

T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANA BİLİM DALI



**KLOROBENZEN TÜREVİ BİLEŞİKLERDEN ELDE EDİLEN
BAZI TEK KRİSTALLERİN YAPILARININ DENEYSEL
YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ**

Yüksek Lisans Tezi

Israa Muwafaq AL-KARKHI

Danışman
Doç. Dr. Necmi DEGE

SAMSUN
2022

TEZ KABUL VE ONAYI

Israa Muwafaq AL-KARKHI tarafından, Doç. Dr. Necmi DEGE danışmanlığında hazırlanan “KLOBENZEN TÜREVİ BİLEŞİKLERDEN ELDE EDİLEN BAZI TEK KRİSTALLERİN YAPILARININ DENEYSEL YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ” başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından 17.6.2022 tarihinde yapılan sınav sonucunda oy birliği ile başarılı bulunarak Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

	Unvanı Adı Soyadı Üniversitesi Ana Bilim/Ana Sanat Dalı	İmza	Sonuç
Başkan	Prof. Dr. Erbil AĞAR Ondokuz Mayıs Üniversitesi Kimya Ana Bilim Dalı		☒ Kabul ☐ Ret
Üye	Doç. Dr. Necmi DEGE Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fizik Ana Bilim Dalı		☒ Kabul ☐ Ret
Üye	Dr. Öğr. Üyesi Seher MERAL Sinop Üniversitesi Kimya Ana Bilim Dalı		☒ Kabul ☐ Ret

Bu tez, Enstitü Yönetim Kurulunca belirlenen ve yukarıda adları yazılı jüri üyeleri tarafından uygun görülmüştür.

ONAY
... / ... / ...
Prof. Dr. Ali BOLAT
Enstitü Müdürü

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK BEYANI

Hazırladığım Yüksek Lisans tezinin bütün aşamalarında bilimsel etiğe ve akademik kurallara riayet ettiğimi, çalışmada doğrudan veya dolaylı olarak kullandığım her alıntıya kaynak gösterdiğimi ve yararlandığım eserlerin Kaynaklar'da gösterilenlerden oluştuğunu, her unsurun enstitü yazım kılavuzuna uygun yazıldığını ve TÜBİTAK Araştırma ve Yayın Etiği Kurulu Yönetmeliği'nin 3. bölüm 9. maddesinde belirtilen durumlara aykırı davranılmadığını taahhüt ve beyan ederim.

Etik Kurul Gerekli mi ?

Evet ☐ (Gerekli ise ekler kısmına ekleyiniz)

Hayır ☒

16/08/ 2022

Israa Muwafaq AL-KARKHI

TEZ ÇALIŞMASI ÖZGÜNLÜK RAPORU BEYANI

Tez Başlığı : KLOROBENZEN TÜREVİ BİLEŞİKLERDEN ELDE EDİLEN BAZI TEK KRİSTALLERİN YAPILARININ DENEYSEL YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ

Yukarıda başlığı belirtilen tez çalışması için şahsım tarafından 21/06/2022 tarihinde intihal tespit programından alınmış olan özgünlük raporu sonucunda;

Benzerlik oranı : % 12

Tek kaynak oranı : % 3 çıkmıştır.

16 /08/ 2022

Doç. Dr. Necmi DEGE

ÖZET

KLOROBENZEN TÜREVİ BİLEŞİKLERDEN ELDE EDİLEN BAZI TEK KRİSTALLERİN YAPILARININ DENEYSEL YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ

Israa Muwafaq AL-KARKHI
Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Fizik Ana Bilim Dalı
Yüksek Lisans, Haziran/2022
Danışman: Doç. Dr. Necmi DEGE

Bu çalışma (E)-6-(4-hidroksistiril)-4,5-dihidropiridazin-3(2H)-on, (E)-4-benzil-6-(4-klorofenetil)-2-(2-okso-2-feniletıl)piridazin-3(2H)-on, Etil 2-(5-(4-klorobenzil)-6-okso-3-fenılpiridazin-1(6H)-ıl)asetat, adlı üç adet klorobenzen yapısı taşıyan bileşiklerin X-ışınları analiz tekniğıyle yapılarının aydınlatılması; IR ve NMR spektrumlarının sonuçlarının incelenmesi ve sözü geçen bileşiklerin bağ yapıları, bağ uzunlukları, torsiyon açıları, molekül içi ve moleküler arası etkileşimleri gibi özelliklerinin teorik verileriyle karşılaştırmalı olarak çalışılmasını konu almaktadır. Hirshfeld yüzey analizi ile moleküllerin yüzey özellikleri görselleştirilmiştir. Teorik hesaplamalarda Gaussian ve GaussView yazılımları kullanılmıştır. Mullikan yükleri, HOMO-LUMO orbitalleri, MEP (Moleküler Elektrostatik Potansiyel) haritaları, kimyasal parametreler, termodinamik özellikler 6-31G(d,p) setiyle elde edilmiştir. Hartree-Fock kuramıyla moleküllerin gaz fazında kararlı yapıları incelenmiştir. Yoğunluk fonksiyon teorisi (DFT/B3LYP) kullanılarak teorik hesaplamalar yapılarak deneysel verilerle uyumlu olduğu gösterilmiştir. Ayrıca, oluşan hidrojen bağları gösterilmiştir.

Bu çalışmanın amacı, geniş farmakolojik profile sahip, klorobenzen türevi olan tez bileşiklerinin yapısına ışık tutmaktır.

Anahtar Sözcükler: Hirshfeld yüzey analizi, ¹³C-NMR, DFT, FT-IR, ¹H-NMR, MEP, X-Işını analizi

ABSTRACT

INVESTIGATION OF THE CRYSTAL STRUCTURE OF SOME SINGLE CRYSTALS OBTAINED FROM CHLOROBENZENE DERIVATIVE COMPOUNDS BY EXPERIMENTAL METHODS

Israa Muwafaq AL-KARKHI

Ondokuz Mayıs University

Institute of Graduate Studies

Department of Physics

Master, June/2022

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Necmi DEGE

(E)-6-(4-hydroxystyryl)-4,5-dihydropyridazine-3(2H)-one, (E)-4-benzyl-6-(4-chlorophenethyl)-2-(2-oxo-2-phenylethyl)pyridazin-3(2H)-one, Ethyl 2-(5-(4-chlorobenzyl)-6-oxo-3-phenethylpyridazin-1(6H)-yl)acetate X-rays of a compound with three chlorobenzene structures, elucidating their structures with analysis technique; It covers the examination of IR and NMR spectra and comparative study of properties such as bond structures, bond lengths, torsion angles, intramolecular and intermolecular interactions of the aforementioned compounds with theoretical data. Surface properties of molecules are visualized by Hirshfeld surface analysis. Gaussian and GaussView softwares were used in theoretical calculations. Mullikan charges, HOMO-LUMO orbitals, MEP (Molecular Electrostatic Potential) maps, chemical parameters, and thermodynamic properties were obtained with the 6-31G(d,p) set. Stable structures of molecules in the gas phase were investigated with the Hartree-Fock theory. Theoretical calculations were made using the density function theory (DFT/B3LYP) and its compatibility with the experimental data was demonstrated. Also, hydrogen bonds formed are shown.

The aim of this study is to shed light on the structure of thesis compounds, which are chlorobenzene derivatives with a wide pharmacological profile.

Keywords: Hirshfeld surface analysis, ^{13}C -NMR, DFT, FT-IR, ^1H -NMR, MEP, X-Ray analysis.

ÖN SÖZ VE TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının gerçekleşmesinde bana yardımcı olan başta danışmanım Doç. Dr. Necmi DEGE'ye Araştırma Görevlisi Emine Berrin ÇINAR'a yardımlarından dolayı çok teşekkür ederim. Tez kristallerimi sentezleyen Prof. Dr. Khalid Karrouchi'ye da çok teşekkür ederim. Bu günlere gelmem için her türlü fedakarlığı gösteren kıymetli annem İbtihal MOHMED ve babam Muwafaq AL-KARKHI'ye, başarmak istediğim ne varsa hiç düşünmeden yanımda olan en büyük destekçim kıymetli abilerim Hasan, Zaid AL-KARKHI'ye ve ablalarım Huda, Hanan AL-KARKHI'ye en içten teşekkürlerimle...

Israa Muwafaq AL-KARKHI

İÇİNDEKİLER

TEZ KABUL VE ONAYI	i
BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK BEYANI	ii
TEZ ÇALIŞMASI ÖZGÜNLÜK RAPORU BEYANI	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL BİLGİLER	6
2.1. Elektromanyetik Dalga	6
2.2. X-Işınları	7
2.2.1. X-Işını Üretimi	9
2.2.2. X-Işınlarının Saçılması	11
2.3. Kristalografi	16
2.4. X-Işını Kristallografisi	17
2.5. X-Işını Kristallografisi İçin Faz Problemi	17
2.6. Hidrojen Bağları	18
2.7. Moleküller Etkileşimler	19
2.7.1. Moleküller Arası Etkileşimler	19
2.7.2. Molekül İçi Etkileşimler	20
2.8. Kristalografik Terimler ve Kavramlar	20
2.8.1. Tek Kristal ve Polikristal	20
2.8.2. Kristal Madde	21
2.8.3. Kristal Kafes	21
2.8.4. Kafes Noktaları	21
2.8.5. Birim Hücre	21
2.8.6. Asimetrik Birim	22
2.8.7. Kafes Parametresi	22
2.8.8. Kristal Sistem	22
2.8.9. Kristal Merkezleme	23
2.8.10. Kesirli Atomik Koordinatlar	24
2.8.11. Titreşim Parametreleri	24
2.8.12. Miller Endeksleri	24
2.8.13. Bragg Denklemi	24
2.8.14. Uzay Grupları	26
2.9. IR Spektroskopisi	26
2.10. NMR Spektroskopisi	28
2.11. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT)	28
2.11.1. HOMO-LUMO Analizi	29
2.11.2. Elektronik Geçişler Moleküler Orbital Teorisine Göre	29
2.12. Hartree-fock Yöntemi (HF-SCF)	30
3. MATERYAL VE YÖNTEM	31
3.1. Kullanılan Tek Kristal Numuneler	31
3.2. Tez kristallerinin Sentezi	31
3.2.1. (E)-6-(4-hidroksistiril)-4,5-dihidropiridazin-3(2H)-on Kristalinin Sentezi	31
3.2.2. (E)-4-benzil-6-(4-klorostiril)-2-(2-okso-2-feniletil)piridazin-3(2H)-on Kristalinin Sentezi	32

3.2.3. Etil 2-(5-(4-klorobenzil)-6-okso-3-fenilpiridazin-1(6H)-il)asetat Kristalinin Sentezi	32
3.3. X-Işını Spektroskopisi ve Yapı Çözümü	33
3.4. Teorik Hesaplama Yöntemleri	34
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	35
4.1. C ₂₀ H ₁₇ ClN ₂ O ₃ Kristalinin Hirshfeld ve Moleküler Yerleştirme Bulguları	35
4.1.1. C ₂₀ H ₁₇ ClN ₂ O ₃ Kristalinin XRD Verileri	35
4.1.2. C ₂₀ H ₁₇ ClN ₂ O ₃ Kristalinin Hirshfeld Yüzey Analizi	38
4.2. C ₂₇ H ₂₁ ClN ₂ O ₂ Kristalinin XRD, IR, DFT, NMR ve Hirshfeld Bulguları	40
4.2.1. C ₂₇ H ₂₁ ClN ₂ O ₂ (II) Kristalinin XRD Verileri.....	41
4.2.2. C ₂₇ H ₂₁ ClN ₂ O ₂ (II) K ristalinin Hirshfeld Yüzey Analizi	45
4.2.3. Mulliken Atom Yükleri	48
4.2.4. C ₂₇ H ₂₁ ClN ₂ O ₂ Kristalinin Deneyisel (XRD) ve Teorik (DFT) Bağ Uzunlukları, Bağ Açılırları, Torsiyon Açılırları.....	49
4.2.5. C ₂₇ H ₂₁ ClN ₂ O ₂ Kristalinin (II) ¹ H NMR ve ¹³ C NMR Bulguları.....	52
4.2.6. C ₂₇ H ₂₁ ClN ₂ O ₂ (II) Kristalinin IR Verileri	56
4.3. C ₂₃ H ₂₁ ClN ₂ O ₃ Kristalinin XRD, DFT, Hirshfeld, IR, NMR Spektrometrisi Bulguları	56
4.3.1. C ₂₃ H ₂₁ ClN ₂ O ₃ (III) Kristalinin XRD Verileri.....	57
4.3.2. C ₂₃ H ₂₁ ClN ₂ O ₃ (III) Kristalinin Hirshfeld Yüzey Analizi	60
4.3.3. C ₂₃ H ₂₁ ClN ₂ O ₃ (III) Kristalinin Deneyisel (XRD Bulguları) ve Teorik (DFT Hesaplamaları) Bağ açılırları, Bağ Uzunlukları, Torsiyon Açılırları	64
4.3.4. C ₂₃ H ₂₁ ClN ₂ O ₃ (III) Kristalinin Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP)	67
4.3.5. C ₂₃ H ₂₁ ClN ₂ O ₃ (III) Kristalinin ¹ H NMR, ¹³ C NMR Spektrumu.....	69
4.3.6. C ₂₃ H ₂₁ ClN ₂ O ₃ (III) Kristalinin IR Verileri	71
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	72
KAYNAKLAR	74
ÖZ GEÇMİŞ.....	79

SİMGELER VE KISALTMALAR

SİMGELER

au	: Atomik birim
Å	: Angstrom

KISALTMALAR

B3LYP	: Becke, Lee-Yang-Parr
DFT /YFK	: YoğunlukFonksiyonel Kuramı
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü Kırmızı Ötesi (infrared) Spektroskopisi
HF	: Hartree-Fock
HS	: Hirshfeld Surface/Hirshfeld Yüzeyi
IR	: Kırmızı Ötesi (infrared) Spektroskopisi
LYP	: Lee, Yang, Parr
UV-Vis	: Morötesi-görünür bölge Spektroskopisi
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
MEP	: Moleküler Elektrostatik Potansiyel
MO	: Moleküler Orbital
R.M.S	: Root Mean Square/Kare ortalamalarının karekökü
STO	: Slater Tipi Orbital

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Klorobenzenler için moleküler yapılar (EPA, 1994).	3
Şekil 2.1. Değişen elektrik alan (a) etrafındaki elektrik alan (E) ve manyetik alan (B) vektörleri; AC kaynağının (b,c) yakın alanında iki farklı zaman anında elektromanyetik dalgalarının üretilmesi ve yayılması.	6
Şekil 2.2. Elektromanyetik spektrum (Gupta ve Leong, 2008).	7
Şekil 2.3. Temel röntgen üretim süreci	10
Şekil 2.4. Bremsstrahlung ışıması ve karakteristik ışıma.	11
Şekil 2.5. Numune (yıldız olarak gösterilmiştir) bir açıölçerde tutulmaktadır. Numune, X-Işınlarını kırar ve X-Işınlarının yoğunluğu detektör tarafından ölçülür.	13
Şekil 2.6. 2θ taramasının geometrisi.	13
Şekil 2.7. Bir bileşiğin fotografik filmi üzerindeki kırınım deseni, modifiye edilmiştir.	15
Şekil 2.8. Klasik bir resimde, titreşen iki atomlu molekül, bir yay ile birbirine bağlanan iki top olarak tanımlanabilir.	20
Şekil 2.9. Tek kristaller ve polikristaller arasındaki fark.	21
Şekil 2.10. Dört klasik birim hücrenin parametreleri.	22
Şekil 2.11. Modifiye edilmiş yedi kristal sistemi (Clegg, 1998).	22
Şekil 2.12. Modifiye edilmiş yedi kristal sistemi (Bhadeshia, 1995).	23
Şekil 2.13. On dört Bravais kafesinin birim hücresi ve belirtilen her nokta, (Van Vlack, 1975).	23
Şekil 2.14. Miller indisleri, değiştirilmiş hali.	24
Şekil 2.15. Kristal kafes düzlemlerinden X-Işınlarının kırınımı,	25
Şekil 2.16. d-aralığı, birim hücre boyutları ve Miller endeksleri arasındaki ilişki, (Torrelles vd., 2009).	25
Şekil 2.17. Doğrusal ve doğrusal olmayan bir triatomik moleküldeki normal titreşim türleri	27
Şekil 2.18. Bazı İşlevsel Grupların IR Soğurma Bölgeleri	27
Şekil 2.19. Temel ve uyarılmış enerji düzeyleri ve bu düzeyler arasındaki geçişler.	29
Şekil 3.1. $C_{20}H_{17}ClN_2O_3$ (I) bileşiğinin kimyasal diyagramı	31
Şekil 3.2. $C_{27}H_{21}ClN_2O_2$ (II) bileşiğinin kimyasal diyagramı	32
Şekil 3.3. $C_{27}H_{21}ClN_2O_2$ (II) bileşiğinin kimyasal sentez şeması	32
Şekil 3.4. $C_{23}H_{21}ClN_2O_3$ (III) bileşiğinin kimyasal diyagramı	33
Şekil 3.5. $C_{23}H_{21}ClN_2O_3$ (III) bileşiğinin kimyasal sentez şeması	33
Şekil 4.1. $C_{20}H_{17}ClN_2O_3$ Başlıktaki bileşiğin moleküler yapısı, atom etiketli yer değiştirme elipsoidleri ile %50 olasılık seviyesinde çizilir.	36
Şekil 4.2. (a) c eksenı boyunca başlıktaki bileşiğin kristal paketlenmesinin bir görünümü. Kesikli çizgiler hidrojen bağlarını gösterir.(b) C-H... π etkileşimleri. (c) a-eksenı boyunca uzanan moleküler yığınların bir görünümüdür.	38
Şekil 4.3. $C_{20}H_{17}ClN_2O_3$ molekülünün (a) d_{norm} Hirshfeld yüzeyi ve moleküller arası bağlar (b) d_i haritası and (c) d_e haritasıdır.	39

Şekil 4.4. $C_{20}H_{17}ClN_2O_3$ molekülünün (a) Genel iki boyutlu parmak izi çizimi ve (b) H-H, (c) H-C/C-H, (d) H-O/O-H olarak tanımlananlar, (e) H-Cl/Cl-H ve (f) C-C etkileşimleri.	40
Şekil 4.5. %50 olasılık seviyesinde çizilmiş atom etiketleme ve yer değiştirme elipsoidleri ile $C_{27}H_{21}ClN_2O_2$ başlıktaki bileşiğin moleküler yapısı.	42
Şekil 4.6. (a) $C_{27}H_{21}ClN_2O_2$ molekülünün paket yapı diyagramı ve moleküllerarası. Kesik çizgiler hidrojen bağlarını gösterir. (b) 3.9491 Å bağ uzunluğu ile $\pi \cdots \pi$ etkileşimi.	44
Şekil 4.7. $C_{27}H_{21}ClN_2O_2$ (II) molekülünün Hirshfeld yüzeyi ve moleküller arası bağlar.	45
Şekil 4.8. (a) Başlıktaki bileşiğin moleküller arası etkileşimlerini görselleştirmek için d_{norm} üzerinde haritalanmış Hirshfeld yüzeyi, (b) Başlık bileşiğinin elektrostatik potansiyel enerji üzerinde çizilmiş üç boyutlu Hirshfeld yüzeyinin bir görünümü, (c) şekil endeksi haritası, (d) kavislilik haritası (e) d_i haritası ve (f) d_e başlık molekülünün haritası.	46
Şekil 4.9. (a) $C_{27}H_{21}ClN_2O_2$ molekülünün sırasıyla; tüm etkileşmelerin 2 boyutlu parmak izi haritası, (b) $H \cdots H$, (c) $H \cdots C/C \cdots H$, (d) $H \cdots O/O \cdots H$, (e) $H \cdots Cl/Cl \cdots H$, (f) $N \cdots H/H \cdots N$ ve (g) $C \cdots C$ etkileşmelerine ait parmak izi haritası.	47
Şekil 4.10. $C_{27}H_{21}ClN_2O_2$ Kristalinin moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritası.	49
Şekil 4.11. Başlıktaki bileşiğin B3LYP için optimize edilmiş geometrileri (bağ uzunlukları Å cinsinden mavi, klor yeşil, oksijen kırmızı, karbon gri, hidrojen beyaz).	50
Şekil 4.12. $C_{27}H_{21}ClN_2O_2$ kristalinin HOMO-LUMO şekli.	52
Şekil 4.13. $C_{27}H_{21}ClN_2O_2$ (II) kristalinin ait 1H NMR.	54
Şekil 4.14. $C_{27}H_{21}ClN_2O_2$ (II) kristalinin ait ^{13}C NMR.	55
Şekil 4.15. $C_{27}H_{21}ClN_2O_2$ molekülüne ait FT-IR spektrumu.	56
Şekil 4.16. (a) Başlıktaki bileşiğin optimize edilmiş yapıları. (b) Başlıktaki bileşiğin moleküler yapısı, atom etiketli yer değiştirme elipsoidleri ile %50 olasılık seviyesinde çizilir.	57
Şekil 4.17. Mavi kesikli çizgilerle moleküller arası etkileşimlerin gösterildiği başlık bileşiğine ait paketleme şeması, hidrojen bağlarını ve siyah kesikli çizgiler olarak gösterilen $C-X \cdots \pi$ etkileşimlerini göstermektedir.	59
Şekil 4.18. (a) Başlıktaki bileşiğin kristal paketinin bir görünümü(mavi kesikli çizgiler hidrojen bağı gösterir), moleküller $C_{20}-H_{20A} \cdots O_{1^{iii}}$ hidrojen bağı yoluyla ikişer ikişer bağlanır. (b) 4.1057 Å bağ uzunluğu ile $\pi \cdots \pi$ etkileşimi ile a-ekseni boyunca uzanan moleküler yığınların bir görünümü. (c) $C_{19}-H_{19} \cdots O_{1^{ii}}$ ve $C_{23}-H_{23B} \cdots Cl_{1^{ii}}$ etkileşimlerinin çiftleriyle bağlanan molekül zincirleri.	61
Şekil 4.19. $C_{23}H_{21}ClN_2O_3$ molekülünün Hirshfeld yüzeyi ve moleküller arası bağlar.	62
Şekil 4.20. $C_{23}H_{21}ClN_2O_3$ (a) d_{norm} (b) $C_{23}H_{21}ClN_2O_3$ molekülünün STO-3G baz setiyle çizilmiş elektriksel potansiyel yüzeyi (c) d_i haritası (d) d_e haritası (e) şekil endeksi haritası (f) kavislilik haritası.	62
Şekil 4.21. $C_{23}H_{21}ClN_2O_3$ molekülünün (a). Tüm etkileşmelerin 2 boyutlu parmak izi haritası (b). $H \cdots H$ etkileşmelerinin parmak izi haritası (c). $H \cdots C/C \cdots H$ etkileşmelerine ait parmak izi haritası (d). $O \cdots H/H \cdots O$ etkileşmelerine ait parmak izi haritası (e). $N \cdots H/H \cdots N$ etkileşmelerine ait parmak izi haritası (f). $C \cdots O/O \cdots C$ etkileşmelerine ait parmak izi haritası (g). $C \cdots C$ etkileşmelerine ait parmak izi haritası.	63

Şekil 4.22. Optimize edilmiş (siyah) ve teorik (kırmızı) yapıların üst üste binmesi.....	67
Şekil 4.23. $C_{23}H_{21}ClN_2O_3$ Kristalinin moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritası.....	68
Şekil 4.24. $C_{23}H_{21}ClN_2O_3$ kristalinin HOMO-LUMO şekli.....	68
Şekil 4.25. $C_{23}H_{21}ClN_2O_3$ (III) kristaline ait 1H NMR spektrumu	70
Şekil 4.26. $C_{23}H_{21}ClN_2O_3$ (III) kristaline ait ^{13}C NMR spektrumu	70
Şekil 4.27. $C_{23}H_{21}ClN_2O_3$ (III) molekülüne ait FT-IR spektrumu.....	71



TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 2.1 Kuvvetli, Orta ve zayıf H-bağlarının bazı özellikleri1	19
Tablo 4.1. $C_{20}H_{17}ClN_2O_3$ kristaline ait kristalografik değerler	36
Tablo 4.2. Seçilen geometrik parametreler ($\text{\AA}$, $^\circ$)	37
Tablo 4.3. $C_{20}H_{17}ClN_2O_3$ kristaline ait deneysel hidrojen bağları verileri	38
Tablo 4.4. $C_{27}H_{21}ClN_2O_2$ kristalinin kristalografik verileri	42
Tablo 4.5. Seçilen geometrik parametreler ($\text{\AA}$, $^\circ$)	43
Tablo 4.6. $C_{27}H_{21}ClN_2O_2$ kristaline ait deneysel hidrojen bağı tablosu	44
Tablo 4.7. $C_{27}H_{21}ClN_2O_2$ için atomlar arası temasların genel HS'ye yüzde katkıları.	48
Tablo 4.8. $C_{27}H_{21}ClN_2O_2$ kristalindeki atomların kısmi Mulliken yükleri	48
Tablo 4.9. $C_{27}H_{21}ClN_2O_2$ 'ün deneysel ve hesaplanmış geometrik parametreleri	51
Tablo 4.10. (E)-4-benzil-6-(4-klorostiril)-2-(2-okso-2-feniletil)piridazin-3(2H)- on yapısının kimyasal aktivite, sertlik ve yumuşaklık değerleri.....	53
Tablo 4.11. $C_{27}H_{21}ClN_2O_2$ kristalinin kristalografik verileri	58
Tablo 4.12. $C_{23}H_{21}ClN_2O_3$ kristalinin deneysel hidrojen bağları tablosu.....	58
Tablo 4.13. Başlık bileşiği için atomlar arası temasların genel HS'ye yüzde katkıları	64
Tablo 4.14. $C_{23}H_{21}ClN_2O_3$ 'ün deneysel ve hesaplanmış geometrik parametreleri	65
Tablo 4.15. Etil 2-(5-(4-klorobenzil)- 6 -okso-3-fenilpiridazin-1(6H)-il) asetat yapısının kimyasal aktivite, sertlik ve yumuşaklık değerleri	69

1. GİRİŞ

Uçucu organik bileşikler (UOB), oda sıcaklığında atmosfere buharlaşan kimyasallardır (Samet, Marbury ve Spengler, 1988). UOB'ler alifatik ve aromatik hidrokarbonlar olarak sınıflandırılabilir ve halojenli ve halojensiz olarak ikiye ayrılır.

En yaygın hedef bileşikler benzen, toluen, ksilen ve etilbenzendir. Bu bileşikler, boyalar ve cilalar, boya sökücüler, çözücüler, temizlik malzemeleri, böcek ilaçları, inşaat malzemeleri ve mobilyalar dahil olmak üzere çok çeşitli ürünler tarafından yayılmaktadır (Cooke, 1991).

Uçucu organik bileşiklerin bir karışımının etkisinin, genellikle yeni binalarda veya yakın zamanda yenilenmiş binalarda bulunan "hasta" bina sendromuna veya genel halsizliğe benzer şekilde hafıza bozukluğu ve duyuşal tahriş neden olduğunu öne sürdüler. Bu bileşiklerin çoğu mutajeniktir ve bazıları kanserojendir (Molhave, Bach ve Pedersen, 1984).

İç mekan UOB'leri ve formaldehit, astım benzeri semptomlara neden olabilmektedir. Birçok konutta dış hava beslemesinin artırılmasına ihtiyaç vardır ve binada duvardan duvara halı yerleştirilmesi gibi duvarın hava almasını engelleyici uygulamalardan ve rutubetten kaçınılmalıdır. İyileştirilmiş iç ortam, iç mekan hava kirliliğine bağlı astımla ilgili semptomları en aza indirmek için uçucu organik bileşiklerin emisyonunun makul olarak elde edilebilecek kadar düşük olması gerektiği ilkesine göre yapı malzemeleri, bina inşaatı ve iç mekan etkinlikleri seçilerek oluşturulabilir (Norbäck vd., 1995).

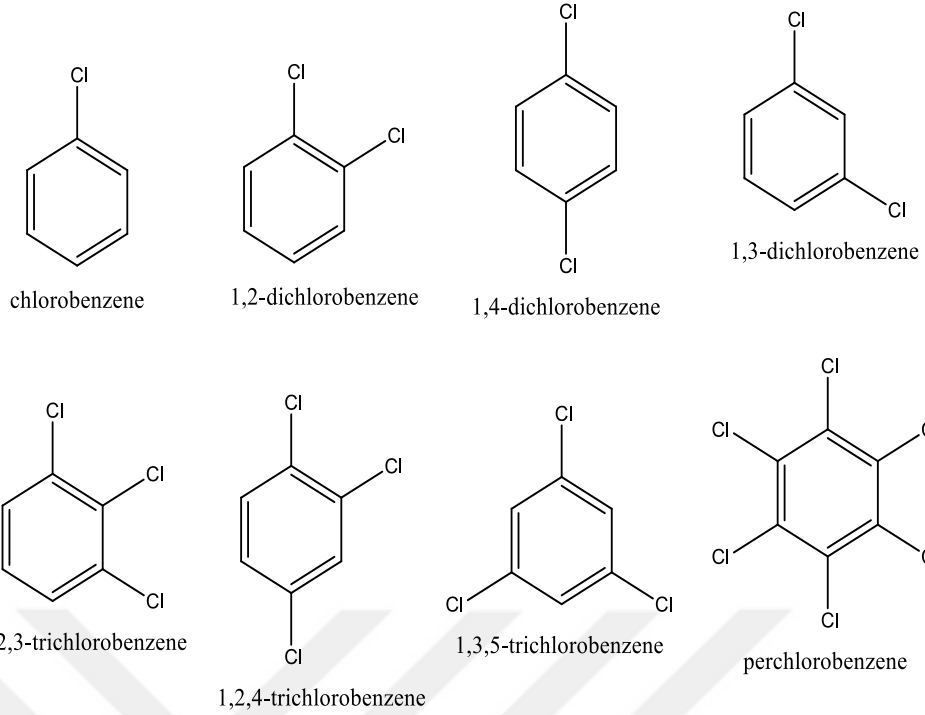
Bununla birlikte, şimdiye kadar genellikle kapalı ortamlarda bulunan organik madde seviyelerinin sağlık etkilerinin ne olduğu hakkında pek bir şey bilinmemektedir.

Uçucu kimyasallar için ana maruz kalma yolu, solunum veya deri emilme yoludur. Su ortamını kirleten en tehlikeli benzen türevlerinden (TBT) ikisi ise bromobenzen ve klorobenzen'dir. Ferrate'nin bromobenzen ve klorobenzen gibi zararlı kirleticileri parçalama kabiliyetini belirlediği bildirilmiştir (Majid vd., 2021). Deney sisteminin kurulması için model bileşik olarak klorobenzen kullanılmıştır. Klorobenzen, C_6H_5Cl kimyasal formülüne sahip aromatik bir organik bileşiktir. Bu renksiz ve yanıcı sıvı, diğer kimyasalların üretiminde yaygın olarak kullanılan yaygın bir çözücü ve ara maddedir. Klor, benzen halkasındaki altı hidrojen atomunun yerine

geçebilir ve on iki farklı klorlu bileşik oluşturabilir:

- Monoklorobenzen
- Orto-diklorobenzen
- Meta-diklorobenzen
- Para-diklorobenzen
- 1,2,3-triklorobenzen
- 1,2,4-triklorobenzen
- 1,3,5-triklorobenzen
- 1,2,3,4-tetraklorobenzen
- 1,3,4,5-tetraklorobenzen
- 1,2,4,5-tetraklorobenzen
- Pentaklorobenzen
- Heksaklorobenzen

Klorobenzen, bir katalizör varlığında benzenin klorlanmasıyla üretilir ve di- ve triklorobenzenlerin indirgeyici klorlanmasında son ürün olarak üretilir. Tarihsel olarak, fenol ve DDT (Dichlorodiphenyltrichloroethane) yapmak için klorobenzen kullanılmıştır. Klorobenzen 50 yıldır baskın ticari izomer olmuştur ve Birinci Dünya Savaşı sırasında askeri patlayıcı olarak kullanılmak üzere pikrik asit üretmek için büyük miktarlarda kullanılmıştır. Yalnızca mono-, di- ve triklorobenzenler önemli endüstriyel uygulamalara sahiptir. Klorobenzenin kaynama noktası 131.7°C, erime noktası -45.2 °C, 20 °C'de yoğunluk/özellik ağırlık 1.1058 g cm⁻³, oktanol/su dağılım katsayısı log K_{ow} = 2.84, 25°C suda çözünürlüğü 498 mg.l⁻¹'dir.



Şekil 1.1. Klorobenzenler için moleküler yapılar (EPA, 1994).

Klorobenzen, en yaygın kullanılan klorlu benzenlerden biridir. Bu bileşik boyalar, yapıştırıcılar, mumlar, cilalar veya kuru temizleme için bir çözücü görevi görürler. (Willhite ve Book, 1990; EPA, 2006). Esas olarak pestisit formülasyonlarında bir çözücü olarak, yağ giderme maddesi olarak ve diğer halojenli organik kimyasalların sentezinde bir ara madde olarak kullanılmaktadırlar. Ek olarak, klorobenzen yapıştırıcılar, kauçuk ve boya için bir çözücü olarak ve tekstil işlemede bir elyaf şişirici ajan olarak uygulanır (Diez vd., 2000; Willhite ve Book, 1990). Klorobenzen atık sularda, yüzey sularında, yeraltı sularında ve hatta içme sularında tespit edilmiştir (Olesiuk, 2018). İş yerlerindeki klorobenzenin hava seviyelerinin Amerika Birleşik Devletleri'nde 18.7 mg/m³'e kadar arttığı bildirilmiştir (Búa vd., 1991). Japonya'da, işyerlerinde klorobenzen seviyeleri 7,8 ila 26.7 mg/m³ arasında bulunurken (Yoshida, Sunaga, ve Hara 1986), Belçika'dan gelen benzer raporlarda klorobenzen konsantrasyonlarında 0,2 ila 488 mg/m³ arasında farklılıklar göstermiştir (Kusters ve Lauwerys, 1990).

Klorobenzene maruz kalmanın birçok olumsuz sağlık etkisi ile ilişkili olduğu gösterilmiştir. Klorobenzen, birçok endüstriyel ortamda çözücü olarak kullanılan ve solunum yollarındaki tahrişlerle ilişkili olduğu gösterilen uçucu bir organik bileşiktir. Klorobenzene maruz kalma, akciğer epitel hücreleri tarafından monosit kemoatraktan protein-1'in (MCP-1) salınımını indükler, inflamatuvar reaksiyonlarda yer alan bir

kemokindir, ayrıca gözlerde ve solunum yollarında tahriş oluşturmaktadır (Deichmann, 1981; Von Burg, 1981; EPA, 1988; Willhite ve Book, 1990; Lehmann vd., 2008; Feltens vd., 2010). Klorlu benzen, akut olmayan toksik konsantrasyonlarda akciğer epitel hücrelerinde (A549) eşzamanlı oksidatif strese ve apoptoz belirteçlerinin indüklenmesine neden olur.

Bu kemokin, monositler, lenfositler, mast hücreleri, eozinofiller ve bazofiller gibi akciğer iltihabında yer alan ek hücrelerin alınmasından sorumludur (Oppenheim vd., 1991) ve bu hücreler tarafından bazofillerden histamin gibi enflamatuvar araçların salınmasını indükler (Kuna vd., 1992).

Yüksek dozlarda klorobenzenin solunması, uyuşukluğa, koordinasyon eksikliğine ve bilinç kaybına yol açmaktadır (CNS depresyonundan kaynaklanan). Bir Rus çalışmasında, mesleki olarak maruz kalan bir kadının solunum organlarında daha yüksek immünolojik işlev bozuklukları, lökositlerin fagositik aktivitesinde bozulma, dermal enfeksiyonlar, dermatit ve kronik etkiler rapor edilmiştir. İnsanlarda, birincil metabolit olan 4-klorokatekolün idrar konsantrasyonlarının, klorobenzene mesleki maruziyetinin güvenilir bir biyolojik göstergesi olduğu gösterilmiştir (Ogata ve Shimada, 1983; YOSHIDA, SUNAGA ve HARA, 1986; Ogata vd., 1991; Kumagai ve Matsunaga, 1994). Çalışmalar, klorobenzenin inhalasyonuna maruz kalan hayvanların karaciğer ve böbrekleri için bu maddenin toksik olduğunu göstermektedir (Dilley ve Lewis, 1978). Bununla birlikte, klorobenzenin toksisitesinin ana kimyasalın kendisinden mi kaynaklandığı yoksa bir veya daha fazla metabolite mi atfedileceği açık değildir (Kumagai ve Matsunaga, 1995).

Bununla birlikte, ana maruz kalma yolu olan inhalasyon yoluyla bu bileşiğin düşük seviyelerine uzun süreli maruz kalma, bir kişiye zarar verme potansiyeli vardır. 10 µg/m³'ün altındaki konsantrasyon seviyelerinde evde klorobenzene maruz kalmanın, çocuklarda T hücre bağışıklığının düzensizliğinin yanı sıra alerjik duyarlılaşma ile ilişkili olduğuna dair epidemiyolojik bir çalışmadan elde edilen kanıtlar vardır (Lehmann vd., 2001; Lehmann, Thoelke, Rehwagen, vd., 2002; Lehmann, Thoelke, Weiss, vd., 2002).

Klorobenzen, oda sıcaklığında atmosfere buharlaşan uçucu bir organik bileşiktir. Yüksek uçuculuğu nedeniyle, klorobenzenin yüzey suyuna bırakıldığında

hızla havaya buharlaşması beklenir, ancak toprağa bırakıldığında önce toprağa bağlandığı ve daha sonra yavaşça yeraltı suyuna göç ettiği varsayılmıştır (CDC, 1994). Klorobenzenin doğrudan güneş ışığına maruz kalması (>290 nm'de emer) fotolize neden olur.

Klorobenzen, sikloheksen, n-heksan, n-heptan ve n-oktan karışımlarının 25°C'de benzen ile yoğunlukları ve fazla hacimleri de rapor edilmiştir (Harris ve Dunlop, 1970).



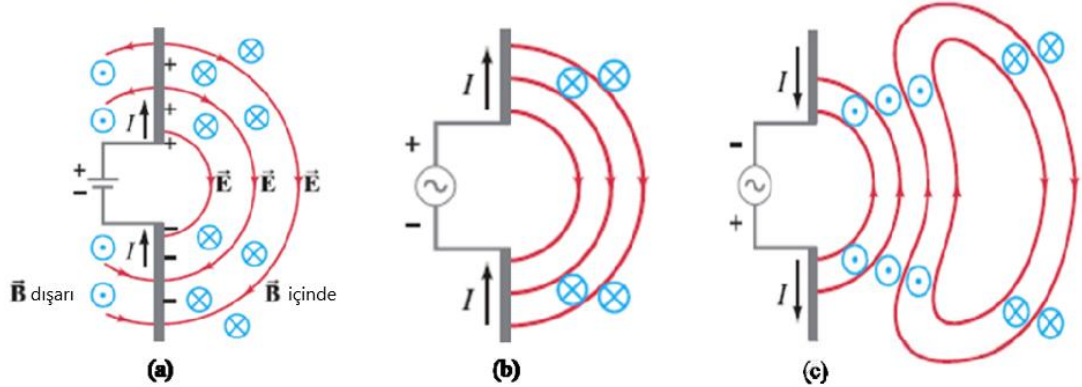
2. KURAMSAL BİLGİLER

2.1. Elektromanyetik Dalga

Elektromanyetik dalganın dalga boyu önemli bir parametredir. Fiziksel nesneler ve karşılaştırılabilir büyüklükteki elektromanyetik dalgalar arasındaki etkileşim esas olarak mühendislikte kullanılır. Nano ölçekten makro ölçeğe kadar nesnelerin tespiti elektromanyetik yöntemlerle yapılır (Gürer, 2010).

Maxwell Denklemlerinden, zamanla değişen bir elektrik alanının, zamanla değişen büyüklükte bir manyetik alan oluşturduğu ve benzer şekilde değişen manyetik alanların, değişen büyüklükte elektrik alanlarının oluşumunu teşvik ettiği sonucuna varılır. Karşılık gelen elektrik ve manyetik alanların yönleri birbirine diktir.

Sonuç olarak, alternatif bir elektrik alanında hızlanan elektrik yükleri, alternatif bir manyetik alan oluşturur. Sinüzoidal dönüşümlü bu tür elektrik alanları, bir elektrik alanı ve uzayda “harmonik elektromanyetik dalgalar” (elektromanyetik dalgalar) şeklinde yayılan manyetik alan çiftleri oluşturur (Şekil 2.1).

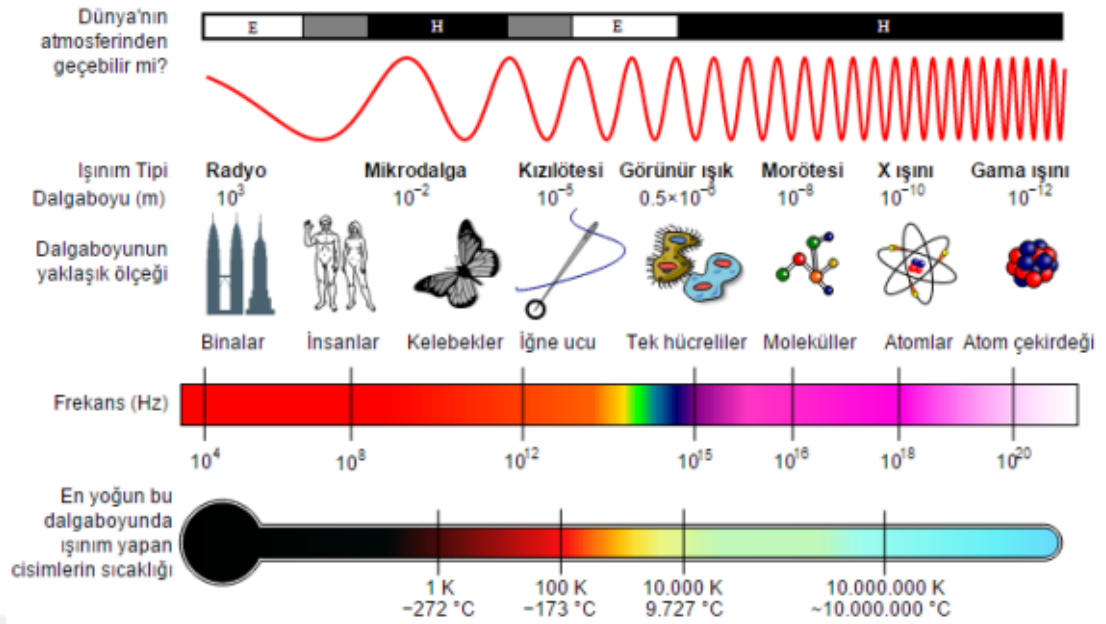


Şekil 2.1. Değişen elektrik alan (a) etrafındaki elektrik alan (E) ve manyetik alan (B) vektörleri; AC kaynağının (b,c) yakın alanında iki farklı zaman anında elektromanyetik dalgalarının üretilmesi ve yayılması.

Elektromanyetik dalgalar, serbest uzayda ölçülen ışık hızı (c) olan 3.00×10^8 m/s hızla hareket eder. Elektromanyetik dalganın frekansı (f) ve dalga boyu (λ), Denklem (2.1) ile ifade edilir;

$$c = \lambda f \quad (2.1)$$

Dalga boyu ve karşılık gelen frekans arasındaki ilişkiyi göstermek için elektromanyetik spektrum Şekil 2.2'deki gibi oluşturulabilir:



Şekil 2.2. Elektromanyetik spektrum (Gupta ve Leong, 2008)

Elektromanyetik dalgalar, elektrik ve manyetik enerji alanlarından oluşan dalgalardır. Bu nedenle, elektromanyetik dalga yayılımı enerji gerektirir.

Elektronik olarak, yüksek frekanslı elektromanyetik dalgaların üretimi oldukça zordur. Yüksek frekanslı elektromanyetik dalgalar genellikle doğal süreçlerin bir sonucu olarak veya elektronların veya yüklü parçacıkların hızlanmasıyla üretilir.

Elektromanyetik dalgalar, kablosuz sistemlerin çoğunun, onları kullanan terminaller arasında bilgi ve enerji aktardığı uzayda taşınmaya edebilir.

Elektromanyetik dalgaların bir diğer önemli özelliği de birbirleriyle etkileşimleridir. Dalga özelliklerinin bir sonucu olarak elektromanyetik dalgalar süperpozisyon yeteneğine sahiptir. İki elektromanyetik dalgaın etkileşimi, genel bir yoğunlaşma veya iptal ile sonuçlanabilir.

Yoğunlaştırmaya “yapıcı girişim” iptale “yıkıcı girişim” denir. Elektromanyetik dalgaların süperpozisyonu, yayıncılık ve kablosuz iletişimde kullanılır (Giancoli, 2000).

2.2. X-Işınları

8 Kasım 1895' te Wilhelm Conrad Röntgen tarafından X-ışınları olarak adlandırılan yeni bir elektromanyetik radyasyon türü keşfedilmiştir (Robotti, 2013).

X-ışınları, dalga boyları yaklaşık 0.02 Å ile 100 Å ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ metre}$) arasında olan elektromanyetik radyasyondur. Bunlar, gözlerimizin duyarlı olduğu, görünür

ışık adı verilen elektromanyetik radyasyonun dalga boylarını içeren elektromanyetik spektrumun bir parçasıdır (görünür ışığın farklı dalga boyları bize farklı renkler olarak görünür). X-ışınları, atomların boyutuna benzer dalga boylarına sahip olduklarından, kristalleri keşfetmek için kullanışlıdır.

1895'te Conrad Roentgen tarafından X-ışınlarının keşfinden önce, kristalograflar, kristallerin düzenli bir atom dizilişinden oluştuğunu ve kristal yüzleri arasındaki açıların ölçümlerinden bu düzenli düzenleme hakkında bir şeyler çıkarabileceklerini çıkarmışlardır. X-ışınlarının keşfi, kristalograflara kristallerin "içlerini görebilen" ve kristal yapılarının ve birim hücre boyutunun ayrıntılı olarak belirlenmesine olanak tanıyan güçlü bir araç sağlamıştır (Praveen, 2019).

Einstein'ın denkleminde verildiği gibi, tüm elektromanyetik radyasyon gibi X-ışınlarının enerjisi dalga boylarıyla ters orantılıdır:

$$E = h\nu = hc/\lambda \quad (2.2)$$

E = enerji

h = Planck sabiti, 6.62517×10^{-27} erg. saniye

ν = frekans

c = ışık hızı = 2.99793×10^{10} cm/sn

λ = dalga boyu

Bu nedenle, X-ışınları, görünür ışıktan daha küçük bir dalga boyuna sahip oldukları için daha yüksek enerjiye sahiptir. Yüksek enerjileri ile X-ışınları maddeye görünür ışıktan daha kolay nüfuz edebilir. Maddeye nüfuz etme yetenekleri maddenin yoğunluğuna bağlıdır ve bu nedenle X-ışınları tıpta insan vücudunun iç yapılarının haritasını çıkarmak için güçlü bir araç sağlar (kemikler dokudan daha yoğundur ve dolayısıyla X-ışınları için daha zordur). Nüfuz eder, kemiklerdeki kırıklar kemikten farklı bir yoğunluğa sahiptir, bu nedenle röntgen fotoğraflarında kırıklar görülebilir (Praveen, 2019).

X-ışınları aşağıdaki özelliklere sahiptir:

1. X-ışınları görünmezdir ve ışığa benzer bir şekilde uzayda iletilir.
2. Düz çizgilerde taşınmaktadır.
3. Kristallerden yansiyabilir ve kırılabilir.
4. Işık ve x-ışınlarının hızı saniyede 186.000 mildir.
5. Elektronların maddeye çarpmasıyla üretilir.
6. Gazları iyonize eder.
7. Floresans ve fosforesans üretir.

8. Kimyasal deęişiklikler üretir.

9. Hücrenin iyonlaşma süreciyle dokuda meydana gelen biyolojik değişiklikler, kimyasal bir değişikliğin ardından biyolojik değişikliklere neden olur (Weatherwax, 1938).

2.2.1. X-Işını Üretimi

Böylece bir X-ışını tüpünün temel elemanları;

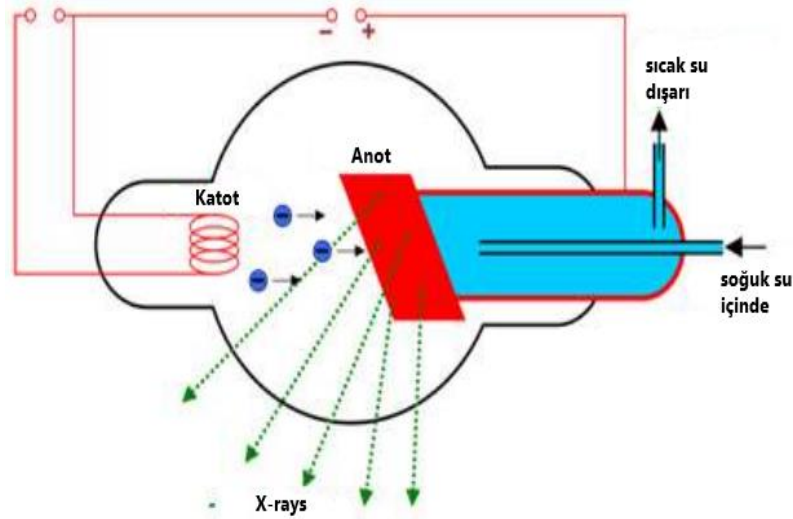
- Elektron kaynağı olarak bir filament (katot).
- Metal hedef (anot).
- Katot ve anot üzerinden bağlanabilen yüksek gerilim kaynağı.
- Yüksek boş kap.

Modern bir X-ışını tüpü, bir katot ve bir anot içeren yalıtkan, vakum geçirmez bir mahfazadan oluşur. Katot, odak kabı adı verilen metal şekilli bir elektrotla çevrelenmiş, genellikle spiral olarak sarılmış bir tungsten filamanıdır. Anot (hedef) tungstenden yapılmıştır.

Hareket halindeki elektronlar madde ile etkileşirse X-ışınları salınır. X-ışınlarında tüp elektronları bir hedef ile etkileşir ve elektronların kinetik enerjisinin bir kısmı x-ışınlarına veya elektromanyetik enerjiye dönüştürülür (Prabhu vd., 2020).

Şekil 2.3'de tanımlanan basitleştirilmiş elektriksel Röntgen tüpü sistemi, bir Röntgen oluşturmak için bir radyografik tüp kullanmanın temel sürecini gösterir. X-ışını makinesi tarafından x-ışını tüpünün anot ve katodu arasında 20-150 kV potansiyel boşluk oluşturulur (Molteni, 2020).

Katot tarafındaki bir filamentten geçen akım, ayrı bir alçak gerilim devresi tarafından üretilir. Filamentteki akım olan termiyonik emisyon etkisi, filamanın ısınmasına ve elektronları dışarı atmasına neden olur. Anot ve katot arasındaki önemli potansiyel boşluk elektronlar üretir. Elektronların anot ve katot arasındaki hareketi tüp voltajı olarak kabul edilir ve katot filamentindeki elektronların enerjisine filamentin voltajı denir. Bremsstrahlung süreci ve karakteristik X-ışını üretimi, enerjik elektronları anot tarafından X-ışınlarına dönüştürmenin iki yoludur. X-ışınları her iki boyutta da tüplerden kaçır, ancak kurşun kutular ve kolimatörler tarafından tek boyutuyla sınırlandırılır ve son olarak bir görüntü için ışın demeti sensör ile etkileşime girer.



Şekil 2.3. Temel röntgen üretim süreci

2.2.1.1. Sürekli X-Işımları

Bir X-ışını tüpünden gelen x-ışını fotonlarının birincil kaynağı olan bremsstrahlung etkileşimleri, hedefte yüksek hızlı elektronların aniden durması, kırılması veya yavaşlaması ile üretilir.

Filamentten gelen elektronlar tungsten hedefine çarptığında, hedef çekirdeğe doğrudan çarparsa (nadir) veya çekirdeğe yaklaşırlarsa x-ışını fotonları oluşturulur. Yüksek hızlı bir elektron hedef atomun çekirdeğine çarparsa, tüm kinetik enerjisi tek bir x-ışını fotonuna dönüştürülür (Toplam emilim gerçekleşti). Böylece ortaya çıkan fotonun enerjisi (keV) sayısal olarak elektronun enerjisine eşittir. Bu da, geçiş anında x-ışını tüpü boyunca uygulanan kilovoltaja eşittir. Bu nadiren olur.

Bu etkileşimlerde, negatif yüklü yüksek hızlı bir elektron, pozitif yüklü çekirdeğe doğru çekilir ve hızının bir kısmını kaybeder. Bu yavaşlama, elektronun bir foton biçiminde verilen kinetik enerjinin bir kısmını kaybetmesine neden olur. Yüksek hızlı elektron çekirdeğe ne kadar yakın olursa, elektron üzerindeki elektrostatik çekim, frenleme etkisi o kadar büyük olur ve ortaya çıkan Bremsstrahlung fotonunun enerjisi o kadar büyük olur.

Bremsstrahlung etkileşimleri, sürekli bir enerji spektrumu ile farklı enerjilerde x-ışını fotonları üretir.

Bremsstrahlung X-ışınının dalga boyu aşağıdaki denklem kullanılarak bulunabilir.

$$E_i - E_f = hc \quad (2.3)$$

Burada E_i elektronun başlangıç enerjisi ve E_f elektronun son enerjisidir.

Bremsstrahlung üretiminin bir diyagramı Şekil 2.4'te görülebilir (Serman, 2011).

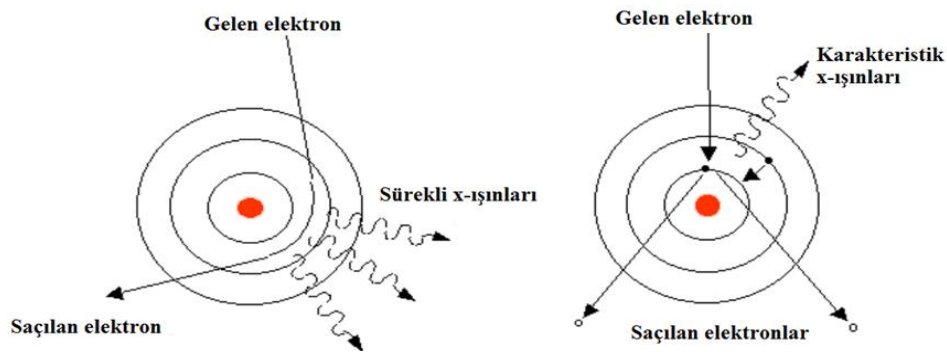
2.2.1.2. Karakteristik X-Işınları

Karakteristik radyasyon, filamandan gelen bir elektronun, tungsten hedef atomun iç kabuğundan bir elektronu yer değiştirdiği ve böylece atomu iyonize ettiği zaman meydana gelir. Bu olduğunda, tungsten atomunun dış kabuğundaki başka bir elektron, eksik iç kabuktaki boşluğa hızla çekilir. Yer değiştiren elektron, dış kabuk elektronuyla değiştirildiğinde, iki yörünge bağlama enerjisi arasındaki farka eşdeğer bir enerjiye sahip bir foton yayınlanır.

K-kabuğundan gelen karakteristik radyasyon, bir tungsten hedef ile sadece 70 kVp'nin üzerinde meydana gelir ve bremsstrahlung radyasyonu ile karşılaştırıldığında ayırık artışlar olarak meydana gelir. Karakteristik fotonların enerjileri, çeşitli elektron yörünge seviyelerinin enerji seviyelerinin bir fonksiyonudur ve dolayısıyla hedef atomların karakteristiğidir. Karakteristik radyasyon daha yüksek bir yoğunluğa sahiptir, tercih edilir, ancak bir x-ışını tüpünden yalnızca küçük bir radyasyon kaynağıdır. Karakteristik x-ışınının dalga boyu şu şekilde yazılabilir:

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} \quad (2.4)$$

Burada ΔE , yüksek enerji seviyesinden düşük enerji seviyesine enerjideki değişimdir. h , Planck sabitidir ve c , ışığın boşluktaki hızıdır. Karakteristik ışımanın bir diyagramı şekil 2.4'te görülebilir (Serman, 2011).



Şekil 2.4. Bremsstrahlung ışıması ve karakteristik ışıma.

2.2.2. X-Işınlının Saçılması

X-ışınlarının, nötronların ve elektronların kırınımı, malzemelerin kristal ve manyetik yapısını incelemenin en önemli yöntemidir. Kırınım, bir kristal yapıdan

gelen tutarlı elastik saçılmadır ve Bragg yasası tarafından yönetilir (Fleck, 2011).

Kırınım tabanlı teknikler, kristal yapılarını belirlemek için en yaygın olarak kullanılan yöntemlerdir. Kırınım tabanlı teknikler arasında, (Zhang, 2015)

- (1) Toz x-ışını kırınımı
- (2) Tek kristal x-ışını kırınımı
- (3) Nötron toz kırınımı
- (4) Nötron tek kristal kırınımı vardır.

Kırınım yöntemlerini tamamlayan diğer üç boyutlu yapı belirleme teknikleri şunları içerir:

- (1) Elektron mikroskobu
- (2) Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi

2.2.2.1. X-Işını Kırınımı (XRD)

X-Işını kırınımı (XRD), bir numunenin yüzeyinin yakınında bulunan kristal yönelimlerini belirlemek için kullanışlıdır. Numune, numuneyi hassas açısal konumlara çoklu eksenler etrafında döndürebilen bir açı ölçere yerleştirilir. Bir x-ışınları ışını numunenin yüzeyine yönlendirilir ve Bragg yasasına göre kırınımına uğrar (Denklem 2.10).

Kırılan ışının yoğunluğu daha sonra tespit edilir. Bu kurulum şekil 2.5'te gösterilmektedir. Numunenin ve dedektörün açısı, hangi kristal düzlemlerin en güçlü kırınım yaptığını belirlemek için x-ışını kaynağına göre değiştirilir. Yoğunluğa karşı 2θ grafiği için, dedektör ve numune, x-ışını kaynağı ve dedektör, dedektöre göre aynı açıda olacak şekilde aynı anda döndürülür (Şekil 2.6).

Denklem 2.5 sağlandığında, yoğunlukta bir tepe noktası olacaktır. Her tepe, kırınım düzlemleri arasındaki mesafe ile ilgilidir. Kübik yapılar için, düzlemler arasındaki d mesafesi şu şekilde verilir:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad (2.5)$$

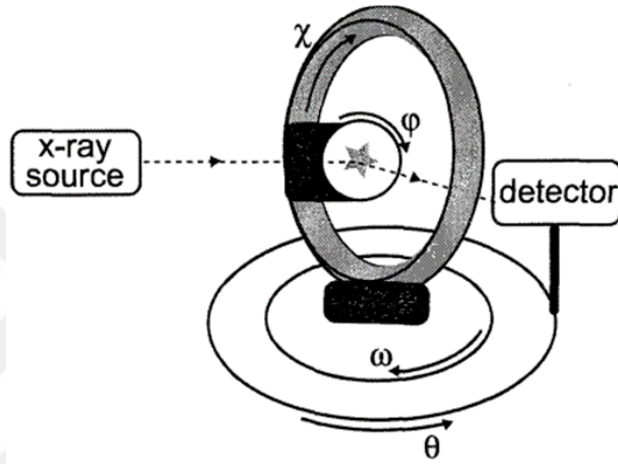
Burada a birim hücrenin uzunluğu ve h , k ve l Miller indisleri. Altıgen yapılar için düzlemler arasındaki mesafe ile verilir (Massalski, 1966).

$$d = \sqrt{\frac{1}{\frac{4h^2+hk+k^2}{3} + \frac{l^2}{a^2} + \frac{1}{c^2}}} \quad (2.6)$$

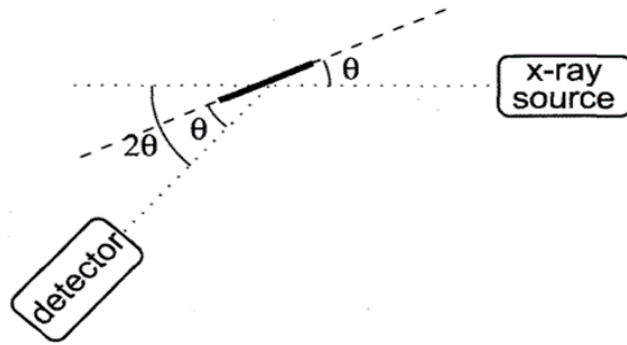
Burada a ve c birim hücrenin eksenleridir. Bu nedenle, belirli bir kırınım açısında x-ışını yoğunluğunun bir tepe noktası, kırınımına neden olan belirli düzleme

karşılık gelir. Tüm ötelemeler yoğunlukta bir pike neden olmaz.

Kristalin yapısı, hangi düzlemlerin piklere neden olup hangilerinin olmayacağını belirler. Bu, yapı faktörü ile karakterize edilir. Pik yoğunluklarının rakamları, tespit edilen x-ışınlarının nispi yoğunluğunu numunenin yüzeyine yakın kristal oryantasyonu ile ilişkilendirir. Bu, 2θ açısını sabit tutarken θ 'ı döndürerek ve χ 'i aşamalı olarak değiştirerek yapılır. Gözlenen tepe yoğunlukları, ışın-örnek oryantasyonunun bir fonksiyonu olarak değişmiyorsa, numune yüzeyi tercih edilen bir oryantasyona sahip değildir.



Şekil 2.5. Numune (yıldız olarak gösterilmiştir) bir açıölçerde tutulmaktadır. Numune, X-Işınlarını kırar ve X-Işınlarının yoğunluğu detektör tarafından ölçülür.,



Şekil 2.6. 2θ taramasının geometrisi.

2.2.2.2. Laue Kırınımı

İlk olarak Alman fizikçi Max von Laue tarafından tespit edilen Laue kırınımı, kristal analizi için çok değerlidir. Çok renkli bir x-ışını kullanan Laue kırınımı, genellikle malzemelerin kristal yapılarını ve mikro yapılarını incelemek için kullanılır. Kristal oryantasyonu, deformasyon ve gerilimdeki ince değişikliklere duyarlıdır. Teknik, örneğin deformasyon mekanizmalarını karakterize etmek için

ortam basıncında malzemeleri incelemek için yaygın olarak uygulanmış olsa da (Ice ve Pang, 2009; Li vd., 2014; Popov vd., 2015) yüksek basınç koşulları altında karakterize edici malzemelerde uygulanması arzu edilir. Laue kırınımının yüksek basınç rejimindeki potansiyel sonuçları teorik olarak gösterilmiş olsa da, bu alandaki pratik uygulamaları hala sınırlıdır (Ice vd., 2005). Laue kırınımı yaklaşımının birçok alanda monokromatik ışın kırınımına göre açık avantajları vardır. Örneğin, karşılaştırılabilir sayıda Laue yansıması, bir veya iki büyüklük sırası ile monokromatik yansımalarından çok daha hızlı toplanabilir, bu da polikromatik x-ışını kırınımını zaman çözümlü ölçümler için çok daha kullanışlı hale getirir.

Monokromatik ışın kırınımı, kristal tanelerin göreceli oryantasyonu, morfoloji, gerinim ve dislokasyonlar dahil olmak üzere mikro yapının parametrelerini karakterize etmek için yüksek basınçta kullanılabilir (Nisr vd., 2012). Bununla birlikte, monokromatik yaklaşımdaki sıkıcı veri toplama genellikle zamana bağlı bilgiyi gizler. Polikromatik ışın kırınımının bir başka önemli avantajı, numuneyi döndürmeye gerek olmamasıdır; bu, yüksek basınçlı deneyler için özellikle avantajlıdır, çünkü numune dönüşü genellikle yüksek basınçlı cihazın erişilebilir açılma açıları ile sınırlıdır.

2.2.2.3. Tek Kristal X-Işını Kırınımı

Tek kristal x-ışını kırınımı, yapıların toz x-ışını kırınımından daha güvenle çözülmesine izin verir, çünkü tek kristalli x-ışını verileri, üç boyutlu karşılıklı uzayın olduğu toz kırınımının aksine, üç boyutlu karşılıklı uzayı temsil eder. Tek boyutlu olarak haritalanmıştır.

Bu nedenle, aynı 2θ açıda Bragg yansımalarının katı bir örtüşmesinin yanı sıra, deneysel olarak çözülmeyen dar bir 2θ 'lik artışla yansıma ayrımının etkin bir örtüşmesi vardır. Ayrıca, toz kırınımı, eşit boyutta kristalitlerin tamamen rastgele dağılımına sahip bir numuneye dayanır. Polikristal agrega gerilirse, Bragg tepelerinin yoğunluğunu ve daha da önemlisi, karşılık gelen tepe şeklini etkileyen rastgele dağılımdan (doku) bir sapma vardır; bu da kristal simetrisi ve birim hücre sabitleri için yanlış bir çözüme neden olur.

Bir x-ışını kırınım deneyinin amacı, bir malzemenin yapısını belirlemektir ve kristal bir malzeme için bu, birim hücre parametrelerinin, birim hücre simetrisinin ve birim hücredeki tüm atomların veya moleküllerin kesin konumunun belirlenmesi anlamına gelir. Geniş anlamda, birim hücrenin boyutu ve simetrisi, Bragg tepe

noktalarının konumu belirlenerek bulunurken, yapının doğası ve hücre içindeki atomların veya moleküllerin konumu Bragg tepe yoğunluklarını belirler. Koşullara bağlı olarak, kristalli malzeme tek bir kristal veya bir toz şeklinde olabilir (Grubor-Urosevic, 2009).

2.2.2.4. X-Işınlının Moleküller ve Kristaller Tarafından Kırınımı

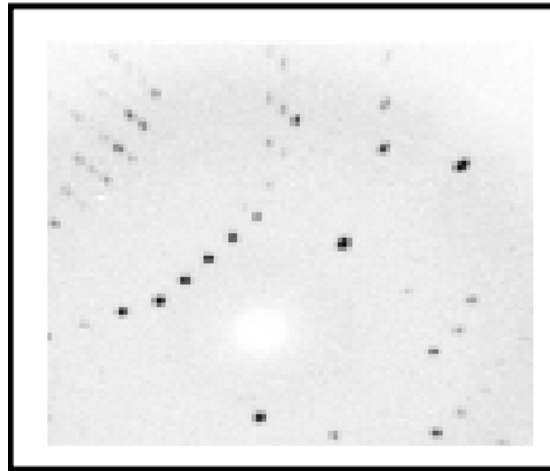
Başlangıçta, 400-700 nm aralığındaki nesneler, önemli büyütme gücüne sahip mikroskoplar tarafından görülebilir. Ancak bundan 100-1000 kat daha küçük dalga boyuna sahip nesneler belirli bir ışık saçılımı vermezler.

Dolayısıyla bir molekülün yapısını elde etmek için görünür ışıktan ziyade x-ışınlarının kullanılmasına ihtiyaç vardır. Bir kristal, üç boyutlu bir kırınım ızgarası gibi davranır; şekil 2.7'de x-ışınları hareket eden bir kristalden kırındığında üretilen bir nokta deseni gösterilmektedir. Kırınımına uğramış görüntüden üç tür bilgi elde edilebilir (Torrelles vd., 2009).

1. Nokta konumu: Her nokta, belirli bir yönde hareket eden ayrı bir saçılan x-ışını tarafından üretilir ve kristal paketleme ve nihayetinde en küçük kristal tekrar birimi olan birim hücre ile ilgilidir.

2. Simetri: Noktalar bir desen oluşturmak için birleşir. Desen düzenli bir düzenlemeye sahiptir ve her noktanın kendi yoğunluğu vardır. Simetri modeli, kristal yapının birim hücresinin simetrisi ile ilgilidir.

3. Yoğunluklarda değişiklik: Bazı noktalar çok yoğun ama bazıları çok zayıf. Bu yoğunluklar, kristal yapının birim hücresindeki atomların konumu hakkında çoğu bilgiyi içerir.



Şekil 2.7. Bir bileşiğin fotografik filmi üzerindeki kırınım deseni, modifiye edilmiştir kimyada hızla geliştirilmiş ve ilerlemiştir (Powell, 1967).

2.3. Kristalografi

Kristallerin özelliklerini ve yapısını anlamak, Bragg Yasasının türetilmesinde olduğu kadar bir kırınım deneyinden elde edilen sonuçların yorumlanmasında da kritik öneme sahiptir. Bragg yasası, kafes içindeki düzlemlerin aralıklarını belirlemek için bir kristal kafesin farklı kısımlarından yansıyan x-ışınlarının yol uzunluklarındaki farkı kullanır.

Kristal yapı belirleme, bir malzeme için kafes parametrelerinin, uzay grubunun, konum parametrelerinin ve doluluk parametrelerinin belirlenmesi sürecini ifade eder. Sıcaklık parametreleri de önemlidir.

Kristalografi, maddenin düzenli katı haldeki geometrik özelliklerinin bilimidir. Atomlar veya moleküller sıvı veya gaz halindeki bir fazdan katı bir faza yoğunlaştığında, mümkün olduğunca düzenli bir şekilde düzenlenirlerse, bir kristal oluşturmak için katı boyunca genellikle üç boyutta süresiz olarak tekrarlanan küçük bir temel yapı birimi oluşturarak en düşük enerji durumu elde edilir. Katı halin en yaygın koşulu tam üç boyutlu düzendir ve kristalografinin esas ilgilendiği bu tür düzendir.

Katının atomik yapısının üç boyutlu düzeninin bilinen dış görünümü, kristaller tarafından yaygın olarak sergilenen çokyüzlü şekildir. Bu dikkat çekici şekiller yüzyıllar boyunca hayranlıkla izlenmiştir (örneğin bkz. Albrecht Direr'in "Melancholia" 1514 gravürü), ancak onları yöneten temel ilke ilk olarak 1669'da Steno tarafından keşfedilmiştir. Bu ilke, Arayüzey Açılarının Sabitliği Yasası olarak ifade edilir.

Buna göre, belirli bir maddenin tüm kristallerinin yüzleri arasındaki dihedral açılar, yüzlerin göreceli boyutlarının ve şekillerinin nasıl değişebileceğine bakılmaksızın değişmeden kalır. Rene Just Haüy, on sekizinci yüzyılın sonlarında, maddelerin karakterizasyonunun ara yüzey açılarının ölçümüyle, yani kristalografiyle ilgili sistematik bir açıklamayı sunan ve böylece onu bir bilim olarak kuran ilk kişidir. Haüy bir mineralogtur ve onun etkisi ile kristalografi daha sonra işçiler tarafından esas olarak mineralojide ve küçük bir ölçüde kimyada geliştirilmiş ve uygulanmıştır. Dış biçim ve iç yapı arasındaki ilişki birbirine bağlanmıştır. M. von Laue'nin 1912'de x-ışını kırınımını keşfetmesiyle çarpıcı biçimde tamamlanmış ve o andan itibaren kristalografi, fizik laboratuvarlarında giderek daha fazla kullanılmaya başlamıştır.

2.4. X-Işını Kristallografisi

X-ışını kristallografisi, üç boyutlu uzayda kristal bir katının atomlarının düzenini belirlemek için kullanılan bilimsel bir yöntemdir. Bu teknik, 1 angstrom 10^{-8} cm mertebesinde dalga boylarına sahip x-ışını ışığı için bir kırınım gradyanı olarak kullanarak, çoğu kristal katının atomlar arası aralığından yararlanır.

X-ışınlarının doğası, parçacıklar mı yoksa elektromanyetik radyasyon mu oldukları, 1912 yılına kadar tartışma konusuymuştur. Eğer dalga fikri doğruysa, araştırmacılar bu ışığın dalga boyunun şu şekilde olması gerektiğini biliyorlardı. Bu kadar küçük dalga boylarının kırınım ve ölçümü, ışıkla aynı büyüklükte aralıklı bir gradyan gerektirecektir.

1912'de Almanya'daki Münih Üniversitesi'nden Max von Laue, bir kristal kafes içindeki atomların atomlar arası mesafeleri 1 Å mertebesinde olan düzenli, periyodik bir yapıya sahip olduğunu öne sürmüştür. Bir kafes olarak, kristal yapının x-ışınlarını kırmak için kullanılabileceğini, tıpkı bir kızılötesi spektrometredeki bir gradyanın kızılötesi ışığı kırabilmesi gibi, önermiştir.

Laue'nin tahminleri, iki araştırmacı: Friedrich ve Knipping, kristalin x-ışını radyasyonu ile ilişkili kırınım modelini başarılı bir şekilde fotoğrafladığında doğrulanmıştır. X-ışını kristallografisi bilimi doğmuştur.

X-ışınlarının kırılması için atomların dizilişlerinin düzenli ve periyodik olması gerekir. Daha sonra, o kristaldeki atomların özel düzenine özgü bir kırınım modeli üretmek için bir dizi matematiksel hesaplama kullanılır.

X-ışını kristallografisi, bugüne kadar organometalik bileşiklerin yapısını ve bağlarını karakterize etmek için araştırmacılar tarafından kullanılan birincil araç olmaya devam etmektedir (Praveen, 2019).

2.5. X-Işını Kristallografisi İçin Faz Problemi

Bir kristal tarafından x-ışınlarının kırınımında ortaya çıkan yoğunluklar, yapı belirleme verileridir. Kristal yapı için kırınım dayalı teknik detaylar ise belirleme ihmal edilirse, genel prosedür iki aşamalı bir süreç olarak tanımlanabilir.

İlk olarak, ölçülen yoğunluklardan yapı genlikleri elde edilir. İkinci olarak, bu genlikler bir elektron yoğunluk haritası elde etmek için Fourier dönüşümüne tabi tutulur. $\rho(xyz)$ ile temsil edilen herhangi bir x,y,z noktasındaki bir kristal için elektron yoğunluğu şu şekilde hesaplanabilir:

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum \sum_{hkl} \sum F(hkl) \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \quad (2.7)$$

Burada V birim hücrenin hacmidir ve $F(hkl)$ h k ve l özel endeksleri için yapı faktörüdür. Sonuç, kristaldeki elektron yoğunluğu dağılımıdır.

Bu prosedürün uygulanmasındaki zorluk, yalnızca genlik büyüklüklerinin değil, aynı zamanda bunlarla ilişkili fazların da bilinmesi gerektiğidir. Şimdiye kadar evrelerini belirlemek için deneysel bir yöntem geliştirilmemiştir.

Her ne kadar denk.2.7'de elektron yoğunluğunu hesaplamak için bir yöntem sağlarsa da, fazlar olmadan gerçekleştirilemezdir. Bu problem, X-Işını kristalografisinde faz problemi olarak bilinir. Bu nedenle, kristal yapı belirleme işinde faz problemi merkezi konudur (Zhang, 2015).

2.6. Hidrojen Bağları

19. yüzyılın sonlarında ve 20. yüzyılın başlarında, moleküllerdeki hidrojen atomlarını ve hidrojenin kovalent olarak bağlı olmadığı elektronegatif atomları içeren etkileşimlerin birçok tanımı yapılmıştır, çeşitli yazarlar tarafından çeşitli deneylerde kısmi veya eksik açıklamalarla tanımlanmıştır.

Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC) tarafından, hidrojen bağının kesin anlamını ortaya çıkarmak için 2011 yılında bir görev grubu oluşturmuştur (Arunan vd., 2011).

IUPAC tanımı, "hidrojen bağı, D'nin H'den daha elektronegatif olduğu bir D-H parçasından veya molekülünden bir hidrojen atomu ile aynı veya farklı bir A atomu veya bir atom grubu arasındaki çekici bir etkileşimdir.

Bağ oluşumuna dair kanıtların olduğu molekül, gerçekte, bir hidrojen bağının tanımlanması, ölçümü veya belirlenmesi ile bağlantılıdır ve bu nedenle, teknikler, hidrojen bağı çalışmalarında merkez aşama haline gelir.

Hidrojen bağları, x-ışını kırınımı, nötron kırınımı, NMR ve IR spektroskopisi gibi çeşitli deneysel tekniklerin yanı sıra yüksek enerjili kırınım ve ışık kaynakları ile araştırılabilir.

Hidrojen bağları, kuvvet ve yönlülüğe göre çok kuvvetli, kuvvetli ve zayıf hidrojen bağları olmak üzere üç kategoriye ayrılır (Tablo 2.1).

Tablo 2.1 Kuvvetli, Orta ve zayıf H-bağlarının bazı özellikleri¹ (Desiraju ve Steiner, 2001).

Özellikler	Kuvvetli	Orta	Zayıf
Bağ enerjisi($-kcalmol^{-1}$)	15–40	4–15	<4
Örnekler	$[F \cdots H \cdots F]^-$ $[N \cdots H \cdots N]^+$ $P-OH \cdots O=P$	$O-H \cdots O=C$ $O-H \cdots O=C$ $O-H \cdots O=H$	$C-H \cdots O$ $O-H \cdots \pi$ $Os-H \cdots O$
IR'de kırmızıya kayma	>25%	5–25%	<5%
$D(X \cdots A)(\text{\AA})$	2.2–2.5	2.5–3.2	3.0–4.0
$D(H \cdots A)(\text{\AA})$	1.2–1.5	1.5–2.2	2.0–3.0
$\theta(X-H \cdots A)(^\circ)$	175–180	130–180	90–180
kovalentlik	Bariz	Zayıf	Aşırı zayıf
Elektrostatik	Önemli	Etken	Orta

2.7. Moleküller Etkileşimler

2.7.1. Moleküller Arası Etkileşimler

Molekül içi kuvvetler, kuantum mekaniği tarafından tanımlanan elektromanyetik kuvvetlerdir ve kimyasal davranışlarına göre sınıflandırılırlar. İki yaygın bağ sınıfı, kovalent ve iyonik bağlardır. Kovalent bir bağda, atomlar değerlik elektronlarını paylaşır. Bu, şekil 2.8'te gösterildiği gibi yörüngeleri önemli ölçüde değiştirir. İyonik bir bağda, iki iyon elektrostatik olarak birlikte çekilir. İyonlar birbirine yakın olmasına rağmen elektronlarını paylaşmazlar, bu tür bir bağ orbitalleri daha az etkiler.

Born-Oppenheimer yaklaşımında (Born ve Oppenheimer, 1927) ve adyabatik yaklaşımda, çekirdeğin ve elektronların hareketi ayrılır. Yaklaşım, elektronik dalga fonksiyonunun çekirdeğin hareketinden etkilenmediğini söyler. Çekirdeğin hareketinin ve elektronların hareketinin zaman çizelgeleri farklı büyüklük sıralarındadır ve bu yaklaşım altında dalga fonksiyonu bir çarpım fonksiyonu olarak yazılabilir.

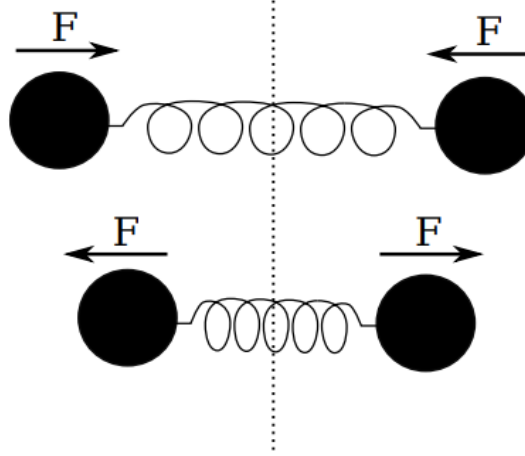
$$\Psi_{toplam} = \Psi_{elektron} \Psi_{çekirdek} \quad (2.8)$$

ve enerjiler

$$E_{toplam} = E_{elektron} + E_{nucluses} \quad (2.9)$$

İki atomlu bir molekülde iki atom birbirine bağlıdır. Klasik bir benzetmede, kütle merkezi etrafında titreyebilen ve dönebilen bir yay aracılığıyla bağlı iki atom olarak görülebilirler, Şekil 2.8'de asimetrik esnemedde, yay sistemi bir denge mesafesi etrafında ileri geri titreşir ve ilişkili bir potansiyel eğri ile basit bir harmonik

hareket olarak ele alınabilir. Nükleer titreşim ve dönme enerjileri ve dalga fonksiyonları, Born Oppenheimer yaklaşımı altında elektronik dalga fonksiyonlarından ayrı olarak ele alınır.



Şekil 2.8. Klasik bir resimde, titreşen iki atomlu molekül, bir yay ile birbirine bağlanan iki top olarak tanımlanabilir.

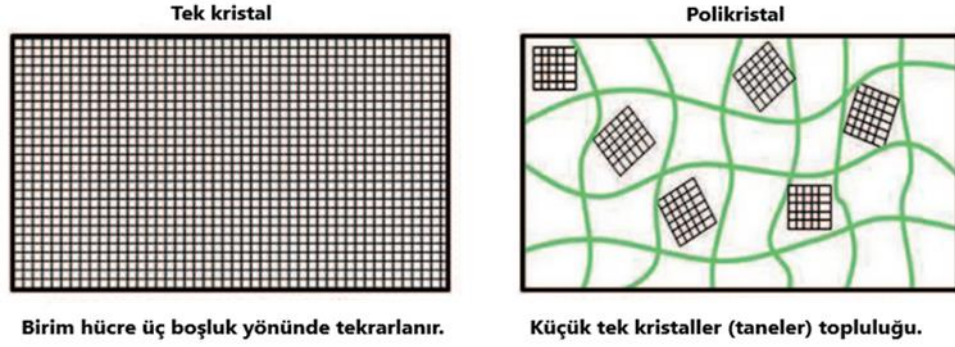
2.7.2. Molekül İçi Etkileşimler

Molekül içi kuvvetler, kuantum mekaniği tarafından tanımlanan elektromanyetik kuvvetlerdir ve kimyasal davranışlarına göre sınıflandırılırlar. Molekül içi kuvvetler moleküller içinde bulunur ve belirli bir moleküldeki atomları bir arada tutar. Molekül içi kuvvetler bir molekülü sağlam tutar; Bir maddenin durumundaki bir değişiklik, molekül içi etkileşimleri etkilemez. Örneğin, buzun erimesi katı H_2O molekülleri arasındaki moleküller arası kuvvetleri kısmen bozsa da, onları yeniden düzenleyip buzı sıvı suya dönüştürse de, tek H_2O moleküllerini parçalamazdır. Molekül içi kuvvetler, doğası gereği iyonik, kovalent veya metalik olabilir.

2.8. Kristalografik Terimler ve Kavramlar

2.8.1. Tek Kristal ve Polikristal

Polikristaller, çeşitli boyut ve yönlerde kristalitler veya taneler olarak bilinen birçok küçük mikroskobik kristalden oluşan katı malzemelerdir. Aksine, tek bir kristal, numunenin kenarlarına kadar kesintisiz ve kırılmamış tek bir benzersiz kristalden oluşur. Çoğu metal ve seramik yapılar polikristaldir. Tek kristallerin önemli bir örneği, yarı iletkenlerin imalatında kullanılan tek kristal silikondur. Şekil 2.9’da bu iki kristal türü arasındaki farkı göstermektedir (Marticke, 2016).



Şekil 2.9. Tek kristaller ve polikristaller arasındaki fark.

2.8.2. Kristal Madde

Kristaller veya kristal katılar, düzenli veya neredeyse düzenli bir kristal yapı sunan bir katı sınıfıdır. Bu, onları oluşturan atomların, moleküllerin veya iyonların, üç uzaysal boyutun tamamında uzanan düzenli bir yapıda düzenlendiği anlamına gelir. Tuzlar, metaller, mineraller, yarı iletkenler gibi katı maddelerin büyük bir kısmı ve ayrıca çeşitli inorganik, organik ve biyolojik moleküller kristaller oluşturabilir (Marticke, 2016).

2.8.3. Kristal Kafes

Üç boyutta düzenli olarak tekrar eden bir dizi nokta, kafes noktaları olarak tanımlanır. Ve ya moleküller, kristal kafes olarak bilinen bir kristalde yapılandırılmış üç boyutlu diziler oluşturur.

2.8.4. Kafes Noktaları

Her biri aynı ortama sahip olan düzenli bir nokta kümesi, kafes noktaları olarak bilinir.

2.8.5. Birim Hücre

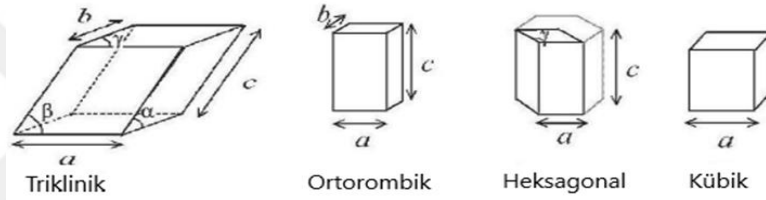
Kristal katılar, atomların veya atom gruplarının üç boyutta sıralı tekrarları olarak tanımlanabilir. Yinelenen en küçük birimleri oluşturan yapısal parçalar belirlenebilir. Yapının simetrisini yansıtan böyle küçük tekrarlayan birime birim hücre denir. Birim hücre, kafesi (aynı noktalar kümesi) tanımlayan kristal yapının yapı taşı olarak kabul edilir. İki farklı birim hücre türü vardır: ilkel ve ilkel olmayan birim hücre. Paralel yüzlü kenarları ve aralarındaki açıları α , β ve γ (α b ve c arasında) oluşturan üç vektör a, b ve c ile karakterize edilir, Tekrar, bir kristal kafes kullanılarak tasvir edilebilir (Ooi, 2010).

2.8.6. Asimetrik Birim

Bir birim hücre içindeki içerik, dönme, yansıma, ters çevirme vb. gibi simetri öğeleriyle bir sonraki birim ile ilişkili bir veya daha fazla asimetrik birime indirgenebilir. Bir kristalin oluşturulabileceği en küçük birim asimetrik birim olarak bilinir. Bir birim hücre, bir veya daha fazla asimetrik birim içerir.

2.8.7. Kafes Parametresi

Birim hücrenin kenarlarının uzunlukları ve aralarındaki açılara kafes parametreleri denir (Şekil 2.10). En karmaşık durumda, triklinik kafes altı parametre ile tanımlanır: üç uzunluk a, b ve c ve üç açı α, β ve γ . Ortorombik durumda, üç parametre a, b ve c vardır ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ve altıgen durumda sadece iki a ve c ($a = b, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$) en basit kafes kübik olandır çünkü sadece bir parametre a vardır ($a = b = c, \alpha = \beta = \gamma$) (Marticke, 2016).



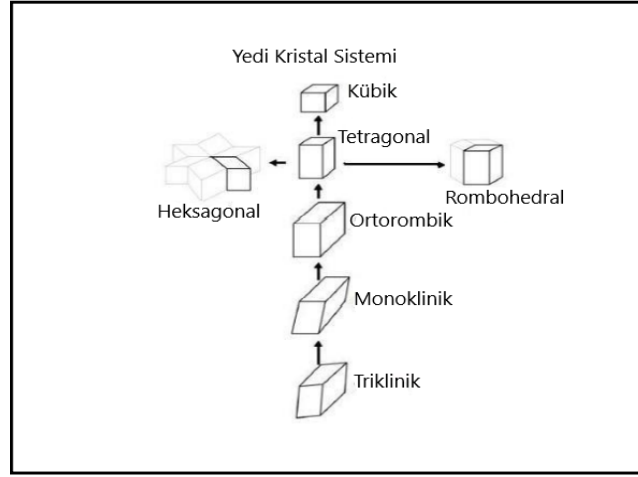
Şekil 2.10. Dört klasik birim hücrenin parametreleri.

2.8.8. Kristal Sistem

Yedi kristal sistemi vardır (şekil 2.11 2.12’de) ve her biri, herhangi bir kristalin bu sisteme ait olmak için minimum gereksinim olarak sahip olması gereken bir dizi tanımlayıcı simetri elemanı ile karakterize edilir.

Kristal sistem	Birim hücre şekli	Karakteristik Minimum Simetri eksen
Triklinik	$a \neq b \neq c$ and $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	Yok
Monoklinik	$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ$ and $\beta \neq 90^\circ$	2-kat
Ortorombik	$a \neq b \neq c$ and $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Üç 2-kat at 90°
Tetragonal	$a = b \neq c$ and $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	4-kat
Heksagonal	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma = 120^\circ$	6-kat
Rombohedral	$a = b = c$ and $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	3-kat
Kübik	$a = b = c$ and $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Dört 3-kat at 109.47°

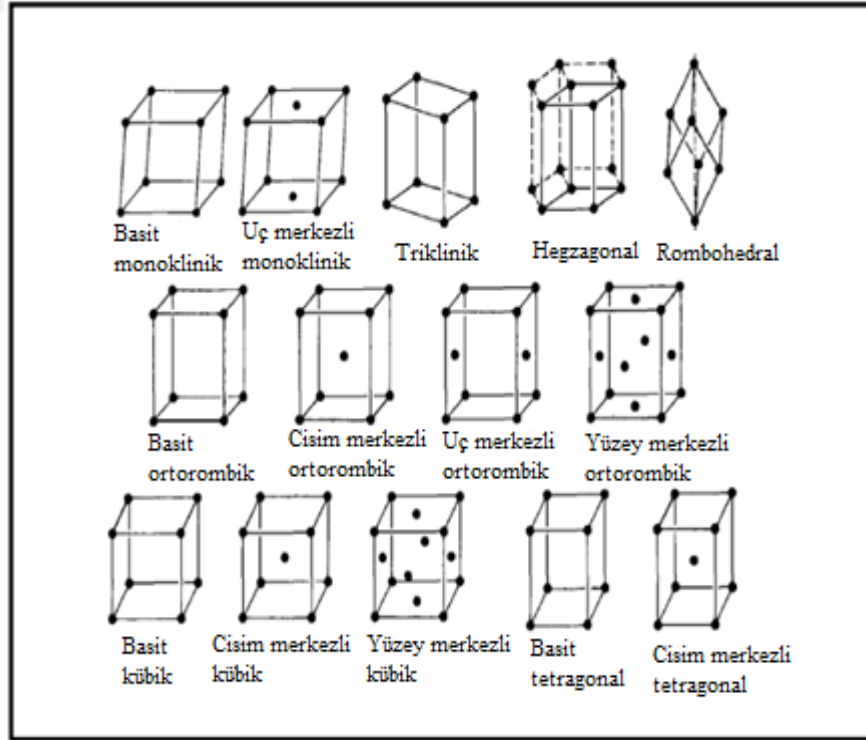
Şekil 2.11. Modifiye edilmiş yedi kristal sistemi (Clegg, 1998).



Şekil 2.12. Modifiye edilmiş yedi kristal sistemi (Bhadeshia, 1995).

2.8.9. Kristal Merkezleme

Kristal sistemlerinden bazıları merkezlenebilir: İlkel yani merkez yok (P), Gövde merkezi d (I), yüz merkezli yani tüm yüzler ortalanmış (F), tek merkezli yüz (A, B veya C), altıgen üzerinde eşkenar dörtgen indeksli eksenler (R) yani eşkenar dörtgen için P veya R seçilebilir. On dört Bravais örgüsü, tüm kristal yapıları tanımlamak için yeterlidir ve şekil 2.13'te görülmektedir.



Şekil 2.13. On dört Bravais kafesinin birim hücresi ve belirtilen her nokta, (Van Vlack, 1975).

2.8.10. Kesirli Atomik Koordinatlar

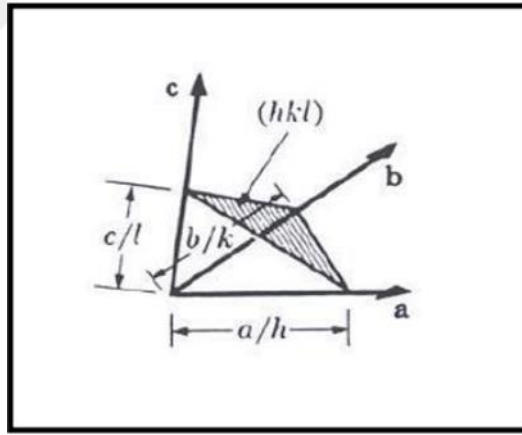
Atomik konumlar, birim hücre boyutlarının kesirleri olarak verilir; C(1) atomu a eksenini boyunca 0.123, b boyunca 0.456 ve c ile birlikte 0.789 yer almaktadır.

2.8.11. Titreşim Parametreleri

Atomların yerini belirlemeye ek olarak, bir yapı belirleme aynı zamanda her bir atomun ne kadar titrediğini de hesaplar.

2.8.12. Miller Endeksleri

Miller indisleri kristal içindeki düzlemleri tanımlar. Düzlemin birim hücre eksenleriyle kesişme noktasını gösterirler. Oranları temsil etmek için en küçük tam sayılar kullanılır. Miller uzay çizimleri esasen iki boyutludur ve kristal sistemden bağımsızdır, eksen oranlarının ve eksenler arasındaki açılar komplikasyonları ele alınmadan önce kristalografik etkileşimin görselleştirilmesine izin verir (Fricke Jr, 1986). Miller indisleri h, k ve l olan düzlem, a, b ve c birim hücre eksenleri ile a/h, b/k ve c/l kesişimlerini yapar (Şekil 2.14). Yansıma dosyaları h, k, l, I ve $\sigma(I)$ listelerini içerir.



Şekil 2.14. Miller indisleri, değiştirilmiş hali (Clegg, 1998)

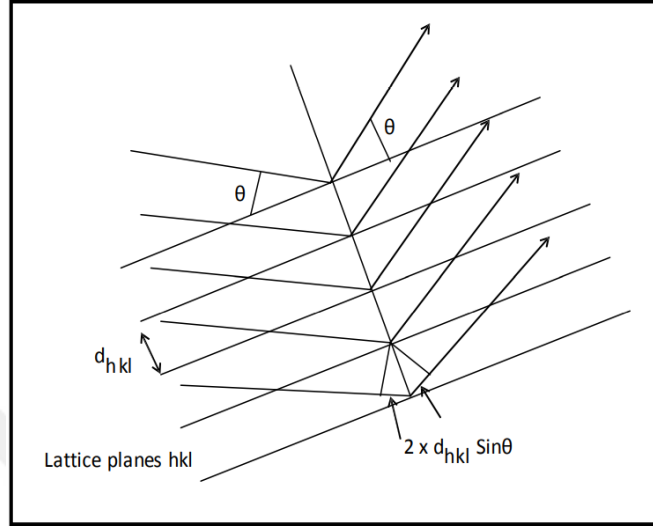
2.8.13. Bragg Denklemi

X-ışını kırınımının meydana gelmesi için, dalganın üç kristal eksenini a, b ve c ile aynı anda güçlendirilmesi gerekir. William Lawrence Bragg, dalgaların paralel atom katmanlarından veya kırınım noktalarından yansımasını dikkate alarak bir yorum yapmıştır.

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.10)$$

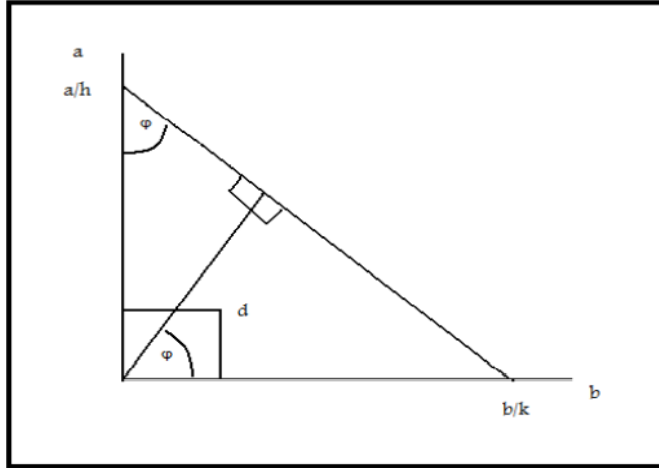
Her bir düzlem seti, gelen x-ışını için bir yansıtıcı yüzey görevi görürdür.

Burada d paralel kristal düzlemler arasındaki mesafedir; θ açıdır (gelme açısının tamamlayıcısı) ve λ dalga boyudur. Kırınım deseni dalga boyuna bağlı olduğundan, bir yansıma, yalnızca ardışık kristal düzlemler arasında yapıcı girişim için açı doğru olduğunda izinlidir.



Şekil 2.15. Kristal kafes düzlemlerinden X-Işınlarnın kırınımı, (Clegg, et al., 2009)

d -aralığı, birim hücre boyutları ve miller indisleri arasındaki ilişki aşağıdaki şekilde açıklanmaktadır.



Şekil 2.16. d -aralığı, birim hücre boyutları ve Miller endeksleri arasındaki ilişki, (Torrelles vd., 2009).

$$d = (\sin \Phi) (a/h) \text{ and } d = (\cos \Phi) (b / k) \quad (2.11)$$

Denklem yeniden düzenlenebilir, $\sin \Phi = dh/a$ ve $\cos \Phi = dk/b$ olarak,

$$\sin^2 \Phi + \cos^2 \Phi = 1 \quad (2.12)$$

$$\frac{d^2h^2}{a^2} + \frac{d^2k^2}{b^2} = 1 \quad (2.13)$$

Veya,

$$\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} = \frac{1}{d^2} \quad (2.14)$$

$\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} = \frac{1}{d^2}$ üç boyutlu durum, yani ortorombik sistem için tahmin edilebilir.

Bir küp durumunda, $a = b = c$ olarak, yukarıdakiler şuna indirgenir:

$$\frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} = \frac{1}{d^2} \quad (2.15)$$

2.8.14. Uzay Grupları

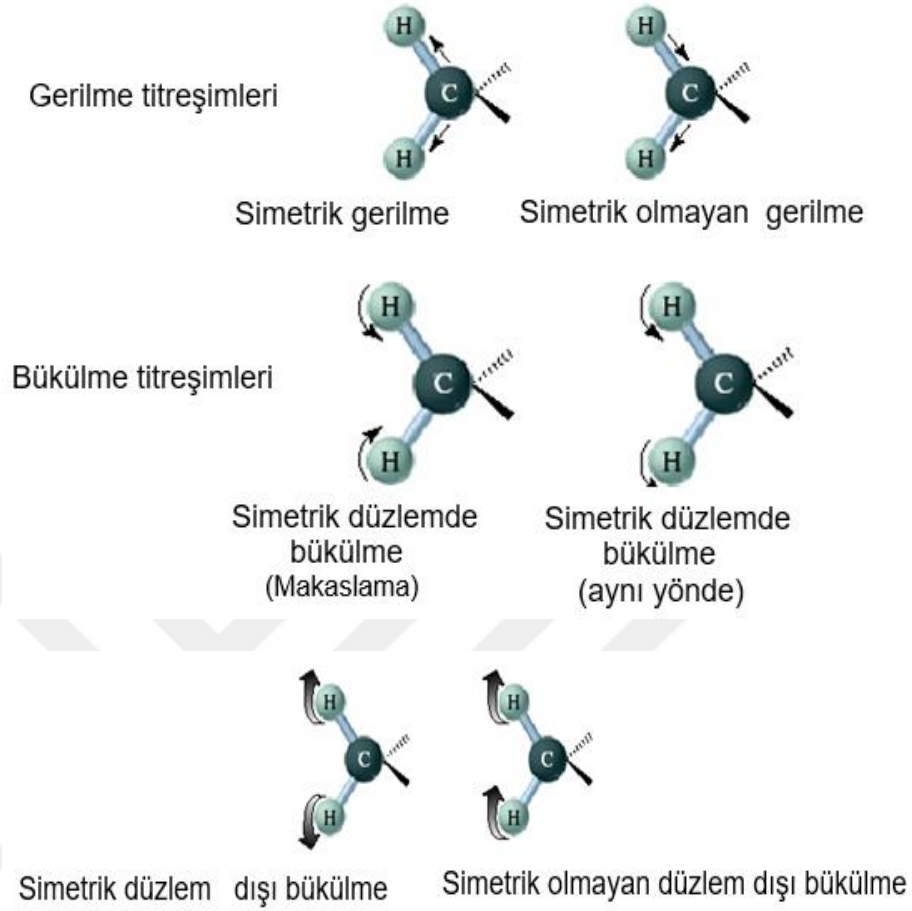
Tek bir moleküldeki simetri elemanlarının tümü bir noktadan geçer ve simetri elemanlarının çeşitli olası kombinasyonları nokta grupları olarak bilinir. Bir kristalde, simetri elemanlarının hepsi bir noktadan geçmezler, ancak kafes öteleme simetrisine göre uzayda düzenli olarak düzenlenirler. Katı halde simetri elemanlarının tam olarak 230 olası düzenlemesi vardır; bunlara 230 uzay grubu denir ve simetri özellikleri International Tables for Crystallography, Cilt A'da (Clegg, 1998) mevcuttur.

2.9. IR Spektroskopisi

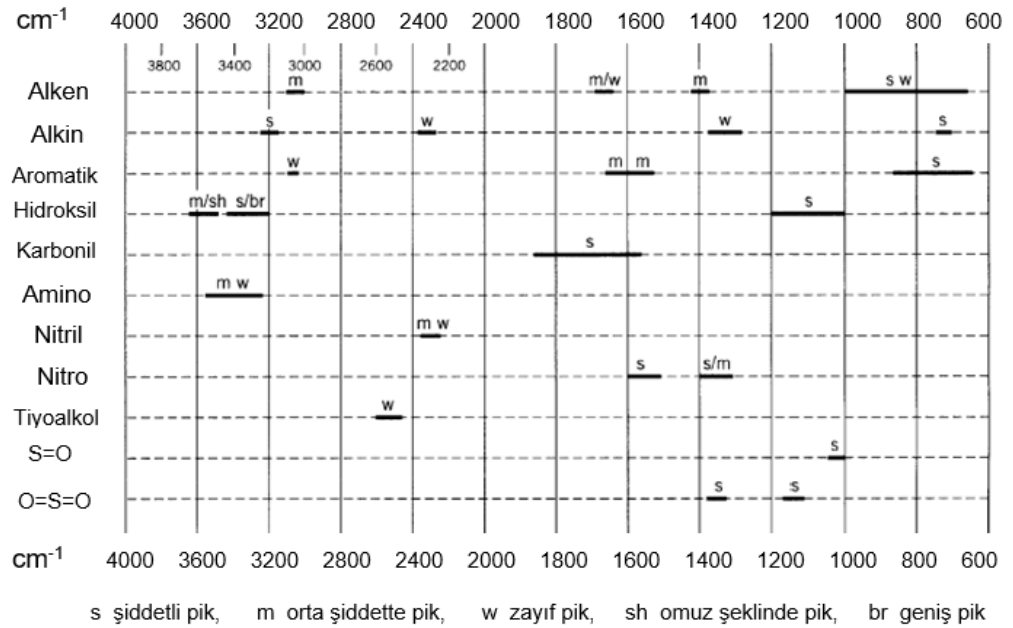
IR spektroskopisi, bir numune tarafından kızılötesi ışığın absorpsiyonunun dalga boyunun ve yoğunluğunun ölçümüdür. Kızılötesi ışık, moleküler titreşimleri daha yüksek enerji seviyelerine uyarmak için yeterli enerjiye sahiptir. Kızılötesi (IR) bölgesi üç alt bölgeye ayrılır (Smith, 1999): 1- Yakın ($0.78 \mu\text{m}$ - $2.5 \mu\text{m}$), 2- Orta ($2.5 \mu\text{m}$ — $25 \mu\text{m}$), 3- Uzak infrared ($25 \mu\text{m}$ — $1000 \mu\text{m}$). Titreşim seviyeleri ve dolayısıyla kızılötesi spektrumlar, bir moleküldeki atomların karakteristik bükülme ve gerilme titreşim hareketleri tarafından üretilir. Bir germe titreşimi, bağ uzunluğunda bir değişiklik üretir. Gerilme, atomlar arası mesafenin artması veya azalması için atomlar arasındaki çizgi boyunca ritmik bir harekettir. İkinci titreşim türü olan bükülme, bağ açısında bir değişikliğe neden olur. Bunlara aynı zamanda makaslama, sallanma veya wigwag hareketleri de denir. Bu iki ana titreşim türünün her birinin varyasyonları olabilir.

Bir gerilme simetrik veya asimetrik olabilir. Bükülme, molekül düzleminde veya düzlemin dışında meydana gelebilir; bir makasın bıçakları gibi makaslama veya iki atomun aynı yönde hareket ettiği sallanma olabilir (Volland, 1999). Kısaca bu

hareketler aşağıdaki gibi gösterilebilir (Şekil 2.17’de) (Kocaokutgen, 2012).



Şekil 2.17. Doğrusal ve doğrusal olmayan bir triatomik moleküldeki normal titreşim türleri



Şekil 2.18. Bazı İşlevsel Grupların IR Soğurma Bölgeleri

Elektromagnetik tayfin (spektrumun) 2-50 mikron (1 mikron= 1×10^{-4} cm) arasındaki ışınlar kızılötesi ışınlarına karşılık gelmektedir. Kızılötesi ışınların moleküller için en kullanışlı bölgesi 2-15 mikron arası olup, dalga sayısı (5000 cm^{-1} - 666 cm^{-1}) olarak ifade edilir. Kızılötesi spektroskopisinin en kullanışlı bölgesi $4000\text{-}1300 \text{ cm}^{-1}$ aralığı olup, işlevsel grup bölgesi olarak bilinir (Şekil 2.18). Yine $1300\text{-}650 \text{ cm}^{-1}$ bölgesi ise parmak izi bölgesini ifade etmekte olup, çok kullanışlı bir bölge değildir.

2.10. NMR Spektroskopisi

Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi, elektromanyetik radyasyonun manyetik bileşeninin, sıfır olmayan bir kuantum sayısı olan izotopların atom çekirdeklerinin sahip olduğu çok küçük manyetik momentlerle etkileşiminden ortaya çıkar (Bartle ve Jones, 1978).

Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi, elektromanyetik radyasyonun manyetik bileşeninin, sıfır olmayan bir kuantum sayısı I olan izotopların atom çekirdeklerinin sahip olduğu çok küçük manyetik momentlerle etkileşiminden ortaya çıkar (Bartle ve Jones, 1978).

NMR spektroskopisi, tek boyutlu ve iki boyutlu NMR spektroskopisi gibi iki kategoriye ayrılır. Organik bileşiklerin yapılarının belirlenmesinde önemli olan ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve DEPT yöntemleri tek boyutlu NMR spektrumları olarak bilinmektedir. Organik kimyada büyük önem taşıyan ve iki boyutlu NMR teknikleri olarak bilinen; COSY, INADEQUATE, HETCOR, HMBC ve HMQC yöntemlerdir (Kocaokutgen, 2012).

2.11. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT)

Yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT), ilgilenilen sistem hakkında bilgi sağlayabilen alternatif bir yöntemdir. DFT, Hamilton denklemi (2.16) tarafından tanımlanan çok cisimli elektron problemlerini çözmenin yaklaşık bir yolunu sağlayan dalga fonksiyonundan ziyade elektron yoğunluğunu belirlemeye dayanır. Bu yaklaşım, elektron yoğunluğunun fiziksel olarak gözlemlenebilir olması ve sistemdeki parçacıkların sayısından bağımsız olarak yalnızca kartezyen eksenlerine, x, y ve z'ye bağlı olduğu gerçeğinde yatmaktadır. N elektronlu bir sistem için elektron yoğunluğu $3N$ değişkene bağlıdır. Thomas (Thomas, 1927) ve Slater (Slater, 1951) elektron yoğunluğundan faydalı bilgiler elde etmek için erken girişimlerde bulunmuşlar. Ancak, Hohenberg ve Kohn (Hohenberg ve Kohn, 1964) bugün olduğu

gibi DFT'nin temelini gerçekten atmıştır. Temel durum özelliklerinin elektron yoğunluğunun $\rho(r)$ fonksiyonelleri olduğu gerçeği, modern yoğunluk fonksiyonel yöntemlerinin çerçevesini oluşturan Hohenberg ve Kohn tarafından ortaya atılmıştır.

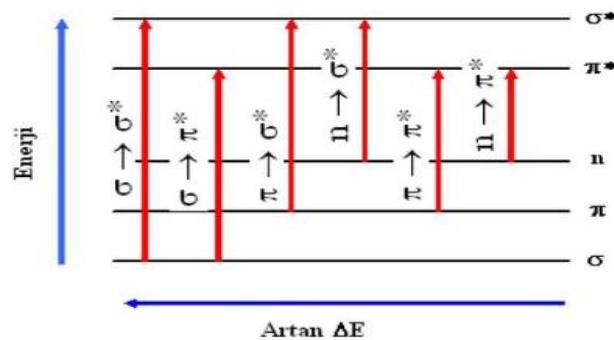
$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.16)$$

2.11.1. HOMO-LUMO Analizi

Nispeten büyük moleküllerde çok sayıda moleküler orbital (MO) vardır, ancak genel olarak kimyagerin ilgilendiği orbitaller HOMO ve LUMO olmak üzere iki orbitaldir. HOMO en yüksek moleküler orbitaldir elektron donörü olarak hareket eden elektronları içerir. LUMO en düşük moleküler orbitaldir ve boştur ve elektron alıcısı olarak hareket eder. Bu orbitallere Frontier Molecular Orbitals (FMO'lar) denir. Kenichi Fukui tarafından 1952'de geliştirilmiştir (Fukui, Yonezawa ve Shingu, 1952). HOMO ve LUMO orbitalleri arasındaki enerji farkına gelince, buna HOMO-LUMO bant boşluğu denir ve önemli bir değerdir ve HOMO orbitalinden LUMO orbitaline bir elektron aktarmak için gereken enerjiyi ifade eder, yani, elektronu HOMO yörüngesinden LUMO yörüngesine aktarmak için gereken uyarım enerjisini ifade eder. Bir molekülün kimyasal kararlılığı, kimyasal sertliği ve yumuşaklığı bu enerji aralığı ile belirlenir. HOMO-LUMO enerji boşluğuna bakarak bir molekülün sert mi yumuşak mı olduğunu anlayabiliriz. Molekül, enerji boşluğu büyükse sert, enerji boşluğu küçükse yumuşaktır. Yumuşak moleküller katı moleküllerden daha polarize edilebilir çünkü uyarma daha az enerji gerektirir.

2.11.2. Moleküler Orbital Teorisine Göre Elektronik Geçişler

UV-görünür bölgelerde radyasyon absorpsiyonu ile bir molekülün uyarılması, elektronlarının bir bağlayıcı veya bağlayıcı olmayan (n) orbitalden bir anti-bağ orbitaline terfisini içerir.



Şekil 2.19. Temel ve uyarılmış enerji düzeyleri ve bu düzeyler arasındaki geçişler.

Sırasıyla σ^* ve n^* karışık bağ orbitalleriyle ilişkili σ ve n bağ orbitalleri vardır. Bağlanmayan (n veya p) orbitaller, bağ oluşturmeyen orbitallerle ilişkili değildir, çünkü içlerinde bulunan bağ oluşturmeyen veya yalnız elektron çiftleri bağ oluşturmazdır. UV-görünür bölgede aşağıdaki elektronik geçişler yer alır (şekil 2.19). Çeşitli elektronik geçişler için gereken enerjinin olağan sırası

$$\sigma \rightarrow \sigma^* > n \rightarrow \sigma^* > \pi \rightarrow \pi^* > n \rightarrow \pi^*$$

2.12. Hartree-Fock Yöntemi (HF-SCF)

Başlangıçta Hartree (Hartree, 1928) tarafından geliştirilen ve Fock (Fock, 1930) tarafından geliştirilen Hartree-Fock yöntemi, muhtemelen kuantum kimyasının en popüler ab initio yöntemidir. Bunun başlıca iki nedeni vardır. İlk olarak, sistemin dalga fonksiyonuna ve enerjisine mükemmel bir ilk yaklaşım sağlar ve genellikle toplam enerjinin yaklaşık %90-99'unu oluşturur. İkinci olarak, daha da yüksek bir kesinlik derecesinin gerekli olduğu durumlarda, Hartree-Fock hesaplamasının sonucu, Hartree-Fock sonrası yöntemler olarak adlandırılan diğer yöntemler için çok iyi bir başlangıç noktasıdır. Denklemlerin genel formu,

$$\mathcal{F}\psi_k = \epsilon_k\psi_k \quad (2.17)$$

burada $\mathcal{F}$, şu şekilde tanımlanan Fock operatörüdür.

$$\begin{aligned} \mathcal{F}(x)\psi_k(x) = & \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_{n=1}^k \frac{Z_n}{|R_n - r|} \right] \psi_k(x) + \sum_{l=1}^N \int dx' |\psi_l(x')|^2 \frac{1}{|r - r'|} \psi_k(x) \\ & - \sum_{l=1}^N \int dx' \psi_l^*(x') \frac{1}{|r - r'|} \psi_k(x') \psi_l(x) \end{aligned} \quad (2.18)$$

Bunlar, spin orbitalleri ψ_k için birleştirilmiş tek elektronlu özdeğer denklemleridir. Denklemler lineer değildir, çünkü aradığımız orbitallere, onları belirleyen F operatörünü elde etmek için gerçekten ihtiyaç vardır. Bu nedenle genellikle kendi kendine tutarlı alan SCF denklemleri olarak adlandırılırlar ve yinelemeli olarak çözümleri gerekir. Yöntemin eksikliği elektron korelasyon etkilerini ifade edememesidir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Burada kristallerin sentez yöntemleri, XRD çalışmaları, IR, NMR spektroskopik verileri, moleküler düzenleme yöntemleri hakkında teknik bilgiler verilmektedir.

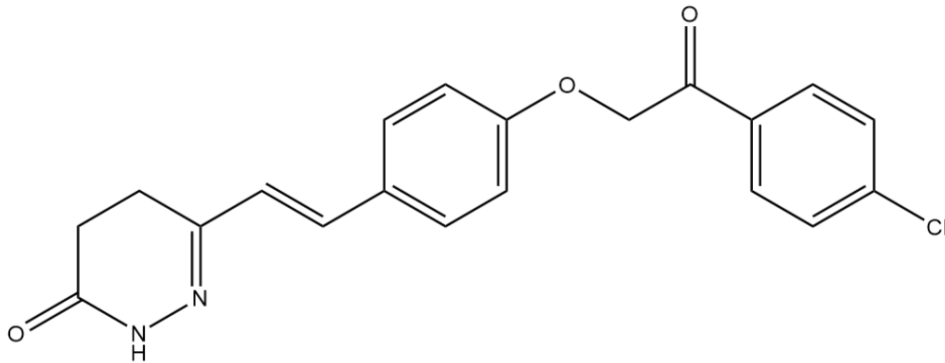
3.1. Kullanılan Tek Kristal Numuneler

Bu tez çalışmasında incelenen $C_{20}H_{17}ClN_2O_3$ $C_{16}H_{12}N_4O$ ve $C_{23}H_{21}ClN_2O_3$ kristalleri Prof. Dr. Khaled Korouchi tarafından Mohammed V Üniversitesi Tıp ve Eczacılık Fakültesi Tıbbi Kimya Laboratuvarı, Fas'ta sentezlenmiştir. Sentezlenen IR ve NMR verileri sentezi yapan çalışma grubu tarafından alınmıştır. XRD verileri Doç. Dr. Necmi DEGE Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fizik Bölümü Kristalografi Laboratuvarında tarafından STOE IPDS 2 cihazı ile çalışılmıştır.

3.2. Tez Kristallerinin Sentezi

3.2.1. (E)-6-(4-hidroksistiril)-4,5-dihidropiridazin-3(2H)-on Kristalinin Sentezi

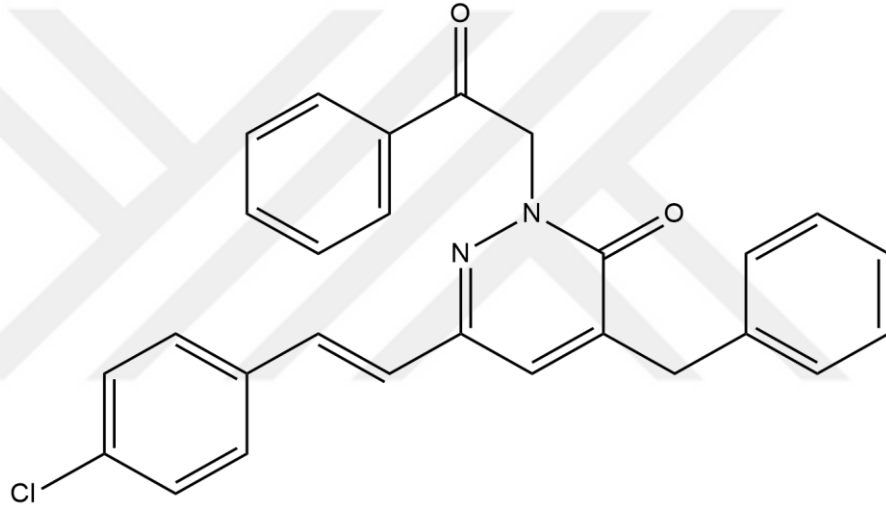
30 ml tetrahidrofuran (THF) içindeki ve (0.79g, 5.7mmol) (E)-6-styryl-4,5-dihidropiridazin-3(2H)-one çözeltisine potasyum karbonat (0.5g, 2.2 mmol) eklenmiştir. Karışım gece boyunca geri akıtılmıştır. Soğutulduktan sonra (0.42g, 2.2mmol) 2-(4-chlorophenyl)-2-oxoacetaldehyde eklenmiştir. Çözelti filtre edilmiş ve indirgenmiştir. Çökelek, tek kristaller, verim %72 olacak şekilde etanolden yeniden kristallendirilmiştir.



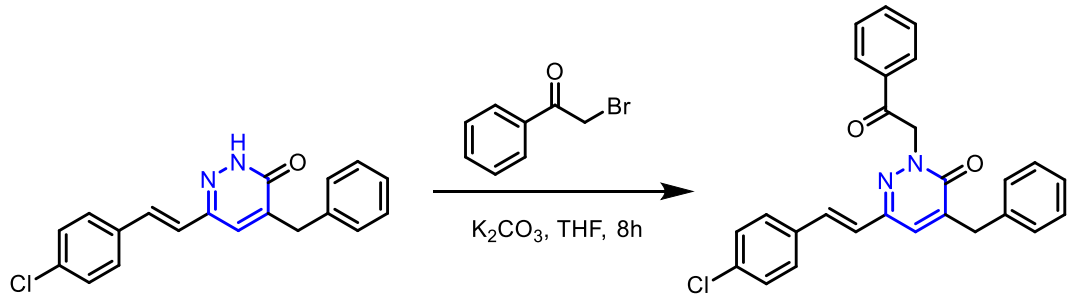
Şekil 3.1. $C_{20}H_{17}ClN_2O_3$ (I) bileşiğinin kimyasal diyagramı

3.2.2. (E)-4-benzil-6-(4-klorostiril)-2-(2-okso-2-feniletıl)piridazin-3(2H)-on Kristalinin Sentezi

30 ml tetrahidrofuran (THF) içindeki (E)-4-benzil-6-(4-klorostiril)piridazin-3(2H)-on çözeltisine (0.966 g, 3 mmol), potasyum karbonat (0.5 g, 3.5 mmol) eklenmiştir. Karışım 1 saat geri akıtılmıştır. Soğutulduktan sonra 2-bromo-1-feniletan-1-on (0.69 g, 3.5 mmol) eklenmiş ve karışım 8 saat geri akıtılmıştır. Çöken malzeme süzülerek çıkarılmış ve solvent, vakum altında buharlaştırılmıştır. Çökelek, heksan/etil asetat (4:6 v/v) kullanılarak silis jel kolon kromatografisiyle saflaştırılmıştır. Oda sıcaklığında yavaş buharlaşma, %80 verimle tek kristallerin oluşmasına yol açmıştır.



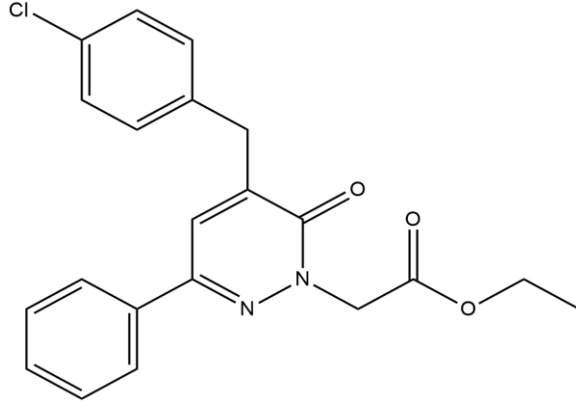
Şekil 3.2. $C_{27}H_{21}ClN_2O_2$ (II) bileşiğinin kimyasal diyagramı



Şekil 3.3. $C_{27}H_{21}ClN_2O_2$ (II) bileşiğinin kimyasal sentez şeması

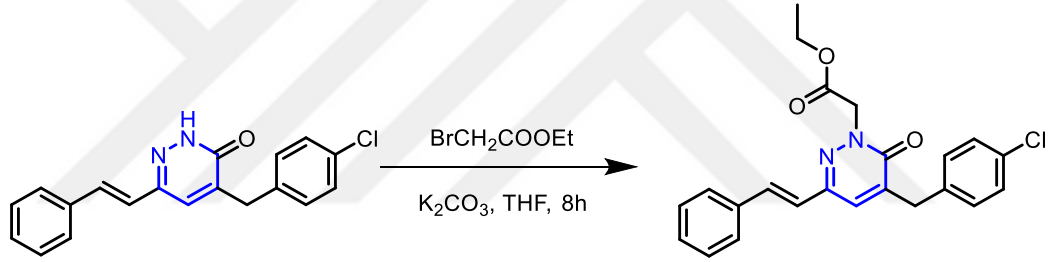
3.2.3. Etıl 2-(5-(4-klorobenzil)-6-okso-3-fenilpiridazin-1(6H)-ıl)asetat Kristalinin Sentezi

30 ml tetrahidrofuran (THF) içindeki bir (E)-4-(4-klorobenzil)-6-stirilpiridazin-3(2H)-on çözeltisine (0.99 g, 3 mmol), potasyum karbonat (0.5 g, 3.5 mmol))



Şekil 3.4. $C_{23}H_{21}ClN_2O_3$ (III) bileşiğinin kimyasal diyagramı

eklendi. Karışım 1 saat geri akıtıldı. Soğutulduktan sonra etil bromoasetat (0.58 g, 3.5 mmol) eklendi ve karışım 8 saat geri akıtıldı. Çöken materyal, süzülerek çıkarıldı ve çözücü, vakum altında buharlaştırıldı. Çökelek, heksan/etil asetat (4:6 v/v) kullanılarak silis jel kolon kromatografisiyle saflaştırıldı. Oda sıcaklığında yavaş buharlaşma, %70 verimle tek kristallerin oluşmasına yol açtı.



Şekil 3.5. $C_{23}H_{21}ClN_2O_3$ (III) bileşiğinin kimyasal sentez şeması

3.3. X-Işını Spektroskopisi ve Yapı Çözümü

Tezin içeriğindeki klorobenzen türevi bileşikler oda sıcaklığında yavaş buharlaştırma ile tek kristal haline getirilmiş, bileşiklerin kırınım şiddeti verileri Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fizik Bölümü Kristalografi Laboratuvarında bulunan 0.71073 Å dalga boyunda $MoK\alpha$ ışınası kullanılarak 296 K, 50 kV'de STOE IPDS2 cihazıyla elde edilmiştir.

Yapıyı çözmek ve iyileştirmek için SHELXT-2018/3 (Usón ve Sheldrick, 2018) programı kullanılmıştır. Windows için Mercury, moleküler grafikleri oluşturmak için kullanılmıştır (Macrae *vd.*, 2020). PLATON (Spek, 2009) yazılımı kristaldeki hidrojen bağına araştırmak için kullanılmıştır. Yayına hazırlanmak için WinGX (Farrugia, 2012) ve PubCIF (Westrip, 2010) programları kullanılmıştır.

3.4. Teorik Hesaplama Yöntemleri

Tezde yer alan bileşiklerin teorik çalışması Gaussien 03W programı ve DFT ve HF yöntemlerinin bir karışımı olarak kabul edilen hibrit B3LYP yöntemi ile gerçekleştirilmiştir (Macrae *vd.*, 2020). B3LYP hesaplaması, 6-311G(d, p) temel seti ile yapılmıştır. Entegre geometri elde edildikten sonra, sabit nokta için sanal frekans sayısının sıfır olduğunu doğrulamak için aynı teorik yöntemle harmonik titreşim frekansları hesaplanmıştır. Geometrik olarak optimize edilmiş kristaller, bağ açıları, burulma açıları, bağ uzunlukları, Muliken yük değerleri, HOMO-LUMO orbitalleri ve enerjileri için Gaussian03 programı ile MEP haritası hesaplanmıştır (Frisch, 2004). Hirshfeld yüzey analizi uygulanmış ve elektrostatik potansiyel yüzeyleri araştırılmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, üç klorobenzen türevi molekülünün XRD bulgularına dayalı olarak atomların konumları belirlenmiş, bağ açıları, bağ uzunlukları, dihedral açılar, burulma açıları hesaplanmış, molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları belirlenmiş, Van der Waals etkileşimleri incelenmiş ve geometrileri yoğunluk fonksiyonel teorisi kullanılarak belirlenmiştir. Bileşiklerin teorik hesaplamaları deneysel verilerle karşılaştırılmıştır. Moleküllerin yüzey özellikleri Hirshfeld analizi ile gösterilmiş ve elektrostatik potansiyel haritası hem Hartree-Fock yöntemi hem de DFT yöntemi ile B3LYP ve STO-3G baz setleri ile analiz edilmiştir. Moleküllerinin IR, NMR spektroskopileri ile yapısal analiz yapılmıştır.

4.1. C₂₀H₁₇ClN₂O₃ Kristalinin Hirshfeld ve Moleküler Yerleştirme Bulguları

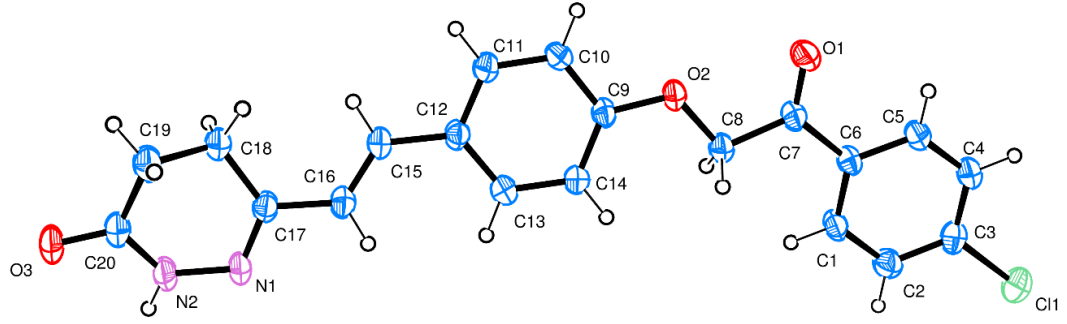
Bu bölümde (E)-6-(4-hidroksistiril)-4,5-dihidropiridazin-3(2H)-on kristaline ait deneysel çalışmalara yer verilip XRD ve Hirshfeld verilerine yer verilmiş, grafikler 2D ve 3D görseller ile sunulmuştur.

4.1.1. C₂₀H₁₇ClN₂O₃ Kristalinin XRD Verileri

Kristalin 0.45 × 0.20 × 0.05 mm boyutlarındaki numunesinden elde edilen XRD bulgularıyla, yapısı şekil 4.1’de verildiği gibi görselleştirilmiştir. Sentezde beklenen yapının elde edildiği açıktır.

Anizotropik arıtımı yapılan hidrojen dışı atomlar Fark-Fourier haritasından kolaylıkla bulunmuştur. Hidrojen atomları ise geometrik olarak yerleştirilmiş anizotropik olarak arıtılmıştır. Metilen grubu hidrojenler için bağ uzunluğu C—H = 0.96 Å’dur ve izotropik titreşim parametreleri $U_{\text{izo}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{eş}}(\text{C})$ ’dir. Metin grubu hidrojenler için bağ uzunluğu C—H = 0.98 Å ve $U_{\text{izo}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eş}}(\text{C})$ olarak alınmıştır. Aromatik halkalara bağlı hidrojenler için ise değerler C—H = 0.93 Å ve izotropik titreşim parametreleri $U_{\text{izo}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eş}}(\text{C})$ şeklindedir. Tablo 4.1.’de verildiği gibi birim hücre hacmi 3516.2 (4) Å³ olup birim hücredeki molekül sayısı 8’dir.

Başlıktaki bileşiğin molekülü düzlemsel değildir (Şekil 4.1). İkame edilmemiş fenil halkası (C9-C14), [r.m.s = 0.0029Å] ve C1-C6 halka düzlemi arasındaki açı 15.188 (0.089)Å’ dur. Piridazin halkası (C17-C20/N1/N2) [r.m.s = 0.1652Å] fenil halkası (C9-C14) ile 11.264 (0.060)Å’ luk açı yapmıştır.



Şekil 4.1. $C_{20}H_{17}ClN_2O_3$ bileşiğinin moleküler yapısı, atom etiketli yer değiştirme elipsoidleri ile %50 olasılık seviyesinde çizilir.

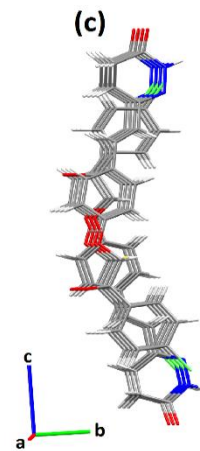
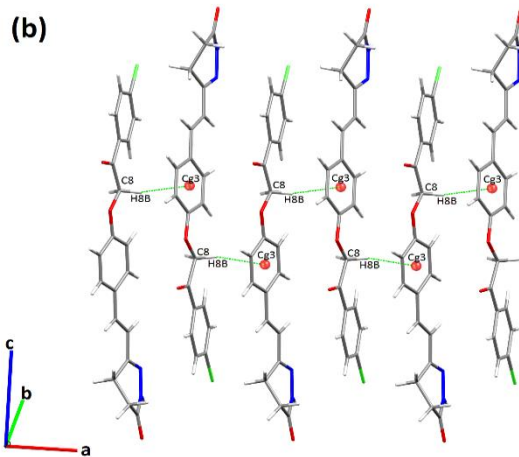
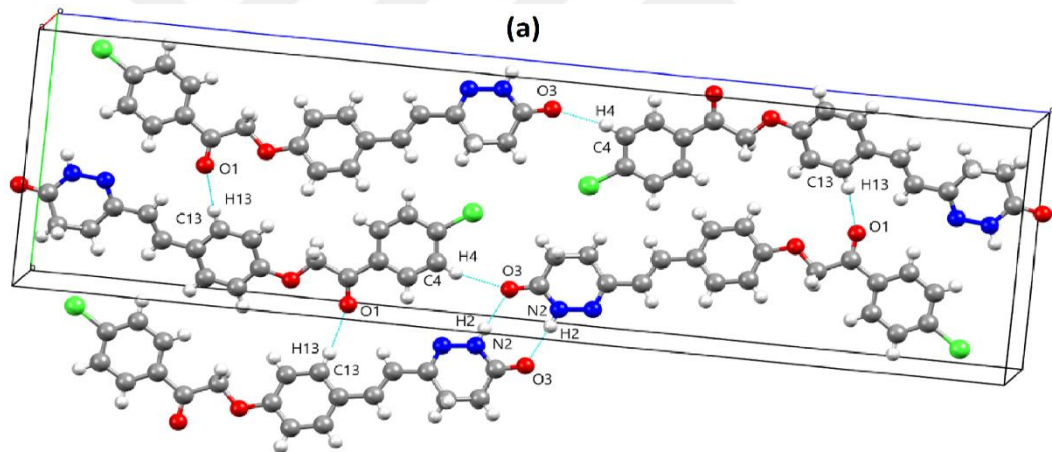
Tablo 4. 1. $C_{20}H_{17}ClN_2O_3$ kristaline ait kristalografik değerler

Kristal veri	
Kimyasal Formül	$C_{20}H_{17}ClN_2O_3$
Formül Ağırlığı M_r (a.k.b.)	368.80
Kristal Sistemi, Uzay Grubu	Ortorombik, $Pbca$
Veri Toplama Sıcaklığı (°K)	296
a; b; c (Å)	7.3514 (4); 11.5539 (7); 41.397 (3)
α ; β ; γ (°)	90°, 90°, 90°
Birim Hücre Hacmi (Å ³)	3516.2 (4)
Z	8
X-ışını ve Dalga Boyu (Å)	MoK α ; 0.71073
Çizgisel Soğurma Katsayısı μ (mm ⁻¹)	0.24
Kristal Boyutları (mm)	0.45 × 0.20 × 0.05
Veri toplama	
kırınım ölçer	STOE IPDS 2
Absorpsiyon düzeltmesi	Entegrasyon (X-RED32; Stoe & Cie, 2002)
Bağımsız; Gözlenen [I > 2 σ (I)] Yansıma Say.	19519, 2913, 1682
T _{min} ; T _{mak} .	0.925; 0.994
Ölçülen, bağımsız ve gözlemlenen [I > 2 σ (I)] yansımalar	19519, 2913, 1682
R _{int}	0.113
(sin θ/λ) _{max} (Å ⁻¹)	0.584
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$, $wR(F^2)$, S	0.060, 0.128, 0.99
Yansıma sayısı	2913
Parametre sayısı	235
$\Delta\rho_{max}$; $\Delta\rho_{min}$ (e Å ⁻³)	0.34, -0.22

Piridazin halkasının C19 ve C20 atomları, pozitif ve negatif yönlerde düzlemsellikten en büyük sapmaları gösterir [C19 = 0.2408 (0.0034)Å ve C20 = -0.0452 (0.0031)Å]. Kristalin bazı geometrik parametreleri (Tablo 4.2)'de verilmiştir. Moleküller arası hidrojen bağları moleküler yapıyı stabilize eder (Tablo 4.3).

Tablo 4. 2. Seçilen geometrik parametreler (Å, °)

Atom-Atom /Atom-Atom-Atom	Bağ uzunluğu/bağ açısı
O2—C8	1.411 (4)
O1—C7	1.219 (4)
O3—C20	1.241 (4)
N1—N2	1.406 (4)
N2—C20	1.333 (5)
C20—N2—H2	116.7 (0)



Şekil 4.2. (a) c eksenine boyunca başlıktaki bileşiğin kristal paketlenmesinin bir görünümü. Kesikli çizgiler hidrojen bağlarını gösterir. (b) C–H $\cdots$ π etkileşimleri. (c) a-ekseni boyunca uzanan moleküler yığınların bir görünümüdür.

Kristalde, moleküller bir $R_2^2(8)$ grafik seti motifine yol açan N–H $\cdots$ O hidrojen bağları çiftleriyle merkez simetrik dimerlere bağlanır (Şekil 4.2a, Tablo 4.1). $\pi - \pi$ etkileşimleri yoktur, ancak moleküller zayıf C–H $\cdots$ π temasları ile a-ekseni yönü boyunca uzanan yığınlara bağlanır (Şekil 4.2.b,c, Tablo 4.3). C–H $\cdots$ O ve C–H $\cdots$ Cl bağları kristal yapıyı daha da stabilize eder (Tablo 4.3).

Tablo 4. 3. C₂₀H₁₇ClN₂O₃ kristaline ait deneysel hidrojen bağları verileri

D—H $\cdots$ A	D—H	H $\cdots$ A	D $\cdots$ A	D—H $\cdots$ A
N2—H2 $\cdots$ O3 ⁱ	0.86	2.11	2.891(4)	150.8
C4—H4 $\cdots$ O3 ⁱⁱ	0.93	2.44	3.327(4)	159.8
C13—H13 $\cdots$ O1 ⁱⁱⁱ	0.93	2.53	3.421(4)	161.0
C18—H18A $\cdots$ Cl1 ^{iv}	0.97	2.94	3.737 (3)	140
C8—H8B $\cdots$ Cg3 ^{iv}	0.97	2.73	3.5136(3)	138.0
Simetri kodları: (i) $-x+1, -y+2, -z+1$; (ii) $x, -y+3/2, z+1/2$; (iii) $-x+1, y+1/2, -z+3/2$; (iv) $x-3/2, y, -z-1/2$.				

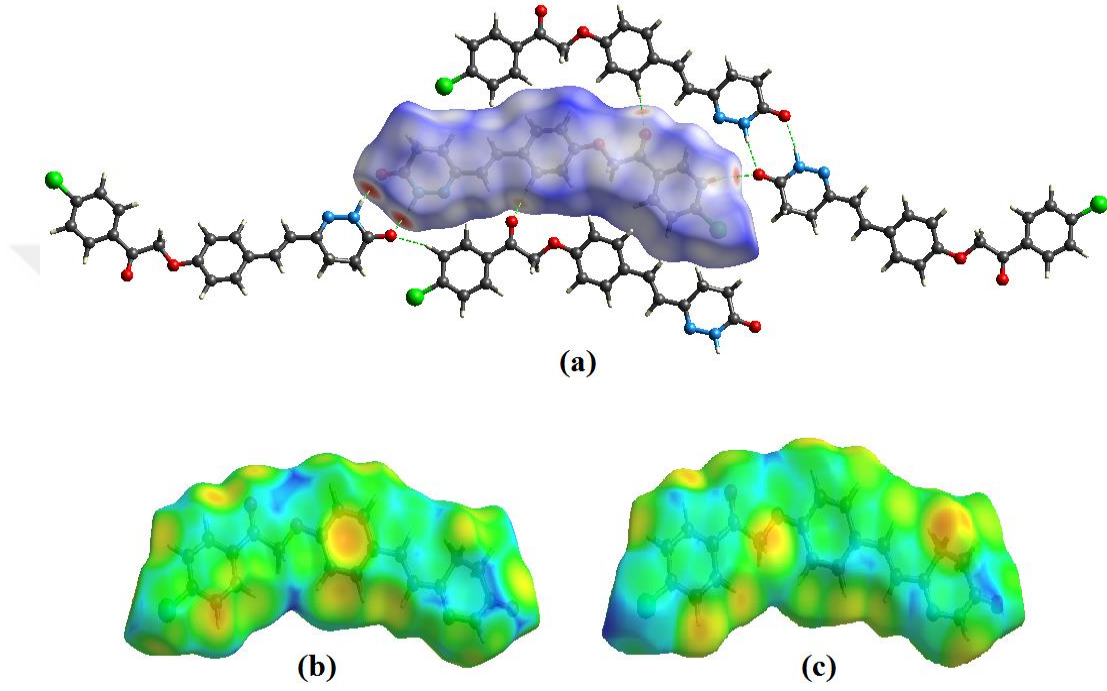
Cambridge Yapısal Veritabanında yapılan incelemeye göre (CSD, sürüm 5.40, Mart 2020 güncellemesi; Groom ve diğerleri, 2016), başlık yapısındaki ile benzer bir piridazinon parçası içeren ancak farklı ikame edicilere sahip iki yapı ortaya çıkmıştır, bunlar, 6-[2-(tiofen-2-il)etenil]-4,5-dihidropiridazin-3(2H)-on (MUCLEE; (Daoui, Çınar, El Kalai, Saddik, *vd.*, 2019) ve (E)-6-(4-hidroksi-3 -metoksifenil)etenil-4,5-dihidropiridazin-3(2H)-bir (LOSSOE; (Daoui, Baydere, El Kalai, Saddik, *vd.*, 2019)). Piridazin halkasındaki N2–H2 $\cdots$ O3ⁱ bağ uzunluğu 2.891(4)Å iken MUCLEE'de incelediğimiz kristal, piridazin halkasındaki N1–H1 $\cdots$ O1ⁱ hidrojen bağ uzunluğunun 2.899(3)Å olduğu bulunmuştur. O3=C20 bağ uzunluğu 1.241(4)Å'dır. Çalıştığımız kristalde N1–N2, N2–C20 ve O2–C8 bağ uzunlukları sırasıyla 1.406(4)Å, 1.333(5)Å ve 1.411(4)Å'dır, LOSSOE'de O1=C1 bağ uzunluğu 1.2316 (14)Å'dır. N3–C4, N2–N3 ve N2–C1 bağ uzunlukları sırasıyla 1.3464 (15)Å, 1.3877 (14)Å ve 1.2830 (15)Å'dır.

4.1.2. C₂₀H₁₇ClN₂O₃ Kristalinin Hirshfeld Yüzey Analizi

Moleküller arası temasları görselleştirmek ve incelemek için, Crystal Explorer 17.5 (Turner *vd.*, 2017) kullanılarak başlık bileşiğinin bir Hirshfeld yüzey analizi

yapılmıştır.

Hirshfeld yüzey analizinde Üç boyutlu d_{norm} yüzeyleri, -0.484 (kırmızı) ile 1.403 (mavi) arasında sabit bir renk skalası üzerinde eşlenmiştir. Yüzeydeki soluk kırmızı noktalar kısa bağlantıları temsil eder ve negatif d_{norm} değerleri N—H...O ve C—H...O etkileşimlerine karşılık gelir (Tablo 4.1). d_e ve d_i üzerinde haritalanan yüzeyler şekil 3.b ve 3.c'de sunulmuştur.



Şekil 4.3. C₂₀H₁₇ClN₂O₃ molekülünün (a) d_{norm} Hirshfeld yüzeyi ve moleküller arası bağlar (b) d_i haritası and (c) d_e haritasıdır.

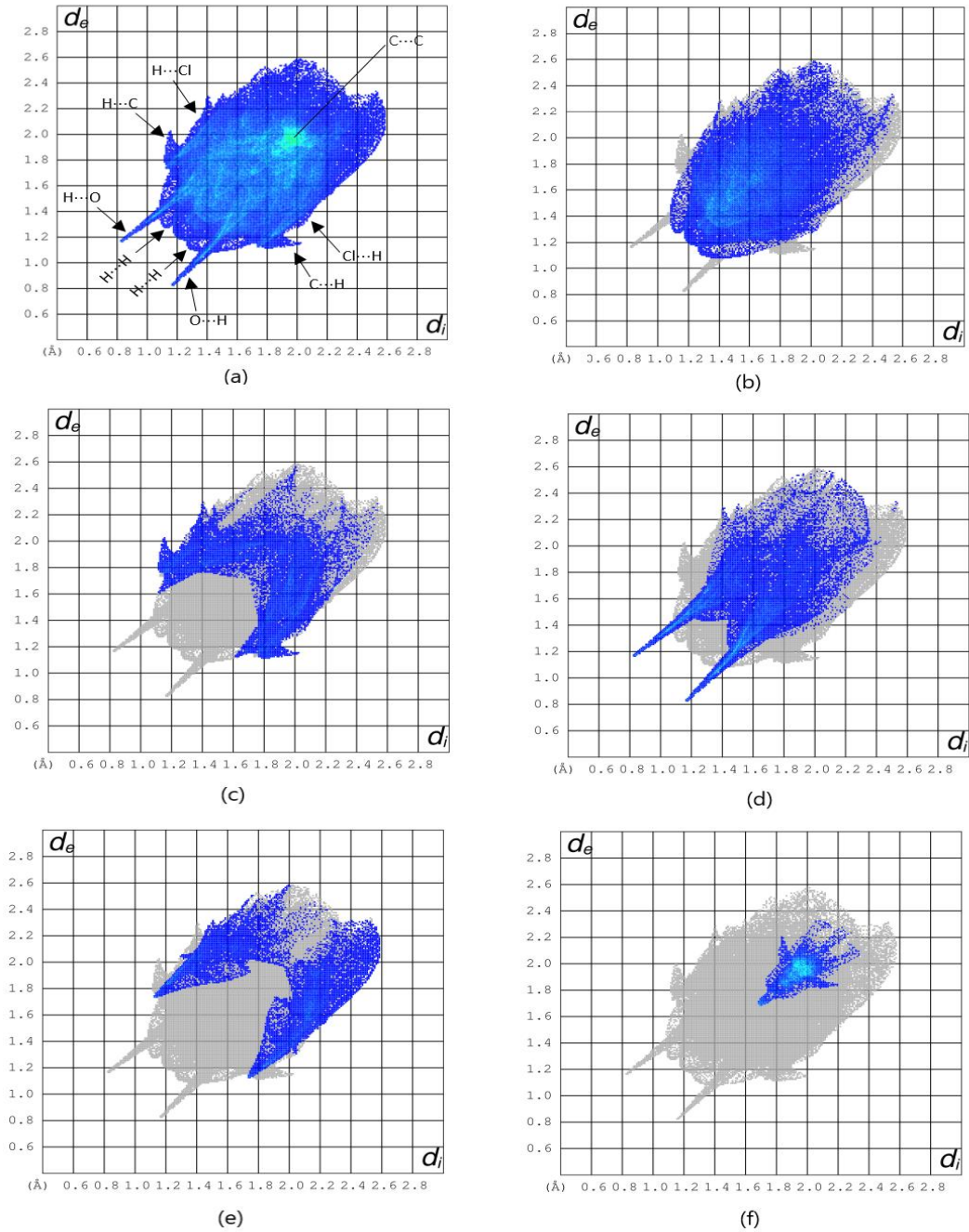
Şekil 4.3' de, genel iki boyutlu parmak izi çizimi H...H, H...C/C...H, H...O/O...H, H...Cl/Cl...H ve C...C kontakları olarak tanımlanmıştır. Hirshfeld yüzeyine göreceli katkılarıyla. H...H, toplam kristal paketlemenin %36.5'ini oluşturan en belirgin moleküller arası etkileşimdir (Şekil 4.b).

Moleküller arası C—H...O ve N—H...O hidrojen bağından kaynaklanan H...O/O...H temasları, Hirshfeld yüzeyine %18.6'lık bir katkı sağlar. H...C/C...H etkileşimleri, Hirshfeld yüzeyine %15.4 katkı sağlar.

Hirshfeld yüzeyine bir diğer katkı ise H...Cl/Cl...H etkileşimlerindendir (%11.2) (Şekil 4.3.e). Ve C...C etkileşimleri %7.6'lık bir katkı sağlar. Şekil.4.3.f'de görülmektedir.

4.2. C₂₇H₂₁ClN₂O₂ Kristalinin XRD, IR, DFT, NMR ve Hirshfeld Bulguları

Bu bölümde (E)-4-benzil-6-(4-klorostiril)-2-(2-okso-2-feniletıl)piridazin-3(2H)-on kristaline ait teorik ve deneysel çalışmalara yer verilerek XRD, NMR, IR, DFT ve Hirshfeld bulguları grafikler ve 2D -3D görseller ile sunulmuştur.



Şekil 4.4. C₂₀H₁₇ClN₂O₃ molekülünün (a) Genel iki boyutlu parmak izi çizimi ve (b) H-H, (c) H-C/C-H, (d) H-O/O-H olarak tanımlananlar, (e) H-Cl/Cl-H ve (f) C-C etkileşimleri.

4.2.1. C₂₇H₂₁ClN₂O₂ (II) Kristalinin XRD Verileri

Kristalin 0.62 × 0.49 × 0.41 mm boyutlarındaki numunesinden elde edilen XRD bulgularıyla, yapısı şekil 4.5’de verildiği gibi görselleştirilmiştir. Sentezde beklenen yapının elde edildiği açıktır.

Anizotropik işleme tabi tutulan hidrojen olmayan atomlar, Difference-Fourier haritasında kolayca bulunmuştur. Hidrojen atomları ise geometrik olarak yerleştirilmiş anizotropik olarak arıtılmıştır. Metilen grubu hidrojenler için bağ uzunluğu C–H = 0.96Å’dır ve izotropik titreşim parametreleri $U_{izo} (H) = 1.2 U_{eş} (C)$ ’dir.

Aromatik grubu hidrojenler için bağ uzunluğu C–H = 0.93Å’dur ve izotropik titreşim parametreleri $U_{izo} (H) = 1.2 U_{eş} (C)$ ’dir. Metin grubu hidrojenler için bağ uzunluğu C–H = 0.98Å’dur $U_{izo} (H) = 1.2 U_{eş} (C)$ ’dir. Tablo 4.4’da verildiği gibi birim hücre hacmi 1109.0 (2) Å³ olup birim hücredeki molekül sayısı 2’tür.

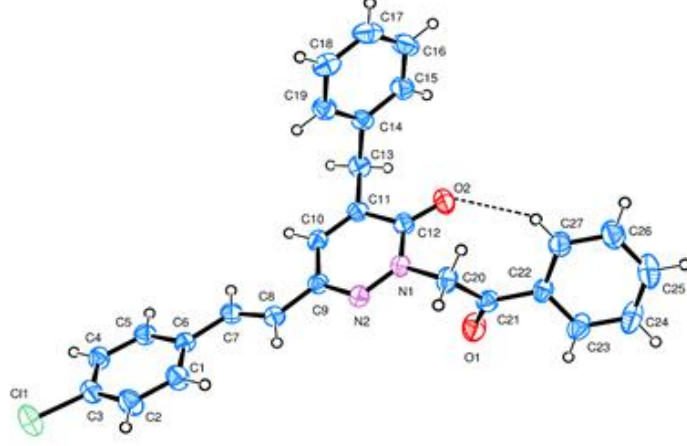
Uzay gurubu P⁻¹’dir. Triklirik sisteme ait olan yapının kafes parametreleri şu şekildedir: a = 8.8126(10) Å, b = 9.0916(11) Å, c = 14.7843(17) Å, α = 82.517(9)° β = 82.043(9)° ve γ = 71.692(9)° ve Z = 2. Moleküler yapı (Şekil 4.5’te) dört aromatik halkadan oluşur, -CH=CH- birimi ile bağlanan klorobenzen halkası (C1-C6), -CO-CH₂- birimi ile bağlanan fenil halkası (C22-C27). Ve -CH₂- birimi ile bağlanan benzil halkası (C14-C19). Bu halkalar, (C9-C12/N1/N2) merkezi piridazin halkası ile birbirine bağlanmıştır.

Molekülde, klorobenzen halkası (C1–C6), fenil halkası (C22–C27) ve benzil halkası (C14–C19), merkezi piridazin halkasına (N1/N2/C9–C12) sırasıyla 70.990(0.059)° 41.357(0.072)° ve 86.667(0.052)° açı yapmaktadır. Bu nedenle, incelediğimiz kristalde piridazin halkasının atomlarının ortalama kare sapması = 0.0122 Å’dur, Daoui ve arkadaşlarının çalışmasındaki A molekülünde piridazin halkasının diğer halkalarla 3.70 (9)° ve 10.47(8)°’ lik açı yaptığı bulunmuştur (Daoui, Faizi, Kalai, Saddik, vd., 2019).

Kristal çalışmamızda, ayrıca klorobenzen halkasının (C1-C6) atomlarının ortalama kare sapması 0.0083 Å’dır, fenil halkasının (C22-C27) atomlarının ortalama kare sapmasının 0.0064 Å olduğu bulunmuştur.

Benzil halkası (C14-C19), atomlarının ortalama kare sapması = 0.0018 Å’dır. O1-C21-C22-C27 = 147.04, C20-C21-C22-C27 = -34.10, C22-C21-C20-N1 = 144.37, O1-C21-C20-N1 = -38.31, C21-C20 burulma açıları -N1-N2 = 105.75, C20-

$N1-C12-C11 = -177.88$, $C9-C8-C7-C6 = -172.86$, $C8-C7-C6-C1 = 4.52$, $C7-C6-C1-C2 = 175.35$, $C11-C13-C14-C15 = 119.66$, $C13-C14-C15-C16 = -178.02$, $C13-C14-C19-C18 = 178.18$ açıları ve bağ mesafeleri tablo 4.5'tedir.



Şekil 4.5. %50 olasılık seviyesinde çizilmiş atom etiketleme ve yer değiştirme elipsoidleri ile $C_{27}H_{21}ClN_2O_2$ başlıktaki bileşiğin moleküler yapısı.

Tablo 4. 4. $C_{27}H_{21}ClN_2O_2$ kristalinin kristalografik verileri

Kristal veri	
Kimyasal Formül	$C_{27}H_{21}ClN_2O_2$
Formül Ağırlığı M_r (a.k.b.)	440.91
Kristal Sistemi, Uzay Grubu	Triklinik, $P\bar{1}$
Veri Toplama Sıcaklığı (°K)	296
a; b; c (Å)	8.8126 (10); 9.0916 (11); 14.7843 (17);
α; β; γ (°)	82.517 (9), 82.043 (9), 71.692 (9)
Birim Hücre Hacmi (Å³)	1109.0 (2)
Z	2
X-ışını ve Dalga Boyu (Å)	MoK; 0.71073
Çizgisel Soğurma Katsayısı μ (mm⁻¹)	0.20
Kristal Boyutları (mm)	0.62 × 0.49 × 0.41
Veri toplama	
kırınım ölçer	STOE IPDS 2
Absorpsiyon düzeltmesi	Entegrasyon
T_{min}; T_{mak}.	0.924, 0.951
Ölçülen, bağımsız ve gözlemlenen [$I > 2\sigma(I)$] yansımalar	10870, 4350, 2745
R_{int}	0.039
(sin θ/λ)_{max} (Å⁻¹)	0.617

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.040, 0.091, 0.98
Yansıma sayısı	4350
Parametre sayısı	289
$\Delta\rho_{\max}; \Delta\rho_{\min}$ (e Å ⁻³)	0.14, -0.16

Tablo 4. 5. Seçilen geometrik parametreler (Å, °)

Atom-Atom/Atom	Bağuzunluğu-bağ açısı	Atom-Atom/Atom	Bağuzunluğu-bağ açısı
Cl1—C3	1.7477 (19)	C6—C1	1.395 (2)
N1—C12	1.392 (2)	C6—C5	1.396 (2)
O1—C21	1.220 (2)	C6—C7	1.473 (2)
C9—C10	1.435 (2)	C7—C8	1.335 (2)
C9—C8	1.460 (2)	C3—C4	1.379 (2)
C11—C10	1.349 (2)	C3—C2	1.380 (3)
C11—C12	1.461 (2)	C1—C2	1.382 (3)
N2—N1—C12	126.63 (14)	N2—C9—C8	115.16 (15)
N2—N1—C20	116.67 (14)	C10—C9—C8	123.40 (16)
C12—N1—C20	116.69 (15)	C10—C11—C12	118.37 (16)
C9—N2—N1	117.21 (14)	C10—C11—C13	125.07 (16)
N2—C9—C10	121.39 (16)	C12—C11—C13	116.55 (15)
C12—N1—N2—C9	-1.8 (2)	C13—C11—C10—C9	-178.02 (14)
C20—N1—N2—C9	179.81 (14)	N2—C9—C10—C11	1.10 (2)
N1—N2—C9—C10	-0.8 (2)	C8—C9—C10—C11	178.39 (16)
N1—N2—C9—C8	-178.27 (14)	C1—C6—C7—C8	4.5 (3)

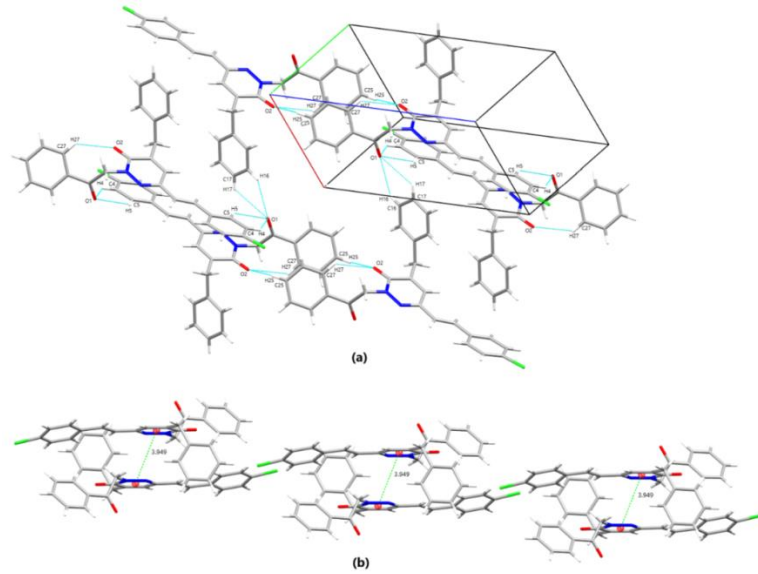
Hidrojen bağları C25—H25 $\cdots$ O2 ve C27—H27 $\cdots$ O2 bağlayarak dimer $R_2^2(12)$ yapıları meydana getirmektedir. Kristal paket, C4—H4 $\cdots$ O1ⁱ bağlarının varlığını gösterir; bağ uzunluğu, kristaldeki en uzun bağ olan 2.962 Å'dır; C5—H5 $\cdots$ O1ⁱ bağ uzunluğu 2.812 Å'dır ve bu iki bağ uzunluğu (-20 14 18) düzlemindedir. C16—H16 $\cdots$ O1ⁱⁱ bağ uzunluğu 2.886 Å, C17—H17 $\cdots$ O1ⁱⁱ bağ uzunluğu 2.859 Å bu bağ uzunlukları (14 40 16) düzlemindedir. C25—H25 $\cdots$ O2ⁱⁱⁱ bağ uzunluğu 2.672 Å ve C27—H27 $\cdots$ O2 bağ uzunluğu 2.938 Å bu bağ uzunlukları (9 -7 -1) düzlemindedir (Tablo 3 ve Şekil 2(a)). 4-Benzil-2-[2-(4-florofenil)-2-oksoetil]-6-fenilpiridazin-3(2H)-on çalışmasındaki, bu kristalde, piridazin halkasındaki C8A—H8B $\cdots$ O1Aⁱⁱⁱ bağ

uzunluğunun 3.466(3) Å, olduğunu görülmektedir (Daoui, Faizi, Kalai, Saddik, vd., 2019). Bu çalışmada piridazin halkasındaki C25—H25···O2ⁱⁱⁱ bağ uzunluğu 3.354 Å iken NOLDUQ çalışmasında olduğu gibi, dimerler C—H···O hidrojen bağları ve C—H··· π ile bağlanırlar ve *a*-ekseni yönü boyunca yığılmış sütunlar oluştururlar (NOLDUQ; (Daoui, Faizi, Kalai, Saddik, vd., 2019). Tablo 4.6.' da II kristaline ait hidrojen bağları tablosu görülmektedir. Ancak incelediğimiz kristalde, *Cg*1-*Cg*1 arasında sadece π ··· π etkileşimlerinin olduğu bulunmuştur ve bu etkileşimler (1-*X*,1-*Y*,1-*Z*) simetrisindeki moleküllerin piridazin halkalarının arasındaki merkezden merkeze olan uzaklıklar *Cg*1-*Cg*1(*Cg*1 N2/N1/C12C11C10C9 halkası) 3.9491Å'dır (Tablo 4.6 ve Şekil 4.6(b)).

Tablo 4. 6. C₂₇H₂₁ClN₂O₂ kristaline ait deneysel hidrojen bağı tablosu

D—H···A	D—H	H···A	D···A	D—H···A
C4—H4···O1 ⁱ	0.93	2.962	3.530	122.89
C5—H5···O1 ⁱ	0.93	2.812	3.485	130.10
C16—H16···O1 ⁱⁱ	0.93	2.886	3.497	124.42
C17—H17···O1 ⁱⁱ	0.93	2.859	3.482	125.45
C25—H25···O2 ⁱⁱⁱ	0.93	2.672	3.354	130.72
C27—H27···O2	0.93	2.938	3.530	122.89

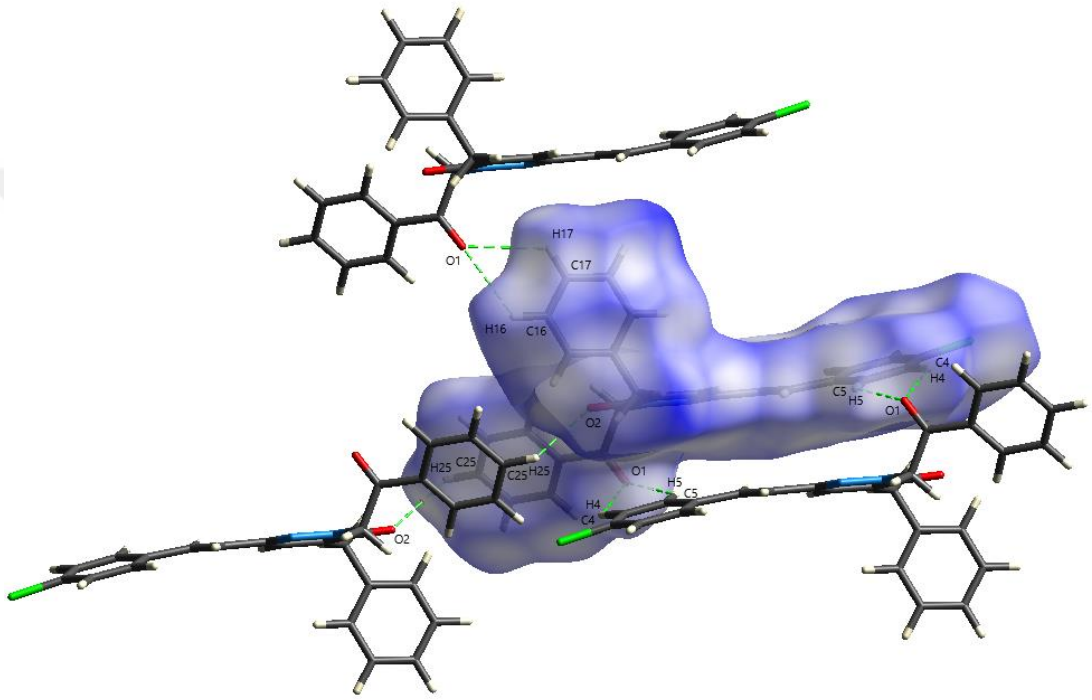
Simetri kodları: (i) -x, -y+1, -z+1; (ii) x+1, y-1, z; (iii) -x+1, -y+1, -z+2.



Şekil 4.6. (a) C₂₇H₂₁ClN₂O₂ molekülünün paket yapı diyagramı ve moleküllerarası. Kesik çizgiler hidrojen bağlarını gösterir. (b) 3.9491 Å bağ uzunluğu ile π ··· π etkileşimi.

4.2.2. C₂₇H₂₁ClN₂O₂ (II) Kristalinin Hirshfeld Yüzey Analizi

Başlıktaki bileşiğin Hirshfeld yüzey (HS) çalışması CrystalExplorer17.5 (Turner *vd.*, 2017) kullanılarak yapılmıştır. Moleküller arası temasları ve iki boyutlu parmak izlerini görselleştirmek için kullanılmıştır. Kısa atomlar arası bağlantılar ve donör ve/veya alıcı rollerindeki atomların çevresi parlak kırmızı bölgeler ile gösterilir. Şekil 4.7'te d_{norm} üzerinde haritalanan Hirshfeld yüzeyindeki parlak kırmızı noktalar, C25-H25...O2 hidrojen bağının kısa mesafelerine karşılık gelmektedir.



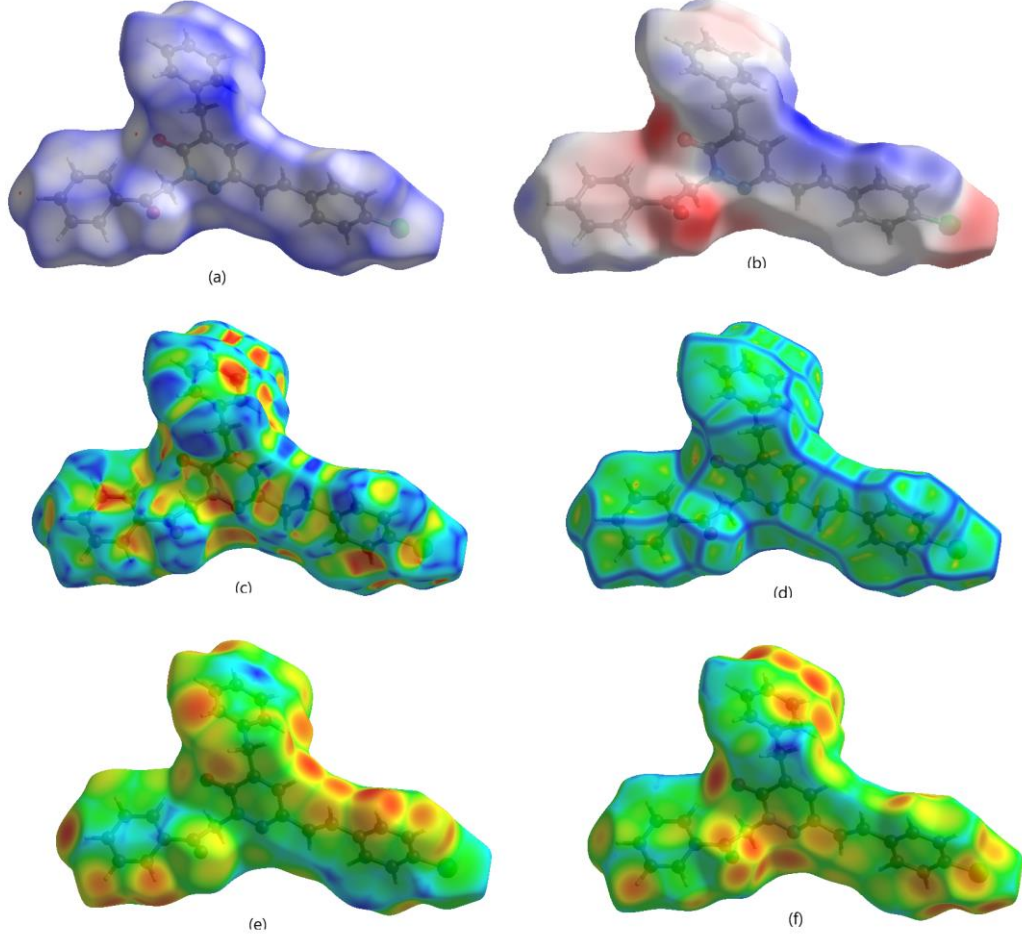
Şekil 4.7. C₂₇H₂₁ClN₂O₂ (II) molekülünün Hirshfeld yüzeyi ve moleküller arası bağlar.

Normalleştirilmiş temas mesafesi d_{norm} aşağıdaki ifade (4.1) ile tanımlanabilir ve hesaplanabilir.

$$\frac{d_i - r_i^{\text{vdw}}}{r_i^{\text{vdw}}} + \frac{d_e - r_e^{\text{vdw}}}{r_e^{\text{vdw}}} \quad (4.1)$$

Yüzeyin dışındaki ve içindeki en yakın atomdan uzaklık, önceki denklemde d_i ve d_e ile gösterilir şekil 4.8(e) ve şekil 4.8(f)'te gösterildiği gibi normalleştirilmiş temas mesafesinden d_{norm} hesaplamak için her iki değer de kullanılır (Albayati *vd.*, 2020). Şekil (4a-f), haritalanmış Hirshfeld yüzeylerini göstermektedir: (a) d_{norm} (-0.0092 - 1.3955 a.u.), (b) elektrostatik potansiyel (HF/STO-3G yöntemi ile hesaplanmıştır), (c) şekil indeksi (-1.000 - 1.000 a.u.), (d) kavislilik haritası (-4.0000 - 4.0000 a.u.), (e) d_i (1.1166 - 2.6046 a.u.), (f) d_e (1.1162 - 2.6149 a.u.). Olmak üzere 492.87 Å²'lik

bir yüzey alanı mevcuttur ve hesaplanan hacim $544.92 \text{ \AA}^3$ tür. Hirshfeld yüzeyinde d_{norm} üzerine çizilmiş üç renkli bölge vardır (Şekil 4.8(a)). Van der Waals yarıçaplarının toplamından daha kısa veya daha uzun uzunluklara sahip kontaklara karşılık gelecek şekilde beyaz, mavi ve kırmızı renkler ile gösterilir (Venkatesan vd., 2016).



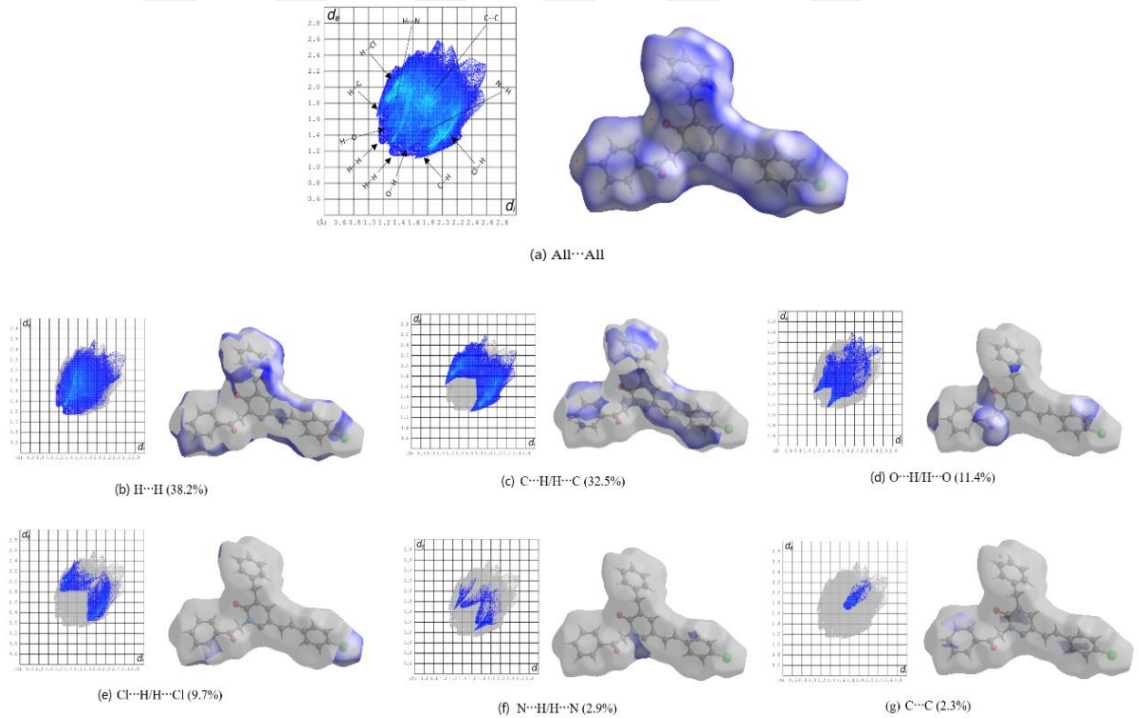
Şekil 4.8. (a) Başlıktaki bileşiğin moleküller arası etkileşimlerini görselleştirmek için d_{norm} üzerinde haritalanmış Hirshfeld yüzeyi, (b) Başlık bileşiğinin elektrostatik potansiyel enerji düzeylerinin üç boyutlu yüzeyinin bir görünümü, (c) şekil endeksi haritası, (d) kavislilik haritası (e) d_i haritası ve (f) d_e başlık molekülünün haritası.

Elektrostatik potansiyel (ESP), çeşitli kimyasal sistemlerde reaktif davranışı ve moleküller arası etkileşimleri değerlendirmek ve tahmin etmek için yaygın olarak kullanılmaktadır (Gautam vd., 2014).

Hirshfeld yüzeyindeki elektrostatik potansiyel (Spackman, McKinnon ve Jayatilaka, 2008), (Şekil 4.8.(b)) üzerinde çizilen mavi ve kırmızı bölgeler, sırasıyla pozitif (hidrojen bağı verici) ve negatif (hidrojen bağı alıcısı) elektrostatik potansiyellere karşılık gelir. Şekil indeksindeki dışbükey mavi bölgeler hidrojen

verici grupları ve içbükey kırmızı bölgeler hidrojen alıcı grupları sembolize etmektedir (Şekil 4.8. (b)). Şekil 4.8. (c)'de ise koyu mavi ile renklendirilmiş, düzlemsel olmayan kavisli bölgeler görülmektedir.

Genel parmak izi haritaları ve, $H\cdots H$, $C\cdots H/H\cdots C$ ve $O\cdots H/H\cdots O$, $Cl\cdots H/H\cdots Cl$, $N\cdots H/H\cdots N$ ve $C\cdots C$ bağlantıları Hirshfeld yüzeyine göreceli katkıları ile birlikte (Şekil 4.9(a-g))'de gösterilmiştir. $H\cdots H$ en önemli moleküller arası etkileşimdir ve toplam kristal paketlenmesinin %38.2'sini oluşturur (Şekil 4.9(b)). $C\cdots H/H\cdots C$ kontakları (Şekil 4.9(c))'de gösterilmiştir ve Hirshfeld yüzeyine %32.5 katkıda bulunur. Kristalde meydana gelen $C-H\cdots O$ hidrojen bağlarıyla uyumlu olarak, $H\cdots O/O\cdots H$ kontakları genel Hirshfeld yüzeyine %11.4 katkıda bulunur ve bölgesinde bir çift keskin sivri uç ile temsil edilir. $d_e + d_i \sim 2.671\text{Å}$ (Şekil 4.9(d)). $Cl\cdots H/H\cdots Cl$ kontakları Hirshfeld yüzeyine %9.7 katkıda bulunur, (Şekil 4.9(e)). $N\cdots H/H\cdots N$ kontakları Hirshfeld yüzeyine %2.9 katkıda bulunur, (Şekil 4.9(f)). $C\cdots C$ kontakları Hirshfeld yüzeyine %2.3 katkıda bulunur, (Şekil 5(g)). Tablo 4.7'te listelenen diğer kontaklar, her biri %2.0'dan daha az katkıda bulunduğundan, hesaplanan yüzey üzerinde düşük etkiye sahip olarak kabul edilir.



Şekil 4.9. (a) $C_{27}H_{21}ClN_2O_2$ molekülünün sırasıyla; tüm etkileşmelerin 2 boyutlu parmak izi haritası, (b) $H\cdots H$, (c) $H\cdots C/C\cdots H$, (d) $H\cdots O/O\cdots H$, (e) $H\cdots Cl/Cl\cdots H$, (f) $N\cdots H/H\cdots N$ ve (g) $C\cdots C$ etkileşmelerine ait parmak izi haritası.

Tablo 4.7. $C_{27}H_{21}ClN_2O_2$ için atomlar arası temasların genel HS'ye yüzde katkıları.

İletişim Türü	Yüzde katkı
H···H	38.2%
C···H/H···C	32.5%
O···H/H···O	11.4%
Cl···H/H···Cl	9.7%
N···H/H···N	2.9%
C···C	2.3%
C···N/N···C	1.6%
Cl···O/O···Cl	0.6%
Cl···C/C···Cl	0.5%
C···O/O···C	0.1%

4.2.3. Mulliken Atom Yükleri

Tablo 4.8, II molekülü için DFT/B3LYP/6-311G(d,p) kullanılarak hesaplanan Mulliken yüklerini gösterir. Mulliken atomik yükü, diğer moleküler etkileşimlere karşı nötr bölgelerin yanı sıra nükleofilik veya elektrofilik bölgeleri belirlemede çok iyidir.

Tablo 4. 8. $C_{27}H_{21}ClN_2O_2$ kristalindeki atomların kısmi Mulliken yükleri

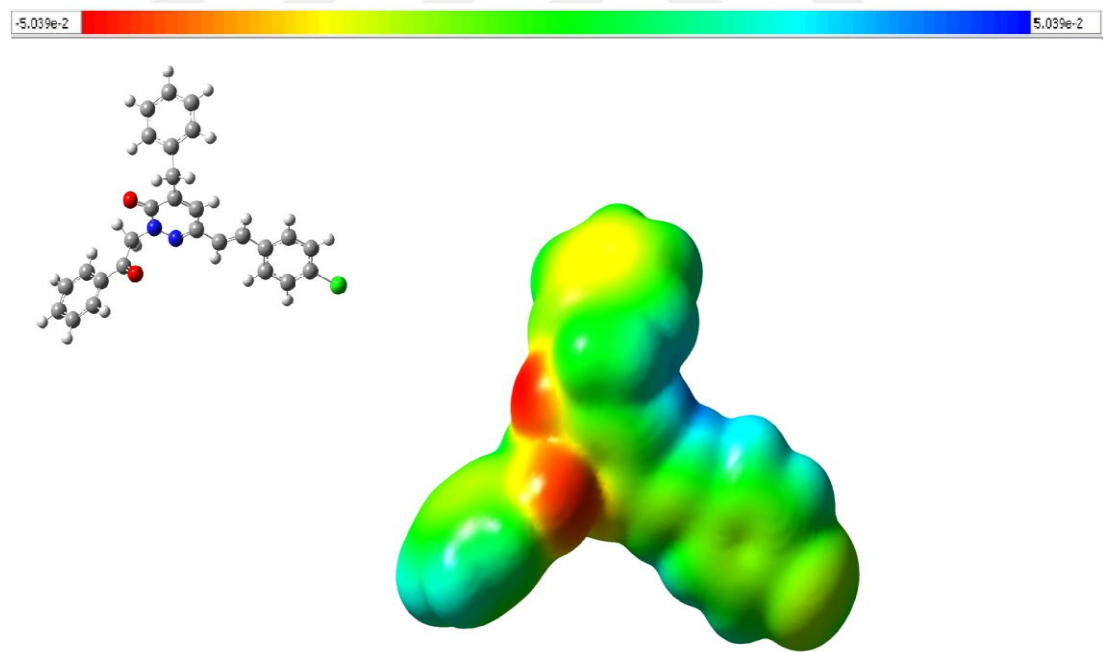
Atom	Yük	Atom	Yük	Atom	Yük	Atom	Yük
Cl	-0.0728	C14	-0.1447	H4	0.1075	H16	0.0825
O2	-0.3895	C13	-0.0727	C19	-0.0375	C17	-0.0739
N1	-0.3183	H13A	0.1190	H19	0.0753	H17	0.0801
N2	-0.2001	H13B	0.1281	C1	-0.0243	C2	0.0546
O1	-0.2954	C8	-0.0491	H1	0.0893	H2	0.1069
C6	0.0894	H8	0.0851	C15	-0.0099	C26	-0.0852
C11	-0.2258	C21	0.2132	H15	0.0720	H26	0.0854
C10	0.0447	C3	-0.2688	C27	0.0019	C25	-0.0553
H10	0.0827	C5	-0.0505	H27	0.0950	H25	0.0870
C6	-0.1003	H5	0.0820	C23	-0.0049	C24	-0.0857
C7	-0.0492	C20	-0.0062	H23	0.0898	H24	0.0881
H7	0.0805	H20A	0.1439	C18	-0.0804		
C12	0.5005	H20B	0.1399	H18	0.0802		
C22	-0.1756	C4	0.0575	C16	-0.0860		

II molekülü tüm hidrojen atomları, DFT-B3LYP sonucumuza göre pozitif yüklüdür. Azot atomuna yakın olan karbona bağlı hidrojen atomlarının 0.1439 a.u ve 0.1399 a.u. değerleri ile yüksek pozitif yüke sahip oldukları bulunmuştur (Sırasıyla H20A ve H20B için). Ayrıca, C=O grupları oksijen atomlarının negatif yükü 0.3895 a.u ve 0.2954 a.u.'dur.

II molekülü B3LYP/6-311G(d,p) ile oluşturulan moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) yüzeyi (Şekil 4.10'de) gösterilmektedir. Biraz elektronca zengin, biraz elektron eksik ve elektron eksik bölgeler belirtilmiştir. Bu bölgeler MEP yüzeyinde sırasıyla kırmızı, sarı, açık mavi ve mavi renklerle gösterilmektedir. Sadece oksijen atomu çiftinin, etraflarındaki bölgenin elektron açısından zengin (kırmızı) olduğu görülmektedir.

Molekülün elektron eksikliği olan (mavi) kısmı hidrojen atomu H7 ile çevrelenmiştir ve hidrojen atomları H5, H4, H1, H2, H25 ve H24'ün hafif elektron eksikliği olduğu (açık mavi) bulunmuştur.

Daha az elektronlu bölgeler sarı ile gösterilirken nötr (sıfır potansiyel) bölgeler yeşil ile gösterilirdir.



Şekil 4.10. $C_{27}H_{21}ClN_2O_2$ Kristalinin moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritası.

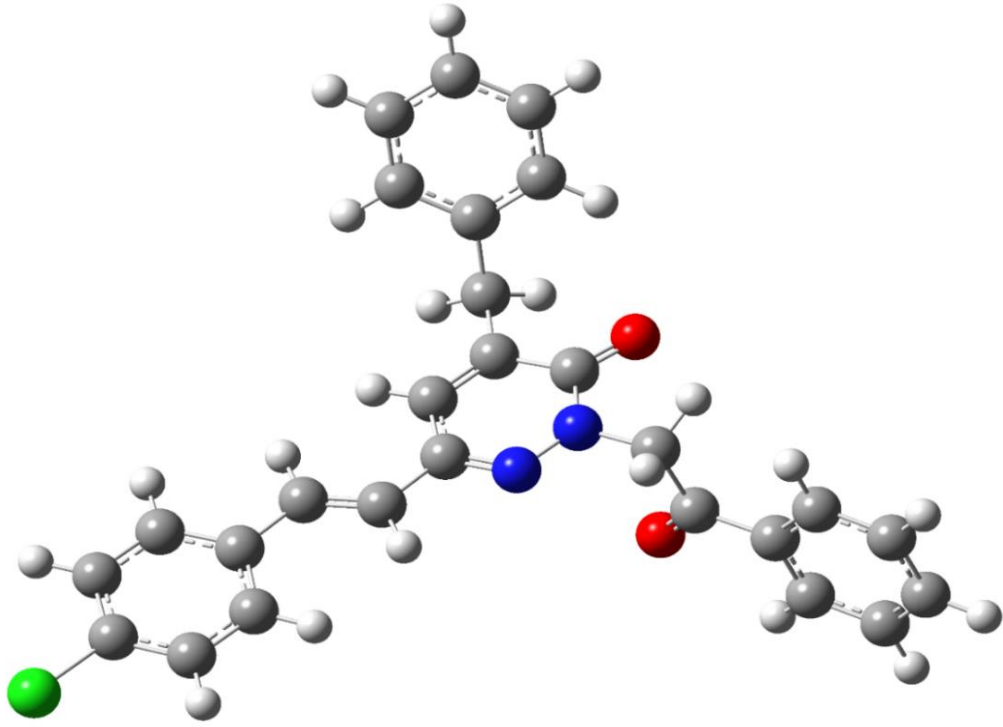
4.2.4. $C_{27}H_{21}ClN_2O_2$ Kristalinin DeneySEL (XRD) ve Teorik (DFT) Bağ Uzunlukları, Bağ Açıları, Torsiyon Açıları

Teorik hesaplamalar, bileşik için herhangi bir simetriyi kısıtlamadan kişisel bir bilgisayarda GAUSSIAN03 (Frisch vd., 2004) paketi kullanılarak yapılmıştır.

B3LYP kullanılarak optimize edilmiş başlık kristalinin gaz fazı geometrisi ile kristalografik araştırmanınki kısaca karşılaştırılmıştır.

II molekülünün optimize geometrisi, (Şekil 4.11)'de gösterilmektedir. Tablo 4.4'te, deneysel kristal yapı verilerine kıyasla yapısal parametreleri özetlemektedir. Piridazinon halkası için, C12-O2 = 1.230(2) Å (XRD), 1.229 Å (DFT), C6-N2 = 1.320(2) Å (XRD), 1.320 Å (DFT), C10-C11 bağ uzunlukları = 1.349(2) Å (XRD), 1.473 Å (DFT), bir çift bağ karakterinin varlığını doğrulamaktadır.

Piridazinon halkasının deneysel N-N bağ uzunluğu ise tek bağ karakterine sahiptir ve izole edilmiş piridazin halkasında 1.33 Å olarak verilir (El Kalai, Çınar, vd., 2021). Mevcut durumda, II molekülündeki piridazinon halkasındaki N1-N2 bağ uzunluğunun 1.357(19) Å (XRD), 1.357 Å (DFT) olduğu bulunmuştur.



Şekil 4.11. Başlıktaki bileşiğin B3LYP için optimize edilmiş geometrileri (bağ uzunlukları Å° cinsinden mavi, klor yeşil, oksijen kırmızı, karbon gri, hidrojen beyaz).

Piridazin halkasında hesaplanan C–C bağ uzunluğu, deneysel sonuç 1.349–1.461 Å'ya benzer şekilde 1.349–1.460 Å arasında değişir. Benzer şekilde, klorobenzen halkasının C-C bağ uzunluğu 1.3819-1.3960 Å arasında değişir, bu değerler de deneysel XRD değerleri 1.380(3)-1.396(2) Å ile benzerdir.

Diğer C–C bağ uzunluklarıyla karşılaştırıldığında, XRD tarafından C10–C11 bağ uzunluğu en düşük değere (1.349 (2) Å) ve C11-C13 bağ uzunluğu en yüksek değere (1.507 (2) Å) sahiptir. Ancak mevcut durumda, fenil halkası ve klorobenzen

halkasındaki bağ açıları C17-C18-C19 = 120.3(2)° (XRD), 120.2° (DFT), C16-C15-C14 = 120.6(2)° (XRD), 120.6° (DFT) ve C1-C6-C5 = 117.51(16)° (XRD), 119.4° (DFT) dir.

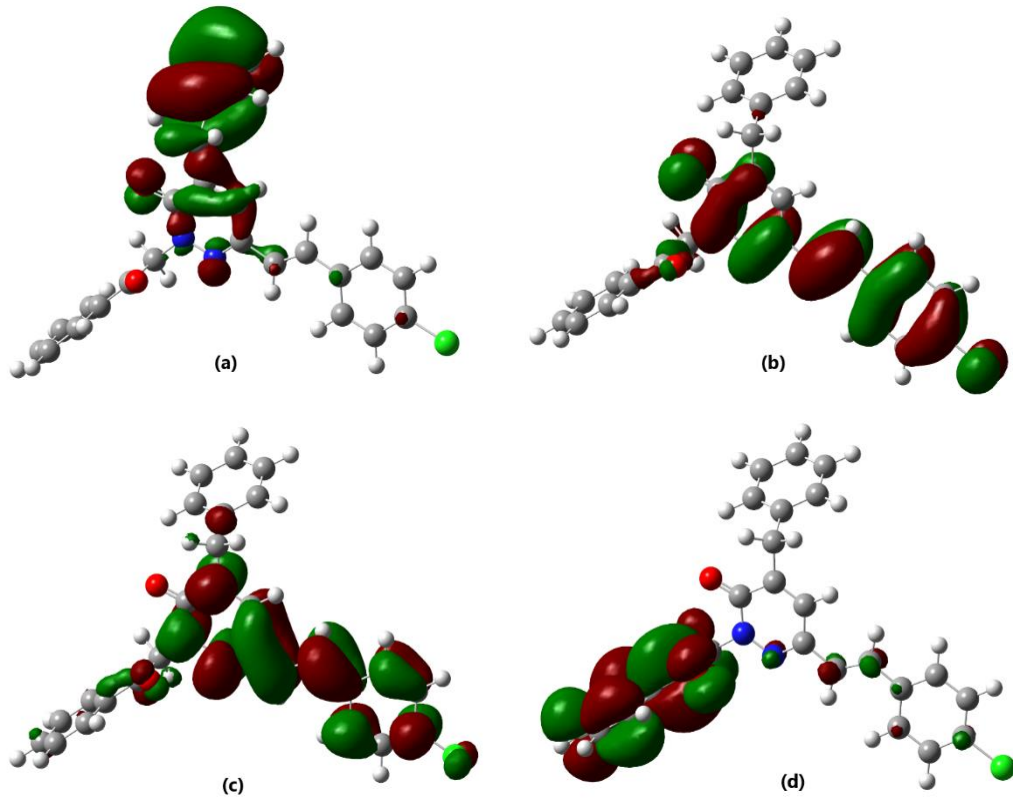
Piridazinon halkası için iki molekülden oluşan başka bir çalışmaya göre (Daoui, Faizi, Kalai, Saddik, vd., 2019) bağ açıları N2A-N1A-C9A = 126.8(15)°,

Tablo 4. 9. C₂₇H₂₁ClN₂O₂'ün deneysel ve hesaplanmış geometrik parametreleri

Bağ uzunluğu (Å)	Deneysel	Teorik	Bağ uzunluğu (Å)	Deneysel	Teorik
Cl1—C3	1.7477(19)	1.7477	C9—N2—N1	117.21(14)	117.21
N1—C12	1.392(2)	1.3916	N2—C9—C10	121.39(16)	121.39
O1—C21	1.220(2)	1.2196	N2—C9—C8	115.16(15)	115.146
C9—C10	1.435(2)	1.435	C10—C9—C8	123.40(16)	123.40
C9—C8	1.460(2)	1.4605	C10—C11—C12	118.37(16)	118.37
C11—C10	1.349(2)	1.3492	C10—C11—C13	125.07(16)	125.06
C11—C12	1.461(2)	1.4606	C12—C11—C13	116.55(15)	116.55
C6—C1	1.395(2)	1.3948	C12—N1—N2—C9	-1.8(2)	-1.8033
C6—C5	1.396(2)	1.396	C20—N1—N2—C9	179.81(14)	179.80
C6—C7	1.473(2)	1.4733	N1—N2—C9—C10	-0.8(2)	-0.7801
C7—C8	1.335(2)	1.3348	N1—N2—C9—C8	-178.27(14)	-178.269
C3—C4	1.379(2)	1.3788	C12—C11—C10—C9	1.0(2)	0.9666
C3—C2	1.380 (3)	1.3794	C13—C11—C10—C9	-178.02(14)	-178.030
C1—C2	1.382 (3)	1.3819	N2—C9—C10—C11	1.10(2)	1.1135
N2—N1—C12	126.63(14)	126.6224	C8—C9—C10—C11	178.39(16)	178.39
N2—N1—C20	116.67(14)	116.6608	C1—C6—C7—C8	4.5(3)	4.5635
C12—N1—C20	116.69(15)	116.6986	C5—C6—C7—C8	-178.81(17)	-178.794

O2A-C9A-N1A = 120.4(17)°, N1A-C9A-C10A = 113.9(17)°, N2A-C12A-C11A = 120.5(17)°, N2B-N1B-C9B = 126.7(14)°, O2B-C9B-N1B = 120.1(16)°, N1B-C9B-C10B = 114.6(14)°, N2B-C12B-C11B = 120.9(14)° sırasıyla moleküller için verilmiştir.

II molekülünde karşılık gelen bağ açıları N2-N1-C12 = 126.6(14)° (XRD), 126.6° (DFT), O2-C12-N1 = 119.6(17)° (XRD), 119.6° (DFT), N1-C12-C11 = 114.8(15)° (XRD), 114.8° (DFT) ve N2-C9-C10 = 121.3(16)° (XRD), 121.3° (DFT) (Tablo 4.9) olarak bulunmuştur.



Şekil 4.12. $C_{27}H_{21}ClN_2O_2$ kristalinin HOMO-LUMO şekli

$C_{27}H_{21}ClN_2O_2$ kristalinin E_{HOMO} enerjisi -5.973 eV, E_{LUMO} enerjisi -2.092 eV olarak hesaplamalı yöntemlerle bulunmuştur.

Şekil 4.12’de orbitallerin görünümü verilmekte olup Tablo 4.10’da değerler tablo halinde gösterilmiştir.

Bu bileşikteki 3.881 eV’lik küçük HOMO-LUMO enerji boşluğu kimyasal reaktivitenin güçlü olduğunu ve kinetik stabilitenin zayıf olduğunu göstermektedir. Elektronegatiflik değeri 4.033 eV, 1.941 eV’luk kimyasal sertlik değeri, 0.258 eV’luk kimyasal yumuşaklık değeri elde edilmiştir.

4.2.5. $C_{27}H_{21}ClN_2O_2$ Kristalinin (II) 1H NMR ve ^{13}C NMR Bulguları

1H NMR (300 MHz, Kloroform -d) δ 7.98 – 7.87 (m, 2H_{4et6}), 7.76 – 7.47 (m, 2H_{1et3}), 7.37 – 7.17 (m, 10H_{fenil}), 7.08 (t, J = 1.3 Hz, 1H₇), 6.82 (s, 1H₁₁), 6.78 (s, 1H₈), 5.54 (s, 2H₁₇), 3.89 (d, J = 1.3 Hz, 2H₁₉). ^{13}C NMR (75 MHz, Kloroform -d) δ 142.94, 137.09, 134.98, 134.42 (d, J = 7.9 Hz), 133.87, 131.20, 129.63 (d, J = 16.8 Hz), 129.28 – 128.72 (m), 128.10 (d, J = 5.4 Hz), 126.96, 126.55, 124.75, 58.33, 36.14.

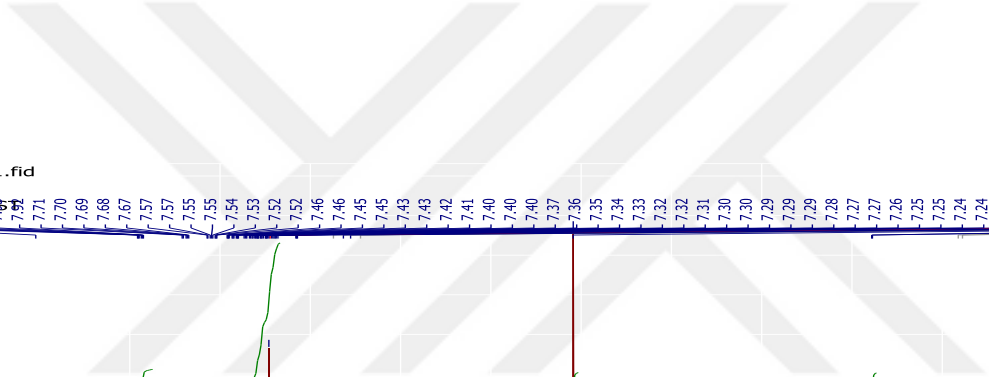
Tablo 4. 10. (E)-4-benzil-6-(4-klorostiril)-2-(2-okso-2-feniletıl)piridazin-3(2H)-on yapısının kimyasal aktivite, sertlik ve yumuşaklık değeri

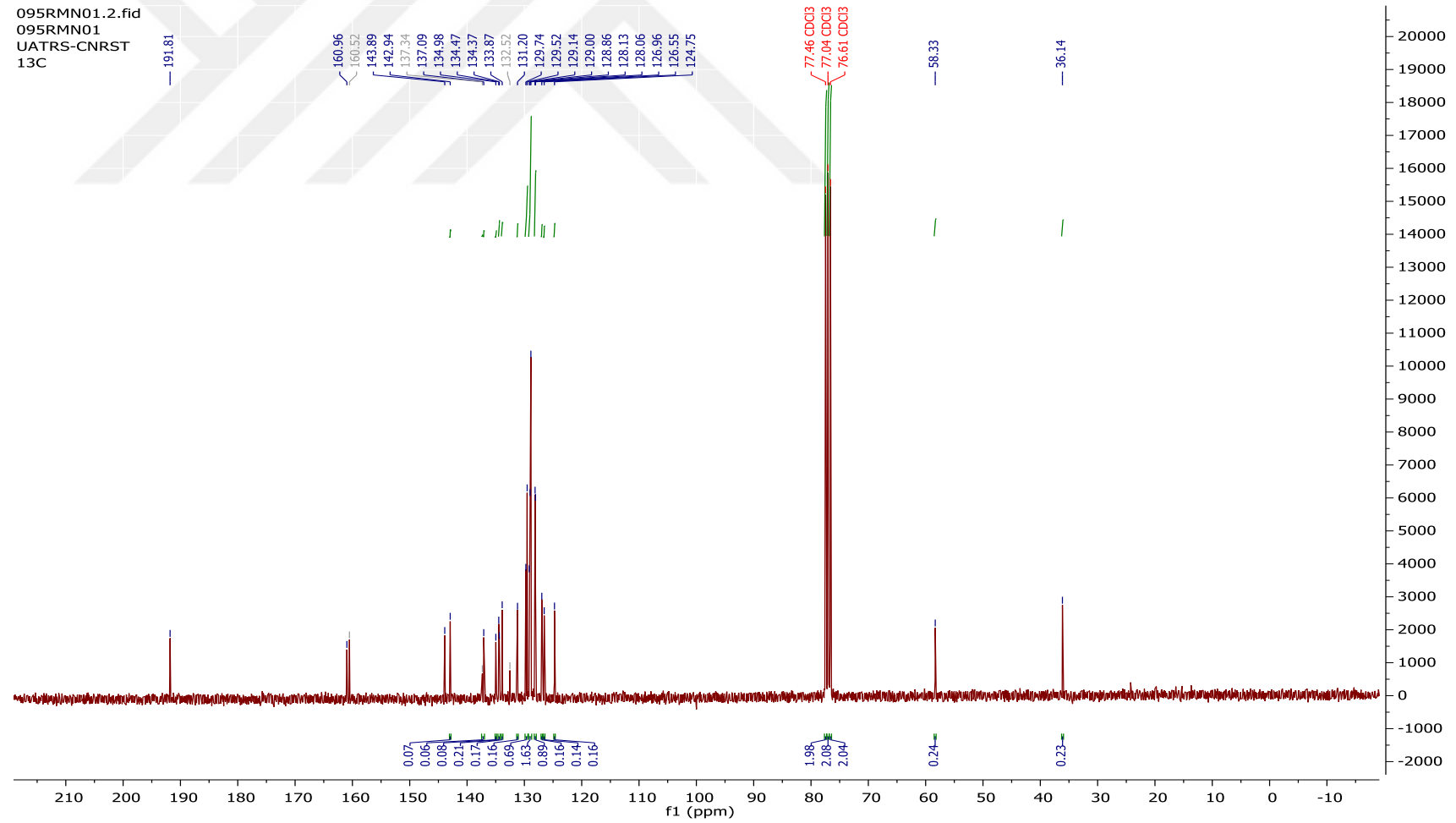
Moleküler Elektronik Özellikler DFT/B3LYP/6-31G(d,p)	(eV)
E_{LUMO}	-2.092
E_{HOMO}	-5.973
Enerji, aralığı $ E_{HOMO}-E_{LUMO} $	3.881
İyonizasyon enerjisi ($I = -E_{HOMO}$)	5.973
Elektron ilgisi ($A = -E_{LUMO}$)	2.092
Kimyasal sertlik ($\eta = (I-A)/2$)	1.941
Kimyasal yumuşaklık ($\zeta = 1/2\eta$)	0.258
Elektronegatiflik ($\chi = (I+A)/2$)	4.033
Kimyasal potansiyel ($\mu = -(I+A)/2$)	-4.033
Elektrofilik indeks ($w = \mu^2/2\eta$)	4.190
Maksimum ücret aktarım endeksi ($\Delta N_{max} = -\mu/\eta$)	2.078

$C_{27}H_{21}ClN_2O_2$ 'nin proton NMR spektrumu, sırasıyla metilen (-CH=CH-) ve protonlarına bağlı olarak δ 6.78 ve 6.82 ppm'de tekli pik karşılık gelmektedir. Metilen grubu (-CH₂-) δ 3.89 ppm'de ikili (doublet) pik karşılık gelmektedir. Metilen grubu (-CH₂-) δ 5.54 ppm'de birli pik karşılık gelmektedir.

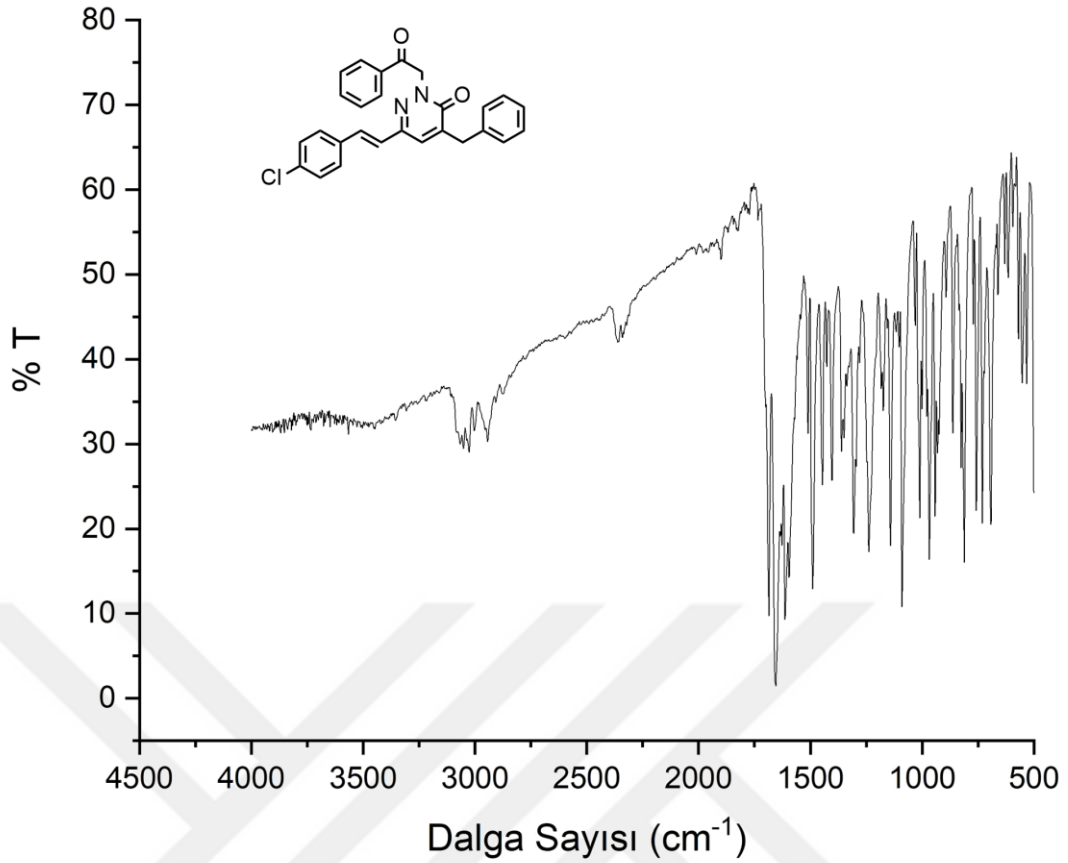
Aromatik protonların kimyasal kaymaları 7.08 ppm'de üçlü, 7.37-7.17 ppm'de, 7.76-7.47 ppm'de, 7.98-7.87 ppm'de arasındaki normal aralıkta üçlü pik olarak ortaya çıkmaktadır (Şekil 4.13).

Karbon NMR spektrumu 36.14, 58.33 ppm'de metilen grubu kimyasal kaymayı göstermektedir. 124.75 ppm'de sinyaller metilen grubu kimyasal kaymaları için atanmaktadır (-CH=CH-). Başlık bileşiğinin aromatik karbon kimyasal değişimleri 142.94-134.42, 129.28-128.10, ve 133.87-129.63 aralığında ortaya çıkmaktadır (Şekil 4.14).





Şekil 4.14. $C_{27}H_{21}ClN_2O_2$ (II) kristalinin ait ^{13}C NMR



Şekil 4.15. $C_{27}H_{21}ClN_2O_2$ molekülüne ait FT-IR spektrumu

4.2.6. $C_{27}H_{21}ClN_2O_2$ (II) Kristalinin IR Verileri

FT-IR spektrumlarında bu molekül için 860.3, 858.4, 827.5, 810.1, 754.2, 752.3, 727.2, 279.1, 719.5, 688.7, 678.9, 628.8, 574.8, 574.8, 572.9, 547.8, 532.4 ve 501.5 cm^{-1} 'de CH düzlem dışı bükülme titreşimleri görülmektedir. 1687.8, 1656.9 cm^{-1} 'de moleküllerdeki piridazinon halkasının $\nu(C=O)$ titreşim gerilimi, deneysel Kızılötesi spektrumun en güçlü bantlarından biri olarak görülmektedir. 3026.4-3064.9 cm^{-1} ' de gözlenen pik aromatik grubu gerilme titreşimlerine aittir. 1512.2, 1492.9, 1448.6, 1444.7 ve 1406.2 cm^{-1} 'de gözlenen bandlar ise vinil ve benzendeki $\nu(C=C)$ titreşimlerine karşılık gelmektedir (Şekil 4.15).

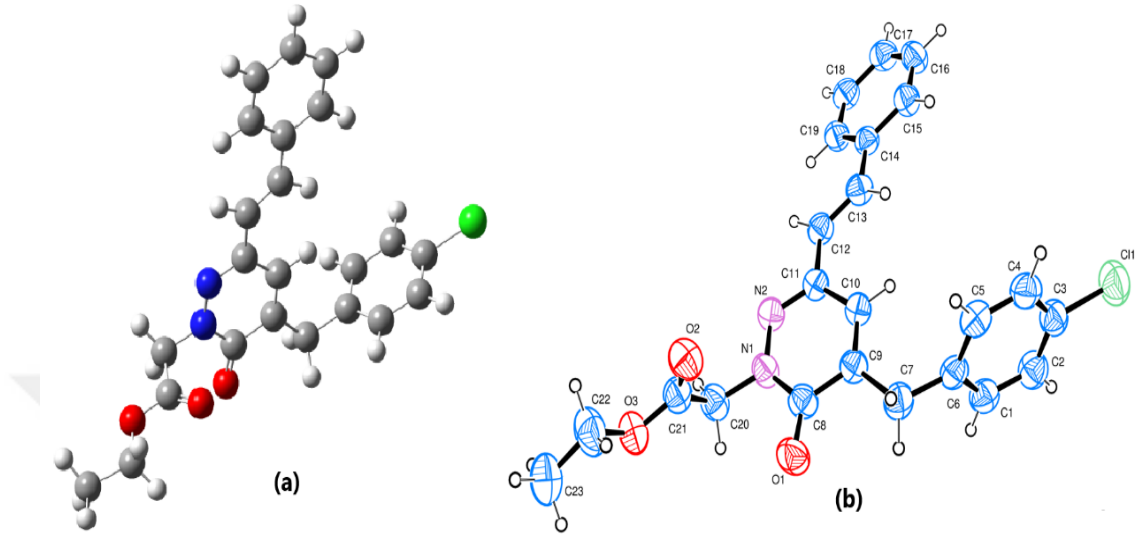
4.3. $C_{23}H_{21}ClN_2O_3$ Kristalinin XRD, DFT, Hirshfeld, IR, NMR

Spektrometrisi Bulguları

Bu bölümde etil 2-(5-(4-klorobenzil)-6-okso-3-fenilpiridazin-1(6H)-il)asetat kristaline ait teorik ve deneysel çalışmalara yer verilerek XRD, IR, NMR, DFT ve Hirshfeld bulguları çizelgeler, grafikler ve 2D-3D görseller ile sunulmuştur.

4.3.1. C₂₃H₂₁ClN₂O₃ (III) Kristalinin XRD Verileri

Kristalin 0.59 × 0.48 × 0.33 mm boyutlarındaki numunesinden elde edilen XRD bulgularıyla, yapısı şekil 4.16'de verildiği gibi görselleştirilmiştir. Sentezde beklenen yapının elde edildiği açıktır.



Şekil 4.16. (a) Başlıktaki bileşiğin optimize edilmiş yapıları. (b) Başlıktaki bileşiğin moleküler yapısı, atom etiketli yer değiştirme elipsoidleri ile %50 olasılık seviyesinde çizilir.

Kristal verileri, veri toplama ve yapı iyileştirme detayları tablo 4.10'de özetlenmiştir. Başlık bileşiği C₂₃H₂₁ClN₂O₃ ortorombik uzay grubu Pbca içinde a = 15.1469 (11) Å, b = 10.3774 (9) Å, c = 26.607 (3) Å, α=90° β=90° γ=90° ve Z = 8.

Kristal iki aromatik halka içerir, -CH₂- birimi ile bağlanan klorobenzen halkası (C1-C6), -CH=CH- birimi ile bağlanan fenil halkası (C14-C19) ve merkezi piridazin halkası (C8-C11/N1/N2) ile bağlanırlar. Piridazin halkası (C8-C11/N1/N2) ve sübstitüe edilmemiş fenil halkası (C14-C19) birbirine göre bükülür ve 22.303 (0.122)°'lik bir dihedral açı oluşturur; kloro ikameli fenil halkası (C1-C6) piridazin halkasına 85.290(0.081)° eğimlidir.

Piridazin halkasının atomları C10 ve N2 (r.m.s = 0.0062Å), sırasıyla hem pozitif hem de negatif yönlerde düzlemsellikten C10 ve N2 atomlarının en büyük sapmalara sahip olduğu görülmüştür (C10 = 0.0104 (18)Å ve N2 = -0.0009 (16) Å).

Piridazinon karbonil fonksiyonunun O1=C8 bağ uzunluğu 1.230 (3)° iken, piridazin halkasının N1-N2 bağ uzunluğu 1.354 (3) Å'dır, bunların her ikisi de ilgili piridazinonlar için literatür değerleri ile uyumludur (COTYAO; (Daoui, Baydere, El Kalai, Mahi, vd., 2019) (FODQU; (El Kalai vd., 2019)) ve (NUBDEW; (Dadou

vd., 2019)). *a*-eksenine paralel uzanan C19-H19...O1ⁱⁱ ve C23-H23B...Cl1ⁱⁱ etkileşimleri çiftleriyle bağlanan molekül zincirleri (Şekil 4 (c), ilgili hidrojen bağı C5-H5...O1ⁱ değerleriyle uyumludur (DOZTOK; (El Kalai, Çınar, vd., 2021)).

Tablo 4. 11. C₂₇H₂₁ClN₂O₂ kristalinin kristalografik verileri

Kristal veri	
Kimyasal Formül	C ₂₃ H ₂₁ ClN ₂ O ₂
Formül Ağırlığı M_r (a.k.b.)	408.87
Kristal Sistemi, Uzay Grubu	Ortorombik, <i>Pbca</i>
Veri Toplama Sıcaklığı (°K)	296
a; b; c (Å)	15.1469 (11); 10.3774 (9); 26.607 (3)
α; β; γ (°)	90°, 90°, 90°
Birim Hücre Hacmi (Å³)	4182.3 (6)
Z	8
X-ışını ve Dalga Boyu (Å)	MoK; 0.71073
Çizgisel Soğurma Katsayısı μ (mm⁻¹)	0.20
Kristal Boyutları (mm)	0.59 × 0.48 × 0.33
Veri toplama	
kırınım ölçer	STOE IPDS 2
Absorpsiyon düzeltmesi	Entegrasyon
T_{min}; T_{mak}.	0.908, 0.959
Ölçülen, bağımsız ve gözlemlenen [I > 2σ(I)] yansımalar	20817, 4112, 1651
R_{int}	0.099
(sin θ/λ)_{max} (Å⁻¹)	0.617
R[F² > 2σ(F²)], wR(F²), S	0.047, 0.111, 0.88
Yansıma sayısı	4112
Parametre sayısı	263
kısıtlama sayısı	19
Δp_{max}; Δp_{min} (e Å⁻³)	0.15, -0.15

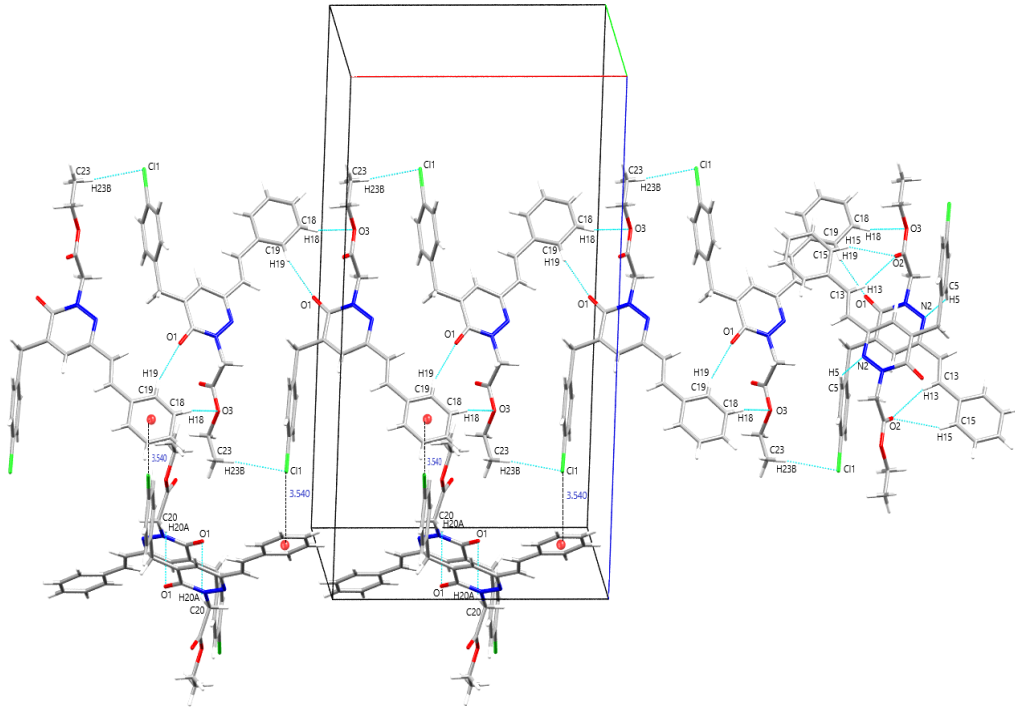
III kristalinde moleküller bir R₂² (10) grafik kümesi motifi ile C20–H20A...O1 hidrojen bağı yoluyla ikişer ikişer bağlanır. Kristal pakette, C23–H23B...Cl1ⁱⁱ bağ uzunluğu, kristaldeki en uzun bağıdır(2.97 Å); C13–H13...O2ⁱ bağ uzunluğu 2.69 Å, C15–H15...O2ⁱ bağ uzunluğu 2.73 Å, C5–H5...N2ⁱ bağ uzunluğu 2.72 Å, C18–H18...O3ⁱⁱ bağ uzunluğu 2.89 Å, C19–H19...O1ⁱⁱ bağ uzunluğu 2.39 Å ve, C20–

H20A...O1ⁱⁱⁱ bağ uzunluğu 2.82 Å ve Şekil 4.17'de görüldüğü gibi bir (C3-Cl1...Cg3^{iv}), 3.540 Å bağ uzunluğuna sahip bir C—X... π bağı mevcuttur (Tablo 4.11).

Tablo 4. 12. C₂₃H₂₁ClN₂O₃ kristalinin deneysel hidrojen bağları tablosu

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
C13—H13...O2 ⁱ	0.93	2.69	3.552(4)	155.18
C15—H15...O2 ⁱ	0.93	2.73	3.586(4)	153.94
C5—H5...N2 ⁱ	0.93	2.72	3.514(4)	144.2
C18—H18...O3 ⁱⁱ	0.93	2.89	3.660(4)	141.41
C19—H19...O1 ⁱⁱ	0.93	2.39	3.276(3)	159.87
C23—H23B...Cl1 ⁱⁱ	0.96	2.97	3.922(4)	172.8
C20—H20A...O1 ⁱⁱⁱ	0.97	2.82	3.558(4)	134.01
C3—Cl1...Cg3 ^{iv}	0.93	3.363	3.539(15)	170.43

Symmetry codes: (i) $-x+1, -y+1, -z+1$; (ii) $x-1/2, -y+1/2, -z+1$; (iii) $-x+1, -y, -z+1$; (iv) $x-1/2, y, -z+1/2$.



Şekil 4.17. Mavi kesikli çizgilerle moleküller arası etkileşimlerin gösterildiği başlık bileşiğine ait paketleme şeması, hidrojen bağlarını ve siyah kesikli çizgiler olarak gösterilen C—X... π etkileşimlerini göstermektedir.

Moleküller arası C23—H23B...Cl1, C19—H19...O1 ve C18—H18...O3 hidrojen bağları $R_2^2(23)$ ve $R_2^2(10)$ motif halkaları oluşturur (Şekil 4.17 ve Şekil 4.18(c)), C13—H13...O2 ve C15—H15...O2 bağları ve moleküller C20—

H2O $\cdots$ O1 hidrojen bağı çiftleriyle merkez simetrik dimerlere bağlanır, bu da bir R_2^2 (10) grafik kümesi motifine yol açar (Şekil 4.18(a)) *a*-ekseni yönünde dimerler oluşmuştur.

Başlıktaki bileşiğe benzer bir piridazinon parçası içeren ancak farklı ikame edicilere sahip 2-(5-benzil-6-okso-3-fenil-1,6-dihidropiridazin-1-il)asetik asidinin iki monoklinik modifikasyonlu polimorfizmi ve Hirshfeld yüzey analizleri Daoui ve arkadaşlarının çalışmasında verilmiştir (Daoui vd., 2020). N1/N2/C8-C11 (Cg1) ve C14-C19 (Cg3) halkaları olmak üzere, kristalde Cg1 $\cdots$ Cg3 (3/2-x, 1/2+y, z) = 4.1057 (17) Å değeri ile $\pi\cdots\pi$ bağı mevcuttur. (II)'nin (Şekil 4.18(b)), kristal paketlenmesinde, N1/N2/C7-C10 (Cg1) ve C14-C19 (Cg3) halkalarının merkezlerini içeren zayıf $\pi-\pi$ etkileşimleri varlığı bulmuştur, Cg1 $\cdots$ Cg3(x, 1/2- y, -1/2 + z) = 4.3830 (12) Å.

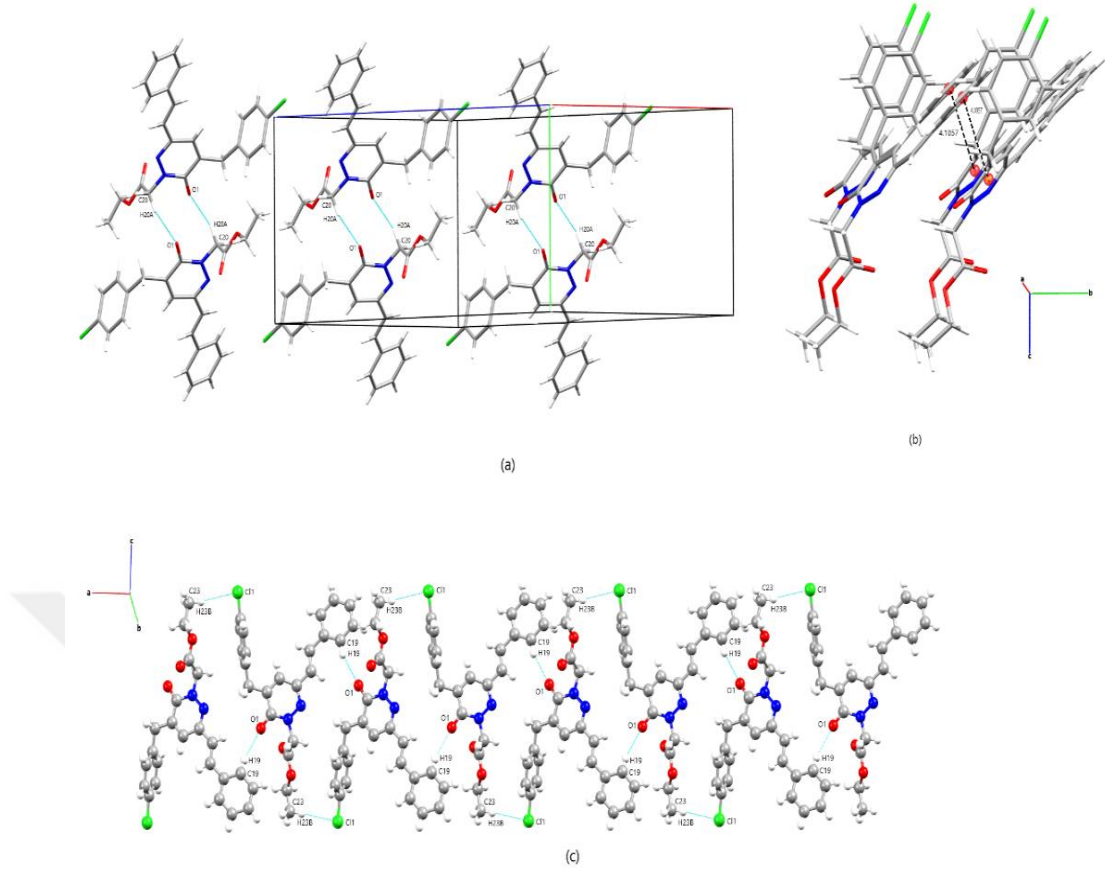
4.3.2. C₂₃H₂₁ClN₂O₃ (III) Kristalinin Hirshfeld Yüzey Analizi

Crystal-Explorer17.5 (Turner vd., 2017) kullanılarak kristal paketlemede (parmak izi çizimi dahil) yer alan etkileşimler hakkında bilgi edinmek için Hirshfeld (HS) yüzey analizini kullanmıştır. Ayrıca aynı program kullanılarak elektrostatik potansiyeller gösterilmiştir.

Hirshfeld yüzeyleri standart (yüksek) bir yüzey çözünürlüğü ile hesaplanmış ve üç boyutlu d_{norm} yüzeyleri -0.2740 (kırmızı) ile 1.5321 (mavi) a.u. Van der Waals yarıçaplarının toplamından daha kısa mesafelere sahip moleküller arası etkileşimler Hirshfeld yüzey haritalarında kırmızı ile vurgulanırken, van der Waals (vdW) ayırımının etrafındaki temaslar beyaz renkle ve daha uzun bağlantılar mavi ile gösterilir (Spackman ve Jayatilaka, 2009).

Hirshfeld yüzeyinde kırmızı noktalar olarak görünen yakın temaslar, aynı Hirshfeld yüzeyinde veya komşu bir yüzeyde eşit büyüklükte çiftler halinde gerçekleşmelidir.

III kristalinde üç boyutlu d_{norm} yüzeyi (Şekil 4.19'te) gösterilmiştir. Kırmızı noktalar C19—H19 $\cdots$ O1 moleküller arası temasları temsil eder. Şekil 4.20(b)'de, pozitif (hidrojen bağı verici) ve negatif (hidrojen bağı alıcısı) elektrostatik potansiyellere karşılık gelen mavi ve kırmızı bölgeler, moleküler elektrostatik potansiyellerin -0.008 - +0.008 aralığında elektron yoğunluğu dağılımına karşılık gelir.



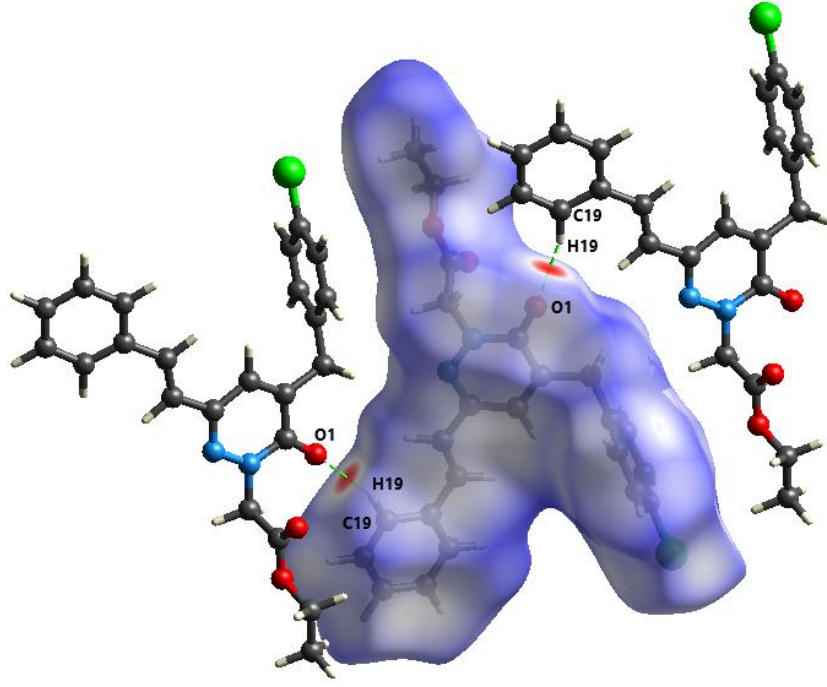
Şekil 4.18. (a) Başlıktaki bileşiğin kristal paketinin bir görünümü (mavi kesikli çizgiler hidrojen bağı gösterir), moleküller C20 –H20A...O1ⁱⁱⁱ hidrojen bağı yoluyla ikiye ikiye bağlanır. (b) 4.1057 Å bağ uzunluğu ile $\pi \cdots \pi$ etkileşimi ile a-ekseni boyunca uzanan moleküler yığınların bir görünümü. (c) C19-H19...O1ⁱⁱ ve C23-H23B...Cl1ⁱⁱ etkileşimlerinin çiftleriyle bağlanan molekül zincirleri.

III kristalinde şekil indeks haritası -1 ila 1 Å aralığında oluşturulmuştur (Şekil 4.20(e)). Hidrojen verici gruplar, dışbükey mavi bölgelerle temsil edilirken, hidrojen alıcı gruplar, içbükey kırmızı bölgelerle temsil edilir. π - π etkileşimler, başlıktaki bileşikte olduğu gibi, genellikle şekil indeksi haritasında komşu kırmızı ve mavi üçgenlerle gösterilir.

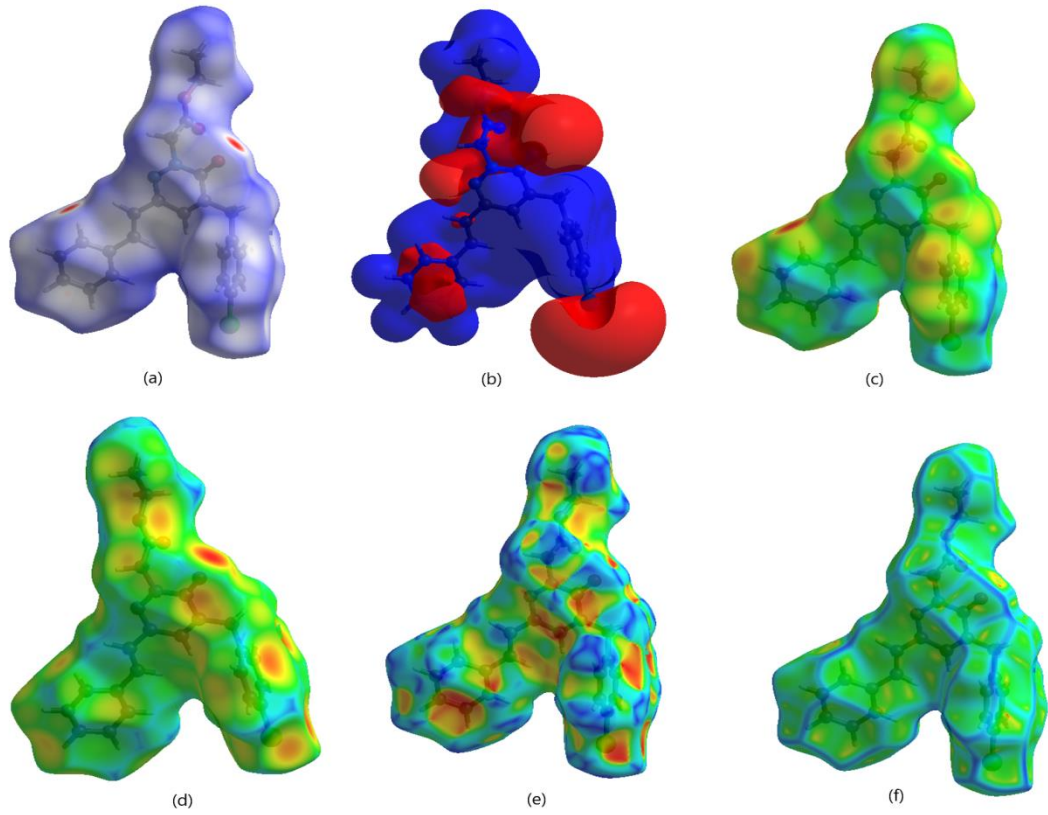
Molekülün şekil indeks haritasına bakıldığında zayıf π - π etkileşim üçgenleri vardır. III kristalinde kavislilik haritası -4.0 ila 0.4 Å aralığında oluşturulmuştur (Şekil 4.20(f)).

III kristalinde eğrilik grafiği, nispeten düz (yani düzlemsel) bir yüzey alanına sahip geniş yeşil parça bölgelerini gösterirken, mavi bölgeler eğrilik alanlarını gösterir.

Hirshfeld yüzeyi (HS), yüzeydeki noktaların kesirini (d_e , d_i)'nin bir fonksiyonu olarak çizerek iki boyutlu parmak izi çizimlerini verir (Şekil 4.20(c,d)).



Şekil 4.19. $C_{23}H_{21}ClN_2O_3$ molekülünün Hirshfeld yüzeyi ve moleküller arası bağlar

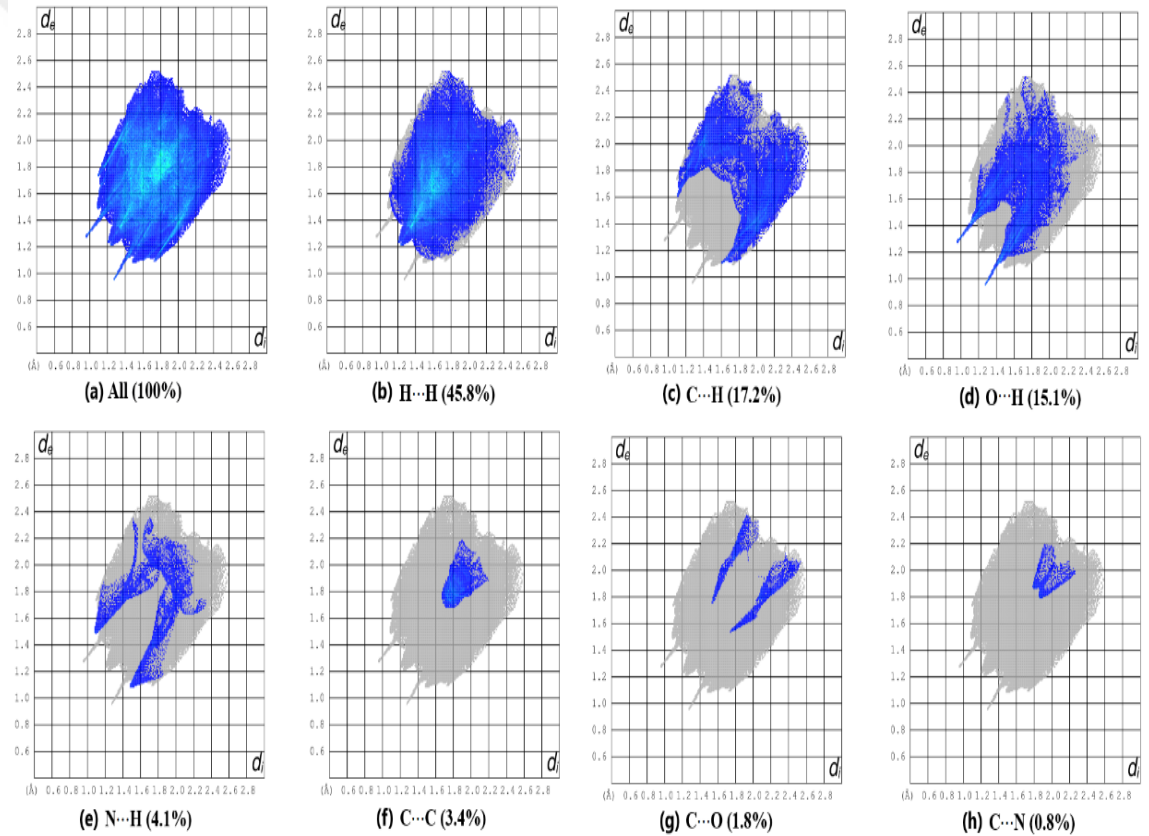


Şekil 4.20. $C_{23}H_{21}ClN_2O_3$ (a) d_{norm} (b) $C_{23}H_{21}ClN_2O_3$ molekülünün STO-3G baz setiyle çizilmiş elektriksel potansiyel yüzeyi (c) d_i haritası (d) d_e haritası (e) şekil endeksi haritası (f) kavililik haritası.

Hirshfeld yüzeyindeki bir konum ile yüzeyin dışındaki ve içindeki en yakın atomlar arasındaki mesafeler sırasıyla d_e ve d_i 'dir. Genel iki boyutlu parmak izi çizimi ve $H\cdots H$, $H\cdots C/ C\cdots H$, $H\cdots O/O\cdots H$, $H\cdots N/N\cdots H$ olarak tanımlananlar, $C\cdots C$, $C\cdots O/O\cdots C$, $C\cdots N/N\cdots C$ kontakları sırasıyla (Şekil 4.21(b-h))'de, Hirshfeld yüzeyine bağlı katkılarda bulunmuştur.

$H\cdots H$ kontakları en büyük nispi katkıyı temsil eder, %45.8 tutarındadır (Şekil 4.21(b)).

$H\cdots H$ etkileşimlerinin toplam HS (%56.6) üzerindeki önemi de (El Kalai, Karrouchi, vd., 2021)'in çalışmasında bildirilmiştir. $C\cdots H/H\cdots C$ kontakları (Şekil 4.21(c))'de gösterilmektedir, Hirshfeld yüzeyine %17.2 katkı sağlar. Parmak izi çiziminde, etkileşimler iki çift farklı kanatla sonuçlanır.



Şekil 4.21. $C_{23}H_{21}ClN_2O_3$ molekülünün (a). Tüm etkileşmelerin 2 boyutlu parmak izi haritası (b). $H\cdots H$ etkileşmelerinin parmak izi haritası (c). $H\cdots C/C\cdots H$ etkileşmelerine ait parmak izi haritası (d). $O\cdots H/H\cdots O$ etkileşmelerine ait parmak izi haritası (e). $N\cdots H/H\cdots N$ etkileşmelerine ait parmak izi (f). $C\cdots O/O\cdots C$ etkileşmelerine ait parmak izi haritası (g). $C\cdots C$ etkileşmelerine ait parmak izi haritası

$d_e + d_i \sim 2.244 \text{ Å}$ $H\cdots O/O\cdots H$ etkileşimlerinde görünen uç çiftleri, Hirshfeld yüzeyine %15.1 katkıda bulunur (Şekil 4.21(d)). Hirshfeld yüzeyinin %3.4'ünü

oluşturan C...C kontakları Şekil 4.21(f)' de gösterilmiştir. Diğer kontakların Hirshfeld yüzeyine katkıları, H...N/N...H %4.1, C...O/O...C %1.8 ve C...N/N...C %0.8 (Şekil 4.21(e, g, h)) sırasındadır.

(Tablo 4.12)'de listelenen diğer kontaklar, her biri %3.0'dan daha az katkıda bulunduğundan, hesaplanan yüzey üzerinde düşük etkiye sahip olarak kabul edilir.

Tablo 4. 13. Başlık bileşiği için atomlar arası temasların genel HS'ye yüzde katkıları

İletişim Türü	Yüzde katkı
H...H	45.8%
C...H/H...C	17.2%
O...H/H...O	15.1%
Cl...H/H...Cl	9.0%
N...H/H...N	4.1%
C...C	3.4%
C...N/N...C	0.8%
Cl...O/O...Cl	0.0%
Cl...C/C...Cl	2.7%
C...O/O...C	1.8%

4.3.3. C₂₃H₂₁ClN₂O₃ (III) Kristalinin Deneysel (XRD Bulguları) ve Teorik (DFT Hesaplamaları) Bağ Açılırları, Bağ Uzunlukları, Torsiyon Açılırları

Şekil 4.22'de deneysel x-ışını yapısı ve teorik veriler üst üste bindirilmiştir. Şekil 4.22'de görüldüğü gibi, deneysel ve teorik sonuçlar arasında grafiksel olarak çok iyi bir korelasyon vardır.

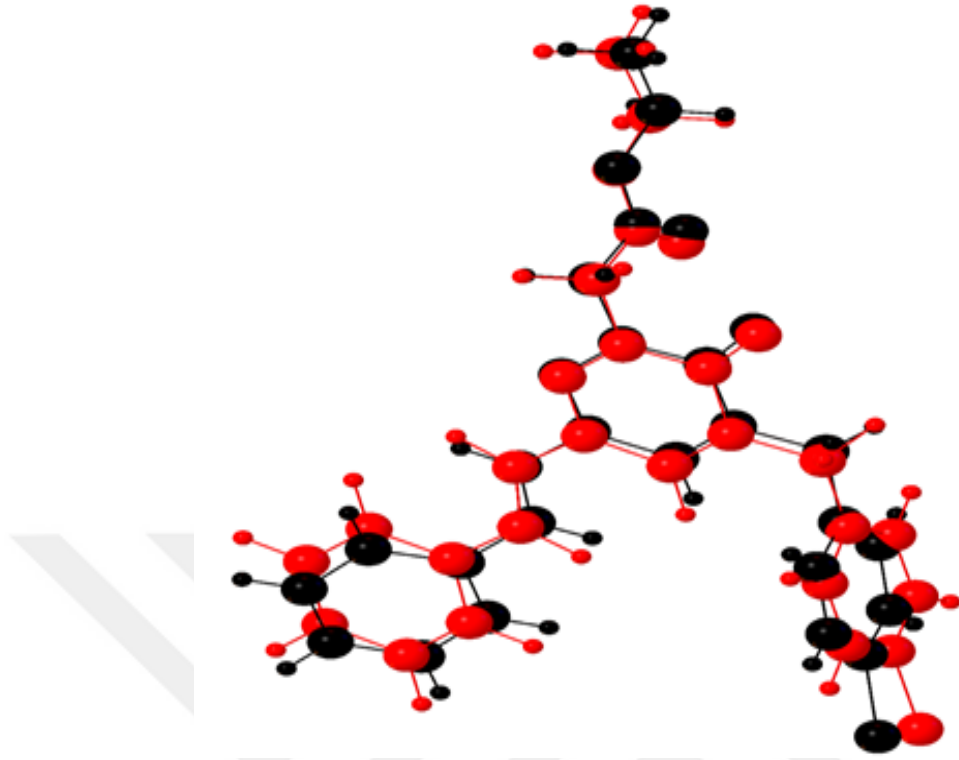
Faz nedeniyle, (Tablo 4.13)'de gösterildiği gibi DFT (gaz fazında teorik) ve deneysel (katı fazda) sonuçlar arasında nispeten küçük farklılıklar vardır.

Kalai ve arkadaşları (E)-etil 2-(5-(4-metilbenzil)-6-okso-3-stirilpiridazin-1(6H)-il)asetat için B3LYP/6-31G (d,p) ile O1-C8-N1, C8-N1-N2 ve N1-N2-C11 bağ açılarının teorik ve deneysel verilerini 119.5(2)/120.60, 126.45(17)/126.89, ve 116.96(15)/117.74 Å olarak raporlamışlardır (El Kalai, vd., 2021).

Tablo 4. 14. C₂₃H₂₁ClN₂O₃'ün deneysel ve hesaplanmış geometrik parametreleri

Bağ uzunluğu (Å)	Deney	Calc.	Bağ uzunluğu (Å)	Exp.	Calc.	Bağ uzunluğu (Å)	Exp.	Calc.
Cl1—C3	1.730 (3)	1.729	C12—C13—H13	116.7	116.7	O3—C22—H22A	110.1	110.1
O3—C21	1.334 (3)	1.334	C14—C13—H13	116.7	116.7	C23—C22—H22B	110.1	110.1
O3—C22	1.468 (4)	1.468	C9—C10—C11	121.3 (3)	121.3	O3—C22—H22B	110.1	110.1
O1—C8	1.230 (3)	1.229	C9—C10—H10	119.4	119.4	H22A—C22—H22B	108.4	108.4
N2—C11	1.308 (3)	1.308	C11—C10—H10	119.4	119.4	C22—C23—H23A	109.5	109.5
N2—N1	1.354 (3)	1.353	C15—C14—C19	117.3 (2)	117.3	C22—C23—H23B	109.5	109.5
O2—C21	1.189 (3)	1.188	C15—C14—C13	120.0 (3)	120.0	H23A—C23—H23B	109.5	109.5
N1—C8	1.376 (3)	1.375	C19—C14—C13	122.6 (3)	122.5	C22—C23—H23C	109.5	109.5
N1—C20	1.449 (3)	1.448	C18—C19—C14	120.9 (3)	120.8	H23A—C23—H23C	109.5	109.5
C12—C13	1.320 (3)	1.320	C18—C19—H19	119.6	119.6	H23B—C23—H23C	109.5	109.5
C12—C11	1.458 (3)	1.457	C14—C19—H19	119.6	119.6	C11—N2—N1—C8	-0.4 (4)	-0.4
C12—H12	0.930	0.930	C10—C9—C8	118.7 (2)	118.6	C11—N2—N1—C20	179.3 (2)	179.2
C11—C10	1.433 (3)	1.433	C10—C9—C7	125.7 (3)	125.6	N1—N2—C11—C10	-0.8 (4)	-0.8
C13—C14	1.467 (4)	1.467	C8—C9—C7	115.6 (3)	115.6	N1—N2—C11—C12	176.0 (2)	176.0
C13—H13	0.930	0.93	C5—C6—C1	117.6 (3)	117.6	C13—C12—C11—N2	174.1 (3)	174.2
C10—C9	1.336 (3)	1.335	C5—C6—C7	121.3 (3)	121.1	C13—C12—C11—C10	-9.1 (4)	-9.1
C10—H10	0.930	0.93	C1—C6—C7	121.1 (3)	121.3	C11—C12—C13—C14	172.3 (2)	172.3
C14—C15	1.387 (4)	1.386	O2—C21—O3	124.8 (3)	124.8	N2—C11—C10—C9	2.0 (4)	2.0
C14—C19	1.387 (3)	1.387	O2—C21—C20	125.5 (3)	125.5	C12—C11—C10—C9	-174.6 (3)	-174.5
C19—C18	1.369 (4)	1.368	O3—C21—C20	109.7 (3)	109.7	C12—C13—C14—C15	174.5 (3)	174.5
C19—H19	0.930	0.930	O1—C8—N1	120.0 (3)	119.9	C12—C13—C14—C19	-8.2 (4)	-8.2
C9—C8	1.442 (4)	1.441	O1—C8—C9	125.1 (3)	125.1	C15—C14—C19—C18	-0.3 (4)	-0.3
C9—C7	1.511 (3)	1.510	N1—C8—C9	115.0 (3)	114.9	C13—C14—C19—C18	-177.6 (2)	-177.6
C6—C5	1.371 (4)	1.373	C16—C15—C14	121.1 (3)	121.1	C11—C10—C9—C8	-1.8 (4)	-1.8
C6—C1	1.373 (4)	1.370	C16—C15—H15	119.4	119.5	C11—C10—C9—C7	177.2 (2)	177.2
C6—C7	1.500 (3)	1.499	C14—C15—H15	119.4	119.4	C22—O3—C21—O2	-0.1 (4)	-0.1
C21—C20	1.507 (4)	1.506	C6—C5—C4	121.7 (3)	121.8	C22—O3—C21—C20	179.7 (3)	179.6
C15—C16	1.378 (4)	1.377	C6—C5—H5	119.1	119.1	N2—N1—C8—O1	-178.3 (3)	-178.3
C15—H15	0.930	0.930	C4—C5—H5	119.1	119.1	C20—N1—C8—O1	2.0 (4)	2.0
C5—C4	1.378 (4)	1.378	C6—C1—C2	121.8 (3)	121.8	N2—N1—C8—C9	0.5 (4)	0.5

C5—H5	0.930	0.93	C6—C1—H1	119.1	119.1	C20—N1—C8—C9	-179.2 (2)	-179.1
C1—C2	1.379 (4)	1.377	C2—C1—H1	119.1	119.1	C10—C9—C8—O1	179.4 (3)	179.4
C1—H1	0.930	0.930	C2—C3—C4	120.5 (3)	120.5	C7—C9—C8—O1	0.3 (4)	0.3
C3—C2	1.367 (4)	1.369	C2—C3—Cl1	120.2 (3)	119.3	C10—C9—C8—N1	0.6 (4)	0.7
C3—C4	1.369 (4)	1.367	C4—C3—Cl1	119.3 (3)	120.2	C7—C9—C8—N1	-178.5 (2)	-178.5
C18—C17	1.362 (4)	1.362	C17—C18—C19	120.9 (3)	120.9	C19—C14—C15—C16	0.7 (4)	0.7
C18—H18	0.930	0.93	C17—C18—H18	119.5	119.5	C13—C14—C15—C16	178.1 (3)	178.1
C17—C16	1.363 (4)	1.362	C19—C18—H18	119.5	119.5	C1—C6—C5—C4	1.1 (4)	0.2
C17—H17	0.930	0.930	C18—C17—C16	119.5 (3)	119.5	C7—C6—C5—C4	-177.5 (2)	178.8
C2—H2	0.930	0.930	C18—C17—H17	120.3	120.3	C5—C6—C1—C2	0.1 (4)	1.1
C4—H4	0.930	0.930	C16—C17—H17	120.3	120.3	C7—C6—C1—C2	178.8 (3)	2.5
C16—H16	0.930	0.930	C3—C2—C1	119.2 (3)	119.2	C14—C19—C18—C17	-0.3 (4)	-0.3
C7—H7A	0.970	0.970	C3—C2—H2	120.4	120.4	C19—C18—C17—C16	0.5 (4)	0.5
C7—H7B	0.970	0.970	C1—C2—H2	120.4	120.4	C4—C3—C2—C1	0.8 (4)	0.4
C20—H20A	0.970	0.970	C3—C4—C5	119.2 (3)	119.2	Cl1—C3—C2—C1	-178.4 (2)	179.6
C20—H20B	0.970	0.970	C3—C4—H4	120.4	120.4	C6—C1—C2—C3	-1.1 (4)	-1.4
C22—C23	1.451 (4)	1.450	C5—C4—H4	120.4	120.4	C2—C3—C4—C5	0.4 (4)	0.8
C22—H22A	0.970	0.970	C17—C16—C15	120.3 (3)	120.3	Cl1—C3—C4—C5	179.6 (2)	-178.4
C22—H22B	0.970	0.970	C17—C16—H16	119.9	119.9	C6—C5—C4—C3	-1.4 (4)	-1.1
C23—H23A	0.960	0.960	C15—C16—H16	119.9	119.8	C18—C17—C16—C15	-0.1 (5)	-0.2
C23—H23B	0.960	0.960	C6—C7—C9	114.0 (2)	113.9	C14—C15—C16—C17	-0.5 (4)	-0.5
C23—H23C	0.960	0.960	C6—C7—H7A	108.8	108.8	C5—C6—C7—C9	88.6 (3)	-89.9
C21—O3—C22	115.5 (3)	115.5	C9—C7—H7A	108.8	108.8	C1—C6—C7—C9	-89.9 (3)	88.7
C11—N2—N1	116.9 (2)	116.8	C6—C7—H7B	108.8	108.8	C10—C9—C7—C6	-13.8 (4)	-13.9
N2—N1—C8	126.9 (2)	126.9	C9—C7—H7B	108.8	108.8	C8—C9—C7—C6	165.2 (3)	165.2
N2—N1—C20	115.8 (2)	115.7	H7A—C7—H7B	107.7	107.6	N2—N1—C20—C21	-103.2 (3)	-103.2
C8—N1—C20	117.3 (2)	117.3	N1—C20—C21	112.1 (3)	112.1	C8—N1—C20—C21	76.5 (3)	76.5
C13—C12—C11	125.8 (3)	125.7	N1—C20—H20A	109.2	109.2	O2—C21—C20—N1	8.1 (4)	8.1
C13—C12—H12	117.1	117.1	C21—C20—H20A	109.2	109.2	O3—C21—C20—N1	-171.7 (2)	-171.7
C11—C12—H12	117.1	117.1	N1—C20—H20B	109.2	109.2	C21—O3—C22—C23	-177.2 (3)	-177.3
N2—C11—C10	121.3 (2)	121.2	C21—C20—H20B	109.2	109.2			
N2—C11—C12	115.2 (2)	115.1	H20A—C20—H20B	107.9	107.9			
C10—C11—C12	123.4 (3)	123.4	C23—C22—O3	108.1 (3)	108.1			
C12—C13—C14	126.5 (3)	126.5	C23—C22—H22A	110.1	110.1			



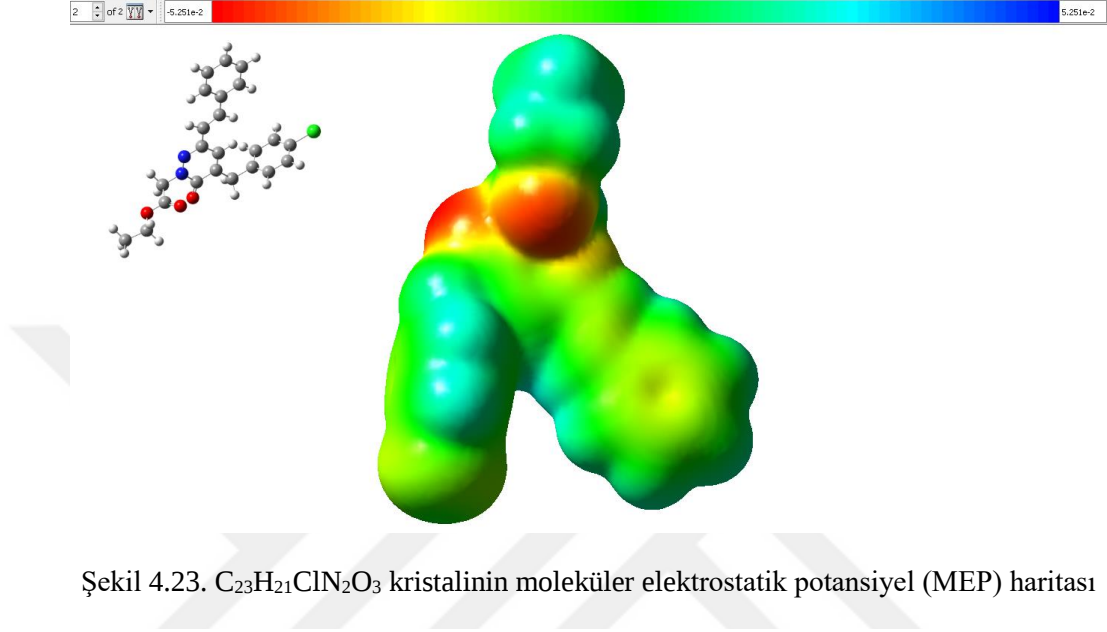
Şekil 4.22. Optimize edilmiş (siyah) ve teorik (kırmızı) yapıların üst üste binmesi.

Kristalin deneysel verilerinden elde edilen atom konumları ile DFT metoduyla çalışılan teorik atom konumları OLEX2 programı ile karşılaştırılarak uyumu gözlenmiştir.

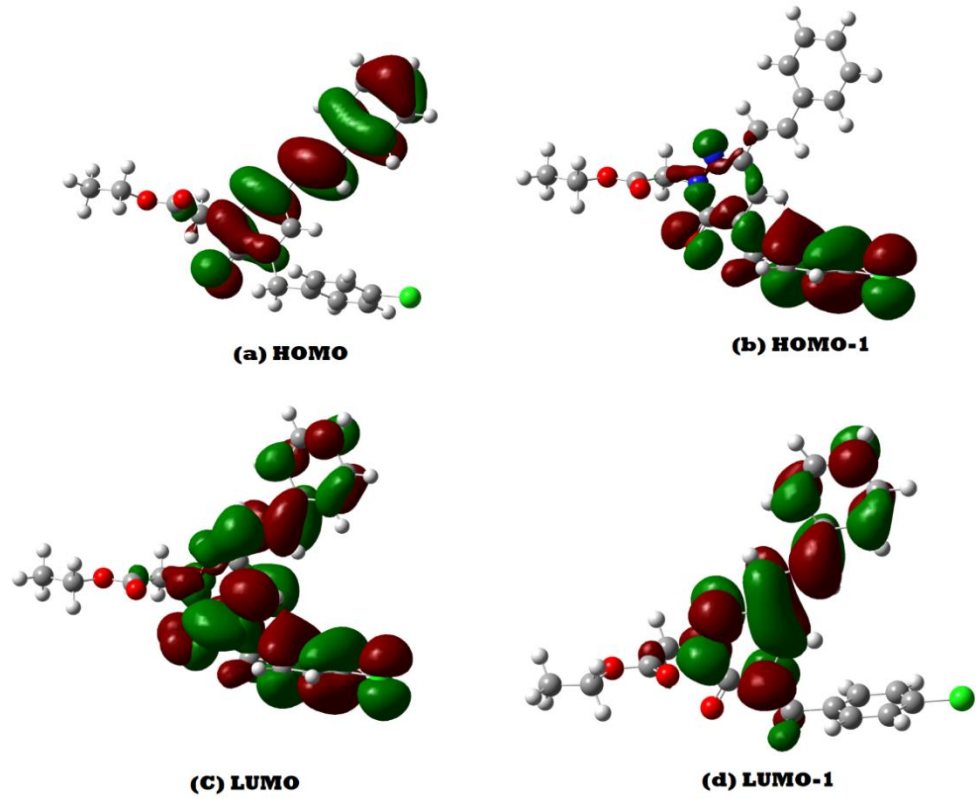
4.3.4. $C_{23}H_{21}ClN_2O_3$ (III) Kristalinin Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP)

Başlık kimyasalının B3LYP/6-311G(d,p) ile oluşturulan moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) yüzeyi (Şekil 4.23)'da gösterilmektedir. Elektron bakımından zengin (kısmi negatif yük) bölgeler kırmızı bölgelerle temsil edilirken elektronlar-zayıf bölgeler mavi bölgelerle temsil edilir (kısmi pozitif yük). Benzer şekilde, daha az elektronlu bölgeler sarı renkle gösterilirken, nötr bölgeler (sıfır potansiyel) yeşil renkle gösterilir (Kesharwani, Brauer ve Martin, 2015). Şekil 4.23'deki gözlemimiz sayesinde oksijen atomlarına karşılık gelen elektronlar (kısmi negatif yük) bakımından zengin yerleri temsil eden kırmızı bölgeler vardır. Üç oksijen atomu olduğunu görebiliriz: biri piridazin halkasındaki karbon atomuna çift bağla bağlı, diğeri karbon atomuna çift bağla bağlanmış, ve biri de aynı seviyede iki karbon atomuna bir çift bağla bağlanmıştır. Bu negatif alandaki O atomunun bir

hidrojen bağı alıcısı gibi davranabileceğini düşündürür. Şekil 4.23'dan açık mavi bölgelerin olduğunu fark ettik, bu da kısmi pozitif yükün olmadığı ve elektron bakımından fakir bölgelerin (kısmi pozitif yük) olmadığı anlamına gelir. Bu haritanın (DFT yöntemiyle çalışılan) renk kodları -0.0525 a.u. (kırmızı) ile 0.0525 a.u. (Mavi) dır.



Şekil 4.23. $C_{23}H_{21}ClN_2O_3$ kristalinin moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritası



Şekil 4.24. $C_{23}H_{21}ClN_2O_3$ kristalinin HOMO-LUMO şekli

$C_{23}H_{21}ClN_2O_3$ kristalinin en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) ve en düşük enerjili moleküler orbital (LUMO) enerjileri $E_{HOMO}=-5.924$ eV, $E_{LUMO}=-1.965$ eV ve $\Delta E=3.959$ eV olarak elde edilmiştir. Orbitalerin görünüşleri (Şekil 4.24)'da gösterilmiştir. $C_{23}H_{21}ClN_2O_3$ kristaline ait enerji seviyeleri tablo 4.14'de verilmiştir.

Tablo 4.15. Etil 2-(5-(4-klorobenzil)-6-okso-3-fenilpiridazin-1(6H)-il)asetat yapısının kimyasal aktivite, sertlik ve yumuşaklık değerleri

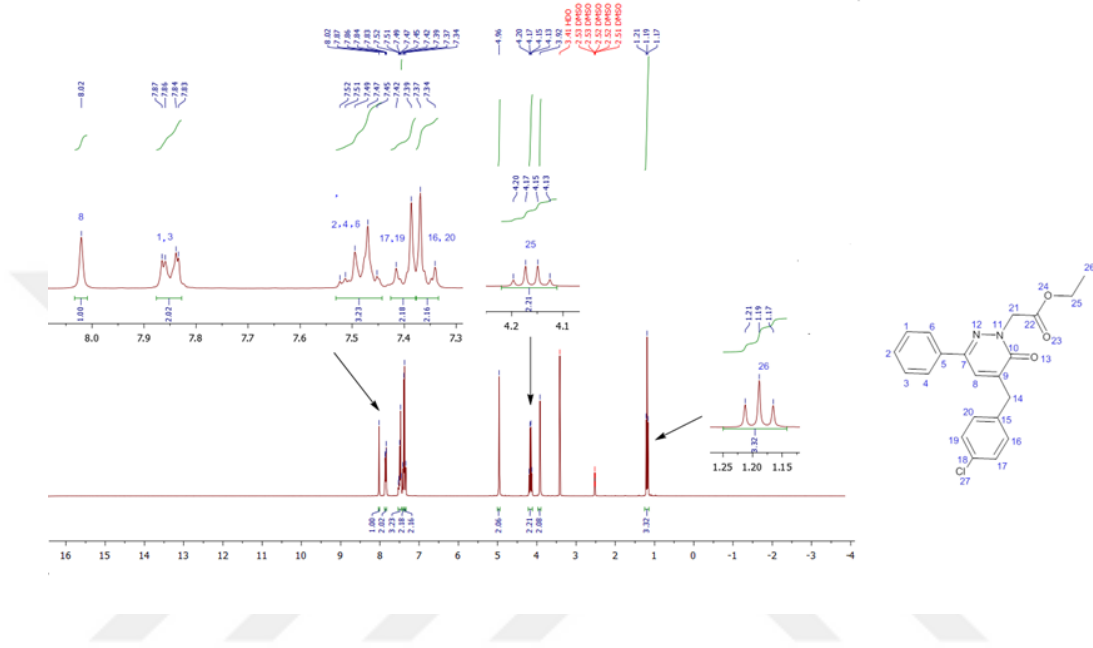
parametreler (eV)	Compound
E_{LUMO}	-1.965
E_{HOMO}	-5.924
Enerji aralığı $ E_{HOMO}-E_{LUMO} $	3.959
İyonizasyon enerjisi ($I = -E_{HOMO}$)	5.924
Elektron ilgisi ($A = -E_{LUMO}$)	1.965
Kimyasal sertlik ($\eta = (I-A)/2$)	1.979
Kimyasal yumuşaklık ($\zeta = 1/2\eta$)	0.989
Elektronegatiflik ($\chi = (I+A)/2$)	3.945
Kimyasal potansiyel ($\mu = -(I+A)/2$)	-3.945
Elektrofilik indeks ($w = \mu^2/2\eta$)	3.932
Maksimum ücret aktarım endeksi ($\Delta N_{max} = -\mu/\eta$)	1.993

4.3.5. $C_{23}H_{21}ClN_2O_3$ (III) Kristalinin 1H NMR, ^{13}C NMR Spektrumu

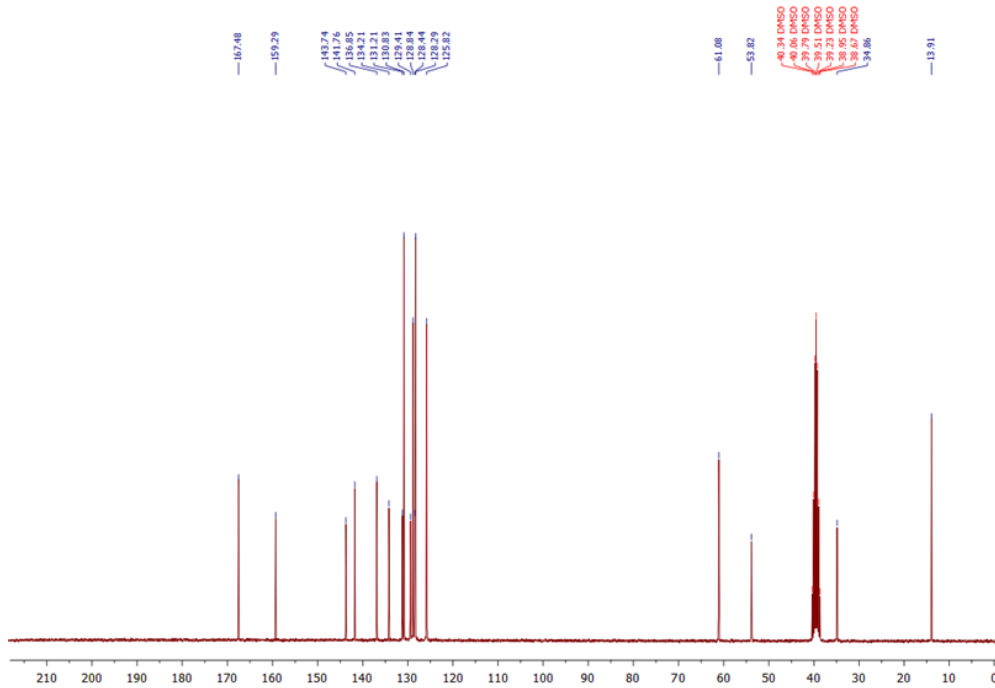
1H -NMR (300MHz, DMSO- d_6) δ (ppm) : 8.02 (s, 1H, H8), 7.82 (dd, $J=7.8$, 1.6 Hz, 2H, H1, H3), 7.54–7.44 (m, 3H, H2, H4, H6), 7.40 (d, $J=8.7$ Hz, 2H, H17, H19), 7.35 (dd, $J=8.7$ Hz, 2H, H16, H20), 4.96 (s, 2H, H21); 4.16 (q, $J=7.1$ Hz, 2H, H26), 3.92 (s, 2H, H14), 1.19 (t, $J=7.1$ Hz, 2H, H25); ^{13}C -NMR (75 MHz, DMSO- d_6) δ (ppm) : 167.48 , 159.29 , 143.74 , 141.76 , 136.85 , 134.21 , 131.21 , 130.83 , 129.41 , 128.84 , 128.44 , 128.29 , 125.82 , 61.08 , 53.93 , 34.64 , 13.91. ESI⁺ -MS: $m/z = 382.11$ $[M+H]^+$.

$C_{23}H_{21}ClN_2O_3$ 'nin proton NMR spektrumu, metil grubu (CH₃-) bağlı olarak δ 4.16 ppm'de beşli pik karşılık gelmektedir. Üçlü pik yaklaşık 1.19 ppm'de oksijene bağlı metilen grubundan (-CH₂-) kaynaklanmaktadır. O yüzden piki sol tarafa kaydırır yani düşük alana kaydırır. Metilen grubu (-CH₂-) 4.96, 3.92 ppm'de tekli pik göstermektedir. Aromatik protonların kimyasal kaymaları δ 8.02 ppm'de tekli, 7.82 ppm'de çiftli, 7.40 ppm'de çiftli, 7.35 ppm'de çiftli, 7.54-7.44 ppm arasındaki normal aralıkta beşli pik olarak ortaya çıkmaktadır (Şekil 4.25).

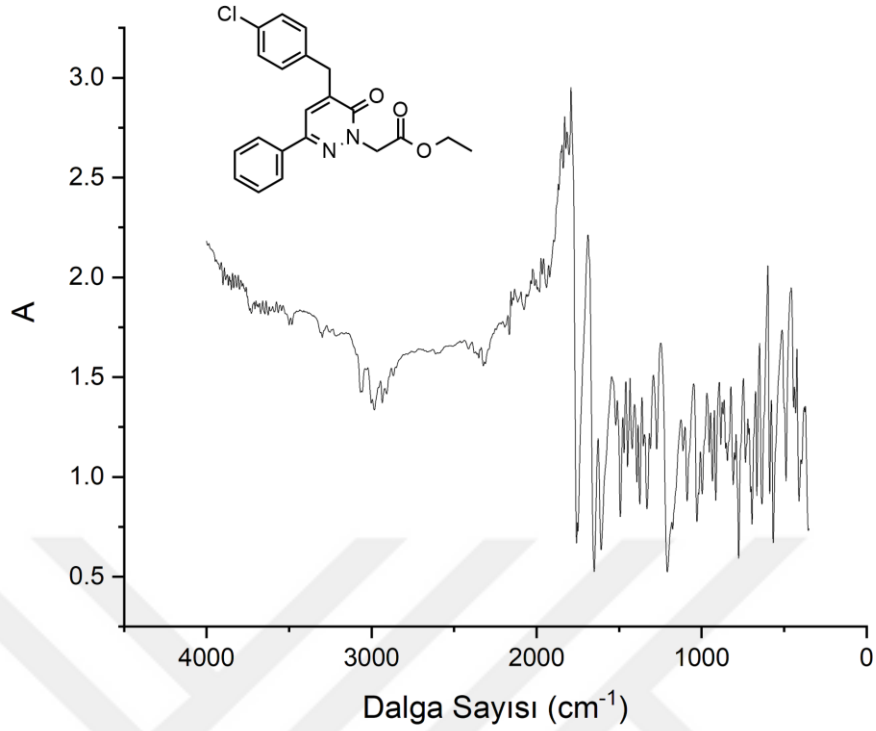
Karbon NMR spektrumu 167.48, 159.29 ppm'de C=O bağlarını göstermektedir. 13.91 ppm'deki pik metil grubunu göstermektedir. 143.74, 141.76, 136.85 ppm'deki sinyaller, piridazinon halkasının C7 C5 ve C15 karbonları için açıkça atanırken 61.08 ppm'deki sinyaller metilen grubu için atanmaktadır. Başlık bileşiğinin aromatik karbon pikleri 125.82-134.21 ppm aralığında ortaya çıkmaktadır (Şekil 4.26).



Şekil 4.25. $C_{23}H_{21}ClN_2O_3$ (III) kristaline ait 1H NMR spektrumu



Şekil 4.26. $C_{23}H_{21}ClN_2O_3$ (III) kristaline ait ^{13}C NMR spektrumu



Şekil 4.27. $C_{23}H_{21}ClN_2O_3$ (III) molekülüne ait FT-IR spektrumu

4.3.6. $C_{23}H_{21}ClN_2O_3$ (III) Kristalinin IR Verileri

FT-IR spektrumlarında bu molekül için 1211.1, 1090.5, 1030.8, 1006.6, 950.7, 754.2, 854.3, 809.9, 773.3, 719.5, 695.2, 566.0, 487.9, 412.6, ve 353.8 cm^{-1} 'de CH düzlem dışı bükülme titreşimleri görülmektedir. 1758.8, 1650.8 cm^{-1} 'de moleküllerdeki piridazinon halkasının $\nu(C=O)$ titreşim gerilimi, deneysel Kızılötesi spektrumun en güçlü bantlarından biri olarak görülmektedir.

1609.3-1450.2 cm^{-1} de gözlenen pik aromatik grubu gerilme titreşimlerine aittir. 3100.9-2837.7 cm^{-1} 'de gözlenen bandlar ise alkan $\nu(CH-)$ titreşimlerine karşılık gelmektedir (Şekil 4.27).

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada son yıllarda ilaç sanayisinde hızla gelişmeye başlayan klorobenzen halkalı organik bileşiklerin yapı analizi yapıldı.

Atomlar arası bağ uzunlukları, bağ açıları, istiflenme biçimleri, molekül yapıları aydınlatıldı. Ayrıca yapıların IR, NMR verileri ile çalışma zenginleştirilerek teorik hesaplamalarla doğrulandı. Yapıların literatüre uygun olduğu ve benzer organik bileşiklerle benzer özellikler gösterdiği sonucuna ulaşılmıştır.

Genel olarak çalışılan moleküllere dair aşağıdaki verilere ulaşılmıştır.

- Kristallerin tümünde hidrojen bağlarının molekülleri supramoleküler yapılara genişleterek paket yapının oluşumunda etkin rol aldığı görülmüştür. Yapılarda zayıf olmakla beraber $\pi \cdots \pi$ ve C-H $\cdots\pi$ etkileşimleri de gözlenmiştir.

- Tüm örnekler için hesaplanan teorik veriler deneysel verilerle uyum içindedir. Tablolarla ortaya koyulmuş olan bu değerler I, II, III molekülleri için çok az farkla ölçülmüşken, molekülde benzen halkasının teorik konumları deneysel verilere göre sapma görülmüştür. Bu farklılıkların teorik verilerin gaz fazında hesaplanmasına karşı deneysel verilerin katı fazda alınmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

- Hirshfeld yüzey analizi ve parmak izi analizleri, molekül içi etkileşimlerin doğasını ve yüzde katkısını vermektedir.

Kristallere Ait Karşılaştırma Tablosu

Karşılaştırılan Nicelik	$C_{20}H_{17}ClN_2O_3$ (I)	$C_{27}H_{21}ClN_2O_2$ (II)	$C_{23}H_{21}ClN_2O_3$ (III)
Formül Ağırlığı (a.k.b)	368.80	440.91	408.87
Kristal Sistem/Uzay Grubu	Ortorombik, $Pbca$	Triclinic, $P\bar{1}$	Ortorombik, $Pbca$
Birim Hücredeki Molekül Sayısı	8	2	8
Hesaplanan Yoğunluk/ g..cm ⁻³	1.393	1.320	1.299
HOMO-LUMO Aralığı/ eV	-	3.881	3.959
Kimyasal Sertlik	-	1.941	1.979
En Pozitif Yüklü Atom/ eV	-	0.1439	-
En Negatif Yüklü Atom/ eV	-	-0.2954	-

KAYNAKLAR

- Albayati, M. R. vd. (2020) "Synthesis, crystal structure, Hirshfeld surface analysis and DFT calculations of 2-[(2, 3-dimethylphenyl) amino]-N'-[(E)-thiophen-2-ylmethylidene] benzohydrazide", *Journal of Molecular Structure*, 1205, 127654.
- Arunan, E. vd. (2011) "Definition of the hydrogen bond (IUPAC Recommendations 2011)", *Pure and applied chemistry*, 83(8), ss. 1637–1641.
- Bartle, K. D. ve Jones, D. W. (1978) "Nuclear magnetic resonance spectroscopy", içinde *Analytical methods for coal and coal products*. Elsevier, ss. 103–160.
- Bhadeshia, H. (1995) "Materials Science & Metallurgy", 34, pp, ss. 5–18.
- Born, M. ve Oppenheimer, R. (1927) "Zur quantentheorie der molekeln", *Annalen der physik*, 389(20), ss. 457–484.
- Búa, J. vd. (1991) "Trypanosoma cruzi: cellular and antibody response against the parasite in mice immunized with a 19-amino acid synthetic peptide", *Experimental parasitology*, 72(1), ss. 54–62.
- Von Burg, R. (1981) "Monochlorobenzene", *Journal of applied toxicology: JAT*, 1(1), ss. 50–51.
- Clegg, W., *Crystal structure determination*, Oxford Chemistry Primers, Oxford 1998.
- Cooke, T. F. (1991) "Indoor air pollutants: a literature review", *Reviews on environmental Health*, 9(3), ss. 137–160.
- Dadou, S. vd. (2019) "Crystal structures and Hirshfeld surface analyses of 4-benzyl-6-phenyl-4, 5-dihydropyridazin-3 (2H)-one and methyl 2-[5-(2, 6-dichlorobenzyl)-6-oxo-3-phenyl-1, 4, 5, 6-tetrahydropyridazin-1-yl] acetate", *Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications*, 75(11), ss. 1679–1684.
- Daoui, S., Baydere, C., El Kalai, F., Mahi, L., vd. (2019) "Crystal structure, Hirshfeld surface analysis and DFT studies of 2-[5-(4-methylbenzyl)-6-oxo-3-phenyl-1, 6-dihydropyridazin-1-yl] acetic acid", *Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications*, 75(12), ss. 1925–1929.
- Daoui, S., Çınar, E. B., El Kalai, F., Saddik, R., vd. (2019) "Crystal structure, Hirshfeld surface analysis and DFT studies of 6-[(E)-2-(thiophen-2-yl) ethenyl]-4, 5-dihydropyridazin-3 (2H)-one", *Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications*, 75(12), ss. 1880–1883.
- Daoui, S., Baydere, C., El Kalai, F., Saddik, R., vd. (2019) "Crystal structure and Hirshfeld surface analysis of 6-[2-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)ethenyl]-4,5-dihydropyridazin-3(2H)- one", 75, 1734.
- Daoui, S., Faizi, M. S. H., Kalai, C. structure and the D. and M. study of 4-benzyl-2-[2-(4-fluorophenyl)-2-oxoethyl]-6-phenylpyridazin-3 (2H)-oneF E., Saddik, R., vd. (2019) "Crystal structure and the DFT and MEP study of 4-benzyl-2-[2-(4-fluorophenyl)-2-oxoethyl]-6-phenylpyridazin-3 (2H)-one", *Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications*, 75(7), ss. 1030–1034.
- Daoui, S. vd. (2020) "Polymorphism of 2-(5-benzyl-6-oxo-3-phenyl-1, 6-dihydropyridazin-1-yl) acetic acid with two monoclinic modifications: crystal structures and Hirshfeld surface analyses", *Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications*, 76(3), ss. 432–437.
- Deichmann, W. B. (1981) "Halogenated cyclic hydrocarbons", *Patty's industrial hygiene and toxicology*, 2, ss. 3603–3611.
- Desiraju, Gautam. R. ve Steiner, Thomas, *The weak hydrogen bond: in structural chemistry*

- and biology, Oxford University Press, Oxford 2001.
- Diez, U. vd. (2000) "Effects of indoor painting and smoking on airway symptoms in atopy risk children in the first year of life results of the LARS-study", *International journal of hygiene and environmental health*, 203(1), ss. 23–28.
- Dilley, J. V ve Lewis, T. R., Toxic evaluation of inhaled chlorobenzene, Academic Press Inc., London 1978.
- Dolomanov, O. V vd. (2003) "OLEX: new software for visualization and analysis of extended crystal structures", *Journal of applied crystallography*, 36(5), ss. 1283–1284.
- EPA, U. S. (1988) "Health effects criteria document for chlorobenzene", *Health effects criteria document for chlorobenzene. Final draft. US Environmental Protection Agency, Washington, DC, 600/88-90/99.*, (National Technical Information Service, PB89-192116), ss. 1(69) 5-24.
- EPA, U. S. (1994) "Locating and Estimating Air Emissions from Sources of Chlorobenzenes (revised)", *EPA-454/R-93-044, Office Of Air Quality Planning and Standards, Office of Air and Radiation*, ss. 1–3.
- EPA, U. S., Data Quality Assessment: Statistical Methods for Practitioners EPA QA/G-9S, Washington DC, 2006.
- Erkmen, Z. (2019) "Modern Fizik Takviyeli Malzeme Karakterizasyonu ve Temel İlkeleri".
- Farrugia, L. J. (2012) "WinGX and ORTEP for Windows: an update", *Journal of Applied Crystallography*, 45(4), ss. 849–854.
- Feltens, R. vd. (2010) "Chlorobenzene induces oxidative stress in human lung epithelial cells in vitro", *Toxicology and applied pharmacology*, 242(1), ss. 100–108.
- Fleck, C. L., Magnetism in the complex cobaltates $Y1-xSrxCoO3-\delta$ ($0.7 \leq x \leq 0.95$) and $Ca3Co2O6$, University of Warwick, Warwick 2011.
- Fock, V. (1930) "Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems", *Zeitschrift für Physik*, 61(1), ss. 126–148.
- Fricke Jr, W. G. (1986) "Zone axes in the Miller index space", *Materials science and engineering*, 84, ss. 205–208.
- Frisch, M. J., Gaussian 03 Rev. E. 01, <http://www.gaussian.com>, Gaussian, Inc., Wallingford 2004.
- Fukui, K., Yonezawa, T. ve Shingu, H. (1952) "A molecular orbital theory of reactivity in aromatic hydrocarbons", *The Journal of Chemical Physics*, 20(4), ss. 722–725.
- Gautam, B. P. S. vd. (2014) "Synthesis, characterization and quantum chemical investigation of molecular structure and vibrational spectra of 2, 5-dichloro-3, 6-bis-(methylamino) 1, 4-benzoquinone", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 129, ss. 241–254.
- Giancoli, D. C. (2000) "Physics for Scientists and Engineers Third Edition". IOP Publishing.
- Grubor-Urosevic, O., X-ray diffraction study of dysprosium single crystal samples in a Diamond Anvil Cell, London 2009.
- Gupta, M. ve Leong, E. W. W., *Microwaves and metals*, John Wiley & Sons. 2008.
- Gürer, G., Design and characterization of electromagnetic wave absorbing structural compsites, Middle East Technical University, Ankara 2010.
- Harris, K. R. ve Dunlop, P. J. (1970) "Densities and excess volumes of mixtures of benzene with chlorobenzene, cyclohexene, n-hexane, n-heptane, and n-octane at 25° C", *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2(6), ss. 813–819.

- Hartree, D. R. (1928) "The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods", içinde *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. Cambridge university press, ss. 89–110.
- Hohenberg, P. ve Kohn, W., Inhomogeneous electron gas, *Physical review*, London 1964.
- Ice, G. E. vd. (2005) "Adapting polychromatic X-ray microdiffraction techniques to high-pressure research: energy scan approach", *Journal of synchrotron radiation*, 12(5), ss. 608–617.
- Ice, G. E. ve Pang, J. W. L. (2009) "Tutorial on x-ray microLaue diffraction", *Materials Characterization*, 60(11), ss. 1191–1201.
- El Kalai, F. vd. (2019) "Crystal structure and Hirshfeld surface analysis of ethyl 2-[5-(3-chlorobenzyl)-6-oxo-3-phenyl-1, 6-dihydropyridazin-1-yl] acetate", *Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications*, 75(6), ss. 892–895.
- El Kalai, F., Karrouchi, K., vd. (2021) "Synthesis, crystal structure, spectroscopic studies, NBO, AIM and SQMFF calculations of new pyridazinone derivative", *Journal of Molecular Structure*, 1223, 129213.
- El Kalai, F., Çınar, E. B., vd. (2021) "Synthesis, spectroscopy, crystal structure, TGA/DTA study, DFT and molecular docking investigations of (E)-4-(4-methylbenzyl)-6-styrylpyridazin-3 (2H)-one", *Journal of Molecular Structure*, 1228, 129435.
- Kesharwani, M. K., Brauer, B. ve Martin, J. M. L. (2015) "Frequency and zero-point vibrational energy scale factors for double-hybrid density functionals (and other selected methods): can anharmonic force fields be avoided?", *The Journal of Physical Chemistry A*, 119(9), ss. 1701–1714.
- Kocaokutgen, H., Organik Kimya, Erol Ofset Matbaacılık, Samsun 2012.
- Kumagai, S. ve Matsunaga, I. (1994) "Concentrations of urinary metabolites in workers exposed to monochlorobenzene and variation in the concentration during a workshift.", *Occupational and environmental medicine*, 51(2), ss. 120–124.
- Kumagai, S. ve Matsunaga, I. (1995) "Effect of variation of exposure to airborne chlorobenzene on internal exposure and concentrations of urinary metabolite.", *Occupational and environmental medicine*, 52(1), ss. 65–70.
- Kuna, P. vd. (1992) "Monocyte chemotactic and activating factor is a potent histamine-releasing factor for human basophils.", *The Journal of experimental medicine*, 175(2), ss. 489–493.
- Kusters, E. ve Lauwerys, R. (1990) "Biological monitoring of exposure to monochlorobenzene", *International archives of occupational and environmental health*, 62(4), ss. 329–331.
- Lehmann, I. vd. (2001) "Enhanced in vivo IgE production and T cell polarization toward the type 2 phenotype in association with indoor exposure to VOC: results of the LARS study", *International journal of hygiene and environmental health*, 204(4), ss. 211–221.
- Lehmann, I., Thielke, A., Weiss, M., vd. (2002) "T cell reactivity in neonates from an East and a West German city—results of the LISA study", *Allergy*, 57(2), ss. 129–136.
- Lehmann, I., Thielke, A., Rehwagen, M., vd. (2002) "The influence of maternal exposure to volatile organic compounds on the cytokine secretion profile of neonatal T cells", *Environmental Toxicology: An International Journal*, 17(3), ss. 203–210.
- Lehmann, I. vd. (2008) "In vitro models for the assessment of inflammatory and immunomodulatory effects of the volatile organic compound chlorobenzene", *Experimental and Toxicologic Pathology*, 60(2–3), ss. 185–193.

- Li, N. vd. (2014) "In situ X-ray microdiffraction study of deformation-induced phase transformation in 304 austenitic stainless steel", *Acta Materialia*, 64, ss. 12–23.
- Macrae, C. F. vd. (2020) "Mercury 4.0: From visualization to analysis, design and prediction", *Journal of applied crystallography*, 53(1), ss. 226–235.
- Majid, D. vd. (2021) "Oxidative Degradation of Hazardous Benzene Derivatives by Ferrate (VI): Effect of Initial pH, Molar Ratio and Temperature", *Toxics*, 9(12), 327,327.
- Marticke, F., *Optimization of an X-ray diffraction imaging system for medical and security applications*, Université Grenoble Alpes, Washington DC 2016
- Massalski, T. B., *Structure of metals: crystallographic methods, principles, and data*. McGraw-Hill, New York 1966
- Molhave, L., Bach, B. ve Pedersen, O. F. (1984) "Human reactions during controlled exposures to low concentrations of organic gases and vapours known as normal indoor air pollutants", *Indoor air*, 3, ss. 431–436.
- Molteni, R. (2020) "X-ray imaging: fundamentals of x-ray", *Micro-computed Tomography (micro-CT) in Medicine and Engineering*, ss. 7–25.
- Nisr, C. vd. "High resolution three-dimensional x-ray diffraction study of dislocations in grains of MgGeO₃ post-perovskite at 90 GPa", *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 117(B3)/B03201,ss. 1-13.
- Norbäck, D. vd. (1995) "Asthmatic symptoms and volatile organic compounds, formaldehyde, and carbon dioxide in dwellings.", *Occupational and environmental medicine*, 52(6), ss. 388–395.
- Ogata, M. vd. (1991) "Quantitation of urinary chlorobenzene metabolites by HPLC: concentrations of 4-chlorocatechol and chlorophenols in urine and of chlorobenzene in biological specimens of subjects exposed to chlorobenzene", *International archives of occupational and environmental health*, 63(2), ss. 121–128.
- Ogata, M. ve Shimada, Y. (1983) "Differences in urinary monochlorobenzene metabolites between rats and humans", *International archives of occupational and environmental health*, 53(1), ss. 51–57.
- Olesiuk, J. B. "Assessment of Trichloroethene Source Zone and Plume Evolution in a Fractured Dolostone Aquifer Due to Natural Attenuation Processes". University of Guelph Ontario, Ontario 2018.
- Ooi, L. *Principles of X-ray Crystallography*. Oxford University Press, Oxford 2010.
- Oppenheim, J. J. vd. (1991) "Properties of the novel proinflammatory supergene" intercrine" cytokine family", *Annual review of immunology*, 9(1), ss. 617–648.
- Popov, D. vd. (2015) "High pressure Laue diffraction and its application to study microstructural changes during the $\alpha \rightarrow \beta$ phase transition in Si", *Review of Scientific Instruments*, 86(7), 72204.
- Powell, D. L. "The encyclopedia of physics (Besancon, Robert M., ed.)". ACS Publications New York, United States, New York 1967.
- Prabhu, S. vd. "Production of X-Rays Using X-Ray Tube", *Journal of Physics: Conference Series*. IOP Publishing, London 2020.
- Praveen, S. "Chapter-6 Mineralogical Identification of Clay by X-Ray Diffraction Analysis", Chief Editor Dr. Neeraj Kumar, 127 India, Kumar 2019.
- Robotti, N. (2013) "The discovery of X-ray diffraction", *Rendiconti Lincei*, 24(1), ss. 7–18.
- Samet, J. M., Marbury, M. C. ve Spengler, J. D. (1988) "Health effects and sources of indoor air pollution. II", *The American review of respiratory disease*, 137(1), ss. 221–242.

- Serman, N. “*Production of X-rays and Interactions of X-rays with Matter*”, Columbia University In the City of New York, New York 2011
- Slater, J. C. (1951) “A simplification of the Hartree-Fock method”, *Physical review*, 81(3), 385-385.
- Smith, B. C. *Infrared spectral Interpretation*, CRC Press LLC, Washington 1999
- Spackman, M. A. ve Jayatilaka, D. (2009) “Hirshfeld surface analysis”, *CrystEngComm*, 11(1), ss. 19–32.
- Spackman, M. A., McKinnon, J. J. ve Jayatilaka, D. (2008) “Electrostatic potentials mapped on Hirshfeld surfaces provide direct insight into intermolecular interactions in crystals”, *CrystEngComm*, 10(4), ss. 377–388.
- Spek, A. L. (2009) “PLATON/SQUEEZE”, *Acta Crystallogr., Sect. D: Biol. Crystallogr*, 65, ss. 148–155.
- Thomas, L. H. (1927) “The calculation of atomic fields”, içinde *Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society*. Cambridge University Press, ss. 542–548.
- Torrelles, J. B. vd. (2009) “Inactivation of Mycobacterium tuberculosis mannosyltransferase pimB reduces the cell wall lipoarabinomannan and lipomannan content and increases the rate of bacterial-induced human macrophage cell death”, *Glycobiology*, 19(7), ss. 743–755.
- Turner, M. J. vd., *CrystalExplorer17*, University of Western Australia, Canberra 2017.
- Usón, I. ve Sheldrick, G. M. (2018) “An introduction to experimental phasing of macromolecules illustrated by SHELX; new autotracing features”, *Acta Crystallographica Section D: Structural Biology*, 74(2), ss. 106–116.
- Venkatesan, P. vd. (2016) “Crystal structure, Hirshfeld surfaces and DFT computation of NLO active (2E)-2-(ethoxycarbonyl)-3-[(1-methoxy-1-oxo-3-phenylpropan-2-yl) amino] prop-2-enoic acid”, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 153, ss. 625–636.
- Van Vlack, L. H. *Elements of Materials Science and Engineering. 3 rd edition* (1975)
- Volland, W., “Organic compound identification using infrared spectroscopy”, *Bellevue Community College, Washington* 1999.
- Weatherwax, J. L. (1938) “Characteristics of X-rays”, *Radiology*, 31(4), ss. 464–472.
- Westrip, S. P. (2010) “publCIF: software for editing, validating and formatting crystallographic information files”, *Journal of Applied Crystallography*, 43(4), ss. 920–925.
- Willhite, C. C. ve Book, S. A. (1990) “Toxicology update: chlorobenzene”, *Journal of Applied Toxicology*, 10(4), ss. 307–310.
- Yadav, L. D. S. (2013) *Organic spectroscopy*. Springer Science & Business Media.
- YOSHIDA, M., SUNAGA, M. ve HARA, I. (1986) “Urinary metabolites levels in workers exposed to chlorobenzene”, *Industrial health*, 24(4), ss. 255–258.
- Zhang, H. (2015) “A Study of the Crystal Structure of Y₃cd₉zn₂ Using X-ray Powder Diffraction”, IOP Publishing, Lopndon 2020.

ÖZ GEÇMİŞ

Al Maraouhna Al Habib Lisesi'ni bitirdikten sonra Collage Of Science University Of Al Mustansiriya Üniversitesi Fen Bilimleri Fakültesi'nden 2018 yılında mezun oldu. 2022 yılında OMÜ LEE Fizik Yüksek Lisans programını bitirdi. Anadili Arapçanın yanında iyi derecede Türkçe ve orta düzeyde İngilizce bilmektedir. Temel ilgi alanı Kristalagrafi' dir.

İletişim Bilgileri

ORCID NO: 0000-0002-0974-5282

Yayınlar:

1. Said Daoui,a Israa Muwafaq, Emine Berrin Çınar, Abdulmalik Abudunia, Necmi Dege, Nouredine Benchata and Khalid Karrouchid, Crystal structure and Hirshfeld surface analysis of 6-((E)-2-{4-[2-(4-chlorophenyl)-2-oxoethoxy]phenyl}ethenyl)-4,5-dihydropyridazin-3(2H)-one, Acta E, (2022)78, 8-11.