

**BAZI NİKOTİNİK ASİT TÜREVLERİNİN  
DENEYSEL VE TEORİK YÖNTEMLER İLE  
YAPILARININ AYDINLATILMASI**

**ELİF TECER**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
FİZİK ANABİLİM DALI**

**T.C.  
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BAZI NİKOTİNİK ASİT TÜREVLERİNİN  
DENEYSEL VE TEORİK YÖNTEMLER İLE  
YAPILARININ AYDINLATILMASI**

**ELİF TECER**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
FİZİK ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN  
YRD. DOÇ. DR. NECMİ DEGE**

**SAMSUN-2011**

**T.C.**  
**ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Bu çalışma jürimiz tarafından 15/08/2011 tarihinde yapılan sınav ile Fizik Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

**Başkan:** Prof. Dr. Halil KÜTÜK

**Üye:** Doç. Dr. İbrahim UÇAR

**Üye:** Yrd. Doç. Dr. Necmi DEGE

**ONAY:** Yukarıda imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

...../...../2011

Prof. Dr. Hasan GÜMÜŞ  
**Fen Bilimleri Enstitüsü**  
**Müdürü**

# BAZI NİKOTİNİK ASİT TÜREVLERİNİN DENEYSEL VE TEORİK YÖNTEMLER İLE YAPILARININ AYDINLATILMASI

## ÖZET

Bu tez çalışmasında, bazı nikotinik asit türevlerini içeren üç adet kristal sentezlenerek kristal yapıları X – ışınları kırınım tekniği ile belirlenirken, spektroskopik özellikleri IR, NMR ve UV teknikleri ile incelenmiştir.

İncelenen kristaller Ondokuz Mayıs Üniversitesi Kimya Bölümünde sentezlenmiş ve kırınım verileri Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fizik Bölümü Kristalografi Laboratuvarındaki STOE IPDS–II difraktometresinde toplanmıştır.

IR spektrumları, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Kimya Bölümünde bulunan Bruker Vertex 80V FT-IR spektrometresi ile, NMR spektrumları Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan Bruker DPX-400 FT-NMR spektrometresi ve Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan AC-200 Bruker FT-NMR spektrometresi ile, elektronik spektrumları ise Ondokuz Mayıs Üniversitesi Kimya Bölümünde bulunan Unicam UV2 marka UV/Vis spektrometresinde kaydedilmiştir.

Moleküllerin kristal yapıları direkt yöntemler ile SHELXS97 programı kullanılarak belirlenmiştir. Atomik parametrelerin belirlenmesinde verilerin arıtılması, tam–matris en küçük kareler ve Fark–Fourier yöntemleri ile SHELXL97 programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Deneysel çalışma sonuçları ile teorik hesaplama sonuçlarını karşılaştırmak amacıyla Gaussian 03W ve GaussView 4.1.2 paket programları kullanılarak Hartree–Fock (HF) ve Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (Density Functional Theory, DFT) yöntemleri ile moleküllerin moleküler geometrileri, titreşim frekansları (IR), kimyasal kayma değerleri (NMR), sınır moleküler orbitalleri (HOMO ve LUMO) hesaplatılmıştır. Teorik hesaplamalar için baz seti olarak 6-31G(d, p) seçilmiştir. Teorik ve deneysel sonuçlar karşılaştırıldığında, küçük farklılıklar bulunmakla birlikte genel olarak uyum içerisinde oldukları görülmüştür.

**Anahtar Kelimeler:** X – Işınları Kırınımı, Kristal Yapı, Schiff Bazlar, Oksimler, IR, NMR, UV, Moleküler Modelleme, Hartree–Fock (HF), Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT).

**DESCRIPTION OF STRUCTURES SOME  
NICOTINIC ACID DERIVATIVES BY EXPERIMENTAL  
AND THEORETICAL METHODS**

**ABSTRACT**

In this study, three crystals containing some nicotinic acid derivatives have been synthesized and their crystal structures have been determined by X – Ray diffraction technique, while the spectroscopic properties have been investigated by IR, NMR and UV techniques.

All crystals investigated in this study were synthesized in the Chemistry Department at Ondokuz Mayıs University, and the crystal data were collected on a STOE IPDS–II diffractometer in the Crystallography Laboratory of Physics Department at Ondokuz Mayıs University.

For the recording of IR spectra, a Bruker Vertex 80V FT-IR spectrometer in the Chemistry Department at Ondokuz Mayıs University, NMR spectra were carried out using a Bruker DPX-400 FT-NMR spectrometer in the Chemistry Department at Ankara University and AC-200 Bruker FT-NMR spectrometer in the Chemistry Department at Ondokuz Mayıs University, UV spectra, a Unicam UV2-UV/Vis spectrometer in the Chemistry Department at Ondokuz Mayıs University.

The crystal structures of the molecule were solved by SHELXS97 software using direct methods and the atomic parameters were refined by SHELXL97 software using full–matrix least–squares and difference–Fourier methods.

With the aim of supporting the experimental results, the molecular geometries, IR and NMR spectra of the complexes have been determined theoretically by Hartree–Fock (HF) and Density Functional Theory (DFT) methods using Gaussian 03W and GaussView 4.1.2 softwares. The frontier molecular orbitals (HOMO and LUMO) have also been obtained computationally. The 6-31G (d, p) was chosen as basis set for the theoretical calculations. When the experimental and theoretical results are compared, it is seen that there is a good agreement between them.

**Keywords:** X – Ray Diffraction, Crystal Structure, Schiff Bases, Oximes, IR, NMR, UV, Molecular Modeling, Hartree–Fock (HF), Density Functional Theory (DFT).

## TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans tez çalışmam boyunca yardım ve desteğini eksik etmeyen, bilgi ve tecrübelerinden yararlanabildiğim değerli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Necmi DEGE'ye en içten teşekkürlerimi sunuyorum.

X – ışınları tek kristal verilerinin toplanmasındaki emeklerinden dolayı değerli hocam Sayın Prof. Dr. Orhan BÜYÜKGÜNGÖR'e ve kristallerin teminindeki yardımlarından dolayı Sayın Prof. Dr. Hümeysra BATI'ya teşekkür ederim. Kristallerin sentezlenmesinde, IR, NMR ve UV verilerinin elde edilip sonuçlarının yorumlanmasında bilgi ve tecrübelerini paylaşan Sayın Dr. Ayşin ZÜLFİKAROĞLU ve Sayın Arş. Gör. Nuray ŞENYÜZ'e teşekkür ederim. Ayrıca yardımlarını esirgemeyen değerli arkadaşlarım Özlem DEVECİ ve Ersin İNKAYA'ya teşekkür ederim.

Hayatım boyunca her an yanımda olan, maddi ve manevi desteklerini bir an dahi esirgemeyen çok değerli AİLEM'e sonsuz teşekkür ederim. Bu tez çalışmam boyunca yardımlarını esirgemeyen ve her türlü öfkemi, nazımı çeken hayatı acısıyla tatlısıyla paylaşmaktan hiç bıkmayacağım Caner ÇAKIR'a çok teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

|                                                            | Sayfa |
|------------------------------------------------------------|-------|
| <b>ÖZET</b>                                                | i     |
| <b>ABSTRACT</b>                                            | ii    |
| <b>TEŞEKKÜR</b>                                            | iii   |
| <b>İÇİNDEKİLER</b>                                         | iv    |
| <b>ŞEKİLLER LİSTESİ</b>                                    | vii   |
| <b>ÇİZELGELER LİSTESİ</b>                                  | x     |
| <b>1. GİRİŞ</b>                                            | 1     |
| 1.1. Schiff Bazları ve Özellikleri                         | 1     |
| 1.2. Oksimlerin Genel Özellikleri                          | 2     |
| <b>2. X – IŞINLARI</b>                                     | 4     |
| 2.1. X – Işınları ve Elde Edilmesi                         | 4     |
| 2.2. X – Işınlınının Madde İle Etkileşmesi ve Bragg Yasası | 7     |
| 2.3. Bragg Yansıma Şiddetini Etkileyen Faktörler           | 9     |
| 2.3.1. Skala Faktörü Düzeltmesi (K)                        | 10    |
| 2.3.2. Lorentz Faktörü Düzeltmesi (L)                      | 10    |
| 2.3.3. Kutuplanma Faktörü Düzeltmesi (P)                   | 10    |
| 2.3.4. Debye-Waller Sıcaklık Faktörü (T)                   | 11    |
| 2.3.5. Soğurma Düzeltme Faktörü                            | 11    |
| 2.3.6. Sönüm Faktörü Düzeltmesi (E)                        | 12    |
| 2.3.7 Anormal Saçılma Etkisi                               | 12    |
| <b>3. VERİ TOPLAMA VE DEĞERLENDİRME</b>                    | 13    |
| 3.1. Alan Dedektörleri                                     | 13    |
| 3.2. STOE IPDS II Difraktometresi                          | 14    |
| <b>4. KRİSTAL YAPI ÇÖZÜM YÖNTEMLERİ</b>                    | 16    |
| 4.1. Yapı Çarpanı ve Faz                                   | 16    |
| 4.2. Elektron Yoğunluğu Fonksiyonu                         | 18    |
| 4.3. Patterson Yöntemi                                     | 21    |
| 4.4. Direkt Yöntemler                                      | 22    |
| <b>5. KRİSTAL YAPI ARITIM YÖNTEMLERİ</b>                   | 24    |
| 5.1. Fark–Fourier Yöntemi                                  | 24    |
| 5.2. En Küçük Kareler Yöntemi                              | 25    |

|                                                       |    |
|-------------------------------------------------------|----|
| 5.3. Yapı Çözümünde Doğruluk Kriterleri               | 25 |
| <b>6. SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLER</b>                     | 28 |
| 6.1. Kırmızı Ötesi (İnfrared) Spektroskopisi          | 28 |
| 6.2. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektroskopisi   | 29 |
| 6.2.1. Kimyasal Kayma                                 | 31 |
| 6.3. Morötesi ve Görünürbölge (UV/Vis) Spektroskopisi | 31 |
| <b>7. MOLEKÜLER MODELLEME</b>                         | 33 |
| 7.1. Moleküler Modelleme Yöntemleri                   | 33 |
| 7.1.1. Moleküler Mekanik Yöntemler                    | 34 |
| 7.1.2. Elektronik Yapı Yöntemleri                     | 35 |
| 7.1.2.1. Yarı-Deneysel (Semi-Empirical) Yöntemler     | 36 |
| 7.1.2.2. Ab-İnitio Yöntemler                          | 36 |
| 7.2. Schrödinger Denklemleri                          | 37 |
| 7.2.1. Born-Oppenheimer Yaklaşımı                     | 38 |
| 7.2.2. Varyasyon Teoremi                              | 39 |
| 7.2.3. Pauli Dışarlama İlkesi ve Slater Determinantı  | 39 |
| 7.3. Temel (Baz) Setler                               | 40 |
| 7.3.1. Minimal Baz Setleri                            | 41 |
| 7.3.2. Split Valans Baz Setleri                       | 42 |
| 7.3.3. Polarize Temel Fonksiyonlar                    | 42 |
| 7.3.4. Difüze Fonksiyonlar                            | 43 |
| 7.4. Hartree-Fock Yöntemi                             | 44 |
| 7.5. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT)              | 48 |
| 7.5.1. B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi      | 49 |
| <b>8. MATERYAL VE YÖNTEM</b>                          | 50 |
| 8.1. Ölçüm Sistemleri ve Kullanılan Cihazlar          | 50 |
| 8.1.1. X – Işını Sistemleri                           | 50 |
| 8.1.2. Teorik Hesaplamalar                            | 50 |
| 8.1.2.1. Gaussian 03W Programı                        | 50 |
| 8.1.2.2. GaussView Programı                           | 51 |
| 8.1.2.3. Teorik Hesaplama Yöntemi                     | 51 |
| 8.1.3. FT – IR Ölçümleri                              | 52 |
| 8.1.4. NMR Ölçümleri                                  | 52 |

|                                                                                                                                |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 8.1.5. UV-Vis Ölçümleri                                                                                                        | 52 |
| 8.2. Bileşiklerin Sentezlenmesi                                                                                                | 52 |
| 8.2.1. İzonikotinik Asit [1- (2,3-dihidroksifenil)metiliden]hidrazit                                                           | 53 |
| [C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ] ( <b>I</b> ) Tek Kristalinin Sentezi                          |    |
| 8.2.2. Nikotinik Asit [1- (2,3-dihidroksifenil)metiliden]hidrazit                                                              | 53 |
| [C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ] ( <b>II</b> ) Tek Kristalinin Sentezi                         |    |
| 8.2.3. (Z)-N'-[(E)-2-(hidroksimino)-1-feniletiliden]nikotinohidrazit                                                           | 54 |
| [C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> ] ( <b>III</b> ) Tek Kristalinin Sentezi                        |    |
| <b>9. BULGULAR VE TARTIŞMA</b>                                                                                                 | 55 |
| 9.1. X – Işını Kırınım Çalışmaları                                                                                             | 55 |
| 9.1.1. [C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ] ( <b>I</b> ) Tek Kristalinin Yapı Tayini ve Tartışma   | 55 |
| 9.1.2. [C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ] ( <b>II</b> ) Tek Kristalinin Yapı Tayini ve Tartışma  | 62 |
| 9.1.3. [C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> ] ( <b>III</b> ) Tek Kristalinin Yapı Tayini ve Tartışma | 68 |
| 9.2. IR Çalışmaları                                                                                                            | 73 |
| 9.3. NMR Çalışmaları                                                                                                           | 81 |
| 9.4. UV-Vis Çalışması                                                                                                          | 85 |
| 9.5. Moleküler Sınır Orbitalleri                                                                                               | 86 |
| <b>10. SONUÇ ve ÖNERİ</b>                                                                                                      | 90 |
| <b>11. KAYNAKLAR</b>                                                                                                           | 92 |
| <b>ÖZGEÇMİŞ</b>                                                                                                                | 96 |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

|                                                                                                                                                                                                      | Sayfa |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| <b>Şekil 1.1.</b> Aminlerin karbonil bileşikleriyle verdiği kondensasyon reaksiyonu                                                                                                                  | 1     |
| <b>Şekil 1.2.</b> Çeşitli yapıdaki ligantlara örnekler                                                                                                                                               | 1     |
| <b>Şekil 2.1.</b> Elektromanyetik spektrum                                                                                                                                                           | 4     |
| <b>Şekil 2.2.</b> Filamanlı kapalı X – ışını tüpünün şematik gösterimi                                                                                                                               | 5     |
| <b>Şekil 2.3.</b> Sürekli ve Karakteristik X – ışını spektrum pikleri                                                                                                                                | 6     |
| <b>Şekil 2.4.</b> Karakteristik X – ışınlarının elde edilmesi                                                                                                                                        | 6     |
| <b>Şekil 2.5.</b> X – Işınlarının madde ile etkileşmesi                                                                                                                                              | 7     |
| <b>Şekil 2.6.</b> X – Işınlarının kristal düzlemlerinden saçılması                                                                                                                                   | 8     |
| <b>Şekil 2.7.</b> X – Işını kırınımı                                                                                                                                                                 | 9     |
| <b>Şekil 3.1.</b> İki Eksenli Gonyometre                                                                                                                                                             | 13    |
| <b>Şekil 3.2.</b> STOE IPDS II difraktometresinin iç kısım görünümü                                                                                                                                  | 14    |
| <b>Şekil 4.1.</b> Üç atomlu bir yapı için $F_{hkl}$ yapı çarpanını oluşturan bileşenlerin geometrik temsili                                                                                          | 17    |
| <b>Şekil 6.1.</b> Molekül orbitalleri için enerji seviyeleri arasındaki muhtemel geçişler                                                                                                            | 32    |
| <b>Şekil 7.1.</b> Born – Oppenheimer yaklaşımı                                                                                                                                                       | 38    |
| <b>Şekil 7.2.</b> Helyum atomunun molekül yapısının diyagram olarak gösterilmesi                                                                                                                     | 45    |
| <b>Şekil 8.1.</b> $[C_{13}H_{11}N_3O_3]$ (I) Kristalinin kimyasal diyagramı                                                                                                                          | 53    |
| <b>Şekil 8.2.</b> $[C_{13}H_{11}N_3O_3]$ (II) Kristalinin kimyasal diyagramı                                                                                                                         | 53    |
| <b>Şekil 8.3.</b> $[C_{14}H_{14}N_4O_3]$ (III) Kristalinin kimyasal diyagramı                                                                                                                        | 54    |
| <b>Şekil 9.1.</b> $[C_{13}H_{11}N_3O_3]$ (I) Kristalinin %50 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş ORTEP3 diyagramı. Kesikli çizgiler molekül içi hidrojen bağı etkileşmelerini ifade etmektedir. | 55    |
| <b>Şekil 9.2.</b> $[C_{13}H_{11}N_3O_3]$ (I) Kristalinin moleküller arası O—H···O dimer etkileşiminin paket gösterimi. Kesikli çizgiler moleküller arası hidrojen bağlarını göstermektedir.          | 57    |
| <b>Şekil 9.3.</b> $[C_{13}H_{11}N_3O_3]$ (I) Kristalinin birim hücre istiflenmesi. Kesikli çizgiler moleküller arası hidrojen bağlarını göstermektedir.                                              | 58    |
| <b>Şekil 9.4.</b> $[C_{13}H_{11}N_3O_3]$ (I) Kristali için X – ışınları kırınımından elde                                                                                                            | 61    |

|                    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |    |
|--------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
|                    | edilen geometri (siyah) ile HF (A) ve DFT (B) yöntemleri kullanılarak belirlenen optimum geometrilerin (kırmızı) süperpozisyonunu gösteren çizim. Hidrojen atomları ihmal edilmiştir. RMSE=0.312 Å (A), RMSE=0.278 Å (B)                                                                                                                               |    |
| <b>Şekil 9.5.</b>  | [C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ] ( <b>II</b> ) Kristalinin %50 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş ORTEP3 diyagramı. Kesikli çizgiler molekül içi C—H···O ve O—H···N etkileşimlerini ifade etmektedir.                                                                                                            | 62 |
| <b>Şekil 9.6.</b>  | [C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ] ( <b>II</b> ) Kristalinin birim hücre istiflenmesi. Kesikli çizgiler moleküller arası güçlü bağ etkileşimlerini göstermektedir.                                                                                                                                                       | 63 |
| <b>Şekil 9.7.</b>  | [C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ] ( <b>II</b> ) Kristali için X – ışınları kırınımından elde edilen geometri (siyah) ile HF (A) ve DFT (B) yöntemleri kullanılarak belirlenen optimum geometrilerin (kırmızı) süperpozisyonunu gösteren diyagram. Hidrojen atomları ihmal edilmiştir. RMSE=0.273Å (A), RMSE= 0.233Å (B) | 67 |
| <b>Şekil 9.8.</b>  | [C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> ] ( <b>III</b> ) Kristalinin %50 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş ORTEP3 diyagramı. Kesikli çizgiler molekül içi C—H···O ve N—H···N etkileşimlerini ifade etmektedir.                                                                                                           | 68 |
| <b>Şekil 9.9.</b>  | [C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> ] ( <b>III</b> ) Kristalinin birim hücre istiflenmesi. Kesikli çizgiler moleküller arası hidrojen bağ etkileşimlerini göstermektedir.                                                                                                                                                   | 71 |
| <b>Şekil 9.10.</b> | [C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> ] ( <b>III</b> ) Kristali için X – ışınları kırınımından elde edilen geometri (siyah) ile HF (A) ve DFT (B) yöntemleri kullanılarak belirlenen optimum geometrilerin (kırmızı) süperpozisyonunu gösteren çizim. Hidrojen atomları ihmal edilmiştir. RMSE=0.285 Å (A), RMSE=0.214 Å (B)  | 73 |
| <b>Şekil 9.11.</b> | [C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ] ( <b>I</b> ) Kristalinin deneysel IR spektrumu                                                                                                                                                                                                                                        | 74 |
| <b>Şekil 9.12.</b> | [C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ] ( <b>I</b> ) Kristalinin IR titreşim bandları için deneysel ve teorik değerler arasındaki korelasyon grafikleri                                                                                                                                                                       | 76 |
| <b>Şekil 9.13.</b> | [C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ] ( <b>II</b> ) Kristalinin deneysel IR spektrumu                                                                                                                                                                                                                                       | 77 |
| <b>Şekil 9.14.</b> | [C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ] ( <b>II</b> ) Kristalinin IR titreşim bandları için deneysel ve teorik değerler arasındaki korelasyon grafikleri                                                                                                                                                                      | 79 |
| <b>Şekil 9.15.</b> | [C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> ] ( <b>III</b> ) Kristalinin deneysel IR spektrumu                                                                                                                                                                                                                                      | 79 |

|                    |                                                                                                                                                                                                        |    |
|--------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Şekil 9.16.</b> | [C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> ] <b>(III)</b> Kristalinin IR titreşim bandları için deneysel ve teorik değerler arasındaki korelasyon grafikleri                       | 81 |
| <b>Şekil 9.17.</b> | [C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ] <b>(I)</b> Kristalinin <sup>13</sup> C-NMR kimyasal kayma değerleri için deneysel ve teorik değerler arasındaki korelasyon grafikleri | 84 |
| <b>Şekil 9.18.</b> | [C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ] <b>(II)</b> Kristalinin UV-Vis. spektrumu                                                                                             | 85 |
| <b>Şekil 9.19.</b> | [C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> ] <b>(III)</b> Kristalinin UV-Vis. spektrumu                                                                                            | 86 |
| <b>Şekil 9.20.</b> | [C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ] <b>(I)</b> Kristalinin HOMO ve LUMO görünümü                                                                                          | 87 |
| <b>Şekil 9.21.</b> | [C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ] <b>(II)</b> Kristalinin HOMO ve LUMO görünümü                                                                                         | 88 |
| <b>Şekil 9.22.</b> | [C <sub>27</sub> H <sub>24</sub> N <sub>3</sub> OSCl] <b>(III)</b> Kristalinin HOMO ve LUMO görünümü                                                                                                   | 89 |

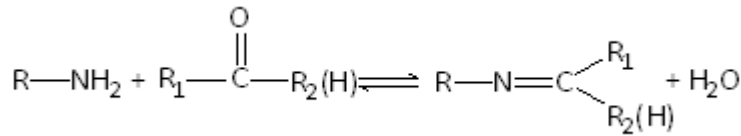
## ÇİZELGELER DİZİNİ

|                      | Sayfa                                                                                                                                                                                                    |
|----------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Çizelge 7.1.</b>  | Enerji türevlerinden hesaplanabilen büyüklükler 33                                                                                                                                                       |
| <b>Çizelge 7.2.</b>  | Hesaplamalı yöntemlerde kullanılan mümkün baz setleri 43                                                                                                                                                 |
| <b>Çizelge 9.1.</b>  | [C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ] <b>(I)</b> Kristaline ait hidrojen bağ geometrisi (Å, °) 57                                                                             |
| <b>Çizelge 9.2.</b>  | [C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ] <b>(I)</b> Kristaline ait kristal verileri, data toplama ve arıtım değerleri 58                                                         |
| <b>Çizelge 9.3.</b>  | [C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ] <b>(I)</b> Kristaline ait deneysel ve teorik olarak elde edilmiş bazı geometrik parametreler 60                                         |
| <b>Çizelge 9.4.</b>  | [C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ] <b>(II)</b> Kristaline ait hidrojen bağ geometrisi (Å, °) 63                                                                            |
| <b>Çizelge 9.5.</b>  | [C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ] <b>(II)</b> Kristaline ait kristal verileri, data toplama ve arıtım değerleri 64                                                        |
| <b>Çizelge 9.6.</b>  | [C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ] <b>(II)</b> Kristaline ait deneysel ve teorik olarak elde edilmiş bazı geometrik parametreler 65                                        |
| <b>Çizelge 9.7.</b>  | [C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> ] <b>(III)</b> Kristaline ait hidrojen bağ geometrisi (Å, °) 69                                                                           |
| <b>Çizelge 9.8.</b>  | [C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> ] <b>(III)</b> Kristaline ait kristal verileri, data toplama ve arıtım değerleri 70                                                       |
| <b>Çizelge 9.9.</b>  | [C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> ] <b>(III)</b> Kristaline ait deneysel ve teorik olarak elde edilmiş bazı geometrik parametreler 72                                       |
| <b>Çizelge 9.10.</b> | [C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ] <b>(I)</b> Kristaline ait deneysel ve teorik olarak elde edilmiş bazı titreşim bandları ve önerilen işaretlemeler 75                    |
| <b>Çizelge 9.11.</b> | [C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ] <b>(II)</b> Kristaline ait deneysel ve teorik olarak elde edilmiş bazı titreşim bandları ve önerilen işaretlemeler 78                   |
| <b>Çizelge 9.12.</b> | [C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> ] <b>(III)</b> Kristaline ait deneysel ve teorik olarak elde edilmiş bazı titreşim bandları ve önerilen işaretlemeler 80                  |
| <b>Çizelge 9.13.</b> | [C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ] <b>(I)</b> Kristaline ait deneysel ve teorik olarak elde edilmiş <sup>1</sup> H-NMR kimyasal kayma değerleri 82                         |
| <b>Çizelge 9.14.</b> | [C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ] <b>(II)</b> Kristaline ait deneysel ve teorik olarak elde edilmiş <sup>13</sup> C-NMR ve <sup>1</sup> H-NMR kimyasal kayma değerleri 83 |
| <b>Çizelge 9.15.</b> | [C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> ] <b>(III)</b> Kristaline ait deneysel ve teorik olarak elde edilmiş <sup>1</sup> H-NMR kimyasal kayma değerleri 85                       |

## 1. GİRİŞ

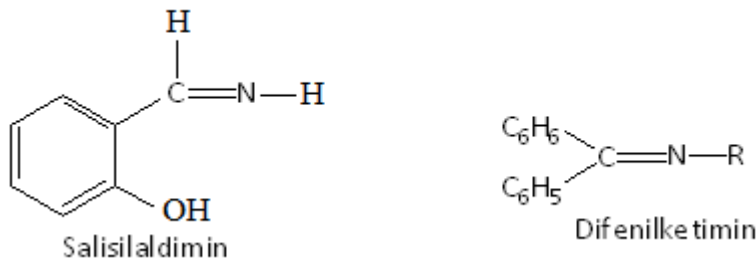
### 1.1. Schiff Bazları ve Özellikleri

İlk olarak 1869 yılında Alman kimyacı H. Schiff tarafından sentezlenen Schiff bazları primer aminlerin aldehit veya ketonlarla kondensasyon reaksiyonu sonucu oluşur ve karbon-azot çift bağıyla (N=CH) tanımlanırlar (Şekil 1.1.) (Gündüz, 1997). İmin bağları oldukça ilginç bağlardır, maddenin geometrik izomeri ve spektral özelliklerini çok fazla etkilerler (Kale, 2004). İçinde azometin (-C=N-) grubu bulunan bu tür bileşiklerin koordinasyon kimyasında ligant olarak kullanılması ilk defa 1931 yılında Pfeiffer ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir (Pfeiffer ve ark., 1933).



**Şekil 1.1.** Aminlerin karbonil bileşikleriyle verdiği kondensasyon reaksiyonu

Schiff bazları, reaksiyona giren karbonil bileşiğinin aldehit veya keton olmasına bağlı olarak aldimin veya ketimin olarak adlandırılabilir (Gündüz, 1997).



**Şekil 1.2.** Çeşitli yapıdaki ligantlara örnekler

Schiff bazları, merkez atomuna yapısında bulunan verici atomları ile bağlanır ve iyi bir azot verici ligandı olarak bilinirler. Bu ligantlar koordinasyon bileşiğinin oluşumu sırasında metal iyonuna bir veya daha çok elektron çifti vermektedir (Us, 2006). Schiff bazları yapılarında bulundurdıkları bu verici atomların türüne ve sayısına

bağlı olarak Şekil 1.2.de görüldüğü gibi farklı koordinasyon özelliği sergilerler (Çelebier, 2004).

Schiff bazlarının oldukça kararlı 4, 5 veya 6 halkalı kompleksler oluşturabilmesi için azometin grubuna mümkün olduğu kadar yakın ve yer değiştirebilir hidrojen atomuna sahip ikinci bir fonksiyonel grubun bulunması gereklidir. Bu grup tercihen hidroksil grubudur (Sönmez ve ark., 2004; Us, 2006).

Ayrıca 2-hidroksi grubu içeren aldehytlerden elde edilen Schiff bazlarında iki tip molekül içi hidrojen bağı ( $O-H\cdots N$  veya  $N-H\cdots O$ ) meydana gelir.

Schiff bazlarını oluşturan kondensasyon reaksiyonlarının mekanizması katılma-ayrılma reaksiyonu üzerinden yürüdüğünden imin bileşiklerinin meydana gelmesi ortamın pH'si ile yakından ilgilidir (Kale, 2004). Her Schiff bazının kendini meydana getiren amin ve karbonil bileşiğinin karakterine bağlı olarak oluştuğu bir optimum pH vardır. Bu optimum alandan uzaklaştıkça Schiff bazının hidroliz olup tekrar kendini meydana getiren bileşenlere ayrışma olasılığı artar. Ayrıca kondensasyon reaksiyonu ortamında suyun bulunması Şekil 1.1.de görüldüğü gibi reaksiyonu sola kaydıracağından susuz veya suyu kolaylıkla tutabilen ortamlarda çalışılması uygun olur (Kale, 2004).

Schiff bazları birçok önemli bileşiğin hazırlanmasında ara üründür (Yeap ve ark., 2003). Organizmada gerçekleşen biyokimyasal reaksiyonlar ve bu reaksiyonların ara basamakları incelendiğinde zaman zaman Schiff bazı yapılarının oluştuğu görülmektedir. Schiff bazları boya, parfüm ve ilaç endüstrisinde kullanılmakta ve salisilalimin gibi bazı Schiff bazlarının güçlü antioksidan özelliğinin yanı sıra yağların kokuşmasını da önlediği bildirilmektedir (Taş ve ark., 2005).

## 1.2. Oksimlerin Genel Özellikleri

Oksimler genellikle erime sıcaklıklarında bozunan ve erime noktaları yüksek olmayan maddelerdir (Macit,1996; Dede, 2007). Işık ve havadan etkilenecek bozunurlar (Bayır, 1994). Çoğunlukla renksiz olan oksimlerin sudaki çözünürlüğü azdır (Macit, 1996). Molekül ağırlığı düşük alan oksimler uçucudur (Kurtoğlu ve Serin, 2006). Ayrıca yapılarındaki oksijen ve azot atomlarından dolayı, hidrojen bağı oluşumunda hem verici hem de alıcı olarak davranabilmektedir.

Oksimler katı fazda genellikle moleküller arası hidrojen bağı yapar [ $O-H\cdots A$ ,  $V_1-H\cdots N$  ve  $V_2-H\cdots O$  (A: Hidrojen Alıcı, V: Hidrojen Verici)] (Hoogesteger ve

ark., 1996; Kurtoğlu ve Serin, 2006). Bu özeliğinden dolayı dimer, trimer ve tetramer olarak bulunabilirler (Milios ve ark., 2006).

Amfoterik karakterde olan oksimler taşıdıkları azometin ( $C=N$ ) azotundan dolayı zayıf bazik özelliğe sahiptir (Bayır, 1994). Bazlıkları iminlerden daha az olup mineral asit içerisinde çözünürler (Bayır, 1994). Mineral asit içerisindeki çözeltileri seyreltildiğinde hidroklorür tuzu halinde çökerler. Taşıdıkları hidroksil protonu nedeniyle zayıf asidik özellik gösteren oksimler kuvvetli bazların seyreltik çözeltilerinde çözünürler ve karbondioksit ile çökerler (Bayır, 1994; Dede, 2007).

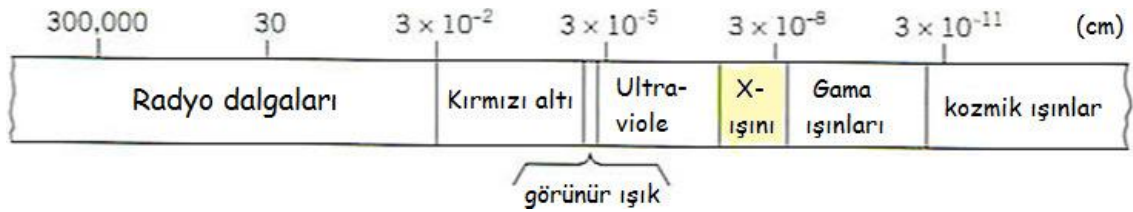
Geometrik izomerizasyon, oksimlerin farklı asidik karakter göstermelerine neden olur. *Anti*- izomerler, *amfi*- izomerlere göre daha asidiktir (Bayır, 1994). Alifatik oksimlerin asitliği genellikle molekül ağırlığının artması ile azalırken, aromatik oksimlerde asitlik derecesi, aromatik halkanın sübstitüentlerine bağlı olarak değişir. Oksimlerin hidrojen bağı yapıları da asitliklerini ve erime sıcaklıklarını etkileyen diğer bir faktördür (Kurtoğlu ve Serin, 2006)

## 2. X – IŞINLARI

### 2.1. X – Işınları ve Elde Edilmesi

Bir kristalin yapısı kristale ait X – ışını kırınım desenleri incelenerek tayin edilir. Kırınım doğrultuları ve şiddetleri ölçülerek, kırınımı oluşturan kristal yapı ile ilgili bilgiler elde edilir. Yani kristal yapıya ait birim hücre parametreleri (kristal sistemi, uzay grubu,  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ), atomların konumları, bağ uzunlukları, bağ açıları, burulma açıları ve atomların sıcaklık titreşim hareketleri belirlenir.

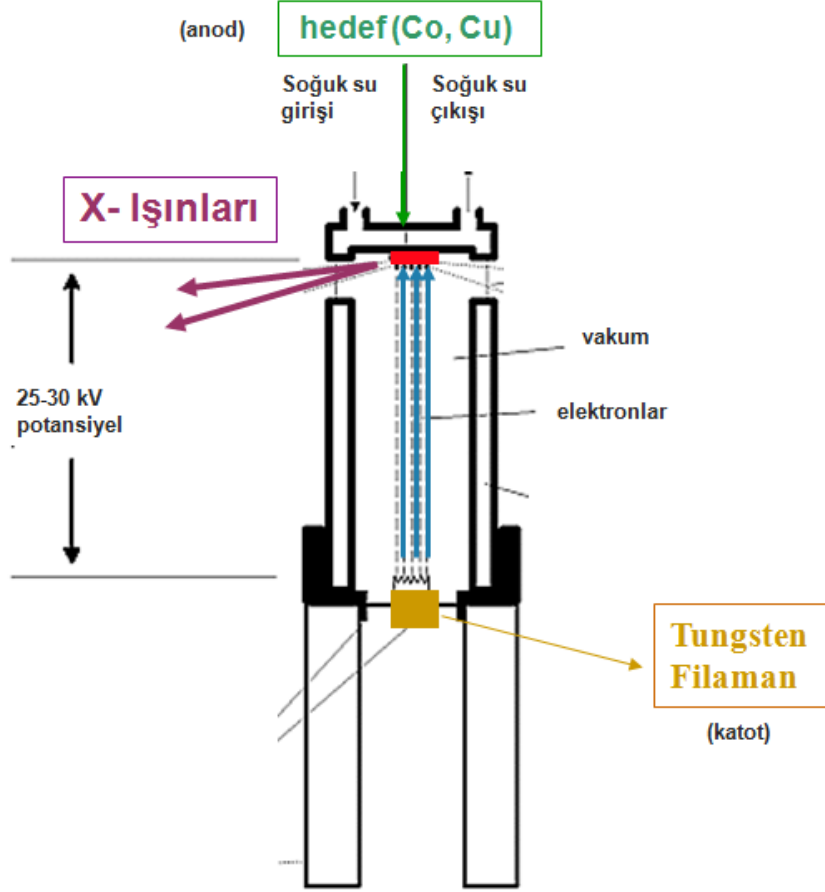
Kristal yapı tayininde kullanılan önemli ışın türlerinden biri X – ışınlardır. Yüksek hızlı elektronlar bir metal hedefe çarptıklarında, yani hızları aniden azaltıldığında meydana gelen ve elektromanyetik spektrum içinde mor ötesi ışınlarla, gamma ışınları arasındaki bölgede yer alan, dalga boyu  $0.1 - 100 \text{ \AA}$  aralığında olan elektromanyetik dalgalara X – ışınları denir (Şekil 2.1.). X – Işınları, 1895'te Alman fizikçi Röntgen tarafından keşfedilmiştir. Bu ışınlar kısa dalga boylu elektromagnetik dalgalardır. X – Işınları spektroskopisi yaklaşık  $0,1 \text{ \AA}$  ile  $25 \text{ \AA}$  arasındaki bölgeyi kapsar. Normal ışıktan daha çok giricilik özelliğine sahiptirler ve canlı hücrelerde mutasyon meydana gelmesine, doku yapısının bozulmasına neden olabilirler.



Şekil 2.1. Elektromanyetik spektrum

X – Işını, X – ışını tüpü içerisinde vakum ortamında elde edilir (Şekil 2.1.). Burada Tungstenden yapılmış bir flaman ısıtılıp elektron emisyonu sağlanır. Çıkan elektronlar katot yardımıyla odaklanır. Katot – anot arasındaki yüksek gerilimin oluşturduğu elektrik alanının etkisiyle anoda doğru yönlendirilerek ve hızlandırılarak anoda (hedef) çarptırılır. Amaca göre hedef olarak tungsten, krom, bakır, molibden, radyum, skandiyum, gümüş demir, kobalt gibi metaller kullanılır. Hedefe çarpan elektronlar atom çekirdeklerince frenlenerek yavaşlatılırlar. Enerjilerinin bir kısmını frenlenme enerjisi olarak kaybederler ve yön değiştirirler. Frenlenme enerjisi dışarıya

fotonlar şeklinde yani X – ışını olarak çıkar. X – Işınları, uygun enerjili elektronların atomun çekirdeği ile veya yörüngesindeki elektronlarla etkileşimleri sonucunda oluşur.



**Şekil 2.2.** Filamanlı kapalı X – ışını tüpünün sematik gösterimi

Bir X – ışını tüpünden elde edilen X – ışınları sürekli spektrum ve karakteristik spektrum olarak gözlenir.

**Sürekli Spektrum:** Katot metalden gönderilen hızlandırılmış elektronlar anoda çarparak bütün kinetik enerjilerinin büyük bir bölümünü ısı enerjisine geriye kalan kısmını ise X – ışınlarına dönüştürür ve meydana gelen X – ışınının frekansı, enerjinin korunumu ilkesi dikkate alınarak;

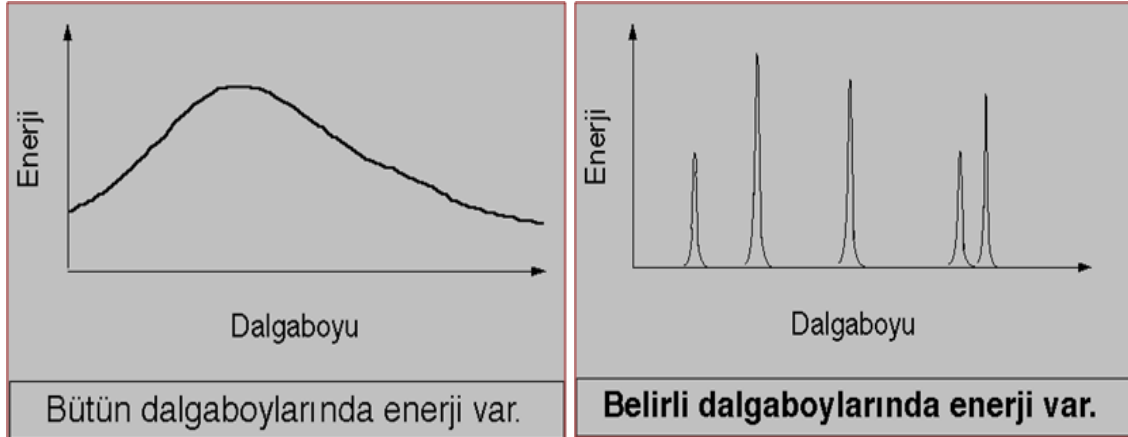
$$eV = h\nu \quad (2.1)$$

olarak yazılır.

Yayınlanan X – ışınının enerjisi uygulanan voltajla doğru orantılıdır (Şekil 2.3.) ve sürekli spektrumun limit dalga boyu Angstrom (Å) olarak;

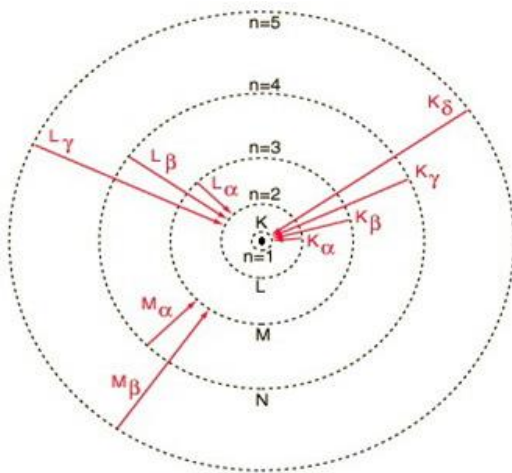
$$\lambda_{\min} = \frac{c}{\nu_{\max}} = \frac{hc}{eV} = \frac{12400}{V} \quad (2.2)$$

ifadesi ile verilir (Kittel, 2004).



**Şekil 2.3.** Sürekli ve karakteristik X – ışını spektrumu

**Karakteristik Spektrum:** Hedefi bombardıman eden elektronlardan biri yeterli derecede kinetik enerjiye sahip ise hedef atomunun K kabuğundaki bir elektronu uyarır ve oluşan boşluk L kabuğundan ya da daha üst kabuklardan gelen bir elektron tarafından doldurulur ve bu geçiş sırasında ortaya çıkan  $h\nu$  enerjisi karakteristik X – ışınını oluşturur.

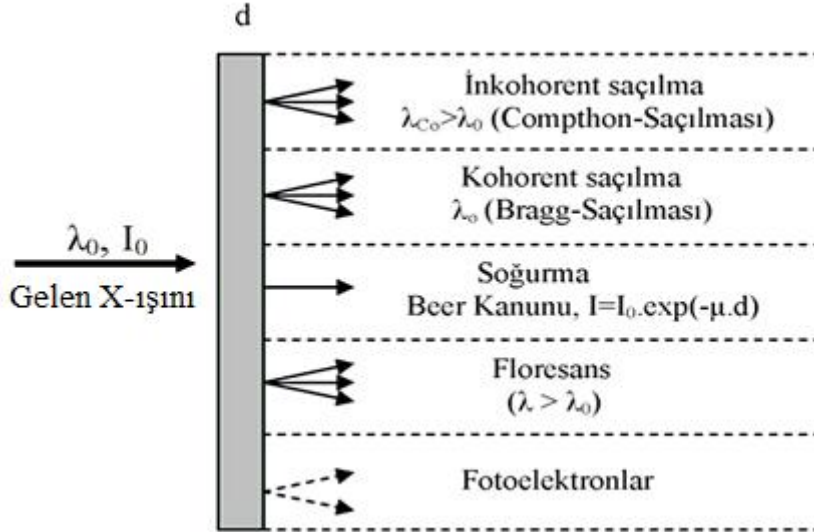


**Şekil 2.4.** Karakteristik X - ışınlarının elde edilmesi

Böylece karakteristik X – ışınları elde edilir ve enerji seviyeleri arasındaki geçişlerden dolayı her biri için spektrumda ayrı bir çizgi gözlenir. K kabuğundaki boşluğun L'deki elektronlarla doldurulması ile  $K_{\alpha}$ , M'deki elektronlarla doldurulması ile  $K_{\beta}$  çizgisi oluşur. Karakteristik ışınımı elde etmek için, iç yörünge elektronlarını uyarmak kritik bir uyarma potansiyeline ihtiyaç duyulur. K kabuğundaki boşluğun L'den doldurulma olasılığı M'den doldurulma olasılığından daha fazladır. Bu sebeple  $K_{\alpha}$  çizgisi  $K_{\beta}$  çizgisinden daha şiddetlidir (Şekil 2.4.).

## 2.2. X-Işınlının Madde İle Etkileşmesi ve Bragg Yasası

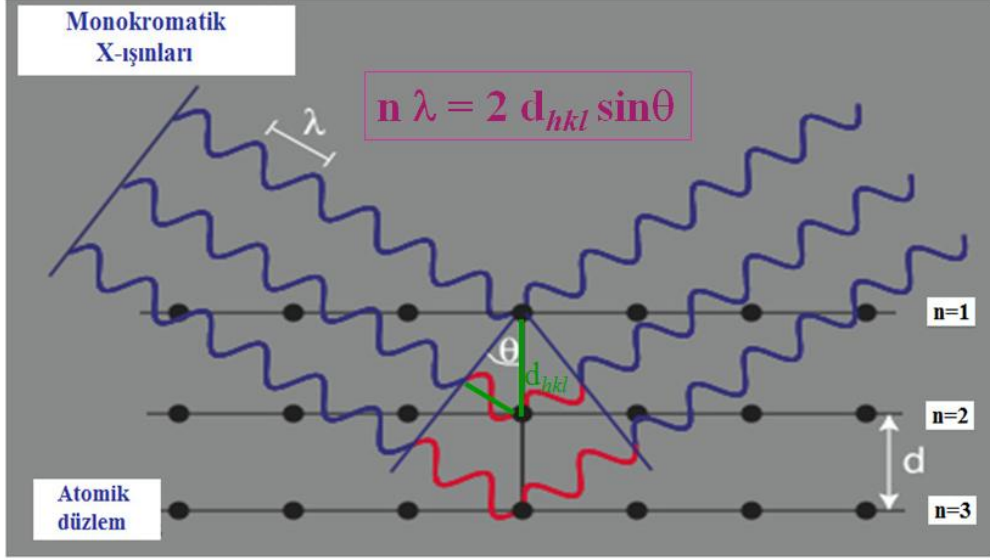
Bir madde üzerine X – ışını fotonları düşürüldüğünde Şekil 2.5.te gösterildiği gibi çeşitli etkileşmelere uğrar. Bu etkileşmelerden X – ışınlarının dalga boyu değişmeden maddeden saçılması (kohorent, elastik veya Bragg saçılması) X – ışını kırınımının açıklanmasına imkan verir. Kristal yapı analizi çalışmalarında madde üzerine tek renkli karakteristik X – ışını düşürülür. Bu ışınların dalga boyu kristaldeki atomlar arası boşluklar mertebesinde.



Şekil 2.5. X-Işınlının madde ile etkileşmesi

Alman fizikçi Laue tarafından 1912 yılında X – ışınlarının kristallerden kırınımına uğratılabileceği keşfedilmiştir. Kristalden yansıyan ışınlar için kuvvetlendirme şartını basite indirgeyen işlemler W.L. Bragg tarafından yapılmıştır. Şekil 2.6.da  $n = 1$

düzlemine gelen 1. dalga ve  $n=2$  düzlemine gelen 2. dalga olmak üzere kristal üzerine gönderilen X – ışının izlediği yol görülmektedir.



**Şekil 2.6.** X – Işınlının kristal düzlemlerinden saçılması

Bragg eşitliği,

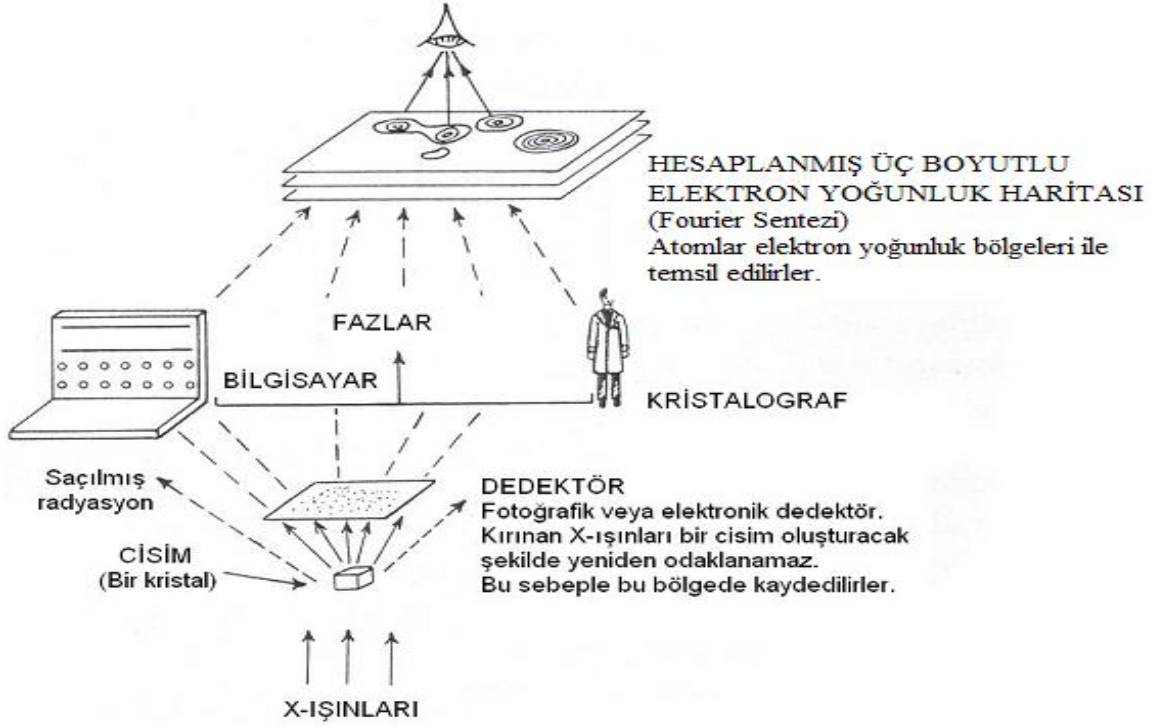
$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.3)$$

şeklindedir. Burada,  $\lambda$ , kullanılan X – ışınının dalga boyu;  $d$ , düzlemler arası dik uzaklık;  $\theta$ , gelen ve saçılan ışının düzlem ile yaptığı açı ve  $n$ , tamsayıdır.

Bragg yasası bağintısında görülen  $n$  terimi yansımanın mertebesini gösterir ve yansıyan ışığın şiddeti  $n$  büyüdükçe azalır.  $\lambda$  bağımsız olarak belirlenebildiğinden ve  $\theta$  açısı yansıma deneyinde doğrudan ölçülebildiğinden, düzlemler arası uzaklık  $d$ 'yi hesaplamak için Bragg eşitliği kullanılır.  $\sin \theta$ , 1'den büyük olamayacağı için kırınım deneyinde kullanılabilen X – ışınlarının dalga boyu  $\lambda \leq 2d$  ile sınırlıdır. Görünür bölge ışığının kristal yapı analizinde kullanılamamasının nedeni de budur.

Kırınan X – ışınlarının birleştirilmesi bilgisayar yardımı ile kristalograf tarafından matematiksel bir hesap olan Fourier sentezi ile yapılır. Bu işlem kristal yapı çözümünün temelidir. Kırınan X – ışınlarının birleştirilmesi işlemi, kırınmış farklı demetlerin arasındaki faz ilişkileri deneysel olarak ölçülemediği için doğrudan yapılamaz (faz problemi). Bununla beraber bu fazlar bir şekilde belirlenebilirse (örn.

tahminle, sonuç çıkartmakla, direkt yöntemlerle v. b.) saçıcı cismin yaklaşık bir görüntüsü elde edilebilir (Şekil 2.7.). Daha sonra çözülen yapı arıtılarak, atomik parametrelerin (koordinatlar, sıcaklık) en iyi değeri alması sağlanır.



Şekil 2.7. X – Işını kırınımı

### 2.3. Bragg Yansıma Şiddetini Etkileyen Faktörler

Atomların birim hücre içindeki konumları kırınım demetlerinin şiddetlerine etki eder, fakat doğrultularını etkilemez. Kırınım demetlerinin şiddeti atomik konumlardaki herhangi bir değişimle tamamen sıfıra düşmemekle beraber değişmektedir. Bundan dolayı atomik konumlar, sadece kırınım demetlerinin şiddetleri ölçülerek bulunabilir.

N atomlu bir birim hücrenin (hkl) düzleminde yansıyan X – ışınlarının şiddeti;

$$I(hkl) = K L P T A E |F(hkl)|^2 \quad (2.4)$$

bağıntısıyla hesaplanır. Deneysel olarak gözlenen Bragg yansıma şiddeti birçok parametreyi birlikte içerir. Bu eşitlikte K, Skala; L, Lorentz; P, Kutuplanma; T, Debye-Waller sıcaklık; A Soğurma düzeltme faktörlerini; E, Sönüm katsayılarını ve F(hkl) ise

yapı faktörünü göstermektedir. Bunlardan L ve P, geometrik düzeltme faktörü; K, T, A ise fiziksel düzeltme faktörleridir.

### 2.3.1. Skala Faktörü Düzeltmesi (K)

Ölçülen şiddetler ile yapılan hesaplamalar sonucu bulunan şiddet değerlerini aynı skalaya getirmek için skala faktörü düzeltmesi uygulanır.

$$I(\text{gözlenen})=KI(\text{hesaplanan}) \quad (2.5)$$

$$|F(\text{gözlenen})|^2=K|F(\text{hesaplanan})|^2 \quad (2.6)$$

şeklinde ifade edilebilir (Stout ve Jensen, 1989). (F, yapı çarpanı)

### 2.3.2. Lorentz Faktörü Düzeltmesi (L)

Veri toplama sırasında her bir (hkl) düzleminin yansıma konumunda kalma sürelerinin birbirine eşit olmaması nedeniyle, şiddet değerleri farklı olmaktadır. Şiddet değerlerindeki bu farklılıklar Lorentz faktörü düzeltmesi uygulanarak düzeltilir. Söz konusu bu düzeltme  $2\theta_{hkl}$  açısı cinsinden aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$L = \frac{1}{\sin 2\theta_{hkl}} \quad (2.7)$$

### 2.3.3. Kutuplanma Faktörü Düzeltmesi (P)

X – Işınları tüpünden doğrudan kristalin üzerine gönderilen ışınlar kutuplanmamış elektromanyetik dalgalarıdır. Işının üzerine düştüğü maddenin titreşen elektronları ışığı asimetric olarak yayarlar. Kutuplanmamış X – ışınları kristalden difraksiyona uğrayıp Bragg yansıması yaptıktan sonra, kristalden yansıyan X – ışınları kutuplanmış olur. X – Işını demetinin kutuplanması olayı Bragg yansıması şiddetlerini etkileyecektir. Bu etkiyi gidermek amacıyla Bragg yansıması şiddetlerine kutuplanma faktörü düzeltmesi uygulanır.

$$p = \frac{(1 + \cos^2 2\theta)}{2} \quad (2.8)$$

#### 2.3.4. Debye-Waller Sıcaklık Faktörü (T)

Kristaldeki atomlar bulundukları konumlarda belirli doğrultularında ısısal titreşim hareketi yaparlar. Bu titreşim hareketinin genliği her doğrultuda aynı ise izotropik, farklıysa anizotropiktir. Sıcaklığın artmasıyla kristaldeki atomların ısısal titreşimleri artarak, şiddetin azalmasına neden olur. Debye-Waller tarafından sıcaklığa bağlı olarak f atomik saçılma faktörü,

$$f = f_o e^{-(B \sin^2 \theta) / \lambda^2} \quad (2.9)$$

şeklinde tanımlanmıştır (Waller, 1927). B, izotropik sıcaklık katsayısını,  $f_o$  'da mutlak sıfırdaki atomik saçılma katsayısını göstermektedir.

$$B = 8\pi^2 \overline{U^2} \quad (2.10)$$

şeklinde dir.  $\overline{U^2}$ , atomun yansıma düzlemine dik titreşim genliğinin karesinin ortalamasıdır.

#### 2.3.5. Soğurma Düzeltme Faktörü

X – Işınları maddeden geçerken kısmen geçirilir, kısmen soğurulur. X – Işını demeti homojen bir cisim içinden geçerken  $I_o$  şiddeti azalır. Geçen demet şiddeti;

$$I = I_o e^{-\mu x} \quad (2.11)$$

Burada  $I_o$ , kristale gelen X – ışınlarının şiddeti,  $I$ , kristali geçen X – ışınlarının şiddeti,  $\mu$ , atomlara ait çizgisel soğurma katsayısı ve x, X – ışınlarının kristal içinde aldığı yoldur. Çizgisel soğurma katsayısının değeri, X – ışını kırınımı şiddet verilerine soğurma düzeltmesinin yapıp yapılmayacağını belirler.

### 2.3.6. Sönüm Faktörü Düzeltmesi (E)

Kristali oluşturan mozaik blokların birbirine paralel yerleşmesinden dolayı, kristale gelen demet ilk düzlemlerle karşılaşınca şiddetin küçük bir kısmı yansır ve alt düzlemlere geçen ışının şiddetinde azalma meydana gelir. Bu nedenle sönüm faktörü düzeltilmesi gereklidir. Ters örgü noktalarına gelen ışının şiddetindeki bu azalma daha çok kusursuz kristallerde ve düzlemler arası mesafenin küçük olduğu kristallerde görülür. Sönüm faktörü düzeltilmesi çizgisel soğurma katsayısının bir miktar artmasına sebep olacağı için yeterince küçük kristallerde ve çok hassas ölçümler dışında ihmal edilebilir.

### 2.3.7. Anormal Saçılma Etkisi

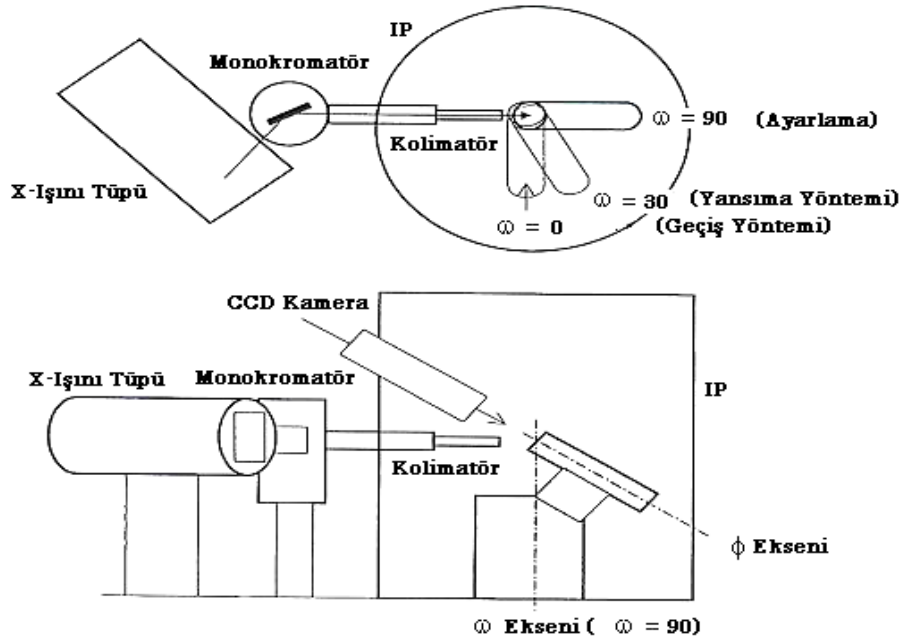
Elektronların, çekirdeklere, atomik alan şiddeti ve elektronların kuantum durumlarına göre bağlandığı bilinmektedir. Bu yüzden elektronlar doğal frekanslı titreşkenler olarak göz önüne alınmak zorundadır. Eğer gelen demetin frekansı, bu doğal frekans bölgesindeyse rezonans oluşacaktır. Bu şartlar altındaki saçılma anormal saçılma olarak isimlendirilir. Faz kaymalarına neden olan anormal saçılmalar, atomik saçılma faktörünün değerini değiştirdiğinden Friedel yasası  $|F_{hkl}| = |F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}|$  geçersiz kalmaktadır (Giagovazzo, 1992).

### 3. VERİ TOPLAMA VE DEĞERLENDİRME

Bu bölümde, X – ışını kırınımı ile moleküllerin incelenmesi sürecinde kullanılan difraktometrenin özelliklerinden ve veri toplama sürecinden söz edilecektir.

#### 3.1. Alan Dedektörleri

Alan dedektörlü bir tek kristal X – ışını difraktometresinin temel kısımları, X – ışını kaynağı, gonyometre ve dedektördür. Gonyometre, verisinin toplanması amacıyla difraktometreye monte edilmiş olan kristalin değişik açılarla dönebilmesini sağlamak amacıyla difraktometrede bulunan sistemdir. En sık kullanılanları Euler Gonyometresi, Kappa Gonyometresi ve İki Eksenli Gonyometredir. Veri toplamada kullanılan difraktometrede mevcut olan gonyometre sistemi, diğerlerine nazaran en basit geometriye sahip olan iki eksenli gonyometredir. Bu sistemde, birbirlerine  $45^\circ$  açı ile yerleşmiş olan  $\Phi$  ve  $\omega$  eksenlerinin  $\omega$  açısı  $0-180^\circ$ ,  $\Phi$  açısı ise  $0-360^\circ$  dönebilirler. Gonyometre başlığı ise  $\Phi$  eksenli üzerindedir. İki eksenli bir gonyometrenin geometrisi Şekil 3.1.de görülmektedir.



Şekil 3.1. İki Eksenli Gonyometre

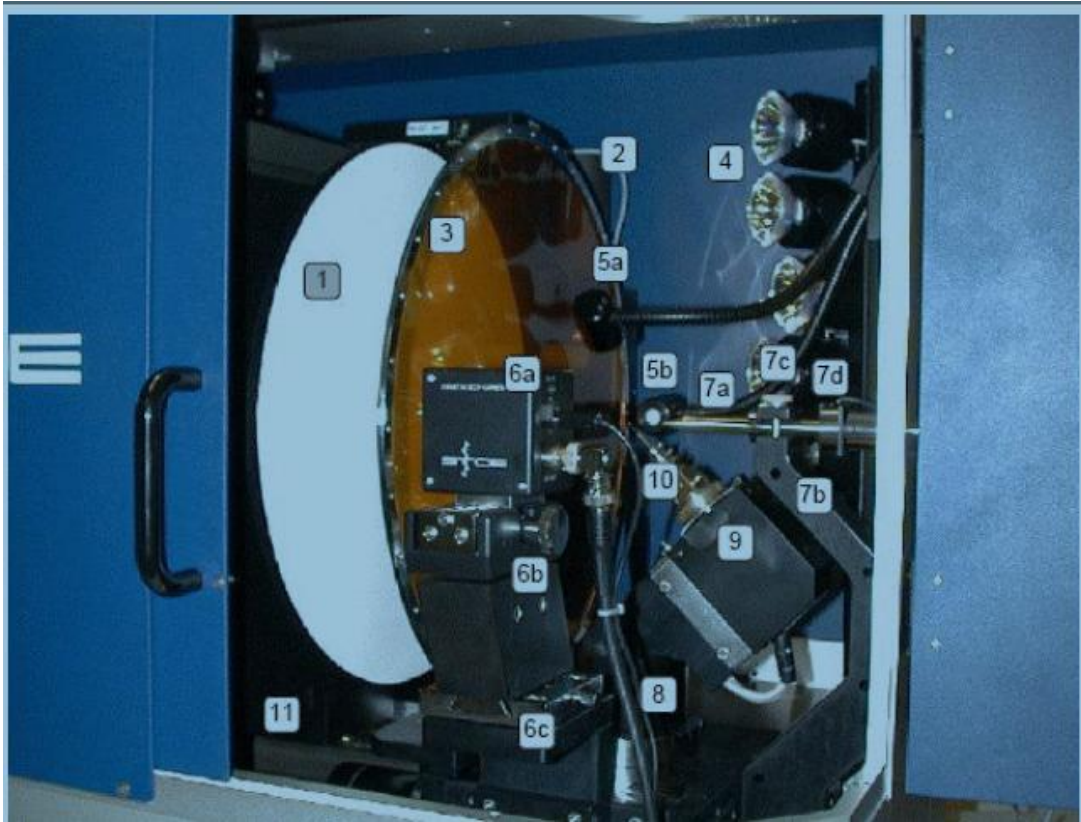
Difraktometrelerin önemi büyük olan diğer parçası ise dedektörlerdir. Alan ve sintilasyon dedektörleri en yaygın olanlarıdır ve veri toplama süresi açısından en

elverişli olan dedektörler alan dedektörleridir. Alan dedektörleri, X – ışını filmi, tv dedektörleri, CCD dedektörü, çoktelli orantılı dedektörler ve görüntü tabakalarıdır.

Çalışmada kullanılan difraktometrede dedektör olarak görüntü tabakası (imaging plate) kullanılmaktadır. Görüntü tabakaları, kristal üzerine düşen X – ışınlarının yansımalarını tabakada görüntülemek üzere fosfor maddesini kullanır ve görüntüleme sırasında gerçekleşen olay “*optik uyarımlı ışıldama*” olayıdır.

### 3.2. STOE IPDS II Difraktometresi

STOE IPDS II, katı örneklerin hızlı karakterizasyonu için geliştirilmiş bir otomatik difraktometredir. 34 cm çapında ve 0.3 mm’lik büyük bir dairesel görüntü plakasına sahiptir. PC üzerinden, Windows NT ile çalışacak şekilde tasarlanmıştır. Genellikle tek kristal örneklerin karakterizasyonu için kullanılır. Küçük moleküllü yapıların karakterizasyonunda MoK $\alpha$  radyasyonu kullanır (Stoe ve Cie, 2002). Şekil 3.2.de ölçümlerin alındığı IPDS II difraktometresinin iç kısımları görülmektedir.



Şekil 3.2. STOE IPDS II difraktometresinin iç kısım görünümü

- |                                       |                                       |
|---------------------------------------|---------------------------------------|
| 1. Görüntü plakası                    | 7. Kolimatör                          |
| 2. Okuyucu kafa                       | a. Kolimatör tutucusu                 |
| 3. Ana ışın tutucusu                  | b. Ek sabitleme vidası                |
| 4. Silici ışıklar                     | c. Güvenlik düğmesi                   |
| 5. Örnek aydınlatması için iki lamba  | 8. Omega ekseni (düşey yönü)          |
| 6. Video kamera                       | 9. Phi ekseni (örneği döndüren eksen) |
| a. Kamerayı hareket ettirmek için sap | 10. Ganyometre başlığı                |
| b. Optik kısmı                        | 11. Görüntü plaka taşıyıcısı          |

**Okuyucu kafa:** GP üzerinde depolanan bilgiyi okumaya yarayan opto-elektronik cihazdır. Bir foto çoğaltıcı, mavi ışınımı algılar ve onu elektrik sinyaline dönüştürür.

**Silici ışıklar:** Halojen lambaların parlak ışığı ile her bir taramadan sonra her GP üzerindeki bir görüntüye ait kırınım bilgisini siler.

**Video kamera:** Kristal yönlendirilmesi içindir. Görüntüler, FaceIt Video programı ile incelenebilir.

**Kolimatör:** İnce metal bir tüptür ve çapı 0.5 ile 0.8 mm'dir. Kolimatör monokromatize edilmiş ana X – ışınları arasındaki ıraksaklığını azaltır.

**Görüntü plaka taşıyıcısı:** Bu birim tarayıcının tüm aksamını taşır. (GP lazer diyotlu okuyucu kafa, silici halojen lambalar v.b.). Stepper motor yardımıyla örnekle GP arasındaki mesafe yüksek duyarlılıkla ayarlanabilir.

## 4. KRİSTAL YAPI ÇÖZÜM YÖNTEMLERİ

### 4.1. Yapı Çarpanı ve Faz

Kristallerle etkileşen X – ışınları, birim hücre içerisinde düzenli bir şekilde dizilmiş bulunan atomlar tarafından Bragg yansıma şartını sağlayan belirli doğrultularda yapıcı girişim sağlarlar. Kristalden kırınımına uğrayan X – ışını demetleri arasındaki faz farkı atomların birim hücre içerisindeki konumlarına bağlıdır.

Birim hücredeki örgü noktalarının konumları kristal örgüde

$$\vec{R} = x\vec{a} + y\vec{b} + z\vec{c} \quad (4.1)$$

$\vec{R}$  örgü vektörü ile, ters örgüde ise

$$\vec{G} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \quad (4.2)$$

$\vec{G}$  ters örgü vektörü ile gösterilir. Herhangi bir A atomunun saçılmaya olan katkısı

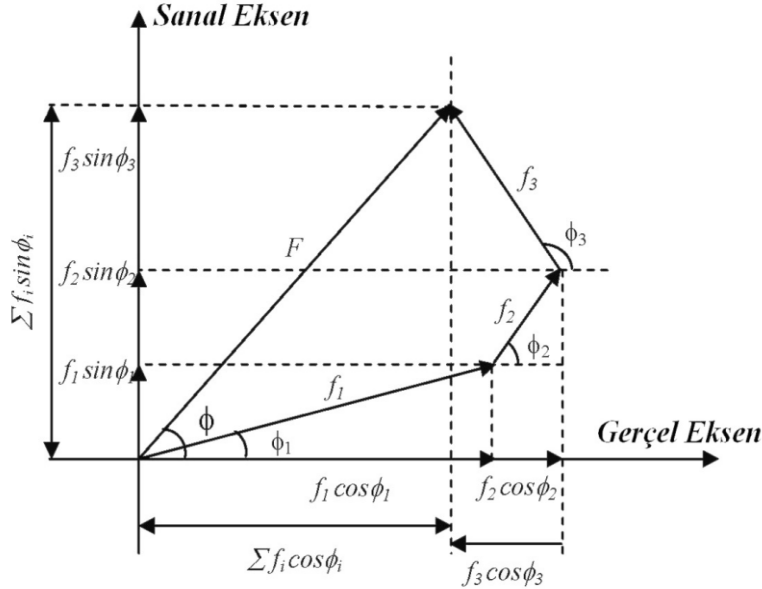
$$(F_{hkl})_A = f_A e^{2\pi i \vec{r}_A \cdot \vec{G}} \quad (4.3)$$

şeklindedir. Burada  $f_A$ , A atomlarının atomik saçılma çarpanıdır. Atomik saçılma çarpanının değeri atom elektronlarının sayısına ve dağılımına, gelen ışının dalga boyuna ve saçılma açısına bağlıdır. Atomik saçılma çarpanı, bir atomun saçtığı toplam dalga genliğinin, noktasal bir elektrondan saçılan dalga genliğine oranı olarak tanımlanır (Kittel, 2004). Kristaldeki saçılmanın toplam genliğini birim hücresinde N atom bulunan bir kristal için yazarsak,

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j e^{-2\pi i \vec{r}_j \cdot \vec{G}} = \sum_{j=1}^N f_j e^{-2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (4.4)$$

ifadesi elde edilir. Burada  $F_{hkl}$  birim hücredeki tüm atomlar tarafından saçılan ışınların genliğinin, bir tek elektron tarafından saçılan ışınların genliğine oranı olup kristal yapı

çarpanı olarak adlandırılır. Bragg şartı sağlansa bile  $F_{hkl}$  yapı çarpanı kristalin uzay grubunun izin verdiği yansımalarla sınırlıdır.



**Şekil 4.1.** Üç atomlu bir yapı için  $F_{hkl}$  yapı çarpanını oluşturan bileşenlerin geometrik temsili

Şekil 4.1.de üç atomlu bir yapı için kristal yapı çarpanını oluşturan bileşenler gösterilmiştir. Şekildeki  $f_i$  ve  $\phi_i$  'ler keyfî bir orijine göre her bir atoma ait faz değerleri ve atomik yapı çarpanlarıdır. Genel olarak kompleks bir sayı olan yapı çarpanı bileşke dalganın hem genliğini hem de fazını ifade eder ve kompleks gösterimde,

$$F_{hkl} = A_{hkl} + iB_{hkl} \quad (4.5)$$

olarak yazılabilir. Burada,

$$A_{hkl} = \sum_j^N f_j \cos 2\pi(\vec{G}_j \cdot \vec{r}_j) \quad (4.6)$$

$$B_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \sin 2\pi(\vec{G}_j \cdot \vec{r}_j) \quad (4.7)$$

dir.  $F_{hkl}$  yapı çarpanına karşılık gelen faz açısı,

$$\phi_{hkl} = \tan^{-1} \left( \frac{B_{hkl}}{A_{hkl}} \right) \quad (4.8)$$

ifadesi ile verilir (Stout ve Jensen, 1989).  $\phi_{hkl}$  fazları biliniyorsa  $F_{hkl}$  yapı çarpanının ters Fourier açılımından  $\rho(\vec{r})$  elektron yoğunluğu değerleri hesaplanır ve üç boyutlu elektron yoğunluğu haritaları oluşturulur. Bu haritadaki pik şiddetleri atom konumlarının belirlenmesinde kullanılır.

Kırınımına uğrayan X – ışınlarının şiddeti saçılma genliğinin dolayısıyla kristal yapı çarpanının karesi ile orantılı olduğundan,

$$I_{hkl} = |F_{hkl}|^2 = A_{hkl}^2 + B_{hkl}^2 \quad (4.9)$$

olarak yazılabilir. (4.6) ve (4.7) denklemleri dikkate alındığında şiddet ifadesi için,

$$I_{hkl} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N f_i f_j \cos 2\pi [(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \cdot \vec{G}] \quad (4.10)$$

sonucu elde edilir. Bu şiddet ifadesinden çok önemli bir sonuç ortaya çıkmaktadır. Şiddet sadece atomlar arası bağıl uzaklığa bağlıdır. Gerçek atomik koordinatlardan bağımsız olduğundan orijinin keyfi seçimi şiddeti etkilemez.

#### 4.2. Elektron Yoğunluğu Fonksiyonu

Kristal içerisinde bulunan atomlar periyodik bir düzen içerisinde. Atomik konumların bir göstergesi olan  $\rho(\vec{r})$  elektron yoğunluğu fonksiyonu, yine periyodik bir fonksiyon olan Fourier serisi ile üç boyutta şu şekilde gösterilebilir.

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F_{hkl} e^{-2\pi i \vec{G} \cdot \vec{r}} \quad (4.11)$$

Burada,  $\vec{r}$  ve  $\vec{G}$  ile gösterilen kristal örgü ve ters örgü vektörü değerleri yerine yazıldığında,

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F_{hkl} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (4.12)$$

şeklini alır. Burada  $x, y, z$  kesirsel koordinatlardır. Eşitliğin sağ tarafında sanal terimler bulunmasına rağmen elektron yoğunluğunun değeri daima pozitifdir. Eşitlik (4.5)'te verildiği gibi kristal yapı çarpanı gerçel ve sanal bileşenlere ayrıldığında,

$$F_{hkl} = A_{hkl} + iB_{hkl} \quad (4.13)$$

olup,

$$A_{hkl} = \sum_j^N f_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (4.14)$$

$$B_{hkl} = \sum_j^N f_j \sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (4.15)$$

dir. Herhangi bir  $F_{hkl}$  kristal yapı çarpanının faz açısı  $\phi_{hkl}$  ise,

$$\phi_{hkl} = \tan^{-1} \left( \frac{B_{hkl}}{A_{hkl}} \right) \quad (4.16)$$

olur.

$hkl$  ve  $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$  düzlem takımlarından saçılma şiddeti aynı olacağı için (Friedel Yasası),

$$\left| F_{hkl} \right| = \left| F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}} \right| \quad (4.17)$$

olduğundan,

$$\phi_{hkl} = -\phi_{hkl}^- \quad (4.18)$$

sonucu elde edilir. Ayrıca Şekil 4.1. incelendiğinde,

$$A_{hkl} = |F_{hkl}| \cos \phi_{hkl} \quad (4.19)$$

$$B_{hkl} = |F_{hkl}| \sin \phi_{hkl} \quad (4.20)$$

olduğundan bu değerler (4.13) eşitliğinde yerine yazıldığında,

$$F_{hkl} = |F_{hkl}| (\cos \phi_{hkl} + i \sin \phi_{hkl}) = |F_{hkl}| e^{i\phi_{hkl}} \quad (4.21)$$

sonucu elde edilir. Bu sonuç (4.12) ifadesinde yerine yazıldığında,

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} |F_{hkl}| e^{-i[2\pi(hx+ky+lz)-\phi_{hkl}]} \quad (4.22)$$

elde edilir. Bu üstel ifadeyi trigonometrik fonksiyon cinsinden yazıp (4.17) eşitliği ile verilen Friedel yasası uygulandığında sinüslü terimler birbirlerini yok edeceğinden elektron yoğunluğu fonksiyonu için,

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} |F_{hkl}| \cos[2\pi(hx + ky + lz) - \phi_{hkl}] \quad (4.23)$$

sonucu elde edilir.

Bu eşitlikten elektron yoğunluğunun daima pozitif olacağı daha açık olarak görülmektedir. Bir yapıya ait elektron yoğunluğu haritalarını elde etmek için kristal yapı çarpanı ve ilgili kristal yapı çarpanına ait faz açısına ihtiyaç vardır. Bu ifadedeki  $|F_{hkl}|$  yapı genliği değeri difraktometre çıktısından doğrudan elde edilmesine rağmen,  $\phi_{hkl}$  faz açısı değerini doğrudan ölçmek mümkün olmamaktadır.

Elektron yoğunluğu haritaları hesaplanırken, hesap kolaylığı ve zaman kazancı açısından genellikle bir eksen sabit tutularak bu eksene dik düzlem dikkate alınır. c-eksenine dik düzlem için elektron yoğunluğu fonksiyonu,

$$\rho(x, y) = \frac{1}{A} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} |F_{hk}| \cos[2\pi(hx + ky - \phi_{hk})] \quad (4.24)$$

şeklinde olur. Burada A birim hücredeki  $x - y$  düzleminin alanıdır.

### 4.3. Patterson Yöntemi

Elektron yoğunluğu haritasını belirlemek için gerekli olan kristal yapı faktörü fazlarının doğrudan ölçülememesi nedeni ile ortaya çıkan sorunu çözmek için Patterson kendi adıyla anılan bir yöntem geliştirmiştir. Atomların birer saçıcı olarak kabul edildiği bu yöntemde atom koordinatlarını elde edememekle birlikte, atomlar arası uzaklıkları doğrudan hesaplayabilmektedir. Tek boyutta Patterson fonksiyonu,

$$P(u) = \int_0^1 \rho(x)\rho(x+u)dx \quad (4.25)$$

şeklinde yazılabilir. Burada  $\rho(x)$  ve  $\rho(x+u)$  sırasıyla  $(x)$  ve  $(x+u)$  noktalarındaki elektron yoğunluğunu göstermektedir. Her iki  $\rho$  değerinin de küçük olması durumunda  $P(u)$ 'nin değeri de küçük olacaktır. Bu fonksiyonun büyük bir değere sahip olabilmesi her iki  $\rho$  değerinin büyük olması durumunda mümkündür.

Patterson fonksiyonu, Fourier katsayıları  $F(hkl)$  yerine  $|F(hkl)|^2$  olan bir Fourier dönüşümüdür. Bu fonksiyon, şiddet değerlerini içerdiğinden hesaplanabilmesi için faz bağıntısı  $\phi$ 'nin bilinmesine gerek yoktur. Patterson sentezi ile ağır atomun koordinatları bulunduktan sonra ardışık Fark-Fourier hesaplarıyla diğer atomların koordinatları bulunabilir. Şöyle ki, üç boyutlu uzayda  $\rho(x, y, z)$  ve  $\rho(x+u, y+v, z+w)$  sırasıyla  $(x, y, z)$  ve  $(x+u, y+v, z+w)$  noktalarındaki elektron yoğunluğunu gösterebilir, bu durumda Denklem (4.25)'in birim hücre hacmi üzerinden integrali alınırsa, üç boyutlu Patterson fonksiyonu elde edilir:

$$P(u, v, w) = \frac{2}{V} \sum_{h=0}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} |F(hkl)|^2 \cos(hu + kv + lw) \quad (4.26)$$

$u = x_1 - x_2$ ,  $v = y_1 - y_2$ ,  $w = z_1 - z_2$  olmak üzere, Patterson uzayında  $(u, v, w)$  noktasında bir tepenin olması, birim hücre içinde  $(x_1, y_1, z_1)$  ve  $(x_2, y_2, z_2)$  noktalarında atomların bulunması anlamına gelmektedir. Birim hücrede  $N$  tane atom içeren bir kristal için Patterson yönteminde  $N^2$  tane vektör elde edilir. Patterson uzayında,  $n$  tane atomun kendi üzerine çizilen  $N$  tane vektörün büyüklüğü sıfır olur ve bu vektörler orjinde büyük bir tepe verirler. Sonuç olarak, bir birim hücrede  $N^2 - N$  tane Patterson tepesi mevcuttur ( Stout ve Jensen, 1989).

Eğer molekül içinde ağır bir atom veya atomlar var ise, bu ağır atomdan saçılan dalgaların fazı diğerlerine göre baskın olur. Ağır atomun konumu bulunur ve bu atomun fazı hesaplanırsa bu tüm yapının fazı gibi alınabilir. Bu şekilde faz belirlenmesine ağır atom yöntemi denir. Patterson uzayında ağır atom tepeleri kendilerini açık bir şekilde gösterirler. Ağır atom yöntemi ile faz belirleyebilmek için ağır atomların atom numaraları ile hafif atomların atom numaraları arasında,

$$\frac{\sum Z_a^2}{\sum Z_h^2} \approx 1 \quad (4.27)$$

şeklinde bir orantı bulunur ( Stout ve Jensen, 1989).

#### 4.4. Direkt Yöntemler

Ağır atom yöntemi ve diğer birçok yöntemde, elektron yoğunluğu haritasını elde etmek için, faz bilgisinin ayıklanarak sonuca gidilmesi hedeflenmiştir. Harker ve Kasper 1948 yılında yayınladıkları makale ile kristal yapı faktörleri ile faz bilgisi arasında kesin bir ilişkinin var olduğunu ve faz bilgisinin doğrudan kristal yapı faktörlerinden türetilebileceğini gösterdiler (Harker ve Kasper, 1948). Kristal yapı çözümünde devrim niteliğinde olan bu buluştan sonra geliştirilen, faz bilgisini direk olarak kristal yapı faktöründen bulmaya yönelik yöntemlere direkt yöntemler denilmektedir.

Faz bilgileri kristal yapı çarpanlarından (veya yansıma şiddetlerinden) doğrudan bulunurken şu iki fiziksel gerçekten yararlanılır:

1. Elektron yoğunluğu her yerde pozitiftir. Çünkü gerçek bir nesne olan kristal için elektron yoğunluğunun her yerde gerçek, pozitif ve sürekli olması beklenmektedir. ( $\rho \geq 0$ )

2. Elektron yoğunluğu, atomik konumlar civarında birbirinden izole edilmiş küresel simetrik dağılım gösteren pikler şeklinde olup diğer bölgelerde sıfıra yakın değerler alır.

Simetri merkezli kristal yapılarda kristal yapı faktörlerinin faz açısı  $0^\circ$  veya  $180^\circ$  olacağından faz açısını belirlemek daha kolaydır. Bu nedenle kristal yapı faktörü  $F_h = |F_h| \cos \phi$  ile verildiğinden,  $F_h$  değeri ya  $|F_h|$  ya da  $-|F_h|$  değerine sahip olacaktır. Yapı için N tane yansıma gözlenmiş ise elektron yoğunluğu haritası sayısı  $2^N$  tane olup bunlardan sadece bir tanesi gerçek atoma ait olacaktır. Simetri merkezine sahip olmayan yapılarda ise durum çok daha karmaşık olacaktır çünkü kristal yapı faktörlerinin faz açısına herhangi bir sınırlama getirmemektedir. Bununla birlikte faz belirlemede, eşitsizlikler ve işaret belirleme yöntemleri oldukça isabetli sonuçların ortaya çıkmasına katkıda bulunmuştur (Giacovazzo, 2002).

## 5. KRİSTAL YAPI ARITIM YÖNTEMLERİ

Deneysel olarak elde edilen yapı çarpanlarına karşılık gelen elektron yoğunlukları ile hesaplanan moleküler modele karşılık gelen elektron yoğunluklarının en iyi uyuşumu sağlaması amacı ile hesaplanan yapı modeline karşılık gelen parametrelerin sistematik olarak değiştirilmesi ve daha duyarlı hale getirilmesi işlemine arıtım işlemi denilmektedir. Arıtım işlemi ile yapı çözümü sırasında bulunamayan atomlar ve H atomlarının konumları belirlenmeye çalışılır. Ayrıca atomların termal titreşim genliklerinin büyüklükleri ve yönelimleri bu aşamada belirlenir.

### 5.1. Fark–Fourier Yöntemi

Fark Fourier yönteminde ölçülen ve hesaplanan elektron yoğunlukları arasındaki fark incelenir. Yani hesaplanan elektron yoğunluğu için (4.11) eşitliği kullanılarak ( $\vec{h} = \vec{G}$ ),

$$\rho_{hes}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} |F_{hes}(hkl)| e^{-2\pi i(\vec{h} \cdot \vec{r})} \quad (5.1)$$

ve ölçülen elektron yoğunluğu

$$\rho_{ölç}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} |F_{göz}(hkl)| e^{-2\pi i(\vec{h} \cdot \vec{r})} \quad (5.2)$$

yazılabilir. Oluşturulan moleküler modele ne denli yaklaşıldığını saptamak için, bu iki değer arasındaki fark,

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \rho_{hes}(\vec{r}) - \rho_{göz}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} |F_{hes}(hkl) - F_{göz}(hkl)| e^{-2\pi i(\vec{h} \cdot \vec{r})} \quad (5.3)$$

şeklinde verilir ve bu şekilde yapılan arıtım işlemine Fark–Fourier sentezi denir. Çözülen yapıda bulunmayan herhangi bir atom,  $\Delta\rho(\vec{r})$  Fark–Fourier haritasında şiddetli bir pik olarak gözlenecektir. Ayrıca hidrojen atomları da Fark–Fourier haritasından kolayca bulunabilir.  $\rho_{ölç}(\vec{r}) \approx \rho_{hes}(\vec{r})$  olduğu durumda Fark–Fourier haritasında şiddetli herhangi bir pik gözlenmez. Fark–Fourier yöntemi ile yapıda

bulunmayan atomlarla birlikte atomik parametrelerde artırılır ve böylece çözüm işleminin daha duyarlı hale getirilmesi sağlanır.

### 5.2. En Küçük Kareler Yöntemi

Eğer aynı fiziksel büyüklüğün farklı birçok ölçümü yapılmışsa ve bu ölçümler yalnızca tesadüfi hatalar içeriyorsa, en küçük kareler yöntemi ile hataların kareleri toplamını minimum yapan değer bulunur. En küçük kareler yönteminde, örnek yapının  $F_{hes}$  değerleri ile gerçek yapının  $F_{göz}$  değerleri arasındaki farkı belirleyen bir fonksiyon tanımlanır. Bu yöntemde, atomik parametrelerin duyarlılığını artırmak için deneysel ve hesaplanan yapı çarpanları arasındaki farkın minimum olması sağlanır. Moleküler yapıdaki bütün atomların konumları belirlendikten sonra,

$$D = \sum_{hkl} \left[ \left| F_{göz}(hkl) \right| - \left| F_{hes}(hkl) \right| \right]^2 \quad (5.4)$$

fonksiyonunun minimizasyonu ile yapı parametrelerinin en iyi değerleri bulunur. Bragg yansıma şiddet verilerinin tümü aynı duyarlılıkta toplanamadığı için ölçülen şiddetler, ölçümdeki duyarlılık derecesine göre belirli bir ağırlık çarpanı ile çarpılır. Ağırlık çarpanı  $w_{hkl}$ , veri işleme aşamasında her yansıma için belirlenir ve bu değerlerde kullanılarak (5.4) ifadesindeki toplama işlemi tüm gözlenen yansımalar üzerinden yapılır.

$$D = \sum_{hkl} w(hkl) \left[ \left| F_{göz}(hkl) \right| - \left| F_{hes}(hkl) \right| \right]^2 \quad (5.5)$$

### 5.3. Yapı Çözümünde Doğruluk Kriterleri

Bir kristal yapı uygun yöntem ile çözüldükten sonra, parametreleri sistematik biçimde değiştirilerek arıtım işlemine tabi tutulur. Arıtım sürecinden sonra, gerçek yapıya yaklaşımın doğruluğu ve duyarlılığını ortaya koyan çeşitli kriterler vardır. Bunlar;

i. Bu kriterler arasında en önemlisi, deneysel veriler ile hesaplanan veriler arasındaki uyumu gösteren ve kristalografide “*R indisi*” olarak bilinen *Güvenirlilik Çarpanı*’dır.

$$R = \frac{\sum_{hkl} \left| |F_{göz}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)| \right|}{\sum_{hkl} |F_{göz}(hkl)|} \quad (5.6)$$

Bu eşitlikte gözlenen ve hesaplanan yapı çarpanları arasındaki fark ne kadar küçük ise kristal yapı çözümü o kadar doğrudur. Arıtımın başlangıcında 0.4 ve 0.5 gibi oldukça büyük değerler alan *R* çarpanının, arıtımın sonunda 0.06’dan daha küçük değerlere düşmesi beklenir. Ancak yapıda herhangi bir düzensizlik varsa veya veri kalitesi kötü ise *R* değeri biraz büyük çıkabilir.

ii. Yapının doğruluğunu belirleyen başka bir kriter ise “*Ağırlıklı Güvenirlilik Çarpanı*”dır ve

$$R_w = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w \left( |F_{göz}(hkl)|^2 - |F_{hes}(hkl)|^2 \right)}{\sum_{hkl} \left( |F_{göz}(hkl)|^2 \right)}} \quad (5.7)$$

şeklinde verilir. Ağırlıklı güvenirlilik çarpanı ile amaçlanan, hatası fazla olan yansımaların arıtımda daha az kullanılması ve böylece gerçek yapıya daha iyi bir yakınsama sağlanmasıdır. (5.7) eşitliğinde *w*, ağırlık fonksiyonudur. *w*=1 değeri için tüm yansımalar eşit ağırlıkta alınır. Ağırlıklı güvenirlilik çarpanı *R<sub>w</sub>*, güvenirlilik çarpanı *R*’den biraz daha büyük değerler alabilir.

iii. Yapının doğruluğu için üçüncü kriter, “*Yerleştirme Çarpanı (Goodness of Fit Parameter)*” olarak bilinen

$$Goof = S = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w \left( |F_{göz}(hkl)|^2 - |F_{hes}(hkl)|^2 \right)}{(n - p)}} \quad (5.8)$$

$S$  çarpanıdır. Bu eşitlikte  $n$  arıttımdaki bağımsız yansıma sayısı,  $p$  ise toplam parametre sayısıdır. Arıtım sonunda  $S$  değerinin 1 civarında olması istenir. Bu değerden sapmalar yapıdaki uyumsuzluğu gösterir. Bu kriterlerden başka yapı çözümü sonunda Fark–Fourier haritasında, deneysel ve hesaplanan elektron yoğunlukları arasındaki fark, yani artık elektron yoğunluklarının en küçük ve en büyük değerlerinin  $1 e/\text{\AA}^3$ 'den küçük olması istenir. Ayrıca yapı çözümü sonunda atomik parametrelerin duyarlılığı incelenir. Koordinatlarda (0.001), bağ uzunluklarında (0.01) ve bağ açılarında  $1^\circ$ 'den daha küçük standart sapmalar, yapının duyarlı biçimde çözüldüğünün göstergesidir. Yapıda herhangi bir düzensizlik durumu varsa, bu gruba ait atomik parametreler diğer gruplara göre daha az duyarlılıkta hesaplanabilir.

## 6. SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLER

### 6.1. Kırmızı Ötesi (İnfrared) Spektroskopisi

Spektroskopi, enerjinin maddeyle etkileşiminin incelenmesidir. İnfrared (İR) spektroskopisi değişik fonksiyonel grupların bulunup bulunmadığını belirlemede kullanılan basit ve hızlı bir aletli tekniktir. Bütün spektroskopilerde olduğu gibi İR spektroskopisi de moleküllerin ya da atomların elektromanyetik ışıyla etkileşmesine dayanır.

İnfrared ışınları, organik bileşiklerin atomlarının ve atom gruplarının bunları bağlayan kovalent bağlar etrafında artan genlikte titreşmelerine neden olur (Bazı moleküllerin görünür, ultraviole ya da yüksek enerjili ışıyla etkileştiğinde gözlenen elektron uyarımı için infrared ışıını yeterli enerjide değildir). Organik moleküllerin fonksiyonel grupları, bağlı atomların fonksiyonel gruba özgü düzenlenmesiyle oluştuğundan infrared enerjisinin organik molekül tarafından soğurulması molekülün belirgin fonksiyonel grubunda bulunan bağların tipine ve atomlara özgü bir şekilde gerçekleşir. Gerçekleşen bu titreşimler, spektrumun infrared kısmının belirli bölgelerindeki İR enerjisinin bileşikler tarafından soğurulmasıyla oluşan kuantlaşmış titreşimlerdir.

Kovalent bağlar titreştiklerinde, atomları bağlayan yaylar gibi hareket ederler. Atomlar sadece belirli frekanslarda, *ayarlanmış* gibi titreşim yapabilirler. Bu nedenle kovalent bağlı atomların sadece belirli titreşim enerji düzeyleri vardır ve bu düzeyler kuantlaşmıştır. Molekülün bir titreşim enerji düzeyinden diğerine uyarılması, belirli dalga boyunda ya da frekansta bulunan ve bu nedenle de belirli enerjideki ( $\Delta E = h\nu$  olduğundan) İR ışının soğurulmasıyla gerçekleşir.

Moleküller değişik şekillerde titreşebilir. Kovalent bağla bağlı iki atom, bir yayla bağlı varsayılan atomların ileri-geri hareketlerinde olduğu gibi, gerilme titreşimi yapar (Solomons ve Fryhle, 2000).



Bir gerilme titreşimi

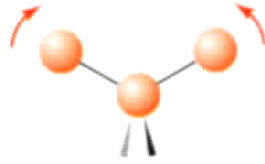
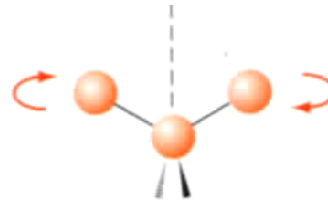
Üç atom da değişik gerilme ve bükülme titreşimleri yapabilir.



Simetrik gerilme



Asimetrik gerilme

Düzlem içi bir eğilme titreşimi  
(makaslama)Düzlem dışı bir eğilme titreşimi  
(burulma)

Bir İR spektrumunda belirli bir gerilme titreşimin frekansı iki etkene bağlı olabilir. Bunlar *bağlı atomların kütleleri* (hafif atomlar ağır atomlara kıyasla daha yüksek frekansta titreşirler) ve *bağın bağl sertliğidir*. Üçlü bağlar ikili bağlara kıyasla daha serttirler (ve daha yüksek frekanslarda titreşirler); ikili bağlar da birli bağlardan daha serttirler (ve daha yüksek frekanslarda titreşirler) (Solomons ve Fryhle, 2000).

## 6.2. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektroskopisi

NMR spektroskopisi, organik moleküldeki belirli çekirdeklerin kuvvetli bir manyetik alanda iken radyo dalgalarını soğurmasına dayanır. Ultraviyole, görünür bölge ve infrared spektrumunda atomların dış kabukları söz konusu iken, NMR spektroskopisinde atomların çekirdekleri devreye girer. NMR spektroskopisinin teorik

temelleri, 1924'te Pauli tarafından atılmıştır. Pauli bazı çekirdeklerin spin özelliği taşıdığını ve manyetik momente sahip olduğunu, dolayısıyla çekirdeklerin bir manyetik alana maruz kalınca, spin hallerinin enerjilerinin yarılacağını öne sürdü. Bu teoriyi izleyen on yıl içinde, Pauli'nin postulaları deneylerle doğrulandı. Fakat kuvvetli bir manyetik alanda, alanın indüklediği enerji seviyesi yarılmasının bir sonucu olarak, çekirdeklerin elektromanyetik ışınları absorbladığını ilk gösterenler, 1946'da birbirinden bağımsız çalışan Bloch (Stanford Üniversitesi) ve Purcell (Harvard Üniversitesi) oldu. İki fizikçi bu çalışmaları ile, 1952 Nobel fizik ödülünü paylaştılar (Skoog ve ark., 1998). Bütün organik bileşiklerin analizinde  $^1\text{H}$  NMR ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektroskopileri çok kullanılır ve kırmızı ötesi spektroskopisi ile beraber organik yapı analizlerinde en önemli yöntemlerdir (Erdik, 1998). Bir NMR spektrumu dört tür bilgi verir;

- Piklerin sayısı, molekülde değişik türdeki çekirdekleri belirtir.
- Piklerin yerleri çekirdeğin türünü ve kimyasal çevresini (onun manyetik alandan etkilenmesini belirleyen bağlar ve atomlar) gösterir.
- Piklerin bağlı alanları, her tür çekirdeğin bağlı sayısını belirtir.
- Piklerin yarılma durumu, hangi çekirdeklerin birbirinden etkilendiğini gösterir (Erdik, 1998).

Manyetik alan şiddetinin arttırılmasıyla spektrometrenin duyarlılığı artacağı gibi, sıcaklığın düşürülmesiyle de daha şiddetli NMR sinyalleri elde edilecektir. Fakat düşük sıcaklıkta örneklerin çözünürlüğünün azalacağı göz önünde tutulmalıdır (Rahman ve Muhammad, 1996).

NMR spektrumlarının, organik kimya problemlerine uygulanmasının öncülerinden J. D. Roberts (Kaliforniya Teknoloji Enstitüsü), NMR spektrometrelerini, objektif kapak hızı nispeten düşük olan bir kameraya benzetmektedir. Nasıl ki, çok hızlı hareket eden cisimlerin fotoğrafları, objektif kapak hızı düşük bir kamerayla çekildiğinde elde edilen resimler bulanık çıkar, aynı şekilde, NMR spektrometreleriyle de çok hızlı gerçekleşen moleküler süreçlerin bulanık bir resmi elde edilir. Oda sıcaklığına yakın sıcaklıklarda, birbirlerine karbon-karbon tekli bağlarıyla bağlı bulunan gruplar tekli bağ etrafında çok büyük bir hızla dönerler. Bu nedenle, dönmeye izin veren tekli bağlara sahip bileşiklerde elde ettiğimiz spektrum, sık sık, ortalama bir çevre içerisinde bulunan ayrı ayrı hidrojen atomlarını yansıtır. Burada ortalama çevreden kastımız, grupların dönmesi nedeniyle protonların sahip olduğu tüm çevrelerin bir

ortalamasıdır. Bileşiğin sıcaklığı düşürülürse tekli bağ etrafındaki dönme hızı azalır. Yeterince düşük sıcaklıkta yapılan spektrum alma çalışmalarında, dönme hızındaki bu azalma molekülün değişik konformasyonlarını görmemize izin verir (Solomons ve Fryhle, 2000).

### 6.2.1. Kimyasal Kayma

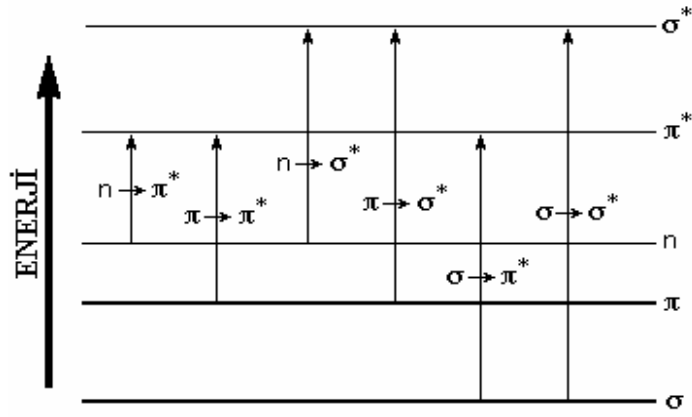
Kimyasal kaymalar, bir referans bileşiğin protonlarının soğurması referans alınarak ölçülür. Soğurmanın olduğu noktadaki manyetik alanın gerçek değerini ölçmenin, pratikte pek bir yararı yoktur. Bu nedenle, bir referans noktaya gerek duyarız. Bu referans nokta için seçilen bileşik tetrametilsilan (TMS),  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ 'dir. TMS'in protonları NMR spektrumunda en sağda soğururlar. Pratikte az miktarda TMS doğrudan örneğe eklenir ve TMS'in piki spektrumda örnek bileşiğin herhangi soğurma piki ile birlikte gözlenir. TMS soğurma konumu ile belirli bir protonun soğurması arasındaki fark *kimyasal kayma* diye bilinir.

Kimyasal kaymalar  $\delta$  değerleri olarak belirtilir ve bu değerler *uygulanan radyofrekansın, milyonda biri (ppm)* olarak ifade edilir.

### 6.3. Morötesi ve Görünürbölge (UV/Vis) Spektroskopisi

Bir madde üzerine düşürülen çeşitli dalga boylarından ancak bazılarını absorplar. Morötesi spektrumları 100 ile 400 nm, görünürbölge spektrumları ise 400 nm (mor) ile 750 nm (kırmızı) aralığını kapsar. Morötesi ve görünürbölge ışınımının soğurulması, elektronik geçişlere neden olur. Bu geçişlerde elektronlar kararlı halden (düşük enerjili orbitallerden) uyarılmış hale (yüksek enerjili orbitallere) atlarlar.

Temel haldeki organik molekül üç değişik türdeki moleküler orbitallerde bulunan değerlik elektronlarına sahiptir. Bu moleküler orbitaller *sigma* ( $\sigma$ ), *pi* ( $\pi$ ) ve *dolu ancak bağ yapmamış* ( $n$ ) orbitallerdir.  $\sigma$  ve  $\pi$  moleküler orbitallerin her birinin  $\sigma^*$  ya da  $\pi^*$  karşı bağlayıcı moleküler orbitalleri vardır. Buna karşın  $n$  elektronlarını içeren bir moleküler orbitalin karşı bağlayıcı moleküler orbitali yoktur (çünkü bu orbitaller iki orbitalden oluşmamıştır). Elektron geçişleri bir elektronun, kararlı haldeki üç orbitalden ( $\sigma$ ,  $\pi$  veya  $n$ ) birinin uyarılmış durumdaki iki orbitalden ( $\sigma^*$  veya  $\pi^*$ ) birine yükselmesi ile meydana gelir. Mümkün olabilen altı geçiş, [ $(\sigma \rightarrow \sigma^*)$ ,  $(\pi \rightarrow \sigma^*)$ ,  $(n \rightarrow \sigma^*)$ ,  $(\sigma \rightarrow \pi^*)$ ,  $(\pi \rightarrow \pi^*)$  ve  $(n \rightarrow \pi^*)$ ] Şekil 6.1.de gösterilmiştir.



Şekil. 6.1. Molekül orbitalleri için enerji seviyeleri arasındaki muhtemel geçişler

## 7. MOLEKÜLER MODELLEME

### 7.1. Moleküler Modelleme Yöntemleri

Moleküler modelleme; fizik yasalarına dayanarak moleküler şekillenimin fiziksel özelliklerinin hesaplanmasıdır. Kullanılan yöntemler matematiksel olarak ifade edilmiştir. Fakat analitik olarak moleküle uygulanmaları çok zor ve zaman alıcı olduğundan bilgisayar programı olarak kodlanmıştır. Gereken hesaplamaların yapılabilmesi için sistemin enerji ifadesinin bilinmesi gerekir. Serbest bir molekülün toplam enerjisi ( $E_T$ ),

$$E_T = E_e + E_t + E_d \quad (7.1)$$

şeklinde tanımlanabilir. Burada  $E_e$  moleküldeki elektronların hareketinden kaynaklanan elektronik enerji,  $E_t$  moleküldeki atomların titreşiminden kaynaklanan titreşim enerjisi, ve  $E_d$  ise molekülün dönmesinden kaynaklanan dönü enerjisidir. Bu enerji terimleri büyüklük olarak farklı mertebelerde olup aralarındaki ilişki kabaca  $E_e \approx 10^3 E_t \approx 10^6 E_d$  şeklindedir. Bir molekül için enerji ifadesi yazılabildikten sonra onun türevleri kullanılarak molekülün diğer özellikleri hesaplanabilir. Bu hesaplanabilirlik durumu Çizelge 7.1.de gösterilmektedir.

**Çizelge 7.1.** Enerji türevlerinden hesaplanabilen büyüklükler

| Enerji Türevi                                        | Hesaplanabilen Fiziksel Büyüklükler                                                         |
|------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|
| $dE / dR$                                            | Atomlara etki eden kuvvetler, moleküllerin geometrisi, kararlı noktalar                     |
| $d^2E / dR_i dR_j$                                   | Kuvvet sabitleri, temel titreşim frekansları, IR ve Raman spektrumları, titreşim genlikleri |
| $d^2E / dR d\mathcal{E}_\alpha$                      | Dipol moment türevleri, harmonik yaklaşımda IR şiddeti                                      |
| $d^3E / dR_i d\mathcal{E}_\alpha d\mathcal{E}_\beta$ | Kutuplanabilirlik türevleri, harmonik yaklaşımda Raman şiddeti                              |

Moleküler modelleme yöntemlerinde, moleküler yapı ve benzer özellikleri inceleyen iki alan vardır. Bunlar, moleküler mekanik ve elektronik yapı metotlarıdır. Moleküler mekanik ve elektronik yapı yöntemlerinin her ikisi de benzer hesaplamalar

yapar. Bu yöntemlerin her birisinin iyi ya da kötü olduğu durumlar mevcuttur. Moleküler mekanik yöntemler klasik fizik yasalarını kullanılıyorken elektronik yapı yöntemleri kuantum mekanik yasalarını kullanır.

### 7.1.1. Moleküler Mekanik Yöntemler

Bir molekülün enerjisini ve yapısını belirlemek için kullanılan hesaplama metodudur. Bu yöntemde, molekülün toplam potansiyel enerjisini minimum yapan molekül yapısı bulunur. Molekül mekaniği hesaplamalarında elektronlar tek tek dikkate alınmazlar.

Bir molekül yaylarla birbirine bağlanmış ağırlıklardan oluşan bir sisteme benzer tarzda harmonik kuvvetlerle birbirleriyle etkileşen kütleler topluluğu olarak ele alınır. Burada kütleler, elektronların etrafında küresel olarak dağıldığı atom çekirdeklerini, yaylar ise atomlar arası kimyasal bağları temsil eder. Moleküldeki etkileşmeler bağ yapan atomlar arasındaki etkileşmeler ve bağ yapmayan atomlar arasındaki etkileşmeler olmak üzere ikiye ayrılır.

Bağ yapan atomlar arasındaki etkileşimler şunlardır:

- Bağ gerilmesi ( $E_G$ )
- Açık bükülmesi ( $E_B$ )
- Açık burulması ( $E_{TOR}$ )
- İlk üç terimin birlikte görülmesinden kaynaklanan çapraz etkileşimler ( $E_E$ ).

Moleküler mekanik yöntemlerde bağ yapmayan atomlar arasındaki etkileşimler ise şunlardır:

- Elektrostatik ( $E_E$ )
- Van der Waals ( $E_{VDW}$ )

Yukarıda verilenlere göre moleküler mekanik yöntemlerde sistemin toplam enerjisi  $E_T$ ,

$$E_T = E_G + E_B + E_{TOR} + E_{VDW} + E_E + \dots \quad (7.2)$$

ifadesi ile verilir. Moleküler bir sistem için bu değer gerçek enerjiyi değil, atomların birbirlerine göre konumlarından kaynaklanan *konformasyon enerjisini* verir. Moleküler mekanik yöntemler oldukça basit hesaplama teknikleri kullandıkları için, çok büyük

moleküllere dahi hiçbir sınırlama olmaksızın uygulanabilirler. İşlem süreleri diğer yöntemlere göre oldukça kısadır (Jensen, 2007).

### 7.1.2. Elektronik Yapı Yöntemleri

Elektronik yapı yöntemlerinin esas amacı atomların ve moleküllerin elektronik yapılarını belirlemektir. Elektronik yapı yöntemleri, kuantum mekaniği ilkelerini kullanarak moleküle ilişkin enerji ve diğer parametreleri Schrödinger denklemini çözerek elde eder. Temelde elektronik yapı yöntemleri, moleküler orbitalleri atomik orbitallerin doğrusal bileşimleri olarak ifade ederek, çeşitli seküler determinantlar kurarlar. Bu determinantlardan birçok integraller oluşur. Seküler determinantları çözerek dalga fonksiyonlarını belirlerler.

Çok küçük sistemler için dahi hesapların yapılabilmesi ve belli sonuçların elde edilmesi oldukça zordur. Bu nedenle elektronik yapı yöntemlerinde çözüm için bazı matematiksel ve fizikokimyasal yaklaşımlar kullanılır. Tüm bu yaklaşımlarda, elektronik dalga fonksiyonu ve elektronik enerji hesaplanır. Bu büyüklüklere dayalı olarak molekülün tüm fiziksel ve kimyasal bilgileri elde edilir. Bu hesaplamalar aşağıda sıralandığı şekilde gerçekleşir:

- Sistemin Hamiltonien operatörü yazılır ve Schrödinger denklemi kurulur.
- Dalga fonksiyonu için uygun bir matematiksel fonksiyon seçilir ve bu fonksiyonun değişken parametreleri bulunur.

Elektronik Yapı Hesaplamaları, günümüzde kullanıldığı hali ile iki ana bölüme ayrılabilir.

1. *Yarı deneysel (semi-empirical)* yöntemler

2. *Ab initio* yöntemler

Daha çok sayıdaki molekülün yapısını belirleyebilmek için yarı-deneysel yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemler bazı yaklaşımlara göre Hamiltonien operatörünün basitleştirilmiş şeklini kullanırlar. Aynı zamanda, deneysel bulgulara dayalı özel parametrelere ihtiyaç duyarlar. Her iki yöntemin sonucunda da esas olarak elektronik dalga fonksiyonu ve elektronik enerji hesaplanır. Daha sonra bu büyüklüklere bağlı olarak molekülün tüm fiziksel ve kimyasal bilgileri elde edilebilir. Örneğin kararlı bir molekülün en düşük enerjisi bu molekülün temel konumundaki yapısına karşılık gelir ve bu şekilde moleküldeki tüm bağ uzunlukları ve bağ açıları hesaplanmış olur.

### 7.1.2.1. Yarı-Deneysel (Semi-Empirical) Yöntemler

Yarı deneysel yöntemler ile molekülün en düşük enerjili durumu, bağ enerjileri, bağ uzunlukları, entropi, entalpi gibi birçok bilgi edinilebilir. Kuantum mekanik olarak bir molekülün elektronik özelliklerini belirleyebilmek için Schrödinger dalga denklemini çözmek gereklidir. Fakat çok elektronlu sistemlerin Schrödinger denkleminin tam çözümü imkansız olduğundan bu denklemin çözümünde yaklaşık dalga fonksiyonları kullanılmaktadır. Schrödinger denkleminin tam çözümünden kaçınmak için Born-Oppenheimer yaklaşımı kullanılır. Bu yaklaşımda çekirdek ve elektronların çözüm işlemleri ayrılarak molekül için bu denklemin çözümü kolaylaşır. Çekirdek elektronlara göre çok ağır olduğundan hareketsizdir. Moleküler mekanikte de sadece çekirdeğin hareketi göz önüne alınarak Born-Oppenheimer yaklaşımı kullanılabilir. Yarı deneysel yöntemlerde çekirdek sabit tutularak molekülün elektronik yapısı incelenir. Bu hesaplamalarda birçok yaklaşım ve modelleme yapılır.

Yarı-Deneysel metotlar sırasıyla ZNDO, CNDO, INDO, NDDO, MINDO/3, MNDO, AM1 ve PM3 şeklinde sıralayabiliriz.

### 7.1.2.2 Ab-initio Yöntemler

*Ab-initio* Latince kökenli bir kelime olup “başlangıçtan itibaren” anlamına gelir. *Ab-initio* moleküler orbital yöntemleri kuantum mekaniksel temellere dayanır. Bu yöntemler ile yapı ve buna bağlı özellikler hesaplanabilir. *Ab-initio* metodlar moleküler mekanik ve yarı deneysel metodların tersine, ilgilenilen molekül için ışık hızı, Planck sabiti, elektronların kütlesi gibi temel fiziksel sabitler haricinde deneysel değerler kullanmadan Schrödinger dalga denkleminin yaklaşık bir çözümüne dayanır (Jensen, 1999). Tek elektronlu Hidrojen atomu için bu denklemi çözmek mümkün olsa da çok elektronlu sistemlerde çözüm çok zor olduğundan, Hartree-Fock Öz Uyumlu Alan (HF-SCF) ve Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT) gibi farklı matematiksel yaklaşımlar kullanılır.

*Ab-initio* hesaplamalarının avantajı, geniş aralıklı sistemler için kullanışlı olması, deneysel sonuçlara dayanmaması ve bozulmuş ya da uyarılmış durumları hesaplayabilmesidir. Birçok sistem için yüksek kalitede sonuçlar sağlar ve kullanılan molekül küçüldükçe doğruluk oranı artar. Dezavantajları ise pahalı bir yöntem olması ve bilgisayarda çok büyük miktarda hafızaya ve hard disk alanına ihtiyaç duymasısıdır. Ayrıca hesaplama süresi de moleküler mekanik yöntemlere göre çok daha fazladır.

Hesaplama süresini azaltmak için geometrilerde ve kullanılan parametrelerde bazı basitleştirmeler yapılabilir. Ancak bu basitleştirmeler kesin olmayan sonuçların elde edilmesine neden olur. Hesaplama süresi, molekülü veya moleküler sistemi içeren elektron sayısına bağlıdır.

*Ab-initio* metotları olan Hartree-Fock ve Yoğunluk fonksiyoneli teorisi metotları moleküllerin yapılarının tayin edilmesi, spektroskopik, elektronik ve lineer olmayan optik özellikler gibi moleküler özellikleri araştırmak için ideal metotlardır. Bu metotların son yıllarda oldukça popüler olmalarının nedeni, hiçbir deneysel veriye ihtiyaç duymadan kullanılabilmesidir.

## 7.2. Schrödinger Denklemi

Doğadaki her şey hem parçacık hem de dalga karakteri gösterir. Bu durumu açıklamak için klasik yöntemler yetersiz kalır. Enerjinin kesikli olması, parçacıkların girişimi veya tünelleme gibi konuların açıklanmasında kuantum mekaniği ve onun temel denklemi olan Schrödinger denkleminin ihtiyacı vardır.

Kuantum mekaniği ile bir molekülün enerjisini ve buna bağlı diğer fiziksel özelliklerini tayin etmek için Schrödinger eşitliğini çözmek gerekir. Schrödinger denkleminin çözümü dalga fonksiyonunu verir. Sistemin bütün fiziksel özellikleri bu dalga fonksiyonundan çıkarılabilir. Schrödinger denkleminin en genel formu;

$$H\psi = E\psi \quad (7.3)$$

şeklindedir. Burada  $\psi$  yukarıda belirtildiği gibi dalga fonksiyonu,  $E$  sistemin enerjisi ve  $H$  Hamiltonien operatörüdür.  $\nabla^2$  Laplace operatörü,  $V$  potansiyel enerji operatörü ve  $\hbar$ , ( $\hbar = h / 2\pi$ ) olmak üzere Hamiltonien operatörü,

$$H = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right] \quad (7.4)$$

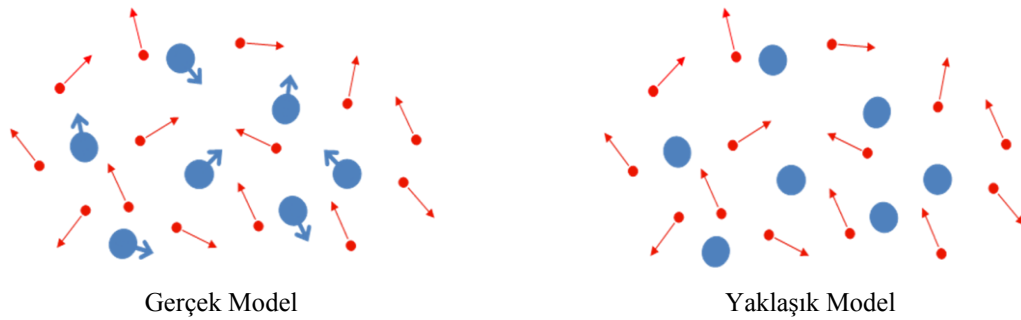
olarak tanımlanır. Buna göre  $V$  potansiyeli içerisinde hareket eden ve  $\psi$  dalga fonksiyonu ile tanımlanan bir parçacık için Schrödinger denklemi şu şekilde verilir;

$$i\hbar \frac{\partial \psi(r,t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(r,t) + V\psi(r,t) \quad (7.5)$$

Yukarıda verilen denklem bir parçacık için geçerlidir. Eğer birden fazla parçacık için bu denklem yazılmak isteniyorsa Hamiltonien operatörü yeniden tanımlanmalıdır. Schrödinger denkleminin tam çözümü sadece bir elektronlu atomlar için mümkündür. Bu nedenle Schrödinger denkleminin çok parçacıklı atomlar için çözülebilir kılınabilmesi için bazı yaklaşımların yapılması gerekir.

### 7.2.1. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Born-Oppenheimer yaklaşımı, Schrödinger denkleminin çözümünde kullanılan yaklaşımlardan ilkidir ve genel moleküler problemi nükleer ve elektronik hareketleri ayırarak basitleştirir (Şekil 7.1.).



**Şekil 7.1.** Born – Oppenheimer yaklaşımı

Kuantum mekaniksel yarı - deneysel yöntemler ve *ab initio* yöntemlerin her ikisi de Born-Oppenheimer yaklaşımına dayanır. Hesaplamaların kolaylaşması açısından Born-Oppenheimer yaklaşımı büyük önem taşır. Bu yaklaşıma göre, çekirdek elektrona göre çok daha ağırdır (yaklaşık 1840 kat) ve elektrona göre çok yavaş hareket eder. Bu nedenle elektronlara göre çekirdekler hareketsiz kabul edilir. Born-Oppenheimer yaklaşımına göre, Schrödinger denklemini molekülde bulunan tüm tanecikler için çözmek yerine, çekirdekleri sabit noktalarda kabul ederek, sadece çekirdeklerin bu belirli yerlerinden doğan etki alanı içindeki elektronlar için çözmek yeterlidir (Lowe, 1993).

### 7.2.2. Varyasyon Teoremi

Bu yöntem karmaşık sistemlerin dalga fonksiyonlarını ve enerjilerini belirlemek için kullanılır.

Öncelikle bir deneme dalga fonksiyonu belirlenir ( $\Psi_d$ ). Bu dalga fonksiyonu kullanılarak belirlenen sistem hamiltonieni, Rayleigh Oranı denilen eşitlikte yerine yazılır.

$$E = \frac{\int \Psi_d^* \hat{H} \Psi_d d\tau}{\int \Psi_d^* \Psi_d d\tau} \quad (7.7)$$

Bu eşitlikten hesaplanan E değeri her zaman sistemin taban durumu enerjisine eşit veya büyük olur.

$$E \geq E_0 \quad (7.8)$$

Hesaplanan E değeri ne kadar küçükse, bu enerji taban durumu enerjisine o kadar yakındır.  $\Psi_d$  deneme dalga fonksiyonu da taban durumu dalga fonksiyonuna yakındır.

### 7.2.3. Pauli Dışarlama İlkesi ve Slater Determinantı

İki elektronun aynı kuantum durumunu paylaşamamasını belirtir. Pauli Dışarlama İlkesi elektronların birbirleri üstüne çıkarak kümelenmelerini engelleyerek, farklı türdeki atomların mevcudiyetine ve etrafımızdaki dünyanın çeşitliliğine bir açıklama getirir.

1925 yılında Pauli, deneysel gözlemlerden de yararlanarak, “bir atom içinde aynı kuantum sayıları setine; (n, l, s, m<sub>l</sub>, m<sub>s</sub>) sahip iki elektron bulunamaz.” ilkesini ortaya atmıştır ki bu ilkeye Pauli Dışarlama İlkesi denir.

Her elektron için spin uzayında iki spin dalga fonksiyonu vardır. Birinci elektron için dalga fonksiyonu  $\psi_\alpha(x_1, y_1, z_1)$  ya da  $\psi_\alpha(1)$  olarak yazılabilir. İkinci parçacık içinde  $\psi_\beta(2)$  olarak yazılabilir.

İki elektronun kuantum durumlarını birlikte temsil eden dalga fonksiyonu, simetrik ve anti-simetrik olmak üzere;

$$\psi_s = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_\alpha(1)\psi_\beta(2) + \psi_\beta(1)\psi_\alpha(2)) \quad (7.9)$$

$$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} ( \psi_\alpha(1)\psi_\beta(2) - \psi_\beta(1)\psi_\alpha(2) ) \quad (7.10)$$

İki özdeş elektron için antisimetrik dalga fonksiyonunda iki parçacığın aynı kuantum setine sahip olduklarını kabul edersek,

$$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} ( \psi_\alpha(1)\psi_\alpha(2) - \psi_\beta(1)\psi_\beta(2) ) = 0 \quad (7.11)$$

olur. Antisimetrik dalga fonksiyonları Pauli Dışarlama İlkesini doğrular. Yani; birden fazla elektronu olan bir sistem antisimetrik dalga fonksiyonuyla tanımlanır.

Birbiriyle olan etkileşmeleri ihmal edilen iki özdeş parçacık için toplam antisimetrik dalga fonksiyonu Slater Determinantı olarak isimlendirilen;

$$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_\alpha(1) & \psi_\alpha(2) \\ \psi_\beta(1) & \psi_\beta(2) \end{vmatrix} \quad (7.12)$$

formunda yazılabilir. Benzer şekilde N tane özdeş parçacık için ise genel antisimetrik dalga fonksiyonu;

$$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_\alpha(1) & \psi_\alpha(2) & \cdots & \psi_\alpha(N) \\ \psi_\beta(1) & \psi_\beta(2) & \cdots & \psi_\beta(N) \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ \psi_\nu(1) & \psi_\nu(2) & \cdots & \psi_\nu(N) \end{vmatrix} \quad (7.13)$$

şeklinde yazılabilir.

### 7.3. Temel (Baz) Setler

Kuramsal hesaplamaların amacı moleküllerin özelliklerini matematiksel olarak açıklamaktır. Bu özelliklerin en önemlilerinden bir tanesi moleküler orbitallerdir. Bu orbitallere yaklaşımlar için temel setler kullanılır. Temel setler, moleküldeki atomların değerlik orbitallerinin doğrusal bir kombinasyonu olup, moleküler orbitallere karşılık gelen matematiksel fonksiyonların bir setidir. Farklı veya aynı cins atomların atomik orbitallerinin doğrusal kombinasyonu moleküler orbitalleri verdiği bilindiği gibi N adet atomik baz fonksiyonunun doğrusal birleşiminden N adet moleküler orbital türetilir (Lewars, 2003). Bir hesaplama için doğru bir temel set seçimi önemlidir. Dalga

fonksiyonu, bir elektronun veya elektron grubunun çekirdek ve birbirleriyle ilişkisinin matematiksel bir tarifidir. Dalga fonksiyonun karesi ise elektronların mümkün olabileceği tüm yerler üzerinden toplamını hesaplar ve elektron veya elektronların bulunma olasılıklarını verir. Bulunma olasılığı, doğrudan moleküllerin enerjilerine ve diğer karakteristik özelliklerine dönüştürülebilir. 1s elektrona sahip en basit sistem olan bir hidrojen atomunu ele alalım. Bu elektron, çekirdekten X doğrultusunda sadece bir doğrultuda hareket edebilir. Pozitif çekirdek ve negatif elektron arasındaki iyon farkından, elektronun çekirdek yakınlarında olması beklenir. Çekirdekten uzaklaştıkça elektronun bulunma olasılığı azalacaktır. Bunu hesaplamak için baz setleri kullanılır.

En yaygın kullanılan baz fonksiyonları Slater Tipi Orbitaller (STO) ve Gaussian Tipi Orbitaller (GTO)'dir. Slater tipi orbital;

$$STO = \left( \frac{\xi^3}{\pi} \right)^{0.5} e^{(-\xi r)} \quad (7.14)$$

şeklinde ifade edilir. Zeta ( $\xi$ )'nin değeri baz setinden bulunur. Başka bir hesaplama ise GTO ile olur ve GTO'leri içeren farklı baz setleri vardır.

- Minimal Baz Setleri
- Split Valans Baz Setleri
- Polarize Baz Setleri
- Diffuse Baz Setleri

### 7.3.1. Minimal Baz Setleri

GTO'ların lineer kombinasyonu alınarak sistemi temsil eden orbitaller doğru olarak ifade edilebilir. Bu şekilde GTO kullanılarak STO elde edilen orbitallere, minimal baz setleri denir ve STO-nG ile temsil edilir. Burada n kullanılan GTO sayısını temsil eder. Minimal baz setleri moleküllerdeki anizotropik elektron dağılımını yeterince iyi tanımlamazlar. İçerdikleri GTO'lar nedeniyle büyük yapıdaki moleküllere rahatlıkla uygulanırlar. En yaygın kullanılan minimal baz setleri STO-3G ve STO-6G'dir.

### 7.3.2. Split Valans Baz Setleri

STO-NG baz setleri olarak ifade edilen minimal baz setleri tüm elektronları eşit olarak görmektedir, oysa ki elektronlar atomik veya moleküler sistemlerde farklı rollere sahiptirler. Çekirdek elektronlarını daha kabaca, valans elektronlarını ise daha dikkatlice hesaplamak için minimal baz setlerinde olduğu gibi STO'leri geliştirerek bir çözüm üretilebilir. Bu baz setleri iki zeta değerine sahip Çift Zeta (Double Zeta (DZ)) baz setleridir. Üç ve dört katlı (Triple ve quadruple (TZ, QZ)) baz setleri de vardır. Genel olarak bu baz setleri Split Valans baz setleri olarak ifade edilir. Burada da minimal baz setlerinde olduğu gibi Slater Tipi Orbitallere, Gaussian fonksiyon yaklaşıklığı kullanılır. Bu baz setlerine örnek, 3-21G, 6-31G, 6-311G verilebilir. 3-21G baz seti incelenecek olursa eğer, burada ilk sayı olan 3, STO-3G baz setini kullanarak çekirdek elektronlarını hesaplar, ikinci kısımdaki 21 ise, valans elektronları için çift zeta yaklaşıklığı ile STO-2G ve STO-1G baz setlerinin kullanılacağını söyler. Çift zeta hesaplamasında, iki kez valans orbitallerindeki elektronların her biri hesaplatılır. Birincisinde, STO-2G baz seti ikincisinde ise STO-1G baz seti kullanılır.

Split valans baz setinin en popüler olanı 6-31G baz setidir. Adından da anlaşılacağı gibi bu baz seti, çekirdek elektronları için bir STO-6G hesaplaması, valans elektronlarının ilk zeta hesabı için STO-3G ikinci zeta hesabı için STO-1G baz setlerini kullanır. Üç katlı zeta baz setine bir örnek ise 6-311G baz setidir. Bu sette, çekirdek elektronları için STO-6G baz seti, valans elektronlarının ilk zeta hesabı için STO-3G, ikinci zeta hesabı için STO-1G, üçüncü zeta hesabı için ise başka bir STO-1G baz seti kullanılır.

### 7.3.3. Polarize Temel Fonksiyonlar

Sıkıştırılmış Gaussian baz setleri çekirdekler üzerinde merkezlenmiş primitif Gaussian fonksiyonlarından oluşur. Primitif Gaussian fonksiyonları çekirdek etrafında uniform bir yük dağılımını temsil ederler. Birçok durumda gerçek atomik orbital fonksiyonları bu uniform yük dağılımında belli oranda kutuplanmış bir biçime sahiptirler. Atomik orbitallerin kutuplanmış karakterini yansıtabilmek amacıyla sıkıştırılmış gaussian baz setine ek olarak primitif polarizasyon gaussian fonksiyonları kullanılabilir. Polarizasyon fonksiyonları karbon atomları için d, hidrojen atomları için p ve geçiş metalleri için f sembollerini alırlar. Örnek olarak 6-31G\* ya da 6-31G(d), 6-

31G\*\* ya da 6-31G(d, p) verilebilir. Baz kümesi ne kadar çok olursa, hesaplama da o kadar hassaslaşır.

#### 7.3.4. Diffuse Fonksiyonlar

Ortaklanmamış elektron çiftleri içeren moleküllerde ve anyonlarda; elektronlar çekirdekten daha uzakta yer aldığından atomik orbitaller geniş bir uzay bölgesini kaplayacağından sadece sıkıştırılmış baz setlerin kullanılması yetersiz kalır. Yetersizliği gidermek için baz setine diffuse özelliğe sahip primitif Gaussian fonksiyonları ilave edip, hassaslık artırılır. Hidrojen atomu dışında kalan ağır atomlar için diffuse fonksiyonları sete dahil edilirse; standart baz sete “+” işareti gelir (6-31+G gibi). Hem hidrojen hem de ağır atomlar için diffuse fonksiyonları sete dahil edilirse standart baz sete “++” işareti gelir (6-31++G gibi). Bir baz seti seçimine hesaplama tipine bakılarak karar verilir. Gerçekte mükemmel bir baz seti, Schrödinger eşitliğinin tam bir çözümünü ortaya koyacaktır.

Hesaplamalı yöntemlerde kullanılan mümkün baz setleri aşağıdaki gibi verilebilir (Robert ve Shawn, 2007).

**Çizelge 7.2.** Hesaplamalı yöntemlerde kullanılan mümkün baz setleri

| Baz Setlerinin Adı                             | Tanımı                                                                                                                                                 |
|------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>STO-3G</b>                                  | Minimal baz setidir, büyük sistemler üzerinde daha çok nitel sonuçlar için kullanılır.                                                                 |
| <b>3-21G</b><br><b>6-31G</b>                   | Çift zeta (split valans baz seti); valans bölgedeki fonksiyonların 2 seti orbitallerin daha doğru tarifini gösterir.                                   |
| <b>6-31G* ya da</b><br><b>6-31G(d)</b>         | Polarize olmuş split valans baz setidir. Ağır atomlara polarizasyon fonksiyonunu ekler; en çok orta büyüklükteki sistemler için kullanılır.            |
| <b>6-31G** ya da</b><br><b>6-31G(d, p)</b>     | Çift polarize split valans baz setidir. Hidrojenlere de polarizasyon fonksiyonunu ekler; enerji hesaplamalarında kesin doğru sonuçlar için kullanılır. |
| <b>6-31+G* ya da</b><br><b>6-31+G(d)</b>       | Diffuse polarize olmuş split valans baz setidir; uyarılmış durum, anyonlar için önemlidir.                                                             |
| <b>6-31+G** ya da</b><br><b>6-31+G(d, p)</b>   | Diffuse çift polarize olmuş split valans baz setidir.                                                                                                  |
| <b>6-311+G** ya da</b><br><b>6-311+G(d, p)</b> | Üç katlı zeta; baz setine ekstra valans elektronlarını ekler.                                                                                          |

#### 7.4. Hartree-Fock Yöntemi

Yarı-deneyssel kuantum mekaniksel yöntemlerin ve ab-initio yöntemlerin çoğunun başlangıç noktası Hartree-Fock yöntemidir. Yöntem ilk olarak D.R. Hartree tarafından ortaya atılmış ve daha sonradan V. Fock ve J.C. Slater tarafından geliştirilmiştir.

Moleküler orbital hesaplarını en karmaşık hale getiren elektron-elektron itme enerjisinin varlığıdır. Hartree-Fock hesaplamalarında molekülün dalga fonksiyonu, baz fonksiyonlarından yaralanarak oluşturulur, Schrödinger dalga denklemi çözülür ve enerji özdeğeri bulunur. Varyasyon yöntemi kullanılarak enerji minimize edilir ve en uygun enerji özdeğerleri ve frekansları saptanır. Bu hesaplamaları Hartree-Fock SCF (Self Consistent Field) teorisi yardımıyla gerçekleştirebiliriz. Türkçe karşılığı "Öz Uyumlu Alan Teorisi" dir.

Hartree (1928) tarafından, çözülmesi mümkün olmayan elektronik Schrödinger denklemini daha da basitleştirecek bir metot ileri sürüldü. Bu yöntemde öz-uyumlu alan (self-consistent field) olarak adlandırılan bir ortalama alan tanımlanarak çok-elektron Schrödinger denklemi, tek-elektron Schrödinger denklemine dönüştürülerek daha da basitleştirilmiştir.

Hartree çok-elektron dalga fonksiyonu tek tek elektronların dalga fonksiyonlarının çarpımı olarak; sistemin toplam enerjisi de tek tek elektronların enerjilerinin toplamı olarak yazılır;

$$\psi_e = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \prod_{i=1}^N \psi_i(\vec{r}_i) \quad (7.16)$$

$$E_e = \sum_{i=1}^N E_i \quad (7.15)$$

Sonuç olarak tek-elektron Schrödinger denklemi;

$$\hat{H}_i \psi_i = E_i \psi_i \quad (7.17)$$

şeklinde ifade edilir. Bu noktadan itibaren çok-elektron problemi, öz-uyumlu alan kullanılarak tek-elektron problemine indirgenmiştir.

Hartree yöntemi Pauli ilkesini sağlamaz. Çünkü elektronik dalga fonksiyonu, görüldüğü gibi tek tek elektronların dalga fonksiyonlarının çarpımı olarak yazılır ve herhangi iki elektronun yer değiştirmesiyle simetrik kalır. Oysa Pauli ilkesine göre bu durumda elektronik dalga fonksiyonu antisimetrik olmalıdır. Bu Hartree yönteminin kusurudur.

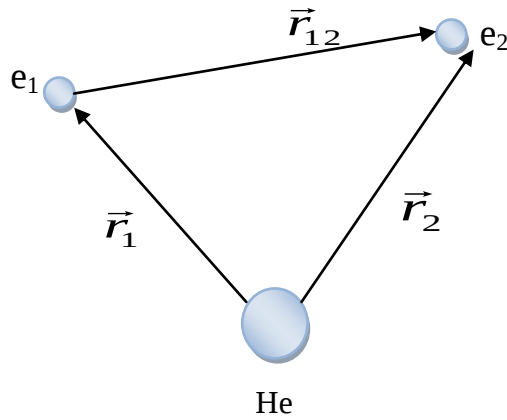
Hartree yöntemindeki elektronik dalga fonksiyonun Pauli ilkesini sağlamaması sorunu Hartree-Fock yaklaşımıyla aşıldı. Bu yaklaşımda elektronik dalga fonksiyonu, elektronik orbitallerin antisimetrik çarpımı olarak yazılır;

$$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{N!}} [\psi_1(\vec{r}_1 s_1) \psi_2(\vec{r}_2 s_2) \dots \psi_N(\vec{r}_N s_N) - \psi_1(\vec{r}_2 s_2) \psi_2(\vec{r}_1 s_1) \dots \psi_N(\vec{r}_N s_N) + \dots] \quad (7.18)$$

İki elektronlu antisimetrik dalga fonksiyonunu yazmak kolaydır. Fakat elektron sayısı arttıkça iş zorlaşır. Bunun için 1930 yılında antisimetrik dalga fonksiyonu Slater tarafından oluşturulmuş Slater determinantı ile kolaylaşır.

$$\psi(\vec{r}_1 s_1, \vec{r}_2 s_2, \dots, \vec{r}_N s_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1 s_1) & \psi_1(\vec{r}_2 s_2) & \dots & \psi_1(\vec{r}_N s_N) \\ \psi_2(\vec{r}_1 s_1) & \psi_2(\vec{r}_2 s_2) & \dots & \psi_2(\vec{r}_N s_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(\vec{r}_1 s_1) & \psi_N(\vec{r}_2 s_2) & \dots & \psi_N(\vec{r}_N s_N) \end{vmatrix} \quad (7.19)$$

Hartree-Fock teoremini incelemek için örnek olarak iki elektronlu helyum atomunu düşünelim.



**Şekil 7.2.** Helyum atomunun molekül yapısının diyagram olarak gösterilmesi

Helyum için iki elektron dalga fonksiyonu tek tek elektronların yörüngemsilerinin çarpımı olarak yazılır.

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi(\vec{r}_1) \cdot \psi(\vec{r}_2) \quad (7.20)$$

Bu denkleme göre 2. elektronun yük yoğunluğu(olasılık dağılımı);

$$\rho(\vec{r}) = \int \psi^*(\vec{r}_2) \psi(\vec{r}_2) d\vec{r}_2 \quad (7.21)$$

şeklinde. Buna göre 1. elektronun  $r_1$  noktasında, 2. elektron nedeniyle sahip olduğu etkin potansiyel enerji;

$$V_1^e(r_1) = \int \psi^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi(\vec{r}_2) d\vec{r}_2 \quad (7.22)$$

Bu denklem yük yoğunluğunun integralidir. O halde etkin Hamiltoniyen operatörü;

$$H_1^e(\vec{r}_1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{Z_1}{r_1} + V_1^e(r_1) \quad (7.23)$$

dir. Bu etkin Hamiltoniyenin Schrödinger denklemi;

$$H_1^e(\vec{r}_1) \psi(\vec{r}_1) = \varepsilon_1 \psi(\vec{r}_1) \quad (7.24)$$

olur. Bu denklem Helyum atomu için Hartree-Fock denklemdir. Çözümü helyum için en iyi orbital dalga fonksiyonunu verir.

Enerjiyi bulmak için varyasyon prensibini kullanabiliriz;

$$E = \iint \psi^*(\vec{r}_1) \psi^*(\vec{r}_2) \hat{H} \psi(\vec{r}_1) \psi(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (7.25)$$

Helyumun Hamiltoniyeni ve dalga fonksiyonu denkleme yazılıp gerekli işlemler yapılırsa;

$$E = I_1 + I_2 + J_{12} \quad (7.26)$$

olur. Burada;

$$I_j = \int \psi^*(\vec{r}_j) \left[ -\frac{1}{2} \nabla_j^2 - \frac{Z}{r_j} \right] \psi(\vec{r}_j) d\vec{r}_j \quad (7.27)$$

$$J_{12} = \iint \psi^*(\vec{r}_1) \psi^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi(\vec{r}_1) \psi(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (7.28)$$

dir.  $J_{12}$  Coulomb İntegralidir.

Üç veya daha fazla elektronlu atomların Hartree-Fock metodunda incelenmesi, yeni terimlerin eklenmesine sebep olur. Basitleştirmek için sadece kapalı kabuk atomları için Hartree-Fock metodunu inceleyelim.

2N elektronlu kapalı kabuk atomun Hamiltoniyen operatörü ve dalga fonksiyonu yazılıp enerji ifadesinde yerine koyulup çözülürse;

$$E = 2 \sum_{j=1}^N I_j + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (7.29)$$

Burada;  $J_{ij}$  = Coulomb İntegrali  $K_{ij} = (i \neq j \text{ için})$  Değiş-tokuş İntegrali

Uzaysal yörüngemsiler enerji denkleminde Varyasyon İlkesi uygulanarak bulunabilir.

Bu işlemler yapıldığında;

$$\hat{F}_i \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad i=1,2,3,\dots,N \quad (7.30)$$

Bu denklem Hartree-Fock denklemidir. Burada  $F_i$  Fock operatörü olarak adlandırılır ve

$$\hat{F}_i = \hat{f}_i + \sum_j (2\hat{J}_j - \hat{K}_j) \quad (7.31)$$

$$\hat{f}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \quad (7.32)$$

şeklindedir.  $\hat{f}_i$  Öz Hamiltonien olarak adlandırılır.

### 7.5. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT)

Hartree-Fock metodunun alternatifi, DFT'dir. Hartree-Fock metodlarından daha az sürede çok sayıdaki atomlu moleküllerde hesaplama yapmak için Yoğunluk

Fonksiyoneli Teorisi (DFT) alternatif bir yol sağlar. DFT'nin temeli 1964 yılında Hohenberg ve Kohn'un elektron sisteminin taban durum elektronik enerjisi elektron yoğunluğunun ( $\rho$ ) bir fonksiyoneli olarak yazmasına dayanır. Taban durum yoğunluk ve enerji fonksiyoneli bilgisiyle sistemin taban durum özelliklerini tanımlamak mümkündür.

Bir molekülün elektronik enerjisi kuantum mekaniksel olarak kapalı formda,

$$E_E = E_T + E_V + E_J + E_{XC} \quad (7.33)$$

şeklinde yazılır. Burada  $E_T$ , elektronların hareketinden kaynaklanan kinetik enerji;  $E_V$ , çekirdek-elektron çekim ve çekirdek çiftleri arasındaki itme potansiyel enerjisidir;  $E_J$ , elektron-elektron itme terimi (elektron yoğunluğunun Coulomb öz etkileşimi olarak da tanımlanır);  $E_X$  ( $E_{XC} = E_X + E_C$ ) ise değiş-tokuş ( $E_X$ ) ve korelasyon ( $E_C$ ) terimidir.

Değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi, elektron-elektron etkileşimlerinin geri kalan kısmını kapsar ve değiş - tokuş enerjisi aynı spinli elektronlar arasındaki etkileşim enerjisidir. Kuantum mekaniksel dalga fonksiyonunun antisimetrik olmasından dolayı korelasyon enerjisi ortaya çıkar ve buda farklı spinli elektronlar arasındaki etkileşme enerjisidir.

Enerjinin açık bir ifadesi moleküler dalga fonksiyonu  $\psi$ 'ye bağımlı ise, bu model Hartree - Fock (HF) modeli olarak bilinir. HF modeli korelasyon yani etkileşim enerjisini dikkate almaz.

Enerji ifadesi elektron yoğunluğu  $\rho$ 'ya bağlı ise, model bu yoğunluk fonksiyonu modeli DFT olarak bilinir.

Değiş - tokuş ve korelasyon enerjisi toplam elektron yoğunluğu fonksiyonunun bir integrali olarak bulunur.

$$E_{XC} = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC} [\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (7.34)$$

Elektron yoğunluk matrisi  $\rho(r)$ , Kohn-Sham yörüngelerinden ( $\psi_i$ ) tayin edilir. N elektronlu bir sistem için, aşağıdaki ifade gösterilmiştir.

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^N |\psi_i|^2 \quad (7.35)$$

Korelasyon değiş-tokuş potansiyeli  $V_{XC}$ , değiş-tokuş korelasyon enerjisinin fonksiyonel türevidir.

$$V_{XC}(\rho) = \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho} \quad (7.36)$$

Eğer  $E_{XC}$  bilinirse,  $V_{XC}$  hesaplanabilir.

Kohn-Sham denklemleri öz uyumlu alan (SCF) biçimde çözülr. Öncelikle  $E_{XC}$  hesaplanabilmesi için bir yük yoğunluğuna ihtiyaç vardır. Yük yoğunluğunu bulmak için, Kohn-Sham yörüngelerine bir giriş tahmini vermeye gerek duyulur. Yoęunluęa bağlı  $E_{XC}$  fonksiyonundan,  $V_{XC}$  terimi hesaplanır.

### 7.5.1. B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi

Dalga mekaniğine dayanan HF teorisi, değiş-tokuş enerjisi için iyi bir sonuç vermez. Bu teori korelasyon enerjilerini hesaplayamaz. Ancak kinetik enerji için uygun bir ifade verir. Sadece DFT, moleküllerin değiş-tokuş ve korelasyon enerjilerini daha iyi vermesi nedeni ile tam enerji ifadesi için yalnız HF ve DFT modelleri yerine bu modellerin her ikisinin de enerji ifadeleri toplam elektronik enerji ifadesinde kullanılmıştır. Bunun sonucunda da karma modeller üretilmiştir. Bu modeller, toplam enerjiyi, bağ uzunlukları ve iyonizasyon enerjileri gibi birçok büyüklüğü saf modellerden daha iyi hesaplamaktadır.

Bir karma model, bu enerji ifadelerini birleştirek yeni bir enerji ifadesi elde edebilir. (Hohenberg, 1964; Becke, 1993), değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi  $E_{KARMA}^{XC}$  için aşığıdaki karma modeli ortaya çıkarmıştır.

$$E_{KARMA}^{XC} = c_{HF} E_{HF}^X + c_{DFT} E_{DFT}^{XC} \quad (7.37)$$

Burada  $c$ 'ler sabitlerdir. Becke'nin önerdięi karma modeller BLYP ve B3LYP dir. Bu karma modellerin en iyi sonuç verenlerinden biri olan LYP korelasyon enerjili, üç parametrelili Becke karma metodu olan B3LYP'dir.

## 8. MATERYAL VE YÖNTEM

### 8.1. Ölçüm Sistemleri ve Kullanılan Cihazlar

#### 8.1.1. X – Işını Sistemleri

Yapısı aydınlatılmaya çalışılan her üç kristal için yapılan tek kristal X – ışını kırınımı deneylerinde, uygun boyutlardaki tek kristallerin verileri Fizik Bölümü X – ışınları Laboratuvarındaki STOE IPDS II difraktometresi ile MoK $\alpha$  ışıması kullanılarak elde edilmiştir. Veri toplama ve indirgeme süreçlerinde sırasıyla X-AREA (Stoe ve Cie, 2002) ve X-RED (Stoe ve Cie, 2002) programları kullanılmıştır. Yapılar, direkt metotlar yöntemini kullanan SHELXS- 97 (Scheldrick, 1997) yapı çözüm programı ile çözülüp, tam matris en küçük kareler yöntemini kullanan SHELXL-97 (Scheldrick, 1997) programı ile arıtılarak sonuçlar elde edilmiştir. Kristal yapılara ait moleküler şekillerin çizimi ve geometrik hesaplamalarda, WinGX (Farrugia, 1999) paket programı altında çalışan ORTEPIII (Farrugia, 1997) programı kullanılmıştır.

#### 8.1.2. Teorik Hesaplamalar

##### 8.1.2.1. Gaussian 03W Programı

Gaussian 03W, moleküllerin özelliklerini ortaya çıkarmak için kullanılan bir moleküler modelleme programıdır. Gaussian 03W; moleküler mekanik, yarı-deneysel ve ab-initio yöntemlerini içeren, çok sayıda teori ve temel set seçeneğine sahip olan oldukça kapsamlı bir programdır.

Gaussian 03W programı ile atom ve moleküllerin enerjileri belirlenebilir, geometrik optimizasyonları yapılabilir ve enerjiye bağlı olan titreşim frekansları, kuvvet sabitleri ve dipol momentleri hesaplanabilir. Program potansiyel enerji yüzeyinde dolaşarak minimumlar, geçiş halleri ve tepkime güzergahını tarayabilir, molekül dalga fonksiyonunun kararlılığını test edebilir. Ayrıca IR ve Raman spektrumları, termokimyasal özellikleri, bağ ve tepkime enerjileri, molekül orbitalleri, atom yükleri, çok kutuplu momentler, NMR ve manyetik duyarlılık titreşimsel şiddetleri, elektron ilgisi ve iyonlaşma enerjileri, kutuplanabilirlik ve hiper kutuplanma, elektrostatik potansiyel ve elektron yoğunluğu gibi pek çok özelliğin atomlar ve moleküller için hesaplanmasına olanak tanır. Tüm bu özellikler gaz fazında, çözelti içinde ve kristal

yapılarında hesaplanabilir. Hesaplamalarda atom veya molekülün temel hali ya da uyarılmış hali kullanılabilir.

#### **8.1.2.2. Gauss View Programı**

Bu program Gaussian 03W programının içine eklenmiş bir grafik ara yüzü programıdır. Gauss View programı molekülleri görsel hale getirip onları istediğimiz gibi döndürmemize, hareket ettirmemize, moleküllerde değişiklik yapmamıza ve Gaussian programında çalışılmış bir molekül için hesaplanmış olan sonuçları grafiksel olarak incelememize olanak sağlar. Bu sonuçlar; optimize edilmiş moleküler yapılar, moleküler orbitaller, elektrostatik potansiyel yüzeyi, atomik yükler, IR, Raman, NMR spektrumları, titreşim frekanslarına bağlı normal mod animasyonları gibi sıralanabilir.

Bu tez çalışmasında incelenen moleküllerin teorik hesaplamaları, Hartree–Fock (HF) ve Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT) yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yapılan DFT hesaplamalarında Becke'nin üç-parametreliliği değiş-tokuş fonksiyoneli (Becke, 1988; Becke, 1993a, b) ve Lee, Yang ve Parr'ın korelasyon fonksiyoneli (Lee ve ark., 1988) içeren ve en yaygın kullanıma sahip değiş-tokuş-korelasyon fonksiyonellerinden biri olan B3LYP karma fonksiyoneli kullanılmıştır. Baz seti olarak 6-31G(d, p) kullanılmıştır.

Teorik hesaplamalarda, standart olarak çizilen molekül geometrisinden yola çıkarak yapılan hesaplamalarla karşılaştırıldığında sonuç üzerinde herhangi bir değişikliğe sebep olmaması nedeniyle başlangıç geometrisi olarak X-ışını kırınım verilerinden elde edilen kesirsel koordinatlar kullanılmıştır. Komplekslerin geometri optimizasyonları, moleküler enerjileri, IR ve NMR spektrumları, dipol momentleri, hem HF hem de DFT yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır.

#### **8.1.2.3. Teorik Hesaplama Yöntemi**

Bu tez çalışmasında incelenen moleküllerin teorik hesaplamaları, HF ve DFT yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yapılan DFT hesaplamalarında B3LYP karma fonksiyoneli kullanılmıştır. Baz seti olarak 6-31G(d, p) baz seti seçilmiştir.

Teorik hesaplamalarda, standart olarak çizilen molekül geometrisinden yola çıkarak yapılan hesaplamalarla karşılaştırıldığında sonuç üzerinde herhangi bir değişikliğe sebep olmaması nedeniyle başlangıç geometrisi olarak X – ışını kırınım verilerinden elde edilen kesirsel koordinatlar kullanılmıştır. Moleküllerin geometri

optimizasyonları, IR ve NMR spektrumları, hem HF hem de DFT yöntemi kullanılarak hesaplanırken, sınır orbitalleri sadece DFT yöntemi ile hesaplanmıştır. Elektronik yapı yöntemleri kullanılarak moleküllerin titreşim frekansları hesaplanırken çoğu kez teorik olarak hesaplanan frekans değerleri bir skala ile çarpılır ve böylelikle teorik değerlerin deneysel değerlere daha fazla uyuşması sağlanır. Bu tez çalışmasında hesaplanan titreşim frekansları için HF/6-31G(d, p) için 0.8992, B3LYP/6-31G(d, p) için 0.9627 skala faktörleri kullanıldı (Jeffrey Merrick ve ark., 2007).

Moleküllerin NMR kimyasal kayma değerlerini belirlemek için GIAO (Gauge-Independent Atomic Orbital) (Dodds ve ark., 1977; Wolinski ve ark., 1990) yöntemi kullanılmış ve referans olarak TMS [Tetrametilsilan,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ ] alınmıştır. TMS için Dimetilsülfoksit (DMSO) çözücüsü seçilerek hesaplanan  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$ -NMR kimyasal kayma değerleri HF/6-31G(d, p) için 32.33 ve 203.57 ppm, B3LYP/6-31G(d, p) için ise 32.38 ve 193.75 ppm'dir.

### 8.1.3. FT-IR Ölçümleri

Moleküllerin IR çalışmalarında Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan Bruker Vertex 80V FT-IR spektrometresi kullanıldı. Sentezlenen katı formdaki kristaller ezilerek toz haline getirildi ve KBr ile disk haline getirilerek 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  aralığında FT-IR spektrumları kaydedildi.

### 8.1.4. NMR Ölçümleri

Moleküllerin  $^1\text{H}$ -NMR ve  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumları DMSO- $d_6$  çözücüsü kullanılarak Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan *Bruker DPX-400 FT-NMR* spektrometresi ve Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan *AC-200 Bruker FT-NMR* spektrometresi ile alındı.

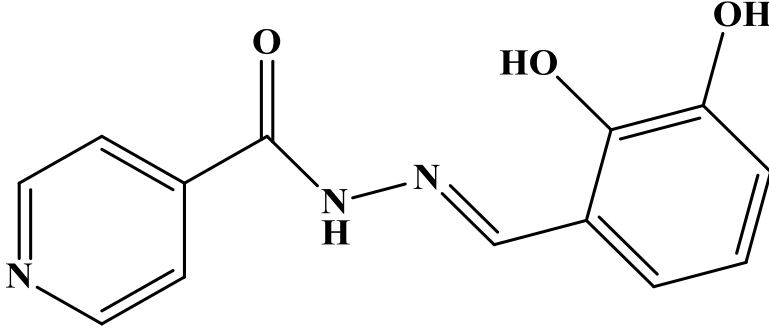
### 8.1.5. UV-Vis Ölçümleri

Bütün komplekslerin elektronik spektrumları, çözücü olarak DMSO kullanılarak, *Unicam UV2* marka *UV/Vis spektrometresinde* 200-900 nm aralığında kaydedildi.

## 8.2. Bileşiklerin Sentezlenmesi

### 8.2.1. İzonikotinik Asit [1- (2,3-dihidroksifenil)metiliden]hidrazit

#### [C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>] (I) Tek Kristalinin Sentezi

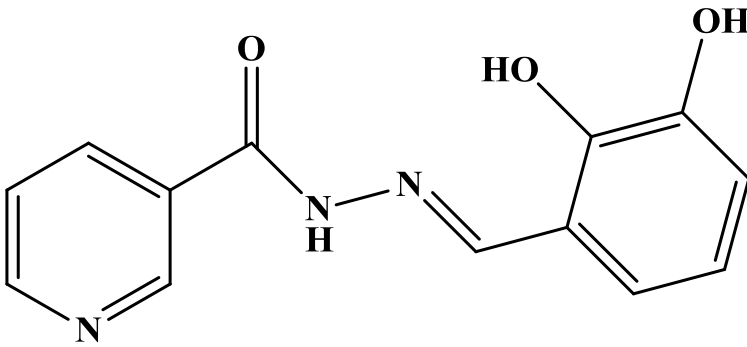


**Şekil 8.1.** [C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>] (I) Tek kristalinin kimyasal diyagramı

Nikotinik asit hidrazit (1.4 g, 10 mmol) etanol (15 ml) içinde çözülmüştür. Bu çözüm için etanol (10 ml) içinde damla damla 2,3-dihidroksi benzaldehit (1.38 g, 10 ml) eklenmiştir. Reaksiyon karışımı 5 saat geri soğutucu altında kaynatılmış ve açık sarı renk alıncaya kadar oda sıcaklığında soğutulmuştur. Oluşan sarı ürün filtrasyon ile süzdürülmüş, sonrasında soğuk etanol ile yıkanmıştır. X – ışını analizi için uygun parlak kristaller alkollü çözümünden 10 gün içinde buharlaşmayla elde edilmiştir. Verim: %79.

### 8.2.2. Nikotinik Asit [1- (2,3-dihidroksifenil)metiliden]hidrazit

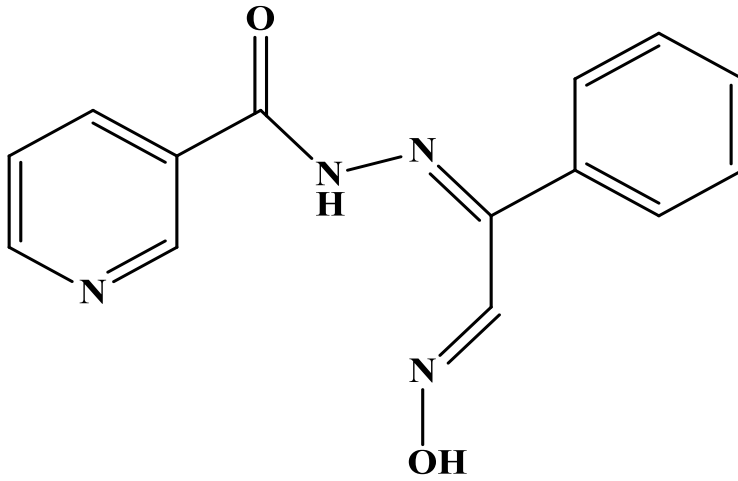
#### [C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>] (II) Tek Kristalinin Sentezi



**Şekil 8.2.** [C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>] (II) Tek kristalinin kimyasal diyagramı

Nikotinik asit hidrazit (0.20 g, 1.5 mmol) sıcak susuz etanol (15 ml) içinde çözülmüştür. Bu çözüm için susuz etanol (15ml) içinde damla damla 2,3-dihidroksi benzaldehyt (0.21 g, 1.5 mmol) ve trietilamin bir damla eklenmiştir. Reaksiyon karışımı 4 saat için geri soğutucu altında kaynatılmış ve oluşan sarı ürün filtrasyon ile süzdürülmüş, sonrasında etanol ile yıkanmış ve katı bileşik kristalleri vermek için metanol-asetonitrilde kristalize edilmiştir. Verim: %51.

**8.2.3. (Z)-N'-[(E)-2-(hidroksimino)-1-feniletilden]nikotinohidrazit**  
**[C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>] (III) Tek Kristalinin Sentezi**



**Şekil 8.3.** [C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>] (III) Tek kristalinin kimyasal diyagramı

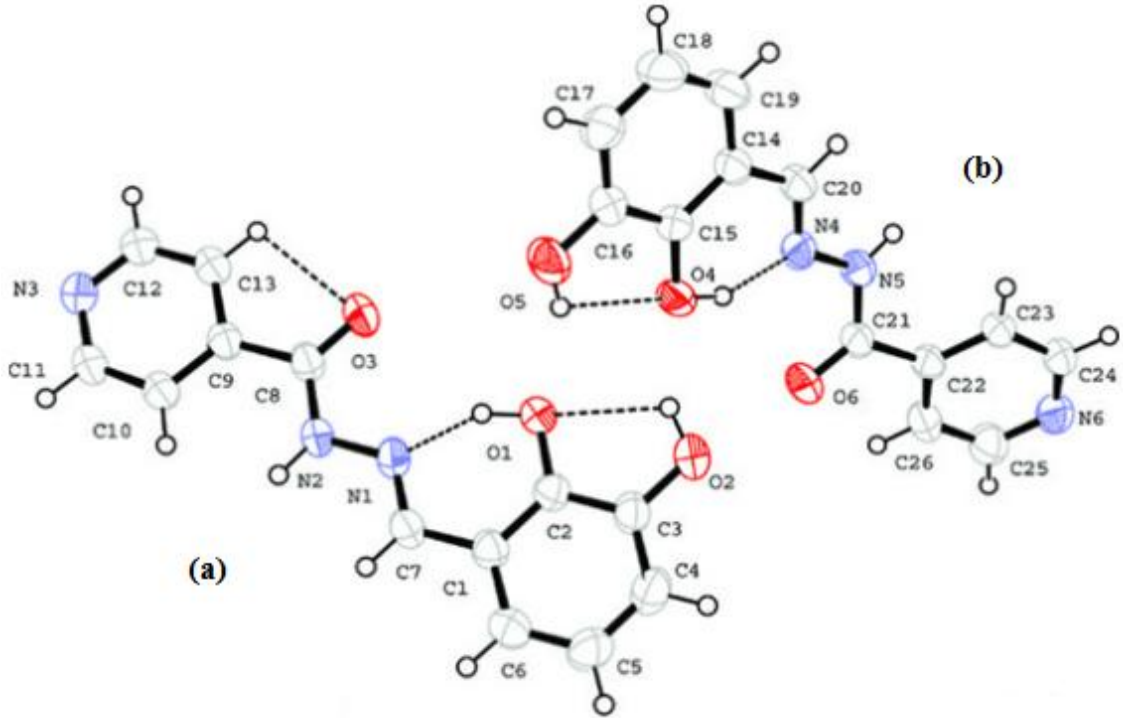
İzonitrozoasetofenon (0.15 g, 1 mmol) ve 1 mmol nikotinik asit hidrazit türevi (0.14 g) 20 ml mutlak etanolde (sıcak susuz) çözüldü. Üzerine birkaç damla soğuk asetik asit ilave edilip, 4-8 saat geri soğutucu altında ısıtılarak karıştırıldı. Soğutulan çözeltilerden ayrılan katı ürünler süzüldü. Elde edilen ligantlar etanol ve asetondan tekrar kristallendirildi. Verim: %74.

## 9. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 9.1. X – Işını Kırınım Çalışmaları

Bu bölümde, fenol, piridin, monoksim ve hidrazon gibi grupları içeren üç adet bileşik için kristal yapı analizi yapılmıştır. Ayrıca HF ve DFT yöntemleri kullanılarak kristallerin teorik geometrileri belirlenmeye çalışılmıştır. Aşağıda, bu kristallerle ilgili daha detaylı yapı analizi sonuçları ve teorik hesaplamalar sonucu elde edilen moleküler geometrilerle olan karşılaştırmaları verilmiştir.

#### 9.1.1. $[C_{13}H_{11}N_3O_3]$ (I) Tek Kristalinin Yapı Tayini ve Tartışma



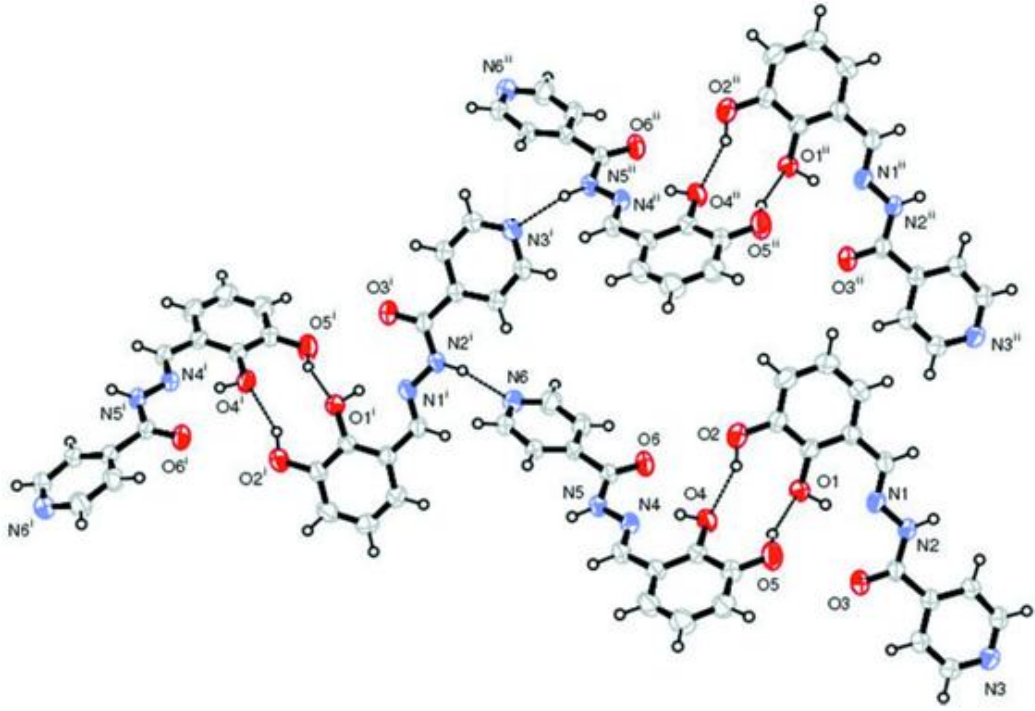
**Şekil 9.1.**  $[C_{13}H_{11}N_3O_3]$  (I) Kristalinin moleküler yapısını gösteren asimetrik birim gösterimi (%50 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş ORTEP3 diyagramı). Kesikli çizgiler molekül (a) ve molekül (b) için olası molekül içi hidrojen bağı etkileşmelerini ifade etmektedir.

$[C_{13}H_{11}N_3O_3]$  (I) Kristalinin moleküler yapısını gösteren çizimi Şekil 9.1.de, moleküller arası bağlanma şekillerini gösteren paketlenme çizimi Şekil 9.2. ve 9.3.te, hidrojen bağlarına ait geometrik parametreler Çizelge 9.1.de, kristal parametreleri, veri toplama ve arıtım sürecindeki ayrıntılar Çizelge 9.2.de verilmiştir.

Aminler ile aldehitlerin kondensasyon reaksiyonu sonucu oluşan  $[C_{13}H_{11}N_3O_3]$  **(I)** molekülünün kristal sistemi monoklinik yapıda olup, uzay grubu  $P 2_1/c$ 'dir ve Şekil 9.1.de gösterildiği gibi asimetrik birimde bağımsız iki molekül ile kristallenmiştir. Molekül (a), neredeyse düzlemsel iken; molekül (b), bükülmüştür (düzlemsel değildir). Bu moleküllerin fenol, piridin ve hidrazon ( $C=N-N$ ) olmak üzere üç gruptan oluştuğu ve hidrazon grubunun ( $C=N$ ) E izomer yapısına sahip olduğu görülmektedir. Piridin ve fenol halkaları arasındaki dihedral açılar sırasıyla  $2.42(9)^\circ$  ve  $28.02(6)^\circ$  olarak hesaplandı. Ayrıca moleküllerde aminler ile aldehitler arasında gerçekleşen reaksiyon sonucu oluşan, içinde azometin ( $C=N$ ) bulunduran Schiff baz (İmin) görülmektedir.

Moleküllerin bağ uzunlukları incelendiğinde,  $N1-N2$  ve  $N4-N5$  [ $1.3726(15)$  Å ve  $1.3679(16)$  Å] bağlarının literatürdeki  $N-N$  [ $1.405(6)$  Å] bağından daha kısa olduğu görüldü. Bu nedenle hidrazon grubunda delokalize çift bağ bulunduğu öne sürülebilir. Ayrıca azometin grubundaki  $C7=N1$  ve  $C20=N4$  [ $1.276(2)$  Å,  $1.278(18)$  Å] bağlarının çift bağ karakterinde oldukları için moleküllerdeki diğer karbon-azot tek bağlarından [ $C7-N1 = 1.358(18)$  Å,  $C20-N4 = 1.357(19)$  Å...] daha kısa oldukları söylenebilir. Bu bağ uzunlukları literatüre uygundur (Zülfikaroğlu ve ark., 2009). Benzer şekilde, karbonil grubunda yer alan  $C8=O3$  ve  $C21=O6$  [ $1.2174(16)$  Å,  $1.2145(17)$  Å] bağları da çift bağ karakterindedir ve bu nedenle  $C-O$  [ $C2-O1 = 1.3630(17)$  Å,  $C15-O4 = 1.3644(17)$  Å...] tek bağlarından daha kısadır diyebiliriz. Karşılaştırmalardan da görüldüğü üzere, asimetrik birimdeki moleküllerin bağ uzunluklarında önemli farklılıklar gözlenmedi (Çizelge 9.3.).

$[C_{13}H_{11}N_3O_3]$  **(I)** Bileşiğindeki, birbirinden bağımsız her iki molekül için, Schiff bazlarda görülen,  $O-H\cdots O$  ve  $O-H\cdots N$  molekül içi hidrojen bağları bulunmaktadır ve bu bağlardan,  $O-H\cdots N$  bağlarının daha kuvvetli olduğu gözlemlendi (Çizelge 9.1.). Moleküller, Şekil 9.2.de görüldüğü gibi kuvvetli hidrojen bağları ( $O2-H_2O\cdots O4$  ve  $O5-H_5O\cdots O1$ ) ile dimer yapı oluşturmaktadır. Ayrıca moleküller üç boyutlu uzayda  $N-H\cdots N$  moleküller arası hidrojen bağları ile paketlenmektedir ve bunun yanı sıra moleküller arası  $C-H\cdots N$  ve  $C-H\cdots O$  bağları da üç boyutta paketlenmeye yardımcı olmaktadır (Şekil 9.3., Çizelge 9.1.).

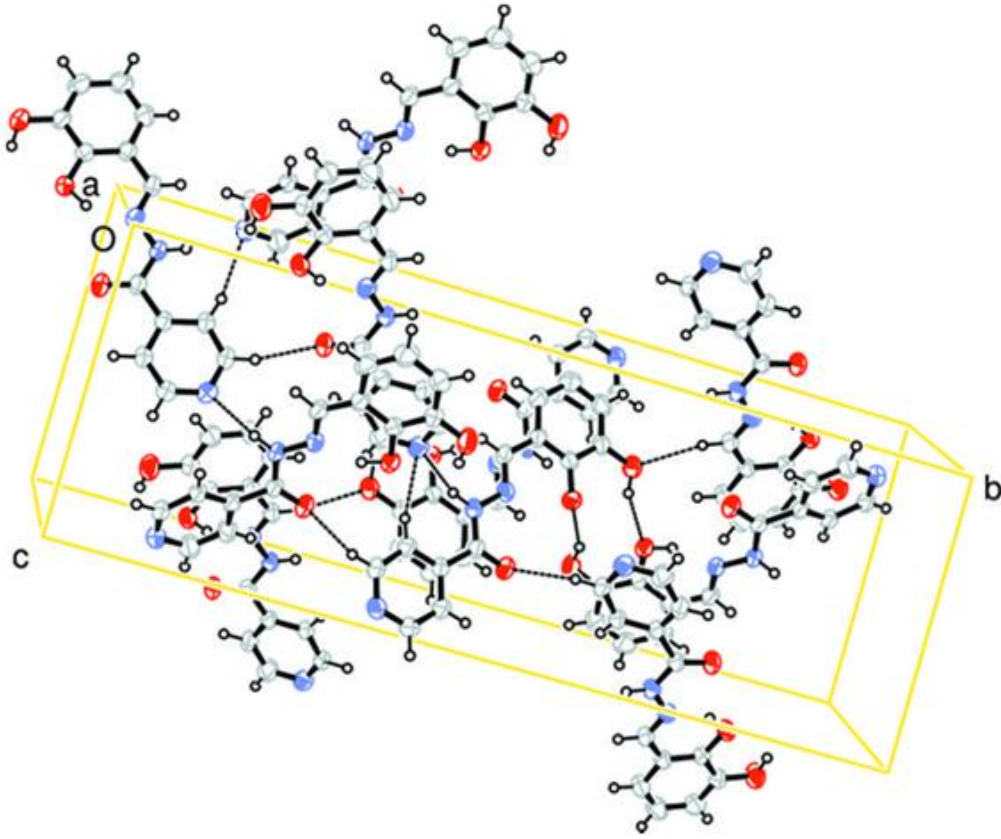


**Şekil 9.2.**  $[C_{13}H_{11}N_3O_3]$  (**I**) Kristalinin moleküller arası O—H $\cdots$ O dimer etkileşiminin paket gösterimi. Kesikli çizgiler moleküller arası hidrojen bağlarını göstermektedir

**Çizelge 9.1**  $[C_{13}H_{11}N_3O_3]$  (**I**) Kristaline ait hidrojen bağı geometrisi (Å, °)

| D—H $\cdots$ A                     | D—H       | H $\cdots$ A | D $\cdots$ A | D—H $\cdots$ A |
|------------------------------------|-----------|--------------|--------------|----------------|
| O1—H1O $\cdots$ N1                 | 0.96(2)   | 1.65(2)      | 2.5281(15)   | 149.7(18)      |
| N2—H2N $\cdots$ N6 <sup>i</sup>    | 0.913(18) | 2.051(17)    | 2.9407(17)   | 164.7(15)      |
| O2—H2O $\cdots$ O1                 | 0.96(2)   | 2.20(2)      | 2.7022(14)   | 111.3(15)      |
| O2—H2O $\cdots$ O4                 | 0.96(2)   | 1.97(2)      | 2.8605(15)   | 153.3(18)      |
| O4—H4O $\cdots$ N4                 | 0.97(2)   | 1.65(2)      | 2.5441(15)   | 151.2(19)      |
| C13—H13 $\cdots$ O3                | 0.977(19) | 2.421(18)    | 2.777(2)     | 100.90(19)     |
| O5—H5O $\cdots$ O1                 | 0.91(2)   | 1.96(2)      | 2.8138(16)   | 154(2)         |
| O5—H5O $\cdots$ O4                 | 0.91(2)   | 2.25(2)      | 2.7171(16)   | 111.6(18)      |
| C10—H10 $\cdots$ N6 <sup>i</sup>   | 0.964(17) | 2.429(17)    | 3.369(2)     | 164.8(15)      |
| N5—H5N $\cdots$ N3 <sup>ii</sup>   | 0.900(18) | 2.129(17)    | 2.9914(18)   | 160.2(14)      |
| C11—H11 $\cdots$ O6 <sup>iii</sup> | 0.953(18) | 2.317(18)    | 3.2485(18)   | 165.4(13)      |
| C24—H24 $\cdots$ O3 <sup>iv</sup>  | 0.949(18) | 2.395(18)    | 3.3373(18)   | 172.1(14)      |

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



**Şekil 9.3.**  $[C_{13}H_{11}N_3O_3]$  (I) Kristalinin birim hücre istiflenmesi. Kesikli çizgiler moleküller arası hidrojen bağlarını göstermektedir

**Çizelge 9.2.**  $[C_{13}H_{11}N_3O_3]$  (I) Molekülüne ait kristal verileri, data toplama ve arıtım değerleri

|                                                                                 |                                |
|---------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|
| <b>Kimyasal formül</b>                                                          | $C_{13}H_{11}N_3O_3$           |
| <b>Moleküler Ağırlık (<math>M_r</math>)</b>                                     | 257.25                         |
| <b>Sıcaklık (K)</b>                                                             | 296                            |
| <b>Dalgaboyu (Å)</b>                                                            | 0.71073                        |
| <b>Kristal Sistemi</b>                                                          | Monoklinik                     |
| <b>Uzay Grubu</b>                                                               | $P 2_1/c$                      |
| <b>a (Å), b (Å), c (Å)</b>                                                      | 7.7781(2), 30.0719, 10.5116(3) |
| <b><math>\alpha</math> (°), <math>\beta</math> (°), <math>\gamma</math> (°)</b> | 90.00, 101.551(2)°, 90.00      |
| <b>Birim Hücresinin Hacmi (V) (Å<sup>3</sup>)</b>                               | 2408.89(11)                    |
| <b>Birim Hücredeki Molekül Sayısı (Z)</b>                                       | 8                              |
| <b>Radyasyon Tipi</b>                                                           | Mo K $\alpha$                  |
| <b>Çizgisel Soğurma Katsayısı (<math>\mu</math>) (mm<sup>-1</sup>)</b>          | 0.10                           |

**Çizelge 9.2. (devamı) [C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>] (I) Molekülüne ait kristal verileri, data toplama ve arıtım değerleri**

|                                                                          |                    |
|--------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| <b>Kristal Formu, Rengi</b>                                              | Prism, Sarı        |
| <b>Kristal Boyutları (mm<sup>3</sup>)</b>                                | 0.53 × 0.31 × 0.19 |
| <b>Difraktometre</b>                                                     | STOE IPDS 2        |
| <b>Veri Toplama Yöntemi</b>                                              | Rotasyon yöntemi   |
| <b>Ölçülen Yansıma Sayısı</b>                                            | 34859              |
| <b>Bağımsız ve Gözlenen Yansıma Sayısı</b>                               | 5118, 3512         |
| <b>Gözlenen Yansımalar için Kriter</b>                                   | $I > 2\sigma(I)$   |
| $\theta_{\max}$ , $\theta_{\min}$ , $R_{\text{int}}$                     | 26.8°, 1.4°, 0.049 |
| <b>Soğurma Düzeltmesi (<math>T_{\min}</math>, <math>T_{\max}</math>)</b> | 0.961, 0.984       |
| $R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$ , $wR(F^2)$ , $S$                                | 0.038, 0.084, 1.02 |
| <b>Parametre Sayısı</b>                                                  | 432                |
| <b>Sönüm Katsayısı</b>                                                   | 0.0038(6)          |
| $(\Delta/\sigma)_{\max}$                                                 | 0.001              |
| $\Delta\rho_{\max}$ (e / Å <sup>-3</sup> )                               | 0.14               |
| $\Delta\rho_{\min}$ (e / Å <sup>-3</sup> )                               | -0.10              |

Hesaplanan geometrik parametrelerin deneysel veriler ile ne kadar uyum içerisinde olduğunu ve doğruluk derecesini anlayabilmek için HF ve B3LYP metotlarıyla, 6-31G(d, p) (ya da 6-31G\*\*) baz setini kullanarak [C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>] (I) kristalinin moleküler yapısı optimize edildi, bağ uzunlukları, bağ açıları ve hata kareleri ortalamasının karekökü (RMSE) değerleri hesaplandı. Çizelge 9.3.te görüldüğü gibi, HF ve B3LYP yöntemleriyle taban durumda optimize edilen geometrik parametreler (bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları) deneysel parametreler ile karşılaştırıldı ve konformasyonel farklılıklar gözlemlendi. Fenol (A) ve piridin (B) halkaları arasındaki dihedral açıları HF için 33.54° (A/B) ve B3LYP için 29.70° (A/B) olarak hesaplandı (Şekil 9. 4.).

DFT optimize bağ uzunlukları, genellikle elektron korelasyon dahil edilmesi nedeniyle daha uzun ve daha doğrudur. Ancak molekül için deneysel ve hesaplanan bağ uzunlukları arasındaki en büyük fark incelendiğinde HF için 0.1270 Å ve B3LYP için 0.1341 Å olduğu görüldü. Buradan ve Çizelge 9.3.ten de anlaşıldığı üzere bağ

uzunlukları ve torsiyon açıları için HF metodu, bağ açıları için ise B3LYP metodu deneysel sonuçlarla daha uyumludur.

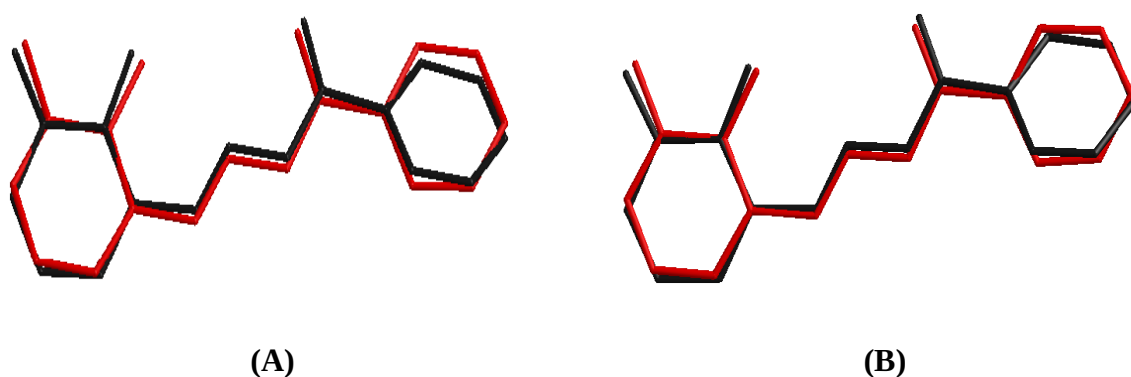
**Çizelge 9.3.** [C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>] (**I**) Kristaline ait deneysel ve teorik olarak elde edilmiş bazı geometrik parametreler

| Parametreler         | Deneysel   | Hesaplanan (6-31G(d, p)) |          |
|----------------------|------------|--------------------------|----------|
|                      |            | HF                       | B3LYP    |
| Bağ uzunlukları (Å)  |            |                          |          |
| C1-C7                | 1.450(2)   | 1.4679                   | 1.4509   |
| C2-O1                | 1.3630(17) | 1.3482                   | 1.3625   |
| C3-O2                | 1.3669(18) | 1.3412                   | 1.3514   |
| C7-N1                | 1.2782(18) | 1.2568                   | 1.2897   |
| C8-N2                | 1.3582(18) | 1.3660                   | 1.3847   |
| C8-C9                | 1.5023(19) | 1.5042                   | 1.5030   |
| C12-N3               | 1.328(2)   | 1.3218                   | 1.3405   |
| C20-N4               | 1.276(2)   | 1.2569                   | 1.2898   |
| C21-N5               | 1.3571(19) | 1.3659                   | 1.3843   |
| N1-N2                | 1.3726(15) | 1.3565                   | 1.3595   |
| N4-N5                | 1.3679(16) | 1.3563                   | 1.3594   |
| Bağ açıları (°)      |            |                          |          |
| O2—C3—C2             | 120.41(13) | 121.2772                 | 121.8485 |
| O3—C8—N2             | 123.06(13) | 123.6155                 | 122.8751 |
| O6—C21—N5            | 122.91(14) | 123.6211                 | 122.8856 |
| C7—N1—N2             | 119.80(12) | 119.0740                 | 119.5198 |
| C8—N2—N1             | 116.67(12) | 118.9013                 | 119.3886 |
| C20—N4—N5            | 120.22(12) | 119.0659                 | 119.1894 |
| C21—N5—N4            | 116.50(12) | 118.9614                 | 119.5198 |
| C2—O1—H1O            | 104.8(12)  | 111.4896                 | 108.7455 |
| C3—O2—H2O            | 109.8(13)  | 112.3116                 | 111.8406 |
| C15—O4—H4O           | 103.7(12)  | 111.4842                 | 108.7511 |
| C16—O5—H5O           | 110.2(15)  | 112.3284                 | 111.8713 |
| Torsiyon açıları (°) |            |                          |          |
| C2—C1—C7—N1          | 2.7(2)     | 3.6989                   | 1.7525   |
| N2—C8—C9—C13         | 177.47(14) | 150.0340                 | 155.0580 |
| C15—C14—C20—N4       | 2.2(2)     | 1.5215                   | 0.5140   |
| O6—C21—C22—C26       | 20.5(2)    | 29.7104                  | 23.5805  |
| N5—C21—C22—C23       | 22.1(2)    | 31.3397                  | 25.6281  |

**Çizelge 9.6. (devamı)**  $[C_{13}H_{11}N_3O_3]$  (**I**) Kristaline ait deneysel ve teorik olarak elde edilmiş bazı geometrik parametreler

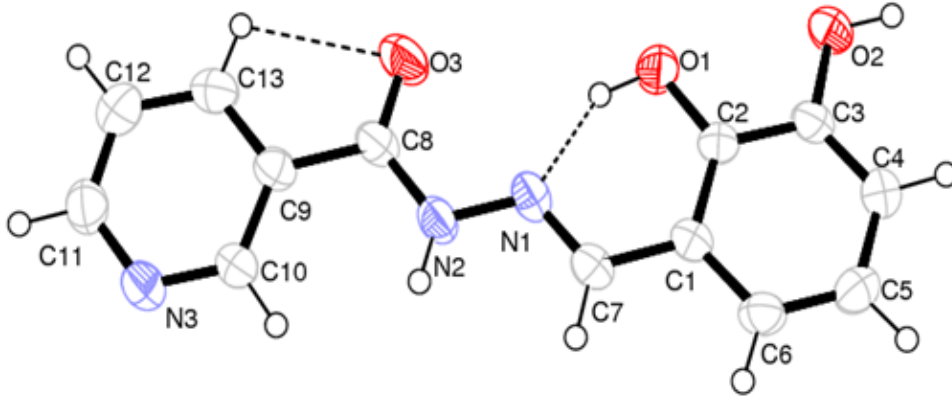
| Parametreler         | Deneysel   | Hesaplanan (6-31G(d, p)) |           |
|----------------------|------------|--------------------------|-----------|
|                      |            | HF                       | B3LYP     |
| Torsiyon açıları (°) |            |                          |           |
| O3—C8—N2—N1          | 0.7(2)     | 1.6259                   | 0.0716    |
| C7—N1—N2—C8          | 177.63(14) | 172.8191                 | 174.1754  |
| O6—C21—N5—N4         | 9.1(2)     | -1.2106                  | 0.4616    |
| C20—N4—N5—C21        | 174.77(14) | -172.4885                | -174.5011 |

Deneysel ve teorik olarak elde edilen geometrik yapıları bir bütün olarak karşılaştırmada kullanılacak en iyi yol yapıları üst üste bindirmektir. Şekil 9.4.te X - ışınları geometrisi ve hesaplanan geometrilerin örtüşmeleri görülmektedir. Deneysel ve teorik olarak elde edilen geometrik yapıların süperpozisyonundan ortaya çıkan RMSE değerleri HF için 0.312 Å, B3LYP için ise 0.278 Å'dur. Bu sonuçlara göre B3LYP yöntemi daha az hata payına sahiptir ve moleküler geometriyi HF yönteminden biraz daha iyi karakterize etmektedir. X - Işınları geometrisi ile hesaplanan geometrilerin tam olarak örtüşmemesinin nedeni; teorik hesaplamaların gaz fazındaki yalıtılmış tek bir molekülü, deneysel çalışmaların ise katı durumdaki kristalde diğer moleküllerle etkileşim içinde olan bir molekülü temel almasıdır.



**Şekil 9.4.**  $[C_{13}H_{11}N_3O_3]$  (**I**) Kristali için X – ışınları kırınımından elde edilen geometri (siyah) ile HF (A) ve DFT (B) yöntemleri kullanılarak belirlenen optimum geometrilerin (kırmızı) süperpozisyonunu gösteren çizim. Hidrojen atomları ihmal edilmiştir. RMSE = 0.312 Å (A), RMSE = 0.278 Å (B)

### 9.1.2. $[C_{13}H_{11}N_3O_3]$ (II) Tek Kristalinin Yapı Tayini ve Tartışma



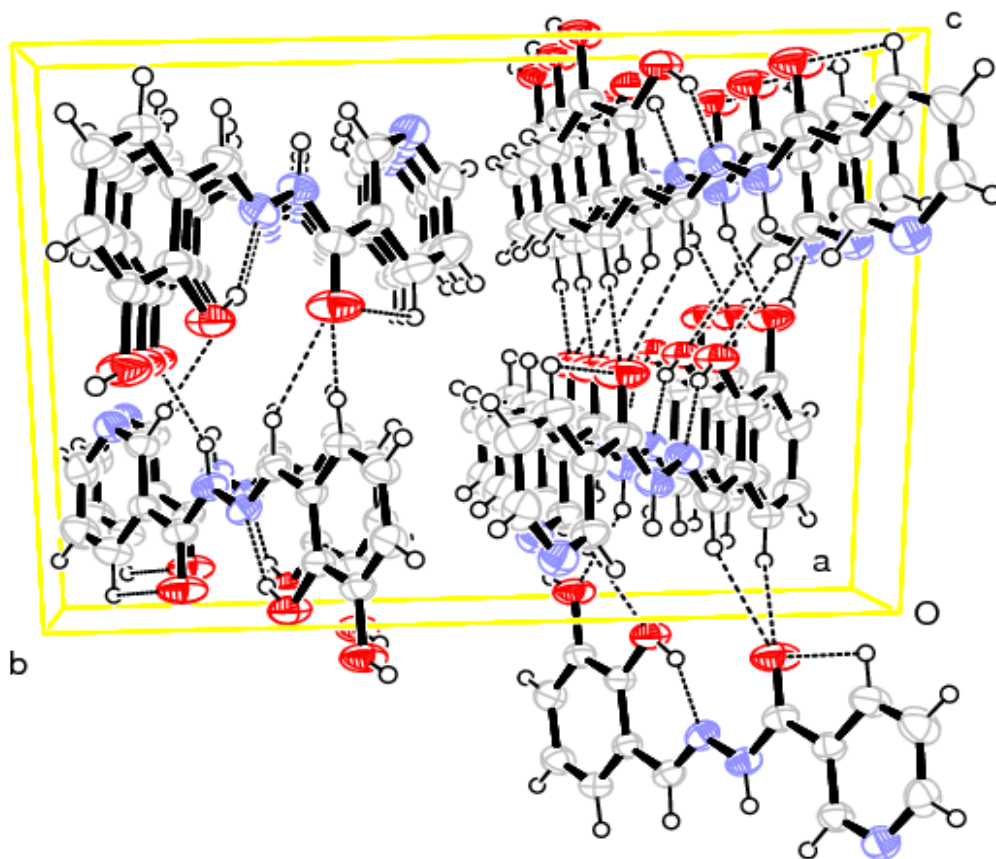
**Şekil 9.5.**  $[C_{13}H_{11}N_3O_3]$  (II) Kristalinin %50 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş ORTEP3 diyagramı. Kesikli çizgiler molekül içi C—H $\cdots$ O ve O—H $\cdots$ N hidrojen bağlarını temsil etmektedir

$[C_{13}H_{11}N_3O_3]$  (II) Kristalinin moleküler yapısını gösteren çizimi Şekil 9.5.te, moleküller arası bağlanma şekillerini gösteren paketlenme çizimi Şekil 9.6.da, hidrojen bağlarına ait geometrik parametreler Çizelge 9.4.te, kristal parametreleri, veri toplama ve arıtım sürecindeki ayrıntılar ise Çizelge 9.5.te verilmiştir.

$[C_{13}H_{11}N_3O_3]$  (II) Molekülü monoklinik yapıda olup uzay grubu  $P 2_1/c$ 'dir ve  $[C_{13}H_{11}N_3O_3]$  (I) molekülünün yapı izomeridir. Ayrıca piridin, fenol ve hidrazon olmak üzere üç gruptan oluştuğu söylenebilir. Hidrazon grubu yaklaşık olarak düzlemseldir ve E izomer göstermektedir. Hidrazon grubu ile piridin ve fenol gruplarının yaptığı dihedral açılar sırasıyla  $4.70^\circ$  ve  $4.60^\circ$ 'dir. Piridin ve fenol halkaları arasındaki dihedral açı ise  $7.87(0.07)^\circ$ 'dir.

Primer aminlerin aldehitlerle kondensasyon reaksiyonu sonucu oluşan ve karbon-azot çift bağıyla (N=CH) tanımlanan Schiff bazında, molekül içi O1—H10 $\cdots$ N1 [ $H\cdots A = 1.75(2) \text{ \AA}$ ] kuvvetli hidrojen bağı meydana geldiği görülmektedir (Şekil 9.5.). Ayrıca molekülde molekül içi C13—H13 $\cdots$ O3 [ $H\cdots A = 2.405(16) \text{ \AA}$ ] hidrojen bağı bulunmaktadır. Moleküldeki C7=N1 ve C8=O3 [ $1.2182(13) \text{ \AA}$  ve  $1.2769(15) \text{ \AA}$ ] bağları çift bağ karakterinde olduğu için, C—N ve C—O [C2—O1=  $1.3524(13) \text{ \AA}$ , C8—N2=  $1.3533(15) \text{ \AA}$ , C10—N3=  $1.3387(15) \text{ \AA}$  ve C11—N3=  $1.3346(17) \text{ \AA}$ ] tek bağlardan daha kısadır (Çizelge 9.6.). Hidrazon birimindeki N1—N2 bağ uzunluğu  $1.3693(13) \text{ \AA}$ 'dur ve bu değer literatürdeki N—N tek bağ uzunluğundan daha kısadır.

Molekül üç boyutlu uzayda moleküller arası C—H $\cdots$ O, O—H $\cdots$ N ve N—H $\cdots$ O hidrojen bağlarıyla paketlenmiştir (Şekil 9.6.). Bu bağlardan, O—H $\cdots$ N bağlarının daha kuvvetli olduğu gözlemlendi [H $\cdots$ A= 1.86(2) Å] (Çizelge 9.4.).



**Şekil 9.6.** [C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>] (II) Kristalinin birim hücre istiflenmesi. Kesikli çizgiler hidrojen bağ etkileşimlerini göstermektedir

**Çizelge 9.4.** [C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>] (II) Kristaline ait hidrojen bağı geometrisi (Å, °)

| D—H $\cdots$ A                     | D—H       | H $\cdots$ A | D $\cdots$ A | D—H $\cdots$ A |
|------------------------------------|-----------|--------------|--------------|----------------|
| O2—H2O $\cdots$ N3 <sup>i</sup>    | 0.91(2)   | 1.86(2)      | 2.715(13)    | 155.0(19)      |
| C6—H6 $\cdots$ O3 <sup>ii</sup>    | 0.940(15) | 2.567(15)    | 3.4025(15)   | 148.2(12)      |
| C7—H7 $\cdots$ O3 <sup>ii</sup>    | 0.970(15) | 2.536(15)    | 3.3983(15)   | 148.1(11)      |
| C10—H10 $\cdots$ O1 <sup>iii</sup> | 0.959(16) | 2.357(16)    | 3.2984(15)   | 167.1(12)      |
| N2—H7 $\cdots$ O2 <sup>iii</sup>   | 0.884(16) | 2.199(16)    | 2.9211(14)   | 138.6(13)      |
| O1—H10 $\cdots$ N1                 | 0.91(2)   | 1.75(2)      | 2.5698(12)   | 148.0(16)      |
| C13—H13 $\cdots$ O3                | 0.964(17) | 2.405(16)    | 2.7597(16)   | 101.3(11)      |

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

**Çizelge 9.5.** [C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>] (**II**) Molekülüne ait kristal verileri, data toplama ve arıtım değerleri

|                                                                      |                                                               |
|----------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| <b>Kimyasal Formül</b>                                               | C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> |
| <b>Moleküler Ağırlık (M<sub>r</sub>)</b>                             | 257.25                                                        |
| <b>Sıcaklık (K)</b>                                                  | 293                                                           |
| <b>Dalgaboyu (Å)</b>                                                 | 0.71073                                                       |
| <b>Kristal Sistem</b>                                                | Monoklinik                                                    |
| <b>Uzay Grubu</b>                                                    | P 2 <sub>1</sub> /c                                           |
| <b>a (Å), b (Å), c (Å)</b>                                           | 6.2681(3), 16.5309(7), 12.4197(6)                             |
| <b>α (°), β (°), γ (°)</b>                                           | 90.00, 111.603(4), 90.00                                      |
| <b>Birim Hücresinin Hacmi (V) (Å<sup>3</sup>)</b>                    | 1196.50(10)                                                   |
| <b>Birim Hücredeki Molekül Sayısı (Z)</b>                            | 4                                                             |
| <b>Radyasyon Tipi</b>                                                | Mo Kα                                                         |
| <b>Çizgisel Soğurma Katsayısı (μ) (mm<sup>-1</sup>)</b>              | 0.11                                                          |
| <b>Kristal Formu, Rengi</b>                                          | Prizma, Soluk sarı                                            |
| <b>Kristal Boyutları (mm<sup>3</sup>)</b>                            | 0.55 × 0.43 × 0.20                                            |
| <b>Difraktometre</b>                                                 | STOE IPDS 2                                                   |
| <b>Veri Toplama Yöntemi</b>                                          | Rotasyon yöntemi                                              |
| <b>Hesaplanan Yansıma Sayısı</b>                                     | 19619                                                         |
| <b>Bağımsız ve Gözlenen Yansıma Sayısı</b>                           | 2745, 2368                                                    |
| <b>Gözlenen Yansımalar için Kriter</b>                               | I > 2σ(I)                                                     |
| <b>θ<sub>max</sub>, R<sub>int</sub></b>                              | 27.5°, 0.027                                                  |
| <b>Soğurma Düzeltmesi (T<sub>min</sub>, T<sub>max</sub>)</b>         | 0.937, 0.982                                                  |
| <b>R[F<sup>2</sup> &gt; 2σ(F<sup>2</sup>)], wR(F<sup>2</sup>), S</b> | 0.035, 0.097, 1.06                                            |
| <b>Parametre Sayısı</b>                                              | 217                                                           |
| <b>Sönüm Katsayısı</b>                                               | 0.012(2)                                                      |
| <b>Δρ<sub>max</sub> (e / Å<sup>-3</sup>)</b>                         | 0.21                                                          |
| <b>Δρ<sub>min</sub> (e / Å<sup>-3</sup>)</b>                         | -0.14                                                         |

Hesaplanan geometrik parametrelerin deneysel verilerle ne kadar uyum içerisinde olduğunu ve doğruluk derecesini anlayabilmek için HF ve B3LYP metotlarıyla 6-31G(d, p) (ya da 6-31G\*\*) baz setini kullanarak [C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>] (**II**) kristalinin moleküler

yapısı optimize edildi, bağ uzunlukları, bağ açıları ve hata kareleri ortalamasının karekökü (RMSE) değerleri hesaplandı. Çizelge 9.6.da görüldüğü gibi, HF ve B3LYP yöntemleriyle taban durumda optimize edilen geometrik parametreler (bağ uzunlukları ve bağ açıları) deneysel parametreler ile karşılaştırıldı ve konformasyonel farklılıklar gözlemlendi. Fenol (A) ve piridin (B) halkaları arasındaki dihedral açılar HF için  $31.60^\circ$  (A/B) ve B3LYP için  $27.68^\circ$  (A/B) olarak hesaplandı (Şekil 9.7.).

Molekül için deneysel ve hesaplanan bağ uzunlukları arasındaki en büyük fark B3LYP için  $0.0317 \text{ \AA}$  ve HF için  $0.0172 \text{ \AA}$  hesaplandı. Buradan ve Çizelge 9.6.dan anlaşıldığı üzere bağ uzunlukları ve bağ açıları için HF, torsiyon açıları için ise B3LYP metodunun deneysel sonuçlarla daha uyumlu olduğu görülmektedir.

**Çizelge 9.6.**  $[\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_3]$  (II) Kristaline ait deneysel ve teorik olarak elde edilmiş bazı geometrik parametreler

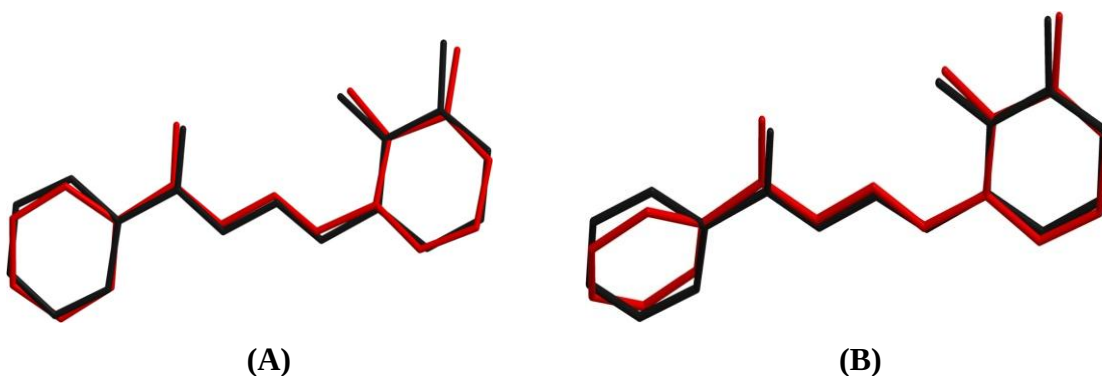
| Parametreler        | Deneysel    | Hesaplanan (6-31G(d, p)) |        |
|---------------------|-------------|--------------------------|--------|
|                     |             | HF                       | B3LYP  |
| Bağ uzunlukları (Å) |             |                          |        |
| C9—C8               | 1.4968(15)  | 1.4900                   | 1.4972 |
| C11—N3              | 1.3346(17)  | 1.3305                   | 1.3508 |
| C12—C11             | 1.3715(19)  | 1.3831                   | 1.3964 |
| C12—C13             | 1.3745(19)  | 1.3792                   | 1.3906 |
| C3—C2               | 1.3973(15)  | 1.4017                   | 1.4017 |
| C9—C10              | 1.3854(15)  | 1.3836                   | 1.3989 |
| C4—C3               | 1.3752(17)  | 1.3691                   | 1.3856 |
| C1—C7               | 1.4557(15)  | 1.4625                   | 1.4480 |
| C1—C2               | 1.4044(14)  | 1.3886                   | 1.4161 |
| C5—C6               | 1.3728 (17) | 1.3671                   | 1.3810 |
| O3—C8               | 1.2182(13)  | 1.2124                   | 1.2374 |
| C4—C3               | 1.3752(17)  | 1.3691                   | 1.3856 |
| C1—C7               | 1.4557(15)  | 1.4625                   | 1.4480 |
| C13—C9              | 1.3827(17)  | 1.3865                   | 1.4003 |
| C2—O1               | 1.3524(13)  | 1.3494                   | 1.3531 |
| C6—C1               | 1.3996(16)  | 1.3989                   | 1.4124 |
| C8—N2               | 1.3533(15)  | 1.3681                   | 1.3848 |
| O2—C3               | 1.3627(13)  | 1.3732                   | 1.3842 |
| C7—N1               | 1.2769(15)  | 1.2624                   | 1.2973 |
| C10—N3              | 1.3387(15)  | 1.3279                   | 1.3471 |

**Çizelge 9.6. (devamı) [C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>] (II)** Kristaline ait deneysel ve teorik olarak elde edilmiş bazı geometrik parametreler

| Parametreler         | Deneysel   | Hesaplanan (6-31G(d, p)) |           |
|----------------------|------------|--------------------------|-----------|
|                      |            | HF                       | B3LYP     |
| Bağ uzunlukları (Å)  |            |                          |           |
| N1—N2                | 1.3693(13) | 1.3865                   | 1.3910    |
| Bağ açıları (°)      |            |                          |           |
| C11—C12—C13          | 118.66(13) | 118.4472                 | 118.5667  |
| N3—C10—C9            | 123.18(11) | 122.6944                 | 123.4845  |
| N3—C11—C12           | 123.10(12) | 122.4551                 | 122.9917  |
| C6—C1—C2             | 119.10(10) | 120.5585                 | 120.6469  |
| C6—C5—C4             | 120.53(11) | 119.1880                 | 119.4771  |
| C6—C1—C7             | 119.69(10) | 118.3966                 | 119.8114  |
| C3—C4—C5             | 120.02(11) | 121.1410                 | 121.4411  |
| C2—C1—C7             | 121.21(10) | 121.0449                 | 119.5416  |
| C12—C13—C9           | 119.72(12) | 119.3919                 | 119.4344  |
| O1—C2—C3             | 117.04(9)  | 121.0449                 | 117.8008  |
| C5—C6—C1             | 120.35(11) | 120.3771                 | 120.1456  |
| O1—C2—C1             | 123.32(10) | 124.6000                 | 123.9062  |
| C11—N3—C10           | 117.71(11) | 118.9151                 | 117.6790  |
| C3—C2—C1             | 119.63(10) | 118.4676                 | 118.2929  |
| O2—C3—C4             | 123.81(10) | 123.5148                 | 124.2965  |
| O3—C8—N2             | 122.32(11) | 122.7194                 | 122.2700  |
| O2—C3—C2             | 115.86(10) | 116.2173                 | 115.7071  |
| O3—C8—C9             | 120.72(11) | 121.6705                 | 122.0982  |
| C4—C3—C2             | 120.33(10) | 120.2679                 | 119.9964  |
| N2—C8—C9             | 116.96(9)  | 115.6029                 | 115.6305  |
| C13—C9—C10           | 117.61(11) | 118.0752                 | 117.8353  |
| N1—C7—C1             | 118.64(10) | 121.6750                 | 120.1143  |
| C13—C9—C8            | 117.31(10) | 116.8234                 | 115.8622  |
| C7—N1—N2             | 119.42(10) | 120.3786                 | 120.3635  |
| C10—C9—C8            | 125.07(10) | 125.0772                 | 126.2944  |
| C8—N2—N1             | 117.04(9)  | 117.2712                 | 117.1985  |
| Torsiyon açıları (°) |            |                          |           |
| C7—C1—C2—O1          | 1.08(17)   | -0.02345                 | -0.0395   |
| N3—C11—C12—C13       | 0.2(2)     | -179.7948                | -0.4821   |
| C1—C2—C3—O2          | 178.52(10) | -179.9842                | -179.9909 |
| C1—C7—N1—N2          | 179.90(10) | 179.6075                 | -179.8960 |

**Çizelge 9.6. (devamı) [C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>] (II)** Kristaline ait deneysel ve teorik olarak elde edilmiş bazı geometrik parametreler

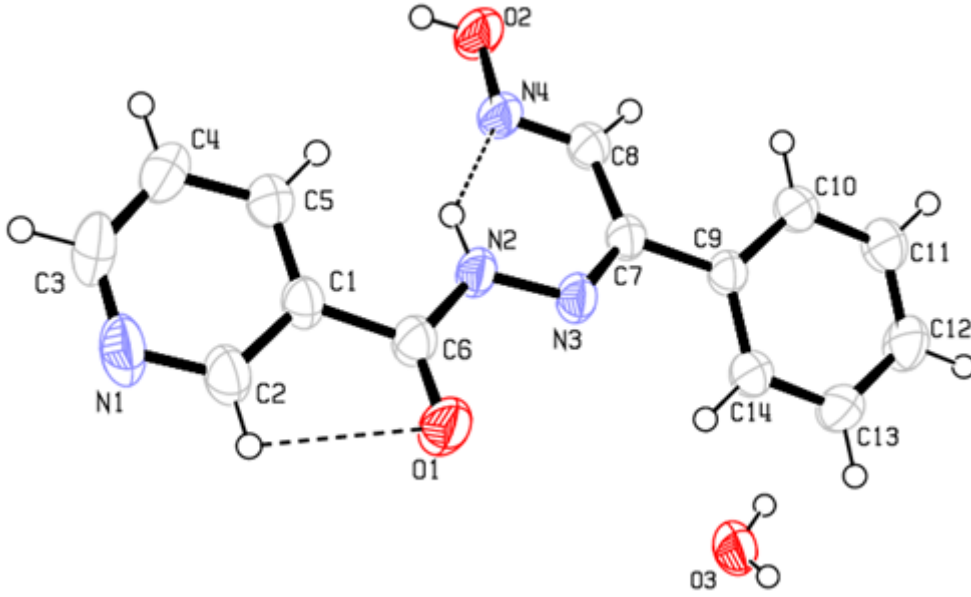
| Parametreler         | Deneysel   | Hesaplanan (6-31G(d, p)) |           |
|----------------------|------------|--------------------------|-----------|
|                      |            | HF                       | B3LYP     |
| Torsiyon açıları (°) |            |                          |           |
| O1—C2—C3—C4          | 178.25(11) | 179.9438                 | 179.9910  |
| O3—C8—N2—N1          | 0.73(18)   | 0.6480                   | -1.2896   |
| C6—C1—C7—N1          | 175.85(11) | -179.0092                | -179.7547 |
| C7—N1—N2—C8          | 179.09(11) | 172.3551                 | 178.6867  |
| N2—C8—C9—C13         | 177.95(11) | 155.7810                 | 173.5264  |
| C12—C11—N3—C10       | 1.2(2)     | 0.7750                   | 0.4726    |
| O3—C8—C9—C10         | 176.41(12) | 153.9706                 | 172.8730  |



**Şekil 9.7.** [C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>] (II) Kristali için X – ışınları kırınımından elde edilen geometri (siyah) ile HF (A) ve DFT (B) yöntemleri kullanılarak belirlenen optimum geometrilerin (kırmızı) süperpozisyonunu gösteren diyagram. Hidrojen atomları ihmal edildi. RMSE= 0.273 Å (A), RMSE= 0.233 Å (B)

Deneysel ve teorik olarak elde edilen geometrik yapıları bir bütün olarak karşılaştırmada kullanılacak en iyi yol yapıları üst üste bindirmektir. Şekil 9.7.de X – ışınları geometrisi ve hesaplanan geometrilerin örtüşmeleri görülmektedir. Deneysel ve teorik olarak elde edilen geometrik yapıların süperpozisyonundan ortaya çıkan RMSE değerleri HF için 0.273 Å, B3LYP için ise 0.233 Å'dur. Bu sonuçlara göre B3LYP yöntemi daha az hata payına sahiptir ve moleküler geometriyi HF yönteminden biraz daha iyi karakterize etmektedir. X - Işınları geometrisi ile hesaplanan geometrilerin tam olarak örtüşmemesinin nedeni, teorik hesaplamaların gaz fazındaki yalıtılmış tek bir molekülü, deneysel çalışmaların ise katı durumdaki kristalde diğer moleküllerle etkileşim içinde olan bir molekülü temel almasıdır.

### 9.1.3. [C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>] (III) Tek Kristalinin Yapı Tayini ve Tartışma



**Şekil 9.8.** [C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>] (III) Kristalinin %50 olasılıklı ısısal elipsoidlerle çizilmiş ORTEP3 diyagramı. Kesikli çizgiler molekül içi C—H···O ve N—H···N etkileşmelerini ifade etmektedir

[C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>] (III) Kristalinin moleküler yapısını gösteren çizimi Şekil 9.8.de, moleküller arası bağlanma şekillerini gösteren paketlenme çizimi Şekil 9.9.da, hidrojen bağlarına ait geometrik parametreler Çizelge 9.7.de, kristal parametreleri, veri toplama ve arıtım sürecindeki ayrıntılar ise Çizelge 9.8.de, verilmiştir.

[C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>] (III) Kristali monoklinik yapıda olup uzay grubu P 2<sub>1</sub>/c'dir. Molekülün piridin, monoksim ve hidrazon olmak üzere üç gruptan oluştuğu söylenebilir. Hidrazon ve oksim grupları yaklaşık düzlemseldir [O2—N4—C8—C7= - 179.62° ve C7—N3—N2—C6= 174.75°] ve Şekil 9.8.de görüldüğü gibi E izomer göstermektedir.

Molekülde C7=N3 ve C8=N4 bağlarının arasında bir karbon-karbon tek bağının bulunması bu ikili bağların konjuge çift bağlar olduğunu göstermektedir (Şekil 9.8.). N2—N3 bağ uzunluğunun [1.3688(17) Å] literatürdeki N—N tek bağ uzunluğundan [1.405(6) Å] daha kısa olması nedeniyle de hidrazon grubunda delokolize çift bağ bulunduğu öne sürülebilir.

[C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>] (III) Kristalinin Şekil 9.8.deki molekül yapısına bakıldığında piridin grubunun, karbonil grubu (C=O) ile C2—H2···O1; hidrazon grubunun ise monoksim grubundaki azometin (C=N) azotu ile N2—H2···N4 molekül içi hidrojen

bağlarını oluşturduğu görülmektedir. Bu bağlardan  $N2-H2\cdots N4$  bağının daha kuvvetli olduğu görüldü (Çizelge 9.7.). Ayrıca molekül üç boyutlu uzayda  $C-H\cdots O$ ,  $O-H\cdots O$  ve  $O-H\cdots N$  moleküller arası hidrojen bağları ile birbirine bağlanarak  $a$ -ekseni doğrultusunda birbirine paralel zincirler oluşturmaktadır. Şekil 9.9.da oksimlerin genellikle katı fazda yaptığı  $C2-H2\cdots O1$  moleküller arası hidrojen bağları dimer olarak görülmektedir. Oksimlerin yaptığı bu bağlara,  $H_2O$  moleküllerinin hidrazon, karbonil ve piridin grupları ile yaptığı  $O3-H3A\cdots N3$ ,  $O3-H3A\cdots O1$  ve  $O3-H3B\cdots N1$  moleküller arası hidrojen bağlarının da bağlanması ile yeni halkalar oluştuğu görülmektedir (Şekil 9.9., Çizelge 9.7.).

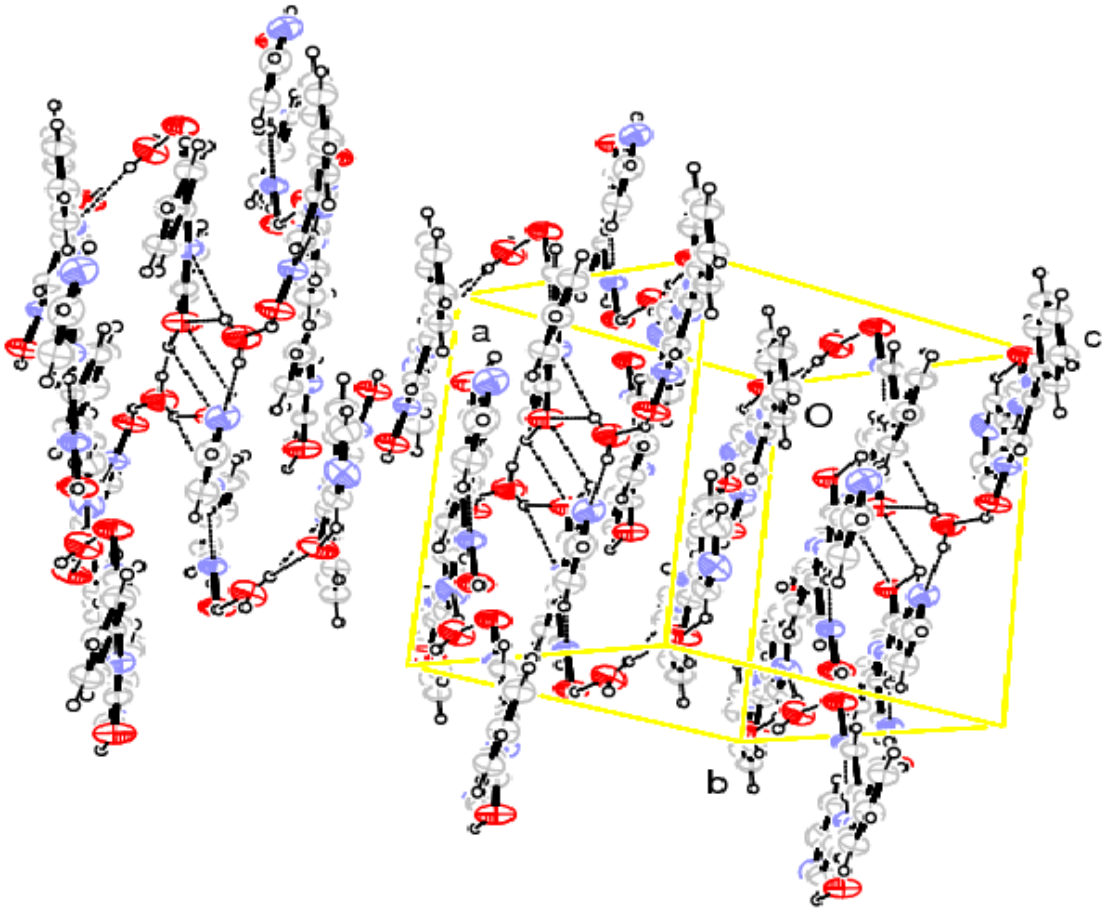
**Çizelge 9.7.**  $[C_{14}H_{14}N_4O_3]$  (III) Kristaline ait hidrojen bağı geometrisi (Å, °)

| $D-H\cdots A$           | $D-H$ | $H\cdots A$ | $D\cdots A$ | $D-H\cdots A$ |
|-------------------------|-------|-------------|-------------|---------------|
| $N2-H2N\cdots N4$       | 0.86  | 1.92        | 2.592       | 134           |
| $C2-H2\cdots O1$        | 0.93  | 2.48        | 2.801       | 100           |
| $O2-H2A\cdots O3^i$     | 0.82  | 1.93        | 2.668       | 149           |
| $O3-H3B\cdots N1^{ii}$  | 0.86  | 2.00        | 2.857       | 172           |
| $O3-H3A\cdots O1^{iii}$ | 0.93  | 2.471       | 3.055       | 131           |
| $O3-H3A\cdots N3^{iii}$ | 0.80  | 2.535       | 3.303       | 162           |
| $C2-H2\cdots O1^{iv}$   | 0.93  | 2.659       | 3.226       | 120           |

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

**Çizelge 9.8.** [C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>] (III) Molekülüne ait kristal verileri, data toplama ve arıtım değerleri

|                                                                      |                                                               |
|----------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| <b>Kimyasal Formül</b>                                               | C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> |
| <b>Moleküler Ağırlık (M<sub>r</sub>)</b>                             | 286.29                                                        |
| <b>Sıcaklık (K)</b>                                                  | 296                                                           |
| <b>Dalgaboyu (Å)</b>                                                 | 0.71073                                                       |
| <b>F(000)</b>                                                        | 600                                                           |
| <b>D<sub>x</sub> (Mg m<sup>-3</sup>)</b>                             | 1.385                                                         |
| <b>Kristal Sistem</b>                                                | Monoklinik                                                    |
| <b>Uzay Grubu</b>                                                    | P 2 <sub>1</sub> /c                                           |
| <b>a (Å), b (Å), c (Å)</b>                                           | 11.8434(6), 13.3105(9), 9.2772(5)                             |
| <b>α (°), β (°), γ (°)</b>                                           | 90.00, 110.187(4)°, 90.00                                     |
| <b>Birim Hücrenin Hacmi (V) (Å<sup>3</sup>)</b>                      | 1372.63(14)                                                   |
| <b>Birim Hücredeki Molekül Sayısı (Z)</b>                            | 4                                                             |
| <b>Radyasyon Tipi</b>                                                | Mo Kα                                                         |
| <b>Çizgisel Soğurma Katsayısı (μ) (mm<sup>-1</sup>)</b>              | 0.10                                                          |
| <b>Kristal Formu, Rengi</b>                                          | Needle, Renksiz                                               |
| <b>Kristal Boyutları (mm<sup>3</sup>)</b>                            | 0.67 × 0.31 × 0.11                                            |
| <b>Difraktometre</b>                                                 | STOE IPDS 2                                                   |
| <b>Veri Toplama Yöntemi</b>                                          | Rotasyon yöntemi                                              |
| <b>Hesaplanan Yansıma Sayısı</b>                                     | 8655                                                          |
| <b>Bağımsız ve Gözlenen Yansıma Sayısı</b>                           | 3122, 2015                                                    |
| <b>Gözlenen Yansımalar için Kriter</b>                               | I > 2σ(I)                                                     |
| <b>θ<sub>max</sub>, θ<sub>min</sub>, R<sub>int</sub></b>             | 27.6°, 1.8°, 0.034                                            |
| <b>Soğurma Düzeltmesi (T<sub>min</sub>, T<sub>max</sub>)</b>         | 0.971, 0.992                                                  |
| <b>R[F<sup>2</sup> &gt; 2σ(F<sup>2</sup>)], wR(F<sup>2</sup>), S</b> | 0.048, 0.112, 1.00                                            |
| <b>Parametre Sayısı</b>                                              | 199                                                           |
| <b>Sönüm Katsayısı</b>                                               | 0.0037(12)                                                    |
| <b>Δρ<sub>max</sub> (e / Å<sup>-3</sup>)</b>                         | 0.18                                                          |
| <b>Δρ<sub>min</sub> (e / Å<sup>-3</sup>)</b>                         | -0.14                                                         |



**Şekil 9.9.**  $[C_{14}H_{14}N_4O_3]$  (III) Kristalinin birim hücre istiflenmesi. Kesikli çizgiler hidrojen bağ etkileşimlerini göstermektedir

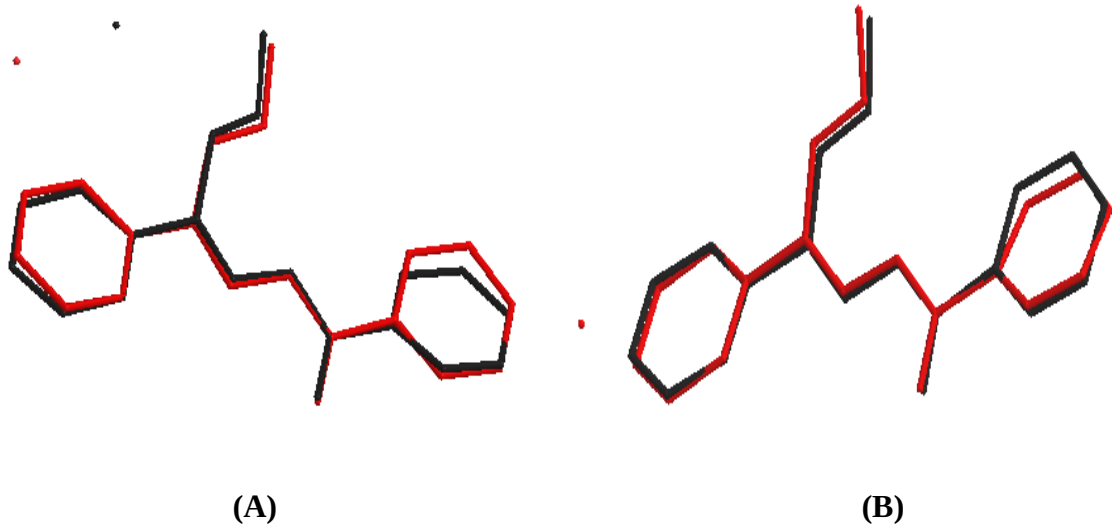
Hesaplanan geometrik parametrelerin deneysel verilerle ne kadar uyum içerisinde olduğunu ve doğruluk derecesini anlayabilmek için HF ve B3LYP metotlarıyla 6-31G (d, p) (yada 6-31G\*\*) baz setini kullanarak  $[C_{14}H_{14}N_4O_3]$  (III) kristalinin moleküler yapısı optimize edildi, bağ uzunlukları, bağ açıları ve hata kareleri ortalamasının karekökü (RMSE) değerleri hesaplandı. Çizelge 9.9.da görüldüğü gibi, HF ve B3LYP yöntemleriyle taban durumda optimize edilen geometrik parametreler (bağ uzunlukları ve bağ açıları) deneysel parametreler ile karşılaştırıldı ve konformasyonel farklılıklar gözlemlendi. Benzen (A) ve piridin (B) halkaları arasındaki dihedral açıları HF için  $10.97^\circ$  (A/B) ve B3LYP için  $8.41^\circ$  (A/B) olarak hesaplandı (Şekil 9.10.).

Deneysel ve hesaplanan bağ uzunlukları arasındaki en büyük fark HF için  $0.0324 \text{ Å}$  ve B3LYP için  $0.0330 \text{ Å}$ 'dır. Buradan ve Çizelge 9.9.dan anlaşıldığı üzere bağ uzunlukları için HF, bağ açıları ve torsiyon açıları için ise B3LYP metodunun deneysel sonuçlarla daha uyumlu olduğu gözlemlendi.

**Çizelge 9.9.** [C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>] (**III**) Kristaline ait deneysel ve teorik olarak elde edilmiş bazı geometrik parametreler

| Parametreler        | Deneysel    | Hesaplanan (6-31G(d, p)) |           |
|---------------------|-------------|--------------------------|-----------|
|                     |             | HF                       | B3LYP     |
| Bağ uzunlukları (Å) |             |                          |           |
| C1—C6               | 1.499(2)    | 1.4983                   | 1.4985    |
| C2—N1               | 1.332(2)    | 1.3175                   | 1.3350    |
| C3— N1              | 1.326(3)    | 1.3222                   | 1.3401    |
| C6—O1               | 1.208(2)    | 1.1927                   | 1.2163    |
| C6— N2              | 1.364(2)    | 1.3707                   | 1.3970    |
| C7—N3               | 1.296(2)    | 1.2636                   | 1.3025    |
| C7—C8               | 1.468(2)    | 1.4898                   | 1.4690    |
| C7—C9               | 1.494(2)    | 1.4946                   | 1.4889    |
| C8—N4               | 1.270(2)    | 1.2566                   | 1.2886    |
| N2—N3               | 1.3688(17)  | 1.3411                   | 1.3407    |
| N4—O2               | 1.377(2)    | 1.3639                   | 1.3940    |
| Bağ Açıları (°)     |             |                          |           |
| N1—C3—C4            | 123.78(17)  | 123.5754                 | 123.6565  |
| N1—C2—C1            | 123.52(19)  | 123.6435                 | 123.9550  |
| O1—C6—N2            | 123.29(15)  | 123.9315                 | 123.3452  |
| O1—C6—C1            | 122.53(15)  | 121.8413                 | 122.7188  |
| N2—C6—C1            | 114.18(15)  | 114.2208                 | 113.9317  |
| N3—C7—C8            | 126.63(14)  | 127.1398                 | 126.5309  |
| N3—C7—C9            | 115.32(15)  | 116.1973                 | 115.7575  |
| N4—C8—C7            | 121.57(15)  | 122.1536                 | 122.7956  |
| C6—N2—N3            | 119.13(14)  | 119.0808                 | 119.3470  |
| C7—N2—N3            | 117.26(14)  | 121.9129                 | 119.3470  |
| C8—N4—O2            | 113.62(13)  | 111.9769                 | 111.0741  |
| Burulma Açıları (°) |             |                          |           |
| N1—C3—C4—C5         | -0.2(4)     | 0.5547                   | 0.4830    |
| N3—C7—C8—N4         | -0.4(3)     | 19.7076                  | 7.7878    |
| C4—C3—N1—C2         | 0.7(4)      | 0.0357                   | -0.1006   |
| C1—C2—N1—C3         | -0.3(3)     | -1.0187                  | -0.7528   |
| O1—C6—N2—N3         | -0.6(3)     | -5.9423                  | -5.1186   |
| C1—C6—N2—N3         | 178.71(15)  | 174.9620                 | 175.6182  |
| C8—C7—N3—N2         | 0.0(3)      | -3.4209                  | -2.7574   |
| C9—C7—N3—N2         | -174.33(14) | 179.5491                 | 179.8474  |
| C6—N2—N3—C7         | 174.75(17)  | 170.4242                 | 174.4726  |
| C7—C8—N4—O2         | -177.62(17) | -178.2372                | -177.6210 |

Deneysel ve teorik olarak elde edilen geometrik yapıları bir bütün olarak karşılaştırmada kullanılacak en iyi yol yapıları üst üste bindirmektir. Şekil 9.10.da X – ışınları geometrisi ve hesaplanan geometrilerin örtüşmeleri görülmektedir. Deneysel ve teorik olarak elde edilen geometrik yapıların süperpozisyonundan ortaya çıkan RMSE değerleri HF için 0.285 Å, B3LYP için ise 0.214 Å’dur. X – Işınları geometrisi ile hesaplanan geometrilerin tam olarak örtüşmemesinin nedeni, teorik hesaplamaların gaz fazındaki yalıtılmış tek bir molekül, deneysel çalışmaların ise katı durumdaki kristalde diğer moleküllerle etkileşim içinde olan bir molekülü temel almasıdır. Bu sonuçlara göre B3LYP yöntemi daha az hata payına sahiptir ve moleküler geometriyi HF yönteminden biraz daha iyi karakterize etmektedir.

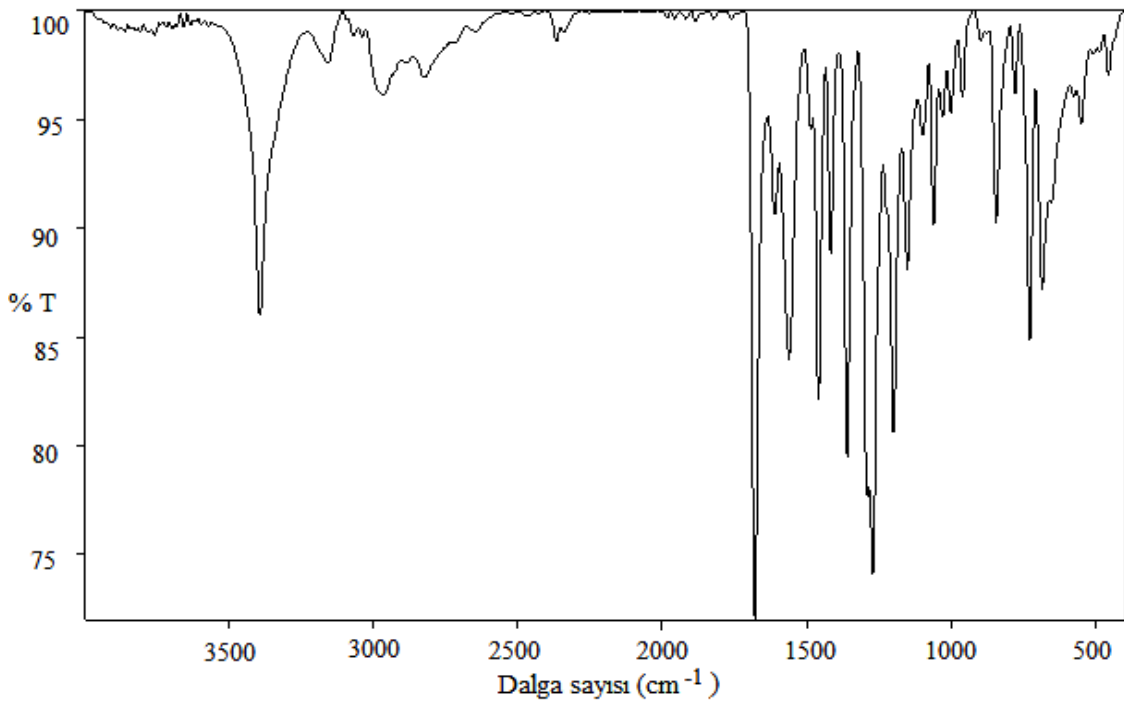


## 9.2. IR Çalışmaları

Tezin bu bölümünde, kristallerin IR çalışması yapıldı. Elektronik yapı yöntemleri kullanılarak kristallerin titreşim frekans ve kipleri teorik olarak belirlenmeye çalışıldı ve deneysel olarak elde edilen verilerle karşılaştırılması yapıldı. Optimize edilen moleküllerin titreşim frekanslarının tümü HF ve DFT (B3LYP) metodları kullanılarak 6-31G(d, p) temel setiyle hesaplandı.

[C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>] (**I**) Kristalinin deneysel IR spektrumu Şekil 9.11.de verilmektedir. Deneysel ve teorik olarak elde edilen bazı titreşim bandları ve önerilen işaretlemeler Çizelge 9.10.da karşılaştırmalı olarak verilmektedir.

[C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>] (**I**) Kristalinde 3520 cm<sup>-1</sup>'de fenolik grubun OH gerilmesine ait zayıf bir band gözlemlendi. Fenolik OH grubunun deformasyon titreşimi ise 1272 cm<sup>-1</sup>'de gözlemlendi. (**I**) organik bileşiğindeki NH gerilmesinin, güçlü bir band olarak 3392 cm<sup>-1</sup>'de; CH gerilmelerinden ileri gelen soğurma konumunun ise 2836-3184 cm<sup>-1</sup> aralığında bulunduğu gözlemlendi. Bu infrared spektrumdaki en belirgin bandlardan biri de karbonil (C=O) gerilmesinden ileri gelen bandır ve 1668 cm<sup>-1</sup>'de şiddetli bir pik olarak gözlemlenmiştir. Azometin (C=N) gerilme bandı ise 1680 cm<sup>-1</sup>'de gözlemlendi. N—N ve C—C tek bağlarının infrared spektrumda zayıf soğurma bandı verdikleri gözlemlendi. C—O gerilme bandlarının ise parmak izi bölgesinde (1358-1265 cm<sup>-1</sup>) bulunduğu gözlemlendi.



**Şekil 9.11.** [C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>] (**I**) Kristalinin deneysel IR spektrumu

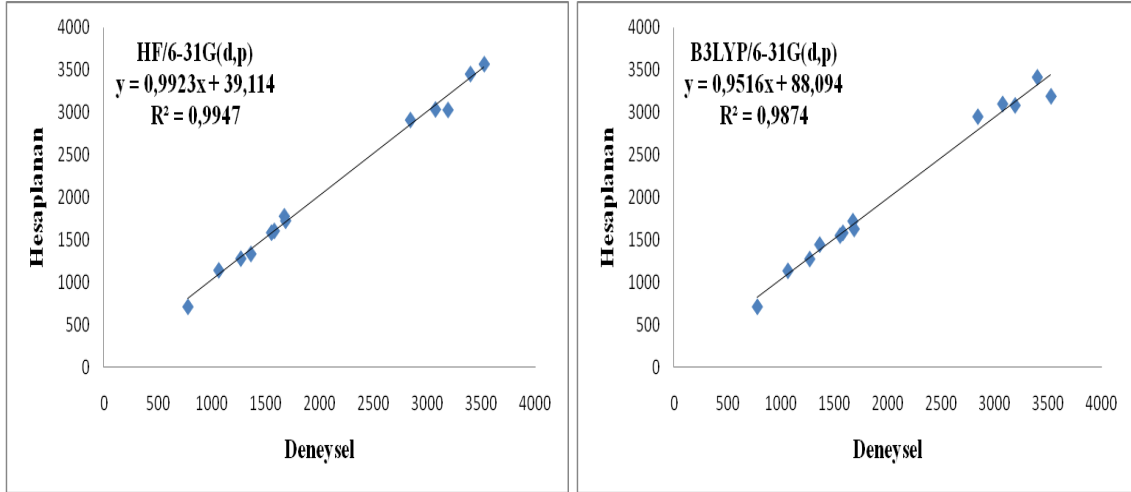
Deneysel ve teorik olarak elde edilen bazı titreşim bandları ve önerilen işaretlemeler Çizelge 9.10.da karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Teorik olarak elde edilen değerlerin deneysel değerler ile ne kadar uyum içerisinde olduğunu anlamak ve kullanılan HF ve DFT yöntemlerini kendi aralarında karşılaştırmak amacıyla, teorik ve deneysel değerler arasında korelasyon grafikleri oluşturuldu. Korelasyon grafiği

hesaplamalarında çizgisel korelasyon değeri ( $R^2$ ), 1 değerine ne kadar yaklaşırsa grafikte karşılaştırılan parametreler o ölçüde birbiriyle uyum içerisindedir. Şekil 9.12.de verilen korelasyon grafikleri incelendiğinde HF yöntemi için korelasyon değerinin 0.9947, B3LYP yöntemi için 0.9874 olduğu görülmektedir. Bu sonuçlara göre HF yönteminin IR spektrumunu belirlemede DFT yöntemine göre daha başarılı olduğu anlaşılmaktadır.

**Çizelge 9.10.**  $[C_{13}H_{11}N_3O_3]$  (I) Kristaline ait deneysel ve teorik olarak elde edilmiş bazı titreşim bandları ve önerilen işaretlemeler

| Önerilen İşaretleme                  | Deneysel ( $cm^{-1}$ ) KBr | HF/6-31G(d, p) | B3LYP/6-31G(d, p) |
|--------------------------------------|----------------------------|----------------|-------------------|
| $\nu OH$                             | -                          | 3684           | 3482              |
| $\nu OH$                             | 3520                       | 3574           | 3185              |
| $\nu NH$                             | 3392                       | 3458           | 3408              |
| $\nu CH$ (piridin)                   | 3184                       | 3035           | 3078              |
| $\nu CH$ (fenol)                     | 3068                       | 3041           | 3096              |
| $\nu_{as} CH$ (piridin)              | -                          | 3018           | 3057              |
| $\nu_{as} CH$ (fenol)                | -                          | 3026           | 3083              |
| $\nu CH$ (HC=N-)                     | 2836                       | 2917           | 2946              |
| $\nu C=O + \delta CNH$               | 1668                       | 1784           | 1721              |
| $\nu C=N + \delta CCH$               | 1680                       | 1730           | 1629              |
| $\nu_s CC$ (fenol) + $\delta COH$    | -                          | 1636           | 1604              |
| $\nu_s CC$ (piridin) + $\delta CCH$  | -                          | 1632           | 1586              |
| $\nu_{as} CC$ (fenol)                | 1575                       | 1611           | 1583              |
| $\nu_{as}(CC + CN)$ (piridin)        | 1549                       | 1591           | 1551              |
| $\rho_r NH$                          | -                          | 1549           | 1506              |
| $\nu C-O + \delta CCH + \nu CC$      | 1358                       | 1340           | 1446              |
| $\nu_{as} C-O + \delta CCH + \nu CC$ | 1265                       | 1285           | 1276              |
| $\nu(N-N) + \rho_r CH$               | 1061                       | 1147           | 1138              |
| $\theta_{halka}$ (fenol)             | 775                        | 718            | 716               |

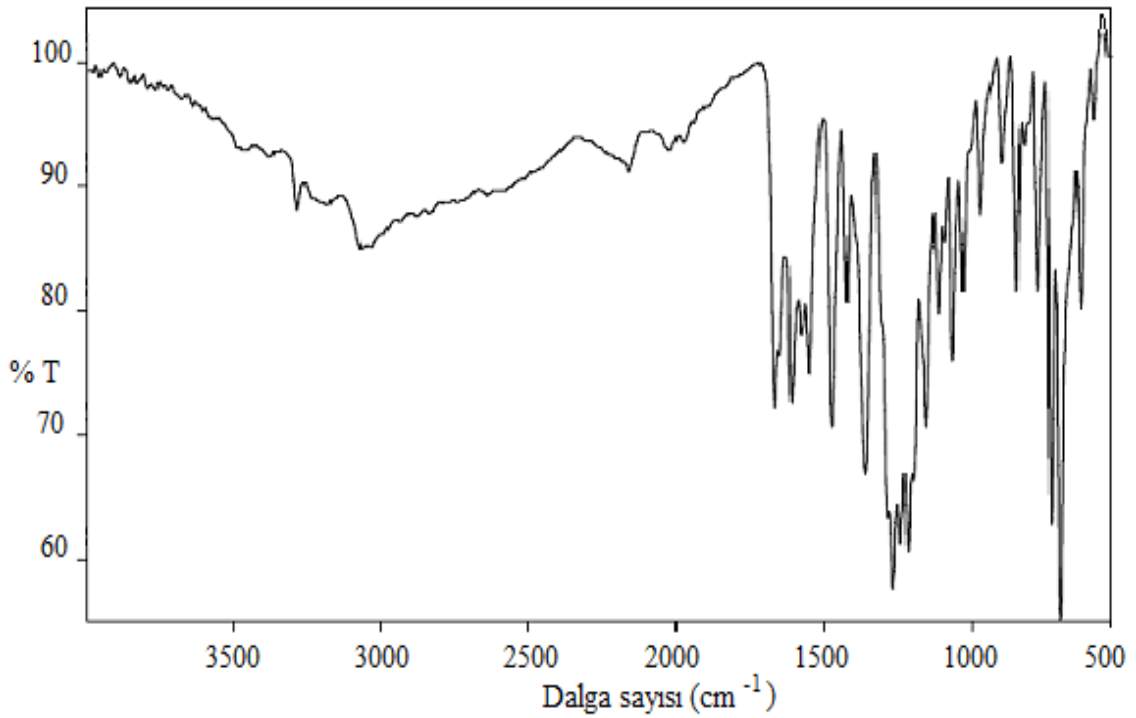
Titreşim modları:  $\nu$ , gerilme; s, simetrik; as, asimetrik;  $\delta$ , açı bükülme;  $\rho_r$ , sallanma;  $\theta$ , halkada soluk alma



**Şekil 9.12.**  $[C_{13}H_{11}N_3O_3]$  (I) Kristalinin IR titreşim bandları için deneysel ve teorik değerler arasındaki korelasyon grafikleri

$[C_{13}H_{11}N_3O_3]$  (II) Kristalinin IR spektrumu Şekil 9.13.de verilmektedir. Deneysel ve teorik olarak elde edilen bazı titreşim bandları ve önerilen işaretlemeler Çizelge 9.11.de karşılaştırmalı olarak verilmektedir.

$[C_{13}H_{11}N_3O_3]$  (II) Kristalinde  $3394\text{ cm}^{-1}$ de fenolik OH gerilmesine ait güçlü bir band gözlemlendi. N—H gerilmesine ait simetrik band  $3284\text{ cm}^{-1}$ de gözlemlendi. Literatür değerlerine bakıldığında N—H gerilmesine ait titreşim bandı  $3300\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$  olarak gözlemlendi (Solomons ve Fryhle, 2000). Diğer önemli karakteristik band, karbonil C=O gerilmesi  $1668\text{ cm}^{-1}$ de gözlemlendi (Yazıcı ve ark., 2010; Agarwal ve ark., 2005). Bununla birlikte azometin C=N gerilmesine ait band  $1609\text{ cm}^{-1}$ de gözlemlendi. Literatür değerlerine bakıldığında azometin C=N gerilmesine ait titreşim bandı  $1619\text{ cm}^{-1}$  olarak gözlemlendi (Çukurovalı ve ark., 2006). Benzer şekilde hidrazondaki N—N gerilmesine ait titreşim bandı  $1152\text{ cm}^{-1}$ de orta yoğunlukta ve C—O gerilmesine ait titreşim bandı  $1239\text{--}1265\text{ cm}^{-1}$ de gözlemlendi.



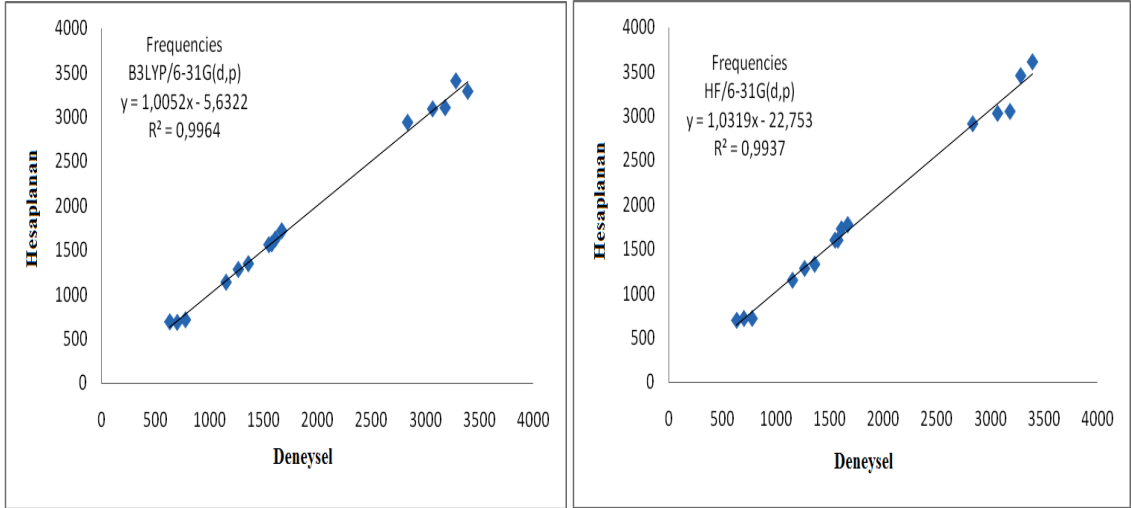
**Şekil 9.13.**  $[C_{13}H_{11}N_3O_3]$  (II) Kristalinin deneysel IR spektrumu

Teorik olarak elde edilen değerlerin deneysel değerlerle ne kadar uyum içerisinde olduğunu anlamak ve kullanılan HF ve DFT yöntemlerini kendi aralarında karşılaştırmak amacıyla, teorik ve deneysel değerler arasında korelasyon grafikleri oluşturuldu. Korelasyon grafiği hesaplamalarında çizgisel korelasyon değeri ( $R^2$ ), 1 değerine ne kadar yaklaşırsa grafikte karşılaştırılan parametreler o ölçüde birbiriyle uyum içerisinde. Şekil 9.14.te verilen korelasyon grafikleri incelendiğinde HF yöntemi için korelasyon değerinin 0.9937, B3LYP yöntemi için 0.9964 olduğu görüldü. Deneysel ile teorik değerler arasındaki farkın hidrojen bağları nedeniyle olduğu düşünülebilir. Sonuçlara göre B3LYP yönteminin IR spektrumunu belirlemede HF yöntemine göre daha başarılı olduğu anlaşılmaktadır.

**Çizelge 9.11.**  $[C_{13}H_{11}N_3O_3]$  (II) Kristaline ait deneysel ve teorik olarak elde edilmiş bazı titreşim bandları ve önerilen işaretlemeler

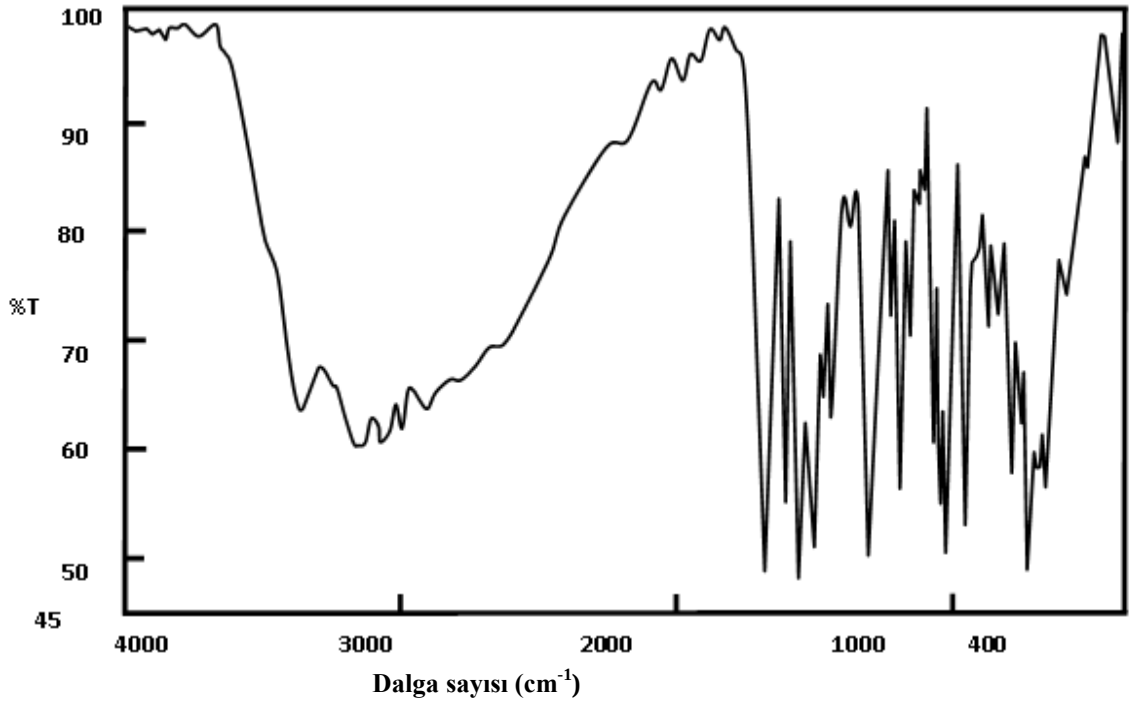
| Önerilen İşaretleme                    | Deneysel<br>( $cm^{-1}$ ) KBr | HF/6-31G(d, p) | B3LYP/6-31G(d, p) |
|----------------------------------------|-------------------------------|----------------|-------------------|
| $\nu OH$                               | -                             | 3778           | 3682              |
| $\nu OH$                               | 3394                          | 3615           | 3289              |
| $\nu NH$                               | 3284                          | 3459           | 3406              |
| $\nu CH$ (piridin)                     | 3184                          | 3055           | 3104              |
| $\nu CH$ (fenol)                       | 3068                          | 3034           | 3091              |
| $\nu_{as} CH$ (piridin)                | -                             | 3013           | 3055              |
| $\nu_{as} CH$ (fenol)                  | -                             | 3005           | 3049              |
| $\nu CH$ (HC=N-)                       | 2836                          | 2916           | 2939              |
| $\nu(C=O) + \delta NCC$                | 1668                          | 1777           | 1718              |
| $\nu(C=N) + \delta CCH$                | 1609                          | 1730           | 1627              |
| $\nu_s CC$ (fenol) + $\rho_r OH$       | -                             | 1642           | 1614              |
| $\nu(CC + CN) + \delta CCC$ (piridin)  | -                             | 1627           | 1584              |
| $\nu_{as} CC$ (fenol) + $\rho_r OH$    | 1575                          | 1602           | 1571              |
| $\nu_{as}(CC + CN)$ (piridin)          | 1549                          | 1602           | 1561              |
| $\nu(OC - N) + \rho_r NH + \delta OCC$ | -                             | 1553           | 1508              |
| $\nu(C-O)$                             | 1358                          | 1330           | 1347              |
| $\nu C-O + \delta CCC$                 | 1265                          | 1282           | 1282              |
| $\nu(N-N) + \rho_r CH$                 | 1152                          | 1149           | 1138              |
| $\theta_{halka}$ (fenol)               | 775                           | 718            | 716               |

Titreşim modları:  $\nu$ , gerilme; s, simetrik; as, asimetrik;  $\delta$ , açılı bükülme;  $\rho_r$ , sallanma;  $\theta$ , halkada soluk alma



**Şekil 9.14.**  $[C_{13}H_{11}N_3O_3]$  (II) Kristalinin IR titreşim bantları için deneysel ve teorik değerler arasındaki korelasyon grafikleri

$[C_{14}H_{14}N_4O_3]$  (III) Kristalinin deneysel IR spektrumu Şekil.9.15.te verilmektedir. Deneysel ve teorik olarak elde edilen bazı titreşim bandları ve önerilen işaretlemeler ise Çizelge 9.12.de karşılaştırmalı olarak verilmektedir.



**Şekil 9.15.**  $[C_{14}H_{14}N_4O_3]$  (III) Kristalinin deneysel IR spektrumu

Nikotinik asit hidrazid için  $3327\text{ cm}^{-1}$  ve  $3214\text{ cm}^{-1}$ de gözlenen NH gerilmeleri molekülün IR spektrumunda kaybolmaktadır. Oksim grubuna ait OH gerilme titreşimi  $3358\text{ cm}^{-1}$ de, NH grubu gerilme titreşimi  $3160\text{ cm}^{-1}$ de, C=O titreşimi  $1674\text{ cm}^{-1}$ de, azometin ve oksim grubuna ait C=N gerilme titreşimleri ise sırasıyla  $1599\text{ cm}^{-1}$  ve  $1547\text{ cm}^{-1}$ de, C—N titreşimi  $1288\text{ cm}^{-1}$ de ve N—O gerilme titreşimi  $1009\text{ cm}^{-1}$ de görüldü.

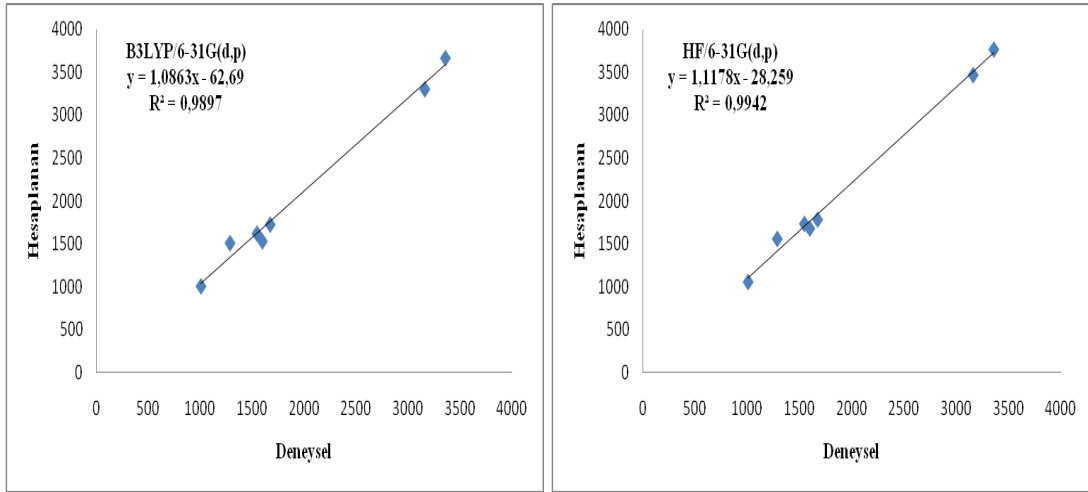
**Çizelge 9.12.**  $[\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_3]$  (III) Kristaline ait deneysel ve teorik olarak elde edilmiş bazı titreşim bandları ve önerilen işaretlemeler

| Önerilen İşaretleme                                   | Deneysel ( $\text{cm}^{-1}$ )<br>KBr | HF/6-31G(d, p) | B3LYP/6-31G(d, p) |
|-------------------------------------------------------|--------------------------------------|----------------|-------------------|
| $\nu_{\text{as}}(\text{H}_2\text{O})$                 | -                                    | 4257           | 3900              |
| $\nu(\text{O—H})(\text{oksim})$                       | 3358                                 | 4192           | 3809              |
| $\nu_{\text{s}}(\text{H}_2\text{O})$                  | -                                    | 4140           | 3796              |
| $\nu(\text{N—H})$                                     | 3160                                 | 3859           | 3433              |
| $\nu_{\text{s}}(\text{C—H})$                          | 3298                                 | 3382-3372      | 3222-3211         |
| $\nu_{\text{as}}(\text{C—H})$                         | 3249                                 | 3362-3359      | 3203-3190         |
| $\nu(\text{C=O}) + \delta\text{CNH}$                  | 1674                                 | 1983           | 1795              |
| $\nu(\text{C=N})(\text{oksim}) + \delta\text{CNH}$    | 1547                                 | 1927           | 1685              |
| $\delta(\text{H}_2\text{O})$                          | -                                    | 1765           | 1671              |
| $\nu_{\text{s}}(\text{halka içi}) + \delta\text{CCH}$ | -                                    | 1810-1807      | 1655-1644         |
| $\nu_{\text{as}}(\text{halka içi})$                   | -                                    | 1783-1777      | 1632-1922         |
| $\nu(\text{C=N})(\text{azometin}) + \delta\text{NNH}$ | 1599                                 | 1866           | 1591              |
| $\nu(\text{C—N}) + \delta\text{NNH}$                  | 1288                                 | 1731           | 1570              |
| $\nu(\text{N—N}) + \delta\text{CH}$                   | 1252                                 | 1314           | 1236              |
| $\nu(\text{N—O})$                                     | 1009                                 | 1172           | 1047              |
| $\theta_{\text{halka}}$                               | -                                    | 1034           | 1047-1060         |

Titreşim modları:  $\nu$ , gerilme; s, simetrik; as, asimetrik;  $\delta$ , açı bükülme;  $\rho_r$ , sallanma;  $\theta$ , halkada soluk alma

Teorik olarak elde edilen değerlerin deneysel değerlerle ne kadar uyum içerisinde olduğunu anlamak ve kullanılan HF ve DFT yöntemlerini kendi aralarında karşılaştırmak amacıyla, teorik ve deneysel değerler arasında korelasyon grafikleri

oluşturuldu. Korelasyon grafiği hesaplamalarında çizgisel korelasyon değeri ( $R^2$ ), 1 değerine ne kadar yaklaşırsa grafikte karşılaştırılan parametreler o ölçüde birbiri ile uyum içerisindedir. Şekil 9.16.da verilen korelasyon grafikleri incelendiğinde HF yöntemi için korelasyon değerinin 0.9942, B3LYP yöntemi için 0.9897 olduğu görülmektedir. Bu sonuçlara göre HF yönteminin IR spektrumunu belirlemede B3LYP yöntemine göre daha başarılı olduğu anlaşılmaktadır.



**Şekil 9.16.**  $[C_{14}H_{14}N_4O_3]$  (III) Kristalinin IR titreşim bandları için deneysel ve teorik değerler arasındaki korelasyon grafikleri

### 9.3. NMR Çalışmaları

Bu bölümde, incelenen kristallerden  $[C_{13}H_{11}N_3O_3]$  (I) ve  $[C_{14}H_{14}N_4O_3]$  (III) için  $^1H$ -NMR,  $[C_{13}H_{11}N_3O_3]$  (II) için ise  $^1H$ -NMR ve  $^{13}C$ -NMR çalışması yapıldı. Ayrıca HF ve DFT yöntemleri kullanılarak kristallerin teorik olarak kimyasal kayma değerleri belirlendi ve deneysel olarak elde edilen verilerle karşılaştırılması yapıldı.

$[C_{13}H_{11}N_3O_3]$  (I) Kristali için deneysel ve teorik olarak elde edilen  $^1H$ -NMR kimyasal kayma değerleri Çizelge 9.13.te karşılaştırmalı olarak verilmektedir. Molekülün  $^1H$ -NMR spektrumu incelendiğinde, 11.14 ppm ve 9.59 ppm'de fenolik OH protonlarının singlet olarak rezonansa geldiği görülmektedir. Fenol halkasının diğer üç protonun (H4, H5 ve H6) rezonansı, 7.07–6.70 ppm aralığında belirlendi. Azometin CH (HC=N) protonu 8.68 ppm'de rezonansa gelirken NH (NH—N) protonu 12.51 ppm'de rezonansa gelmektedir. Piridin halkasının dublet dört protonundan ikisinin (H10 ve H11) rezonansı 8.93 ve 8.67 ppm'de gözlenirken, diğer iki protonun rezonansı 8.02 ve 7.74 ppm'de belirlendi. Bu değerlerin literatürde verilen değerler ile uyumlu olduğu

gözlendi (Gup ve Giziroğlu, 2006). Bu sonuçlara göre  $^1\text{H}$ -NMR için B3LYP yönteminin daha başarılı olduğu anlaşılmaktadır.

**Çizelge 9.13.**  $[\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_3]$  (**I**) Kristaline ait deneysel ve teorik olarak elde edilmiş  $^1\text{H}$ -NMR kimyasal kayma değerleri

| Atom   | Deneysel $\delta$ (ppm)<br>(DMSO- $d_6$ ) | HF / 6-31G(d, p) | B3LYP / 6-31G(d, p) |
|--------|-------------------------------------------|------------------|---------------------|
| H2     | 11.14                                     | 12.96            | 12.62               |
| H3     | 9.59                                      | 7.62             | 8.44                |
| H4     | 7.07–6.70                                 | 5.51             | 7.76                |
| H5     | 7.07–6.70                                 | 5.36             | 7.89                |
| H6     | 7.07–6.70                                 | 5.41             | 7.78                |
| H7     | 8.68                                      | 6.43             | 8.93                |
| H2 (N) | 12.51                                     | 7.37             | 10.10               |
| H10    | 8.93                                      | 7.10             | 8.55                |
| H11    | 8.67                                      | 7.30             | 9.76                |
| H12    | 8.02                                      | 7.37             | 9.74                |
| H13    | 7.74                                      | 6.27             | 8.80                |

$[\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_3]$  (**II**) Kristali için deneysel ve teorik olarak elde edilen  $^1\text{H}$ -NMR ve  $^{13}\text{C}$ -NMR kimyasal kayma değerleri Çizelge 9.14.te karşılaştırmalı olarak verilmektedir.

$[\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_3]$  (**II**) Kristalinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu incelendiğinde, fenolik OH protonlarının 9.13 ve 8.82 ppm’de singlet olarak rezonansa geldiği görülmektedir. Fenol halkasının üç protonundan H4 ve H6 protonlarının 6.85-6.99 ppm’de dublet olarak, H5 protonunun ise 6.69 ppm’de triplet olarak rezonansa geldiği görülmektedir. Azometin CH (HC=N) protonu 8.60 ppm’de rezonansa gelirken NH (NH—N) protonu 12.32 ppm’de rezonansa gelmektedir. Piridin halkasının dört protonundan H11 ve H13 protonlarının rezonansı dublet olarak 8.38-8.50 ppm’de gözlenirken, H10 protonun rezonansı singlet olarak 7.68 ppm’de ve H12 protonun rezonansı ise triplet olarak 7.68 ppm’de görülmektedir. Bu değerler literatürde verilen değerler ile uyumludur (Gup ve Giziroğlu, 2006).

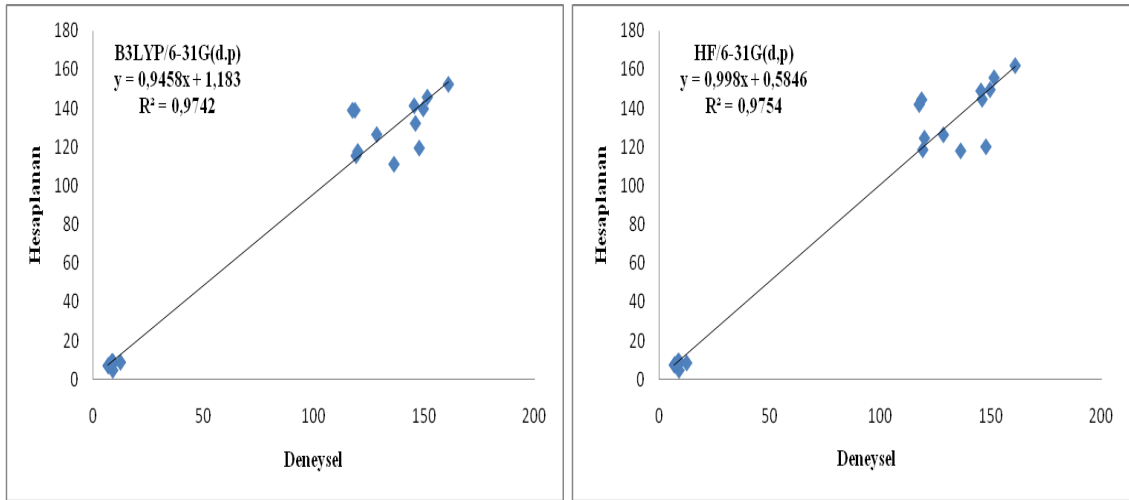
$^{13}\text{C}$ -NMR’deki kimyasal kayma değerlerinin  $^1\text{H}$ -NMR’de gözlenen kimyasal kayma değerlerinden daha büyük olduğu gözlendi.  $[\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_3]$  (**II**) Molekülünün karbonil ve azometin grubuna ait C8 ve C7 atomlarının 161.12 ve 145.61 ppm’de

rezonansa geldiği görüldü. Piridin halkasına ait C atomlarının rezonans değerleri ise sırası ile 149.70, 151.57, 147.87, 146.16 ppm'dir. Fenol halkasının C atomlarının 117.64-136.42 ppm aralığında rezonansa geldiği gözlemlendi.

**Çizelge 9.14.** [C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>] (**II**) Kristaline ait deneysel ve teorik olarak elde edilmiş <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR kimyasal kayma değerleri

| Atom          | Deneysel $\delta$ (ppm) (DMSO-d <sub>6</sub> ) | HF / 6-31G(d, p) | B3LYP / 6-31G(d, p) |
|---------------|------------------------------------------------|------------------|---------------------|
| <b>C1</b>     | 124.20                                         | 115.94           | 114.12              |
| <b>C2</b>     | 118.74                                         | 144.48           | 138.92              |
| <b>C3</b>     | 117.64                                         | 142.01           | 138.90              |
| <b>C4</b>     | 136.42                                         | 118.10           | 111.11              |
| <b>C5</b>     | 119.25                                         | 118.63           | 115.48              |
| <b>C6</b>     | 120.00                                         | 124.65           | 117.68              |
| <b>C7</b>     | 145.61                                         | 149,05           | 141.26              |
| <b>C8</b>     | 161.12                                         | 162,10           | 152.27              |
| <b>C9</b>     | 128.60                                         | 126.37           | 126.43              |
| <b>C10</b>    | 149.70                                         | 149.67           | 139.68              |
| <b>C11</b>    | 151.57                                         | 155.82           | 145.66              |
| <b>C12</b>    | 147.87                                         | 120.19           | 119.42              |
| <b>C13</b>    | 146.16                                         | 144.70           | 132.17              |
| <b>H2</b>     | 9.13                                           | 8.74             | 8.95                |
| <b>H3</b>     | 8.82                                           | 4.81             | 5.00                |
| <b>H4</b>     | 6.85                                           | 7.50             | 7.37                |
| <b>H5</b>     | 6.69                                           | 7.46             | 7.32                |
| <b>H6</b>     | 6.99                                           | 7.88             | 7.42                |
| <b>H7</b>     | 8.60                                           | 8.43             | 8.42                |
| <b>H2 (N)</b> | 12.32                                          | 8.59             | 9.07                |
| <b>H10</b>    | 8.74                                           | 9.56             | 9.55                |
| <b>H11</b>    | 8.38                                           | 9.41             | 9.38                |
| <b>H12</b>    | 7.68                                           | 8.01             | 8.22                |
| <b>H13</b>    | 8.50                                           | 9.27             | 8.91                |

Teorik olarak elde edilen değerlerin deneysel değerlerle ne kadar uyum içerisinde olduğunu anlamak ve kullanılan HF ve DFT yöntemlerini kendi aralarında karşılaştırmak amacıyla, teorik ve deneysel değerler arasında korelasyon grafikleri oluşturuldu. Şekil 9.17.de verilen korelasyon grafikleri incelendiğinde HF yöntemi ile hesaplanan  $^{13}\text{C}$ -NMR ve  $^1\text{H}$ -NMR kimyasal kayma değerleri için korelasyon değerinin 0.9754, B3LYP yöntemi için ise 0.9742 olduğu görülmektedir. Bu sonuçlara göre HF yönteminin daha başarılı olduğu anlaşılmaktadır.



**Şekil 9.17.**  $[\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_3]$  (II) Kristalinin  $^{13}\text{C}$ -NMR ve  $^1\text{H}$ -NMR kimyasal kayma değerleri için deneysel ve teorik değerler arasındaki korelasyon grafikleri

$[\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_3]$  (III) Kristali için deneysel ve teorik olarak elde edilen  $^1\text{H}$ -NMR kimyasal kayma değerleri Çizelge 9.15.te karşılaştırmalı olarak verilmektedir.

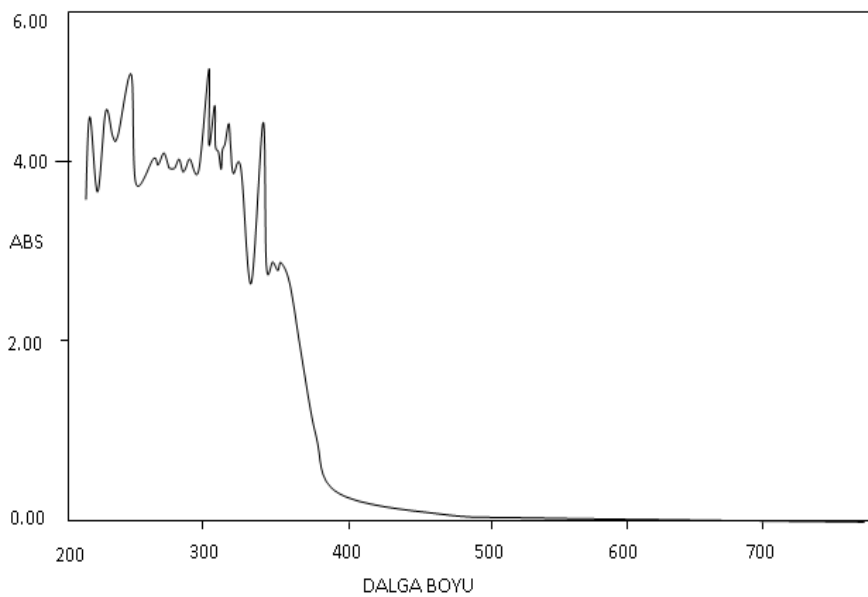
$[\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_3]$  (III), Kristalinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu incelendiğinde N-OH protonu 13.06 ppm'de, NH protonu 12.65 ppm'de, CH (HC=N-OH) protonu 9.08 ppm'de rezonansa gelirken aromatik gruba ait üç proton (H11, H12 ve H13) 7.46 ppm'de, iki proton (H10 ve H14) 7.77 ppm'de rezonansa gelmektedir. Bu değerler literatürde oksimler için verilen  $^1\text{H}$ -NMR değerleri ile uyumludur (Macit, 1996). Nikotinik asit grup protonlarının rezonansı ise 8.8 ppm (H5), 8.5 ppm (H4), 8.26 ppm (H2) ve 7.6 ppm'de (H3) gözlenmektedir. Bu değerler literatürde verilen değerlerle uyumludur (Gup ve Giziroğlu, 2006). Bu sonuçlara göre  $^1\text{H}$ -NMR için B3LYP yönteminin daha başarılı olduğu anlaşılmaktadır.

**Çizelge 9.15.**  $[C_{14}H_{14}N_4O_3]$  (III) Kristaline ait deneysel ve teorik olarak elde edilmiş  $^1H$ -NMR kimyasal kayma değerleri

| Atom    | Deneysel $\delta$ (ppm)<br>(DMSO- $d_6$ ) | HF/6-31G(d, p) | B3LYP/6-31G(d, p) |
|---------|-------------------------------------------|----------------|-------------------|
| H2      | 8.26                                      | 9.78           | 10.06             |
| H3      | 7.6                                       | 9.41           | 9.76              |
| H4      | 8.5                                       | 7.97           | 8.53              |
| H5      | 8.8                                       | 8.82           | 8.80              |
| H2 (N)  | 12.65                                     | 10.91          | 13.46             |
| H8      | 9.08                                      | 9.01           | 9.37              |
| H2 (O2) | 13.06                                     | 7.62           | 9.28              |
| H10     | 7.77                                      | 8.13           | 8.45              |
| H11     | 7.46                                      | 8.07           | 8.43              |
| H12     | 7.46                                      | 8.07           | 8.43              |
| H13     | 7.46                                      | 8.13           | 8.45              |
| H14     | 7.77                                      | 8.67           | 9.02              |

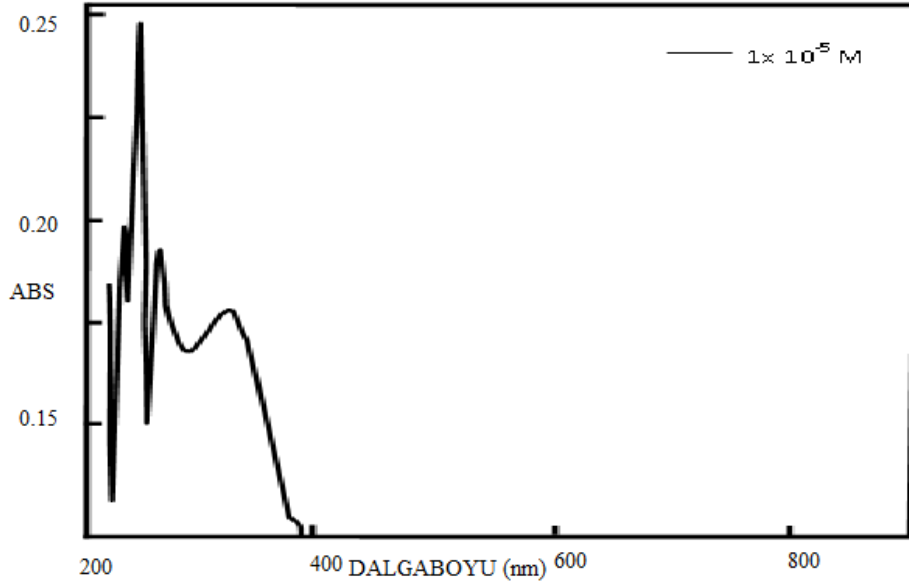
#### 9.4. UV-Vis Çalışması

$[C_{13}H_{11}N_3O_3]$  (II) Kristalinin UV-Vis. ışınımlarını soğurması sonucu oluşan elektronik geçişler (Şekil 9.18.) incelendiğinde  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişleri, 242 ve 290 nm’de gözlemlendi. C=N ve C=O gruplarına ait  $n \rightarrow \pi^*$  geçişleri ise 335 nm ( $\epsilon = 466 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ), şiddetli  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişi altında omuz şeklinde gözlenmiştir.



**Şekil 9.18.**  $[C_{13}H_{11}N_3O_3]$  (II) Kristalinin UV-Vis. spektrumu

[C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>] (**III**) Kristalinin UV-Vis. spektrumu (Şekil 9.19.) incelendiğinde  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişleri, 228, 240, 259 ve 320 nm’de gözlemlendi. C=N ve C=O gruplarına ait  $n \rightarrow \pi^*$  geçişleri ise 378 nm’de ( $\epsilon = 479 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ), şiddetli  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişi altında omuz şeklinde gözlemlenmiştir.

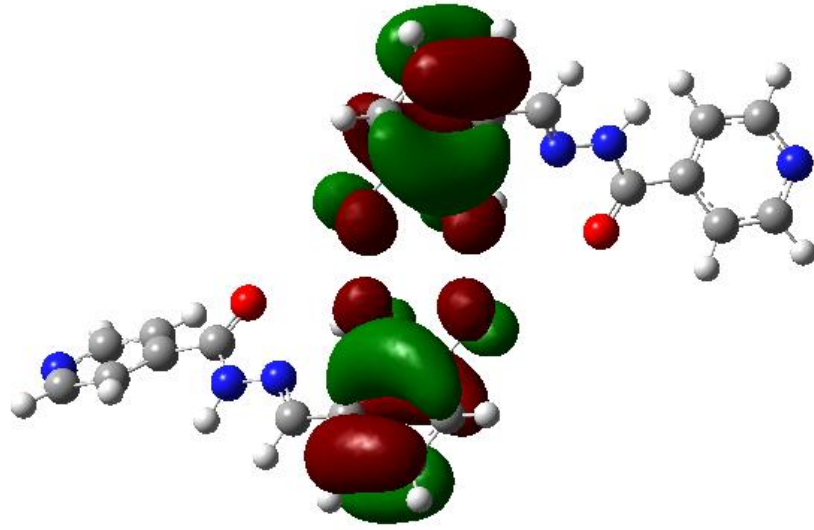


Şekil 9.19. [C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>] (**III**) Kristalinin UV-Vis. spektrumu

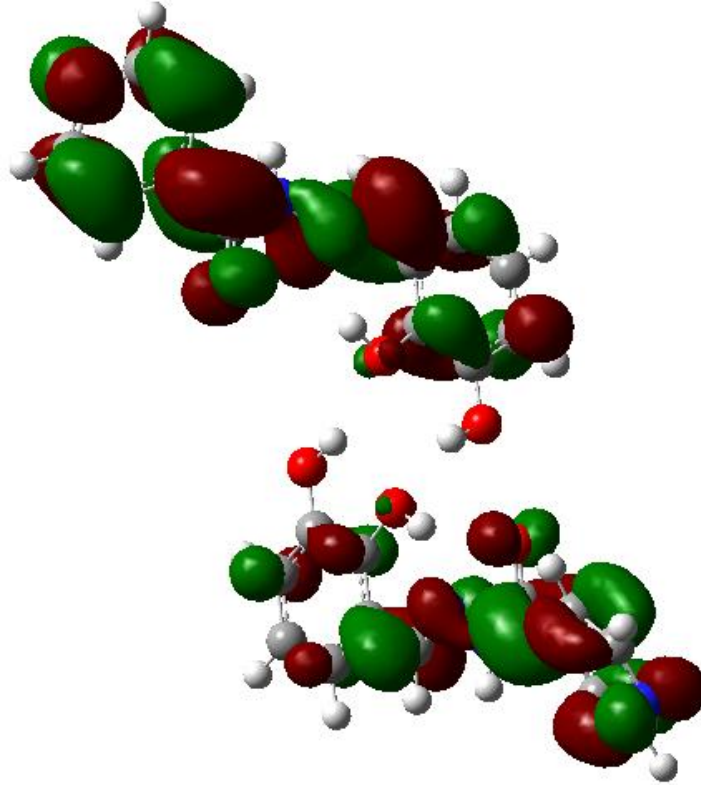
### 9.5. Moleküler Sınır Orbitaleri Çalışmaları

Bu bölümde, [C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>] (**I**), [C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>] (**II**) ve [C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>] (**III**) kristallerinin moleküler sınır orbitaleri araştırılmıştır.

[C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>] (**I**) kristalinin sınır orbitalleri HOMO ve LUMO Şekil 9.20.de verilmektedir. En yüksek enerjili dolu orbital (HOMO) ve en düşük enerjili boş orbital (LUMO) sırasıyla -5,583 eV, -1,989 eV enerjiye sahiptir. HOMO’nun yalnız fenol grubu üzerine yerleştiği, LUMO’nun ise neredeyse tüm yapı üzerine yerleştiği görülmektedir. Ayrıca HOMO–LUMO arasındaki enerji farkının 3.59 eV olarak hesaplandı.



**HOMO (-5.583 eV)**

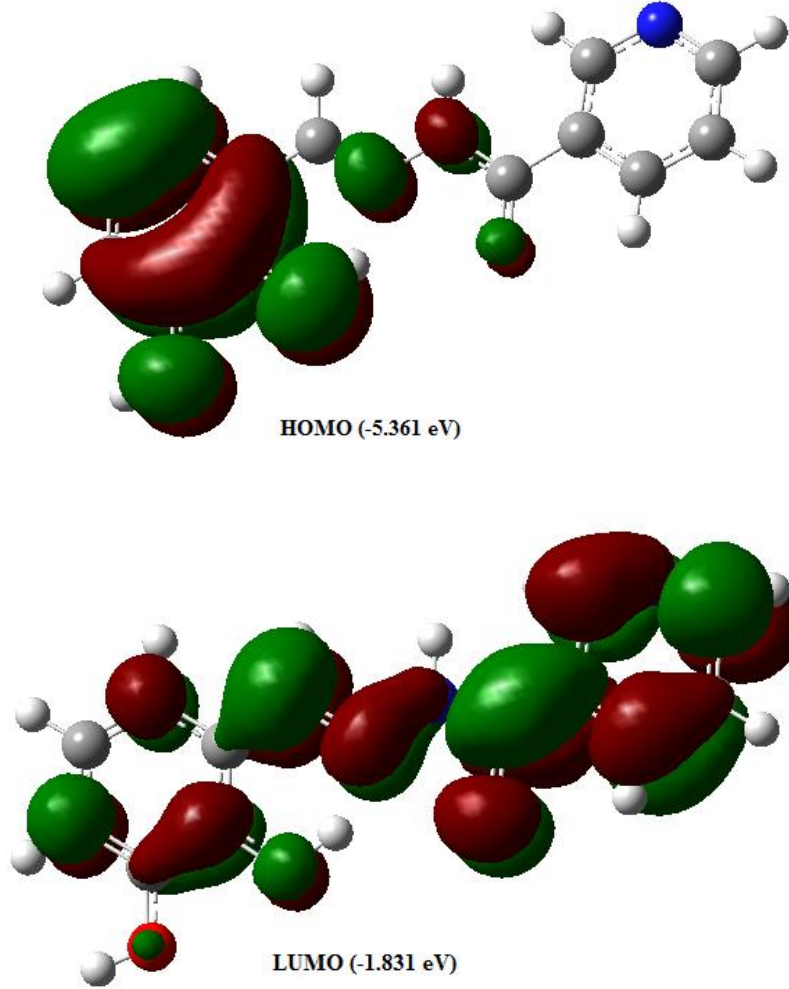


**LUMO (-1.989 eV)**

**Şekil 9.20.**  $[C_{13}H_{11}N_3O_3]$  **(I)** Kristalinin HOMO ve LUMO görünümü

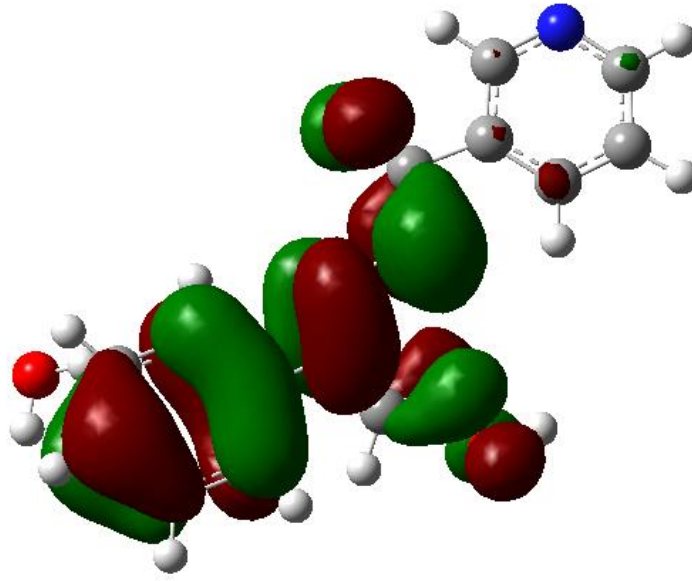
$[C_{13}H_{11}N_3O_3]$  **(II)** Kristalinin sınır orbitalleri HOMO ve LUMO Şekil 9.21.de verilmiştir. En yüksek enerjili dolu orbital (HOMO) ve en düşük enerjili boş orbital (LUMO) sırasıyla -5,361 eV, -1,831 eV enerjiye sahiptir. HOMO fenol ve hidrazon

grubu üzerine yerleşmişken, LUMO hemen hemen tüm yapıya yerleşmiştir. HOMO–LUMO arasındaki enerji farkı 3.53 eV’tur.

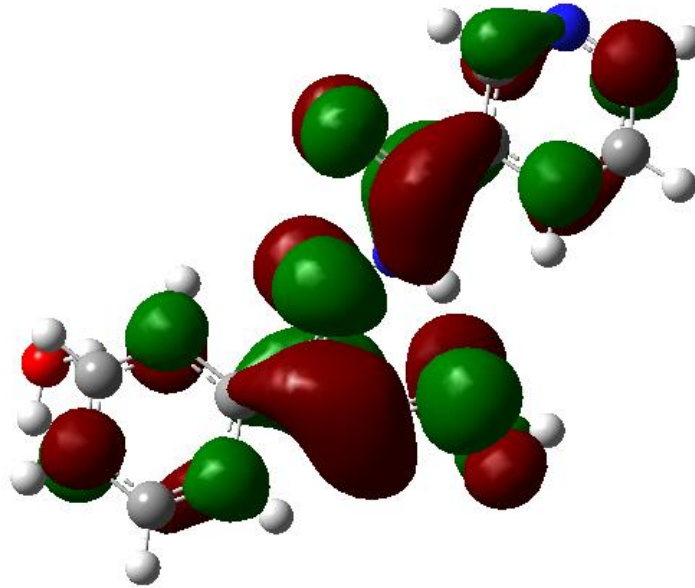


**Şekil 9.21.**  $[C_{13}H_{11}N_3O_3]$  (II) Kristalinin HOMO ve LUMO görünümü

$[C_{14}H_{14}N_4O_3]$  (III) Kristalinin sınır orbitalleri HOMO ve LUMO Şekil 9.22.de verilmiştir. En yüksek enerjili dolu orbital (HOMO) ve en düşük enerjili boş orbital (LUMO) sırasıyla -6.264 eV, -2.392 eV enerjiye sahiptir. HOMO piridin grubu hariç tüm yapıya yerleşmişken, LUMO tüm yapıya yerleşmiştir. HOMO–LUMO arasındaki enerji farkı 3.87 eV’tur.



**HOMO (-6.264 eV)**



**LUMO (-2.392 eV)**

**Şekil 9.22.** [C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>] (III) Kristalinin HOMO ve LUMO görünümü

## 10. SONUÇ ve ÖNERİ

Bu tez çalışmasında,  $[C_{13}H_{11}N_3O_3]$  (**I**),  $[C_{13}H_{11}N_3O_3]$  (**II**) ve  $[C_{14}H_{12}N_4O_3]$  (**III**) organik moleküllerinin yapıları X – ışınları kırınımı ve IR, NMR ve UV spektroskopik yöntemleri ile aydınlatıldı. Taban durumunda, tüm moleküllerin gaz fazında yalıtılmış halde bulunan kararlı yapıları, teorik hesaplama yöntemleri HF (Hartree-Fock) ve DFT (Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi) kullanılarak 6–31G(d, p) baz setinde moleküler yapıları ve IR, NMR spektrumları belirlenerek, deneysel olarak elde edilen sonuçlar ile karşılaştırılmaları yapıldı. Son olarak moleküllerin, sınır orbitalleri (HOMO – LUMO) incelendi.

İncelenen  $[C_{13}H_{11}N_3O_3]$  (**I**),  $[C_{13}H_{11}N_3O_3]$  (**II**) ve  $[C_{14}H_{12}N_4O_3]$  (**III**) molekülleri için zayıf C–H $\cdots$ O moleküller arası hidrojen bağı görüldü.  $[C_{13}H_{11}N_3O_3]$  (**I**),  $[C_{13}H_{11}N_3O_3]$  (**II**) molekülleri için molekül içi O–H $\cdots$ N ve  $[C_{13}H_{11}N_3O_3]$  (**II**),  $[C_{14}H_{12}N_4O_3]$  (**III**) molekülleri için molekül içi C–H $\cdots$ O hidrojen bağı saptandı. Tüm kristal yapılarında hidrojen bağının kristal paketlenmede etkili olduğu gözlemlendi.

Deneysel olarak gözlenen moleküler yapılar ile HF ve DFT yöntemleri kullanılarak belirlenen teorik yapılar kıyaslandığında genel anlamda çok belirgin bir fark gözlenmedi. Gözlenen farkın, teorik hesaplamaların gaz fazında ve yalıtılmış tek bir molekül için gerçekleştirilmesinden kaynaklandığı söylenebilir. Katı fazda, moleküller arası etkileşmeler ile kristal alanının varlığı molekülleri bir arada tutar. Bu durumu daha iyi görebilmek için deneysel ve teorik olarak elde edilen geometrik yapıları bir bütün olarak karşılaştırmak için, bu geometrik yapılar üst üste bindirilmiş ve oluşan örtüşmeler gözlemlendi. Bu süperpozisyonlar için elde edilen RMSE değerlerine bakıldığında teorik ve deneysel hesaplar arasında farklılıklar görüldü. Bunun nedeni teorik hesaplamalarda molekülün yalıtılmış gaz fazda ele alınması ve molekül içi-moleküler arası etkileşmelerin dikkate alınması olabilir.

$[C_{13}H_{11}N_3O_3]$  (**I**),  $[C_{13}H_{11}N_3O_3]$  (**II**) ve  $[C_{14}H_{12}N_4O_3]$  (**III**) moleküllerinin IR spektrumlarına bakıldığında üç molekül için de önemli görülen O–H, N–H, C=O ve C=N gerilme titreşimleri değerlerinin birbiriyle uyum içerisinde olduğu gözlemlendi. Moleküllerin deneysel olarak gözlenen IR spektrumları, HF ve DFT yöntemleri kullanılarak belirlenen IR spektrumları ile kıyaslandığında deneysel ve teorik veriler arasında iyi bir uyum olduğu gözlenmektedir. Kullanılan hesaplama yöntemleri içinde HF yönteminin IR spektrumunu belirlemede DFT yöntemine göre daha başarılı olduğu anlaşılmaktadır.

[C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>] (**I**), [C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>] (**III**) molekülleri için <sup>1</sup>H-NMR, [C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>] (**II**) molekülü için <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR deneysel kimyasal kayma değerleri belirlenmiş ve öngörülen formüllerle uyumlu olduğu gözlemlendi. Üç molekül için de kimyasal kayma değerlerinin birbiriyle uyum içinde olduğu gözlemlendi. Moleküllerin deneysel olarak gözlenen NMR spektrumları, HF ve DFT yöntemleri kullanılarak belirlenen NMR spektrumları ile kıyaslandığında deneysel ve teorik veriler arasında yeterli bir uyum olduğu gözlenmektedir. Kullanılan elektronik hesaplama yöntemleri içinde DFT yönteminin, <sup>1</sup>H-NMR kayma değerleri için en iyi sonuçları verdiği, fakat HF yöntemi ile elde edilen sonuçlardan çok belirgin bir farkının olmadığı gözlemlendi.

Ayrıca kristallerin moleküler sınır orbitalleri incelendiğinde [C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>] (**I**) molekülü için HOMO-LUMO enerji farkının  $\Delta E = 3.59$  eV, [C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>] (**II**) molekülü için  $\Delta E = 3.53$  eV, [C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>] (**III**) molekülü için ise bu enerji farkının  $\Delta E = 3.87$  eV olduğu gözlemlendi.

### Öneriler

İncelenen moleküller için bundan sonraki çalışmalarda; reaksiyon enerjileri, termodinamik özellikleri, elektrostatik potansiyelleri, manyetik özellikleri, Raman spektrumları ele alınabilir. Ayrıca moleküllerin teorik olarak yarı-deneysel metotlarla özellikleri hesaplatılıp, deneysel verileri ile karşılaştırılabilir, uyarılmış durumlardaki davranışları da incelenebilir.

## 11. KAYNAKLAR

- Agarwal, R. K., Singh, L., Sharma, D.K., Singh, R., 2005. Turk. J. Chem. 29, 309-316.
- Bayır, Z.A., 1994. Yeni vic-dioksimlerin sentezi ve reaksiyonları. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 93 s.
- Becke, A.D., 1993a. A new mixing of Hartree – Fock and local density – functional theories. J. Chem. Phys., 98(2), 1372–1377.
- Becke, A.D., 1993b. Density–functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. J. Chem. Phys., 98(7), 5648–5652.
- Becke, A. D., 1988. Density–functional exchange–energy approximation with correct asymptotic behaviour. Phys. Rev. A, 38(6), 3098–3100.
- Bilge, S., Demiriz, S., Kılıç, Z. and Hökelek, T., 2005. Hidrojen Bağları ve Tautomeri, XIX. Ulusal Kimya Kongresi, 30 Eylül-04 Ekim 2005, Kuşadası, OKP164, 919.
- Çelebier, M., 2004. Schiff Bazlarının Organokalay (IV) Komplekslerinin Sentezi ve Spektroskopik Olarak İncelenmeleri. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 90s.
- Çuvurovalı A., Yılmaz I., Gür S., Kazaz C., 2006. European Journal of Medicinal Chemistry 41 201–207.
- Dede, B., 2007. Çok disli Oksimler ve Bunların Bazı Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu. Doktora Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, 135 s.
- Erdik, E., 1998. Organik kimyada spektroskopik yöntemler, Baran Ofset.
- Farrugia, L.J., 1997. ORTEP–3 for Windows – a version of ORTEP–3 with a Graphical User Interface (GUI). J. Appl. Cryst., 30, 565.
- Farrugia, L. J., 1999. WinGX suite for small–molecule single–crystal crystallography. J. Appl. Cryst., 32, 837–838.
- Foresman, B. and Frisch, E., 1993. Exploring chemistry with electronic structure methods: a guide to using gaussian, Gaussian Pittsburgh, PA.
- Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Montgomery, Jr., J.A., Vreven, T., Kudin, K.N., Burant, J.C., Millam, J.M., Iyengar, S.S., Tomasi, J., Barone, V., Mennucci, B., Cossi, M., Scalmani, G., Rega, N., Petersson, G.A., Nakatsuji, H., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Klene, M., Li, X., Knox, J.E., Hratchian, H.P., Cross, J.B., Bakken, V.,

- Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R.E., Yazyev, O., Austin, A. J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J.W., Ayala, P.Y., Morokuma, K., Voth, G.A., Salvador, P., Dannenberg, J.J., Zakrzewski, V.G., Dapprich, S., Daniels, A. D., Strain, M.C., Farkas, O., Malick, D.K., Rabuck, A.D., Raghavachari, K., Foresman, J.B., Ortiz, J.V., Cui, Q., Baboul, A.G., Clifford, S., Cioslowski, J., Stefanov, B.B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Martin, R.L., Fox, D.J., Keith, T., Al-Laham, M.A., Peng, C.Y., Nanayakkara, A., Challacombe, M., Gill, P.M.W., Johnson, B., Chen, W., Wong, M.W., Gonzalez, C., Pople, J.A., 2004. Gaussian 03W, Revision E.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT.
- Giacovazzo, C., Monaco, H.L., Viterbo, D., Scordari, F., Gilli, G., Zanotti, G., Catti, M., 1992. Fundamentals of Crystallography, International Union of Crystallography, Oxford University Press, 301-305.
- Giacovazzo, C., Monaco, H.L., Artioli, G., Viterbo, D., Ferraris, G., Gilli, G., Zanotti, G., Catti, M., 2002. Fundamentals of Crystallography. 2nd edition, Oxford University Press, 848 s, Oxford, UK.
- Gup, R., Giziroglu, E., 2006. Metal complexes and solvent extraction properties isonitrosoacetophenone 2-aminobenzoylhydrazone. Spectrochimica Acta Part, A65, 719-726.
- Gündüz T., İnrümental analiz, Gazi kitapevi, 5. Baskı, Ankara, (1999).
- Harker, D. ve Kasper, J. S., 1948. Phases of Fourier coefficient directly from crystal diffraction data. Acta Cryst., 1, 70-75.
- Hohenberg, P., Kohn, W., 1964. Inhomogeneous Electron Gas, Phys. Rev. B, 136, 864.
- Hoogesteger, F. J., Jenneskens, L. W., Kooijman, H., Veldman, N. and Spek, A. L., 1996. Self-complementary hydrogen bonding of 1,1'-Bicyclohexylidene-4,4'-dione dioxime formation of a non-covalent polymer. Tetrahedron, 52(3), 1773-1784.
- Jeffrey Merrick, P., Damian Moran and Leo Radom, 2007. J. Phys. Chem. A 111,
- Jensen, F., 1999. Introduction to Computational Chemistry, John Wiley & Sons Ltd., 26-38.
- Kale, C., 2004. ON Tipindeki Schiff Bazlarının Susuz Çözücülerde Bazı Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 80s.

- Kittel, C., 2004. Introduction to Solid State Physics. 8th edition, John Willey & Sons, Inc., 704 s, New York, USA.
- Kurtoğlu, M ve Serin, S, 2006. Oksimler; Sentezi, Reaksiyonları ve Metal Kompleksleri. KSÜ. Fen ve Mühendislik Dergisi, 9(2), 25-32.
- Lowe, J. P., 1993. Quantum Chemistry, 2<sup>nd</sup> Ed., Academic Press, USA.
- Macit, M., 1996. Bazı yeni substitue glioksim bileşikleri ve komplekslerinin sentezi ve N-(2,6-Dimetilfenil) aminoglioksim ile Nikel ve Bakırın spektrofotometrik tayini, Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 101 s.
- Milios, C. J., Stamatatos, T. C. and Perlepes, S. P., 2006. The coordination chemistry of pyridyl oximes. Polyhedron, 25, 134-194.
- Nuray, Ş., 2008. Yeni Schiff Baz Ligantları ve Bunların Bazı Metal Komplekslerinin Sentezlenerek Yapılarının Aydınlatılması. Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 72 s.
- Pfeiffer, P., Breith, E., Lübke, E., Tsumaki, T., 1933. Tricyclische Orthokondensierte Nobenvolen Zringe. Annalen der Chemic., 503, 84-127.
- Rahman A. and Muhammad I.C., 1996. Solving problems with NMR spectroscopy, Academic Pres.
- Robert, R. G. & Shawn, C. S., 2007. A Chemistry Educators' Guide to Molecular Modeling.
- Skoog, D. A., Holler, F. J. and Nieman, . A., 1998. Principles of instrumental analysis fifth edition, Harcourt Brace & Company USA, 445 p.
- Solomons, T. W. G. and Fryhle, C. B., 2000. Organic chemistry seventh edition, John Willwy & Sons, 366-401.
- Sönmez, M., Levent, A. And Sekerci, M., 2004. Synthesis, Characterization, and Thermal Investigation of Some Metal Complexes Containing Polydentate ONODonor Heterocyclic Schiff Base Ligand. Russian Journal Of Coordination Chemistry, Vol. 30, No.9, 2004, 655-659 pp.
- Stoe & Cie., 2002. X-Area (Version 1.18) and X-RED32 (Version 1.04) Stoe & Cie, Darmstadt, Germany.
- Stout, G.H., Jensen, L.H., 1989. X-Ray Structure Determination, John Wiley and Sons Inc., New York.

- Taş, E., Kılıç, A., Aslanoğlu, M., Kaplan, Ö. ve Ulusoy, M., 2005. Dört Dişli Salisilaldimin Schiff Bazı Ligandları ile Bunların Co(II) ve Cu(II) Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Redoks Özellikleri, XIX. Ulusal Kimya Kongresi, 30 Eylül–04 Ekim 2005, Kuşadası, ANP94, 328.
- Turgut, G., 1997. İmino ve Azo Yan Grubu Taşıyan Bazı Ariloksisiklotrifosfazenlerin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi. O.M.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 99s.
- Us, Ş., 2006. Çok Dişli Ligantların Yeni Koordinasyon Bileşiklerinin Sentezi, Yapılarının Aydınlatılması ve Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi. S.İ.Ü. , Fen Bilimleri Enstitüsü. Kahramanmaraş, 52s 11683-11700.
- Yazıcı, S., Albayrak, Ç., Gümrükçüoğlu, İ., Şenel, İ. ve Büyükgüngör, O., 2010. J. Mol. Struct., 2860.
- Yeap, G. Y. Et al., 2003. Journal of Molecular Structure, 2003, 658, 87-99
- Waller, I., 1927. Ann Phys. 83, 153-183.
- Zülfikaroğlu, A., Yüksektepe, Ç., Bati, H., Çalışkan, N. & Büyükgüngör O. 2009. J. Mol. Struct. 50(6), 1166.

## ÖZGEÇMİŞ

**Adı Soyadı:** Elif TECER

**Doğum Yeri:** SİVAS

**Doğum Tarihi:** 05/05/1983

### Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

**Lisans:** Ondokuz Mayıs Üniversitesi, 2007

**Yüksek Lisans:** Ondokuz Mayıs Üniversitesi, 2011

### İletişim Bilgileri

**E-mail:** elifteceromu@gmail.com