T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BAZI ORGANİK HİDROKSİ-SÜBSTİTÜE SALİSİLALDEHİT TİYOSEMİKARBAZON İZOMERLERİNİN DENEYSEL VE TEORİK YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ

ESRA ŞEN

FİZİK ANABİLİM DALI

SAMSUN
2019

Her hakkı saklıdır.

TEZ ONAYI

Esra ŞEN tarafından hazırlanan "Bazı Organik Hidroksi-Sübstitüe Salisilaldehit Tiyosemikarbazon İzomerlerinin Deneysel ve Teorik Yöntemlerle İncelenmesi" adlı tez çalışması 05/07/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda **Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Danışman Doç. Dr. Namık Özdemir
Fizik Eğitimi Anabilim Dalı

Jüri Üyeleri

Başkan Doç. Dr. Namık Özdemir
Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Fizik Eğitimi Anabilim Dalı

Üye Prof. Dr. Erbil AĞAR
Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Kimya Anabilim Dalı

Üye Dr. Öğr. Üyesi İlkay YILDIRIM
Biruni Üniversitesi
Radyoterapi Programı

Yukarıdaki sonucu onaylarım. .../.../2019

Prof. Dr. Bahtiyar ÖZTÜRK

Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez içindeki bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, bilgilerin üretilmesi aşamasında bilimsel etiğe uygun davrandığımı, yararlandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim.

Tarih 05/07/2019
İmza .....

Esra ŞEN

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi
BAZI ORGANİK
HİDROKSİ-SÜBSTİTÜE SALİSİLALDEHİT
TİYOSEMİKARBAZON İZOMERLERİNİN
DENEYSEL VE TEORİK YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ

Esra Şen

Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Namık Özdemir

1960'lı yılların başında araştırılmaya başlanan tiyosemikarbazon türevleri, çok geniş çapta biyolojik aktivite göstermeleri ve kimyasal yapıları nedeniyle zaman içinde önemli bileşikler haline gelmişlerdir. Son yıllarda tiyosemikarbazon molekülleri ile ilgili yapılan çalışmalarda da artış görülmektedir. Bu tezde hidroksil grubu yer değiştiren üç adet yapısal tiyosemikarbazon izomeri incelenmiştir. Bileşiklerin sentezlenmesi aşamasından sonra tek kristal X-ışını kırınımı yöntemi ile moleküllerin geometrileri, bağ uzunlukları ve açıları, molekül içi ve moleküller arası etkileşmeleri belirlendi. Daha sonra DFT yöntemi ile B3LYP karma fonksiyoneli ve 6-311++g(d,p) baz seti kullanılarak teorik geometriler hesaplandı. Organik kimyada çok geniş bir uygulama alanı olan IR ve NMR spektroskopik yöntemleri kullanılarak moleküllerin titreşim frekansları ve kimyasal kayma değerleri elde edildi. Moleküllerin elektronik soğurma spektrumlarını elde etmek için ise UV-Vis. spektroskopisi kullanıldı. Spektroskopik verilerin elde edilmesi için geometri optimizasyonunda seçilen aynı yöntem ve baz seti kullanıldı. Deneysel ve teorik olarak elde edilen yapısal ve spektroskopik veriler birbirleriyle karşılaştırılarak tartışıldı.

Temmuz 2019, 91 sayfa

Anahtar Kelimeler: Tiyosemikarbazon, X-ışını Kırınımı, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi, IR, NMR, UV

ABSTRACT

Master's Thesis
INVESTIGATION OF
SOME ORGANIC HYDROXY-SUBSTITUTED
SALICYLALDEHYDE THIOSEMICARBAZONE ISOMERS
BY EXPERIMENTAL AND THEORETICAL METHODS

Esra Şen

Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Supervisor: Doç. Dr. Namık Özdemir

Thiosemicarbazone derivatives, which were started to be conducted at the beginning of 1960s, became important compounds due to showing a great amount of biological activities and their chemical structures. It's seen that there has been also an increase in the number of the researches which are carried out on thiosemicarbazone. In this thesis, three structural thiosemicarbazone isomers have been examined, in which the position of the hydroxyl group changes. After synthesis of the compounds, their geometries, bond distances and angles, intra- and inter-molecular interactions have been determined by using single crystal X-ray diffraction technique. Then, the optimized theoretical structures have been determined by using DFT method with B3LYP functional and 6-311++g(d,p) basis set. In addition, the vibrational frequencies and chemical shift values of the compounds have been obtained. In order to obtain the electronic absorption spectrum of the compounds, UV-Vis. spectroscopy has been used, as well. So as to obtain spectroscopic results, the same method and the basis set as chosen for geometry optimization have been used. The structural and spectroscopic data obtained experimentally and theoretically have been discussed by comparing one another.

July 2019, 91 pages

Keywords: Thiosemicarbazone, X-ray diffraction, Density Functional Theory, IR, NMR, UV

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmalarım boyunca yardımını, desteğini, bilgisini ve sabrını benden esirgemeyen danışman hocam Sayın Doç. Dr. Namık Özdemir'e sonsuz teşekkür ederim. Başaracağıma dair inancı tez yazım aşamasında en büyük dayanağım olmuştur.

Tez çalışmalarım süresince değerli bilgilerinden ve tecrübelerinden faydalandığım saygı değer hocalarım Sayın Uzm. Hakan Bülbül'e ve Araş. Gör. Zeynep Demircioğlu'na, incelenen bileşiklerin sentezini gerçekleştiren Sayın Prof. Dr. Tülay Bal Demirci'ye, teorik hesaplamalarda Gaussian 09W ve GaussWiev 5 programlarını kullanmama olanak sağladıkları için Amasya Üniversitesi'ne teşekkür ederim.

Bir tırtılın kelebeğe dönüşümü gibi, beni tam anlamıyla değiştirip, dönüştürerek büyüten, varlığıma anlam katan canım oğluma, tez yazım sürecinde desteklerini ve fedakarlıklarını benden esirgemeyen biricik eşime, anneme ve babaanneme sonsuz teşekkür ederim.

Temmuz 2019,

Samsun

Esra Şen

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZET i
ABSTRACT ii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR iii
İÇİNDEKİLERDİZİNİ iv
SİMGELER VE KISALTMALAR vi
ŞEKİLLER DİZİNİ vii
ÇİZELGELER DİZİNİ ix
1. GİRİŞ 1
1.1. Tiyosemikarbazid 1
1.1.1. Tiyosemikarbazidin genel özellikleri 1
1.1.2. Tiyosemikarbazidin biyolojik aktivitesi 2
1.2. Tiyosemikarbazonlar 2
1.2.1. Tiyosemikarbazonların isimlendirilmesi 2
1.2.2. Tiyosemikarbazonların kimyasal özellikleri 3
1.2.3. Tiyosemikarbazonların sentezi 4
1.2.4. Tiyosemikarbazonların biyolojik aktivitesi 5
1.3. İzomerler 6
2. KURAMSAL TEMELLER 9
2.1. X-Işınları 9
2.1.1. Sürekli X-ışınları 9
2.1.2. Karakteristik X-ışınları 9
2.2. X−Işınlarının Madde ile Etkileşmesi ve Kırınım 10
2.2.1. Bragg yasası 11
2.2.2. Bragg yansıma şiddetini etkileyen faktörler 12
2.2.3. Yapı çarpanı ve faz 14
2.2.4. Elektron yoğunluğu fonksiyonu 15
2.3. Kristal Yapı Çözüm Yöntemleri 16
2.3.1. Faz problemi 16
2.3.2. Patterson yöntemi 16
2.3.3. Direkt yöntemler 17
2.3.4. Birimsel (U) ve Normalize (E) yapı faktörü 18
2.3.5. Karle–Hauptman eşitsizlikleri 20
2.3.6. Sayre denklemi 20
2.4. Kristal Yapı Arıtım Yöntemleri 22
2.4.1. Fark−Fourier yöntemi 22
2.4.2. En küçük kareler yöntemi 23
2.4.3. Yapı çözümünde doğruluk kriterleri 23
2.5. Spektroskopik Yöntemler 24
2.5.1. Mor ötesi (UV-Vis.) spektroskopisi 25
2.5.2. Kırmızı ötesi (IR) spektroskopisi 26
2.5.3. Nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi 27
2.6. Moleküler Modelleme 28
2.6.1. Moleküler mekanik yöntemler 28
2.6.2. Kuantum mekaniksel yöntemler 29
2.6.3. Schrödinger denklemi 29
2.6.4. Ab initio yöntemler 30
2.6.5. Yarı deneysel yöntemler 30
2.6.6. Born−Oppenheimer yaklaşımı 31

2.6.7. Hartree−Fock yöntemi 31
2.6.8. Öz uyumlu alan yöntemi 33
2.6.9. Yoğunluk fonksiyonel teorisi 33
2.7. Baz setleri 35
2.7.1. Minimal baz setleri 36
2.7.2. Bölünmüş−Değerlik baz setleri 36
2.7.3. Kutuplanmış baz seti 37
2.7.4. Yaygın baz seti 37
2.8. Kuantum kimyasal parametreler 38
2.8.1. Geometri optimizasyonu 38
2.8.2. Yük dağılımı 38
2.8.3. Moleküler elektrostatik potansiyel 39
2.8.4. Sınır orbitalleri 39
3. MATERYAL VE YÖNTEM 41
3.1. Kullanılan Kimyasallar 41
3.2. Kullanılan Cihazlar 41
3.3. Sentez 41
3.3.1. 3-hidroksisalisilaldehit-S-metil tiyosemikarbazon (I)…..... 41
3.3.2. 4-hidroksisalisilaldehit-S-metil tiyosemikarbazon (II) … 42
3.3.3. 5-hidroksisalisilaldehit-S-metil tiyosemikarbazon (III) 43
3.4. Kristal Yapı Çözümleme Yöntemi 43
3.5. Teorik Hesaplama Yöntemi 44
4. BULGULAR ve TARTIŞMA 45
4.1. X-Işını Kırınımı ile Yapı Analizi Çalışmaları 45
4.1.1. 3-hidroksisalisilaldehit-S-metil tiyosemikarbazon (I) 45
4.1.2. 4-hidroksisalisilaldehit-S-metil tiyosemikarbazon (II) 51
4.1.3. 5-hidroksisalisilaldehit-S-metil tiyosemikarbazon (III) 58
4.2. IR Çalışmaları 63
4.2.1. 3-hidroksisalisilaldehit-S-metil tiyosemikarbazon (I) 63
4.2.2. 4-hidroksisalisilaldehit-S-metil tiyosemikarbazon (II) 65
4.2.3. 5-hidroksisalisilaldehit-S-metil tiyosemikarbazon (III) 67
4.3. ^{1}H ve ^{13}C NMR Çalışmaları 69
4.3.1. 3-hidroksisalisilaldehit-S-metil tiyosemikarbazon (I) 69
4.3.2. 4-hidroksisalisilaldehit-S-metil tiyosemikarbazon (II) 71
4.3.3. 5-hidroksisalisilaldehit-S-metil tiyosemikarbazon (III) 73
4.4. UV-Vis. ve Elektronik Yapı Çalışmaları 75
4.4.1. 3-hidroksisalisilaldehit-S-metil tiyosemikarbazon (I) 75
4.4.2. 4-hidroksisalisilaldehit-S-metil tiyosemikarbazon (II) 77
4.4.3. 5-hidroksisalisilaldehit-S-metil tiyosemikarbazon (III) 79
5. SONUÇ VE ÖNERİLER. 82
KAYNAKLAR 85
ÖZGEÇMİŞ

SİMGELER VE KISALTMALAR

SİMGELER

Å	Angstrom
C	Karbon
°C	Celcius derece
H	Hidrojen
K	Potasyum
Na	Sodyum
N	Azot
O	Oksijen
S	Kükürt

KISALTMALAR

B3LYP	Becke-Lee-Yang-Parr hibrit fonksiyoneli
cm	santimetre
DFT	Yoğunluk fonksiyonel teorisi (Density Functional Theory)
DNA	Deoksiribo Nükleik Asit
DMSO-d_6	C_2D_6OS
E	Karşıt (Entgegen)
GTO	Gaussian Tipi Orbitaller
HF	Hartree-Fock
HOMO	En yüksek enerjili dolu moleküler orbital (Highest Occupied Molecular Orbital)
IR	Kırmızı ötesi (İnfrared)
LUMO	En düşük enerjili boş moleküler orbital (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)
MEP	Moleküler Elektrostatik Potansiyel
nm	nanometre
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
ÖUAY	Öz Uyumlu Alan Yöntemi
ppm	milyonda bir (parts per milion)
RMSE	Ortalama karekök hata (Root Mean Square Error)
STO	Slater Tipi Orbitaller
UV	Morötesi (Ultraviyole)
Z	Beraber (Zusammen)
µm	mikrometre

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Tiyosemikarbazid 1
Şekil 1.2. Tiyosemikarbazid eldesi 1
Şekil 1.3. Tiyosemikarbazid molekülünde bağlanma (a) bidentat, (b) monodentat, (c) metal kompleks 2
Şekil 1.4 Tiyosemikarbazon bileşiklerinin numaralandırılması 3
Şekil 1.5. Tiyosemikarbazonların tautomerik yapısı 3
Şekil 1.6. İsotiyosemikarbazonun tautomerik yapısı (a) amino yapısı, (b) imino yapısı 4
Şekil 1.7. (a) cis (N^1-N^4), (b) trans (N^1-N^4) isotiyosemikarbazon 4
Şekil 1.8. Aldehitlerden tiyosemikarbazon sentezi 5
Şekil 1.9. Yapı izomeri örneği 6
Şekil 1.10. (a) cis M-butendioikasit (b) trans -butendioikasit izomerler 7
Şekil 1.11. (a) Z-2-metoksi-3-etil-5-kloro-2-penten, (b) E-4-fenil-3-pentenoik asit .. 8
Şekil 1.12 (a) Keto, (b) Enol Tautormerler 8
Şekil 2.1. Hızlandırma gerilimine bağlı olarak elde edilen sürekli X-ışını spektrumu 9
Şekil 2.2. Karakteristik X ışınları 10
Şekil 2.3. X Işını Tüpü 11
Şekil 2.4. Bir kristalin atomik düzlemlerinden X ışınlarının yansıması 12
Şekil 2.5. UV-Vis. soğurma spektroskopisinde elektronların uyarılmış seviyeye geçişi (a) $\pi \rightarrow \pi^*$, (b) $n \rightarrow \pi^*$ 26
Şekil 2.6. UV-Vis. soğurma spektroskopisinde elektronların uyarılmış seviyeye geçişi (a) $\sigma \rightarrow \sigma^*$, (b) $n \rightarrow \sigma^*$ 26
Şekil 2.7. HF teorisine göre aynı olasılığa sahip olan bir atom çekirdeği etrafında elektronların ikili düzenlemeleri 32
Şekil 3.1. (I) Molekülünün sentez şeması 42
Şekil 3.2. (II) Molekülünün sentez şeması 42
Şekil 3.3. (III) Molekülünün sentez şeması 43
Şekil 4.1. (a) (I) molekülünün %30 olasılıklı elipsoitlerle çizilmiş ORTEP-3 diyagramı, (b) (I) molekülünün teorik olarak elde edilen geometrisi 45
Şekil 4.2. (I) molekülü için (a) X−ışınları kırınımından elde edilen geometri (Molekül A siyah, Molekül B gri), (b) deneysel geometri (Molekül A siyah) ile teorik (kırmızı) geometrilerin süperpozisyonu, (c) deneysel geometri (Molekül B gri) ile teorik (kırmızı) geometrilerin süperpozisyonu 49
Şekil 4.3. (I) molekülü için moleküller arası hidrojen bağları ile sağlanan kristal paketlenmesi 51
Şekil 4.4. (a) (II) molekülünün %30 olasılıklı elipsoitlerle çizilmiş ORTEP-3 diyagramı, (b) (II) molekülünün teorik olarak elde edilen geometrisi 52
Şekil 4.5. (II) molekülü için (a) X−ışınları kırınımından elde edilen geometri (Molekül A siyah, Molekül B gri), (b) deneysel geometri (Molekül A siyah) ile teorik (kırmızı) geometrilerin süperpozisyonu, (c) deneysel geometri (Molekül B gri) ile teorik (kırmızı) geometrilerin süperpozisyonu 56
Şekil 4.6. (II) molekülü için moleküller arası hidrojen bağları ile sağlanan kristal paketlenmesi 58
Şekil 4.7. (a) (III) molekülünün %30 olasılıklı elipsoitlerle çizilmiş ORTEP-3 diyagramı, (b) (IIII) molekülünün teorik olarak elde edilen geometrisi . 59

Şekil 4.8. (IIII) molekülü için X−ışınları kırınımından elde edilen geometri (siyah) ile teorik (kırmızı) geometrilerin süperpozisyonu 62
Şekil 4.9. (IIII) molekülü için moleküller arası hidrojen bağları ile sağlanan kristal paketlenmesi 63
Şekil 4.10. (I) Molekülünün IR spektrumu (a) deneysel (b) teorik 64
Şekil 4.11. (II) Molekülünün IR spektrumu (a) deneysel (b) teorik 66
Şekil 4.12. (III) Molekülünün IR spektrumu (a) deneysel (b) teorik 68
Şekil 4.13. (I) molekülünün ^{1}H-NMR spektrumu 70
Şekil 4.14. (I) molekülünün ^{13}C-NMR spektrumu 71
Şekil 4.15. (II) molekülünün ^{1}H-NMR spektrumu 72
Şekil 4.16. (II) molekülünün ^{13}C-NMR spektrumu 73
Şekil 4.17. (III) molekülünün ^{1}H-NMR spektrumu 74
Şekil 4.18. (III) molekülünün ^{13}C-NMR spektrumu 75
Şekil 4.19. (I) molekülü için kloroform içinde alınan UV-Vis spektrumları 76
Şekil 4.20. (I) molekülü için seçilmiş bazı moleküler orbitaller 77
Şekil 4.21. (II) molekülü için kloroform içinde alınan UV-Vis. spektrumları 78
Şekil 4.22. (II) molekülü için seçilmiş bazı moleküler orbitaller 79
Şekil 4.23. (III) molekülü için kloroform içinde alınan UV-Vis. spektrumları 80
Şekil 4.24. (III) molekülü için seçilmiş bazı moleküler orbitaller 81

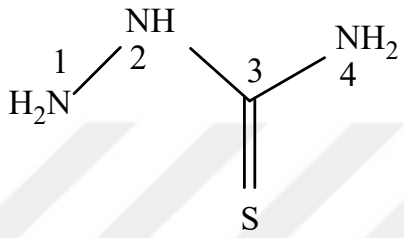
ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1. (I) Molekülünün kristal parametreleri ile veri toplama ve arıtım bilgileri 46
Çizelge 4.2. (I) Molekülüne ait bazı deneysel ve teorik yapısal parametreler..... 47
Çizelge 4.3. (I) Molekülü için hidrojen bağlarına ait geometrik parametreler 50
Çizelge 4.4. (II) Molekülünün kristal parametreleri ile veri toplama ve arıtım bilgileri 53
Çizelge 4.5. (II) Molekülüne ait bazı deneysel ve teorik yapısal parametreler..... 54
Çizelge 4.6. (II) Molekülü için hidrojen bağlarına ait geometrik parametreler..... 57
Çizelge 4.7. (III) Molekülünün kristal parametreleri ile veri toplama ve arıtım bilgileri 60
Çizelge 4.8. (III) Molekülüne ait bazı deneysel ve teorik yapısal parametreler 61
Çizelge 4.9. (III) Molekülü için hidrojen bağlarına ait geometrik parametreler..... 62
Çizelge 4.10. (I) Molekülüne ait deneysel ve teorik UV-Vis. spektrum verileri 75
Çizelge 4.11. (II) Molekülüne ait deneysel ve teorik UV-Vis. spektrum verileri..... 77
Çizelge 4.12. (III) Molekülüne ait deneysel ve teorik UV-Vis. spektrum verileri ... 79
Çizelge 5.1. (I), (II) ve (III) bileşikleri için dihidroksifenil ve isotiyosemikarbazid düzlemleri arasındaki açı değerleri..... 83

1. GİRİŞ

1.1. Tiyosemikarbazid

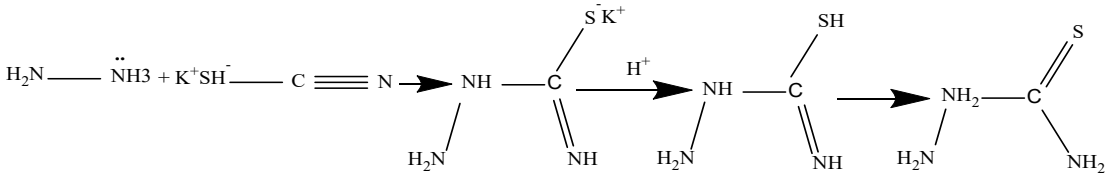
Tiyosemikarbazid, kristalleri ya ince uzun halde ya da plakalar halinde olan bir primer hidraziddir. Serbest halde su ve etanolde çözündüğünden erime noktası 170-181ºC aralığında değişebilmektedir (Glatta ve Pitha, 1953). Tiyosemikarbazidin açık yapısı aşağıda Şekil 1.1'de gösterilmiştir.



Şekil 1.1 Tiyosemikarbazid (Duman, 2014)

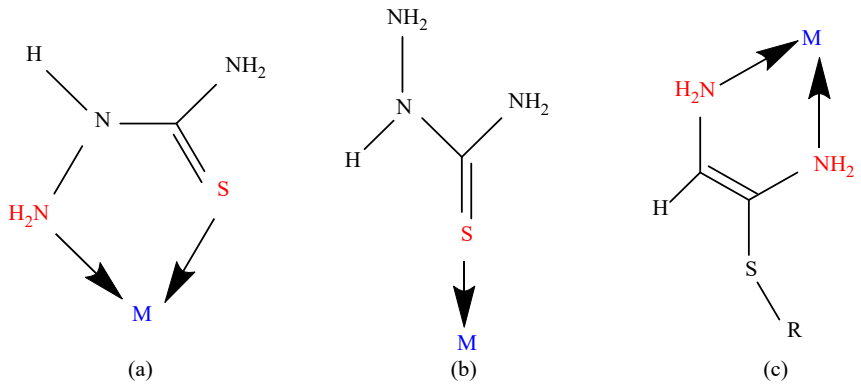
1.1.1. Tiyosemikarbazidin genel özellikleri

Tiyosemikarbazid eldesi, hidrazin ($H_2N–NH_2$) ile potasyum rodanür (KSCN) bileşiklerinin, pH=5,5-6,6 değer aralığında, susuz alkolde ve geri soğutucu altında kaynatılmasıyla gerçekleşir (Şekil 1.2) (Gospodinow vd, 1962).



Şekil 1.2. Tiyosemikarbazid eldesi (Duman, 2014)

Tiyosemikarbazid molekülünde bağlanma şekillerine göre farklılıklar gözlenmektedir. Tiyosemikarbazid; koordinasyona kükürt atomu ve hidrazin azot atomunun (N^1) birlikte katılması durumunda bidentat (Şekil 1.3a), trans konfigürasyonundaki komplekslerinde kükürt atomundan bağlanması durumunda monodentat (Şekil 1.3b) olarak davranır (Ogushi vd, 1974). Aynı zamanda kükürt merkezine sübstituentin bağlandığı, hidrazin ve amid azotu ile koordinasyona giren tiyosemikarbazid metal kompleksleri de vardır (Şekil 1.3 c) (Campbell, 1975).



Şekil 1.3. Tiyosemikarbazid molekülünde bağlanma (a) bidentat, (b) monodentat, (c) bidentat metal kompleks (Duman, 2014)

1.1.2. Tiyosemikarbazidin biyolojik aktivitesi

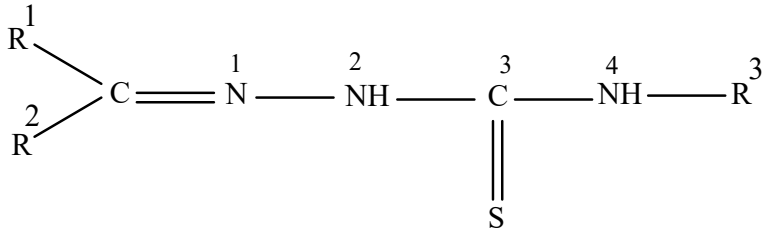
Bakterilere karşı etkin olan tiyosemikarbazidlerin bu aktiviteleri bazı metal komplekslerinde çok daha fazladır. Ayrıca tiyosemikarbazidlerin toksik etkilerinin de olduğu bilinmektedir (Ogushi vd, 1974). Tiyosemikarbazidlerin S-Alkil türevleri ve metal kompleksleri mantar öldürücü, antiviral ve antitüberküler aktiviteler göstermektedir. Küçük yapısal değişikliklerle bu komplekslerin anti kanserojen ve antiviral aktivitelerinin de değiştiği gözlemlenmiştir (El-Reash vd,1991).

1.2. Tiyosemikarbazonlar

Önemli bir ligant sınıfı olan tiyosemikarbazonlar, tiyosemikarbazidin karbonil grubu içeren bileşikler ile reaksiyonu sonucu elde edilirler. 1960'lı yılların başında araştırılmaya başlanan tiyosemikarbazonlar, çok geniş çapta biyolojik aktivite göstermeleri nedeniyle zaman içinde önemli bileşikler haline gelmişlerdir (Lobana vd, 2009).

1.2.1. Tiyosemikarbazonların isimlendirilmesi

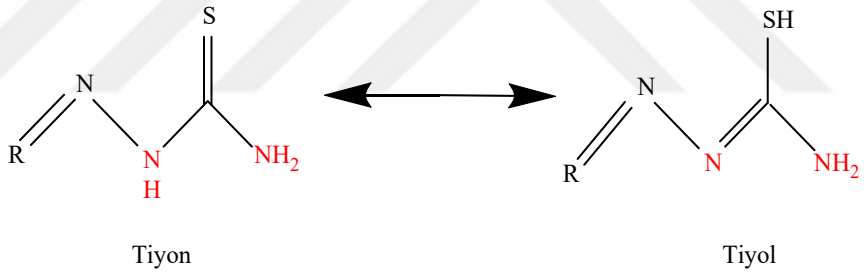
Tiyosemikarbazonlar birden fazla donör atomuna sahip olduklarından multidentat ligant olarak davranış gösterirler (Bellitto vd, 1976). Tiyosemikarbazonların isimlendirilmesine Şekil 1.4'te görüldüğü gibi numaralandırmış hidrazin grubundan başlanmaktadır.



Şekil 1.4. Tiyosemikarbazon bileşiklerinin numaralandırması (Avcu, 2017)

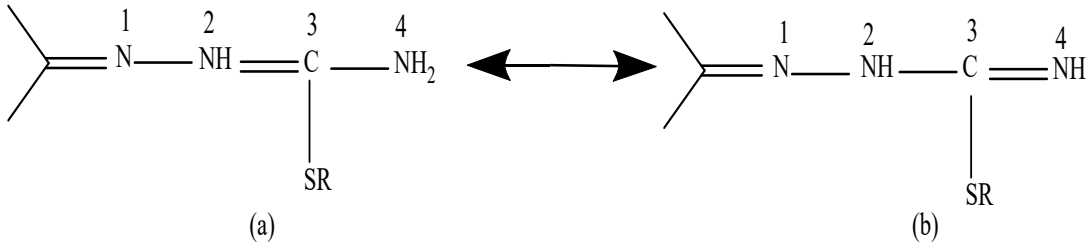
1.2.2. Tiyosemikarbazonların kimyasal özellikleri

Tiyosemikarbazonlar, Şekil 1.5'te görüldüğü gibi tiyon ve tiyol olarak adlandırılan iki farklı tautomerik formda bulunurlar. Bununla birlikte çoğu tiyosemikarbazon ligandının tiyon formunda olduğu görülmüştür. Ayrıca tiyosemikarbazonlar tiyon ve tiyol yapısının dengede olduğu, çözelti içinde çok yönlü şelat oluşturabilen karışımlar halinde de bulunurlar. Çözeltide tiyon ve tiyol dengesinde olan tiyosemikarbazonların tiyon yapısı nötral bidentat ligant, tiyol yapısı ise bir proton kaybederek tek yüklü bidentat ligant olarak davranır (Boyacıoğlu, 2012).



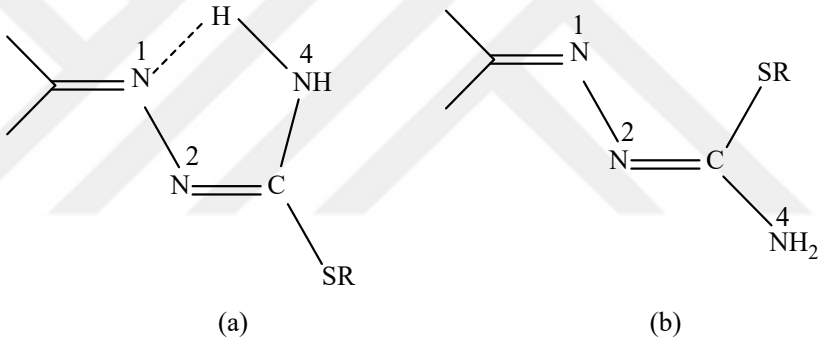
Şekil 1.5. Tiyosemikarbazonların tautomerik yapısı (Cıkla, 2016)

Tiyosemikarbazonların kükürt atomuna alkil grupların bağlanmasıyla da isotiyosemikarbazon elde edilir. Şekil 1.6'da görüldüğü gibi isotiyosemikarbazonlar amino veya imino yapısında olan tautomerik bileşiklerdir (Castineiras vd, 2000).



Şekil 1.6. İsotiyosemikarbazonun tautomerik yapısı (a) amino yapısı, (b) imino yapısı (Duman, 2014)

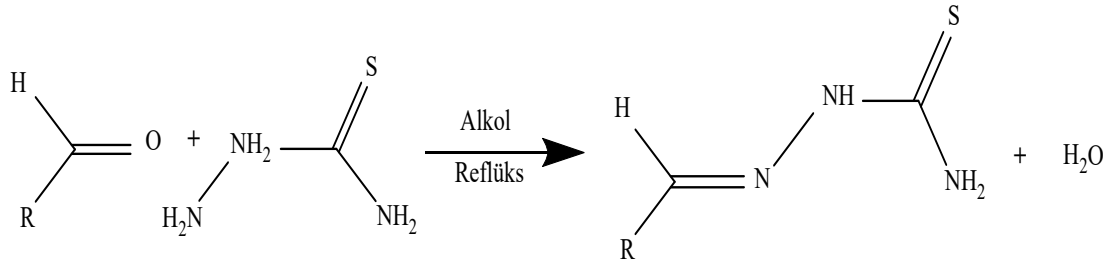
IR ve NMR spektrumları dikkate alındığında, aromatik ve alifatik isotiyosemikarbazonlar için, N^2-substitue dışındakiler amino yapısındadır. N^4-substitue edilmemiş isotiyosemikarbazonlar ise N^2=C çift bağı etrafında N^1- N^4'e göre molekül içi hidrojen bağlanmasıyla cis konumundadır. N^4-monosubstitue isotiyosemikarbazonlar N^2=C çift bağı etrafında N^1- N^4'e göre hem cis hem de trans olmak üzere iki formda da bulunabilir (Şekil 1.7) (Yamazaki, 1975).



Şekil 1.7. (a) cis (N^1-N^4), (b) trans (N^1-N^4) isotiyosemikarbazon (Duman, 2014)

1.2.3. Tiyosemikarbazonların sentezi

Tiyosemikarbazonlar, karbonil bileşiği ile tiyosemikarbazitin 1:1 mol oranında su:etanol karışımında ve geri soğutucu altında kaynatılmasıyla elde edilirler. Şekil 1.8'de bir aldehitden tiyosemikarbazon ligandı sentezlenmesi için gereken reaksiyon gösterilmiştir. Bu reaksiyon, suyun ayrıldığı bir yoğunlaşma reaksiyonudur.



Şekil 1.8. Aldehitlerden tiyosemikarbazon sentezi (Duman, 2014)

Oksijen atomunun elektronegativitesinin yüksek olması nedeniyle C=O bağı polardır. Bu bağ, karbon atomunu nükleofilik saldırılara karşı açık hale getirerek hidrojen atomlarının aktifleşmesine neden olur. Lewis bazları, düzlemsel yapısı sebebiyle, C atomuna molekül düzleminin hem altından hem de üstünden kolayca saldırır. Katılma reaksiyonu başında trigonal yapıda olan bileşik, geçiş aşamasında tetragonal olur. Geçiş halinin ve ürünün oluşmasındaki etken oksijen atomudur. Buna ilave olarak indüktif ve elektronik etkilerin de bu oluşumlara katkısı vardır (Duman, 2014).

1.2.4. Tiyosemikarbazonların biyolojik aktivitesi

1946 yılında Domangk ve çalışma grubu tarafından tiyosemikarbazonların tüberküloza karşı aktif olduğu keşfedilmiştir (Argüelles vd, 2005). Biyolojik sistemlerde eser miktardaki metal iyonları ile tiyosemikarbazonların oluşturduğu şelat, biyolojik aktifliklerinin en önemli sebebi olarak görülmektedir (Sing vd, 1978; Mostafa vd, 2000). Ayrıca tiyosemikarbazonların geçiş metali komplekslerinin antiviral ve anti-HIV etkilerinin (Heinisch ve Tresselt 1997; Bal vd, 2005), tiyosemikarbazid türevi platin komplekslerinin de kemoterapik etkinliğinin olduğu bilinmektedir (Mantegazza ve Tommasini, 1951). Tüm bunlara ek olarak, tiyosemikarbazonlar tüberküloz, romatizma, lepra, grip ve çiçek hastalığı gibi hastalıklarda zararlılarla savaşta kullanılan iyi bir öldürücüdür.

Hidrofobik özellikleri sebebiyle tiyosemikarbazonların tek başlarına gösterdikleri biyolojik aktiviteler düşüktür. Bu nedenle tiyosemikarbazonların yapısına hidrofilik grup içeren heterosiklik halkalarının eklenmesiyle çözünürlükleri arttırılarak biyolojik aktivitelerinin ölçülmesi de sağlanmış olur (Diaz vd, 1998; Güveli, 2012). Böylece insan metabolizmasında özellikle kanın pıhtılaşmasını

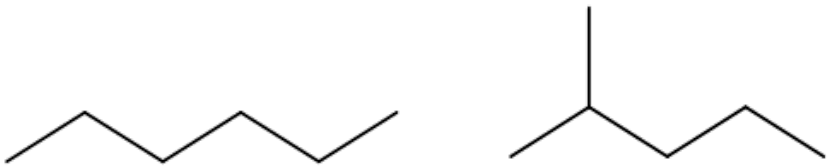
sağlaması açısından önemli bir rolü olan Vitamin K3 ve geçiş metalleri içeren tiyosemikarbazonların absorbe edilmeleri de sağlanarak, tiyosemikarbazonların olumlu biyolojik etkilerinden yararlanılmış olur (Tang vd, 2003).

Son yıllarda tiyosemikarbazon molekülleriyle DNA arasındaki etkileşim üzerine yapılan araştırmalar oldukça önemlidir. Ribonükleotid redüktaz enzimini inhibe ederek etkisini gösteren antitümor ilaçlardan biri de triapindir (3-aminopiridin-2-karboksaldehit tiyosemikarbazon). Triapin üzerinde yapılan çalışmalar, antikanser etkisinin hidroksiüre üzerinden olduğunu göstermekle birlikte, triapinin DNA lezyonlarının onarılmasında oldukça başarılı olduğunun fark edilmesini sağlamıştır. Özetle triapine kanser tedavisinde kullanıma girmeye aday bir bileşik gözüyle bakılmaktadır (Finch vd, 2000). Ayrıca triapin lösemi de dahil çeşitli tümörlerin tedavisinde kullanılmak üzere deneme aşamasındadır (Hall vd, 2009).

1.3. İzomerler

İzomerler; aynı molekül formülüne, aynı cins ve sayıda atoma sahip olan, ancak bağlanma şekilleri ve buna bağlı olarak da fiziksel ve kimyasal özellikleri birbirinden farklı olan bileşiklerdir. Temel olarak yapı izomerleri ve stereoizomerler olarak iki alt sınıfa ayrılırlar.

Yapı izomerleri, molekül formülleri aynı olduğu halde atomların birbirine farklı bir sıra ile bağlanmaları sonucunda farklılaşan izomerlerdir (Şekil1.9). Yapı izomerleri zincir-dallanma, konu ve fonksiyonel grup izomerler olmak üzere üç alt sınıfa ayrılırlar.

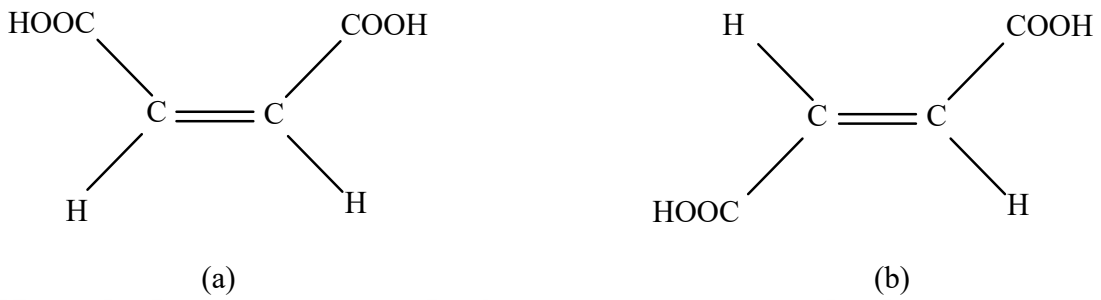


heksan (C_6H_{14}) 2-metil-pentan (C_6H_{14})

Şekil 1.9. Yapı izomeri örneği (Özdemir, 2005)

Stereoizomerler, yapılarındaki atomlar aynı sırada bağlandığı halde atomlarının uzaydaki düzenlenmeleri ile farklılaşan izomerlerdir. Konfigürasyonel izomerler ve konformasyonel izomerler olmak üzere iki alt sınıfa ayrılırlar (Özdemir, 2005).

Stereoizomeri tiplerinden biri de Şekil 1.10.'da görüldüğü gibi *cis/trans* izomerisidir. İzomerin C═C bağı üzerindeki grupların birbirlerine göre konumlarına bakılarak isimlendirme yapılır. Bu ikili bağı dik kesen bir düzlem düşünüldüğünde, iki grup düzlemin aynı tarafında ise *cis*, farklı tarafında ise *trans* olarak adlandırma yapılır (Bilgin, 1995).



Şekil 1.10. (a) cis -butendioikasit (b) trans -butendioikasit izomerler (Bilgin, 1995)

Cis/*trans* izomerinin geliştirilip genişletilmesi elde edilen izomere *Z*/*E* izomeri örnek olarak gösterilebilir. *Z*/*E* izomeri ikili bağ içeren yapılarda, bu bağın çevresindeki grupların konumlanmalarını belirtmek için kullanılır. İkili bağ yapan atomlara bağlı olan büyük ve öncelikli grupların konumlarının karşılaştırılması yönüyle *cis*/*trans* izomerisinden ayrılır. Bu grupların düzlemin aynı ya da farklı tarafında bulunma durumlarına göre isimlendirme yapılır. Bu isimlendirme Almanca'daki *zusammen* ve *entgegen* kelimelerinin baş harfleri kullanılarak yapılır. Şekil 1.11 (a)'daki gibi gruplar düzlem ile aynı tarafta iseler beraber anlamına gelen zusammen kelimesinin baş harfi *Z* ile Şekil 1.11 (b)'deki gibi farklı tarafta iseler karşıt anlamına gelen entgegen kelimesinin baş harfi *E* ile izomer isimlendirilir (Bilgin, 1995).

Konumlanmalar belirlenirken önce ikili bağa bakılır. Bu bağın iki ucundaki karbonlara bağlanmış olan grupların büyüklükleri ve öncelikleri kıyaslanır. Bu gruplardaki atomlardan önce birinci, birincilerin eşit olması halinde ikinci ve onların da eşit olması halinde üçüncüler karşılaştırılır. Moleküllerin karmaşık yapıda olması halinde bu karşılaştırmalar farklı yöntemlerle de yapılabilir (Bilgin, 1995).

Şekil 1.11. (a) *Z*-2-metoksi-3-etil-5-kloro-2-penten, (b) *E*-4-fenil-3-pentenoik asit (Bilgin, 1995)

Tautomerler ise birbirine dönüşebilen özel bir tür yapı izomerleridir. Örneğin Şekil 1.12'de asidik alfa hidrojeni olan karbonil bileşiği görülmektedir. Bu bileşik yalnızca çift bağın ve hidrojeninin farklı yerde olmasından kaynaklanan iki tautomerik yapıda bulunabilir. Bunlar *keto tautomer* ve *enol tautomer* olarak adlandırılır (Altıntaş, 2013).

Şekil 1.12 Keto (a) ve Enol (b) Tautomerler (Altıntaş, 2013)

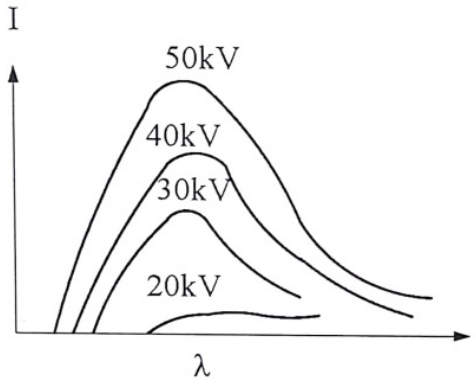
2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. X−Işınları

Kısa dalga boylu (0.1-100 Å) elektromanyetik ışınlar olan X-ışınları 1895 yılında Alman fizikçi Wilhem Röntgen tarafından keşfedilmiştir. X-ışınları, yüksek hızlarda ivmeli hareket yapan elektronların metal hedefteki atomlarla çarpışıp yavaşlamasıyla ya da bu çarpışmalar sırasında iç yörüngelerdeki elektronların elektronik geçişleriyle elde edilir (Kabak, 2004). X-ışınları kristal yapı çözümlenmesi, endüstri (tahribatsız muayene), tıp (teşhis ve kanser tedavisi), sanayi (elektrikli aletlerin montajının kontorolü), sanat (tabloların sahte olup olmadığının kontrolü), biyoloji (DNA molekülünün ikili sarmal yapısının belirlenmesi) ve daha birçok alanda kullanılmaktadır.

2.1.1. Sürekli X-ışınları

Elektronlar hedef metaldeki atomlarla çarpıştığında ilk çarpışmada durdurulamaz ve metal hedef içinde art arda birçok çarpışma yapabilirler. Bu çarpışmalar sonucunda beyaz ışınım (White radiation) denilen ve birden fazla dalga boyundan oluşan sürekli spektrum ortaya çıkar (Şekil 2.1) (Kabak, 2004).

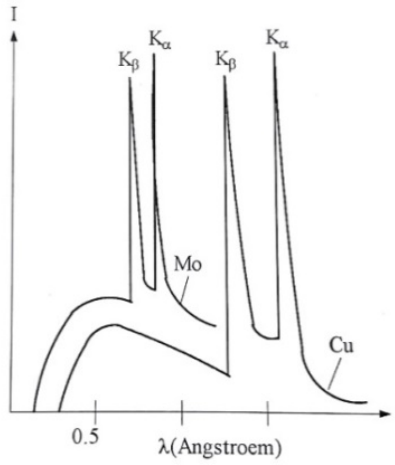


Şekil 2.1. Hızlandırma gerilimine bağlı olarak elde edilen sürekli X-ışını spektrumu (Kabak, 2004)

2.1.2. Karakteristik X-ışınları

Bir atomda K, L, M, N gibi elektronik kabuklar mevcuttur. Elektronlar hedef metaldeki atomlarla çarpıştığında, hedef metal atomlarının yörünge elektronlarını

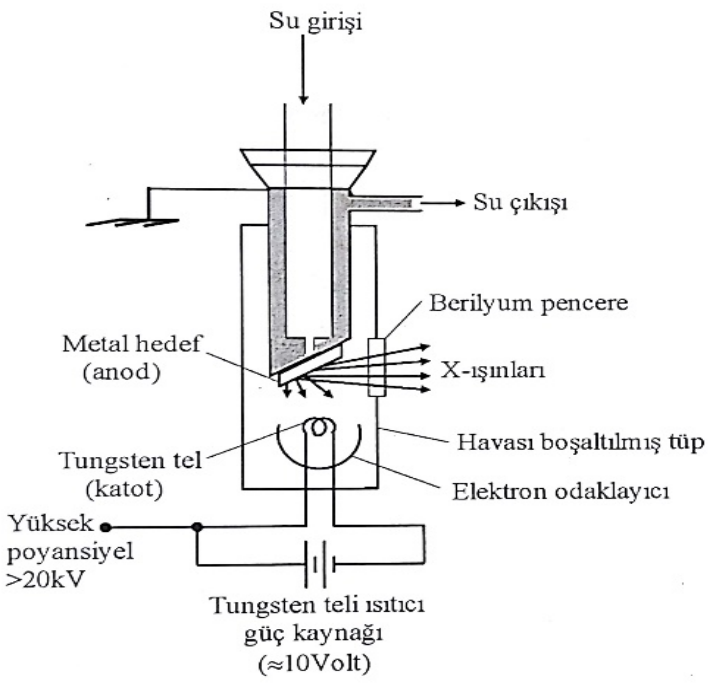
uyarırlar (Dikici, 2012). Böylece atomların yörüngelerinden elektron kopmuş olur ve enerji boşlukları meydana gelir. Kararsız durumda kalamayan atomun üst enerji seviyesindeki elektronlar, oluşan enerji boşluklarını dolmak için iç katlara doğru düşerler. K kabuğundaki bir elektron L kabuğunu dolduruyorsa K_α, M kabuğunu dolduruyorsa K_β, N kabuğunu dolduruyorsa K_γ ışını adını alır (Şekil 2.2) (Cullity, 1966). Elektronun bu hareketi neticesinde farklı dalga boylarında X-ışını yayımlanır (Sarı, 2010). Yayımlanan X-ışınının enerjisi iki enerji seviyesi arasındaki farka eşittir ve uyarılan elemente özgü olduğu için de karakteristik X-ışını olarak adlandırılır.



Şekil 2.2. Karakteristik X ışınları (Sarı, 2010)

2.2. X−Işınlarının Madde ile Etkileşmesi ve Kırınım

X-ışınları, içinde tungsten tel bir katot ve kalın bir anodun bulunduğu vakumlanmış bir tüpten elde edilir (Şekil 2.3). Anot, üzerine hedef metalin kaplanmasıyla oluşturulur. Amaca göre hedef olarak bakır, tungsten, krom, molibden, radyum, skandiyum, gümüş, demir, kobalt gibi maddeler kullanılır. Katottan salınan elektronlar anot ile katot arasındaki yüksek gerilim sayesinde ivmeli hareket yaparlar. Elektronlar hedef metala çarptığında anot ısınarak X-ışını kaynağı haline gelmiş olur. Anot ile katot arasına uygulanan potansiyel, X-ışınlarının enerjilerini veya dalga boylarını belirlerken, ısıtıcı devre X-ışınlarının şiddetini kontrol eder (Kabak, 2004).



Şekil 2.3. X Işını Tüpü (Kabak, 2004)

2.2.1. Bragg yasası

Atom, molekül ya da atom-molekül gruplarının periyodik olarak üç boyutta düzenlenerek sıralanmış hallerine kristal denir. X-ışını, düzlemler arası mesafesi bilinen bir kristale gönderildiğinde, oluşan kırınım deseni incelenerek dalga boyu hesaplanabilir. Kullanılan X-ışınlarının dalga boyu bilindiği için, Bragg yasası yardımıyla yapısı bilinmeyen kristallerin molekülün yapısı aydınlatılmış olur (Demircioğlu, 2017).

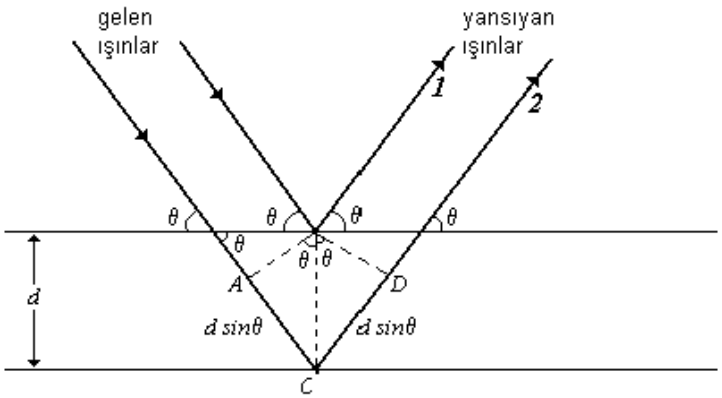
Max Von Laue, dalga boyu atomlar arası uzaklık mertebesinde olan X-ışınlarını bir kristale göndererek, 1912 yılında, X-ışını kırınımını keşfetmiştir. Kristal X-ışınlarına bir optik ağ gibi davranarak X-ışınlarını kırınıma uğratmıştır. Bu durum X-ışınlarının dalgalı yapıda olduğunun ve dalga boyunun kristalde atomik düzlemler arası mesafe mertebesinde olduğunun ispatıdır.

Kristale belli bir açıyla gelen X-ışınları kristale çarptığında, ışımanın bir kısmı kristalin her atomunun elektronlarından saçılmaya uğrar. Şekil 2.4.'de de görüldüğü gibi ardışık iki düzlemden saçılan iki ışın arasındaki yol farkı $2d\sin\theta$'dır. Kırınım deseninde yapıcı girişimin gözlenebilmesi başka bir ifadeyle kırınıma uğrayan

dalgaların aynı fazda olabilmesi için yol farkı dalga boyunun λ tam katları olmalıdır. Buna göre Bragg yasası;

$$n\lambda = 2d\sin\theta \qquad \textbf{(2.1)}$$

şeklinde ifade edilir.



Şekil 2.4. Bir kristalin atomik düzlemlerinden X ışınlarının yansıması (Alparslan, 2006)

Bragg yasasında $\sin\theta \leq 1$ durumu göz önüne alınırsa, $n = 1$ için $\lambda \leq 2d$ elde edilir. Bu şart, kristal yapı analizinde kısa dalga boylu X-ışınlarının tercih edilme sebebinin göstergesidir (Giacovazzo vd, 2002).

2.2.2. Bragg yansıma şiddetini etkileyen faktörler

X-ışını kırınım olayında Bragg yansıma şiddetini etkileyen birçok parametre bulunmaktadır (Bülbül, 2016). N atomlu bir kristalin birim hücresinin hkl düzlemlerinden yansıyan X-ışınlarının şiddeti;

$$I(hkl) = K\,L\,P\,T\,A\,E\,|F(hkl)|^2 \qquad \textbf{(2.2)}$$

bağıntısıyla hesaplanır. Denklem 2.2'deki K skala faktörü düzeltmesini, L Lorentz faktörü düzeltmesini, P kutuplanma faktörü düzeltmesini, T Debye-Waller sıcaklık faktörünü, A soğurma düzeltme faktörlerini, E sönüm katsayılarını, F(hkl) yapı faktörünü göstermektedir. Bunlardan L ve P geometrik düzeltme faktörü; K, T ve A ise fiziksel düzeltme faktörleridir.

Skala Faktörü Düzeltmesi (K): Deneysel olarak gözlenen bağıl yansıma şiddeti ile hesaplanan yansıma şiddetinin karşılaştırılması amacıyla her ikisini de mutlak skalaya getirmek için uygulanan düzeltme faktörüdür.

$$| F_c(hkl) |^2 = K | F_o(hkl) |^2 \quad \textbf{(2.3)}$$

şeklinde ifade edilir. Denklem 2.3'teki F_c hesaplanan skala faktörü, F_o gözlenen skala faktörü' dür (Stout ve Jensen, 1989).

Lorentz Faktörü Düzeltmesi (L): Veri toplama sürecinde kristal ω ekseni etrafında döndürülür. Burada amaç, yansıma şiddetine katkı yapan düzlemlerin sayısını artırmaktır; ancak gerçek uzayın karşılık geldiği ters örgü noktalarının yansıma konumunda kalma süreleri tüm düzlemler için aynı olmaz. Ters örgü noktalarının yansıma kürelerinden geçiş sürelerinin farklı olması, saçılan X-ışınları şiddetlerinin gerçek değerinden farklı şekilde ölçülmesine neden olmaktadır. Bu sorunu gidermek için şiddet düzeltme terimi olan;

$$L = \frac{1}{\sin 2\theta_{hkl}} \quad \textbf{(2.4)}$$

Lorentz faktörü kullanılır (Azaroff, 1968).

Kutuplanma Faktörü Düzeltmesi (P): X-ışınları tüpünden kristale gönderilen ışınlar kutuplanmamış elektromanyetik dalgalar iken, kristalden yansıyan X-ışınları kutuplanmıştır. Kutuplanan ışınların şiddetinde azalma görülür. Bu azalmayı gidermek için Bragg yansıma şiddetlerine kutuplanma faktörü düzeltmesi uygulanır. Kutuplanma için;

$$P = \left[\frac{1 + \cos^2 2\,\theta}{2}\right] \quad \textbf{(2.5)}$$

düzeltme terimi kullanılır (Cullity, 1956).

Debye-Waller Sıcaklık Faktörü (T): Kristali oluşturan atomlar sıcaklıkları nedeniyle ortalama konumları etrafında titreşim hareketi yaparlar. Isısal titreşim hareketleri koordinat sistemindeki her doğrultuda gerçekleşmektedir. Üç doğrultuda farklı miktarda titreşim hareketi olması atomun elipsoid şeklinde gözlenmesine neden olur. Her doğrultuda aynı büyüklükte titreşim genliği olan atom izotropik, farklı büyüklükte titreşim genliği olan atom ise anizotropik atom olarak adlandırılır. Yapı faktörü ifadesi atomların birim hücre içinde durgun kabul edilmesiyle türetilen

bir ifadedir. Dolayısıyla bu durumun şiddet ölçümlerine etkisi sıcaklık faktörü ile düzeltilir. İzotropik termal titreşimlerde atomik saçılma faktörü;

$$f = f_o exp\left(-B\frac{\sin^2\theta}{\lambda^2}\right) \quad \textbf{(2.6)}$$

şeklinde ifade edilir (Waller, 1927). Denklem 2.6'daki f_o mutlak sıfırdaki atomik saçılma katsayısını göstermektedir. B ise izotropik sıcaklık katsayısı olup;

$$B = 8\pi^2\langle u^2\rangle \quad \textbf{(2.7)}$$

şeklinde yazılır. Burada u; atomların denge konumlarından yansıma düzlemine dik olan yer değiştirmesidir.

2.2.3. Yapı çarpanı ve faz

Bir kristal yapının birim hücresinden Bragg şartını sağlayarak saçılan X-ışınlarının şiddeti, Yapı faktörü F(hkl) olarak bilinen niceliğin karesine bağlıdır. Yapı faktörü genliklerle fazların özel bir kombinasyonu şeklindedir ve birim hücredeki tüm atomlar tarafından saçılan toplam dalga genliğinin, yalnızca bir elektrondan saçılan dalga genliğine oranı olarak tanımlanır. Yapı faktörü,

$$F(hkl) = |F(hkl)|(\cos\varphi_{hkl} + i\sin\varphi_{hkl}) \quad \textbf{(2.8)}$$

$$F(hkl) = |F(hkl)|e^{i\varphi_{hkl}} \quad \textbf{(2.9)}$$

olarak, atomik saçma faktörlerinin toplamı cinsinden de

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^{N} f_j e^{2\pi i(hx_j+ky_j+lz_j)} \quad \textbf{(2.10)}$$

olarak ifade edilir. Denklem 2.10'daki f_j birim hücredeki j. atomun saçma gücünü gösteren atomik saçma faktörüdür. f_j tüm atomun saçtığı dalga genliğinin, bir elektron tarafından saçılan dalga genliğine oranına eşit olup değeri atomik elektronların sayısına, dağılımına, gelen ışının dalga boyuna ve saçılma açısına bağlıdır (Kittel, 1986).

2.2.4. Elektron yoğunluğu fonksiyonu

Kristal yapı analizinin amacı, X-ışınları kırınım verilerini kullanarak o yapıya ait atomik konumları yani elektron yoğunluğu dağılımını elde etmektir. Kristal yapılardan elde edilen X-ışınları kırınım desenleriyle Fourier teorisi arasındaki ilişkinin anlaşılmasıyla, elektron yoğunluğu fonksiyonu 3-boyutlu Fourier serileri yardımıyla ifade edilebilir hale gelmiştir.

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V}\sum_{h=-\infty}^{\infty}\sum_{k=-\infty}^{\infty}\sum_{l=-\infty}^{\infty} F(hkl)e^{-2i\pi(hx+ky+lz)} \qquad \textbf{(2.11)}$$

denklem 2.11'deki x, y, z kesirsel koordinatlar olup V ise birim hücrenin hacmini göstermektedir. Bu noktada elektron yoğunluğunun hesaplanmasında kullanılan x, y, z koordinatları ile gerçek atomik pozisyonları veren yapı faktörü denklemindeki x_j, y_j, z_j ifadeleri arasındaki farka dikkat etmek gerekir. Noktaların her iki seti de aynı birim hücreyi gösterirken, elektron yoğunluğu toplamı pratikte hkl'nin belli sınırlı bir seti üzerinden alınır. hkl değerleri hem kristalin yapısı, hem de deneysel düzenleme tarafından sınırlandırılır (Türktekin, 2006).

Yapı faktörüyle ilgili ifadeler kullanılarak elektron yoğunluğu ifadesi

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V}\sum_{h=-\infty}^{\infty}\sum_{k=-\infty}^{\infty}\sum_{l=-\infty}^{\infty} |F(hkl)|e^{-i[2\pi(hx+ky+lz)-\varphi_{hkl}]} \qquad \textbf{(2.12)}$$

ya da

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V}\sum_{h=-\infty}^{\infty}\sum_{k=-\infty}^{\infty}\sum_{l=-\infty}^{\infty} [A(hkl)\cos 2\pi\,(hx + ky + lz) + B(hkl)\sin 2\pi(hx + ky + lz)] \qquad \textbf{(2.13)}$$

şeklinde elde edilir. Denklem 2.13 üzerinde gerekli düzenlemeler yapıldığında elektron yoğunluk foksiyonunu

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V}\sum_{h=-\infty}^{\infty}\sum_{k=-\infty}^{\infty}\sum_{l=-\infty}^{\infty} |F(hkl)|\cos 2\pi\,(hx + ky + lz - \varphi_{hkl}) \qquad \textbf{(2.14)}$$

şeklinde ifade etmek mümkün olur.

2.3. Kristal Yapı Çözüm Yöntemleri

Kristal yapının aydınlatılmasında pek çok yöntem kullanılmaktadır. Kullanılan yöntemlerin ortaya çıkmasında ve geliştirilmesinde elektron yoğunluğu fonksiyonunun çözümünde karşılaşılan zorluklar etkili olmuştur.

2.3.1. Faz problemi

Elektron yoğunluğunu Fourier toplamlarını kullanarak ifade edebilmek için, $|F_{hkl}|$ ve φ_{hkl} değerlerini bilmek gerekmektedir. Fakat X-ışınları kırınım deneylerinde elde edilen veriler, $|F_{hkl}|^2$ değerleridir. Bu durumda elektron yoğunluğu değerinin hesaplanabilmesi için φ_{hkl} faz bilgisi eksik kalmaktadır. Bu durum "Faz Sorunu" olarak bilinir. Faz Sorununun çözülebilmesi için Patterson yöntemi ve Direkt yöntemler olarak adlandırılan iki temel yöntem kullanılmaktadır (Alparslan, 2006).

2.3.2. Patterson yöntemi

Elektron yoğunluğu haritasını belirlemek için gerekli olan kristal yapı faktörü fazlarının doğrudan ölçülememesi önemli bir sorun teşkil etmektedir. Bu sorunu çözmek için Patterson kendi adı ile anılan bir yöntem geliştirmiştir. Bu yöntem, kristal yapıdaki atom koordinatlarını direkt olarak vermemekle beraber atomlar arası uzaklıkları doğrudan doğruya veren ve atomları birer saçıcı olarak kabul eden bir yöntemdir.

Patterson fonksiyonu, F(hkl) yerine $|F(hkl)|^2$'nin kullanıldığı, şiddet değerlerini içermesi sebebiyle hesaplanması için faz bağıntısı φ'nin bilinmesine ihtiyaç duyulmayan, bir Fourier dönüşümüdür. Patterson sentezi ile önce ağır atomun koordinatları bulunup sonra da ardışık fark-Fourier hesapları yapılarak diğer atomların koordinatları tespit edilebilir.

Tek boyutta Patterson fonksiyonu,

$$P(u) = \int_0^1 \rho(x)\rho(x+u)dx \qquad \textbf{(2.15)}$$

şeklinde yazılabilir. Denklem 2.15'te $\rho(x)$ ve $\rho(x+u)$ sırasıyla (x) ve (x + u) noktalarındaki elektron yoğunluğunu göstermektedir. Bu durumda tek boyuttaki Patterson fonksiyonunun, 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 gösterecek şekilde, birim hücre hacmi üzerinden integrali alınırsa,

$$P(u,v,w) = \frac{2}{V}\sum_{h=0}^{\infty}\sum_{k=-\infty}^{\infty}\sum_{l=-\infty}^{\infty}|F(hkl)|^2 \sin 2\pi\,(hu + kv + lw) \qquad \textbf{(2.16)}$$

şeklinde üç boyutlu Patterson fonksiyonu elde edilir. Birim hücresinde N tane atom olan bir kristal için Patterson fonksiyonu ile N^2 tane vektör elde edilir. Patterson uzayında, n tane atomun üzerine çizilen N tane vektörün büyüklüğü sıfırdır, bu vektörler orijinde büyük bir tepe yani pik verirler (Stout ve Jensen, 1989). $u=x_1-x_2$, $v=y_1-y_2$, $w=z_1-z_2$ olmak üzere, Patterson uzayında (u, v, w) noktasında bir pik gözlenmesi, birim hücre içinde (x_1, y_1, z_1) ve (x_2, y_2, z_2) noktalarında atomların bulunduğu anlamına gelmektedir.

Bir molekül içerisinde ağır atomlar varsa, bu atomlardan saçılan dalga fazları molekül içerisindeki diğer atomlardan saçılan dalga fazlarından farklı olacağı için, Patterson yöntemi ile ağır atom pikleri hemen fark edilir. Ağır atomların konumları belirlendikten sonra, bu atomun fazı tüm kristalin fazı olarak kabul edilir. Yani kristalin fazını belirlemek için gereken şart, ağır atomların atom numaralarının karelerinin toplamının, hafif atomların atom numaralarının karelerinin toplamına oranlanmasıyla elde edilen sonucun 1'e yakın olmasıdır. Bu durum matematiksel olarak;

$$\frac{\sum Z^2{}_a}{\sum Z^2{}_h} \approx 1 \qquad \textbf{(2.17)}$$

eşitliğiyle ifade edilir (Stout ve Jensen, 1989).

2.3.3. Direkt yöntemler

Patterson yöntemi ile hafif atomlu kristallerin yapısını çözmek çok zordur. Ancak direkt yöntemlerin keşfi ile Patterson yönteminin getirdiği sınırlamalar ortadan kaldırılmıştır. 'Direkt' ifadesi tek bir X-ışınları şiddetleri seti üzerinde matematiksel işlemler yapılmasıyla atomik koordinatların, elektron yoğunluklarının ve yapı faktörü fazlarının bulunduğu yöntemler için kullanılmaktadır.

Patterson yönteminde faz bilgisi kullanılmadan kristal yapı çözülmeye çalışılırken, direkt yöntemlerde yapı faktörlerinin φ_{hkl} faz bilgisinden yararlanılarak sonuca ulaşılmaya çalışılır. Direkt yöntemlerle faz bilgisine ulaşabilmek için elektron

yoğunluğu fonksiyonun çeşitli özellikleri dikkate alınarak, bazı sınırlamalardan yararlanılır. Bu sınırlamalardan ilki elektron yoğunluğunun daima pozitif olduğunu söyler. Yani elektron yoğunluğu sıfır olabilir ancak negatif olamaz. İkinci sınırlama ise elektron yoğunluğu fonksiyonunun atomik konumlarda küresel ve simetrik pikler şeklinde oluşması ve diğer yerlerde yaklaşık olarak sıfır olmasıdır. Direkt yöntemlerde güçlü yansımalar dikkate alınarak ve yapı faktörleri kullanılarak faz farkları arasında çeşitli bağıntılar elde edilir. Faz farkları arasındaki bağıntı sayısı ne kadar çoksa sonuca gitmek de o kadar kolaylaşır. Bazı uygun yansımalar seçilerek faz ifadeleri ile birim hücre içerisinde sabit bir orijin oluşturulur. Burada amaç, kristal yapının tayini için bazı atomların konumlarını tanımlayabilmektir. Sonuçta elde edilen fazlardan da yeni fazlar oluşturulur (Schenk, 1990).

Direkt yöntemlerle ilgili matematiksel ifadelerin geliştirildiği dönemlerde kristal yapının birbiri ile özdeş atomlardan meydana geldiği kabulü yapılmadığı için, yapı faktörü ile ilgili matematiksel bağıntılar oldukça karmaşıktır. Bu karmaşıklığı ortadan kaldırmak ve hesaplamaları kolaylaştırmak için birimsel yapı faktörü, bazı dağılım fonksiyonlarını basitleştirmek için de normalize yapı faktörü tanımlanmıştır.

2.3.4. Birimsel (U) ve Normalize (E) yapı faktörü

Direkt yöntemlerde $\mathrm{F(hkl)}$ yapı faktörü yerine kullanımı daha uygun olan $\mathrm{U(hkl)}$ birimsel yapı faktörü tanımlanmıştır. Bu tanım;

$$\mathrm{U(hkl)} = \frac{\mathrm{F(hkl)}}{\mathrm{Z}} \tag{2.18}$$

şeklindedir. Saçılma açısı sıfır olduğunda, atomik saçılma faktörü maksimum değerine ulaşarak atom numarasına eşit olur. Böylece saçılan hiçbir dalganın genliği Z'den büyük değer alamaz. Cauchy-Schwarz eşitsizliğinden giderek ulaşılan matematiksel ifade

$$|\mathrm{F(hkl)}|^2 \leq \mathrm{Z}^2 \tag{2.19}$$

şeklinde yazılabilir (Stout ve Jensen, 1989). O halde birimsel yapı faktörünün

$$|\mathrm{U(hkl)}|^2 \leq 1 \tag{2.20}$$

şartını sağladığı görülür. Eğer $\mathrm{n_j}$ (birimsel saçılma faktörü);

$$n_j = \frac{f_j}{\sum_{j=1}^{N} f_j} \tag{2.21}$$

olarak alınırsa U_h $(h = hkl)$ birimsel yapı faktörü, F_h yapı faktörüne benzer olarak;

$$U_{\vec{h}} = \sum n_j \cos 2\pi \vec{h}.\vec{r}_j \tag{2.22}$$

şeklinde ifade edilebilir. Birimsel saçılma faktörü n_j ;

$$\sum_{j=1}^{N} n_j = 1 \tag{2.23}$$

şartını sağlar. Direkt yöntemlerde kullanılmak üzere tanımlanan niceliklerden biri de normalize yapı faktörüdür. Bütün yansımaların normalizasyonuna izin veren normalize yapı faktörü E_h, yapı faktörünün özelliklerini bozmadığından θ'ya bağımlılığı ortadan kaldırır.

$$\left|E_{\vec{h}}\right| = \frac{\left|F_{\vec{h}}\right|^2}{\varepsilon \sum_{j=1}^{N} f_j^2} \tag{2.24}$$

E_h yapı faktörü tüm θ değerleri için;

$$\left\langle \left|E_{\vec{h}}\right|^2 \right\rangle = 1 \tag{2.25}$$

özelliğine sahiptir. Denklem 2.24'teki ε, düzeltme faktörüdür ve uzay grubu sönümlerine bağlı olarak değişir. Iwasaki ve Ito tarafından verilen tablolar kullanılarak bütün nokta grupları için verilen bu değerleri belirlemek mümkündür (Iwasaki ve Ito, 1997). Simetri merkezli kristallerin normalize yapı faktörlerinin dağılımı, simetri merkezli olmayanlarınkinden farklıdır. Bu nedenle yapı faktörü kristalin simetri merkezli olup olmadığı hakkında da bilgi verir. Normalize yapı faktörünün dağılımı simetri merkezli kristaller için denklem 2.26, simetri merkezi olmayan kristaller için ise denklem 2.27'deki gibi ifade edilir.

$$P_{\bar{1}}(|E|) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \exp\left(-\frac{|E|^2}{2}\right) \tag{2.26}$$

$$P_1(|E|) = 2|E| \exp(-|E|^2) \tag{2.27}$$

2.3.5. Karle – Hauptman eşitsizlikleri

1948 yılında Harker ve Kasper simetri merkezli kristaller için ölçülen yapı çarpanları arasında eşitsizlikler oluşturup, bu eşitsizlikler arasında ilişkiler olduğunu ve bu ilişkilerden de yapı çarpanlarının faz bilgilerini türetmenin mümkün olduğunu göstermişlerdir. 1950 yılında, Harker ve Kasper'dan sonra, Karle ve Hauptman tarafından determinantsal eşitsizliklerle ilgili önemli bir çalışma gerçekleştirilmiştir. Karle ve Hauptman elektron yoğunluğu fonksiyonun her yerde pozitif olması gerçeğini kullanarak, hermityen bir matris şeklinde kristal yapı faktörlerini ifade edebilmişlerdir. Simetri merkezi olup olmamasına bakılmaksızın her yapıyı temsil edebilen n+1'inci dereceden bu matrisin determinantı

$$\begin{vmatrix} F_0 & F_{-h_1} & F_{-h_2} & \cdots & F_{-h_n} \\ F_{h_1} & F_0 & F_{h_1-h_2} & \cdots & F_{h_1-h_n} \\ F_{h_2} & F_{h_2-h_1} & F_0 & \cdots & F_{h_2-h_n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ F_{h_n} & F_{h_n-h_1} & \cdots & \cdots & F_0 \end{vmatrix} \geq 0 \qquad \textbf{(2.28)}$$

şeklinde olacaktır. Değeri gerçek olan 2.28'deki eşitsizlikte, kolonlardaki yapı faktörleri birbirinden farklı olmalıdır. Birimsel ya da normalize yapı faktörlerini, kristal yapı faktörleri yerine kullanmak da mümkündür.

2.3.6. Sayre denklemi

Sayre'nin işaret bulma yöntemi, Sayre, Cochran ve Zachariasen'ın birbirinden bağımsız olarak geliştirdikleri yöntemler arasında en önemli olanıdır. Sayre; özdeş ve birbirleri ile etkileşmeyen atomlardan oluşan bir yapı için elektron yoğunluğu $\rho(\mathbf{r})$ ile elektron yoğunluğunun karesi $\rho^2(\mathbf{r})$ arasındaki benzerliği kullanarak; merkezi simetrik olup olmamasına bakılmaksızın tüm yapılar için geçerli olan ve

$$F_h = \frac{\theta_h}{V} \sum_k F_k F_{h-k} \qquad \textbf{(2.29)}$$

şeklinde ifade edilen Sayre denklemini önerdi. Bu denklemin her iki tarafı F_{-h} ile çarpılırsa;

$$|F_h|^2 = \left(\frac{\theta_h}{V}\right) \sum_k |F_h F_k F_{h-k}| \exp\left[i\left(\phi_{-h} + \phi_k + \phi_{h-k}\right)\right] \qquad \textbf{(2.30)}$$

elde edilir. $|F_h|$'nın büyük değerleri için denklem gerçek ve pozitif olacaktır. $|F_h|$ ve $|F_{h-k}|$ büyük değerlere sahipse;

$$\Phi_{hk} = \phi_{-h} + \phi_k + \phi_{h-k} \cong 0 \tag{2.31}$$

olur. Bu denklem merkezi simetrik yapılar için

$$S(-h)S(k)S(h-k) \cong + \tag{2.32}$$

şekline dönüşür. Burada $S(h)$, h yansımalarının işaretini temsil eder (Giacovazzo vd, 1992).

Birim hücrenin orijinini tam olarak belirlemek faz probleminde karşılaşılan en önemli zorluklardan birisidir. Fazlar genel olarak $2\pi(hx+ky+lz)$ şeklinde tanımlanır. Ayrıca x, y, z hücredeki bir atomun orijin olarak seçilen bir noktaya göre koordinatları olduğundan, fazların seçimi orijinin seçimine sıkı sıkıya bağlıdır. Orijinin keyfi olarak kaydırılması yapı genliklerini etkilemese bile fazları değiştirebilir. Buna rağmen yapı değişmezleri olarak adlandırılan yani hücre orijinlerinin rast gele seçilmesine bağlı olarak değişmeyen belirli faz kombinasyonları da vardır. Buna ilave olarak aynı simetriye sahip olup alternatif orijinler arasında kaymalarla değişmeyen ve yapı yarı değişmezleri olarak adlandırılan belirli faz kombinasyonları da mevcuttur (Stout ve Jensen, 1989).

Karle ve Hauptman tarafından oluşturulan determinantsal eşitsizliklerin simetri merkezi olup olmadığına bakılmaksızın tüm yapılara uygulanmasıyla Sayre bağıntısı geliştirilmiştir. Simetri merkezi olmayan yapıların fazları için denklem 2.29'da verilen Sayre bağıntısı normalize yapı faktörleri cinsinden sanal ve gerçel kısımlara ayrılırsa

$$|E_h| \sin \varphi_h = \frac{\theta_h}{V} \sum_k |E_k E_{h-k}| \sin[\varphi_k + \varphi_{h-k}] \tag{2.33}$$

$$|E_h| \cos \varphi_h = \frac{\theta_h}{V} \sum_k |E_k E_{h-k}| \cos[\varphi_k + \varphi_{h-k}] \tag{2.34}$$

elde edilir. Eşitlikler oranlanırsa,

$$\tan \varphi_h = \frac{\sum_k |E_k E_{h-k}| \sin[\varphi_k + \varphi_{h-k}]}{\sum_k |E_k E_{h-k}| \cos[\varphi_k + \varphi_{h-k}]} \tag{2.35}$$

bağıntısı elde edilir. Bu bağıntı, simetri merkezi olmayan yapılar için faz hesaplamada çok önemli olan "tanjant bağıntısıdır".

2.4. Kristal Yapı Arıtım Yöntemleri

Bir kristal yapının atomik koordinatları belirlenip moleküler bir yapı modeli oluşturulduktan sonra atomik parametrelerin daha duyarlı hale getirilmesi gerekir. Bunun için hesaplanan yapı modeline karşılık gelen parametreler, deneysel verilere (gerçek yapıya) karşılık gelen parametrelerle uyum sağlaması amacıyla, sistematik olarak değiştirilir. Deneysel olarak elde edilen yapı faktörlerine karşılık gelen elektron yoğunlukları ile hesaplanan moleküler modele karşılık gelen elektron yoğunluklarının uyumunun sağlandığı bu aşama arıtım olarak adlandırılır. Kristal yapı arıtım işleminde, en küçük-kareler ve fark-Fourier sentezi çok yaygın olarak kullanılmakta olup, yapı çözümü sırasında bulunmayan atomlar ve H atomlarının konumları, atomların ısısal titreşimlerinin büyüklükleri ve yönelimleri belirlenir (Özçelik, 2005).

2.4.1. Fark−Fourier yöntemi

Fark−Fourier Yöntemi kullanılarak; yapı çözümü sırasında kristal yapıda mevcut olduğu halde hesaplanan elektron yoğunluğunda dikkate alınmamış olan atomlara, atom konumlarındaki hatalara, sıcaklık parametrelerindeki hatalara bakılabilir.

Fourier sentezi yardımıyla hesaplanan elektron yoğunluğu:

$$\rho_{hes}(x,y,z) = \left(\frac{1}{V}\right)\sum_{h}\sum_{k}\sum_{l} F_{hes} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \qquad \textbf{(2.36)}$$

Deneysel elektron yoğunluğu ise:

$$\rho_{den}(x,y,z) = \left(\frac{1}{V}\right)\sum_{h}\sum_{k}\sum_{l} F_{den} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \qquad \textbf{(2.37)}$$

eşitliğiyle verilmiştir. Bu iki elektron yoğunluğu ifadelerinin farkı:

$$\Delta\rho(x,y,z) = (\rho_{den} - \rho_{hes}) = \frac{1}{V}\sum\sum\sum |F_{den}(hkl) - F_{hes}(hkl)|\, e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \qquad \textbf{(2.38)}$$

şeklinde yazılabilir.

Eğer deneysel ve hesaplanan elektron yoğunlukları birbirine eşit ise $\Delta\rho$'nun o konumlardaki değerleri sıfırdır ve Fark Fourier haritasında herhangi bir pik meydana gelmez. Ancak yapıdaki bazı atomlar, hesaplanan elektron yoğunluğunda dikkate alınmamışsa, bu atomlara ait elektron yoğunlukları farkının değeri sıfırdan farklı olacaktır. Bu durum Fark Fourier haritasında atomik konumda pik olarak kendini gösterir. Fark- Fourier elektron yoğunluğu haritalarında bu atomların koordinatları doğrudan kullanılabilir (Özçelik, 2005).

2.4.2. En küçük kareler yöntemi

En küçük kareler yönteminde, kristal yapının hesaplanan yapı faktörü F_{hes} değerleri ile deneysel olarak ölçülen yapı faktörü F_{den} değerleri arasındaki farkı belirleyen bir fonksiyon tanımlanır. Bu yöntemde, deneysel ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki farkın karesinin minimum olmasıyla atomik parametrelerin duyarlılığının arttırılması sağlanmış olur. Moleküler yapıdaki tüm atomların konumlarının belirlenmesinden sonra, denklem 2.39'daki fonksiyonun minimizasyonuyla yapı parametrelerinin en iyi değerleri bulunur.

$$D = \sum_{hkl} [|F_{den}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)|]^2 \qquad \textbf{(2.39)}$$

Bragg yansıma şiddet verilerinin tümünün aynı duyarlılıkta toplanamaması sebebiyle, veri işleme aşamasında her yansıma için belirlenen bir ağırlık çarpanı w(hkl) ile ölçülen şiddetler çarpılır. Bu çarpma işleminde ölçülen şiddetlerin ölçümdeki duyarlılık dereceleri de dikkate alınır (Özdemir, 2010). Bu bilgileri kapsayan fonksiyon,

$$D = \sum_{hkl} w(hkl)[|F_{den}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)|]^2 \qquad \textbf{(2.40)}$$

şeklinde tanımlanır.

2.4.3. Yapı çözümünde doğruluk kriterleri

Kristal yapının arıtma işleminden sonra, yapı tayininin doğruluğu ve gerçek yapıya yaklaşıp yaklaşmadığı bazı parametreler ile belirlenir. Bu parametrelerden biri kristalografide R indisi ile ifade edilen güvenilirlik faktörüdür. Deneysel ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki fark, yani güvenilirlik faktörü R'nin değeri

arıtım sonunda 0.06 olmalıdır. R, kristal yapı çözümünün başarısının bir göstergesi olduğundan, yapıda herhangi bir uyumsuzluk varsa ya da veri kalitesi düşükse, büyük bir değer alacaktır. R güvenilirlik faktörü

$$R = \frac{\sum_{hkl} \left| \left| F_{ölç}(hkl) \right| - \left| F_{hes}(hkl) \right| \right|}{\sum_{hkl} \left| F_{ölç}(hkl) \right|} \tag{2.41}$$

şeklinde ifade edilir.

Yapı tayininin doğruluğu ve gerçek yapıya yaklaşıp yaklaşmadığını belirlemede kullanılan parametrelerden bir diğeri de ağırlıklı güvenilirlik faktörüdür. Ağırlıklı güvenilirlik faktörü wR yapı faktörlerine bağlı olarak denklem 2.42'deki gibi ifade edilir.

$$wR = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w \left(\left| F_{ölç}(hkl) \right|^2 - \left| F_{hes}(hkl) \right|^2 \right)^2}{\sum w \left(\left| F_{ölç}(hkl) \right|^2 \right)^2}} \tag{2.42}$$

Ağırlıklı güvenilirlik faktörünün etkisiyle, hatası fazla olan yansımaların arıtım işleminde daha az kullanılması böylece gerçek yapıya daha iyi bir yakınsama elde edilmesi mümkün olur. Yapı çözümünün başarısı açısından, ağırlıklı güvenilirlik faktörü, güvenilirlik faktörünün iki katından daha büyük bir değer almamalıdır.

Yapı doğruluğunu belirlemede kullanılan bir başka parametre de S ile gösterilen GooF veya GoF olarak da ifade edilen uyum faktörüdür. Uyum faktörü arıtım sonunda bire yakın bir değer almalıdır. Uyum faktörü,

$$GooF = S = \left[\frac{\sum_{hkl} w \left(\left| F_{ölç}(hkl) \right|^2 - \left| F_{hes}(hkl) \right|^2 \right)^2}{n - p} \right]^{1/2} \approx 1 \tag{2.43}$$

şeklinde hesaplanır. Denklem 2.43'teki n arıtımda kullanılan yansıma sayısını, p arıtılan toplam parametre sayısını gösterir. Veri veya arıtımla ilgili bazı problemler olması durumunda uyum faktörü birden küçük bir değer alacaktır. Yanlış bir uzay grubu ile arıtım yapılması ya da bir sönüm düzeltmesinin uygulanması S'nin uygun olmayan değerler almasına sebep olabilir (Müller vd, 2006).

2.5. Spektroskopik Yöntemler

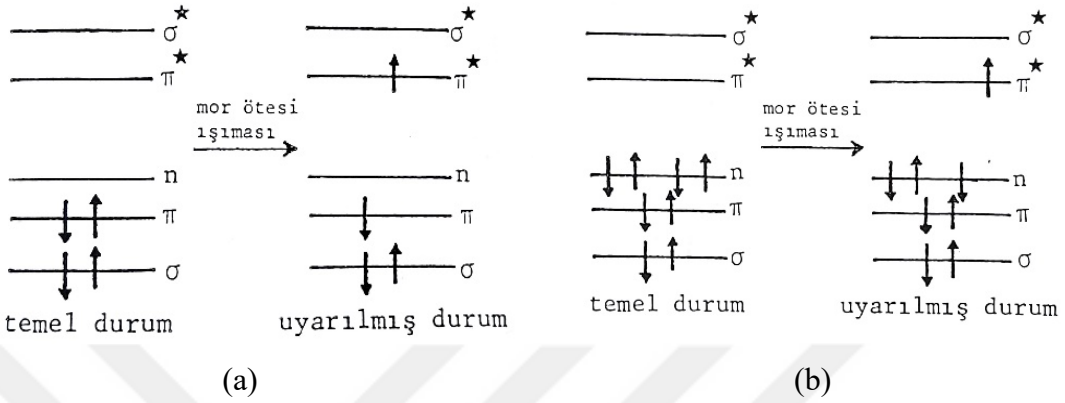
Elektromanyetik ışıma madde tarafından soğurulduğunda, moleküllerin dönme, titreşme ve elektronik enerjileri artar. Ancak sadece gerekli frekansta ışımanın soğurulması durumunda enerji düzeyleri uyarılmış olur. Spektroskopi elektromanyetik ışımanın madde ile etkileşmesini inceler ve sırasıyla soğurma (absorbsiyon) ve yayınma (emisyon) spektroskopileri olarak adlandırılır. Bir maddenin soğurma yaptığı frekansın bilinmesi ise yapı hakkında doğru ve kesin bilgiler elde edilmesini sağlar. Spektroskopik analiz, özellikle organik kimyada çok geniş bir alanda uygulanmaktadır (Erdik, 2007).

2.5.1. Mor ötesi (UV-Vis.) spektroskopisi

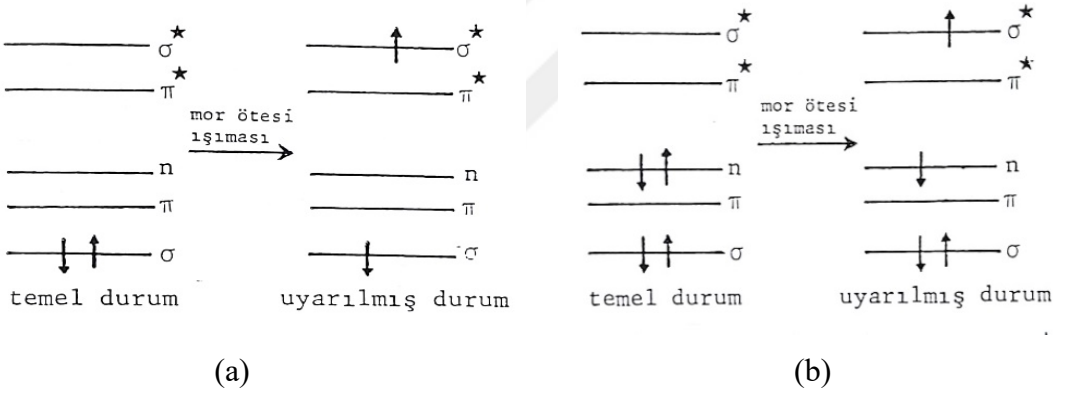
Elektromanyetik spektrumda X-ışınları ve görünür bölge arasında bulunan ve organik kimyada en çok yapı analizinde kullanılan mor ötesi ışımanın dalga boyu 10-400 nm aralığındadır. 100-200 nm bölgesi uzak mor ötesi, 200-400 nm bölgesi mor ötesi olarak adlandırılır. Mor ötesi bölge ve 400-800 nm dalga boylu görünür bölge spektroskopisi, aynı zamanda elektronik spektroskopi olarak da isimlendirilirler. Mor ötesi spekroskopisinden hidrojen bağının şiddet verileri, reaksiyonların hız ve denge sabitleri elde edilip tautomeri dengeleri üzerinde çalışılabilir. Elde edilen bilgiler IR ve NMR spektroskopileriyle ulaşılan sonuçlar kadar belirleyici ve güvenilir olmamakla birlikte tamamlayıcı niteliktedir (Erdik, 2007).

Soğurma spektroskopisi yöntemiyle incelenmesi istenen malzemeye elektromanyetik dalgalar gönderilir. Yalnızca malzemedeki atom veya molekülleri uyarabilecek kadar enerjiye sahip olan fotonlar belli olasılıklarla soğurulurlar. Elektromanyetik dalgaların analizi yapıldığında, soğurulan fotonlara karşılık gelen dalga boylarında sayım değerinin azaldığı ya da bu noktalarda karanlık bölgeler meydana geldiği görülür. Gözlemlenen bu dalga boyları ya da karanlık bölgeler atomdan atoma ve molekülden moleküle farklılık gösterir. Soğurma sırasında hangi elektronik geçişlerin olduğunu belirleyebilmek için soğurmanın en yüksek değerine karşılık gelen dalga boyuna ve soğurma şiddetine bakmak gerekir. Bu elektronik geçişler UV-Vis. spektrumunda bir çizgi şeklinde değil de geniş bir soğurma bandı şeklinde görülür.

Soğurma spektroskopisinde Şekil 2.5'teki gibi çoğunlukla *n* veya *π* elektronlarının *π** uyarılmış seviyeye geçişi görülürken *σ→σ** ve *n→σ** geçişlerine çok nadir rastlanır. Çok az sayıda bileşik için *n→σ** geçişi gözlenirken, *σ→σ** geçişi ise genel olarak gözlenmez (Şekil 2.6) (Skoog vd, 1998).



Şekil 2.5. UV-Vis. soğurma spektroskopisinde elektronların uyarılmış seviyeye geçişi (a) π→ π*, (b) n→ π* (Erdik, 2007)



Şekil 2.6. UV-Vis. soğurma spektroskopisinde elektronların uyarılmış seviyeye geçişi (a) σ→σ*, (b) n→σ* (Erdik, 2007)

2.5.2. Kırmızı ötesi (IR) spektroskopisi

Elektromanyetik spektrumda görünür bölge ve mikrodalgalar arasında bulunan kırmızı ötesi ışıması 0.8-500 µm dalga boyundadır. Kırmızı ötesi ışımasının enerjisi, moleküldeki bağları bozan bir etki yaratmadığı gibi elektronik uyarma da yapmaz. Ancak moleküllerin titreşme ve dönme düzeylerini uyaran IR spektroskopisi atomların kütlelerine, bağların gücüne ve molekül geometrisine bağlı olarak bağların titreşme genliklerinin artmasını sağlar. Böylece moleküldeki bağların ve atom gruplarının dipol momentlerinde değişiklik yapabilen titreşmeler kırmızı ötesi soğurma bandları olarak gözlemlenir (Erdik, 2007).

Kırmızı ötesi spektrumları iki tür bilgi verir;

1. Organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonlu grupların belli gerilme ve eğilme titreşmeleri vardır. Kırmızı ötesi spektrumda da bu fonksiyonlu gruplar için belli soğurma bantları bulunur. Bu bantların görüldüğü 4000-1500 cm^{-1} bölgesindeki soğurma bantları fonksiyonlu grup bölgesi olarak adlandırılır.

2. Kırmızı ötesi spektrumda 1500-400 cm^{-1} bölgesindeki soğurma bantları molekülün tümünün titreşmesine aittir. İki organik bileşiğin aynı olup olmadığı, parmak izi bölgesi olarak da adlandırılan, bu bölgeye bakarak anlaşılabilir (Erdik, 2007).

2.5.3. Nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi

Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi kimya alanında yapı tayininde tercih edilen önemli tekniklerden biri olmakla birlikte çoğunlukla $^{1}H-NMR$ ve $^{13}C-NMR$ spektroskopileri kullanılır. Molekülde hidrojen içeren grupların sayılarını ve bu gruba komşu olan grupları NMR spektroskopisi ile tespit etmek mümkündür.

Manyetik alan olmadığında manyetik momentler her yönde yani gelişi güzel yönlenirler. Güçlü bir manyetik alanın varlığında ise çekirdekler alanla aynı yönde veya alanla zıt yönde yönlenirler. Bu yönelimler sırasıyla düşük ve yüksek enerji düzeylerine karşılık gelir. Düşük enerji düzeyinde ışıma soğurulduğunda çekirdeklerden bir kısmı daha yüksek enerji düzeyine geçerler ve ardından yüksek enerjili halden ışıma yaparak düşük enerjili hale geri dönerler. Bu olaylar sırasıyla soğurma (uyarma) ve durulma (relaksasyon) olarak adlandırılır. NMR spektroskopisinde de kuvvetli bir manyetik alanda bulunan atom çekirdekleri radyo frekansı alanındaki elektromanyetik ışınları absorblar ve bunun sonucunda absorbsiyon bantları gözlenir. Bu bantlara "pik", piklere karşılık gelen frekansların işaretlenmesi ile elde edilen grafiğe de "NMR spektrumu" denir. Piklerin sayısı molekülde kaç değişik türde çekirdek olduğunu göstermekte olup yerleri de çekirdeğin türü ve kimyasal çevresi (onun manyetik alandan etkilenmesini belirleyen bağlar ve atomlar) hakkında bilgi verir. Piklerin bağıl alanları her tür çekirdeğin bağıl sayısını belirtmekte olup yarılma durumu da hangi çekirdeklerin birbirinden etkilendiğini gösterir (Erdik, 2007).

NMR Spektroskopisi ile diğer spektroskopik yöntemler karşılaştırıldığında, NMR spektroskopisinin farklı olduğu görülür. Örneğin diğer spektroskopik yöntemler elektronlarla ilgiliyken NMR Spektroskopisi çekirdekle ilgilidir. UV-Vis. ve IR Spektroskopilerinde organik molekülün fonksiyonel grupları ve moleküldeki C, H, O, N, S atomlarının yüzdeleri belirlenirken, NMR Spektroskopisinde atom çekirdeğinin manyetik karakterine bağlı olarak molekülün iskeleti hakkında bilgi edinilir.

2.6. Moleküler Modelleme

Moleküler modelleme ile gözlem yoluyla elde edilmesi mümkün olmayan moleküller ve tepkimeler hakkında bilgi sahibi olunarak, çok faydalı öngörülerde bulunulabilir. Sadece kararlı molekülleri değil, aynı zamanda kısa ömürlü, kararsız ara ürünler ve geçiş hallerini de moleküler modelleme ile çalışmak mümkündür.

Bir molekülün bütün kimyasal ve fiziksel özeliklerinin hesaplanabilir olduğunu söyleyen kuantum fizik teorisi geliştirildikten hemen sonra atom ve moleküllere uygulanmaya başlanmıştır. Bir bileşiğin yapısını ve kimyasını deneysel yöntemlerle de belirlemek mümkündür; ancak hesaplama yolu ile öngörüde bulunmak, özellikle farmakolojide yeni ilaçların geliştirilmesinde, çok yararlı olmuştur (Lewars, 2004). Bilgisayar ile hesaplama yolu, istenilen özelliklere uygun ilaç sentezlemek, zaman ve para kaybını önlemek amacıyla kullanılır.

Moleküler mekanik yöntemler ve kuantum mekaniksel yöntemler olmak üzere moleküler modelleme çalışmaları yapmak için kullanılan iki temel yöntem vardır.

2.6.1. Moleküler mekanik yöntemler

Moleküler mekanik yöntemlerde atomlar birer küre, bağlar ise birer yay gibi tasvir edilirken, moleküldeki etkileşmeler de bağ yapan atomlar arasındakiler ve bağ yapmayan atomlar arasındakiler olmak üzere iki şekilde ele alınır. Bağ gerilmesi ($E_{gerilme}$), açı bükülmesi ($E_{bükülme}$), açı burulması (torsiyon) ($E_{torsiyon}$) ve bu üç terimin birlikte görülmesiyle oluşan çapraz etkileşimler ($E_{etkileşim}$) bağ yapan atomlar arasındaki etkileşimlerdir. Elektrostatik ($E_{elektrostatik}$) ve Van der Waals (E_{vdw}) ise bağ yapmayan atomlar arasındaki etkileşimlerdir.

Bu durumda yukarıda bahsedilenleri bütüncül olarak ele alacak olursak, moleküler mekanik yöntemlerde sistemin toplam enerjisi (E_T),

$$E_T = E_{gerilme} + E_{bükülme} + E_{torsiyon} + E_{etkileşim} + E_{elektrostatik} + E_{vdw} \quad \textbf{(2.44)}$$

şeklinde ifade edilir. Moleküler bir sistem için toplam enerji gerçek enerjiyi değil, atomların birbirlerine göre konumlarından kaynaklanan konformasyon enerjisini verir.

İşlem süresinin diğer yöntemlere göre oldukça kısa olması ve basit hesaplama teknikleri kullanılması sebebiyle çok büyük moleküllere bile herhangi bir sınırlamada bulunmadan moleküler mekanik yöntemleri uygulamak mümkündür (Jensen, 2007). Moleküler mekanik yöntemlerde çekirdekler arası etkileşimler göz önüne alınıp deneysel veriler kullanarak enerji değerleri hesaplanır. Ancak molekül sistemindeki elektronlar ile ilgilenilmediğinden molekülün elektronik yapısı ya da elektronik yapıya bağlı olan özellikleri hakkında bilgi elde edilemez (Mueller, 2001).

2.6.2. Kuantum mekaniksel yöntemler

Kuantum mekaniksel yöntemlerde, moleküler mekanik yöntemlerde elde edilemeyen elektronik yapı ve elektronik yapıya bağlı olan özelliklerin belirlenmesi amaçlanmaktadır. Schrödinger denkleminin çözülmesiyle moleküllere ait enerji ve diğer parametreler elde edilir (Şahin, 2012).

2.6.3. Scrödinger denklemi

Enerjinin kesikli olması, parçacıkların girişimi veya tünelleme gibi konuları açıklamak için kuantum mekaniğinin temel denklemi olan Schrödinger dalga denklemine ihtiyaç vardır. Schrödinger dalga denklemi, kuantum sistemi hakkında bize her türlü bilgiyi verir. Birinci dereceden zamana ikinci dereceden uzaya bağlı değişim gösteren bir denklemdir. Dalga denkleminin çözümü, sistemin bütün fiziksel özelliklerini veren bir dalga fonksiyonudur. Schrödinger dalga denkleminin en genel formu;

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad \textbf{(2.45)}$$

şeklindedir. Denklem 2.45'teki Ψ dalga fonksiyonu, H çekirdeklerin ve elektronların kinetik enerjisi operatörlerini, tüm yüklü parçacıklar arasındaki etkileşimleri ve

çekirdeklerle elektronların spinlerine bağlı tüm manyetik moment etkileşimlerini içeren Hamiltoniyen işlemcisi, E ise Hamiltoniyen işlemcisinin öz değeridir. Bu nedenle Schrödinger dalga denklemi birden fazla elektron içeren bir sistem için tam olarak çözülemez. Dalga denkleminin çözümü için, sonsuz kütle yaklaşımına ve değişim (varyasyon) yöntemine dayalı olarak geliştirilen bazı yaklaşımlara ihtiyaç duyulur (Sarı, 2010).

2.6.4. Ab initio yöntemler

Latincede "başlangıçtan itibaren" anlamına gelen *ab initio* yönteminin temeli kuantum mekaniğine dayanır. Bu yöntem ile molekülün yapısına bağlı özellikleri hesaplamak ve molekülün tepkime mekanizmasını modellemek mümkündür. Hesaplama süresi, moleküler mekanik yöntemlere göre çok daha uzundur. "Gaussian", "Games", "Hyperchem", "Cache", v.s. ab initio yöntemlerinin kullanıldığı paket programlardan bazılarıdır.

Ab initio yöntemler ile deneysel parametre yerine tamamen kuantum mekaniği ilkeleri ve sadece matematiksel yaklaşımlar kullanılır. Yöntemin güvenilirliği dalga fonksiyonu için seçilen temele bağlıdır (Jensen, 1999) ve Schrödinger dalga denkleminin çözümünde hesaplanması gereken tüm integrallerin çözümü denenmektedir. Işık hızı, elektron ile çekirdeklerin kütleleri ve Planck sabiti olmak üzere yalnızca dört temel sabit kullanılır.

Ab initio yöntemler sayesinde çok sayıda integral olabildiğince verimli bir şekilde hesaplanır. Atomik orbitallerin doğrusal bileşimlerinde kullanılan moleküler orbitaller, Gauss tipi orbitallerin doğrusal bileşimi olarak ifade edilirler (Atkins, 1998).

2.6.5. Yarı deneysel yöntemler

Yarı deneysel yöntemler de ab initio yöntemlerine benzer; ancak bazı hesaplamalarda belirli matematiksel ifadelerin ihmal edilmesi ve hesaplamalarda deneysel verilerden elde edilmiş parametrelerin kullanılması yönüyle ab initio yöntemlerinden ayrılır. Bunun neticesinde de ab initio yöntemine göre hesaplamalar daha hızlı gerçekleştirilir (Lewars, 2003).

2.6.6. Born-Oppenheimer yaklaşımı

Çekirdeklerin kütleleri elektronlarınkinden çok daha büyük olduğu için, Born-Oppenheimer yaklaşımında çekirdekler elektronlara göre hareketsiz kabul edilir yani çekirdeklerin kinetik enerjileri ihmal edilmiş olur. Başka bir ifade ile Schrödinger denkleminin çözümünde çekirdekler sabit noktalarda kabul edilir. Sadece çekirdeklerin bulundukları konumların etki alanındaki elektronlar dikkate alınır, molekülde bulunan tüm tanecikler için çözüm yapılmaz (Lowe, 1993).

Elektronların hareketi çekirdek hareketinden bağımsız olduğunda; enerjiler de birbirinden bağımsız olacaktır, dolayısıyla ayrı ayrı hesaplanabilir. Moleküler orbital dalga fonksiyonu Ψ, çekirdeklerin hareketini gösteren nükleer dalga fonksiyonu (ψ_N) ile elektronların hareketini gösteren elektronik dalga fonksiyonunun (ψ_e) çarpımıyla denklem 2.46'daki gibi ifade edilir.

$$\Psi = \psi_N \psi_e \qquad \textbf{(2.46)}$$

Elektronların hareketlerinin yanında çekirdeklerinki ihmal edilebilir olduğundan molekülün dalga fonksiyonu olarak sadece ψ_e kullanılabilir. $V_{çç}$ bir çekirdek potansiyeli olmak üzere,

$$(H_e + V_{çç}) \psi_e = E_e + \psi_e \qquad \textbf{(2.47)}$$

Schrödinger denklemi denklem 2.47'deki gibi ifade edilir. Born ve Oppenheimer yaklaşımında Schrödinger denkleminde çekirdek potansiyeli $V_{çç}$ kullanılmadan çözüm yapılabilir. Elde edilecek olan öz değer yalnızca elektronik etkileşmeleri yani elektronik enerji değerlerini içermiş olur. Daha sonra bu öz değere çekirdek potansiyelinin de eklenmesi ile moleküle ait toplam enerji bulunabilir (Born ve Oppenheimer, 1927).

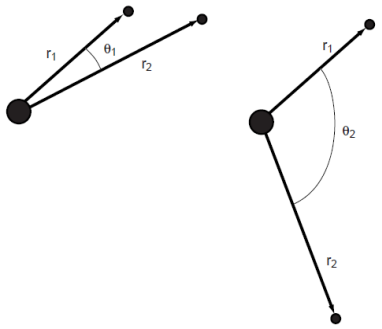
2.6.7. Hartree-Fock yöntemi

Hartree-Fock (HF) yöntemi, çok elektronlu atomların ve iyonların sahip oldukları özelliklerin büyük bir kısmını yüksek duyarlılıkta tanımlayan, taban durumundaki dalga fonksiyonunun ve çoklu kuantum sistemlerinin enerjisini hesaplamaya yarayan bir yöntemdir (Slater, 1930).

Hartree tarafından 1928 yılında formüle edilen bu yöntemin temelinde zamandan bağımsız parçacık modeli vardır. Bağımsız parçacık modeline göre her bir

elektron, çekirdeğin çekim alanı ve diğer elektronların itme etkileşimlerinin ortalama etkisini de hesaba katan, bir etkin potansiyel değerinde hareket etmektedir. Bu nedenle, çok elektronlu sistemdeki her bir elektron, kendi dalga fonksiyonuyla tanımlanmaktadır ve bu dalga fonksiyonlarının çarpımı da sistemin dalga fonksiyonunu belirler. Ayrıca Hartree denklemleri çözmek amacıyla, sistemin enerjisini tekrar tekrar elde ederek en düşük enerjiye ulaşmayı hedefleyen orijinal bir tekrarlama süreci önermiştir.

Hartree dalga fonksiyonu, tek tek elektronların dalga fonksiyonlarının çarpımı olarak ifade edildiğinden, herhangi iki elektron yer değiştirse bile simetrik kalır. Oysaki Pauli'nin dışarlama ilkesine göre elektronik dalga fonksiyonu antisimetrik olmalıdır. Fock ve Slater eksik kalan antisimetri gereğini dikkate alarak 1930'lu yıllarda, dalga fonksiyonunu Slater determinantı ile veren genelleştirme yapmışlardır. Determinantı oluşturan dalga fonksiyonunun her bir elemanı, Slater yörüngemsisi (elektron-spin yörüngemsisi) olarak isimlendirilir. Yani N elektronlu bir atomun Schrödinger denkleminin çözümü olan dalga fonksiyonu, Slater determinantının sadece bir sonsuz toplamı ile temsil edilir. Hartree-Fock (HF) yönteminin uygulanması atomlarla (iyonlarla) sınırlı olmayıp bir molekül veya katıdaki elektronlar gibi (Şekil 2.7) başka sistemler için de geçerlidir (Badoğlu, 2008; Slater, 1931).



Şekil 2.7. HF teorisine göre aynı olasılığa sahip olan bir atom çekirdeği etrafında elektronların ikili düzenlemeleri (Sarı, 2010)

Hartree-Fock yaklaşımının en önemli avantajı, tek-elektron dalga fonksiyonunu içeren bir Slater determinantı ile toplam enerjiyi minimize eden bir deneme dalga fonksiyonu kullanmasıdır (Slater, 1931). Ancak elektronlar arasındaki etkileşmeyi dikkate almadığından ve değiş-tokuş terimi yerel olmadığından Hartree-Fock eşitliğinin çözümü zor ve hesaplanması oldukça uzundur.

2.6.8. Öz uyumlu alan yöntemi

Öz uyumlu alan yöntemi (ÖUAY), Hartree-Fock yönteminde eksik kalan elektron değiş-tokuş etkisini kapsamak üzere Fock ve Slater tarafından geliştirilen bir yöntemdir. Fock ve Slater'ın yöntemi ile elde edilen elektron-spin yörüngemsileri, Hartree-Fock öz uyumlu alan atom yörüngemsileri olarak adlandırılır (Messiah, 1968).

Öz Uyumlu Alan Yöntemi elektron dalga fonksiyonunun tahminini yapıp Schrödinger denkleminin çözümü ile işe başlar. Bu yaklaşım yapı içindeki bir elektronun, çekirdek ve diğer elektronların oluşturduğu etkin potansiyel içinde hareket ettiğini varsaydığından, Schrödinger çözümü yardımıyla tüm elektronların ortalama etkin potansiyel değerini hesaplamayı amaçlamaktadır. Schrödinger denkleminin çözümüyle bulunan dalga fonksiyonu, diğer elektronlardan biri tarafından görülen potansiyelin hesaplanmasında kullanılır. Bu işlem yapıdaki tüm elektronlar için tekrar edilir. İşlemin her aşamasında yapının enerjisi hesaplanır ve enerjiyi minimum yapacak şekilde hareket edilir. Yapıdaki tüm elektronlar için, çözümler sabit kalana kadar işlemler tekrarlanır (Messiah, 1968). Bu yöntemin en önemli dezavantajı çok atomlu moleküller üzerinde büyük temel setli kesin hesaplamalar yapmayı zorlaştıran sınırlamalar içermesidir.

2.6.9. Yoğunluk fonksiyonel teorisi

Walter Kohn ve P. Hohenberg tarafından geliştirilen yoğunluk fonksiyoneli teorisi (YFT), çok sayıdaki atomlu molekülerde daha kısa sürede hesaplama yapmak için kullanılır. YFT, Hartree-Fock metodundaki gibi enerjinin açık ifadesini moleküler dalga fonksiyonuna bağlı olarak ifade etmek yerine, yer ve zamanın bir fonksiyonu olan elektron yoğunluğunu temel değişken olarak kullanır (Gill, 1994). Yani elektronik yapının enerjisini, elektron yoğunluğuna bağlı olarak ifade eder.

1927 yılında, Thomas ve Fermi elektronik bir sistemi, homojen elektron gazı içine dağılmış pozitif yüklerin olduğu bir sistem olarak modellediler ve bu modelin kinetik enerjisini matematiksel olarak ifade eden bir formül oluşturdular. Bu matematiksel ifadede değiş-tokuş ve korelasyon etkileri ihmal edildiğinden, kinetik enerji için çok doğru sonuçlar elde edilememiştir. Daha sonra 1930'da Dirac tarafından değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi ifade edilerek Thomas ve Fermi

tarafından ifade edilen formüle eklenmiştir. Thomas-Fermi-Dirac yaklaşımı olarak anılan bu model, atomlar için iyi sonuçlar vermiş olmasına rağmen moleküller için tamamen başarısız olmuştur (Prigogine ve Rice, 1996). Ancak Thomas ve Fermi tarafından türetilen formül klasik YFT'nin doğuşuna zemin hazırlaması ve Thomas-Fermi-Dirac yaklaşımı, modern YFT'de önemli bir yeri olan Yerel Yoğunluk Yaklaşıklığının ortaya çıkmasına katkıda bulunması açısından oldukça önemlidir.

Hohenberg ve Kohn, 1964 yılında, yaptıkları çalışmalarla Yoğunluk Fonksiyonu Teorisini geliştirmişlerdir. Hohenberg-Kohn' a göre bir moleküler sistem için, taban durumu elektron yoğunluğu $\rho_e(r)$ bilindiğinde, molekülün tüm taban durumu özellikleri varyasyon yöntemi kullanılarak hesaplanabilir (Hohenberg ve Kohn, 1964). Varyasyon yönteminin kullanılması, bir dış potansiyel altında hareket eden ve elektronları etkileşen bir sistemin tam olarak çözülebilmesine olanak sağlar. Hohenberg-Kohn kuramı, enerjinin yoğunluğa fonksiyonel bağımlılığından bahsetmesine rağmen böyle bir fonksiyonunun nasıl ifade edileceğini açıklayamaması yönü ile eksik kalmaktadır. Daha sonra, Kohn ve Sham, bu teoremi uygulanabilir hale getirmek ve toplam elektron yoğunluğunu ifade etmek için, optimize olabilen, denklem 2.48'deki gibi ifade edilen, bir tek-elektron dalga fonksiyonu tanımlamışlardır (Kohn ve Sham, 1965).

$$\rho_e(r) = \sum_{i}^{n_i} |\emptyset_i(r)|^2 \qquad \textbf{(2.48)}$$

Enerji fonksiyoneli tipik olarak bir kinetik enerji terimi (T), nükleer çekim terimi ($V_{n\text{-}e}$), elektron-elektron etkileşim terimi (J) ve değiş-tokuş─korelasyon teriminden (E_{xc}) oluşur.

$$E_e\,[\rho_e(r)] = T[\rho_e(r)] + V_{n-e}[\rho_e(r)] + J[\rho_e(r)] + E_{xc}[\rho_e(r)] \qquad \textbf{(2.49)}$$

Enerji ifadesindeki dört terim içerisinden nasıl elde edileceği bilinmeyen tek terim değiş-tokuş─korelasyon terimidir. E_{xc}'nin analitik biçimi bilinemediğinden hesaplamak oldukça karmaşıktır. Bu nedenle E_{xc} için yaklaşık fonksiyoneller kullanılarak hesaplama yapılır. YFT'deki hatanın temel kaynağı da E_{xc}'nin yaklaşık yapısından kaynaklanmaktadır. Değiş-tokuş─korelasyon enerji fonksiyoneli için çok sayıda yaklaşım geliştirilmesine rağmen, daha doğru fonksiyonellerin elde edilmesi halen çalışılmakta olan bir konudur.

Kinetik enerji için uygun bir ifade veren Hartree-Fock teorisi değiş-tokuş enerjisi için iyi sonuçlar vermezken, YFT modelleri değiş-tokuş ve korelasyon enerjilerini daha iyi verir. Bu nedenle tam enerji ifadesi için tek başına HF ya da tek başına YFT modellerini kullanmak yerine, bu modellerin her ikisinin enerji ifadelerinin, toplam elektronik enerji ifadesi olarak kullanılmaları sonucu, karma modeller üretilmiştir. Bu fonksiyonellere göre değiş-tokuş─korelasyon enerjisi,

$$E_{karma}^{xc} = c_H\, E_{HF}^{xc} + c_{YFK}\, E_{YFK}^{xc} \qquad \textbf{(2.50)}$$

olarak verilir. Burada c olarak ifade edilen değerler sabitlerdir.

Bu karma modellerden en iyi sonuç verenlerinden biri B-LYP yöntemidir. Bu yöntem 1968'de Becke tarafından geliştirilen değiş-tokuş fonksiyoneli ile 1988'de Lee, Yang ve Parr tarafından korelasyon enerjisi için türetilen LYP fonksiyonellerinin birleşimidir. Bilinen en iyi hibrit fonksiyoneli Becke'nin üç parametre formülasyonu B3LYP'dir. Bu modelde bir molekülün toplam elektronik enerjisi,

$$E_{B3LYP} = E_V + E_J + E_{B3LYP}^{xc} \qquad \textbf{(2.51)}$$

şeklinde ifade edilir (Becke, 1993).

2.7. Baz Setleri

Kuantum mekaniksel yöntemlerle yapılan hesaplamalarda seçilen baz seti en az kullanılan yöntem kadar önemlidir. Atomik orbitallerin matematiksel ifadesine baz seti denir. Moleküler orbitaller ise, atomların molekülleri oluşturması ve aynı tür atomların farklı moleküllerde benzer özellikler taşıması nedeniyle, atomik orbitallerin lineer kombinasyonları olarak ifade edilebilir.

Hem matematiksel işlemlerde kolaylık sağlayacak hem de moleküle ait orbitalleri en iyi şekilde tanımlayacak baz seti seçilerek hesaplamalar yapılmalıdır. Ayrıca uzaydaki elektron yerleşimine daha az sınırlama getirdiğinden daha geniş baz seti seçilir. Böylece orbitaller için daha doğru bir yaklaşıma olanak sağlanmış olur.

Slater Tipi Orbitaller (STO) ve Gaussian Tipi Orbitaller (GTO) olmak üzere elektronik yapı hesaplamalarında yaygın olarak kullanılan iki çeşit baz seti mevcuttur. Atom ve küçük molekülerin yapı hesaplamalarında Slater Tipi Orbitaller yaygın olarak tercih edilir. Orta büyüklükteki bir molekül için yapılan

hesaplamalarda çift elektron integralleri ile korelasyon enerji terimlerinin hesaplanması oldukça zor ve zaman alıcı olduğundan Gaussian Tipi Orbitaller kullanılır. Gaussian Tipi Orbitaller integral hesabı konusunda iyi olsa da orbitalleri iyi bir şekilde ifade etmekte yetersiz kalırlar. Bu nedenle moleküler integral hesaplamalarında STO kadar doğru ve GTO kadar kolay sonuçlar verebilen baz setlerine ihtiyaç duyulmuştur. Bu ihtiyaca yönelik olarak birçok baz seti geliştirilmiştir (Hinchliffe, 1987).

2.7.1. Minimal baz setleri

Minimal baz setleri, bir atomun hem değerlik hem de iç kabuğundaki her tip orbital için birer tane olmak üzere, minimum sayıda baz fonksiyonunu içerir. Çizgisel bileşimde kullanılacak olan GTO sayısı n ile temsil edilmek üzere, minimal baz setleri STO-nG şeklinde gösterilirler. Örneğin STO-3G baz seti, bir Slater orbitalinin 3 Gaussian fonksiyonunun çizgisel birleşiminden oluştuğunu gösterir. En yaygın olanları STO-3G ve STO-6G'dir.

Minimal bir baz seti, H ve He için bir (1s-orbitali için); Li ve Ne için beş (1s, 2s ve 3 tane 2p orbitali için) tane baz fonksiyonu içermektedir. Başka bir örnekle ifade etmek gerekirse iki H1s orbitalini temsil eden iki baz fonksiyonu ve oksijenin 1s, 2s, 2px, 2py ve 2pz orbitallerinin her biri için bir baz fonksiyonu içeren H_2O molekülünde, minimal baz seti yedi fonksiyondan oluşur (Şahin, 2012).

2.7.2. Bölünmüş-Değerlik baz setleri

Bölünmüş−değerlik (split valans) baz setlerinin en çok kullanılanları 3-21G, 6-31G ve 6-311G'dir. Genel olarak *k-nlmG* şeklinde gösterilir. Atomların değerlik orbitallerinin molekül oluşumu aşamasında bağ yapımına katkısı, alt kabuk orbitallerinden daha fazladır. Burada *k* iç kabuk orbitallerini temsil etmek için kaç tane Gaussian kullanıldığını gösteren niceliktir. Değerlik kabuğundaki orbitallerin kaç fonksiyonla temsil edildiği ve bu fonksiyonlar için kaç tane Gaussian kullanıldığı ise *nlm* ile ifade edilir. *nl* ikili bölünmüş değerlik, *nlm* ise üçlü bölünmüş değerlik olarak adlandırılır. Örneğin 3-21G baz setinde; 3 rakamı iç kabuk orbitallerinin üç tane GTO'dan, 2 rakamı değerlik orbitallerinin iç kısmının iki tane GTO'dan, dış kısmının ise tek bir GTO'dan oluştuğunu göstermektedir. Bölünmüş baz setleri

orbitallerin büyüklüğünün değişmesine izin verirken şeklinin değişmesine izin vermez (Şahin, 2012).

2.7.3. Kutuplanmış baz seti

Kutuplanmış baz setleri, moleküllerdeki atomik orbitallerin yük dağılımının komşu atomların yük dağılımından etkilenerek kutuplanması esasına dayanır. Örneğin, izole bir hidrojen atomundaki elektron bulutu küresel simetrik olmasına karşın hidrojen atomu herhangi bir molekül içindeyken, elektronlar diğer çekirdeğe doğru çekilir. Bu durumda molekül içindeki hidrojen atomunun 1*s* orbitalinin bir parça *p* karakteri de taşıyabileceğini göz önünde bulundurmak gerekir. Kutuplanmış baz setleri ile polarizasyon etkisini tanımlamak için orbitallere fazladan açısal momentum eklenip orbitallerin şekli değiştirilebilir. Benzer şekilde, kutuplu setler karbon atomlarına ‘‘*d*’’ orbitallerini, geçiş metallerine de ‘‘*f*’’ orbitallerini eklerler (Şahin, 2012).

Örneğin 3-21G* [3-21G(d)] ve 6-31G* [6-31G (d)] şeklinde ifade edilen kutuplu temel setler ağır atomlara ‘‘*d*’’ orbitallerinin eklendiğini gösterir. Temel set hidrojen atomları için *p* fonksiyonlarını da (orbital) göz önüne alıyorsa 6-31G** [6-31(d,p)], 6-311** [6-311(d,p)] şeklinde ifade edilmelidir. Çok kutuplu fonksiyonları içeren temel setler de vardır. Örneğin 6-31G(2d) temel seti, her bir ağır atom başına bir yerine iki tane ‘‘*d*’’ fonksiyonunun eklendiğini ifade eder.

2.7.4. Yaygın baz seti

Yaygın (diffuse) baz setleri, (+) işareti ile gösterilen, orbitallerin uzayda daha geniş yer işgal etmesine izin veren, *s* ile *p* fonksiyonlarının daha büyük boyutlu türleridir. Anyon veya ortaklanmamış elektron çifti içeren moleküllerde, çekirdekten çok uzakta elektron yoğunluğu bulunduğundan, yaygın baz setlerini kullanmak gerekir. Baz setinde gösterilen + sayısının da bir anlamı vardır. Örneğin 6-31G+ gibi baz setinin sonunda bir tane ‘+’ işareti varsa bu bütün ağır atomlara dağılım fonksiyonlarının uygulandığını, 6-31G++ baz setindeki gibi ‘++’ işareti var ise hidrojen atomuna da bu fonksiyonların uygulandığını gösterir (Lewine, 2000).

2.8. Kuantum Kimyasal Parametreler

İncelenen kimyasal özelliğe bakılmaksızın kuantum kimyasal metotlarla modellemenin ilk aşamasında geometri optimizasyonu yapılır ve sonraki işlemlere bu optimizasyon üzerinden devam edilir.

2.8.1. Geometri optimizasyonu

Bir fonksiyonun kararlı noktalarını bulmak için yapılan işlemlere optimizasyon denir. Geometri optimizasyonu ise molekülün minimum enerjili konformasyonunu bulma süreci olarak ifade edilir. Öncelikli olarak bir başlangıç geometrisinde enerji hesaplanır. Moleküldeki atomlar biraz hareket ettirilerek moleküler geometri biraz değiştirilir ve yeniden enerji hesaplanır. Bu işlem en düşük enerjiyi bulana kadar devam ettirilir. Böylece en düşük enerjili moleküler yapı, yani molekülün denge durumu geometrisi elde edilmiş olur (Leach, 2001).

2.8.2. Yük dağılımı

Elektron yoğunluğunun aksine, atomik yükler kuantum mekaniksel olarak gözlenemez ve kesin bir şekilde öngörülemez. Moleküllerin fizikokimyasal özelliklerinin tayin edilmesinde yük dağılımlarının etkisi oldukça önemlidir. Bir moleküldeki yük dağılımının hesaplanmasında yaygın olarak, 1955'de Mulliken tarafından geliştirilen (Mulliken, 1955), *Mulliken yük analizi* kullanılmaktadır. Mulliken yük analizi, kimyasal tepkimedeki öncü bölgeler, elektron yoğunluk dağılımı ve MEP hakkında önbilgi sağlamaktadır.

Bu yönteme göre; bir atomik orbital baz fonksiyonu, toplam moleküler dalga fonksiyonuna ne kadar katkı veriyorsa, o moleküldeki elektronlar söz konusu atom üzerinde o ölçüde birikir. Atomdaki yerelleşmiş bütün atomik orbitallerden gelen katkıları toplayarak o atomdaki elektron sayısını bulmak da mümkündür. Ancak bu noktada farklı atomlar üzerindeki baz fonksiyonlarının katkılarının nasıl bölüştürüleceği konusu önem taşır. Yük analizinde katkının iki atom arasında eşit olarak paylaşılması önerilmektedir (Mulliken, 1955; Jensen, 1999). Mülliken, iki atom arasında atomik orbitallerin üst üste binme durumları söz konusu olduğunda yük paylaşımı yapılırken, atomların tipini ve elektronegatiflik gibi özelliklerini göz

önünde bulundurmadığı için yük analizi ile oldukça kaba sonuçlar elde edilir (Şahin, 2012).

2.8.3. Moleküler elektrostatik potansiyel

Bir molekülün elektrostatik potansiyeli moleküller arası etkileşmeler ve kimyasal reaksiyonların tayininde önemli bir katkıya sahiptir (Politzer vd, 2002). Moleküler elektrostatik potansiyel (MEP), birim pozitif yük ile moleküler yük dağılımı arasındaki etkileşim enerjisi olarak tanımlanır. Başka bir ifade ile bir molekülün MEP fonksiyonu, sadece elektronik dağılımı dikkate almakla kalmaz, denklem 2.52'de görüldüğü gibi hem çekirdek hem de elektronik dağılımdan gelen katkıların toplamını içerir.

$$V(r) = \sum_{A}^{M} \frac{Z_A}{|R_A - r|} - \int \frac{\rho(r')}{|r' - r|} dr' \qquad \textbf{(2.52)}$$

Denklem 2.52'deki R_A, çekirdek konumunu, Z_A çekirdeğin yükünü ifade ederken, ilk terim çekirdeklerin katkısını ikinci terim ise elektronlardan gelen katkıyı göstermektedir.

Kuantum kimyasal hesaplamalar bittikten sonra moleküle ait elektrostatik potansiyel haritası çizilir. Bu harita moleküle ait elektron yoğunluğu yüzeyinin renklerle kodlanmış halidir. Haritadaki kırmızı renk elektron yoğunluğunun en fazla olduğu (en negatif potansiyel) bölgeyi temsil ederken, mavi renk elektron yoğunluğunun en az olduğu (en pozitif potansiyel) bölgeyi temsil eder. Spektrumdaki diğer renkler de ara bölgeleri temsil eder.

Pozitif bölgeler nükleofilik (çekirdek seven) tepkinirliği, negatif bölgeler ise elektrofilik (elektron seven) tepkinirliği temsil ettiğinden, molekülün kimyasal bağlanmadaki aktif bölgeleri MEP haritaları yardımıyla tayin edilebilir. Ayrıca MEP haritaları molekül içi hidrojen bağı oluşumu hakkında da önemli bilgiler vermektedir.

2.8.4. Sınır orbitalleri

Moleküllerin kimyasal reaksiyonları ile UV-Vis spektrumunu anlamak, optik ve elektrostatik özelliklerini tayin etmek için öncü orbitallere başka bir ifade ile sınır orbitallerine ihtiyaç duyulur. Öncü orbitaller, işgal edilmiş yani dolu olan en yüksek

enerjili moleküler orbital (HOMO) ile işgal edilmemiş yani boş olan en düşük enerjili moleküler orbital (LUMO) olmak üzere iki tanedir. Bir molekül elektron aldığında, bu elektron LUMO'ya eklenir. Benzer şekilde molekül elektron verdiğinde, bu elektron HOMO'dan sökülür. Dolayısıyla bir moleküle elektron eklemek veya bir molekülden elektron çıkarmak için gerekli olan enerjiyi tayin etmede sınır orbitalleri kullanılır.

Bir molekülün LUMO'su boş olduğunda, bu orbitale minimum enerji ile HOMO'daki elektronların geçişi sağlanabilir. Yani HOMO ve LUMO enerjileri arasındaki fark, molekülün uyarılabilirliğinin göstergesidir. Enerji farkı ne kadar küçükse, molekül o kadar kolay uyarılır (Pearson, 1986) dolayısıyla molekülün reaksiyona girmesi de o kadar kolay olur. Öte yandan enerji farkı ne kadar büyükse, molekül o kadar kararlı olur dolayısıyla kimyasal reaksiyonlarda da düşük reaktiflik gösterir.

Sınır orbitalleri olan HOMO ve LUMO, elementlerin birbirleriyle yaptıkları bağların uygunluğunu ifade eden mutlak sertlik derecesini hesaplamakta da kullanılır. I iyonlaşma potansiyelini, A elektron ilgisini göstermek üzere, sınır orbital enerjileri

$$\mathrm{I} = -\mathrm{E}_{\mathrm{HOMO}} \tag{2.53}$$

$$\mathrm{A} = -\mathrm{E}_{\mathrm{LUMO}} \tag{2.54}$$

şeklinde ifade edilir. Buna bağlı olarak sertlik değeri ɲ ise denklem 2.55'teki gibi tanımlanır (Pearson, 1986). Kimyasal sertliği yüksek olan moleküllerin molekül içi yük transferi azdır veya hiç gerçekleşmemektedir. Sertliğin tersi yumuşaklık parametresi ise $S = 1/ɲ$ ile temsil edilmektedir.

$$ɲ = \frac{\mathrm{I} - \mathrm{A}}{2} \tag{2.55}$$

Mulliken elektronegatiflik parametresi olarak tanımlanan ve moleküldeki bir atomun elektronları çekme gücünü ifade eden nicelik χ matematiksel olarak denklem 2.55'teki gibi ifade edilir.

$$\chi = \frac{\mathrm{I} + \mathrm{A}}{2} \tag{2.56}$$

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasallar

Bu tez çalışmasında kullanılan reaktif kimyasal maddelerin tamamı kimyasal saflıktadır. Tiyosemikarbazid, iyodometan, 2,3-dihidroksisalisilaldehit, 2,4-dihidroksisalisilaldehit, 2,5-dihidroksisalisilaldehit, etanol, Na_2CO_3 (Sodyum Karbonat) Merck ve Aldrich firmalarının ürünleridir ve saflıkları TLC (ince tabaka kromatografisi) ile kontrol edilmiştir.

3.2. Kullanılan Cihazlar

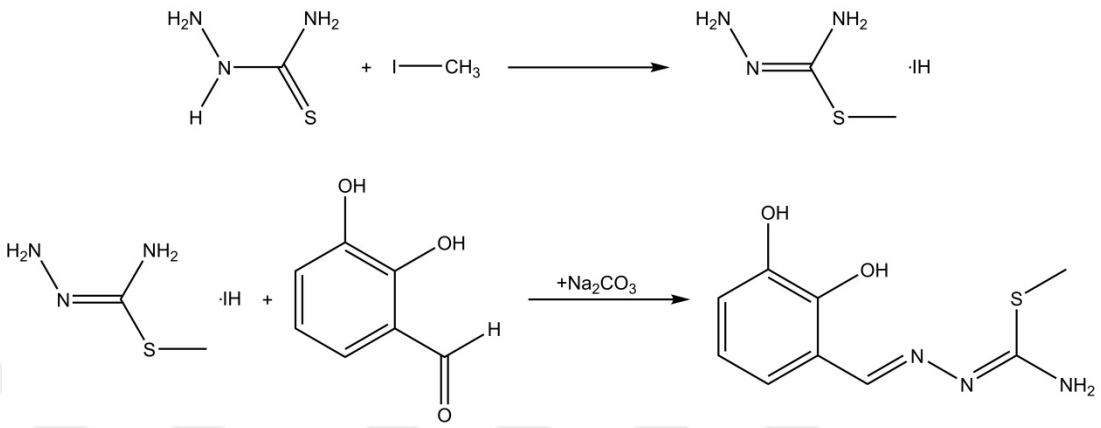
İncelenen bileşiklerin sentezi İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Mühendislik Fakültesi Kimya Bölümü'nde Prof. Dr. Tülay BAL DEMİRCİ tarafından gerçekleştirilmiş olup, kullanılan cihazlar: Infrared Spektrofotometresi (Agilent Tech. Cary 630 FTIR), UV-Vis. Bölge Spektrofotometre (UV-2600 Shimadzu UV-Vis Spec.), Erime Noktası Cihazı (Gallenkamp MPD350 BM2.5), Terazi (Gec Avari VA/WA Analytical Balances)'dir. ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektrumlarının alınmasında Varian UNITY INOVA 500 MHz NMR cihazı, elementel analizler için Carlo-Erba 1106 Elemental Analyzer cihazı kullanılmıştır. Analizler, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Teknoloji Transfer Uygulama ve Araştırma Merkezi, Merkez Araştırma Laboratuvarı'nda (MERLAB) yapılmış olup, UV-Vis. spektrumları kloroform ($CHCl_3$) içinde NMR spektrumları ise DMSO-d_6 (C_2D_6OS) içinde alınmıştır. Bileşiklerin tek kristal X-ışını verileri Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde bulunan STOE IPDS II difraktometresi ile alınmıştır.

3.3. Sentez

3.3.1. 3-hidroksisalisilaldehit-S-metil tiyosemikarbazon (I)

Tiyosemikarbazid ve iyodometan bir balona alınarak geri soğutucu altında etanol içerisinde 3 saat kaynatıldı. Ardından ortama 3-hidroksisalisilaldehit eklendi ve 3 saat daha kaynatıldı. Berrak çözelti %5'lik Na_2CO_3 ile nötralleştirilip, oluşan ürün süzüldü ve bol su ile yıkandı. Elde edilen sarı renkli ürün hava ortamında kurutuldu

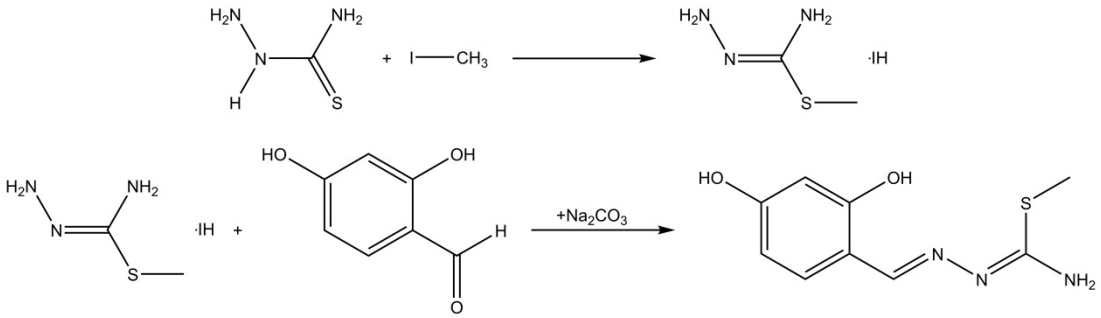
(Şekil 3.1). Saflığı, erime noktası ile kontrol edildi ve tartılarak reaksiyon verimi hesaplandı. Ürün etanolden kristallendirildi. Verim %84, E.N. 175-177 °C. $C_9H_{11}N_3O_2S$ analizi için hesaplanan: C %48.00, H %4.89, N %18.66, S %14.22; bulunan: C %48.45, H %5.08, N %17.99, S %14.67.



Şekil 3.1. (I) Molekülünün sentez şeması

3.3.2. 4-hidroksisalisilaldehit-S-metil tiyosemikarbazon (II)

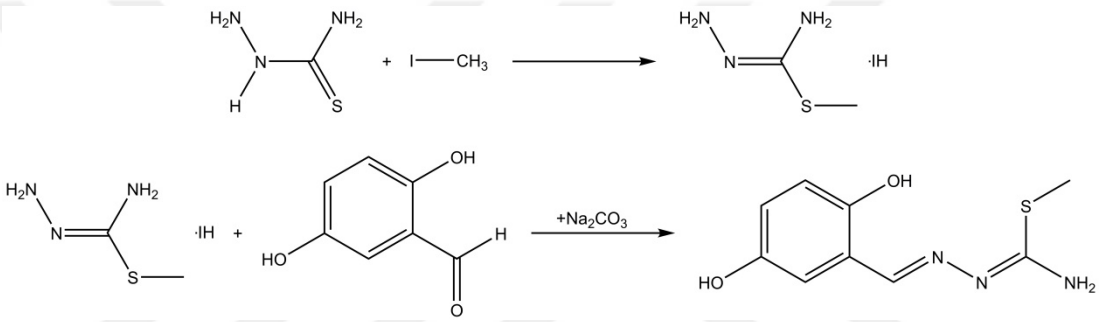
Tiyosemikarbazid ve iyodometan bir balona alınarak geri soğutucu altında etanol içerisinde 3 saat kaynatıldı. Ardından ortama 4-hidroksisalisilaldehit eklendi ve 3 saat daha kaynatıldı. Berrak çözelti %5'lik Na_2CO_3 ile nötralleştirilip, oluşan ürün süzüldü ve bol su ile yıkandı. Elde edilen koyu sarı renkli ürün hava ortamında kurutuldu (Şekil 3.2). Saflığı erime noktası ile kontrol edildi ve tartılarak reaksiyon verimi hesaplandı. Ürün etanolden kristallendirildi. Verim %94, E.N. 178-180 °C. $C_9H_{11}N_3O_2S$ analizi için hesaplanan: C %48.00, H %4.89, N %18.66, S %14.22; bulunan: C %48.34, H %4.66, N %18.64, S %14.49.



Şekil 3.2. (II) Molekülünün sentez şeması

3.3.3. 5-hidroksisalisilaldehit-S-metil tiyosemikarbazon (III)

Tiyosemikarbazid ve iyodometan bir balona alınarak geri soğutucu altında etanol içerisinde 3 saat kaynatıldı. Ardından ortama 5-hidroksisalisilaldehit eklendi ve 3 saat daha kaynatıldı. Berrak çözelti %5'lik Na_2CO_3 ile nötralleştirilip, oluşan ürün süzüldü ve bol su ile yıkandı. Elde edilen sarı renkli ürün hava ortamında kurutuldu (Şekil 3.3). Saflığı erime noktası ile kontrol edildi ve tartılarak reaksiyon verimi hesaplandı. Ürün, etanol üzerine hekzan eklenerek difüzlenme yöntemi ile kristallendirildi. Verim %84, E.N. 212-214 °C. $C_9H_{11}N_3O_2S$ analizi için hesaplanan: C %48.00, H %4.89, N %18.66, S %14.22; bulunan: C %47.74, H %4.78, N %18.70, S %14.31.



Şekil 3.3. (III) Molekülünün sentez şeması

3.4. Kristal Yapı Çözümleme Yöntemi

Tezde incelenen tiyosemikarbazon bileşiklerinin kristal yapıları *SHELXT2018* programı kullanılarak belirlenmiş (Sheldrick, 2015), *SHELXL2018* (Sheldrick, 2015) programı kullanılarak ise yapıların arıtım işlemi gerçekleştirilmiştir. Hidrojen atomları fark-Fourier yöntemi ile tespit edildikten sonra geometrik olarak yerleştirilirken O─H bağ uzunlukları 0.82 Å'e, N─H_2 bağ uzunlukları 0.86 Å'e, aromatik C─H bağ uzunlukları 0.93 Å'e ve metil C─H_3 bağ uzunlukları is 0.96 Å'e sabitlenmiştir. Moleküler çizimler için *ORTEP-3* (Farrugia, 2012) ve *Mercury 4.1* (Macrae vd, 2006) programları, hesaplamalar için ise *PLATON 1.19* (Spek, 2009) ve *WinGX 2018.3* (Farrugia, 2012) programları kullanılmıştır.

3.5. Teorik Hesaplama Yöntemi

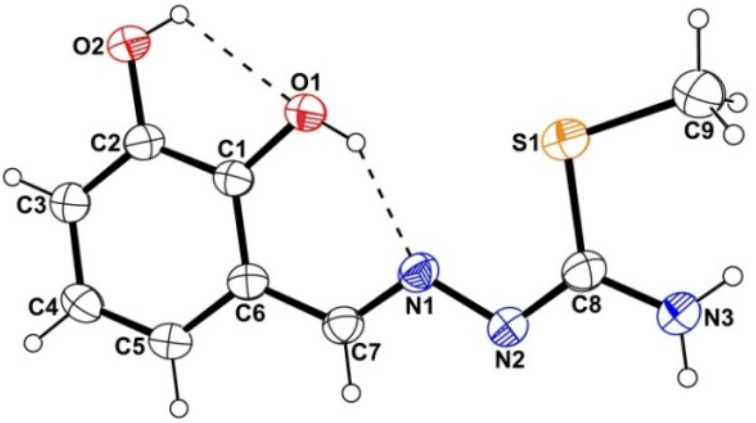
Bu tez çalışmasında incelenen bileşiklerin teorik hesaplamaları Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT) ile Gaussian 09W (Frisch vd, 2009) ve GaussView 5 (Dennington vd, 2009) programları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yapılan tüm DFT hesaplamalarında Becke'nin üç-parametreli Değiş-tokuş fonksiyonelini (Becke, 1993) ve Lee, Yang ve Parr'ın korelâsyon fonksiyonelini (Lee vd,1988) içeren ve en yaygın kullanıma sahip değiş-tokuş-korelâsyon fonksiyonellerinden biri olan B3LYP karma fonksiyoneli kullanılmıştır. Baz seti olarak ise 6-311++g(d,p) (Krishnan vd, 1980; Frisch vd,1984) seçilmiştir. Geometri optimizasyonu sonrasında hesaplanan titreşim frekanslarını düzenlemek için kullanılan skala çarpanı 0.9679'dur (Andersson ve Uvdal, 2005). Bileşiklerin NMR kimyasal kayma değerlerini hesaplamak için GIAO (Gauge-Independent Atomic Orbital) (Ditchfield, 1972; Wolinski vd, 1990) yöntemi ve varsayılan çözücü modeli kullanılmış, çözgen olarak ise dimetilsülfoksit (DMSO) seçilmiştir. Referans olarak alınan TMS [tetrametilsilan, $Si(CH_3)_4$] molekülü için hesaplanan ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR kimyasal kayma değerleri sırasıyla 31.96 ve 184.72 ppm'dir. Teoride olduğu halde deneysel olarak NH_2 ve CH_3 protonlarının her biri için kimyasal kayma değeri olmadığından teorik değerler ortalama olarak verilmiştir. Bileşiklerin UV-Vis. spektrum verileri zamana bağlı Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (TD-DFT) (Runge ve Gross, 1984; Stratmann vd, 1998; Casida vd, 1998) ve çözücünün kloroform olarak ($CHCl_3$) seçildiği varsayılan çözücü modeli kullanılarak hesaplanmıştır. Teorik olarak elde edilen elektronik soğurma spektrumlarındaki geçişlerin hangi moleküler orbitaller arasında gerçekleştiğini ve bu geçişlere gelen esas katkıyı belirlemek için GaussSum (O'Boyle vd, 2008) programı kullanılmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

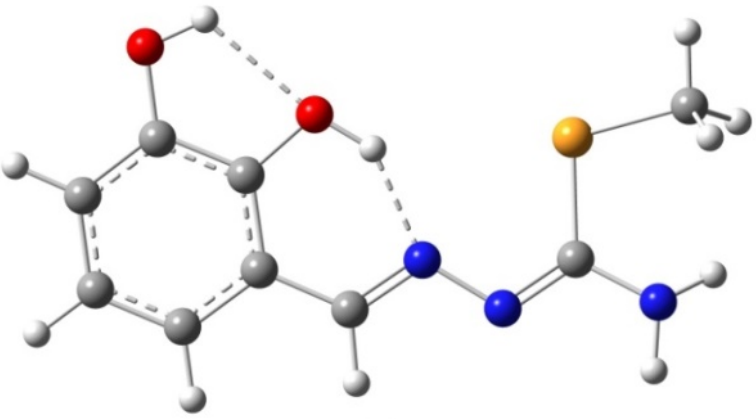
4.1. X-Işını Kırınımı ile Yapı Analizi Çalışmaları

4.1.1. 3-hidroksisalisilaldehit-S-metil tiyosemikarbazon (I)

Moleküler yapısı Şekil 4.1'de görülen (I) molekülü birim hücrede sekiz molekül olacak şekilde $P2_1/c$ uzay grubunda kristallenmiştir. Asimetrik birimde iki tane molekül bulunmaktadır. Bu moleküller A ve B olarak isimlendirilmiş olup, B molekülüne ait geometrik parametreler köşeli parantez içinde verilmiştir ve basitlik için Şekil 4.1(a)'da sadece A molekülü gösterilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 4.1. (a) (I) molekülünün %30 olasılıklı elipsoitlerle çizilmiş ORTEP-3 diyagramı, (b) (I) molekülünün teorik olarak elde edilen geometrisi (Kesikli çizgiler molekül içi H bağlarını ifade etmektedir.)

(I) molekülünün kristal verileri, veri toplama ve arıtım bilgileri Çizelge 4.1'de verildiği gibidir.

Çizelge 4.1. (I) Molekülünün kristal parametreleri ile veri toplama ve arıtım bilgileri

Renk/şekil	Açık sarı/prizma
Moleküler formül	$C_9H_{11}N_3O_2S$
Formül ağırlığı (akb)	225.27
Sıcaklık (K)	296(2)
X-ışını dalgaboyu (Å)	MoKα, 0.71073
Kristal sistemi	Monoklinik
Uzay grubu	$P2_1/c$
***a*, *b*, *c* (Å)**	12.8074(5), 14.9271(7), 12.1969(5)
α, β, γ (°)	90, 115.700(3), 90
***V* (Å^3)**	2101.10(16)
Z	8
$D_{hes.}$ (g/cm^3)	1.424
μ (mm^{-1})	0.292
Soğurma düzeltmesi	İntegrasyon (*X-RED32*; Stoe ve Cie, 2002)
$T_{min.}$, $T_{mak.}$	0.8553, 0.9227
F_{000}	944
Kristal boyutları (mm^3)	0.57 × 0.46 × 0.42
Difraktometre	STOE IPDS II
Kırınım ölçüm yöntemi	ω taraması
İndeks aralığı	$-16 \leq h \leq 13$; $-19 \leq k \leq 19$; $-15 \leq l \leq 15$
θ aralığı (°)	1.765-27.544
Toplanan yansıma	15838
Bağımsız yansıma	4837
Gözlenen yansıma	2987
$R_{int.}$	0.1592
Arıtım yöntemi	En küçük kareler yöntemi
Veri/sınırlama/parametre	4837/0/278
***S* (GoF)**	0.962
Final *R* indeksleri [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0778$, $wR_2 = 0.1733$
***R* indeksleri (tüm veri)**	$R_1 = 0.1120$, $wR_2 = 0.1912$
Sönüm düzeltmesi	*SHELXL-2018* (Sheldrick, 2015)
Sönüm katsayısı	0.028(3)
$\Delta\rho_{mak.}$, $\Delta\rho_{min.}$ (e/Å^3)	0.49, −0.81

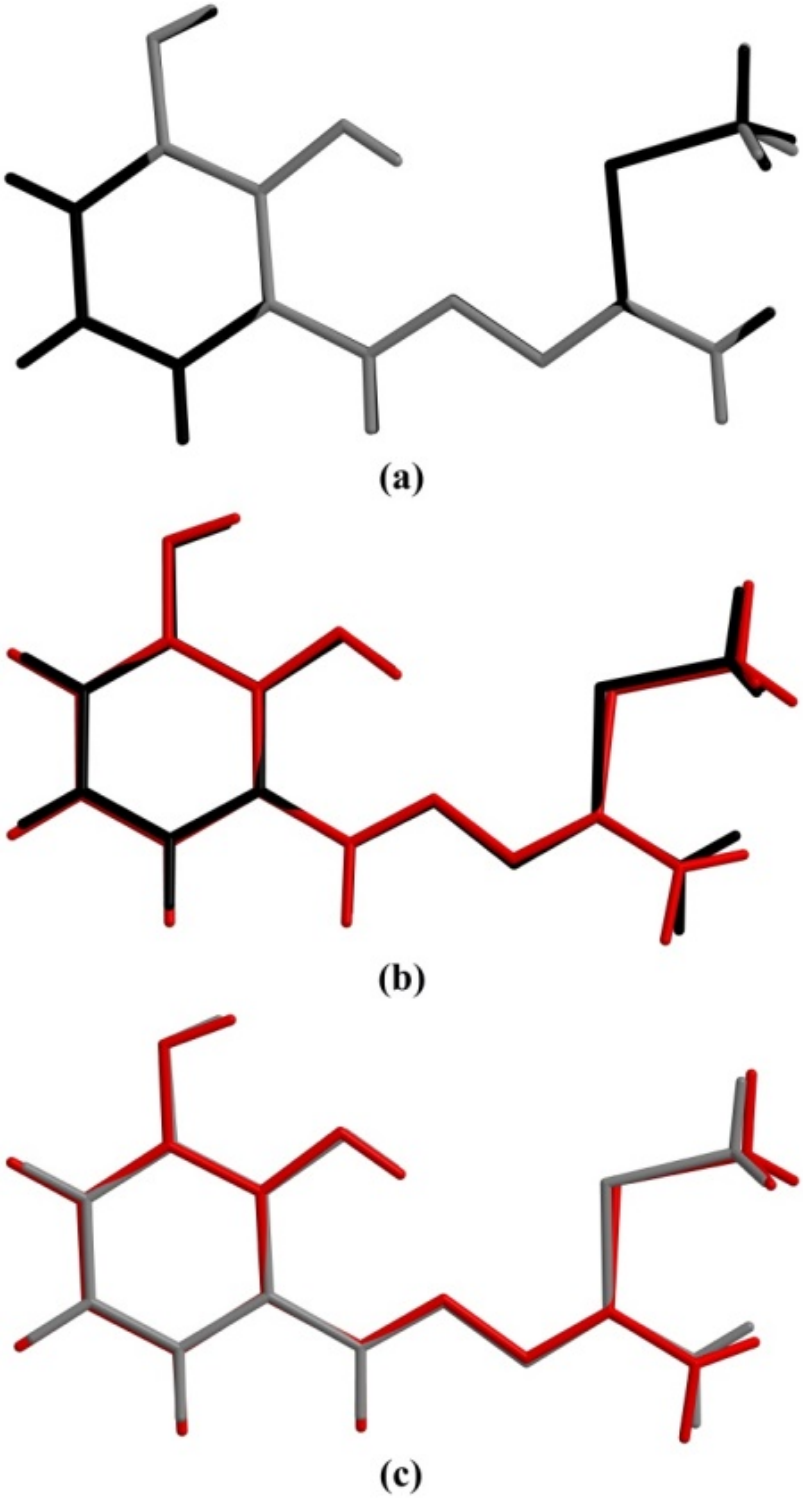
(I) molekülüne ait seçilmiş bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları ise, teorik verilerle karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. (I) Molekülüne ait bazı deneysel ve teorik yapısal parametreler

Parametre	**Deneysel**		**Teorik**
	Molekül A	**Molekül B**	
Bağ uzunlukları (Å)			
S1─C8	1.759(3)	1.753(3)	1.786
S1─C9	1.793(4)	1.786(4)	1.830
O1─C1	1.355(3)	1.366(3)	1.355
O2─C2	1.367(3)	1.373(3)	1.363
N1─N2	1.387(3)	1.386(4)	1.379
N1─C7	1.284(4)	1.284(4)	1.291
N2─C8	1.298(4)	1.300(4)	1.291
N3─C8	1.335(4)	1.332(4)	1.377
Bağ açıları (°)			
C8─S1─C9	102.74(17)	102.42(17)	102.77
C7─N1─N2	114.6(2)	115.1(2)	114.64
C8─N2─N1	112.3(2)	112.2(2)	114.81
O1─C1─C2	117.7(2)	117.7(2)	116.11
O1─C1─C6	122.9(3)	122.1(3)	123.66
O2─C2─C1	120.7(3)	121.8(3)	119.62
O2─C2─C3	118.2(3)	117.7(3)	120.28
N1─C7─C6	122.1(2)	121.9(2)	122.14
N2─C8─N3	119.5(3)	119.4(3)	118.54
N2─C8─S1	121.1(2)	120.4(2)	122.56
N3─C8─S1	119.3(3)	120.1(2)	118.85
Torsiyon açıları (°)			
C7─N1─N2─C8	−174.5(3)	−176.7(3)	176.47
N2─N1─C7─C6	−179.2(3)	−177.7(3)	179.24
C5─C6─C7─N1	−175.5(3)	−178.5(3)	179.29
C1─C6─C7─N1	5.1(5)	1.6(5)	−0.96
N1─N2─C8─N3	−179.8(3)	179.5(3)	173.31
N1─N2─C8─S1	3.2(4)	2.5(4)	−4.17
C9─S1─C8─N2	−177.6(3)	179.1(3)	169.59
C9─S1─C8─N3	5.3(4)	2.1(4)	−7.88

Teorik olarak 1.786 Å uzunluğunda hesaplanan S1─C8 bağı 1.759(3) Å [1.753(3) Å] değerinde, 1.830 Å uzunluğunda hesaplanan S1─C9 bağı ise 1.793(4) Å [1.786(4) Å] değerinde gözlenmiş olup literatür verileri [1.751(4)-1.766(4) Å; 1.807(4)-1.799(4) Å] ile uyumludur (Vladimir vd, 2011). Hesaplamalar sonucu 1.377 Å değerinde bulunan N3─C8 bağı, 1.335(4) Å [1.332(4) Å] değerinde gözlenmiş olup standart bir tek bağ (1.38 Å) karakteri göstermektedir (Cordero vd, 2008). Teorik olarak 1.379 Å uzunluğunda hesaplanan N1─N2 bağı ise, 1.387(3) Å [1.386(4) Å] olarak gözlenmiş olup daha önce literatüre kazandırılmış tiyosemikarbazon bileşiklerinde bulunanlar (1.44 Å) ile uyumludur (Takjoo vd, 2012; Takjoo vd, 2013). Standart bir N═C çift bağ uzunluğuyla (1.28 Å) (Cordero vd, 2008) nerdeyse aynı olan N1═C7 ve N2═C8 bağ uzunlukları sırasıyla teorik olarak 1.291 Å ve 1.291 Å değerlerinde hesaplanmış olup, 1.284(4) Å [1.284(4) Å] ve 1.298(4) Å [1.300(4) Å] değerlerinde gözlenmiştir. (I) molekülü N1═C7 bağına göre *E*, N2═C8 bağına göre ise *Z* konfigürasyona sahiptir. Molekül tam olarak düzlemsel olmayıp dihidroksifenil ve isotiyosemikarbazid düzlemleri arasındaki açı 11.45(11)° [7.68(12)°]'dir.

Teorik olarak hesaplanan geometrik parametreler ile deneysel verilerin uyumu Şekil 4.2'de görülmektedir. Asimetrik birimdeki iki molekülün süper pozisyonundan elde edilen RMSE değeri 0.052 Å, molekül A ile geometri optimizasyonu sonucunda bulunan teorik yapının süperpozisyonundan elde edilen RMSE değeri 0.191 Å, molekül B ile yine teorik yapının süperpozisyonundan elde edilen RMSE değeri ise 0.155 Å'dür.



Şekil 4.2. (I) molekülü için (a) X−ışınları kırınımından elde edilen geometrilerin (molekül A siyah, molekül B gri) süperpozisyonu, (b) molekül A ile teorik (kırmızı) geometrinin süperpozisyonu, (c) molekül B ile teorik geometrinin süperpozisyonu

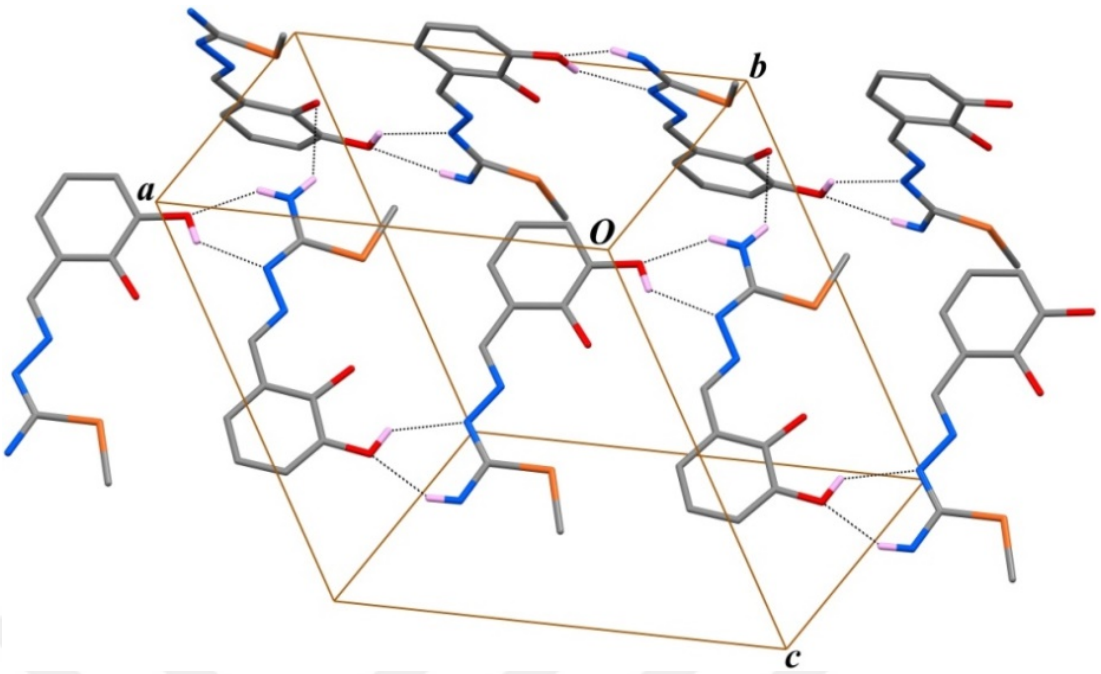
(I) molekülündeki hidrojen bağlarına ait geometrik parametreler Çizelge 4.3'te verilmiştir (Simetri kodları: ^{i} $-x+1, -y+1, -z+1$; ^{ii} $-x, -y+1, -z+1$; ^{iii} $x, -y+3/2, z-1/2$.).

Çizelge 4.3. (I) Molekülü için hidrojen bağlarına ait geometrik parametreler

D—H···A	**D—H (Å)**	**H···A (Å)**	**D···A (Å)**	**D—H···A (°)**
O1B—H1B···N1B	0.82	1.92	2.639(3)	146
O1A—H1A···N1A	0.82	1.93	2.643(3)	145
O2A—H2A···O1A	0.82	2.27	2.708(3)	114
O2B—H2B···O1B	0.82	2.31	2.735(3)	113
N3B—H3B1···O2A^{i}	0.86	2.11	2.849(3)	144
N3A—H3A1···O2B^{ii}	0.86	2.20	2.919(3)	141
N3B—H3B2···O1B^{iii}	0.86	2.43	3.099(4)	136
O2A—H2A···N2B^{i}	0.82	2.16	2.786(3)	133
O2B—H2B···N2A^{ii}	0.82	2.20	2.813(3)	132

(I)'in moleküler yapısında, biri fenolik oksijen atomları (O1 ve O2) arasında diğeri ise fenolik oksijen atomu O1 ile imin azot atomu N1 arasında olan ve sırasıyla beş ve altı üyeli halkalar oluşturan [$S(5)$ ve $S(6)$] (J. Bernstein vd, 1995) iki tane molekül içi etkileşme gözlenmiştir. $S(5)$ düzlemsel olup maksimum sapma H2 atomu için 0.027(3) Å ve [H2 atomu için -0.058(3) Å]'dur. $S(6)$ halkasında maksimum sapma O1 atomu için 0.028(2) Å ve [N1 atomu için -0.007(3) Å]'dur.

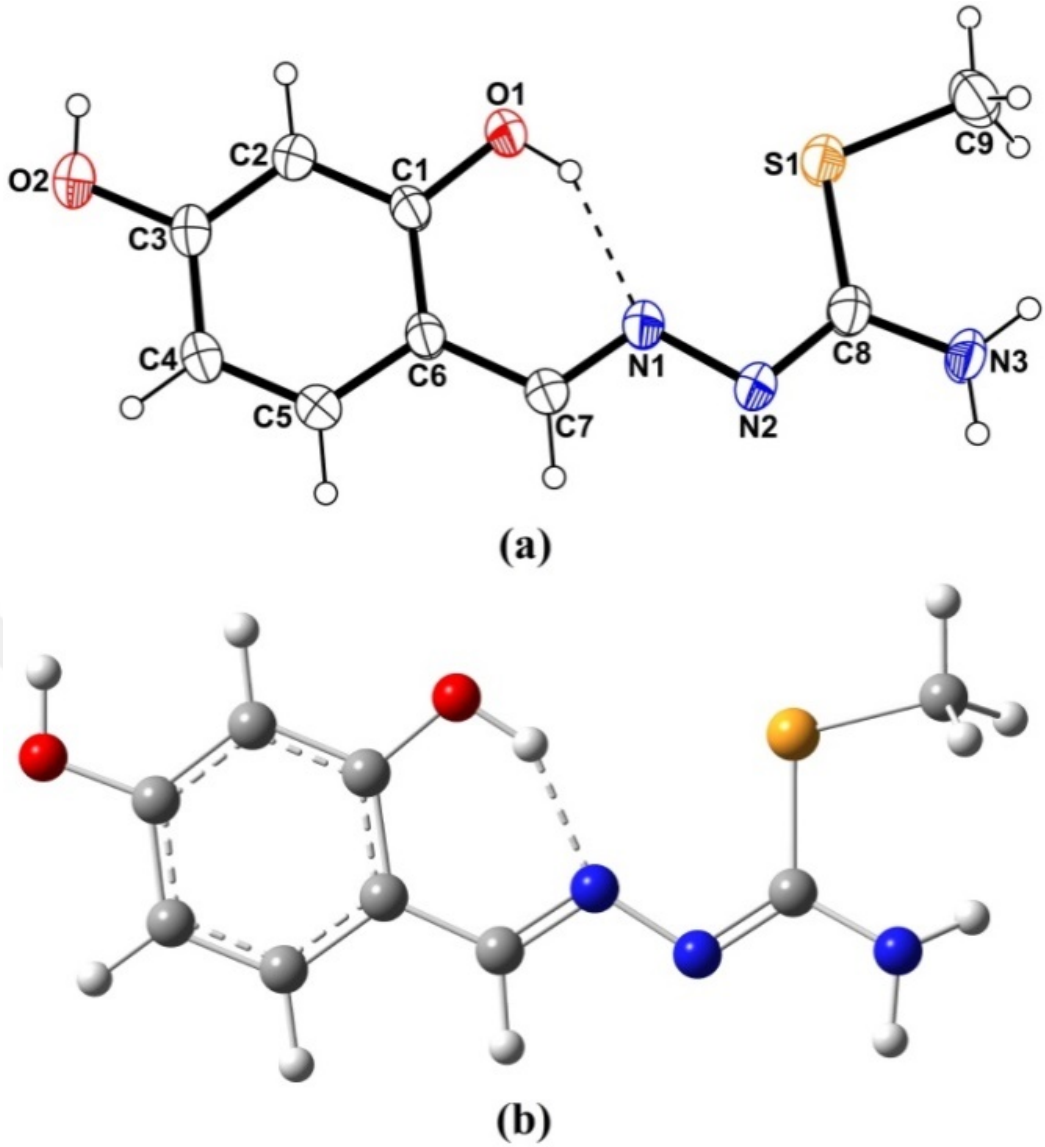
Kristal yapıda, amino N3 atomu ile hidroksi O2 atomu arasındaki etkileşme ve hidroksi O2 atomu ile imin N2 atomu arasındaki etkileşme bir $R_2^2(6)$ halkası oluşturmaktadır. Bu iki etkileşmenin yayılmasıyla, [100] doğrultusu boyunca uzanan bir $R_2^2(6)$ halka zinciri meydana gelmektedir. [100] doğrultusu boyunca uzanan kayma düzlemi simetrisi ilişkili halka zincirleri ise birbirlerine amino N3 atomu ile hidroksi O1 atomu arasındaki etkileşme ile bağlanmaktadır (Şekil 4.3).



Şekil 4.3. (I) molekülü için moleküller arası hidrojen bağları ile sağlanan kristal paketlenmesi

4.1.2. 4-hidroksisalisilaldehit-S-metil tiyosemikarbazon (II)

Moleküler yapısı Şekil 4.4'te görülen (II) molekülü birim hücrede on altı molekül olacak şekilde *Pbca* uzay grubunda kristallenmiştir. Asimetrik birimde iki tane molekül bulunmaktadır. Bu moleküller A ve B olarak isimlendirilmiş olup, B molekülüne ait geometrik parametreler köşeli parantez içinde verilmiştir ve basitlik için Şekil 4.4(a)'da sadece A molekülü gösterilmiştir.



Şekil 4.4. (a) (II) molekülünün %30 olasılıklı elipsoitlerle çizilmiş ORTEP-3 diyagramı, (b) (II) molekülünün teorik olarak elde edilen geometrisi (Kesikli çizgiler molekül içi H bağlarını ifade etmektedir.)

(II) molekülünün kristal verileri, veri toplama ve arıtım bilgileri Çizelge 4.4'te verildiği gibidir.

Çizelge 4.4. (II) Molekülünün kristal parametreleri ile veri toplama ve arıtım bilgileri

Renk/şekil	Turuncu/prizma
Moleküler formül	$C_9H_{11}N_3O_2S$
Formül ağırlığı (akb)	225.27
Sıcaklık (K)	296(2)
X-ışını dalgaboyu (Å)	MoKα, 0.71073
Kristal sistemi	Ortorombik
Uzay grubu	*Pbca*
***a*, *b*, *c* (Å)**	7.4076(6), 21.9249(11), 25.0469(14)
α, β, γ (°)	90, 90, 90
***V* (Å^3)**	4067.9(4)
Z	16
$D_{hes.}$ (g/cm^3)	1.471
μ (mm^{-1})	0.301
Soğurma düzeltmesi	İntegrasyon (*X-RED32*; Stoe ve Cie, 2002)
$T_{min.}$, $T_{mak.}$	0.8484, 0.9404
F_{000}	1888
Kristal boyutları (mm^3)	0.78 × 0.29 × 0.28
Difraktometre	STOE IPDS II
Kırınım ölçüm yöntemi	ω taraması
İndeks aralığı	$-9 \leq h \leq 9$; $-28 \leq k \leq 28$; $-32 \leq l \leq 23$
θ aralığı (°)	1.858-27.770
Toplanan yansıma	17110
Bağımsız yansıma	4770
Gözlenen yansıma	2400
$R_{int.}$	0.0782
Arıtım yöntemi	En küçük kareler yöntemi
Veri/sınırlama/parametre	4770/0/277
***S* (GoF)**	0.830
Final *R* indeksleri [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0459$, $wR_2 = 0.0892$
***R* indeksleri (tüm veri)**	$R_1 = 0.1099$, $wR_2 = 0.1038$
$\Delta\rho_{mak.}$, $\Delta\rho_{min.}$ (e/Å^3)	0.24, −0.28

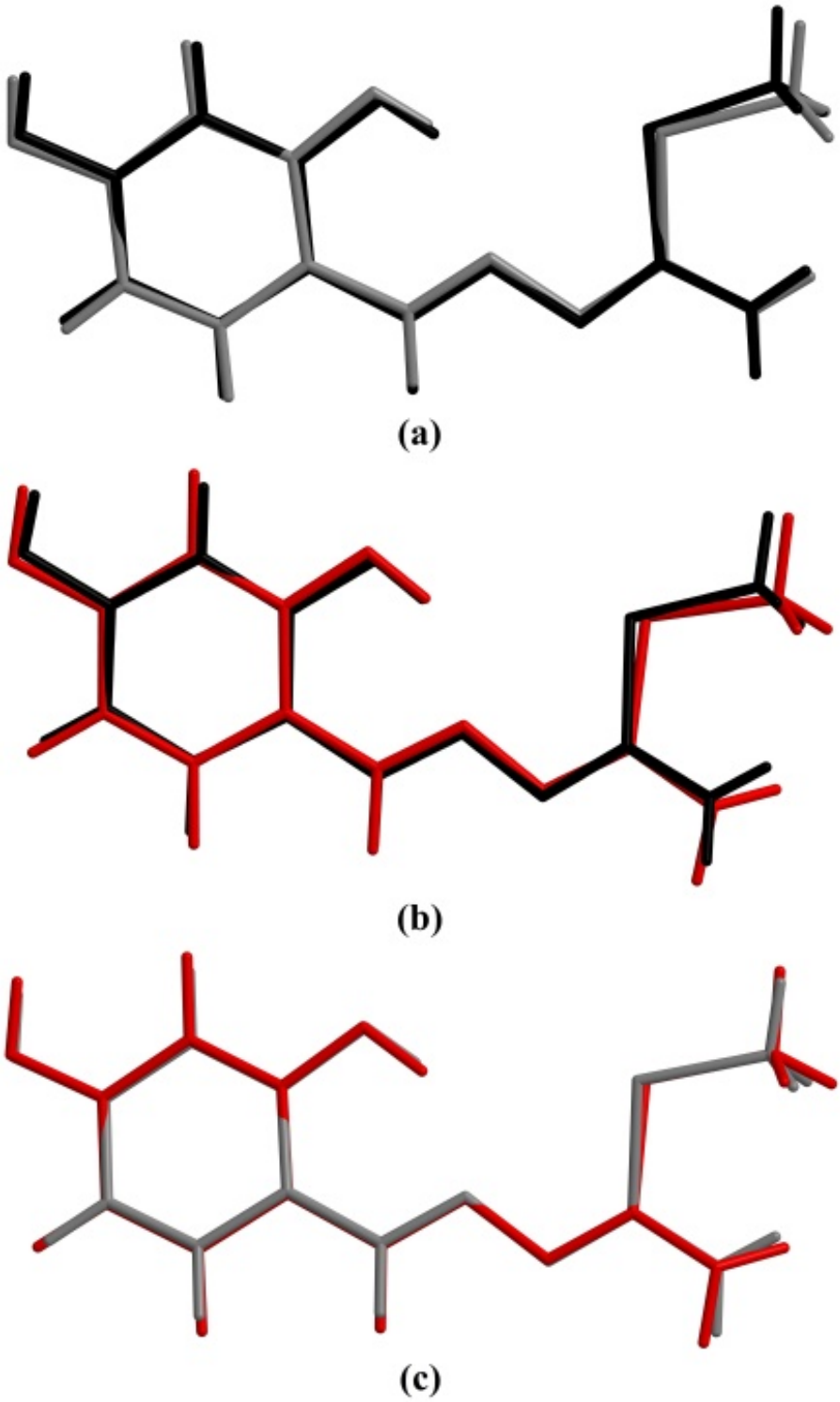
(II) molekülüne ait seçilmiş bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları ise, teorik verilerle karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.5'de verilmiştir.

Çizelge 4.5. (II) Molekülüne ait bazı deneysel ve teorik yapısal parametreler

Parametre	**Deneysel**		**Teorik**
	Molekül A	**Molekül B**	
Bağ uzunlukları (Å)			
S1─C8	1.752(2)	1.756(2)	1.787
S1─C9	1.792(3)	1.794(2)	1.830
O1─C1	1.345(3)	1.363(2)	1.343
O2─C3	1.369(3)	1.371(3)	1.365
N1─N2	1.387(2)	1.397(2)	1.380
N1─C7	1.275(3)	1.277(3)	1.292
N2─C8	1.309(3)	1.300(3)	1.290
N3─C8	1.338(3)	1.336(3)	1.379
Bağ açıları (°)			
C8─S1─C9	103.10(12)	103.48(11)	102.71
C7─N1─N2	115.49(19)	113.82(18)	114.55
C8─N2─N1	111.08(18)	113.31(18)	114.81
O1─C1─C2	117.5(2)	117.80(18)	117.96
O1─C1─C6	121.9(2)	121.37(19)	122.01
O2─C3─C2	120.8(2)	121.9(2)	122.06
O2─C3─C4	118.7(2)	117.8(2)	117.05
N1─C7─C6	120.3(2)	122.7(2)	122.45
N2─C8─N3	117.5(2)	118.2(2)	118.64
N2─C8─S1	121.09(18)	122.00(18)	122.50
N3─C8─S1	121.44(19)	119.84(18)	118.81
Torsiyon açıları (°)			
C7─N1─N2─C8	179.1(2)	−175.1(2)	177.32
N2─N1─C7─C6	174.9(2)	−175.2(2)	179.38
C5─C6─C7─N1	−178.2(3)	179.0(3)	179.37
C1─C6─C7─N1	−1.7(4)	2.1(4)	−0.83
N1─N2─C8─N3	175.3(2)	−175.2(2)	173.44
N1─N2─C8─S1	−5.5(3)	4.3(3)	−3.77
C9─S1─C8─N2	177.9(2)	−178.9(2)	170.24
C9─S1─C8─N3	−3.0(3)	0.6(3)	−6.97

Teorik olarak 1.787 Å uzunluğunda hesaplanan S1─C8 bağı 1.752(2) Å [1.756(2) Å] değerinde, 1.830 Å uzunluğunda hesaplanan S1─C9 bağı ise 1.792(3) Å [1.794(2) Å] değerinde gözlenmiş olup literatür verileri [1.751(4)-1.766(4) Å; 1.807(4)-1.799(4) Å] ile uyumludur (Vladimir vd, 2011). Hesaplamalar sonucu 1.379 Å değerinde bulunan N3─C8 bağı, 1.338(3) Å [1.336(3) Å] değerinde gözlenmiş olup standart bir tek bağ (1.38 Å) karakteri göstermektedir (Cordero vd, 2008). Teorik olarak 1.380 Å uzunluğunda hesaplanan N1─N2 bağı ise, 1.387(2) Å [1.397(2) Å] olarak gözlenmiş olup daha önce literatüre kazandırılmış tiyosemikarbazon bileşiklerinde bulunanlar (1.44 Å) ile uyumludur (Takjoo vd, 2012; Takjoo vd, 2013). Standart bir N═C çift bağ uzunluğuyla (1.28 Å) (Cordero vd, 2008) nerdeyse aynı olan N1═C7 ve N2═C8 bağ uzunlukları sırasıyla teorik olarak 1.380 Å ve 1.290 Å değerlerinde hesaplanmış olup, 1.275(3) Å [1.277(3) Å] ve 1.309(3) Å [1.300(3) Å] değerlerinde gözlenmiştir. (II) molekülü N1═C7 bağına göre *E*, N2═C8 bağına göre ise *Z* konfigürasyona sahiptir. Molekül tam olarak düzlemsel olmayıp dihidroksifenil ve isotiyosemikarbazid düzlemleri arasındaki açı 13.80(9)° [14.16(9)°]'dir.

Teorik olarak hesaplanan geometrik parametreler ile deneysel verilerin uyumu Şekil 4.5'te görülmektedir. Asimetrik birimdeki iki molekülün süper pozisyonundan elde edilen RMSE değeri 0.270 Å, molekül A ile geometri optimizasyonu sonucunda bulunan teorik yapının süperpozisyonundan elde edilen RMSE değeri 0.173 Å, molekül B ile yine teorik yapının süperpozisyonundan elde edilen RMSE değeri ise 0.171 Å'dür.



Şekil 4.5. (II) molekülü için (a) X−ışınları kırınımından elde edilen geometrilerin (molekül A siyah, molekül B gri) süperpozisyonu, (b) molekül A ile teorik (kırmızı) geometrinin süperpozisyonu, (c) molekül B ile teorik geometrinin süperpozisyonu

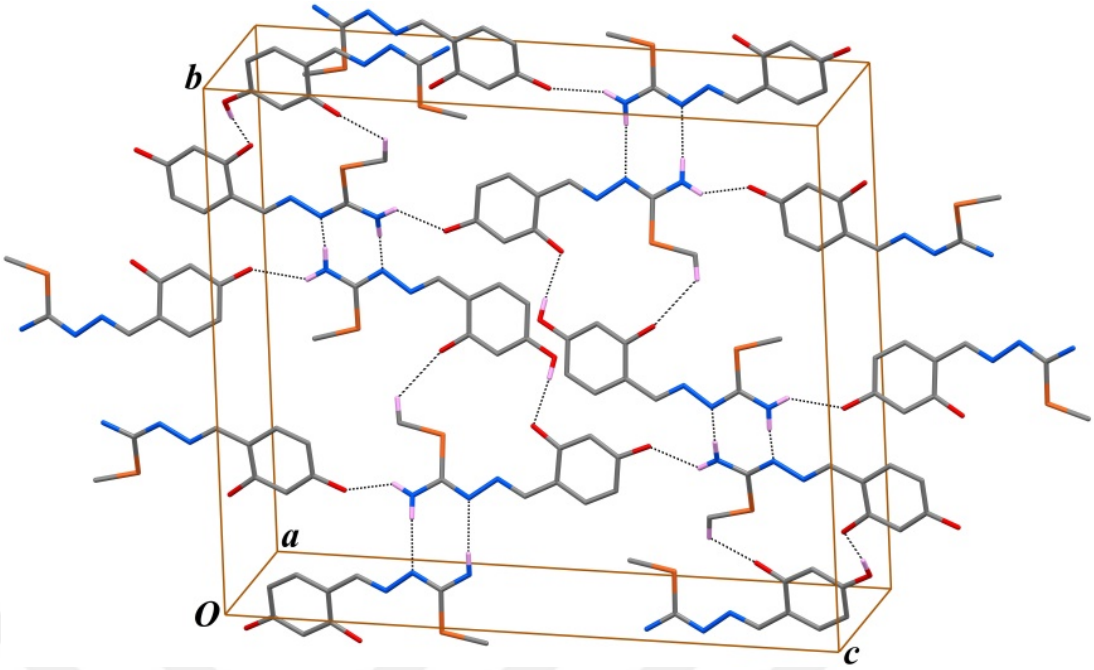
(II) molekülündeki hidrojen bağlarına ait geometrik parametreler Çizelge 4.6'da verilmiştir (Simetri kodları: ^{i} $-x+1, y-1/2, -z+1/2$; ^{ii} $-x+3/2, -y+1, z-1/2$; ^{iii} $-x+1, y+1/2, -z+1/2$; ^{iv} $x, -y+1/2, z-1/2$.).

Çizelge 4.6. (II) Molekülü için hidrojen bağlarına ait geometrik parametreler

D─H···A	**D─H (Å)**	**H···A (Å)**	**D···A (Å)**	**D─H···A (°)**
O1A─H1A···N1A	0.82	1.88	2.604(2)	146
O1B─H1B···N1B	0.82	1.92	2.643(2)	146
O2A─H2A···O1B	0.82	2.05	2.860(3)	170
N3B─H3B1···N2A^{i}	0.86	2.20	3.046(3)	167
N3A─H3A2···O2A^{ii}	0.86	2.49	3.224(3)	144
N3A─H3A1···N2B^{iii}	0.86	2.28	3.022(3)	144
N3B─H3B2···O2B^{iv}	0.86	2.34	3.022(3)	136
C9B─H9B2···O1A	0.96	2.59	3.294(3)	130

(II)'nin moleküler yapısında, fenolik oksijen atomu O1 ile imin azot atomu N1 arasında olan ve altı üyeli bir halka oluşturan [$S(6)$] molekül içi bir etkileşme gözlenmiştir. Halka düzlemsel olup maksimum sapma C1 atomu için -0.031(2) Å ve [O1 atomu için 0.026 (2) Å]'dur.

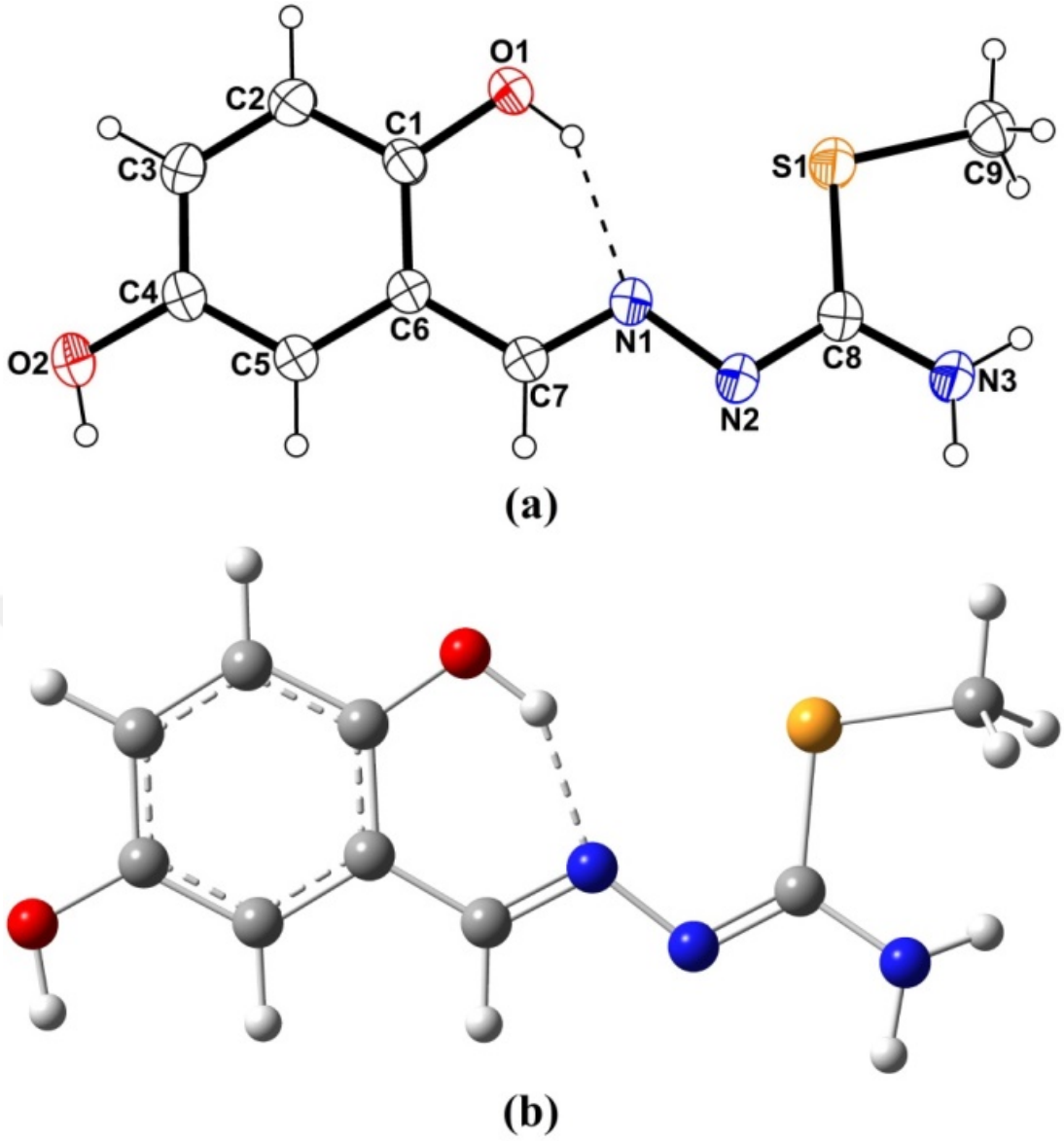
Kristal yapıda, amino N3 atomu ile imin N2 atomu arasındaki etkileşme merkezi simetrik bir $R_2^2(8)$ halkası oluşturmaktadır. Benzer şekilde, hidroksi O2 atomu ile hidroksi O1 atomu arasındaki etkileşme ve metil C9 atomu ile hidroksi O1 atomu arasındaki etkileşme bir $R_2^2(16)$ halkası oluşturmaktadır. Son olarak, amino N3 atomu ile hidroksi O2 atomu arasındaki moleküller arası bir etkileşme mevcuttur (Şekil 4.6).



Şekil 4.6. (II) molekülü için moleküller arası hidrojen bağları ile sağlanan kristal paketlenmesi

4.1.3. 5-hidroksisalisilaldehit-S-metil tiyosemikarbazon (III)

Moleküler yapısı Şekil 4.7'de görülen (III) molekülü birim hücrede iki molekül olacak şekilde $P\bar{1}$ uzay grubunda kristallenmiştir.



Şekil 4.7. (a) (III) molekülünün %30 olasılıklı elipsoitlerle çizilmiş ORTEP-3 diyagramı, (b) (III) molekülünün teorik olarak elde edilen geometrisi (Kesikli çizgiler molekül içi H bağlarını ifade etmektedir.)

(III) molekülünün kristal verileri, veri toplama ve arıtım bilgileri Çizelge 4.7'de verildiği gibidir.

Çizelge 4.7. (III) Molekülünün kristal parametreleri ile veri toplama ve arıtım bilgileri

Renk/şekil	Açık sarı/prizma
Moleküler formül	$C_9H_{11}N_3O_2S$
Formül ağırlığı (akb)	225.27
Sıcaklık (K)	296(2)
X-ışını dalgaboyu (Å)	MoKα, 0.71073
Kristal sistemi	Triklinik
Uzay grubu	$P\bar{1}$
***a*, *b*, *c* (Å)**	7.0002(6), 8.4732(10), 9.4276(9)
α, β, γ (°)	67.728(8), 88.952(7), 85.721(8)
***V* (Å^3)**	516.00(9)
Z	2
$D_{hes.}$ (g/cm^3)	1.450
μ (mm^{-1})	0.297
Soğurma düzeltmesi	İntegrasyon (*X-RED32*; Stoe ve Cie, 2002)
$T_{min.}$, $T_{mak.}$	0.9149, 0.9759
F_{000}	236
Kristal boyutları (mm^3)	0.49 × 0.20 × 0.12
Difraktometre	STOE IPDS II
Kırınım ölçüm yöntemi	ω taraması
İndeks aralığı	$-9 \leq h \leq 9$; $-10 \leq k \leq 10$; $-12 \leq l \leq 12$
θ aralığı (°)	2.335-27.527
Toplanan yansıma	27070
Bağımsız yansıma	2166
Gözlenen yansıma	1511
$R_{int.}$	0.1118
Arıtım yöntemi	En küçük kareler yöntemi
Veri/sınırlama/parametre	2166/0/138
***S* (GoF)**	1.076
Final *R* indeksleri [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0544$, $wR_2 = 0.1135$
***R* indeksleri (tüm veri)**	$R_1 = 0.0877$, $wR_2 = 0.1245$
$\Delta\rho_{mak.}$, $\Delta\rho_{min.}$ (e/Å^3)	0.22, −0.15

(III) molekülüne ait seçilmiş bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları ise, teorik verilerle karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.8'de verilmiştir.

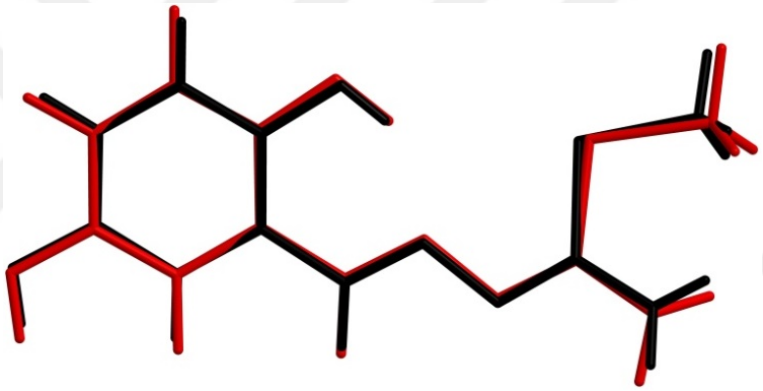
Çizelge 4.8. (III) Molekülüne ait bazı deneysel ve teorik yapısal parametreler

Parametre	Deneysel	Teorik
Bağ uzunlukları (Å)		
S1─C8	1.750(3)	1.785
S1─C9	1.789(3)	1.829
O1─C1	1.369(3)	1.349
O2─C4	1.383(3)	1.376
N1─N2	1.400(3)	1.378
N1─C7	1.281(3)	1.291
N2─C8	1.312(3)	1.292
N3─C8	1.343(3)	1.377
Bağ açıları (°)		
C8─S1─C9	103.04(13)	102.71
C7─N1─N2	114.6(2)	114.57
C8─N2─N1	111.3(2)	114.59
O1─C1─C2	118.1(2)	118.25
O1─C1─C6	121.6(2)	122.54
O2─C4─C3	118.7(2)	117.21
O2─C4─C5	121.4(2)	123.31
N1─C7─C6	120.5(2)	122.46
N2─C8─N3	117.5(2)	118.50
N2─C8─S1	121.58(18)	122.45
N3─C8─S1	120.96(18)	119.00
Torsiyon açıları (°)		
C7─N1─N2─C8	173.1(2)	177.01
N2─N1─C7─C6	178.3(2)	179.29
C5─C6─C7─N1	175.2(2)	179.27
C1─C6─C7─N1	−5.5(4)	−0.97
N1─N2─C8─N3	176.0(2)	173.55
N1─N2─C8─S1	−4.0(3)	−3.79
C9─S1─C8─N2	−179.0(2)	170.96
C9─S1─C8─N3	1.0(3)	−6.36

Teorik olarak 1.785 Å uzunluğunda hesaplanan S1─C8 bağı 1.750(3) Å değerinde, 1.829 Å uzunluğunda hesaplanan S1─C9 bağı ise 1.789(3) Å değerinde gözlenmiş olup literatür verileri [1.765(2) Å; 1.780(2) Å] ile uyumludur (Güveli vd, 2018). Hesaplamalar sonucu 1.377 Å değerinde bulunan N3─C8 bağı, 1.343(3) Å değerinde gözlenmiş olup standart bir tek bağ (1.38 Å) karakteri göstermektedir

(Cordero vd, 2008). Teorik olarak 1.378 Å uzunluğunda hesaplanan N1─N2 bağı ise, 1.400(3) Å olarak gözlenmiş olup daha önce literatüre kazandırılmış tiyosemikarbazon bileşiklerinde bulunanlar (1.44 Å) ile uyumludur (Takjoo vd, 2012; Takjoo vd, 2013). Standart bir N═C çift bağ uzunluğuyla (1.28 Å) (Cordero vd, 2008) nerdeyse aynı olan N1═C7 ve N2═C8 bağ uzunlukları sırasıyla teorik olarak 1.291 Å ve 1.292 Å değerlerinde hesaplanmış olup, 1.281(3) Å ve 1.312(3) Å değerlerinde gözlenmiştir. (III) molekülü N1═C7 bağına göre *E*, N2═C8 bağına göre ise *Z* konfigürasyona sahiptir. Molekül tam olarak düzlemsel olmayıp dihidroksifenil ve isotiyosemikarbazid düzlemleri arasındaki açı 15.94(10)°'dir.

Teorik olarak hesaplanan geometrik parametreler ile deneysel verilerin uyumu Şekil 4.8'de görülmektedir. Molekül ile geometri optimizasyonu sonucunda bulunan teorik yapının süperpozisyonundan elde edilen RMSE değeri 0.184 Å'dür.



Şekil 4.8. (III) molekülü için X−ışınları kırınımından elde edilen geometri (siyah) ile teorik (kırmızı) geometrilerin süperpozisyonu

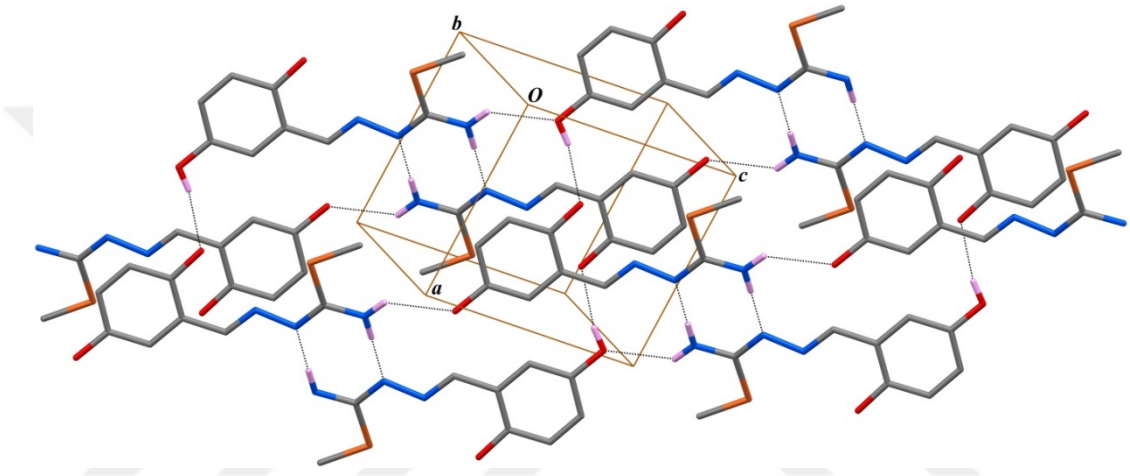
(III) molekülündeki hidrojen bağlarına ait geometrik parametreler Çizelge 4.9'da verilmiştir (Simetri kodları: ^{i} $-x+1, -y+1, -z$; ^{ii} $x+1, y+1, z-1$; ^{iii} $x-1, y, z$.).

Çizelge 4.9. (III) Molekülü için hidrojen bağlarına ait geometrik parametreler (Å,°)

D─H···A	**D─H (Å)**	**H···A (Å)**	**D···A (Å)**	**D─H···A (°)**
O1A─H1···N1	0.82	1.88	2.602(3)	146
N3─H3A···N2^{i}	0.86	2.15	3.003(3)	169
N3─H3B···O2^{ii}	0.86	2.46	3.178(3)	142
O2─H2···O1^{iii}	0.82	2.09	2.773(3)	141

(III)'ün moleküler yapısında, fenolik oksijen atomu O1 ile imin azot atomu N1 arasında olan ve altı üyeli bir halka oluşturan $[S(6)]$ molekül içi bir etkileşme gözlenmiştir. Halka düzlemsel olup maksimum sapma C7 atomu için -0.036(3) Å'dür.

Kristal yapıda, amino N3 atomu ile imin N2 atomu arasındaki etkileşme merkezi simetrik bir $R_2^2(8)$ halkası oluşturmaktadır. Ayrıca, biri fenolik oksijen atomları (O1 ve O2) arasında diğeri ise amino N3 atomu ile hidroksi O2 atomu arasında olan iki moleküller arası etkileşmede mevcuttur (Şekil 4.9).

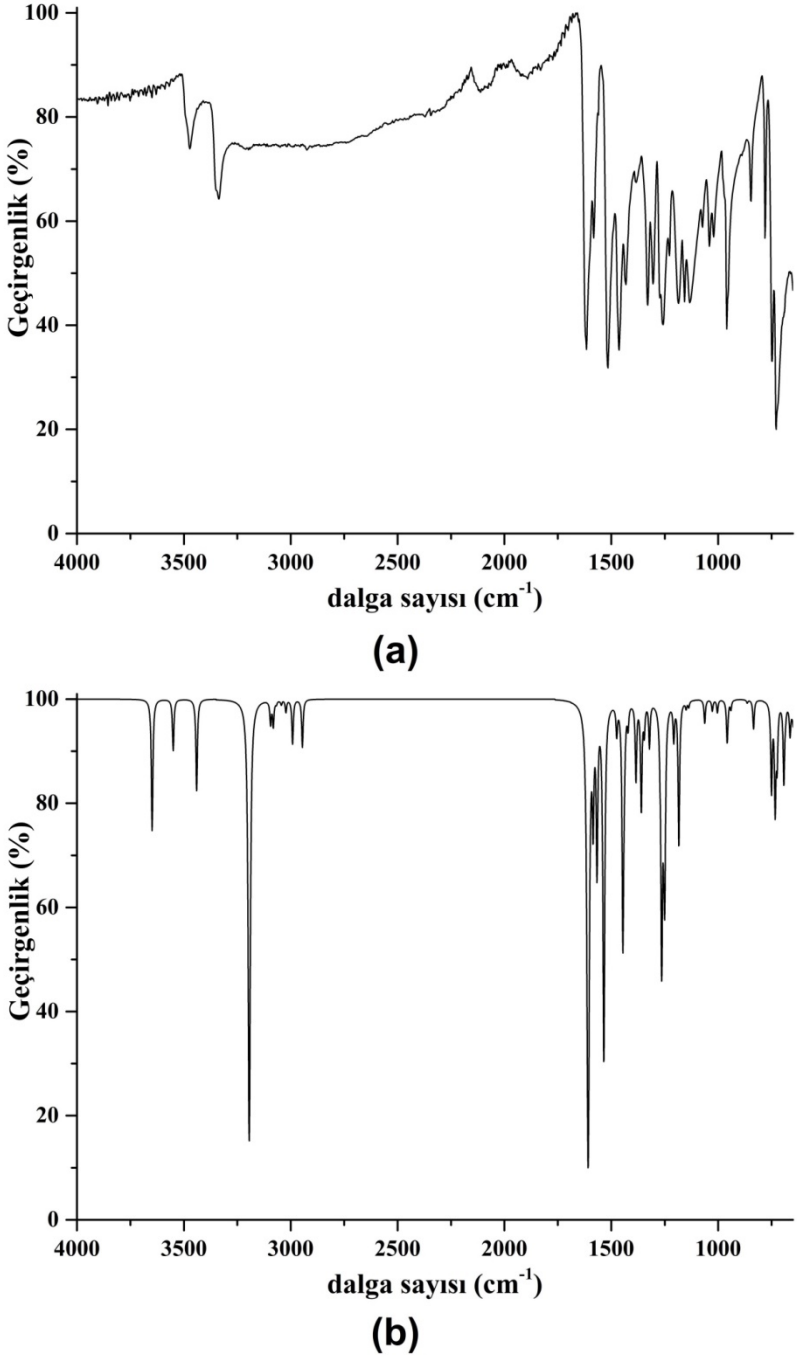


Şekil 4.9. (III) molekülü için moleküller arası hidrojen bağları ile sağlanan kristal paketlenmesi

4.2. IR çalışmaları

4.2.1. 3-hidroksisalisilaldehit-S-metil tiyosemikarbazon (I)

(I) molekülü için deneysel ve kuantum mekaniksel hesaplamalar sonucu elde edilen IR spektrumları Şekil 4.10'da gösterilmiştir.



Şekil 4.10. (I) Molekülünün deneysel (a) ve teorik (b) IR spektrumu

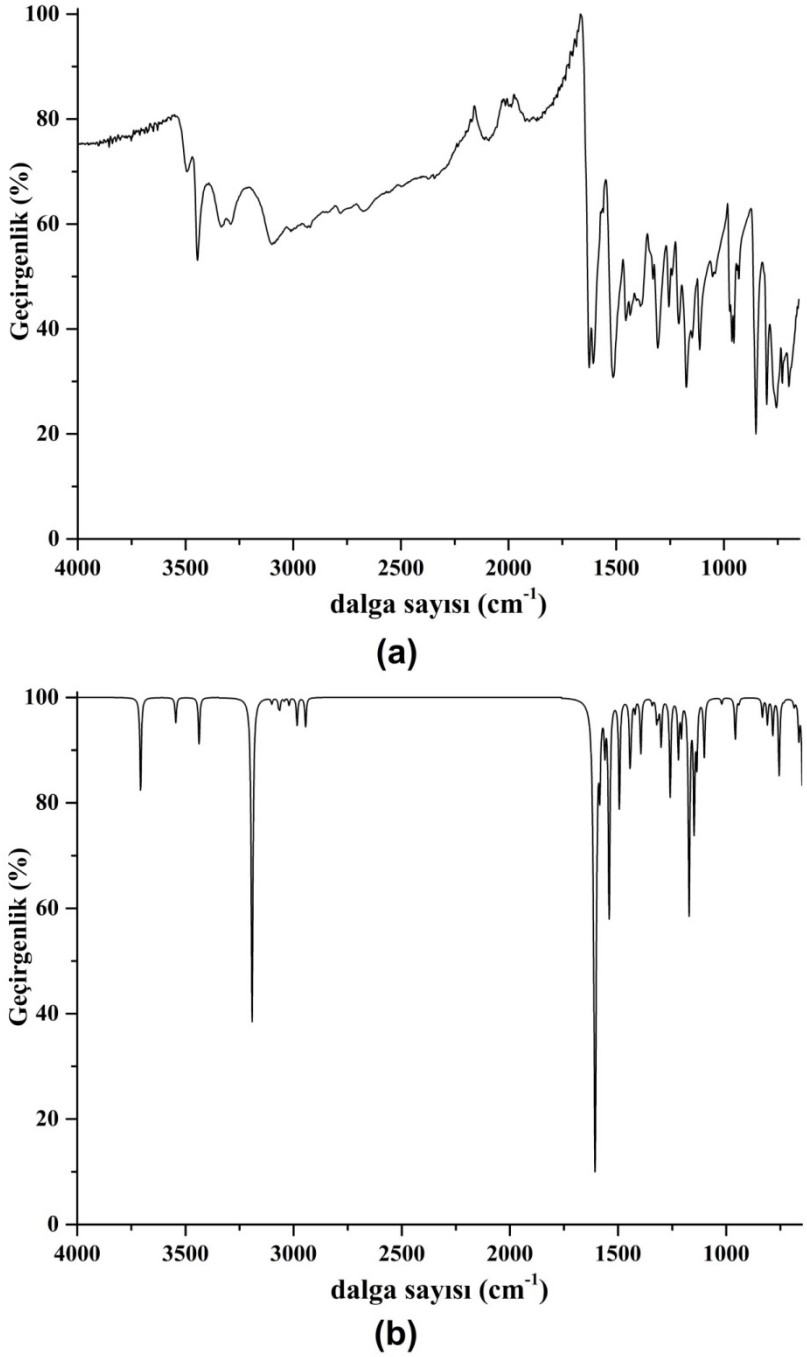
O—H gerilme titreşimleri için 3000 cm^{-1} üzerindeki yüksek frekans bölgesi karakteristiktir (Silverstein vd, 1981). Molekülün deneysel IR spektrumu verileri incelendiğinde 3194 cm^{-1} değerinde hesaplanan O—H gerilme titreşim bandı 3218 cm^{-1}'de gözlenmiştir. Asimetrik ve simetrik N—H_2 gerilme titreşimleri ise sırasıyla 3550 ve 3441 cm^{-1} olarak hesaplanmış olup 3472 ve 3349 cm^{-1}'de izlenmiştir. Sonuç olarak hesaplanan ve gözlenen değerler literatür verileri (3420-3500 cm^{-1} ve 3340–3420 cm^{-1}) (Bellamy, 1980) ile uyumludur.

Teorik olarak 1585 cm^{-1} değerinde hesaplanan düzlem içi N—H_2 makaslama titreşimi 1620 cm^{-1}'de izlenmiştir. Bu titreşim için 1590–1650 cm^{-1} frekans aralığı karakteristik (Bellamy, 1980; Mansy vd, 1979) olduğundan izlenen değerin literatür ile uyumlu olduğu görülmektedir.

C─O gerilmeleri için 1260-1000 cm^{-1} (William, 1991) frekans aralığı, azometin C=N gerilme titreşimleri için de 1689-1471 cm^{-1} aralığındaki frekans bölgesi karakteristiktir (Silverstein vd, 2005). Moleküle ait C─O gerilmeleri 1250-1208 cm^{-1} değerlerinde hesaplanıp 1162-1139 cm^{-1}'de gözlenmiştir. C=N titreşimleri ise 1608 ve 1535 cm^{-1} olarak hesaplanmış olup sırasıyla 1618 ve 1582 cm^{-1}'de izlenmiştir. Bu değerler literatür ile uyum içindedir.

4.2.2. 4-hidroksisalisilaldehit-S-metil tiyosemikarbazon (II)

(II) molekülü için deneysel ve kuantum mekaniksel hesaplamalar sonucu elde edilen IR spektrumları Şekil 4.11'de gösterilmiştir.



Şekil 4.11. (II) Molekülünün deneysel (a) ve teorik (b) IR spektrumu

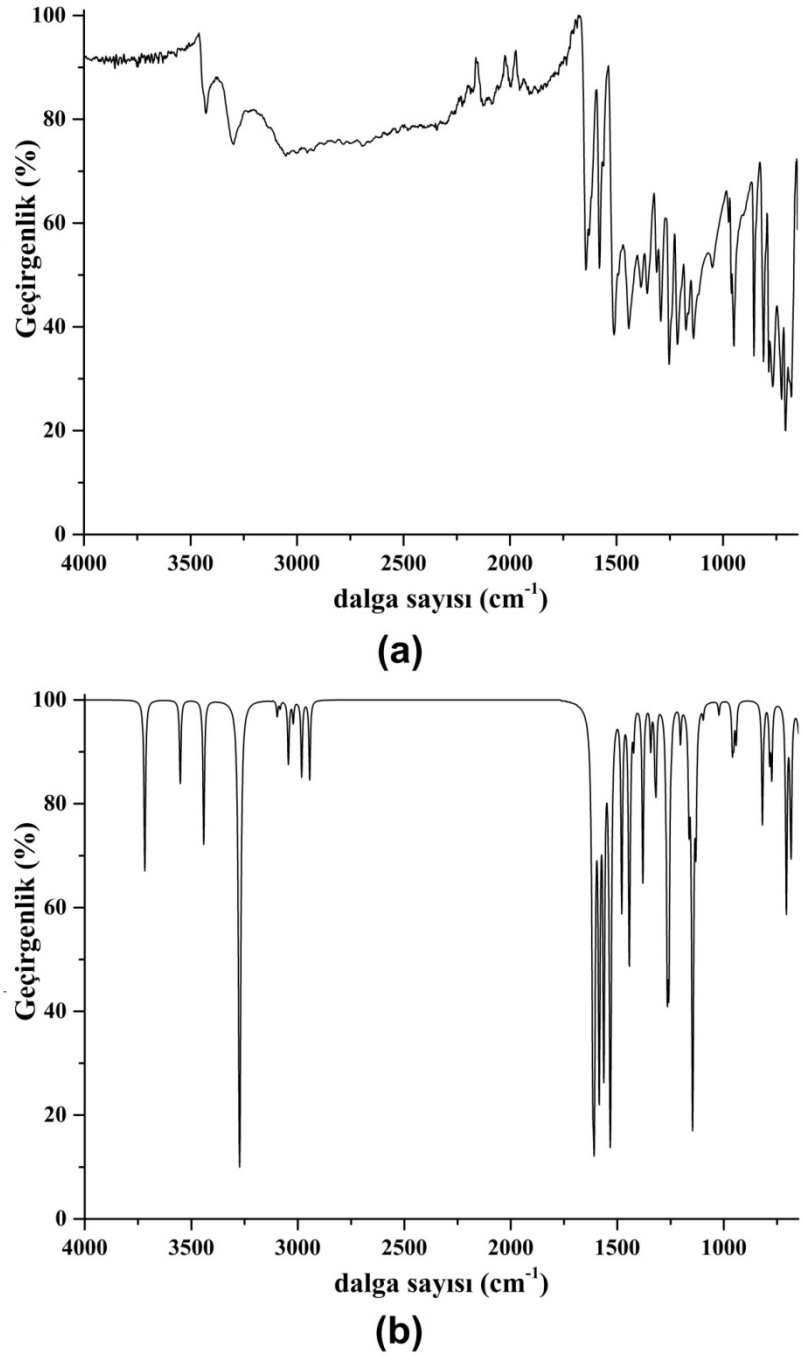
O—H gerilme titreşimleri için 3000 cm^{-1} üzerindeki yüksek frekans bölgesi karakteristiktir (Silverstein vd, 1981). Molekülün deneysel IR spektrumu verileri incelendiğinde 3192 cm^{-1} değerinde hesaplanan O—H gerilme titreşim bandı 3495-3106 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir. Asimetrik ve simetrik N—H_2 gerilme titreşimleri ise sırasıyla 3545 ve 3437 cm^{-1} olarak hesaplanmış olup 3445 ve 3337-3287 cm^{-1} aralığında izlenmiştir. Sonuç olarak hesaplanan ve gözlenen değerler literatür verileri (3420-3500 cm^{-1} ve 3340–3420 cm^{-1}) (L.J. Bellamy, 1980) ile uyumludur.

Teorik olarak 1584 cm^{-1} değerinde hesaplanan düzlem içi N—H_2 makaslama titreşimi 1624 cm^{-1}'de izlenmiştir. Bu titreşim için 1590–1650 cm^{-1} frekans aralığı karakteristik (Bellamy, 1980; Mansy vd, 1979) olduğundan izlenen değerin literatür ile uyumlu olduğu görülmektedir.

C─O gerilmeleri için 1260-1000 cm^{-1} (William, 1991) frekans aralığı, azometin C=N gerilme titreşimleri için de 1689-1471 cm^{-1} aralığındaki frekans bölgesi karakteristiktir (Silverstein vd, 2005). Moleküle ait C─O gerilmeleri 1222-1208 cm^{-1} değerlerinde hesaplanıp 1177-1150 cm^{-1}'de gözlenmiştir. C=N titreşimleri ise 1614 ve 1541 cm^{-1} olarak hesaplanmış olup sırasıyla 1608 ve 1585 cm^{-1}'de izlenmiştir. Bu değerler literatür ile uyum içindedir.

4.2.3. 5-hidroksisalisilaldehit-S-metil tiyosemikarbazon (III)

(III) molekülü için deneysel deneysel ve kuantum mekaniksel hesaplamalar ile elde edilen IR spektrumları ise Şekil 4.12'de gösterilmiştir.



Şekil 4.12. (III) Molekülünün deneysel (a) ve teorik (b) IR spektrumu

O—H gerilme titreşimleri için 3000 cm^{-1} üzerindeki yüksek frekans bölgesi karakteristiktir (Silverstein vd, 1981). Molekülün deneysel IR spektrumu verileri incelendiğinde 3274 cm^{-1} değerinde hesaplanan O—H gerilme titreşim bandı 3075 cm^{-1} değerinde gözlenmiştir. Asimetrik ve simetrik N—H_2 gerilme titreşimleri ise sırasıyla 3552 ve 3442 cm^{-1} olarak hesaplanmış olup 3426 ve 3310 cm^{-1}'de izlenmiştir. Sonuç olarak hesaplanan ve gözlenen değerler literatür verileri (3420-3500 cm^{-1} ve 3340–3420 cm^{-1}) (Bellamy, 1980) ile uyumludur.

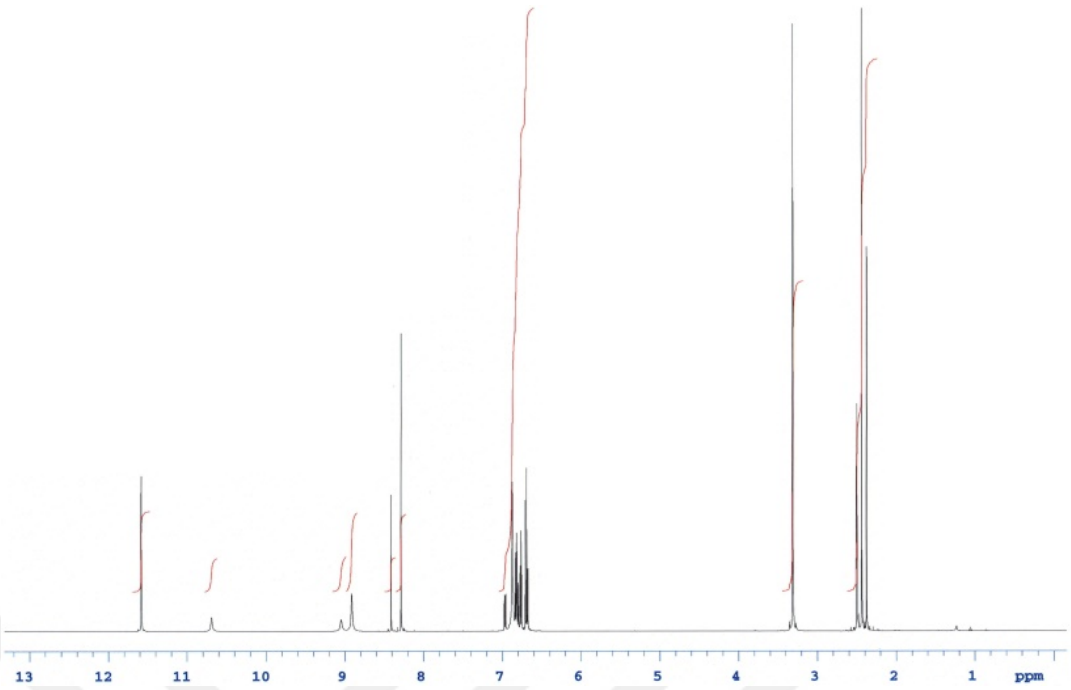
Teorik olarak 1587 cm^{-1} değerinde hesaplanan düzlem içi N—H_2 makaslama titreşimi 1643 cm^{-1}'de izlenmiştir. Bu titreşim için 1590–1650 cm^{-1} frekans aralığı karakteristik (Bellamy, 1980; Mansy vd, 1979) olduğundan izlenen değerin literatür ile uyumlu olduğu görülmektedir.

C─O gerilmeleri için 1260-1000 cm^{-1} (William, 1991) frekans aralığı, azometin C=N gerilme titreşimleri için de 1689-1471 cm^{-1} aralığındaki frekans bölgesi karakteristiktir (Silverstein vd, 2005). Moleküle ait C─O gerilmeleri 1246-1204 cm^{-1} değerlerinde hesaplanıp 1177-1143 cm^{-1}'de gözlenmiştir. C=N titreşimleri ise 1614 ve 1533 cm^{-1} olarak hesaplanmış olup sırasıyla 1628 ve 1582 cm^{-1}'de izlenmiştir. Bu değerler literatür ile uyum içindedir.

4.3. ^{1}H- ve ^{13}C-NMR çalışmaları

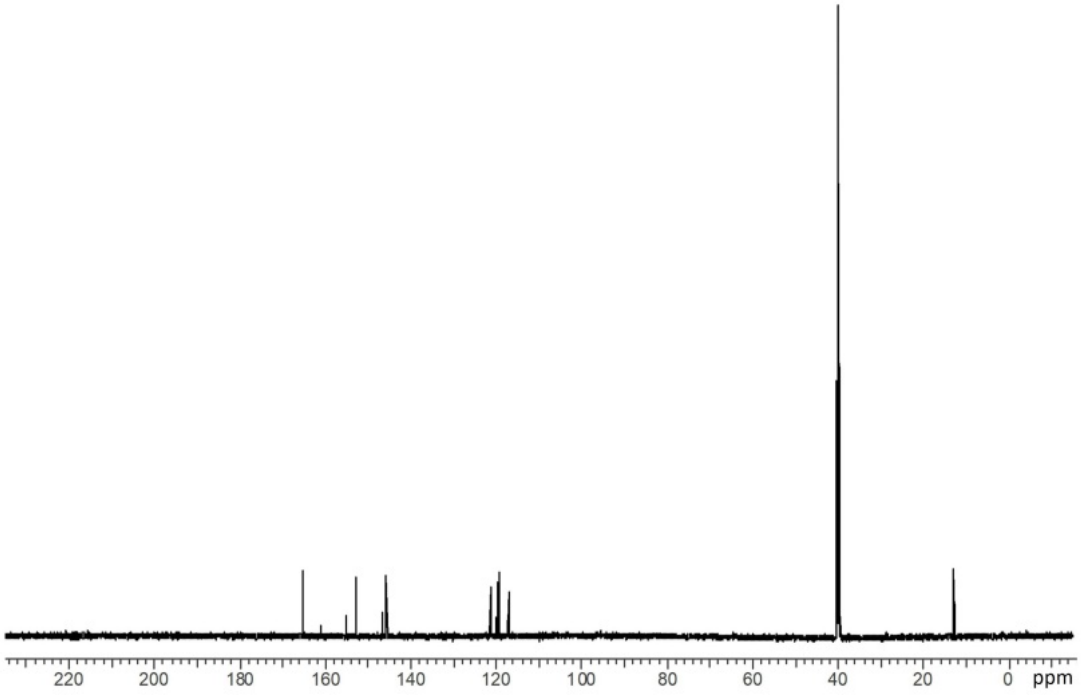
4.3.1. 3-hidroksisalisilaldehit-S-metil tiyosemikarbazon (I)

11.59/10.69 ppm ve 9.05/8.92 ppm'de fenolik –OH gruplarına ait pikler, 6.88 ppm'de genişlemiş bir –NH_2 grubuna ait pik gözlenmektedir (Şekil 4.13). Fenolik gruptaki –OH grubuna ait kimyasal kayma değerleri ise teorik hesaplamalarda sırasıyla 11.22, 5.71 ve 4.35 ppm olarak elde edilmiştir. 8.41/8.29 ppm'de CH=N protonuna ait gözlenen pikler 8.67 ppm olarak hesaplanmıştır. Molekülde CH=N bağı etrafında dönme izomerizasyona sebep olmaktadır. Bu durum ^{1}H-NMR spektrumunda, d protonu ile CH=N protonunda izomerizasyon pikleri ile gözlemlenmektedir. Aromatik halkada bulunan –CH= protonları 6.79, 6.70 ve 6.97/6.83 ppm'de 1H şiddetinde gözlenirken teorik hesaplamalarda sırasıyla 7.17, 7.00 ve 7.13 ppm olarak elde edilmiştir. –CH_3 grubuna ait protonlar 3H şiddetinde 2.44/2.38 ppm'de gözlenmiş olup 2.53 ppm olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.13. (I) molekülünün ^{1}H-NMR spektrumu

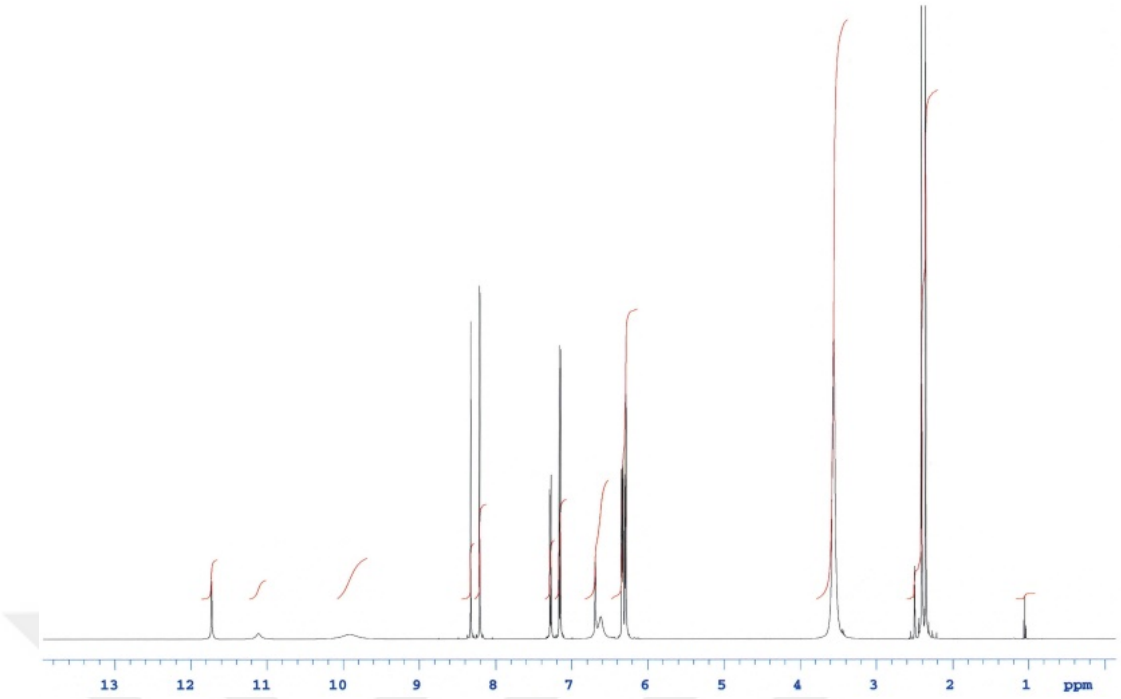
Molekülün ^{13}C-NMR spektrumu incelendiğinde ise, kimyasal kaymalar 12.93-164.57 ppm aralığında görülmüştür (Şekil 4.14). Benzene bağlı bulunan C atomları beklenildiği üzere 140-120 ppm civarında gözlenmektedir. Benzene bağlı fenolik –OH gruplarına bağlı olan C1 ve C2 atomları elektronegatif oksijen atomunun etkisiyle yüksek alana kayarak 146.56 ve 145.76 ppm'de pik vermiş olup bu kimyasal kaymalar sırasıyla 153.70 ve 153.24 ppm olarak hesaplanmıştır. 119.36, 119.86, 121.32 ve 117.26 ppm'de pik veren C3, C4, C5, C6 atomlarına ait kimyasal kayma değerleri teorik hesaplamalarda sırasıyla 121.94, 126.32, 128.85 ve 125.58 ppm olarak bulunmuştur. CH=N grubunda bulunan C7 atomuna ait kimyasal kayma ise 153.98 ppm'de görülmüş olup, 164.57 ppm olarak hesaplanmıştır. C8 karbon atomuna ait kimyasal kayma kendisine bağlı elektronegatif atomlar nedeniyle en düşük alanda yani 163.29 ppm'de gözlenirken, metil grubuna ait karbon atomunda kimyasal kayma 12.93 ppm'de bir pik vermektedir. C8 ve C9 atomlarına ait teorik hesaplamalarda elde edilen değerler ise sırasıyla 175.71 ve 20.25 ppm'dir. Kimyasal kayma değerleri teorik verilerle örtüşmektedir.



Şekil 4.14. (I) molekülünün ^{13}C-NMR spektrumu

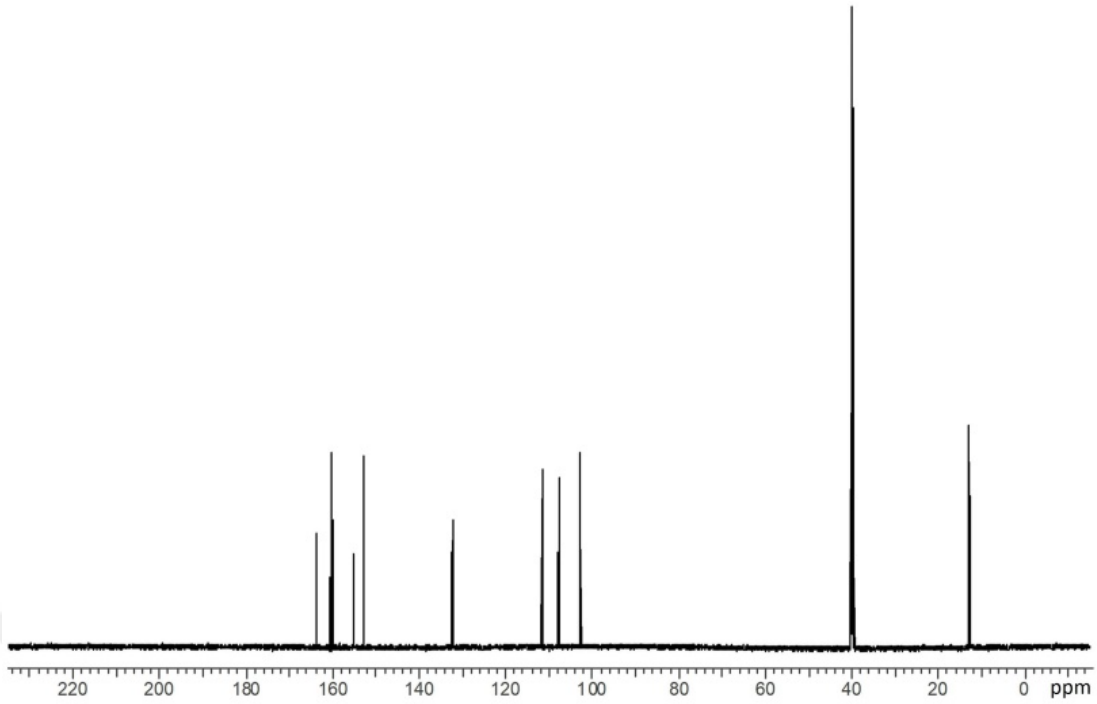
4.3.2. 4-hidroksisalisilaldehit-S-metil tiyosemikarbazon (II)

11.73/11.10 ppm ve 9.83 ppm'de 1H şiddetinde fenolik –OH gruplarına ait pikler, 6.71/6.53 ppm'de $–NH_2$ grubuna ait 2H şiddetinde pik gözlenmektedir (Şekil 4.15). Fenolik gruptaki –OH grubuna ait kimyasal kayma değerleri ise teorik hesaplamalarda sırasıyla 11.13, 4.82 ve 4.20 ppm olarak elde edilmiştir. 8.34/8.22 ppm'de CH=N protonuna ait 1H şiddetinde pik gözlenirken, teorik olarak kimyasal kayma 8.56 ppm'dir. Aromatik halkada bulunan –CH= protonları ise 6.29, 6.33 ve 7.29/7.16 ppm'de 1H şiddetinde gözlenirken teorik hesaplamalarda sırasıyla 6.59, 6.60 ve 7.43 ppm olarak elde edilmiştir. $–CH_3$ grubuna ait protonlar ise 3H şiddetinde 2.42/2.37 ppm'de gözlenmiş olup 2.49 ppm olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.15. (II) molekülünün ^{1}H-NMR spektrumu

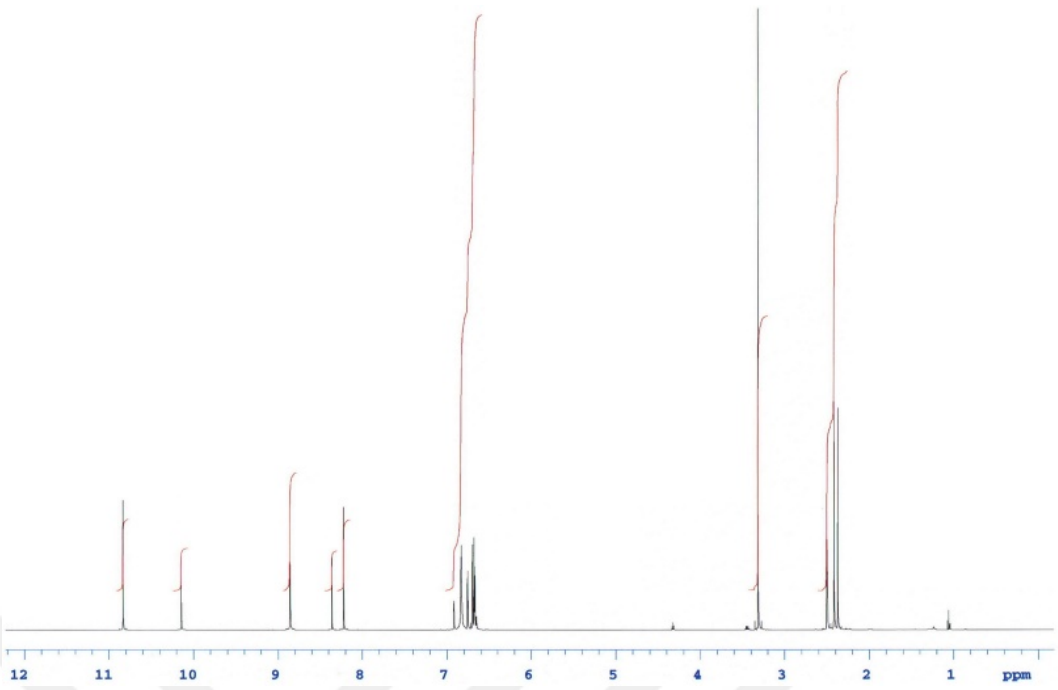
Molekülün ^{13}C-NMR spektrumu incelendiğinde ise, kimyasal kaymalar 12.89-162.27 ppm aralığında görülmüştür (Şekil 4.16). Benzene bağlı fenolik –OH gruplarına bağlı olan C1 ve C3 atomları elektronegatif oksijen atomunun etkisiyle yüksek alana kayarak 160.22 ve 159.82 ppm'de pik vermiş olup bu kimyasal kaymalar sırasıyla 170.38 ve 168.56 ppm olarak hesaplanmıştır. 102.78, 107.82, 132.44 ve 111.74 ppm'de birer pik veren C2, C4, C5, C6 atomlarına ait kimyasal kayma değerleri teorik hesaplamalarda sırasıyla 107.07, 112.36, 140.86 ve 118.91 ppm olarak bulunmuştur. CH=N grubunda bulunan C7 atomuna ait kimyasal kayma ise 154.09 ppm'de görülmüş olup, 164.24 ppm olarak hesaplanmıştır. C8 karbon atomuna ait kimyasal kayma kendisine bağlı elektronegatif atomlar nedeniyle en düşük alanda yani 162.27 ppm'de gözlenirken, metil grubuna ait karbon atomunda kimyasal kayma 12.89 ppm'de bir pik vermektedir. C8 ve C9 atomlarına ait teorik hesaplamalarda elde edilen değerler ise sırasıyla 173.87 ve 20.14 ppm'dir. Kimyasal kayma değerleri teorik verilerle örtüşmektedir.



Şekil 4.16. (II) molekülünün ^{13}C-NMR spektrumu

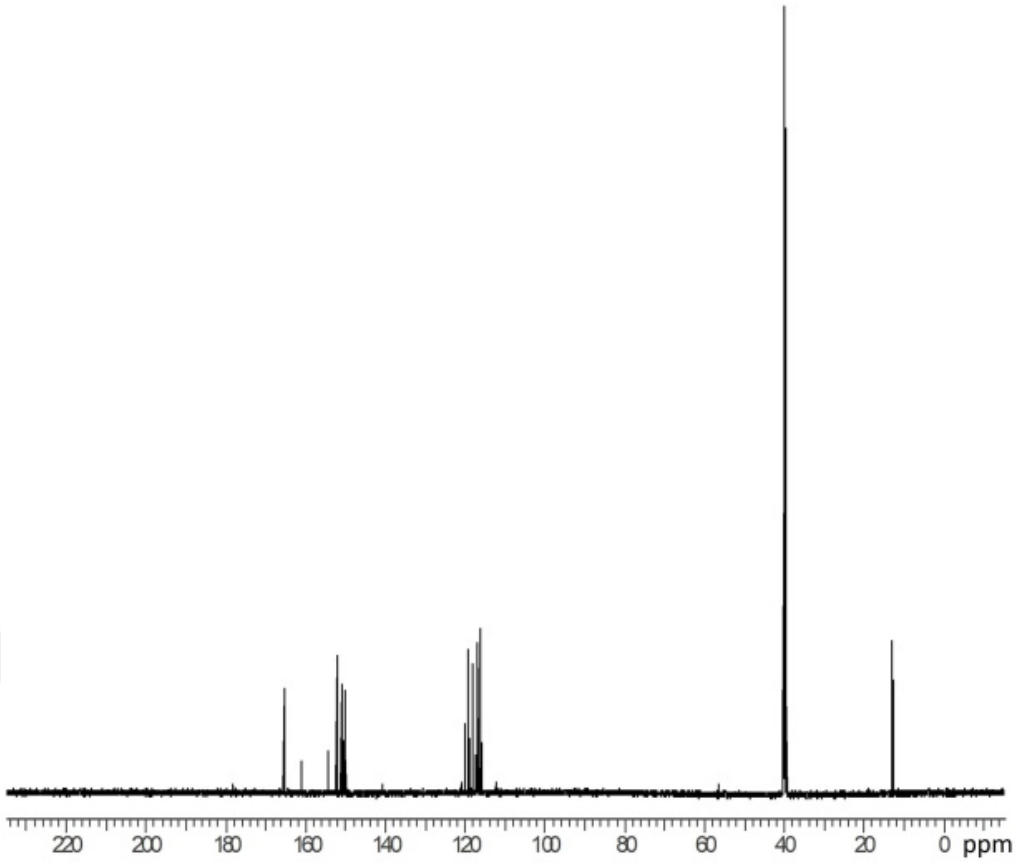
4.3.3. 5-hidroksisalisilaldehit-S-metil tiyosemikarbazon (III)

10.84/10.15 ppm ve 8.86 ppm'de 1H şiddetinde fenolik –OH gruplarına ait pikler, 6.83 ppm'de $–NH_2$ grubuna ait genişlemiş 2H şiddetinde pik gözlenmektedir (Şekil 4.17). Fenolik gruptaki –OH grubuna ait kimyasal kayma değerleri ise teorik hesaplamalarda sırasıyla 10.38, 4.22 ve 4.33 ppm olarak elde edilmiştir. 8.36/8.22 ppm'de CH=N protonuna ait 1H şiddetinde pik gözlenmiş olup, 8.58 ppm olarak hesaplanmıştır. Aromatik halkada bulunan –CH= protonları ise 6.67, 6.69 ve 6.92/6.76 ppm'de 1H şiddetinde gözlenirken teorik hesaplamalarda sırasıyla 7.11, 7.18 ve 6.84 ppm olarak elde edilmiştir. $–CH_3$ grubuna ait protonlar ise 3H şiddetinde 2.42/2.38 ppm'de görülmüş ve teorik hesaplamalarla 2.49 ppm olarak bulunmuştur.



Şekil 4.17. (III) molekülünün ^{1}H-NMR spektrumu

Molekülün ^{13}C-NMR spektrumu incelendiğinde ise, kimyasal kaymalar 12.90-163.35 ppm aralığında gözlemlenmiştir (Şekil 4.18). Benzene bağlı bulunan C atomları beklenildiği üzere 140-120 ppm civarında görülmektedir. Benzene bağlı fenolik –OH gruplarına bağlı olan C1 ve C4 atomları elektronegatif oksijen atomunun etkisiyle yüksek alana kayarak 150.11 ve 150.92 ppm'de pik vermiş olup bu kimyasal kaymalar sırasıyla 162.61 ve 158.10 ppm olarak hesaplanmıştır. 117.07, 119.74, 115.95 ve 118.50 ppm'de birer pik veren C2, C3, C5, C6 atomlarına ait kimyasal kayma değerleri teorik hesaplamalarda sırasıyla 124.02, 125.36, 120.36 ve 125.51 ppm olarak bulunmuştur. CH=N grubunda bulunan C7 atomuna ait kimyasal kayma ise 153.33 ppm'de görülmüş olup, 164.12 ppm olarak hesaplanmıştır. C8 karbon atomuna ait kimyasal kayma kendisine bağlı elektronegatif atomlar nedeniyle en düşük alanda yani 163.35 ppm'de gözlenirken, metil grubuna ait karbon atomunda kimyasal kayma 12.90 ppm'de bir pik vermektedir. C8 ve C9 atomlarına ait teorik hesaplamalarda elde edilen değerler ise sırasıyla 175.80 ve 20.14 ppm'dir. Kimyasal kayma değerleri teorik verilerle örtüşmektedir.



Şekil 4.18. (III) molekülünün ^{13}C-NMR spektrumu

4.4. UV-Vis. ve Elektronik Yapı Çalışmaları

4.4.1. 3-hidroksisalisilaldehit-S-metil tiyosemikarbazon (I)

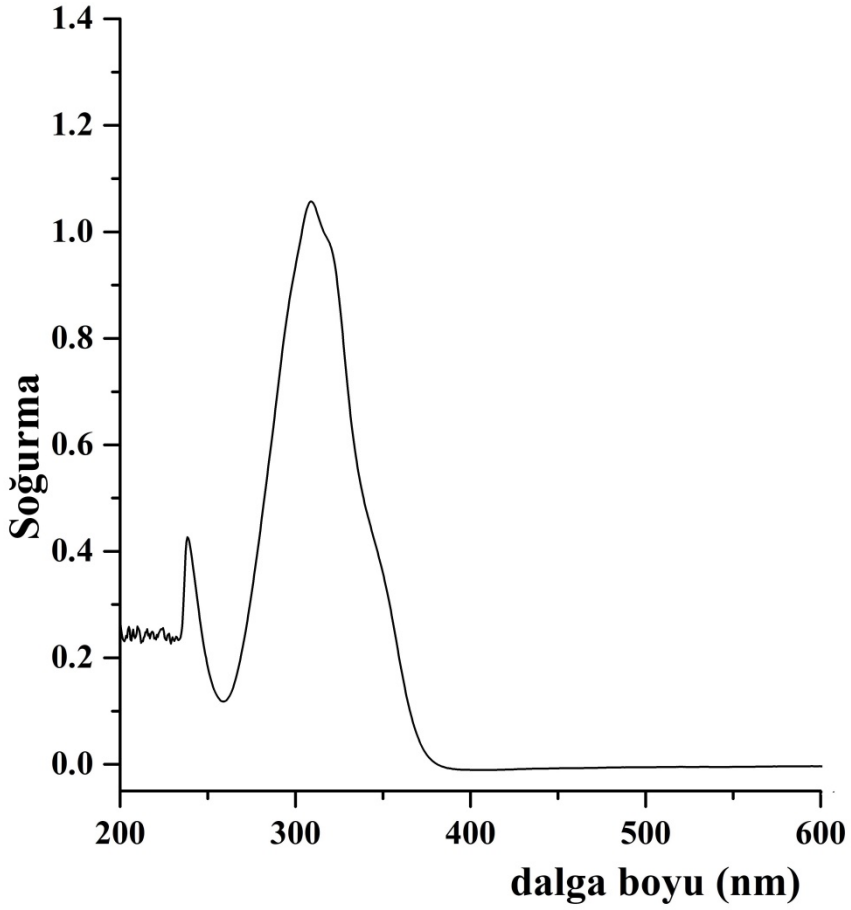
Moleküle ait deneysel ve teorik UV-Vis. spektrum verileri Çizelge 4.10'da (H: HOMO, L: LUMO) verilmiştir. Teorik geçişlerde sadece %10 ve üzeri katkılı olanlar göz önünde bulundurulmuştur.

Çizelge 4.10. (I) Molekülüne ait deneysel ve teorik UV-Vis. spektrum verileri

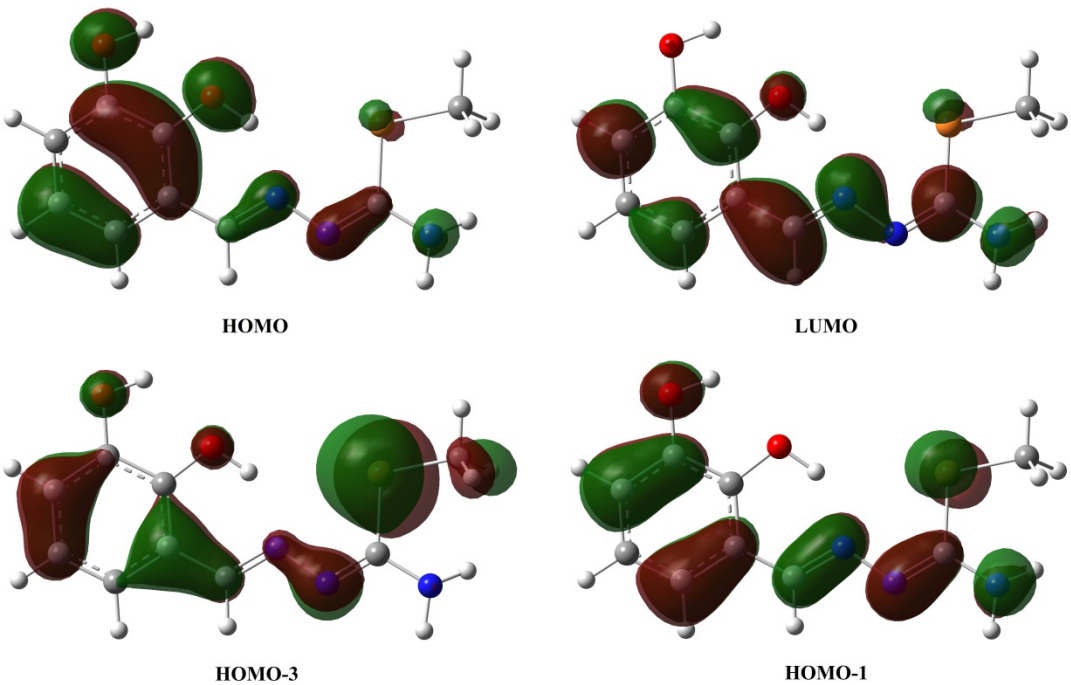
Deneysel		**Teorik**		
$\lambda_{mak.}$	**Abs.**	$\lambda_{mak.}$	f	**Geçişler (%)**
309	1.06	321	0.6713	H−1 → L (80), H → L (16)
239	0.43	260	0.1389	H−3 → L (95)

Moleküle ait UV-Vis. spektrumu incelendiğinde, Şekil 4.19'da da görüldüğü gibi, 239 nm'de fenolik ve aromatik halkaya ait π→π* ve n→π* geçişleri gözlenmiştir. Bu geçişler teorik hesaplamalarda 260 nm de gözlenmiştir. 309 nm'de

ise bileşiğin azometin ve tiyoamid gruplarına ait n→π* geçişleri gözlenmiş olup, teorik olarak 321 nm değerinde izlenmiştir (Şekil 4.19). GaussSum programı ile elde edilen verilere göre 260 nm'deki elektronik geçiş %95 katkı oranıyla HOMO−3 orbitalinden LUMO orbitaline gerçekleşmektedir. Bununla beraber 321 nm deki geçiş ise %80 katkıyla HOMO−1 orbitalinden LUMO orbitaline ve %16 katkıyla HOMO orbitalinden LUMO orbitaline gerçekleşmektedir (Şekil 4.20).



Şekil 4.19. (I) molekülü için kloroform içinde alınan UV-Vis. Spektrumu



Şekil 4.20. (I) molekülü için seçilmiş bazı moleküler orbitaller

4.4.2. 4-hidroksisalisilaldehit-S-metil tiyosemikarbazon (II)

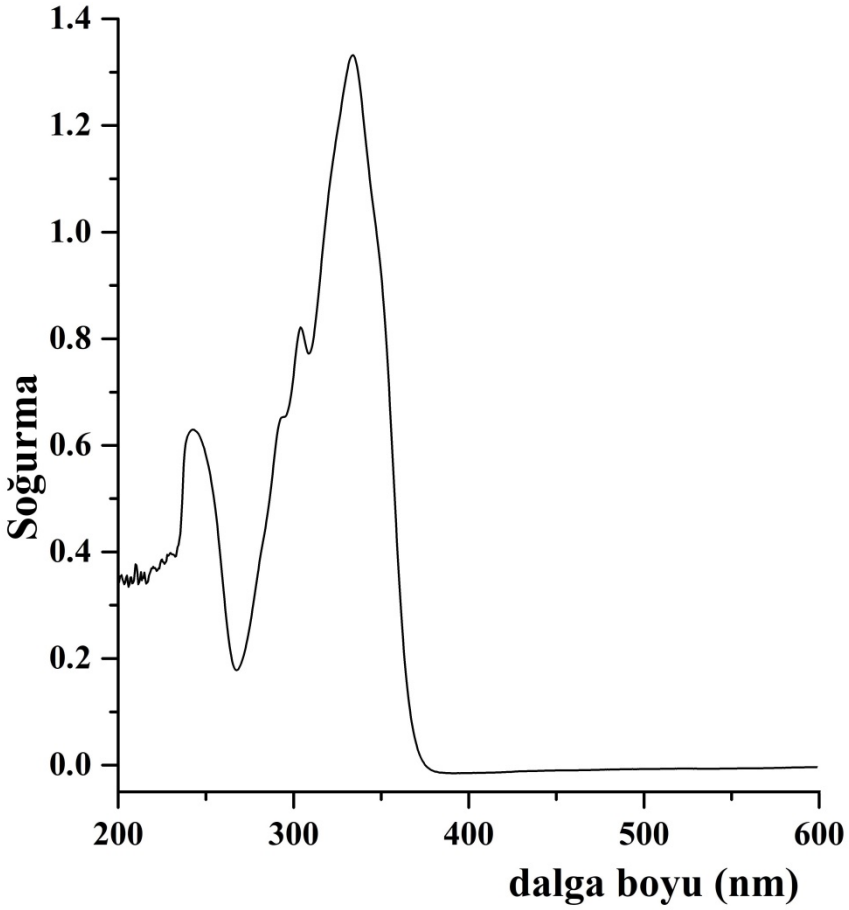
Moleküle ait deneysel ve teorik UV-Vis. spektrum verileri Çizelge 4.11'de (H: HOMO, L: LUMO) verilmiştir. Teorik geçişlerde sadece %10 ve üzeri katkılı olanlar göz önünde bulundurulmuştur.

Çizelge 4.11. (II) Molekülüne ait deneysel ve teorik UV-Vis. spektrum verileri.

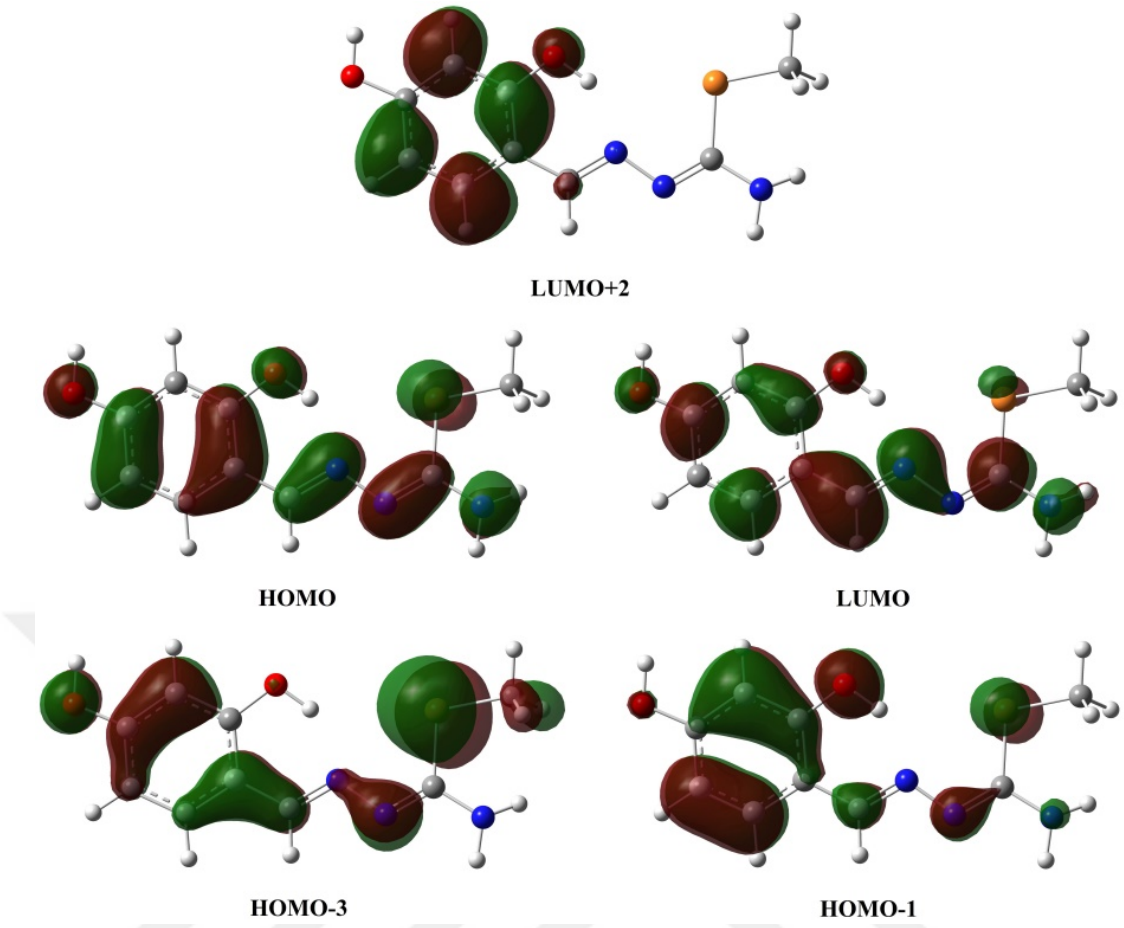
Deneysel		**Teorik**		
$\lambda_{mak.}$ **(nm)**	**Abs.**	$\lambda_{mak.}$ **(nm)**	f	**Geçişler (%)**
334	1.33	332	0.8482	H → L (97)
304	0.82	287	0.0716	H−1 → L (75), H→L+2 (22)
243	0.63	250	0.2148	H−3 → L (44), H→L+2 (39)

Moleküle ait UV-Vis. spektrumu incelendiğinde, Şekil 4.21'de de görüldüğü gibi, 243 ve 304 nm'de fenolik ve aromatik halkaya ait π→π* ve n→π* geçişleri gözlenmiştir. Bu geçişler teorik hesaplamalarda 250 ve 287 nm'de gözlenmiştir. 334 nm'de ise bileşiğin azometin ve tiyoamid gruplarına ait n→π* geçişleri gözlenmiş olup, teorik olarak 332 nm değerinde izlenmiştir (Şekil 4.21). GaussSum programı ile elde edilen verilere göre 250 nm deki elektronik geçiş %44 katkı oranıyla HOMO−3 orbitalinden LUMO orbitaline ve %39 katkı oranıyla HOMO orbitalinden LUMO+2 orbitaline, 287 nm deki elektronik geçiş %75 katkı oranıyla HOMO−1

orbitalinden LUMO orbitaline ve %22 katkı oranıyla HOMO orbitalinden LUMO+2 orbitaline gerçekleşmektedir. Bununla beraber 332 nm deki geçiş ise %97 katkıyla HOMO orbitalinden LUMO orbitaline gerçekleşmektedir (Şekil 4.22).



Şekil 4.21. (II) molekülü için kloroform içinde alınan UV-Vis. spektrumu



Şekil 4.22. (II) molekülü için seçilmiş bazı moleküler orbitaller

4.4.3. 5-hidroksisalisilaldehit-S-metil tiyosemikarbazon (III)

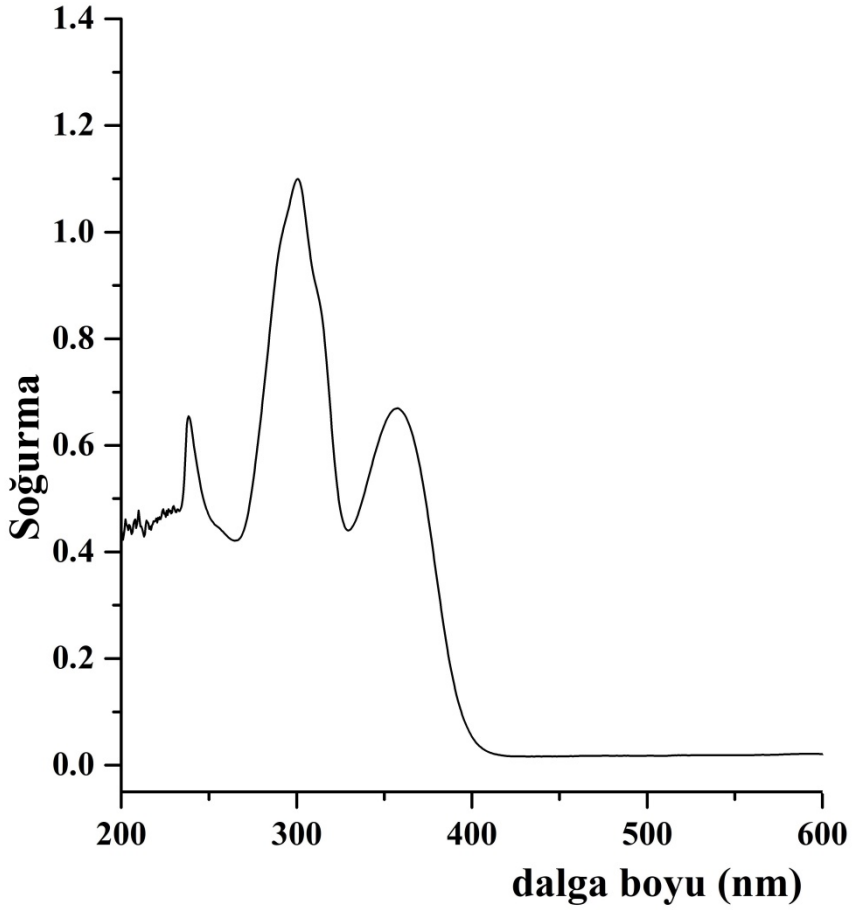
Moleküle ait deneysel ve teorik UV-Vis. spektrum verileri Çizelge 4.12'de (H: HOMO, L: LUMO) verilmiştir. Teorik geçişlerde sadece %10 ve üzeri katkılı olanlar göz önünde bulundurulmuştur.

Çizelge 4.12. (III) Molekülüne ait deneysel ve teorik UV-Vis. spektrum verileri

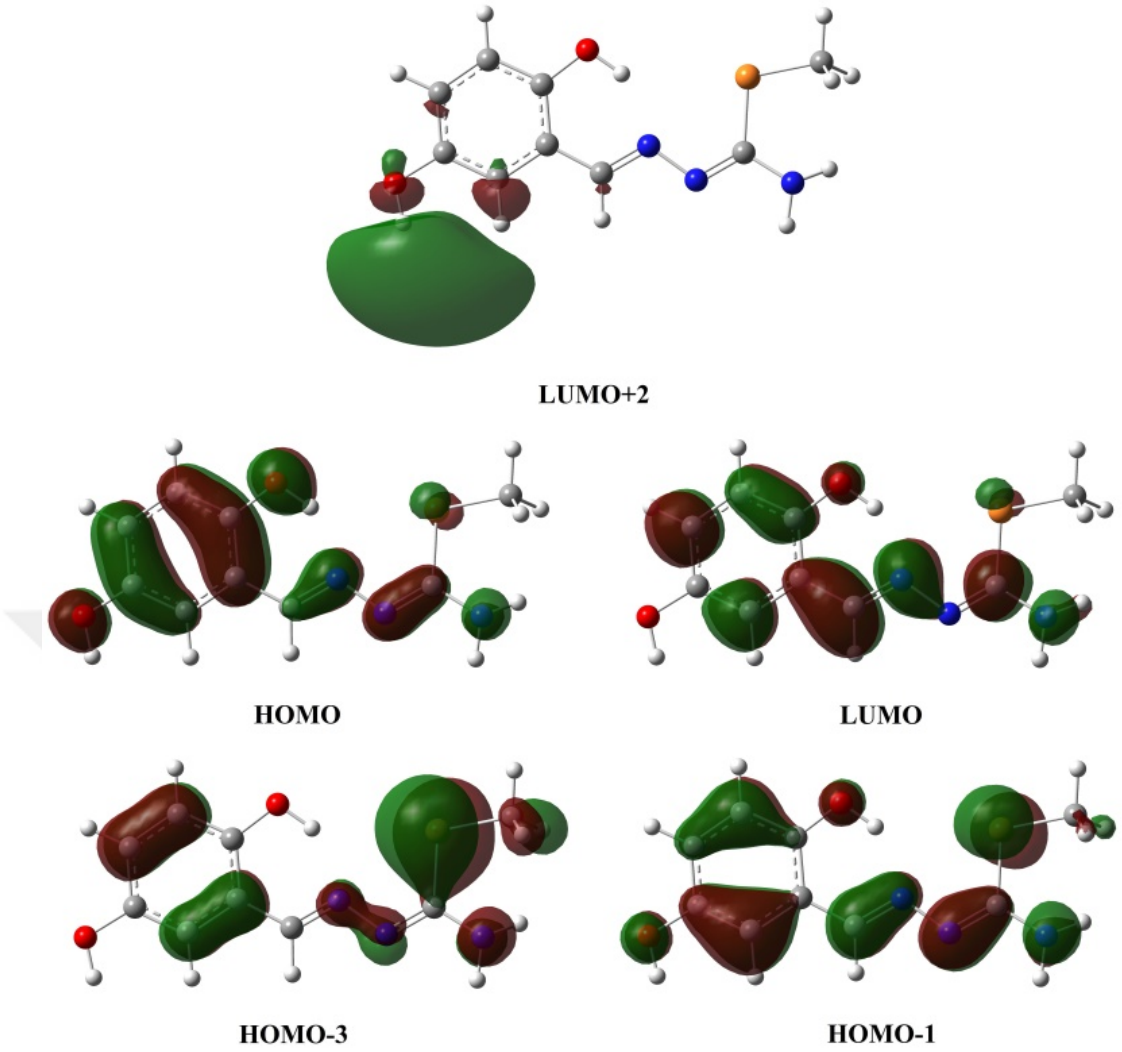
Deneysel		Teorik		
$\lambda_{mak.}$ (nm)	Abs.	$\lambda_{mak.}$ (nm)	f	Geçişler (%)
357	0.67	363	0.3748	H → L (97)
300	1.10	308	0.4455	H−1 → L (90)
239	0.66	260	0.0294	H−3 → L (40), H → L+2 (54)

Moleküle ait UV-Vis. spektrumu incelendiğinde, Şekil 4.23'de de görüldüğü gibi, 239 ve 300 nm'de fenolik ve aromatik halkaya ait π→π* ve n→π* geçişleri gözlenmiştir. Bu geçişler teorik hesaplamalarda 260 ve 2308 nm'de gözlenmiştir.

357 nm'de ise bileşiğin azometin ve tiyoamid gruplarına ait n→π* geçişleri gözlenmiş olup, teorik olarak 363 nm değerinde izlenmiştir (Şekil 4.23). GaussSum programı ile elde edilen verilere göre 260 nm deki elektronik geçiş %40 katkı oranıyla HOMO−3 orbitalinden LUMO orbitaline ve %54 katkı oranıyla HOMO orbitalinden LUMO+2 orbitaline, 308 nm deki elektronik geçiş %90 katkı oranıyla HOMO−1 orbitalinden LUMO orbitaline gerçekleşmektedir. Bununla beraber 363 nm deki geçiş ise %97 katkıyla HOMO orbitalinden LUMO orbitaline gerçekleşmektedir (Şekil 4.24).



Şekil 4.23. (III) molekülü için kloroform içinde alınan UV-Vis. spektrumu



Şekil 4.24. (III) molekülü için seçilmiş bazı moleküler orbitaller

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında kapalı formülü aynı olan ($C_9H_{11}N_3O_2S$) ve yalnızca hidroksil grubu yer değiştiren üç adet yapısal tiyosemikarbazon izomeri incelenmiştir. Sentezleme aşamasında elde edilen ürünler (I) ve (III) bileşiklerinde sarı renkli iken, (II) bileşiğinde koyu sarı renktedir. (I) ve (II) bileşikleri etanolden kristallendirilirken, (III) bileşiği etanol üzerine hekzan eklenerek difüzlenme yöntemi ile kristallendirilmiştir. En yüksek verim (II) molekülünde elde edilmiş olup, (I) ve (III) moleküllerinin verimleri aynı değerde bulunmuştur. Erime noktası en yüksek olan bileşik (III) iken, en düşük olan bileşik (I)'dir.

Sırasıyla $P2_1/c$ ve *Pbca* uzay grubunda kristallenen (I) ve (II) bileşiklerinde asimetrik birimde iki tane molekül bulunurken, $P\bar{1}$ uzay grubunda kristallenen (III) bileşiğinde tek molekül bulunmaktadır. Bileşiklere ait S1─C8 ve S1─C9 bağ uzunlukları birbirine yakın değerlerde gözlemlenmiş olup literatür verileri ile uyum içindedir.

Deneysel veriler ile teorik hesaplamalar arasındaki farkın en fazla olduğu bağ N3─C8 bağıdır. Deneysel geometrilerde kısa iken, teorik olarak daha uzun değerde hesaplanmıştır. Bu durum moleküler paketlenme etkisinin sonuçlarından biri olarak görülebilir. O1─C1 bağı içinse bu durumun tersi gözlenmiştir. Yani deneysel geometride bağ daha uzun iken, teorik olarak daha kısa değerde hesaplanmıştır. Bu bölgedeki molekül içi hidrojen bağlarının etkisi ile bu durumu ilişkilendirmek mümkündür.

Molekül içi ve moleküller arası etkileşmeler incelendiğinde O─H···N ve O─H···O tipinde molekül içi, N─H···O, O─H···N, O─H···O, N─H···N ve C─H···O tipinde moleküler arası etkileşmelerin olduğu gözlenmiştir. Bu etkileşmeler sayesinde incelenen üç bileşiğin moleküler ve kristal yapıları kararlı hale gelmektedir.

(I), (II) ve (III) bileşikleri tam olarak düzlemsel olmayıp dihidroksifenil ve isotiyosemikarbazid düzlemleri arasındaki açı değerleri karşılaştırmalı olarak Çizelge 5.1. de verilmiştir.

Çizelge 5.1. (I), (II) ve (III) bileşikleri için dihidroksifenil ve isotiyosemikarbazid düzlemleri arasındaki açı değerleri

	(I) molekülü	(II) molekülü	(III) molekülü
Düzlemler Arasındaki Açı (°)	11.45°(11) [7.68°(12)]	13.80°(9) [14.16°(9)]	15.94°(10)

Bileşiklere ait RMSE değerleri deneysel geometrilerin teorikler ile uyum içinde olduğunu göstermektedir. Ayrıca moleküllerin toplam enerjileri sırasıyla -28916.95, -28916.94 ve -28916.79 eV olarak hesaplanmıştır. Bu sonuca göre en kararlı olan molekül (I) olup moleküllerin kararlılıkları (I)>(II)>(III) şeklinde değişmektedir.

Bileşiklerin O─H gerilme titreşim bandı 3075-3495 cm^{-1} aralığındadır. N─H_2 asimetrik ve simetrik gerilme titreşim değerleri üç bileşikte de birbirine oldukça yakındır. Asimetrik gerilme titreşimleri için (II) ve (III), simetrik gerilme titreşimleri için de (I) ve (II) bileşikleri arasındaki uyum daha belirgindir. Makaslama titreşimi şeklinde N─H_2 düzlem içi bükülmesi asimetrik birimde iki tane molekül bulunduran (I) ve (II) bileşiklerinde çok yakın değerde olup, (III) bileşiğinde (I) ve (II)'ye nazaran daha büyük bir değerde gözlenmiştir. Bileşiklerdeki C=N ve C─O gerilme titreşimleri ise birbirine oldukça yakın değerdedir. Ayrıca teorik ve deneysel değerler arasında küçük farklılıklar görülmesinin en önemli nedeni hesaplamalarda bileşiklerin gaz fazında ele alınmış olmasıdır. Özetle IR spektrum verileri moleküler yapı ile uyumludur.

Bileşiklerin ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde, (I) bileşiğine ait OH gruplarının her ikisinde de ikişer pik gözlenirken, (II) ve (III) bileşiklerinin yalnızca O1H1 grubunda iki pik gözlenmiş olup diğerinde tek pik görülmüştür. Çözücü, derişim, sıcaklık gibi etkenler gözlenen piklerin fenollere ait OH piklerinden (4-7.5 ppm) daha geniş aralıkta olmasına neden olmuştur. Bileşiklerin ^{13}C-NMR spektrumu incelendiğinde üçünde de benzene bağlı fenolik –OH gruplarına bağlı olan karbon atomları yüksek alana kayarken, C8 karbon atomuna ait kimyasal kayma en düşük alanda gözlenmiştir. Bileşiklerin NMR spektrum verileri moleküler yapıları ile uyumludur.

Bileşiklere ait UV-Vis. spektrumları incelendiğinde, üçünde de fenolik ve aromatik halkaya ait $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri ile azometin ve tiyoamid gruplarına ait $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri gözlenmiştir.

Tez kapsamında incelenen bileşiklerin tautomerik özellikleri üzerine çalışmalar yapılabileceği gibi metal komplekslerinin sentezlenip elde edilen komplekslerin yapısal, spektroskopik, biyolojik vb. özellikleri de incelenebilir.

KAYNAKLAR

Alpaslan, G. 2006. Tek kristal X-ışınları yöntemi ile $C_{12}H_{13}ClN_2O_3$, $C_{12}H_{12}ClFN_2O_3$, $C_{13}H_{15}ClN_2O_4$ $C_{12}H_{12}Cl_2N_2O_3$, $C_{13}H_{15}ClN_2O_3$ ve $C_{14}H_{17}ClN_2O_3$ kristallerinin yapı analizleri. Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 97, Samsun.

Alaşalvar, C. 2013. Brom içeren bazı shiff bazı moleküllerinin kristal ve moleküler yapılarının deneysel ve kuramsal yöntemlerle incelenmesi. Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 104, Trabzon.

Altıntaş, A. 2013. Stereokimya. Ders Notu, Ankara Üniversitesi. 32. Ankara.

Anonim. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektroskopisi https://acikders.ankara.edu.tr/pluginfile.php/51390/mod_resource/content/0/NMR%20spektroskopisi.pdf (Erişim tarihi:24.04.2019)

Arion, V. B., Rapta, P., Telser, J., Shova, S. S., Breza, M., Luspai, K. and Kozisek, J. 2011. Syntheses, Electronic Structures, and EPR/UV-Vis-NIR Spectroelectrochemistry of Nickel(II), Copper(II), and Zinc(II) Complexes with a Tetradentate Ligand Based on S-Methylisothiosemicarbazide, *İnorganic Chemistry*, 50:7, 2918-2931. doi: 10.1021/ic102277v.

Avcu, E. 2017. O,N,S donör atomları içeren bazı Schiff bazlarına ait geçiş metal komplekslerinin sentezi ve yapı tayini. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 113, İstanbul.

Atkins, P.W. 1998. *Physical Chemistry* (Sixth edition). Oxford University Press, 1139, New York.

Azaroff, L.V. 1968. *Elements of X-Ray Crystallography*, Mc Graw-Hill-Book Company Inc., New York.

Badoğlu, S. 2008. Serbest imidazol (1,2-a) piridin titreşimlerinin deneysel ve teorik olarak incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 57, Ankara.

Bal, T. R., Anand, B., Yogeeswari, P. and Sriram, D. 2005. Synthesis and Evaluation of Anti-HIV Activity of Isatin β-Thiosemicarbazone Derivatives, *Bioorganic Medicinal Chemistry Letters*, 15:20, 4451–4455. doi: 10.1016/j.bmcl.2005.07.046

Becke, A. D. 1993. Density functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics,* 98:7, 5648–5651. doi: 10.1063/1.464913

Bellamy, L. J. 1980. *The Infrared Spectra of Complex Molecules Volume 2. Advances in Group Frequencies* (Second edition). Chapman and Hall Ltd., 520, USA.

Bellitto, C., Gattegno, D., Bossa, M. and Giuliani, A. M. 1976. Conformational Studies on Some Potentially Bidentate Thiosemicarbazones and Related Complexes of Zinc(II), *Journal Of Chemical Society Dalton Transactions*, 61, 758–762, London.

Bernstein, J., Davis, R. E., Shimoni, L., Chang, N. -L. 1995. Patterns in hydrogen bonding: functionality and graph set analysis in crystals. *Angewandte Chemie International Edition*, 34:15, 1555–1573. doi: 10.1002/anie.199515551

Bilgin, A. A. 1995. Organik Kimya Nomenklatürü, Şafak Matbaası, 248 sayfa. Ankara. http://yunus.hacettepe.edu.tr/~abilgin/15Stereoizomeri.pdf (Erişim tarihi:22.03.2019)

Born, M. and Oppenheimer, J. R. 1927. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, 389:20, 457–484. doi: 10.1002/andp.19273892002

Boyacıoğlu, T. 2012. 2-hidroksi-5-metoksi asetofenon tiyosemikarbazonve türevlerinin ağır metal komplekslerine ait termodinamik parametrelerinin tayini. Yüksek Lisans Tezi, Necmettin Erbakan Üniversitesi Eğitim Bilimleri Enstitüsü, 58, Konya.

Bülbül, H. 2016. Schıff bazı moleküllerinin enerjik ve morfolojik özelliklerinin deneysel ve kuramsal yöntemlerle incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 122, Samsun.

Campbell, M. J. M. 1975. Transition metal complexes of thiosemicarbazide and thiosemicarbazones. *Coordination Chemistry Reviews*, 15:2–3, 279–319. doi: 10.1016/S0010-8545(00)80276-3

Castineiras, A., Bermejo, E., Valdes-Martinez, J., Espinosa-Perez, G., West D. X. 2000. Structural study of two N(3)-substituted thiosemicarbazide copper(II) complexes. *Journal of Molecular Structure*, 522, 271–278.

Cordero, B., Gomez, V., Platero-Prats, A. E., Reves, M., Echeverria, J., Cremades, E., Barragána F. and Santiago Alvarez. 2008. Covalent radii revisited. Dalton Transactions 21:21, 2832–2838. doi: 10.1039/b801115j

Cullity, B. D. 1966. *X-ışınlarının Difraksiyonu*. İstanbul Teknik Üniversitesi Yayınları, İstanbul.

Cullity, B. D. 1956. *Elements of X-ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company, Massachusetts USA.

Demircioğlu, Z. 2017. 2-hidroksi-6-metoksibenzaldehit Schiff bazlarının yapılarının X-ışını, IR ve UV ile aydınlatılması ve kuramsal olarak incelenmesi. Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 155, Samsun.

Dennington II R, Keith T & Millam J. 2009. GaussView, Version 4.1.2, Semichem, Inc., Shawnee Mission, KS.

Diaz, A., Pogni, R., Cao, R. and Basosi, R. 1998. EPR characterization of a series of mono- and bis- thiosemicarbazone copper(II) complexes. *Inorganica Chimica Acta*, 275:276, 552–556. doi: 10.1016/S0020-1693(97)06067-2

Dikici, M. 2012. *Katıhal Fiziği*, Seçkin Yayıncılık, 424, Ankara.

Duman S. 2014. Bazı 2-hidroksi aldehit tiyosemikarbazonların dioksomolibden(VI) kompleksleri. Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 209, İstanbul.

El-Reash, G. M. A., İbrahim, K. M. and Bekheit, M. M. 1991. Transition metal complexes of 1-(3-hydroxy-2-naphthoyl)-4-phenyl-3-thiosemicarbazide, *Bulletin de la Societe Chimique de France*, 128, 149–154.

Erdik, E. 2007. *Organik kimyada spektroskopik yöntemler* (Dördüncü Baskı). Gazi Kitabevi, 214, Ankara.

Finch, R. A., Liu, M. C., Grill, S. P., Rose, W. C., Loomis, R., Vasquez, K. M., Cheng, Y. and Sartorelli A. C. 2000. Triapine (3-aminopyridine-2-carboxaldehyde thiosemicarbazone): A potent inhibitor of ribonucleotide reductase activity with broad spectrum antitumor activity. *Biochemical Pharmacology*, 59:8, 983–991. doi: 10.1016/s0006-2952(99)00419-0

Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Scalmani, G., Barone, V., Petersson, G.A., Nakatsuji, H., Li, X., Caricato, M., Marenich, A., Bloino, J., Janesko, B.G., Gomperts, R., Mennucci, B., Hratchian, H.P., Ortiz, J.V., Izmaylov, A.F., Sonnenberg, J.L., Williams-Young, D., Ding, F., Lipparini, F., Egidi, F., Goings, J., Peng, B., Petrone, A., Henderson, T., Ranasinghe, D., Zakrzewski, V.G., Gao, J., Rega, N., Zheng, G., Liang, W., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Throssell, K., Montgomery, J.A., Jr., Peralta, J.E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J.J., Brothers, E., Kudin, K.N., Staroverov, V.N., Keith, T., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J.C., Iyengar, S.S., Tomasi, J., Cossi, M., Millam, J.M., Klene, M., Adamo, C., Cammi, R., Ochterski, J.W., Martin, R.L., Morokuma, K., Farkas, O., Foresman, J.B. and Fox, D.J. 2009. Gaussian 09, Revision C.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT.

Glatta, J. P. and Pitha, J. J. 1953. *Inorganic Syntheses Volume IV.* Mcgraw-Hill Book Company, 39–40, London.

Giacovazzo, C., Monaco, H. L., Viterbo, D., Scordari, F., Gilli, G., Zanotti, G. and Catti, M. 2002. *Fundamentals of crystallography* (Second edition). Oxford University Press, 157, New York.

Gill, P. M. W. 1994. Density functional theory (DFT), Hartree-Fock (HF), and the self-consistent field. *The Journal of Physical Chemistry*, 100, 5066–5075, UK.

Güveli, Ş. 2012. Dikloro-Bis-Trifenilfosfin-Ni(II) Kompleksinin Bazı Tiyosemikarbazon Türevleri ile Reaksiyonlarının İncelenmesi. Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 150, İstanbul.

Güveli, Ş., Cıkla, I., Ülküseven, B., Yavuz, M. ve Demirci, T. 2018. 5-Methyl-2-hydroxy-acetophenone-S-methyl-thiosemicarbazone andits nickel-PPh3 complex. Synthesis, characterization, and DFT calculations. *Journal of Molecular Structure.* 366–374. doi: 10.1016/j.molstruc.2018.06.102

Hall, M. D., Salam, N. K., Hellawell, J.L., Fales, H.M., Kensler, C.B., Ludwig, J.A., Szakács, G., Hibbs, D. E. and Gottesman M. M. 2009. Synthesis, activity and pharmacophore development for isatin-bthiosemicarbazones with selective activity toward multidrug-resistant cells. *Journal of Medicinal Chemistry*, 52:10, 3191–3204. doi: 10.1021/jm800861c

Heinisch L. and Tresselt D. 1977. Complex formation of antiviral isatin-3-isothiosemicarbazones and thiocarbonylhydrazones using transition-group metals. *Pharmazie*, 32:10, 582–586.

Hinchliffe, A. 1987. *Ab-initio determination of molecular properties*. Adam Hilger, 176, Bristol.

Hohenberg, P. and Kohn, W. 1964. Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*, 136:3B, 864–871.

Iwasaki, H. and Ito, T. 1997. Values of ε for Obtaining Normalized Structure Factors, *Acta Crystallographia*, A33, 227–229. doi: 10.1107/S0567739477000473

Jensen, F. 1999. *Introduction to Computational Chemistry* (Second edition). John Willey&Sons Inc., 599, UK.

Kabak M. 2004. *X-ışınları kristalografisi*. Bıçaklar Kitabevi, 237, Ankara.

Kaya B. 2013. S-alkil-asetilasetontiyosemikarbazonlar kullanılarak Nikel(II) ve Demir(III) komplekslerinin sentezi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 111, İstanbul.

Kemp, W. 1991. *Organic spectroscopy* (Third edition). Palgrave Publication. 393. New York,

Cıkla I. 2016. ONN ve ONS donör setlerine sahip bazı tiyosemikarbazonların ve Ni(II) komplekslerinin kristalografik, spektroskopik ve teorik çalışmaları. Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 149, Samsun.

Kittel C. 1986. *Introduction to solid state physics* (Sixth edition). John Willey & Sons, 704, New York.

Kohn W. and Sham L.J. 1965. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 14:4A, 1133-1138.

Leach, A. R., 2001. *Molecular Modelling Prenciples and Applications* (Second Edition). Pearson Education Limited, 744, Harlow-England.

Lewars, E. 2003. *Computational Chemistry*. Kluwer Academic Publishers, 471, Dordrecht.

Lewine, I. N. 2000. *Quantum chemistry* (Fifth edition). Prentice Hall, 739, New Jersey.

Lobana, T. S., Sharma, R., Bawa, G. and Khanna, S. 2009. Bonding and Structure Trends of Thiosemicarbazone Derivatives of Metals-An Overview, *Coordination Chemistry Reviews*, 253:7–8, 977–1055. doi: 10.1016/j.ccr.2008.07.004

Lowe, J. P. 1993. *Quantum Chemistry* (Second edition). Academic Press, 713, USA.

Mansy, S., Peticolas, W.L. and Tobias, R. S. 1979. Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy. *Elsevier*, 35:14, 315. doi: 10.1016/0584-8539(79)80187-7

Mantegazza, P. and Tommasini, R. 1951. Extensive in vitro antibacterial activity of some benzaldehyde thiosemicarbazones against various bacteria other than the Koch bacillus. *Farmaco Sci Technology*. 6:2, 1951, 264–268.

Matedsanz, A. I. and Souza, P. 2007. Palladium and Platinium 3,5-diacetyl-1,2,4-triazol bis(thiosemicarbazones): Chemistry, Cytotoxic Activity and Structure-Activity Relationships, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 101:2, 245–253. doi: 10.1016/j.jinorgbio.2006.09.024

Messiah, A. 1968. *Quantum Mechanics.* (Editör: G.M. Temmer), North-Holland Publish, 1136, Amsterdam.

Mostafa, S. H., El-Asmy A. A. and El-Shahawi, M. S. 2000. Ruthenium(II), 2-Hydroxybenzophenone N(4)-substituted Thiosemicarbazone complexes. *Transition Metal Chemistry*, 25:4, 470–473. doi: 10.1023/A:1007074415445

Mueller, M. 2001. *Fundamentals of Quantum Chemistry: Molecular Spectroscopy and Modern Electronic Structure Computations.* Kluwer Academic/Plenum Publishers, 265, New York, USA.

Mulliken R. S. 1955. Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions. *The Journal of Chemical Physics,* 23:10, 1833–1840. doi: 10.1063/ 1.1740588

Müller, P., Herbst-Irmer, R., Spek, A. L., Schneider, T. R. and Sawaya, M. R. 2006. *Crystal structure refinement: A crystallographer's guide to SHELXL.* Oxford University Press, 232, New York.

O'Boyle N. M., Tenderholt, A. L. and Langner, K. M. J. Comp. 2008. cclib: A library for package-independent computational chemistry algorithms. Computational *Chemistry*, 29:5, 839–845. doi: 10.1002/jcc.20823

Ogushi, K., Yamamoto, H., Kusano, T. and Tokımıtsu, I., 1974, Toxic Action Of Bisthiosemi, Methylene-bis(l-thiosemicarbazide) and its Acceptability in Rats. *Kyto Üniversity Research İnformation Repository*, 39:2, 70–74.

Özçelik, S. 2005. Tek kristal x-ışınları kırınımı yöntemiyle $C_{21}H_{20}N_2O_3S$, $C_{11}H_{10}N_2S$ ve $C_{27}H_{23}N_3O_5$ kristallerinin yapı analizi. Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 84, Samsun.

Özdemir, N. 2010. Bazı piridin−2,6−diimin metal komplekslerinin kristal ve moleküler yapılarının deneysel ve teorik yöntemlerle incelenmesi. Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 238, Samsun.

Özdemir, N., Kağıt, R. and Dayan O. 2015. Investigation of enol-imine/keto-amine tautomerism in(*E*)-4-[(2-hydroxybenzylidene)amino]phenyl benzenesulphonate by experimental and molecular modelling methods, *Molecular Physics*, 114:6, 757–768. doi: 10.1080/00268976.2012.742209

Özdemir, N. 2005. Geometrik İzomerler. Doktora Semineri. Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 51, Samsun.

Pearson, R. G. 1986. Absolute electronegativity and hardness correlated with molecular orbital theory. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 83:22, 8440–8441. doi: 10.1073/pnas.83.22.8440

Politzer, P., Murray, J. S. and Concha, M. C. 2002. The complementary roles of molecular surface electrostatic potentials and average local ionization energies with respect to electrophilic processes. *International Journal of Quantum Chemistry*, 88:1, 19–27. doi: 10.1002/qua.10109

Prigogine, I. and Rice, S.A. 1996. *Advances in chemical physics*. Wiley. 623. New York.

Rodriguez-Argüelles, M. R., Silva, E. C. L., Sanmartin, J., Pelagatti, P. and Zani, F. 2005. Copper Complexes of Imidazole-2-, Pyrole-2- and Indol-3-carbaldehyde Thiosemicarbazones: Inhibitory Activity Against Fungi and Bacteria", *Journal of Inorganic Biochemistry*, 99:11, 2231–2239. doi: 10.1016/j.jinorgbio.2005.07.018

Silverstein, R. M., Webster, F. X. Webster, and Kiemle D. J. 2005. *Spectrometric Identification of Organic Compounds* (Seventh edition). John Wiley & Sons. 464. New York.

Sarı, T. 2010. Schiff bazı içeren $C_{17}H_{22}N_3O_2$(I) VE $C_{21}H_{28}BRFN_3O$(II) moleküllerinin yapısal ve spektroskopik yöntemlerle incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Giresun Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 127, Giresun.

Schenk, H. 1990. *Direct Methods A Primer*. International School of Crystallography, Lectures Notes. 259.

Silverstein, R. M., Basseler, G. C. and Morill, T. C. 1981. Spectrometric identification of organic compounds. *Wiley*, 813, New York.

Sing, R. B., Garg, B. S. and Sing, R.P. 1978. Analytical Applications of Thiosemicarbazones and Semicarbazones: A Review. *Talanta*, 25, 619–632.

Skoog, D., Holler, J. and Nieman, T. 1998. *Principles of instrumental analysis* (Fifth edition). Saunders College Publishing, 959. Montreal.

Slater, J. C. 1930. Note on Hartree's Methods. *Physical Review Journals Archive*, 35:2, 210–211. doi: 10.1103/PhysRev.35.210.2

Slater, J. C. 1931. Molecular Energy Levels and Valence Bonds. *Physical Review Journals Archive,* 38:6, 1109–1144. doi: 10.1103/PhysRev.38.1109

Stout, G. H. and Jensen, L. H. 1989. *X-Ray Structure Determination: A Practicial Guide* (Second edition). Wiley, 453, New York.

Şahin, Z. S. 2012. Bazı Schiff bazı içeren organik bileşiklerin kristalografik ve kuantum mekaniksel yöntemlerle yapı analizi. Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 176, Samsun.

Tang, H. A., Wang, L. F. and Yang, R. D. 2003, Synthesis, characterization and antibacterial activities of manganese(II), cobalt(II), nickel(II), copper(II) and zinc(II) complexes with soluble Vitamin K3 thiosemicarbazone, *Transition Metal Chemistry,* 28:4, 395–398.

Takjoo, R., Hashemzadeh, A., Rudbari, H. A. and Nicolo, F. 2013. Copper(II) and molybdenum(VI) complexes with 5-bromosalicylaldehyde S-allison thiosemicarbazone: synthesis characterizations and crystal structures. *Journal Coordination Chemistry*, 66:2, 345–357. doi: 10.1080/00958972.2012.748191

Takjoo, R., Akbari, A., Ahmadi, M., Rudbari, H. A. and Bruno, G. 2013. Synthesis, spectroscopy, DFT and crystal structure investigations of 3-methoxy-2-hydroxybenzaldehyde S-ethylisothiosemicabazone and its Ni(II)and Mo(VI) complexes. *Polyhedron*, 55, 225–232. doi: 10.1016/j.poly.2013.02.078

Takjoo, R., Ng, S. W. and Tiekink, E. R. T. 2012. [2-(1-{2-[Aza-nid-yl(ethyl-sulfan-yl)methyl--idene-κN]hydrazin-1-yl--idene-κN1}eth-yl)phenolato-κO](pyridine-κN)nickel(II). *Acta Crystallographica,* 68:7, 911–944. doi: 10.1107/S1600536812026177

Takjoo, R., Ahmadi, M., Akbari, A., Rudbari, H. A. and Nicolo, F. 2012. Complexes with *cis*-MoO_2 unit of new isothiosemicarbazone. *Journal of Coordination Chemistry*, 65:19, 3403–3412. doi: 10.1080/00958972.2012.709935

Türktekin, S. 2006. X-ışınları tek kristal kırınımı ile organik ve metalorganik kristallerin yapı analizleri. Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 97, Kayseri.

Yamazaki, C. 1975. The structure of isothiosemicarbazones. *Canadian Journal of Chemistry*, 53(4): 610–615. doi: 10.1139/v75–085.

Waller, I. 1927. Die Einwirkung der Warmebewegung der kristallatome auf intensitat, lage und Scharfe der Röntgenspektrallinien. *Ann Phys.* 83, 153–183. doi:10.1002/andp.19273881002

ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : Esra ŞEN
Doğum Yeri : İstanbul
Doğum Tarihi : 20.09.1984
Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu

Lise : İstanbul Bahçelievler Süper Lisesi (2002)

Lisans : Balıkesir Üniversitesi Necatibey Eğitim Fakültesi Fizik Öğretmenliği (2007)

Yüksek Lisans : Ondokuzmayıs Üniversitesi Fenbilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı (2013–2019)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl

Milli Eğitim Bakanlığı/2008-...