu; “ s ” ve “ p ” fonksiyonlarının daha genişletilmiş halidir. Orbitallerin uzayda daha geniş yer işgal etmesine izin verir. Dağınık fonksiyonlu temel setler, elektronları çekirdekten uzak olan sistemler, eksi yüklü sistemler (anyonlar, negatif yüklü diğer sistemler), düşük iyonlaşma enerjili sistemler ve uyarılmış haller için kullanılır. Gaussian baz fonksiyonlarında ise elektronlar çekirdeğe daha az uzaktır. Bu sistemler için temel setlere dağınık fonksiyonları eklenir. Dağınık fonksiyonları “+” ile temsil edilir. 6-31+G(d) temel seti, 6-31G(d) temel setinde ağır atomlara dağınık fonksiyonu ilave edilmiş halidir. 6-31++G(d) temel seti ise hidrojen atomuna da dağınık fonksiyonunu ilave eder. Hidrojen atomlarına dağınık fonksiyonlarının eklenmesi sonuçlarda önemli bir fark oluşturmaz. Farklı temel setlerin kullanılması ile farklı enerji değerlerinin bulunacağı açıktır. Örneğin bir minimal temel set kullanılarak E1 toplam elektronik enerjisi elde ediliyor olsun. Eğer çift zeta temel seti ile hesaplama tekrarlanırsa bulunan E2 enerjisi E1 den daha düşük olacaktır. Çift-zeta temel setine kutupluluk fonksiyonları eklenerek hesap tekrarlanırsa E2 den daha düşük bir enerji bulunur. Temel setler büyütülerek her defasında toplam enerji daha da iyileştirilebilir. Temel setler matematik tamlığa ulaşıncaya ardışık iki temel set için hesaplanan enerji değerleri birbirinin aynısı olur. Temel setin daha da değiştirilmesi enerjiyi değiştirmez. Geline bu noktaya Hartree-Fock sınırı denir (Foresman ve Frisch, 1996).

2.10. Gaussian 03W ve GaussView Programları

2.10.1. Gaussian 03W Programı

Gaussian 03W, moleküllerin özelliklerini ortaya çıkarmak için kullanılan bir moleküler modelleme programıdır.

2.10.2. GaussView Programı

Bu program Gaussian 03W programının içine eklenmiş bir grafik ara yüzü programıdır.

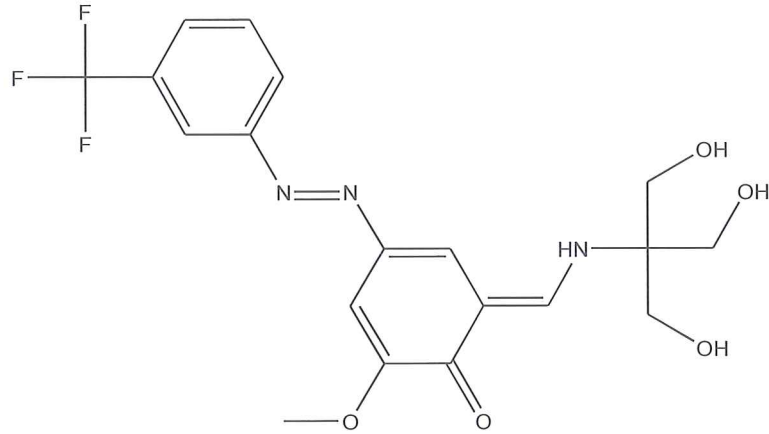
Bu tez çalışmasında; HF yöntemi kullanılarak incelenen moleküllerin kuramsal hesaplamaları gerçekleştirilmiştir. Yapılan HF hesaplamalarında baz seti olarak 6-31G(d,p) kullanılmıştır. Kuramsal hesaplamalarda, X-ışını kırınım verilerinden elde edilen kesirsel koordinatlar kullanılmıştır. Moleküllerin geometri optimizasyonları, moleküler enerjileri, Mulliken yükleri, dipol momentleri, moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyleri, sınır orbitalleri ve termodinamik özellikleri elde edilmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu tez çalışmasında kullanılan tüm kristallerin teorik hesaplama yapılabilmesi için gerekli başlangıç dosyaları Cambridge Kristalografik Veri Merkezi (CCDC)'nden sağlanmış ve bu yapılarla [(Z)-6-{[1,3-dihidroksi-2-(hidroksimetil)propan-2-ilamino]metilen}-2-metoksi-4-{(E)-[3-(triflorometil)fenil] diazenil} sikloheksa - 2,4 - dienon [C₁₉H₂₀F₃N₃O₅] (Ersanlı ve ark., 2005), 4-[(2-hidroksifenilimino)metil]fenol [C₁₃H₁₁NO₂] (Ersanlı ve ark., 2004a) ve (E)-4-((E)-(2-klorofenil)diazenil)-6-((1,3-dihidroksi-2-(hidroksimetil)propan-2-ilamino) metilen)-2-metoksisikloheksa-2,4-dienon [C₁₈H₂₀ClN₃O₅] (Ersanlı ve ark., 2004b)] ilgili daha önceden teorik hiçbir çalışma yapılmamıştır.

3.1. (Z)-6-{[1,3-Dihidroksi-2-(hidroksimetil)propan-2-ilamino]metilen}-2-metoksi-4-{(E)-[3-(triflorometil)fenil]diazenil}sikloheksa-2,4-dienon [C₁₉H₂₀F₃N₃O₅] Kristalinin Moleküler Yapısı

[C₁₉H₂₀F₃N₃O₅] Kristalinin kimyasal diyagramı Şekil 3.1'de verilmiştir.



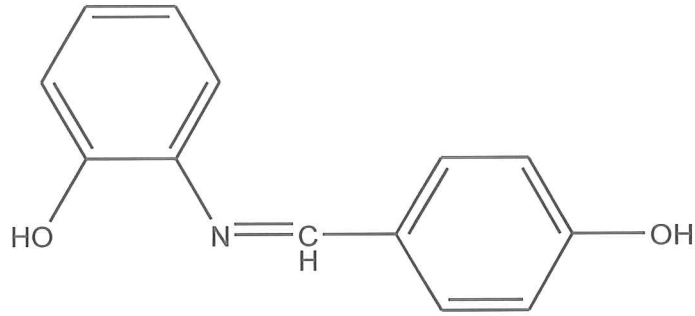
Şekil 3.1. (Z)-6-{[1,3-Dihidroksi-2-(hidroksimetil)propan-2-ilamino]metilen}-2-metoksi-4-{(E)-[3-(triflorometil)fenil]diazenil}sikloheksa-2,4-dienon'un kimyasal diyagramı

Moleküler yapısını gösteren çizimi Şekil 3.2'de, moleküle ait veri toplama ve arıtım sürecindeki ayrıntılar ise Çizelge 3.1'de verilmiştir.

$T_{\min}, T_{\max}$	0.955, 0.972
R_{int}	0.028
Verilerin Arıtılması	
Yansıma Sayısı	3278
Parametre Sayısı	351
R	0.033
wR	0.086
GooF (S)	1.04

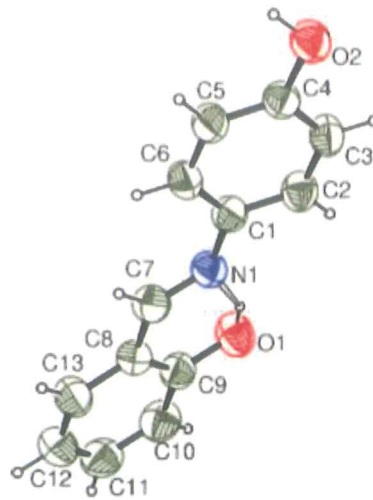
3.2. 4-[(2-Hidroksifenilimino)metil]fenol [$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NO}_2$] Kristalinin Moleküler Yapısı

$[\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NO}_2]$ Kristalinin kimyasal diyagramı Şekil 3.3’de verilmiştir.



Şekil 3.3. 4-[(2-Hidroksifenilimino)metil]fenol’un kimyasal diyagramı

Moleküler yapısını gösteren çizimi Şekil 3.4’de, moleküle ait veri toplama ve arıtım sürecindeki ayrıntılar ise Çizelge 3.2’de verilmiştir.



Şekil 3.4. $[\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NO}_2]$ Kristaline ait ORTEP-III diyagramı

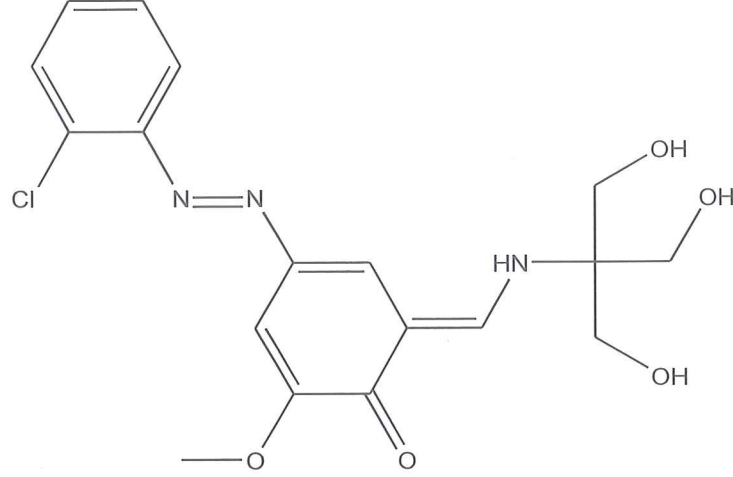
Kristal monoklinik yapıda, uzay grubu $P2_1/c$ ve birim hücrede ki molekül sayısı sekizdir.

Çizelge 3.2. $[C_{13}H_{11}NO_2]$ Molekülüne ait deneysel veriler

Kimyasal Parametreleri	
Kimyasal Formül	$C_{13}H_{11}NO_2$
Formül Ağırlığı (a.k.b.)	213.23
Sıcaklık (K)	296
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	$P 2_1/c$
Birim Hücre Parametreleri	
a, b, c (Å)	22.041 (5), 10.820 (5), 8.924 (5)
β (°)	91.550 (5)°
Kristal Boyutları (mm)	0.38 x 0.26 x 0.12
Hacim, $V(\text{Å}^3)$	2127.4 (16)
Z	8
Soğurma katsayısı, μ (mm ⁻¹)	0.09
Hesaplanan Yoğunluk (Mg/m ³)	1.331
Veri Toplama	
Kırınım Toplanan Cihaz	Stoe IPDS-II difraktometre
Dalga Boyu (Å)	0,71073 (MoK α)
Veri Toplama Aralığı (°)	1.9-27.2
İndeks Aralığı	
$h_{\min}, h_{\max}$	-25, 28
$k_{\min}, k_{\max}$	-13, 13
$l_{\min}, l_{\max}$	-11, 11
Kırınım Toplama Yöntemi	ω taraması
Ölçülen Yansıma	28099
Bağımsız Yansıma	4693
Gözlenen Yansıma	1919
Soğurma Düzeltmesi	İntegrasyon (X-RED32)
$T_{\min}, T_{\max}$	0.973, 0.990
R_{int}	0.129
Verilerin Arıtılması	
Yansıma Sayısı	4693
Parametre Sayısı	295
R	0.043
wR	0.087
GooF (S)	0.73

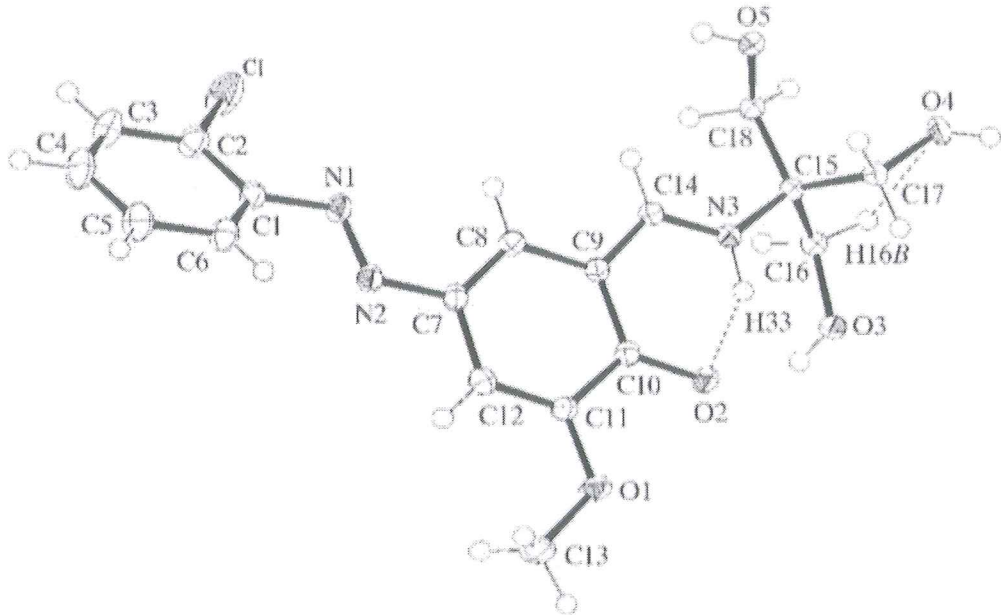
3.3. (*E*)-4-((*E*)-(2-Klorofenil)diazenil)-6-((1,3-dihidroksi-2-(hidroksimetil)propan-2-ilamino)metilen)-2-metoksisiklohekza-2,4-dienon [C₁₈H₂₀ClN₃O₅] Kristalinin Moleküler Yapısı

[C₁₈H₂₀ClN₃O₅] Kristalinin kimyasal diyagramı Şekil 3.5’de verilmiştir.



Şekil 3.5. (*E*)-4-((*E*)-(2-Klorofenil)diazenil)-6-((1,3-dihidroksi-2-(hidroksimetil)propan-2-ilamino)metilen)-2-metoksisiklohekza-2,4-dienon’un kimyasal diyagramı

Moleküler yapısını gösteren çizimi Şekil 3.6’da, moleküle ait veri toplama ve arıtım sürecindeki ayrıntılar ise Çizelge 3.3’de verilmiştir.



Şekil 3.6. [C₁₈H₂₀ClN₃O₅] Kristaline ait ORTEP-III diyagramı

Kristal monoklinik yapıda, uzay grubu $P2_1/c$ ve birim hücrede ki molekül sayısı dördttür.

Çizelge 3.3. $[C_{18}H_{20}ClN_3O_5]$ Molekülüne ait deneysel veriler

Kimyasal Parametreleri	
Kimyasal Formül	$C_{18}H_{20}ClN_3O_5$
Formül Ağırlığı (a.k.b.)	393.82
Sıcaklık (K)	133
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	$P 2_1/c$
Birim Hücre Parametreleri	
a, b, c (Å)	15.4723 (2), 10.5669 (8), 11.1850 (9)
β (°)	98.900 (3) ^o
Kristal Boyutları (mm)	0.35 x 0.19 x 0.16
Hacim, $V(\text{Å}^3)$	1806.7 (2)
Z	4
Soğurma katsayısı, μ (mm ⁻¹)	0.25
Hesaplanan Yoğunluk (Mg/m ³)	1.448
Veri Toplama	
Kırınım Toplanan Cihaz	Stoe IPDS-II difraktometre
Dalga Boyu (Å)	0,71073 (MoK α)
Veri Toplama Aralığı (°)	2.3-30.5
İndeks Aralığı	
$h_{\min}, h_{\max}$	-21, 21
$k_{\min}, k_{\max}$	-14, 14
$l_{\min}, l_{\max}$	-15, 15
Kırınım Toplama Yöntemi	ω taraması
Ölçülen Yansıma	35639
Bağımsız Yansıma	5276
Gözlenen Yansıma	3951
Soğurma Düzeltmesi	İntegrasyon (X-RED32)
$T_{\min}, T_{\max}$	0.831, 0.928
R_{int}	0.034
Verilerin Arıtılması	
Yansıma Sayısı	5276
Parametre Sayısı	261
R	0.037
wR	0.105
GooF (S)	1.04

3.4. Teorik Hesaplamalar

Deneysel olarak elde edilen sonuçları desteklemek ve karşılaştırma yapmak amacıyla Gaussian 03W ve GaussView 4.1.2 paket programları ile HF yöntemi kullanılarak moleküllerin geometrileri teorik olarak belirlenmiştir. Ayrıca moleküllerin moleküler enerjileri, dipol momentleri, entropileri, moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyleri ve sınır orbitalleri elde edilmiştir. Hesaplamaların tümünde baz seti olarak 6-31G(d,p) seçilmiştir. Ayrıca incelen moleküller için Hirshfeld yüzey analizi yapılmıştır.

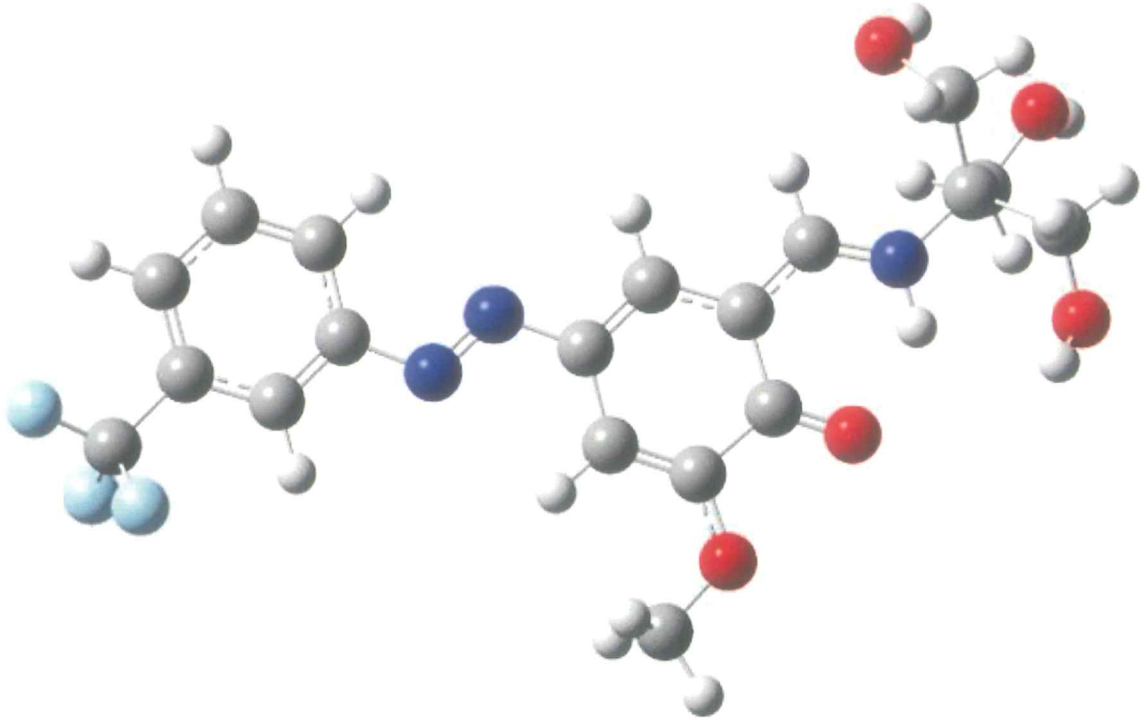
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde; daha önceden sentezlenmiş ve kristal yapı analizi yapılmış Schiff bazı içeren üç adet bileşiğin, HF yöntemi kullanılarak teorik geometrileri belirlenmeye çalışılmıştır. Kristallerin yapı analizi sonuçları ve teorik hesaplamalarla elde edilen moleküler geometrilerle olan karşılaştırmaları yapılmıştır. Ayrıca, bu bölümde kristallerin Mulliken kısmi yük değerleri, moleküler elektrostatik potansiyel haritaları, moleküler yapıları HOMO ve LUMO orbitalleri ve termodinamik özellikleri incelenmiştir. Ayrıca incelenen moleküller için deneysel cif dosyaları başlangıç dosyası olarak alınıp Hirshfeld yüzey analizi yapılmıştır.

4.1. [C₁₉H₂₀F₃N₃O₅] Kristali

4.1.1. [C₁₉H₂₀F₃N₃O₅] Kristalinin Teorik Olarak İncelenmesi

C₁₉H₂₀F₃N₃O₅ Kristalinin X-ışını moleküler yapısından alınan geometrisi, HF yöntemi ile 6-31G(d,p) baz seti kullanılarak optimize edilmiştir. Geometrik optimizasyon sonucunda elde edilen minimum enerjili geometriler Şekil 4.1’de verilmiştir. Bu değerler X-ışını kırınımından elde edilen değerler ile karşılaştırıldığında, dikkate değer bir fark olmadığı ve kullanılan yöntemin deneysel sonuçlarla uyumlu olduğu görülmektedir.



Şekil 4.1. C₁₉H₂₀F₃N₃O₅ Kristalinin optimize edilmiş moleküler yapısının GaussView görünümü

Teorik hesaplanan ve X-ışını kırınımından elde edilen moleküler geometrilerin bir bütün olarak karşılaştırılmasında iki yöntem kullanılır. Bunlardan birincisi bağ uzunluğu, bağ açısı ve torsiyon açılarının karşılaştırılmasıdır. İkinci yöntem olarak ise, hesaplanan geometri ve X-ışını yapılarının üst üste bindirilmesidir. Sırasıyla bu yöntemlerin uygulanmadan önce, teorik hesaplamaların gaz fazındaki yalıtılmış tek bir molekül, deneysel çalışmaların ise katı durumdaki kristalde diğer moleküllerle etkileşim içinde olan bir molekülü temel aldığı unutulmamalıdır.

Geometrik optimizasyon sonucu elde edilen minimum enerjili geometrilere ait bağ uzunlukları, bağ açıları ile X-ışını kırınımından elde edilen veriler karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. $C_{19}H_{20}F_3N_3O_5$ Kristaline ait seçilmiş deneysel ve optimize edilmiş geometrik parametreler

Parametreler	X-ışını Kırınımı	Hesaplanan (HF) 6-31G(d,p)
Bağ Uzunlukları (Å)		
F1-C7	1.343(2)	1.3425
F2-C7	1.336(2)	1.3360
F3-C7	1.330(2)	1.3291
N1-N2	1.264(2)	1.2643
C7-C5	1.498(2)	1.4976
C5-C4	1.381(2)	1.3805
C5-C6	1.392(2)	1.3916
C4-C3	1.390(2)	1.3895
C4-H4	0.98(2)	0.9815
C6-C1	1.3860(2)	1.3859
C6-H6	0.98(2)	0.9756
C3-C2	1.379(2)	1.3792
C3-H3	0.99(2)	0.9884
C1-C2	1.391(2)	1.3907
N1-C1	1.426(2)	1.4256
N2-C8	1.411(2)	1.4113
N3-C15	1.291(2)	1.2913
O1-C10	1.361(2)	1.3605
O1-C14	1.419(2)	1.4184
C14-H14B	1.01(2)	1.0049
C14-H14A	0.98(2)	0.9750
C14-H14C	0.98(2)	0.9834
C2-H2	0.96(2)	0.9596
C9-C10	1.356(2)	1.3563
C9-C8	1.420(2)	1.4199
C9-H9	0.98(2)	0.9794
C10-C11	1.4458(2)	1.4457
C8-C13	1.372(2)	1.3721
O2-C11	1.287(2)	1.2807
C11-C12	1.431(2)	1.4312
C13-C12	1.413(2)	1.4127
C13-H13	0.98(2)	0.9846
C12-C15	1.426(2)	1.4244

Çizelge 4.1 devamı

C18-C16	1.534(2)	1.5344
C18-H18B	1.00(2)	0.994
C18-H18A	1.01(1)	1.013
C15-H15	0.97(2)	0.9672
N3-C16	1.466(2)	1.4658
N3-H3N	0.89(2)	0.8908
O5-H5O	0.83(2)	0.8344
C16-C19	1.526(2)	1.5262
C16-C17	1.534(2)	1.5337
O4-H4O	0.78(2)	0.778
O3-C17	1.429(1)	1.429
O3-H3O	0.82(2)	0.8248
O4-C19	1.419(2)	1.4188
O5-C18	1.414(2)	1.4144
C19-H19A	0.99(1)	0.9861
C19-H19B	0.99(1)	0.9890
C17-H17A	0.97(2)	0.9554
C17-H17B	0.99(1)	0.9933
Bağ Açılırları (°)		
F3-C7-F2	107.2(1)	107.1884
F3-C7-F1	106.2(1)	106.2112
F2-C7-F1	105.2(1)	105.1604
F3-C7-C5	113.1(1)	113.0578
F2-C7-C5	112.6(1)	112.5989
F1-C7-C5	112.8(1)	112.0738
C4-C5-C6	120.3(1)	120.3223
C4-C5-C7	121.4(1)	121.4460
C6-C5-C7	118.2(1)	118.1579
C5-C4-C3	119.4(1)	119.4391
C5-C4-H4	121.7(1)	121.7179
C3-C4-H4	118.8(1)	118.7569
C1-C6-C5	119.8(1)	119.8155
C1-C6-H6	118.2(1)	118.2092
C5-C6-H6	122.0(1)	121.9713
C2-C3-C4	120.7(1)	120.7369
C2-C3-H3	119.2(1)	119.1432
C4-C3-H3	120.1(1)	120.1191
C6-C1-C2	119.9(2)	119.9846
C6-C1-N1	115.0(1)	114.9517
C2-C1-N1	125.0(1)	125.0329
O1-C14-H14B	110.5(1)	110.7047
O1-C14-H14A	104.5(1)	104.3321
H14B-C14-H14A	113.0(2)	112.7625
O1-C14-H14C	103.6(1)	103.6086
H14B-C14-H14C	110.6(2)	110.6296
H14A-C14-H14C	114.0(2)	114.1996
C3-C2-C1	119.7(1)	119.6781
C3-C2-H2	121.5(1)	121.4964
C1-C2-H2	118.7(1)	118.7600
N2-N1-C1	113.8(1)	113.8449
C10-O1-C14	117.3(1)	117.2976
C10-C9-C8	120.1(1)	120.0891
C10-C9-H9	121.0(9)	120.9560
C8-C9-H9	118.9(9)	118.8944
N1-N2-C8	113.4(1)	113.4180
C9-C10-O1	126.2(1)	126.1958
C9-C10-C11	121.9(1)	121.8695
O1-C10-C11	111.9(1)	111.9275
C13-C8-N2	116.5(1)	116.5289
C13-C8-C9	120.2(1)	120.2348

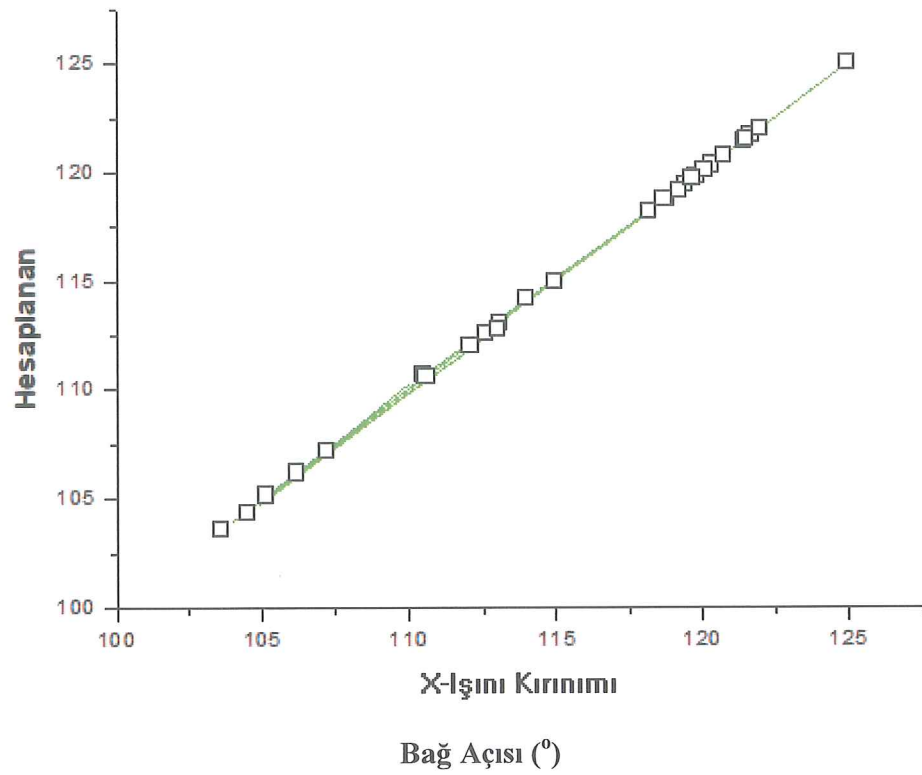
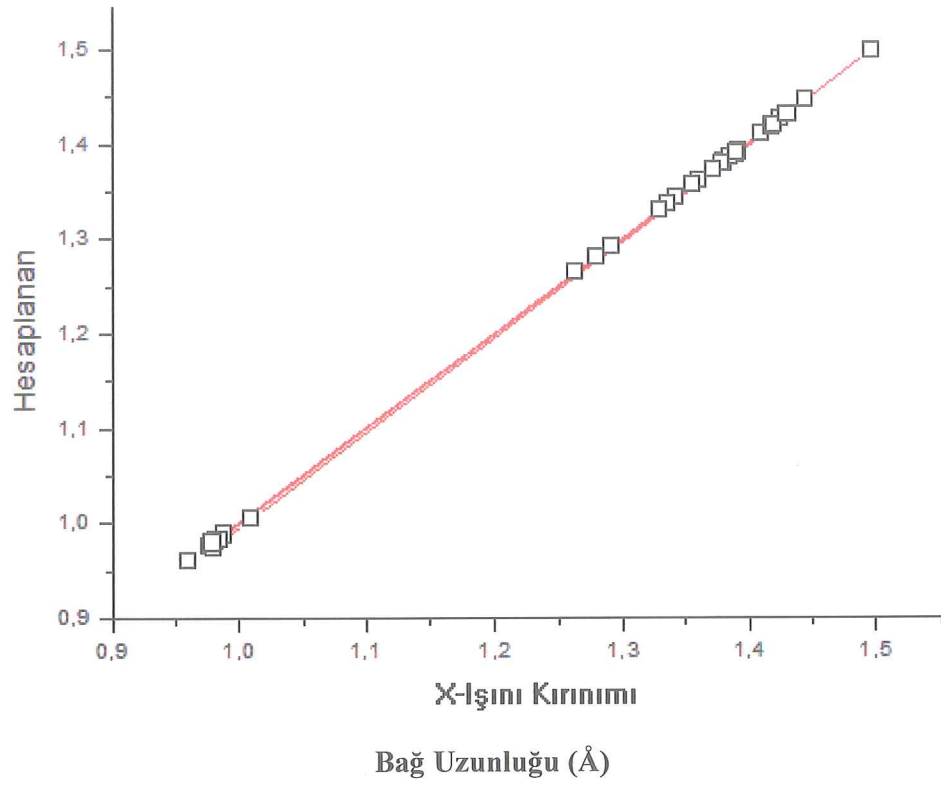
Çizelge 4.1 devamı

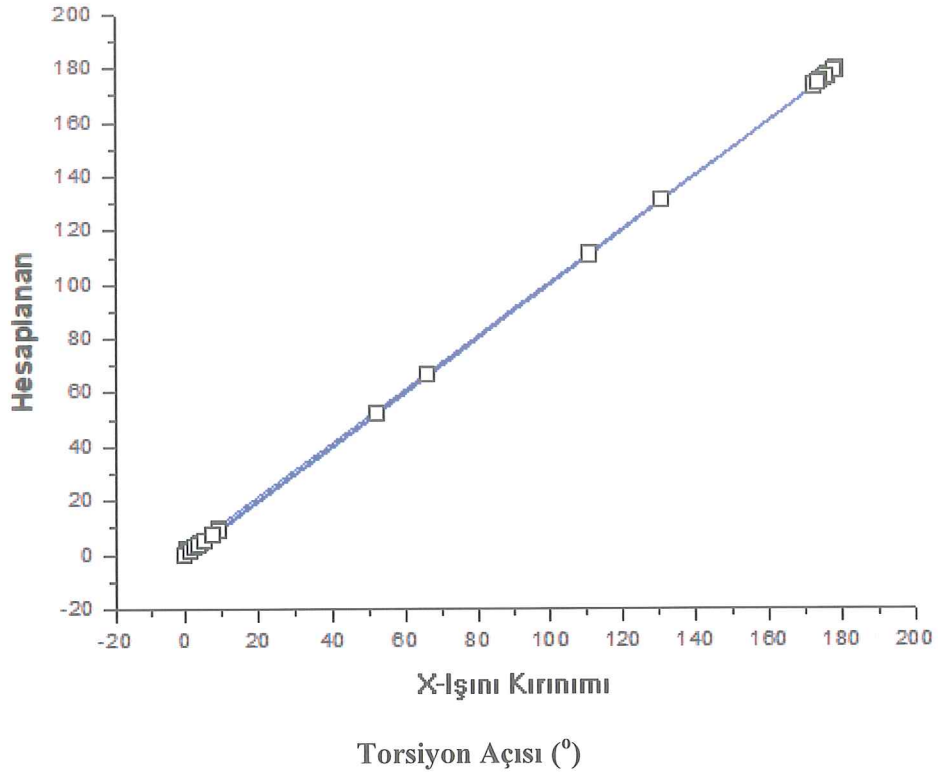
N2-C8-C9	123.2(1)	123.2188
O2-C11-C12	123.4(1)	123.3626
O2-C11-C10	120.1(1)	120.1434
C12-C11-C10	116.5(1)	116.4791
C8-C13-C12	120.6(1)	120.5626
C8-C13-H13	120.1(9)	120.1087
C12-C13-H13	119.2(9)	119.2100
C13-C12-C15	119.8(1)	119.8266
C13-C12-C11	120.3(1)	120.2551
C15-C12-C11	119.9(1)	119.9155
O5-C18-C16	108.7(1)	108.7152
O5-C18-H18B	110.8(9)	110.7620
C16-C18-H18B	109.6(9)	109.6231
O5-C18-H18A	111.3(8)	111.2889
C16-C18-H18A	109.6(8)	109.5928
H18B-C18-H18A	106.8(1)	106.8371
N3-C15-C12	121.68(1)	121.6826
N3-C15-H15	119.2(9)	119.2455
C12-C15-H15	119.1(9)	119.0666
C15-N3-C16	129.8(1)	129.8389
C15-N3-H3N	113.2(1)	113.2038
C16-N3-H3N	117.0(1)	116.9550
C18-O5-H5O	107.8(1)	107.8383
N3-C16-C19	113.6(1)	113.6096
N3-C16-C17	107.2(9)	107.1473
C19-C16-C17	107.4(1)	107.4081
N3-C16-C18	104.7(9)	104.6662
C19-C16-C18	112.0(1)	112.0319
C17-C16-C18	112.0(1)	111.9510
C19-O4-H4O	111.8(1)	111.7210
C17-O3-H3O	109.2(1)	109.2048
O4-C19-C16	112.9(1)	112.8706
O4-C19-H19A	109.9(8)	109.8789
C16-C19-H19A	109.6(8)	109.6579
O4-C19-H19B	107.7(8)	107.7099
C16-C19-H19B	106.1(8)	106.1000
H19A-C19-H19B	110.6(1)	110.5463
O3-C17-C16	111.0(1)	111.0193
O3-C17-H17A	109.1(8)	109.0793
C16-C17-H17A	107.9(9)	107.8975
O3-C17-H17B	109.4(8)	109.4299
C16-C17-H17B	109.7(8)	109.7065
H17A-C17-H17B	109.7(1)	109.6824
Torsiyon Açılı (°)		
F3-C7-C5-C4	9.27(2)	-9.2721
F2-C7-C5-C4	-130.9(1)	-130.9446
F1-C7-C5-C4	110.73(2)	110.7303
F3-C7-C5-C6	173.84(1)	173.8415
F2-C7-C5-C6	52.16(2)	52.1691
F1-C7-C5-C6	-66.16(2)	-66.1560
C6-C5-C4-C3	1.4(2)	1.3875
C7-C5-C4-C3	-175.45(1)	-175.4447
C4-C5-C6-C1	-0.2(2)	-0.1999
C7-C5-C6-C1	176.73(1)	176.7228
C5-C4-C3-C2	-1.3(2)	-1.2614
C5-C6-C1-C2	-1.11(2)	-1.1069
C5-C6-C1-N1	-179.18(1)	-179.1869
C4-C3-C2-C1	0.0(2)	0.0359
C6-C1-C2-C3	1.2(2)	1.2229
N1-C1-C2-C3	179.08(1)	179.0968

Çizelge 4.1 devamı

C6-C1-N1-N2	-172.92(1)	-172.9266
C2-C1-N1-N2	9.12(2)	9.1044
C1-N1-N2-C8	-178.75(1)	-178.75
C8-C9-C10-O1	178.38(1)	178.3765
C8-C9-C10-C11	-2.7(2)	-2.6822
C14-O1-C10-C9	2.7(2)	2.6716
C14-O1-C10-C11	-176.36(2)	-176.3592
N1-N2-C8-C13	174.09(1)	174.0891
N1-N2-C8-C9	-4.40(2)	-4.387
C10-C9-C8-C13	-3.64(2)	-3.6396
C10-C9-C8-N2	174.79(1)	174.7823
C9-C10-C11-O2	-173.93(1)	-173.9470
O1-C10-C11-O2	5.14(2)	5.132
C9-C10-C11-C12	7.41(2)	7.4067
O1-C10-C11-C12	-173.52(1)	-173.5143
N2-C8-C13-C12	-173.68(1)	-173.6749
C9-C8-C13-C12	4.86(2)	4.8496
C8-C13-C12-C15	179.58(1)	179.5902
C8-C13-C12-C11	0.19(2)	0.2007
O2-C11-C12-C13	175.29(1)	175.2997
C10-C11-C12-C13	-6.10(2)	-6.1020
O2-C11-C12-C15	-4.10(2)	-4.0892
C10-C11-C12-C15	174.51(1)	174.5091
C13-C12-C15-N3	-178.37(1)	-178.3672
C11-C12-C15-N3	1.02(2)	1.0244
C12-C15-N3-C16	-179.19(1)	179.1928
C15-N3-C16-C19	11.00(2)	10.9946
C15-N3-C16-C17	129.46(1)	129.4552
C15-N3-C16-C18	-111.52(1)	-111.5239
O5-C18-C16-N3	-176.09(9)	-176.0857
O5-C18-C16-C19	60.37(1)	60.3746
O5-C18-C16-C17	-60.36(1)	-60.3603
N3-C16-C19-O4	-78.34(1)	-78.3456
C17-C16-C19-O4	163.34(1)	163.3418
C18-C16-C19-O4	40.01(1)	40.0093
N3-C16-C17-O3	46.53(1)	46.5312
C19-C16-C17-O3	168.94(9)	168.9424
C18-C16-C17-O3	-67.68(1)	-67.6754

Teorik olarak hesaplanan değerlerin deneysel olarak elde edilen değerlerle ne kadar uyum içerisinde olduğunu anlamak ve kullanılan HF/6-31G(d,p) yöntemi ile bulunan sonuçların teorik ve deneysel değerler arasında korelasyon grafikleri oluşturulmuştur. Korelasyon grafiği hesaplamada çizgisel korelasyon değeri (R^2), 1 değerine ne kadar yaklaşırsa grafikte karşılaştırılan parametreler o ölçüde birbiri ile uyum içerisinde.





Şekil 4.2. $C_{19}H_{20}F_3N_3O_5$ Kristaline ait deneysel ve teorik olarak elde edilmiş geometrik parametreler arasındaki korelasyon grafikleri

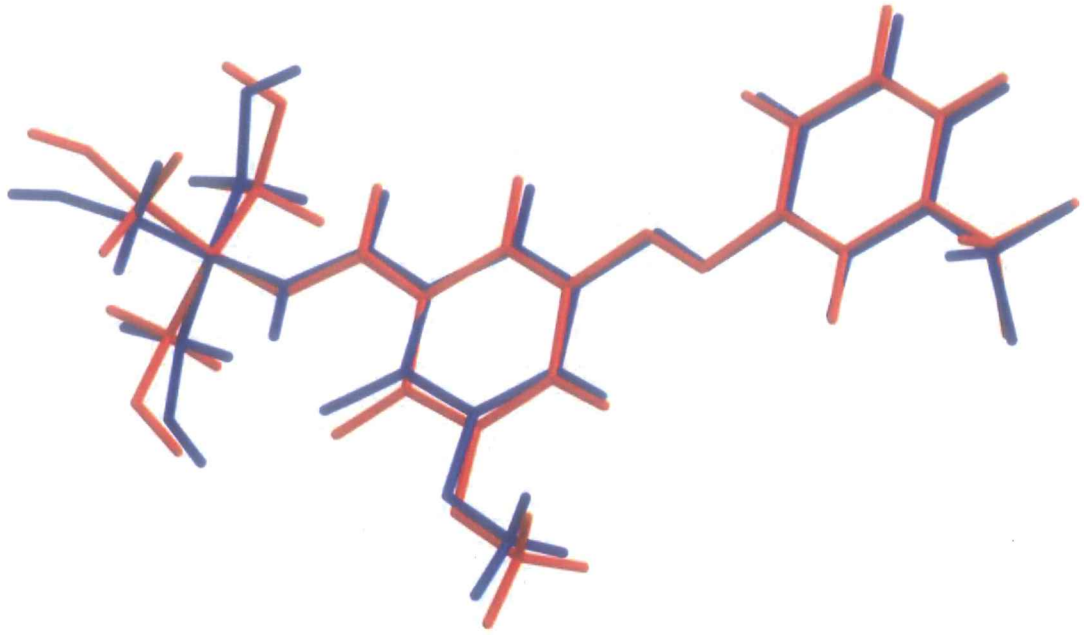
$C_{19}H_{20}F_3N_3O_5$ Kristaline ait deneysel ve teorik olarak elde edilmiş geometrik parametreler için korelasyon değerleri bağ uzunlukları için 0.99999, bağ açıları için 0.99089 ve torsiyon açıları için 0.99001'dir. Sonuç olarak HF/6-31G(d,p) yönteminin deneysel değerlerle uyumlu olduğu gözlenmektedir.

$$y = 0.99987 x + 6.67198 \times 10^{-5}, \quad R^2 = 0.99999 \quad (4.1)$$

$$y = 0.99997 x + 0.00418, \quad R^2 = 0.99089 \quad (4.2)$$

$$y = 1.00007 x - 2.07974, \quad R^2 = 0.99001 \quad (4.3)$$

Deneysel ve teorik olarak elde edilen geometrik yapıları bir bütün olarak karşılaştırmanın yollarından biride üst üste çakıştırmaktır. Şekil 4.3'de X-ışını geometrisi ile hesaplanan geometrilerin birbiri ile örtüştüğü görülmektedir.



Şekil 4.3. $C_{19}H_{20}F_3N_3O_5$ Kristali için X-ışını kırınımından elde edilen geometri ile (mavi) HF yöntemi kullanarak belirlenen optimum (kırmızı) geometrilerin süperpozisyonunu gösteren çizim. RMSE = 0.292Å

4.1.2. Mulliken Yük Analizi, Moleküler Elektrostatik Potansiyel ve Sınır Orbitaleri Çalışmaları

Bu bölümde, $[C_{19}H_{20}F_3N_3O_5]$ kristalinin Mulliken yük dağılımları, moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyleri, sınır orbitaleri araştırılmıştır. Hesaplamalarda HF'nin sonuçları kullanılmıştır.

Mulliken atomik yük hesaplamaları kuantum kimyasal hesaplamalarında önemli rol oynar. Çalışmada molekülün yük dağılım hesaplamaları HF/6-31G(d,p) temel setinde gerçekleştirilerek Çizelge 4.2'de listelenmiştir. Buna göre en negatif atom C8-C13 fenil halkasına bağlı oksijen (O2) olarak gözlemlendi. Diğer flor, oksijen ve azot atomları da negatif olarak belirlenirken, en pozitif atom ise C8-C13 fenil halkasındaki 7 numaralı karbon atomu olarak gözlemlendi.

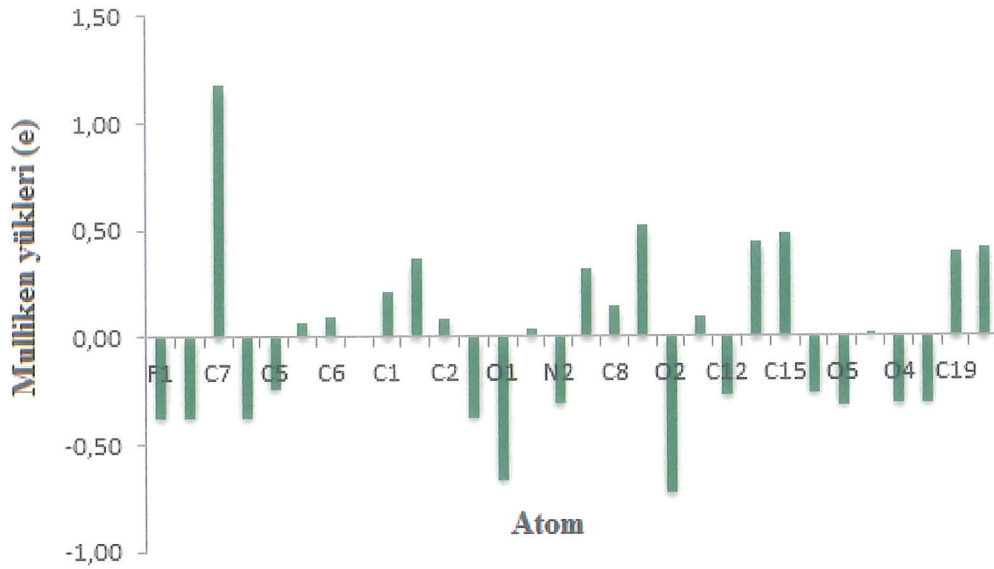
Çizelge 4.2. $[C_{19}H_{20}F_3N_3O_5]$ Molekülüne ait Mulliken yükleri (e)

Atom	HF/6-31G(d,p)	Atom	HF/6-31G(d,p)
F1	-0.376127	C5	-0.239087
F2	-0.375313	C6	0.095454
F3	-0.374136	C7	1.184547
N1	-0.374968	C8	0.143417
N2	-0.310085	C9	0.042817

Çizelge 4.2 devamı

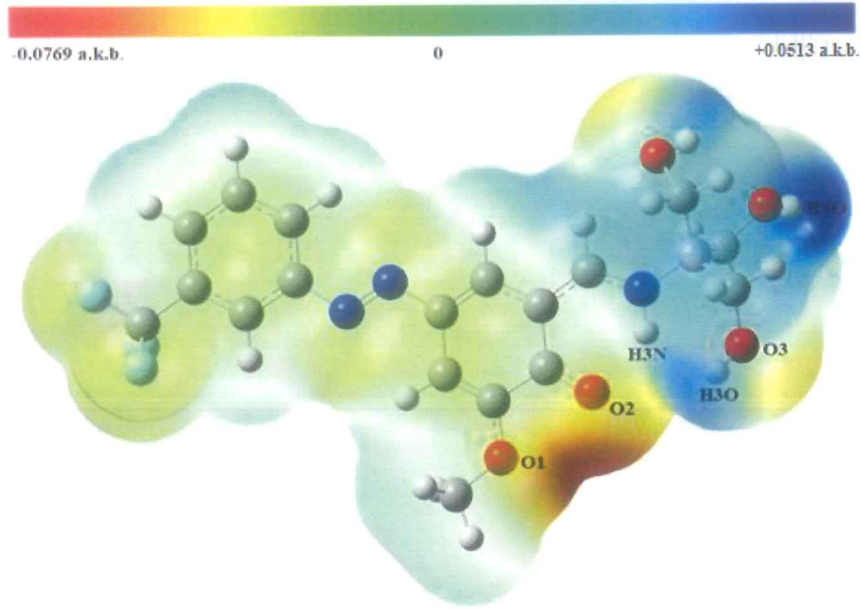
N3	-0.257835	C10	0.321978
O1	-0.664769	C11	0.525812
O2	-0.727074	C12	-0.271868
O3	-0.304471	C13	0.094808
O4	-0.311867	C14	0.369534
O5	-0.314437	C15	0.483618
C1	0.210983	C16	0.024020
C2	0.085708	C17	0.418632
C3	0.002472	C18	0.440687
C4	0.064477	C19	0.393074

$C_{19}H_{20}F_3N_3O_5$ Molekülüne ait atomların HF/6-31G(d,p) düzeyleri için elde edilmiş Mulliken kısmi yüklerine karşılık gelen grafik Şekil 4.4'de verilmiştir.



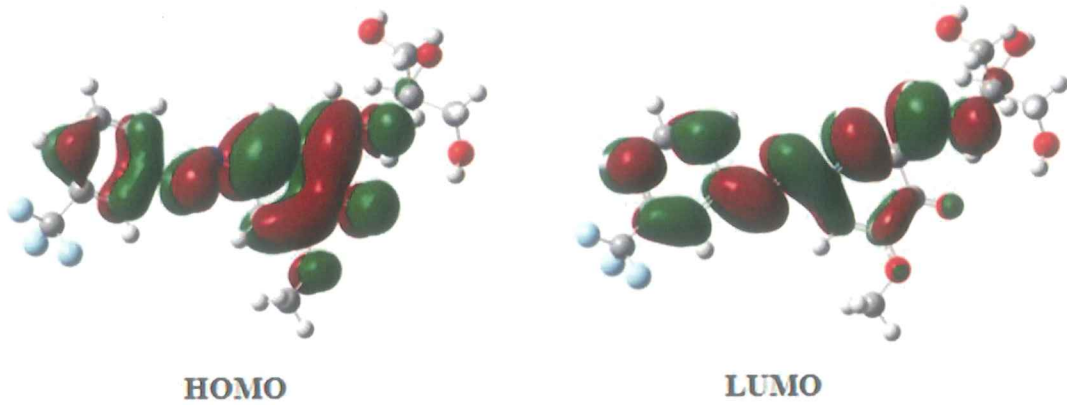
Şekil 4.4. $C_{19}H_{20}F_3N_3O_5$ Molekülü için Mulliken kısmi yükleri (e)

$[C_{19}H_{20}F_3N_3O_5]$ Kristalinin moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyi Şekil 4.5'de verilmiştir. Moleküler elektrostatik Potansiyel (MEP) eş yüzey şekline bakıldığında negatif potansiyel bölgelerinin X-ışını kırınım verilerini doğrulayacak şekilde moleküller arası etkileşmelerde alıcı veya verici olarak hareket eden O atomları üzerinde yerleştiği görülmektedir. O1, O2 ve O3 atomları için sırasıyla -0.0769, -0.0751 ve -0.0299 a.k.b. bulunurken, pozitif olarak H3N, H3O ve H5O için ise sırasıyla 0.0426, 0.0513 ve 0.0242 a.k.b. olarak bulunmuştur.



Şekil 4.5. $C_{19}H_{20}F_3N_3O_5$ Molekülüne ait moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritası

$[C_{19}H_{20}F_3N_3O_5]$ kristali için öncü orbitaller (HOMO, LUMO), Şekil 4.6'da gösterilmiştir. Kristalde elektronlar tarafından işgal edilmiş 111 moleküler orbital vardır. En yüksek işgal edilmiş moleküler orbital (HOMO) ve en düşük işgal edilmemiş moleküler orbital (LUMO) enerji değerleri sırasıyla -0.2596 ve 1.1710 eV olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.6. $[C_{19}H_{20}F_3N_3O_5]$ Kristalinin HOMO ve LUMO görünümü

HOMO ve LUMO enerji değerleri kullanılarak gaz fazı, benzen, aseton, etanol, DMSO ve su gibi çözücü ortamlarında molekülün sınır yörünge enerjileri, iyonizasyon potansiyeli (I), elektron ilgisi (A), kimyasal sertlik (η), kimyasal yumuşaklık (S), dipol

moment (μ) gibi elektronik yapı parametreleri hesaplanarak Çizelge 4.3’de verilmiştir. Molekölün stabilitesi ve reaktivitesi için kimyasal sertlik ve kimyasal yumuşaklık önemli parametrelerdir. Sert moleküller büyük enerji değerlerine yumuşak moleküller küçük enerji değerlerine sahiptir. Yumuşak moleküller elektronlarını bir reseptöre kolaylıkla sunabildikleri için sert moleküllerden daha reaktiftir. Diğer moleküler parametrelerde bu değerlerle ilişkilendirilebilmektedir. Buna göre elde edilen bileşiğin HOMO-LUMO değerlerinin düşük olması reaksiyon aktivitesinin daha kolay olacağını göstermektedir. Dielektrik sabiti değeri arttıkça HOMO LUMO enerji farkı ve kimyasal sertlik azalırken, dipol moment ve kimyasal yumuşaklık değerleri artış göstermiştir.

Çizelge 4.3. $C_{19}H_{20}F_3N_3O_5$ Molekülü için hesaplanan enerjiler, sınır yörünge enerjileri, kimyasal sertlikler ve dipol momentleri

HF ile 6-31G(d,p)						
	Gaz fazı ($\epsilon = 1$)	Benzen ($\epsilon = 2.3$)	Aseton ($\epsilon = 20.49$)	Etanol ($\epsilon = 24.55$)	DMSO ($\epsilon = 46.7$)	Su ($\epsilon = 78.35$)
E_{top} (Hartree)	-1567.080743	-1567.091704	-1567.104042	-1567.104387	-1567.105164	-1567.105050
E_{HOMO} (eV)	-0.2596	-0.2630	-0.2672	-0.2673	-0.2676	-0.2677
E_{LUMO} (eV)	1.7710	1.7183	1.6549	1.6533	1.6495	1.6479
ΔE (eV)	2.0311	1.9813	1.9222	1.9206	1.9171	1.9156
$A = -E_{LUMO}$ (eV)	-1.7714	-1.7183	-1.6549	-1.6533	-1.6495	-1.6479
$I = -E_{HOMO}$ (eV)	0.2596	0.2630	0.2672	0.2673	0.2676	0.2677
$\eta = (I-A)/2$ (eV)	1.0155	0.9907	0.9611	0.9603	0.9586	0.9578
$S = 1/2\eta$ (eV) ⁻¹	0.4923	0.5046	0.5202	0.5206	0.5215	0.5220
μ (D)	7.4179	8.0728	8.0729	8.0730	8.8004	8.8196

4.1.3. Termodinamik Özellikler

Termodinamik parametreler kimyasal süreçleri anlamada faydalıdır. HF, bu parametrelerin tahmin edilmesi için iyi kurulmuş ve etkili bir araçtır. Titreşim analizine dayanarak statik termodinamik fonksiyonlar: Isı sıgası [$C_{p,m}^0(T)$], entropi [$S_m^0(T)$] ve entalpi değişimleri [$H_m^0(T)$] teorik harmonik frekanslardan elde edilmiş ve Çizelge 4.4’de listelenmiştir. Çizelge 4.4’den görüleceği gibi, standart termodinamik fonksiyonlar sıcaklık arttıkça moleküler titreşim yoğunluklarının artması nedeniyle 100 ile 1000 K arasındaki herhangi bir sıcaklıkta artmaktadır.

Çizelge 4.4. $C_{19}H_{20}F_3N_3O_5$ Molekülü için 100 ile 1000 K aralığındaki termodinamik parametreler

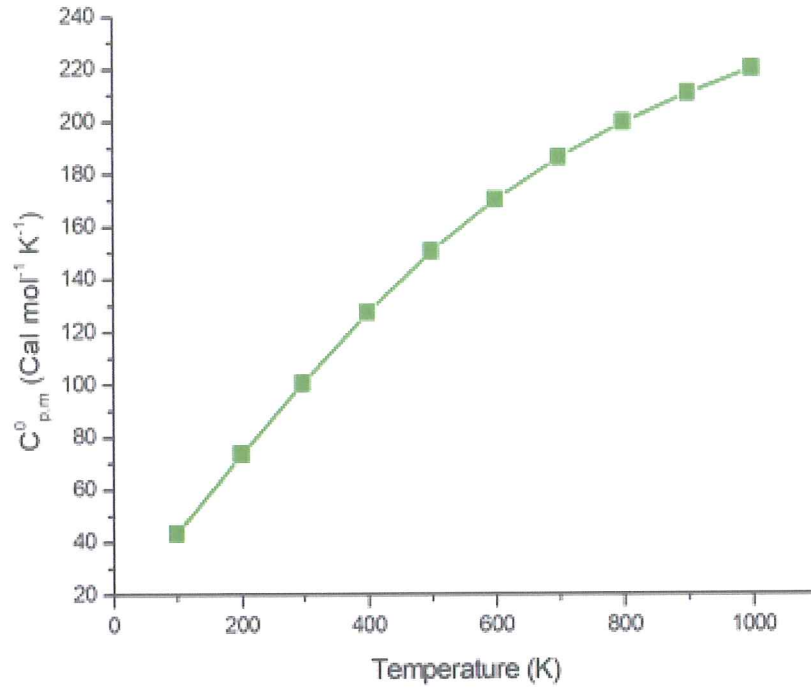
Sıcaklık (K)	$C_{p,m}^0$ (Cal mol ⁻¹ K ⁻¹)	S_m^0 (Cal mol ⁻¹ K ⁻¹)	H_m^0 (kCal mol ⁻¹)
100	43.403	114.912	2.797
200	73.625	155.931	8.889
298.15	100.631	191.184	17.642
400	127.362	225.129	29.474
500	150.630	256.559	43.602
600	170.147	286.166	59.871
700	186.221	313.948	77.914
800	199.495	339.974	97.419
900	210.566	364.363	118.137
1000	219.900	387.255	139.872

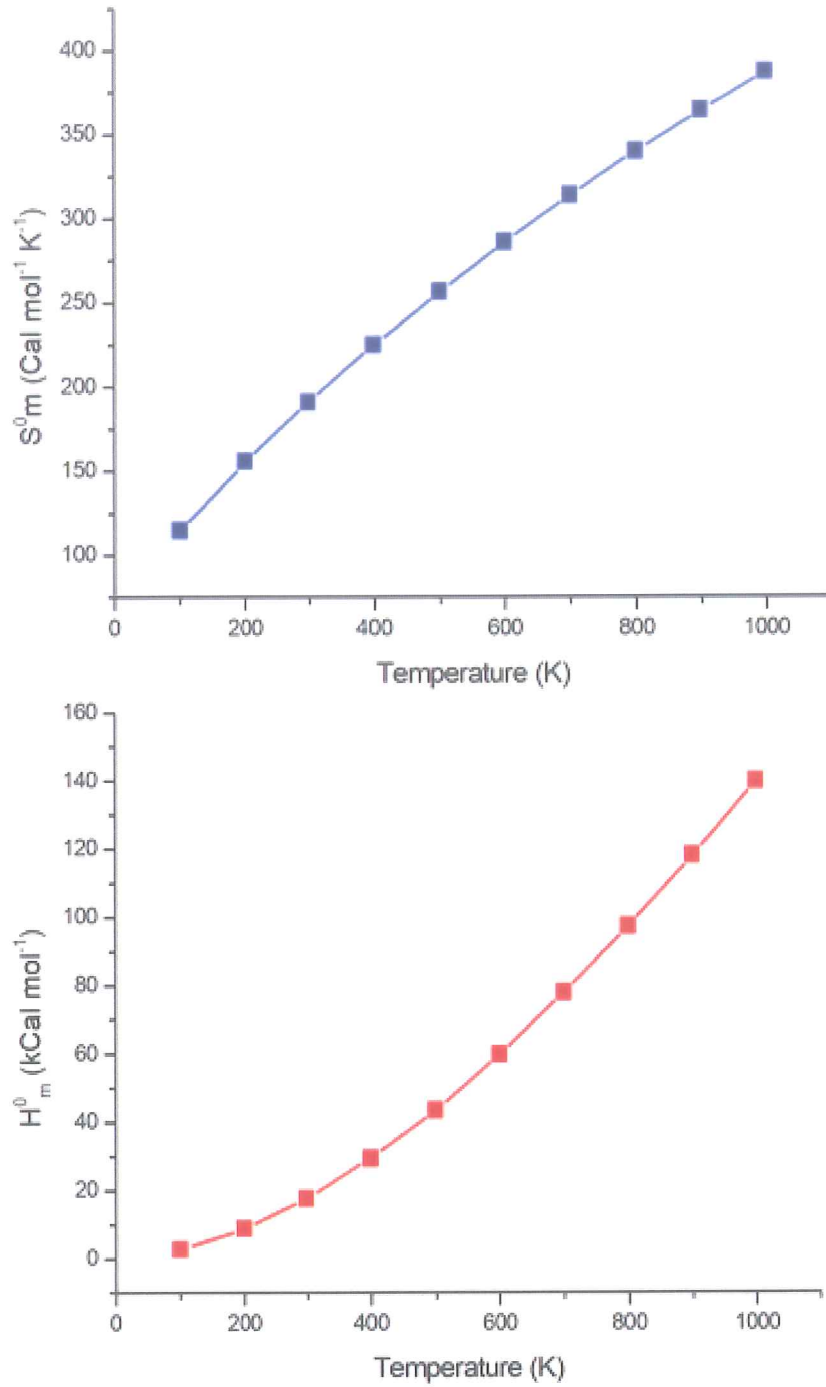
Isı sığası, entropi, entalpi ve sıcaklıklar arasındaki korelasyon denklemleri, kuadratik formüller ile uyduruldu ve bu termodinamik özellikler için sırasıyla, 0.99949, 0.99978 ve 0.99975 olan ilgili uydurma faktörleri (R^2). Korelasyon grafikleri Şekil 4.7’de gösterilmiştir.

$$C_{p,m}^0(T) = 9.05283 + 0.35286T - 1.42546 \times 10^{-4}T^2, \quad R^2 = 0.99949 \quad (4.4)$$

$$S_m^0(T) = 75.86154 + 0.41506T - 1.05866 \times 10^{-4}T^2, \quad R^2 = 0.99978 \quad (4.5)$$

$$H_m^0(T) = -4.12472 + 0.04723T + 9.79945 \times 10^{-5}T^2, \quad R^2 = 0.99975 \quad (4.6)$$



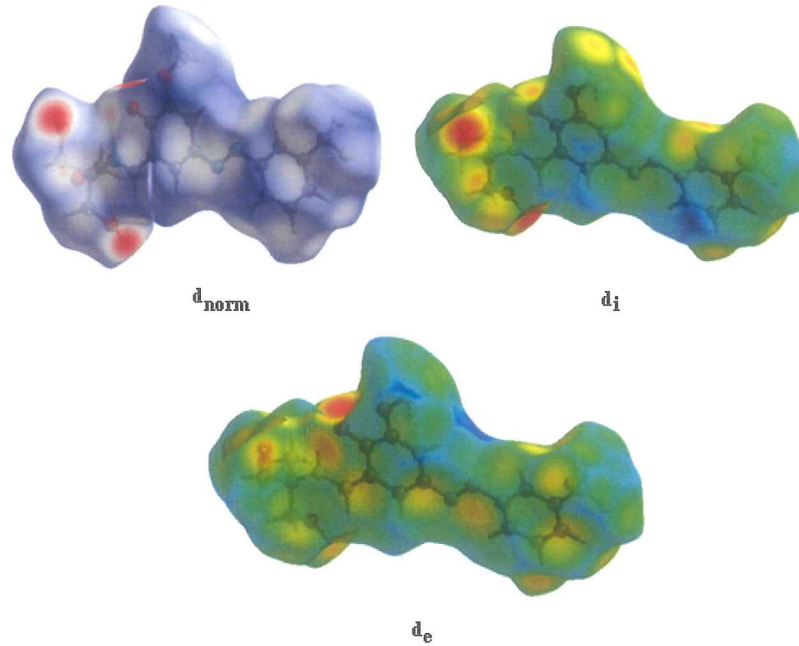


Şekil 4.7. $C_{19}H_{20}F_3N_3O_5$ Molekülü için hesaplanan termodinamik özelliklerin sıcaklık ile ilişkisi

4.1.4. Hirshfeld Yüzey Analizi

Hirshfeld yüzey (HY) yöntemi, moleküller arası etkileşimleri, yüzey katkısı ve grafiksel gösterimler oluşturma ve 2B parmak izi çizimleri oluşturma açısından nicelleştirmektedir (Mamatha ve ark., 2017). Analiz için kristalografik bilgi dosyası (*.cif) girdi olarak kullanılmıştır. Hirshfeld yüzey analizi moleküler kristallerde ambalaj modları

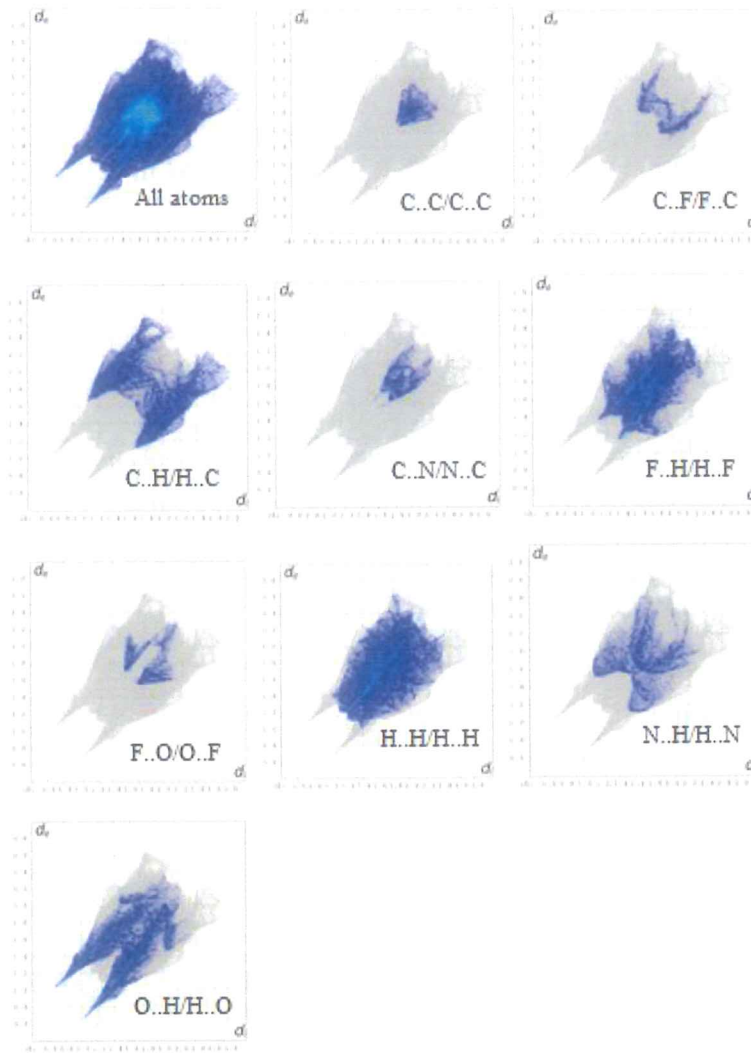
ve moleküller arası etkileşimleri keşfetmek için etkili bir araçtır, çünkü moleküllerarası etkileşimlerin ve kristalin bir ortamda moleküler şekillerin görsel bir resmini sağlarlar. Farklı moleküller arası etkileşimlerin karakteristik özellikleri tanımlanabilir ve bu özellikler, yüzeyden en yakın atom dış cephesine (d_e) veya iç yüzeylere (d_i) renk kodlama mesafeleriyle açığa çıkarılabilir (Sivajeyanthi ve ark., 2017). Bu, mevcut farklı etkileşim türlerinin görsel bir resmini verir ve bunların molekülden moleküle olan nispi katkılarını da yansıtır. Ayrıca, 2D parmak izi grafikleri (FP), özellikle de FP'nin bir kristaldeki belirli atom-atom temaslarına ayrılması, moleküllerarası kontakt tipleri hakkında niceliksel bir fikir sağlar. Hirshfeld yüzeyleri; d_{norm} (-60.6830 ve 1.5337 aralığında), d_i (0.6857 ve 2.8162 aralığında) ve d_e (0.6859 ve 2.6471 aralığında) üzerinde haritalanmıştır. Moleküllerarası temas, moleküler Hirshfeld yüzeyleri üzerinde alışılmışın geleneksel haritalanması ile vurgulanmakta ve Şekil 4.8'de gösterilmektedir.



Şekil 4.8. $C_{19}H_{20}F_3N_3O_5$ Molekülü için Hirshfeld yüzeylerinin d_{norm} , d_i ve d_e üzerinde haritalanması

Yüzey üzerindeki kırmızı noktalar (bölgeler) hidrojen bağlarını da içeren moleküllerarası etkileşimleri göstermektedir. Bununla beraber, Şekil 4.9'da görülen Hirshfeld yüzey analizinden elde edilen 2 boyutlu parmak izi çizimleri, $C_{19}H_{20}F_3N_3O_5$ bileşiğinin eşlik ettiği baskın moleküllerarası etkileşimler için, moleküllerarası etkileşim modelleri ve görelî Hirshfeld yüzey katkıları (yüzde olarak) arasındaki farkı gösterir. HY analizinden, $O...H$, $F...H$, $C...H$ ve $H...H$ etkileşimlerinin, toplam Hirshfeld bölgesinde

sırasıyla %16.9, %22.1, %16 ve %31 oranlarında en göze çarpan etkileşim olduğu bulunmuştur. Diğer baskın kuvvetler Şekil 4.9'da gösterilmiştir.

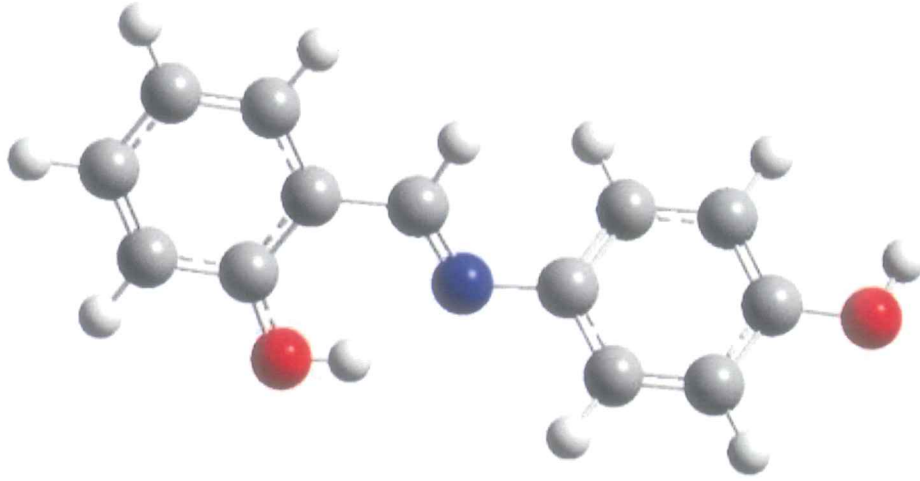


Şekil 4.9. $C_{19}H_{20}F_3N_3O_5$ Molekülü için Hirshfeld yüzey analizi yardımıyla iki boyutlu parmak izi grafikleri

4.2. $[C_{13}H_{11}NO_2]$ Kristali

4.2.1. $[C_{13}H_{11}NO_2]$ Kristalinin Teorik Olarak İncelenmesi

$C_{13}H_{11}NO_2$ Kristalinin X-ışını moleküler yapısından alınan geometrisi, HF yöntemi ile 6-31G(d,p) baz seti kullanılarak optimize edilmiştir. Geometrik optimizasyon sonucunda elde edilen minimum enerjili geometriler Şekil 4.10'da verilmiştir. Bu değerler X-ışını kırınımından elde edilen değerler ile karşılaştırıldığında, dikkate değer bir fark olmadığı ve kullanılan yöntemin deneysel sonuçlarla uyumlu olduğu görülmektedir.



Şekil 4.10. $C_{13}H_{11}NO_2$ Kristalinin optimize edilmiş moleküler yapısının GaussView görünümü

Geometrik optimizasyon sonucu elde edilen minimum enerjili geometrilere ait bağ uzunlukları, bağ açıları ile X-ışını kırınımından elde edilen veriler karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.5’de verilmiştir.

Çizelge 4.5. $C_{13}H_{11}NO_2$ Kristaline ait seçilmiş deneysel ve optimize edilmiş geometrik parametreler

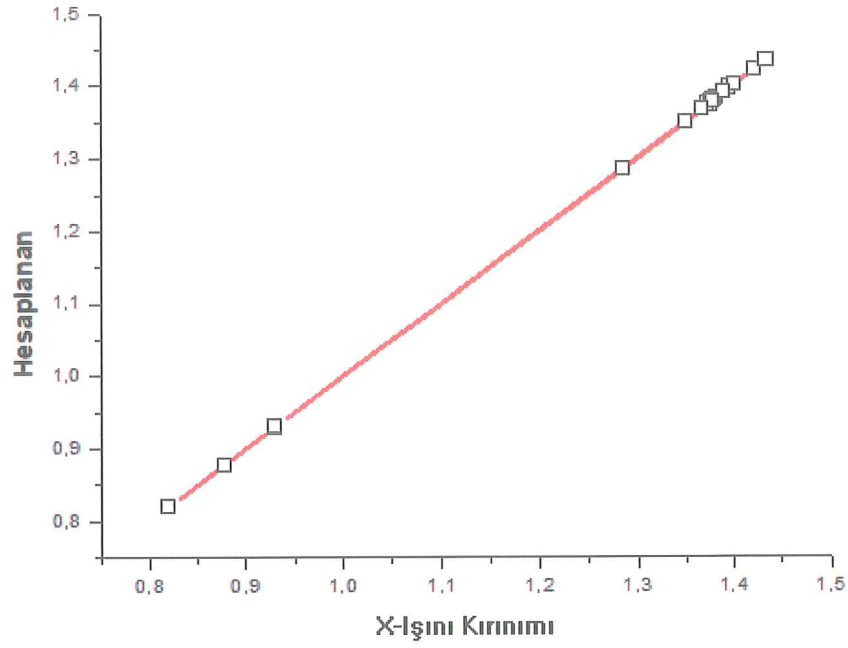
Parametreler	X-ışını Kırınımı	Hesaplanan (HF) 6-31G(d,p)
Bağ Uzunlukları (Å)		
C1-C2	1.377(2)	1.3744
C1-C6	1.383(2)	1.3828
C1-N1	1.423(2)	1.4231
C2-C3	1.380(2)	1.3801
C2-H2	0.9300	0.9302
C3-C4	1.374(2)	1.3736
C3-H3	0.9300	0.9296
C4-O2	1.374(2)	1.3740
C4-C5	1.378(2)	1.3780
C5-C6	1.381(2)	1.3815
C5-H5	0.9300	0.9295
C6-H6	0.9300	0.9300
C7-N1	1.285(2)	1.2845
C7-C8	1.435(2)	1.4353
C7-H7	0.9300	0.9297
C8-C13	1.397(2)	1.3975
C8-C9	1.402(2)	1.4017
C9-O1	1.350(2)	1.3501
C9-C10	1.391(2)	1.3910
C10-C11	1.368(3)	1.3679
C10-H10	0.9300	0.9303
C11-C12	1.379(3)	1.3785
C11-H11	0.9300	0.9298

Çizelge 4.5 devamı

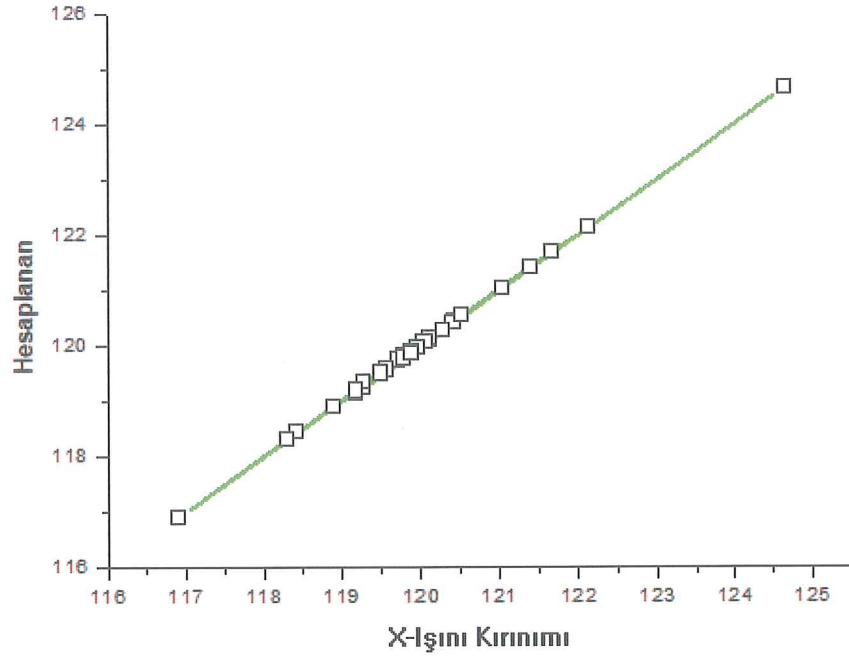
C12-C13	1.367(2)	1.3670
C12-H12	0.9300	0.9292
C13-H13	0.9300	0.9305
O1-H1	0.8200	0.8202
O2-H21	0.878(1)	0.8764
Bağ Açıları (°)		
C2-C1-C6	118.4(2)	118.4343
C2 -C1-N1	116.9(2)	116.8967
C6-C1-N1	124.7(2)	124.6626
C1-C2-C3	121.4(2)	121.4083
C1-C2-H2	119.3	119.2584
C3-C2-H2	119.3	119.3333
C4-C3-C2	119.7(2)	119.7382
C4-C3-H3	120.1	120.1142
C2-C3-H3	120.1	120.1475
C3-C4-O2	118.3(2)	118.3101
C3-C4-C5	119.6(2)	119.5655
O2-C4-C5	122.1(2)	122.1234
C4-C5-C6	120.4(2)	120.4279
C4-C5-H5	119.8	119.7882
C6-C5-H5	119.8	119.7839
C5-C6-C1	120.4(2)	120.4076
C5-C6-H6	119.8	119.8184
C1-C6-H6	119.8	119.7739
N1-C7-C8	121.7(2)	121.6866
N1-C7-H7	119.2	119.1286
C8-C7-H7	119.2	119.1848
C13-C8-C9	118.9(2)	118.9080
C13-C8-C7	120.1(2)	120.0595
C9-C8-C7	121.0(2)	121.0325
O1-C9-C10	120.0(2)	119.9694
O1-C9-C8	120.5(2)	120.5353
C10-C9-C8	119.5(2)	119.4946
C11-C10-C9	120.3(2)	120.2604
C11-C10-H10	119.9	119.8799
C9-C10-H10	119.9	119.8597
C10-C11-C12	120.6(2)	120.5826
C10-C11-H11	119.7	119.6628
C12-C11-H11	119.7	119.7546
C13-C12-C11	120.2(2)	120.2020
C13-C12-H12	119.9	119.8493
C11-C12-H12	119.9	119.9486
C12-C13-C8	120.6(2)	120.5466
C12-C13-H13	119.7	119.7720
C8-C13-H13	119.7	119.6814
C7-N1-C1	124.1(1)	124.0707
C9-O1-H1	109.5	109.4492
C4-O2-H21	110.1(1)	110.0449
Torsiyon Açıları (°)		
C1-N1-C7-C8	179.9(2)	179.9154
N1-C7-C8-C9	-3.4(3)	-3.4223
N1-C7-C8-C13	176.7(2)	176.6660
C7-N1-C1-C6	-12.5(3)	-12.5569
C7-N1-C1-C2	167.9(2)	167.8840

Teorik olarak hesaplanan değerlerin deneysel olarak elde edilen değerlerle ne kadar uyum içerisinde olduğunu anlamak ve kullanılan HF/6-31G(d,p) yöntemi ile bulunan sonuçların teorik ve deneysel değerler arasında korelasyon grafikleri oluşturulmuştur

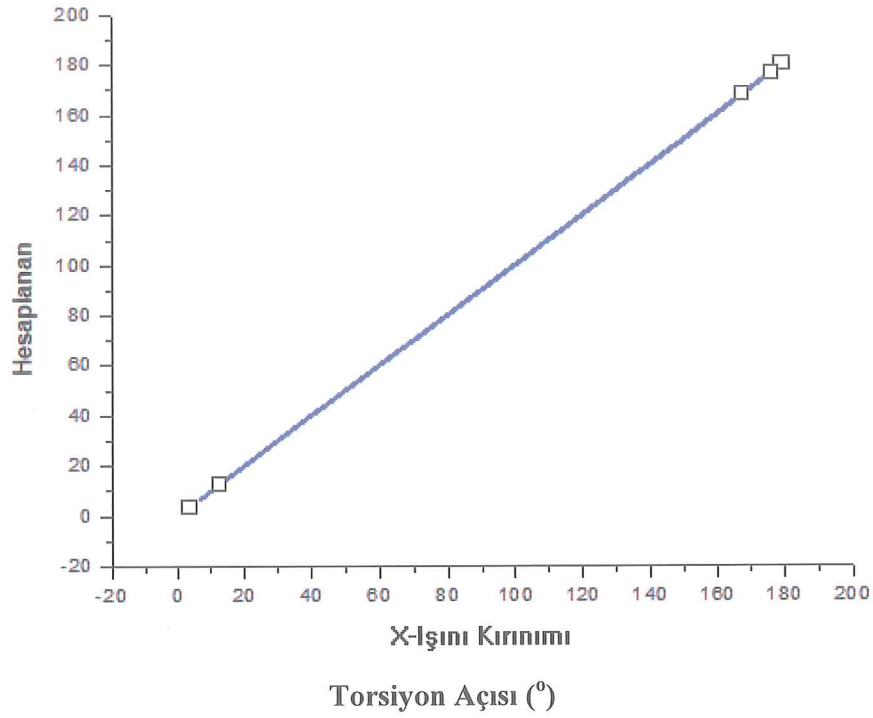
(Şekil 4.11). Korelasyon grafiği hesaplamada çizgisel korelasyon değeri (R^2), 1 değerine ne kadar yaklaşırsa grafikte karşılaştırılan parametreler o ölçüde birbiri ile uyum içerisindedir.



Bağ Uzunluğu (Å)



Bağ Açısı (°)



Şekil 4.11. $C_{13}H_{11}NO_2$ Kristaline ait deneysel ve teorik olarak elde edilmiş geometrik parametreler arasındaki korelasyon grafikleri

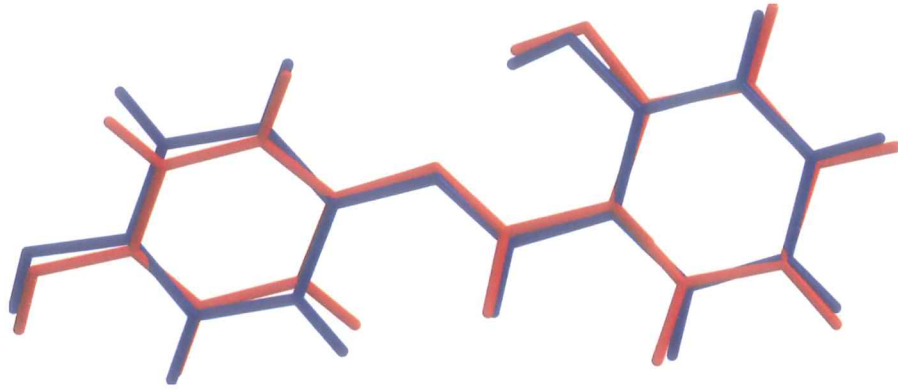
$C_{13}H_{11}NO_2$ Kristaline ait deneysel ve teorik olarak elde edilmiş geometrik parametreler için korelasyon değerleri bağ uzunlukları için 0.99999, bağ açıları için 0.99989 ve torsiyon açıları için 0.99999'dur. Sonuç olarak HF/6-31G(d,p) yönteminin deneysel değerlerle uyumlu olduğu gözlenmektedir.

$$y = 1.00018x - 4.21605 \times 10^{-4}, R^2 = 0.99999 \quad (4.7)$$

$$y = 1.00406x - 0.4894, R^2 = 0.99989 \quad (4.8)$$

$$y = 1.0002x - 0.03876, R^2 = 0.99999 \quad (4.9)$$

Deneysel ve teorik olarak elde edilen geometrik yapıları bir bütün olarak karşılaştırmanın yollarından biride üst üste çakıştırmaktır. Şekil 4.12'de X-ışını geometrisi ile hesaplanan geometrilerin birbiri ile örtüştüğü görülmektedir.



Şekil 4.12. $C_{13}H_{11}NO_2$ Kristali için X-ışını kırınımından elde edilen geometri ile (mavi) HF yöntemi kullanarak belirlenen optimum (kırmızı) geometrilerin süperpozisyonunu gösteren çizim. RMSE = 0.280Å

4.2.2. Mulliken Yük Analizi, Moleküler Elektrostatik Potansiyel ve Sınır Orbitaleri Çalışmaları

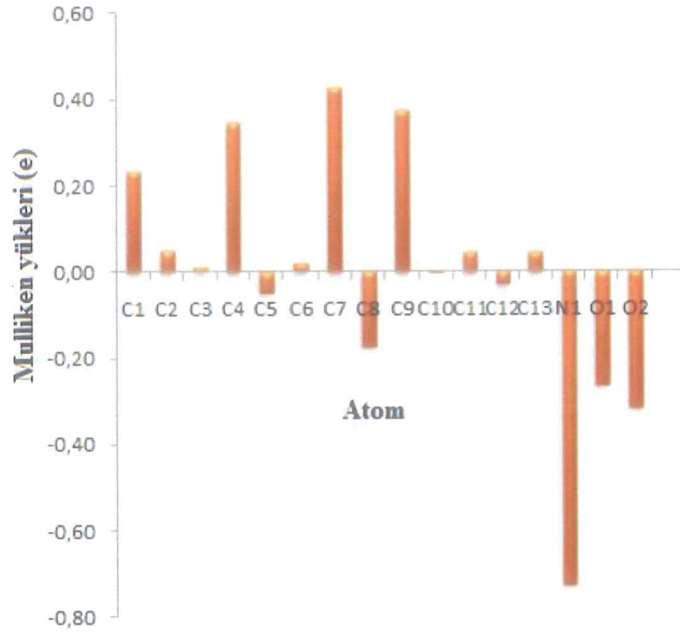
Bu bölümde, $C_{13}H_{11}NO_2$ kristalinin Mulliken yük dağılımları, moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyleri, sınır orbitaleri araştırılmıştır. Hesaplamalarda HF'nin sonuçları kullanılmıştır.

Çalışmada molekülün yük dağılım hesaplamaları HF/6-31G(d,p) temel setinde gerçekleştirilerek Çizelge 4.6'da listelenmiştir. Buna göre en negatif atom azot (N1) olarak gözlemlendi. En pozitif atom ise azot (N1) atomuna bağlı 7 numaralı karbon atomu olarak gözlemlendi.

Çizelge 4.6. $[C_{13}H_{11}NO_2]$ Molekülüne ait Mulliken yükleri (e)

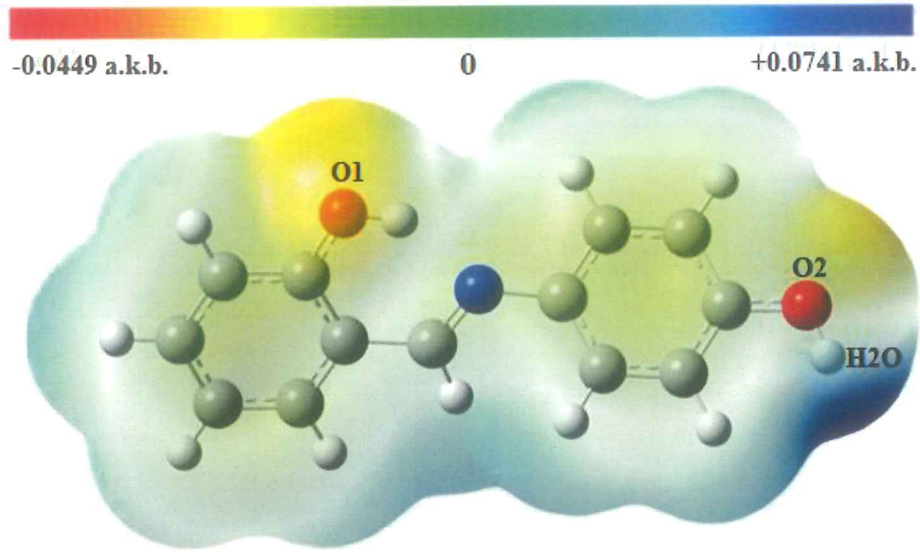
Atom	HF/6-31G(d,p)	Atom	HF/6-31G(d,p)
N1	-0.724824	C6	0.019447
O1	-0.314673	C7	0.425836
O2	-0.261638	C8	-0.172865
C1	0.230694	C9	0.375697
C2	0.050481	C10	-0.003255
C3	0.011661	C11	0.047220
C4	0.344950	C12	-0.029229
C5	-0.046916	C13	0.047415

$C_{13}H_{11}NO_2$ Molekülüne ait atomların HF/6-31G(d,p) düzeyleri için elde edilmiş Mulliken kısmi yüklerine karşılık gelen grafik Şekil 4.13'de verilmiştir.



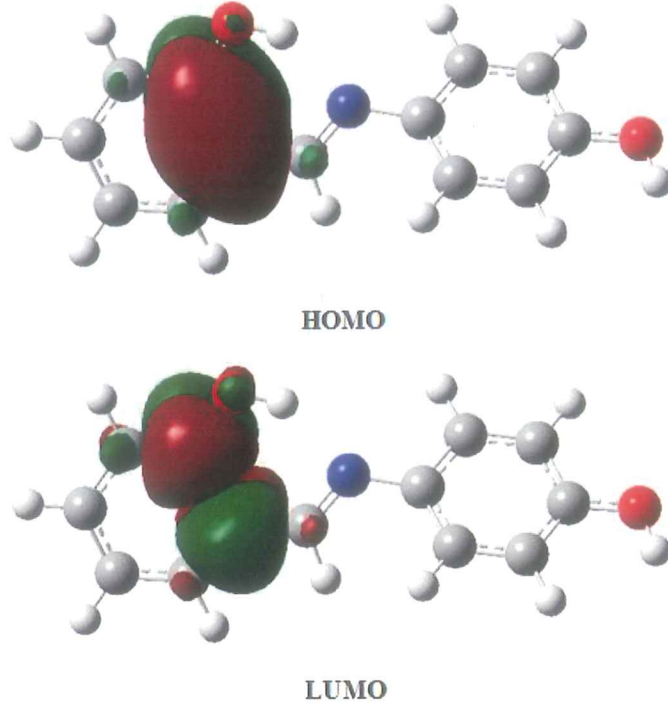
Şekil 4.13. $C_{13}H_{11}NO_2$ Molekülü için Mulliken kısmi yükleri (e)

$[C_{13}H_{11}NO_2]$ Kristalinin moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyi Şekil 4.14'de verilmiştir. Moleküler elektrostatik Potansiyel (MEP) eş yüzey şekline bakıldığında negatif potansiyel bölgelerinin X-ışını kırınım verilerini doğrulayacak şekilde moleküller arası etkileşmelerde alıcı veya verici olarak hareket eden O atomları üzerinde yerleştiği görülmektedir. O1, O2 ve H2O atomları için sırasıyla -0.0449, -0.0359 ve +0.0741 a.k.b. bulunmuştur.



Şekil 4.14. $[C_{13}H_{11}NO_2]$ Molekülüne ait moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritası

[C₁₃H₁₁NO₂] kristali için öncü orbitaller (HOMO, LUMO), Şekil 4.15’de gösterilmiştir. Kristalde elektronlar tarafından işgal edilmiş 56 moleküler orbital vardır. En yüksek işgal edilmiş moleküler orbital (HOMO) ve en düşük işgal edilmemiş moleküler orbital (LUMO) enerji değerleri sırasıyla -0.2878 ve 2.2920 eV olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.15. [C₁₃H₁₁NO₂] Kristalinin HOMO ve LUMO görünümü

HOMO ve LUMO enerji değerleri kullanılarak gaz fazı, benzen, aseton, etanol ve su gibi çözücü ortamlarında molekülün sınır yörünge enerjileri, iyonizasyon potansiyeli (*I*), elektron ilgisi (*A*), kimyasal sertlik (*η*), kimyasal yumuşaklık (*S*), dipol moment (*μ*) gibi elektronik yapı parametreleri hesaplanarak Çizelge 4.7’de verilmiştir. Dielektrik sabiti değeri arttıkça toplam enerji negatife doğru artış göstermiştir.

Çizelge 4.7. [C₁₃H₁₁NO₂] Molekülü için hesaplanan enerjiler, sınır yörünge enerjileri, kimyasal sertlikler ve dipol momentleri

HF ile 6-					
	Gaz fazı ($\epsilon = 1$)	Benzen ($\epsilon = 2.3$)	Aseton ($\epsilon = 20.49$)	Etanol ($\epsilon = 24.55$)	Su ($\epsilon = 78.35$)
$E_{\text{top.}} \text{ (Hartree)}$	-702.887142	-702.896502	-702.909368	-702.909802	-702.911695
$E_{\text{HOMO}} \text{ (eV)}$	-0.2878	-0.2866	-0.2867	-0.2867	-0.2865
$E_{\text{LUMO}} \text{ (eV)}$	2.2920	2.3194	2.3203	2.3208	2.3268
$\Delta E \text{ (eV)}$	2.5795	2.6060	2.6070	2.6075	2.6134
$A = -E_{\text{LUMO}} \text{ (eV)}$	-2.2917	-2.3194	-2.3203	-2.3208	-2.3268

$I = -E_{\text{HOMO}}$ (eV)	0.2878	0.2866	0.2867	0.2867	0.2865
$\eta = (I - A)/2$ (eV)	1.2897	1.3030	1.3035	1.3037	1.3067
$S = 1/2\eta$ (eV) ⁻¹	0.3876	0.3837	0.3835	0.3834	0.3826
μ (D)	3.3494	3.8711	4.6888	4.7151	4.8128

4.2.3. Termodinamik Özellikler

Termodinamik parametreler kimyasal süreçleri anlamada faydalıdır. HF, bu parametrelerin tahmin edilmesi için iyi kurulmuş ve etkili bir araçtır. Titreşim analizine dayanarak statik termodinamik fonksiyonlar: Isı sığası [$C_{p,m}^0(T)$], entropi [$S_m^0(T)$] ve entalpi değişimleri [$H_m^0(T)$] teorik harmonik frekanslardan elde edilmiş ve Çizelge 4.8’de listelenmiştir. Çizelge 4.8’den görüleceği gibi, standart termodinamik fonksiyonlar sıcaklık arttıkça moleküler titreşim yoğunluklarının artması nedeniyle 100 ile 1000 K arasındaki herhangi bir sıcaklıkta artmaktadır.

Çizelge 4.8. [$C_{13}H_{11}NO_2$] Molekülü için 100 ile 1000 K aralığındaki termodinamik parametreler

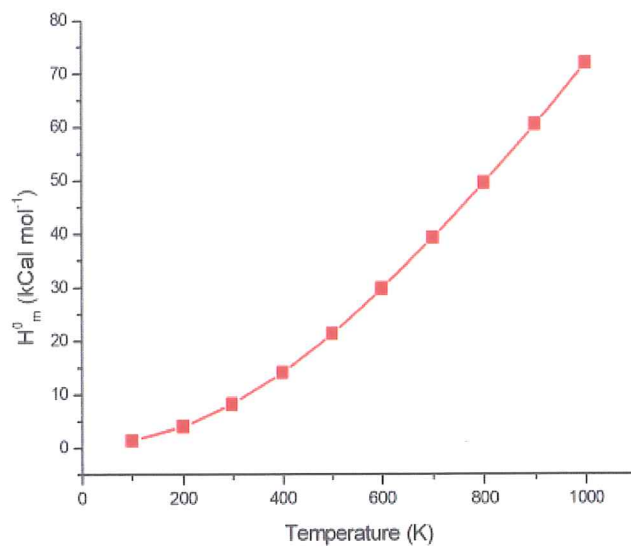
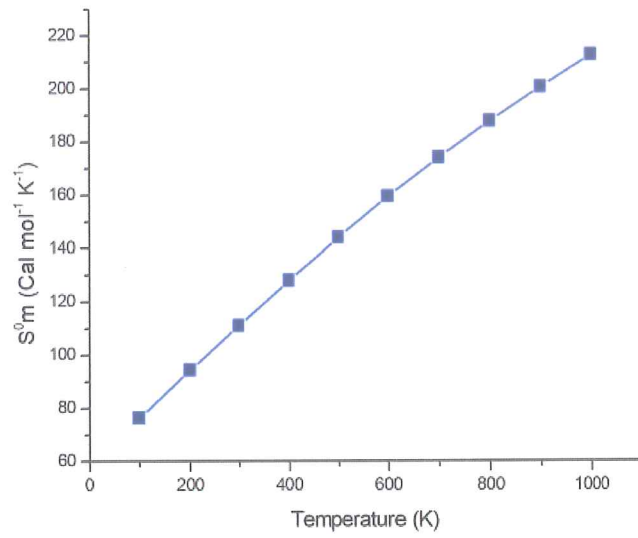
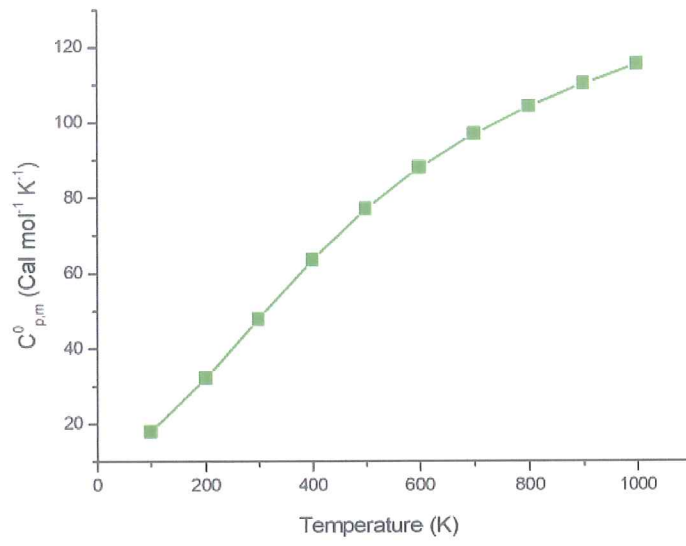
Sıcaklık (K)	$C_{p,m}^0$ (Cal mol ⁻¹ K ⁻¹)	S_m^0 (Cal mol ⁻¹ K ⁻¹)	H_m^0 (kCal mol ⁻¹)
100	18.048	76.346	1.384
200	32.312	94.462	4.080
298.15	47.939	111.048	8.208
400	63.648	127.954	14.106
500	77.001	144.079	21.357
600	87.979	159.485	29.824
700	96.903	174.047	39.282
800	104.215	187.745	49.548
900	110.287	200.615	60.481
1000	115.396	212.716	71.971

Isı sığası, entropi, entalpi ve sıcaklıklar arasındaki korelasyon denklemleri, kuadratik formüller ile uyduruldu ve bu termodinamik özellikler için sırasıyla, 0.99924, 0.99998 ve 0.99951 olan ilgili uydurma faktörleri (R^2). Korelasyon grafikleri Şekil 4.16’da gösterilmiştir.

$$C_{p,m}^0(T) = -2.37455 + 0.19661T - 8.8643 \times 10^{-5}T^2, \quad R^2 = 0.99924 \quad (4.10)$$

$$S_m^0(T) = 57.4431 + 0.1914T - 3.5929 \times 10^{-5}T^2, \quad R^2 = 0.99998 \quad (4.11)$$

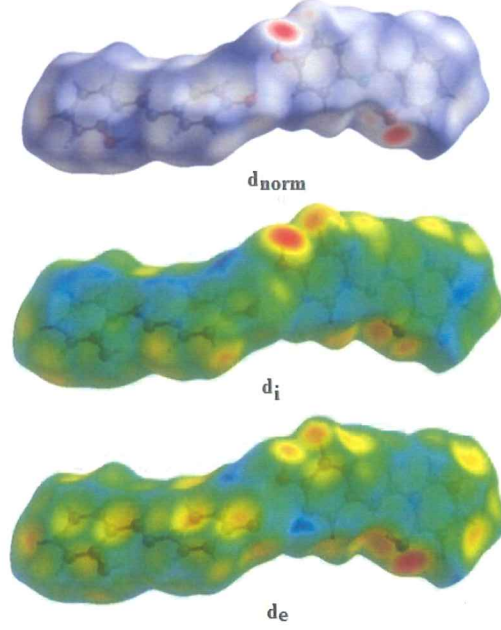
$$H_m^0(T) = -1.77017 + 0.01899T + 5.5486 \times 10^{-4}T^2, \quad R^2 = 0.99951 \quad (4.12)$$



Şekil 4.16. $[C_{13}H_{11}NO_2]$ Molekülü için hesaplanan termodinamik özelliklerin sıcaklık ile ilişkisi

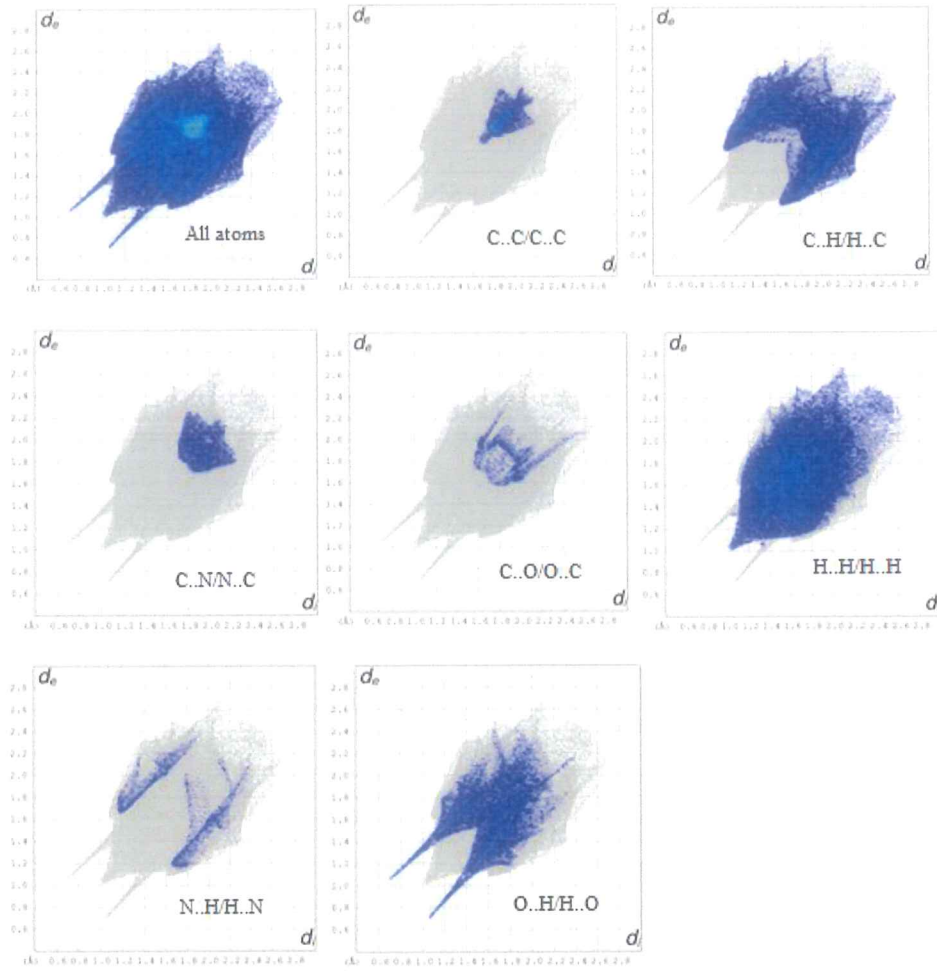
4.2.4. Hirshfeld Yüzey Analizi

Hirshfeld yüzeyleri; d_{norm} (-0.6384 ve 1.4887 aralığında), d_i (0.7163 ve 2.7174 aralığında) ve d_e (0.7160 ve 2.6988 aralığında) üzerinde haritalanmıştır. Moleküllerarası temas, moleküler Hirshfeld yüzeyleri üzerinde alışılmışın geleneksel haritalanması ile vurgulanmakta ve Şekil 4.17’de gösterilmektedir.



Şekil 4.17. $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NO}_2$ Molekülü için Hirshfeld yüzeylerinin d_{norm} , d_i ve d_e üzerinde haritalanması

Yüzey üzerindeki kırmızı noktalar (bölgeler) hidrojen bağlarını da içeren moleküllerarası etkileşimleri göstermektedir. Bununla beraber, Şekil 4.9’da görülen Hirshfeld yüzey analizinden elde edilen 2 boyutlu parmak izi çizimleri, $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NO}_2$ bileşiğinin eşlik ettiği baskın moleküllerarası etkileşimler için, moleküllerarası etkileşim modelleri ve görelî Hirshfeld yüzey katkıları (yüzde olarak) arasındaki farkı gösterir. HY analizinden, O...H, C...H ve H...H etkileşimlerinin, toplam Hirshfeld bölgesinde sırasıyla %14.1, %29.2 ve %45 oranlarında en göze çarpan etkileşim olduğu bulunmuştur. Diğer baskın kuvvetler Şekil 4.18’de gösterilmiştir.

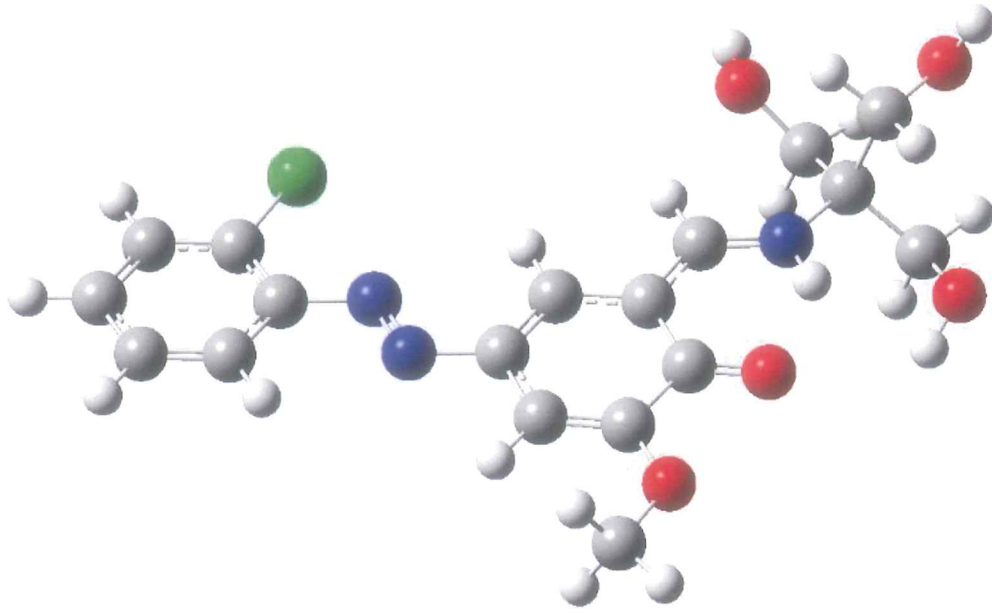


Şekil 4.18. $C_{13}H_{11}NO_2$ Molekülü için Hirshfeld yüzey analizi yardımıyla iki boyutlu parmak izi grafikleri

4.3. $[C_{18}H_{20}ClN_3O_5]$ Kristali

4.3.1. $[C_{18}H_{20}ClN_3O_5]$ Kristalinin Teorik Olarak İncelenmesi

$C_{18}H_{20}ClN_3O_5$ Kristalinin X-ışını moleküler yapısından alınan geometrisi, HF yöntemi ile 6-31G(d,p) baz seti kullanılarak optimize edilmiştir. Geometrik optimizasyon sonucunda elde edilen minimum enerjili geometriler Şekil 4.19’da verilmiştir. Bu değerler X-ışını kırınımından elde edilen değerler ile karşılaştırıldığında, dikkate değer bir fark olmadığı ve kullanılan yöntemin deneysel sonuçlarla uyumlu olduğu görülmektedir.



Şekil 4.19. $C_{18}H_{20}ClN_3O_5$ Kristalinin optimize edilmiş moleküler yapısının GaussView görünümü

Geometrik optimizasyon sonucu elde edilen minimum enerjili geometrilere ait bağ uzunlukları, bağ açıları ile X-ışını kırınımından elde edilen veriler karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.9’da verilmiştir.

Çizelge 4.9. $C_{18}H_{20}ClN_3O_5$ Kristaline ait deneysel ve optimize edilmiş geometrik parametreler

Parametreler	X-Işını Kırınımı	Hesaplanan (HF) 6-31G(d,p)
Bağ Uzunlukları (Å)		
Cl-C2	1.734(2)	1.7335
C4-C3	1.382(2)	1.3819
C4-C5	1.384(2)	1.3843
C4-H4	0.9500	0.9505
C5-C6	1.388(2)	1.3877
C5-H5	0.9500	0.9497
C6-C1	1.399(2)	1.3992
C6-H6	0.9500	0.9502
C1-C2	1.391(2)	1.3908
C1-N1	1.427(2)	1.4265
C2-C3	1.390(2)	1.3903
C3-H3	0.9500	0.9502
N1-N2	1.260(2)	1.2599
N2-C7	1.413(2)	1.4134
C7-C8	1.378(2)	1.3778
C7-C12	1.420(2)	1.4197
C12-C11	1.366(2)	1.3663
C12-H12	0.9500	0.9492
C11-O1	1.360(2)	1.3594
C11-C10	1.440(2)	1.4401
C10-O2	1.287(2)	1.2868

Çizelge 4.9 devamı

C10-C9	1.435(2)	1.4353
C9-C8	1.410(2)	1.4103
C9-C14	1.429(2)	1.4286
C8-H8	0.9500	0.9506
O1-C13	1.425(2)	1.4252
C13-H13A	0.9800	0.9802
C13-H13B	0.9800	0.9801
C13-H13C	0.9800	0.9801
C14-N3	1.294(2)	1.2935
C14-H14	0.9500	0.9499
N3-C15	1.469(2)	1.4689
N3-H33	0.93(2)	0.9305
C15-C18	1.528(2)	1.5277
C15-C17	1.533(2)	1.5327
C15-C16	1.542(2)	1.5422
C17-O4	1.416(2)	1.4157
C17-H17A	0.9900	0.9894
C17-H17B	0.9900	0.9896
O4-H41	0.85(2)	0.8494
C18-O5	1.425(2)	1.4246
C18-H18A	0.9900	0.9899
C18-H18B	0.9900	0.9900
O5-H51	0.76(2)	0.7575
C16-O3	1.430(2)	1.4300
C16-H16A	0.9900	0.9895
C16-H16B	0.9900	0.9903
O3-H31	0.85(2)	0.8530
Bağ Açılırları (°)		
C5-C4-H4	119.7	119.6946
C4-C5-C6	119.7(1)	119.6964
C4-C5-H5	120.2	120.1521
C6-C5-H5	120.2	120.1515
C5-C6-C1	120.6(1)	120.6336
C5-C6-H6	119.7	119.7084
C1-C6-H6	119.7	119.6580
C2-C1-C6	118.7(1)	118.6473
C2-C1-N1	118.6(2)	118.6337
C6-C1-N1	122.7(2)	122.7102
C3-C2-C1	120.8(1)	120.8246
C3-C2-Cl	118.8(2)	118.7996
C1-C2-Cl	120.3(2)	120.3048
C4-C3-C2	119.6(1)	119.6410
C4-C3-H3	120.2	120.1545
C2-C3-H3	120.2	120.2045
N2-N1-C1	111.7(2)	111.6513
N1-N2-C7	115.7(2)	115.7403
C8-C7-N2	125.9(1)	125.8676
C8-C7-C12	120.3(1)	120.3317
N2-C7-C12	113.8(1)	113.7846
C11-C12-C7	120.5(1)	120.4597
C11-C12-H12	119.8	119.7533
C7-C12-H12	119.8	114.7870
O1-C11-C12	126.4(1)	126.3809
O1-C11-C10	112.1(1)	112.0784
C12-C11-C10	121.5(1)	121.5383
O2-C10-C9	123.4(2)	123.3912
O2-C10-C11	120.2(2)	120.1753
C9-C10-C11	116.4(1)	116.4002
C8-C9-C14	118.8(1)	118.7635
C8-C9-C10	121.2(1)	121.1870

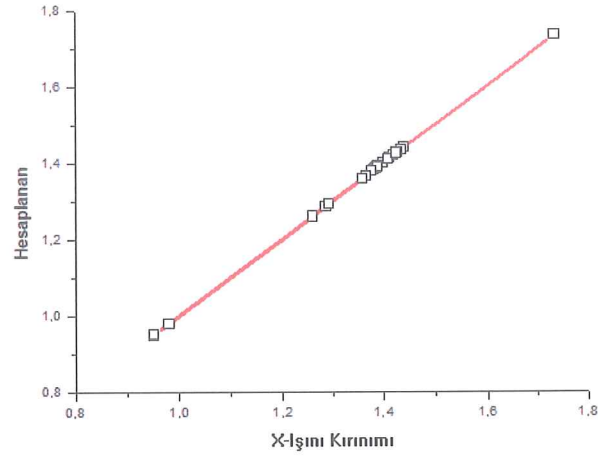
Çizelge 4.9 devamı

C14-C9-C10	119.9(1)	119.9571
C7-C8-C9	119.9(1)	119.8806
C7-C8-H8	120.1	120.0688
C9-C8-H8	120.1	120.0556
C11-O1-C13	117.4(1)	117.4259
O1-C13-H13A	109.5	109.4376
O1-C13-H13B	109.5	109.4754
H13A-C13-H13B	109.5	109.5031
O1-C13-H13C	109.5	109.4693
H13A-C13-H13C	109.5	109.4860
H13B-C13-H13C	109.5	109.4559
N3-C14-C9	121.2(2)	121.1499
N3-C14-H14	119.4	119.3937
C9-C14-H14	119.4	119.4564
C14-N3-C15	128.9(2)	128.9281
C14-N3-H33	112.2(9)	112.1607
C15-N3-H33	118.9(9)	118.8642
N3-C15-C18	113.5(1)	113.4457
N3-C15-C17	105.0(9)	104.9669
C18-C15-C17	111.9(1)	111.9164
N3-C15-C16	107.2(1)	107.2024
C18-C15-C16	107.2(1)	107.2020
C17-C15-C16	112.1(1)	112.1005
O4-C17-C15	108.8(1)	108.7792
O4-C17-H17A	109.9	109.9335
C15-C17-H17A	109.9	109.9040
O4-C17-H17B	109.9	109.9378
C15-C17-H17B	109.9	109.9443
H17A-C17-H17B	108.3	108.3375
C17-O4-H41	109.6(1)	109.5895
O5-C18-C15	112.6(1)	112.5759
O5-C18-H18A	109.1	109.0423
C15-C18-H18A	109.1	109.0463
O5-C18-H18B	109.1	109.1018
C15-C18-H18B	109.1	109.0558
H18A-C18-H18B	107.8	107.8788
C18-O5-H51	107.2(2)	107.2124
O3-C16-C15	110.9(1)	110.8575
O3-C16-H16A	109.5	109.4669
C15-C16-H16A	109.5	109.5055
O3-C16-H16B	109.5	109.4657
C15-C16-H16B	109.5	109.4573
H16A-C16-H16B	108.1	108.0375
C16-O3-H31	111.2(1)	111.1643
Torsiyon Açılırları (°)		
C3-C4-C5-C6	0.3(2)	-0.2583
C4-C5-C6-C1	-0.1(2)	-0.0646
C5-C6-C1-C2	0.6(2)	0.6121
C5-C6-C1-N1	-178.3(1)	-178.2914
C6-C1-C2-C3	-0.9(2)	-0.8525
N1-C1-C2-C3	178.1(1)	178.0964
C6-C1-C2-C1	-177.7(9)	-177.6858
N1-C1-C2-C1	1.26(2)	1.2631
C5-C4-C3-C2	0.0(2)	0.0221
C1-C2-C3-C4	0.5(2)	0.5439
C1-C2-C3-C4	177.4(1)	177.4241
C2-C1-N1-N2	-152.6(1)	-152.6146
C6-C1-N1-N2	26.3(2)	26.2891
C1-N1-N2-C7	179.57(9)	179.5694
N1-N2-C7-C8	7.63(2)	7.6405

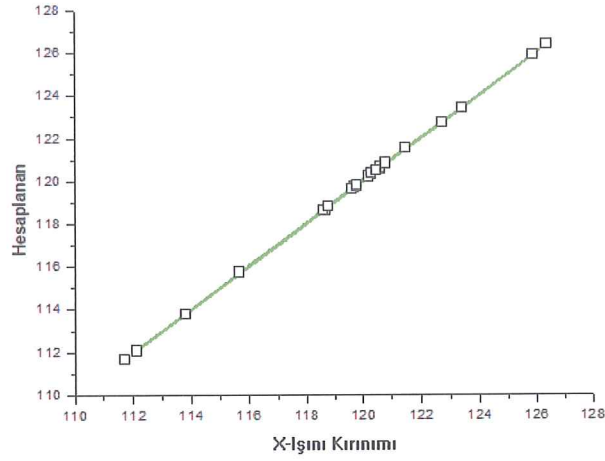
Çizelge 4.9 devamı

N1-N2-C7-C12	-170.89(1)	-170.8945
C8-C7-C12-C11	0.62(2)	0.6161
N2-C7-C12-C11	179.24(1)	179.2407
C7-C12-C11-O1	-176.04(1)	-176.0417
C7-C12-C11-C10	3.35(2)	3.3549
O1-C11-C10-O2	-3.77(2)	-3.7694
C12-C11-C10-O2	176.75(1)	176.7548
O1-C11-C10-C9	174.20(1)	174.2021
C12-C11-C10-C9	-5.27(2)	-5.2736
O2-C10-C9-C8	-178.63(1)	-178.6288
C11-C10-C9-C8	3.47(2)	3.4715
O2-C10-C9-C14	4.91(2)	4.9102
C11-C10-C9-C14	-172.99(1)	-172.9895
N2-C7-C8-C9	179.17(1)	179.1709
C12-C7-C8-C9	-2.39(2)	-2.3822
C14-C9-C8-C7	176.73(1)	176.7309
C10-C9-C8-C7	0.24(2)	0.2286
C12-C11-O1-C13	2.93(2)	2.9368
C10-C11-O1-C13	-176.51(1)	-176.5082
C8-C9-C14-N3	-177.40(1)	-177.4003
C10-C9-C14-N3	-0.86(2)	-0.8538
C9-C14-N3-C15	177.18(1)	177.1791
C14-N3-C15-C18	-9.94(2)	-9.9336
C14-N3-C15-C17	112.55(1)	112.5506
C14-N3-C15-C16	-128.08(1)	-128.0795
N3-C15-C17-O4	178.20(9)	178.2018
C18-C15-C17-O4	-58.33(1)	-58.329
C16-C15-C17-O4	62.16(1)	62.1640
N3-C15-C18-O5	77.66(1)	77.6553
C17-C15-C18-O5	-40.89(1)	-40.894
C16-C15-C18-O5	-164.20(9)	-164.1985
N3-C15-C16-O3	-45.18(1)	-45.1817
C18-C15-C16-O3	-167.31(9)	-167.3131
C17-C15-C16-O3	69.50(1)	69.4959

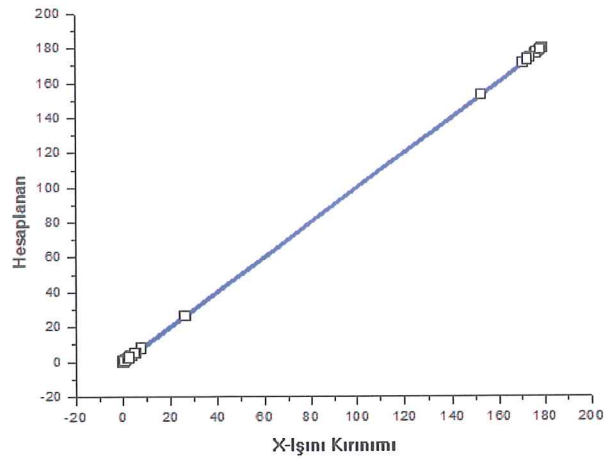
Teorik olarak hesaplanan değerlerin deneysel olarak elde edilen değerlerle ne kadar uyum içerisinde olduğunu anlamak ve kullanılan HF/6-31G(d,p) yöntemi ile bulunan sonuçların teorik ve deneysel değerler arasında korelasyon grafikleri oluşturulmuştur (Şekil 4.20). Korelasyon grafiği hesaplamada çizgisel korelasyon değeri (R^2), 1 değerine ne kadar yaklaşırsa grafikte karşılaştırılan parametreler o ölçüde birbiri ile uyum içerisinde.



Bağ Uzunluğu (Å)



Bağ Açısı (°)



Torsiyon Açısı (°)

Şekil 4.20. $C_{18}H_{20}ClN_3O_5$ Kristaline ait deneysel ve teorik olarak elde edilmiş geometrik parametreler arasındaki korelasyon grafikleri

$C_{18}H_{20}ClN_3O_5$ Kristaline ait deneysel ve teorik olarak elde edilmiş geometrik parametreler için korelasyon değerleri bağ uzunlukları için 0.99999, bağ açıları için

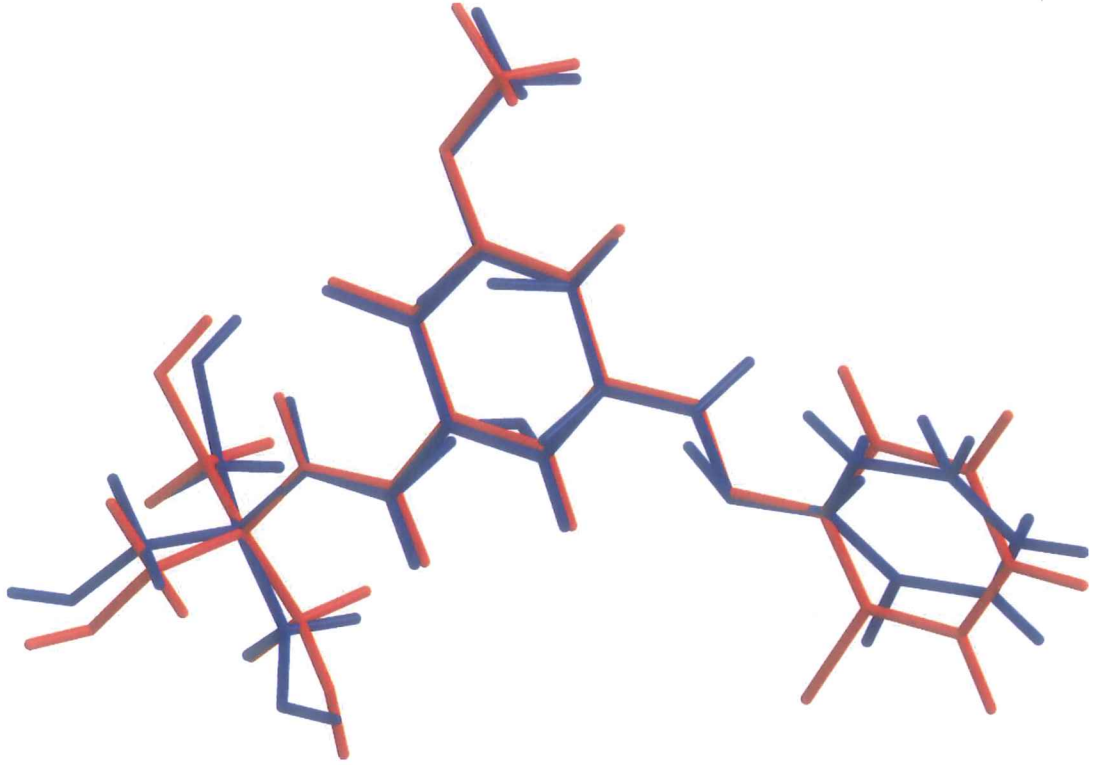
0.99003 ve torsiyon açıları için 0.99999'dur. Sonuç olarak HF/6-31G(d,p) yönteminin deneysel değerlerle uyumlu olduğu gözlenmektedir.

$$y = 0.99991 x + 5.66324 \times 10^{-5}, R^2 = 0.99999 \quad (4.13)$$

$$y = 0.99117 x + 0.94142, R^2 = 0.99003 \quad (4.14)$$

$$y = 0.99999 x - 0.00865, R^2 = 0.99999 \quad (4.15)$$

Deneysel ve teorik olarak elde edilen geometrik yapıları bir bütün olarak karşılaştırmanın yollarından biride üst üste çakıştırmaktır. Şekil 4.21'de X-ışını geometrisi ile hesaplanan geometrilerin birbiri ile örtüştüğü görülmektedir.



Şekil 4.21. $C_{18}H_{20}ClN_3O_5$ Kristali için X-ışını kırınımından elde edilen geometri ile (mavi) HF yöntemi kullanarak belirlenen optimum (kırmızı) geometrilerin süperpozisyonunu gösteren çizim. RMSE = 0.432

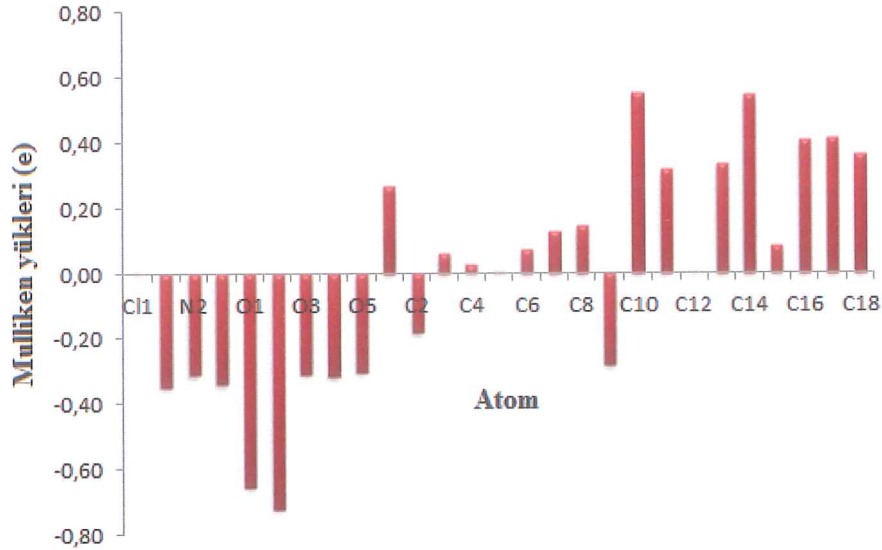
4.3.2. Mulliken Yük Analizi, Moleküler Elektrostatik Potansiyel ve Sınır Orbitaleri Çalışmaları

Bu bölümde, $C_{18}H_{20}ClN_3O_5$ kristalinin Mulliken yük dağılımları, moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyleri, sınır orbitaleri araştırılmıştır. Hesaplamalarda HF'nin sonuçları kullanılmıştır.

Çizelge 4.10. $[C_{18}H_{20}ClN_3O_5]$ Molekülüne ait Mulliken yükleri (e)

Atom	HF/6-31G(d,p)	Atom	HF/6-31G(d,p)
Cl1	0.005725	C6	0.074265
N1	-0.344002	C7	0.128881
N2	-0.308869	C8	0.146960
N3	-0.337313	C9	-0.282045
O1	-0.650876	C10	0.551278
O2	-0.719308	C11	0.316347
O3	-0.305012	C12	0.002450
O4	-0.313381	C13	0.335813
O5	-0.300520	C14	0.547388
C1	0.267481	C15	0.082004
C2	-0.179916	C16	0.409546
C3	0.060960	C17	0.414386
C4	0.026679	C18	0.363662
C5	0.007416		

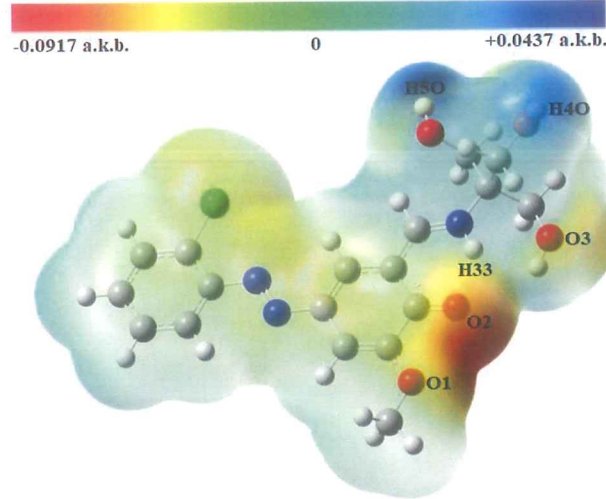
Çalışmada molekülün yük dağılım hesaplamaları HF/6-31G(d,p) temel setinde gerçekleştirilerek Çizelge 4.10'da listelenmiştir. Buna göre en negatif atom C7-C12 fenil halkasına bağlı oksijen (O2) olarak gözlemlendi. En pozitif atom ise C7-C12 fenil halkasındaki 10 numaralı karbon atomu olarak gözlemlendi. $C_{18}H_{20}ClN_3O_5$ Molekülüne ait atomların HF/6-31G(d,p) düzeyleri için elde edilmiş Mulliken kısmi yüklerine karşılık gelen grafik Şekil 4.22'de verilmiştir.



Şekil 4.22. $C_{18}H_{20}ClN_3O_5$ Molekülü için Mulliken kısmi yükleri (e)

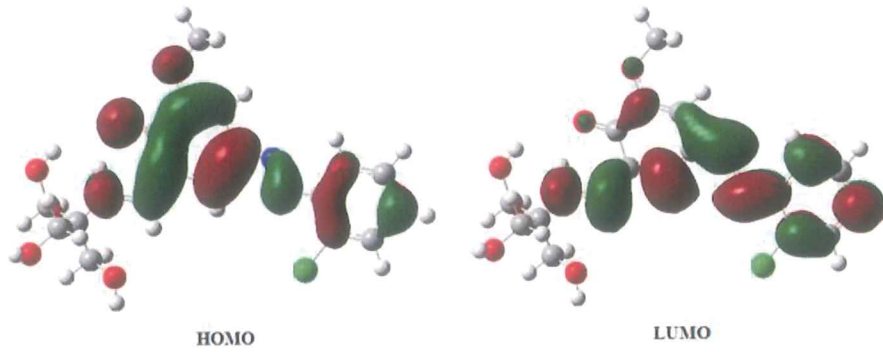
$C_{18}H_{20}ClN_3O_5$ Kristalinin moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyi Şekil 4.23'de verilmiştir. Moleküler elektrostatik Potansiyel (MEP) eş yüzey şekline bakıldığında negatif

potansiyel bölgelerinin X-ışını kırınım verilerini doğrulayacak şekilde moleküller arası etkileşmelerde alıcı veya verici olarak hareket eden O atomları üzerinde yerleştiği görülmektedir. O1, O2 ve O3 atomları için sırasıyla -0.0694, -0.0917 ve -0.0503 a.k.b. bulunurken, pozitif olarak H33, H40 ve H50 için ise sırasıyla 0.0437, 0.0717 ve 0.0614 a.k.b. olarak bulunmuştur.



Şekil 4.23. $C_{18}H_{20}ClN_3O_5$ Molekülüne ait moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritası

$C_{18}H_{20}ClN_3O_5$ Kristali için öncü orbitaller (HOMO, LUMO), Şekil 4.24'de gösterilmiştir. Kristalde elektronlar tarafından işgal edilmiş 103 moleküler orbital vardır. En yüksek işgal edilmiş moleküler orbital (HOMO) ve en düşük işgal edilmemiş moleküler orbital (LUMO) enerji değerleri sırasıyla -0.2515 ve 1.7061 eV olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.24. $C_{18}H_{20}ClN_3O_5$ Kristalinin HOMO ve LUMO görünümü

HOMO ve LUMO enerji değerleri kullanılarak gaz fazı, benzen, aseton, etanol, DMSO ve su gibi çözücü ortamlarında molekülün sınır yörünge enerjileri, iyonizasyon potansiyeli (I), elektron ilgisi (A), kimyasal sertlik (η), kimyasal yumuşaklık (S), dipol moment (μ) gibi elektronik yapı parametreleri hesaplanarak Çizelge 4.11'de verilmiştir.

Dielektrik sabiti değeri arttıkça HOMO LUMO enerji farkı ve kimyasal sertlik azalırken, dipol moment ve kimyasal yumuşaklık değerleri artış göstermiştir.

Çizelge 4.11. $C_{18}H_{20}ClN_3O_5$ Molekülü için hesaplanan enerjiler, sınır yörünge enerjileri, kimyasal sertlikler ve dipol momentleri

HF ile 6-31G(d,p)						
	Gaz fazı ($\epsilon = 1$)	Benzen ($\epsilon = 2.3$)	Aseton ($\epsilon = 20.49$)	Etanol ($\epsilon = 24.55$)	DMSO ($\epsilon = 46.7$)	Su ($\epsilon = 78.35$)
E_{top} (Hartree)	-1690.3466	-1690.358295	-1690.371862	-1690.372251	-1690.373128	-1690.373537
E_{HOMO} (eV)	-0.2515	-0.2571	-0.2635	-0.2637	-0.2641	-0.2643
E_{LUMO} (eV)	1.7061	1.5937	1.4734	1.4702	1.4631	1.4598
ΔE (eV)	1.9576	1.8509	1.7370	1.7339	1.7272	1.7241
$A = -E_{LUMO}$ (eV)	-1.7061	-1.5937	-1.4734	-1.4702	-1.4631	-1.4598
$I = -E_{HOMO}$ (eV)	0.2515	0.2571	0.2635	0.2637	0.2641	0.2643
$\eta = (I-A)/2$ (eV)	0.9788	0.9254	0.8685	0.8669	0.8636	0.8620
$S = 1/2\eta$ (eV) ⁻¹	0.5108	0.5402	0.5756	0.5767	0.5789	0.5799
μ (D)	2.4279	3.5826	4.1577	4.1753	4.2151	4.2337

4.3.3. Termodinamik Özellikler

Termodinamik parametreler kimyasal süreçleri anlamada faydalıdır. HF, bu parametrelerin tahmin edilmesi için iyi kurulmuş ve etkili bir araçtır. Titreşim analizine dayanarak statik termodinamik fonksiyonlar: Isı sıgası [$C_{p,m}^0(T)$], entropi [$S_m^0(T)$] ve entalpi değişimleri [$H_m^0(T)$] teorik harmonik frekanslardan elde edilmiş ve Çizelge 4.12’de listelenmiştir. Çizelge 4.12’den görüleceği gibi, standart termodinamik fonksiyonlar sıcaklık arttıkça moleküler titreşim yoğunluklarının artması nedeniyle 100 ile 1000 K arasındaki herhangi bir sıcaklıkta artmaktadır.

Çizelge 4.12. $C_{18}H_{20}ClN_3O_5$ Molekülü için 100 ile 1000 K aralığındaki termodinamik parametreler

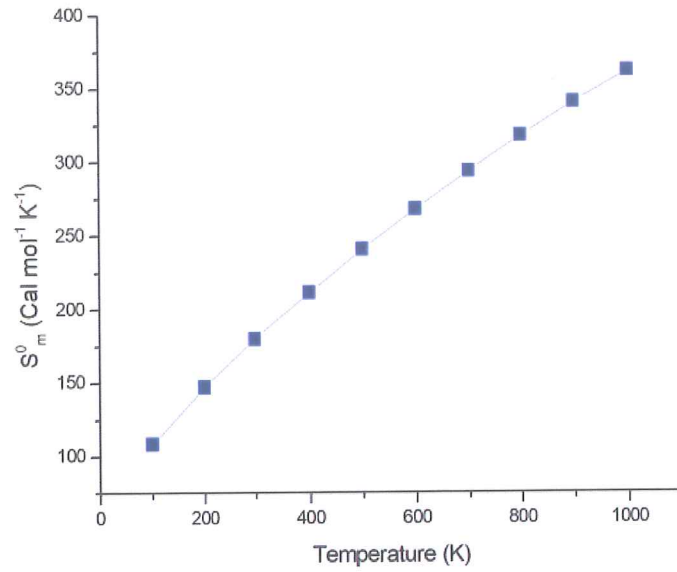
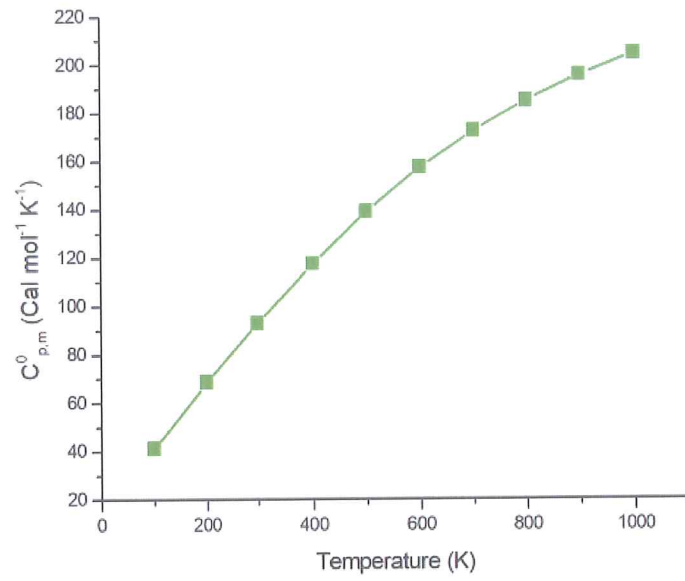
Sıcaklık (K)	$C_{p,m}^0$ (Cal mol ⁻¹ K ⁻¹)	S_m^0 (Cal mol ⁻¹ K ⁻¹)	H_m^0 (kCal mol ⁻¹)
100	41.256	108.428	2.618
200	68.747	147.185	8.367
298.15	93.077	179.974	16.506
400	117.596	211.376	27.451
500	139.180	240.438	40.515
600	157.411	267.838	55.571
700	172.509	293.580	72.290
800	185.039	317.725	90.385
900	195.539	340.377	109.628
1000	204.427	361.661	129.837

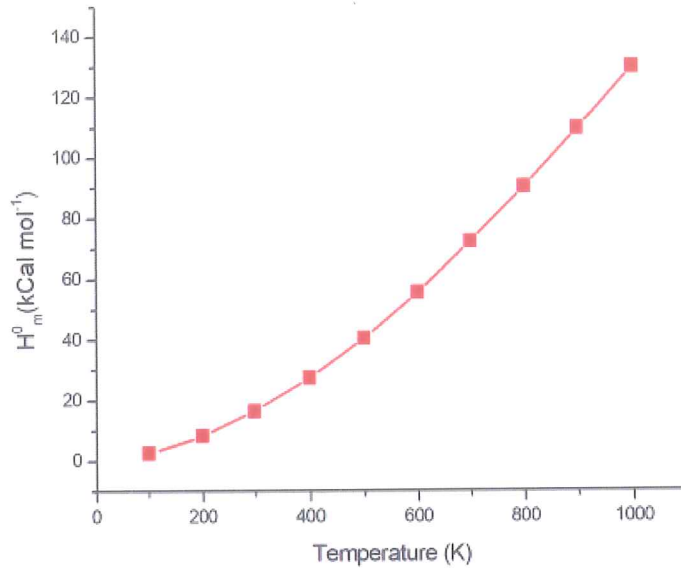
Isı sığası, entropi, entalpi ve sıcaklıklar arasındaki korelasyon denklemleri, kuadratik formüller ile uyduruldu ve bu termodinamik özellikler için sırasıyla, 0.99989, 0.99985 ve 0.99966 olan ilgili uydurma faktörleri (R^2). Korelasyon grafikleri Şekil 4.25’de gösterilmiştir.

$$C_{p,m}^0(T) = 9.9163 + 0.32021T - 1.25996 \times 10^{-4}T^2, \quad R^2 = 0.99989 \quad (4.16)$$

$$S_m^0(T) = 73.00079 + 0.38265T - 9.4907 \times 10^{-5}T^2, \quad R^2 = 0.99985 \quad (4.17)$$

$$H_m^0(T) = -3.72483 + 0.04373T + 9.09239 \times 10^{-5}T^2, \quad R^2 = 0.99966 \quad (4.18)$$

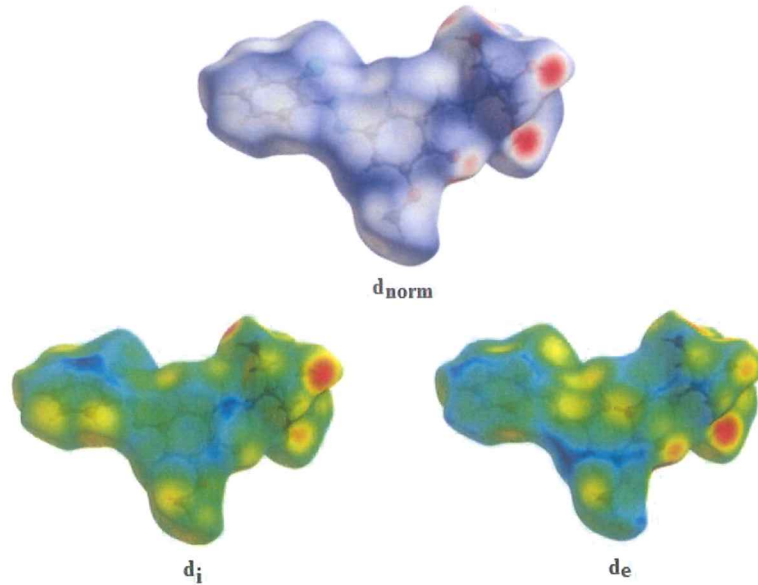




Şekil 4.25. $C_{18}H_{20}ClN_3O_5$ Molekülü için hesaplanan termodinamik özelliklerin sıcaklık ile ilişkisi

4.3.4. Hirshfeld Yüzey Analizi

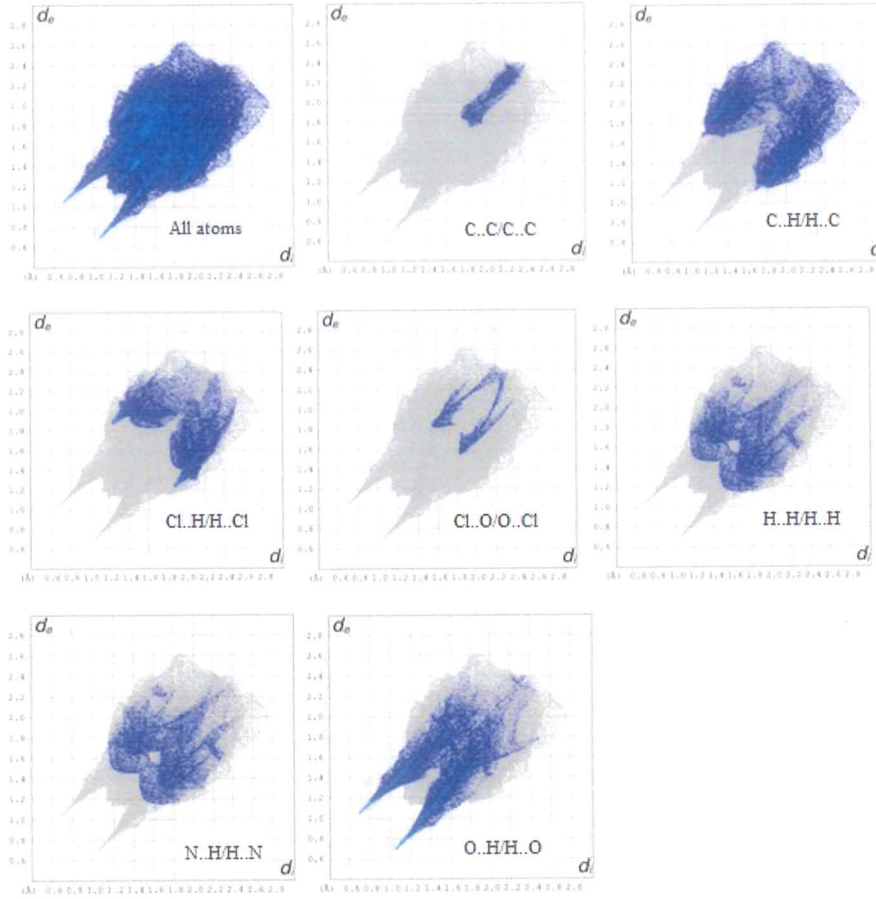
Hirshfeld yüzeyleri; d_{norm} (-0.6718 ve 1.3542 aralığında), d_i (0.6934 ve 2.7589 aralığında) ve d_e (0.6934 ve 2.6439 aralığında) üzerinde haritalanmıştır. Moleküller arası temas, moleküler Hirshfeld yüzeyleri üzerinde alışılmışın geleneksel haritalanması ile vurgulanmakta ve Şekil 4.26'da gösterilmektedir.



Şekil 4.26. $C_{18}H_{20}ClN_3O_5$ Molekülü için Hirshfeld yüzeylerinin d_{norm} , d_i ve d_e üzerinde haritalanması

Yüzey üzerindeki kırmızı noktalar (bölgeler) hidrojen bağlarını da içeren moleküllerarası etkileşimleri göstermektedir. Bununla beraber, Şekil 4.9'da görülen

Hirshfeld yüzey analizinden elde edilen 2 boyutlu parmak izi çizimleri, $C_{18}H_{20}ClN_3O_5$ bileşiğinin eşlik ettiği baskın moleküllerarası etkileşimler için, moleküllerarası etkileşim modelleri ve görelî Hirshfeld yüzey katkıları (yüzde olarak) arasındaki farkı gösterir. HY analizinden, O...H, C...H ve Cl...H etkileşimlerinin, toplam Hirshfeld bölgesinde sırasıyla %18, %21.2 ve %10.4 oranlarında en göze çarpan etkileşim olduğu bulunmuştur. Diğer baskın kuvvetler Şekil 4.27’de gösterilmiştir.



Şekil 4.27. $C_{18}H_{20}ClN_3O_5$ Molekülü için Hirshfeld yüzey analizi yardımıyla iki boyutlu parmak izi grafikleri

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Kristal yapıları X-ışını kırınımı yöntemiyle daha önceden incenmiş moleküllere ait teorik hesaplamalar için X-ışınları kırınım deneyinden elde edilen veriler kullanıldı. Baz seti olarak 6-31G(d,p) baz seti seçildi ve ilk olarak molekülün minimum enerjili yani kararlı yapısının bulunabilmesi amacıyla, geometri optimizasyonu yapıldı. Bu optimizasyon sonucunda, molekülün bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları HF yöntemi ile belirlendi. Mulliken yükleri, moleküler elektrostatik potansiyeller ve dipol momentleri incelendi. Hesaplamalı yöntemlerle elde edilen geometrik parametrelerin, X-ışınları sonuçlarıyla uyumlu olduğu gözlemlendi. Bu tez çalışmasında; deneysel ve teorik yöntemlerle elde edilen geometrileri karşılaştırmak için daha belirleyici olan başka bir yöntemle daha başvuruldu. Bu yöntem ile moleküller üst üste çakıştırılarak RMSE değerlerine bakıldı. Moleküllere ait Mulliken yük dağılımları, HF yöntemi kullanılarak hesaplandı ve en negatif yüklerin öncelikle elektronegatif atomlar üzerinde yoğunlaştığı görülmüştür.

Moleküle ait yük dağılımını tanımlayan MEP haritası tepkime mekanizmasının daha iyi anlaşılabilmesi için incelenmiştir. Bir moleküle ait MEP haritası, moleküldeki atomlar üzerine dağılmış olan yüklerin, pozitif bir nokta yük ile etkileşimini tanımlamaktadır. İtme etkisi elektron yoğunluğunun az olduğu bölgeyi çekme etkisi ise moleküldeki elektron yoğunluğunun fazla olduğu bölgeyi tanımlar. Moleküllerin MEP haritaları incelendiğinde en negatif bölge elektronegatif atomlar üzerinde yoğunlaşmıştır.

HOMO ve LUMO arasındaki bölge enerji diyagramında band aralığı olarak bilinir ve bu aralıktaki enerji farkı, molekülün uyarılabilirliğinin bir ölçüsüdür. Moleküllerin sınır yörüngeleri arasındaki enerji farkları incelendiğinde, değerlerin 1.9576-2.5795 eV arasında değiştiği görülmektedir. Kimyasal sertlik derecesi ise, çeşitli elementlerin birbirleri ile yaptıkları bağların uygunluğunu tanımlar. Bir atomun sertliği, komşu atomlardan kaynaklanan alanlara karşı nasıl davranacağını belirler. Sert atomlar zor kutuplanırken, yumuşak atomlar ise kolay kutuplanır. Çalışmada kullanılan moleküllerin kimyasal sertlik değerlerine bakıldığında 0.9788-1.2897 eV aralığında olduğu ve genel olarak yumuşak molekül oldukları söylenebilir.

Bu tez çalışmasında son olarak; incelen moleküller için Hirshfeld yüzey analizleri yapılmış ve moleküllerin iki boyutlu parmak izi grafikleri çizilmiş, moleküllerarası temaslar arasındaki nispi katkılar arasındaki farklar gösterilmiş ve HY analizinden, $C_{19}H_{20}F_3N_3O_5$ bileşiği için; O...H, F...H, C...H ve H...H etkileşimlerinin, toplam Hirshfeld bölgesinde sırasıyla %16.9, %22.1, %16 ve %31 oranlarında, $C_{13}H_{11}NO_2$ bileşiği

için, O...H, C...H ve H...H etkileşimlerinin, toplam Hirshfeld bölgesinde sırasıyla %14.1, %29.2 ve %45 oranlarında ve $C_{18}H_{20}ClN_3O_5$ bileşiği için ise, O...H, C...H ve Cl...H etkileşimlerinin, toplam Hirshfeld bölgesinde sırasıyla %18, %21.2 ve %10.4 oranlarında en göze çarpan etkileşimler olduğu bulunmuştur.

Bu tez çalışmasında; X-ışınları ve teorik yöntemler kullanılarak incelenen moleküllerin bundan sonra ki çalışmalarında hem deneysel hem de teorik olarak UV, NMR, IR ve Raman spektrumları incelenebilir.

6. KAYNAKLAR

- Anonim 2017. <http://kimyakongreleri.org/K2013/K2013-045.pdf> (Erişim tarihi: 24.02.2017).
- Atkins, P.W., Friedman, R.S. 1997. Molecular Quantum Mechanics, Third Edition, Oxford University, p276.
- Becke A.D. 1993. Density functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. Journal of Chemical Physics, 98, 5648.
- Ceperley, D.M., Alder, M.J. 1980. Ground state of the electron gas by a stochastic method. Physics Review Letters, 45, 566-569.
- Cramer, C.J. 2004. Essentials of Computational Chemistry. John Wiley and Sons, 2. Press, 596s, London.
- Dennington II, R., Keith, T., Millam, J. 2007. GaussView, Version 4.1.2, Semichem, Inc., Shawnee Mission, KS.
- Ersanlı, C.C., Albayrak, Ç., Odabaşoğlu, M., Erdönmez, A. 2004a. 4-(2-Hydroxyphenyliminomethylene)phenol, Acta Crystallographica Section E, 60: 389-391.
- Ersanlı, C.C., Albayrak, Ç., Odabaşoğlu, M., Kazak, C. 2005. (Z)-6-{[1,3-dihydroxy-2-(hydroxymethyl) propan - 2 - ylamino] methylene} - 2 - methoxy-4-{(E)-[3-(trifluoromethyl)phenyl]diazanyl}cyclohexa 2,4-dienone, Acta Crystallographica Section E, 61: 4051-4053.
- Ersanlı, C.C., Albayrak, Ç., Odabaşoğlu, M., Thöne, C., Erdönmez, A. 2004b. 4-[(2-Chlorophenyl)diazanyl]-6-methoxy-2-{[tris(hydroxymethyl)methyl]amino-methylene}cyclohexa-3,5-dien-1(2H)-one, Acta Crystallographica Section C, 60: 133-135.
- Fermi E. 1927. A statistical method for determining some properties of the atom. Rendiconti della Accademia. 6, 602-607.
- Fermi, E. 1928. A statistical method for the determination of some properties of atoms. II. Application to the periodic system of the elements. Zeitschrift für Physik, 48, 73-79.
- Forresman, J.B., Frisch, A.E. 1996. Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, 2nd edition, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, p305, USA.
- Frisch, M.J., Trucks ,G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Montgomery, J.A.Jr., Vreven, T., Kudin, K.N., Burant, J.C., Millam, J.M., Iyengar, S.S., Tomasi, J., Barone, V., Mennucci, B., Cossi, M., Scalmani, G., Rega, N., Petersson, G.A., Nakatsuji, H., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Klene, M., Li , X., Knox, J.E., Hratchian, H.P., Cross, J.B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R.E., Yazyev, O., Austin, A.J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J.W., Ayala, P.Y., Morokuma, K., Voth, G.A., Salvador, P., Dannenberg, J.J., Zakrzewski, V.G., Dapprich, S., Daniels, A.D., Strain, M.C., Farkas, O., Malick, D.K., Rabuck, A.D., Raghavachari, K., Foresman, J.B., Ortiz, J.V., Cui, Q., Baboul, A.G., Clifford, S., Cioslowski, J., Stefanov, B.B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Martin, R.L., Fox, D.J., Keith, T., Al-Laham, M.A., Peng, C.Y., Nanayakkara, A., Challacombe, M., Gill, P.M.W., Johnson, B., Chen, W., Wong, M.W., Gonzalez,

- C., Pople, J.A. 2004. *Gaussian 03W*, Revision E.01. Gaussian, Inc, Wallingford CT.
- Hertwig, R.H., Koch, W. 1997. On the parameterization of the local correlation functional. What is Becke-3-LYP?., *Chemical Physics Letters*, 268, 345-351.
- Hinchliffe, A. 1987. *ab-initio* Determination of Molecular Properties. Taylor and Francis, London, p176.
- Hinchliffe, A. 2000. *Modelling Molecular Structures*. Department of Chemistry, UMIST, Manchester, UK.
- Hohenberg, P., Kohn, W. 1964. The Inhomogeneous Electron Gas, *Physical Review B*, 136, 864- 871.
- Höltje, H.D., Sippl W., Rognan D., Folkers G. 2003. *Molecular Modelling*. Wiley-VCH, 2. Press, p215, Verlag, Weinheim.
- Jensen, F. 1999. *Introduction to Computational Chemistry*. John Wiley and Sons, 599s, Chichester.
- Johnson, B.G. 1995. Development, implementation and applications of efficient methodologies for density functional calculations. *Theoretical and computational chemistry (Vol. 2). Modern Density Functional Theory*. Elsevier, 169-215, Amsterdam.
- Karabıyık, E. 2005. 3,9-Dimetil-1,11-difenil-4,8-diaza-undekan 1,11-dion dihidrat Schiff baz ligandının kristal yapısının ve moleküler şekillenim özelliklerinin *ab-initio* yöntemiyle belirlenmesi. Balıkesir Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir.
- Karabıyık, H. 2008. Bazı Rodyum (I) 8-Heterosiklik Karbon Komplekslerinin Kristalografik ve Kuantum Mekaniksel Yöntemlerle İncelenmesi. Doktora Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir, s 164.
- Koch, W., Holthausen, M.C. 2001. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. John Wiley and Sons, p293, London.
- Kohn, W., Sham, L.J. 1965. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, 140(4A), A1133-A1138.
- Köktaş Koca, S. 2015. Bazı Ftalimido Türevlerinin Kristalografik ve Kuantum Mekaniksel Yöntemlerle Yapısal Analizi. Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, s 33.
- Leach, A.R. 2001. *Molecular Modelling Principles and Applications*. Pearson Education Limited, p744, Harlow-England.
- Lewars, E. 2004. *Computational Chemistry*. Kluwer Academic Publishers, p664, Dordrecht.
- Mamatha, S.V. Naveen, S. Zabiulla, Y.H.E.M., Lokanath, N.K., Khanum, S.A. 2017. *Chemical Data Collections* 11-12: 1-10.
- Peng, C., Ayala, P.Y., Schlegel, H.B., Frisch, M.J. 1996. Using redundant internal coordinates to optimize equilibrium geometries and transition states. *Journal of Computational Chemistry*, 17(1), 49-56.
- Popelier, P. 2000. *Atoms in Molecules*, Prentice Hall, p164, USA.

- Pople, J.A., Krishnan, R., Schlegel, H.B., Binkley, J.S. 1979. Derivative Studies in Hartree-Fock and Möller-Plesset Theories. International Journal of Quantum Chemistry: Symposium, 13, 225-233.
- Pople, J.A., Segal, G.A. 1965. Approximate Self-Consistent Molecular Orbital Theory. II. Calculation with Complete Neglect of Differential Overlap. Journal of Chemical Physic, 43, S136-S149.
- Pulay, P. 1969. *Ab-initio* calculations of force constant and equilibrium geometries. Mol. Phys. 17, 197.
- Sivajeyanthi, P., Jeevaraj, M., Balasubramani, K., Viswanathanb, V., Velmurugan, D. 2017. Chemical Data Collections 11-12: 220-231.
- Stewart, J.J.P. 1990. A Semiempirical molecular-orbital program. J. Comp. Aided Molec. Design, 4(1), 1-108.
- Stewart, J.J.P. 2008. Application of the PM6 method to modeling the solid state. Journal of Molecular Modeling, 14, 499-535.
- Thomas, L.H. 1927. The calculation of atomic fields. Proc. Cam. Phil. Soc., 23, 542-550.
- Toksagöl, S. 2016. $C_{14}H_{10}F_3NO_3 \cdot 0.25H_2O$, $C_{14}H_{12}N_2O_5$ ve $C_{27}H_{31}NO_2$ Bileşiklerinin Kristalografik ve Kuantum Mekaniksel Yöntemlerle İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 26-27.
- Yenikaya, C., Öğretir, C., Berber, H. 2005. A quantum chemical study on structure of 1,2-Bis(diphenylphosphinoyl)ethane and hydroquinone cocrystal: Journal of Molecular Structure, 725, 207-214.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Osman Uğur MEMİK
Doğum Tarihi ve Yeri : 13/05/1972 ÇORUM
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : umemik@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lisans	Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü	Fırat Üniversitesi	1995

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2010-	Milli Eğitim Bakanlığı	Fizik Öğretmeni
2007-2010	Birey Eğitim Kurumu	Fizik Öğretmeni
1997-2007	Final Eğitim Kurumu	Fizik Öğretmeni
1995-1997	Milli Eğitim Bakanlığı	Fizik Öğretmeni

YAYINLARI

Bildiri

1. Ersanlı Cem Cüneyt, Memik Osman Uğur, "Investigation of Structural and Spectroscopic (FTIR, NMR) Characterization Properties of *N*-Trityl-*m*-Aminophenol Compound", IV. International Multidisciplinary Congress of Eurasia (IMCOFE), 84-91, 23-25 August 2017, Roma-Italy, (Tam Metin Bildiri/Sözlü Sunum).
2. Memik Osman Uğur, Ersanlı Cem Cüneyt, "Molecular Modeling of 2-Cinnamoyl-1,2-benzisothiazol-3(2H)-one1,1-dioxide Compound", IV. International Multidisciplinary Congress of Eurasia (IMCOFE), 92-100, 23-25 August 2017, Roma-Italy, (Tam Metin Bildiri/Sözlü Sunum).