

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

**N-HİDROKSİFİTALİMİD İÇEREN BAZI TEK KRİSTALLERİN MOLEKÜLER
ÖZELLİKLERİNİN X- IŞINI KIRINIMI VE KUANTUM MEKANİKSEL
YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Nihal KAN KAYNAR

Fizik Anabilim Dalı

**AĞUSTOS 2015
SAMSUN**



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



FİZİK ANABİLİM DALI

**N-HİDROKSİFİTALİMİD İÇEREN BAZI TEK KRİSTALLERİN MOLEKÜLER
ÖZELLİKLERİNİN X- IŞINI KIRINIMI VE KUANTUM MEKANİKSEL
YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Nihal KAN KAYNAR
08210234**

Tezin Savuma Tarihi : 18.08.2015

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Metin YAVUZ

Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalında

Nihal KAN KAYNAR Tarafından Hazırlanan

**N-HİDROKSİFİTALİMİD İÇEREN BAZI TEK KRİSTALLERİN
MOLEKÜLER ÖZELLİKLERİNİN X- IŞINI KIRINIMI VE KUANTUM
MEKANİKSEL YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ**

**başlıklı bu çalışma jürimiz tarafından 18/08/2015 tarihinde yapılan sınav ile
YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.**

Başkan : Prof. Dr. Metin YAVUZ
Ondokuz Mayıs Üniversitesi

Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Orhan BÜYÜKGÜNGÖR
Ondokuz Mayıs Üniversitesi

Prof. Dr. İsmet ŞENEL
Ondokuz Mayıs Üniversitesi

Doç. Dr. Hasan TANAK
Amasya Üniversitesi

Doç. Dr. Başak KOŞAR
Sinop Üniversitesi

....../....../2015

Prof. Dr. Hüseyin DEMİR

Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmam boyunca her türlü yardım ve desteğini esirgemeyerek bana yol gösteren, katkıda bulunan, her konuda bilgi ve tecrübesinden yararlanabildiğim çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. Metin YAVUZ'a sonsuz saygı ve şükranlarımı sunuyorum.

Teorik çalışmalarda kullandığım Gaussian 03W ve GaussView 4.1.2 paket programlarını öğrenmem için bana zaman ayıran, değerli fikirleri, yol gösterici yaklaşımları ile yardımdan kaçınmayan ve her türlü soruma büyük bir sabırla cevap veren değerli hocam Sayın Doç. Dr. Hasan TANAK'a en içten duygularıyla teşekkür ederim.

Kristallerin sentezlenmesinde, IR ve UV-VIS verilerinin elde edilmesinde emeği geçen değerli hocam Sayın Doç. Dr. Erbil AĞAR'a, Arş. Gör. Sümeyye GÜMÜŞ'e ve Arş. Gör. Songül Şahin'e teşekkür ederim.

X-ışınları tek kristal verilerinin toplanmasındaki emeklerinden dolayı değerli hocalarım Sayın Prof. Dr. Orhan BÜYÜKGÜNGÖR'e ve Sayın Yrd. Doç. Dr. Necmi DEGE'ye teşekkür ederim.

Varlığıyla hayatıma anlam katan, desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, sonsuz sabır ve özveriyle her zaman yanımda olan biricik eşim Engin KAYNAR'a ve tüm hayatım boyunca bana güven veren, benden maddi manevi hiçbir desteklerini esirgemeyen canım aileme çok teşekkür ediyorum.

Agustos 2015

Nihal KAN KAYNAR

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	v
ÇİZELGELER LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xi
SİMGE VE KISALTMALAR.....	xiii
N-HİDROKSİFİTALİMİD İÇEREN BAZI TEK KRİSTALLERİN MOLEKÜLER ÖZELLİKLERİNİN X-IŞINI KIRINIMI VE KUANTUM MEKANİKSEL YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ	xv
AN INVESTIGATION THAT MOLECULAR PROPERTIES OF SOME SINGLE CRYSTALS CONTAINING N-HİDROKSİFİTALİMİD WITH X- RAY DIFFRACTION AND QUANTUM MECHANICAL METHODS	xvii
1. GİRİŞ	1
2. KRİSTALOGRAFİK BİLGİLER.....	3
2.1 X-Işınlarnn Elde Edilmesi	3
2.2 X-ışını Kırınımı ve Bragg Yansıması	7
2.3 Bragg Yansıma Şiddetini Etkileyen Faktörler	8
2.3.1 L, Lorentz faktörü düzeltmesi	9
2.3.2 A, Soğurma faktörü düzeltmesi.....	9
2.3.3 P, Polarizasyon faktörü düzeltmesi	10
2.3.4 T, Debye-Waller sıcaklık faktörü.....	10
2.3.5 K, Skala faktörü düzeltmesi	10
2.3.6 E, Sönüm faktörü düzeltmesi	10
2.3.7 Anormal saçılma etkisi.....	11
2.4 Kristal Yapı Çözüm Yöntemleri.....	11
2.4.1 Faz sorunu	11
2.4.2 Direkt yöntemler	12
2.4.3 Patterson yöntemi.....	12
2.5 Kristal Yapı Arıtım Yöntemleri.....	14
2.5.1 En Küçük Kareler Yöntemi.....	14
2.5.2 Fark-Fourier yöntemi	15
3. SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLER.....	17
3.1 Kırmızı-altı (IR) Spektroskopi.....	17
3.1.1 Kırmızı ötesi ışınlarının soğurulması	17
4. MOLEKÜLER MODELLEME	21
4.1 Schrödinger Denklemi	21
4.2 Born-Oppenheimer Yaklaşımı.....	22
4.3 Slater Determinantı	23
4.4 Hartree-Fock Yöntemi	23
4.5 Kuantum Mekanik Yöntemler	25
4.5.1 Yarı deneysel yöntemler.....	25
4.5.2 <i>ab-initio</i> yöntemler	26
4.6 Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı (YFK).....	26
4.6.1 B3LYP karma yoğunluk fonksiyon kuramı.....	27
4.7 Baz Setleri.....	28
4.7.1 Slater tip orbital (STO).....	29
4.7.2 Gaussian tip orbitaller (GTO).....	29
4.8 Yük Dağılım Hesaplamaları	30
4.8.1 Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP)	30

4.8.2 Dipol moment	30
4.8.3 Sınır orbitalleri	31
4.9 Enerjiden Hesaplanan Özellikler	31
4.9.1 Potansiyel enerji yüzeyi	31
4.9.2 Geometri optimizasyonu	32
5. MATERYAL VE YÖNTEMLER.....	35
5.1 Kristallerin Sentezlenmesi	35
5.2 Schiff Bazı Bileşiklerinin Genel Özellikleri	35
5.3 Ölçüm Sistemleri	36
5.3.1 X-ışını kırınım deneyleri ve yapı çözümleme yöntemi	36
5.3.2 IR ölçümleri	37
5.3.3 UV-VIS ölçümleri	37
5.4 Kuramsal Hesaplamalar	37
5.4.1 Gaussian 03W ve Gauss View 3.0.....	37
5.4.2 Gauss View 4.1 programı	38
5.4.3 Kuramsal hesaplama yöntemleri.....	38
6. BULGULAR VE TARTIŞMA	41
6.1 (Z)-N-(2-metoksifenil)-1-(5-nitrotiofen-2-il) methanimine (I) Molekülü	41
6.1.1 C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O ₃ S (I) Kristalinin Elde Edilişi	41
6.1.2 C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O ₃ S (I) Molekülünün X-Işını Kırınımı Çalışmaları.....	42
6.1.3 C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O ₃ S(I) Molekülünün IR çalışmaları.....	52
6.1.4 C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O ₃ S (I) molekülünün UV-VIS spektrumu ve sınır orbitalleri.....	54
6.1.5 C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O ₃ S (I) Molekülünün yük dağılım çalışmaları	55
6.2 ((E)-(5-bromo-2-hidroksibenziliden)hidrazono)-1,2-diphenylethanone (II) Molekülü.....	58
6.2.1 C ₂₁ H ₁₅ BrN ₂ O ₂ (II) kristalinin elde edilişi	58
6.2.2 C ₂₁ H ₁₅ BrN ₂ O ₂ (II) Molekülünün X-ışını kırınımı çalışmaları.....	59
6.2.3 C ₂₁ H ₁₅ BrN ₂ O ₂ (II) Molekülünün IR Çalışmaları.....	70
6.2.4 C ₂₁ H ₁₅ BrN ₂ O ₂ (II) Molekülünün UV-VIS spektrumu ve sınır orbitalleri	72
6.2.5 C ₂₁ H ₁₅ BrN ₂ O ₂ (II) molekülünün yük dağılım çalışmaları.....	73
6.3 {(E)-[(5-kloro-2-metoksifenil)imino]metil}-4 nitrofenol (III) Molekülü.....	77
6.3.1 C ₁₄ H ₁₁ ClN ₂ O ₄ (III) Kristalinin Elde Edilişi	77
6.3.2 C ₁₄ H ₁₁ ClN ₂ O ₄ (III) Molekülünün X-Işını Kırınımı Çalışmaları.....	78
6.3.3 C ₁₄ H ₁₁ ClN ₂ O ₄ (III) molekülünün IR çalışmaları	88
6.3.4 C ₁₄ H ₁₁ ClN ₂ O ₄ (III) molekülünün UV-VIS spektrumu ve sınır orbitalleri	90
6.3.5 C ₁₄ H ₁₁ Cl N ₂ O ₄ (III) molekülünün yük dağılım çalışmaları	91
6.4 {(E)-[(4-metilfenil)imino]metil}-4-nitrofenol (IV) Molekülü.....	94
6.4.1 C ₁₄ H ₁₂ N ₂ O ₃ (IV) kristalinin elde edilişi.....	94
6.4.2 C ₁₄ H ₁₂ N ₂ O ₃ (IV) molekülünün X-ışını kırınımı çalışmaları	95
6.4.3 C ₁₄ H ₁₂ N ₂ O ₃ (IV) molekülünün IR Çalışmaları	104
6.4.4 C ₁₄ H ₁₂ N ₂ O ₃ (IV) molekülünün UV-VIS spektrumu ve sınır orbitalleri ..	106
6.4.5 C ₁₄ H ₁₂ N ₂ O ₃ (IV) molekülünün yük dağılım çalışmaları.....	107
7. SONUÇ VE YORUMLAR	111
7.1 Sonuçlar	111
7.1.1 X-Işını kırınım çalışmaları.....	111
7.1.2 IR çalışmaları.....	114
7.1.3 UV-VIS çalışmaları	114
7.1.4 Yük dağılım çalışmaları.....	116
7.2 Yorumlar.....	117
8. KAYNAKLAR.....	119

ÇİZELGELER LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 6.1. $C_{12}H_{10}N_2O_3S$ (I) molekülüne ait hidrojen bağı geometrisi ($\text{\AA},^\circ$).....	43
Çizelge 6.2. $C_{12}H_{10}N_2O_3S$ (I) kristalinin parametreleri, veri toplama ve arıtım bilgileri	44
Çizelge 6.3. $C_{12}H_{10}N_2O_3S$ (I) kristalindeki bazı atomların kesirsel koordinatları ve U_{iso}^* , U_{eq} ($\text{\AA}^2$) değerleri	45
Çizelge 6.4. $C_{12}H_{10}N_2O_3S$ (I) molekülüne ait bazı geometrik parametreler	46
Çizelge 6.5. $C_{12}H_{10}N_2O_3S$ (I) molekülünün deneysel ve kuramsal titreşim bandları (cm^{-1})	53
Çizelge 6.6. $C_{12}H_{10}N_2O_3S$ (I) molekülünün Mulliken yük dağılımı (e)	55
Çizelge 6.7. $C_{21}H_{15}Br_1N_2O_2$ (II) molekülüne ait hidrojen bağı geometrisi ayrıntıları ($\text{\AA},^\circ$)	60
Çizelge 6.8. $C_{21}H_{15}Br_1N_2O_2$ (II) kristalinin parametreleri, veri toplama ve arıtım bilgileri	61
Çizelge 6.9. $C_{21}H_{15}Br_1N_2O_2$ (II) kristalindeki bazı atomların kesirsel koordinatları ve U_{iso}^* , U_{eq} ($\text{\AA}^2$) değerleri	62
Çizelge 6.10. $C_{21}H_{15}Br_1N_2O_2$ (II) molekülüne ait bazı geometrik parametreler	64
Çizelge 6.11. $C_{21}H_{15}Br_1N_2O_2$ (II) Molekülünün deneysel ve kuramsal titreşim bandları (cm^{-1})	71
Çizelge 6.12. $C_{21}H_{15}Br_1N_2O_2$ (II) molekülünün Mulliken yük dağılımı (e)	74
Çizelge 6.13. $C_{14}H_{11}Cl N_2O_4$ (III) molekülüne ait hidrojen bağı	79
Çizelge 6.14. $C_{14}H_{11}ClN_2O_4$ (III) kristalinin parametreleri, veri toplama ve arıtım bilgileri	80
Çizelge 6.15. $C_{14}H_{11}ClN_2O_4$ (III) kristalindeki bazı atomların kesirsel koordinatları ve U_{iso}^* , U_{eq} ($\text{\AA}^2$) değerleri	81
Çizelge 6.16. $C_{14}H_{11}ClN_2O_4$ (III) molekülüne ait bazı geometrik parametreler	82
Çizelge 6.17. $C_{14}H_{11}ClN_2O_4$ (III) molekülünün deneysel ve kuramsal titreşim bandları (cm^{-1})	89
Çizelge 6.18. $C_{14}H_{11}Cl N_2O_4$ (III) molekülünün Mulliken yük dağılımı (e)	92
Çizelge 6.19. $C_{14}H_{12}N_2O_3$ (IV) molekülüne ait hidrojen bağı geometrisi ayrıntıları ($\text{\AA},^\circ$)	96
Çizelge 6.20. $C_{14}H_{12}N_2O_3$ (IV) kristalinin parametreleri, veri toplama ve	97
Çizelge 6.21. $C_{14}H_{12}N_2O_3$ (IV) kristalindeki bazı atomların kesirsel koordinatları ve U_{iso}^* , U_{eq} ($\text{\AA}^2$) değerleri	98
Çizelge 6.22. $C_{14}H_{12}N_2O_3$ (IV) molekülüne ait bazı geometrik parametreler	99
Çizelge 6.23. $C_{14}H_{12}N_2O_3$ (IV) molekülüne ait deneysel ve kuramsal titreşim bandları (cm^{-1})	105
Çizelge 6.24. $C_{14}H_{12}N_2O_3$ (IV) molekülünün Mulliken yük dağılımı (e)	108
Çizelge 7.1. (II), (III), (IV) moleküllerine ait bağ uzunlukları	112

Çizelge 7.2. Schiff baz moleküllerinin seçilen burulma açılarına göre global minimum, X-ışını ve optimize açısı değerleri.....	113
Çizelge 7.3. Schiff baz bileşiklerinin deneysel ve kuramsal olarak elde edilen UV-VIS dalga boyu değerleri.....	115
Çizelge 7.4. Schiff baz bileşiklerinin HOMO ve LUMO enerjileri (eV)	116
Çizelge 7.5. Schiff baz bileşiklerinin dipol moment değerleri (Debye)	117

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1. X-ışını elde edilmesinde kullanılan düzenek	4
Şekil 2.2. Gerilime bağlı olarak elde edilen Molibdenin sürekli X-ışın spektrumu	5
Şekil 2.3. Yörüngeler arası geçişler	6
Şekil 2.4. Bakır ve Molibdenin Karakteristik X-ışınları	6
Şekil 2.5. Bragg Saçılması	7
Şekil 3.1. Moleküler titreşim türleri	19
Şekil 4.1. Potansiyel enerji yüzeyi	32
Şekil 6.1. $C_{12}H_{10}N_2O_3S$ (I) molekülünün kimyasal diyagramı	41
Şekil 6.2. $C_{12}H_{10}N_2O_3S$ (I) molekülünün %40 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş bir ORTEP-3 diyagramı.	42
Şekil 6.3. $C_{12}H_{10}N_2O_3S$ (I) molekülünün paket diyagramı	43
Şekil 6.4. $C_{12}H_{10}N_2O_3S$ (I) molekülünün X-ışınları kırınımından elde edilen geometrisi (siyah) ile AM1, PM3, HF ve YFK yöntemleri kullanılarak belirlenen optimize geometrilerin üst üste örtüşmesi	50
Şekil 6.5. $C_{12}H_{10}N_2O_3S$ (I) molekülünün T (N1-C8-C9-C10) (°) burulma açısına bağlı enerji değişim grafiği	51
Şekil 6.6. $C_{12}H_{10}N_2O_3S$ (I) Molekülünün IR Spektrumu	52
Şekil 6.7. $C_{12}H_{10}N_2O_3S$ (I) molekülünün IR titreşim bandları için deneysel ve kuramsal değerler arasındaki korelasyon grafikleri	54
Şekil 6.8. $C_{12}H_{10}N_2O_3S$ (I) molekülünün HOMO ve LUMO şekillenimi	55
Şekil 6.9. $C_{12}H_{10}N_2O_3S$ (I) molekülüne ait MEP haritası	57
Şekil 6.10. $C_{12}H_{10}N_2O_3S$ (I) molekülünün dipol moment vektörü (mavi)	57
Şekil 6.11. $C_{21}H_{15}Br_1N_2O_2$ (II) molekülünün kimyasal diyagramı	58
Şekil 6.12. $C_{21}H_{15}Br_1N_2O_2$ (II) molekülünün %40 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş bir ORTEP-3 diyagramı. Kesikli çizgiler molekül içi hidrojen bağıını temsil etmektedir.	59
Şekil 6.13. $C_{21}H_{15}Br_1N_2O_2$ (II) kristalinin paket diyagramı	60
Şekil 6.14. $C_{21}H_{15}Br_1N_2O_2$ (II) molekülünün X-ışınları kırınımından elde edilen geometrisi (siyah) ile AM1, PM3, HF ve YFK yöntemleri kullanılarak belirlenen optimize geometrilerin üst üste örtüşmesi	68
Şekil 6.15. $C_{21}H_{15}Br_1N_2O_2$ (II) molekülünün T (N2-C8-C9-C10) burulma açısına bağlı enerji değişim grafiği	69
Şekil 6.16. $C_{21}H_{15}Br_1N_2O_2$ (II) Molekülüne ait IR spektrumu	70
Şekil 6.17. $C_{21}H_{15}Br_1N_2O_2$ (II) Molekülünün IR titreşim bandları için deneysel ve kuramsal değerler arasındaki korelasyon grafikleri	72
Şekil 6.18. $C_{21}H_{15}Br_1N_2O_2$ (II) molekülünün HOMO ve LUMO şekillenimi	73
Şekil 6.19. $C_{21}H_{15}Br_1N_2O_2$ (II) molekülünün MEP Haritası	76
Şekil 6.20. $C_{21}H_{15}Br_1N_2O_2$ (II) molekülünün dipol moment vektörü (mavi)	76
Şekil 6.21. $C_{14}H_{11}ClN_2O_4$ (III) molekülünün kimyasal diyagramı	77

Şekil 6.22. $C_{14}H_{11}ClN_2O_4$ (III) molekülünün %40 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş bir ORTEP-3 diyagramı. Kesikli çizgiler molekül içi hidrojen bağıını temsil etmektedir.....	78
Şekil 6.23. $C_{14}H_{11}ClN_2O_4$ (III) molekülünün paket diyagramı.....	79
Şekil 6.24. $C_{14}H_{11}ClN_2O_4$ (III) molekülünün X-ışınları kırınımından elde edilen geometrisi (siyah) ile AM1, PM3, HF ve YFK yöntemleri kullanılarak belirlenen optimize geometrilerin üst üste örtüşmesi.....	86
Şekil 6.25. $C_{14}H_{11}ClN_2O_4$ (III) molekülünün T (C10-C9-C8-N1) burulma açısına bağlı enerji değişim grafiği	87
Şekil 6.26. $C_{14}H_{11}ClN_2O_4$ (III) molekülünün IR Spektrumu	88
Şekil 6.27. $C_{14}H_{11}ClN_2O_4$ (III) molekülünün IR titreşim bandları için deneysel ve kuramsal değerler arasındaki korelasyon grafikleri	90
Şekil 6.28. $C_{14}H_{11}ClN_2O_4$ (III) molekülünün HOMO ve LUMO şekillenimi	91
Şekil 6.29. $C_{14}H_{11}ClN_2O_4$ (III) molekülüne ait MEP haritası	93
Şekil 6.30. $C_{14}H_{11}ClN_2O_4$ (III) molekülünün dipol moment vektörü (mavi).....	94
Şekil 6.31. $C_{14}H_{12}N_2O_3$ (IV) molekülünün kimyasal diyagramı.....	94
Şekil 6.32. $C_{14}H_{12}N_2O_3$ (IV) molekülünün %40 olasılıklı elipsoitlerle çizilmiş bir ORTEP diyagramı. Kesikli çizgiler molekül içi hidrojen bağıını temsil etmektedir.....	95
Şekil 6.33. $C_{14}H_{12}N_2O_3$ (IV) molekülünün paket diyagramı	96
Şekil 6.34. $C_{14}H_{12}N_2O_3$ (IV) molekülünün X-ışınları kırınımından elde edilen geometrisi (siyah) ile AM1, PM3, HF ve YFK yöntemleri kullanılarak belirlenen optimize geometrilerin üst üste örtüşmesi.....	102
Şekil 6.35. $C_{14}H_{12}N_2O_3$ (IV) molekülünün T (C7-N2-C8-C13) burulma açısına bağlı enerji değişim grafiği	103
Şekil 6.36. $C_{14}H_{12}N_2O_3$ (IV) molekülünün IR Spektrumu.....	104
Şekil 6.37. $C_{14}H_{12}N_2O_3$ (IV) molekülünün IR titreşim bandları için deneysel ve kuramsal değerler arasındaki korelasyon grafikleri	106
Şekil 6.38. $C_{14}H_{12}N_2O_3$ (IV) molekülünün HOMO ve LUMO şekillenimi.....	107
Şekil 6.39. $C_{14}H_{12}N_2O_3$ (IV) molekülüne ait MEP haritası.....	109
Şekil 6.40. $C_{14}H_{12}N_2O_3$ (IV) molekülünün dipol moment vektörü (mavi).....	109

SİMGE VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılan bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

B3LYP	:Üç parametrelili Becke'nin karma model
GTO	:Gaussian tipi orbitaller
HF	:Hartree-Fock
HOMO	:Dolu olan en yüksek enerjili moleküler orbital
IR	:Kırmızı ötesi spektroskopisi
KOK	:Kareleri ortalamasının karakökü
LUMO	:Boş olan en düşük enerjili moleküler orbital
LYP	:Lee, Yang ve Parr
MEP	:Moleküler elektrostatik potansiyel
PEY	:Potansiyel enerji yüzeyi
SCF	:Öz Uyumlu Alan (Self Consistent Field)
STO	:Slater tipi orbitaller
UV-VIS	:Mor ötesi-görünür bölge spektroskopisi
YFK	:Yoğunluk fonksiyoneli kuramı

N-HİDROKSİFİTALİMİD İÇEREN BAZI TEK KRİSTALLERİN MOLEKÜLER ÖZELLİKLERİNİN X-IŞINI KIRINIMI VE KUANTUM MEKANİKSEL YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ

ÖZET

Bu tezde, $C_{12}H_{10}N_2O_3S$, $C_{21}H_{15}BrN_2O_2$, $C_{14}H_{11}ClN_2O_4$, $C_{14}H_{12}N_2O_3$ Schiff bazlı kristaller sentezlenmiştir. Tezin ilk bölümünde, kristallerin molekül yapıları X-ışınları kırınım yöntemiyle tayin edilmiş ve spektroskopik özellikleri ise IR ve UV-VIS yöntemleri kullanılarak araştırılmıştır.

Bu çalışmada incelenen tüm kristaller OMU Kimya Bölümü Laboratuvarında sentezlenmiş ve kristal verileri Fizik Bölümü Kristalografi Laboratuvarındaki STOE IPDS II difraktometresinde toplanmıştır.

Schiff bazlı kristaller SHELXS-97 (Scheldrick, 1997) programıyla direkt yöntemler kullanılarak çözülmüştür ve bu kristaller SHELXL-97 (Scheldrick, 1997) programı kullanılarak en küçük kareler metoduyla arıtılmıştır.

Moleküllere ait IR ve UV-VIS spektrumları Ondokuz Mayıs Üniversitesi Kimya Bölümünde bulunan Bruker Vertex 80V FT-IR, Schmadzu 8900 FT-IR ve Unicam 100 UV spektrometreleri kullanılarak elde edilmiştir.

Çalışmanın ikinci bölümünde, Gaussian 03W (Frisch ve ark., 2004) ve GausView paket programı kullanılarak kuramsal hesaplamalar yapılmıştır. Kristallerin molekül geometrisi ve IR spektrumlarını kuramsal olarak elde etmek için AM1, PM3, Hartree-Fock ve Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı yöntemleri kullanılmıştır. Moleküllerin enerjileri, yük dağılımları, dipol momentleri, molekül elektrostatik potansiyelleri ve sınır orbitalleri (HOMO ve LUMO) hesaplama yoluyla ayrıca elde edilmiştir. Kuramsal hesaplamalar için baz seti olarak 6-31G (d) seçilmiştir. Böylece X-ışını kırınımı deneyinden elde edilen sonuçlar desteklenmiş ve molekül hakkında ilave bilgilere ulaşılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Schiff Bazları, X-Işını Kırınımı, Kristal Yapı, IR, UV-VIS, Hartree-Fock(HF), Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı.

AN INVESTIGATION THAT MOLECULAR PROPERTIES OF SOME SINGLE CRYSTALS CONTAINING N-HIDROKSIFITALIMID WITH X-RAY DIFFRACTION AND QUANTUM MECHANICAL METHODS

ABSTRACT

In this thesis, the Schiff bases crystals of $C_{12}H_{10}N_2O_3S$, $C_{21}H_{15}Br_1N_2O_2$, $C_{14}H_{11}ClN_2O_4$, $C_{14}H_{12}N_2O_3$ have been synthesized. In the first part of thesis, molecule structures of their crystals have been determined by X-ray diffraction technique and the spectroscopic properties have been investigated by IR and UV-VIS techniques.

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

Schiff base crystals have been solved by using direct methods with the program SHELXS-97 (Scheldrick, 1997) and refined by using least squares refinement with the program SHELXL-97 (Scheldrick, 1997).

The IR and UV-VIS spectrums of the molecules have been recorded by using Bruker Vertex 80V FT-IR, Schmadzu 8900 FT-IR and Unicam 100 UV spectrophotometers in the Chemistry Department at Ondokuz Mayıs University.

In the second part of the thesis, the theoretical calculations were performed with Gaussian 03W and GausView 4.1.2 program package. To calculate the theoretical geometry and IR spectra of the compounds, the AM1, PM3, Hartree-Fock and Density Functional Theory methods were applied in gas phase. The molecular energies, charge distributions, dipole moments, molecular electrostatic potentials and frontier orbitals (HOMO and LUMO) have also been obtained computationally. The 6-31G(d) was chosen as basis set for the theoretical calculations. Thus the results obtained from X-ray diffraction experiment have been supported and additive information about molecules have been achieved.

Keywords: Schiff Base, X-Ray Diffraction, Crystal Structure, IR, UV-VIS, Hartree-Fock(HF), Density Functional Theory (DFT)

1. GİRİŞ

Schiff bazları ve metal komplekslerinin kullanım alanı çok geniştir. Schiff bazı komplekslerinin antimikrobiyal, antitümör, antibakteriyel ve antikanser aktivitelerinin olduğu son yapılan çalışmalarda tespit edilmiştir. Schiff bazı kompleksleri, boyar maddelerin üretiminde, plastik sanayinde, kozmetikte, polimer teknolojisinde antistatik madde olarak, analitik kimyada, elektronik endüstrisi gibi çok çeşitli alanlarda artan öneme sahip maddelerdir.

Kristalografi, maddenin atomik yapısının incelenmesiyle ilgilenen geniş kapsamlı bir bilim dalıdır. Kristallerin yapısıyla ilgili bilgilerin birçoğu X-ışınları kırınımı deneyinden öğrenilmektedir. Kristal yapı analizi sonucunda yapıdaki atomların konumları tespit edildikten sonra, atomlar arası mesafe (bağ uzunlukları), bağ açıları, belirli atomların oluşturduğu düzlemler, düzlemler arası açılar ve bağlar etrafındaki burulma açıları gibi özelliklerde hesaplanabilir.

Hesaplamalı kimya, moleküler modelleme olarak da adlandırılabilir. Moleküler modelleme; fizik yasalarına dayanarak moleküler şekillenimin fiziksel özelliklerinin hesaplanmasıdır. Kullanılan metotlar matematiksel olarak ifade edilmiştir. Ancak analitik olarak moleküle uygulanmaları zor ve zaman alıcı olduğu için bilgisayar programı olarak kodlanmıştır. Bu model, bilgisayar programı yardımıyla kimyasal problemleri incelemek üzere geliştirilmiştir.

Moleküler modelleme çalışmalarıyla molekülün özellikleri tahmin edilip yüksek maliyet ve zaman kayıplarına sebep olan deneysel çalışmalar engellenebilir. Örneğin, kimyagerler sentez yapmadan önce bilgisayar kullanarak ilaçların yapısıyla ilgili ön bilgiye sahip olarak ilaç için gerekli özellikleri tespit edip, sonra bu özelliklere uygun sentezleri yaparlar.

Bir molekülün geometrisini oluşturan parametreler (bağ uzunlukları, bağ açıları, burulma açıları), enerjisi, dipol momenti, atomik yükleri, IR, UV, NMR spektrumları, moleküler orbitalleri, moleküler elektrostatik potansiyel haritaları, tepkime yolları ve mekanizmaları gibi birçok özelliği moleküler modelleme yoluyla hesaplanabilen niceliklerdir (Foresman ve Frisch, 1996).

Moleküler modellemede, enerji ifadesini elde ederken kullanılan farklı yaklaşımlar ve farklı çıkış noktalarıyla birbirinden ayrılan dört yöntem vardır. Bu

yöntemler; moleküler mekanik (MM), yarı deneysel yöntemler, ab-initio yöntemler ve yoğunluk fonksiyoneli kuramıdır (YFK).

Moleküler mekanik yöntemler, moleküllerin yapısını ve özelliklerini belirlemek için klasik fizik yasalarını kullanır. Bu yöntemde etrafında küresel dağıldığı varsayılan elektronlarla çevrilmiş atom çekirdekleri katı kürelere, katı küreler arasındaki Coulomb etkileşimleri ise harmonik kuvvete benzetilerek birbirleriyle etkileşen küreler topluluğu olarak dikkate alınır ve atomlar arası bağlar da yaylara benzetilir.

Ab-initio moleküler orbital yöntemleri, bir sistemin özelliklerini belirlemek için kuantum mekaniğinden yararlanır. Ab-initio hesaplamaları Schrödinger eşitliğine dayanır. Bu yöntem moleküler mekanik ve yarı deneysel yöntemlerin tersine, ilgilenilen molekül için ışık hızı, Planck sabiti, elektronların kütlesi gibi temel fiziksel sabitler hariç deneysel değerler kullanmaz (Jensen, 1999). Çok elektronlu bir molekül için Schrödinger denklemini çözerken standart matematiksel yaklaşımlar yapar.

Yarı deneysel yöntemler, ab-initio moleküler orbital ile moleküler mekanik yöntemler arasında yer alır. Bu yöntem Hartree-Fock teorisine dayanan kuantum mekaniksel bir yöntemdir. Yarı deneysel yöntemler zaman ve maliyet açısından kolaylık sağladığı için oldukça büyük moleküler sistemler için de kullanılırlar (Young, 2001).

Yoğunluk fonksiyonel hesaplamaları kuantum mekaniksel esaslara dayanır YFK hesaplamaları ile ab-initio ve yarı deneysel hesaplamalardan elde edilen bütün özelliklere ulaşılabilir. Ayrıca bu yöntem ab-initio ve yarı deneysel hesaplamalardan daha günceldir.

Bu tezde dört adet Schiff bazlı bileşiğin X-ışını kırınım çalışmaları yapılarak molekül yapıları belirlenmiştir. Ayrıca moleküllerin IR ve UV-VIS spektroskopik çalışmaları yapılarak, X-ışını yapı analizi sonuçlarının desteklenmesi sağlanmıştır. Deneysel olarak elde edilen moleküler geometrileri, IR ve UV-VIS spektrumlarını kuramsal yöntemlerle karşılaştırmak için Gaussian 03W paket programı kullanılmıştır. Moleküllere ait özellikler için hem yarı-deneysel AM1 ve PM3 hem de HF ve YFK hesaplamaları yapılmıştır. HF ve YFK hesaplamalarının tümü 6-31G (d) baz seti kullanılarak elde edilmiştir. Ayrıca moleküllerin toplam enerjileri, şekillenim analizleri, dipol momentleri, Mulliken yükleri, moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyleri ve sınır orbitalleri kuramsal olarak bulunmuştur.

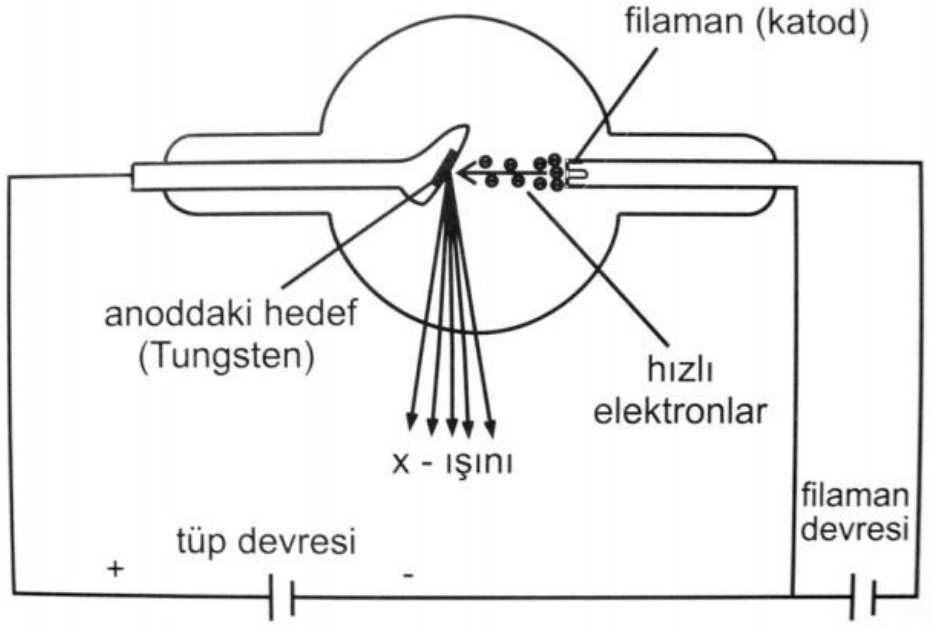
2. KRİSTALOGRAFİK BİLGİLER

2.1 X-Işınlarnının Elde Edilmesi

X-Işınlarnı, 1985'te Alman fizikçi Wilhelm Conrad Röntgen tarafından keşfedilmiştir. Röntgen bulduğı ışınların yapısını tam bilmediğinden bu ışınlara X-ışınları adını vermiştir. X-ışınları elektromanyetik spektrumda, γ-ışınları ile ultraviyole arasındaki bölgede yer alan, dalga boyu 0.1-100 Å aralığında olan elektromanyetik dalgalardır. Dalga boyları küçük, girginlik dereceleri fazla olan X-ışınına “sert X-ışını”; dalga boyları büyük, girginlik dereceleri az olan X-ışınına “yumuşak X-ışını” denir. Görünür ışığın frekansı X-ışınlarının frekansından ortalama 1000 defa daha küçüktür. Ayrıca X-ışını fotonu (parçacığı) görülen ışığın fotonundan daha yüksek enerjiye sahiptir. X-ışınlarının keşfedildiğı ilk yıllarda aletlerin yetersizliğinden bu ışınların yansıma, girişim ve kırınım etkileri ölçülememiştir. Sommerfeld'in öğrencisi olan M. Von Laue kırınım için kristallerin doğal örgüler olarak kullanılabileceğı fikrini ileri sürmüştür. Röntgen'in öğrencileri Friedrich ve Knipping bu fikri deneysel olarak başarıyla gerçekleştirmişlerdir. Bir X-ışını fotonunun enerjisi,

$$E=hc / \lambda \quad (2.1)$$

Einstein bağıntısı ile verilir. X-ışınları, kırınım açısıyla düzlemler arası ilişkinin anlaşılmasına yardımcı olduğı için günümüzde kristal yapı çözümlemesi, hasarsız muayene ve tıpta tanısal amaçlarla olmak üzere daha birçok alanda kullanılmaktadır. X-ışınları, hem dalga hem tanecik özelliğı gösterirler. Dolayısıyla çift karakterlidirler. Fotoelektrik soğurulma, Compton saçılması (inkoherent saçılma), gaz iyonizasyonu ve sintilasyon tanecik özellikleri; hız, polarizasyon ve Rayleigh saçılması (koherent saçılma) dalga özellikleridir. Tanecik karakteri gösteren elektromagnetik radyasyona foton denir. X-ışınlarının elde edilmesinde kullanılan düzenek aşağıda Şekil 2.1. de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. X-ışını elde edilmesinde kullanılan düzenek

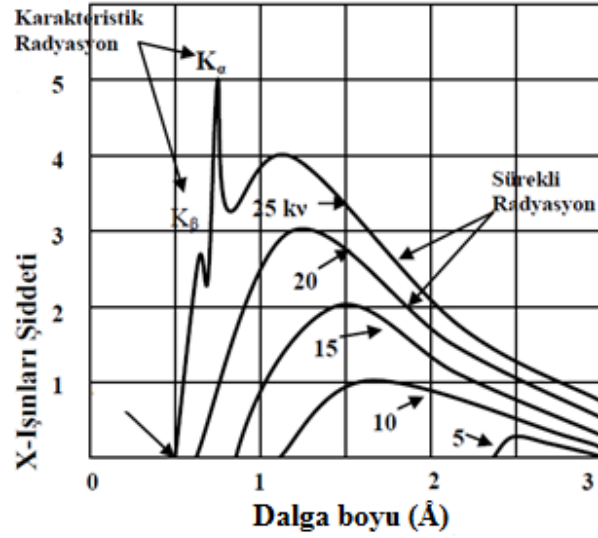
X-ışınlarının elde edilme süreci, fotoelektrik olay sürecinin tam tersidir. Metal bir yüzey üzerine yüksek hızlarda çarpan serbest elektronlar, enerjilerinin tamamını veya bir miktarını çarptıkları metal atomuna vererek, çok girici (dalga boyu küçük) elektromanyetik dalgaların salınmasına sebep olurlar.

Gaz molekülleriyle çarpışarak hedeften sapan elektronların sayısını azaltmak için havası boşaltılmış katot ışınları tüpünün katodundan salınan elektronlar, anotla katot arasında uygulanan yüksek potansiyel farkıyla katottan termoiyonik yolla yayılan elektronları hızlandırır. İvmeli hareket yapan elektronlar, ışık hızına yakın hıza ulaşarak birkaç keV'luk enerjiye sahip olur ve anoda çarparak bir miktar iletirler. Bir süre sonra durur ve bu sırada anot hedef X-ışınları kaynağı haline gelir. X-ışınları oluşumu iki türlü gerçekleşebilir.

a. Sürekli X-ışınları

Elektron, yüksek bir hızla çekirdeğin yakınından geçtiğinde, çekirdeğin pozitif yükünden kaynaklanan elektrik alandan etkilenir. Çekirdeğin çekim kuvveti elektronu yolundan saptırır ve ivmeli hareket yapmaya zorlar. İvmelenen yük elektromanyetik ışıma yapar, dışarıya fotonlar yayar. Sürekli enerji spektrumuna sahip fotonlara sürekli X-ışınları, oluşan ışıma Bremsstrahlung ışıması anlamına gelen frenleme ışımasını veya beyaz ışıma adı verilir.

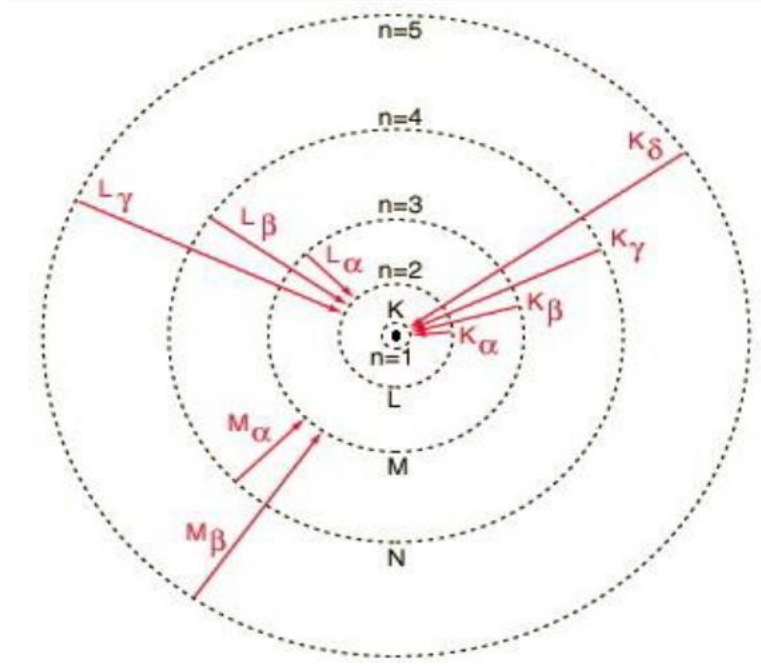
Sürekli X-ışınlarının enerjisi üç faktöre bağlıdır. Bunlar; yüksek hızlı elektronun enerjisi, hedef malzemenin yoğunluğu ve elektronun hareket doğrultusu ile frenleyici çekirdek arasındaki uzaklıktır. Çekim kuvveti, artan uzaklıkla azalır (Aygün ve Zengin, 1998). Yayınlanan X-ışınının enerjisi uygulanan voltajla doğru orantılıdır (Şekil 2.2.).



Şekil 2.2. Gerilime bağlı olarak elde edilen Molibdenin sürekli X-ışın spektrumu

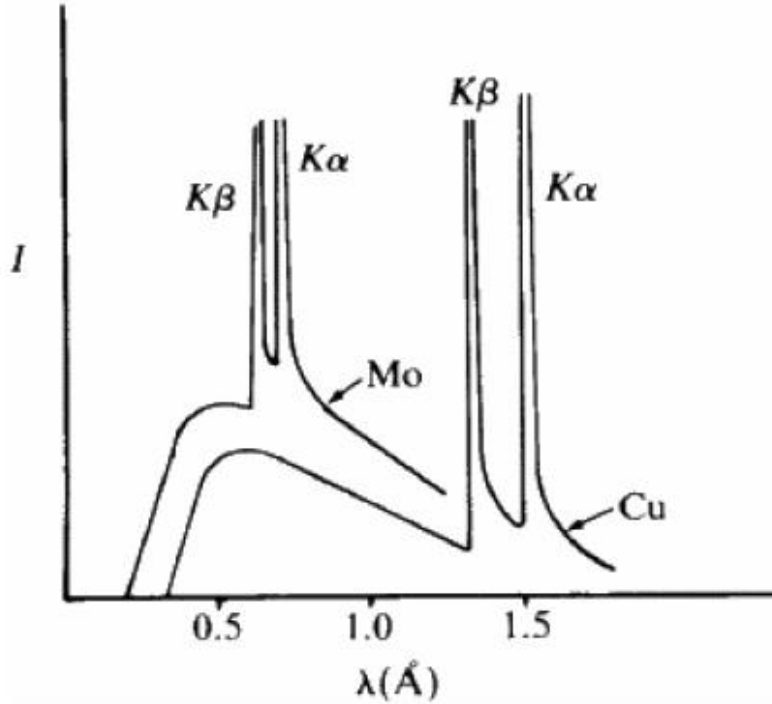
b. Karakteristik X-ışınları

X-ışınları tüpü yüksek gerilim altında çalıştığında, hızlı elektronlar, hedef metaldeki elektronları yörüngesinden fırlatabilir. Boş kalan yörünge üst yörüngelerden bir elektron tarafından doldurulur (Şekil 2.3.). Yüksek enerji seviyesinden daha düşük enerji seviyesine geçişler için spektrumda farklı keskin çizgi gözlenir. Kullanılan hedef metalin karakteristiği olduğu için bu kesin çizgilere karakteristik çizgi adı verilir.



Şekil 2.3. Yörüngeler arası geçişler

K kabuğundaki boşluk L kabuğundaki veya M kabuğundan gelen başka elektronla doldurulabilir. Temel pikler, L kabuğundan K'ya geçişler için $K_{\alpha 1}$ ve $K_{\alpha 2}$, M kabuğundan K'ya geçişler için ise $K_{\beta 1}$ ve $K_{\beta 2}$ dir. K ve L enerji seviyeleri arasındaki fark K ve M enerji seviyeleri arasındaki farktan daha az olduğu için, K_{α} , K_{β} 'dan daha uzun dalga boyuna sahiptir (Şekil 2.4.).



Şekil 2.4. Bakır ve Molibdenin Karakteristik X-ışınları

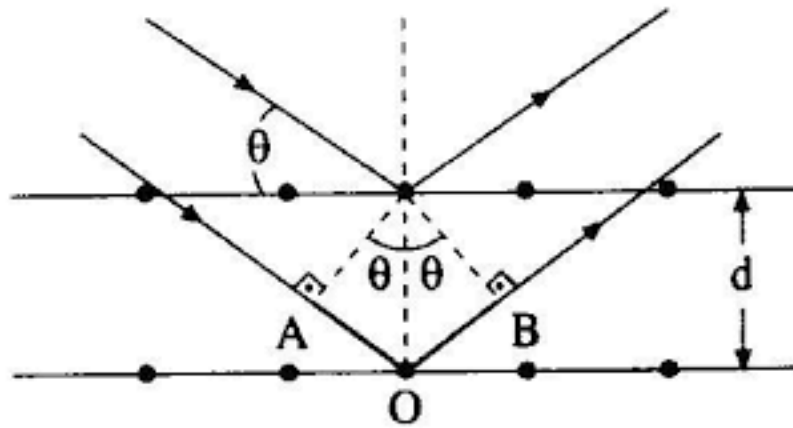
2.2 X-ışını Kırınımı ve Bragg Yansıması

1912 yılında Max von Laue X-ışınlarının kristalden kırınımını bulmuştur. Böylece Max von Laue'nin yaptığı bu çalışma uzun zamandır parçacık olduğu düşünülen X-ışınlarının dalga özelliği olduğunu göstermiştir. Çalışmalar sürerken W. L. Bragg kırınımının yansımayla olan benzerliğini farkına varmıştır.

Şekil 2.5.'de bir X-ışını demetinin bir kristal yüzeyine düştüğünde; kristaldeki atomların paralel düzlemleri tarafından saçıldığı görülür. Her düzlem, X-ışının sadece küçük bir oranını yansıtır ve yansıma sadece gelme açısı uygun değerler aldığı anda gerçekleşir. Bu açı değerleri, X-ışının dalga boyuna ve kristalin örgü sabitine bağlıdır. Atomların paralel düzlemleri tarafından yansıtılan ışınlar kuvvetlendirici girişim meydana getirecek şekilde üst üste geldiklerinde ise kırınım olayı gözlenir (Omar, 1975).

Kırınım, birden fazla sayıda atomun meydana getirdiği bir olaydır. Atomlar kristal örgüsünde periyodik düzenlendikleri için atomlardan saçılan ışınlar arasında faz bağıntıları vardır. Faz bağıntılarından dolayı atomlardan saçılan ışınlar bazı doğrultularda kuvvetlendirici girişim meydana getirirken bazı doğrultularda ise birbirlerini söndürürler. Bunun sonucunda kırınım deseni meydana gelir. Saçılan ışınların doğrultusunu belirleyebilmek için W. L. Bragg'ın türettiği denklemden faydalanılabilir. Denklem Bragg Yasası olarak isimlendirilir.

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2.2)$$



Şekil 2.5. Bragg Saçılması

λ : Gelen ışının dalga boyu

d : Atomik düzlemler arasındaki uzaklık

θ : Gelen ve saçılan ışının düzlemle yaptığı açı

Bragg kanunu denkleminde, n terimi yansımanın mertebesini ifade eder ve n 'in değeri artıkça yansıyan ışığın şiddeti azalır. θ açısı, yansıma deneyinde doğrudan ölçülebildiğinden ve λ bağımsız belirlenebildiğinden, d 'yi hesaplamak için Bragg eşitliği kullanılır. $\sin\theta$ 'nın değeri, 1'den büyük olamayacağından;

$$\frac{n\lambda}{2d} = \sin\theta \leq 1 \quad (2.3)$$

yazabiliriz. Eşitlikten görüldüğü üzere dalga boyu, λ 'nın değeri $2d$ mesafesinden küçük olmalıdır.

2.3 Bragg Yansıma Şiddetini Etkileyen Faktörler

X-ışını kırınımıyla yapı analizinde, Bragg yansımasının şiddet ölçümleri ele alınır. Deney sonucunda elde edilen Bragg yansıma şiddetleri birçok parametreyi içerir. Şiddet verileri kristalin fiziksel, kimyasal özelliklerine, kristalin boyutlarına ve verilerin toplandığı deneysel yöntemlerle alakalı fiziksel, geometrik özelliklere bağlıdır. Bir kristalin (hkl) Miller indisli düzleminden yansıyan X-ışınlarının şiddeti kristal yapı faktörünün karesi ile doğru orantılıdır.

Bu orantı bir eşitliğe dönüştürülürken, X-ışını şiddetini etkileyen bazı geometrik ve fiziksel faktörler göz önünde tutulmalıdır. Geometrik ve fiziksel düzenlemelerle bu orantı

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

biçiminde bir eşitliğe dönüştürülür.

K: Ölçülen ve hesaplanan kristal yapı faktörleri arasındaki ağırlık faktörünü (skala faktörü)

L: Lorentz Faktörü

P: Polarizasyon Faktörü

A: Soğurma Faktörü

T: Debye-Waller Sıcaklık Faktörü

E: Sönüm Faktörü

temsil etmektedir. Lorentz (L) düzeltmesi geometrik düzeltme iken, sıcaklık (T), soğurma (A) ve polarizasyon (P) fiziksel düzeltme faktörleridir.

2.3.1 L, Lorentz faktörü düzeltmesi

Lorentz faktörü, ters örgü noktalarının yansıma kürelerinden geçiş zamanlarıyla alakalı düzeltme faktörüdür. Bu faktör saçılma açısına, kullanılan deneysel yöntemlere bağlıdır. Yapılan deneysel çalışmalarda, kristalin dönme hareketi boyunca açisal hızı sabit olduğu için yansıma küresini farklı zamanlarda geçer. Bunun sonucu olarak, ters örgü noktalarından yansıyan demetlerin şiddet farklılıkları Lorentz faktörü ile düzeltilir (Mckie ve Mckie, 1986). Herhangi bir ters örgü noktasının Bragg yansıma şartını sağlaması için, yansıma küresi üzerinde bulunması gerekir.

Difaktometre ile yapılan X-ışını kırınım deneylerinde Lorentz faktörü;

$$L = \frac{1}{\sin 2\theta_{hkl}} \quad (2.5)$$

olarak tanımlanır (Azaroff, 1968).

2.3.2 A, Soğurma faktörü düzeltmesi

Kristalden geçen X-ışınlarının bir miktarı kristal atomları tarafından soğurulur. Diğer bir kısmı da hiçbir etkileşmeye girmeden kristalden çıkarlar. Soğurma miktarı; τ kristalin kalınlığına ve kristalin çizgisel soğurma katsayısı olan μ bağlı olarak;

$$I = I_0 e^{-\mu\tau} \quad (2.6)$$

bağıntısı ile verilir. I: Geçen ışın şiddeti, I_0 : Kristale gelen ışın şiddeti, μ moleküldeki atomların kütle soğurma katsayısı (μ/ρ), kristal yoğunluğu ρ_x ve atomun moleküldeki ağırlık yüzdesi P parametrelerine bağlıdır.

$$\mu = \rho_x \sum_n P_n (\mu/\rho)_n \quad (2.7)$$

ρ_x : Kristalin yoğunluğu

P: Her bir atomun moleküldeki ağırlık yüzdesi

(μ/ρ): Atomların kütle soğurma katsayısı

Soğurma kristalin kalınlığıyla doğru orantılıdır. X-ışınlarıyla kristal yapısı belirlenirken yansıyan ışın şiddetinin fazla, soğurulma etkisinin az olması istenir. Bu durumda en uygun kalınlık $\tau = \frac{2}{\mu}$ olacaktır.

2.3.3 P, Polarizasyon faktörü düzeltmesi

X-ışınları tüpünden kristale gelen demet polarize olmamıştır. Fakat kristalden yansıyan X-ışınları yansıma açısına bağlı olarak kutuplanmaya uğramış olarak çıkarlar. Bu durum yansıma şiddetini etkileyecek yansıyan X-ışınları şiddetinde azalmaya sebep olacaktır. Bunun için kutuplanma faktörü düzeltmesi uygulanır. Polarizasyon faktörü yalnız Bragg yansıma açısına bağlı olarak

$$P = \left[\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right] \quad (2.8)$$

şeklinde ifade edilir (Buerger,1960). Görüldüğü gibi Polarizasyon faktörü kullanılan kırınım deneyinden bağımsızdır ve sadece 2θ ya bağlıdır.

2.3.4 T, Debye-Waller sıcaklık faktörü

Debye-Waller sıcaklık faktörü, fiziksel düzeltme faktörlerinden biridir. Kristali oluşturan atomlar denge konumları etrafında termal titreşim hareketi yaparlar. Titreşim hareketinin büyüklüğü atomun kütlesine, atomu tutan bağlara ve başka diğer kuvvetlere bağlıdır. Isısal titreşim hareketleri x,y,z koordinat sisteminde her doğrultuda gerçekleşmektedir. Bu yüzden atom elipsoidal olarak gözlenir. Fakat elipsoidal hareketler bütün atomlar için aynı değildir. Farklı yönlerde ve büyüklükler de olabilirler. Isıl titreşimlerin şiddet üzerine etkileri sıcaklık faktörü ile düzeltilir (Jeffery, 1971).

2.3.5 K, Skala faktörü düzeltmesi

Skala faktörü, ölçülen şiddet değerlerini mutlak skalaya yaklaştırmak için kullanılır.

I_{den} : Deneysel şiddet, I_{hes} : Hesaplanan şiddet, K: Skala faktörü;

$$I_{den} = KI_{hes} \quad (2.9)$$

veya

$$|F_{den}|^2 = K|F_{hes}|^2 \quad (2.10)$$

şeklinde ifade edilebilir (Stout&Jensen,1989).

2.3.6 E, Sönüm faktörü düzeltmesi

Kristalde bulunan mozaik bloklar birbirine paralel olduğu için kristale gelen demet örgü düzlemlerinden birincisiyle karşılaştığında şiddetin az bir kısmını

yansıtır, alttaki düzlemlere gelen ışının şiddetinde azalma olur. Bu şiddet azalmasını düzelterken ise sönüm katsayısıdır. Bu katsayı çizgisel soğurma katsayısının artmasına neden olacağı için çok hassas ölçümler dışında ihmal edilir.

2.3.7 Anormal saçılma etkisi

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

2.4 Kristal Yapı Çözüm Yöntemleri

2.4.1 Faz sorunu

Kristal yapı çözümü, kristalin birim hücre boyutlarının, birim hücredeki atomik konumların, atomlar arası bağ uzunluklarının, bağ açıların, torsiyon açıların ve titreşim parametrelerinin bulunması süreçlerini kapsar. Bütün bunların elde edilebilmesi için kırınım verilerinden başlanarak birim hücredeki atomik elektron yoğunluğu dağılımları bulunmalıdır (Woolfson, 1979). Kristallerde elektron dağılımı üç boyutlu periyodik bir yapıdadır. Elektron yoğunluğunu temsil eden yoğunluk fonksiyonu da periyodik olmalıdır.

Düzenli periyodik fonksiyonları tanımlamak için kullanılan Fourier dönüşümleri elektron yoğunluğu tanımlamada kullanılır. Elektron yoğunluğu yapı faktörleri cinsinden,

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F(hkl) e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (2.11)$$

yapı faktörü

$$F(hkl) = |F(hkl)| e^{i\varphi_{hkl}} = |F(hkl)| (\cos\varphi_{hkl} + i\sin\varphi_{hkl}) \quad (2.12)$$

(2.12) denklemi (2.11) denkleminde yerine yazıldığında $|F(hkl)| = |F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})|$ olduğunu belirten elektron yoğunluğu fonksiyonu için aşağıdaki ifade elde edilir.

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \left[\sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} |F(hkl)| \cos 2\pi(hx + ky + lz - \varphi_{hkl}) \right] \quad (2.13)$$

Yukarıdaki denklem (2.13) de kırınım desenlerinin simetri merkezli olmasını ifade eden Fridel Kanunu ve Fourier katsayılarının işaretleri dikkate alınmıştır.

Bir kristale ait elektron yoğunluğu haritalarını elde etmek için kristal yapı faktörü ve faz açısının belirlenmesi gerekir. Bu eşitlikteki $|F(hkl)|$ yapı faktörü genliği deneysel olarak elde edilebilmesine rağmen φ_{hkl} faz açısı değerleri doğrudan ölçülememektedir. Bu probleme kristalografide faz problemi denir (Giacovazzo ve ark., 2002).

Faz probleminin çözümü için geliştirilen en bilinen yöntemler "Direkt" ve "Patterson" yöntemleridir (Giacovazzo ve ark., 2002).

2.4.2 Direkt yöntemler

Direkt yöntemler, matematiksel bağıntılar yolu ile gözlenen verilerden doğrudan yapı faktörlerinin φ_{hkl} fazını bulmaya çalışan yöntemlerdir. Direkt yöntemlerle çözüm yapılırken elektron yoğunluğu fonksiyonunun şu iki önemli özelliği dikkate alınır (Giacovazzo ve ark., 2002).

- a) Elektron yoğunluğu her yerde pozitifdir ($\rho \geq 0$). Bunun sebebi kristalin elektron yoğunluğunun her yerde pozitif ve sürekli olması beklenmektedir.
- b) Elektron yoğunluğu fonksiyonu atomik konumlarda küresel simetrik pikler şeklinde olup diğer yerlerde yaklaşık sıfırdır.

Ağır atom yöntemi ve diğer birçok yöntemde, elektron yoğunluğu haritasını elde etmek için, faz bilgisinin ayıklanarak sonuca gidilmesi hedeflenmiştir. Harker ve Kasper 1948 yılında yayınladıkları makale ile kristal yapı faktörleri ile faz bilgisi arasında kesin bir ilişkinin var olduğunu ve faz bilgisinin doğrudan kristal yapı faktörlerinden türetilebileceğini gösterdiler (Harker & Kasper, 1948).

Kristal yapı çarpanlarından doğrudan faz bilgileri bulunurken; yukarıdaki iki gerçekten faydalanılır.

2.4.3 Patterson yöntemi

Elektron yoğunluğu haritasını belirlemek için gerekli olan kristal yapı faktörü fazlarının doğrudan ölçülememesi nedeni ile ortaya çıkan sorunu çözmek için Patterson kendi adıyla anılan bir yöntem geliştirmiştir. Atomların birer saçıcı olarak

kabul edildiği bu yöntemde atom koordinatlarını elde edememekle birlikte, atomlar arası uzaklıkları doğrudan hesaplayabilmektedir. Tek boyutta Patterson fonksiyonu,

$$P(u) = \int_0^1 \rho(x)\rho(x+u)dx \quad (2.14)$$

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

Patterson fonksiyonu, Fourier katsayıları $F(hkl)$ yerine $|F(hkl)|^2$ olan bir Fourier dönüşümüdür. Bu fonksiyon, şiddet değerlerini içerdiğinden hesaplanabilmesi için faz bağıntısı ϕ 'nin bilinmesine gerek yoktur. Patterson sentezi ile ağır atomun koordinatları bulunduktan sonra ardışık fark-Fourier hesaplarıyla diğer atomların koordinatları bulunabilir. Şöyle ki, üç boyutlu uzayda $\rho(x,y,z)$ ve $\rho(x+u,y+v,z+w)$ sırasıyla (x,y,z) ve $(x+u,y+v,z+w)$ noktalarındaki elektron yoğunluğunu gösterebilir, bu durumda denklem (2.14) in birim hücre hacmi üzerinden integrali alınırsa, üç boyutlu Patterson fonksiyonu elde edilir.

$$P(u,v,w) = \frac{2}{V} \sum_{h=0}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} |F(hkl)|^2 \cos(hu + kv + lw) \quad (2.15)$$

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

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

$$\frac{\sum Z_a^2}{\sum Z_h^2} \approx 1 \quad (2.16)$$

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

2.5 Kristal Yapı Arıtım Yöntemleri

Kristal yapı, farklı yöntemlerle çözülüp atomik koordinatları kabaca belirlendikten sonra atomik parametrelerin daha duyarlı hale getirilmesi gerekir. Deneysel olarak elde edilen elektron yoğunluklarıyla hesaplanan moleküler modele karşılık gelen elektron yoğunluklarının birbiriyle uyumunu sağlamak için hesaplanan yapı modeline karşılık gelen parametrelerin değiştirilip daha duyarlı hale getirilmesi işlemine yapı arıtımı adı verilir. Yapı arıtımıyla yapı çözümünde bulunamayan hidrojen atomları da bulunur. Kristal yapı arıtımında en küçük kareler ve fark-Fourier yöntemleri kullanılır.

2.5.1 En Küçük Kareler Yöntemi

Bu yöntemde atomik parametrelerin duyarlılığını artırmak için, deneysel ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki farkın karesinin minimum olmasına çalışılır. Yapı arıtımında sıcaklık, mutlak skala faktörlerinde ve atom parametrelerinde değişikliklerle, hesaplanan yapı faktörüyle, ölçülen yapı faktörü değerlerinin birbirlerine yaklaştırılmasına çalışılır. Kristal yapıdaki tüm atomların yerleri belirlendikten sonra

$$D = \sum_{hkl} [|F_{ölç}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)|]^2 \quad (2.17)$$

D fonksiyonu minimize edilerek kristal yapı parametrelerinin en iyi değerleri bulunur. Saçılma şiddet verilerinin hepsi aynı duyarlılıkta toplanamaz bu yüzden ölçümdeki duyarlılık derecesine göre ölçülen şiddetler bir ağırlık çarpanıyla $w(hkl)$ çarpılır.

$$D = \sum_{hkl} w(hkl) [|F_{ölç}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)|]^2 \quad (2.18)$$

fonksiyonu en küçük yapılmaya çalışılır. Arıttımdan sonra çözülen yapının doğruluğunu ortaya koyan bazı kriterler vardır. Bunlar:

a. Güvenirlik Çarpanı (R): Ölçülen ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki uyumu gösteren en önemli faktörlerden biridir.

$$R = \frac{\sum_{hkl} w \left| |F_{ölç}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)| \right|}{\sum_{hkl} w |F_{ölç}(hkl)|} \quad (2.19)$$

R değerinin 0.07 'den küçük olması istenir. Fakat yapıda bir uyumsuzluk varsa yada veri kalitesi kötüyse bu değer biraz büyük çıkabilir.

b. Ağırlıklı Güvenirlik Çarpanı (R_w): Yapının doğruluğunu ortaya koyan diğer bir kriterdir. Bu çarpanla hatası olan yansımaların arıtımda daha az kullanılması bu sayede gerçek yapıya iyi bir yakınlığın sağlanması amaçlanır.

Ağırlıklı Güvenirlik Çarpanı,

$$R_w = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w \left(|F_{ölç}(hkl)|^2 - |F_{hes}(hkl)|^2 \right)^2}{\sum_{hkl} w \left(|F_{ölç}(hkl)|^2 \right)^2}} \quad (2.20)$$

w: ağırlık fonksiyonudur.

c. Yerleştirme Çarpanı (S):

$$Goof = S = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w \left(|F_{ölç}(hkl)|^2 - |F_{ölç}(hkl)|^2 \right)^2}{n - m}} \quad (2.21)$$

Burada n: arıtımda kullanılan yansıma sayısı

m: arıtılan toplam parametre sayısı

Arıtım sonunda S değerinin 1'e yaklaşması istenir. S değerinin 1'den sapması yapıdaki uyumsuzluğu gösterir.

Elektron yoğunluğu haritasındaki artık yük değerlerinin küçük değerlerde olması, arıtım işlem sonucunda çözülen yapının doğru belirlendiğini gösteren bir başka faktördür. Koordinatlarda 0.001 Å, bağ uzunluklarında 0.01 Å ve açılarda 1° den daha küçük standart sapmalar, yapının duyarlı biçimde çözüldüğünün göstergesidir (Giacovazzo ve ark., 2002).

2.5.2 Fark-Fourier yöntemi

Fark Fourier yönteminde, üç boyutlu elektron yoğunluğu haritaları oluşturularak ölçülen ve hesaplanan elektron yoğunlukları arasındaki fark incelenir.

Ölçülen elektron yoğunluğu

$$\rho_{ölç}(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{ölç}(hkl)| e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (2.22)$$

ile verilirken hesaplanan elektron yoğunluğu ise

$$\rho_{hes}(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hes}(hkl)| e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (2.23)$$

eşitliği ile ifade edilir. Bu iki değer arasındaki fark

$$\Delta\rho(x, y, z) = (\rho_{ölç}) - (\rho_{hes}) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l [F_{ölç}(hkl) - F_{hes}(hkl)] e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (2.24)$$

olacaktır. Hesaplanan ve ölçülen elektron yoğunlukları birbirine eşitse $\Delta\rho$ 'un o konumlardaki değeri sıfırdır. Bu yüzden fark-Fourier haritasında şiddetli bir pik gözlenmez. Çözülen bir yapıda mevcut olmayan herhangi bir atom, fark-Fourier haritasında şiddetli bir pik olarak gözlenecektir. Bu yöntemle yapı çözüm işleminin daha duyarlı hale getirilmesi sağlanır.

3. SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLER

3.1 Kırmızı-altı (IR) Spektroskopisi

Kırmızı-altı ışıması, elektromanyetik spektrumda görünür bölge ile mikro dalgalar arasında bulunan ve dalga boyu ($12000\text{-}10\text{ cm}^{-1}$) olan ışımadır. Kırmızı-altı spektroskopisi, elektromanyetik ışımının madde ile etkileşimini inceler. Kırmızı-altı bölgesinde soğurma, moleküllerin titreşme ve dönme düzeylerini uyarır. Kırmızı-altı ışımının enerjisi, moleküldeki bağları bozmaya yetmez, elektronik uyarma da yapamaz; fakat atomların kütlelerine, bağların gücüne ve molekülün geometrik şekline bağlı olarak bağların titreşme genliklerini artırır. Kırmızı-altı soğurma bandı olarak görünen titreşimler, molekülde bağların ve atom gruplarının dipol momentlerinde değişme yapabilen titreşimlerdir (Erdik, 1998).

Kırmızı-altı bölge, yakın, orta ve uzak kırmızı-altı olmak üzere üç bölgeye ayrılır.

a. Yakın kırmızı-altı: Bu bölgede, molekül titreşim frekanslarının üst tonları ve harmonikler gözlenir ($12000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$).

b. Orta kırmızı-altı: Moleküllerin normal titreşimleri bu bölgede gözlenir ve kırmızı-altı bölgesi olarak bilinir ($4000\text{-}200\text{ cm}^{-1}$). Bir IR spektrumu iki kısma ayrılabilir. İlk bölge ($4000\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$) karakteristik soğurulmaların gözleendiği “fonksiyonel grup bölgesi”dir. Spektrumun ikinci bölgesi ($1500\text{-}600\text{ cm}^{-1}$) “parmak izi bölgesi”dir. Bu bölge bir bütün olarak bileşiğin karakteristiğini belirler. Burası her molekül için farklıdır ve moleküllerin aynı olup olmadıkları bu bölgeye bakılarak anlaşılabilir (Gündüz, 2004).

c. Uzak kırmızı-altı: Kristal örgü titreşimlerinin ve ağır atomların titreşim frekanslarının incelendiği bölgedir ($200\text{-}10\text{ cm}^{-1}$).

3.1.1 Kırmızı ötesi ışınlarının soğurulması

IR ışınları, atomlar arasında bulunan bağları kırmaya ve moleküllerde elektronik uyarılmaya yetecek enerjiye sahip olmadığından ancak moleküllerin

titreşim ve dönme enerji düzeylerini uyarabilir. Moleküllerdeki bağların IR ışınlarını soğurarak titreşim ve dönme enerji düzeylerinin uyarılması,

- bağda bulunan atomların büyüklüklerine ,
- molekülün geometrisine,
- bağların kuvvetine göre

farklılık gösterir (Gündüz, 2004).

Molekülün temel titreşim türleri genellikle açi bükölme ve bağ gerilme olmak üzere iki grupta incelenir.

a) Bağ Gerilme Titreşimi (v):

Bağ eksenini doğrultusundaki atomların periyodik olarak uzama ya da kısıalma hareketidir. Tüm bağlar aynı anda uzayıp aynı anda kısıalıyorsa simetrik gerilme, bağların bir veya bir kaçı uzarken diğlerleri kısıalıyorsa asimetrik gerilme adını alır.

b) Açi Bükölme Titreşimi:

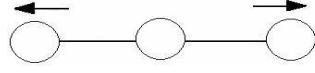
Açı bükölme titreşimi, atom gruplarının molekül içindeki hareketleri ve bağ açılardaki değışmelerden oluşur. Bükölme hareketleri,

i) Düzlem içi bükölme

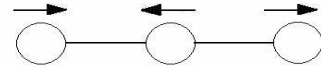
ii) Düzlem dışı bükölme

olmak üzere iki başlıkta incelenebilir. Bağ gerilme ve açi bükölme titreşim türleri Şekil 3.1.'de verilmiştir.

Gerilme Titreşimleri

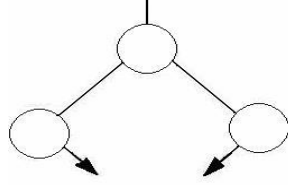


a) Simetrik gerilme (v_s)

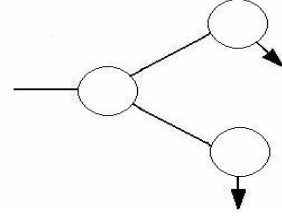


b) Asimetrik gerilme (v_{as})

Düzlem içi bükülme

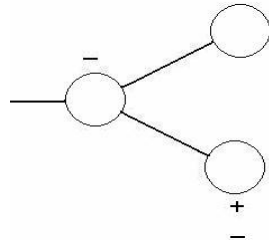


a) Makaslama (α)

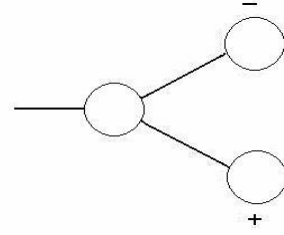


b) Sallanma (γ)

Düzlem dışı bükülme



a) Dalgalanma (ω)



b) Kıvrılma (δ)

Şekil 3.1. Moleküler titreşim türleri

4. MOLEKÜLER MODELLEME

Atom ve moleküllerin özelliklerini belirlemenin başlangıç noktası Schrödinger denkleminin çözümüdür. İki elektronlu atomlar için bile Schrödinger denklemi tam olarak çözülemeyebilir, çözüm için yaklaşım metotları kullanmak gerekir.

Moleküler modellemede, deneysel çalışmaları desteklemek veya deneysel çalışma yapmadan ulaşılabilecek sonuçları önceden tahmin edebilmek için hesaplama yapılır.

4.1 Schrödinger Denklemi

Bir molekülün enerjisini ve diğer fiziksel özelliklerini kuantum mekaniksel yöntemlerle belirlemek için Schrödinger denkleminin çözülmesi gerekir. Schrödinger denklemi,

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (4.1)$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \hat{V} = \hat{T} + \hat{V} \quad (4.2)$$

şeklindedir. Burada, $\hat{T}$ toplam kinetik enerji, $\hat{V}$ ise toplam potansiyel enerji işlemcilerini temsil etmektedir. ∇^2 ise

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (4.3)$$

ile verilir. Bir molekülün Hamiltonyen işlemcisi, elektronların ve çekirdeklerin etkileşimi dikkate alındığında

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{e^2 Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{e^2 Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (4.4)$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada i ve j sistemdeki elektronları, A ve B çekirdekleri ifade etmektedir.

r_{ij} : elektronlar arasındaki uzaklığı

R_{AB} : çekirdekler arasındaki uzaklığı gösterir.

Birden fazla elektron içeren bir sistem için Schrödinger denklemi tam olarak çözülemez. Bu denklemi çözebilmek için bazı yaklaşımlara ihtiyaç duyulur. Bu yaklaşımlardan biri 1927 yılında yeni keşfedilmeye başlanan kuantum kimyasının ilk yıllarında Born ve Oppenheimer tarafından önerilen Born-Oppenheimer yaklaşımıdır (Atkins ve Friedman, 1997).

4.2 Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Schrödinger denklemi, birden fazla elektron içeren sistemler için analitik olarak tam çözülememektedir. Bu sistemler için hesaplama yapılırken, bu zorluğun üstesinden gelmek için Born-Oppenheimer yaklaşımı uygulanmaktadır. Bu yaklaşım, sistemin gerçek enerjisine yakın değerler veren bir yaklaşımdır. Born-Oppenheimer yaklaşımının temelinde çekirdek elektronun kütleleri arasındaki büyük fark yatar. Çekirdeğin kütlesinin elektronların kütlelerinden çok daha fazla olması (durgun haldeki protonun kütlesi durgun haldeki elektronun kütlesinden 1836 kat daha büyüktür) nedeniyle, çekirdeklerin hareketi elektronların yanında ihmal edilebilir (Çınar, 1988). Bu durumda (4.4) ile verilen Hamiltonyen ifadesinde çekirdeklerin kinetik enerji terimleri sıfıra eşit olacaktır. Dolayısıyla elektronlar sabit çekirdeğin çevresinde hareket ediyormuş gibi düşünülebilir. O halde elektronik Hamiltonyen

$$\hat{H}_{\text{elek}} = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{e^2 Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{e^2 Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (4.5)$$

şekline dönüşür. Ayrıca çekirdek-çekirdek itme terimi sabit olarak alınabilir.

$$\hat{H}_{\text{elek}} = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{e^2 Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (4.6)$$

$$\hat{H}_{\text{elek}} = T_{\text{elek}} + V_{\text{çek-elek}} + V_{\text{elek-elek}} \quad (4.7)$$

Çok elektronlu sistemin Hamiltonyen ifadesi yukarıdaki elektronik Hamiltonyen ifadesine indirgenecektir.

4.3 Slater Determinantı

$$\Psi(1,2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \dots & \phi_N(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \dots & \phi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(N) & \phi_2(N) & \dots & \phi_N(N) \end{vmatrix} \quad (4.8)$$

N elektronlu sistemi tanımlayan dalga fonksiyonu Slater Determinantı ile verilir. ϕ_i tek elektron fonksiyonu bir spin orbitali temsil eder. Her bir spin orbitali, uzaysal ve spin fonksiyonlarının çarpımından oluşur. Elektronlar fermiyon olduklarından bu determinant hem Pauli prensibini hem de antisimetrik dalga fonksiyonu özelliğini sağlar.

4.4 Hartree-Fock Yöntemi

Bu yaklaşımda her bir elektronun, çekirdek ve diğer elektronların oluşturdukları küresel simetrik potansiyel içerisinde hareket ettikleri varsayılır.

N elektronlu bir sistemin Hamiltonyen işlemcisi,

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{elek}} &= - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{e^2 Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \\ &= \sum_{i=1}^N \left[- \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{e^2 Z_A}{r_{iA}} \right] + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \\ &= \sum_{i=1}^N \hat{h}_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \hat{v}_{ij} \end{aligned} \quad (4.9)$$

N elektronlu bir sistem için (4.8) ile verilen dalga fonksiyonu

$$E[\Psi] = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} \quad (4.10)$$

varyasyon denkleminde yerine yazarsak

$$E[\Psi] = \sum_{i=1}^N h_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (4.11)$$

enerji ifadesi elde edilir. Bu enerji ifadesi üç tane integralden oluşur. Birinci integral,

$$h_{ii} = \langle \phi_i(1) | \hat{h}_i | \phi_i(1) \rangle \quad (4.12)$$

$$h_{ii} = \int d\mathbf{r} \varphi_i^*(\mathbf{1}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{e^2 Z_A}{r_{iA}} \right) \varphi_i(\mathbf{1}) \int d\sigma \sigma_1^* \sigma_1 \quad (4.13)$$

Bir elektronlu integral olup $\varphi_i(\mathbf{1})$ dalga fonksiyonuyla temsil edilen elektronun kinetik ve çekirdeklerle etkileşim enerjisinin ortalama değerini gösterir.

$$J_{ij} = \langle \phi_i(\mathbf{1}) \phi_j(\mathbf{2}) | \phi_i(\mathbf{1}) \phi_j(\mathbf{2}) \rangle \quad (4.14)$$

$$= \int d\mathbf{r}_1 \varphi_i^*(\mathbf{1}) \left(\int d\mathbf{r}_2 \varphi_j^*(\mathbf{2}) \frac{1}{r_{12}} \varphi_i(\mathbf{1}) \varphi_j(\mathbf{2}) \right) \int d\sigma \sigma_1^* \sigma_1 \int d\sigma \sigma_2^* \sigma_2$$

şeklinde tanımlanan integral ise Coulomb integralidir.

Coulomb integrali; iki elektronun yük dağılımlarının karşılıklı etkileşmesini ifade eder. Ayrıca elektronların spin durumlarından bağımsızdır.

$$K_{ij} = \langle \phi_i(\mathbf{1}) \phi_j(\mathbf{2}) | \phi_i(\mathbf{1}) \phi_j(\mathbf{2}) \rangle \quad (4.15)$$

$$= \int d\mathbf{r}_1 \varphi_i^*(\mathbf{1}) \left(\int d\mathbf{r}_2 \varphi_j^*(\mathbf{2}) \frac{1}{r_{12}} \varphi_j(\mathbf{1}) \varphi_i(\mathbf{2}) \right) \int d\sigma \sigma_1^* \sigma_1 \int d\sigma \sigma_2^* \sigma_2$$

integrali ise değiş-tokuş integralidir. Bu integral farklı orbitallerdeki paralel spinli iki elektronun yer değiştirmesi esnasındaki etkileşmesinden kaynaklanır. Değiş-tokuş integrali elektronların özdeşliği ve antisimetrik dalga fonksiyonlarıyla tanımlanmaları sonucunda ortaya çıkmıştır. Bu integrallerin varlığı elektronların spin durumlarının aynı olmasına bağlıdır.

(4.11) ile verilen enerji denklemi değişken parametrelere göre minimize edilebilirse sistemin minimum enerjisine ulaşılabilir.

$$\delta E[\varphi] = 0 \quad (4.16)$$

Bu denklem değişken parametrelere göre minimum enerjinin oluşturulması anlamına gelir. Bu denklemden yararlanarak,

$$\hat{F} \phi_i(\mathbf{1}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{1}) \quad (4.17)$$

$\hat{F}$: Fock işlemcisi,

ε_i : i. orbitale karşılık gelen minimum enerjidir.

Fock işlemcisi

$$\hat{F}(\mathbf{1}) = \hat{h}(\mathbf{1}) + \sum_{j=1}^n \left(\hat{J}_j(\mathbf{1}) - \hat{K}_j(\mathbf{1}) \right) \quad (4.18)$$

biçiminde ifade edilir.

4.5 Kuantum Mekanik Yöntemler

4.5.1 Yarı deneysel yöntemler

Yarı deneysel yöntemlerde, molekül özelliklerin deneysel değerlere yakın sonuçlar vereceği parametreler vardır. Schrodinger denkleminin yaklaşık çözümüne ulaşmak için sisteme uygun parametrelerin kullanılması gerekir. Etkileşim integralleri için yaklaşık fonksiyonların kullanılmasıyla hesaplama zamanı *ab-initio* yöntemlerinden daha kısadır. Yarı-deneysel yöntemlerle *ab-initio* yöntemler arasındaki temel fark, yarı-deneysel yöntemlerde büyük ölçüde yaklaşımların yapılmış olmasıdır. Yaklaşımlarda kullanılan parametrelerin deneysel veriye dayanması yöntemin kimyasal açıdan kullanılabilir olmasını aynı zamanda güvenilir olmasını sağlar. Bu yöntem, çok küçük sistemlerde ve büyük kimyasal sistemlerde kullanılabilir.

Bilgisayar teknolojisinin gelişimi, *ab-initio* hesaplamaların yapılabilmesini sağlamış fakat polimer ve biyolojik moleküller gibi büyük moleküller için bu yöntemler hala kullanılamamaktadır. Bu da yarı-deneysel yöntemlerin geliştirilmesini zorunlu kılmıştır.

Yarı-deneysel yöntemlerde integrallerin birçoğu, spektroskopik veriler yada iyonlaşma enerjileri gibi fiziksel özelliklerden yararlanarak ve belli integralleri sıfıra eşitlemek için bir çok kural kullanılarak hesaplanır.

Bu yöntemler, bazı yaklaşımlara ve deney sonuçlarına dayalı olan parametrelere gereksinim duyarlar ve Hartree-Fock SCF yöntemi temeline dayanırlar. Yaklaşımlar yapılarak Fock matrisinin hesaplanması kolaylaştırılmıştır. Yöntemlerin güvenilirliği ilk olarak parametrelerin doğru olmasına bağlıdır. Yarı-deneysel yöntemler günümüzde yaygın kullanılan yöntemlerdir fakat yeterli deneysel bilginin var olmaması, bu yöntemin uygulamalarında sorunlar çıkmasına neden olmuştur. Ayrıca parametrelerin optimize edilmesi uzun zaman almakta, birden fazla parametrenin aynı anda optimize edilmesi bir takım zorluklar çıkarmaktadır. Çünkü parametrelerin bir bölümü birbirine bağlıdır. Bir parametre optimize edilirken yapılan değişiklik, diğer parametrelerinde değişmesine neden olur. Kuantum mekaniksel yarı-deneysel yöntemler, ilk olarak konjuge sistemli moleküller için geliştirilmiştir. Yarı deneysel bazı yöntemler şunlardır: CNDO, INDO, MINDO, ZINDO, AM1, PM3 (Atkins, 2005).

4.5.2 *ab-initio* yöntemler

ab-initio moleküler orbital yöntemleri, kuantum mekaniksel yöntemlere dayanır. Bu yöntemler ile elektronik yapı ve buna bağlı özellikler hesaplanabilir. Hesaplama süresi oldukça uzundur. Hesaplama süresini kısaltmada bazı basitleştirmeler yapılabilir. Fakat bu da moleküler yapıyla ilgili bilgilerde çok az da olsa sapmaya sebep olabilir.

ab-initio hesaplamalarında iki farklı matematiksel yaklaşım kullanılır; Hartree-Fock ve yoğunluk fonksiyonel kuramı (YFK). HF modelinde, elektron-elektron etkileşimleri için ortalama bir potansiyel temel alınır. Bu yaklaşım, molekül frekanslarının hesaplanması ve molekül geometrisinin tayini için uygundur. YFK modelinde, molekül dalga fonksiyonları yerine, elektron olasılık yoğunluğu [$\rho(\vec{r})$] hesaplanır, molekül özelliklerinin tayininde çok daha doğru sonuçlar verir (Çelik, 2003).

Bu yöntemlerde, seküler determinanttan çıkan bütün integrallerin çözümü denenmektedir. *ab-initio* yöntemler, deneysel parametrelerden yararlanmazlar. Bunun yerine kuantum mekaniği ilkelerini kullanırlar.

ab-initio yöntemler, yalnızca ışık hızı, elektron ve çekirdeklerin kütlelerini ve Planck sabitini kullanılır. *ab-initio* yöntemlerle Schrödinger denklemi çözülürken, sadece matematiksel yaklaşımlar kullanılır. Yöntemin güvenilirliği dalga fonksiyonu için seçilen temele bağlıdır. *ab-initio* yöntemler sayesinde bir çok integral hesaplanır. Bu şekilde, LCAO'larda kullanılan moleküler orbitaller, Gauss orbitallerinin doğrusal kombinasyonları olarak ifade edilir. Gauss Tipi Orbitallerin (GTO) gerçek orbitallere üstünlükleri, iki Gauss fonksiyonunun çarpımının, katkıda bulunan iki fonksiyonun merkezinin arasında yer alan başka bir Gauss fonksiyonu olmasıdır (Atkins, 2005).

4.6 Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı (YFK)

YFK, atom ve moleküllerin elektronik yapısını incelemek üzere geliştirilen bir yöntemdir. Bu yöntem sadece toplam elektronik enerji ve elektron yoğunluğu dağılımını hesaplamayı amaçlar. YFK'da temel prensip, molekülün toplam elektronik enerjisinin, toplam elektronik yoğunluğu ile bağlantılı oluşudur. Moleküler sistemin temel hal özelliklerini incelemeye kullanılan yaklaşımlardan yarı-deneysel ve HF-SCF yöntemlerine alternatif olarak ortaya çıkan YFK, 1964 de Hohenberg ve Walter Khon tarafından ileri sürülen teori üzerine kurulmuştur.

Khon-Sham formülüne göre temel halin elektronik enerjisi;

$$E[\rho] = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \int \Psi_i^*(\mathbf{r}_1) \nabla_1^2 \Psi_i(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 - j_0 \sum_{I=1}^M \frac{Z_I}{r_{I1}} \rho(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \\ + \frac{1}{2} j_0 \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{XC}[\rho] \quad (4.19)$$

şeklinde gösterilir. $\Psi_i (i = 1, 2, \dots, N)$: tek elektron uzaysal orbitalleridir. Taban durum elektron yoğunluğu,

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (4.20)$$

ifadesiyle verilir. (4.19) enerji eşitliğindeki toplam ifadesi bütün dolu Kohn-Sham orbitalleri üzerinden alınmaktadır. Orbitaller hesaplandıktan sonra ρ bulunabilir. (4.19) enerji eşitliğinin sağ tarafındaki birinci terim elektronların kinetik enerjisini, ikinci terim ise elektron-çekirdek çekimini ifade etmektedir ve toplam, I indisli Z_I atom numaralı M tane çekirdek üzerinden alınmaktadır. Üçüncü terim $\mathbf{r}_1$ ve $\mathbf{r}_2$ deki toplam yük dağılımı (tüm KS orbitalleri üzerinden alınmaktadır) arasındaki Coulomb etkileşimidir. Dördüncü terim ise sistemin değiş-tokuş korelasyon enerjisidir ve yoğunluğun fonksiyonudur. Tüm klasik olmayan elektron-elektron etkileşimlerini içermektedir. Bu dört terim içerisinde sadece E_{XC} 'nin nasıl elde edileceği bilinmez. Hohenberg-Kohn teoremi, E 'nin dolayısıyla E_{XC} 'nin elektron yoğunluğunun fonksiyonelleri olduğunu söylemektedir. Fakat, E_{XC} 'nin tam analitik biçimi bilinmemektedir. Bu sebeple E_{XC} için yaklaşık ifadeler kullanılır. Değiş-tokuş korelasyon enerji fonksiyoneli için çok sayıda yaklaşım geliştirilmesine rağmen daha doğru fonksiyonların elde etmek için çalışmalar halen sürmektedir.

4.6.1 B3LYP karma yoğunluk fonksiyon kuramı

Enerjiyi ψ dalga fonksiyonu cinsinden ifade eden HF yönteminde, değiş-tokuş enerjisi iyi bir sonuç vermez ve bu yöntemle korelasyon enerjileri hesaplanamaz. Fakat dalga mekaniğine dayanan bu teorisi kinetik enerji için uygun bir ifade verir. YFK, modelinde ise korelasyon enerji terimleri uyumlu bir biçimde hesaplanır ve değiş-tokuş enerji terimi için iyi bir ifade bulunur, ancak kinetik enerji için uygun sonuçlar alınamaz. Bu durumda modellerin her ikisinin enerji ifadelerinin toplam

elektronik enerji ifadesinde kullanılması sonucunda karma modeller üretilmiştir ve bu karma modeller toplam enerji, bağ uzunlukları, iyonizasyon enerjileri gibi birçok büyüklükleri, tek başına bir modelden daha iyi hesaplamaktadır.

Karma modellerde enerji ifadeleri farklı formlarda birleştirilerek yeni enerji ifadeleri elde edilir. Becke, değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi için aşağıdaki karma modeli ortaya çıkarmıştır.

$$E_{KARMA}^{XC} = c_{HF}E_{HF}^X + c_{DFT}E_{DFT}^{XC} \quad (4.21)$$

Burada c'ler sabitlerdir.

Becke'nin önerdiği karma modellerden biri de BLYP fonksiyoneliidir. Bu fonksiyonel Becke tarafından geliştirilen gradyent-düzeltemeli değiş-tokuş fonksiyoneliyle Lee, Yang ve Parr tarafından geliştirilen gradyent-düzeltemeli korelasyon fonksiyonelinin birleşimini ifade eder. Ancak karma modellerden en iyi sonuç vereni, B3LYP'dir. B3LYP gibi fonksiyoneller ise korelasyon ve değiş-tokuş fonksiyoneli ile birlikte Hartree-Fock düzeltemelerini de içeren YFK hesaplamalarını temsil etmektedir (Atkins, 2005).

B3LYP modelinde bir molekülün toplam elektronik enerjisi,

$$E_{B3LYP} = E_T + E_V + E_J + E_{B3LYP}^{XC} \quad (4.22)$$

biçiminde olur (Hohenberg, 1964; Becke, 1993).

4.7 Baz Setleri

Atomik orbitallerin doğrusal bileşimi şeklinde ifade edilen moleküler orbitallerin kullanıldığı teorik çalışmalarda, atomik orbital olarak seçilen baz fonksiyonları kullanılır. Bütün baz fonksiyonlarının toplamı baz setini oluşturur. Bir baz seti, bir molekül içindeki atomik orbitalleri temsil etmede kullanılan matematiksel fonksiyonların bir kombinasyonudur (Cramer, 2004). İyi bir atomik orbital baz setinin şu üç önemli kritere sahip olması gerekir (Pulay ve ark., 1979).

- a. Dalga fonksiyonunun kimyasal olarak iyi sonuçlar verebilmesi için tam olması gerekir.
- b. Çekirdekte ve dış bölgelerde doğru davranış göstermesi gerekir.
- c. Daha büyük moleküllere de uygulanabilmesi için baz fonksiyonu sayısı fazla olmamalı ve kolay integral hesabı sağlamalıdır.

Moleküler yapı hesaplamalarının doğruluğu ve güvenilirliği büyük ölçüde seçilen baz setine bağlıdır (Hinchliffe, 1987). En yaygın kullanılan baz fonksiyonları Slater tip orbitaller ve Gaussian tip orbitallerdir.

4.7.1 Slater tip orbital (STO)

Hartree-Fock hesaplamalarında bilinen en iyi tür analitik orbitaller, slater tipi orbitallerdir (STO) Slater tip orbital,

$$\phi_{\text{STO}} = N_n r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (4.23)$$

biçiminde ifade edilir. Burada ζ perdeleme sabiti $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ küresel harmoniklerdir. STO'lar moleküler bir sistemi iyi bir şekilde tanımlar. Özellikle küçük moleküllerde sorunsuzdur.

STO'lar atom ve küçük moleküler yapı hesaplamalarında yaygın olarak kullanılırlar (Hinchliffe, 1987). Fakat büyük moleküllere gidildikçe integrallerin çözümleri zor ve zaman alıcı hale gelmektedir. Bu problemin üstesinden gelebilmek için 1950 yılında S. F. Boys tarafından Gauss tipi orbitaller geliştirilmiştir (Boys, 1950).

4.7.2 Gaussian tip orbitaller (GTO)

Moleküler hesaplamalarda karşılaşılan sorun çok merkezli integrallerin çözümüdür. Gaussian tip orbitaller

$$\phi_{\text{GTO}} = N_{nlm} e^{-\zeta r^2} Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (4.24)$$

GTO'lar $e^{-\zeta r^2}$ ile karakterize edildikleri için elektron itme integrallerini kolay hesaplarlar ve bu yüzden büyük avantaja sahiptirler. Farklı noktalarda merkezlenmiş herhangi iki Gauss integralinin çarpımı, üçüncü bir noktada merkezlenmiş tek bir Gauss integrali ile ifade edilebilir. Bunun anlamı, dört-merkezli integralin her zaman iki merkezli integral olarak ifade edilebileceğidir (Hinchliffe, 1987). Bu orbitaller, sistemi STO kadar doğru tanımlayamazlar. Fakat matematiksel hesaplamalarda oldukça kolaydır ve zamandan tasarruf sağlarlar. Doğrusal kombinasyonları kullanarak STO'lar elde edilebilir.

4.8 Yük Dağılım Hesaplamaları

4.8.1 Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP)

Bir elektrostatik potansiyeli, moleküler etkileşimler ve kimyasal reaksiyonlarda güçlü bir etkiye sahiptir. MEP özellikle büyük moleküller için hesaplanabilir; ayrıca moleküler şeklin ve çoğunlukla biyomoleküllerin kutuplanmış bölgeleri arasındaki sterik etkileşimleri ifade etmek içinde kullanılır (Lipkowitz ve Boyd, 1990).

Moleküler sistemin elektrostatik potansiyeli, $V(\mathbf{r})$, sadece elektron dağılımını yansıtan elektron yoğunluğunun aksine çekirdeklerin ve elektronların dağılımının katkısına sahiptir ve

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \frac{Z_i}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|} - \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (4.25)$$

biçiminde tanımlanır.

$\mathbf{R}_i$; çekirdek konumunu, Z_i ; çekirdek yükünü ifade eder.

Eşitlikteki ilk terim çekirdeklerin katkısını, ikinci terim ise elektronların katkısını tanımlar. Bir molekülün elektrostatik potansiyeli, moleküler arası etkileşimler ve kimyasal reaksiyonların belirlenmesinde önemli etkiye sahiptir (Scrocco ve Tomasi, 1973, 1979; Politzer ve ark., 1985; Hussein ve ark., 2001).

MEP, yerel kutuplanmalar hakkında bilgiye ulaşmamızı sağladığı için özellikle yüzeyleri ve belli uzaysal bölgeleri görüntülemekte oldukça kullanışlıdır. MEP haritasının molekül yüzeyi üzerinde geleneksel renkli kodlamalar kullanılır. Mesala en negatif bölge koyu kırmızıyla temsil edilir ve bu bölgeler elektron yoğunluğunun yüksek olduğu bölgelerdir; en pozitif bölge ise maviyle gösterilir ve bu bölgelerde elektron yoğunluğunun düşük olduğu bölgelerdir.

Elektrostatik potansiyeli üç boyutta haritalamak karşılaştırmalı moleküler alan analizinde de kullanılır ve moleküler etkileşimler, kimyasal reaksiyonlar gibi konularda bilgiye ulaşmamızı sağlar. MEP özellikle büyük biyomoleküller için kolayca çizilebilir ve sterik etkileşimleri ifade etmekte kullanılabilir (Cramer, 2004).

4.8.2 Dipol moment

Dipol moment (μ), elektrikçe kutuplu olan moleküllerin kutupları arasındaki elektrik yükünü ifade eden bir terimdir. Birimi Debye (D) dir.

$$\vec{\mu} = q\vec{r} \quad (4.26)$$

En basit elektrik momenti olan dipol moment vektörel bir niceliktir ve moleküldeki yük dağılımının bir göstergesidir. İki zıt yük arasındaki elektrik dipol momentinin yönü negatif yükten pozitif yüke doğru olup, büyüklük ifadesi yüke ve uzaklığa bağlı olarak değişir (Fessenden ve Fessenden, 1990).

Moleküle ait geometri özelliklerinin ortaya çıkarılmasında bağ uzunlukları, bağ açıları ve atomik koordinatlar kullanılırken, moleküle ait elektronik dağılımın tanımlanmasında dipol momentler kullanılır (Enchev ve ark., 2002).

Molekül içinde farklı elektronegatifliğe sahip atomlar arasında meydana gelen ve bağ doğrultusunda bir vektör ile gösterilen dipoller bağ dipol momentleri olarak isimlendirilir (Griffiths, 1999).

4.8.3 Sınır orbitalleri

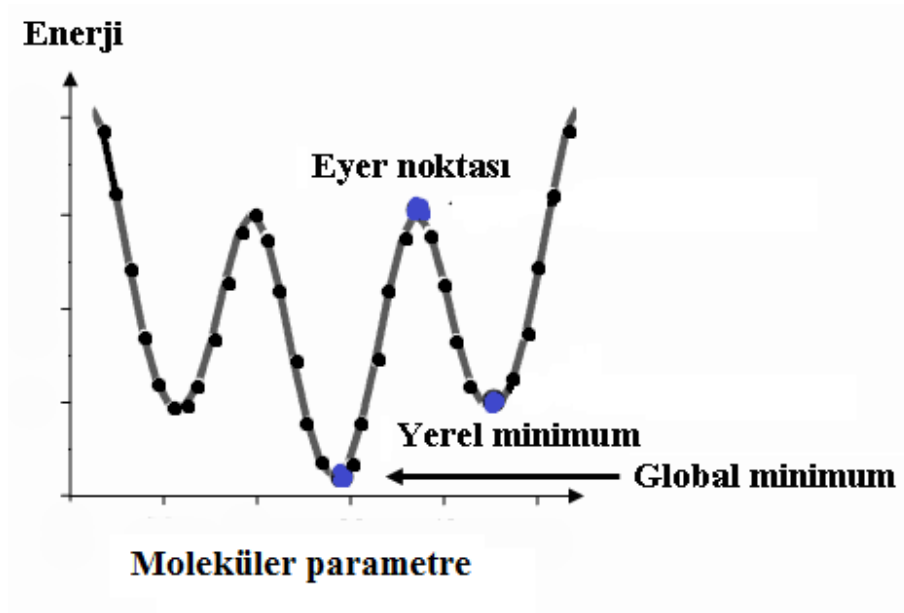
Bir molekülün en yüksek enerjili dolu moleküler orbitaline kısaca HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital), en düşük enerjili boş moleküler orbitaline ise LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) adı verilir.

Bir atomdan elektron eksiltmek veya atoma elektron eklemek için gereken enerjiyi belirlemek açısından sınır orbitalleri çok önemlidir. Bir molekül elektron alıyorsa ilk LUMO'yu doldurur; elektron çıkarıyorsa da bu elektron HOMO'dan alınır. HOMO ve LUMO nun enerji değerleri birbirine ne kadar yakınsa oluşan bileşik o kadar kararlıdır (Shriver ve Atkins, 1999). Ayrıca molekülün ışığı soğurması ve moleküler reaktivitenin belirlenmesinde sınır orbitalleri oldukça önemlidir (Fleming, 1976).

4.9 Enerjiden Hesaplanan Özellikler

4.9.1 Potansiyel enerji yüzeyi

Potansiyel enerji yüzeyi (PEY) molekülün enerjisini atomik koordinatların bir fonksiyonu olarak tanımlayan çok boyutlu bir yüzeydir (Leach,2001). Başka bir ifadeyle potansiyel enerji yüzeyi, tüm olası atomik düzenlenmeler üzerinden atomların potansiyel enerji yüzeyi tarafından tanımlanan hiper yüzeylerdir (Cramer, 2004). Moleküle ait şekillenimler, moleküle ait parametreler (bağ açısı, bağ uzunluğu...) değiştirilerek bulunur.



Şekil 4.1. Potansiyel enerji yüzeyi

Potansiyel enerji yüzeyi üzerinde belirli bir bölge için en düşük enerjili durum yerel minimum, tüm potansiyel enerji yüzeyi üzerinde en düşük enerjili bölge ise global minimum olarak isimlendirilir (Şekil 4.1.). İki minimum arasındaki yol üzerindeki en yüksek enerji bölgesi eyer noktası olarak isimlendirilir ve bu nokta dengedeki iki yapıyı birleştiren geçiş yapısını ifade eder (Leach, 2001). Potansiyel enerji yüzeyi üzerindeki minimumları tanımlamak için geometri optimizasyonu yapmak gerekir. Bu sayede tanımlanmış bir yapı üretilerek, molekülün özellikleri doğru bir biçimde belirlenebilir.

4.9.2 Geometri optimizasyonu

Optimizasyon, bir moleküle ait en kararlı geometrik yapının bulunmasını amaçlar. Geometri optimizasyonu potansiyel enerji yüzeyi üzerinde minimum noktayı bularak moleküle ait koordinatları belirlemek için yapılır. Bu işlem yapılırken moleküle ait birden fazla kararlı yapı bulunabilir. Geometri optimizasyonun amacı kararlı noktaları tespit ederek hangisinin en kararlı olduğunu bulmaktır (Jensen, 1999).

Geometri optimizasyonu başlangıç geometrisindeki moleküler yapıyla başlar, potansiyel enerji yüzeyini dolaşır. Amaç bir minimum bulmaktır. Bunun için her bir noktada $\vec{g}$ (gradyan vektörü) bulunur.

$$\vec{g} = \left(\frac{\partial E}{\partial X_1}, \frac{\partial E}{\partial X_2}, \frac{\partial E}{\partial X_3}, \dots \right) \quad (4.27)$$

Daha sonra bu vektörü sıfır yapan noktalar bulunur. Sıfır yapan noktalar minimum enerjili durumlara karşılık gelir.

$$\vec{g} = (0,0,0, \dots) \quad (4.28)$$

Gradyan vektörü, enerjinin birinci türevi bir minimum veya eyer noktasında sıfır olur (Foresman ve Frisch, 1996; Leach, 2001). Enerjinin koordinatlara göre ikinci türevi kuvvet sabitlerini verir. Bu sabitler yüzey eğriliğini tanımladıklarından sonradan gidilecek yönle ilgili bilgiye sahiptirler. Geometri optimizasyonu kuvvetin sıfır olduğu noktaya yakınsandığında süreç tamamlanmış olur (Jensen, 1999).

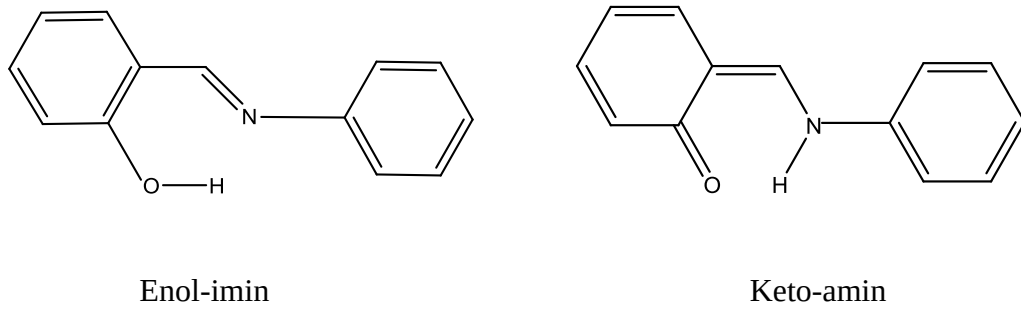
5. MATERYAL VE YÖNTEMLER

5.1 Kristallerin Sentezlenmesi

Bu tez çalışmasında incelenen $C_{12}H_{10}N_2O_3S$, $C_{21}H_{15}Br_1N_2O_2$, $C_{14}H_{11}Cl_1N_2O_4$, $C_{14}H_{12}N_2O_3$ Schiff baz kristalleri Doç. Dr. Erbil AĞAR tarafından Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü laboratuvarında sentezlenmiştir.

5.2 Schiff Bazı Bileşiklerinin Genel Özellikleri

Schiff bazları ilk olarak, 1869 yılında Alman kimyager Hugo Schiff tarafından bir aldehit ve bir aminin reaksiyonu ile elde edilmiştir. İmin ($>C=N-$) grubu taşıyan bileşikler olan Schiff bazlarının genel formülü $RCH=NR$ şeklinde olup aldehit ve ketonların primer aminler ($R-NH_2$) ile kondenzasyonları sonucunda oluşmaktadırlar (Park ve ark., 1998). *o*-hidroksi Schiff bazları OH (enol-imin) ve NH (keto-amin) olmak üzere iki tautomerik formda bulunurlar (Şekil 5.1.). Bu iki olası tautomerik form, oksijen ve azot atomu arasında meydana gelen molekül içi hidrojen bağındaki hidrojen atomunun konumuna göre değişir. Enol-imin yani OH (benzenoid) tautomerinde $O-H\cdots N$, keto-amin yani NH (kinoid) tautomerinde ise $N-H\cdots O$ tipi molekül içi hidrojen bağları gözlenmektedir. Bu iki yapının birbirlerine göre farkı yalnızca çift bağın ve hidrojeninin yeridir.



Şekil 5.1.Schiff bazı için enol-imin ve keto-amin formları

Enol-imin yapıdaki bir bileşik için oksijen ve karbon atomları arasındaki bağ tek bağ ($C-O$; 1,35-1,36 Å) karakterinde iken, keto-amin yapıdaki bir bileşik için bu bağ çift bağ ($C=O$; 1,26-1,29 Å) karakterindedir. Ayrıca bu iki yapı için köprü üzerindeki

azot ve karbon atomları arasındaki bağlar da ayırt edicidir. Enol-imin yapıda bu bağ, çift bağ ($C=N$; 1,27-1,28 Å), keto-amin yapıda bu bağ, tek bağ ($C-N$; 1,33-1,34 Å) karakteri sergileyecektir (Allen ve ark., 2006).

Schiff baz bileşikleri hidroksi O atomundan imin N atomuna proton transferiyle fotokromik ve termokromik karakteristikleriyle de sınıflandırılabilir (Cohen ve Schmidt, 1962). Fotokromik Schiff bazlarında hidroksil-O atomundan imin-N atomuna proton transferi ışık etkisi ile meydana gelirken, termokromik Schiff bazlarında ısı etkisi ile gerçekleşir (Hadjoudis ve ark., 1987). Ancak Schiff bazlarının fotokromizm ve termokromizm göstermesinin tek nedeni proton transferi değildir. Kristal ve moleküler yapının bu özelliklerine etkisi de büyüktür. Ayrıca yapılan çalışmalar termokromizm gösteren Schiff bazlarının düzlemsel bir yapıya sahip olup, sıkı bir biçimde istiflendiğini, fotokromizm gösterenlerin ise düzlemsel olmayıp, daha gevşek bir biçimde istiflendiğini göstermiştir (Cohen ve ark., 1964; Moustakali-Mavridis ve ark., 1978). Ayrıca bu bileşikler antibakteriyel, anti-kanser, anti-inflamatuar özellikleri nedeniyle de tıpta sıklıkla kullanılırlar (Williams, 1972).

5.3 Ölçüm Sistemleri

5.3.1 X-ışını kırınım deneyleri ve yapı çözümleme yöntemi

X-ışını kırınım verilerinin toplanmasında kullanılan Stoe IPDS II (Stoe Imaging Plate Diffraction System II) katı örneklerin tanımlanması için geliştirilmiş bir difraktometredir. 34 cm çaplı görüntü plakası (IP) ve iki eksenli gonyometreye sahiptir. Cihazda organik iyonik bileşikler, organik ve organo-metalik kristallerin yapılarını belirlemek için $MoK\alpha$ ışını kullanılmaktadır. X-ışını kaynağından çıkan ışınlar, monokromator ve kollektörden çıkarak numuneye varır ve Bragg saçılmasına uğrayan yansımalar görüntü tabakası üzerine düşer. Meydana gelen bu yansımaların görüntü plakasında görüntülenmesini sağlayan madde fosfordur. Eu^{+2} katkılı BaBrF parçacıklarından oluşan fosfor tabaka X-ışınına maruz kaldığında kırınım deseni meydana gelir. Bu verilerin okunması için görüntü tabakası He-Ne lazeriyle hassas bir şekilde taranır ve veriler foto-çoğaltıcı tüpe gönderilir. Burada toplanan veriler sayısallaştırılarak bilgisayar sistemine aktarılır ve anlık olarak kartezyen koordinatlara çevirilir. Görüntü tabakasındaki izler beyaz ışık ile silinerek görüntü tabakası yeni poz için hazır hale getirilir.

Bu tez çalışmasında incelenen kristallerin X-ışını kırınım verileri Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fizik Bölümü X-ışınları laboratuvarında bulunan STOE IPDS II difraktometresi ile MoK α ışını kullanılarak elde edilmiştir.

Bileşiklerin kristal yapıları WinGX programında (Farrugia, 1999) direkt metotlar (SHELXS-97) kullanılarak çözüldü (Sheldrick, 1997a). Çözüm aşamasında hidrojen dışındaki atomların konumlarını belirlemek için tam matris en küçük kareler yöntemini kullanan SHELXL-97 (Sheldrick, 1997b) programı ile arıtılarak sonuçlar elde edilmiştir. Arıtımın ilk aşamasında atom konumlarının daha duyarlı olması ve eksik atomların belirlenmesi amacıyla izotropik arıtım yapılmıştır. Arıtım sonucunda hidrojen dışındaki eksik atomların olmadığı görülmüş ve anizotropik arıtım yapılmıştır. Arıtımın bundan sonraki aşamasında hidrojen atomları belirlenmiştir. Hidrojen atomlarının konumları birim hücredeki elektron yoğunluğunun fark-Fourier haritasından veya bindirme yöntemine göre geometrik olarak elde edildi.

Çözümelenen yapıların moleküler grafiklerini elde etmek için ORTEP-3 (Farrugia, 1997) programı, hesaplamalar için ise PLATON (Spek, 2008), WinGX (Farrugia, 1999) programları kullanılmıştır.

5.3.2 IR ölçümleri

Kristallerin IR çalışmaları için Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde olan Bruker Vertex 80V FT-IR ve Schmadzu 8900 FT-IR spektrometreleri kullanıldı.

5.3.3 UV-VIS ölçümleri

Bu tez çalışmasında incelenen Schiff baz bileşiklerinin UV-VIS spektrumları Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümünde olan Unicam 100 spektrometresi ile alınmıştır.

5.4 Kuramsal Hesaplamalar

5.4.1 Gaussian 03W ve Gauss View 3.0

Bu çalışmada, Gaussian 03W (Frisch ve ark., 2004) paket programı kullanılmıştır. Gaussian 03W, moleküler mekanik, yarı-deneysel ve *ab-initio* yöntemlerini içeren kapsamlı bir moleküler modelleme programıdır. Programda her

üç yöntem içinde çok sayıda teori ve baz seti seçeneği vardır. Gaussian 03W programı ile atom ve moleküllerin enerjileri, geometri optimizasyonları ve enerjiye bağlı olan titreşim frekansları, kuvvet sabitleri ve dipol momentleri hesaplanabilir. Program potansiyel enerji yüzeyinde dolaşarak minimumlar, geçiş halleri ve tepkime güzergahını tarayabilir. Molekül dalga fonksiyonunun kararlılığını test edebilir. Aynı zamanda IR ve Raman spektrumları, termokimyasal özellikleri, bağ ve tepkime enerjileri, molekül orbitalleri, atom yükleri, çok kutuplu momentler, NMR, EPR parametreleri ve manyetik duyarlılık titreşimsel şiddetleri, elektron ilgisi ve iyonlaşma enerjileri, kutuplanabilirlik ve elektron yoğunluğu gibi çok sayıda özelliğin hesaplanmasına fırsat verir. Tüm bu özellikler gaz fazında, çözelti içinde ve kristal yapılarından hesaplanabilir. Hesaplamalarda atom veya molekülün temel ya da uyarılmış hali kullanılabilir (Foresman ve Frisch, 1996).

5.4.2 Gauss View 4.1 programı

Gauss View 4.1, Gaussian 03W programıyla beraber kullanılabilen bir grafik ara yüz programıdır (Foresman ve Frish, 1996). Gauss view, molekülleri görsel hale getirebilen istediğimiz gibi döndürebilen, moleküllerde değişiklik yapmamıza fırsat veren bir programdır. Gaussian programı tarafından hesaplanan sonuçları grafiksel olarak incelememizi sağlar. Gauss View 4.1 program paketi optimize edilmiş moleküler yapılar, moleküler orbitaller, titreşim frekansları, elektrostatik potansiyel yüzeyi, atomik yükler, IR, Raman, NMR, VCD spektrumları gibi işlemleri yapabilmeye özeliğine sahiptir.

5.4.3 Kuramsal hesaplama yöntemleri

Bu tez çalışmasında incelenen moleküllerin kuramsal hesaplamaları, AM1, PM3, HF ve YFK yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yapılan YFK hesaplamalarında Becke'nin üç-parametrelili değiş-tokuş fonksiyoneli ve Lee, Yang ve Parr'ın korelasyon fonksiyonelinin bileşimi olan ve yaygın olarak kullanılan B3LYP karma fonksiyoneli kullanılmıştır. Tez kapsamındaki kristallerde iyi sonuçları veren 6-31G(d) baz takımı kullanılmıştır. Kuramsal hesaplamalarda başlangıç geometrisi olarak X-ışını kırınım verilerinden elde edilen geometri kullanıldı. Moleküllere ait geometri optimizasyonları, Mulliken yükleri, dipol momentler hem yarı-deneysel AM1 ve PM3 hem de HF ve YFK yöntemleri kullanılarak elde edildi.

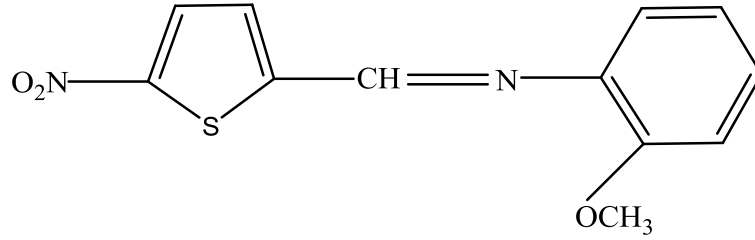
Moleküllere ait minimum enerjili şekillenim araştırması, moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyleri, sınır orbitalleri YFK yöntemi kullanılarak elde edilmiştir.

Kuramsal yöntemler kullanılarak hesaplanan titreşim frekansları genellikle bir skala değeri ile çarpılır, bu sayede kuramsal değerlerin deneysel değerlere daha fazla yaklaştırılması sağlanır. Bu tez çalışmasında hesaplanan titreşim frekansları için kullanılan skala değerleri AM1 yöntemi için 0.9532, PM3 için 0.9761, HF/6-31G(d) için 0.8929 ve B3LYP/6-31G(d) için 0.9613 olarak alınmıştır (Merrick ve ark., 2007).

6. BULGULAR VE TARTIŞMA

6.1 (Z)-N-(2-metoksifenil)-1-(5-nitrotiofen-2-il) methanimine (I) Molekülü

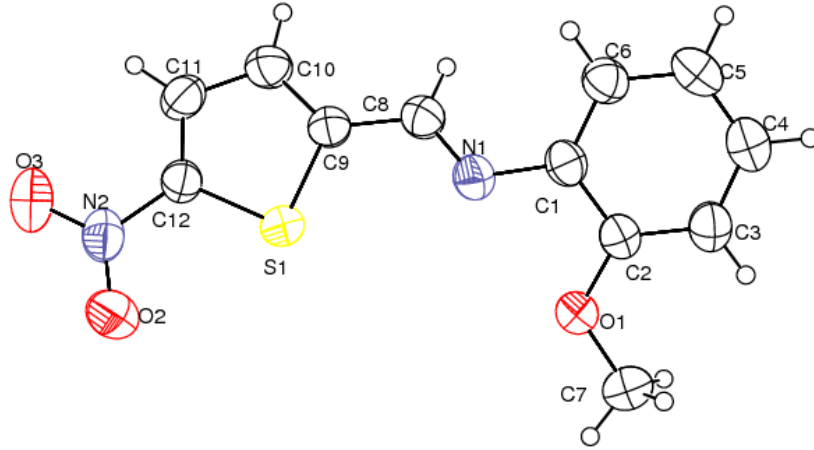
6.1.1 C₁₂H₁₀N₂O₃S (I) Kristalinin Elde Edilişi



Şekil 6.1. C₁₂H₁₀N₂O₃S (I) molekülünün kimyasal diyagramı

0.0078 g (0.050 mmol) 5-nitro-2-tiofen-karboksaldehit 20 ml etanolde çözüldü. Üzerine 20 ml etanolde çözülmüş 0.0062 g (0.050 mmol) o-Anisidin ilave edilerek soğutucu altında 1 saat kaynatıldı. Reaksiyon sonunda çözelti soğutulmaya bırakıldı. Çöken kısım alındı. X-ışınları için uygun (Z)-N-(2-metoksifenil)-1-(5-nitrotiofen-2-il) methanimine kristali etil alkol çözeltisinin yavaşça uçurulmasıyla elde edildi (Verim=%76, Erime Noktası=85-87 °C). Kristalin kimyasal diyagramı Şekil 6.1. de verilmiştir.

6.1.2 C₁₂H₁₀N₂O₃S (I) Molekülünün X-Işını Kırınımı Çalışmaları

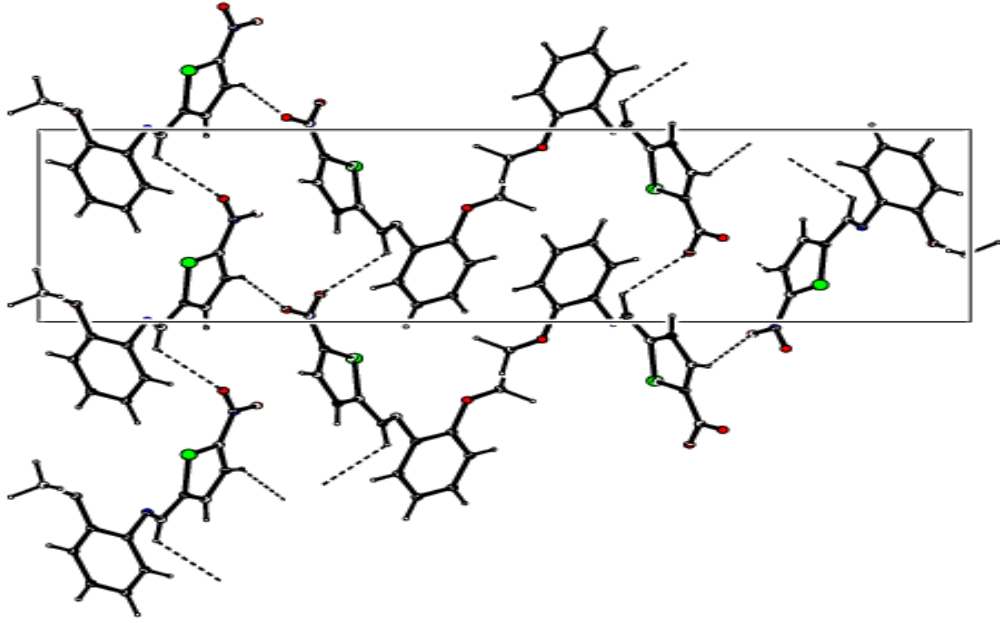


Şekil 6.2. C₁₂H₁₀N₂O₃S (I) molekülünün %40 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş bir ORTEP-3 diyagramı.

C₁₂H₁₀N₂O₃S (I) molekülünün %40 olasılıklı elipsoitlerle çizilmiş bir diyagramı Şekil 6.2.'de, moleküller arası bağlanma şekillerini gösteren paketlenme çizimi Şekil 6.3'te hidrojen bağlarına ait geometrik parametreler Çizelge 6.1.'de, kristal parametreleri, veri toplama ve arıtım bilgileri Çizelge 6.2.'de ve bazı atomlara ait konum ve izotropik titreşim parametreleri Çizelge 6.3.'te verilmiştir.

C₁₂H₁₀N₂O₃S (I) molekülü P2₁2₁2₁ uzay grubunda kristallenmiştir. Molekül düzlemsel olmayıp, C1/C6 benzen halkasıyla ve C9/S1 tiyofen halkası arasındaki dihedral açı 27.95(13)° olarak belirlenmiştir.

Schiff bazı olarak isimlendirilen –C=N– formundaki grup zayıf bazik özellikte, renkli kristal yapılu bileşiklerdir. Kristal yapıda oldukları için belirli erime noktasına sahiptirler. Karbon-azot atomları arasındaki çift bağ ne kadar kararlıysa Schiff bazları da o kadar kararlıdır. Bunun nedeni, –C=N– çift bağı, aromatik halka ile rezonansa girerek daha kararlı yapı oluşturmasıdır. C8=N1 arasındaki çift bağ bileşiğin Schiff bazlı bileşik olduğunu desteklemektedir.



Şekil 6.3. $C_{12}H_{10}N_2O_3S$ (I) molekülünün paket diyagramı

Çizelge 6.1. $C_{12}H_{10}N_2O_3S$ (I) molekülüne ait hidrojen bağı geometrisi (Å,°)

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
C8-H8...O2	0.93	2.58	3.253(3)	130
C11-H11...O3	0.93	2.43	3.222(3)	143

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

Çizelge 6.2. C₁₂H₁₀N₂O₃S (I) kristalinin parametreleri, veri toplama ve arıtım bilgileri

Moleküler Formül	C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O ₃ S
Formül Ağırlığı	262.28 akb
Sıcaklık	293 K
Kristal Sistemi	Ortorombik
Uzay Grubu	P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
a, b, c	6.6825 (6), 7.7926 (5), 23.7180 (12) Å
α, β, γ	90.00°, 90.00°, 90.00°
V	1235.09 (15) Å ³
Z	4
Yoğunluk (D_x)	1.411 Mg m ⁻³
Soğurma Katsayısı (μ)	0.26 mm ⁻¹
θ_{min}, θ_{max}	2.8°, 26.8°
Ölçülen Yansıma	5645
Bağımsız Yansıma	2599
Gözlenen Yansıma [I > 2σ(I)]	1799
Parametre Sayısı	163
R[F² > 2σ(F²)]	0.037
wR (F²)	0.069
S	0.93

Çizelge 6.3. C₁₂H₁₀N₂O₃S (I) kristalindeki bazı atomların kesirsel koordinatları ve U_{iso}^{*}, U_{eş} (Å²) değerleri

Atom	x	y	z	U _{iso} [*] , U _{eş}
C1	1.1502 (4)	0.8578 (3)	0.19332 (10)	0.0561 (6)
C2	1.2765 (4)	0.7248 (3)	0.20070 (11)	0.0685 (7)
C3	1.1934 (4)	0.5742 (3)	0.17897 (11)	0.0675 (7)
C4	1.0087 (3)	0.5975 (3)	0.15657 (11)	0.0562 (6)
C5	0.8791 (4)	0.4701 (3)	0.13135 (10)	0.0614 (6)
C6	0.5750 (4)	0.3765 (3)	0.09543 (9)	0.0568 (6)
C7	0.5822 (4)	0.2075 (3)	0.11420 (10)	0.0649 (6)
C8	0.4476 (5)	0.0878 (3)	0.09384 (11)	0.0735 (7)
C9	0.3052 (5)	0.1357 (3)	0.05614 (12)	0.0744 (8)
C10	0.2928 (4)	0.3033 (3)	0.03729 (10)	0.0671 (6)
C11	0.4265 (4)	0.4242 (3)	0.05670 (10)	0.0572 (5)
C13	0.2741 (5)	0.6489 (3)	0.00482 (13)	0.0897 (9)
N1	1.1877 (4)	1.0325 (3)	0.20966 (9)	0.0695 (6)
N2	0.7021 (4)	0.5066 (2)	0.11656 (8)	0.0613 (5)
O1	1.3451 (3)	1.0633 (2)	0.23403 (9)	0.0968 (7)
O2	1.0599 (4)	1.1402 (2)	0.19817 (8)	0.0883 (6)
O4	0.4298 (3)	0.59180 (17)	0.04012 (7)	0.0711 (5)
S	0.93052 (10)	0.80791 (7)	0.16132 (3)	0.06181 (17)
H3	-0.3056	0.6657	0.4885	0.081*

$$U_{eş} = \left(\frac{1}{3}\right) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i a_j a_i^* a_j^*, a: \text{anizotropik titreşim matris elemanı}$$

C₁₂H₁₀N₂O₃S (I) molekülünün kuramsal çalışmalarında başlangıç geometrisi olarak X-ışınları verilerinden oluşturulan koordinatlar kullanıldı. Sistemin geometri optimizasyonları yarı-deneysel AM1, PM3 hem de HF ve YFK/ B3LYP yöntemleri 6-31G (d) baz seti kullanılarak elde edildi. Deneysel ve kuramsal çalışmalardan elde

edilen bağ uzunlukları, bağ açıları ve burulma açıları karşılaştırmalı olarak Çizelge 6.4. de listelenmiştir. Hesaplanan geometrik parametrelerin deneysel verilerle uyum karşılaştırması Kare Ortalama Karekökü (KOK) yöntemiyle yapılmıştır.

Çizelge 6.4. C₁₂H₁₀N₂O₃S (I) molekülüne ait bazı geometrik parametreler

Parametre	Deneysel	AM1	PM3	HF	YFK
Bağ uzunlukları (Å)					
C1-C2	1.348(3)	1.403	1.385	1.346	1.374
C1-N1	1.437(3)	1.457	1.486	1.432	1.434
C3-C2	1.397(3)	1.410	1.417	1.423	1.412
C4-C3	1.356(3)	1.398	1.382	1.356	1.385
C5-C4	1.447(3)	1.454	1.459	1.466	1.449
C6-N2	1.414(3)	1.409	1.427	1.406	1.398
C7-C6	1.391(3)	1.410	1.398	1.383	1.402
C7-C8	1.383(4)	1.390	1.389	1.389	1.393
C8-C9	1.358(4)	1.392	1.390	1.376	1.393
C9-C10	1.383(3)	1.391	1.389	1.390	1.397
C11-C6	1.402(3)	1.428	1.415	1.404	1.421
C11-C10	1.378(3)	1.401	1.400	1.383	1.398
S1-C4	1.725(2)	1.655	1.722	1.726	1.744
S1-C1	1.698(2)	1.677	1.738	1.724	1.736
N1-O2	1.228(3)	1.204	1.213	1.194	1.235
N2-C5	1.266(3)	1.292	1.292	1.251	1.282
O1-N1	1.224(3)	1.201	1.215	1.194	1.233
O4-C11	1.364(2)	1.378	1.376	1.342	1.357

Çizelge 6.4. (devamı) C₁₂H₁₀N₂O₃S (I) molekülüne ait bazı geometrik parametreler

Parametre	Deneysel	AM1	PM3	HF	YFK
O4-C13	1.408(3)	1.423	1.406	1.399	1.419
KOK		0.028	0.022	0.016	0.018
Bağ açıları (°)					
C1-S1-C4	89.14 (11)	93.20	91.30	89.24	89.37
C11-O4-C13	117.5(2)	116.59	117.64	119.90	118.48
C8-C7-C6	120.3(2)	121.50	120.35	121.14	121.27
O4-C11-C10	124.7 (2)	123.10	124.69	124.46	124.47
O4-C11-C6	115.5 (2)	116.53	115.67	116.11	115.84
C10-C11-C6	119.8 (2)	120.34	119.61	119.40	119.66
C7-C6-C11	119.0 (2)	117.55	119.37	119.34	118.78
C7-C6-N2	123.0 (2)	122.64	121.21	122.44	123.40
C11-C6-N2	117.87 (19)	119.70	119.28	118.12	117.70
C5-N2-C6	119.9 (2)	121.37	123.03	120.18	120.87
C2-C1-N1	125.7 (2)	123.17	122.22	124.80	125.74
C2-C1-S1	115.04 (17)	111.99	111.67	114.51	114.25
N1-C1-S1	119.23 (18)	124.83	126.10	120.68	120.00
C9-C8-C7	120.0 (2)	120.08	120.12	119.18	119.40
O1-N1-O2	124.6 (2)	121.94	121.46	125.48	125.36
O1-N1-C1	117.6 (2)	119.13	118.61	117.48	117.46
O2-N1-C1	117.8 (2)	118.92	119.91	117.02	117.16
N2-C5-C4	121.3 (2)	121.05	120.43	121.15	121.15
C8-C9-C10	120.9 (2)	120.17	120.58	120.55	120.56
C3-C4-C5	127.9 (2)	122.88	121.49	125.93	126.91
C3-C4-S1	112.20 (18)	112.51	112.14	112.80	112.27
C5-C4-S1	119.86 (17)	124.60	126.36	121.26	120.80

Çizelge 6.4. (devamı) C₁₂H₁₀N₂O₃S (I) molekülüne ait bazı geometrik parametreler

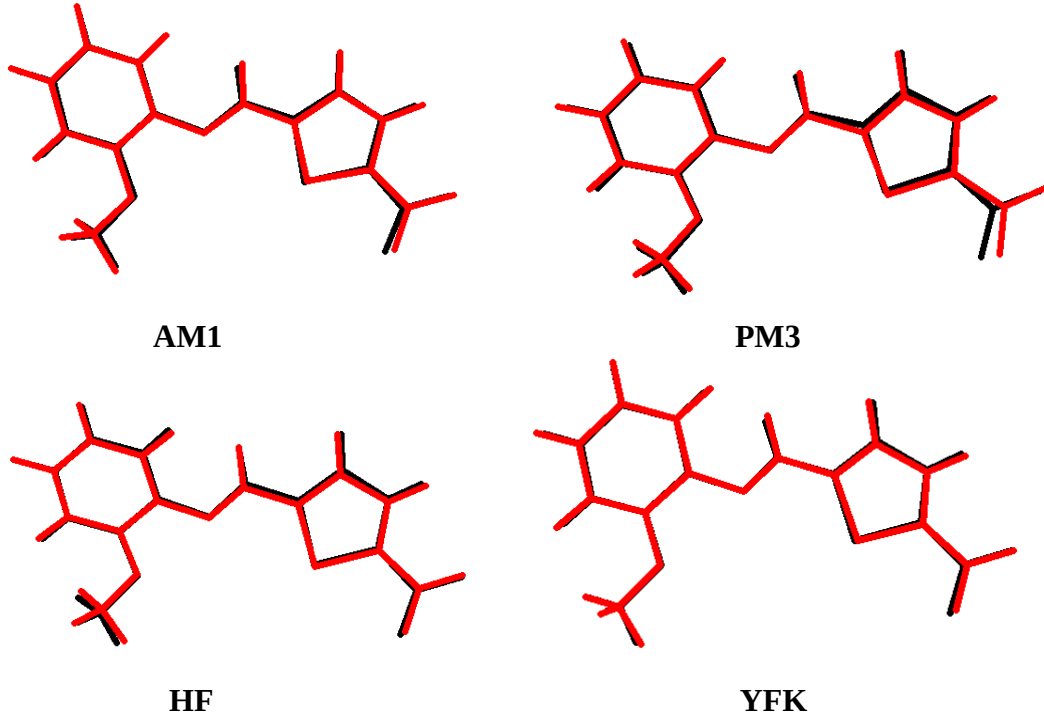
Parametre	Deneysel	AM1	PM3	HF	YFK
C11-C10-C9	119.9 (2)	120.33	119.94	120.35	120.28
C4-C3-C2	113.2(2)	111.50	112.57	112.74	113.08
C1-C2-C3	110.4 (2)	110.78	112.30	110.69	111.00
KOK		2.36	2.78	0.88	0.58
Burulma açıları (°)					
C13-04-C11-C10	6.3 (4)	4.51	5.84	5.16	3.85
C13-04-C11-C6	-175.0(2)	-176.87	-175.78	-176.34	-177.70
C8-C7-C6-C11	1.5(4)	-0.63	-0.38	0.92	0.66
C8-C7-C6-N2	176.9(2)	175.69	175.58	177.45	176.93
O4-C11-C6-C7	-179.7 (2)	-178.29	-178.29	-179.90	-179.6
C10-C11-C6-C7	-1.0 (3)	0.36	0.154	-1.33	-1.15
O4-C11-C6-N2	4.6(3)	5.26	5.65	3.41	3.84
C10-C11-C6-N2	-176.7(2)	-176.08	-175.89	-178.0	-177.6
C7-C6-N2-C5	33.7(4)	36.11	46.19	47.76	36.84
C11-C6-N2-C5	-150.8(2)	-147.62	-137.82	-135.66	-146.85
C4-S1-C1-C2	-0.4(2)	0.06	0.08	0.019	-0.03
C4-S1-C1-N1	179.1(2)	-179.96	-179.97	179.92	179.8
C6-C7-C8-C9	-1.2(4)	0.46	0.25	-0.11	0.14
C2-C1-N1-O1	-2.5(4)	-0.14	-0.01	-0.17	-0.38
S1-C1-N1-O1	178.03(18)	179.88	-179.94	179.93	179.73
C2-C1-N1-O2	177.5(2)	179.86	-179.9	179.83	179.64
S1-C1-N1-O2	-2.0(3)	-0.101	0.07	-0.05	-0.23
C6-N2-C5-C4	-175.9(2)	-178.91	-179.0	-177.90	-176.43
C7-C8-C9-C10	0.4(4)	0.002	0.11	-0.29	-0.4
N2-C5-C4-C3	173.5(3)	179.0	-178.51	-179.97	-179.39

Çizelge 6.4. (devamı) C₁₂H₁₀N₂O₃S (I) molekülüne ait bazı geometrik parametreler

Parametre	Deneysel	AM1	PM3	HF	YFK
N2-C5-C4-S1	-5.6(3)	-1.17	1.451	-0.05	0.31
C1-S1-C4-C3	0.1(2)	-0.08	-0.06	-0.006	0.07
C1-S1-C4-C5	179.4(2)	-179.83	179.96	-179.93	-179.68
O4-C11-C10-C9	178.8(2)	178.64	178.5	179.39	179.22
C6-C11-C10-C9	0.2(4)	0.08	0.2	0.9	0.8
C8-C9-C10-C11	0.1(4)	-0.27	-0.34	-0.13	-0.01
C5-C4-C3-C2	-179.0(2)	179.83	179.99	179.91	179.65
S1-C4-C3-C2	0.2(3)	0.07	0.02	-0.006	-0.08
N1-C1-C2-C3	-178.9(2)	177.99	179.96	-179.92	-179.89
S1-C1-C2-C3	0.6(3)	-0.03	-0.09	-0.02	-0.004
C4-C3-C2-C1	-0.5(3)	-0.02	0.04	0.02	0.05

Bağ uzunluğu ve bağ açıları için hesaplanan KOK değerleri sırasıyla, AM1 için 0.022 Å ve 2.36°, PM3 için 0.022 Å ve 2.78°, HF için 0.016 Å ve 0.88° ve YFK için 0.018 Å ve 0.58° elde edilmiştir. Bağ uzunlukları için en düşük KOK değeri HF yöntemiyle hesaplanmıştır. Bağ açılarında ise en düşük KOK değeri YFK yöntemiyle elde edilmiştir. Yarı-deneysel yöntemlerden PM3 yöntemi ise bağ uzunluğu ve bağ açılarını hesaplamada AM1 yöntemine göre daha başarılı sonuçlar vermiştir.

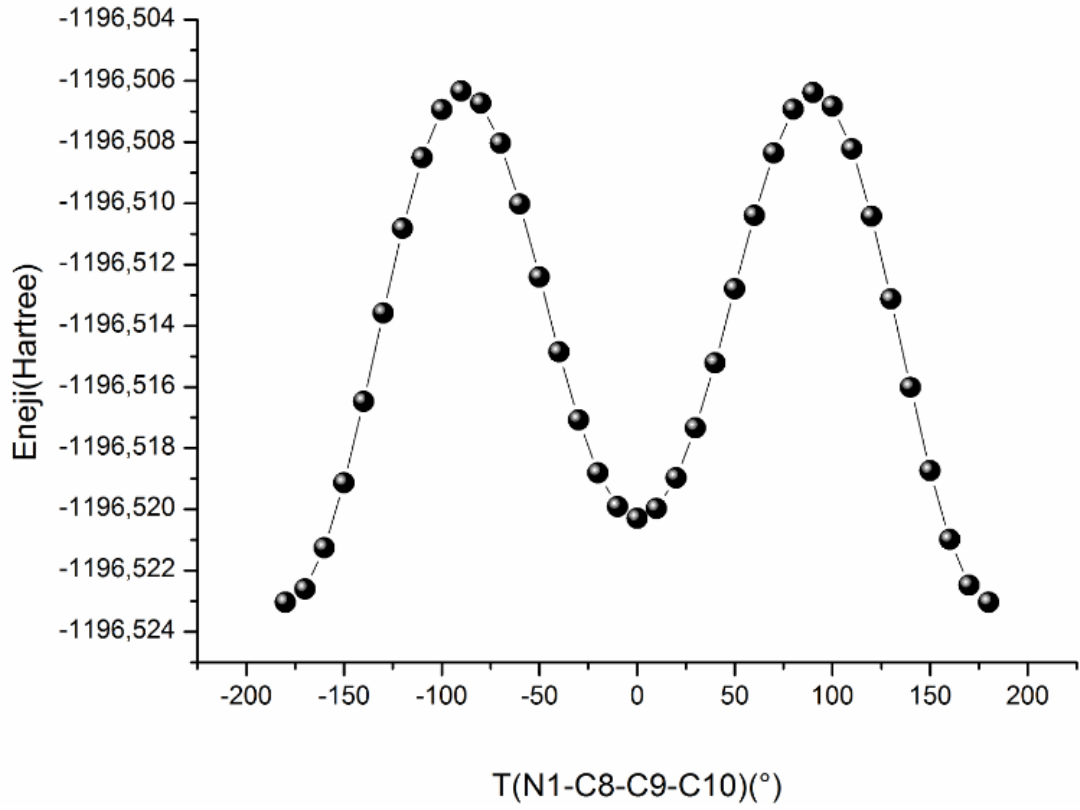
Deneysel ve kuramsal yöntemlerle elde edilen geometrileri karşılaştırmada kullanılacak yollardan biri yapıları üst üste bindirmektir. Şekil6.4.'de X-ışınları geometrisi ve hesaplanan geometrilerin örtüşmeleri görülmektedir. Deneysel ve kuramsal olarak elde edilen geometrilerin örtüşmelerinden ortaya çıkan KOK değerleri ise sırasıyla, AM1 için 0.177 Å, PM3 için 0.299 Å, HF için 0.274 Å ve YFK için 0.175 Å olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre, YFK yöntemi daha az hata payına sahiptir.



Şekil 6.4. $C_{12}H_{10}N_2O_3S$ (I) molekülünün X-ışınları kırınımından elde edilen geometrisi (siyah) ile AM1, PM3, HF ve YFK yöntemleri kullanılarak belirlenen optimize geometrilerin üst üste örtüşmesi

HF yöntemi bağ uzunluklarını hesaplamada iyi sonuç verirken YFK yöntemi bağ açılarını ve molekülün geometrisini hesaplamada daha başarılı sonuçlar vermiştir. Deneysel ve kuramsal çalışmalar arasında farklılıklar olmasına karşın $C_{12}H_{10}N_2O_3S$ (I) molekülünün fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesinde YFK yöntemi oldukça başarılıdır.

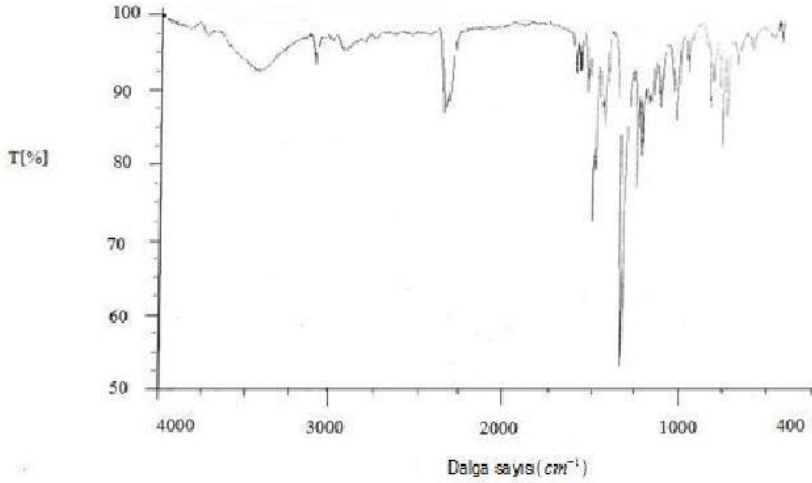
Geometri optimizasyonu ile ulaşılan geometrilerin minimum enerjili şekillenim olup olmadıklarını anlamak ve $C_{12}H_{10}N_2O_3S$ (I) molekülünün minimum enerjili şekillenim araştırmasını yapmak için YFK yöntemi kullanılarak PEY analizi yapılmıştır. PEY analizi için, aromatik halkaları birbirine bağlayan T (N1-C8-C9-C10) burulma açısı $-180^\circ/+180^\circ$ aralığında 10° adımlarla değiştirilerek her bir adımda tek nokta enerjisi hesaplanmıştır ve Şekil 6.5’de verilmiştir.



Şekil 6.5. $C_{12}H_{10}N_2O_3S$ (I) molekülünün T (N1-C8-C9-C10) (°) burulma açısına bağlı enerji değişim grafiği

Şekil 6.5.'de hesaplanan potansiyel enerji yüzeyi incelendiğinde, $+90^\circ$ ve -90° de iki potansiyel engeli gözlenmiştir. Bu açı değerlerinde halkalar birbirine dik konumda ve molekülün en yüksek enerjili (en kararsız) şekillenimine karşılık gelmektedir. Bu açı değerlerinde molekülün sahip olduğu enerji değerleri -1196.506 ve -1196.506 Hartree olarak elde edilmiştir. Potansiyel enerji yüzeyi üzerinde -180° , 0° ve $+180^\circ$ açı değerlerinde üç minimum enerji bölgesi gözlenmektedir. Global enerji minimumu, $+180^\circ$ civarında olup sistemin en kararlı şekillenimine karşılık gelir. Bu açı değerinde sistemin toplam enerjisi -1196.523 Hartree olarak elde edilmiştir. T(N1-C8-C9-C10) açısının X-ışınlarından elde edilen değeri $173.5(3)^\circ$ dir. Bu açı değeri HF için -179.9° , YFK için -179.3° , PM3 için -178.5° ve AM1 için -179.0 olarak elde edilmiştir. Bu açı değerleri incelendiğinde, hem X-ışını hem de hesaplanan açı değerlerinin global enerji minimum değerine karşılık geldiği gözlenmektedir.

6.1.3 C₁₂H₁₀N₂O₃S(I) Molekülünün IR çalışmaları



Şekil 6.6. C₁₂H₁₀N₂O₃S (I) Molekülünün IR Spektrumu

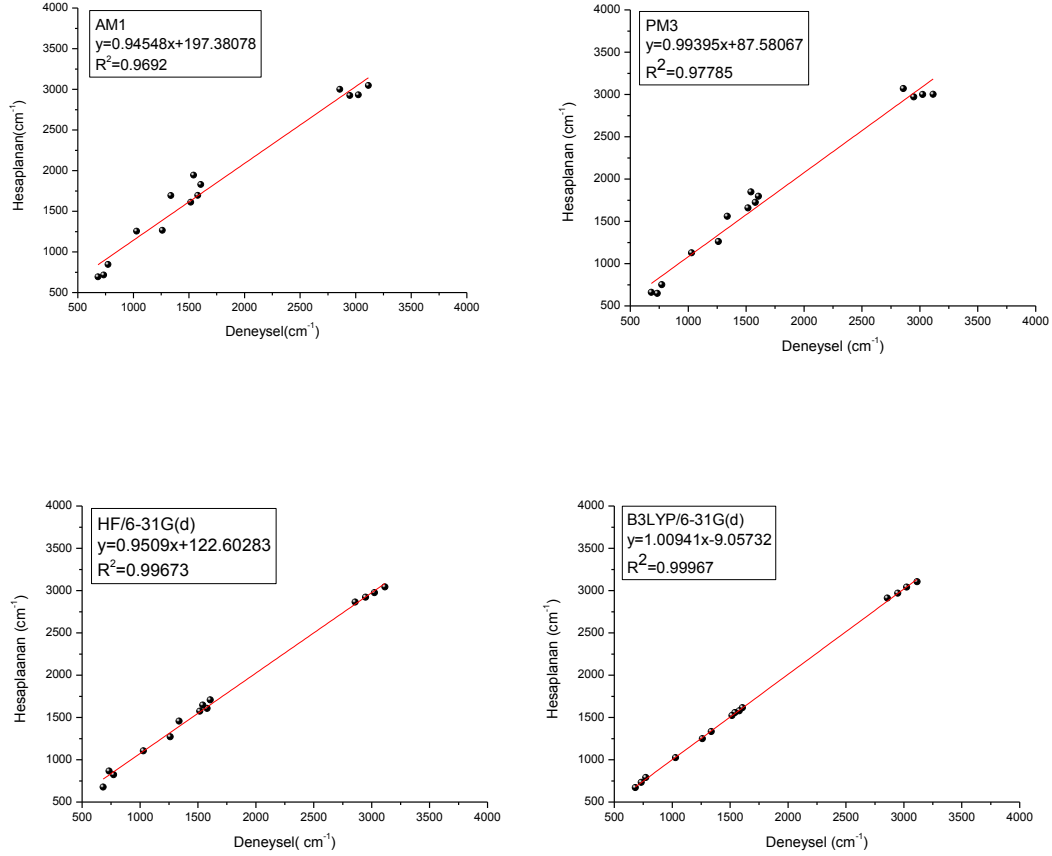
C₁₂H₁₀N₂O₃S (I) molekülüne ait IR spektrumu Şekil 6.6.'da verilmiştir. Molekülde aromatik halkalara ait C-H simetrik gerilme titreşimi 3114 cm⁻¹'de gözlenmiştir. Metil grubuna ait C-H₃ simetrik gerilme titreşimi 2857 cm⁻¹'de gözlenirken asimetrik gerilme titreşimleri sırasıyla 3024 ve 2947 cm⁻¹ olarak belirlenmiştir. Aromatik halkalara ait C=C gerilme titreşimi 1516 cm⁻¹ olarak belirlenmiştir. C=N gerilme titreşimleri ise sırasıyla 1606 ve 1580 cm⁻¹ olarak belirlenmiştir.

Deneyssel ve kuramsal AM1, PM3, HF ve YFK yöntemleriyle elde edilen bazı titreşim bandları Çizelge 6.5.'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Kuramsal olarak elde edilen değerlerin deneyssel değerlerle ne kadar uyum içerisinde olduğunu anlamak ve kullanılan AM1, PM3, HF ve YFK yöntemlerini birbirleriyle karşılaştırmak için, kuramsal ve deneyssel değerler arasında korelasyon grafikleri çizilmiştir. Şekil 6.7.'de verilen korelasyon grafikleri incelendiğinde korelasyon değerleri sırasıyla AM1 için 0.9692, PM3 için 0.97785, HF için 0.99673 ve YFK/B3LYP için 0.99967 olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlara bakıldığında YFK yönteminin IR spektrumunu belirlemede diğer yöntemlerden iyi sonuçlar verdiği anlaşılmaktadır.

Çizelge 6.5. C₁₂H₁₀N₂O₃S (I) molekülünün deneysel ve kuramsal titreşim bandları (cm⁻¹)

Titreşimler	Deneysel	AM1	PM3	HF	YFK
v (C-H) s	3114	3048	3002	3043	3104
v (C-H₃) as	3024	2932	3001	2976	3041
v (C-H₃) as	2947	2924	2972	2921	2969
v (C-H₃) s	2857	2999	3069	2864	2911
v (C=N)	1606	1830	1797	1707	1616
v (C=C)+ v (C=N) + γ (C-H)	1580	1695	1724	1606	1578
v (N-O₂) as	1542	1945	1848	1646	1557
v (C=C)	1516	1612	1658	1574	1522
v (N-O₂) s + γ (C-H)	1337	1693	1560	1456	1333
v (C-O) + γ (C-H)	1260	1266	1261	1271	1249
v (C-O)	1029	1255	1127	1105	1025
α (N-O₂)	772	846	751	824	791
ω (C-H)	733	716	649	867	732
v (C-S)	682	693	661	677	670

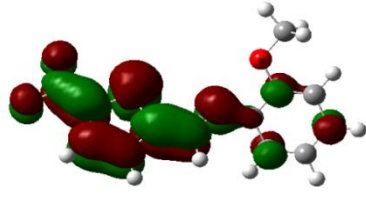
Açıklama: Çizelge 6.5.'de verilen titreşimlere ait kısaltmalar (v, gerilme; α, makaslama; γ, sallanma; ω, dalgalanma; s, simetrik; as, asimetrik)



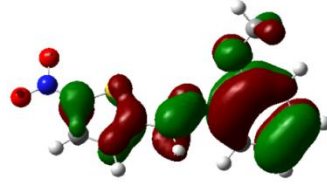
Şekil 6.7. $C_{12}H_{10}N_2O_3S$ (I) molekülünün IR titreşim bandları için deneysel ve kuramsal değerler arasındaki korelasyon grafikleri

6.1.4 $C_{12}H_{10}N_2O_3S$ (I) molekülünün UV-VIS spektrumu ve sınır orbitalleri

$C_{12}H_{10}N_2O_3S$ (I) molekülünün UV-VIS spektrumu etanol çözücü kullanılarak elde edilmiştir. $C_{12}H_{10}N_2O_3S$ (I) molekülünün UV-VIS spektrumunda maksimum dalga boylu elektronik geçiş 329 nm olarak elde edilmiştir. $C_{12}H_{10}N_2O_3S$ (I) molekülünün kuramsal UV-VIS hesaplaması ise ZB-YFK, B3LYP hibrit fonksiyoneli ve 6-31G (d) baz seti kullanılarak elde edilmiştir. ZB-YFK yöntemi kullanılarak hesaplanan maksimum geçiş dalga boyu 341 nm ve olarak elde edilmiştir. Hesaplanan UV-VIS spektrumuna göre, elektronik geçiş HOMO'dan LUMO'ya $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi olarak gerçekleşmiştir. $C_{12}H_{10}N_2O_3S$ (I) molekülünün HOMO-LUMO şekillenimi ve enerji değerleri Şekil 6.8.de verilmiştir.



LUMO (-1,593eV)



HOMO (-8,989eV)

Şekil 6.8. $C_{12}H_{10}N_2O_3S$ (I) molekülünün HOMO ve LUMO şekillenimi

6.1.5 $C_{12}H_{10}N_2O_3S$ (I) Molekülünün yük dağılım çalışmaları

Bu bölümde $C_{12}H_{10}N_2O_3S$ (I) molekülünün Mulliken yük dağılımı, moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyi ve dipol momenti araştırılmıştır. $C_{12}H_{10}N_2O_3S$ (I) molekülüne ait Mulliken yük dağılımları AM1, PM3, HF ve YFK yöntemleri kullanılarak hesaplanmıştır ve Çizelge 6.6.'da verilmiştir. Çizelge 6.6.'da verilen yük dağılımları incelendiğinde negatif yüklerin elektronegatif O_1 atomları üzerinde toplandığı görülmektedir. Molekül üzerindeki diğer fazla negatif yükler ise nitro grubu oksijen atomları üzerinde bulunmaktadır.

Çizelge 6.6. $C_{12}H_{10}N_2O_3S$ (I) molekülünün Mulliken yük dağılımı (e)

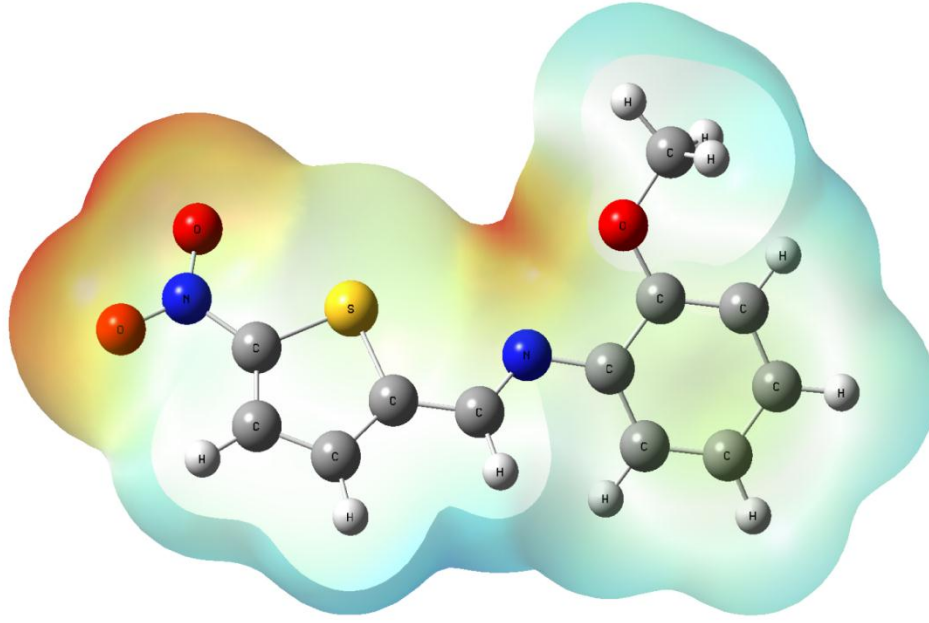
Atom	AM1	PM3	HF	YFK
C1	-0.508912	-0.643693	-0.055849	0.032808
C2	-0.077602	0.005613	-0.127603	-0.096273
C3	-0.159911	-0.156954	-0.195637	-0.138385
C4	-0.375591	-0.203415	-0.259003	-0.147198
C5	-0.005667	-0.047204	0.133138	0.085492
C6	-0.049262	-0.105331	0.166109	0.221226
C7	-0.116908	-0.084995	-0.205702	-0.159944
C8	-0.158811	-0.131624	-0.220579	-0.143878
C9	-0.085316	-0.055993	-0.185347	-0.129409
C10	-0.208283	-0.183983	-0.286910	-0.204546
C11	0.116835	0.120929	0.444080	0.361448
C13	-0.080116	0.047062	-0.189322	-0.219399

Çizelge 6.6.(devamı) C₁₂H₁₀N₂O₃S (I) molekülünün Mulliken yük dağılımı (e)

Atom	AM1	PM3	HF	YFK
O1	-0.348349	-0.606645	-0.475697	-0.403694
O2	-0.367897	-0.595664	-0.451716	-0.385039
O3	-0.188236	-0.167388	-0.642419	-0.490516
S1	0.835989	0.490226	0.459140	0.369421
N1	0.613134	1.357081	0.529679	0.387675
N2	-0.121225	0.018460	-0.499951	-0.454056

Bir molekülün MEP haritası, hesaplanmış elektron yoğunluğu yüzeyinin renkli kodlanmış bir haritasıdır. Bir molekülün elektron yoğunluk yüzeyi, bir moleküldeki elektron yoğunluğunun ulaşabileceği yaklaşık en fazla uzaklığı temsil eden yüzeydir. Elektrostatik potansiyel haritasında, molekülün dıştaki elektronları (yani diğer molekülün elektronlarını) çok kuvvetle çektiği bölgeler mavi renktedir ve bu bölgeler genellikle molekülün en pozitif yüklü yerleridir. Molekülün dıştaki elektronları kuvvetle iten bölgeleri elektrostatik potansiyel haritasında kırmızı renktedir ve bu bölgeler genellikle negatif yük bölgelerini belirtir. Renk kodları şöyle sıralanabilir: mavi (diğer molekülden elektronu en çok çeken) ile başlayıp kırmızıya (diğer molekülden elektronları en az çeken veya en fazla iten) kadar giden renkler (Solomons ve ark., 2002).

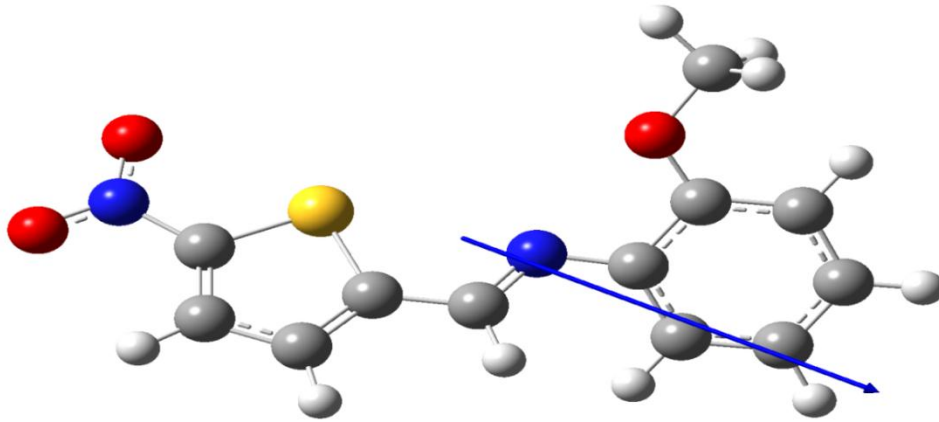
C₁₂H₁₀N₂O₃S (I) molekülüne ait MEP haritası YFK/B3LYP/6-31G(d) yönteminden elde edilen optimize geometri kullanılarak hesaplanmıştır ve Şekil 6.9'da verilmiştir. Şekil 6.9. ile verilen MEP haritası incelendiğinde negatif (kırmızı) bölgeler nitro grubu oksijen atomları ve O1 atomu üzerinde belirlenmiştir. MEP haritası üzerinde en negatif bölge O2 ve O3 atomları arasındaki bölge üzerinde ve MEP değeri -0.027 a.b.'dir. O1 atomu için MEP değeri -0.021a.b.'dir. Bu sonuca göre, O2 ve O3 atomları arasındaki bölge ve O1 atomu elektrofilik reaksiyona girme açısından en uygun bölgelerdir. Pozitif bölgeler ise hidrojen atomları üzerine yerleşmiştir. MEP haritası üzerinde en pozitif bölge ise C6 atomuna bağlı H6 atomu üzerinde görülmüştür ve MEP değeri 0.025 a.b. olarak elde edilmiştir. Elektrostatik potansiyel haritasından elde edilen bilgiler Mulliken analizinden elde edilen bilgilerle uyum içindedir.



Şekil 6.9. $C_{12}H_{10}N_2O_3S$ (I) molekülüne ait MEP haritası

Molekülde elektronegatiflikleri farklı olan atomlardan daha elektronegatif olan atomlar elektronları kendilerine çekerek molekül içerisinde kutuplanmaya sebep olurlar. Dipol moment, bir molekülün kutupluluğunun ölçüsüdür.

$C_{12}H_{10}N_2O_3S$ (I) molekülünün AM1, PM3, HF ve YFK yöntemleri kullanılarak hesaplanan toplam dipol moment büyüklüğünün değerleri sırasıyla 7.19, 7.61, 6.94 ve 6.49 Debye olarak elde edilmiştir. Şekil 6.10.'da dipol moment vektörü verilmiştir.

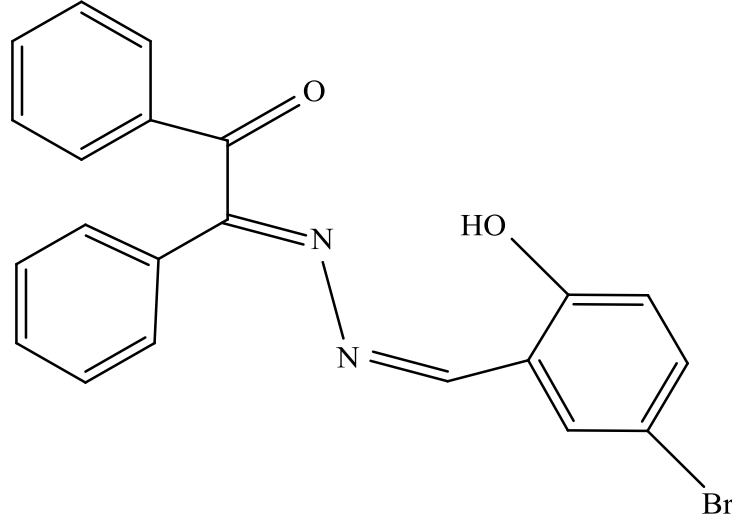


Şekil 6.10. $C_{12}H_{10}N_2O_3S$ (I) molekülünün dipol moment vektörü (mavi)

6.2 ((E)-(5-bromo-2-hidroksibenziliden)hidrazono)-1,2-diphenylethanone (II)

Molekülü

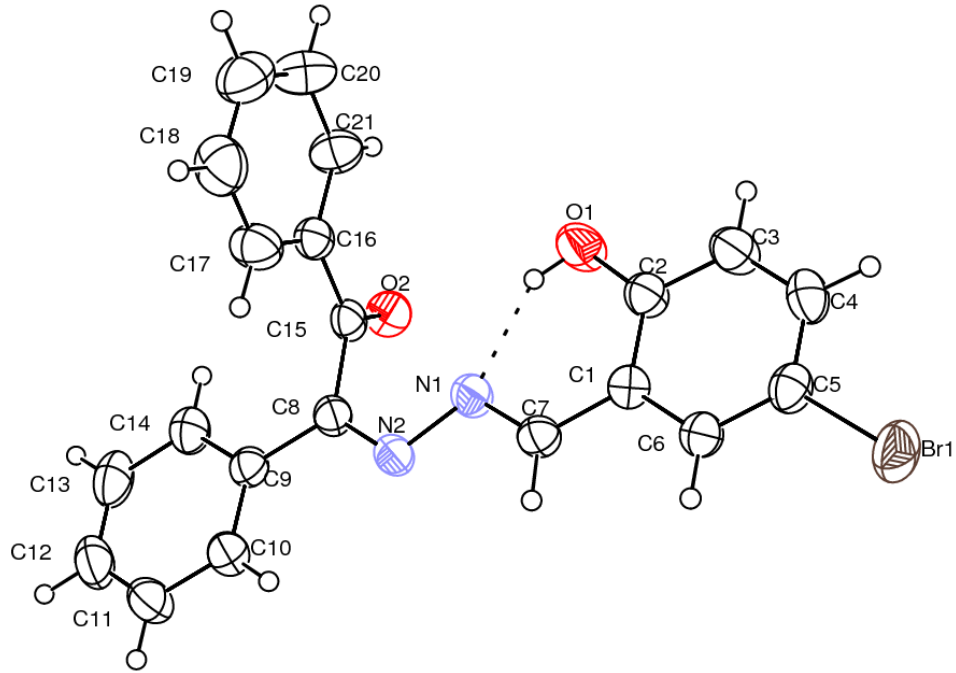
6.2.1 $C_{21}H_{15}BrN_2O_2$ (II) kristalinin elde edilişı



Şekil 6.11. $C_{21}H_{15}BrN_2O_2$ (II) molekülünün kimyasal diyagramı

0.0202 g (0.1 mmol) 5-bromo-2-hidroksibenzaldehyden 20 ml etanolde çözüldü. Üzerine 20 ml etanolde çözülmüş 0.0224 g (0.1 mmol) Benzil monohidrazone ilave edilerek soğutucu altında 1 saat kaynatıldı. Reaksiyon sonunda çözelti soğutulmaya bırakıldı. Çöken kısım alındı. X-ışınları için uygun (Z)-2-((E)-(5-bromo-2-hidroksibenziliden) hidrazono)-1,2-diphenylethanone kristali etil alkol çözeltisinin yavaşça uçurulmasıyla elde edildi. (Verim= %65, Erime Noktası=117-119 °C) Kristalin kimyasal diyagramı Şekil 6.11. de verilmiştir.

6.2.2 C₂₁H₁₅Br₁N₂O₂ (II) Molekölünün X-ışını kırınımı çalışmaları



Şekil 6.12. C₂₁H₁₅Br₁N₂O₂ (II) molekülünün %40 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş bir ORTEP-3 diyagramı. Kesikli çizgiler molekül içi hidrojen bağı temsil etmektedir.

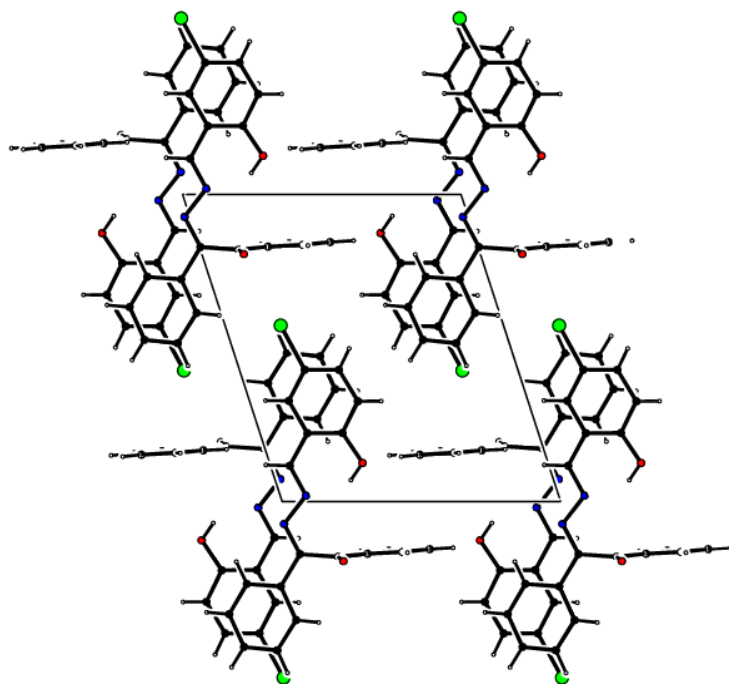
C₂₁H₁₅Br₁N₂O₂ (II) molekülünün %40 olasılıklı elipsoitlerle çizilmiş bir diyagramı Şekil 6.12.'de moleküller arası bağlanma şekillerini gösteren paketlenme çizimi Şekil 6.13'de, hidrojen bağlarına ait geometrik parametreler Çizelge 6.7.'de, kristal parametreleri, veri toplama ve arıtım bilgileri Çizelge 6.8.'de ve bazı atomlara ait konum ve izotropik titreşim parametreleri Çizelge 6.9.'da verilmiştir.

C₂₁H₁₅Br₁N₂O₂ (II) molekülü P-1 uzay grubunda kristallenmiştir. Molekül düzlemsel olmayıp, C1/C6 ve C16/C21 aromatik halkaları arasındaki dihedral açı 84.95 (19)°, C9/C14 ve C16/C21 aromatik halkaları arasındaki dihedral açı ise 88.8 (2)° olarak belirlenmiştir. Schiff bazlarının termokromik veya fotokromik özellikler göstermesi ile, molekülün geometrisi arasında farklı bir ilişki vardır. Termokromik Schiff bazlarının molekül yapıları genellikle düzlemseldir, fotokromik Schiff bazlarının molekül yapıları ise düzlemsel değildir. Yukarıda belirtildiği gibi bu tez çalışmasında incelenen Schiff bazı için bulunan 84.95 (19)°, 88.8 (2)° lik açı değerleri molekülün düzlemsel olmadığını dolayısıyla fotokromik özellik gösterebileceğini işaret eder.

Moleküler yapı, enol-imin formunu benimsemiş olup, O-H...N tipi molekül içi hidrojen bağı ile kararlı hale gelmiştir (Şekil 6.12). Moleküle ait

hidrojen bağı geometrisi Çizelge 6.7 de verilmektedir. Tek bağı karakteri gösteren C2-O1 [1.356 (4) Å] ve çift bağı karakteri gösteren C7=N1 [1.275 (4) Å] bağı uzunlukları molekülün enol-imin formunda olduğunu desteklemektedir.

Schiff bazlarında, O ve N atomları arasında kuvvetli molekül içi hidrojen bağları mevcuttur. Yapıdaki bu (O1-H1...N1) molekül içi hidrojen bağı, hidroksil O atomundan imin N atomuna, proton aktarımına fırsat verir. Molekül içindeki bu proton aktarımı, fotokromik bileşiklerde ışıqla, termokromik bileşiklerde ise ısıyla gerçekleşir. Proton aktarımıyla molekül içi π orbitalleri arasında meydana gelen yük taşınması, bileşiğin renginde değişikliğe sebep olur. Bileşik üzerindeki ısı ve ışık etkisi ortadan kaldırıldığında, proton geri döner ve bileşik başlangıçtaki rengini alır. Termokromik Schiff bazları genelde koyu renkli, fotokromik Schiff bazları ise açık renklidir (Cohen ve Schmidt, 1962). Molekülün seçilmiş bağı uzunlukları, bağı açıları ve burulma açıları Çizelge 6.10.'da listelenmiştir.



Şekil 6.13. C₂₁H₁₅Br₁N₂O₂ (II) kristalinin paket diyagramı

Çizelge 6.7. C₂₁H₁₅Br₁N₂O₂ (II) molekülüne ait hidrojen bağı geometrisi ayrıntıları (Å, °)

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
O1-H1...N1	0.82	1.92	2.640 (4)	146

Çizelge 6.8. C₂₁H₁₅Br₁N₂O₂ (II) kristalinin parametreleri, veri toplama ve arıtım bilgileri

Moleküler Formül	C ₂₁ H ₁₅ Br ₁ N ₂ O ₂
Formül Ağırlığı	407.26 akb
Sıcaklık	293 K
Kristal Sistemi	Triklinik
Uzay Grubu	P -1
a, b, c	7.6195 (7), 10.4776 (9), 12.1977 (9) Å
α, β, γ	107.394 (6)°, 97.608 (7)°, 93.125 (7)°
V	916.51 (13) Å ³
Z	2
Yoğunluk (D_x)	1.476 Mg m ⁻³
Soğurma Katsayısı (μ)	2.26 mm ⁻¹
$\theta_{\min}$, $\theta_{\max}$	2.7°, 27.6°
Ölçülen Yansıma	9966
Bağımsız Yansıma	4203
Gözlenen Yansıma [$I > 2\sigma(I)$]	2500
Parametre Sayısı	235
R [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	0.060
wR (F^2)	0.107
S	1.06

Çizelge 6.9. C₂₁H₁₅BrN₂O₂ (II) kristalindeki bazı atomların kesirsel koordinatları ve U_{iso}*, U_{eş} (Å²) değerleri

Atom	x	y	z	U _{iso} *, U _{eş}
C1	0.4100 (4)	0.1705 (4)	0.2228 (3)	0.0437 (8)
C2	0.4807 (5)	0.2965 (4)	0.2235 (3)	0.0520 (9)
C3	0.5636 (5)	0.3888 (4)	0.3268 (3)	0.0627 (10)
C4	0.5737 (5)	0.3574 (4)	0.4291 (3)	0.0586 (10)
C5	0.4983 (5)	0.2350 (4)	0.4293 (3)	0.0519 (9)
C6	0.4188 (5)	0.1411 (4)	0.3280 (3)	0.0499 (9)
C7	0.3261 (4)	0.0691 (4)	0.1166 (3)	0.0472 (8)
C8	0.2047 (4)	0.0033 (3)	−0.1713 (3)	0.0443 (8)
C9	0.1178 (5)	−0.1034 (4)	−0.2761 (3)	0.0462 (8)
C10	0.0358 (5)	−0.2223 (4)	−0.2683 (3)	0.0558 (9)
C11	−0.0446 (6)	−0.3212 (4)	−0.3668 (4)	0.0679 (11)
C12	−0.0459 (6)	−0.3057 (5)	−0.4733 (4)	0.0730 (12)
C13	0.0314 (6)	−0.1903 (5)	−0.4842 (3)	0.0725 (13)
C14	0.1153 (5)	−0.0875 (4)	−0.3859 (3)	0.0602 (10)
C15	0.2796 (5)	0.1370 (3)	−0.1799 (3)	0.0446 (8)
C16	0.1615 (5)	0.2461 (4)	−0.1698 (3)	0.0478 (9)
C17	−0.0181 (5)	0.2235 (4)	−0.1668 (4)	0.0668 (11)
C18	−0.1261 (6)	0.3255 (6)	−0.1588 (4)	0.0808 (13)
C19	−0.0573 (7)	0.4505 (5)	−0.1526 (4)	0.0817 (13)

Çizelge 6.9. (devamı) C₂₁H₁₅Br₁N₂O₂ (II) kristalindeki bazı atomların kesirsel koordinatları ve Uiso*, Ueş (Å²) değerleri

Atom	x	y	z	Uiso*, Ueş
C20	0.1204 (7)	0.4745 (5)	−0.1550 (4)	0.0823 (14)
C21	0.2287 (6)	0.3735 (4)	−0.1640 (4)	0.0633 (11)
Br1	0.50246 (7)	0.19988 (5)	0.57335 (4)	0.07385 (19)
N1	0.3024 (4)	0.0928 (3)	0.0193 (2)	0.0518 (7)
N2	0.2192 (4)	−0.0192 (3)	−0.0729 (2)	0.0506 (7)
O1	0.4715 (4)	0.3339 (3)	0.1258 (2)	0.0765 (9)
O2	0.4343 (3)	0.1505 (3)	−0.1941 (2)	0.0577 (6)
H3	0.6126	0.4722	0.3270	0.075*

$$U_{eş} = \left(\frac{1}{3}\right) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i a_j a_i^* a_j^*, a: \text{anizotropik titreşim matris elemanı}$$

C₂₁H₁₅Br₁N₂O₂ (II) molekülün kuramsal çalışmalarında başlangıç geometrisi olarak X-ışınları verilerinden elde edilen koordinatlar kullanıldı. Sistemin geometri optimizasyonları hem yarı-deneysel AM1 ve PM3 hem de HF ve YFK/ B3LYP yöntemleri 6-31G (d) baz seti kullanılarak elde edildi. Deneysel ve kuramsal çalışmalarıyla ulaşılan bağ uzunlukları, bağ açıları ve burulma açıları karşılaştırmalı bir şekilde Çizelge 6.10.'da listelenmiştir. Hesaplanan geometrik parametrelerin deneysel verilerle uyum karşılaştırması Kare Ortalama Karekökü (KOK) yöntemiyle yapıldı.

Çizelge 6.10. C₂₁H₁₅BrN₂O₂ (II) molekülüne ait bazı geometrik parametreler

Parametre	Deneyssel	AM1	PM3	HF	YFK
Bağ uzunlukları (Å)					
C1-C2	1.395 (5)	1.408	1.414	1.401	1.423
C1-C6	1.401 (4)	1.409	1.405	1.397	1.410
C1-C7	1.449 (5)	1.462	1.458	1.463	1.447
C2-O1	1.356 (4)	1.363	1.352	1.329	1.340
C2-C3	1.384 (5)	1.415	1.413	1.393	1.403
C3-C4	1.376 (5)	1.382	1.382	1.375	1.387
C4-C5	1.378 (5)	1.404	1.388	1.389	1.400
C5-C6	1.368 (5)	1.388	1.372	1.371	1.382
C5-Br1	1.896 (3)	1.870	1.866	1.898	1.912
C7-N1	1.275 (4)	1.305	1.308	1.263	1.296
C8-N2	1.282 (4)	1.307	1.300	1.261	1.293
C8-C9	1.471 (5)	1.475	1.477	1.485	1.475
C8-C15	1.522 (5)	1.509	1.511	1.523	1.528
C9-C14	1.396 (5)	1.402	1.396	1.390	1.405
C9-C10	1.397 (5)	1.400	1.396	1.395	1.408
C10-C11	1.373 (5)	1.394	1.390	1.380	1.389
C11-C12	1.356 (6)	1.394	1.390	1.388	1.399
C12-C13	1.366 (6)	1.395	1.391	1.382	1.394
C13-C14	1.399 (6)	1.392	1.390	1.386	1.394
C15-O2	1.221 (4)	1.237	1.213	1.193	1.221
C15-C16	1.480 (5)	1.471	1.488	1.491	1.488
C16-C21	1.382 (5)	1.403	1.396	1.393	1.404
C16-C17	1.383 (5)	1.401	1.396	1.390	1.403
C17-C18	1.373 (6)	1.393	1.389	1.384	1.393

Çizelge 6.10. (devamı) C₂₁H₁₅Br₁N₂O₂ (II) molekülüne ait bazı geometrik parametreler

Parametre	Deneysel	AM1	PM3	HF	YFK
C18-C19	1.360 (6)	1.395	1.391	1.384	1.396
C19-C20	1.369 (6)	1.395	1.390	1.388	1.398
C20-C21	1.365 (6)	1.392	1.390	1.381	1.390
N1-N2	1.409 (4)	1.319	1.389	1.381	1.389
KOK		0.026	0.018	0.015	0.019
Bağ açıları (°)					
C2-C1-C6	119.2 (3)	118.44	118.53	118.97	119.07
C2-C1-C7	122.1 (3)	125.35	123.50	123.18	122.00
C6-C1-C7	118.7 (3)	116.19	117.95	117.84	118.91
O1-C2-C3	117.5 (3)	113.93	115.28	117.15	118.09
O1-C2-C1	122.5 (3)	125.96	123.84	123.46	122.62
C3-C2-C1	120.0 (3)	120.09	120.87	119.38	119.28
C4-C3-C2	120.1 (4)	120.24	119.60	120.73	120.73
C3-C4-C5	120.1 (3)	120.14	118.43	119.98	119.92
C6-C5-C4	120.8 (3)	119.84	123.79	119.98	120.49
C6-C5-Br1	120.4 (3)	120.27	118.30	120.14	119.93
C4-C5-Br1	118.8 (3)	119.88	117.89	119.87	119.56
C5-C6-C1	119.8 (3)	121.21	118.76	120.93	120.49
N1-C7-C1	121.8 (3)	123.02	119.06	123.40	122.24
N2-C8-C9	118.9 (3)	120.17	118.20	119.67	119.20
N2-C8-C15	120.6 (3)	125.21	125.09	122.19	122.24
C9-C8-C15	120.5 (3)	114.59	116.69	118.13	118.52
C14-C9-C10	118.6 (3)	119.86	120.04	119.06	118.83
C14-C9-C8	120.4 (3)	119.11	119.53	121.04	121.02

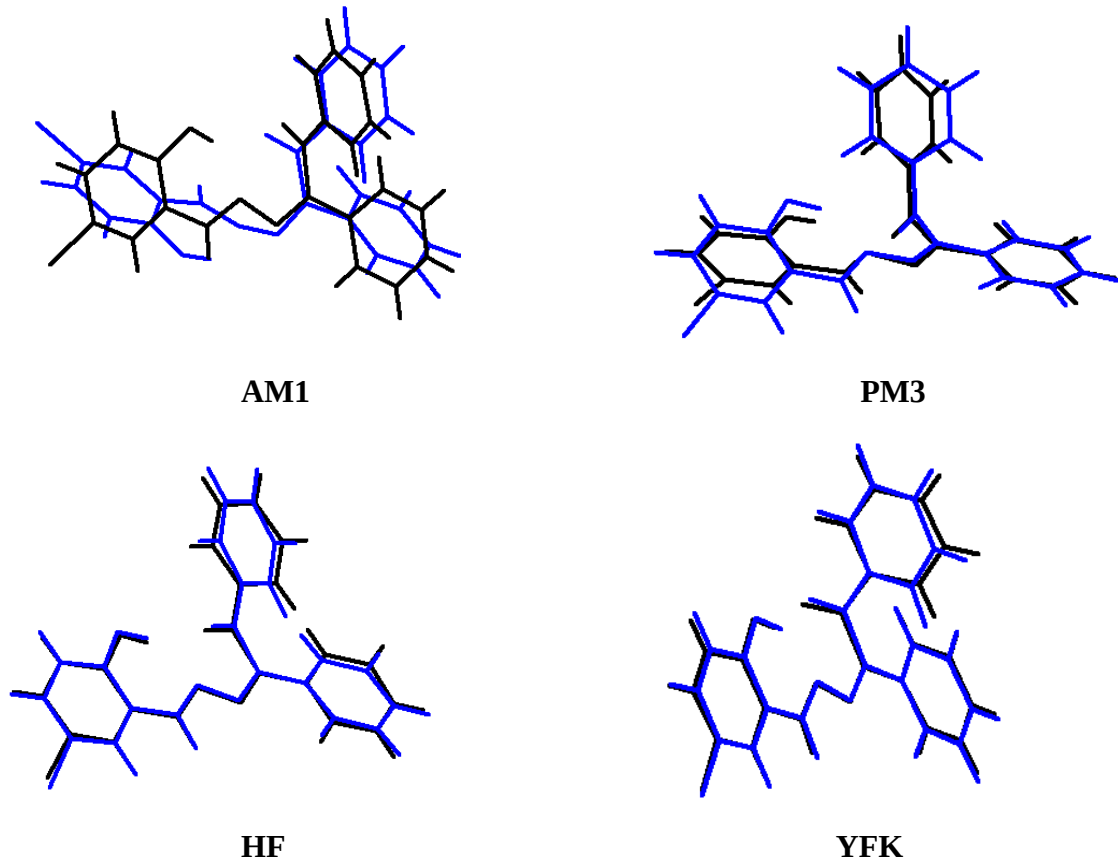
Çizelge 6.10. (devamı) C₂₁H₁₅BrN₂O₂ (II) molekülüne ait bazı geometrik parametreler

Parametre	Deneysel	AM1	PM3	HF	YFK
C10-C9-C8	121.0 (3)	121.02	120.41	119.89	120.13
C11-C10-C9	120.5 (4)	119.83	119.76	120.40	120.46
C12-C11-C10	120.8 (4)	120.24	120.20	120.17	120.27
C11-C12-C13	120.4 (4)	119.96	120.00	119.81	119.73
C12-C13-C14	120.5 (4)	120.16	120.21	120.16	120.24
C9-C14-C13	119.3 (4)	119.92	119.76	120.37	120.44
O2-C15-C16	122.5 (3)	123.05	123.01	122.43	122.62
O2-C15-C8	119.1 (3)	119.58	121.01	118.73	118.37
C16-C15-C8	118.4 (3)	117.34	115.96	118.78	118.97
C21-C16-C17	118.3 (4)	119.55	119.91	119.63	119.61
C21-C16-C15	120.4 (3)	119.01	119.68	118.23	118.30
C17-C16-C15	121.3 (3)	121.43	120.38	122.12	122.06
C18-C17-C16	120.5 (4)	120.05	119.93	120.14	120.08
C19-C18-C17	120.3 (4)	120.16	120.11	119.88	119.97
C18-C19-C20	119.9 (4)	120.03	120.01	120.26	120.19
C21-C20-C19	120.3 (4)	120.04	120.15	119.89	119.95
C20-C21-C16	120.7 (4)	120.14	119.85	120.16	120.16
C7-N1-N2	112.8 (3)	126.34	117.51	112.95	112.86
C8-N2-N1	112.3 (3)	126.16	119.74	114.54	114.20
KOK		3.64	2.13	0.97	0.82
Burulma açıları (°)					
C6-C1-C2-O1	-177.6 (3)	-179.78	-179.95	179.92	179.95
C3-C4-C5-Br1	-176.2 (3)	-179.94	-179.99	179.98	-179.95
C2-C1-C7-N1	-4.5 (5)	8.21	0.78	-1.11	-0.74

Çizelge 6.10. (devamı) C₂₁H₁₅Br₁N₂O₂ (II) molekülüne ait bazı geometrik parametreler

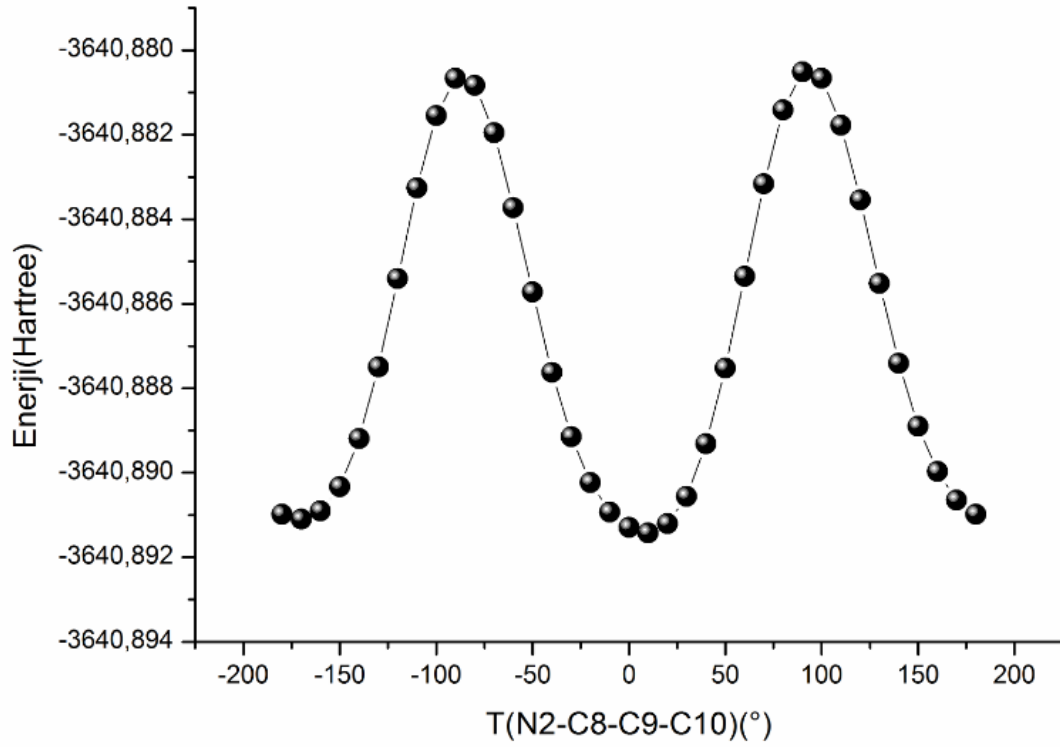
Parametre	Deneysel	AM1	PM3	HF	YFK
N2-C8-C9-C14	-173.6 (3)	-138.76	-119.47	-162.95	-172.17
C1-C7-N1-N2	179.8 (3)	-173.22	-178.38	179.82	179.64
O2-C15-C16-C17	172.6 (3)	-176.04	137.75	177.40	177.60
O2-C15-C16-C21	-6.8 (5)	3.21	-41.73	-2.03	-1.65
Br1-C5-C6-C1	177.3 (2)	-179.80	179.98	179.91	179.87
N2-C8-C9-C10	6.6 (5)	40.64	60.17	17.37	8.42

Bağ uzunluğu ve bağ açıları için hesaplanan KOK değerleri sırasıyla, AM1 için 0.026 Å ve 3.64°, PM3 için 0.018 Å ve 2.13°, HF için 0.015 Å ve 0.97° ve YFK için 0.019 Å ve 0.82° olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre, bağ uzunlukları için en düşük KOK değeri HF yöntemiyle elde edilmiştir. Bağ açıları için ise en düşük KOK değeri YFK yöntemiyle elde edildi. Yarı-deneysel yöntemlerden ise PM3 yöntemi bağ uzunluk ve açılarını hesaplamada AM1 yöntemine göre daha iyi sonuçlar vermiştir. Deneysel ve kuramsal yöntemlerle ulaşılan geometrileri karşılaştırmada kullanılacak başka bir yöntemse yapıları üst üste bindirmektir. Şekil 6.14.'de X-ışınları geometrisi ve hesaplanan geometrilerin örtüşmeleri görülmektedir. Deneysel ve kuramsal olarak elde edilen geometrilerin örtüşmelerinden ortaya çıkan KOK değerleri ise sırasıyla, AM1 için 1.78 Å, PM3 için 0.87 Å, HF için 0.26 Å ve YFK için 0.27 Å olarak elde edilmiştir.



Şekil 6.14. $C_{21}H_{15}Br_1N_2O_2$ (II) molekülünün X-ışınları kırınımından elde edilen geometrisi (siyah) ile AM1, PM3, HF ve YFK yöntemleri kullanılarak belirlenen optimize geometrilerin üst üste örtüşmesi

HF yöntemi bağ uzunluklarını hesaplamada iyi sonuç verirken YFK yöntemi bağ açılarını ve molekülün geometrisini hesaplamada daha iyi sonuç vermiştir. Deneysel ve kuramsal çalışmalar arasında farklılıklar olmasına karşın $C_{21}H_{15}Br_1N_2O_2$ (II) molekülünün fiziksel ve kimyasal özelliklerin belirlenmesinde YFK yöntemi oldukça başarılıdır. Geometri optimizasyonu ile elde edilen geometrilerin minimum enerjili şekillenim olup olmadıklarını anlamak ve $C_{21}H_{15}Br_1N_2O_2$ molekülünün minimum enerjili şekillenim araştırmasını yapmak için YFK yöntemi kullanılarak PEY analizi yapılmıştır. PEY analizi için, aromatik halkaları birbirine bağlayan T(N2-C8-C9-C10) burulma açısı $-180^\circ/+180^\circ$ aralığında 10° adımlarla değiştirilerek her bir adımda tek nokta enerjisi hesaplanmış ve Şekil 6.15.'de verilmiştir.

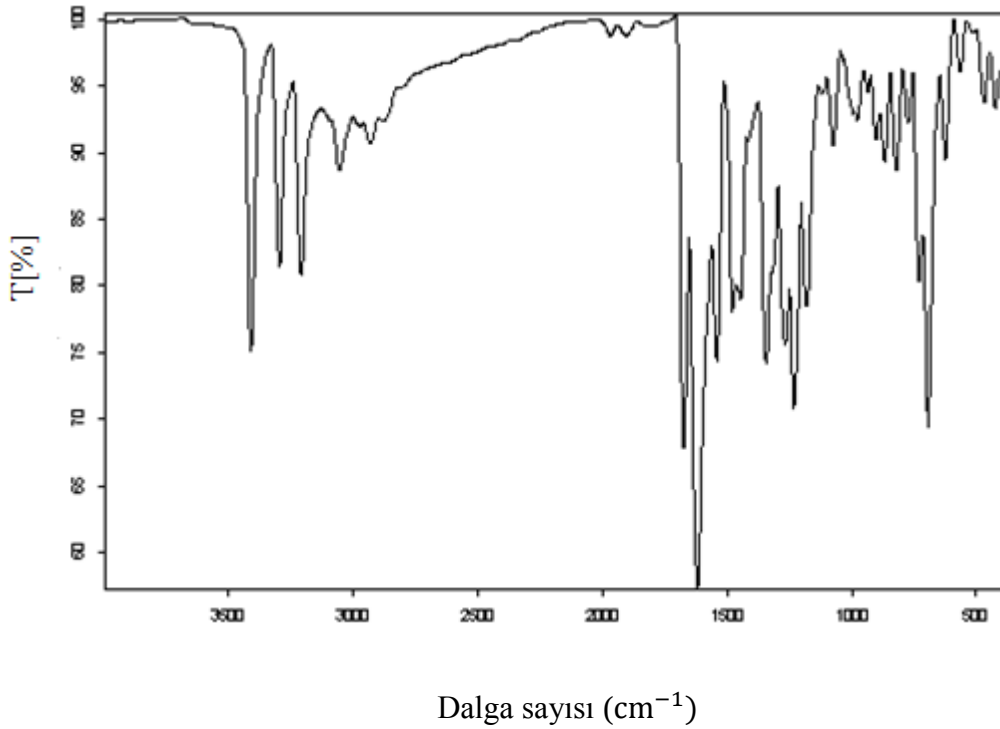


Şekil 6.15. $C_{21}H_{15}Br_1N_2O_2$ (II) molekülünün T (N2-C8-C9-C10) burulma açısına bağlı enerji değişim grafiği

Şekil 6.15.'de hesaplanan PEY yüzeyi incelendiğinde, -90° ve $+90^\circ$ 'de simetrik iki potansiyel engeli gözlenmiştir. Bu açı değerlerinde halkalar birbirine dik konumda olup molekülün en yüksek enerjili şekillenimine karşılık gelmektedir. Bu açı değerinde molekülün enerjisi -3640,880 ve -3640,880 Hartree olarak elde edilmiştir. PEY üzerinde $\pm 180^\circ$ ve 0° civarında üç minimum gözlenmektedir.

Bunlardan en düşük enerjili olanı (global enerji minimumu), 0° 'de olup molekülün en kararlı şekillenimine karşılık gelmektedir. Molekülün bu açı değerindeki toplam enerjisi -3640,891 Hartree olarak elde edilmiştir. T (N2-C8-C9-C10) burulma açısının X-ışını kırınımından elde edilen değeri 6.6° ve hesaplanan açı değerleri sırasıyla AM1 için 40.64° , PM3 için 60.17° , HF için 17.37° ve YFK için 8.42° dir. Deneylerle elde edilen moleküler şekillenim ile kuramsal şekillenim arasında bir ilişki kurulacak olursa, deneysel geometrinin en düşük enerjili şekillenime sahip olmadığı ancak en düşük enerjili şekillenime yakın olduğu yorumu yapılabilir.

6.2.3 C₂₁H₁₅Br₁N₂O₂ (II) Molekülünün IR Çalışmaları



Şekil 6.16. C₂₁H₁₅Br₁N₂O₂ (II) Molekülüne ait IR spektrumu

C₂₁H₁₅Br₁N₂O₂ (II) Molekülüne ait IR spektrumu şekilde verilmiştir. Molekülde aromatik halkalara ait C-H gerilme titreşimleri 3100 cm⁻¹ de gözlemlendi. IR spektrumu incelendiğinde O-H gerilme titreşimi 3400 cm⁻¹ de bir titreşim vermiştir. İmin grubuna ait C=N gerilme titreşimleri 1604 cm⁻¹ ve 1650 cm⁻¹ de gözlenirken aromatik halkalara ait C=C gerilme titreşimleri ise 1588 cm⁻¹ ve 1650 cm⁻¹ olarak belirlenmiştir. C₂₁H₁₅Br₁N₂O₂ (II) molekülünün IR spektrumunda O-H, C-O ve C=N titreşimlerinin mevcut olması bu molekülün enol-imin tautomerik formda olduğunu destekler niteliktedir.

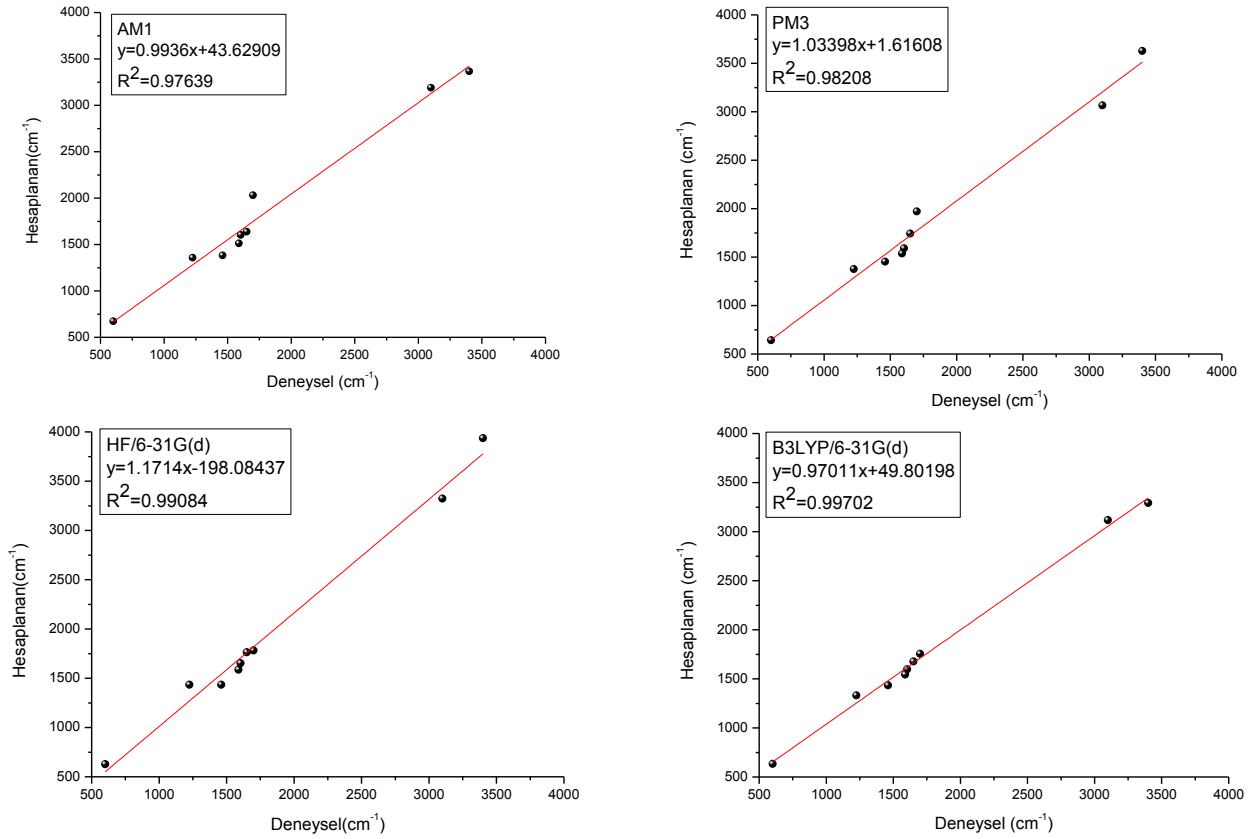
Deneysel ve kuramsal AM1, PM3, HF ve YFK yöntemleriyle elde edilen bazı titreşim bandları ve önerilen işaretlemeler Çizelge 6.11.'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Kuramsal olarak elde edilen değerlerin deneysel değerlerle ne kadar uyum içersinde olduğunu anlamak ve kullanılan AM1, PM3, HF ve YFK yöntemlerini kendi aralarında karşılaştırmak için, kuramsal ve deneysel değerler arasında korelasyon grafikleri çizilmiştir. Korelasyon grafiği hesaplamalarında çizgisel korelasyon uyum değeri (R²), 1 değerine ne kadar yaklaşırsa grafikte karşılaştırılan parametreler o ölçüde birbiriyle uyum içersindedir (Bolboaca ve Jantschi, 2008). Şekil 6.17.'de verilen korelasyon grafikleri incelendiğinde

korelasyon değerleri sırasıyla AM1 için 0.97639, PM3 için 0.98208, HF için 0.99084 ve YFK/ B3LYP için 0.99702 olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre, YFK yönteminin diğer yöntemlere göre IR spektrumunu belirlemede daha başarılı olduğu anlaşılmaktadır.

Çizelge 6.11. C₂₁H₁₅BrN₂O₂ (II) Molekülünün deneysel ve kuramsal titreşim bandları (cm⁻¹)

Titreşimler	Deneysel	AM1	PM3	HF	YFK
v (O-H)	3400	3367	3627	3937	3292
v (C-H)	3100	3189	3066	3324	3118
v (C=O)	1700	2030	1971	1782	1756
v (C=N)+ v (C=C)+ γ (C-H)	1650	1638	1742	1763	1676
v (C=N)+ γ (C-H)	1604	1602	1591	1652	1596
v (C=C)+ ω (C-H)	1588	1512	1538	1587	1543
v (C=C)+ γ (C-H)	1461	1382	1452	1435	1435
v (C-O)	1224	1357	1376	1435	1331
v (C-Br)	600	673	641	627	634

Açıklama: Çizelge 6.11.'de verilen titreşimlere ait kısaltmalar (v, gerilme; γ , sallanma; ω , dalgalanma)



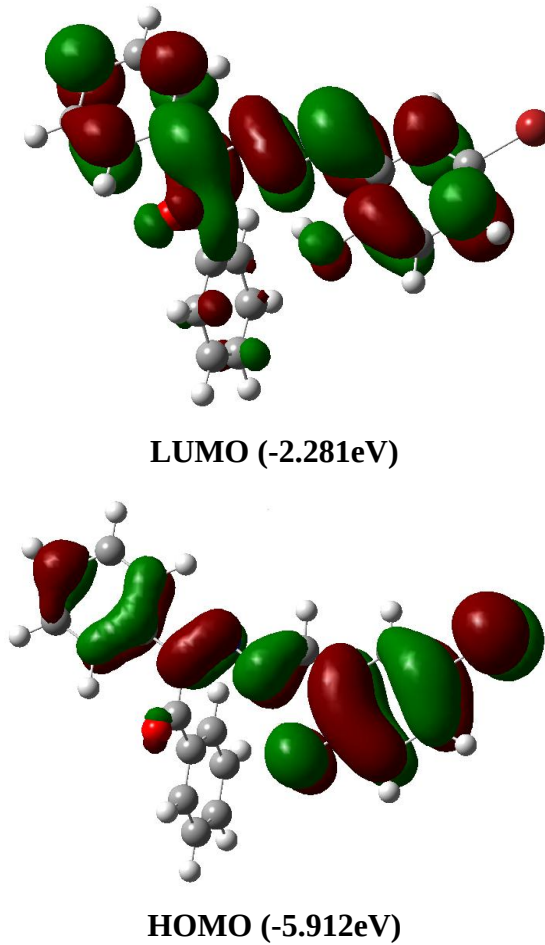
Şekil 6.17. $C_{21}H_{15}Br_1N_2O_2$ (II) Molekülünün IR titreşim bandları için deneysel ve kuramsal değerler arasındaki korelasyon grafikleri

6.2.4 $C_{21}H_{15}Br_1N_2O_2$ (II) Molekülünün UV-VIS spektrumu ve sınır orbitalleri

o-Hidroksi grubu içeren aldehitlerden elde edilen Schiff bazlarında enol-imin ve keto-amin olmak üzere iki çeşit tautomerik yapı vardır. Bu iki çeşit tautomerik yapının varlığı UV-VIS yöntemi ile de belirlenmiştir. *o*-Hidroksi schiff bazlarında 400 nm değerinin altında meydana gelen elektronik geçişlerin enol-imin ve 400 nm'nin üzerinde meydana gelen elektronik geçişlerin ise keto-amin formuna ait geçişler olduğu bilinmektedir (Dudek ve Dudek, 1966; Ledbetter, 1968).

$C_{21}H_{15}Br_1N_2O_2$ (II) molekülünün UV-VIS spektrumu etanol çözelti kullanılarak elde edilmiştir. $C_{21}H_{15}Br_1N_2O_2$ (II) molekülüne ait spektrumda, imin grubuna ait elektronik geçiş 298 nm dalga boylarında gözlenmiş olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlar $C_{21}H_{15}Br_1N_2O_2$ (II) molekülünün enol-imin formda kristallendiğini desteklemektedir.

$C_{21}H_{15}Br_1N_2O_2$ (II) molekülüne ait kuramsal UV-VIS hesaplamaları ise ZB-YFK yöntemi, B3LYP hibrit fonksiyoneli ve 6-31G (d) baz seti kullanılarak elde edilmiştir. ZB-YFK yöntemi kullanılarak hesaplanan maksimum geçiş dalga boyu 317 nm elde edilmiştir. Hesaplanan UV-VIS spektrumuna göre elektronik geçiş, en yüksek enerjili dolu moleküler orbital HOMO'dan en düşük enerjili boş moleküler orbital LUMO'ya $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi olarak belirlenmiştir. Hem HOMO hem de LUMO, p tipi atomik orbitallerden şekillenmiştir. $C_{21}H_{15}Br_1N_2O_2$ (II) molekülünün HOMO-LUMO şekillenimi ve enerji değerleri Şekil 6.18.'de verilmiştir.



Şekil 6.18. $C_{21}H_{15}Br_1N_2O_2$ (II) molekülünün HOMO ve LUMO şekillenimi

6.2.5 $C_{21}H_{15}Br_1N_2O_2$ (II) molekülünün yük dağılım çalışmaları

$C_{21}H_{15}Br_1N_2O_2$ (II) molekülüne ait Mulliken yük dağılımları AM1, PM3, HF ve YFK yöntemleri kullanılarak hesaplandı ve Çizelge 6.12.'de verildi. Çizelge 6.12.'de verilen yük dağılımları incelendiğinde negatif yüklerin elektronegatif O ve N atomları üzerinde toplandığı görülmektedir. En fazla negatif yük O1 atomu üzerinde bulunmaktadır. Negatif yüklerin N1 ve O1 atomlarında bulunmasının

sebebi, molekül içi O-H...N hidrojen bağında görev almaları olarak yorumlanabilir (Tanak, 2010).

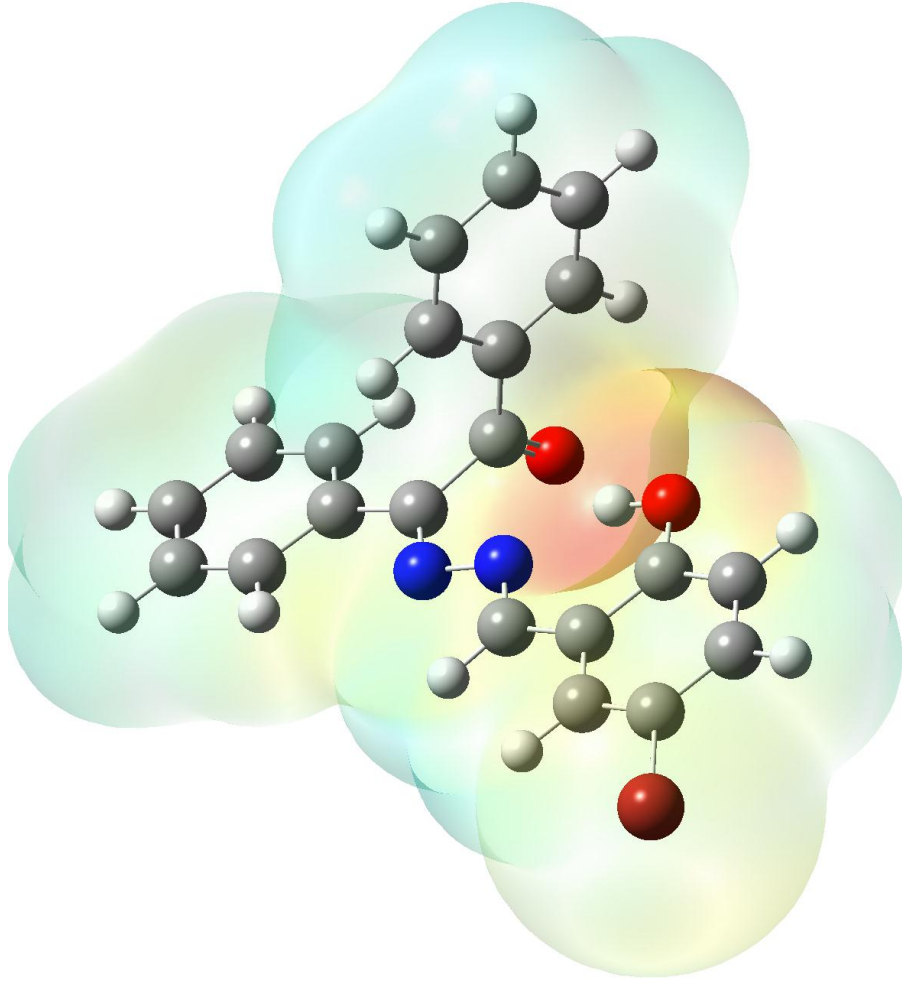
Çizelge 6.12. C₂₁H₁₅BrN₂O₂ (II) molekülünün Mulliken yük dağılımı (e)

Atom	AM1	PM3	HF	YFK
C1	-0.466268	-0.215494	-0.115718	0.089763
C2	0.420935	0.199406	0.434700	0.319088
C3	-0.049852	-0.167463	-0.253240	-0.162559
C4	-0.055958	-0.012779	-0.158109	-0.145680
C5	0.157196	-0.176646	-0.041407	0.072792
C6	0.139823	-0.003221	-0.183000	-0.220372
C7	0.739619	0.070587	0.197579	0.114492
C8	0.503265	-0.029889	0.275285	0.221862
C9	-0.176580	-0.070859	-0.039162	0.115942
C10	-0.049096	-0.073244	-0.184192	-0.158571
C11	-0.050363	-0.106819	-0.206394	-0.132685
C12	-0.020638	-0.087834	-0.187656	-0.118975
C13	-0.036828	-0.102066	-0.206030	-0.135634
C14	0.008411	-0.076655	-0.213531	-0.181739
C15	0.986588	0.359566	0.524378	0.343068
C16	-0.324159	-0.162249	-0.109539	0.089695
C17	0.017766	-0.069404	-0.191612	-0.169577
C18	-0.063961	-0.110144	-0.212303	-0.135071
C19	0.046315	-0.074663	-0.178397	-0.115233
C20	-0.052660	-0.108486	-0.208738	-0.131684
C21	0.032779	-0.046039	-0.171534	-0.151653
Br1	-0.281467	0.005312	-0.118573	-0.133974
N1	-0.577548	-0.175925	-0.461761	-0.380887

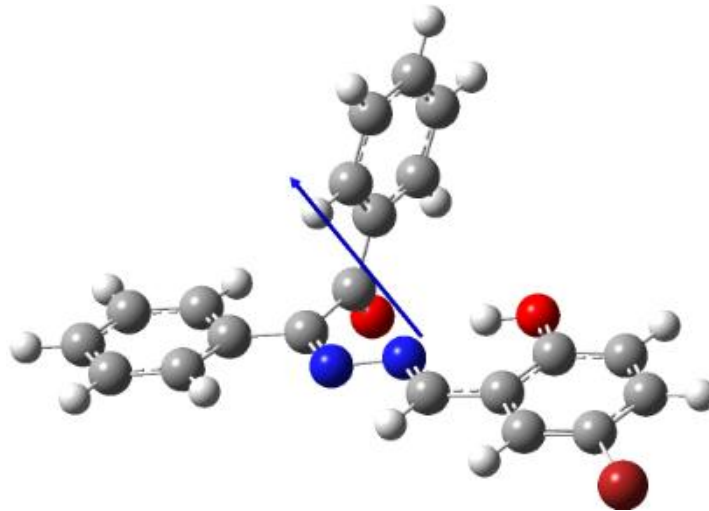
Çizelge 6.12. (devamı) C₂₁H₁₅Br₁N₂O₂ (II) molekülünün Mulliken yük dağılımı (e)

Atom	AM1	PM3	HF	YFK
N2	-0.359872	-0.064273	-0.361745	-0.341791
O1	-0.655877	-0.255484	-0.772511	-0.646707
O2	-0.709679	-0.286701	-0.535481	-0.456809

C₂₁H₁₅Br₁N₂O₂ (II) molekülüne ait MEP haritası YFK/ B3LYP/ 6-31G (d) yönteminden elde edilen optimize geometri kullanılarak hesaplandı ve Şekil 6.19.'da verildi. Şekil 6.19. ile verilen MEP haritası incelendiğinde negatif bölgeler O1, O2, atomları ve N1 atomu üzerinde konumlanırken pozitif bölgeler hidrojen atomları üzerinde konumlanmıştır. MEP haritası üzerinde en negatif bölge O1 atomu üzerindedir ve MEP değeri -0.020 a.b.'dir. O2 ve N1 atomları için MEP değerleri ise sırasıyla -0.009 ve -0.008 a.b. olarak elde edilmiştir. Bu sonuca göre, O1 atomu elektrofilik reaksiyona girme açısından en uygun bölgedir. MEP haritası üzerindeki en pozitif bölge C18 atomuna bağlı H18 atomu üzerinde görülmüştür ve MEP değeri 0.021 a.b. olarak elde edilmiştir.



Şekil 6.19. $C_{21}H_{15}Br_1N_2O_2$ (II) molekülünün MEP Haritası



Şekil 6.20. $C_{21}H_{15}Br_1N_2O_2$ (II) molekülünün dipol moment vektörü (mavi)

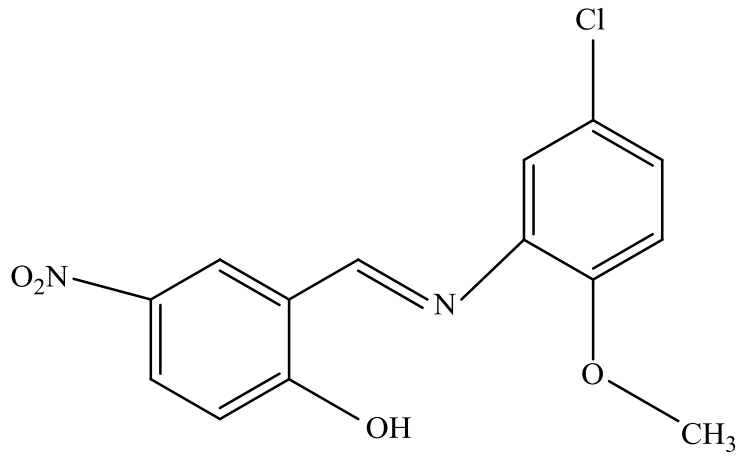
Moleküle ait diğer önemli özelliklerden biri de dipol momentlerdir. Molekül içerisinde elektronegatiflikleri farklı olan atomlardan daha elektronegatif olan

atomlar elektronları kendilerine çekerek molekül içerisinde kutuplanmaya neden olurlar.

Dipol moment, bir molekülün kutupluluğunun ölçüsüdür. $C_{21}H_{15}Br_1N_2O_2$ (II) molekülünün AM1, PM3, HF ve YFK yöntemleri kullanılarak hesaplanan toplam dipol moment büyüklüğünün değerleri sırasıyla 3.66, 2.52, 4.12 ve 3.91 Debye olarak elde edilmiştir ve Şekil 6.20’de dipol moment vektörü verilmiştir.

6.3 {(E)-[(5-kloro-2-metoksifenil)imino]metil}-4 nitrofenol (III) Molekülü

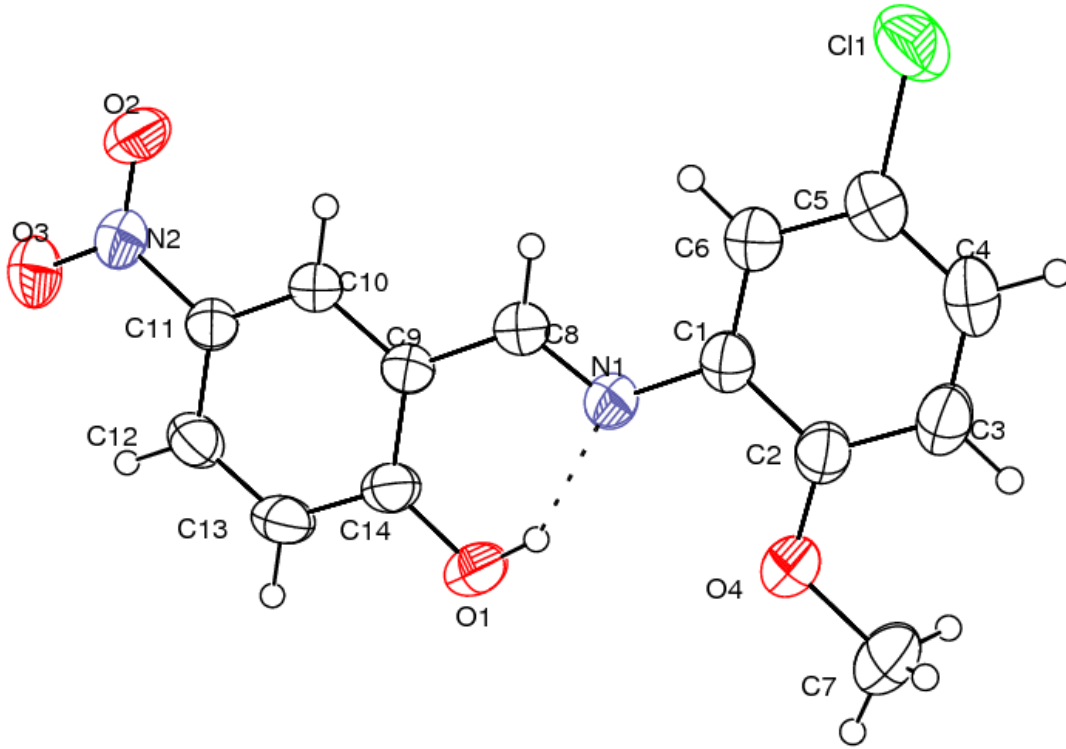
6.3.1 $C_{14}H_{11}ClN_2O_4$ (III) Kristalinin Elde Edilişi



Şekil 6.21. $C_{14}H_{11}ClN_2O_4$ (III) molekülünün kimyasal diyagramı

0.0422 g (0.25 mmol) 2-hidroksi-5-nitrobenzaldehit 15 ml etanolde çözüldü. Üzerine 15 ml etanolde çözülmüş 0.0394 g (0.25 mmol) 5-kloro-2-metoksianilin ilave edilerek soğutucu altında 5 saat kaynatıldı. Reaksiyon sonunda çözelti soğutulmaya bırakıldı. Çöken kısım alındı. X-ışınları için uygun 2-[(E)-[(5-kloro-2-metoksifenil)imino]metil]-4-nitrofenol kristali etil alkol çözeltisinin yavaşça uçurulmasıyla elde edildi. (Verim= %70, Erime Noktası=454-456 K) Kristalin kimyasal diyagramı Şekil 6.21. de verilmiştir.

6.3.2 C₁₄H₁₁ClN₂O₄ (III) Molekülünün X-Işını Kırınımı Çalışmaları



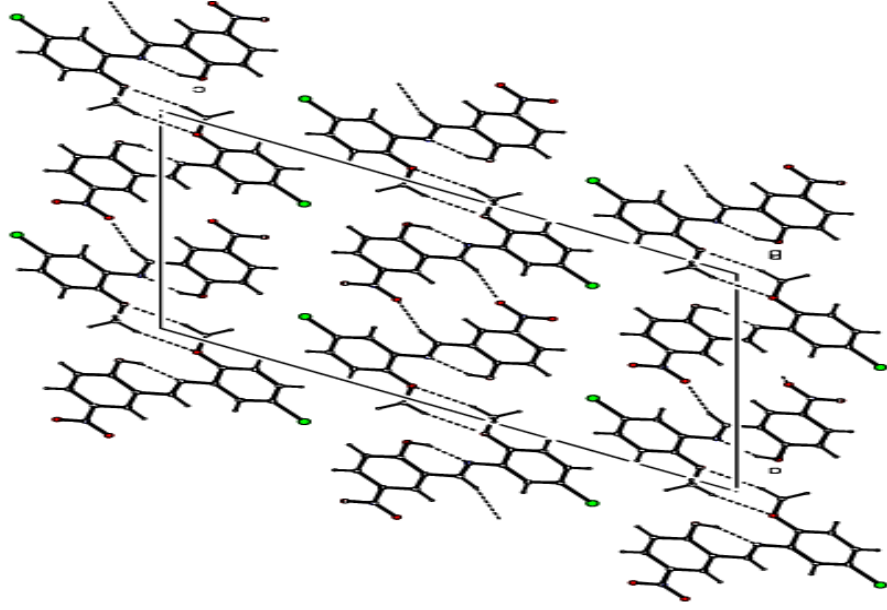
Şekil 6.22. C₁₄H₁₁ClN₂O₄ (III) molekülünün %40 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş bir ORTEP-3 diyagramı. Kesikli çizgiler molekül içi hidrojen bağıny temsil etmektedir.

C₁₄H₁₁ClN₂O₄ (III) molekülünün %40 olasılıklı elipsoitlerle çizilmiş bir diyagramı Şekil 6.22’de, moleküller arası bağlanma şekillerini gösteren paketlenme çizimi Şekil’6.23 de, hidrojen bağlarına ait geometrik parametreler Çizelge 6.13’de, kristal parametreleri, veri toplama ve arıtım bilgileri Çizelge 6.14’de ve bazı atomlara ait konum ve izotropik titreşim parametreleri Çizelge 6.15’de verilmiştir.

C₁₄H₁₁ClN₂O₄ (III) molekülü P2₁/c uzay grubunda kristallenmiştir. Molekül yaklaşık düzlemsel olup, C1/C6 ve C9/C14 aromatik halkaları arasındaki dihedral açı 2.24 (12)° belirlenmiştir.

Moleküler yapı, enol-imin formunu benimsemiş olup O-H...N ve C-H...O tipi molekül içi hidrojen bağları ile kararlı hale gelmiştir (Şekil 6.22.). Moleküle ait hidrojen bağları Çizelge 6.13’de verilmektedir.

Tek bağ karakteri gösteren C14-O1 [1.328 (3) Å] ve çift bağ karakteri gösteren C8=N1 [1.270 (3) Å] bağ uzunlukları molekülün enol-imin formunda olduğunu desteklemektedir. Molekülün seçilmiş bağ uzunlukları, bağ açıları ve burulma açıları Çizelge 6.16’da listelenmiştir.



Şekil 6.23. $C_{14}H_{11}Cl N_2O_4$ (III) molekülünün paket diyagramı

Çizelge 6.13. $C_{14}H_{11}Cl N_2O_4$ (III) molekülüne ait hidrojen bağı geometrisi ayrıntıları ($\text{\AA}$, $^\circ$)

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
O1-H1...N1	0.79 (4)	1.88 (4)	2.610 (3)	153 (3)
C7-H7A...O4 ⁱ	0.96	2.57	3.512 (4)	167
C8-H8...O2 ⁱⁱ	0.93	2.43	3.329 (3)	163

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

Çizelge 6.14. C₁₄H₁₁ClN₂O₄ (III) kristalinin parametreleri, veri toplama ve arıtım bilgileri

Moleküler Formül	C ₁₄ H ₁₁ ClN ₂ O ₄
Formül Ağırlığı	306.70 akb
Sıcaklık	293 K
Kristal Sistemi	monoklinik
Uzay Grubu	P2 ₁ / c
a, b, c	14.381 (5), 4.882 (5), 22.301 (5) Å
α, β, γ	90.000 (5)°, 118.944 (5)°, 90.000 (5)°
V	1370.1 (15) Å ³
Z	4
Yoğunluk (D_x)	1.487 Mg m ⁻³
Soğurma Katsayısı (μ)	0.30 mm ⁻¹
$\theta_{\min}$, $\theta_{\max}$	1.6°, 26.5°
Ölçülen Yansım	19248
Bağımsız Yansım	2831
Gözlenen Yansım [I > 2σ(I)]	1778
Parametre Sayısı	194
R [F² > 2σ(F²)]	0.054
wR (F²)	0.124
S	1.05

Çizelge 6.15. C₁₄H₁₁ClN₂O₄ (III) kristalindeki bazı atomların kesirsel koordinatları ve U_{iso}^{*}, U_{eş} (Å²) değerleri

Atom	x	y	z	U _{iso} [*] , U _{eş}
C1	0.81609 (19)	−0.2963 (5)	0.59414 (11)	0.0488 (6)
C2	0.8987 (2)	−0.4824 (5)	0.60769 (12)	0.0547 (6)
C3	0.9337 (2)	−0.6551 (5)	0.66407 (13)	0.0627 (7)
C4	0.8900 (2)	−0.6427 (5)	0.70650 (13)	0.0634 (7)
C5	0.8109 (2)	−0.4587 (5)	0.69365 (12)	0.0573 (6)
C6	0.7729 (2)	−0.2856 (5)	0.63778 (12)	0.0544 (6)
C7	1.0256 (3))	−0.6609 (9)	0.5782 (2)	0.1139 (15)
C8	0.7100 (2)	0.0511 (5)	0.51905 (12)	0.0523 (6)
C9	0.67418 (18)	0.2207 (5)	0.45858 (11)	0.0466 (6)
C10	0.59341 (19)	0.4100 (5)	0.44257 (12)	0.0495 (6)
C11	0.55800 (18)	0.5699 (5)	0.38493 (11)	0.0483 (6)
C12	0.6010 (2)	0.5447 (6)	0.34123 (12)	0.0589 (7)
C13	0.6811 (2)	0.3610 (6)	0.35664 (13)	0.0646 (7)
C14	0.7198 (2)	0.1968 (5)	0.41528 (12)	0.0536 (6)
N1	0.78263 (16)	−0.1274 (4)	0.53567 (9)	0.0502 (5)
N2	0.47588 (17)	0.7718 (4)	0.37037 (11)	0.0582 (6)
O1	0.79787 (17)	0.0212 (5)	0.42833 (12)	0.0746 (6)
O2	0.44041 (18)	0.7920 (5)	0.41005 (11)	0.0868 (7)
O3	0.44675 (16)	0.9175 (4)	0.32020 (10)	0.0786 (6)
O4	0.93790 (16)	−0.4805 (4)	0.56349 (10)	0.0794 (6)
Cl	0.75821 (7)	−0.43440 (19)	0.74939 (4)	0.0877 (3)
H1	0.811 (3)	−0.046 (7)	0.4641 (19)	0.092 (12)*

$$U_{eş} = \left(\frac{1}{3}\right) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i a_j a_i^* a_j^*, \text{ a: anizotropik titreşim matris elemanı}$$

$C_{14}H_{11}ClN_2O_4$ (III) molekülünün kuramsal çalışmalarında başlangıç geometrisi olarak X-ışınları verilerinden elde edilen koordinatlar kullanıldı. Sistemin geometri optimizasyonları hem yarı-deneysel AM1 ve PM3 hem de HF ve YFK/B3LYP yöntemleri 6-31G (d) baz seti kullanılarak elde edildi. Deneysel ve kuramsal çalışmalarıyla ulaşılan bağ uzunlukları, bağ açıları ve burulma açıları karşılaştırmalı olarak Çizelge 6.16. da listelenmiştir. Hesaplanan geometrik parametrelerin deneysel verilerle uyum karşılaştırması Kare Ortalama Karekökü (KOK) yöntemiyle yapıldı.

Çizelge 6.16. $C_{14}H_{11}ClN_2O_4$ (III) molekülüne ait bazı geometrik parametreler

Parametre	Deneysel	AM1	PM3	HF	YFK
Bağ uzunlukları (Å)					
C1-C2	1.407 (4)	1.429	1.416	1.404	1.419
C1-C6	1.386 (3)	1.409	1.398	1.381	1.400
C2-C3	1.390 (4)	1.400	1.402	1.382	1.397
C3-C4	1.367 (4)	1.391	1.387	1.390	1.396
C5-C4	1.367 (4)	1.396	1.392	1.373	1.391
C6-C5	1.381 (3)	1.394	1.389	1.387	1.392
C9-C8	1.448 (3)	1.467	1.460	1.467	1.452
C9-C10	1.389 (3)	1.402	1.395	1.388	1.400
C9-C14	1.411 (3)	1.412	1.416	1.409	1.429
C10-C11	1.374 (3)	1.397	1.395	1.376	1.387
Cl1-C5	1.744 (3)	1.699	1.685	1.743	1.758
C11-C12	1.390 (3)	1.411	1.408	1.391	1.402
C12-C13	1.365 (4)	1.379	1.378	1.371	1.382
C14-C13	1.399 (4)	1.417	1.412	1.397	1.408
N1-C8	1.270 (3)	1.291	1.301	1.258	1.289
N1-C1	1.416 (3)	1.407	1.429	1.405	1.400
N2-O2	1.221 (3)	1.203	1.217	1.195	1.233
N2-C11	1.449 (3)	1.481	1.489	1.446	1.460

Çizelge 6.16. (devamı) C₁₄H₁₁ClN₂O₄ (III) molekülüne ait bazı geometrik parametreler

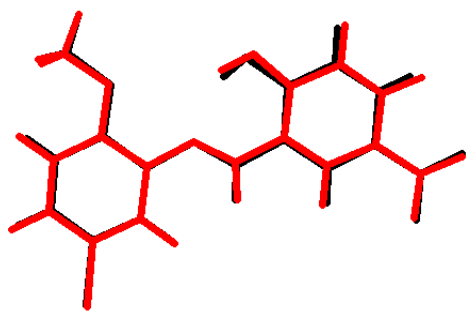
Parametre	Deneysel	AM1	PM3	HF	YFK
O1-C14	1.328 (3)	1.357	1.343	1.318	1.330
O3-N2	1.217 (3)	1.202	1.215	1.194	1.232
O4-C2	1.352 (3)	1.378	1.375	1.342	1.357
O4-C7	1.440 (4)	1.424	1.407	1.401	1.421
KOK		0.021	0.022	0.013	0.014
Bağ açıları (°)					
O3-N2-O2	122.8 (2)	122.00	120.84	124.46	124.42
O3-N2-C11	119.0 (2)	119.02	119.70	117.70	117.72
C13-C12-C11	119.3 (2)	119.34	120.42	119.46	119.52
O2-N2-C11	118.3 (2)	118.97	119.45	117.82	117.84
C10-C9-C14	119.2 (2)	118.80	119.11	118.93	119.05
C10-C9-C8	119.8 (2)	116.60	118.39	118.78	119.76
O4-C2-C3	124.6 (2)	123.18	124.61	124.62	124.65
C14-C9-C8	121.1 (2)	124.58	122.48	122.28	121.17
O4-C2-C1	116.4 (2)	116.45	115.68	116.05	115.80
C11-C10-C9	120.2 (2)	120.43	120.75	120.36	120.09
C3-C2-C1	119.0 (2)	120.35	119.69	119.31	119.52
C6-C1-C2	119.5 (2)	117.81	119.39	119.59	119.28
C6-C5-Cl1	118.9 (2)	119.48	119.49	119.32	119.37
C6-C1-N1	123.8 (2)	122.80	121.94	122.57	123.47
C4-C3-C2	120.8 (3)	120.62	120.16	120.70	120.65
C2-C1-N1	116.7 (2)	119.29	118.65	117.75	117.17
N1-C8-C9	122.4 (2)	122.49	118.96	122.36	121.15
C5-C4-C3	119.9 (2)	119.58	119.95	119.61	119.51

Çizelge 6.16. (devamı) C₁₄H₁₁ClN₂O₄ (III) molekülüne ait bazı geometrik parametreler

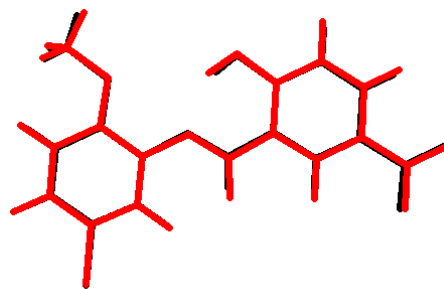
Parametre	Deneysel	AM1	PM3	HF	YFK
C10-C11-C12	121.1(2)	120.70	119.75	120.94	121.23
C10-C11-N2	119.3 (2)	119.72	120.18	119.39	119.29
C12-C11-N2	119.6 (2)	119.57	120.05	119.66	119.46
O1-C14-C13	119.2 (2)	114.04	116.06	117.32	118.33
O1-C14-C9	121.8 (2)	125.77	124.07	122.94	122.16
C13-C14-C9	119.0 (2)	120.17	119.85	119.72	119.49
C5-C6-C1	119.7 (2)	120.93	119.95	120.28	120.18
C12-C13-C14	121.2 (2)	120.53	120.08	120.56	120.59
C2-O4-C7	117.3 (2)	116.61	117.79	119.86	118.50
C8-N1-C1	122.3 (2)	122.56	122.61	121.20	122.76
C4-C5-C6	121.1 (3)	120.68	120.83	120.47	120.81
C4-C5-Cl1	120.0 (2)	119.82	119.67	120.19	119.80
KOK		2.84	1.32	0.90	0.60
Burulma açıları (°)					
C8-N1-C1-C2	-178.8 (2)	-150.05	179.96	-139.07	-151.73
O1-C14-C13-C12	-179.9 (3)	-179.86	-179.99	-179.64	-179.53
C1-N1-C8-C9	-178.8 (2)	-179.62	179.99	-178.96	-178.03
N2-C11-C12-C13	177.6 (2)	179.92	-179.99	179.83	179.84
C7-O4-C2-C1	177.3 (3)	-179.28	179.98	-178.16	-178.30
O3-N2-C11-C10	178.2 (2)	179.96	-179.96	179.93	179.79
Cl1-C5-C4-C3	-177.8 (2)	179.91	179.99	179.08	178.83
O2-N2-C11-C12	-179.1 (2)	179.99	-179.96	-179.96	179.87
O3-N2-C11-C12	-0.6 (3)	-0.01	0.03	0.02	-0.13

Bağ uzunluğu ve bağ açıları için hesaplanan KOK değerleri sırasıyla, AM1 için 0.021 Å ve 2.84°, PM3 için 0.022 Å ve 1.32°, HF için 0.013 Å ve 0.90° ve YFK için 0.014 Å ve 0.60° olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre, bağ uzunlukları için en düşük KOK değeri HF yöntemiyle elde edilmiştir. Bağ açıları için ise en düşük KOK değeri YFK yöntemiyle elde edildi.

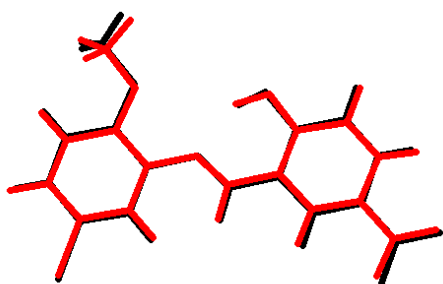
Deneyssel ve kuramsal yöntemlerle elde edilen geometrileri karşılaştırmada kullanılacak diğer bir yol ise yapıları üst üste bindirmektir. Şekil 6.24.'de X-ışınları geometrisi ve hesaplanan geometrilerin örtüşmeleri görülmektedir. Deneyssel ve kuramsal olarak elde edilen geometrilerin örtüşmelerinden ortaya çıkan KOK değerleri ise sırasıyla, AM1 için 0.40 Å, PM3 için 0.13 Å, HF için 0.61 Å ve YFK için 0.44 Å olarak elde edilmiştir.



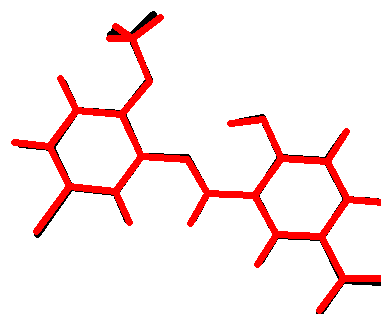
AM1



PM3



HF

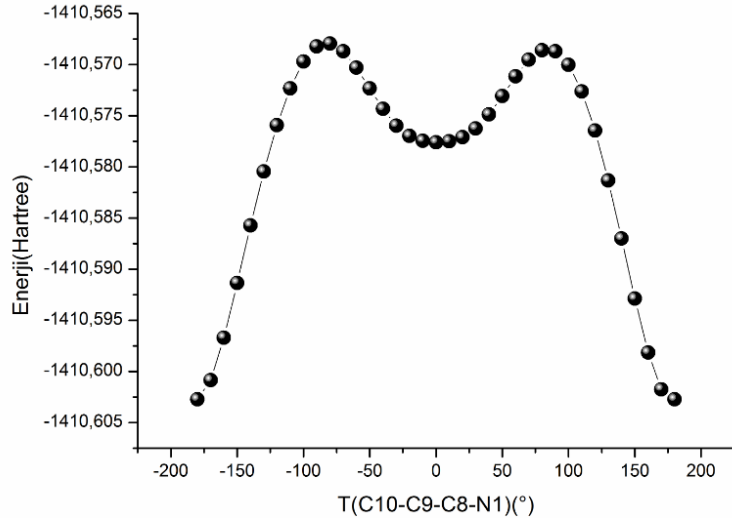


YFK

Şekil 6.24. $C_{14}H_{11}ClN_2O_4$ (III) molekülünün X-ışınları kırınımından elde edilen geometrisi (siyah) ile AM1, PM3, HF ve YFK yöntemleri kullanılarak belirlenen optimize geometrilerin üst üste örtüşmesi

HF yöntemi bağ uzunluklarını hesaplamada iyi sonuç verirken YFK yöntemi bağ açılarını ve molekülün geometrisini hesaplamada daha başarılı sonuçlar vermiştir. Deneysel ve kuramsal çalışmalar arasında farklılıklar olmasına karşın $C_{14}H_{11}ClN_2O_4$ (III) molekülünün fiziksel ve kimyasal özelliklerin belirlenmesinde YFK yöntemi oldukça başarılıdır.

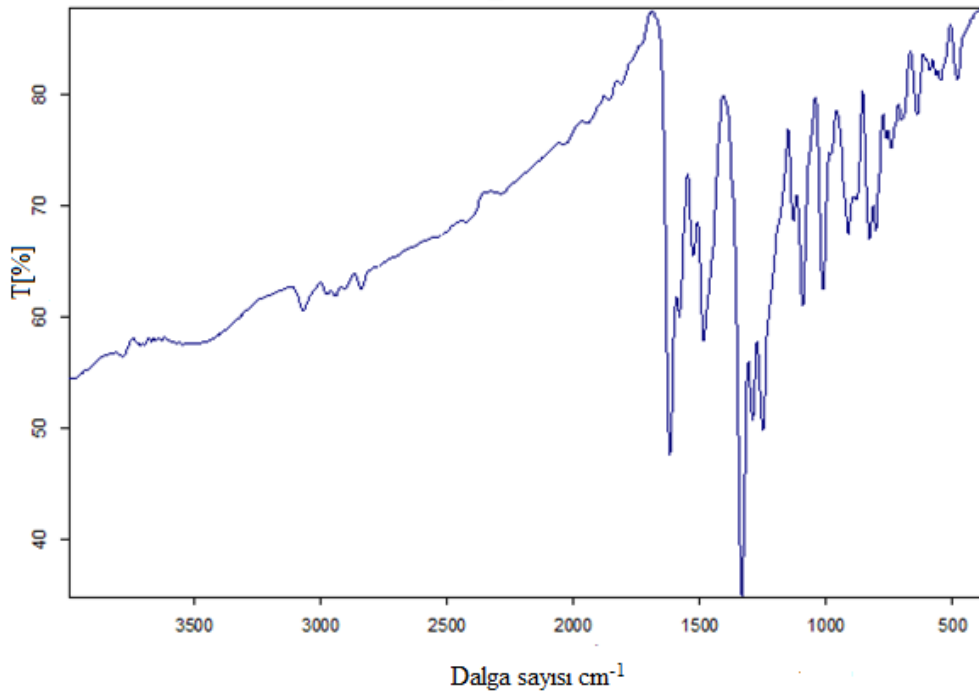
Geometri optimizasyonu ile elde edilen geometrilerin minimum enerjili şekillenim olup olmadıklarını anlamak ve $C_{14}H_{11}ClN_2O_4$ (III) molekülünün minimum enerjili şekillenim araştırmasını yapmak için YFK yöntemi kullanılarak PEY analizi yapıldı. PEY analizi için, aromatik halkaları birbirine bağlayan T (C10-C9-C8-N1) burulma açısı $-180^\circ/+180^\circ$ aralığında 10° adımlarla değiştirilerek her bir adımda tek nokta enerjisi hesaplandı ve Şekil 6.25.'de verildi.



Şekil 6.25. $C_{14}H_{11}ClN_2O_4$ (III) molekülünün T (C10-C9-C8-N1) burulma açısına bağlı enerji değişim grafiği

Şekil 6.25.'de T (C10-C9-C8-N1) burulma açısı için hesaplanan potansiyel enerji yüzeyi incelenecek olursa, -80° ve $+80^\circ$ 'de simetrik iki potansiyel engeli gözlenmektedir. Bu açı değerlerinde halkalar birbirine dik konumda ve molekülün en yüksek enerjili (en kararsız) şekillenimine karşılık gelmektedir. Potansiyel enerji yüzeyi üzerinde $\pm 180^\circ$ civarında iki minimum gözlenmektedir. Global enerji minimumu, $+180^\circ$ civarında olup sistemin en kararlı şekillenimine karşılık gelir. Bu açı değerinde sistemin toplam enerjisi -1410,602 Hartree olarak elde edilmiştir. T (C10-C9-C8-N1) açısının X-ışınlarından elde edilen değeri $179.1(2)^\circ$ dir. Bu açı değeri HF için 177° , YFK için 178.3° , PM3 için 179.9° ve AM1 için 172.5° olarak elde edilmiştir.

6.3.3 C₁₄H₁₁ClN₂O₄ (III) molekülünün IR çalışmaları



Şekil 6.26. C₁₄H₁₁ClN₂O₄ (III) molekülünün IR Spektrumu

C₁₄H₁₁ClN₂O₄ (III) molekülüne ait IR spektrumu Şekil 6.26.'da verilmiştir. Molekülde aromatik halkalara ait C-H simetrik gerilme titreşimi 3093 cm⁻¹'de gözlenmiştir. Şekil 6.26.'da verilen IR spektrumu incelendiğinde O-H gerilme titreşimi 3450 cm⁻¹ de zayıf ve yayvan bir titreşim vermiştir. İmin grubuna ait C=N gerilme titreşimi 1618 cm⁻¹'de gözlenirken aromatik halkalara ait C=C gerilme titreşimleri 1618 cm⁻¹ ve 1470 cm⁻¹ olarak belirlenmiştir. Fenol grubuna ait C-O gerilme titreşimi 1250 cm⁻¹'de gözlenmiştir. C₁₄H₁₁ClN₂O₄ (III) molekülünün IR spektrumunda O-H, C=N ve C-O titreşimlerinin varlığı C₁₄H₁₁ClN₂O₄ (III) molekülünün enol-imin tautomerik formda olduğunu desteklemektedir.

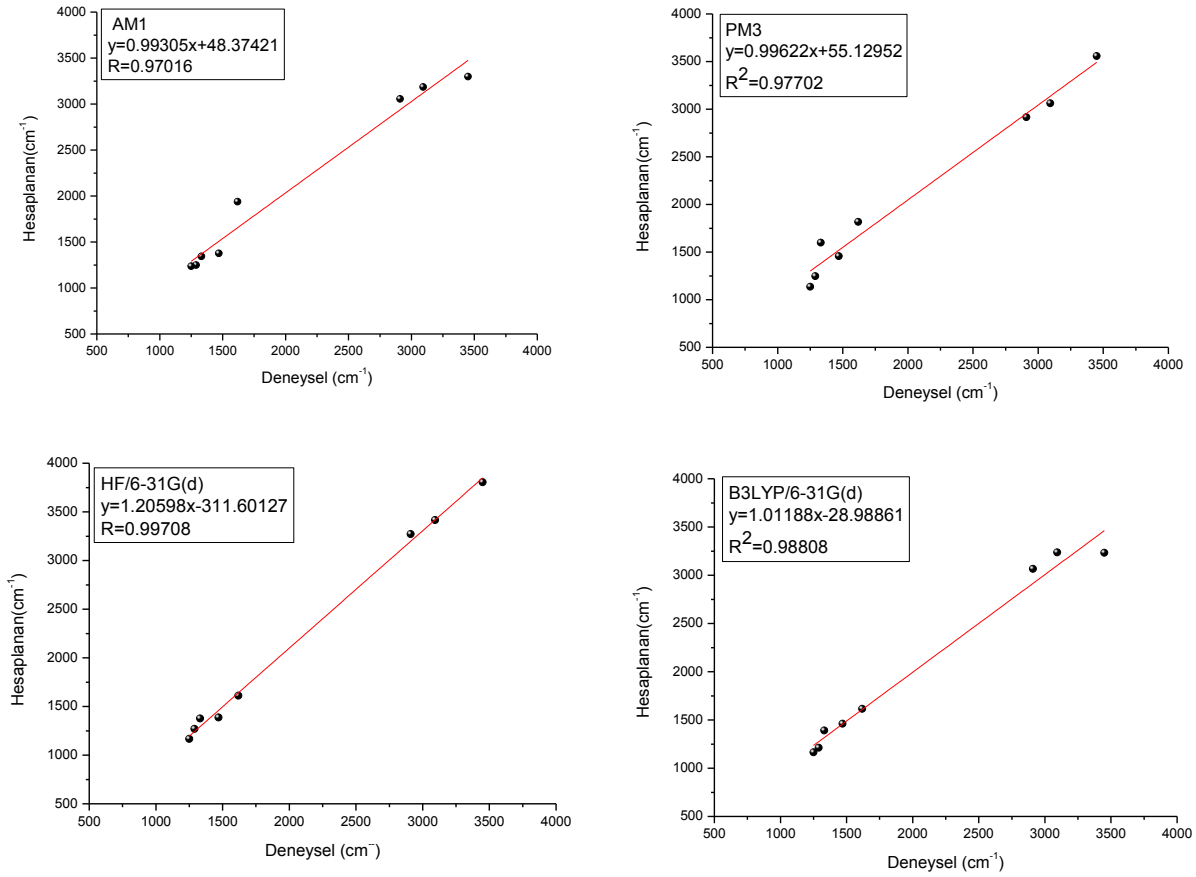
Deneyssel ve kuramsal AM1, PM3, HF ve YFK yöntemleriyle elde edilen bazı titreşim bandları ve önerilen işaretlemeler Çizelge 6.17.'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Kuramsal değerlerin deneyssel değerlerle ne kadar uyum içersinde olduğunu anlamak ve kullanılan yöntemleri kendi aralarında karşılaştırmak için korelasyon grafikleri kullanıldı. Şekil 6.27.'de verilen korelasyon grafikleri incelendiğinde korelasyon değerleri sırasıyla AM1 için 0.97016, PM3 için 0.97702, HF için 0.99708 ve YFK için 0.98808 olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre, HF yöntemi C₁₄H₁₁ClN₂O₄ (III) molekülünün IR spektrumunu diğer yöntemlerden daha

iyi belirlemiştir. Fakat YFK yöntemi için, O-H gerilme titreşimi dikkate alınmadığında, korelasyon uyum değeri 0.99863 olmaktadır. Bu nedenle O-H gerilme titreşimi hariç sistemin titreşim değerlerini elde etmede YFK yöntemi diğer yöntemlere göre daha iyi sonuçlar vermektedir.

Çizelge 6.17. C₁₄H₁₁ClN₂O₄ (III) molekülünün deneysel ve kuramsal titreşim bandları (cm⁻¹)

Titreşimler	Deneysel	AM1	PM3	HF	YFK
v (O-H)	3450	3299	3558	3804	3233
v_{arom} (C-H)	3093	3186	3062	3416	3236
v (C-H)	2910	3055	2916	3272	3065
v (C=N)+ v (C=C)+γ (C-H)	1618	1939	1817	1611	1616
v (C=C) + γ (C-H)	1470	1377	1457	1386	1460
v (NO₂) + γ (C-H)	1332	1343	1599	1376	1390
v (C-N)	1290	1250	1247	1269	1211
v (C-O)	1250	1237	1136	1167	1165

Açıklama: Çizelge 6.17.'de verilen titreşimlere ait kısaltmalar (v, gerilme; γ , sallanma; ω , dalgalanma)



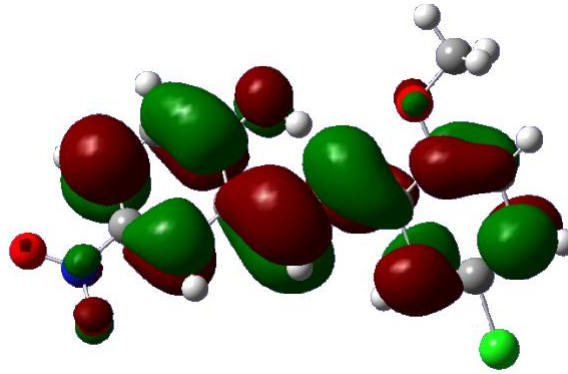
Şekil 6.27. $C_{14}H_{11}ClN_2O_4$ (III) molekülünün IR titreşim bandları için deneysel ve kuramsal değerler arasındaki korelasyon grafikleri

6.3.4 $C_{14}H_{11}ClN_2O_4$ (III) molekülünün UV-VIS spektrumu ve sınır orbitalleri

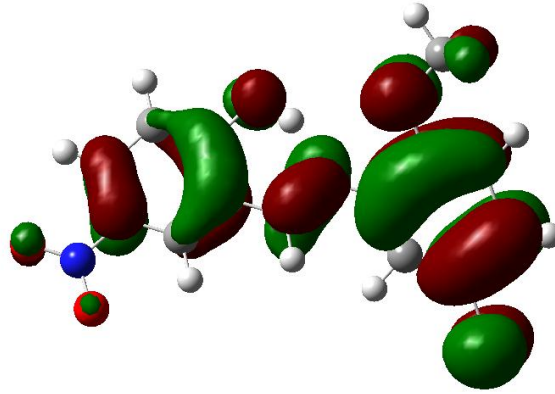
$C_{14}H_{11}ClN_2O_4$ (III) molekülünün UV-VIS spektrumu etanol çözelti kullanılarak elde edilmiştir. $C_{14}H_{11}ClN_2O_4$ (III) molekülüne ait spektrumda, imin grubuna ait elektronik geçiş 347 nm dalga boylarında gözlenmiş olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlar $C_{14}H_{11}ClN_2O_4$ (III) molekülünün enol-imin formda kristallendiğini desteklemektedir.

$C_{14}H_{11}ClN_2O_4$ (III) molekülüne ait kuramsal UV-VIS hesaplamaları ise ZB-YFK yöntemi, B3LYP hibrit fonksiyoneli ve 6-31G (d) baz seti kullanılarak elde edilmiştir. ZB-YFK yöntemi kullanılarak hesaplanan maksimum geçiş dalga boyu 367 nm elde edilmiştir. Hesaplanan UV-VIS spektrumuna göre elektronik geçiş, en yüksek enerjili dolu moleküler orbital HOMO'dan en düşük enerjili boş moleküler orbital LUMO'ya $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi olarak belirlenmiştir. Hem HOMO hem de

LUMO, p tipi atomik orbitallerden şekillenmiştir. $C_{14}H_{11}ClN_2O_4$ (III) molekülünün HOMO-LUMO şekillenimi ve enerji değerleri Şekil 6.28.'de verilmiştir.



LUMO (-2.326eV)



HOMO (-6.177eV)

Şekil 6.28. $C_{14}H_{11}ClN_2O_4$ (III) molekülünün HOMO ve LUMO şekillenimi

6.3.5 $C_{14}H_{11}ClN_2O_4$ (III) molekülünün yük dağılım çalışmaları

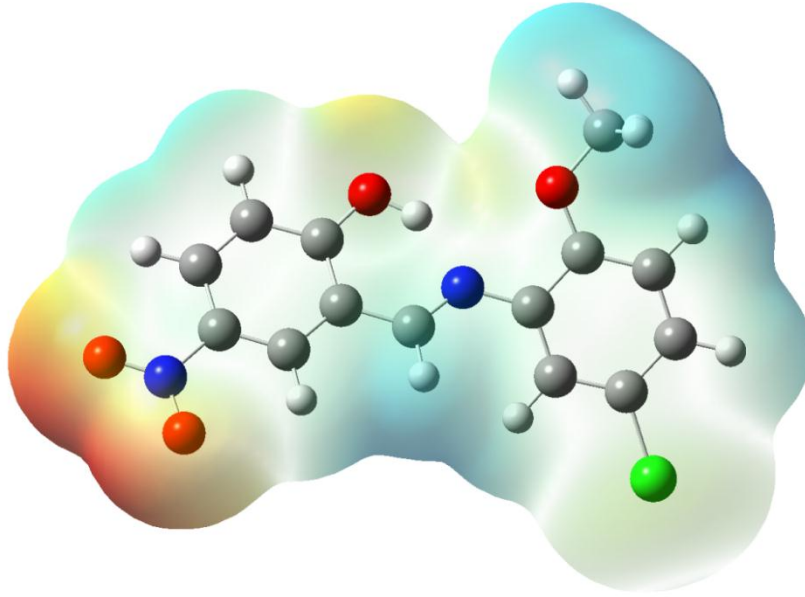
$C_{14}H_{11}ClN_2O_4$ (III) molekülüne ait Mulliken yük dağılımları AM1, PM3, HF ve YFK yöntemleri kullanılarak hesaplandı ve Çizelge 6.18.'de verildi. Çizelge 6.18.'de verilen yük dağılımları incelendiğinde negatif yüklerin elektronegatif O atomları üzerinde toplandığı görülmektedir. En fazla negatif yük O1 atomu üzerinde bulunmaktadır. Oksijen atomlarının negatif yük karakteri moleküller arası hidrojen bağlarının ve oluşabilecek bir metal kompleksi bileşiğinin bu atomlar üzerinden olabileceğini gösterir (Jian ve ark., 2005).

Çizelge 6.18. C₁₄H₁₁Cl N₂O₄ (III) molekülünün Mulliken yük dağılımı (e)

Atom	AM1	PM3	HF	YFK
C1	-0.028271	-0.089284	0.208432	0.256309
C2	0.112076	0.126757	0.442052	0.362489
C3	-0.199065	-0.174912	-0.278856	-0.199876
C4	-0.081258	-0.051439	-0.169826	-0.132474
C5	-0.089073	-0.155398	-0.156767	-0.081272
C6	-0.116248	-0.092722	0.193720	-0.168906
C7	-0.080484	0.046463	-0.193794	-0.223076
C8	0.004148	-0.012417	0.200919	0.122705
C9	-0.174789	-0.226327	-0.142410	0.066405
C10	-0.005017	0.070868	-0.167157	-0.230804
C11	-0.187903	-0.483822	0.114234	0.269598
C12	-0.019500	0.048730	-0.137814	-0.146185
C13	-0.189969	-0.199900	-0.274516	-0.175510
C14	0.192020	0.246665	0.464741	0.342569
N1	-0.172576	-0.066131	-0.653450	-0.585712
N2	0.576660	1.320208	0.521504	0.374033
O1	-0.241810	-0.248309	-0.760187	-0.633920
O2	-0.366348	-0.612483	-0.482890	-0.406478
O3	-0.360045	-0.605245	-0.474103	-0.402162
O4	-0.193269	-0.169982	-0.650024	-0.501644
Cl1	-0.007162	0.078714	0.001432	-0.019733

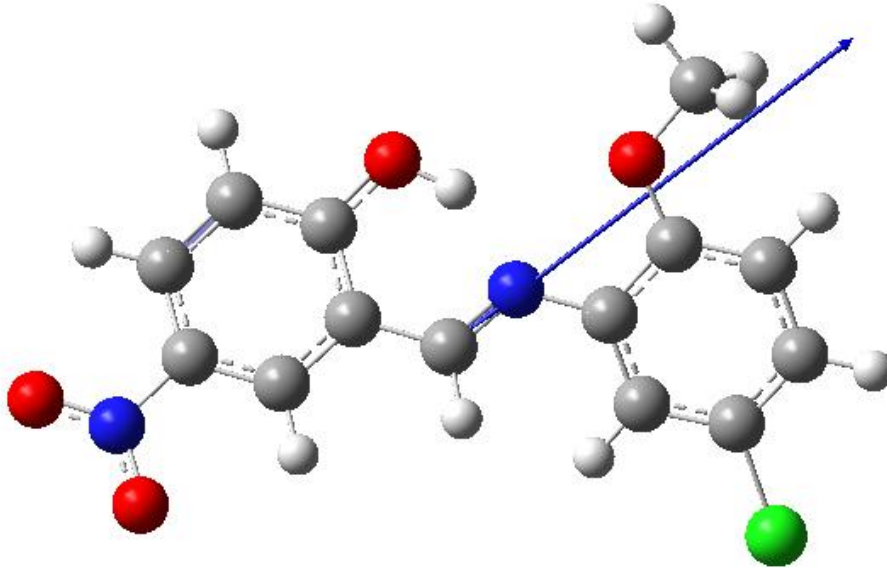
C₁₄H₁₁ClN₂O₄ (III) molekülüne ait MEP haritası YFK/ B3LYP/ 6-31G (d) yönteminden elde edilen optimize geometri kullanılarak hesaplandı ve Şekil 6.29.'da verildi. Şekil 6.29. ile verilen MEP haritası incelendiğinde negatif (kırmızı) bölgeler nitro grubu oksijen atomları ve O1 atomu üzerinde belirlendi. MEP haritası üzerinde

en negatif bölge O2 ve O3 atomları arasındaki bölge üzerinde ve MEP değeri -0.027 a.b.'dir. O1 atomu için MEP değeri -0.005 a.b.'dir. Bu sonuca göre, O2 ve O3 atomları arasındaki bölge ve O1 atomu elektrofilik reaksiyona girme açısından en uygun bölgelerdir. Pozitif bölgeler ise hidrojen atomları üzerine yerleşmiştir. MEP haritası üzerinde en pozitif bölge ise C3 atomuna bağlı H3 atomu üzerinde görülmüştür ve MEP değeri 0.029 a.b. olarak elde edilmiştir. Elektrostatik potansiyel haritasından elde edilen veriler Mulliken analizinden elde edilen verilerle uyum içindedir.



Şekil 6.29. $C_{14}H_{11}ClN_2O_4$ (III) molekülüne ait MEP haritası

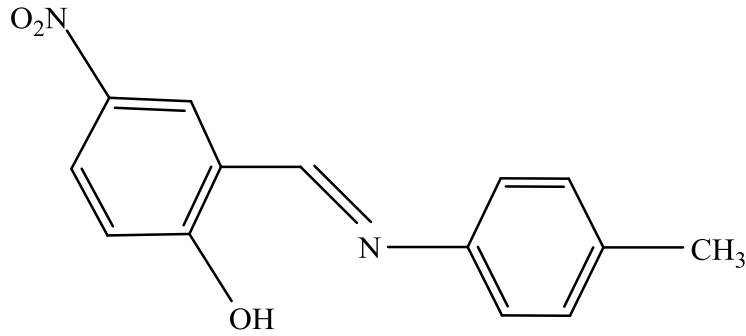
$C_{14}H_{11}ClN_2O_4$ (III) molekülünün AM1, PM3, HF ve YFK yöntemleri kullanılarak hesaplanan toplam dipol moment büyüklüğünün değerleri sırasıyla 6.79, 7.44, 6.53 ve 6.90 Debye olarak elde edilmiştir ve Şekil 6.30.'da dipol moment vektörü verilmiştir.



Şekil 6.30. $C_{14}H_{11}Cl N_2O_4$ (III) molekülünün dipol moment vektörü (mavi)

6.4 {(E)-[(4-metilfenil)imino]metil}-4-nitrofenol (IV) Molekülü

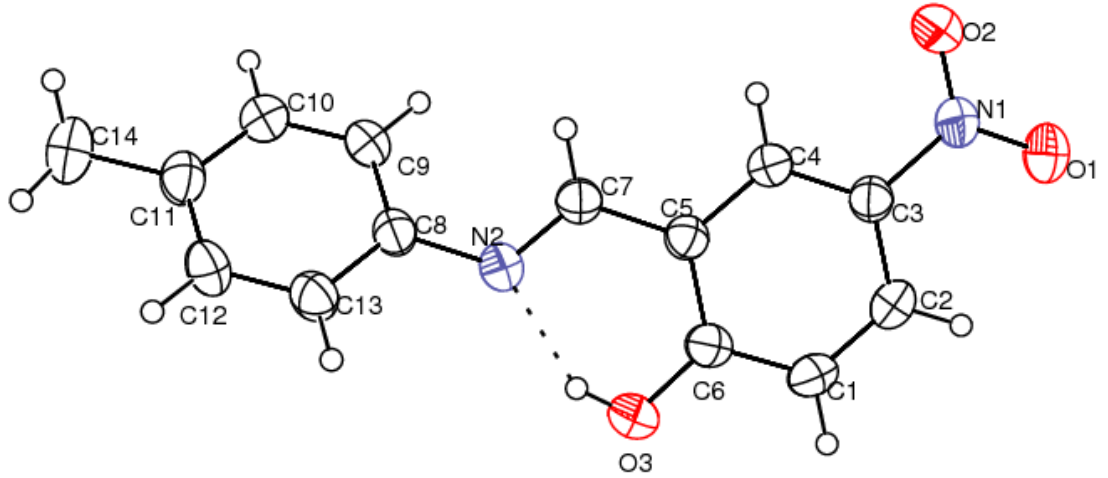
6.4.1 $C_{14}H_{12}N_2O_3$ (IV) kristalinin elde edilişi



Şekil 6.31. $C_{14}H_{12}N_2O_3$ (IV) molekülünün kimyasal diyagramı

0.0177 g (0.165 mmol) 4-metilanilin 15 ml etanolde çözüldü. Üzerine 15 ml etanolde çözülmüş 0.0277 g (0.165 mmol) 2-hidroksi-5-nitrobenzaldehit ilave edilerek soğutucu altında 5 saat kaynatıldı. Reaksiyon sonunda çözelti soğutulmaya bırakıldı. Çöken kısım alındı. X-ışınları için uygun söz konusu bileşiğin tek kristalleri etil alkol çözeltisinin yavaşça uçurulmasıyla elde edildi. (Verim= %72, Erime Noktası= 429-431 °K) Kristalin kimyasal diyagramı Şekil 6.31.'de verilmiştir.

6.4.2 C₁₄H₁₂N₂O₃ (IV) molekülünün X-ışını kırınımı çalışmaları

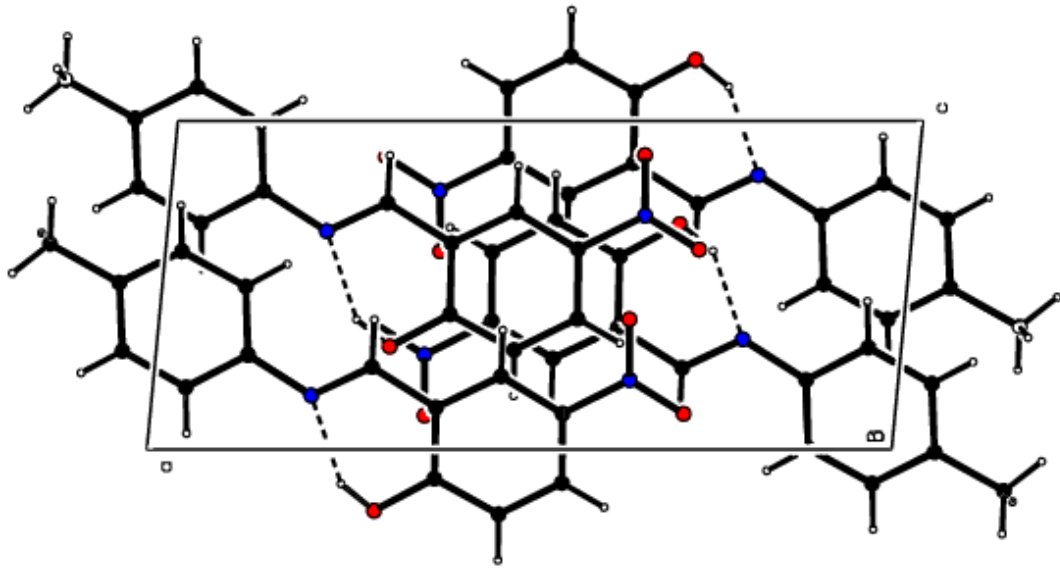


Şekil 6.32. C₁₄H₁₂N₂O₃ (IV) molekülün %40 olasılıklı elipsoitlerle çizilmiş bir ORTEP diyagramı. Kesikli çizgiler molekül içi hidrojen bağınyı temsil etmektedir.

C₁₄H₁₂N₂O₃ (IV) molekülün %40 olasılıklı elipsoitlerle çizilmiş bir diyagramı Şekil 6.32.'de, moleküller arası bağlanma şekillerini gösteren paketlenme çizimi Şekil 6.33.'de, hidrojen bağlarına ait geometrik parametreler Çizelge 6.19.'da, kristal parametreleri, veri toplama ve arıtım bilgileri Çizelge 6.20.'de ve bazı atomlara ait konum ve izotropik titreşim parametreleri Çizelge 6.21.'de verilmiştir.

C₁₄H₁₂N₂O₃ (IV) molekülü P2₁/c uzay grubunda kristallenmiştir. Molekül düzlemsel olmayıp, C1/C6 ve C8/C13 aromatik halkaları arasındaki dihedral açı 42.66 (7)° belirlenmiştir.

Moleküler yapı, enol-imin formunu benimsemiş olup, O-H...N tipi molekül içi hidrojen bağı ile kararlı hale gelmiştir (Şekil 6.32). Moleküle ait hidrojen bağı geometrisi Çizelge 6.19'da verilmektedir. Tek bağ karakteri gösteren C6-O3 [1.3174 (17) Å] ve çift bağ karakteri gösteren C7=N2 [1.2849 (18) Å] bağ uzunlukları molekülün enol-imin formunda olduğunu desteklemektedir. Molekülün seçilmiş bağ uzunlukları, bağ açıları ve burulma açıları Çizelge 6.22'de listelenmiştir.



Şekil 6.33. $C_{14}H_{12}N_2O_3$ (IV) molekülünün paket diyagramı

Çizelge 6.19. $C_{14}H_{12}N_2O_3$ (IV) molekülüne ait hidrojen bağı geometrisi ayrıntıları (Å, °)

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
O3-H3...N2	0.82	1.83	2.5648 (17)	148

Çizelge 6.20. C₁₄H₁₂N₂O₃ (IV) kristalinin parametreleri, veri toplama ve arıtım bilgileri

Moleküler Formül	C ₁₄ H ₁₂ N ₂ O ₃ (IV)
Formül Ağırlığı	256.26 akb
Sıcaklık	293 K
Kristal Sistemi	monoklinik
Uzay Grubu	P2 ₁ / c
a, b, c	14.0721 (6), 14.2048 (5), 6.2356 (2) Å
α, β, γ	90.000°, 95.428 (3)°, 90.000°
V	1240.85 (8) Å ³
Z	4
Yoğunluk (D_x)	1.372 Mg m ⁻³
Soğurma Katsayısı (μ)	0.10 mm ⁻¹
$\theta_{\min}$, $\theta_{\max}$	2.0°, 26.0°
Ölçülen Yansıma	17604
Bağımsız Yansıma	2427
Gözlenen Yansıma [$I > 2\sigma(I)$]	1905
Parametre Sayısı	173
R [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	0.042
wR (F^2)	0.120
S	1.08

Çizelge 6.21. C₁₄H₁₂N₂O₃ (IV) kristalindeki bazı atomların kesirsel koordinatları ve U_{iso}^* , $U_{eş}$ (Å²) değerleri

Atom	x	y	z	U_{iso}^* , $U_{eş}$
C1	0.51953 (11)	0.83777 (10)	−0.1969 (2)	0.0486 (4)
C2	0.43851 (11)	0.85778 (11)	−0.1016 (3)	0.0481 (4)
C3	0.44654 (10)	0.89241 (10)	0.1095 (2)	0.0433 (3)
C4	0.53366 (10)	0.90614 (10)	0.2227 (2)	0.0418 (3)
C5	0.61702 (10)	0.88565 (10)	0.1281 (2)	0.0411 (3)
C6	0.61019 (10)	0.85186 (10)	−0.0883 (2)	0.0444 (4)
C7	0.70829 (10)	0.89512 (10)	0.2512 (3)	0.0444 (4)
C8	0.87635 (10)	0.87802 (10)	0.2880 (2)	0.0436 (4)
C9	0.88796 (10)	0.84361 (11)	0.4966 (3)	0.0486 (4)
C10	0.97802 (11)	0.83784 (11)	0.6034 (3)	0.0523 (4)
C11	1.05808 (11)	0.86657 (11)	0.5081 (3)	0.0532 (4)
C12	1.04528 (11)	0.90156 (12)	0.2998 (3)	0.0569 (4)
C13	0.95575 (11)	0.90676 (11)	0.1895 (3)	0.0516 (4)
C14	1.15613 (13)	0.85734 (16)	0.6259 (4)	0.0772 (6)
N1	0.36068 (9)	0.91451 (11)	0.2115 (2)	0.0545 (4)
N2	0.78609 (8)	0.87948 (9)	0.1647 (2)	0.0458 (3)
O1	0.28388 (9)	0.90438 (15)	0.1086 (3)	0.1002 (6)
O2	0.36855 (8)	0.94409 (11)	0.3963 (2)	0.0729 (4)
O3	0.68706 (8)	0.83359 (9)	−0.18623 (18)	0.0593 (3)
H4	0.5372	0.9291	0.3629	0.050*

$$U_{eş} = \left(\frac{1}{3}\right) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i a_j a_i^* a_j^*, a: \text{anizotropik titreşim matris elemanı}$$

C₁₄H₁₂N₂O₃ (IV) molekülünün kuramsal çalışmalarında başlangıç geometrisi olarak X-ışınları verilerinden elde edilen koordinatlar kullanıldı. Sistemin geometri optimizasyonları hem yarı-deneysel AM1 ve PM3 hem de HF ve YFK/ B3LYP

yöntemleri 6-31G (d) baz seti kullanılarak elde edildi. Deneysel ve kuramsal çalışmalarıyla ulaşılan bağ uzunlukları, bağ açıları ve burulma açıları karşılaştırmalı olarak Çizelge 6.22.'de listelenmiştir. Hesaplanan geometrik parametrelerin deneysel verilerle uyum karşılaştırması Kare Ortalama Karekökü (KOK) yöntemiyle yapıldı.

Çizelge 6.22. C₁₄H₁₂N₂O₃ (IV) molekülüne ait bazı geometrik parametreler

Parametre	Deneysel	AM1	PM3	HF	YFK
Bağ uzunlukları (Å)					
C1-C2	1.364 (2)	1.380	1.378	1.371	1.383
C1-C6	1.401 (2)	1.417	1.411	1.397	1.407
C3-C2	1.400 (2)	1.411	1.408	1.391	1.402
C3-N1	1.4522 (19)	1.481	1.489	1.446	1.459
C4-C3	1.370 (2)	1.397	1.396	1.376	1.387
C5-C4	1.3930 (19)	1.403	1.395	1.388	1.400
C5-C6	1.426 (2)	1.412	1.416	1.408	1.428
C5-C7	1.439 (2)	1.467	1.463	1.468	1.454
C8-C9	1.385 (2)	1.412	1.399	1.391	1.404
C8-C13	1.386 (2)	1.413	1.400	1.386	1.402
C9-C10	1.377 (2)	1.389	1.388	1.382	1.392
C10-C11	1.384 (2)	1.399	1.396	1.390	1.401
C11-C12	1.387 (3)	1.398	1.396	1.389	1.402
C11-C14	1.506 (2)	1.480	1.485	1.511	1.510
C13-C12	1.379 (2)	1.390	1.388	1.384	1.390
KOK		0.020	0.017	0.010	0.012
Bağ açıları (°)					
C4-C5-C6	119.15 (13)	118.66	119.04	118.82	118.97
C4-C5-C7	119.94 (13)	116.51	118.33	118.72	119.71

Çizelge 6.22. (devamı) C₁₄H₁₂N₂O₃ (IV) molekülüne ait bazı geometrik parametreler

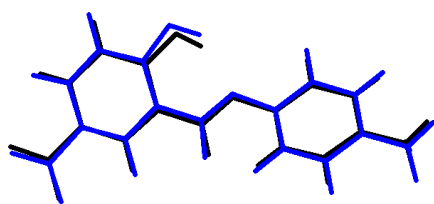
Parametre	Deneysel	AM1	PM3	HF	YFK
C6-C5-C7	120.87 (13)	124.82	122.62	122.45	121.31
C7-N2-C8	121.92 (13)	122.17	123.69	120.74	121.80
C9-C8-C13	119.45 (14)	118.40	120.14	118.89	118.74
C9-C8-N2	122.23 (13)	123.64	123.16	122.96	123.60
C13-C8-N2	118.19 (14)	117.90	116.64	118.10	117.63
C3-C4- C5	120.01 (14)	120.48	120.77	120.38	120.09
C4- C3 -C2	121.58 (13)	120.72	119.77	120.97	121.26
C4-C3-N1	118.97 (13)	119.70	120.17	119.37	119.26
C2 -C3-N1	119.45 (13)	119.56	120.04	119.64	119.47
C10-C9-C8	119.77 (14)	120.56	119.65	120.20	120.19
C2-C1-C6	121.35 (14)	120.49	120.04	120.49	120.50
C9-C10-C11	121.62 (16)	120.79	120.52	121.38	121.46
N2-C7-C5	120.84 (14)	123.16	118.71	122.88	121.78
C12-C13-C8	119.98 (15)	120.34	119.60	120.38	120.46
O1-N1-O2	122.47 (14)	122.01	120.87	124.45	124.40
O1-N1-C3	118.65 (14)	119.01	119.68	117.71	117.74
O2-N1-C3	118.87 (13)	118.96	119.43	117.82	117.84
C10-C11-C12	117.97 (15)	118.91	119.51	117.82	117.85
C10-C11-C14	120.69 (17)	120.07	120.24	120.65	121.11
C12-C11-C14	121.32 (16)	121.00	120.22	121.51	121.00
C1-C2-C3	119.08 (14)	119.31	120.39	119.43	119.49
O3-C6-C1	119.86 (13)	114.04	116.04	117.45	118.48
O3-C6-C5	121.33 (14)	125.62	123.98	122.66	121.84
C1-C6-C5	118.81 (13)	120.32	119.96	119.88	119.67

Çizelge 6.22. (devamı) C₁₄H₁₂N₂O₃ (IV) molekülüne ait bazı geometrik parametreler

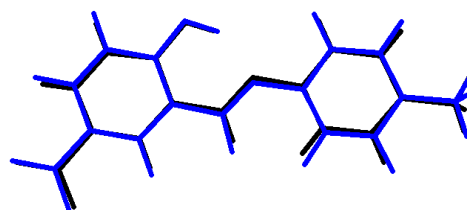
Parametre	Deneysel	AM1	PM3	HF	YFK
C13-C12 -C11	121.21 (14)	120.97	120.54	121.27	121.26
C12-C13-C8	119.98(15)	120.34	119.60	120.38	120.46
KOK		1.85	1.44	0.98	0.71
Burulma açıları (°)					
C7-N2-C8-C9	35.3 (2)	29.95	30.82	41.37	31.16
C7-N2-C8-C13	-148.78 (15)	-152.78	-151.51	-140.66	-150.54
C7-C5-C4-C3	-176.55 (13)	-179.95	179.93	-179.93	179.94
C5-C4-C3-N1	-179.86 (13)	179.95	179.94	179.93	179.92
N2-C8-C9-C10	175.53 (14)	177.39	177.93	179.53	179.79
C8-N2-C7-C5	-172.83 (12)	-179.27	179.96	-178.60	-177.70
C2-C3-N1-O2	179.52 (15)	179.77	179.28	179.81	179.72
C4-C5-C6-O3	178.43 (13)	179.94	179.93	179.90	179.78
C6-C5-C7-N2	4.8 (2)	1.62	-0.77	0.56	-0.10

Bağ uzunluğu ve bağ açıları için hesaplanan KOK değerleri sırasıyla, AM1 için 0.020 Å ve 1.85°, PM3 için 0.017 Å ve 1.44°, HF için 0.010 Å ve 0.98° ve YFK için 0.012 Å ve 0.71° olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre, bağ uzunlukları için en düşük KOK değeri HF yöntemiyle elde edilmiştir. Bağ açıları için ise en düşük KOK değeri YFK yöntemiyle elde edildi. Yarı-deneysel yöntemlerden ise PM3 yöntemi bağ uzunluk ve açılarını hesaplamada AM1 yöntemine göre daha iyi sonuçlar vermiştir.

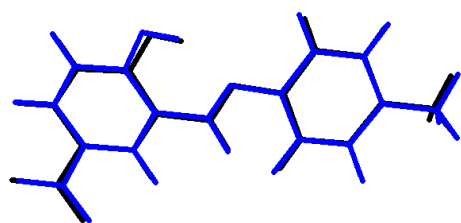
Deneysel ve kuramsal yöntemlerle elde edilen geometrileri karşılaştırmada kullanılacak başka bir yol ise yapıları üst üste bindirmektir. Şekil 6.34.'de X-ışınları geometrisi ve hesaplanan geometrilerin örtüşmeleri görülmektedir. Deneysel ve kuramsal olarak elde edilen geometrilerin örtüşmelerinden ortaya çıkan KOK değerleri ise sırasıyla, AM1 için 0.25 Å, PM3 için 0.27 Å, HF için 0.22 Å ve YFK için 0.25 Å olarak elde edilmiştir.



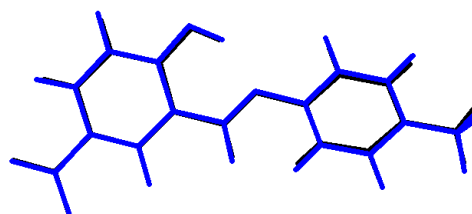
AM1



PM3



HF

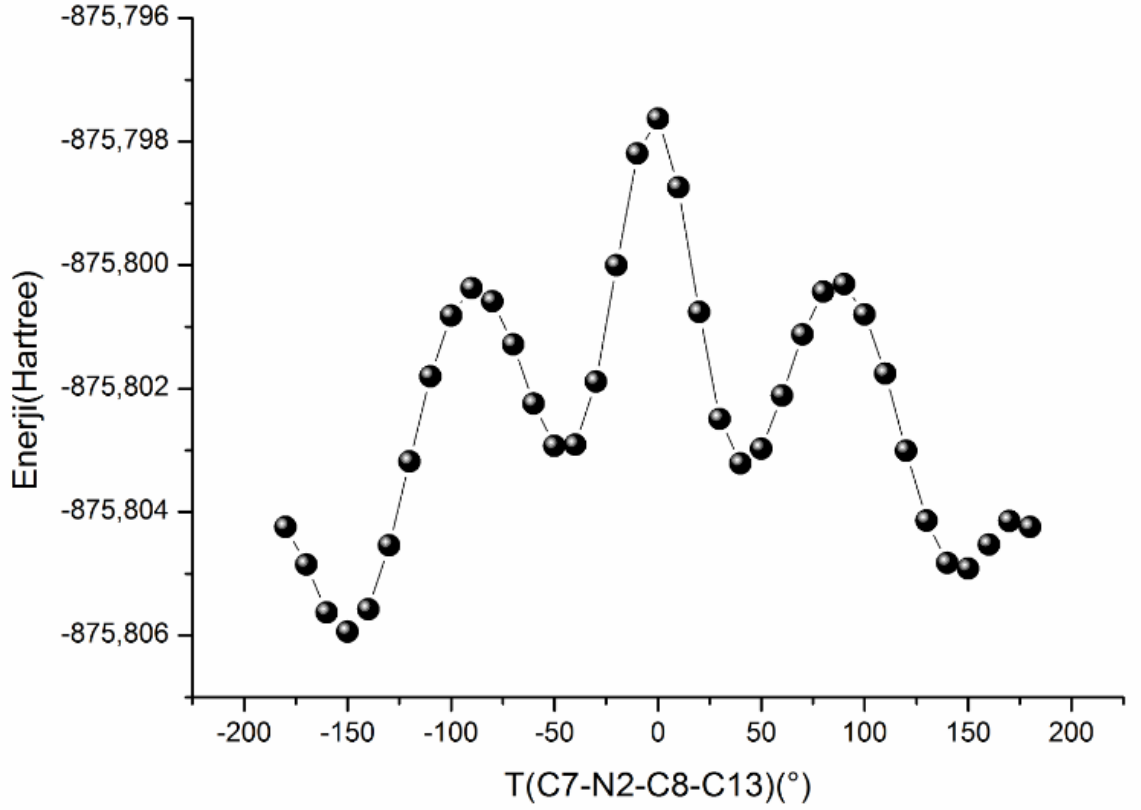


YFK

Şekil 6.34. $C_{14}H_{12}N_2O_3$ (IV) molekülünün X-ışınları kırınımından elde edilen geometrisi (siyah) ile AM1, PM3, HF ve YFK yöntemleri kullanılarak belirlenen optimize geometrilerin üst üste örtüşmesi

HF yöntemi bağ uzunluklarını hesaplamada iyi sonuç verirken YFK yöntemi bağ açılarını ve molekülün geometrisini hesaplamada daha iyi sonuç vermiştir. Deneysel ve kuramsal çalışmalar arasında farklılıklar olmasına karşın $C_{14}H_{12}N_2O_3$ (IV) molekülünün fiziksel ve kimyasal özelliklerin belirlenmesinde YFK yöntemi oldukça başarılıdır.

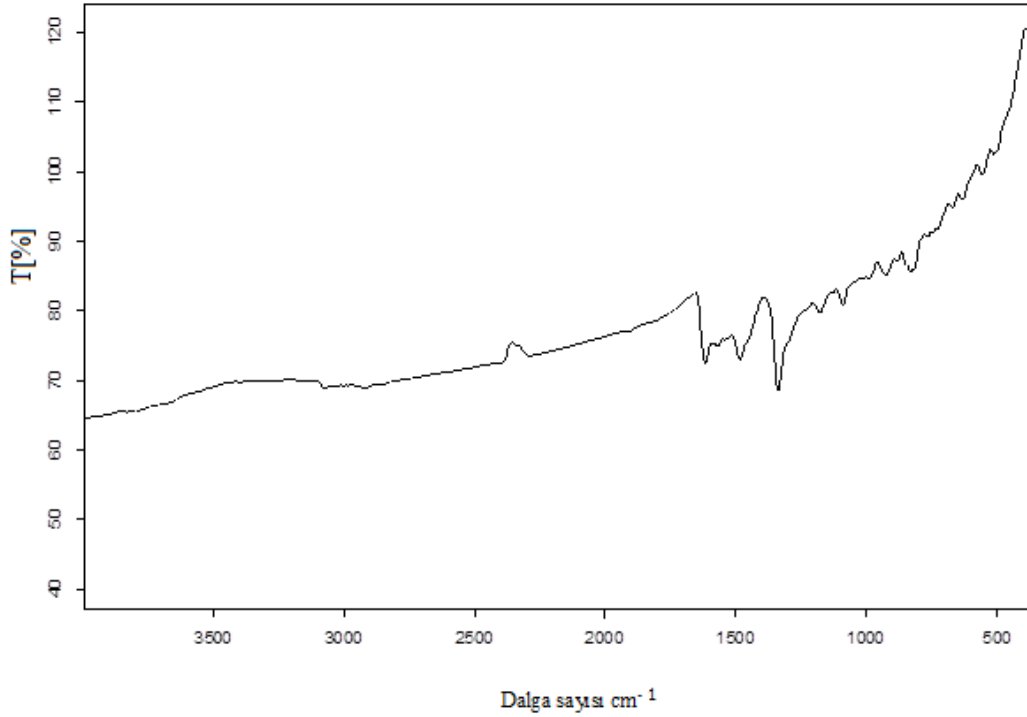
Geometri optimizasyonu ile elde edilen geometrilerin minimum enerjili şekillenim olup olmadıklarını belirlemek ve $C_{14}H_{12}N_2O_3$ (IV) molekülünün minimum enerjili şekillenim araştırmasını yapmak için YFK yöntemi kullanılarak PEY analizi yapıldı. PEY analizi için, aromatik halkaları birbirine bağlayan T (C7-N2-C8-C13) burulma açısı $-180^\circ/+180^\circ$ aralığında 10° adımlarla değiştirilerek her bir adımda tek nokta enerjisi hesaplandı ve Şekil 6.35'te verildi.



Şekil 6.35. $C_{14}H_{12}N_2O_3$ (IV) molekülünün T (C7-N2-C8-C13) burulma açısına bağlı enerji değişim grafiği

Şekil 6.35.'de T (C7-N2-C8-C13) burulma açısı için hesaplanan potansiyel enerji yüzeyi incelenecek olursa, 0° de potansiyel engeli gözlenmektedir. Potansiyel enerji yüzeyi üzerinde $\pm 150^\circ$ ve $\pm 40^\circ$ civarında dört minimum gözlenmektedir. Global enerji minimumu, -150° civarında olup sistemin en kararlı şekillenimine karşılık gelir. Bu açı değerinde sistemin toplam enerjisi -875,805 Hartree olarak elde edilmiştir. T (C7-N2-C8-C13) açısının X-ışınlarından elde edilen değeri $-148.78 (15)^\circ$ dir. Bu açı değeri HF için -140.6° , YFK için -150.5° , PM3 için -151.5° ve AM1 için -152.7° olarak elde edilmiştir.

6.4.3 C₁₄H₁₂N₂O₃ (IV) molekülünün IR Çalışmaları



Şekil 6.36. C₁₄H₁₂N₂O₃ (IV) molekülünün IR Spektrumu

C₁₄H₁₂N₂O₃ (IV) molekülüne ait IR spektrumu Şekil 6.36.'da verilmiştir. Molekülde aromatik halkalara ait C-H asimetric gerilme titreşimi 3072 cm⁻¹'de gözlemlendi. Metil grubuna ait C-H₃ simetric gerilme titreşimi 2917 cm⁻¹ olarak belirlenmiştir. Şekil 6.36'da verilen IR spektrumu incelendiğinde O-H gerilme titreşimi 3600 cm⁻¹'de bir titreşim vermiştir. İmin grubuna ait C=N gerilme titreşimi 1616 cm⁻¹'de gözlenirken aromatik halkalara ait C=C gerilme titreşimleri 1568 cm⁻¹ ve 1483 cm⁻¹ olarak belirlenmiştir. Fenol grubuna ait C-O gerilme titreşimi 1178 cm⁻¹'de gözlenmiştir. C₁₄H₁₂N₂O₃ (IV) molekülünün IR spektrumunda O-H, C=N ve C-O titreşimlerinin varlığı C₁₄H₁₂N₂O₃ (IV) molekülünün enol-imin tautomerik formda olduğunu desteklemektedir.

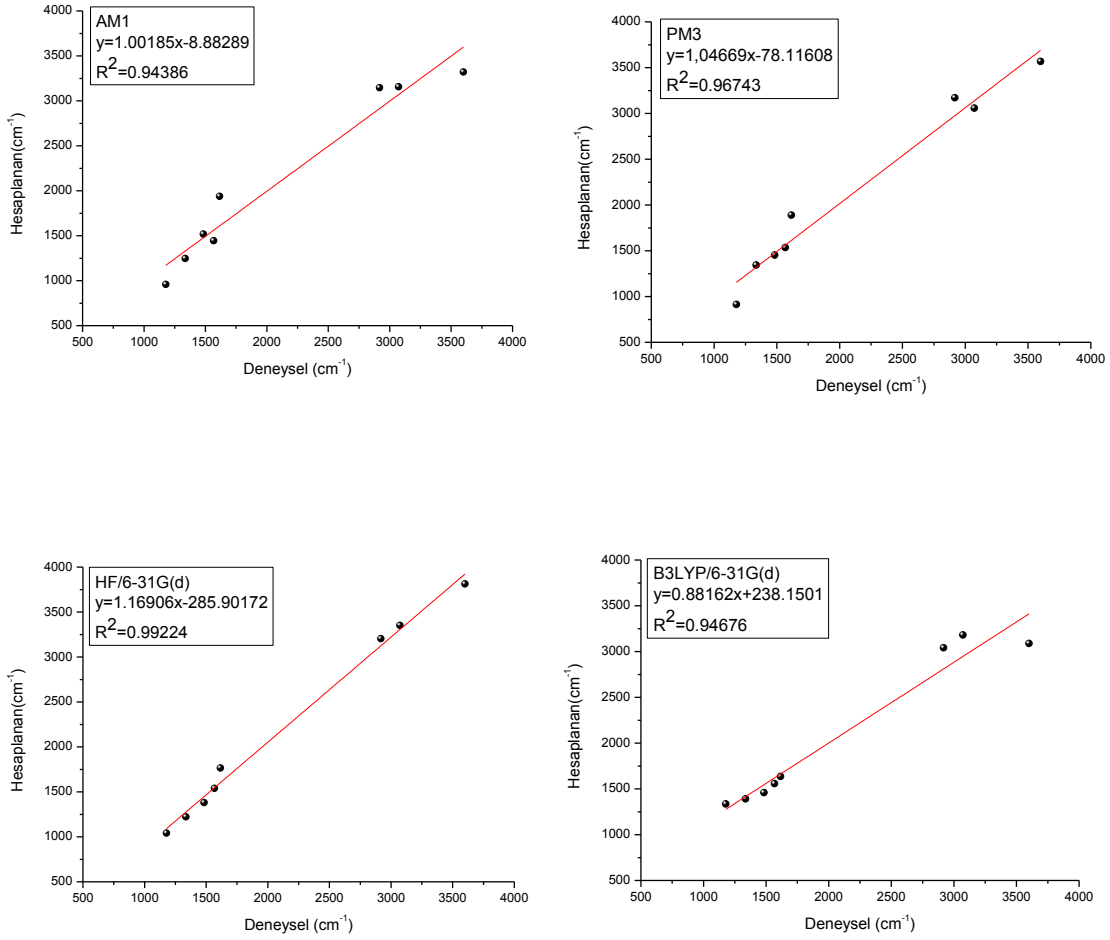
Deneyisel ve kuramsal AM1, PM3, HF ve YFK yöntemleriyle elde edilen bazı titreşim bandları ve önerilen işaretlemeler Çizelge 6.23.'te karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Kuramsal olarak elde edilen değerlerin deneyisel değerlerle ne kadar uyum içerisinde olduğunu anlamak ve kullanılan AM1, PM3, HF ve YFK yöntemlerini kendi aralarında karşılaştırmak amacıyla, kuramsal ve deneyisel değerler arasında korelasyon grafikleri oluşturulmuştur. Korelasyon grafiği hesaplamalarında

çizgisel korelasyon uyum değeri (R^2), 1 değerine ne kadar yaklaşırsa grafikte karşılaştırılan parametreler o ölçüde birbiriyle uyum içerisindedir (Bolboaca ve Jantschi, 2008). Şekil 6.37.'de verilen korelasyon grafikleri incelendiğinde korelasyon değerleri sırasıyla AM1 için 0.94386, PM3 için 0.96743, HF için 0.99224 ve YFK/ B3LYP için 0.94676 olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre, HF yönteminin diğer yöntemlere göre IR spektrumunu belirlemede daha başarılı olduğu anlaşılmaktadır. Ancak B3LYP yöntemi için O-H gerilmesi dikkate alınmadığında korelasyon uyum değeri 0.99211 olmaktadır. O-H gerilmesi hariç sistemin titreşim değerlerini elde etmede B3LYP yöntemi de oldukça başarılıdır.

Çizelge 6.23. $C_{14}H_{12}N_2O_3$ (IV) molekülüne ait deneysel ve kuramsal titreşim bandları (cm^{-1})

Titreşimler	Deneysel	AM1	PM3	HF	YFK
ν (O-H)	3600	3321	3568	3813	3089
ν_{arom} (C-H) as	3072	3157	3058	3352	3182
ν (C-H ₃) s	2917	3147	3170	3204	3042
ν (C=N) + ν (NO ₂) s	1616	1938	1888	1765	1635
ν (C=C)	1568	1445	1536	1540	1557
γ_{arom} (C-H) + ν (C=C)	1483	1518	1452	1380	1459
ν (NO ₂) s + ω (C-H)	1336	1246	1343	1223	1390
ν (C-O) + γ (C-H)	1178	958	913	1041	1336

Açıklama: Çizelgede verilen titreşimlere ait kısaltmalar (ν , gerilme; γ , sallanma; ω , dalgalanma; s, simetrik; as, asimetrik)



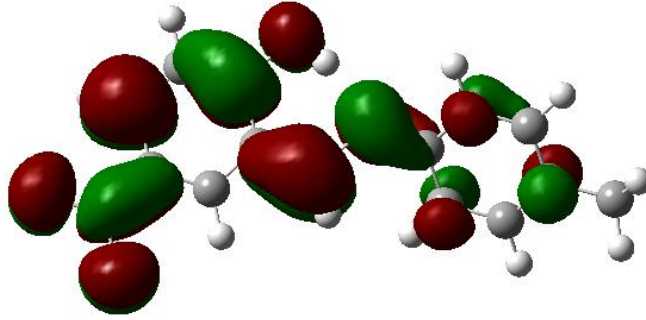
Şekil 6.37. $C_{14}H_{12}N_2O_3$ (IV) molekülünün IR titreşim bandları için deneysel ve kuramsal değerler arasındaki korelasyon grafikleri

6.4.4 $C_{14}H_{12}N_2O_3$ (IV) molekülünün UV-VIS spektrumu ve sınır orbitalleri

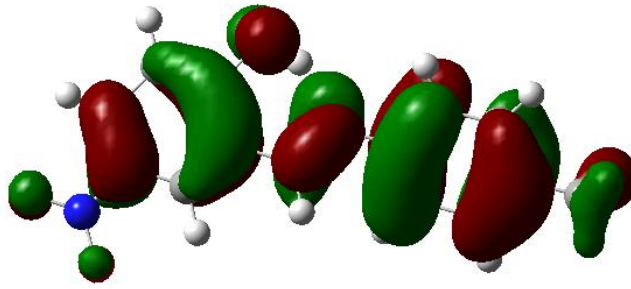
$C_{14}H_{12}N_2O_3$ (IV) molekülünün UV-VIS spektrumu etanol çözelti kullanılarak elde edilmiştir. $C_{14}H_{12}N_2O_3$ (IV) molekülüne ait spektrumda, imin grubuna ait elektronik geçiş 312 nm dalga boylarında gözlenmiş olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlar $C_{14}H_{12}N_2O_3$ (IV) molekülünün enol-imin formda kristallendiğini desteklemektedir.

$C_{14}H_{12}N_2O_3$ (IV) molekülüne ait kuramsal UV-VIS hesaplamaları ise ZB-YFK yöntemi, B3LYP hibrit fonksiyoneli ve 6-31G (d) baz seti kullanılarak elde edilmiştir. ZB-YFK yöntemi kullanılarak hesaplanan maksimum geçiş dalga boyu 339 nm olarak elde edilmiştir. Hesaplanan UV-VIS spektrumuna göre elektronik geçiş, en yüksek enerjili dolu moleküler orbital HOMO'dan en düşük enerjili boş

moleküler orbital LUMO'ya $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi olarak belirlenmiştir. Hem HOMO hem de LUMO, p tipi atomik orbitallerden şekillenmiştir. $C_{14}H_{12}N_2O_3$ (IV) molekülünün HOMO-LUMO şekillenimi ve enerji değerleri Şekil 6.38'de verilmiştir.



LUMO (-2.232e.V)



HOMO (-6.294e.V)

Şekil 6.38. $C_{14}H_{12}N_2O_3$ (IV) molekülünün HOMO ve LUMO şekillenimi

6.4.5 $C_{14}H_{12}N_2O_3$ (IV) molekülünün yük dağılım çalışmaları

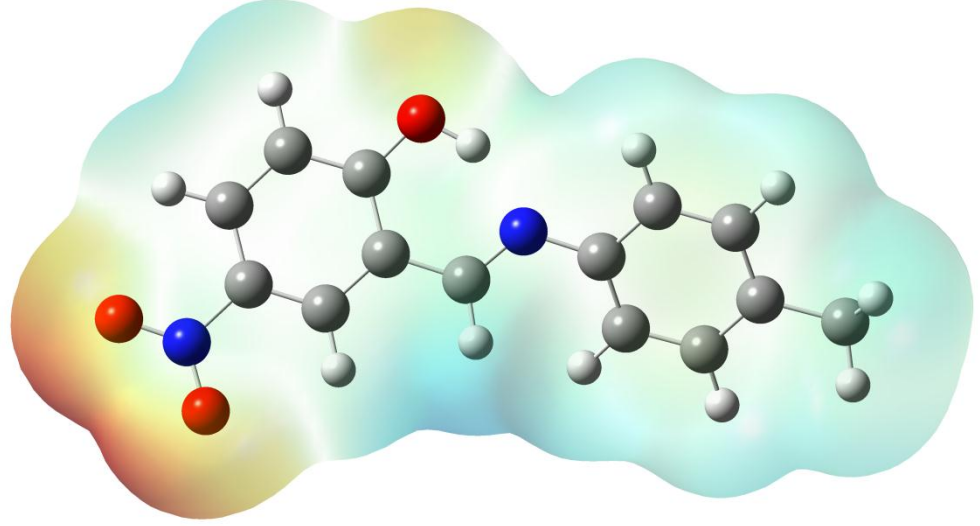
$C_{14}H_{12}N_2O_3$ (IV) molekülüne ait Mulliken yük dağılımları AM1, PM3, HF ve YFK yöntemleri kullanılarak hesaplandı ve Çizelge 6.24.'de verildi. Çizelge 6.24.'de verilen yük dağılımları incelendiğinde negatif yüklerin elektronegatif O atomları üzerinde toplandığı görülmektedir. En fazla negatif yük O1 atomu üzerinde bulunmaktadır. Negatif yüklerin O atomları üzerinde bulunmasının sebebi, molekül içi O-H...N hidrojen bağında görev almaları olarak yorumlanabilir.

Çizelge 6.24. C₁₄H₁₂N₂O₃ (IV) molekülünün Mulliken yük dağılımı (e)

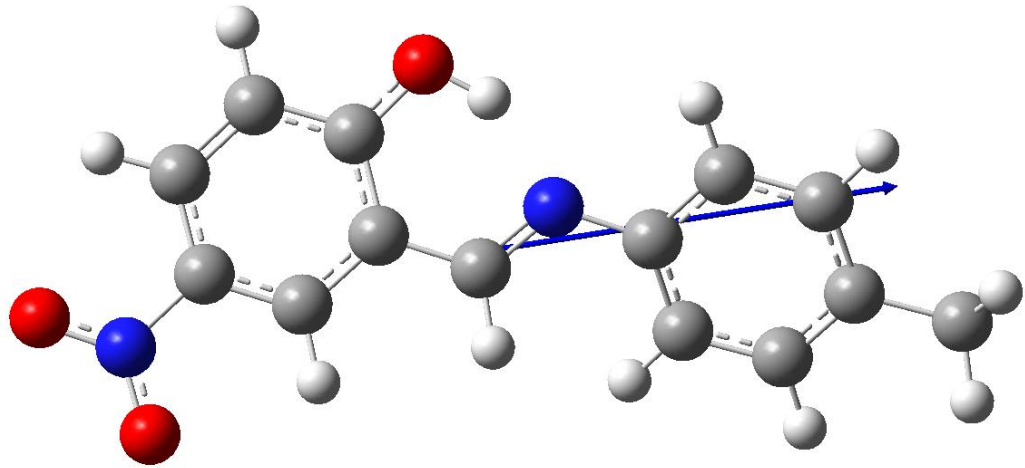
Atom	AM1	PM3	HF	YFK
C1	-0.188179	-0.197996	-0.273344	-0.174417
C2	-0.020119	0.048722	-0.138921	-0.147191
C3	-0.186427	-0.482172	0.115194	0.270163
C4	-0.006006	0.070451	-0.169123	-0.232519
C5	-0.172787	-0.230561	-0.139659	0.070672
C6	0.187699	0.244321	0.460873	0.339450
C7	0.003054	0.002743	0.199792	0.120304
C8	-0.021518	-0.068514	0.252218	0.287616
C9	-0.141402	-0.108253	-0.223168	-0.155533
C10	-0.124543	-0.093832	-0.219270	-0.193849
C11	-0.059220	-0.063512	0.037678	0.183915
C12	-0.128491	-0.098984	-0.228726	-0.187052
C13	-0.095373	-0.071378	-0.202277	-0.149874
C14	-0.182574	-0.068482	-0.508578	-0.531616
N1	0.576443	1.319842	0.521360	0.373851
N2	-0.190984	-0.087164	-0.677673	-0.595584
O1	-0.359379	-0.604374	-0.474002	-0.402280
O2	-0.366072	-0.611936	-0.483268	-0.407182
O3	-0.241725	-0.249467	-0.760285	-0.633990

C₁₄H₁₂N₂O₃ (IV) molekülüne ait MEP haritası YFK/ B3LYP/ 631G(d) yönteminden elde edilen optimize geometri kullanılarak hesaplandı ve Şekil 6.39.'da verildi. Şekil 6.39. ile verilen MEP haritası incelendiğinde negatif (kırmızı) bölgeler nitro grubu oksijen atomları ve O3 atomu üzerinde belirlendi. MEP haritası üzerinde en negatif bölge O1 ve O2 atomları arasındaki bölge üzerinde ve MEP değeri -0.036 a.b.'dir. O3 atomu için MEP değeri -0.011 a.b.'dir. Bu sonuca göre, O1 ve O2 atomları arasındaki bölge ve O3 atomu elektrofilik reaksiyona girme açısından en

uygun bölgelerdir. Pozitif bölgeler ise hidrojen atomları üzerine yerleşmiştir. MEP haritası üzerinde en pozitif bölge ise C7 atomuna bağlı H7 atomu üzerinde belirlenmiştir ve MEP değeri 0.019 a.b. olarak elde edilmiştir.



Şekil 6.39. $C_{14}H_{12}N_2O_3$ (IV) molekülüne ait MEP haritası



Şekil 6.40. $C_{14}H_{12}N_2O_3$ (IV) molekülünün dipol moment vektörü (mavi)

$C_{14}H_{12}N_2O_3$ (IV) molekülünün AM1, PM3, HF ve YFK yöntemleri kullanılarak hesaplanan toplam dipol moment büyüklüğünün değerleri sırasıyla 5.43, 6.34, 5.21 ve 5.86 Debye olarak elde edilmiştir ve Şekil 6.40.'ta dipol moment vektörü verilmiştir.

7. SONUÇ VE YORUMLAR

7.1 Sonuçlar

Bu tez çalışmasında, dört tane molekülün yapısı ve özellikleri X-ışınları kırınımı, IR ve UV-VIS yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır. Ayrıca bu moleküllere ait kuramsal hesaplamalar yapılarak moleküler geometri, IR ve UV-VIS spektrum değerleri deneysel verilerle karşılaştırılmıştır. Son olarak, moleküllere ait en düşük enerjili şekillenim araştırması, Mulliken yük dağılımları, moleküler elektrostatik potansiyeller, sınır orbitalleri ve dipol momentler kuramsal yöntemlerle incelenmiştir.

7.1.1 X-Işını kırınım çalışmaları

Bu tez çalışmasında incelenen dört adet Schiff baz bileşiğinde üçü (II), (III) ve (IV) o-hidroksi Schiff bazlarında gözlenen tautomerik formlardan enol-imin tautomerik formuna sahip olduğu X-ışını kırınım çalışmaları ile belirlenmiştir. Kristalografik çalışmalar sonucunda moleküllerin hangi tautomerik forma sahip olduğu, imin N atomu ve fenolik oksijen atomu arasında meydana gelen molekül için hidrojen bağındaki hidrojen atomunun konumu ve bu atomları içeren bağ uzunluklarının incelenmesiyle tespit edilmiştir.

(II), (III) ve (IV) molekülleri enol-imin formunu benimsemiş olup, moleküllerde molekül içi hidrojen bağında yer alan H atomu oksijen atomuna bağlanarak molekül içi O-H...N hidrojen bağı meydana getirmiştir. Enol-imin formu gösteren bu yapılarda fenolik C-O bağ uzunlukları tek bağ karakteri gösterirken imin C=N bağ uzunlukları çift bağ karakteri göstermektedir. (II), (III) ve (IV) molekülleri için bu bağ uzunluklarının karşılaştırmaları Çizelge 7.1.'de verilmiştir.

Çizelge 7.1. (II), (III), (IV) moleküllerine ait bağ uzunlukları

Bağ uzunluğu (Å)	Molekül (II)	Molekül (III)	Molekül (IV)
C-O	1.356 (4)	1.328 (3)	1.3174 (17)
C=N	1.275 (4)	1.270 (3)	1.2849 (18)

Termokromik ve fotokromik Schiff bazları üzerine yapılan bazı araştırmalar; termokromik özellik gösteren moleküllerin düzlemsel, fotokromik özellik gösterenlerin ise düzlemsel olmadıklarını göstermiştir (Hadjoudis ve ark., 1987).

Molekül (II)'de, C16/C21 aromatik halkaları arasındaki dihedral açı 84.95 (19)°, C9/C14 ve C16/C21 aromatik halkaları arasındaki dihedral açı ise 88.8 (2) olarak belirlenmiştir. Molekül (IV)'de, C1/C6 ve C8/C13 aromatik halkaları arasındaki dihedral açı 42.66 (7)° belirlenmiştir. Molekül (I)'de, C1/C6 ve C9/S1 halkaları arasındaki dihedral açı 27.95 (13)° belirlenmiştir. Bu açı değerlerinden (II), (IV), (I) moleküllerinin düzlemsel olmadıkları ve fotokromik özellik gösterdikleri söylenebilir. Molekül (III) ise yaklaşık düzlemsel olup, C1/C6 ve C9/C14 aromatik halkaları arasındaki dihedral açı 2.24 (12)° belirlenmiştir. Aynı zamanda yaklaşık düzlemsel olduğu için termokromik özellik gösterdiği söylenebilir.

Kristal yapıları belirlenen moleküllerin kuramsal hesaplamaları için başlangıç geometrisi olarak X-ışını kırınımından elde edilen koordinatlar kullanılmıştır. Geometri optimizasyonları AM1, PM3, HF ve YFK yöntemleri kullanılarak yapıldı. Hesaplamalarla elde edilen geometriler deneysel geometriyle karşılaştırıldığında aralarında iyi bir uyum olduğu gözlenmiştir. Kuramsal yöntemlerden elde edilen geometriler birbirleriyle karşılaştırıldığında, çoğunlukla YFK yönteminin bağ parametreleri ve moleküllerin üç boyutlu geometrisini elde etmede diğer yöntemlerden daha iyi olduğu görülmüştür.

Geometri optimizasyonları sonucunda elde edilen geometrilerin minimum enerjili geometri olup olmadığını bulmak ve moleküllerin minimum enerjili şekillenim araştırması yapmak için YFK yöntemi kullanılarak PEY analizi yapılmıştır. Bu tezde incelenen moleküllerin PEY analizlerinde düzlemsellikte önemli olan burulma açıları seçilmiştir. PEY analizlerinde seçilen burulma açıları, global enerji minimum değerleri, geometri optimizasyonu ile elde edilen ve X-ışını kırınımından elde edilen açı değerleri karşılaştırmalı olarak Çizelge 7.2.'de verilmiştir.

Çizelge 7.2. Schiff baz moleküllerinin seçilen burulma açılarına göre global minimum, X-ışını ve optimize açı değerleri

Molekül	Burulma açıları	Global min.	X-ışını	AM1	PM3	HF	YFK
I	T(N1-C8-C9-C10)	180	173.5(3)	- 179.0	-178.5	-179.9	-179.3
II	T(N2-C8-C9-C10)	0	6.6 (5)	40.64	60.17	17.37	8.42
III	T(C10-C9-C8-N1)	180	179.1(2)	172.5	-179.9	177	178.3
IV	T(C7-N2-C8-C13)	150	-148.78(15)	-152.7	-151.5	-140.6	-150.5

(I) molekülüne ait potansiyel enerji yüzeyi incelendiğinde -180° , 0° ve $+180^\circ$ açı değerlerinde molekülün üç minimum enerjili şekillenime sahip olabileceği gözlemlendi. Bu açı değerlerinde molekülün sahip olduğu en kararlı şekillenim (global enerji minimumu) $+180^\circ$ olarak elde edildi. Bu açı değerinde sistemin toplam enerjisi -1196.523 Hartree olarak elde edilmiştir. Seçilen T (N1-C8-C9-C10) burulma açısının X-ışını ve kuramsal çalışmalarından elde edilen açı değerlerinin global enerji minimumuna karşılık geldiği sonucuna varıldı.

(II) molekülü için halkaları bir birine bağlayan T (N2-C8-C9-C10) burulma açısı seçilerek C8-C9 bağı etrafındaki dönme incelendi. C8-C9 bağı etrafında dönme sonucu -90° ve $+90^\circ$ de iki maksimum potansiyel engeli gözlemlendi. Bu açı değerleri halkalarının dik olduğu en kararsız şekillenimine karşılık gelmektedir. T (N2-C8-C9-C10) burulma açısı için global enerji minimumları 0° olarak elde edildi. Molekülün bu açı değerindeki toplam enerjisi -3640,891 Hartree olarak elde edilmiştir. Çizelge 7.2. incelenecek olursa hem X-ışını geometrisi hem de kuramsal olarak elde edilen geometrilerin bu açı değerlerinde en kararlı şekillenime sahip olduğu görülebilir.

(III) molekülünün C9-C8 bağı etrafında dönmesi sonucu elde edilen potansiyel enerji yüzeyinde -80° ve $+80^\circ$ de simetrik iki potansiyel engeli gözlenmektedir. Bu açı değerlerinde halkalar birbirine dik konumda olup molekül en yüksek enerjili şekillenime karşılık gelmektedir. Bu moleküle ait potansiyel enerji yüzeyi benzer iki minimum içerir. T (C10-C9-C8-N1) burulma açısı için en düşük enerjili şekillenim $+180^\circ$ olarak elde edildi. Bu açı değerinde sistemin toplam enerjisi -1410,602 Hartree olarak elde edilmiştir.

(IV) molekülü için potansiyel enerji yüzeyi incelendiğinde -150° , -40° , $+40^\circ$, $+150^\circ$ açı değerlerinde dört minimum gözlemlendi. Bu açı değerlerinde molekülün sahip

olduğu en kararlı şekillenim -150° olarak elde edildi. Bu açı değerinde sistemin toplam enerjisi $-875,805$ Hartree olarak elde edilmiştir.

7.1.2 IR çalışmaları

Bu tezde kristal yapısı incelenen Schiff baz bileşiklerinin IR spektrumları deneysel ve kuramsal yöntemler kullanılarak elde edilmiş ve bu veriler karşılaştırılmıştır. Deneysel elde edilen IR spektrumlarından yararlanılarak moleküllerin yapısında bulunan fonksiyonel gruplar analiz edilmiş ve X-ışını kırınımından elde edilen kristal yapılarıyla karşılaştırılmıştır. X-ışını kırınım çalışmaları, kristal yapısı incelenen Schiff baz bileşiklerinden (II), (III) ve (IV) enol-imin tautomerik formuna sahip olduğu sonucuna varılmıştır. Schiff baz bileşiklerine ait IR çalışmalarından ulaşılan sonuçlar X-ışını kırınımından elde edilen kristal yapıyı desteklemektedir.

Schiff bazlarının IR spektrumları incelendiğinde beş tane karakteristik titreşim pikine rastlanmaktadır. Bunlar O-H, N-H, C=O, C=N ve C-O gerilme titreşimleridir. Moleküle bağlı olarak O-H gerilme titreşimleri $3600-3400\text{ cm}^{-1}$ değerlerinde gözlenmiştir. C=N gerilme titreşimleri $1616-1604\text{ cm}^{-1}$, C-O gerilme titreşimleri $1250-1178\text{ cm}^{-1}$ ve C=O gerilme titreşimleri ise $1672-1668\text{ cm}^{-1}$ değerlerinde gözlenmiştir.

(II), (III) ve (IV) moleküllerinin IR spektrumlarında O-H ve C=N gerilme titreşimlerinin varlığı bu moleküllerin enol-imin formunda tautomerik formda bulunduğunu desteklemektedir.

(I) molekülüne ait IR spektrumu incelendiğinde ise tiyofen halkasına ait C-S gerilme titreşimi 682 cm^{-1} olarak elde edilmiştir. IR spektrumunda bu titreşimin varlığı X-ışını kırınım verilerinden elde edilen moleküler yapıyı doğrular niteliktedir.

Moleküllerin deneysel IR spektrumları AM1, PM3, HF ve YFK yöntemleri kullanılarak elde edilen IR spektrumları ile karşılaştırıldığında HF ve YFK yöntemlerinin deneysel veriye uyum içerisinde olduğu görülmüştür. Bu sonuçtan faydalanılarak HF ve YFK yöntemlerini kullanıp bir çok molekül modellenebilir ve moleküle ait fonksiyonel grupların yerleri genel olarak bulunabilir.

7.1.3 UV-VIS çalışmaları

o-Hidroksi grubu içeren Schiff baz bileşiklerinin mümkün enol-imin ve keto-amin tautomerik formlarının varlığı UV-VIS spektroskopik yöntemi ile de

belirlenebilmektedir. Bunun için çalışmada yapı ve özellikleri incelenen dört tane Schiff baz bileşiğinin tautomerik formda belirleyici olan imin (C=N) grubuna ait elektronik geçişleri hem deneysel hem de kuramsal yöntemler kullanılarak elde edilmiştir. *o*-Hidroksi Schiff bazlarının UV-VIS spektrumunda 400 nm'nin altında meydana gelen elektronik geçişlerin enol-imin ve 400 nm'nin üzerinde meydana gelen elektronik geçişlerin ise keto-amin formuna ait geçişler olduğu bilinmektedir (Ünver ve ark., 2005).

(II), (III) ve (IV) moleküllerinin UV-VIS spektrumları incelendiğinde bu bileşiklerin çözücü içerisinde baskın olarak enol-imin formda bulundukları gözlenmiştir. Deneysel olarak elde edilen verileri kuramsal yöntemler ile karşılaştırmak için ZB-YFK yöntemi kullanılmıştır. Moleküllere ait deneysel ve kuramsal elektronik geçiş dalga boyları karşılaştırmalı olarak sunulmuştur.

Çizelge 7.3. Schiff baz bileşiklerinin deneysel ve kuramsal olarak elde edilen UV-VIS dalga boyu değerleri

Molekül	Deneysel	Hesaplanan
	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	$\lambda_{\max}(\text{nm})$
I	329	341
II	298	317
III	347	367
IV	312	339

Çizelge 7.3. incelendiğinde deneysel ve kuramsal değerler arasında iyi bir uyum olduğu görülmektedir. Kuramsal olarak hesaplanan UV-VIS spektrumlarına göre, her bir molekül için elektronik geçiş en yüksek enerjili dolu moleküler orbital HOMO'dan en düşük enerjili boş orbital LUMO'ya gerçekleşmiştir.

Kuramsal çalışmaları yapılan moleküllere ait sınır orbitalleri incelendiğinde hem HOMO hem de LUMO moleküler orbitallerinin p tipi atomik orbitallerden şekillendiği görülmüştür. Moleküllere ait sınır orbital enerjileri ve orbitaller arasındaki enerji farkları Çizelge 7.4.'de karşılaştırmalı olarak listelenmiştir. Çizelge 7.4. incelenecek olursa enol-imin formuna sahip (II), (III) ve (IV) molekülleri orbital enerjilerinin kendi aralarında benzer değerlerde olduğu görülür. Moleküllere ait HOMO ve LUMO sınır orbitalleri arasındaki enerji farkları ise 3.631-4.062 eV

aralığında değişmekte olup bu yüksek enerji farkı moleküllerin kararlı yapıda olduklarını göstermektedir (Tanak ve ark., 2010).

Çizelge 7.4. Schiff baz bileşiklerinin HOMO ve LUMO enerjileri (eV)

Molekül	E_{HOMO}	E_{LUMO}	$\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$
I	-8.989	-1.593	7.396
II	-5.912	-2.281	3.631
III	-6.177	-2.326	3.851
IV	-6.294	-2.232	4.062

7.1.4 Yük dağılım çalışmaları

Moleküllere ait Mulliken yük dağılım hesaplamaları ve moleküler elektrostatik potansiyel haritaları incelendiğinde negatif yük ve potansiyellerin elektronegatif atomlar üzerinde yoğunlaştığı görülmüştür. Schiff baz bileşiklerinde en negatif yük molekül içi hidrojen bağında alıcı atomlar üzerinde görülmüştür. Schiff baz moleküllerinin moleküler elektrostatik potansiyel haritalarında en negatif bölgeler oksijen atomları üzerinde yoğunlaşmıştır. Bu açıklamalardan yola çıkarak hem reaksiyon mekanizmasının elektronegatif atomlar üzerinden olacağını hem de molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarında bu atomların önemli bir yere sahip olduğunu söyleyebiliriz.

Moleküllerin önemli özelliklerinden bir diğeri de dipol momentlerdir. Dipol moment vektörel bir nicelik ve moleküllerdeki kutupluluğun bir ölçüsüdür. Bu tezde kuramsal hesaplamaları yapılan dört molekülün dipol moment değerleri Çizelge 7.5.'de verilmiştir. Moleküllerin dipol moment değerleri elektronegatif atomların moleküldeki konumlarına bağlı olarak değişim göstermiştir. Genel olarak dipol moment vektörlerinin yönü, elektronegatif atomlardan elektropozitif atomlara doğrudur.

Çizelge 7.5. Schiff baz bileşiklerin dipol moment değerleri (Debye)

Molekül	AM1	PM3	HF	YFK
I	7.19	7.61	6.94	6.49
II	3.66	2.52	4.12	3.91
III	6.79	7.44	6.53	6.90
IV	5.43	6.34	5.21	5.86

7.2 Yorumlar

Moleküler modelleme çalışmaları ile molekülün özellikleri tahmin edilip yüksek maliyet ve zaman kayıplarına neden olan deneysel çalışmalar engellenebilir. Örneğin ilaç yapımında kuramsal çalışmadan sonra ilacın sentezlenmesine geçilebilir. Fakat her zaman bu yolla yapmak mümkün değildir.

Schiff bazı içeren bileşiklerin tıpta, sanayide geniş kullanım alanları mevcuttur. Bu bileşiklerin metal kompleksleri, boya endüstrisinde özellikle tekstil boyacılığında pigment boyar maddesi olarak kullanılmaktadır (Serin ve Gök., 1988).

İnhibitör olarak kullanılan Schiff bazlarının, benzen halkası üzerinde bulunan fonksiyonel grupların türüne bağlı olarak inhibisyon etkilerinin değiştiği, korozyon davranışında sıcaklığın etkisi ve diğer termodinamik parametreler tayin edilerek bu bileşiklerin mükemmel inhibitörler olduğu bulunmuştur (Agrawal ve ark., 2004). Schiff bazlarının inhibisyon etkisinin, sentezinde kullanılan aldehit ve aminlerden olduğu tespit edilmiş, moleküldeki amin grubunun bulunmasına bağlı olarak inhibisyon etkisinin arttığı anlaşılmıştır (Desai ve ark., 1986).

Biyolojik sistemlerde koordinasyon bileşikleri çok önemlidir. Kanda O₂ taşımada büyük öneme sahip hemoglobin, yeşil bitkilerin O₂ üretmesinde klorofil, ayrıca miyogloblin, ftalosiyanın ve vitamin B12 biyolojik sistemlerdeki önemli koordinasyon bileşikleridir (Dığrak, 1996). Schiff bazları da koordinasyon bileşikleri sentezinde ligand olarak kullanılmakta ve serbest oksijen, askorbik asit, katekol ve aminoasitler gibi biyolojik açıdan önemli moleküllerin oksidasyonunda rol oynamaktadır (Niederhoffer ve ark., 1984; Karlin ve ark., 1993).

Son zamanlarda bazı metal kompleksleri, ilaç sanayinde, hastalıkların teşhis ve tedavisinde önem kazanmaya başlamıştır. Özellikle kükürt içeren Schiff bazı

metal komplekslerinin antikanser özelliğinin ortaya çıkarılmasından sonra bu komplekslere olan ilgi daha da artırmıştır (Klayman ve ark., 1983; Scovill ve ark., 1984; Kim ve Lee 1992; Amirkhanov ve ark., 1999; Mirabelli ve ark., 1987; Patel ve ark., 1989; Zeichen ve ark., 2002). Ayrıca Schiff bazlarının ve bazı metal komplekslerinin organizmalar için önemli α -aminoasitlerin elde edilmesi sırasındaki rolü, sahip olduğu antitümör ve antimikrobiyal aktiviteleri nedeni ile çok geniş biyolojik öneme sahiptirler (Grabaric ve ark., 1993). Bütün bu özelliklerinden dolayı bu tezde incelenen Schiff bazlı bileşikler önem arz etmektedir.

8. KAYNAKLAR

- Agrawal, Y.K., Talati, J.D., Shah, M.D., Desai, M.N. and Shah, N.K., 2004. Schiff bases of ethylenediamine as corrosion inhibitors of zinc in sulphuric acid. *Corrosion Science*, 46(3), 633-651.
- Allen, F.H., Watson, D.G., Brammer, L., Orpen, A.G., Taylor, R., 2006. Typical Interatomic Distances: Organic Compounds, *International Tables for Crystallography*, Vol C, Chapter 9. 5, 790.
- Amirkhanov, V.M., Bundy E.A., Trush V.A., Ovchinnikov V.A. and Zaitsev V.N., 1999. Coordination compounds of Co(II), Ni(II), Mn(II) and Zn(II) with new representative of carbacylamidophosphates–potential anticancer drugs. 5th International symposium on applied bioinorganic chemistry. Corfu, 13-17, Greece.
- Atkins, P. ve Friedman, R., 2005. *Molecular Quantum Mechanics*. Oxford University Press, Great Britain, 573s.
- Aygün E. Zengin, M., 1998. Atom ve Molekül Fiziği. Ankara Üniversitesi, Ankara, 273s.
- Azaroff, L.V., 1968. *Elements of X-Ray Crystallography*, McGraw-Hill Inc., USA.
- Becke A. D., 1993. Density functional thermochemistry. III. The role of exact Exchange, *J. Chem. Phys.*, 98, 5648-5652.
- Bolboaca, S. D., Jantschi, L., 2008. Modelling the property of compounds from structure: statistical methods for models validation. *Environ. Chem. Lett.*, 6, 175-181.
- Boys, S. F., 1950. Electronic wavefunctions. I. A general method of calculation for stationary states of any molecular system. *Proc. R. Soc. London Ser. A*, 200, 542.
- Buerger M. J., 1960. *Crystal Structure Analysis*, John Wiley and Sons, Inc. New York, London.
- Cohen, M.D., Schmidt, G.M.J., Flavian, J., 1964. Experiments on photochromy and thermochromy of crystalline anils of salicylaldehydes *J. Chem. Soc.*, 2041.

- Cramer, J. C., 2004. *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*. John Wiley & Sons, Ltd, Minnesota, 596 s.
- Cullity, B.D., 1956. New Printing 1978. *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley, Pub. Com., USA.
- Çelik, İ., Akkurt, M., İde, S., Tutar, A., Çakmak, O., 2003. Optimization by quantum mechanical methods, comparing the electronic and structural parameters obtained with the results of X-ray structure analysis. *Journal of Science*, 16 (1), 27.
- Çınar, Z., 1988. *Kuantum Kimyası*, Yıldız Üniversitesi, İstanbul, 210s
- Desai, M.N., Desai, M.B., Shah, C.B. and Desai, S.M., 1986. Schiff bases as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solutions. *Corrosion Science*, 26, 827.
- Dığrak, M., Cansız, A., Ahmedov, M. A. ve Bağcı, E., 1996. Bazı tetrahidrofran türevlerinin antimikrobiyal etkisi üzerinde in vitro araştırmalar. XIII. Ulusal Biyoloji Kongresi, İstanbul
- Dudek, G.O., Dudek, E.P., 1966. Spectroscopic Studies of Keto-Enol Equilibria. IX. N- Substituted Anilides. *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 2407-2412.
- Enchev, V., Chorbadjiev, S., Jordanov, B., 2002. Comparative Study of the Structure of Rhodanine, Isohodanine, Thiazolidine-2, 4-Dione, and Thiorhodanine, *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, Vol. 38, NO.9, 1110-1120.
- Erdik, E., 1998. *Organik Kimya'da Spektroskopik Yöntemler*. 4. Baskı, Gazi Kitabevi Tic. Ltd. Şti., 531s, Ankara.
- Farrugia, L.J., 1997. ORTEP-3 for Windows a version of ORTEP-3 with a Graphical User Interface (GUI). *J. Appl. Cryst.*, 30, 565.
- Farrugia, L.J., 1999. WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography. *J. Appl. Cryst.*, 32, 837-838.
- Fessenden R.J., Fessenden, J.S., 1990. *Organik Kimya*, Güneş Kitabevi Ltd. Ankara.
- Fleming, I., 1976. *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*. Wiley, 516 s, London.
- Foresman, J.B., Frisch, A.M., 1996. *Exploring Chemistry with electronic structure Methods*. 2nd Edition, Gaussian Inc., USA.
- Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Montgomery, Jr., J.A., Vreven, T., Kudin, K.N., Burant, J.C., Millam, J.M.,

Iyengar, S.S., Tomasi, J., Barone, V., Mennucci, B., Cossi, M., Scalmani, G., Rega, N., Petersson, G.A., Nakatsuji, H., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Klene, M., Li, X., Knox, J.E., Hratchian, H.P., Cross, J.B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R.E., Yazyev, O., Austin, A. J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J.W., Ayala, P.Y., Morokuma, K., Voth, G.A., Salvador, P., Dannenberg, J.J., Zakrzewski, V.G., Dapprich, S., Daniels, A. D., Strain, M.C., Farkas, O., Malick, D.K., Rabuck, A.D., Raghavachari, K., Foresman, J.B., Ortiz, J.V., Cui, Q., Baboul, A.G., Clifford, S., Cioslowski, J., Stefanov, B.B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Martin, R.L., Fox, D.J., Keith, T., Al-Laham, M.A., Peng, C.Y., Nanayakkara, A., Challacombe, M., Gill, P.M.W., Johnson, B., Chen, W., Wong, M.W., Gonzalez, C., Pople, J.A., 2004. *Gaussian 03W*, Revision E.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT.

Giacovazzo, C., Monaco, H.L., Artioli, G., Viterbo, D., Ferraris, G., Gilli, G., Zanotti, G., Catti, M., 2002. *Fundamentals of Crystallography*. 2nd Edition, Oxford University Press, 848 s, Oxford, UK.

Griffiths, D.J., 1999. *Introduction to Electrodynamics*, 3rd ed., Prentice Hall.

Gündüz, T., 2004. *İnstrümental Analiz*, 7. Baskı, Gazi Kitabevi Tic. Ltd. Şti., 1357 s, Ankara, TR

Hadjoudis, E., Vittorakis, M., Maviridis, I.M., 1987. Photochromism and Thermochromism of Schiff Bases in the solid state and in rigid glasses. *Tetrahedron*, 43, 1345-1360.

Harker, D. ve Kasper, J. S., 1948. Phases of Fourier coefficient directly from crystal diffraction data. *Acta Cryst.*, 1, 70-75.

Hinchliffe, A., 1987. *Ab Initio Determination of Molecular Properties*. Taylor and Francis, London, 176s.

Hohenberg P., Kohn W., 1964 .Inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev.B*, 136, 864.871.

Jeffrey, G.A., 1997. *An Introduction to Hydrogen Bonding*. Oxford University Press, 320 s, Oxford, UK.

Jensen, F., 1999. *Introduction to Computational Chemistry*, John Wiley and Sons Ltd, 440–462.

Karlin, KD., and Tyekkerz, L., 1993. *Bioorganic Chemistry of Copper*. Chapman and Hill, NewYork.

- Kim, C. and Yoong-He, L., 1992. Synthesis and evaluation of uracil-6-carboxaldehyde Schiff bases as potential antitumor agents, *Korean J. of Med. Chem.*, 2(1).
- Klayman, D.L., Scovill, J.P., Bartosevich, J.F. and Bruce, J., 1983. *J. Med. Chem.*, 26-35.
- Leach, R.A., 2001. *Molecular Modeling: Principles and Applications*. 2nd Edition, Pearson Education Limited, 744 s, England
- Ledbetter, J.W., 1968. Substituent effects on the tautomerism of Schiff bases. *J. Phys. Chem.* 72, 4111-4115.
- Lipkowitz, K.B., Boyd, D.B., 1990. *Reviews in Computational Chemistry*, 45, New York.
- Mckie, D. & Mckie, C., 1986. *Essentials of Crystallography*, Blackwell Scientific Pub.,s: 329-330, Oxford.
- Merrick, J.P., Moran, D., Radom, L., 2007. An Evaluation of Harmonic Vibrational Frequency Scale Factors. *J. Phys. Chem. A*, 111, 11683-11700.
- Mirabelli, C.K., Hill D.T., Faucette L.F., McCabe F.L., Girard G.R., Bryan D.B., Sutton, B.M., Bartus, J.O., Crooke, S.T. and Johnson, R.K., 1987. Antitumor activity of bis(diphenylphosphino)alkanes, their gold(I) coordination complexes, and related compounds. *J. Med. Chem.*, 30, 2181-90
- Moustakali-Mavridis, I., Hadjoudis, E. & Mavridis, A., 1978. *Acta Cryst.* B34, 3709-3715.
- Niederhoffer, E.C., Timmons, J.H., Martel, A.G., 1984. *Chem. Rev.*, 84-137.
- Omar, M.A., 1975. *Elementary Solid State Physics: Principles and Applications*. Addison & Wesley, 670 s, Lowell.
- Park, S., Mathur, V. K., Planalp, R.P., 1998. Syntheses, Solubilities and Oxygen Absorption Properties of New Cobalt (II) Schiff Base Complexes. *Polyhedron*, 17, 325-330.
- Patel, V. K., Vasanwala, A. M. and Jejurkar, C. R., 1989. Synthesis of mixed Schiff base complexes of Cu (II) and Ni (II) and their spectral, magnetic and antifungal studies. *Indian Journal of Chemistry*, 28A, 719-721.
- Pulay, P., Fogarasi, G., Pang, F., Boggs, J. E., 1979. Systematic ab initio gradient calculation of molecular geometries, force constants, and dipole moment derivatives. *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 2550-2560.

- Scovill, J.P., Klayman, D.L., Lambos, C., Childs, G.E. and Nortsch, J.P., 1984. *J. Med. Chem.*, 27-87.
- Serin, S., ve Gök, Y., 1988. Hidroksi Schiff bazı metal komplekslerinin tekstil boyamacılığında kullanılabilirliğinin incelenmesi. *Doğa*, 12, 325-331
- Sheldrick, G.M., 1997a. *SHELXS97*, Program for the solution of crystal structures.University of Göttingen, Germany.
- Sheldrick, G.M., 1997b. *SHELXL97*, Program for crystal structure refinement.University of Göttingen, Germany.
- Shriver, D. ve Atkins, P., 1999. *Inorganic Chemistry*. Oxford University Press, North Carolina, 800s.
- Solomons, T. W. G. & Fryhle, C. B., 2002. *Organic Chemistry*, 7th Edition, 1260
- Spek, A.L., 2008. *PLATON*, A Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht University,Utrecht,NL
- Stout, G. H. & Jensen, L. H., 1989. *X-Ray Structure Determination*, John Wiley and Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore.
- Tanak, H., 2010. Schiff Bazı ve Nitril İçeren Bazı Moleküllerin Enerjilerinin, Yapılarının ve Elektiriksel Özelliklerinin Deneysel ve Kuramsal Yöntemlerle İncelenmesi. Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 195s.
- Tanak, H., Köysal, Y., Yavuz, M., Büyükgüngör, O., Sancak, K., 2010. Experimental and DFT computational studies on 5-benzyl-4-(3,4-dimethoxyphenethyl)-2H-1,2,4-triazol-3(4H)-one. *J. Mol. Mod.*, 16, 447-457.
- Ünver, H., Yıldız, M., Kiraz, A., Ocak İskeleli, N., Erdönmez, A., Dülger, B., Durlu, T.N., 2005. Spectroscopic studies, antimicrobial activities, and crystal structure of N-[2-hydroxy-1-naphthylidene]3,5-bis(trifluoromethyl)aniline. *J. Chem. Cryst.*,36, 229-237.
- Williams, D. R., 1972. Metals,Ligands,and cancer.*Chem. Rev.*, 72, 203-213.
- Woolfson, M. M., 1979..*An Introduction to X-Ray Crystallography*, Cambridge University Pres, Cambridge.
- Zeishen, W., Zigi, G. and Zhenhuan, Y., 1990. Synthesis, characterization and anticanser activity of L – alanin Schiff base complexes of cooper (II), zinc(II), and cobalt (II) . *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem*, 20 (3), 335 – 344.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Nihal KAN KAYNAR
Doğum Yeri : İnebolu
Doğum Tarihi : 06/01/1984
Medeni Hali : Evli

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Kastamonu Anadolu Öğretmen Lisesi
Lisans : Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Bildigi Yabancı Dil : İngilizce

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR

Kan Kaynar N., Gümüş S., Ağar E., Büyükgüngör O., and Yavuz M., (Z)- 2-Methoxy- N- [(5-nitrothiophen-2-yl)-methylidene] aniline ActaCrystallographica (2012) E68, o393.

Nihal Kan Kaynar., Hasan Tanak., Songül Şahin., Erbil Ağar., Necmi Dege and Metin Yavuz., 2- {(E)- [(4- methylphenyl) imino] methyl}- 4- nitrophenol Structure of Organic Compounds (bekleniyor)