DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI TİYAZOLTİYON VE SİKLOBÜTAN TÜREVLERİNİN KRİSTALOGRAFİK VE KUANTUM MEKANİKSEL YÖNTEMLERLE YAPISAL KARAKTERİZASYONU

Betül ŞEN

Ekim, 2015
İZMİR

BAZI TİYAZOLTİYON VE SİKLOBÜTAN TÜREVLERİNİN KRİSTALOGRAFİK VE KUANTUM MEKANİKSEL YÖNTEMLERLE YAPISAL KARAKTERİZASYONU

Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Doktora Tezi

Fizik Anabilim Dalı

Betül ŞEN

Ekim, 2015

İZMİR

DOKTORA TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

BETÜL ŞEN, tarafından **YRD.DOÇ. DR. MUHİTTİN AYGÜN** yönetiminde hazırlanan **"BAZI TİYAZOLTİYON VE SİKLOBÜTAN TÜREVLERİNİN KRİSTALOGRAFİK VE KUANTUM MEKANİKSEL YÖNTEMLERLE YAPISAL KARAKTERİZASYONU"** başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Yrd.Doç. Dr. Muhittin AYGÜN

Yönetici

Prof.Dr.Serap ALP

Tez İzleme Komitesi Üyesi

Yrd.Doç.Dr. Aytaç Gürhan GÖKÇE

Tez İzleme Komitesi Üyesi

Prof.Dr.Hülya KARASUBASAT

Jüri Üyesi

Prof.Dr.Canan KAZAK

Jüri Üyesi

Prof. Dr. Ayşe OKUR

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

Tez kapsamında yürüttüğüm çalışmalar süresince bilimsel desteğini esirgemeyen, eleştiri ve önerileri ile beni yönlendiren danışmanım Yrd. Doç. Dr. Muhittin AYGÜN' e yardımseverliği ve sonsuz sabrı için teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasına konu olan bileşiklere ait tek kristal örneklerini sentezleyen Doç. Dr. Cumhur KIRILMIŞ' a teşekkür ederim.

Yakın dostluğunu ve yardımlarını her daim hissettiğim oda arkadaşım Araş. Gör. Dr. Resul SEVİNÇEK' e teşekkür ederim.

Hayatım boyunca sevgilerini ve ilgilerini esirgemeyen sürekli desteklerini hissettiğim her zaman yanımda olan sevgili AİLEM' e sonsuz teşekkür ederim.

Betül ŞEN

BAZI TİYAZOLTİYON VE SİKLOBÜTAN TÜREVLERİNİN KRİSTALOGRAFİK VE KUANTUM MEKANİKSEL YÖNTEMLERLE YAPISAL KARAKTERİZASYONU

ÖZ

Bu tez çalışmasında, tiyazoltiyon ve siklobütan halkaları ile sentezlenmiş bazı bileşiklerin moleküler ve kristal yapıları, tek kristal X-ışını kırınımı yöntemiyle belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar, moleküler modellemenin kuantum mekaniksel temellerinden olan Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (YFT/B3LYP) ile yapılan hesaplamalarla karşılaştırılmıştır.

3–bütil–4–(3–metil–3–mesitilsiklobüt–1–il)–1,3–tiyazol–2(3H)–tiyon bileşiğinin monoklinik sistemde kristallendiği ve $P2_1/c$ uzay grubu simetrisine sahip olduğu gözlenmiştir. Mesitil ve tiyazol grubu siklobütan halkasına göre *cis* konumundadır. Tiyazoltiyon sistemi oldukça düzlemseldir. Moleküler yapı C–H···S tipi molekül içi etkileşmelerle S(5) halka motiflerini içermektedir. Kristal yapı içinde moleküller C–H···S tipi moleküller arası etkileşmelerle c ekseni boyunca sonsuz zincir oluşturmaktadır.

3–benzil–4–(3–metil–3–fenilsiklobüt–1–il)–1,3tiyazol–2(3H)–tiyon bileşiği ortorombik sistemde kristallenmiş olup $Pna2_1$ uzay grup simetrisine sahiptir. Bu bileşikte fenil ve tiyazol grubu siklobütan halkasına göre *cis* konumundadır. Molekül içi C–H···S ve C–H···N tipi zayıf etkileşmelerle S(5) motifleri oluşmakta ve kristal yapı moleküller arası C–H···pi etkileşmeleriyle üç boyutta kafes şeklinde ortaya çıkmaktadır.

2–(etilksantat)–1–(3–metil–3–fenilsiklobütil)etan–1–on bileşiği ise monoklinik kristal sisteminde ve $P2_1/c$ uzay grubu simetrisinde kristallenmiştir. Ksantat grubu(S1/S2/C14/O2) hemen hemen düzlemsel olup fenil halka düzlemine yaklaşık dik olarak konumlanmıştır. Molekül içi C–H···O ve C–H···S tipi zayıf etkileşmelerle üç tane S(5) motifi ortaya çıkmaktadır. Kristal yapı ise moleküller arası zayıf

C–H···O tipi ve van der Waals etkileşmeleriyle kararlı halde olup, moleküller c ekseni boyunca sonsuz zincir oluşturmaktadır. Her üç bileşikte de siklobütan halkasının önemli ölçüde düzlemsellikten sapmasının nedeni olarak, siklobütan halkasına bağlı olan sübstitüent gruplar arasındaki sterik etkiler olduğu değerlendirilmiştir. Ayrıca bağ uzunlukları ve bağ açıları literatür ile uyumludur.

Moleküllerin optimize edilmiş geometrileri için geometrik parametreler (bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları) ve titreşim modları teorik olarak hesaplanmış ve deneysel sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Korelasyon grafiklerinden görüldüğü gibi deneysel değerler hesaplanan değerler ile uyum içerisindedir.

Anahtar kelimeler: X-ışını kristalografisi, tiyazoltiyon, siklobütan, yoğunluk fonksiyoneli teorisi (YFT), moleküler modelleme, molekül içi zayıf etkileşmeler, doğal bağ orbital (DBO) analizi, IR spektroskopisi.

STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF SOME THIAZOLETHIONE AND CYCLOBUTANE DERIVATIVES BY CRYSTALLOGRAPHIC AND QUANTUM MECHANICAL METHODS

ABSTRACT

In this thesis, molecular and crystal structures of some compounds synthesized by thiazolethione and cyclobutane rings were determined by single crystal X–ray diffraction technique. The results obtained were compared to computations, performed by Density Functional Theory (DFT/B3LYP) which is one of the quantum mechanical basis of molecular modelling.

3–buthyl–4–(3–methyl–3–mesitylcyclobut–1–yl)–1,3–thiazole–2(3*H*)–thione compound crystallizes in space group $P2_1/c$ of the monoclinic system. The mesityl and thiazole groups are in the *cis* positions with repect to the cyclobutane ring. The thiazolethione system is essentially planar. Molecular structure contains C–H···S type intramolecular interaction generates S(5) ring motif. Crystal structure also forms by intermolecular C–H···S interactions into an infinite chain along the *c* axis.

3–benzyl–4– (3–methyl–3–phenylcyclobut–1–yl) –1,3–thiazole–2(3*H*) –thione compound crystallizes in space group orthorhombic system and related to $Pna2_1$ symmetry. The phenyl and thiazole groups are in the *cis* positions with repect to the cyclobutane ring. There are S(5) motifs generated by C–H···S and C–H···N type weak interactions, and the crystal structure is stabilezed by the formation of three dimensional networks of intermolecular C–H···pi interactions.

2–(ethylxanthate)–1–(3–methyl–3–phenylcyclobutyl)ethan–1–one compound crystallizes in monoclinic crystal system with $P2_1/c$ space group symmetry. The mean plane formed by the atoms belonging to the xanthate group (S1/S2/C14/O2) is almost planar and nearly perpendicular to the phenyl ring plane. The molecular structure is stabilized by C–H···O and C–H···S intramolecular interactions, both of which are generate three S(5) ring motifs. Crystal structure is also stabilized by

intermolecular weak C–H···O type and van der Waals interactions, and molecules form infinite chain along the *c* axis. For each compounds, the steric interaction between the substituent groups on the cyclobutane ring means that this ring deviates significantly from planarity. Besides, the bond lenghts and bond angles are similarity in good agreement with the literature values.

From the optimized geometry of the molecule, geometric parameters (bond lengths, bond angles and torsion angles) and vibrational assignments of the title compound have been calculated theoretically and compared with the experimental data. As seen from the correlation graphs, the experimental fundamentals are found to have a good correlation with the calculations.

Keywords: X–ray crystallography, thiazolethion, cyclobutane, density functional theory (DFT), molecular modelling, intramolecular weak interactions, natural bond orbital (NBO) analysis, IR spectroscopy.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

DOKTORA TEZİ SINAV SONUÇ FORMU ii
TEŞEKKÜR iii
ÖZ iv
ABSTRACT vi
ŞEKİLLER LİSTESİ xi
TABLOLAR LİSTESİ xiii

BÖLÜM BİR–GİRİŞ 1

1.1 Tiyazoller Hakkında Genel Bilgi 1
1.2 Tiyazol Halkasının Karakteristik Özellikleri 3
1.3 Tiyazol Halkasının Elde Edilmesi 5
1.4 1,3–tiyazol–2(3H)–tiyon 6
1.5 Siklobütan Halkasının Genel Özellikleri 7

BÖLÜM İKİ–X-IŞINI KRİSTALOGRAFİSİ 9

2.1 Kristal Seçimi 9
2.2 Xcalibur Eos Difraktometresi 10
2.3 Kırınım Şiddetini Etkileyen Faktörler: Veri İndirgeme 14
2.3.1 Lorentz Çarpanı (L) 15
2.3.2 Kutuplanma Çarpanı (P) 15
2.3.3 Soğurma Düzeltmesi (A) 16
2.3.4 Sönüm Düzeltmesi (E) 16
2.3.5 Sıcaklık Çarpanı (T) 17
2.3.6 Ölçek Çarpanı (K) 17
2.4 Yapı Faktörü ve Elektron Yoğunluğu 18
2.5 Faz Sorunu ve Yapı Çözümü Yöntemleri 19
2.5.1 Patterson Yöntemi 19

2.5.2 Doğrudan Yöntemler 20
2.6 Yapı Arıtımı 22
2.6.1 Fark-Fourier Yöntemi 22
2.6.2 En Küçük Kareler Yöntemi 23
2.6.3 Kristal Yapının Doğruluk Derecesi 25

BÖLÜM ÜÇ–MOLEKÜLER MODELLEME 27

3.1 Giriş 27
3.2 Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (YFT) 28
3.2.1 Hohenberg – Kohn Teoremi 28
3.2.2 Kohn – Sham Enerjisi ve Denklemleri 29
3.2.3 Değiş Tokuş – Korelasyon Enerjisi Fonksiyoneli 33
3.3 Geometri Optimizasyonu ve Tek Nokta Enerjisi 35
3.4 Baz seti 36
3.5 Doğal Bağ Orbitali Analizi (NBO) 38

BÖLÜM DÖRT–DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE HESAPLAMALAR 42

4.1 [3–bütil–4–(3–metil-3–mesitilsiklobüt–1–il)–1,3–tiyazol–2(3H)–tiyon], ($C_{21}H_{29}NS_2$) 42
4.1.1 ($C_{21}H_{29}NS_2$) Bileşiğinin Sentezi 42
4.1.2 ($C_{21}H_{29}NS_2$) Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı 43
4.1.3 Kuantum Mekaniksel Hesaplamalar 46
4.2 [3–benzil–4–(3–metil–3–fenilsiklobüt–1–il)–1,3–tiyazol–2(3H)–tiyon] ($C_{21}H_{21}NS_2$) 47
4.2.1 ($C_{21}H_{21}NS_2$) Bileşiğinin Sentezi 47
4.2.2 ($C_{21}H_{21}NS_2$) Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı 48
4.2.3 Kuantum Mekaniksel Hesaplamalar 51
4.3 [2–(etilksantat)–1–(3–metil–3–fenilsiklobütil)etan–1–on], ($C_{16}H_{20}O_2S_2$) .. 52
4.3.1 ($C_{16}H_{20}O_2S_2$) Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı 52
4.3.2 Kuantum Mekaniksel Hesaplamalar 54

BÖLÜM BEŞ–SONUÇLAR VE TARTIŞMA 55

5.1 Bileşik 1 55
5.1.1 Moleküler ve Kristal Yapısı 55
5.1.2 Kuantum Mekaniksel Hesaplamalara İlişkin Sonuçlar 58
5.2 Bileşik 2 66
5.2.1 Moleküler ve Kristal Yapısı 66
5.2.2 Kuantum Mekaniksel Hesaplamalara İlişkin Sonuçlar 69
5.3 Bileşik 3 76
5.3.1 Moleküler ve Kristal Yapısı 76
5.3.2 Kuantum Mekaniksel Hesaplamalara İlişkin Sonuçlar 79
5.4 Değerlendirme 84

KAYNAKLAR 86

EKLER 97

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 Tiyazol halkasının kimyasal diyagramı. 2
Şekil 1.2 (a) Tiyamin (B1 vitamini) molekülünün kimyasal diyagramı, (b) Penisilin genel yapısı. 2
Şekil 1.3 Farmakolojik aktivite gösteren bazı tiyazol türevleri. 3
Şekil 1.4 Tiyazol halkasının π elektron yoğunlukları. 4
Şekil 1.5 Heteroatomların hidrojen atomları üzerindeki indüktif ve mezomerik etkisi. 4
Şekil 1.6 Tiyazol halkasına ait bağ uzunlukları ve bağ açıları. 5
Şekil 1.7 Tiyazol halkasına ait rezonans yapıları. 5
Şekil 1.8 Farklı yöntemlerle tiyazol halkasının elde edilmesi. 6
Şekil 1.9 Siklobütan halkasının top çubuk modeli. 7
Şekil 1.10 Siklobütan halkasının kelebek konformasyonu. 7
Şekil 2.1 Tek kristal örneğin gonyometre başlığındaki görüntüsü. 10
Şekil 2.2 Xcalibur Eos Difraktometresinin bileşenleri: (1) Molibden X-ışını tüpü, (2) Eos CCD Detektör, (3) Dört eksenli Kappa gonyometresi, (4) Kolimatör, (5) Gonyometre başlığı, (6) Video kamera, (7) Kamera monitörü, (8) Kurşun eşdeğeri ışınım geçirmeyen cam, (9) Demet durdurucu, (10) Gonyometre hareket kumandası, (11) Kabin aydınlatma lambası. 11
Şekil 2.3 Dört eksenli kappa geometrisinin şematik gösterimi. 12
Şekil 4.1 ($C_{21}H_{29}NS_2$) bileşiğine ait sentez şemaları [(a) ve(b)]. 43
Şekil 4.2 4-sübstitüted tiyazol-2(3H)-tiyon (IV–IX) bileşiklerinin sentez diyagramları. Bileşik **2**, IV numaralı sübstitüentin bağlanması ile oluşan bileşiktir. 48
Şekil 5.1 Bileşik 1’ in %50 olasılık düzeyinde çizilmiş termal elipsoit görünümü. .. 55
Şekil 5.2 Bileşik 1’ in C–H···S hidrojen bağı ile bağlanması sonucunda [001] boyunca oluşan bir boyutlu sonsuz zincir. Etkileşmelere dâhil olmayan hidrojen atomları gösterilmemiştir. 57

Şekil 5.3 Bileşik 1’ in (a) Bağ uzunlukları için, (b) Bağ açıları için, (c) Torsiyon açıları için, deneysel ve hesaplanan geometrik parametreleri arasındaki ilişkiyi gösteren korelasyon grafikleri. 60
Şekil 5.4 Bileşik 1’ in deneysel ve hesaplanan titreşim frekansları arasındaki ilişkiyi gösteren korelasyon grafiği. 63
Şekil 5.5 Bileşik **1**’ in HOMO düzenlenimi (E=-5,5262 eV). 65
Şekil 5.6 Bileşik 1’ in LUMO düzenlenimi (E=-0,9750 eV). 65
Şekil 5.7 Bileşik 2’ in %50 olasılık düzeyinde çizilmiş termal elipsoit görünümü. .. 66
Şekil 5.8 Zayıf moleküller arası C—H···π etkileşimleri sonucunda oluşan üç boyutlu kristal örgünün birim hücre içerisinde c-ekseninden görünümü. 68
Şekil 5.9 Bileşik 2’ in (a) Bağ uzunlukları için, (b) Bağ açıları için, (c) Torsiyon açıları için, deneysel ve hesaplanan geometrik parametreleri arasındaki ilişkiyi gösteren korelasyon grafikleri. 71
Şekil 5.10 Bileşik 2’ nin deneysel ve hesaplanan titreşim frekansları arasındaki ilişkiyi gösteren korelasyon grafiği. 73
Şekil 5.11 Bileşik 2’ in HOMO düzenlenimi (E=-5,6062 eV). 75
Şekil 5.12 Bileşik 2’ in LUMO düzenlenimi (E=-1,0760 eV). 75
Şekil 5.13 Bileşik 3’ ün %50 olasılık düzeyinde çizilmiş termal elipsoit görünümü. 76
Şekil 5.14 $C_{16}H_{20}O_2S_2$ içinde moleküler içi hidrojen bağları ile oluşan (S5) halka motifleri. 77
Şekil 5.15 Bileşik 3’ ün C–H···O hidrojen bağı ile bağlanması sonucunda [001] boyunca oluşan bir boyutlu sonsuz zincirin görünümü. 77
Şekil 5.16 Bileşik 3’ ün birim hücre içerisinde oluşan moleküler paketlenme düzeninin görünümü. 78
Şekil 5.17 Bileşik 3’ ün (a) Bağ uzunlukları için, (b) Bağ açıları için, (c) Torsiyon açıları için, deneysel ve hesaplanan geometrik parametreleri arasındaki ilişkiyi gösteren korelasyon grafikleri. 81
Şekil 5.18 Bileşik 3’ ün HOMO düzenlenimi (E=-6,5230 eV). 83
Şekil 5.19 Bileşik 3’ ün LUMO düzenlenimi (E=-1,4640 eV). 83

TABLOLAR LİSTESİ

Sayfa

Tablo 4.1 Bileşik 1' e ait kristalografik veriler, veri toplama ve arıtım sürecine ilişkin ayrıntılar. 45
Tablo 4.2 Bileşik 2' ye ait kristalografik veriler, veri toplama ve arıtım sürecine ilişkin ayrıntılar. 50
Tablo 4.3 Bileşik 3' e ait kristalografik veriler, veri toplama ve arıtım sürecine ilişkin ayrıntılar. 53
Tablo 5.1 Bileşik 1' e ait hidrojen bağ geometrisi (Å, ^{o}). 57
Tablo 5.2 Bileşik 1' in deneysel ve hesaplanan geometrik parametrelerinin karşılaştırılması. 58
Tablo 5.3 Bileşik 1' in deneysel ve hesaplanan titreşim frekans değerlerinin karşılaştırılması. 62
Tablo 5.4 Doğal bağ orbitallerinin doluluk oranı ve atomlardaki elektronların bulunma yüzdeleri. 64
Tablo 5.5 Bileşik 2' ye ait molekül içi hidrojen bağ geometrisi (Å, ^{o}). 67
Tablo 5.6 Bileşik 2' nin *C*–H···π etkileşimlerine ait geometrik parametreleri (Å, ^{o}). 68
Tablo 5.7 Bileşik 2' in deneysel ve hesaplanan geometrik parametrelerinin karşılaştırılması. 69
Tablo 5.8 Bileşik 2' in deneysel ve hesaplanan titreşim frekans değerlerinin karşılaştırılması. 72
Tablo 5.9 Doğal Bağ orbitallerinin doluluk oranı ve atomlardaki elektronların bulunma yüzdeleri. 74
Tablo 5.10 Bileşik 3' e ait hidrojen bağ geometrisi (Å, ^{o}). 78
Tablo 5.11 Bileşik 3' ün deneysel ve hesaplanan geometrik parametrelerinin karşılaştırılması. 79
Tablo 5.12 Bileşik 3' ün hesaplama sonucunda elde edilen titreşim frekans değerleri. 82

BÖLÜM BİR
GİRİŞ

Bu tez çalışması kapsamında tiyazoltiyon ve siklobütan halkaları ile sentezlenen üç adet organik kompleksin moleküler ve kristal yapısı tek kristal X-ışını kırınımı yöntemiyle belirlendi. İncelenen bileşiklerin, X-ışını kırınımı deneyinden elde edilen verileri ile kuantum mekaniksel modelleme çalışmalarıyla elde edilen yapıları karşılaştırıldı ve kristallenme sürecinin moleküler konformasyona olan katkılarının belirlenmesi amaçlandı.

Komplekslerin sentezi yapıldıktan sonra tek kristal örneklerin moleküler ve kristal yapılarının belirlenmesine yönelik X-ışını kırınım verileri, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü, X-ışını Kristalografi Laboratuarında bulunan Agilent Xcalibur Difraktometresinde Eos-CCD detektörü kullanılarak toplandı [50 kV, 40mA, Mo$K\alpha$ (λ= 0,71073 Å)]. Toplanan veriler üzerindeki soğurma düzeltmeleri CrysAlis yazılım programı ile gerçekleştirildi (Agilent, 2012). Komplekslerin kristaline ait deneme yapılar, Olex2 (Dolomanov ve diğer., 2009) paket programı içerisinde SHELXS-97 (Sheldrick, 2008) kullanılarak çözüldü. Kristal yapıların arıtımı ise SHELXL-97 (Sheldrick, 2008) programı kullanılarak yapıldı. Komplekslerin kristalografik verilerine, www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/ cif web sayfasındaki form doldurularak ya da data_request@ccdc.cam.ac.uk adresine e-posta aracılığıyla başvurularak ulaşılabilir.

1.1 Tiyazoller Hakkında Genel Bilgi

Tiyazol, beş üyeli halkanın birinci konumunda kükürt ve üçüncü konumunda azot içeren heterosiklik bir bileşiktir (Gupta, 1999). Tiyazol halkasının ilk sentezi 19 yy' ın sonlarına doğru Hantzsch, Hubacher, Trauman, Miolatti, Tcherniac ve Gabriel gibi bazı bilim insanları tarafından gerçekleştirilmiştir. Tiyazoller ilk kez A. Hantzsch ve J. Weber tarafından tiyofen serilerinin piridini olarak tanımlanmıştır (Hantzsch, 1887). Buna göre piridindeki büyük benzerlikten dolayı tiyazol halkasında α ve β konumları söz konusudur. Ancak pirinde bulunmayan μ (meso) konumunun

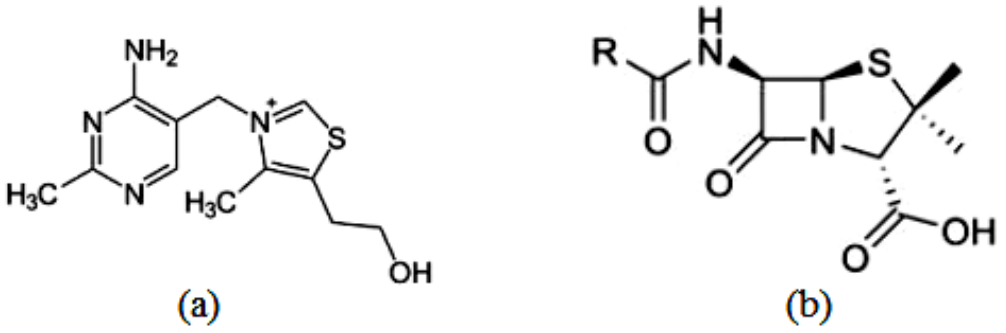
(Şekil 1.1a) piridinde karşılığı yoktur. Birkaç değişik isimlendirme kullanılmış olmasına rağmen doğru numaralandırma "The Ring Index" tarafından önerildiği gibidir (Şekil 1.1b) (Metzger, 1979).



Şekil 1.1 Tiyazol halkasının kimyasal diyagramı.

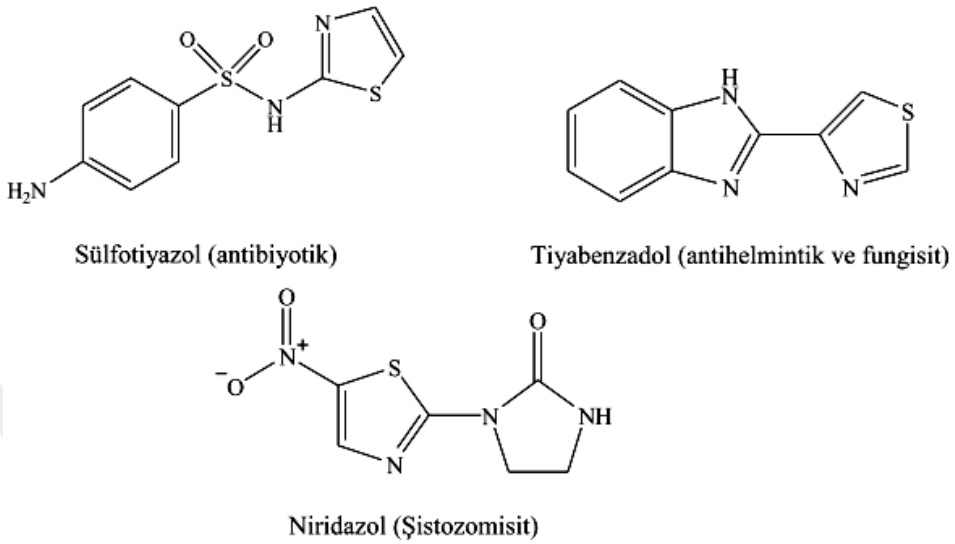
Tiyazol renksiz sıvı bir madde olup ısıya karşı oldukça dayanıklıdır, 530°C' de bozunur. Oldukça kararlı bir yapıya sahiptir. Kaynama noktası 118,2°C' dir. Piridine kıyasla daha az bazik özellik gösterir, birçok metal tuzu ile kompleks oluşturabilir. Tiyazolün kendisi doğada bulunmamasına rağmen tiyazol halkası peptit alkaloitler ve siklopeptitler gibi birçok doğal ürünün yapısında bulunur.

En önemli türevlerinden biri olan tiyamin (B1 vitamini), pirimidin ve tiyazol halka sistemine sahiptir (Şekil 1.2). Penisilinin doğal yapısında da tiyazolidin (indirgenmiş tiyazol) halkası bulunmaktadır. R grubu değişik alınarak farklı tiyazol türevleri elde edilebilir. Tiyazol halkası içeren ürünler antibiyotik ve antifungal özelliklere sahip olduklarından biyolojik olarak önemlidirler. Tiyazoller ilaç keşif süreçlerinde önemli bir yere sahiptirler ve bu halka yapısı pazarlanan birçok ilaçta bulunmaktadır (Qiao, 2008). Örneğin aminotiyazoller eczacılıkta ağrı kesici ve ateş



Şekil 1.2 (a) Tiyamin (B1 vitamini) molekülünün kimyasal diyagramı, (b) Penisilin genel yapısı.

düşürücü ilaçların sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanıldıkları gibi anti-viral, anti-bakteriyel ve anti-mikrobiyal özelliklere sahip olmalarından dolayı birçok çalışmaya katılmışlardır. Farmakolojik aktivite gösteren bazı tiyazol türevleri Şekil 1.3' te verilmiştir.

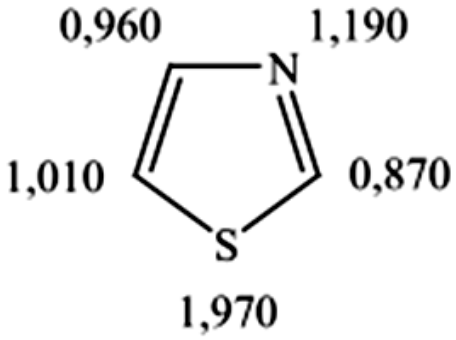


Şekil 1.3 Farmakolojik aktivite gösteren bazı tiyazol türevleri.

Benzotiyazolün önemli bir türevi olan 2-merkaptobenzotiyazol bileşiği kauçuk endüstrisinde hızlandırıcı olarak kullanıldığı bilinmektedir (Çataltaş, 1983). Tiyazol ve türevleri azot atomunun katyonik olup olmamasına bağlı olarak benzotiyazolyum grubu elektron alıcı ya da verici olarak boya sanayinde kullanıldıkları gibi fungusit özelliklerinden dolayı zirai amaçlarla da kullanılmaktadır (Shyam, 1975; Zollinger, 1991).

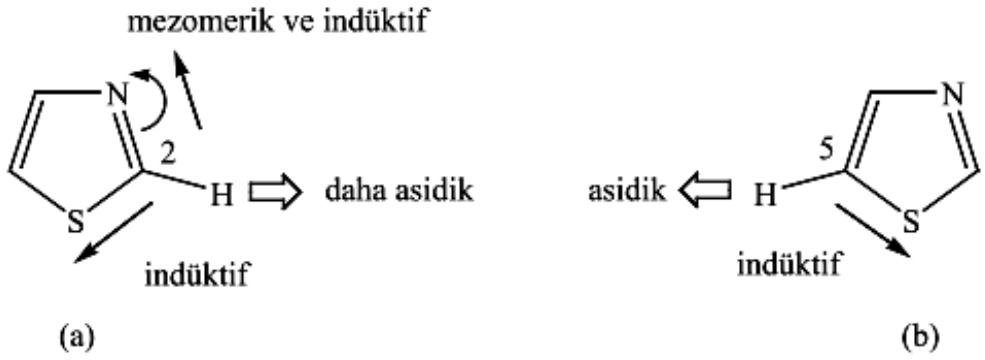
1.2 Tiyazol Halkasının Karakteristik Özellikleri

Tiyazol, tiyofendeki kükürt atomu ve piridindeki azot atomu ile benzer yapıya sahip olan heterosiklik bir bileşiktir. Dört adet $2p_z$ ve bir adet $3p_z$ yörüngemsilerindeki elektronlar delokalize olmuşlardır. C atomları ve azot atomu halkaya birer elektron verirken, kükürt atomu iki elektron ile katkıda bulunur. Tiyazol halkası düzlemsel olup, kükürt atomu *sp* hibriti yapmaktadır ve her bir atom için hesaplanmış π elektron yoğunlukları Şekil 1.4' te gösterilmiştir.



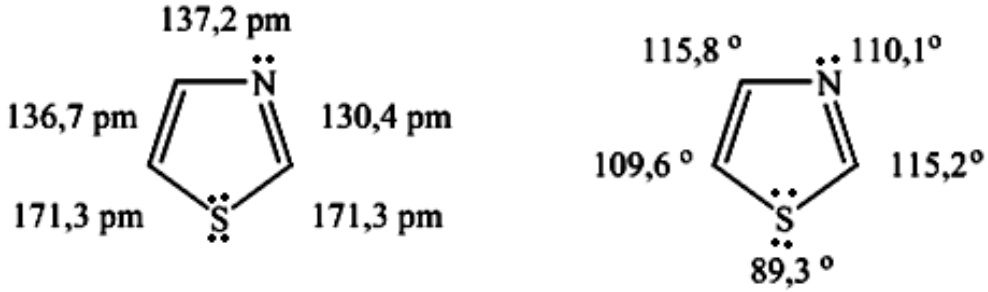
Şekil 1.4 Tiyazol halkasının π elektron yoğunlukları.

Tiyazol halkasında π fazlalığı söz konusudur ve bu π fazlalığı heteroatomlar üzerinde yoğunlaşmıştır. Örneğin azot atomu üzerindeki yoğunluktan dolayı 2 nolu karbon atomu üzerindeki elektron yoğunluğu azalmıştır. Bu sebepten nükleofilik saldırı buradan olacaktır. Elektrofilik saldırı ise, 5 nolu pozisyonda gerçekleşmektedir. Fakat bu konumun bloke olması durumunda saldırı 4 nolu konumdan gerçekleşecektir. Halkada bulunan üç hidrojen atomunun asitlik sıralamasına bakılırsa H2>H5>H4 şeklinde azaldığı görülmektedir. H2'nin asitliği Şekil 1.5a' da gösterildiği gibi, heteroatomların indüktif ve mezomerik etkilerinin toplamından kaynaklanmaktadır. H5 atomunda ise sadece kükürt atomundan kaynaklanan indüktif etki söz konusudur (Şekil 1.5b) (Joule ve Mills, 2000).



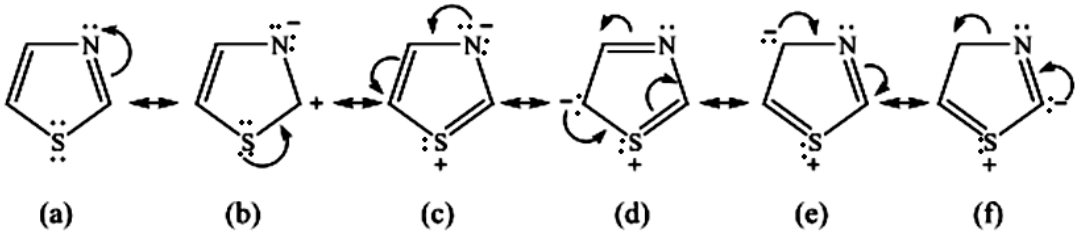
Şekil 1.5 Heteroatomların hidrojen atomları üzerindeki indüktif ve mezomerik etkisi.

Tiyazol halkasında C–S bağ uzunluğu tiyofende olduğu gibi 171,3 pm' dir. C2–N bağı, C4–N bağ uzunluğundan daha kısadır ve bu yüzden π–karakteri daha fazladır (Şekil 1.6).



Şekil 1.6 Tiyazol halkasına ait bağ uzunlukları ve bağ açıları.

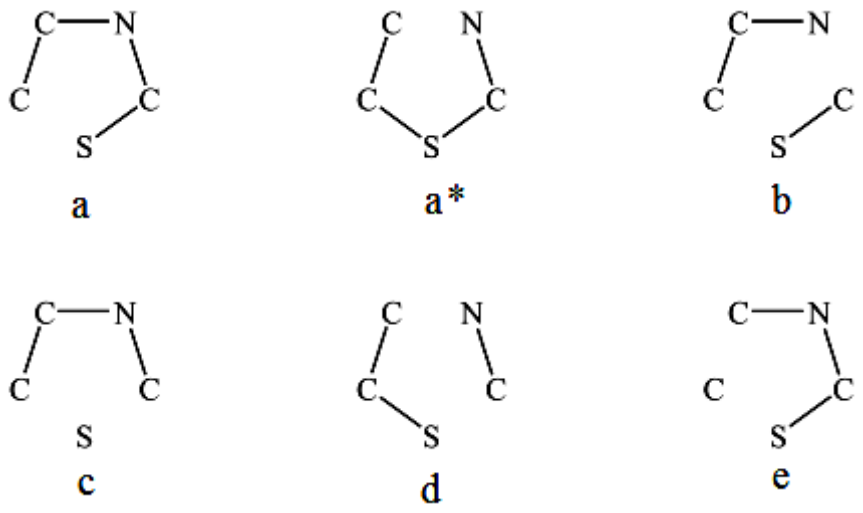
Tiyazol halkasının rezonans formları göz önüne alındığında, d-yörüngemsilerine sahip olmasından dolayı ek rezonans yapıları mevcuttur. Şekil 1.7' de (d) ve (e) anyonları sırası ile α–C=N ve $C=X^+$ gruplar tarafından dengelenmiştir. Bu sebepten dolayı (f) formuna göre daha önemlidirler.



Şekil 1.7 Tiyazol halkasına ait rezonans yapıları.

1.3 Tiyazol Halkasının Elde Edilmesi

Tiyazol bileşiklerinin sentezi için farklı birkaç yöntem söz konusudur. Bu yöntemler Şekil 1.8' de gösterildiği gibi sınıflandırılabilirler. En çok kullanılan yöntemlerden biri Alman kimyacı Hantzsch' ın adı ile anılan Şekil 1.8a' da gösterilen yapıdır. Alkil, aril veya heterosiklik sübstitüentlerin uygun bir şekilde seçilmesi ile halkanın 2-, 3-, 4- veya 5- konumlarına istenilen gruplar bağlanabilir. Bir diğer yöntem olan (Şekil 1.8a*) ise Tcherniac tarafından önerilmiş olup, α-halo ketonlar ile metal tiyosiyanatlardan elde edilen α-tiyosiyano ketonların tiyazollere halkalaşmasına (oynak hidrojen hareketi sonucunda) dayanır.



Şekil 1.8 Farklı yöntemlerle tiyazol halkasının elde edilmesi.

Tiyazol halkasını başka yöntemlerle de sentezleyebilmek mümkündür ancak kullanımı kısıtlıdır. Bunlardan biri de Cook ve Heilborn tarafından (Şekil 1.8b) kullanılan α-aminonitriller veya α-aminoamidler ile karbondisülfürün etkileşmesidir. Fosforpentasülfür ile α-açilamino karbonillerden de tiyazoller elde edilebilir (Şekil 1.8c). Çoğunlukla α-merkaptoketon ile nitrillerin birleşmesi (Şekil 1.8d) ya da α-merkaptoasitlerin veya onların esterlerinin, Shiff bazlar ile reaksiyonu sonucunda elde edilebilirler. Şekil 1.8e' de gösterilen sentez yönteminde ise reaktantlardan birinin 5- nolu konumu oluşturması ile tiyazol halkasına ulaşılabilir (Metzger, 1979).

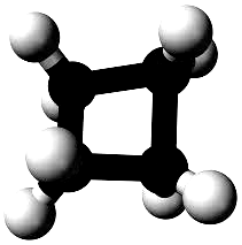
1.4 1,3-Tiyazol-2(3H)-Tiyon

1,3-tiyazol-2(3H)-tiyonlar son yıllarda fotoğrafçılık, tarımsal kimya ve radyokimya gibi çeşitli alanlarda pek çok kullanım alanı bulmuşlardır. Özellikle farklı türevleri tarımsal kimyada fungisitler, herbisitler, iplik kurdu ve böcek öldürücüler gibi bitki koruyucu bileşiklerde kullanılırlar (Hanefeld ve Wurdz, 2000). 3–sübstitüed siklobutankarboksilik asit türevlerinin, anti-enflamatuar ve antidepresan aktiviteler gösterdikleri bilinmektedir.

1.5 Siklobütan Halkasının Genel Özellikleri

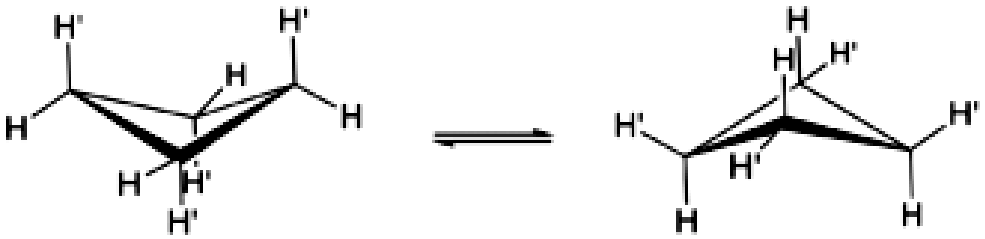
Sikloalkanlar, karbon atomları arasında bir ya da daha fazla sayıda halka bulunduran molekülleri kapsayan hidrokarbon bileşiklerinin genel adıdır. Alkanlar gibi moleküldeki her bir atom arasında yalnızca birer tane kimyasal bağ bulunmaktadır. Sikloalkanlarda yalnızca karbon ve hidrojen atomları yer almaktadır. Sikloalkanlar doymuş yapıdadır çünkü hidrojenasyon gerçekleştirilemez.

Sikloalkanların genel formülü $C_nH_{2(n+1-g)}$ şeklindedir. Burada "n" harfi karbon atomunun sayısı, "g" harfi bileşikteki halka sayısıdır. Sikloalkanlar, sahip oldukları karbon sayısına göre adlandırılır: Siklopropan (3 karbonlu), siklobütan (4 karbonlu) (Şekil 1.9), siklopentan (5 karbonlu), sikloheksan (6 karbonlu).



Şekil 1.9 Siklobütan halkasının top çubuk modeli.

Şekil 1.9' da görüldüğü gibi siklobütan halkası bükülerek molekülün daha kararlı olduğu kelebek (butterfly) konformasyonu olarak adlandırılan konformasyonda bulunmasını sağlar. Bükülme sonucunda düzlemsel moleküllerde bulunması gereken C-C-C açıları bir miktar küçülerek gerilimin artması söz konusu olur ve hidrojen atomlarının çakışıklığı ortadan kalkar (Hart, 1995). Siklobütan halkasındaki bükülme açısı 20°-35° arasında değerler almaktadır (Allen, 1984).



Şekil 1.10 Siklobütan halkasının kelebek konformasyonu.

Siklobütan halkasındaki dört karbon atomundan her biri diğer üç karbon atomun oluşturduğu düzlemle 25º' lik bir açı yapar. Karbon atomları arasındaki bağ uzunlukları hemen hemen 1.555 Å ve bağ açıları 88° değerlerindedir. Renksizdir ve sıvılaştırılmış bir gaz halinde ticari olarak elde edilebilir. Siklobütan tek başına ticari ve biyolojik öneme sahip olmamasına karşın, molekül yapısında siklobütan halkası içeren bileşikler, örneğin; 3-sübstitüye siklobütan karboksilik asit türevlerinin antiinflamatuar ve antidepresant aktivitelerine ve sıvı kristal özelliklerine sahip oldukları bilinmektedir (Coghi, 1976).

BÖLÜM İKİ
X-IŞINI KRİSTALOGRAFİSİ

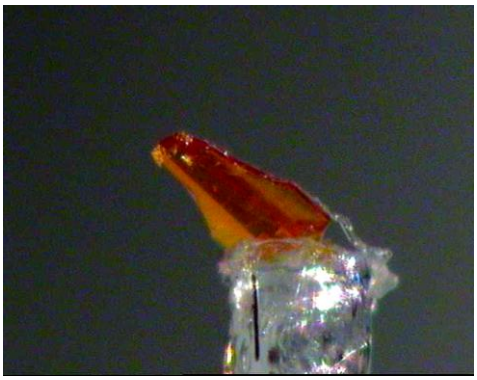
2.1 Kristal Seçimi

X-ışını kırınımı yöntemi ile kristal yapı belirleme sürecinde ilk aşama ilgilenilen bileşiğe ait uygun tek kristal örneğin seçilmesidir. Kristal seçimini belirleyici unsurlar kristalin kalitesi ve boyutlarıdır. Seçilecek kristalin tek kristal olup olmadığına karar verebilmek için tercihen ışığı kutuplayabilen bir mikroskop kullanılır. Seçilen tek kristal örneği kutuplayıcı optik mikroskop altında 90° döndürüldüğünde tamamen kararmalıdır. Döndürüldükten sonra içerisinde kısmi aydınlıklar görülüyorsa örneğin ya tek kristal olmadığı ya da ikiz kristal olabileceği söylenebilir (Massa, 2004). Örnek seçilirken içinde çatlaklar, hava kabarcığı, kırık hatlar ya da belirgin iç bölgecikler gibi optik kusurları ve dış yüzeylerinde çapaklanma kusurlarını en az barındıran örnek tercih edilmelidir.

Örnek seçiminde diğer önemli bir nokta ise örneğin geometrik boyutlarıdır. Kristalin uygun boyutları, seçilen X-ışınının dalga boyuna ve bununla ilişkili olarak soğrulmasına göre farklılık göstermektedir. Kristalden kırınan X–ışınının keskinliği atom sayısının çok olması ile ilişkilidir. Bundan dolayı boyutları büyük olan kristali seçmenin doğru olduğu düşünülebilir. Ancak kristal boyutları büyüdükçe X–ışınının kristaldeki soğrulma miktarı artar ve bunun sonucunda X-ışını şiddeti azalarak kırınım verilerinin belirlenmesi zorlaşır. Boyut ve şekil bakımından uygun kristalin bulunamaması durumunda seçilen kristal kutuplayıcı bir mikroskop altında dikkatli bir şekilde kesilerek, istenilen duruma getirmek mümkündür. Kristal örneğin kesimi deneyim isteyen bir süreçtir. Kristal kesilirken elde edilecek morfolojinin öngörülebilmesi oldukça önemlidir. Kesim sonrasında elde edilecek olan morfolojiye karar veren kavram kristal yüzeylerinin (facet) kararlılıklarıdır.

Uygun kristal seçildikten sonra gonyometre başlığı üzerine yerleştirilerek merkezleme yapılır (Şekil 2.1). Merkezlemedeki amaç örnek üzerine gönderilecek X–ışınlarının tamamının örnek üzerine düşmesini sağlamaktır. Örnek üzerine

gönderilen X-ışınlarının tamamının ya da bir kısmının kristal üzerine düşmemesi durumunda, şiddet verilerinde azalmalar olacağından kırınım verilerinin doğru değerlendirilmesi mümkün olmayacaktır.

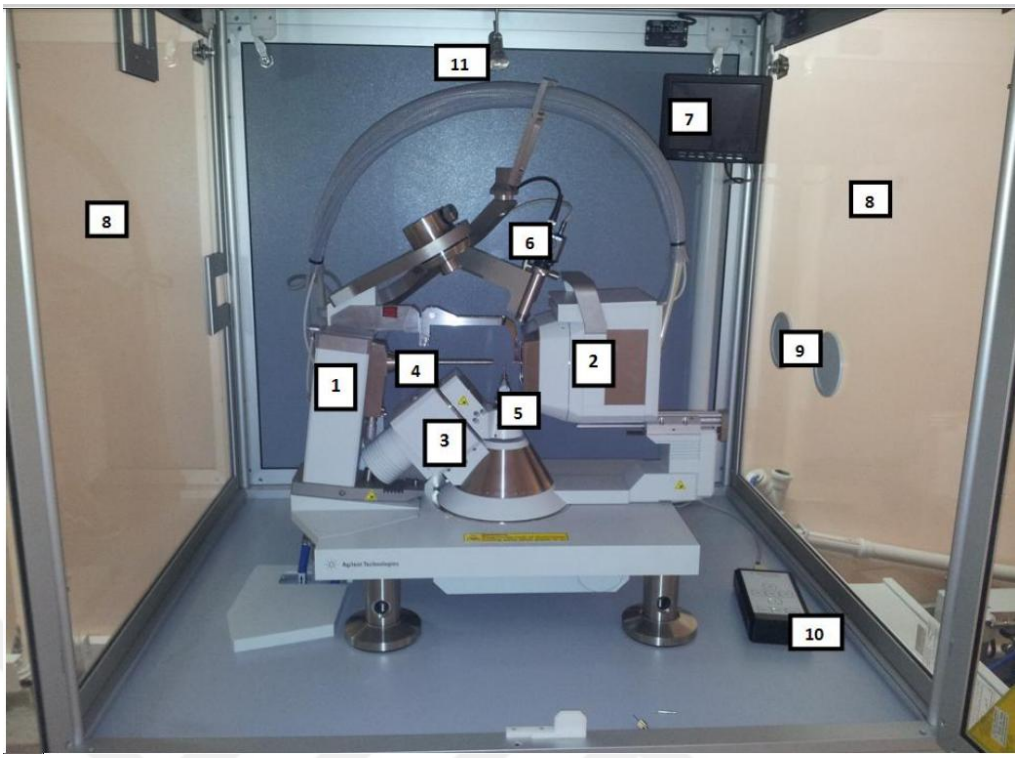


Şekil 2.1 Tek kristal örneğin gonyometre başlığındaki görüntüsü.

2.2 Xcalibur Eos Difraktometresi

Xcalibur Eos difraktometresi, küçük moleküllerin kristal yapısının belirlenmesinde, yüksek çözünürlüklü elektron yoğunluğu çalışmalarında kullanılan tek dalgaboyu ile çalışan bir cihazdır (Şekil 2.2.). Genellikle molibden ışını kullanılmasıyla birlikte bakır ışını kullanımı da mevcuttur. İyi odaklanmış tek dalga boylu X-ışını çoğaltıcı kaynağı (Enhance^{TM} (Mo veya Cu) x-ray source) ve 92 mm Eos CCD detektörü ile 4 eksenli kappa gonyometresinden oluşur. En hızlı ve en duyarlı CCD detektöre sahiptir. Tamamen radyasyon geçirmez cam kabin içindedir. Veri toplama ve veri işleme bilgisayar yazılımı CrysAlis^{Pro} ile yapılır.

Kappa Gonyometresi: Dört eksenli (2θ, χ, ω ve ϕ eksenleri) geometriye sahiptir (Şekil 2.3). Gonyometre, muhafaza edilmiş sistem içinde özel LCD monitörü ile bağlantı kuran 120x büyüteçli video mikroskobu ve döndürülebilir demet durdurucusu içerir. Uygun kristal örneği, gonyometre başlığına yerleştirilip merkezleme yapıldıktan sonra ω taraması ile veri toplanır. ω taraması esnasında ω açısı sistematik olarak değiştirilip, her ω açısı için ϕ açısının 0–180° veya 0–360° değerlerinin taranması sağlanır.



Şekil 2.2 Xcalibur Eos Difraktometresinin bileşenleri: (1) Molibden X-ışını tüpü, (2) Eos CCD Detektör, (3) Dört eksenli Kappa gonyometresi, (4) Kolimatör, (5) Gonyometre başlığı, (6) Video kamera, (7) Kamera monitörü, (8) Kurşun eşdeğeri ışınım geçirmeyen cam, (9) Demet durdurucu, (10) Gonyometre hareket kumandası, (11) Kabin aydınlatma lambası.

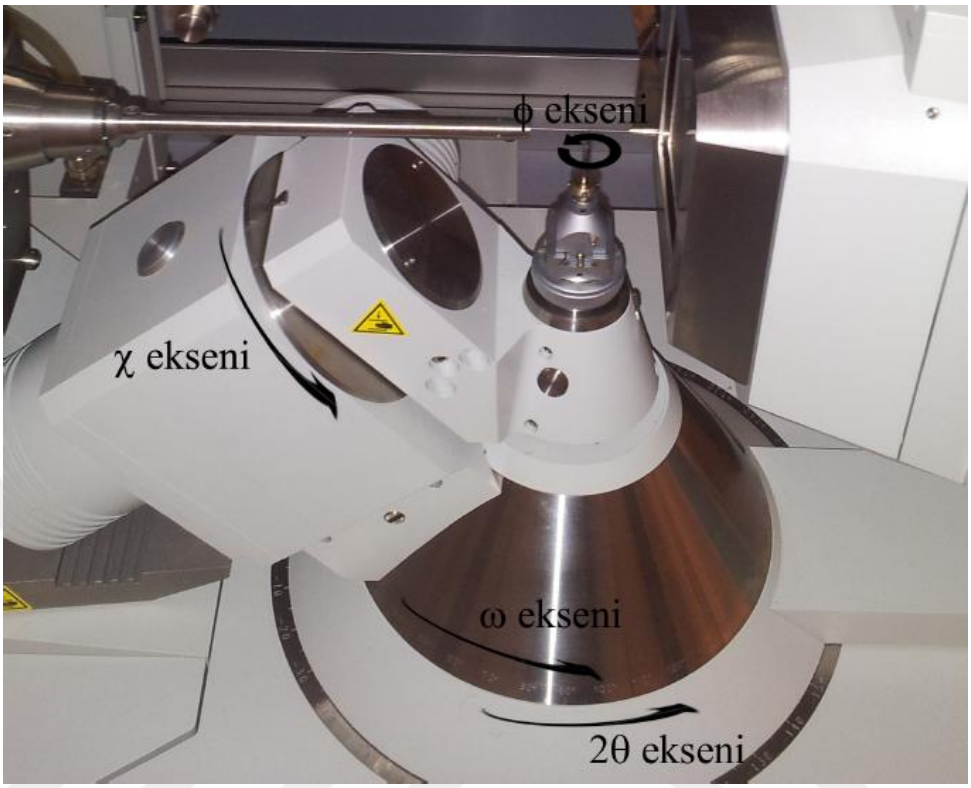
Tek Dalgaboylu X–ışını Kaynağı: Tek dalga boylu X–ışını kaynağı arttırıcı molibden ya da bakır olabilir. Maksimum şiddet verecek şekilde dizayn edilmiştir. Monokromotor ışın sağlar. Uzun ince seramik X–ışını tüpü (2,2-3kW), hızlı toplamayı sağlayan X–ışını radyatör kapağı (shutter) ve tek kılcal kolimatörlerden oluşur (0,3-1 mm).

Eos CCD Detektörleri:

Hız: Görev zamanı (duty cycle), CCD çiplerinin çıktısını alan, verileri sayısallaştıran ve verilerin kayıt ortamına yazılmasının sağlandığı zamandır. Eos detektörleri için görev zamanı 512x512 piksel alan içinde 0,28 saniyedir.

Duyarlılık: Yansıma şiddetlerini ölçme yeteneği (Detective Quantum Efficiency) (DQE) olarak adlandırılır. Oxford kırınımının CCD detektörleri yansımanın gücüne bağlı olarak 0,6-0,85 aralığında yüksek bir ölçme yeteneğine sahiptir. Burada sınır

1’ dir. Şiddetli ve zayıf yansımaların her ikisi de ölçülürken olağanüstü bir duyarlılıkla iletilir.



Şekil 2.3 Dört eksenli kappa geometrisinin şematik gösterimi.

Verim: Elektronların X–ışını fotonlarına dönüşme oranı verim olarak nitelendirilir. Oxford kırınım detektörü Eos 330e/X–ışını molibden kazanımı sağlar ve bunlar CCD’ nin günümüzde mevcut en yüksek kazançlarıdır.

Hassaslık: Her bir X–ışını şiddetinin dijital sinyal olarak dönüşümüyle ilişkilidir. Kalın telli bitlerin sayısı ne kadar çoksa (yazılım yok) engellenen verilerin dijitalleştirilme sayısı o kadar çoktur ve sonuç olarak buradan yüksek hassasiyette veri toplanır. Eos, 18 bit iletim kablosu ile en yüksek hassasiyette mevcut CCD detektörlerden biridir.

Dinamik Alan: Bu aynı alan üzerinde zayıf ve güçlü yansımaları aynı anda ölçebilme yeteneğidir. Eos’ un dinamik alanı %50’ den büyük ve eşittir. Bu durum

herhangi bir CCD detektörünün en yüksek değeridir. Eos detektördeki aktif alan diyagonal 92 mm' dir.

Crysalis Pro Yazılımı:

Otomatik Kristal Görüntüleme: CrysAlis^{Pro} 'nun önemi otomatik kristal görüntüleme, veri toplama ve yazılım birimi stratejisidir. Tipik bir kristal için deney öncesinde beş dakikadan daha kısa bir sürede kristal kalitesini değerlendirmek için kayıt alınır. İlk veri işleminden CrysAlis^{Pro} kristal kalitesini değerlendirir ve kullanıcıya birim hücre hakkında ve tüm veri toplama için önerilen zaman ve çözüm aralığında hesaplanan şiddet hakkında bilgi verir.

Hızlı Strateji Yazılımı: Deney öncesinde CrysAlis^{Pro} strateji yazılımı hızlı ve yüksek kalitede veri toplamak için uygun koşulları hesaplar. Kristalin yönelimi ve birim hücresi üzerine bağlı kalarak bütün stratejileri hesaplamak yerine önceden belirlenmemiş stratejileri kullanır. Kullanıcı zaman ve çözünülürlük çeşitliliğini içeren hedeflerin en uygun genişliğini bulmayı kontrol eder. Buna ek olarak sınırlamalar ve kısıtlamalarda yapılabilir.

Otomatik ve Eş Zamanlı Veri İndirgeme: Veri toplamanın başlaması ile otomatik olarak en iyi veri kalitesini elde edebilmek için uygun parametrelerle veri indirgeme işlemi yapılır. Veri indirgeme veri toplamayla eş zamanlı olduğu zaman veri işleme daima mevcuttur.

Absorbsiyon Düzeltme Yeteneği: Otomatik veri indirgeme ve işlemenin bir bölümü olarak deneysel absorbsiyon düzeltmesi veriye uygulanır.

CrysAlis^{Pro} yazılımı, *AutoChem* yazılımıyla bütünleşik olarak çalışarak mevcut alınmış verilerden yola çıkılıp deney daha sonlanmadan yapının kısmi veriyle çözümü yapılmasına olanak sağlar. CrysAlis^{Pro} yazılımı kırınım verilerini *OLEX2* (Dolomanov ve diğer., 2009), *SHELX* (Sheldrick, 1997), *JANA2006* (Petricekve diğer., 2006) gibi kristal yapı çözüm programlarında ve *MOSFLM* (Leslie ve Powell,

2007) ve *XDS* (Kabsch, 2010) gibi veri indirgeme programlarında kullanılacak biçimde *HKLF*' in farklı formatlarında elde edilebilir.

Yansıma Arama: Kristal sistemi veya birim hücre hakkında hiçbir bilgiye sahip değilken örnek difraktometreye yerleştirilir, bu bilgiler kesin bir şekilde elde edilir. Dört-eksenli difraktometrede başlangıç yönelim matrisi ve birim hücre belirlenmesinde iki temel yöntem vardır. İlk yöntemde 2θ, ω, χ eksenleri rastgele değerler alır ve ϕ ekseni 180° veya 360° döndürülerek kırınımın gözlendiği değerler kaydedilir. Yansıma arama işlemi burada sistematik olarak yapılabildiği gibi rastgele konumlarda denenerek de yapılabilmektedir.

İndisleme, Yönelim Matrisi ve Birim Hücre Belirlenmesi: Yansıma arama işlemi sonucu belli bir sayıda elde edilen yansımalara ait 2θ, ω, κ, ϕ açıları arıtılır. Bu yansımalardan birim hücre parametreleri standart sapmalarıyla beraber hesaplanır. Böylece kristal sistemi tayin edilmiş olur. Seçilen eksene göre birim hücrenin dönüşümü yapılarak elde edilen yansımalar yeniden indislenir. Bu yansımalara ait ω taraması yapılarak yansıma şiddetlerinin profili belirlenir, yansıma piklerinin merkezlenmesinin ve simetrisinin iyi olup olmadığı incelenir. Bu aşamadan sonra veri toplama işlemine başlanır. Birim hücre ve yönelim matrisinin hassas olarak belirlenmesi, kırınım verisi toplama aşamasının hızlı olmasını ve doğru veriler elde edilmesini sağlar. Birim hücre ve yönelim matrisi ters örgü uzayında elde edilen yansımalar kullanılarak en küçük kareler yöntemi ile arıtılır. Veri toplama aşamasında ölçülen yansımaların indisleri, önceden (yansıma arama işlemi sonrasında elde edilen yansımalarla belirlenen) tanımlanan birim hücre kullanılarak belirlenir.

2.3 Kırınım Şiddetini Etkileyen Faktörler: Veri İndirgeme

Bir X–ışını kırınım deneyi sonucunda elde edilen Bragg yansıma şiddetleri; kristalin boyutlarına, fiziksel ve kimyasal özelliklerine, şiddet verilerinin toplandığı deneysel yöntemlerle ilgili geometrik ve fiziksel faktörlere bağlı olarak çok sayıda parametre içerir. Bragg yasasına uygun olarak kırınıma uğrayan demetin şiddeti ile

bileşke demetin genliğinin karesi arasında $I(hkl) \approx |F(hkl)|^2$ ilişkisi vardır Burada F kristal yapı faktörüdür. Yapı faktörü genliklerinin belirlenebilmesi için şiddet verilerinin indirgenmesi sırasında bu parametreler de dikkate alındığında, *hkl* düzlemlerinden yansıyan X-ışınlarının şiddeti;

$$I(hkl) = L.P.A.E.T.K.|F(hkl)|^2 \quad (2.1)$$

eşitliği ile ifade edilir. Bu parametrelerden *L* geometrik düzeltme faktörü, *P, A, T, K* ise fiziksel düzeltme faktörleridir.

2.3.1 Lorentz Çarpanı (L)

Geometrik bir düzeltme çarpanı olup, deneysel yöntemlere ve saçılma açısına bağlıdır. Bir kristalin *hkl* düzlemlerine ait şiddet değerlerinin ölçüldüğü veri toplama aşamasında; kristalin sabit açısal hızla döndüğü düşünülürse, farklı *hkl* düzlemlerinden yansıyan ışınların $\theta(hkl)$ açısına bağlı olarak kaydedilme süreleri de farklı olur. Bu da elde edilen şiddet değerlerinin farklılığına yol açar. Dört eksenli difraktometrelerde bu düzeltme $L = (sin2\theta_{hkl})^{-1}$ olarak tanımlanır.

2.3.2 Kutuplanma Çarpanı (P)

X-ışını tüpünden çıkan polarize olmamış ışınlar, örnekten saçılırken yansıma açısına bağlı olarak kutuplanırlar. Bu kutuplanma Bragg yansıma şiddetlerinde azalmaya neden olur. Veri toplama sırasında, bu olumsuz etki $p = (1 + gcos^2 2\theta)/(1 + g)$ çarpanıyla düzeltilir. Kırınım deneyinde monokromatör kullanılmadıysa $g = 1$, monokromatör kullanıldığı durumlardaysa $g \neq 1$ kabul edilir (McLachlan ve Christ, 1949). Kutuplanma faktörü, kullanılan kırınım yönteminden bağımsız olup sadece θ_{hkl} yansıma açısına bağlıdır (Cullity, 1966).

2.3.3 Soğurma Düzeltmesi (A)

Bir kristalden geçen X–ışınları demetinin bir kısmı kristal tarafından soğrulur. Soğrulma miktarı, ışın demetinin kristal içinde aldığı yola (*t*), kristalin çizgisel soğurma katsayısına (μ) bağlıdır ve Lambert Beer yasası ile verilir (Beer, 1852; Pfeiffer ve Liebhafsky, 1951).

$$I = I_0 e^{-\mu t} \tag{2.2}$$

I_0 şiddetindeki bir X–ışını demeti *t* kalınlığındaki bir kristali geçtiğinde soğurma ve saçılmalar sebebiyle şiddetinde bir azalma olur. Soğurma durumunda elektromanyetik enerji termal enerjiye dönüşür. *I,* X–ışınının kristali geçtikten sonraki şiddetidir. Soğurma düzeltmesinin gerçekleşmesi, çizgisel soğurma katsayısının hesaplanmasıyla mümkündür. Çizgisel soğurma katsayısı (μ); moleküldeki atomların kütle soğurma katsayısı (μ/ρ), kristalin yoğunluğu *d ve* her bir atomun moleküldeki ağırlık yüzdesi *P* parametrelerine bağlıdır.

$$\mu = d \sum_i P_i \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i \tag{2.3}$$

Organik kristaller hafif elementler içerdikleri için, soğurma katsayıları oldukça küçüktür. Fakat ağır atom içeren veya plaka, iğne şeklindeki kristallerde veri kalitesi sağlamak için soğurma düzeltmesi yapmak gerebilir.

2.3.4 Sönüm Düzeltmesi (E)

Kristalin iç düzlemlerinden yansıyarak kırınıma uğrayan X–ışınlarının şiddetlerinde meydana gelen azalmayı düzeltme amacıyla uygulanır. Düzlemler arası mesafenin küçük olduğu kristallerde bu şiddet azalması daha fazla görülür. Birincil ve ikincil olmak üzere iki tür sönüm vardır. Birincil sönüm; kristal bir yapıdaki alt düzlemlerin gelen X–ışınlarını daha az alması sonucu verecekleri yansıma şiddetlerinin azalması olayıdır. Mükemmel kristallerde en büyüktür. Mozaik yapı gösteren gerçek kristallerde ise, mozaiklik arttıkça birincil sönüm azalır. İkincil sönüm ise çok daha önemlidir. Kristal yüzeyi yeterince mükemmelse, kristal

yüzeyine gelen X-ışınlarının büyük bir kısmı yansır ve derinlerdeki yansıtıcı düzlemler daha az ışınım aldıklarından, verecekleri yansıma şiddetleri de daha az olur. Bu etki küçük $sin\theta/\lambda$ değerleri için daha büyük olur. Yeterince küçük kristaller için bu etki ihmal edilebilir. İkincil sönümü engellemek için, kristal yüzeyleri azot buharına tutulur veya yüzeyi ince bir cisimle çizilir.

2.3.5 Sıcaklık Çarpanı (T)

Doğadaki tüm yapılar, minimum enerjili durumda bulunma eğilimindedirler. Mutlak sıfır sıcaklığı üzerindeki atomlar, bu minimum enerji konumları etrafında titreşim hareketi yaparlar. Bir X–ışını kırınımı deneyinde, kristali oluşturan atomların titreşim genliklerinin ortam sıcaklığına bağlı olarak değişmesi, bağıl koordinatlarını ve X–ışını kırınım desenini de etkiler. Elektron bulutu daha geniş bir hacme yayılır, bu da kristalden kırınan X–ışını şiddetlerinde azalmaya neden olur. Bu etki *Debye–Waller Sıcaklık Çarpanı* ile düzeltilir. *T* çarpanı; *B* izotropik (*yön–bağsız*) sıcaklık faktörü, λ kullanılan X–ışınının dalgaboyu ve θ kırınım açısı olmak üzere exp $(-Bsin^2\theta/\lambda^2)$ ile tanımlanır (Wilson, 1949). *U* ısıl yerdeğiştirme parametresi olmak üzere $B = 8\pi^2U^2$ ilişkisi mevcuttur ve birimi $Å^2$'dir. Anizotropik (*yön–bağlı*) titreşim durumunda *U* yerine, bu tensörün izinin 1/3'ü olan U_{iso} hesaplanarak anizotropik sıcaklık faktörü hesaplanır. U_{iso} ile anizotropik titreşim parametresi *B* arasında $B = 8\pi^2U_{iso}$ ilişkisi vardır. Büyük kırınım açılarında sıcaklık çarpanının etkisi de büyük olmaktadır. Bu sebeple X–ışını kırınım deneylerini düşük sıcaklıklarda gerçekleştirmek bu etkinin azaltılması açısından önemlidir.

2.3.6. Ölçek Çarpanı (K)

Kristalin *hkl* düzlemlerinden elde edilen şiddet değerleriyle, hesaplanan şiddet değerlerinin aynı skalada olmasını sağlamak için ölçek (skala) çarpanı kullanılır. Bu tez çalışması kapsamında kullanılan SHELXL-97 yazılımı ölçek çarpanını hesaplarken, tüm veri seti üzerinden ölçülen yapı faktörü genliklerinin karelerinin ortalamasının hesaplanan yapı faktörü genliklerinin karelerinin ortalamasına oranını dikkate alır $[|F_{den}|^2 = K|F_{hes}|^2]$.

2.4 Yapı Faktörü ve Elektron Yoğunluğu

Kristal yapıyı oluşturan atomlar, elektron yoğunluğunun en büyük olduğu konumlarda bulunurlar ve üç boyutlu periyodik bir yapıya sahiptirler. Bu durum elektron yoğunluğunu temsil eden yoğunluk fonksiyonunun da periyodik olmasını gerektirir. Elektron yoğunluğu fonksiyonu $\rho(\boldsymbol{r})$, yine periyodik bir fonksiyon olan Fourier serileriyle ifade edilir. Birim hücredeki elektron yoğunluğunun Fourier dönüşümü *kristal yapı faktörü* olarak tanımlanır ve birim hücre içindeki tüm atomlardan saçılan toplam dalga genliğinin, bir elektrondan saçılan dalga genliğine oranıdır. **r**, normal örgü öteleme vektörünü ve **h**, (hkl) kırınımın oluşturdugu Miller indisleri ile ifade edilen düzlemi gösterecek olursa;

$$F_{\mathbf{h}} = \sum_{j=1} f_j \exp\left(2\pi i\, \mathbf{h}\cdot\mathbf{r_j}\right) \qquad (2.4)$$

denklemi elde edilir. Burada f_i, atomik saçılma faktörüdür ve bir atomun saçtığı dalga genliğinin bir elektrondan saçılan dalga genliğine oranıdır. Atomik saçılma faktörü, elektronların sayısına ve dağılımına, gelen ışının dalgaboyuna ve saçılma açısına bağlıdır.

Denklem 2.4 içindeki **(r·h)** çarpımı $hx_j + ky_j + lz_j$ ifadesine eşittir. Kristal yapı faktörü kompleks bir nicelik olup reel ve sanal olmak üzere iki bileşeni vardır.

$F_{hkl} = A_{hkl} + iB_{hkl}$ olmak üzere;

$A_{hkl} = \sum_{i=1}^{N} f_i \cos\phi_i$; $\quad B_{hkl} = \sum_{i=1}^{N} f_i \sin\phi_i$ şeklinde yazılabilir.

Kristal yapı faktörüne karşılık gelen faz açısı

$$\phi_{hkl} = tan^{-1}\frac{B_{hkl}}{A_{hkl}} \qquad (2.5)$$

şeklinde yazılırsa kristal yapı faktörü;

$$F_{hkl} = |F_{hkl}|(cos\phi_{hkl} + isin\phi_{hkl}) = |F_{hkl}|e^{i\phi_{hkl}} \quad (2.6)$$

ifadesi ile verilir. Kristal yapı faktörünün Fourier dönüşümü olarak elektron yoğunluğu fonksiyonu;

$$\rho(\mathbf{r})=\frac{1}{V}\sum_{\mathbf{h}} F_{\mathbf{h}} \exp(-2\pi i\, \mathbf{h}\cdot\mathbf{r}) \quad (2.7)$$

şeklinde yazılır. Kristal yapı faktörü, simetri elemanlarının yapıda olup olmadığıyla ilgili bilgi verir, sıcaklık faktörü, skala faktörü ile ilgili fikir oluşturur. Ancak üç boyutlu bir elektron yoğunluğu haritası (*e-map*) elde etmek için faz açılarına da ihtiyaç duyulur. Faz açıları deneysel olarak belirlenemediğinden bu sorun kristalografide *faz problemi* olarak ifade edilir. Faz bilgisinin elde edilmesi matematiksel yaklaşımlarla mümkündür (Stout ve Jensen, 1989).

2.5 Faz Sorunu ve Yapı Çözümü Yöntemleri

Faz sorununu çözmek için kullanılan yöntemler yapı çözümü yöntemleri olarak bilinir. Fazların doğrudan belirlenebilmesine yönelik bir yaklaşım olan yapının tahmin edilmesi, saçılan atomların konum bilgisi yardımıyla bir başlangıç modelinin oluşturularak deneysel olarak gözlenen sonuçlarla karşılaştırılmasını esas alır. Faz sorununun çözülebilmesi için, atom çiftleri arasındaki vektörlerin piklerini gösteren Patterson haritasının yorumlanması temeline dayanan Patterson yöntemi ve daha sonra ise doğrudan yöntemler kullanılmıştır.

2.5.1 Patterson Yöntemi

Yapı çözümüne yönelik ilk sistematik çalışma, ölçülen şiddetlerin Fourier dönüşümü olan bir harita (Patterson haritası) tanımlayan Patterson (1934, 1935a; b) tarafından ortaya konmuştur. Patterson fonksiyonu P(r), fazlara ihtiyaç duymaksızın şiddetleri Fourier katsayıları olarak ele alır ve bu fonksiyon Friedel yasası (Friedel, 1913) kullanılarak

$$P(r)=\frac{1}{V}\sum_{h}|F(\mathbf{h})|^2\cos(2\pi\mathbf{h}\cdot\mathbf{r}) \quad (2.8)$$

yazılabilir. Patterson haritası elektron yoğunluğu haritasının harmanlanması sonucunda elde edilir:

$$P(r) = \int_V \rho(\boldsymbol{u})\rho(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{u})du \quad (2.9)$$

Eşitlikte, (u) sabit bir vektörü $\rho(u)$ ve $\rho(r-u)$ sırasıyla (u) ve $(r-u)$ noktalarındaki elektron yoğunluğunu temsil ederler.

Patterson fonksiyonu birim hücre içindeki atom çiftlerinin oluşturduğu piklerin üst üste gelme durumunu gösterir. Üst üste binen piklerin olmadığı durumda ise, birim hücredeki atomlar arası tüm vektörlerin konumlarını gösterir. Birim hücresinde N tane atom bulunan bir kristal yapı için Patterson haritası $N(N\text{-}1)$ adet pik içerir. Ağır atom bulunduran yapılarda pikler daha belirgin olacağından, atomların konumları kolayca belirlenebilir.

2.5.2 Doğrudan Yöntemler

Genlik bilgisinin kullanılarak fazların belirlenmesi temeline dayanan doğrudan yöntemler, ilk olarak Harker ve Kasper (Harker ve Kasper, 1948) tarafından ortaya konmuştur. Yöntemde, çeşitli faz bağıntıları yardımı ile deneysel olarak elde edilen şiddet verilerinden bilinmeyen fazlar, matematiksel olarak hesaplanmaya çalışılır. Faz sorununu çözmeyi amaçlayan doğrudan yöntemlerin dayandığı iki önemli koşul söz konusudur (Giacovazzo ve diğer., 1992).

Birinci koşul, birim hücreye ait elektron yoğunluğunun birim hücre içindeki her noktada pozitif tanımlı olmasıdır, sıfır olabilir ancak negatif olamaz $(\rho \geq 0)$. Bu koşul birim hücre içerisinde Fourier dönüşümünü tanımlayabilmek için gereklidir, çünkü yapı faktörleri ile elektron yoğunluğu birbirlerinden Fourier dönüşümüyle elde edilebilen büyüklüklerdir. Bu düşüncenin temeli pozitif tanımlı Fourier serileri üzerine yapılan incelemeler sonucunda atılmıştır (Bricogne, 2001).

İkinci koşul ise atomiklik olarak isimlendirilir. Kristal yapıdaki atomlar birbirinden ayrık küresel nesneler olarak tanımlanır. Atomiklik kavramı birim hücredeki elektron yoğunluğu haritasında gözlenen maksimumların şiddetleriyle değil yalnızca konumlarının belirlenmesini ele alır. Bu düşünceden yola çıkarak Sayre (1952) kendi adıyla anılan denklemi ortaya koymuştur. Daha sonra elektron yoğunluğunun atom merkezleri etrafında yoğunlaştığı fiziksel gerçeğinden hareketle işaret ilişkilerini matematiksel olarak türeten Cochran (1952) tarafından bir denklem türetilmiştir. Son olarak, Zachariasen (1952) bilinmeyen fazların sembollerle temsil edilebileceği düşüncesini ileri sürmüştür.

$\rho(r)$ ve $\rho^2(r)$ için yapı faktörleri $F_{\mathbf{h}}$ ve $G_{\mathbf{h}}$; atomik saçılma faktörleri $f_{\mathbf{h}}$ ve $g_{\mathbf{h}}$ olarak ele alındığında, tüm atomların aynı olduğu durum için;

$$F_{\boldsymbol{h}} = \frac{f_{\boldsymbol{h}}}{g_{\boldsymbol{h}}} \frac{1}{V} \sum_{k} F_{\boldsymbol{k}} F_{\boldsymbol{h-k}} \qquad (2.10)$$

şeklinde yapı faktörleri arasında ki ilişkiyi gösteren *Sayre denklemi* yazılabilir ve bu denklem simetri merkezinin olup olmamasından bağımsızdır. Simetri merkezli yapı, simetri elemanlarından birinin terslenme (inversiyon) simetrisi olduğu uzay grubuna sahip yapılardır. Bu yapılarda faz belirlenme süreci simetri merkezi olmayanlardan daha kolaydır. Simetri merkezli yapılarda yapı faktörünün faz açısı 0° veya 180° değerlerini alacağından faz değeri yapı faktörünün genliğini değiştirmeyecektir. Simetri merkezi olmayan yapılarda ise faz açısı tüm değerleri alabilir.

2.10 denkleminin gerçel ve sanal kısımları birbirine oranlanırsa

$$\tan(\Phi_{\mathbf{h}}) = \frac{\sum_{\mathbf{k}} |F_{\mathbf{k}} F_{\mathbf{h-k}}| \sin(\Phi_{\mathbf{h}} + \Phi_{\mathbf{h-k}})}{\sum_{\mathbf{k}} |F_{\mathbf{k}} F_{\mathbf{h-k}}| \cos(\Phi_{\mathbf{h}} + \Phi_{\mathbf{h-k}})} \qquad (2.11)$$

eşitliği elde edilir. $F_{\mathbf{h}}$ yapı faktörü yerine $E_{\mathbf{h}}$ normalize yapı[1] faktörü cinsinden 2.11 denklemi tekrar yazılacak olursa simetri merkezi olmayan kristallerin fazlarının belirlenmesinde kullanılan

$$\tan(\Phi_{\mathbf{h}}) = \frac{\sum_{\boldsymbol{k}} |E_{\boldsymbol{k}} E_{\boldsymbol{h-k}}| \sin(\Phi_{\mathbf{h}} + \Phi_{\mathbf{h-k}})}{\sum_{\boldsymbol{k}} |E_{\boldsymbol{k}} E_{\boldsymbol{h-k}}| \cos(\Phi_{\mathbf{h}} + \Phi_{\mathbf{h-k}})} \qquad (2.12)$$

tanjant denklemi elde edilir. (Karle ve Hauptman, 1956). Tanjant denklemi kullanılarak, fazı bilinen yansımalardan yola çıkılarak faz bilgisi bulunmayan yansımaların fazları elde edilebilir.

2.6 Yapı Arıtımı

Kristali oluşturan tüm atomların konumlarını yaklaşık olarak belirleme işlemi olan yapı çözümünden sonra, kristali oluşturan atomların birim hücre içerisindeki konumlarının en uygun değerlerinin ve sıcaklık parametrelerinin belirlenmesindeki hataların en aza indirilmesi işlemi olan "*arıtıma*" geçilir. Arıtım işlemi farklı yöntemlerle gerçekleştirilebilir, ancak en yaygın kullanılan yöntemler *Fark Fourier* ve *En Küçük Kareler* yöntemleridir.

2.6.1 Fark-Fourier Yöntemi

Bu yöntemle, üç boyutlu elektron yoğunluğu haritaları (*e-map*) oluşturularak, çözüm aşamasında elde edilen moleküler yapı modeli ile gerçek yapıya ait elektron yoğunluğu haritaları arasındaki fark incelenerek yapı çözümü aşamasında belirlenemeyen atomların konumları belirlenir, atomların hesaplanan ısıl titreşimleri ile deneysel ısıl titreşimleri farklı ise hesaplanan değerler düzenlenir, böylece bağ uzunlukları, bağ açıları gibi kristalografik parametrelerdeki hassasiyetler artırılır.

[1] Normalize yapı faktörü: Yapı faktöründeki saçılma açısına olan bağımlılığın ortadan kaldırılması için kullanılmaktadır (Hauptman ve Karle, 1953). Yapı faktörü ile aynı işlevi görür, yapı faktörünün açıdan bağıımsız olarak düzenlenmiş halidir. $|E_h|^2 = \frac{|F_h|^2}{\langle |F_h|^2 \rangle}$ şeklinde tanımlanır.

Gözlenen kristal yapı faktörleri için (deneysel) elektron yoğunluğu,

$$\rho_{den}(x,y,z) = \frac{1}{V}\sum_h \sum_k \sum_l F_{den} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (2.13)$$

ve hesaplanan kristal yapı faktörleri için elektron yoğunluğu da,

$$\rho_{hes}(x,y,z) = \frac{1}{V}\sum_h \sum_k \sum_l F_{hes} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (2.14)$$

şeklinde yazılabilir. Hesaplanan ve deneysel elektron yoğunluğu arasındaki fark $\Delta\rho = (\rho_{den} - \rho_{hes})$;

$$\Delta\rho(x,y,z) = \frac{1}{V}\sum_h \sum_k \sum_l [F_{den} - F_{hes}] e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (2.15)$$

denklemiyle ifade edilir.

Fark Fourier sentezi sadece tek kristal yapılardaki eksikliklerin giderilmesinin yanında kristal olmayan veya makromoleküler sistemler için; helikal virüslerdeki ağır atomların konumlarının bulunmasında, atomik modeldeki hataların düzeltilmesinde ve su gibi küçük çözücülerin konumlarının belirlenmesinde de kullanılır (Mandelkow ve diğer, 1981; Lobert ve diğer, 1987).

2.6.2 En Küçük Kareler Yöntemi

1795 yılında, ünlü matematikçi C. F. Gauss tarafından ortaya atılan yöntem, kristal yapılar için ilk kez 1941'de Hughes tarafından melaminin kristal yapısının araştırılması sırasında geliştirilmiştir. Bir fiziksel büyüklüğün çok sayıda ölçümü yapılmış ise ölçülen büyüklüklerin en olası değerleri, büyüklüklerdeki hataların kareleri toplamını minimum yapan değerdir. Bu ifadenin kristal yapı analizindeki karşılığı ise; atomik parametrelerin duyarlılığını arttırmak için, deneysel ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki farkın karesinin minimum olmasıdır. Yapı arıtımı sırasında parametrelerde küçük değişiklikler yapılarak hesaplanan kristal yapı

faktörleri değerlerine yaklaştırılır. Gözlenen ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki fark $\Delta|F(hkl)| = |F_{den}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)|$ ise yapının en iyi parametreleri

$$Q = \sum_{hkl} w(hkl)[\Delta|F(hkl)|]^2 \qquad (2.16)$$

ile tanımlanan fonksiyonun minimum olduğu değere karşılık gelir. Burada w ağırlık faktörüdür. Yansıma şiddet verilerinin tümü aynı hassaslıkla toplanamadığı için ölçülen şiddetler, ölçümdeki hassaslık derecesine göre belirli bir ağırlık faktörü ile çarpılır. Ağırlık faktörü *w*(*hkl*), veri işleme sırasında her yansıma için belirlenir.

Q' nun minimize edilmesinde kullanılan değişken parametreler: j. atom için atomik konum parametreleri x_j, y_j, z_j, atomun titreşimi anizotropikse altı tane sıcaklık parametresi ve tüm deneysel ölçümler için geçerli olan bir skala faktörüdür. N tane bağımsız atom içeren bir yapı için (9N+1) tane parametre arıtılmalıdır.

Kısıtlamalar: Kristal yapı, geometrileri tam olarak bilinen atom gruplarından (fenil halkası gibi) oluşuyorsa bu atom gruplarının bağ uzunlukları ve açı değerleri sabitlenerek katı (rigid) gruplar olarak arıtım işlemi yapılabilir. Böylelikle arıtılan parametreler üzerinde gerekli görülen kısıtlamalar (constraint) yapılarak en küçük kareler denklemlerine eklenebilir. Her bir atom için üç konumsal parametrenin arıtılması yerine, atom grubu içerisinden bir merkez atom seçilerek bu atomun üç konumsal parametresinin ve atom grubunun eksensel doğrultularda dönmesini tanımlayan üç yönelim parametresinin arıtılması parametre sayısında önemli bir azalmaya neden olacaktır (Massa, 2004).

Kısıtlamalar genellikle hidrojen atomlarının konumlarının ve yerdeğiştirme parametrelerinin kararlaştırılmasında kullanılırlar. Elektron yoğunluğu haritasında konumlarının belirlenmesi çok zor olduğu için hidrojen atomları genellikle bağlı olacakları atoma uygun uzaklıklara ve bağlı bulundukları atomlardan hesaplanacak olan izotropik yerdeğiştirme parametrelerine sahip olacak şekilde kısıtlanarak arıtılırlar.

Sınırlandırmalar: Sınırlandırmalar (restraint) kullanılarak yapılan arıtıma, beklenilen bağ uzunluğu ve bazen bağ açısı değerleri (uygun ağırlıkların atanması ile) ek bir veri olarak dâhil edilir. Böylece hesaplanan ve ölçülen atomlar arası uzaklıklar arasındaki farkın (2.16) denklemindeki yapı faktörleri gibi en küçük kareler denklemlerindeki toplamlara katılacağı anlamındadır. Böylelikle, arıtılan parametre sayısında bir azalma meydana gelmeyecek fakat ölçülen niceliklerin sayısı artmış olacaktır. Kısıtlamaların aksine, sınırlandırmalara atanan ağırlıkların değeri değiştirilerek ya da sınırlandırma değerinin değişeceği aralık bir standart sapma yardımıyla belirlenerek sınırlandırmaların arıtıma katılma oranları değiştirilebilir.

2.6.3 *Kristal Yapının Doğruluk Derecesi*

Arıtım sürecinden sonra, çözülen yapının doğruluğu belirli kriterlere bağlıdır. Bu kriterlerden en önemlisi; arıtım işlemi ile ideal yapıya ulaşılıp ulaşılmadığını anlamak için deneysel olarak elde edilen yapı faktörü ile hesaplanan yapı faktörü arasındaki uyumu gösteren *güvenirlik (reliability) faktörü (R)'*dir.

$$R=\frac{\sum_{hkl}\left(\left||F_{den}|-|F_{hes}|\right|\right)}{\sum_{hkl}(|F_{den}|)} \qquad (2.17)$$

Deneysel ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki farkın küçük olması, kristal yapı çözümünün doğruluğunu gösterir. Arıtım döngüsünün başlarında 0,4 ve 0,5 gibi oldukça büyük değerler alan *R* çarpanının, arıtımın sonunda 0,07'den daha küçük olması beklenir. Model yapının uygunluğuna ve toplanan verilerin kalitesine bağlı olarak bu değerler değişebilir.

Arıtım işleminde daha iyi bir yakınsama sağlamak ve zayıf yansımaların arıtım işlemine katılımını azaltmak için dikkate alınan bir diğer kriter de *ağırlıklı güvenirlik faktörü* (*wR*)'dir.

$$wR = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w\left(|\,|F_{den}| - |F_{hes}|\,|\right)^2}{\sum_{hkl} w\,(|F_{den}|)^2}} \tag{2.18}$$

w, standart sapmalara bağlı olan ağırlık çarpanıdır. *Ağırlıklı güvenirlik faktörü wR*'nin 0,15'ten küçük olması beklenir.

Güvenirlik faktörlerine ek olarak yapıların doğruluk derecesini belirlemede kullanılan bir başka kriter ise *Goodness of Fit (S)* olarak adlandırılan yerleştirme faktörüdür.

$$GOF = S = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F^2_{den}(hkl) - F^2_{hes}(hkl))^2}{n - p}} \tag{2.19}$$

Burada, n ve p, sırasıyla, bağımsız yansımların ve arıtılan parametrelerin sayısını göstermektedir. Arıtım sonunda GOF değerinin 1'e yakın bir değer alması beklenir.

Diğer taraftan, arıtım süreciyle doğrudan ilgili olmamakla birlikte, kullanılan verilerin dolayısıyla da kristal örneğinin optik kalitesinin güvenilirliğini betimleyen R_{int} değeri

$$R_{int} = \frac{\sum_{hkl}(|F_{den}(hkl)|^2 - \langle|F_{den}(hkl)|^2\rangle)^2}{\sum_{hkl}|F_{den}(hkl)|^2} \tag{2.20}$$

eşitliği ile tanımlanır (Müller, 2006). Bu ifade $|F_{den}(hkl)|^2$ değerlerinin kendi topluluk ortalamasından sapma miktarı olarak görülebilir. R_{int} değerinin 0,3'e yakın olması durumunda kristal örneğin ve kullanılan verilerin yüksek kaliteye sahip olduğu söylenebilir.

BÖLÜM ÜÇ
MOLEKÜLER MODELLEME

3.1 Giriş

Moleküler sistemlerin, klasik mekanik ve kuantum mekaniği yasaları kullanılarak, bilgisayar hesaplamaları yardımıyla tüm fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesine *moleküler modelleme* denir. Günümüzde moleküler modelleme, yeni moleküllerin tasarlanması ve deneysel sonuçların yorumlanmasına yardımcı olmak amacıyla kullanılmaktadır. Bu hesapsal yöntemlerden; Moleküler Mekanik, klasik mekanik yasaları kullanılarak; yarı deneysel, *ab initio* ve yoğunluk fonksiyoneli teorisi (YFT) kuantum mekaniği yasaları kullanılarak yapılır. Temeli kuantum mekaniğine dayanan yöntemler, bazı yaklaşımlar önererek Schrödinger denklemini çözmeyi amaçlar. *ab initio* hesaplamalarında deneysel hiçbir parametre kullanılmazken, yarı-deneysel yöntemlerde deneysel parametreler ilave edilerek ab initio hesaplamalarında karşılaşılan matematiksel zorluklardan kaçınılmaya çalışılır. Her iki yöntemde de yapılan hesaplamalar dalga fonksiyonu temellidir. Ancak dalga fonksiyonu gözlenebilir bir fiziksel nicelik değildir.

YFT hesaplamaları dalga fonksiyonu yerine deneysel olarak gözlenebilir bir nicelik olan elektron yoğunluğu kullanılarak yapılmaktadır ve taban durum elektronik enerjisinin taban durumu elektron yoğunluğu (ρ) ile tam olarak belirlenebileceği düşüncesine dayanır. Bir sistemin elektron yoğunluğu ile enerjisi arasında birebir karşılık gelme ilişkisi vardır. Bu ilişkinin önemi, dalga fonksiyonu yöntemleri ile karşılaştırılarak basitçe açıklanabilir. n-elektronlu bir sistemin dalga fonksiyonu $4n$ (her elektron için üç uzaysal ve bir spin koordinatı) değişkenin fonksiyonu iken elektron yoğunluğu sadece üç uzaysal koordinatın fonksiyonudur. Dalga fonksiyonunun karmaşıklığı elektron sayısı ile artarken, elektron yoğunluğu sistemin büyüklüğünden bağımsızdır. Özetle, 3-boyutlu elektron yoğunluğu, $4n$-boyutlu dalga fonksiyonuna göre daha kolay ele alınabilir. Buradaki tek problem, elektron yoğunluğu ile enerjiyi ilişkilendiren fonksiyonellerin elde edilmesidir. YFT yöntemlerinin amacı, sözü edilen fonksiyonelleri aramaktır (Gökçe, 2008).

Fonksiyonel terimi argümanı da bir fonksiyon olan fonksiyon anlamında kullanılmıştır. Nasıl ki fonksiyon kendi tanım kümesindeki elemanları bir sayı setine (değer kümesine) dönüştürmeye yarayan matematiksel bir araçsa, bir fonksiyonel de kendi tanım kümesinin elemanlarının tamamının ya da bir kısmının aynı zamanda bir başka fonksiyonun değer kümesinin elemanları olan bir fonksiyon olarak görülebilir. Geleneksel olarak fonksiyonların argümanları parantez içinde gösterilirken, fonksiyonellerin argümanları köşeli parantez içerisinde gösterilir.

3.2 Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (YFT)

Enrico Fermi ve P. A. M. Dirac'ın 1920'lerde birbirlerinden bağımsız olarak ideal elektron gazı üzerine yaptıkları çalışmalar sonucunda, atomik ve moleküler özelliklerin elektron yoğunluğundan hesaplanabileceği fikri ortaya çıktı. Thomas (Thomas, 1927) ve Fermi (Fermi, 1927 ve 1928) atomların modellenmesinde, atomları serbest elektron gazı içindeki pozitif merkezlerin oluşturduğu şeklinde ele aldılar ve bu model Thomas-Fermi (*TF*) modeli olarak anıldı. Daha sonra Dirac (Dirac, 1930) tarafından *TF* modeli değiş-tokuş etkisini içerecek şekilde geliştirildi ve Thomas-Fermi-Dirac modeli olarak literatürdeki yerini aldı. Ancak bu model atomlar için deneysel sonuçlarla uyumlu olsa da, moleküller için başarısız oldu.

1951 yılında Slater (1951), tarafından Hartree-Fock (HF) yaklaşımının basitleştirilmesi amacıyla geliştirilen ilk kullanışlı YFT yöntemi olan X_α yöntemi ise yukarıda sözü geçen modellere göre oldukça iyi sonuçlar vermiştir (Slater, 1975). Atomlar ve katılar için geliştirilen X_α yöntemi moleküller için de kullanılmıştır. Ancak sonrasında yerini daha doğru sonuçlar veren Kohn- Sham (*KS*) eşitliklerinin ve enerjisinin kullanıldığı *YFT* yöntemlerine bırakmıştır.

3.2.1 Hohenberg – Kohn Teoremi

Günümüzdeki *YFT* hesaplamaları, Hohenberg ve Kohn'un (1964) elektronik yoğunluk hakkındaki iki teoremini temel alır. Bu teoremler, ilk olarak dejenere olmayan temel halde, manyetik alanın olmadığı durumlar için ifade edilmiş olup,

sonradan dejenere sistemler için de geçerliliği kanıtlandı. Hohenberg ve Kohn'un ilk teoremi "varlık" (*existence*) teoremi olarak adlandırılır ve taban durumdaki çok parçacıklı bir sistemin özelliklerinin (enerji gibi), elektronik yoğunluk fonksiyonunun bir fonksiyoneli olduğunu söyler. Elektron yoğunluğundan yararlanarak moleküler özellikler hesaplanabilir.

Diğer teorem ise "teklik" (*uniqueness*) teoremi olarak bilinir. Herhangi bir deneme elektron yoğunluğunun gerçek taban durumu enerjisinden daha yüksek veya ona eşit ise eşit bir enerji değeri vereceğini söyler. Yani ele alınan herhangi bir yoğunluk fonksiyonu bir ve *yalnızca* bir enerji değeri üretir ve ancak taban durumu için söz konusu bu değer, doğru (gerçek) elektron yoğunluğu kullanılarak elde edilebilir.

Hohenberg ve Kohn'un teoremlerinin uygulanabilir olmaları, fiziksel gözlenirler için ifade edilen eşitliklerin bu teoremler kapsamında yeniden türetilebilmesi ile mümkün olacaktır. Günümüze kadar uygulamalarda süre gelen *YFT* eşitlikleri Kohn ve Sham tarafından türetilmiş eşitliklerdir.

3.2.2 Kohn – Sham Enerjisi ve Denklemleri

Hohenberg-Kohn'un ikinci teoremi moleküler *YFT* hesaplamalarının temelini oluşturan *KS* (Kohn ve Sham, 1965), Öz-Uyumlu Alan (*Self-Consistent Field - SCF*) denklemlerinin türetilmesini olanaklı kılar. KS yaklaşımının temel aldığı düşünceler:

1. Moleküler enerji, terimlerin toplamı şeklinde yazılabilir. Bu terimlerden sadece bir tanesi diğerlerine göre küçük olup, bilinmeyen fonksiyoneli içerir. Böylelikle toplam enerjiye bu terimden küçük hatalar gelmesi sağlanır.

2. KS orbitallerinin ilk tahmini değerini hesaplamak için KS denkleminde bir başlangıç elektron yoğunluğu ρ seçilerek yazılır. Daha sonra bu orbitaller öz uyumlu hale getirilir. Sonuçtaki KS orbitalleri enerjiyi hesaplamak için kullanılan elektron yoğunluğunu hesaplamak için kullanılır.

Çok parçacıklı bir sistemin taban durum elektronik enerjisi; elektronların kinetik enerjileri, çekirdek–elektron çekim enerjisi, elektron–elektron itici potansiyel enerjisi toplamıdır (Born ve Oppenheimer, 1927). Tüm bu terimler taban durum elektron yoğunluğunun fonksiyonelidir.

$$E_0 = \langle T[\rho_0]\rangle + \langle V_{Ne}[\rho_0]\rangle + \langle V_{ee}[\rho_0]\rangle \tag{3.1}$$

Çekirdek–elektron etkileşim potansiyel enerjisi bir elektronun A ile etiketlenen çekirdekler ile etkileşerek oluşturduğu potansiyelin tüm 2n elektronları (çift sayıda elektronu olan kapalı kabuk modeli için) üzerinden toplamıdır:

$$\langle \mathrm{V_{Ne}}\rangle = \sum_{\mathrm{i=1}}^{\mathrm{2n}} \sum_{\mathrm{A}} -\frac{\mathrm{Z_A}}{\mathrm{r_{iA}}} = \sum_{\mathrm{i=1}}^{\mathrm{2n}} \vartheta(\mathbf{r_i}) \tag{3.2}$$

Burada $\vartheta(\boldsymbol{r_i})$ dış potansiyel olarak ifade edilebilir. Elektron yoğunluğu cinsinden ifadesi ise;

$$\langle V_{Ne}\rangle = \int \rho_0\,(\boldsymbol{r})\vartheta(\boldsymbol{r}) \tag{3.3}$$

şeklindedir. Bu durumda taban durum enerjisi şu şekilde yazılır;

$$E_0 = \int \rho_0\,(r)\vartheta(r) + \langle T[\rho_0]\rangle + \langle V_{ee}[\rho_0]\rangle \tag{3.4}$$

Eşitliklerdeki $\langle T[\rho_0]\rangle$ ve $\langle V_{ee}[\rho_0]\rangle$ terimleri bilinmediği sürece hesaplamalarda kullanılamayacağı için Kohn ve Sham tarafından etkileşimsiz elektronlardan oluşan bir referans sistemi tanımlanmıştır. $\Delta\langle T[\rho_0]\rangle$ referans sistem ile gerçek sistemin kinetik enerji farkı olmak üzere;

$$\Delta\langle T[\rho_0]\rangle = \langle T[\rho_0]\rangle - \langle T[\rho_r]\rangle \tag{3.5}$$

olarak tanımlanır.

Yine gerçek sistemin elektron-elektron itme enerjisi ile klasik Coulomb itme enerjisi arasındaki fark;

$$\Delta\langle V_{ee}[\rho_0]\rangle = \langle V_{ee}[\rho_0]\rangle - \frac{1}{2}\iint \frac{\rho_0(\boldsymbol{r}_1)\rho_0(\boldsymbol{r}_2)}{r_{12}}\, d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2 \tag{3.6}$$

olarak yazılabilir. Böylece taban durum enerjisi aşağıdaki şekilde ifade edilebilir.

$$E_0 = \int \rho_0(\mathbf{r})\vartheta(\mathbf{r}) + \langle T[\rho_r]\rangle + \frac{1}{2}\iint \frac{\rho_0(\mathbf{r}_1)\rho_0(\mathbf{r}_2)}{r_{12}}\, d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \Delta\langle T[\rho_0]\rangle + \Delta\langle V_{ee}[\rho_0]\rangle \tag{3.7}$$

Klasik yük-bulutu itme etkileşimi, elektron bulutunun kendi iç etkileşimini göz önüne almadığından fiziksel olarak sistemi eksik ele alır. Bu nedenle uygun bir değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli ile telafi edilmelidir. Denklem 3.7' de son iki terim değiş-tokuş korelasyon enerjisi terimleridir. $\Delta\langle T[\rho_0]\rangle$ terimi elektronların kinetik korelasyon enerjisini, $\Delta\langle V_{ee}[\rho_0]\rangle$ ise potansiyel korelasyon ve değiş-tokuş enerjilerini göstermektedir. Değiş-tokuş korelasyon enerji fonksiyoneli $E_{XC}[\rho_0]$ olarak adlandırılır.

$$E_{XC}[\rho_0] \equiv \Delta\langle T[\rho_0]\rangle + \Delta\langle V_{ee}[\rho_0]\rangle \tag{3.8}$$

Böylece moleküler enerji aşağıdaki ifade ile yazılır;

$$E_0 = \int \rho_0(\boldsymbol{r})\vartheta(\boldsymbol{r}) + \langle T[\rho_r]\rangle + \frac{1}{2}\iint \frac{\rho_0(\boldsymbol{r}_1)\rho_0(\boldsymbol{r}_2)}{\boldsymbol{r}_{12}}\, d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2 + E_{XC}[\rho_0] \tag{3.9}$$

Denklemdeki birinci ve üçüncü terim ρ_0 bilindiği takdirde hesaplanabilir. İlk terim

$$\int \rho_0(\boldsymbol{r})\vartheta(\boldsymbol{r})dr = \int \left[\rho_0(\boldsymbol{r}_1)\sum_A - \frac{Z_A}{\boldsymbol{r}_{1A}}\right] d\boldsymbol{r}_1 = -\sum_A Z_A \int \frac{\rho_0(\boldsymbol{r}_1)}{\boldsymbol{r}_{1A}}\, d\boldsymbol{r}_1 \tag{3.10}$$

eşitliği ile verilir. İkinci terim, etkileşimsiz elektronlardan oluşan referans sisteminin elektronik kinetik enerjisini ifade eder. Tek-elektron kinetik enerjilerinin, referans sisteminin çok-elektron taban durumu dalga fonksiyonu üzerinden toplamının

beklenen değerine eşittir ve ρ_0'dan *KS* orbitallerinin türetilmesi sonucu aşağıdaki denklem elde edilir.

$$\langle T[\rho_r]\rangle = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{2n}\langle \Psi_i^{KS}(1)|\nabla_1^2|\Psi_i^{KS}(1)\rangle \tag{3.11}$$

Son terim için ise uygun hesaplama yöntemlerine gerek duyulur. Taban durum enerji ifadesi daha açık biçimde yazıldığında;

$$E_0 = -\sum_A Z_A \int \frac{\rho_0(\boldsymbol{r}_1)}{\boldsymbol{r}_{1A}} d\boldsymbol{r}_1 - \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{2n}\langle \Psi_i^{KS}(1)|\nabla_1^2|\Psi_i^{KS}(1)\rangle + \frac{1}{2}\iint \frac{\rho_0(\boldsymbol{r}_1)\rho_0(\boldsymbol{r}_2)}{\boldsymbol{r}_{12}} d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2 + E_{XC}[\rho_0] \tag{3.12}$$

Denklemde hataya en açık terim diğerlerinden daha küçük değerler alan $E_{XC}[\rho_0]$ terimidir ve bilinmeyen bir fonksiyonel formdadır.

KS denklemleri varyasyon ilkesinden yararlanılarak elde edilmiştir. Referans sistemin elektron yoğunluğu ile gerçek sistemin elektron yoğunluğu eşitliğinden

$$\rho_0 = \rho_r = \sum_{i=1}^{2n}\left|\Psi_i^{KS}(1)\right|^2 \tag{3.13}$$

yazılabilir. Bu eşitlik, Denklem 3.12' de yerine yazıldığında *KS* denklemleri elde edilir.

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} + \int \frac{\rho(\boldsymbol{r}_2)}{\boldsymbol{r}_{12}} d\boldsymbol{r}_2 + \vartheta_{XC}(1)\right]\Psi_i^{KS}(1) = \epsilon_i^{KS}\Psi_i^{KS}(1) \tag{3.14}$$

ϵ_i^{KS}, *KS* enerji düzeylerini, $\vartheta_{XC}(1)$ ise 1 numaralı elektron için değiş-tokuş korelasyon potansiyelini ifade eder. KS denklemleri, *i*=1'den *i*=*n*' ye kadar giden tek-elektron denklemlerinin bir kümesi olduğu için sistemdeki 2*n* elektron üzerinden

ayrı ayrı ifade edilir. Değiş-tokuş korelasyon potansiyeli E_{XC}'nin ρ'ya göre fonksiyonel bir türevi olarak yazılabilir.

$$\vartheta_{XC}(\boldsymbol{r}) = \frac{\delta E_{XC}[\rho(\boldsymbol{r})]}{\delta \rho(\boldsymbol{r})} \tag{3.15}$$

(3.14) denklemi tekrar aşağıdaki şekilde ifade edilebilir.

$$\hat{h}^{KS}(1)\Psi_i^{KS}(1) = \epsilon_i^{KS}\Psi_i^{KS}(1) \tag{3.16}$$

$\hat{h}^{KS}$,*KS* hamiltoniyenidir ve denklem 3.14' de tanımlanmıştır. *YFT* formalizminde dalga fonksiyonu yerine sadece elektronik yoğunluk bulunmasına karşın Kohn-Sham denklemlerinin çözümü için Ψ^{KS} dalga fonksiyonlarına ihtiyaç duyulmaktadır.

$$\hat{h}^{KS}(1) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} + \int \frac{\rho(\boldsymbol{r}_2)}{\boldsymbol{r}_{12}} d\boldsymbol{r}_2 + \vartheta_{XC}(1) \tag{3.17}$$

ifadesinde üçüncü terim elektron-elektron Coulomb itmesini betimleyen Hartree terimi, son terim ise ϑ_{XC} ise *değiş-tokuş korelasyon potansiyeli* olarak bilinir ve tüm çok parçacık etkileşimlerini içerir. Bu iki terim elektron yoğunluğuna, *KS* orbitallerine ve dolayısıyla *KS* hamiltoniyenine bağlıdır. Bu terimlerin birbirlerine bağlı olması Kohn-Sham denklemlerinin öz-uyumlu olarak çözülebilmesini olanaklı kılar. Problem çözümünde başlangıç ρ_r yoğunluğu ile başlanıp $\hat{h}^{KS}(1)$ hesaplanır, Ψ_i^{KS}'ler için Kohn-Sham denklemleri çözülür. Bulunan Ψ_i^{KS}'lerden yeni yoğunluk hesaplanır. Bu işlem öz uyum sağlanana kadar (ardışık iki döngüde hesaplanan yoğunluklar arasındaki fark istenilen eşik değerinin altında olana kadar) devam eder.

3.2.3 Değiş Tokuş – Korelasyon Enerjisi Fonksiyoneli

Çok parçacıklı bir sistemin toplam enerjisini veren 3.14 denkleminde *değiş-tokuş korelasyon potansiyeli* ϑ_{XC} açık olarak bilinmediği için *YFT'n*de bazı yaklaşımlar kullanılarak potansiyel önerilerinde bulunulabilir. Bu yaklaşımlar aşağıda açıklanmaktadır:

Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA): Elektronik yoğunluk ρ' nun çok yavaş değiştiği sistemler için geliştirilmiş bir yaklaşımdır. 'Yerel' ifadesi elektronik yoğunluğun sadece konuma bağlı olarak hesaplanmasındandır. *YFT' nden* önce Slater tarafından bulunan X_α yaklaşımı, *LDA*'nın indirgenmiş şeklidir.

Yerel Spin Yoğunluk Yaklaşımı (LSDA): *LDA* daki gibi ϑ_{XC} potansiyeli ele alınır, ancak burada parçacıkların spinleri de göz önüne alınır. Yukarı ve aşağı spine sahip Ψ_α^{KS} ve Ψ_β^{KS} Kohn - Sham orbitalleri farklı uzaysal orbitallermiş gibi ele alınır ve ρ_α ile ρ_β elektron yoğunlukları bulunur. Bir ya da daha fazla çiftlenmemiş elektronlu sistemlere (radikaller gibi) uygulanabilirliği ve sıradan moleküllerde bile kesin olmayan E_{XC} fonksiyoneli kullanıldığından *LSDA* yöntemi tercih edilir.

Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGA): Atom / moleküldeki elektron yoğunluğu konuma bağlı olarak değişir. Konuma bağlılığın nasıl olduğu, noktasal değerlerin yanında ele alınan nokta komşuluğunda da yoğunluğun nasıl değiştiğinin bilinmesi ile mümkündür. Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımında elektronik yoğunluğunun sadece ilgili noktadaki değeri değil, o noktadaki gradyenti de ele alınarak hesap yapılır.

Hibrid (Harman) Fonksiyoneller: Farklı yaklaşımlarla tanımlanmış değiş-tokuş korelasyon enerji fonksiyonellerinin, belirli ağırlık faktörleriyle çarpılarak bütünleşik halde kullanan fonksiyonellerdir. 1993 sonrasında *HF* değiş-tokuş teriminin fonksiyonellere dâhil edilmesiyle kullanılmaya başlanmıştır. Literatürde en çok ele alınan ve bu tez çalışmasında da kullanılan hibrid fonksiyonel *B3LYP* fonksiyonelidir. Becke'nin üç parametreli *B3* fonksiyonelinden türetilmiştir. Becke'nin üç parametreli değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli (Becke, 1993);

$$E_{XC}^{B3} = aE_x^{HF} + (1-a)E_x^{LDA} + b\Delta E_x^{B88} + cE_c^{GGA} + (1-c)E_c^{LDA} \qquad (3.18)$$

a, b ve c moleküler atomizasyon enerjileri için hesaplanan değerlerle uyumlu deneysel parametrelerdir. *LYP* (Lee ve diğer., 1988, Miehlich ve diğer., 1989) ve *VWN* (Vosko ve diğer., 1980) korelasyon fonksiyonelleri kullanılarak *B3LYP* harman

fonksiyoneli oluşturulmuştur. Tez çalışmasında kullanılan paket programda Stephens, Devlin, Chabalowski ve Frisch (1994) tarafından katsayılar belirlenip kullanılan *B3LYP* fonksiyoneli 3.19 Denkleminde ifade edilmiştir.

$$E_{XC}^{B3LYP} = 0{,}2E_x^{HF} + 0{,}8E_x^{LDA} + 0{,}72\Delta E_x^{B88} + 0{,}81E_c^{LYP} + 0{,}19E_c^{VWN} \qquad (3.19)$$

3.3 Geometri Optimizasyonu ve Tek Nokta Enerjisi

Çok elektronlu sistemlerin elektronik yapısını anlamaya yönelik Born ve Oppenheimer'ın 1927'de açıkladıkları yaklaşıma göre; çekirdeğin kütlesi elektronların kütlesinden çok daha büyük olduğu için çekirdek çok daha yavaş hareket eder. Dolayısıyla toplam hamiltonyen yazılırken çekirdeklerin kinetik enerjileri hamiltonyene dahil edilse de, çekirdek konumları sabit kabul edilir. Böylece molekülün elektronik enerjisinin sadece çekirdek konumlarına bağlı olarak değiştiği söylenebilir. Moleküllerin bağ uzunluğu, bağ açısı gibi geometrik parametreleri de çekirdek konumları ile belirlendiğinden; elektronik enerji molekülün geometrik parametrelerine bağlı olur.

Moleküler modellemede hesaplamalar sistem belirli bir geometrideyken yapılır. Moleküllerdeki yapısal değişiklikler molekülün enerjisinde ve diğer özelliklerinde farklılıklar oluşturur. Molekülün yapısındaki küçük değişiklikler sonucu oluşan enerjinin koordinata bağımlılığı potansiyel enerji yüzeyi (*Potential Energy Surface – PES)* olarak tanımlanır (*N* tane atomdan oluşan bir sistemin enerjisi iç koordinatlarda 3*N*-6, kartezyen koordinatlarda 3*N* tane koordinatın fonksiyonudur). Moleküldeki atomların konumları değiştirilerek elde edilen *PES'*teki minimum noktalar, molekülün minimum enerjili konumdaki çekirdeklerin şekillenimini verir. Minimumlara karşılık gelen koordinatların aranması işlemi de *geometri optimizasyonu*dur. Optimizasyon, kuvvetin sıfır olduğu noktaya yakınsandığında süreç tamamlanmış olur.

Geometri optimizasyonları *PES*'teki minimumları araştırırken temel olarak gradiyent ve *Hessian* matrisi niceliklerini kullanır. Gradiyent, elemanları toplam

enerjinin içsel koordinatlara göre birinci türevi olan (3*N*-6)x1 boyutlu bir sütun matrisidir. *Hessian* matrisi, elemanları toplam enerjinin içsel koordinatlara göre ikinci türevleri olan (3*N*-6)x(3*N*-6) boyutlu bir kare matris olarak ifade edilebilir. Geometri optimizasyonu ve optimizasyon algoritmaları Jensen (Jensen, 2004) ve Leach (Leach,2001) tarafından ayrıntılı olarak incelenmiştir.

3.4 Baz Seti

Baz setleri atomik orbitalleri temsil etmek üzere oluşturulmuş matematiksel fonksiyon setleridir. Baz seti olarak kullanılan atomik orbitallerin doğrusal kombinasyonları ile moleküler orbitaller oluşturulur. Atomik orbitaller Slater tipi orbitaller (*STO*) ve Gaussian tipi orbitaller (*GTO*) olmak üzere iki farklı formda gösterilirler;

STO: $\chi_{\zeta,n,l,m}(r,\theta,\phi) = NY_{l,m}(\theta,\phi)r^{n-1}e^{-\zeta r}$

GTO: $\chi_{\zeta,n,l,m}(r,\theta,\phi) = NY_{l,m}(\theta,\phi)r^{2n-2-l}e^{-\zeta r^2}$

Burada N normalizasyon sabitini, $Y_{l,m}(\theta,\phi)$küresel harmonikleri, r ise elektron ile çekirdek arasındaki uzaklığı gösterir.

Baz setleri oluşturulurken atomik orbitaller sadece bir tek *STO* veya *GTO* ile gösterilmek yerine bunların doğrusal kombinasyonlarıyla ifade edildiğinde, deneysel verilerle daha uyumlu sonuçlar elde edilir. Bu nedenle *STO*'lar *GTO*'ların doğrusal kombinasyonu olarak yeniden yazılır. Atomik orbitallerin nasıl bir doğrusal kombinasyon ile oluşacağı ile ilgili çok sayıda çalışmalar yapılmış (Hehre ve diğer., 1986; Hehre, 1995) ve bu sayede birçok baz seti ortaya çıkmıştır.

Baz setleri; minimal, bölünmüş (değerlik) ve kutuplanmış baz setleri olmak üzere genel olarak üç grupta toplanır.

Minimal baz seti: Her atomik orbital için bir baz fonksiyonu seçip, serbest atomda tanımlar. Örneğin hidrojen atomu için minimal baz seti sadece *1s* orbitali iken, karbon atomu için, bir *1s*, bir *2s* ve üç tam dolu *2p* orbitalidir. En yaygın kullanılan minimal baz seti STO-nG'dir. Bunlar içinde de STO-3G baz seti en çok kullanılandır (Hehre ve diğer, 1969; Collins ve diğer., 1976).

Bölünmüş (değerlik) baz seti: Bu baz setinde her değerlik atomik orbitaline iki *STO* karşılık gelirken, her iç-kabuk atomik orbitaline bir *STO* karşılık gelir. Örneğin hidrojen ve karbon atomları için;

$H: 1s, 1s^1$ $C: 1s, 2s, 2s^1, 2P_x, 2P_y, 2P_z, 2P_x^1, 2P_y^1, 2P_z^1$

Hidrojen için bu baz setleri iki tane *1s* baz fonksiyonundan oluşur. Karbon için bir tek *1s* fonksiyonu, iki *2s* ve altı tane *2p* fonksiyonu olmak üzere toplam 9 baz fonksiyonu tanımlanır. Dolayısıyla, örneğin bir metan molekülü (CH_4) toplam baz seti 17 baz fonksiyonunudan oluşur. En genel değerlik baz setleri 3-21G ve 6-31G olarak verilir.

3-21G: Değerlik fonksiyonuları, iki *GTO*'dan oluşan bir baz seti ile bir *GTO*'dan oluşan bir baz setine bölünmüştür (3-21G'deki "21" olarak adlandırılan kısım). İç kabuk fonksiyonları ise, bir baz fonksiyonunu oluşturan üç ilkel *GTO*'dan oluşur (Binkley ve diğer., 1980, Gordon ve diğer., 1982).

6-31G: İç kabuk bölünmemiş 6 *GTO*'dan oluşur. Değerlik orbitalleri ise 3 *GTO* ve 1 *GTO* ile oluşan bir baz fonksiyonu ile tanımlanır (Ditchfield ve diğer., 1971, Binning ve Curtiss, 1990).

Kutuplanmış baz setleri: Değerlik baz setlerinin aksine her atomun tanımlanmasında taban durum için gerekli açısal momentum orbitalleri de ekleyerek, büyüklükle birlikte orbital şeklinin değişmesini de mümkün kılar. Bu etkinin hesaba katılması baz setinin yanına '*' işareti koyularak veya baz setinin sonuna hangi

orbitalin kutuplanma etkisinin katılacağı belirtilerek gösterilir (3-21G*, 6-31G(d, p) gibi).

Bağ yapmış valans elektronları ve iç elektronlar çekirdek etrafında daha yüksek elektronik yoğunluk oluşturacak şekilde bir hacim kaplarken, bağ yapmamış valans elektronları daha büyük bir elektron bulutu oluşturacaktır. Bu düşünceden hareketle baz setleri oluşturulmasında valans orbitalleri için nüfuz etme etkisi de hesaba katılır. Nüfuz etme etkisi '+' işareti ile gösterilir. Böylece, fonksiyon sayısı valans orbitalleri sayısı kadar atılır. Örneğin karbon atomu için 6-31+G* baz setinde *1s*, 2*s′*, 2*p′*, 2*p′*, 2*p′*, 2*s″*, 2*p″*, 2*p″*, 2*p″*, *3d*, *3d*, *3d*, *3d*, *3d*, *3d*, *2s*+, *2p*+, *2p*+, *2p*+ olmak üzere 19 baz fonksiyonu bulunur (Lewars, 2003).

3.5 Doğal Bağ Orbitali Analizi (DBO)

Doğal Atomik Orbital (DAO) ve Doğal Bağ Orbital (DBO) analizinde elektronların atomik ve moleküler orbitallere (MO) yerleştirilerek moleküldeki bağlar ve atomlar üzerinde popülasyonlarının incelenmesi, doğal bağ orbitalleri arasında olası tüm etkileşmelerin belirlenmesi ve ikinci dereceden pertürbasyon teorisiyle bunların enerji hesaplarının yapılması söz konusudur.

DBO analizi yönteminde moleküler düzenlenimdeki atomik orbitallerin yapısı tek-elektron yoğunluk matrisi ile tanımlanarak moleküler bağlar atomlar arasındaki elektron yoğunluğundan elde edilir. Doğal bağ orbitalleri atomik orbitallerden başlayarak moleküler orbitallere doğru giden bir serinin arasında bulunan doğal lokalize orbitallerdir. Sırasıyla, Atomik (AO), Doğal Atomik (DAO), Doğal Hibrit (DHO), Doğal Bağ (DBO), Doğal Lokalize Moleküler (DLMO) ve son olarak MO' ler oluşturulur. Bu doğal lokalize orbitaller dalga fonksiyonunun tüm özelliklerini tam ve kesin olarak taşırlar.

Tüm orbitallerin sırayla önce A merkezinde, sonra sırasıyla B merkezinde, C merkezinde, ... şeklinde yerleştiği kabul edilirse;

$X_1^A, X_2^A, X_3^A, \ldots\ldots, X_k^B, X_{k+1}^B, X_{k+2}^B, \ldots\ldots, X_n^C, X_{n+1}^C, X_{n+2}^C, \ldots\ldots$ (3.20)

yoğunluk matrisi bir merkeze ait baz fonksiyonlarının blokları cinsinden yazılabilir.

$$D = \begin{pmatrix} D^{AA} & D^{AB} & D^{AC} & \vdots \\ D^{AB} & D^{BB} & D^{BC} & \vdots \\ D^{AC} & D^{BC} & D^{CC} & \vdots \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ddots \end{pmatrix} \quad (3.21)$$

D^{AA} bloğunu köşegenleştiren değerler, moleküler düzenlenimde A atomunun doğal atomik orbitalleridir. Aynı durum D^{BB}, D^{CC} , ... blokları için de söz konusudur. DAO'ler ortogonal olmadığından dolayı bu orbitalleri kullanarak yapılan popülasyon analizinde, orbital doluluk sayıları toplam elektron sayısına eşit olmayacaktır. Bu nedenle, orbitaller ortogonal hale getirilmelidir.

DAO'ler, izole bir atomun dolu atomik orbitallerine karşılık gelen "doğal minimum baz" (natural minimal basis) orbitalleri ve doluluk sayısına bağlı olan doğal Rydberg orbitalleri olmak üzere ikiye ayrılabilir. Doğal minimum baz olarak belirtilen DAO'ler güçlü bir şekilde doldurulmuş iken, Rydberg DAO'lerinin doluluk oranı sıfıra yakındır.

Yoğunluk matrisi DAO'ler cinsinden yazıldıktan sonra atomlar arasındaki bağlar köşegen-dışı elemanlardan bulunabilir. Bu işlemin basamakları şöyledir:

1 Yoğunluk matrisinde bir atomik bloğun doluluk oranı 2'ye çok yakın (> 1,999) olan DAO'leri kor orbitaller olarak adlandırılır ve bu orbitallerin yoğunluk matrisine olan katkıları çıkarılır. Çünkü kor elektronlarının ve ortaklanmış elektron çiftlerinin yerleştiği bu orbitaller kimyasal bağlanmaya katkı vermezler.
2 Yoğunluk matrisinde bir atomik bloğun doluluk oranı 2'ye yakın (> 1,90) olan DAO'leri ortaklanmamış elektron çiftlerini barındıran orbitaller olarak adlandırılır ve moleküldeki kimyasal bağlanmaları elde etmek için bu orbitallerin yoğunluk matrisine olan katkıları çıkarılır.

3 Bu basamakta atom çiftleri (AB, AC, BC, ...) göz önüne alınır. Kor ve ortaklanmamış elektron çiftlerini içeren orbitallerin katkıları çıkarılmış olan yoğunluk matrisinde ikili alt-bloklar köşegenleştirilir. Elde edilen özvektörler DBO'leridir ve bunlara karşılık gelen özdeğerler de elektron popülasyonunun sayısal değerleridir.

4 Kor, ortaklanmamış elektron çiftlerini içeren ve bağ orbitallerinin doluluk sayılarının toplamı elektron sayısından küçükse bağa katılan elektronların sayıca daha fazlasını elde etmek üzere bir önceki basamak tekrar edilerek yeni DBO'leri oluşturulur.

DBO'leri elde edildikten sonra DAO'lerin doğrusal bileşimi olarak yazılıp hangi atomik orbitallerin bağa katıldığı belirlenebilir. DBO'lerinin oluşturduğu bir bağ, σ_{AB}, A ve B atomlarının değerlik hibritlerinin ya da DHO'lerinin (h_A ve h_B) cinsinden

$$\sigma_{AB} = c_A h_A + c_B h_B \tag{3.22}$$

şeklinde yazılabilir. Burada, c_A ve c_B, sırasıyla, A ve B atomlarının kutuplanma katsayıları olup, $|c_A|^2 + |c_B|^2=1$ koşulunu sağlarlar. $c_A = c_B$ durumu kovalent, $c_A >> c_B$ durumu ise iyonik bağı betimlemektedir. (3.22) eşitliğine benzer şekilde anti-bağlanma için

$$\sigma^*_{AB} = c_A h_A - c_B h_B \tag{3.23}$$

yazılabilir. h_A ve h_B hibritleri, klasik Pauling hibritleşme şemasına uygun olarak, A ve B atomlarının DAO'lerinden inşa edilirler fakat DHO'lerin hibritleşmeleri ve kutuplanmaları elektron yoğunluğunun mümkün olan en iyi betimlemesini verecek şekilde nümerik olarak optimize edilir.

DBO analizinde, verici (donör) Lewis tipi DBO' lar ile alıcı (akseptör) non-Lewis doğal bağ orbitalleri arasında olası tüm etkileşmeler, idealize Lewis yapılarının yerelleştirilmiş doğal bağ orbitallerindan alıcı non-Lewis orbitallere doğru doluluk (occupancy) kaybına yol açmaktadır. Bu nedenle bu etkileşimler sıfırıncı dereceden

doğal Lewis yapılar için lokalize olmamış düzeltmeler olarak adlandırılır. Her bir donör DBO (i) ve akseptör DBO (j) için, kararlılık enerjisi E(2),

$$E(2) = \Delta E_{ij} = q_i \frac{F(i,j)^2}{\varepsilon_j - \varepsilon_i} \quad (3.24)$$

denklemi ile verilir. Burada qi, verici orbital doluluğu, ε_i ve ε_j, diyagonal elemanlar (orbital enerjileri) ve F(i, j) ise diyagonal olmayan NBO Fock matris elemanlarıdır.

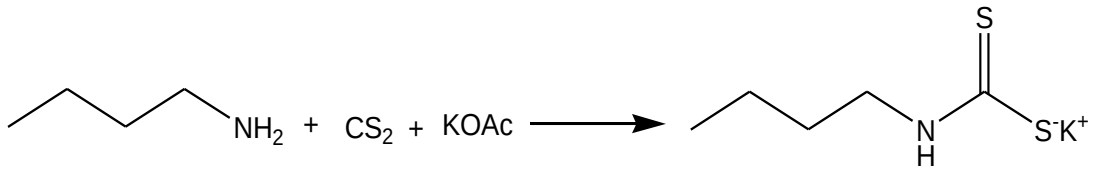
BÖLÜM DÖRT
DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE HESAPLAMALAR

4.1 [3-bütil-4-(3-metil-3-mesitilsiklobüt-1-il)-1,3-tiyazol-2(3H)-tiyon], ($C_{21}H_{29}NS_2$)

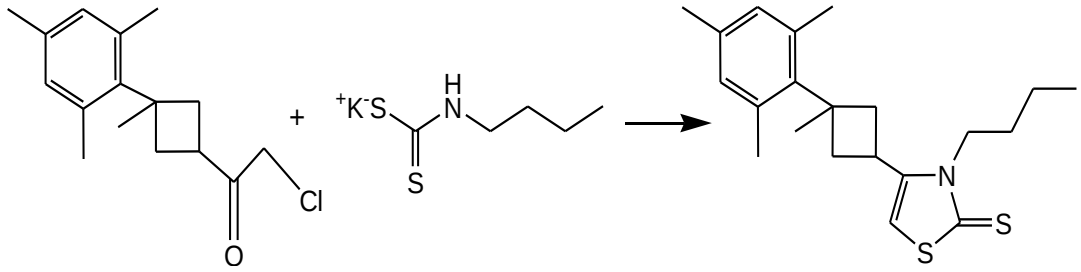
4.1.1 ($C_{21}H_{29}NS_2$) Bileşiğinin Sentezi

Potasyum asetat, (9,8 g, 0,1 mol), 0°C' de dietil eter (50 mL) içerisinde çözülmüş bütilamin (7,3 g, 0,1 mol) çözeltisine ilave edilmiştir. 30 dakika karıştırıldıktan sonra karbondisülfür (7,6 g, 0,1 mol) 1 saat boyunca 0-10°C' de damla damla eklenmiştir. Reaksiyon karışımı, 18 saat boyunca 25-30°C' de karıştırılmıştır. Elde edilen katı madde süzülerek alınıp, dietil eter (150 mL) ile yıkanmış ve 25-30°C' de havaya açık kurutulmuştur. Potasyumbütilditiyokarbamat tuzu, [$C_4H_9NHC(=S)SK$], %97 verimle elde edilerek tekrar saflaştırılmadan kullanılmıştır (Şekil 4.1a).

2-kloro-1-(3-metil-3-mesitilsiklobütil)etan-1-on, (0,053 g, 0,02 mol), sentezlenen potasyum tuzunun (5,62 g, 0,03 mol) etanol (50 mL) içerisindeki karışımına kısımlar halinde ilave edilmiştir. 50 dakika boyunca karıştırıldıktan sonra, sıcaklık 20°C' den 40°C' ye yükseltilmiştir. Reaksiyon karışımı, bu sıcaklıkta 4 saat boyunca geri soğutucu altında (78-80°C) ısıtıldıktan sonra soğumaya bırakılmıştır. Karıştırma işlemi 24 saat boyunca 25-30°C sıcaklıkta sabit tutulmuştur. 5°C' ye soğutulduktan sonra, 60 mL su ilave edilmiştir. Katı ürün 3-bütil-4-(3-metil-3-mesitilsiklobut-1-il)-1,3-tiyazol-2(3H)-tiyon, süzülerek toplanıp su ile yıkanmıştır, etanol içinde tekrar kristallendirilmiş ve 25-30°C' de kurutulmuştur (%85). (Şekil 4.1b).



(a)



(b)

Şekil 4.1 ($C_{21}H_{29}NS_2$) bileşiğine ait sentez şemaları [(a) ve(b)].

^{1}H– ve ^{13}C–NMR spektrumları $CDCl_3$ içinde JEOL 90-MHz spektrometresi ile kaydedilmiştir. Kimyasal kayma değerleri (δ) tetrametilsilan (TMS) referans olarak kullanılarak (ppm) skalasında seçilmiş ve çiftlenme sabitleri (J) Hertz (Hz) olarak rapor edilmiştir. Elemental analiz Thermo Flash2000 (CHNS) analiz cihazı kullanılarak yapılmıştır. Erime noktaları, Stuart SMP40 erime noktası cihazı ile ölçülmüş ve düzeltilmemiştir.

3-bütil-4-(3-metil-3-mesitilsiklobüt-1-il)-1,3-tiyazol-2(3H)-tiyon: beyaz kristaller (%85 verim) ^{1}H NMR ($CDCl_3$, ppm): 1,07 (t, 3H, C*H*$_3$CH$_2$), 1,14–1,75 (m, 4H, C*H*$_2$), 1,63 (s, 3H, C*H*$_3$-siklobütan), 2,2 (s, 6H, C*H*$_3$-mesitilen), 2,40–2,75 (m, 4H, siklobütan-C*H*$_2$), 3,33 (quint, 1H, siklobütan-*CH*), 4,10 (t, 2H, NC*H*$_2$), 6,16 (s, 1H, tiyazoltiyon halkası-=C*H*), 6,77 (s, 2H, aromatik mesitilen). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, ppm): 13,4, 20,1, 21,1, 24,5, 28,67, 29,3, 42,56, 40,88, 42,56, 47,18, 104,8, 130,5, 134,8, 147,3, 187,24. Anal. hesap., $C_{21}H_{29}NS_2$ için: C, 70,14; H, 8,13; N, 3,90; S, 17,83. Deneysel: C, % 70,25; H, %8,00; N, %3,85; S, %17,88.

4.1.2 ($C_{21}H_{29}NS_2$) Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı

X-ışını kırınımı deneyi için 3-bütil-4-(3-metil-3-mesitilsiklobüt-1-il)-1,3-tiyazol-2(3H)-tiyon, **1,** bileşiğine ait 0,5644×0,4676×0,3955 mm^3 boyutlarında uygun bir kristal örnek seçilerek, difraktometrenin gonyometre başlığına yerleştirilmiştir. Tüm kırınım şiddeti verileri Eos CCD alan dedektörlü Agilent Kırınım Xcalibur difraktometrisi ve tek dalgaboylu X-ışını kaynağından çıkan MoKα (λ=0,71073 Å) radyasyonu kullanılarak ω-tarama tekniği ile 293(2) K' de toplanmıştır. Veri toplama

ve veri indirgeme CrysAlis^{Pro} (Agilent, 2011) programı ile yapılmıştır. Yapı çözümünde, arıtımında ve yapının analizinde OLEX2 paket programı (Dolomanov ve diğer., 2009) kullanılmıştır. Kırınım desenindeki sistematik sönümler ve şiddet simetrileri değerlendirildiğinde bileşiğin monoklinik $P2_1/c$ uzay grubunda kristallendiği görülmüştür. Birim hücre parametreleri [3,09° < θ < 26,37°] kırınım aralığında toplanan 8596 yansıma kullanılarak belirlenmiştir. Kristal yapıyı belirlemek amacıyla [3,09° < θ < 26,37°] aralığında 4264'ü bağımsız yansıma h_{min}= –14, h_{max}=12, k_{min}= –9, k_{max}=16, l_{min}= –18, l_{max}=16 Miller indisleri değerleri arasında toplanmıştır. Yapı SHELXS–97 (Sheldrick, 2008a) programı kullanılarak direk yöntemle çözülmüştür. Yapı arıtımı asimetrik birimdeki atomik kompozisyondaki hidrojen dışındaki atomlara ait konumsal ve yön-bağlı ısıl yer değiştirme parametrelerini içeren 222 kristalografik parametre üzerinden tam matris en küçük kareler yöntemi ve SHELXL-97 (Sheldrick, 2008b) yazılımı aracılığıyla gerçekleştirilmiştir.

C–H hidrojen atomları, C–H bağ uzunlukları aromatik gruplar için 0,93, metin (–CH–) grupları için 0,98 ve metil (–CH_2–) grupları için 0,97 Å olacak şekilde U_{iso}(H)=1,2$U_{eş}$(C) titreşim parametreli binici (riding) model kullanılarak konumlandırılırken metilen (–CH_3–) grupları için C–H bağ uzunlukları 0,96 Å olacak şekilde U_{iso}(H)=1,5$U_{eş}$(C) titreşim parametreli binici model kullanılarak konumlandırılmıştır. Geometrik hesaplamalar PLATON (Spek, 1990) programı ile yapılmıştır. Moleküle ait şekiller ORTEP (Farrugia, 1997) ve PLATON (Spek, 1990) programları kullanılarak elde edilmiştir. Kristalografik veriler ile veri toplama ve arıtım sürecine ilişkin bilgiler Tablo 4.1' de verilmiştir.

3-bütil-4-(3-metil-3-mesitilsiklobüt-1-il)-1,3-tiyazol-2(3H)-tiyon bileşiğinin yapı faktörleri dışındaki diğer kristalografik verileri CCDC 1057497 kayıt numarası altında saklanan kristalografik enformasyon dosyasında (cif) bulunabilir. Dosyaya internet üzerinden www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif sayfasındaki formu doldurarak ya da data_request@ccdc.cam.ac.uk adresine e-posta ile başvurarak ulaşılabilir. Ayrıca bileşik **1**' deki hidrojen atomu hariç atomların kesirsel koordinatları ve izotropik ısısal titreşim genlikleri EK' te (Tablo 1) verilmiştir.

Tablo 4.1 Bileşik **1**' e ait kristalografik veriler, veri toplama ve arıtım sürecine ilişkin ayrıntılar.

Kristal verileri	
Kimyasal formülü	$C_{21}H_{29}NS_2$
Renk/şekil	Beyaz/prizmatik
Kristal Boyutları (mm^3)	0,5644 × 0,4676 × 0,3955
Formül Ağırlığı	359,57
Uzay Grubu	$P2_1/c$
Kristal sistemi	Monoklinik
a, b, c (Å)	11,4923(8), 13,1842(7), 14,6583(8)
α, β, γ (^{o})	90, 109,983(6), 90
Birim hücre hacmi ($Å^3$)	2087,3(2)
Z	4
P_{hes} (g/cm^3)	1,144
Soğurma katsayısı μ (mm^{-1})	0,257
F(000)	776
Veri toplama	
Difraktometre	Xcalibur, Eos
Temperature (K)	293(2)
X-ışını kaynağı/Dalgaboyu (Å)	MoK_α / 0,71070
T_{min} / T_{max}	0,908/ 0,926
Veri arıtımı	
Ölçülen yansıma sayısı	8596
Gözlenen yansıma sayısı	2953
h, k, l aralıkları	$-14 \leq h \leq 12$, $-9 \leq k \leq 16$, $-18 \leq l \leq 16$
Veri/Parametreler	4264/222
R indisleri [I>=2σ (I)]	R1 = 0,0541, wR2 = 0,1430
R indisleri [tüm veri]	R1 = 0,0817, wR2 = 0,1626
$S(F^2)$	1,033
$\Delta\rho_{min}$ / $\Delta\rho_{max}$(e $Å^{-3}$)	0,42/-0,32

4.1.3 Kuantum Mekaniksel Hesaplamalar

3-bütil-4-(3-metil-3-mesitilsiklobüt-1-il)-1,3-tiyazol-2(3H)-tiyon bileşiğinin X-ışını kırınımı sonucu elde edilen geometrisini başlangıç geometrisi olarak kabul eden optimizasyon süreci Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi kullanılarak Gaussian09W (Frisch ve diğer., 2010) yazılımı ile gerçekleştirilmiştir. Bileşiğin optimizasyonunda Becke' nin üç parametreli hibrit değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli B3LYP ve baz seti olarak 6-311G(d, p) kullanılmıştır (Becke, 1993, 1998; Lee, Yang ve Parr, 1988). Moleküldeki 194 elektron için taban durum geometri optimizasyonunda 1028 ilkel ve 646 kartezyen baz fonksiyonu kullanılmıştır. Optimizasyon sonucunda moleküler geometri şu değerlerin aşağısındaki değerlere sahip durağanımsı bir noktaya yakınsamıştır: maksimum kuvvet için $0,5\times10^{-5}$ hartree/bohr, RMS kuvvet için $0,1\times10^{-5}$ hartree/bohr, maksimum yer değiştirme için $6,23\times10^{-4}$ Å ve RMS yer değiştirme için $10,7\times 10^{-5}$ Å.

Bileşik **1**' in IR titreşim spektrumu ATR üniteli Perkin Elmer FT-IR Spektrum 100 spektrometresi ile ölçülmüştür. Bileşiğin optimize edilmiş geometrisi için B3LYP/6-311G(d, p) baz seti kullanılarak teorik IR titreşim spektrumu hesaplanmıştır. Gauss View yazılımı paket programı (Dennington ve diğer., 2007) yardımıyla moleküle ait titreşim modları belirlenmiştir. Titreşim frekansları 0,9669 katsayısı ile skalandırılmıştır (Irikura ve diğer., 2005).

Bileşik **1** molekülünde etkileşimleri daha iyi anlamak için optimize yapı üzerinden NBO analizi gerçekleştirilmiştir. NBO analizi, Gaussian 09W program paketi içerisinde B3LYP/6-311G(d, p) baz seti kullanılarak yapılmıştır.

Kararlı duıumdaki bileşiğin sınır orbitalleri incelenerek HOMO–LUMO orbitalleri hesaplanmıştır. B3LYP/6-311G(d, p) baz seti ile yapılan hesaplama sonucunda dolu olan en yüksek enerjili orbitalin enerjisi E_{HOMO}= –0,20308a.u (–5,5262 eV) ve boş olan en düşük enerjili orbitalin enerjisi E_{LUMO}= –0,03583a.u (–0,9750 eV) olarak bulunmuştur.

4.2 [3-benzil-4-(3-metil-3-fenilsiklobüt-1-il)-1,3-tiyazol-2(3H)-tiyon], ($C_{21}H_{21}NS_2$)

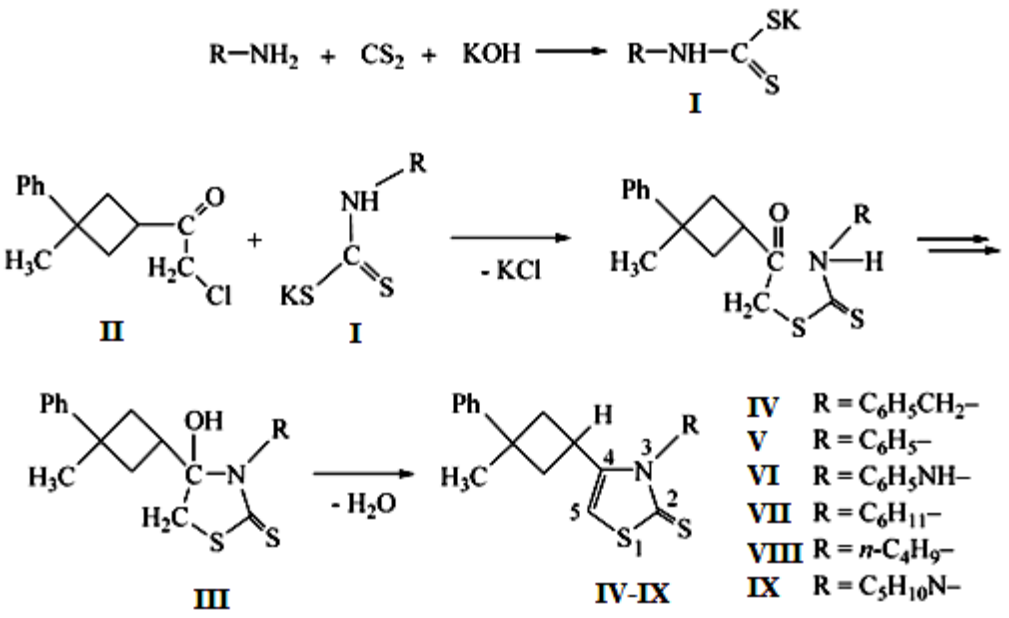
4.2.1 ($C_{21}H_{21}NS_2$) Bileşiğinin Sentezi

Potasyum benzilkarbamoditiyoat: (Başlangıç prosedürü) Potasyum hidroksit (2,80 g, 0,05 mol) 0°C' de dietil eter (20 ml) içine karıştırılmış benzilamin (5,35 g, 0,05 mol) çözeltisine kısımlar halinde ilave edilmiştir. 30 dakika karıştırıldıktan sonra karbon disülfür (4,6 g, 0,06 mol) 1 saat boyunca 0-10°C' de damla damla eklenmiştir.

Reaksiyon karışımı, 24 saat boyunca 25-30°C' de karıştırılmıştır. Elde edilen katı madde süzülerek toplanıp, dietil eter (50 ml) ile yıkanmış ve 25-30°C' de hava içinde kurutulmuştur. Potasyum benzilkarbamoditiyoat, [$C_6H_5CH_2NHC(=S)SK$], %93 verimle elde edilip bir daha arıtılmadan kullanılmıştır.

3-benzil-4-(3-metil-3-fenilsiklobüt-1-il)-1,3-tiyazol-2(3H)-tiyon:(Genel prosedür) 2-kloro-1-(3-metil-3-fenilsiklobutil)etan-1-on, (II) (4,45 g, 0,02 mol), sentezlenen potasyum tuzunun (4,4 g, 0,02 mol) etanol (40 mL) içerisindeki karışımına kısımlar halinde ilave edilmiştir. 50 dakika boyunca karıştırıldıktan sonra, sıcaklık 20°C den 40°C' ye yükselmştir. Sürekli karıştırılan reaksiyon karışımı, 4 saat boyunca geri soğutucu altında (78-80°C) ısıtılmış ve daha sonra soğumaya bırakılmıştır. Karıştırma işlemi 24 saat boyunca 25-30°C sıcaklıkta sabit tutulmuştur. 5°C' ye soğutulduktan sonra, 60 mL su ilave edilmiştir. Katı ürün süzülerek toplanarak, su ile yıkanmış ve 25-30°C' de havaya açık kurutulmuştur. Eetanol (32%), içinde tekrar kristallendirilmiş ve 151–152°C' de 3-benzil-4-(3-metil-3-fenilsiklobüt-1-il)-1,3-tiyazol-2(3*H*)-tiyon eritilmiştir. (Şekil 4.2).

IR (KBr, cm^{-1}) 1363 ve 1302 [NC(=S)S 1,3-tiyazol-2(3H)-tiyon halkası modu] ve 1577 [1,3-tiyazol-2(3H)-tiyon halkası modu], (Damico, 1986) 1024 (C=S). ^{1}H NMR (200 MHz, DMSO-d_6, ppm): δ 1,44 (s, 3H, CH_3), 2,33 2,38 (m, 4H, CH_2), 3,30 (beşli, 1H, *J* 9 Hz, siklobütan CH), 5,52 (s, 2H, CH_2 C_6 H_5), 6,20 (s, 1H, tiyazoltiyon halkası CH), 7,04–7,43 (m,10H, aromatikler).



Şekil 4.2 4-sübstitüted tiyazol-2(3H)-tiyon (IV–IX) bileşiklerinin sentez diyagramları. Bileşik **2**, IV numaralı sübstitüentin bağlanması ile oluşan bileşiktir.

^{13}C NMR (50,34 MHz, DMSO-d_6 , ppm): δ 191,82 (C_1), 107,13 (C_2), 149,94 (C_3), 31,87 (C_4), 40,97 (C_5), 41,44 (C_6), 30,40(C_7), 152,87 (C_8), 126,41 (C_9), 130,95 (C_{10}), 128,34 (C_{11}), 55,13 (C_{12}),137,11 (C_{13}), 129,87 (C_{14}), 130,44 (C_{15}), 127,82 (C_{16}). $C_{21}H_{21}NS_2$ için Anal. Hesaplamalar: C, %71,79; H, %5,98; N, %3,99; S, %18,23. Bulunan: C, %72,10; H, %6,08; N, %4,22; S, %18,39.

Bileşik **2**' ye ait tüm sentez ve spektroskopisi bilgileri literatürde ilgili çalışmada verilmiştir (Ahmedzade, 2003).

4.2.2 ($C_{21}H_{21}NS_2$) Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı

X-ışını kırınımı deneyi için 3-benzil-4-(3-metil-3-fenilsiklobüt-1-il)-1,3tiyazol-2(3H)tiyon, **2**, bileşiğine ait 0,4648×0,4513×0,2234 mm^3 boyutlarında uygun bir kristal örnek seçilerek, difraktometrenin gonyometre başlığına yerleştirilmiştir. Tüm kırınım şiddeti verileri Eos CCD alan dedektörlü Agilent Kırınım Xcalibur difraktometrisi ve tek dalgaboylu X-ışını kaynağından çıkan MoKα (λ=0,71073 Å) radyasyonu kullanılarak ω-tarama tekniği ile 293(2) K' de toplanmıştır. Veri toplama ve veri indirgeme CrysAlis^{Pro} (Agilent, 2011) programı ile yapılmıştır. Yapı çözümünde, arıtımında ve yapının analizinde OLEX2 paket programı (Dolomanov

ve diğer., 2009) kullanılmıştır. Kırınım desenindeki sistematik sönümler ve şiddet simetrileri değerlendirildiğinde bileşiğin ortorombik $Pna2_1$ uzay grubunda kristallendiği görülmüştür. Birim hücre parametreleri [2,99° < θ < 26,36°] kırınım aralığında toplanan 6170 yansıma kullanılarak belirlenmiştir. Kristal yapıyı belirlemek amacıyla [2,99° < θ < 26,36°] aralığında 2757' si bağımsız yansıma h_{min}= –12, h_{max}= 10, k_{min}= –16, k_{max}= 21, l_{min}= –8, l_{max}= 13 Miller indisleri değerleri arasında toplanmıştır. Yapı SHELXS–97 (Sheldrick, 2008a) programı kullanılarak direk yöntemle çözülmüştür. Yapı arıtımı asimetrik birimdeki atomik kompozisyondaki hidrojen dışındaki atomlara ait konumsal ve yön-bağlı ısıl yer değiştirme parametrelerini içeren 218 kristalografik parametre üzerinden tam matris en küçük kareler yöntemi ve SHELXL-97 (Sheldrick, 2008b) yazılımı aracılığıyla gerçekleştirilmiştir.

C–H hidrojen atomları, C–H bağ uzunlukları aromatik gruplar için 0,93, metin (–CH–) grupları için 0,98 ve metilen ($–CH_2–$) grupları için 0,97Å olacak şekilde Uiso=1,2Ueş(C) titreşim parametreli binici (riding) model kullanılarak konumlandırılırken metil ($–CH_3–$) grupları için C–H bağ uzunlukları 0,96 Å olacak şekilde Uiso=1,5Ueş(C) titreşim parametreli binici model kullanılarak konumlandırılmıştır. Geometrik hesaplamalar PLATON (Spek, 1990) programı ile yapılmıştır. Moleküle ait şekiller ORTEP (Farrugia, 1997) ve PLATON (Spek, 1990) programları kullanılarak elde edilmiştir. Kristalografik veriler ile veri toplama ve arıtım sürecine ilişkin bilgiler Tablo 4.2' de verilmiştir. Ayrıca bileşik **2**' deki hidrojen atomu hariç atomların kesirsel koordinatları ve izotropik ısısal titreşim genlikleri EK' te (Tablo 2) verilmiştir.

3-benzil-4-(3-metil-3-fenilsiklobüt-1-il)-1,3tiyazol-2(3H)-tiyon bileşiğinin yapı faktörleri dışındaki diğer kristalografik verileri CCDC 1401448 kayıt numarası altında saklanan kristalografik enformasyon dosyasında (cif) bulunabilir. Dosyaya internet üzerinden www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif sayfasındaki formu doldurarak ya da data_request@ccdc.cam.ac.uk adresine e-posta ile başvurarak ulaşılabilir.

Tablo 4.2 Bileşik **2**' ye ait kristalografik veriler, veri toplama ve arıtım sürecine ilişkin ayrıntılar.

Kristal verileri	
Kimyasal formülü	$C_{21}H_{21}NS_2$
Renk/şekil	turuncu/prizmatik
Kristal Boyutları (mm^3)	0,4648 × 0,4513 × 0,2234
Formül Ağırlığı	351,51
Uzay Grubu	$Pna2_1$
Kristal sistemi	Ortorombik
a, b, c (Å)	10,1027(5), 17,3913(8), 10,8832(6)
α, β, γ (^{o})	90, 90, 90
Birim hücre hacmi ($Å^3$)	1912,17(17)
Z	4
P_{hes} (g/cm^3)	1,221
Soğurma katsayısı μ (mm-1)	0,280
F(000)	744,0
Veri toplama	
Difraktometre	Xcalibur, Eos
Temperature (K)	293(2)
X-ışını kaynağı/Dalgaboyu (Å)	MoK_α / 0,71070
T_{min} / T_{max}	0,908/ 0,926
Veri arıtımı	
Ölçülen yansıma sayısı	6170
Gözlenen yansıma sayısı	2757
h, k, l aralıkları	$-12 \leq h \leq 10$, $-16 \leq k \leq 21$, $-8 \leq l \leq 13$
Veri/Parametreler	2757/218
R indisleri [I>=2σ (I)]	R1 = 0,0378, wR2 = 0,0707
R indisleri [tüm veri]	R1 = 0,0514, wR2 = 0,0760
$S(F^2)$	1,034
$\Delta\rho_{min}$ / $\Delta\rho_{max}$($e\ Å^{-3}$)	0,22/ -0,17

4.2.3 Kuantum Mekaniksel Hesaplamalar

3-benzil-4-(3-metil-3-fenilsiklobüt-1-il)-1,3tiyazol-2(3H)tiyon bileşiğinin X-ışını kırınımı sonucu elde edilen geometrisini başlangıç geometrisi olarak kabul eden optimizasyon süreci Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi kullanılarak Gaussian09W (Frisch ve diğer., 2010) yazılımı ile gerçekleştirilmiştir. Bileşiğin optimizasyonunda Becke' nin üç parametreli hibrit değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli B3LYP ve baz seti olarak 6-311G(d, p) kullanılmıştır (Becke, 1993, 1998, Lee, 1988). Moleküldeki 186 elektron için taban durum geometri optimizasyonunda 964 ilkel ve 598 kartezyen baz fonksiyonu kullanılmıştır. Optimizasyon sonucunda moleküler geometri şu değerlerin aşağısındaki değerlere sahip durağanımsı bir noktaya yakınsamıştır: maksimum kuvvet için $0{,}7\times10^{-5}$ hartree/bohr, RMS kuvvet için $0{,}1\times10^{-5}$ hartree/bohr, maksimum yer değiştirme için $7{,}04\times10^{-4}$ Å ve RMS yer değiştirme için $15{,}7\times 10^{-5}$ Å.

Bileşik **2**' nin optimize edilmiş geometrisi için B3LYP/6-311G(d, p) baz seti kullanılarak teorik IR titreşim spektrumu hesaplanmıştır. Gauss View yazılımı paket programı (Dennington ve diğer., 2007) yardımıyla moleküle ait titreşim modları belirlenmiştir. Titreşim frekansları 0,9669 katsayısı ile skalandırılmıştır (Irikura ve diğer., 2005).

Bileşik **2** molekülünde etkileşimleri daha iyi anlamak için optimize yapı üzerinden NBO analizi gerçekleştirilmiştir. NBO analizi, Gaussian 09W program paketi içerisinde B3LYP/6-311G(d, p) baz seti kullanılarak yapılmıştır.

.....Kararlı duıumdaki bileşiğin sınır orbitalleri incelenerek HOMO–LUMO orbitalleri hesaplanmıştır. B3LYP/6-311G(d, p) baz seti ile yapılan hesaplama sonucunda dolu olan en yüksek enerjili orbitalin enerjisi E_{HOMO}= –0,20602 a.u (–5,6062 eV) ve boş olan en düşük enerjili orbitalin enerjisi E_{LUMO}= –0,03954 a.u (–1,0760 eV) olarak bulunmuştur.

4.3 [2-(etilksantat)-1-(3-metil-3-fenilsiklobütil)etan-1-on], ($C_{16}H_{20}O_2S_2$)

4.3.1 ($C_{16}H_{20}O_2S_2$) Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı

X-ışını kırınımı deneyi için 2-(etilksantat)-1-(3-metil-3-fenilsiklobütil)etan-1-on, **3**, bileşiğine ait 0,5901×0,4198×0,1303 mm^3 boyutlarında uygun bir kristal örnek seçilerek, difraktometrenin gonyometre başlığına yerleştirilmiştir. Tüm kırınım şiddeti verileri Eos CCD alan dedektörlü Agilent Kırınım Xcalibur difraktometrisi ve tek dalgaboylu X-ışını kaynağından çıkan MoKα (λ=0,71073 Å) radyasyonu kullanılarak ω-tarama tekniği ile 293(2) K' de toplanmıştır. Veri toplama ve veri indirgeme CrysAlis^{Pro} (Agilent, 2011) programı ile yapılmıştır. Yapı çözümünde, arıtımında ve yapının analizinde OLEX2 paket programı (Dolomanov ve diğer., 2009) kullanılmıştır. Kırınım desenindeki sistematik sönümler ve şiddet simetrileri değerlendirildiğinde bileşiğin monoklinik $P2_1/c$ uzay grubunda kristallendiği görülmüştür. Birim hücre parametreleri [3,05° < θ < 26,38°] kırınım aralığında toplanan 6783 yansıma kullanılarak belirlendi. Kristal yapıyı belirlemek amacıyla [3,05° < θ < 26,38°] aralığında 3344' ü bağımsız yansıma h_{min}= –17, h_{max}=8, k_{min}= –5 k_{max}=14, l_{min}= –11, l_{max}=11 Miller indisleri değerleri arasında toplanmıştır. Yapı SHELXS–97 (Sheldrick, 2008) programı kullanılarak direk yöntemle çözülmüştür. Yapı arıtımı asimetrik birimdeki atomik kompozisyondaki hidrojen dışındaki atomlara ait konumsal ve yön-bağlı ısıl yer değiştirme parametrelerini içeren 183 kristalografik parametre üzerinden tam matris en küçük kareler yöntemi ve SHELXL-97 (Sheldrick, 2008) yazılımı aracılığıyla gerçekleştirilmiştir.

C–H hidrojen atomları, C–H bağ uzunlukları aromatik gruplar için 0,93, metin (–CH–) grupları için 0,98 ve metilen (–CH_2–) grupları için 0,97Å olacak şekilde Uiso=1,2Ueş(C) titreşim parametreli binici (riding) model kullanılarak konumlandırılırken metil (–CH_3–) grupları için C–H bağ uzunlukları 0,96 Å olacak şekilde Uiso=1,5Ueş(C) titreşim parametreli binici model kullanılarak konumlandırılmıştır. Geometrik hesaplamalar PLATON (Spek, 1990) programı ile yapılmıştır. Moleküle ait şekiller ORTEP (Farrugia, 1997) ve PLATON (Spek, 1990) programları kullanılarak elde edilmiştir. Kristalografik veriler ile veri toplama ve arıtım sürecine ilişkin bilgiler Tablo 4.3' te verilmiştir.

Tablo 4.3 Bileşik **3**' e ait kristalografik veriler, veri toplama ve arıtım sürecine ilişkin ayrıntılar.

Kristal verileri	
Kimyasal formülü	$C_{16}H_{20}O_2S_2$
Renk/şekil	beyaz/prizmatik
Kristal Boyutları (mm^3)	0,5901 × 0,4198 × 0,1303
Formül Ağırlığı	308,44
Uzay Grubu	$P2_1/c$
Kristal sistemi	monoklinik
a, b, c (Å)	14,2304(10), 12,0850(7), 9,5422(6)
α, β, γ (^{o})	90, 91,538(6), 90
Birim hücre hacmi ($Å^3$)	1640,41(18)
Z	4
P_{hes} (g/cm^3)	1,249
Soğurma katsayısı μ (mm-1)	0,323
F(000)	656,0
Veri toplama	
Difraktometre	Xcalibur, Eos
Temperature (K)	293(2)
X-ışını kaynağı/Dalgaboyu (Å)	MoK_α / 0,71070
T_{min} / T_{max}	0,908/ 0,926
Veri arıtımı	
Ölçülen yansıma sayısı	6783
Gözlenen yansıma sayısı	3344
h, k, l aralıkları	$-17 \leq h \leq 8$, $-15 \leq k \leq 14$, $-11 \leq l \leq 11$
Veri/Parametreler	3344/183
R indisleri [I>=2σ (I)]	R1 = 0,0539, wR2 = 0,1075
R indisleri [tüm veri]	R1 = 0,0914, wR2 = 0,1228
$S(F^2)$	1,023
$\Delta\rho_{min}$ / $\Delta\rho_{max}$(e $Å^{-3}$)	0,39/ -0,32

Ayrıca bileşik **3**' teki hidrojen atomu hariç atomların kesirsel koordinatları ve izotropik ısısal titreşim genlikleri EK' te (Tablo 3) verilmiştir.

4.3.2 Kuantum Mekaniksel Hesaplamalar

2-(etilksantat)-1-(3-metil-3-fenilsiklobütil)etan-1-on bileşiğinin X-ışını kırınımı sonucu elde edilen geometrisini başlangıç geometrisi olarak kabul eden optimizasyon süreci Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi kullanılarak Gaussian09W (Frisch ve diğer., 2010) yazılımı ile gerçekleştirilmiştir. Bileşiğin optimizasyonunda Becke' nin üç parametreli hibrit değiş-tokuş korelâsyon fonksiyoneli B3LYP ve baz seti olarak 6-311G(d, p) kullanılmıştır (Becke, 1993, 1998; Lee, 1988). Moleküldeki 164 elektron için taban durum geometri optimizasyonunda 828 ilkel ve 516 kartezyen baz fonksiyonu kullanılmıştır. Optimizasyon sonucunda moleküler geometri şu değerlerin aşağısındaki değerlere sahip durağanımsı bir noktaya yakınsamıştır: maksimum kuvvet için $0{,}7\times10^{-5}$ hartree/bohr, RMS kuvvet için $0{,}2\times10^{-5}$ hartree/bohr, maksimum yer değiştirme için $8{,}66\times10^{-4}$ Å ve RMS yer değiştirme için $23{,}2\times 10^{-5}$ Å.

Bileşik **3**' ün optimize edilmiş geometrisi için B3LYP/6-311G(d, p) baz seti kullanılarak teorik IR titreşim spektrumu hesaplanmıştır. Gauss View yazılımı paket programı (Dennington ve diğer., 2007) yardımıyla moleküle ait titreşim modları belirlenmiştir. Titreşim frekansları 0,9669 katsayısı ile skalandırılmıştır (Irikura ve diğer., 2005).

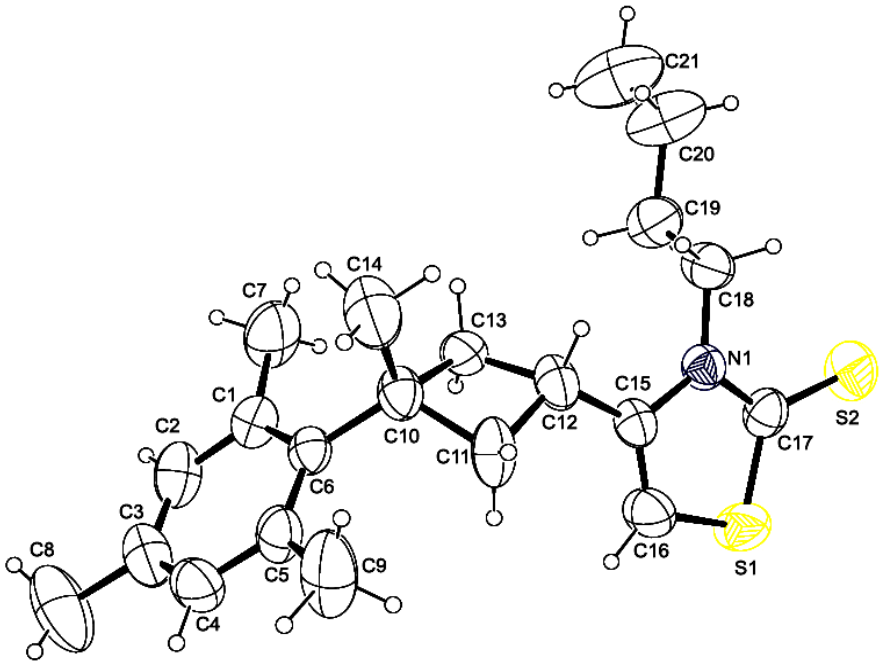
Kararlı duıumdaki bileşiğin sınır orbitalleri incelenerek HOMO–LUMO orbitalleri hesaplandı. B3LYP/6-311G(d, p) baz seti ile yapılan hesaplama sonucunda dolu olan en yüksek enerjili orbitalin enerjisi E_{HOMO}= –0,23971a.u (–6,5230 eV) ve boş olan en düşük enerjili orbitalin enerjisi E_{LUMO}= –0,05380a.u (–1,4640 eV)olarak bulunmuştur.

BÖLÜM BEŞ
SONUÇLAR VE TARTIŞMA

5.1 Bileşik 1

5.1.1 Moleküler ve Kristal yapısı

3-bütil-4-(3-metil-3-mesitilsiklobüt-1-il)-1,3-tiyazol-2(3H)-tiyon bileşiği siklobütan halkası (C10–C13), mesitil halkası (C1–C9) ve tiyazol halkası olmak (C15–C17/N1/S1) üzere üç adet halkadan oluşur. Bileşiğin moleküler yapısı Şekil 5.1' de verilmiştir. Mesitil ve tiyazol grubu siklobütan halkasına göre *cis* konumundadır. Siklobütan halkasına bağlı olan sübstitüent grupların arasındaki sterik etkiden dolayı, siklobütan halkası önemli ölçüde düzlemsellikten sapmıştır. Literatürde var olan önceki çalışmalarda siklobütan halkası için büzüşme parametresi 23,5-24,3° aralığındadır (Swenson, 1997; Allen, 1984). Siklobütan halkasının C11/C12/C13 ve C13/C10/C11 düzlemleri arasında dihedral açı değeri 26,64(21)^{o} dir ve bu değer halkanın büzüştüğünün kesin kanıtıdır. Halkaya ait bağ uzunlukları ve bağ açıları literatürdeki değerler ile uyum içindedir (Dinçer ve diğer., 2004; Koca ve diğer., 2010; Şen ve diğer.,2011; 2014).

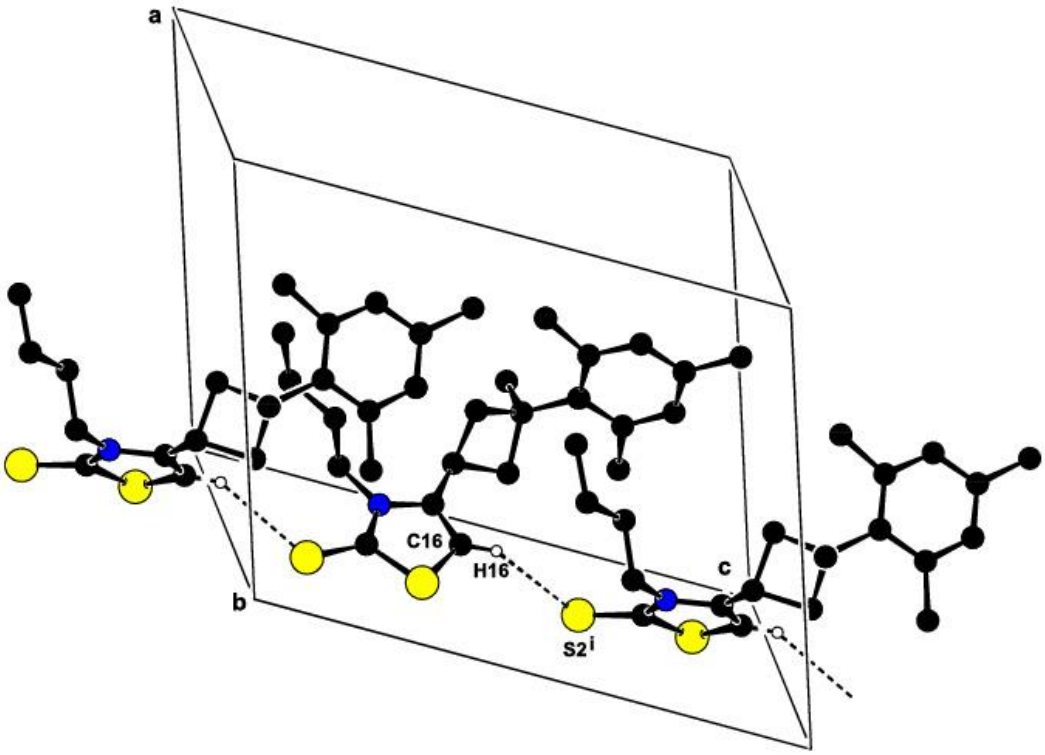


Şekil 5.1 Bileşik **1**' in %50 olasılık düzeyinde çizilmiş termal elipsoit görünümü.

Tiyazoltiyon sistemi oldukça düzlemseldir ve fenil halkasının ortalama halka düzlemi ile arasındaki dihedral açı değeri 78,99(1)^{o}' dir. Bu dihedral açı değeri, fenil-tiyazol halka sistemleri için yapılan daha önceki çalışmalarda bulunan değerlerden biraz daha küçüktür (Kırılmış ve diğer., 2005a; Kırılmış ve diğer., 2005b). C16–S1–C17 bağ açısı 91,93(13)^{o} olduğundan dolayı heterosiklik halka bozulmuş düzgün beşgen geometriye sahiptir. S1–C16 ve S1–C17 bağ uzunlukları, daha önce rapor edilen S–Csp^2 tekli bağ uzunluğu değerinden (1,76 Å) kısadır (Allen ve diğer., 1987). Bu uzunluk değerleri benzeri bileşikler ile karşılaştırılabilir (Hartung, Schneiders ve diğer., 2005; 2006). Aynı şekilde C17–S2 uzunluğu da literatür değerlerine yakındır (Hartung, Altermann ve diğer., 2005; Hartung, Schwarz ve diğer., 2006).

N1–C18–C19–C20 torsiyon açı değeri için bulunan -177,0(2)^{o} değeri bütil zincirinin trans konformasyonda olduğunu gösterir. Bütil zincirinde (C18–C21) bulunan atomların oluşturduğu ortalama düzlem ile tiyazol halkası birbirine dik olup iki düzlem arasındaki dihedral açı değeri 88,76(16)°' dir.

Bileşik C18–H18A···S2 şeklinde oluşan molekül içi C–H···S bağları ile meydana gelen S(5) halka motiflerini içermektedir (Bernstein ve diğer., 1995). C16–H16··· S2 dizilimindeki açı değeri 150° olup doğrusallığa yakındır. S2···H16 arasındaki uzaklık (2,87 Å) ve H16 atomundaki açı değeri C═S ve CH arasındaki etkileşim için C–H··· nin alıcı gibi davrandığını gösterir (Steiner, 1996; Hartung ve diğer., 2003). Bunun sonucunda oluşan moleküller arası C–H···S etkileşimleri ile moleküller birbirine bağlanarak [001] yönü boyunca bir boyutlu sonsuz zincir oluştururlar (Şekil 5.2). Molekül içi ve moleküller arası etkileşimlerin detayları Tablo 5.1' de verilmiştir. EK' te (Şekil 2) molekülün atomlarının uzay boşluklarını doldurulmuş çizimi görülmektedir.



Şekil 5.2 Bileşik **1**' in C–H···S hidrojen bağı ile bağlanması sonucunda [001] boyunca oluşan bir boyutlu sonsuz zincir. Etkileşmelere dâhil olmayan hidrojen atomları gösterilmemiştir.

Tablo 5.1 Bileşik **1**' e ait hidrojen bağ geometrisi (Å, °).

D **– H ··· *A***	***D*** **– H**	**H ··· *A***	***D*** **··· *A***	***D*** **– H ··· *A***
C16 – H16 ··· $S2^{i}$	0,93	2,87	3,706(3)	150
C18 – H18A ··· S2	0,97	2,74	3,127(3)	105
Simetri kodu: (i) x, 1/2–y, 1/2+z				

5.1.2 Kuantum Mekaniksel Hesaplamalara İlişkin Sonuçlar

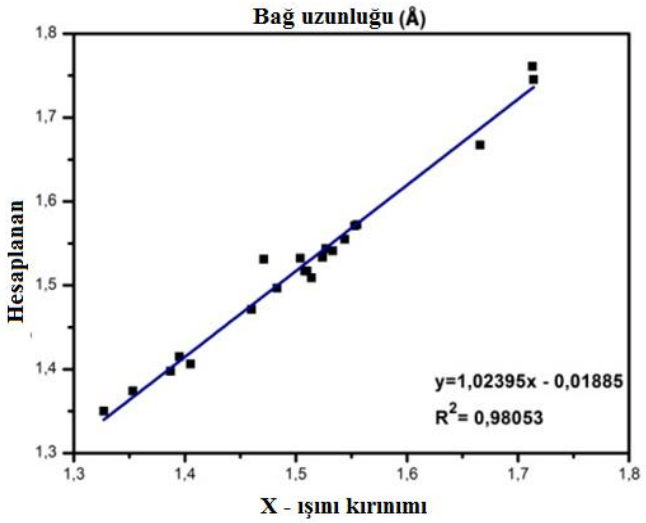
Bileşiğin optimize edilmiş geometrisi ile kristalografik olarak elde edilen geometrisine ait değerler Tablo 5.2' de karşılaştırılmıştır. Korelasyon katsayısı değerleri 1' e oldukça yaklaşmış ve bağ uzunlukları için 0,98053, bağ açıları için 0,99755 ve torsiyon açıları için 0,991 olarak hesaplanmıştır. Şekil 5.3 te gösterilen korelasyon grafiklerinden görüldüğü gibi hesaplama sonucu elde edilen veriler deneysel olarak elde edilenlerle uyum içindedir.

Tablo 5.2 Bileşik **1**' in deneysel ve hesaplanan geometrik parametrelerinin karşılaştırılması.

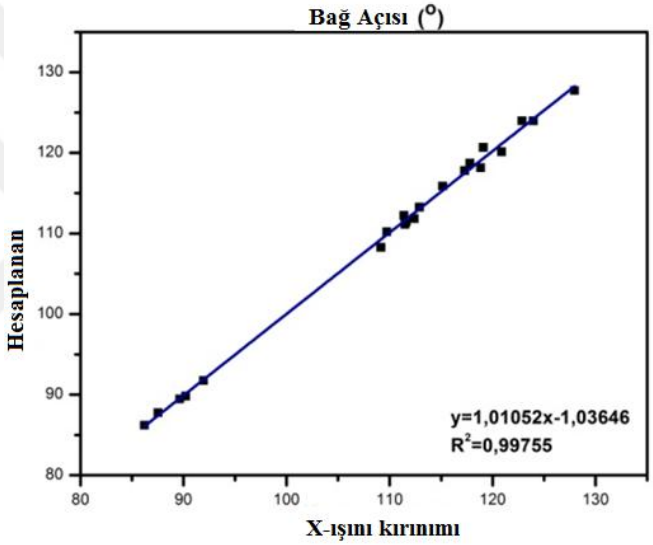
Geometrik parametreler	Deneysel (X-ışını)	Hesaplanan B3LYP/6-311G(d, p)	Geometrik parametreler	Deneysel (X-ışını)	Hesaplanan B3LYP/6-311G(d, p)
Bağ uzunlukları (Å)					
S1 – C16	1,714(3)	1,7452	C6 – C10	1,524(3)	1,5333
S1 – C17	1,713(3)	1,7610	C10 – C11	1,555(3)	1,5724
S2 – C17	1,666(2)	1,6672	C10 – C13	1,553(3)	1,5710
N1 – C15	1,405(3)	1,4064	C10 – C14	1,533(4)	1,5413
N1 – C17	1,353(3)	1,3741	C11 – C12	1,527(3)	1,5438
N1 – C18	1,460(3)	1,4713	C12 – C13	1,544(3)	1,5549
C1 – C2	1,387(4)	1,3976	C12 – C15	1,483(3)	1,4968
C1 – C6	1,395(3)	1,4151	C15 – C16	1,327(4)	1,3495
C1 – C7	1,510(4)	1,5170	C18 – C19	1,504(4)	1,5322
C3 – C8	1,514(4)	1,5091	C20 – C21	1,471(6)	1,5312
C5 – C9	1,508(4)	1,5171			
Bağ açıları(Å)					
C16 – S1 – C17	91,9(2)	91,759	C11 – C12 – C13	87,5(2)	87,777
C15 – N1 – C17	115,2(2)	115,876	C11 – C12 – C15	117,8(2)	118,744
C15 – N1 – C18	124,0(2)	123,972	C13 – C12 – C15	117,8(2)	120,684
C17– N1 – C18	120,9(2)	120,151	C10 – C13 – C12	89,6 (2)	89,47
C6 – C10 – C11	117,3(2)	117,801	N1– C15 – C16	111,4(2)	112,24

Tablo 5.2 Bileşik **1**' in deneysel ve hesaplanan geometrik parametrelerinin karşılaştırılması (devamı).

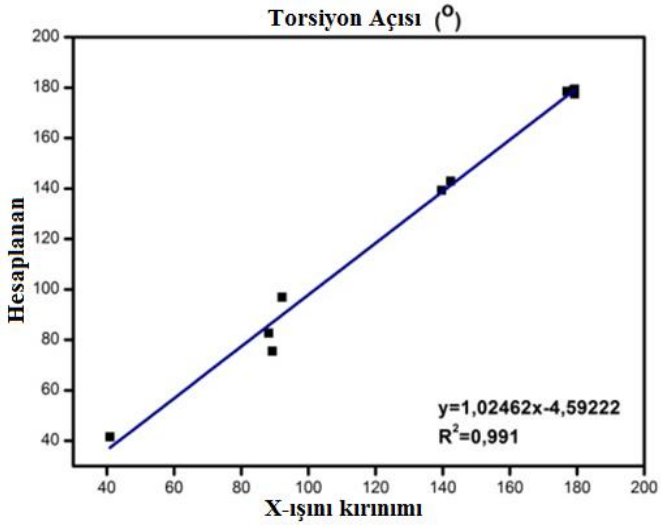
C6 – C10 – C13	118,8(2)	118,156	S1– C16 – C15	112,4(2)	111,835
C6 – C10 – C14	109,7(2)	110,217	S1 – C17 –S2	122,9(2)	123,972
C11– C10 – C13	86,2(2)	86,220	S1– C17 –N1	109,2(2)	108,280
C11– C10 – C14	111,6(2)	111,406	S2– C17 –N1	128,0 (2)	127,745
C13– C10 – C14	111,5(2)	111,136	N1– C18 –C19	112,9 (2)	113,257
C10 – C11 – C12	90,2(2)	89,822			
Torsiyon açıları (^{o})					
C15–N1–C18–C19	- 92,2(3)	- 96,91	C6–C10–C11–C12	139,7(2)	139,34
C18–N1–C15–C16	-178,9(2)	178,95	C13–C12–C15–N1	89,3(3)	75,6
C17–N1–C18–C19	88,2(3)	82,7	C12–C15–C16–S1	179,3(2)	-177,47
C5–C6–C10–C13	142,4(2)	142,97	N1–C18–C19–C20	-177,0(2)	-178,5
C5–C6–C10–C11	40,9(3)	41,57	C18–C19–C20–C21	179,3(3)	179,44



(a)



(b)



(c)

Şekil 5.3 Bileşik **1**' in (a) Bağ uzunlukları için, (b) Bağ açıları için, (c) Torsiyon açıları için, deneysel ve hesaplanan geometrik parametreleri arasındaki ilişkiyi gösteren korelasyon grafikleri.

Titreşim spektrumu: Geometri optimizasyonu için B3LYP fonksiyoneli ve 6-311 G(d, p) baz seti kullanılarak moleküle ait IR titreşim spektrumları hesaplanmıştır. Tablo 5.3' te Gaus View yazılımı yardımıyla belirlenen titreşim modlarının deneysel sonuçlarla karşılaştırılması görülmektedir. Korelasyon katsayısı değeri, 1' e oldukça yakın olup, hesaplanan ve deneysel olarak elde edilen IR titreşim spektrumları arasındaki korelasyon değeri (R^2) 0,99868 olarak hesaplanmıştır. Şekil 5.4' te gösterilen korelasyon grafiğinden görüldüğü gibi hesaplama sonucu elde edilen veriler deneysel olarak elde edilenlerle uyum içindedir.

Hetero aromatik yapıda gözlenen C–H gerilme titreşim değeri literatürdeki karakteristik C–H gerilme değeri olan 3100–3000 cm^{-1} aralığındadır (Dollish ve diğer., 1997; Socrates, 1980; Varsanyi, 1969). C–H gerilme titreşimi için FT-IR spektrumunda kaydedilen değer 3076,92 cm^{-1} iken, B3LYP/6-311G(d, p) baz seti ile bu değer 3044,92 cm^{-1} hesaplanmıştır.

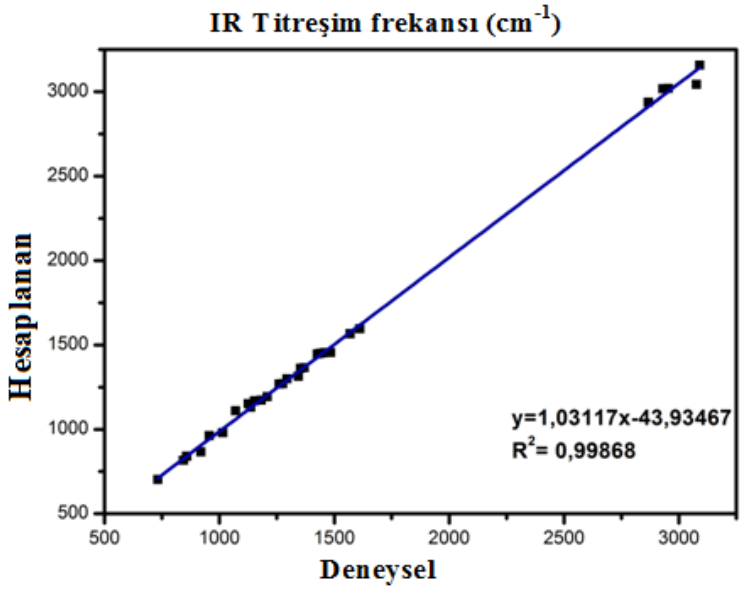
Bileşik **1** içerisinde siklobütan halkasına ait birkaç titreşim modu gözlenmiştir. Deneysel olarak FT-IR spektrumunda C–H_2 asimetrik gerilme titreşimi 2954,24 ve 2930,06 cm^{-1} değerlerinde gözlenirken, hesaplama sonucunda 3020 ve 3018 cm^{-1} değerleri elde edilmiştir. C–H_2 simetrik gerilme titreşimi deneysel spektrumda gözlenmezken, bu titreşim modları 6-311G(d, p) yardımıyla 2964 ve 2958 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. FT-IR spektrumunda makaslama *(scissoring)* C–H_2, düzlem dışı simetrik sallanma *(wagging)* C–H_2, düzlem dışı asimetrik sallanma *(twisting),* C–H_2 ve düzlem içi simetrik sallanma *(rocking)* titreşimleri için sırasıyla 1464,70, 1260,50, 1182,65 ve 1070,97 cm^{-1} değerleri deneysel olarak bulunmuştur.

Tiyazol halkası için C–H simetrik gerilme titreşimi deneysel spektrumun en solunda tek bir pik (EK-Şekil 1) olarak gözlenmiştir. C–H düzlem dışı bükülme için 731,72 cm^{-1} değeri belirlenirken, bu titreşimle ilişkili hesaplama sonucu 703 cm^{-1} bulunmuştur.

Tablo 5.3 Bileşik **1**' in deneysel ve hesaplanan titreşim frekans değerlerinin karşılaştırılması.

Titreşim Modu	Deneysel IR (cm^{-1})	Hesaplanan [B3LYP] 6-311G(d, p) Ölçeklendirilmiş frekans (cm^{-1})	Titreşim Modu	Deneysel IR (cm^{-1})	Hesaplanan [B3LYP] 6-311G(d, p) Ölçeklendirilmiş frekans (cm^{-1})
$\nu C - H_{tiyazol}$	3090,90	3158	$um C - H_{3fenil}$	1369,72	1365
$\nu_s C - H_{fenil}$	3076,92	3044	$um C - H_{3siklo}$	–	1364
$\nu_{as} C - H_{fenil}$	–	3041	$um C - H_{3bütil}$	1353,70	1362
$\nu_{as} C - H_{2siklo}$	2954,24	3020	$\gamma C - H_{siklo}$	1344,06	1314
$\nu_{as} C - H_{2siklo}$	2930,06	3018	$\omega C - H_{2bütil}$	1294,40	1299
$\nu_{as} C - H_{3mesitilen}$	–	2991	$\delta C - H_{2bütil}$	1275,32	1271
$\nu_{as} C - H_{3siklo}$	–	2987	Θ_{fenil}	1260,50	1268
$\nu_{as} C - H_{3}$	–	2987	$\omega C - H_{2siklo}$		1267
$\nu_s C - H_{2siklo}$	–	2964	$\gamma C - H_{tiyazol}$	1208,88	1193
$\nu_s C - H_{2siklo}$	–	2958	$\gamma C - H_{fenil}$	1182,65	1172
$\nu C - H_{siklo}$	2867,13	2939	$\nu C - N$	1153,80	1169
$\nu_s C - H_{3mesitilen}$	–	2928	$\nu C = S$	1126,65	1151
$\nu_s C - H_{3siklo}$	–	2925	$\gamma C - H_{2\ bütil}$	1136,80	1130
$\nu_s C - H_{3}$	–	2923	$\delta C - H_{2\ siklo}$	-	1122
$\nu C = C_{fenil}$	1611,07	1595	$\gamma C - H_{2\ siklo}$	1070,97	1110
$\nu C = C_{tiyazol}$	1569,54	1566	$\gamma C - H_{siklo}$	1014,48	980
$\nu C = C_{fenil}$	–	1551	Θ_{siklo}	955,84	963
$\alpha C - H_{3}$	1484,30	1455	$\Gamma C - H_{fenil}$	919,13	866
$\alpha C - H_{2siklo}$	1464,70	1454	$\Gamma C - H_{fenil}$	857,92	840
$\alpha C - H_{3fenil}$	1455,10	1453	$\nu C - S$	843,87	816
$\alpha C - H_{2bütil}$	1439,39	1449	$\Gamma C - H_{tiyazol}$	731,72	703
$\alpha C - H_{3siklo}$	1427,16	1447			

Titreşim modları: ν_s, simetrik gerilme; ν_{as}, asimetrik gerilme; α, makaslama; γ, düzlem içi simetrik sallanma; ω, düzlem dışı simetrik sallanma; δ, düzlem dışı asimetrik sallanma; Θ, halka genleşme; Γ, düzlem dışı bükülme; *um*, şemsiye.



Şekil 5.4 Bileşik **1**' in deneysel ve hesaplanan titreşim frekansları arasındaki ilişkiyi gösteren korelasyon grafiği.

NBO Analizi: Bileşik **1**' in NBO analizi B3LYP/6-311G(d, p) baz seti kullanılarak yapılmıştır. Tablo 5.4' te molekülde bulunan bazı atomlar için σ ve π bağları için doluluk oranı, her bir atom için elektron yüzdeleri ve atomlardaki elektronların s, p ve d yörüngemsilerinde bulunma yüzdelerindeki değişimler gösterilmiştir. Bu tablodan da anlaşıldığı gibi atomlar arasında oluşan sigma bağlarına her atomun s orbitalleri yanında p orbitalleri de katkı sağlamaktadır. σN1–C17, σN1–C18 ve σN1–C15 bağlarında oluşan hibritleşmeler sırasıyla $sp^{1,94}$, $sp^{2,12}$ ve $sp^{1,94}$ olarak elde edilmiştir. C15 ve C16 arasındaki π bağının (πC15–C16), **s**(%0,00) p(%99,91) ve d(%0,08) yörüngemsilerinin katkısıyla *sp* hibritleşmesinde meydana geldiği görülmektedir.

Tiyazol halkasındaki N atomu sp^2 hibritleşmesi yapar ve sp^2 hibrit orbitalindeki ortaklanmamış elektronlar halka düzlemindedirler. NBO analizi sonucunda azot atomu için hibritleşmenin $sp^{1,94}$ olduğu bulunmuştur. Azot atomunun tiyazol halkasındaki karbon atomları ile yapmış olduğu bağlar incelendiğinde N1–C17 bağ uzunluğu [1,353(3)Å] Nsp^2—Csp^2 tekli bağ değeri [1,34(2) Å] ile oldukça uyumlu iken N1—C15 bağının [1,405(3) Å] bu bağ değerinden uzun olduğu görülmektedir. NBO analiz sonuçlarında C17 atomu için $sp^{2,02}$ hibritleşmesi söz konusu iken, C15 atomundaki hibritleşme $sp^{2,81}$ şeklindedir. Bağ uzunluklarının farklı olmasının nedeni S2, C17 ve N1 atomları üzerinde delokalizasyona yol açan, S2 ve N1 atomları

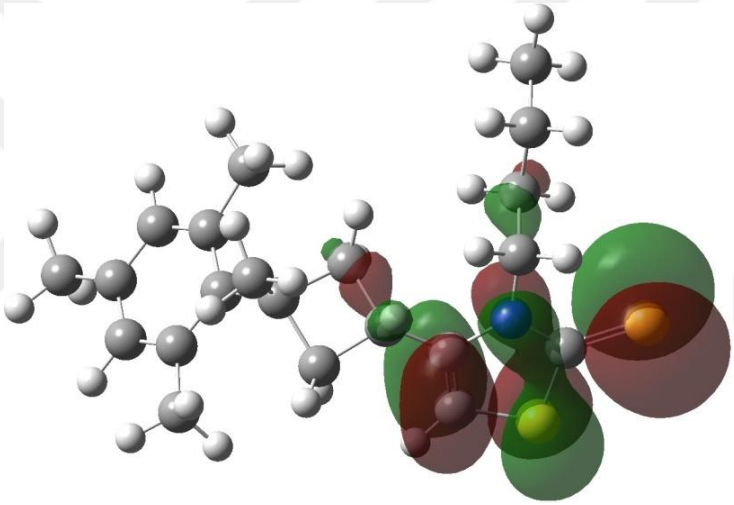
arasında oluşan mezomerik etkidir. Delokalizasyonun olduğu gerçeği lone pair elektronlarına bakarak da anlaşılabilir. Azot ve kükürt atomları üzerinde bağ yapmamış halde bulunan elektronların yerleştikleri orbitallerin (LP) populasyonları sırasıyla yaklaşık 1,56631 ve 1,84949 mertebesinde bulunmuştur. Normalde 2'ye yakın olması gereken bu değerler azot ve kükürt atomlarının LP orbitallerinden yapılan elektron bağışını açıkça ortaya koymaktadır. C17 atomunun lone pair elektronu olmamasına rağmen S ve N atomlarından meydana gelen elektron göçü nedeniyle doluluk oranı LP*(1) için 1,04799 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar ilgili atomlar üzerinde kısmi bir elektron delokalizasyonunun gerçekleştiğini gösterir ve tiyazol halkasının düzlemsel yapısını açıklar.

Benzen halkasındaki πC1–C2, πC3–C4 ve πC6–C5 bağlarının doluluk oranları sırasıyla (1,66140), (1,65207) ve (1,64537) değerlerinde olması benzen halkası üzerinde elektron göçü olduğunu ve bunun sonucu olarakta benzen halkası üzerindeki yük yoğunluğunun delokalize olduğunu göstermektedir.

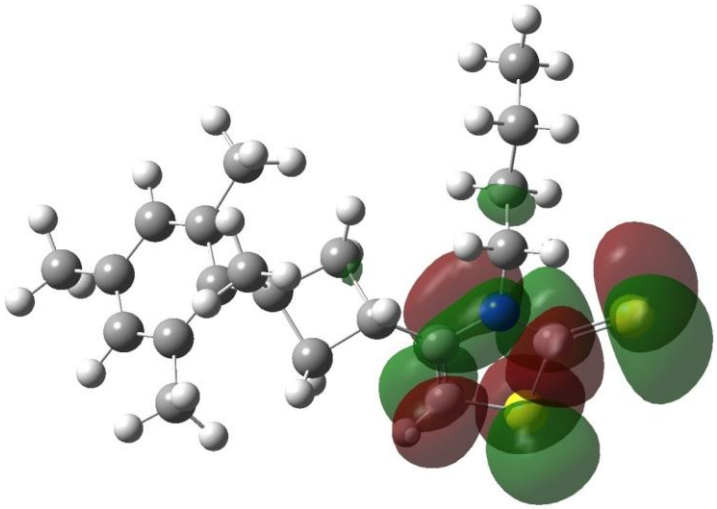
Tablo 5.4 Doğal bağ orbitallerinin doluluk oranı ve atomlardaki elektronların bulunma yüzdeleri.

	Doluluk	**%**	**Hibrit**	**Atomik orbitaller (%)**
σN1–C17	1,98537	N: %63,60 C: % 36,40	$sp^{1,94}$ $sp^{2,02}$	**s**(%33,96) **p**(%66,00) **d**(%0,04) **s**(%33,03) **p**(%66,86) **d**(%0,11)
σN1–C18	1,97940	N: % 64,56 C: % 35,44	$sp^{2,12}$ $sp^{3,44}$	**s**(%32,01) **p**(%67,96) **d**(%0,02) **s**(%22,48) **p**(%77,39) **d**(%0,13)
σN1–C15	1,97766	N: % 63,18 C: % 36,82	$sp^{1,94}$ $sp^{2,81}$	**s**(%33,99) **p**(%65,97) **d**(%0,04) **s**(%26,24) **p**(%73,66) **d**(%0,11)
σC15–C16	1,97722	C: % 51,04 C: % 48,96	$sp^{1,68}$ $sp^{1,45}$	**s**(%37,32) **p**(%62,64) **d**(%0,04) **s**(%40,74) **p**(%59,21) **d**(%0,05)
πC15–C16	1,91833	C: %45,70 C: % 35,44	sp sp	**s**(%0,00) **p**(%99,91) **d**(%0,08) **s**(%0,00) **p**(%99,92) **d**(%0,07)
LP(2) S1	1,64822		sp	**s**(%0,00) **p**(%99,89) **d**(%0,11)
LP(2) S2	1,84949		$sp^{99,99}$	**s**(%0,18) **p**(%99,77) **d**(%0,05)
LP(3) S2	1,52909		sp	**s** (%0,01) **p**(%99,85) **d**(%0,15)
LP(1) N1	1,56631		sp	**s** (%0,00) **p**(%99,99) **d**(%0,01)
LP*(1) C17	1,04799		sp	**s**(%0,18) **p**(%99,77) **d**(%0,05)

Moleküler Orbital: Bileşik **1** molekülünde HOMO ve LUMO orbitallerinin her ikisi de temel olarak p_x ve p_z orbitallerinden şekillenmiştir. Tiyazol grubundaki atomlar *xy*–düzleminde bulunmaktadır ve böylece p_z orbitalleri tiyazol halkasının altında ve üstünde yer alırlar. HOMO ve LUMO orbitalleri genel olarak tiyazol halkası üzerinde yerelleşmişlerdir (lokalize olmuşlardır). B3LYP/6-311G(d, p) baz setine göre HOMO-LUMO boşluk enrjisi E_g (gap energy) LUMO ve HOMO seviyeleri arasındaki enerji farkıdır. E_g =|LUMO–HOMO| bağıntısı ile hesaplanabilir. HOMO–LUMO boşluk enerjisi molekülün hangi dalgaboyunda ışık soğuracağını ifade eder. Bileşik bir için E_g enerjisi 4,5512 eV değerindedir. Şekil 5.5 ve 5.6' da moleküldeki elektronik uyarılmalar öncelikle tiyazol halkası üzerinden olmaktadır.



Şekil 5.5 Bileşik **1**' in HOMO düzenlenimi (E=-5,5262 eV).



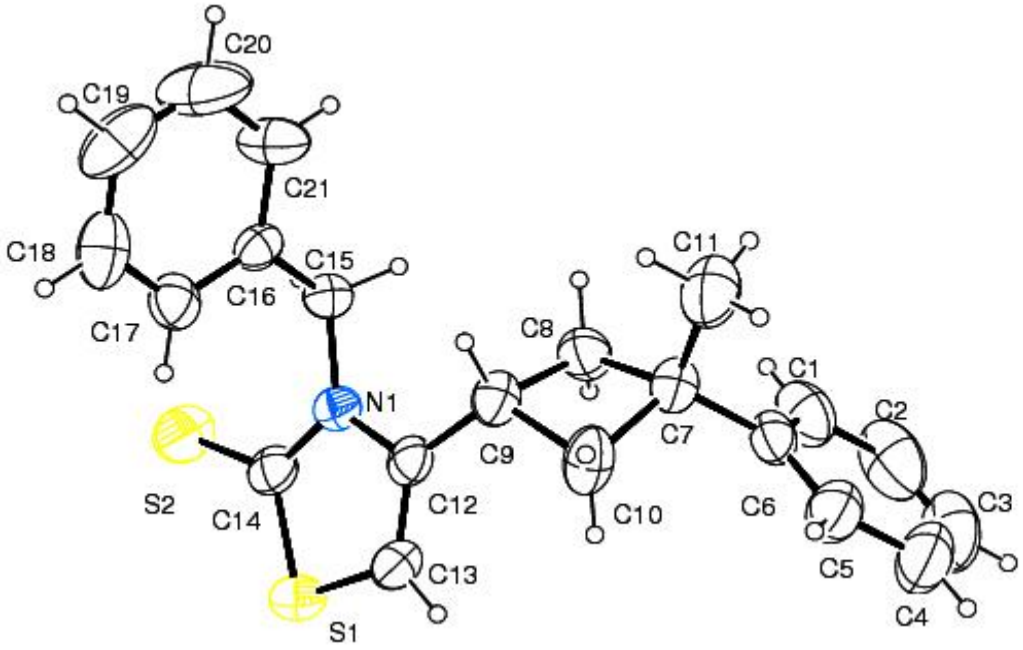
Şekil 5.6 Bileşik **1'** in LUMO düzenlenimi (E=-0,9750 eV).

5.2 Bileşik 2

5.2.1 Moleküler ve Kristal Yapısı

3-benzil-4-(3-metil-3-fenilsiklobut-1-il)-1,3-tiyazol-2(3H)-tiyon bileşiği siklobütan halkası (C7–C10), benzen halkası (C16–C21), fenil halkası (C1–C6) ve tiyazol halkası olmak (C12–C14/N1/S1) üzere dört adet halkadan oluşur. Bileşiğin moleküler yapısı Şekil 5.7' de verilmiştir.

Fenil ve tiyazol grubu siklobütan halkasına göre *cis* konumundadır. Siklobütan halkasına bağlı olan sübstitüent grupların arasındaki sterik etkiden dolayı, siklobütan halkası önemli ölçüde düzlemsellikten sapmıştır. Literatürde var olan önceki çalışmalarda siklobütan halkası için büzüşme parametresi 23,5-24,3° aralığındadır (Swenson, 1997; Allen, 1984) Siklobütan halkasının C7/C8/C10 ve C8/C9/C10 düzlemleri arasında dihedral açı değeri 23,78(18)$^{o'}$ dir ve bu değer halkanın büzüştüğünün kesin kanıtıdır. Halkaya ait bağ uzunlukları ve bağ açıları literatürdeki değerler ile uyum içindedir (Arıcı ve diğer., 2006; Koca ve diğer., 2010; Şen ve diğer., 2012).



Şekil 5.7 Bileşik **2**' in %50 olasılık düzeyinde çizilmiş termal elipsoit görünümü.

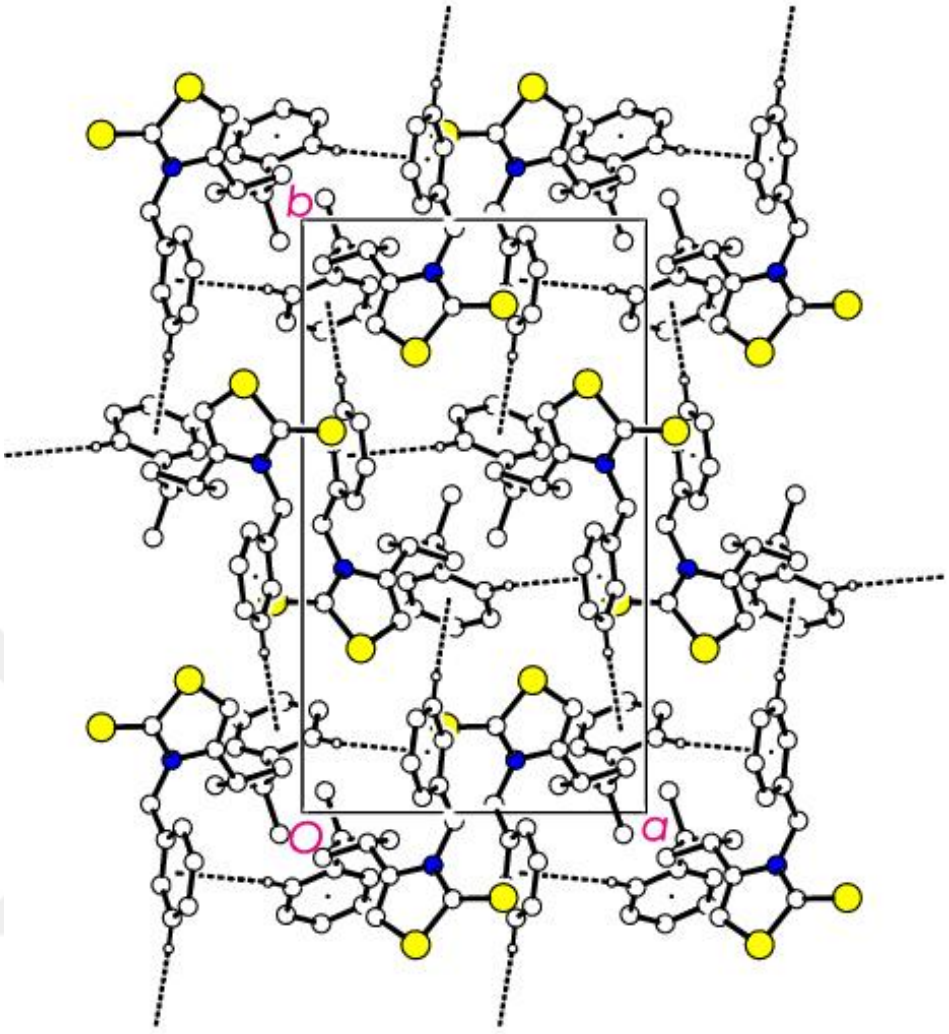
Tiyazoltiyon sistemi oldukça düzlemsel olup, N1 atomu halka düzleminden 0,0067(19) Å değeri ile maksimum sapmaya sahiptir. C13–S1–C14 bağ açısı 91,70(16)^{o} olduğundan dolayı heterosiklik halka bozulmuş düzgün beşgen geometriye sahiptir. Halkada bulunan S1–C13 ve S1–C14 bağ uzunlukları, daha önce rapor edilen S–Csp^{2} tekli bağ uzunluğu değerinden (1,76 Å) kısadır (Allen ve diğer., 1987). Bu uzunluk değerleri benzeri bileşikler ile karşılaştırılabilir (Hartung ve diğer., 2005; 2006; Kırılmış ve diğer, 2005b). Aynı şekilde C14–S2 uzunluğu da literatür değerlerine yakındır (Hartung, Altermann ve diğer., 2005; Hartung, Daniel, ve diğer., 2005; Şen ve diğer., 2014).

Tiyazol halka düzlemi ***A***(C12–C14/N1/S1), benzen halka düzlemi ***B*** (C16–C21), siklobütan halka düzlemi ***C*** (C7–C10) ve fenil halka düzlemi ***D*** (C1–C6) arasındaki dihedral açı değerleri, sırasıyla, 84,23(11)° (A/B), 55,58(16)° (A/C), 88,08(10)° (A/D), 80,24(17)° (B/C), 64,20(14)° (B/D) ve 40,19(14)° (C/D) şeklindedir.

Kristal yapı içerisinde klasik hidrojen bağı gözlenmemiştir. Moleküler yapı Tablo 5.5' de detayları verilen C15–H15A···S2 ve C17–H17···N1 molekül içi hidrojen bağları ile kararlı yapıdadır. Moleküler içi bu bağlar sayesinde S(5) halka motifleri oluşmuştur. Bunun yanı sıra iki adet zayıf C—H···π etkileşimi ile moleküller üç boyutlu örgüyü oluştururlar (Şekil 5.8). Bu etkileşimlere ait detaylar Tablo 5.6' da verilmiştir. EK' te (Şekil 3) molekülün atomlarının uzay boşluklarını doldurulmuş çizimi görülmektedir.

Tablo 5.5 Bileşik **2**' ye ait molekül içi hidrojen bağ geometrisi (Å, ^{o}).

D **– H ···** ***A***	***D*** **– H**	**H ···** ***A***	***D*** **···** ***A***	***D*** **– H ···** ***A***
C15–H15A ··· S2	0,97	2,69	3,131(3)	108
C17– H17 ··· N1	0,93	2,60	2,908(4)	100



Şekil 5.8 Zayıf moleküller arası C—H···π etkileşimleri sonucunda oluşan üç boyutlu kristal örgünün birim hücre içerisinde c-ekseninden görünümü.

Tablo 5.6 Bileşik **2**' nin *C*–H···π etkileşimlerine ait geometrik parametreleri (Å, °).

C* – H ··· *Cg	**H – *Cg*[a]**	**H_{dik} [b]**	**γ [c]**	***C* – H ··· *Cg***	***C* ··· *Cg***
C5–H5 ··· Cg^{i}	2,78	-2,76	6,90	156	3,648(4)
C20–H20 ··· Cg^{ii}	2,79	2,77	6,79	158	3,673(4)

Not: (a) Cg1ve Cg2, C16 – C21 ve C1 – C6 atomları tarafından tanımlanan benzen halkalarının merkezini göstermektedir. (b) H_{dik}, π-akseptör halkasından H atomunun dik uzaklığıdır. (c) γ, C16 – C21 ve C1 – C6 halkalarına ait H···*Cg* ve H_{dik} arasındaki H atomunun açısıdır.

Simetri kodu: (i) 1-x,1-y,-1/2+z ; (ii) 3/2-x,-1/2+y,1/2+z

5.2.2 Kuantum Mekaniksel Hesaplamalara İlişkin Sonuçlar

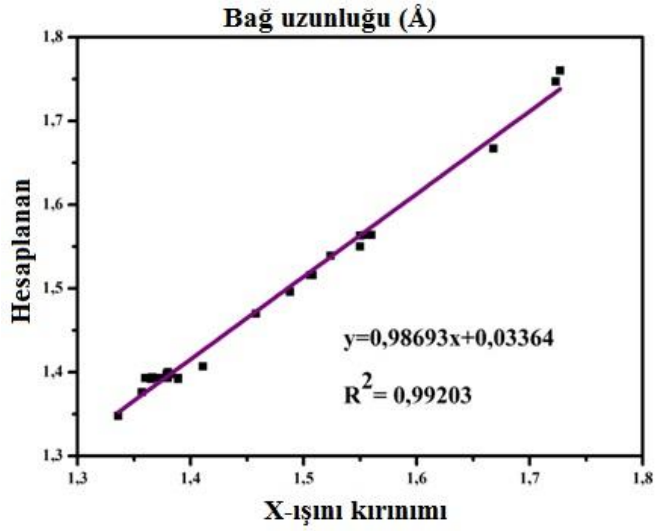
Bileşiğin optimize edilmiş geometrisi ile kristalografik olarak elde edilen geometrisine ait değerler Tablo 5.7' de karşılaştırılmıştır. Korelasyon katsayısı değerleri 1' e oldukça yaklaşmış ve bağ uzunlukları için 0,99203, bağ açıları için 0,9919 ve torsiyon açıları için 0,98776 olarak hesaplanmıştır. Şekil 5.9' da gösterilen korelasyon grafiklerinden görüldüğü gibi hesaplama sonucu elde edilen veriler deneysel olarak elde edilenlerle uyum içindedir.

Tablo 5.7 Bileşik **2**' in deneysel ve hesaplanan geometrik parametrelerinin karşılaştırılması.

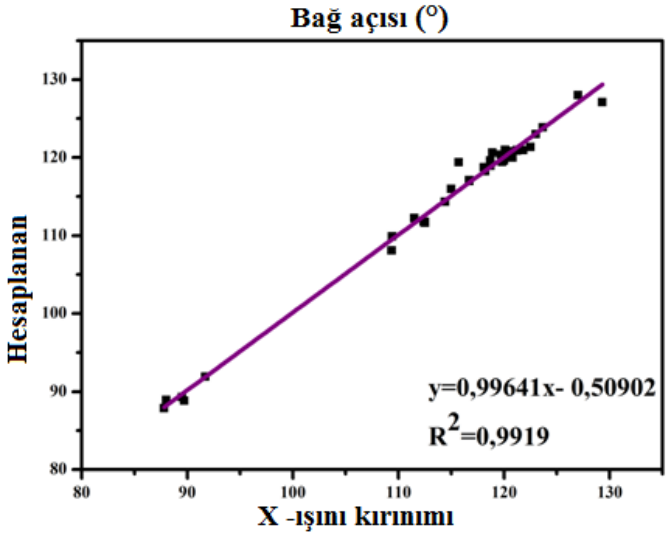
Geometrik parametreler	Deneysel (X-ışını)	Hesaplanan B3LYP/6-311G(d, p)	Geometrik parametreler	Deneysel (X-ışını)	Hesaplanan B3LYP/6-311G(d, p)
Bağ uzunlukları (Å)					
S1 – C13	1,723(3)	1,747	C7 – C10	1,560(4)	1,564
S1 – C14	1,727(3)	1,760	C7 – C11	1,524(4)	1,539
S2 – C14	1,668(3)	1,667	C8 – C9	1,555(4)	1,564
N1 – C12	1,411(3)	1,407	C9 – C10	1,550(4)	1,550
N1 – C14	1,357(3)	1,376	C9 – C12	1,488(4)	1,496
N1 – C15	1,458(3)	1,470	C12 – C13	1,336(3)	1,348
C1 – C2	1,380(5)	1,399	C15 – C16	1,506(4)	1,516
C1 – C6	1,380(4)	1,400	C16 – C17	1,379(4)	1,398
C2 – C3	1,364(6)	1,393	C16 – C21	1,382(4)	1,398
C3 – C4	1,360(5)	1,393	C17 – C18	1,389(4)	1,392
C4 – C5	1,389(5)	1,393	C18 – C19	1,366(5)	1,394
C5– C6	1,380(4)	1,393	C19 – C20	1,365(6)	1,392
C6 – C7	1,508(4)	1,516	C19 – C20	1,373(5)	1,393
C7 – C8	1,550(4)	1,563			
Bağ açıları(Å)					
C13 – S1 – C14	91,7(1)	91,90	C12 – C9 – C8	115,7(2)	119,41
C12 – N1 – C15	123,0(2)	123,01	C12 – C9 – C10	118,1(3)	118,76

Tablo 5.7 Bileşik **2**' in deneysel ve hesaplanan geometrik parametrelerinin karşılaştırılması (devamı).

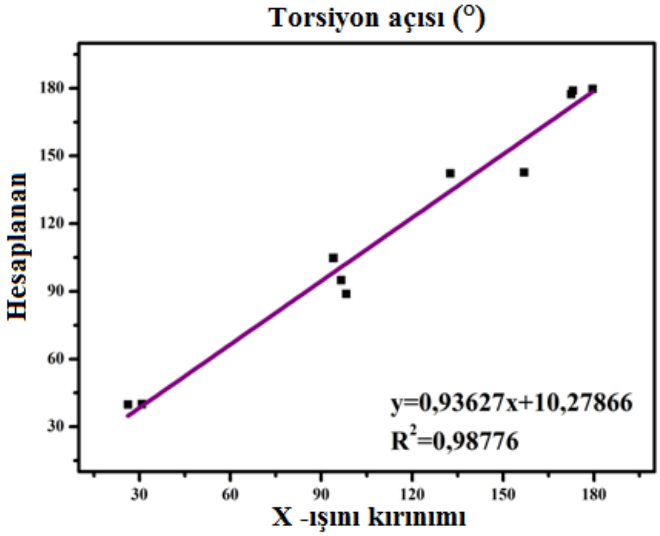
C14 – N1 – C12	115,0(2)	116,0	C9 – C10 – C7	89,5(2)	89,32
C14 – N1 – C15	121,8(2)	120,97	N1 – C12 – C9	118,9(2)	120,66
C6 – C1 – C2	121,2(4)	120,96	C13 – C12 – N1	111,5(2)	112,24
C3 – C2 – C1	119,9(4)	120,20	C13 – C12 – C9	129,3(3)	127,10
C4 – C3 – C2	119,8(4)	119,45	C12 – C13 – S1	112,4(2)	111,76
C3 – C4 – C5	120,7(4)	120,17	S2 – C14 – S1	123,7(2)	123,88
C6 – C5 – C4	120,1(4)	120,98	N1 – C14 – S1	109,4(2)	108,10
C1 – C6 – C5	118,2(3)	118,25	N1 – C14 – S2	127,0(2)	128,02
C1 – C6 – C7	121,2(3)	120,89	N1 – C15 – C16	114,4(2)	114,34
C5 – C6 – C7	120,6(3)	120,81	C17 – C16 – C15	122,5(2)	121,37
C6 – C7 – C8	116,7(2)	117,11	C17 – C16 – C21	118,7(3)	118,95
C6 – C7 – C10	116,7(2)	116,99	C21 – C16 – C15	118,7(3)	119,64
C6 – C7 – C11	109,4(2)	109,9	C16 – C17 – C18	120,6(3)	120,36
C8 – C7 – C10	87,8(2)	87,89	C19 – C18 – C17	119,7(3)	120,37
C11 – C7 – C8	112,5(2)	111,63	C20 – C19 – C18	120,0(3)	119,61
C11 – C7 – C10	112,5(3)	111,78	C19 – C20 – C21	120,8(4)	120,01
C7 – C8 – C9	89,7(2)	88,85	C20 – C21– C16	120,2(3)	120,71
C10 – C9 – C8	88,0(2)	88,95			
Torsiyon açıları (^{o})					
N1–C12–C13– S1	1,1(3)	0,11	C1–C6–C7–C8	30,8(4)	39,94
N1–C15–C16– C17	-26,2(3)	-39,82	C1–C6–C7–C10	132,6(3)	142,32
N1–C15–C16–C21	157,0(2)	142,73	C1–C6–C7–C11	-98,3(3)	-88,82
C11–C7 C8–C9	96,6(3)	-95,01	C13–S1–C14–S2	179,6(2)	179,78
C10–C9 C12–N1	-172,5(2)	177,32	C14–N1–C12–C9	173,1(2)	179,0
C10–C9 C12–C13	0,9(4)	-3,32	C14–N1–C15–C16	94,0(3)	104,77



(a)



(b)



(c)

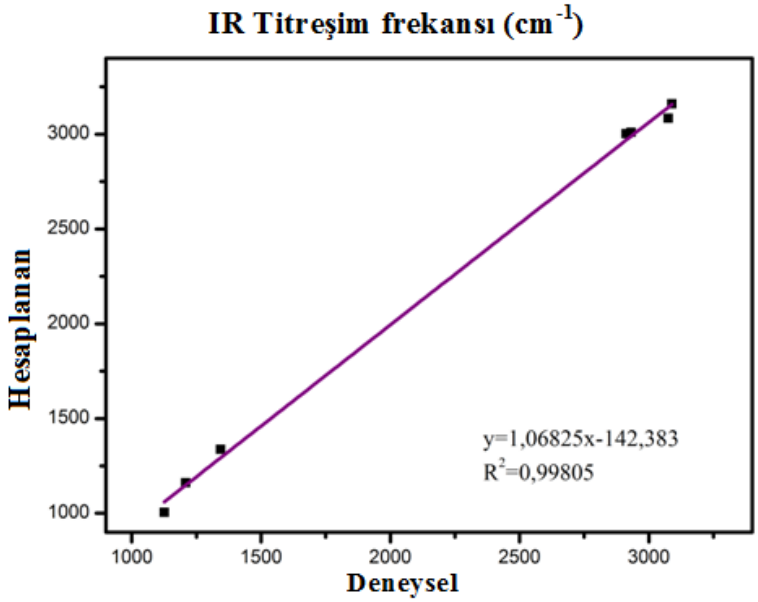
Şekil 5.9 Bileşik **2**' in (a) Bağ uzunlukları için, (b) Bağ açıları için, (c) Torsiyon açıları için, deneysel ve hesaplanan geometrik parametreleri arasındaki ilişkiyi gösteren korelasyon grafikleri.

Titreşim spektrumu: Geometri optimizasyonu için B3LYP fonksiyoneli ve 6-311 G(d, p) baz seti kullanılarak moleküle ait IR titreşim spektrumları hesaplanmıştır. Tablo 5.8' de Gaus View yazılımı yardımıyla belirlenen titreşim modlarının deneysel sonuçlarla karşılaştırılması görülmektedir. Korelasyon katsayısı değeri, 1' e oldukça yakın olup, hesaplanan ve deneysel olarak elde edilen IR titreşim spektrumları arasındaki korelasyon değeri (R^2) 0,99805 olarak hesaplanmıştır. Şekil 5.10' da gösterilen korelasyon grafiğinden görüldüğü gibi hesaplama sonucu elde edilen veriler deneysel olarak elde edilenlerle uyum içindedir.

Tablo 5.8 Bileşik **2**' in deneysel ve hesaplanan titreşim frekans değerlerinin karşılaştırılması.

Titreşim Modu	Deneysel IR (cm^{-1})	Hesaplanan [B3LYP] 6-311G(d, p) Ölçeklendirilmiş frekans (cm^{-1})	Titreşim Modu	Deneysel IR (cm^{-1})	Hesaplanan [B3LYP] 6-311G(d, p) Ölçeklendirilmiş frekans (cm^{-1})
$\nu C - H_{tiyazol}$	3088,90	3159,74	$\nu C = C_{tiyazol}$		1571,26
$\nu_s C - H_{fenil}$	3075,22	3085,08	$\alpha C - H_{2siklo}$		1448,26
$\nu_{as} C - H_{fenil}$	–	3069,30	$\alpha C - H_{3siklo}$		1444,77
$\nu_{as} C - H_{2siklo}$	2931,84	3009,13	$\alpha C - H_2$		1431,77
$\nu_{as} C - H_{2siklo}$	2912,16	3003,01	$um C - H_{3siklo}$	–	1365,91
$\nu_{as} C - H_2$		2998,83	$\omega C - H_2$		1348,39
$\nu_{as} C - H_{3siklo}$		2985,84	$\gamma C - H_{siklo}$	1344,06	1337,56
$\nu C - H_{siklo}$		2967,3	$\omega C - H_{2siklo}$		1197,41
$\nu_s C - H_{2siklo}$		2955,43	$\gamma C - H_{tiyazol}$	1208,88	1161,76
$\nu_s C - H_2$		2950,06	$\nu C = S$	1126,65	1005,40
$\nu_s C - H_{2siklo}$		2945,54	Θ_{siklo}		930,63
$\nu_s C - H_{3siklo}$		2920,78	$\Gamma C - H_{fenil}$		949,09
$\nu C = C_{fenil}$		1591,81	$\nu C - S$		812,92
$\nu C = C_{fenil}$		1572,58	$\Gamma C - H_{tiyazol}$		705,24

Titreşim modları: ν_s, simetrik gerilme; ν_{as}, asimetrik gerilme; α, makaslama; γ, düzlem içi simetrik sallanma; ω, düzlem dışı simetrik sallanma; δ, düzlem dışı asimetrik sallanma; Θ, halka genleşme; Γ, düzlem dışı bükülme; *um*, şemsiye.



Şekil 5.10 Bileşik **2**' nin deneysel ve hesaplanan titreşim frekansları arasındaki ilişkiyi gösteren korelasyon grafiği.

NBO Analizi: Bileşik **2**' in NBO analizi B3LYP/6-311G(d, p) baz seti kullanılarak yapılmıştır. Tablo 5.9' te molekülde bulunan bazı atomlar için σ ve π bağları için doluluk oranı, her bir atom için elektron yüzdeleri ve atomlardaki elektronların s, p ve d orbitallerinde bulunma yüzdelerindeki değişimler gösterilmiştir. Bu tablodan da anlaşıldığı gibi atomlar arasında oluşan sigma bağlarına her atomun s orbitalleri yanında p orbitalleri de katkı sağlamaktadır. σN1–C12, σN1–C14 ve σN1–C15 bağlarında oluşan hibritleşmeler sırasıyla $sp^{1,95}$, $sp^{1,92}$ ve $sp^{2,15}$ olarak elde edilmiştir. C12 ve C13 arasındaki π bağının (πC12–C13), **s**(%0,01) p(%99,90) ve d(%0,08) yörüngemsilerinin katkısıyla *sp* hibritleşmesinde meydana geldiği görülmektedir.

Bileşik **1**' de tiyazol halkası için gözlenen delokalizasyonun **2** bileşiğinde de varlığı söz konusudur ve N1–C14 bağ uzunluğu [1,357(3) Å] N1–C12 bağ uzunluğuna göre oldukça kısadır. Delokalizasyonun olduğu gerçeği lone pair elektronlarına bakarak da anlaşılabilir. S atomu için LP(2) doluluk oranı 1,84079 ve N atomu için LP(1) doluluk oranı 1,57357 değerlerindedir. C14 atomunun lone pair elektronu olmamasına rağmen S ve N atomlarından meydana gelen elektron göçü nedeniyle doluluk oranı LP*(1) için 1,04799 olarak bulunmuştur. Bu sonuç ilgili

atomlar arasındaki delokalizasyonun varlığını ve tiyazol halkasının düzlemsel yapısını açıklar.

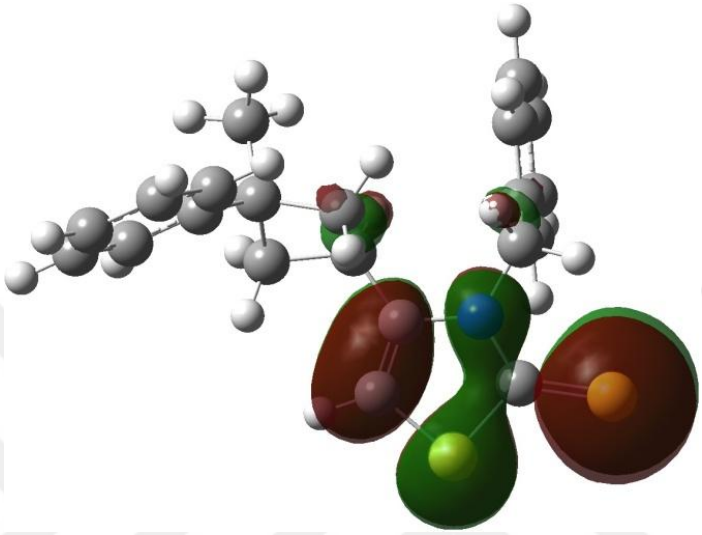
Benzen halkasında πC16–C21, πC19–C20 ve πC17–C18 ile diğer benzen halkasının πC4–C6, πC2–C3 ve πC4–C5 bağlarının doluluk oranları sırasıyla 1,66714, 1,66355 ve 1,65872 ile 1,65162, 1,66277 ve 1,66977 değerlerinde olması benzen halkası üzerinde elektron göçü olduğunu ve bunun sonucu olarakta benzen halkası üzerindeki yük yoğunluğunun delokalize olduğunu göstermektedir.

Tablo 5.9 Doğal Bağ orbitallerinin doluluk oranı ve atomlardaki elektronların bulunma yüzdeleri.

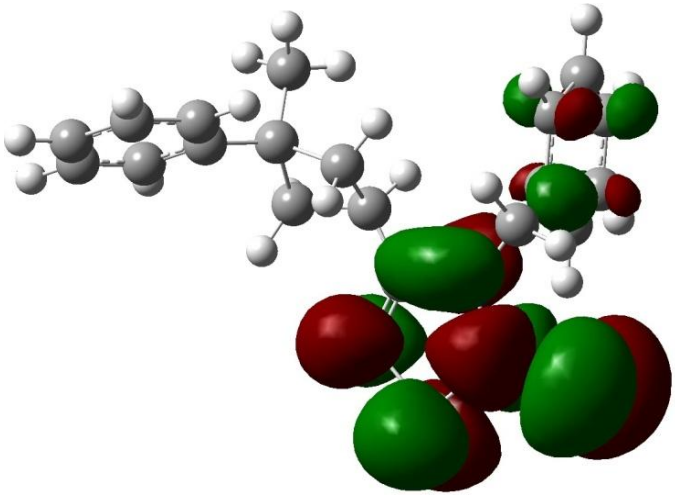
	Doluluk	**%**	**Hibrit**	**Atomik orbitaller (%)**
σN1–C12	(1,97737)	N: %63,26 C: % 36,74	sp^{2} $sp^{2,84}$	**s**(%33,92) **p**(%66,04) **d**(%0,04) **s**(%26.03) **p**(%73.86) **d**(%0,11)
σN1–C14	(1,98547)	N: % 63,61 C: % 36.39	$sp^{1,85}$ $sp^{2,04}$	**s**(%34,26) **p**(%65,70) **d**(%0,04) **s**(%32.91) **p**(%66.99) **d**(%0.10)
σN1–C15	(1,97896)	N: % 64,18 C: % 35,82	$Sp^{2,15}$ $sp^{3,45}$	**s**(%31,78) **p**(%68,20) **d**(%0,02) **s**(%22.43) **p**(%77.44) **d**(%0,01)
σC12–C13	(1,97766)	C: % 51,04 C: % 48,96	$sp^{1,67}$ $sp^{1,45}$	**s**(%37,43) **p**(% 62,54) **d**(%0,04) **s**(%40,78) **p**(%59,17) **d**(%0,05)
πC12–C13	(1,91817)	C: %45,69 C: % 54,31	$sp^{99,99}$ sp	**s**(%0,01) **p**(%99,90) **d**(%0,08) **s**(%0,00) **p**(%99,92) **d**(%0,08)
LP(2) S1	(1.64997)		sp	**s**(%0,00) **p**(%99,90) **d**(%0,10)
LP(2) S2	(1.84079)		$sp^{99,99}$	**s**(%0,20) **p**(%99,99) **d**(%0,28)
LP(3) S2	(1.52993)		sp	**s** (%0,00) **p**(%99,85) **d**(%0,15)
LP(1) N1	(1.57357)		sp	**s** (%0,00) **p**(%99,99) **d**(%0,01)
LP*(1) C14	(1,04799)		sp	**s**(%0,18) **p**(%100,00) **d**(%0,00)

Moleküler Orbital: Bileşik **2** molekülünde HOMO ve LUMO orbitallerinin her ikisi de temel olarak p_x ve p_z orbitallerinden şekillenmiştir. Tiyazol grubundaki atomlar *xy*–düzleminde bulunmaktadır ve böylece p_z orbitalleri tiyazol halkasının altında ve üstünde yer alırlar. HOMO ve LUMO orbitalleri genel olarak tiyazol halkası üzerinde yerelleşmişlerdir (lokalize olmuşlardır). Bileşik **2** için B3LYP/6-

311G(d, p) baz setine göre hesaplanan E_g enerjisi 4,5302 eV değerindedir. Şekil 5.11 ve 5.12' de moleküldeki elektronik uyarılmalar öncelikle tiyazol halkası üzerinde olmaktadır.



Şekil 5.11 Bileşik **2**' in HOMO düzenlenimi (E=-5,6062 eV).



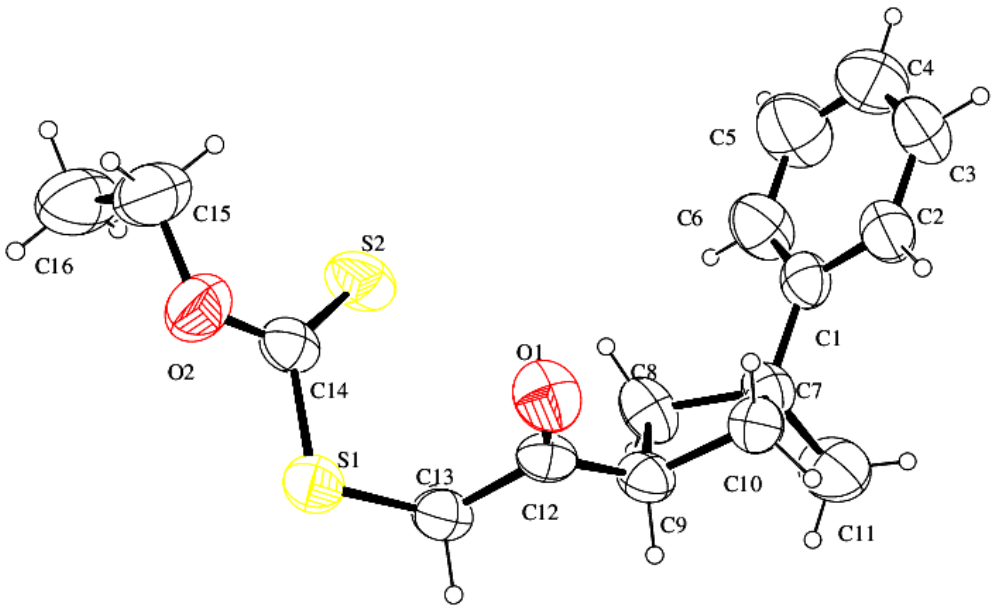
Şekil 5.12 Bileşik **2**' in LUMO düzenlenimi (E=-1,0760 eV).

5.3 Bileşik 3

5.3.1 Moleküler ve Kristal Yapısı

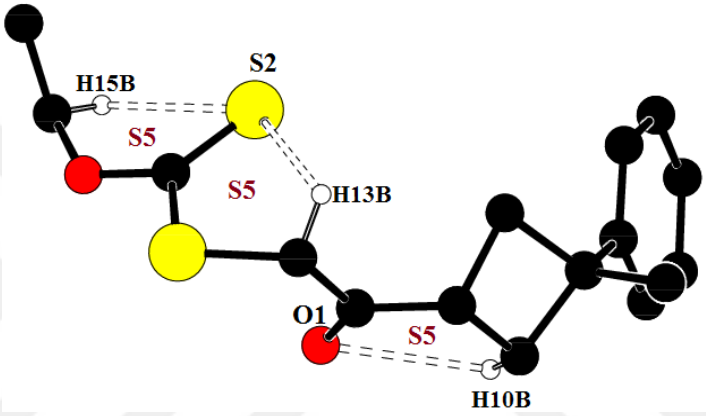
Bileşik **3**' ün moleküler yapısı Şekil 5.13' te verilmiştir. Siklobütan halkasına bağlı olan sübstitüent grupların arasındaki sterik etkiden dolayı, siklobütan halkası önemli ölçüde düzlemsellikten sapmıştır. Literatürde var olan önceki çalışmalarda siklobütan halkası için büzüşme parametresi 23,5-24,3° aralığındadır (Allen, 1984; Swenson, 1997). Siklobütan halkasının C7/C8/C10 ve C8/C9/C10 düzlemleri arasında dihedral açı değeri 23,36(21)$^{o'}$ dır ve bu değer halkanın büzüştüğünün göstergesidir.

Ksantat grubu(S1/S2/C14/O2) hemen hemen düzlemseldir ve fenil halkasın (C1–C6) ortalama halka düzlemi ile arasındaki dihedral açı değeri 87,64(7)^{o} olup bu iki düzlemin birbirlerine neredeyse dik olduğu söylenebilir. Ksantat grubunun karakteristik özelliği olan C═S çift bağı C–S tekli bağından kısadır ve bu uzunluk değerleri benzeri bileşikler ile karşılaştırılabilir (Li ve diğer., 2009; Xiao ve Charpentier, 2011). Aynı şekilde C–O bağ uzunlukları da literatür değerine yakındır (García-Merinos ve diğer., 2014; Xiao ve diğer., 2011).

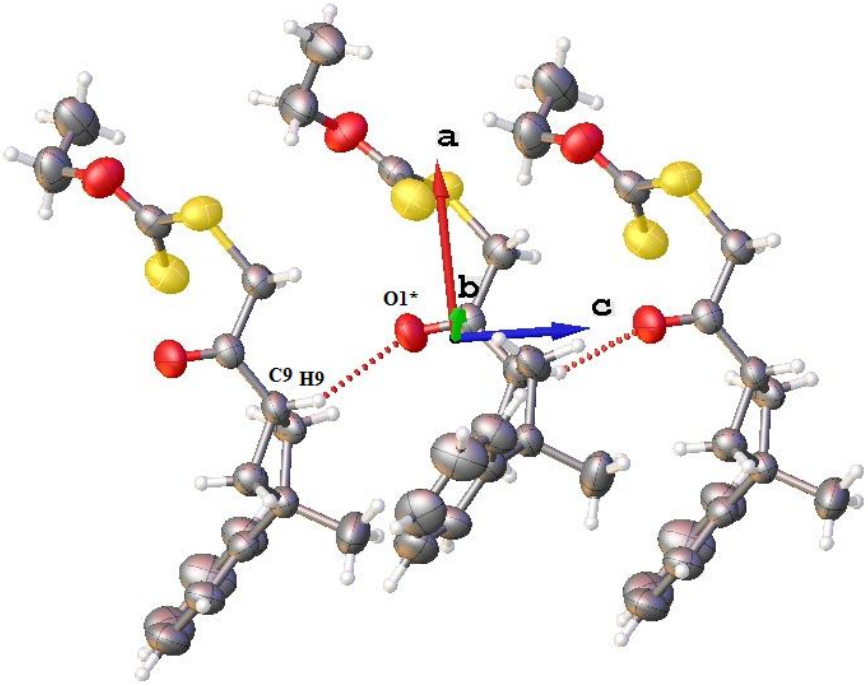


Şekil 5.13 Bileşik **3**' ün %50 olasılık düzeyinde çizilmiş termal elipsoit görünümü.

Kristal yapı içerisinde klasik hidrojen bağı gözlenmemiştir. Moleküler yapı üç adet C10–H10B···O1, C13–H13B···S2 ve C15–H15B···S2 moleküler içi hidrojen bağları ile kararlı yapıdadır. Moleküler içi bu bağlar sayesinde S(5) halka motifleri oluşmuştur (Şekil 5.14). Moleküller arası C–H···O etkileşimleri ile moleküller birbirine bağlanarak *c* ekseni boyunca bir boyutlu sonsuz zincir oluştururlar (Şekil 5.15). Molekül içi ve moleküller arası etkileşimlerin detayları Tablo 5.10' da verilmiştir. Şekil 5.16' da 2–(etilksantat)–1–(3–metil–3–fenilsiklobütil)etan–1–on moleküllerinin birim hücre içerisindeki yönelimleri görülmektedir. EK' te (Şekil 4) molekülün atomlarının uzay boşluklarını doldurulmuş çizimi görülmektedir.



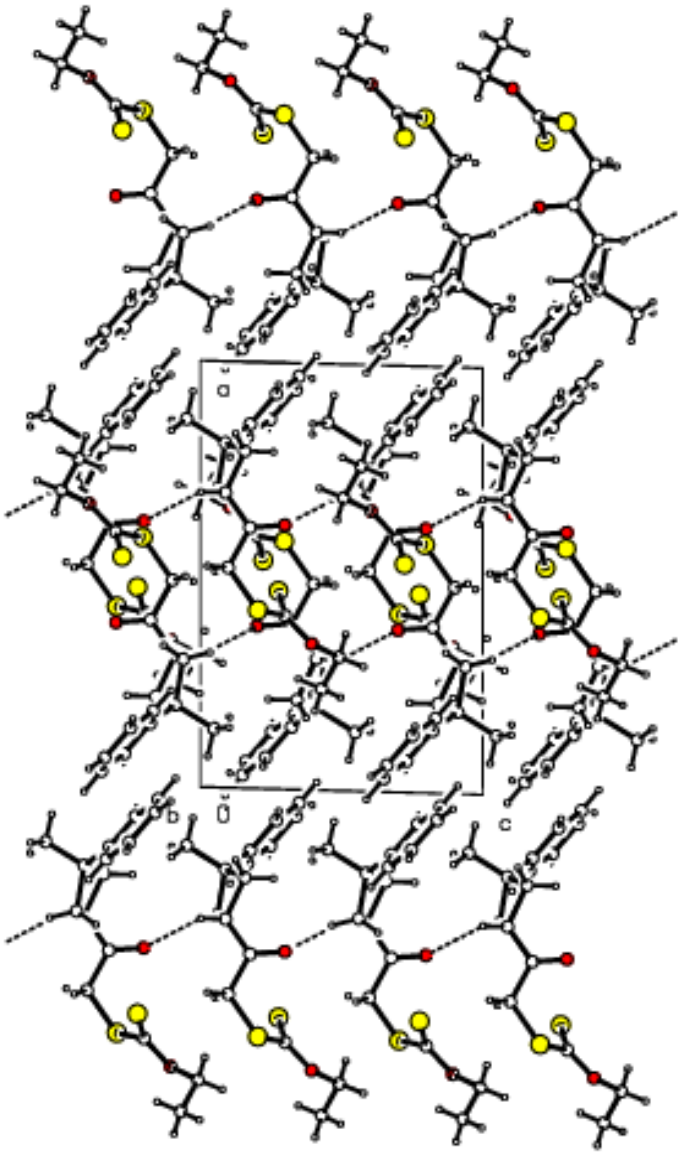
Şekil 5.14 $C_{16}H_{20}O_2S_2$ içinde moleküler içi hidrojen bağları ile oluşan (S5) halka motifleri.



Şekil 5.15 Bileşik **3**' ün C–H···O hidrojen bağı ile bağlanması sonucunda [001] boyunca oluşan bir boyutlu sonsuz zincirin görünümü.

Tablo 5.10 Bileşik **3**' e ait hidrojen bağ geometrisi (Å, °).

D **– H ··· *A***	***D*** **– H**	**H ··· *A***	***D*** **··· *A***	***D*** **– H ··· *A***
C10–H10B ··· O1	0,97	2,56	2,8891(2)	100
C13– H13B ··· S2	0,97	2,78	3,1376(2)	102
C15– H15B ··· S2	0,97	2,70	3,0705(2)	103
C9– H9 ··· O1*	0,98	2,43	3,3483(2)	155
Simetri kodu: * x, 1/2-y, 1/2+z				



Şekil 5.16 Bileşik **3'** ün birim hücre içerisinde oluşan moleküler paketlenme düzeninin görünümü.

5.3.2 Kuantum Mekaniksel Hesaplamalara İlişkin Sonuçlar

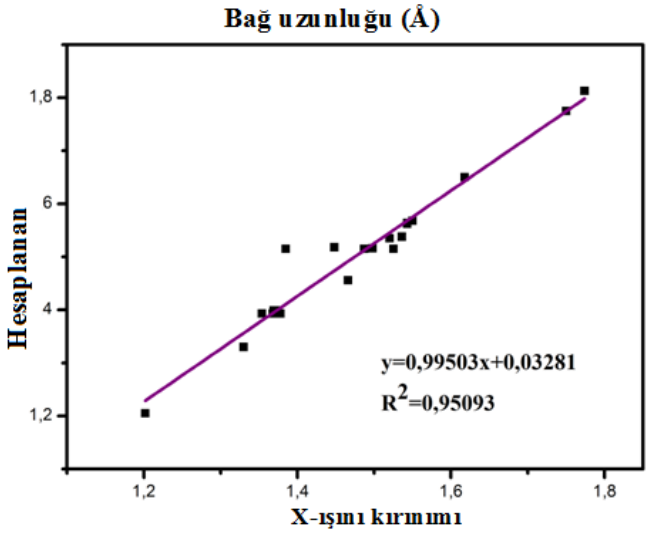
Bileşiğin optimize edilmiş geometrisi ile kristalografik olarak elde edilen geometrisine ait değerler Tablo 5.11' te karşılaştırılmıştır. Korelasyon katsayısı değerleri 1' e oldukça yaklaşmış ve bağ uzunlukları için 0,95093, bağ açıları için 0,9977 ve torsiyon açıları için 0,97742 olarak hesaplanmıştır. Şekil 5.17' de gösterilen korelasyon grafiklerinden görüldüğü gibi hesaplama sonucu elde edilen veriler deneysel olarak elde edilenlerle uyum içindedir.

Tablo 5.11 Bileşik **3**' ün deneysel ve hesaplanan geometrik parametrelerinin karşılaştırılması.

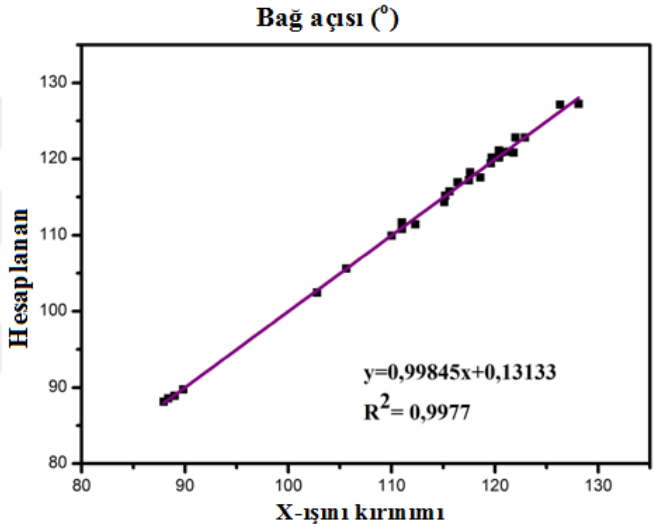
Geometrik parametreler	Deneysel (X-ışını)	Hesaplanan B3LYP/6-311G(d, p)	Geometrik parametreler	Deneysel (X-ışını)	Hesaplanan B3LYP/6-311G(d, p)
Bağ uzunlukları (Å)					
S2 – C14	1,618(3)	1,650	C9 – C8	1,550(4)	1,568
S1 – C13	1,774(3)	1,813	C6 – C1	1,373(4)	1,399
S1 – C14	1,750(3)	1,775	C6 – C5	1,378(4)	1,393
O2 – C14	1,330(3)	1,330	C3 – C4	1,368(5)	1,393
O2 – C15	1,466(3)	1,456	C10 – C7	1,543(3)	1,562
C13 – C12	1,520(3)	1,535	C1 – C7	1,498(3)	1,516
O1 – C12	1,202(3)	1,205	C11 – C7	1,536(4)	1,538
C2 – C3	1,385(4)	1,515	C5 – C4	1,354(5)	1,393
C2 – C1	1,369(4)	1,399	C15 – C16	1,448(4)	1,518
C9 – C12	1,487(4)	1,515	C7 – C8	1,543(4)	1,564
C9 – C10	1,525(3)	1,515			
Bağ açıları(Å)					
C14 – S1 – C13	102,8 (1)	102,46	O2 – C14 – S1	105,6(2)	105,62
C14 – O2 – C15	120,4(2)	121,11	C2 – C1 – C6	117,6(3)	118,25
C12 – C13 – S1	115,6(2)	115,74	C2 – C1 – C7	121,8(2)	120,84
C1 – C2 – C3	121,4(3)	120,97	C6 – C1 – C7	120,6(2)	120,87
C12 – C9 – C10	118,6(2)	117,58	C4 – C5– C6	120,4(3)	120,18

Tablo 5.11 Bileşik **3**' ün deneysel ve hesaplanan geometrik parametrelerinin karşılaştırılması (devamı).

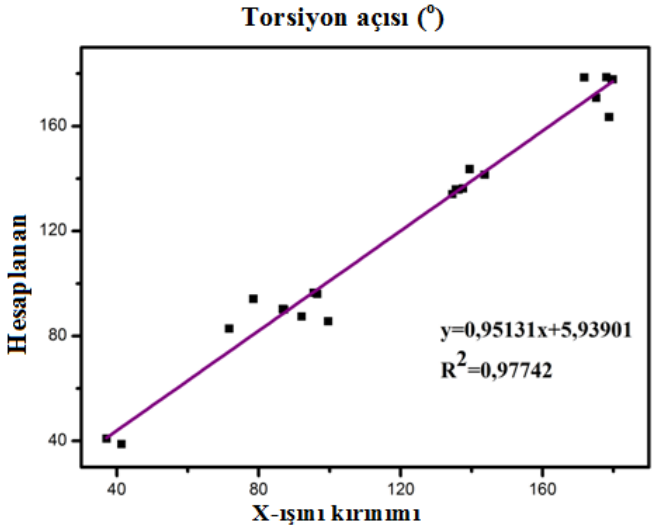
C12 – C9 – C8	115,2(2)	115,18	C16 – C15 – O2	111,0(3)	110,80
C10 – C9 – C8	88,4(2)	88,58	C5 – C4 – C3	119,6(3)	119,44
O1 – C12 – C13	122,0(2)	122,84	C1 – C7 – C10	117,5(2)	117,20
O1 – C12 – C9	122,9(2)	122,82	C1 – C7 – C11	110,0(2)	109,95
C9 – C12– C13	115,1(2)	114,34	C1 – C7 – C8	116,4(2)	116,96
C1 – C6 – C5	121,3(3)	120,97	C11 – C7 – C10	111,0(2)	111,67
C4 – C3 – C2	119,7(3)	120,19	C11 – C7 – C8	112,3(2)	111,42
C9 – C10 – C7	89,8(2)	89,74	C8 – C7 – C10	88,0(2)	88,13
S2 – C14 – S1	126,3(2)	127,15	C7 – C8 – C9	89,0(2)	88,90
O2 – C14 – S2	128,1(2)	127,23			
Torsiyon açıları (^{o})					
S1–C13–C12– O1	2,9(3)	8,99	C3–C2–C1–C7	179,5(3)	177,78
S1–C13–C12– C9	-175,2(2)	-170,76	C10–C9–C12–C13	-178,8(2)	-163,44
C13–S1–C14–S2	8,1(2)	1,77	C10–C9–C12–O1	3,2(4)	16,803
C13– S1–C14–O2	-171,8(2)	-178,54	C10–C9–C8–C7	16,6(2)	16,25
C2–C1–C7–C10	41,3(4)	38,79	C10–C7–C8–C9	-16,6(2)	-16,08
C2–C1–C7–C11	-87,1(3)	-90,12	C14–S1–C13–C12	71,7(2)	82,80
C2–C1–C7–C8	143,7(3)	-141,52	C14–O2–C15–C16	86,8(4)	90,28
C9–C10–C7–C1	135,6(2)	135,86	C1–C7–C8–C9	-136,3(2)	-135,84
C9–C10–C7–C11	-96,5(2)	-96,04	C11–C7–C8–C9	95,5(3)	96,54
C9–C10–C7–C8	16,7(2)	16,31	C5–C6–C1–C7	-179,8(3)	-177,82
C12–C9–C10–C7	-134,6(2)	-134,11	C15–O2–C14–S2	2,1(4)	1,07
C12–C9–C8–C7	137,6(2)	136,25	C15–O2–C14–S1	-178,0(2)	-178,62
C6–C1–C7–C10	-139,5(3)	-143,63	C8–C9–C12–C13	78,5(3)	94,17
C6–C1–C7–C11	92,1(3)	87,45	C8–C9–C10–O1	-99,6(3)	-85,59
C6–C1–C7–C8	-37,1(3)	-40,91	C8–C9–C10–C7	-16,6(2)	-16,26



(a)



(b)



(c)

Şekil 5.17 Bileşik **3**' ün (a) Bağ uzunlukları için, (b) Bağ açıları için, (c) Torsiyon açıları için, deneysel ve hesaplanan geometrik parametreleri arasındaki ilişkiyi gösteren korelasyon grafikleri.

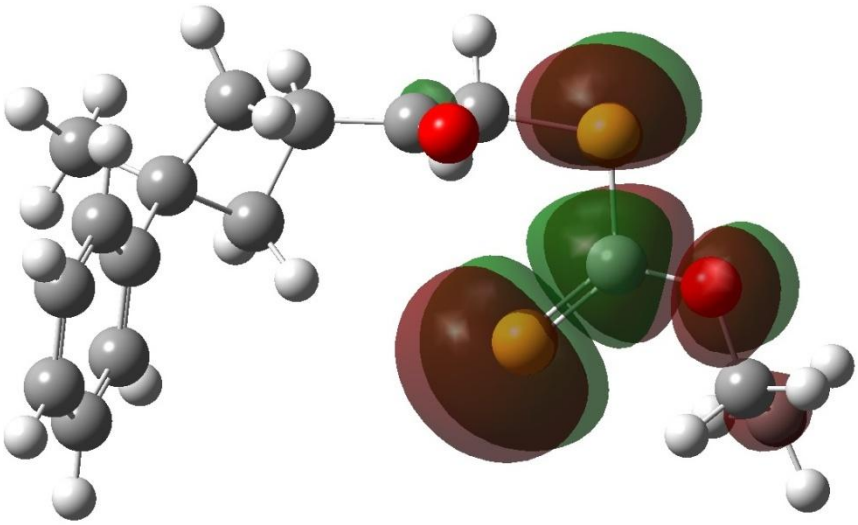
Titreşim spektrumu: Geometri optimizasyonu için B3LYP fonksiyoneli ve 6-311 G(d, p) baz seti kullanılarak moleküle ait IR titreşim spektrumları hesaplanmıştır. Gaus View yazılımı yardımıyla belirlenen titreşim modları Tablo 5.12 de verilmiştir.

Tablo 5.12 Bileşik **3**' ün hesaplama sonucunda elde edilen titreşim frekans değerleri.

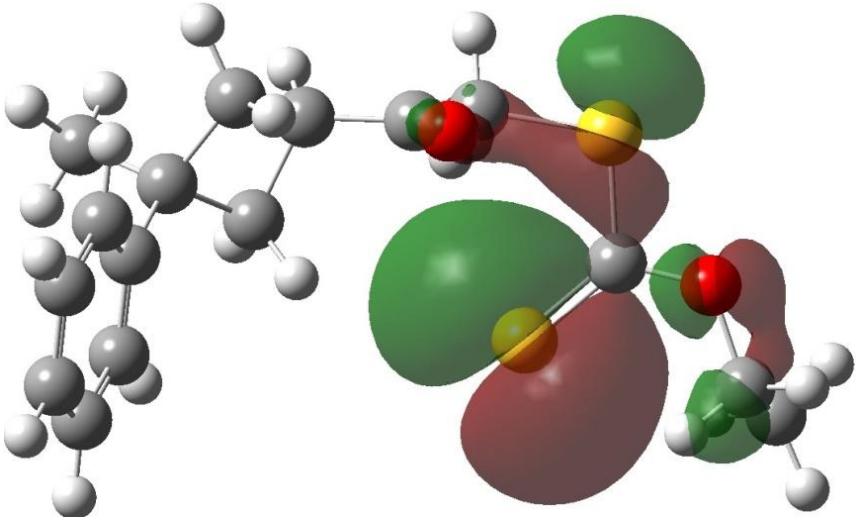
Titreşim Modu	Hesaplanan [B3LYP] 6-311G(d, p) Ölçeklendirilmiş frekans (cm^{-1})	Titreşim Modu	Hesaplanan [B3LYP] 6-311G(d, p) Ölçeklendirilmiş frekans (cm^{-1})
$\nu_s C-H_{fenil}$	3188,11	$\alpha C-H_3$	1498,25
$\nu_{as} C-H_{fenil}$	3172,27	$\alpha C-H_{2siklo}$	1484,73
$\nu_{as} C-H_2$	3133,64	$\alpha C-H_{3siklo}$	1483,42
$\nu_{as} C-H_{2siklo}$	3118,64	$um C-H_{3siklo}$	1408,98
$\nu_{as} C-H_{2ksantat}$	3098,15	$\omega C-H_2$	1403,63
$\nu_{as} C-H_{3siklo}$	3082,56	$\alpha C-H_{2ksantat}$	1403,62
$\nu_s C-H_2$	3077,71	$\gamma C-H_{siklo}$	1377,36
$\nu_s C-H_{2siklo}$	3054,60	$\delta C-H_2$	1328,31
$\nu C-H_{siklo}$	3052,62	$\omega C-H_{2xa}$	1302,25
$s C-H_3$	3039,65	$\nu C=O_{ksantat}$	1246,99
$s C-H_{3siklo}$	3017,85	$\omega C-H_{2siklo}$	1242,63
$\nu C=O$	1805,48	Θ_{fenil}	1040,89
$\nu C=C_{fenil}$	1641,07	$\Gamma C-H_{fenil}$	996,76
$\alpha C-H_2$	1501,05	$\nu C-S$	733,49

Titreşim modları: ν_s, simetrik gerilme; ν_{as}, asimetrik gerilme; α, makaslama; γ, düzlem içi simetrik sallanma; ω, düzlem dışı simetrik sallanma; δ, düzlem dışı asimetrik sallanma; Θ, halka genleşme; Γ, düzlem dışı bükülme; *um*, şemsiye.

…..Moleküler Orbital: Bileşik **3** molekülünde HOMO ve LUMO orbitallerinin her ikisi de temel olarak p_x ve p_z orbitallerinden şekillenmiştir. HOMO ve LUMO orbitalleri genel olarak ksantat grubu üzerinde yerelleşmişlerdir (lokalize olmuşlardır). Bileşik **3** için B3LYP/6-311G(d, p) baz setine göre hesaplanan E_g enerjisi -5,059 eV değerindedir. Şekil 5.18 ve 5.19' da görüldüğü gibi moleküldeki elektronik uyarılmalar öncelikle ksantat grubu üzerinde olmaktadır.



Şekil 5.18 Bileşik **3**' ün HOMO düzenlenimi (E=-6,5230 eV).



Şekil 5.19 Bileşik **3**' ün LUMO düzenlenimi (E=-1,4640 eV).

5.4 Değerlendirme

Bileşik **1** ve **2'** ye ait tiyazol halkası hemen hemen düzlemsel olup düzgün beşgen geometriye sahiptir. Bileşik **1**' in tiyazol halkasına ait S – C bağ uzunluklarının, bileşik **2'** deki S – C uzunluklarından çok az kısa olduğu gözlenmiştir. Bu uzunluklar literatürde yer alan S – Csp^2 tekli bağ uzunluğu değerinden daha küçüktür. S═C çift bağ uzunluğu benzer çalışmalardaki değerlere oldukça yakındır. Bu iki bileşikteki mesitil ve tiyazol grubu siklobütan halkasına göre *cis* konumundadır.

Her üç bileşikte bulunan siklobütan halkası, bağlı olan sübstitüentlerin sterik etkisinden dolayı düzlemsellikten saparak büzüşmüştür. Halkalara ait bağ uzunlukları ve bağ açıları birbirlerine yakın değerlerde olup, literatürdeki sonuçlarla uyumludur.

Her üç bileşiğin B3LYP/6-311G(d, p) baz seti ile optimize edilmiş geometrisi ile kristalografik olarak elde edilen geometrisi karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırma sonucunda bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları için korelasyon grafikleri çizilerek hesapsal ve deneysel sonuçların birbirleri ile uyum içinde olduğu saptanmıştır. Ayrıca B3LYP fonksiyoneli ve 6-311G(d, p) baz seti kullanılarak her üç moleküle ait IR titreşim spektrumları hesaplanmış, bileşik **1** ve **2** için hesapsal sonuçlar ile deneysel sonuçlar karşılaştırılarak korelasyon grafikleri çizilmiştir.

Bileşik **1** ve **2** için DBO analizi yapılarak, her iki bileşikte bulunan tiyazol halkasına ait S, C ve N atomları üzerindeki yük yoğunluğunun delokalize olduğu gözlenmiştir. Delokalizasyonun sonucu olarak azot atomunun halkadaki karbon atomları ile yapmış olduğu C – N tekli bağlara ait uzunlukların birbirinden farklı olduğu görülmüştür. Aynı zamanda DBO analiz sonucunda azot atomunun sp^2 hibritleşmesi yaptığı ve sp^2 hibrit orbitallerindeki ortaklanmamış elektronların halka düzleminde olduğu belirlenmiştir.

Kararlı durumdaki bileşiklerin B3LYP/6-311G(d, p) baz seti ile HOMO-LUMO orbitalleri hesaplanmıştır. Hesaplama sonucunda her üç bileşikte HOMO ve LUMO orbitalleri p_x ve p_z orbitatellerinde şekillenmiştir. İlk iki bileşik için tiyazol

grubundaki atomlar *xy*-düzleminde olup p_z orbitalleri tiyazol halkasının altında ve üstündedir. HOMO ve LUMO orbitalleri genel olarak tiyazol halkası üzerinde lokalizedirler. Bileşik **3** için ise, HOMO ve LUMO orbitalleri genel olarak ksantat grubu üzerinde lokalize olmuşlardır. Bu lokalizasyonun sonucu olarak elektronik uyarılmalar bileşik **1** ve **2**' de öncelikle tiyazol halkası üzerinden olurken, bileşik **3**' te öncelik ksantat grubu üzerinden olmaktadır. Her bir molekül için hesaplanan boşluk enerjilerinin sıralaması $E_{g3} > E_{g1} > E_{g2}$ olup, bileşik **3**' te bulunan ksantat grubunda gerçekleşecek uyarılmanın en yüksek enerjili olduğu söylenebilir.

KAYNAKLAR

Agilent (2012). *CrysAlis PRO* and *CrysAlis RED*. England: Agilent Technologies Ltd.

Ahmedzade, M., Kırılmış, Cukurovali, A. ve Dilsiz, N. (2003). Synthesis and antimicrobial activity of new thiazole-2(3H)-thiones Containing 1,1,3-trisubstituted cyclobutane. *South African Journal of Chemistry, 56,* 21-24.

Allen, F. H. (1984). The geometry of small rings. VI. Geometry and bonding in cyclobutane and cyclobutene. *Acta Crystallographica, B40,* 64-72.

Allen, F. H., Kennard, O., Watson, D. G., Brammer, L., Orpen, A. G. ve Taylor, R. (1987). Tables of bond lengths determined by X-ray and neutron diffraction.part I. bond lengths in organic. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, S1–19.

Arıcı, C., Kırılmış, C., Koca, M. ve Heinemann, F. W. (2006). (3-Methyl-3-phenylcyclobutyl)(naphtho[2,1-b]-furan-2-yl)methanone. *Acta Crystallographica, E62*, o2783–o2784.

Becke, A. D. (1988). Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A, 38(6),* 3098-3100.

Becke, A. D. (1993). Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics, 98(7),* 5648-5652.

Beer, A. (1852). Determination of the absorption of red light in colored liquids. *Annalen der Physik und Chemie, 86(3),* 78–88.

Bernstein, J., Davis, R. E., Shimoni, L.ve Chang, N.-L. (1995). Patterns in hydrogen bonding: Functionality and graph set analysis in crystals. *Angewandte Chemie International Edition in English, 34(15)*, 1555-1573.

Binkley, J. S., Pople, J. A. ve Hehre, W. J. (1980). Self-consistent molecular orbital methods. 21. Small split-valence basis sets for first-row elements. *Journal of The American Chemical Society*, *102(3)*, 939-947.

Binning, Jr. R. C. ve Curtiss, L. A. (1990). Compact contracted basis sets for third-row atoms: Ga-Kr. *Journal of Computational Chemistry*, *11*, 1206-1216.

Bricogne, G. (2001). Fourier transforms in crystallography: Theory, algorithms and applications. Shmueli, U. (Ed.). *International tables for crystallography (vol. B): reciprocal space* (2. bask). Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.

Born, M. ve Oppenheimer, R. (1927). Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik (Leipzig), 389(20)*, 457-484.

Coghi, L., Lanfredi, A. M. M. ve Tiripicchio, A. (1976). Crystal and molecular structure of thiosemicarbazide hydrochlorid. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, 1808–1810.

Collins, J. B., Schleyer, P. v. R, Binkley, J. S. ve Pople, J. A. (1976). Self-consistent molecular orbital methods. 17. Geometries and binding energies of second-row molecules. a comparison of three basis sets. *The Journal of Chemical Physics, 64(12)*, 5142-5151.

Cullity, B. D. (1966). *X-ışınlarının difraksiyonu* (A. Sümer, Çev.). Gümüşsuyu: Teknik Üniversite Matbaası.

Çataltaş, A.İ. (1983). *Kimyasal proses endüstrileri*. İstanbul: İnkılap ve Aka Kitapevleri.

Dennington II, R. Keith, T. ve Millam, J. (2007). *GaussView, Version 4.1.2*. Semichem Inc, Shawnee Mission, KS.

Ditchfield, R., Hehre, W. J. ve Pople, J. A. (1971). Self-consistent molecular-orbital methods. IX. An extended gaussian-type basis for molecular-orbital studies of organic molecules. *Journal of Chemical Physics, 54,* 724-728.

Dirac, P. A. M. (1930). Note on exchange phenomena in the Thomas atom. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 26(3),* 376-385.

Dinçer, M., Özdemir, N., Çukurovalı, A., Yılmaz, I. ve Büyükgüngör, O. (2004). 1-(3-Mesityl-3-methylcyclobutyl)-2-(pyrrolidin-1-yl)-ethan-1-one. *Acta Crystallographica, E60*, o1523-o1524.

Dollish, F.R., Fateley, W.G. ve Bentley, F.F. (1997). *Characteristic Raman frequencies of organic compounds*, New York: John Wiley & Son.

Dolomanov, O. V., Bourhis, L. J., Gildea, R. J., Howard, J. A. K. ve Puschmann, H. (2009). OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis program. *Journal of Applied Crystallography, 42,* 339-341.

Farrugia, L. J. (1997). Ortep-3 for windows-a version of ortep-III with a graphical user interface (gui) by J. Farrugia. *Journal of Applied Crystallography, 30(1),* 568.

Fermi, E. (1927). Un metedo statistice per la determinazione di alcune proprieta dell'atomo. *Rendiconti Lincei Scienze Fisiche E Naturali, 6*, 602-607.

Fermi, E. (1928). Eine statistische methode zur bestimmung einiger eigenschaften des atoms und ihre anwendung auf die theorie des periodischen systems der elemente. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei, 48(1-2)*, 73-79.

Friedel, G. (1913). Sur les symétries cristallines que peut révéler la diffraction des rayons Röntgen. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Paris, 157,* 1533-1536.

García-Merinos, J. P., López-Ruiz, H., López, Y. ve Rojas-Lima, S. (2014). O-ethyl S-{(S)-1-oxo-1-[(R)-2-oxo-4-phenyloxazolidin-3-yl]propan-2yl}carbonodithioate. *Acta Crystallographica, E70,* o584–o585.

Giacovazzo, C., Monaco, H. L., Viterbo, D., Scordari, F., Gilli, G., Zanotti, G. ve Catti, M. (1992). *Fundamentals of crystallography.* New York: Oxford University Press.

Gordon, M. S., Binkley, J. S., Pople, J. A., Pietro, W. J. ve Hehre, W. J. (1982). Selfconsistent molecular-orbital methods. 22. Small split-valence basis sets for secondrow elements. *Journal of The American Chemical Society, 104(10),* 2797-2803.

Gökçe, A. G. (2008). *Bazı palladyum(II) n-heterosiklik karben komplekslerinin kristalografik ve kuantum mekaniksel yöntemlerle incelenmesi.* Doktora Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.

Gupta, V. (1999). *Heterocyclic chemistry II five-membered heterocycles*. Berlin: Springer.

Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R. ve diğer. (2010). *Gaussian 09, revision B.01. gaussian Inc.,* Wallingford CT.

Hanefeld, W. ve Wurdz, S. (2000). Synthese potentieller pflanzenschutzwirkstoffe auf 2, 3-dihydrothiazol-2-thion-Basis. I. Strukturvariationen am N_3 und C_4. *Journal Für Praktische Chemie, 342,* 355–370.

Hantzsch, A. ve Weber, H.J. (1887). Ueber verbindungen des thiazols (Pyridins der thiophenreihe). *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 20*, 3118-3132.

Harker, D. ve Kasper, J. S. (1948). Phases of fourier coefficients directly from crystal diffraction data. *Acta Crystallographica, 1(2)*, 70–75.

Hartung, J., Schwarz, M., Svoboda, I. ve Fuess, H. (2003). Uncovering stereochemical relations in a compound with a stereogenic N–O axis: methyl 2-(4-methyl-2-thioxo-2,3-dihydrothiazol-3-yloxy)-propanoate. *Acta Crystallographica, C59*, o682–o684.

Hartung, J., Schneiders, N. ve Bergsträsser, U. (2005). 4-Methyl-2-thioxo-2,3-dihydrothiazol-3-yl 4-methylphenyl carbonate. *Acta Crystallographica, E61*, o421–o422.

Hartung, J., Altermann, S., Svoboda, I. ve Fuess, H. (2005). 5-(4-Methoxyphenyl)-4-methyl-2-thioxo-2,3-dihydro-1,3-thiazol-3-yl benzoate at 100K. *Acta Crystallographica, E61*, o1738–o1740.

Hartung, J., Daniel, K.,Gottwald, T., Svoboda, I. ve Fuess, H. (2005). N-Hydroxy-4,5-dimethylthiazole-2(3H)-thione hemihydrate. *Acta Crystallographica, E61*, o1741–o1743.

Hartung, J., Schneiders, N. ve Bergsträsser, U. (2006). 3-(1-Methyl-1-phenylethoxy)-1,3-thiazole-2(3H)-thione: a tertiary thiohydroxamic acid O-ester. *Acta Crystallographica, E62*, o4713–o4714.

Hartung, J., Schwarz, M., Paulus, E. F., Svoboda, I. ve Fuess, H. (2006). 4-(4-Chlorophenyl)-3-(4-phenylpent-4-enyloxy)-1,3-thiazole-2(3H)-thione. *Acta Crystallographica, C62*, o386-o388.

Hauptman, H. ve Karle, J. (1953). *Solution of the phase problem. I. The centrosymmetric crystal.* American Crystallographic Association Monograph No. 3. Ohio: Polycrystal Book Service.

Hehre, W. J., Stewart, R. F. ve Pople, J. A. (1969). Self-consistent molecular orbital methods. 1. use of gaussian expansions of slater-type atomic orbitals. *The Journal of Chemical Physics, 51(6),* 2657-2664.

Hehre,W. J., Radom, L., von R. Schleyer, P. ve Pople, J. (1986). *Ab initio molecular orbital theory*. Wiley-Interscience.

Hehre, W. J. (1995). *Practical strategies for electronic structure calculation*. Wavefunction Inc. Irvine, CA.

Hohenberg, P. ve Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical Review, 136(3B),* B864-B871.

Irikura, K. K., Johnson, R.D. III ve Kacker, R. N. (2005). Uncertainties in Scaling Factors for ab Initio Vibrational Frequencies. *The Journal of Physical Chemistry*. *A 109,* 8430–8437.

Jensen, F. (2004). *Introduction to computational chemistry*. John Wiley & Sons, Ltd.

Joule, J.A. ve Mills, K. (2000). *Heterocyclic chemistry*, (4th Ed.). London: Blackwell Science.

Kabsch, W. (2010). XDS. *Acta Crystallographica D, 66 (2),* 125-132.

Karle, J. ve Hauptman, H. (1950). The phases and magnitudes of the structure factors. *Acta Crystallographica, 3(4),* 258-261.

Karle, J. ve Hauptman, H. A. (1956). A theory of phase determination for the four types of non-centrosymmetric space groups 1P222, 2P22, $3P_12$, $3P_22$. *Acta Crystallographica, 9(8),* 635-651.

Koca, M., Kirilmiş, C. ve Arici, C. (2010). 1-(3-mesityl-3-methylcyclobutyl)-2-phenoxyethanone. *Acta Crystallographica, E66,* o523.

Kırılmış, C., Koca, M., Arıcı, C., Heinemann, F. W. ve Ahmedzade, M. (2005a). 3-butyl-4-(3-methyl-3-phenylcyclobut-1-yl)-1,3-thiazole-2(3H)-thione. *Acta Crystallographica, E61*, o555–o556.

Kırılmış, C., Koca, M., Arıcı, C., Heinemann, F. W. ve Ahmedzade, M. (2005b). 3-Cyclohexyl-4-(3-methyl-3-phenylcyclobutyl)-1,3-thiazole-2(3H)-thione. *Acta Crystallographica, E61*, o1176–o1177.

Leach, A. R. (2001). *Molecular modelling: principles and appplications*. Dorset: Prentice Hall Ltd.

Lee, C., Yang, W. ve Parr, R. G. (1988). Development of the colle-salvetti correlationenergy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B, 37(2),* 785-789.

Leslie, A. ve Powell, H. (2007). *Evolving methods for macromolecular crystallography*. Edited by R. J. Read ve J. L. Sussman. 41-51. Dordrecht: Springer.

Lewars, E. (2003). *Computational chemistry: introduction to the yheory and applications of molecular and quantum mechanics*. London: Kluwer academic Publishers,

Li,W., Yin, H., Wen, L. ve Wang, D. (2009). Tris(O-cyclohexyl dithiocarbonato-κS)-antimony(III). *Acta Crystallographica, E65, m31.*

Lobert, S., Heil, P. D., Namba, K. ve Stubbs, G. (1987). Preliminary X-ray fiber diffraction studies of cucumber green mottle mosaic virus, watermelon strain. *Journal of Molecular Biology, 196(4),* 935-938.

Mandelkow, E., Stubbs, G. ve Warren, S. (1981). Structures of the helical aggregates of tobacco mosaic virus protein. *Journal of Molecular Biology, 152(2),* 375-386.

Kohn, W. ve Sham, L. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review, 140(4A),* A1133-A1138.

McLachlan, D. ve Christ, C. L. (1949). The projection of crystal structure factors on the reciprocal lattice. *Journal of Applied Physics, 20 (9),* 829-831.

Massa, W. (2004). *Crystal structure determination* (2. Baskı). Heidelberg: Springer, Verlag.

Metzger, J.V., Vincent, E.J., Chouteau, J. ve Mille, G. (1979). *Properties and reactions of thiazole the chemistry of heterocyclic chemistry weisberger*.,Taylor E.C., NewYork: John Wiley and Sons.

Miehlich, B., Savin, A., Stoll, H. ve Preuss, H. (1989). Results obtained with the correlation-energy density functionals of becke and lee, yang and parr. *Chemical Physics Letters, 157(3),* 200–206.

Patterson, A. L. (1934). A Fourier series method for the determination of the components of interatomic distances in crystals. *Physical Review, 46 (5),* 372-376.

Patterson, A. L. (1935a). A direct method for the determination of the components of interatomic distances in crystals. *Zeitschrift für Kristallographie, 90(6),* 517-542.

Patterson, A. L. (1935b). Tabulated data for the seventeen plane groups. *Zeitschrift für Kristallographie, 90(6),* 543-554.

Petricek, V., Dusek, M. ve Palatinus, L. (2006). *Jana2006: The crystallographic computing system*. Institute of Physics, Praha, Czech Republic.

Pfeiffer, H. ve Liebhafsky, H. A. (1951). The origins of beer's law. *Journal of Chemical Education, 28(3),* 123–125.

Qiao, Q., Dominique, R. ve Goodnow Jr, R. (2008), 2,4-Disubstituted-5-acetoxythiazoles: useful intermediates for the synthesis of thiazolones and 2,4,5-trisubstituted thiazoles. *Tetrahedron Letters, 49*, 3682-3686.

Sayre, D. (1952). The squaring method: a new method for phase determination. *Acta Crystallographica, 5(1),* 60-65.

Sheldrick, G. M. (2008). A short history of *SHELX*. *Acta Crystallographica A, 64,* 112-122.

Shyam, R. ve Tiwari, I.C. (1975). Studies on Some New Thiazolidones as potantial fungicides. *Agricultural and Biological Chemistry, 39*, 715-717.

Slater, J. C. (1951). A simplification of the hartree-fock method. *Physical Review, 81(3)*, 385-390.

Slater, J. C. (1975). Comparison of TFD and Xα methods for molecules and solids. *International Journal of Quantum Chemistry: Quantum Chemistry Symposium, 9(1),* 7–21.

Socrates, G. (1980). *Infrared characteristic group frequencies*. New York: Wiley Intersciences Publication.

Spek, A. L. (1990). Platon an integrated tool for the analysis of the results of a single crystal structure determination. *Acta Crystallographica, A46,* C34.

Stephens, P. J., Devlin, F. J., Chabalowski, C. F. ve Frisch, M. J. (1994). Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields. *The Journal of Physical Chemistry, 98(45)*, 11623-11810.

Steiner, T. (1996). C–H···O Hydrogen Bonding in crystals. *Crystallography Reviews, 6*, 1–57.

Stout, G. ve Jensen, L. (1989). *X-Ray structure determination*. England: Wiley.

Swenson, D. C., Yamamoto, M. ve Burton, D. J. (1997). A trans-1,2-diarylhexafluorocyclobutane. *Acta Crystallographica, C53*, 1445-1447.

Şen, F., Dinçer, M., Çukurovalı, A. ve Yılmaz, I. (2011). (Z)-1-(3-mesityl-3-methylcyclobutyl)-2-(morpholin-4-yl)ethanone oxime. *Acta Crystallographica, E67*, o958-o959 .

Şen, F. Dinçer, M., Çukurovalı, A. ve Yılmaz, I. (2012). 1,1'-Bis(3-methyl-3-phenylcyclobutyl)-2,2'-(azanediyl)diethanol. *Acta Crystallographica, E68*, o1052-o959.

Şen, F., Dinçer, M. ve Cukurovali, A. (2014). Synthesis, spectroscopic characterization and quantum chemical computational studies on 4-(3-methyl-3-phenylcyclobutyl)-2-(2-undecylidenehydrazinyl) thiazole. *Journal of Molecular Structure*, *1076*, 1–9.

Thomas, L. H. (1927). The calculation of atomic fields. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, *23(5)*, 542-548.

Xiao, S. ve Charpentier, P. A. (2011). 2-[(methoxycarbonothioyl)sulfanyl]-aceticacid. *Acta Crystallographica, E67*, o575.

Xiao, S., Gu, R. ve Charpentier, P. A. (2011). 2-[(ethoxycarbonothioyl)sulfanyl] acetic acid. *Acta Crystallographica, E67*, o1442.

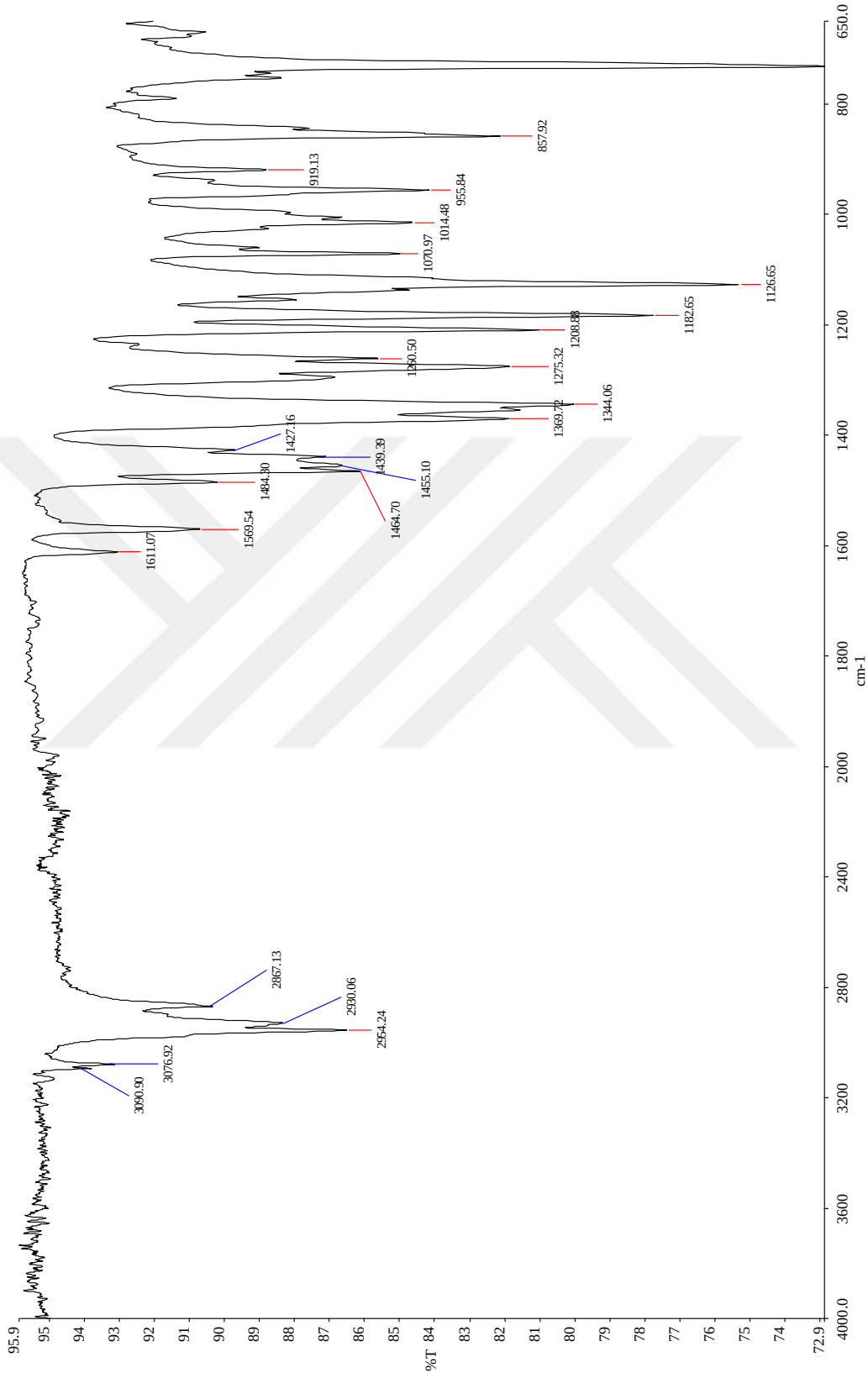
Varsanyi, G. (1969). *Vibrational spectra of benzene derivatives*, NewYork: Academic Press.

Vosko, S. H., Wilk, L. ve Nusair, M. (1980). Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: A critical analysis *Canadian Journal of Physics, 58(8)*, 1200-1211.

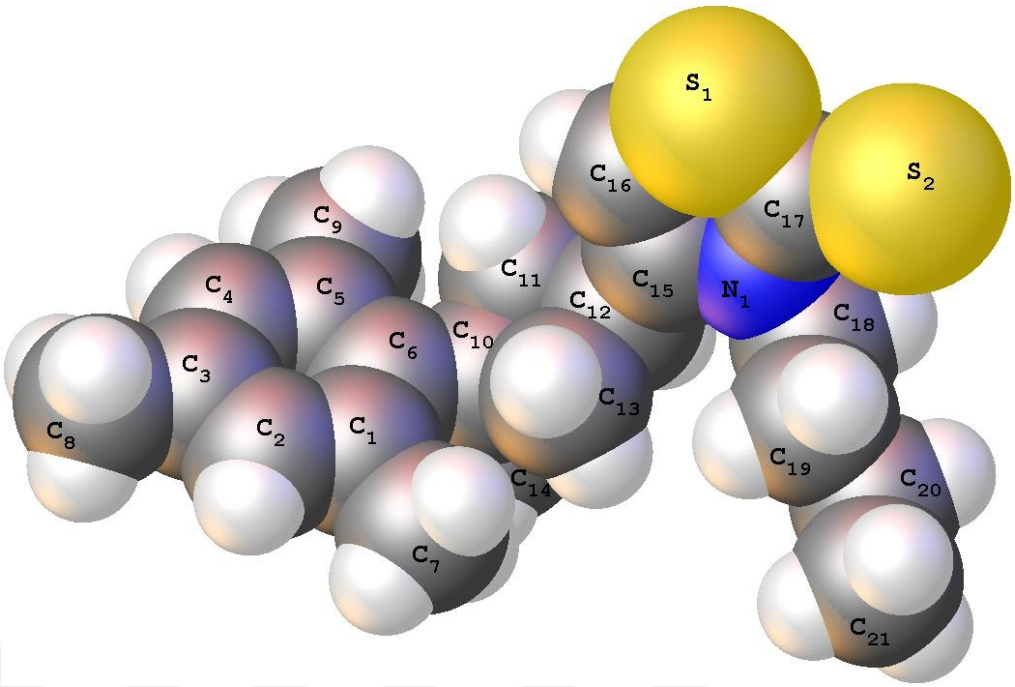
Wilson, A. J. C. (1949). The probability distribution of X-ray intensities. *Acta Crystallographica, 2(5)*, 318–321.

Zollinger, H. (1991). Color chemistry, *synthesis, properties and application of organic oyes and pigments*. Switzerland: Wiley-VCH.

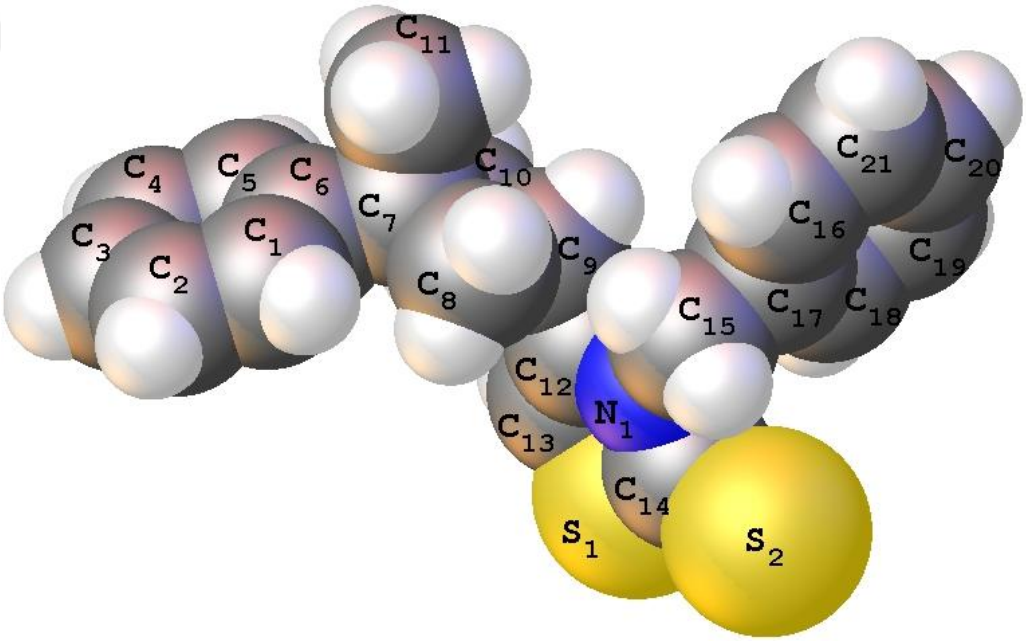
EK



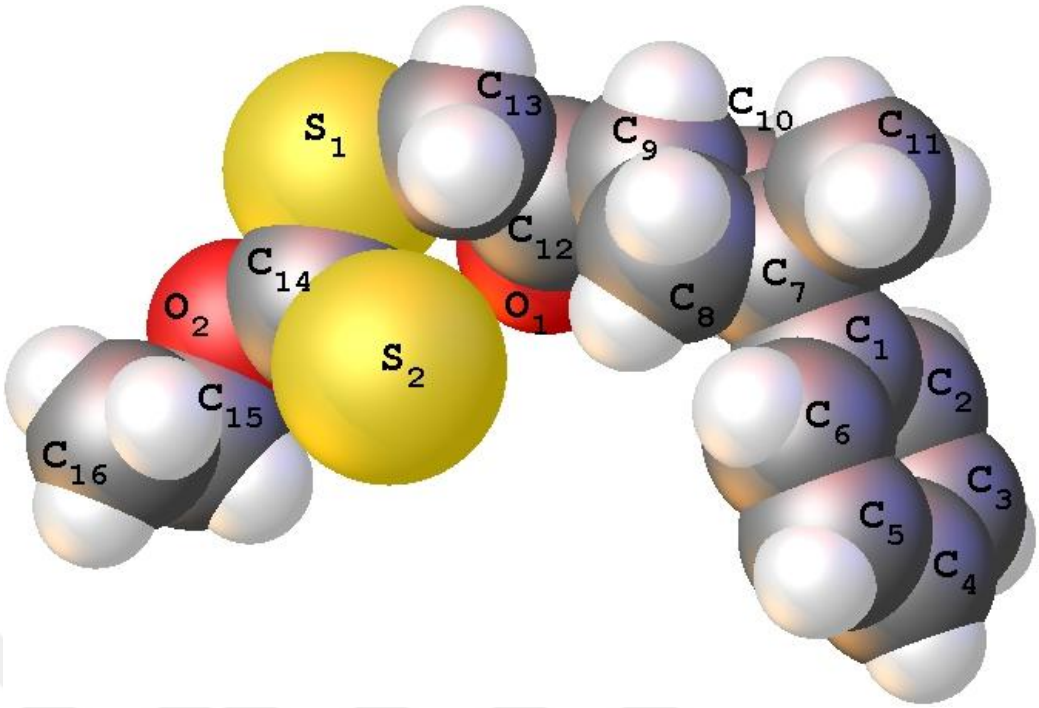
Şekil 1 Bileşik **1**' e ait deneysel olarak elde edilen infrared spektrumu.



Şekil 2 $C_{21}H_{29}NS_2$ molekülünün atomlarının uzay boşluklarını dolduracak biçimde oluşturulan çizimi.



Şekil 3 $C_{21}H_{21}NS_2$ molekülünün atomlarının uzay boşluklarını dolduracak biçimde oluşturulan çizimi.



Şekil 4 $C_{16}H_{20}O_2S_2$ molekülünün atomlarının uzay boşluklarını dolduracak biçimde oluşturulan çizimi.

Tablo 1 $C_{21}H_{29}NS_2$ molekülündeki H atomu hariç atomların kesirsel koordinatları ve izotropik ısısal titreşim genlikleri.

$$U_{eq} = \frac{1}{3}\sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

Atom	**x**	**y**	**z**	**U_{eq}(Å^2)**
S1	-0,06839(7)	0,31881(6)	0,37389(5)	0,0682(3)
S2	-0,08548(8)	0,30731(6)	0,16755(5)	0,0741(3)
N1	0,0421(2)	0,1830(1)	0,3157(2)	0,0444(6)
C1	0,4910(2)	0,1056(2)	0,7169(2)	0,0509(8)
C2	0,5595(2)	0,1380(2)	0,8097(2)	0,0622(9)
C3	0,5194(3)	0,1293(2)	0,8868(2)	0,0640(9)
C4	0,4064(3)	0,0846(2)	0,8694(2)	0,0643(1)
C5	0,3328(2)	0,0508(2)	0,7782(2)	0,0530(8)
C6	0,3738(2)	0,0638(2)	0,6991(2)	0,0414(7)
C7	0,5520(3)	0,1131(3)	0,6408(2)	0,0898(1)
C8	0,5991(4)	0,1635(3)	0,9874(2)	0,1128(2)
C9	0,2145(3)	-0,0028(3)	0,7720(2)	0,096(1)
C10	0,2945(2)	0,0289(2)	0,5978(2)	0,0502(8)
C11	0,1528(2)	0,0487(2)	0,5659(2)	0,0587(8)
C12	0,1504(2)	0,0777 (2)	0,4644(2)	0,0532(8)
C13	0,2916(2)	0,0945(2)	0,5090(2)	0,0534(8)
C14	0,3226(3)	-0,0825(2)	0,5837(2)	0,088(1)
C15	0,0700(2)	0,1636(2)	0,4152(2)	0,0456(7)
C16	0,0156(3)	0,2301(2)	0,4554(2)	0,0608(9)
C17	-0,0317(2)	0,2643(2)	0,2812(12)	0,0500(8)
C18	0,0869(2)	0,1215(2)	0,2518(2)	0,0560(8)
C19	0,2064(3)	0,1603(2)	0,2444(2)	0,066(1)
C20	0,2447(3)	0,0956(3)	0,1718(3)	0,095(2)
C21	0,3605(4)	0,1308(3)	0,1606(4)	0,122(2)

Tablo 2 $C_{21}H_{21}NS_2$ molekülündeki H atomu hariç atomların kesirsel koordinatları ve izotropik ısısal titreşim genlikleri.

$$U_{eq} = \frac{1}{3}\sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

Atom	**x**	**y**	**z**	**U_{eq}(Å^2)**
S1	0,82981(9)	0,72318(5)	0,56142(9)	0,0541(3)
S2	1,08464(9)	0,64376(5)	0,62108(10)	0,0636(3)
N1	0,8799(2)	0,5890(1)	0,4861(2)	0,0375(8)
C1	0,6956(4)	0,6104(2)	-0,0278(3)	0,066(2)
C2	0,6766(6)	0,6561(3)	-0,1301(4)	0,089(2)
C3	0,5553(7)	0,6874(3)	-0,1525(4)	0,097(2)
C4	0,4527(6)	0,6724(3)	-0,0752(5)	0,084(2)
C5	0,4707(4)	0,6267(2)	0,0281(4)	0,062(1)
C6	0,5933(3)	0,5952(2)	0,0527(3)	0,045(1)
C7	0,6139(3)	0,5450(2)	0,1641(3)	0,043(1)
C8	0,7538(3)	0,5461(2)	0,2225(3)	0,0498(1)
C9	0,6899(3)	0,5514(2)	0,3521(3)	0,044(1)
C10	0,5594(3)	0,5761(2)	0,2887(3)	0,055(1)
C11	0,5660(4)	0,4638(2)	0,1361(4)	0,074(2)
C12	0,7533(3)	0,6064(2)	0,4387(3)	0,039(1)
C13	0,7135(3)	0,6764(2)	0,4731(3)	0,048(1)
C14	0,9366(3)	0,6458(2)	0,5533(3)	0,044(1)
C15	0,9423(3)	0,5139(2)	0,4719(3)	0,040(1)
C16	0,8971(3)	0,4545(12)	0,5634(3)	0,0371(9)
C17	0,8487(3)	0,4739(2)	0,6778(3)	0,048(1)
C18	0,8154(4)	0,4171(3)	0,7622(3)	0,0647(1)
C19	0,8323(5)	0,3416(3)	0,7321(5)	0,086(2)
C20	0,8788(5)	0,3220(2)	0,6185(5)	0,096(2)
C21	0,9106(4)	0,3776(2)	0,5340(4)	0,0617(1)

Tablo 3 $C_{16}H_{20}O_2S_2$ molekülündeki H atomu hariç atomların kesirsel koordinatları ve izotropik ısısal titreşim genlikleri.

$$U_{eq} = \frac{1}{3}\sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

Atom	**x**	**y**	**z**	**U_{eq}(Å^2)**
S1	0,58166(5)	0,28076(5)	0,79628(8)	0,0588(3)
S2	0,53542(6)	0,51683(6)	0,72318(8)	0,0674(3)
O1	0,38057(14)	0,29094(15)	0,70092(18)	0,0618(7)
O2	0,65740(15)	0,38201(16)	0,6053(2)	0,0710(8)
C1	0,14597(19)	0,5471(2)	0,8230(3)	0,0484(9)
C2	0,0734(2)	0,5239(2)	0,7307(3)	0,0624(11)
C3	0,0312(2)	0,6061(3)	0,6497(3)	0,0786(14)
C4	0,0628(3)	0,7127(3)	0,6607(4)	0,0904(16)
C5	0,1341(3)	0,7370(3)	0,7524(5)	0,0994(16)
C6	0,1755(2)	0,6550(2)	0,8332(3)	0,0740(11)
C7	0,19143(19)	0,4589(2)	0,9119(2)	0,0488(9)
C8	0,2985(2)	0,4693(2)	0,9386(3)	0,0582(10)
C9	0,30793(19)	0,3435(2)	0,9109(2)	0,0482(9)
C10	0,20983(19)	0,3459(2)	0,8426(3)	0,0513(9)
C11	0,1378(3)	0,4447(3)	1,0483(3)	0,0841(15)
C12	0,38865(19)	0,31097(18)	0,8241(3)	0,0439(9)
C13	0,48343(19)	0,3085(2)	0,9013(3)	0,0516(9)
C14	0,5928(2)	0,40306(19)	0,6999(3)	0,0494(9)
C15	0,6869(3)	0,4686(3)	0,5083(3)	0,0794(14)
C16	0,7622(3)	0,5346(3)	0,5699(4)	0,0940(16)