

**BAZI SKUARİK ASİT BİLEŞİKLERİNDE  
HİDROJEN BAĞLARININ İNCELENMESİ VE**

**$[(C_5H_5N_3O)(H_2C_4O_4)]$  BİLEŞİĞİNİN  
ÖZELLİKLERİNİN HESAPLAMALI  
YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ**

**UFUK KORKMAZ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
FİZİK ANABİLİM DALI**

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

**BAZI SKUARİK ASİT BİLEŞİKLERİNDE HİDROJEN BAĞLARININ**  
**İNCELENMESİ VE  $[(C_5H_5N_3O)(H_2C_4O_4)]$  BİLEŞİĞİNİN ÖZELLİKLERİNİN**  
**HESAPLAMALI YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ**

**UFUK KORKMAZ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**FİZİK ANABİLİM DALI**

**AKADEMİK DANIŞMAN**  
**Prof. Dr. Ahmet BULUT**

**SAMSUN – 2009**

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

Bu çalışma jürimiz tarafından 25/12/2009 tarihinde yapılan sınav ile Fizik  
Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Ahmet BULUT

Üye : Prof. Dr. Orhan BÜYÜKGÜNGÖR

Üye : Doç. Dr. Zerrin HEREN

ONAY :

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

...../...../2009

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü  
Prof. Dr. Hasan GÜMÜŞ

**BAZI SKUARİK ASİT BİLEŞİKLERİNDE HİDROJEN BAĞLARININ  
İNCELENMESİ VE [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>O)(H<sub>2</sub>C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)] BİLEŞİĞİNİN ÖZELLİKLERİNİN  
HESAPLAMALI YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ**

**ÖZET**

Bu çalışmada, pirazinekarboksiamid-skuarik asit [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>O)(H<sub>2</sub>C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)] , 2-Amino-6-metil piridin-skuarik asit [(C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>)·0,5(C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)] ve benzil nikotinat-skuarik asit [(C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub>)(HC<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)] bileşiklerinin moleküler ve kristal yapıları, tek kristal X-ışını kırınımı yöntemiyle çözülmüştür. Yapılar, SHELXS-97 (Sheldrick, 1997) programı yardımı ile direkt yöntemler kullanılarak çözülmüş ve SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) programı yardımı ile en küçük kareler yöntemi ile arıtılmıştır. Bu bileşiklerin kırmızı-altı spektroskopisiyle karakteristik özellikleri belirlendi.

[(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>O)(H<sub>2</sub>C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)] bileşiğinde nötral haldeki [H<sub>2</sub>C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>] ile (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>O) birimlerini birbirine bağlayan moleküller arası O – H ... N pozitif /negatif yük destekli hidrojen bağı ((+/-) CAHB) vardır. Kristal istiflenme, moleküller arası hidrojen bağı etkileşimleri ile sağlanır. Monoklinik P 21/c uzay grubuna ait [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>O)(H<sub>2</sub>C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)] kristalinin birim hücre parametreleri ve arıtım sonunda ulaşılan bazı değerler:  $a=6,664(3) \text{ Å}$ ,  $b=7,806(4) \text{ Å}$ ,  $c=19,450(8) \text{ Å}$ ,  $\beta=107,026(3)^\circ$ ,  $V=2563,0(3) (\text{Å}^3)$ ,  $Z=4$ ,  $D_x=1,628 \text{ Mg m}^{-3}$ ,  $\mu=0,14 \text{ mm}^{-1}$ ,  $R=0,035$ ,  $wR=0,110$ ,  $S=1,178$ 'dir.

[(C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>)·0,5(C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)] bileşiğinde [C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> anyonu ile (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>)<sup>+</sup> katyonu arasında N – H ... O moleküller arası hidrojen bağı vardır. Alıcı ve verici atomlar arasındaki bağ uzunluğu farkı (d(D-H)-d(H...A)) daha önce yayınlanmış pozitif/negatif yük destekli hidrojen bağlarından yaklaşık 0,140 Å daha uzun olduğu gözlenmiştir. Kristal istiflenme, moleküller arası hidrojen bağı etkileşimleri ile sağlanır. Monoklinik P 21/c uzay grubuna ait [(C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>)·0,5(C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)] kristalinin birim hücre parametreleri ve arıtım sonunda ulaşılan bazı değerler:  $a=7,254(4) \text{ Å}$ ,  $b=8,285(5) \text{ Å}$ ,  $c=13,945(6) \text{ Å}$ ,  $\beta=111,202(5)^\circ$ ,  $V=781,4(7) (\text{Å}^3)$ ,  $Z=4$ ,  $D_x=1,404 \text{ Mg m}^{-3}$ ,  $\mu=0,10 \text{ mm}^{-1}$ ,  $R=0,038$ ,  $wR=0,102$ ,  $S=1,023$ 'dir.

[(C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub>)(HC<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)] bileşiğinde [H C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>]<sup>-</sup> anyonu ile (C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>O)<sup>+</sup> katyonu arasında moleküller arası N – H ... O ve O – H ... O hidrojen bağları vardır. [H C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>]<sup>-</sup> anyonu iki tane kuvvetli negatif yük destekli hidrojen bağı O – H ... O<sup>-</sup> yaparak, halkalı dimer (kafa kafaya) R<sub>2</sub><sup>2</sup>(10) oluşturmaktadır (Gilli ve ark., 2001). Kristal istiflenme, moleküller arası hidrojen bağı etkileşimleri ile sağlanır. Triklilik P -1 uzay grubuna ait

$[(C_{13}H_{11}NO_2)(HC_4O_4)]$  kristalinin birim hücre parametreleri ve arıtım sonunda ulaşılan bazı değerler:  $a=6,7494(5)$  Å,  $b=7,6612(5)$  Å,  $c=15,7661(12)$  Å,  $\alpha=77,740(6)^\circ$ ,  $\beta=83,292(6)^\circ$ ,  $\gamma=69,989(5)^\circ$ ,  $V=747,69(17)$  (Å<sup>3</sup>),  $Z=2$ ,  $D_x=1,454$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\mu=0,112$  mm<sup>-1</sup>,  $R=0,037$ ,  $wR=0,102$ ,  $S=1,054$ 'dir.

Gaussian 03W ve GaussView 3.0 paket programlarıyla Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT/B3LYP) ve *ab-initio* yöntemler içerisinde Hartree-Fock (HF) metodu fonksiyonelleri kullanılarak 6-31++G(d,p) teori düzeyinde pirazinkarboksiamit-skuarik asit  $[(C_5H_5N_3O)(H_2C_4O_4)]$  molekülünün en kararlı olduğu durumda geometrik optimizasyonu yapılarak yapısal parametreleri (bağ uzunlukları, bağ açıları ve düzlem açıları), infrared titreşim frekans değerleri teorik olarak hesaplandı. Bunun için öncelikle bu molekülün üç boyuttaki yaklaşık geometrisi GaussView 3.0 programında çizildi. Bu çizimler Gaussian 03W paket programında giriş verileri olarak kullanıldı. Teorik olarak hesaplanan frekanslar deneysel frekanslarla karşılaştırılarak hesaplama metotları arasında karşılaştırmalar yapıp hangi metodun deneysel verilere en yakın sonucu verdiği tespit edildi.

**Anahtar Kelimeler:** Skuarik Asit, Hidrojen bağları, X ışınları, DFT, HF, IR spektrumu.

**THEORETICAL INVESTIGATION OF PROPERTIES OF [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>O)(H<sub>2</sub>C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)]  
COMPOUND AND HYDROJEN-BONDS INVESTIGATION AT SOME  
SQUARIC ACID COMPOUNDS**

**ABSTRACT**

In this thesis, molecular and crystal structures of pyrazinecarboxamide-squaric acid [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>O)(H<sub>2</sub>C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)], 2-Amino-6-methyl pyridine-squaric acid [(C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>)·0,5(C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)], benzyl nicotinate- squaric acid [(C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub>)(HC<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)] were elucidated by single crystal X-ray diffraction method. The structures have been solved using direct methods with the program SHELXS-97 (Sheldrick, 1997) and refined by least squares refinement with the program SHELXL-97 (Sheldrick,1997). These complexes have been characterized by infrared spectroscopy.

The compound [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>O)(H<sub>2</sub>C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)] consists of neutral [H<sub>2</sub>C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>] and (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>O) units linked by inter-molecular O–H...N hydrogen bonds of +/- charge asisted hydrogen bond type ((+/-) CAHB). The crystal packing is stabilized by intermolecular hydogen bonding interactions. Parameters related to unit cell and crystallographic refinement process of the crystal structure of [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>O)(H<sub>2</sub>C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)] adopted monoclinic P 21/c space group are given as follows:  $a=6.664(3)$  Å,  $b=7.806(4)$ Å,  $c=19.450(8)$  Å,  $\beta=107.026(3)^\circ$ ,  $V=2563.0(3)$  (Å<sup>3</sup>),  $Z=4$ ,  $D_x=1.628$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\mu=0.14$  mm<sup>-1</sup>,  $R=0.035$ ,  $wR=0.110$ ,  $S=1.178$ .

The compound [(C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>)·0,5(C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)] involves inter-molecular N–H...O hydrogen bonds of (+/-) CAHB type between the [C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> anion and (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>)<sup>+</sup> cation. It is found that the bond distance difference between the donor and acceptor atoms is longer than previously reported values by 0.140 Å. The crystal packing is stabilized by intermolecular hydogen bonding interactions. Parameters related to unit cell and crystallographic refinement process of the crystal structure of [(C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>)·0,5(C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)] adopted monoclinic P 21/c space group are given as follows:  $a=7.254(4)$  Å,  $b=8.285(5)$  Å,  $c=13.945(6)$  Å,  $\beta=111.202(5)^\circ$ ,  $V=781.4(7)$  (Å<sup>3</sup>),  $Z=4$ ,  $D_x=1.404$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\mu=0.10$  mm<sup>-1</sup>,  $R=0.038$ ,  $wR=0.102$ ,  $S=1.023$ .

In the compound [(C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub>)(HC<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)], there are N–H...O and O–H...O hydrogen bonds between the [H C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>]<sup>-</sup> anion and (C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>O) cation. The [H C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>]<sup>-</sup> anions give rise to a head-to-head  $R_2^2(10)$  rings in the crstal structure (Gilli ve ark., 2001). The crystal packing is stabilized by intermolecular hydrogen bonding

interactions. Parameters related to unit cell and crystallographic refinement process of crystal structure of  $[(C_{13}H_{11}NO_2)(HC_4O_4)]$  adopted triclinic P -1 space group are given as follows:  $a=6.7494(5)$  Å,  $b=7.6612(5)$  Å,  $c=15.7661(12)$  Å,  $\alpha=77.740(6)^\circ$ ,  $\beta=83.292(6)^\circ$ ,  $\gamma=69.989(5)^\circ$ ,  $V=747.69(17)$  (Å<sup>3</sup>),  $Z=2$ ,  $D_x=1.454$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\mu=0.112$  mm<sup>-1</sup>,  $R=0.037$ ,  $wR=0.102$ ,  $S=1.054$ .

The geometric parameters (bond lengths, bond angles and torsion angles), vibrational frequencies assignments and chemical shift values of the pyrazinecarboxamide-skuarik acid  $[(C_5H_5N_3O)(H_2C_4O_4)]$  molecule has been theoretically calculated with the performed geometric optimizations by using the Density Functional Theory (DFT/B3LYP) and *ab-initio* Hartree-Fock (HF) functional methods with 6-31++G(d,p) as the basis set in the most stable condition with Gaussian 03W and Gauss View 3.0 packaged softwares. For this reason, approximate geometry of the molecule has been designed and drawn separately in three dimension, using Gauss View 3.0 programme. These geometries were carried out using Gaussian 03W package software. Comparing the theoretically calculated vibrational frequencies with the experimental ones, it has been found the calculation method gives the closer results to the experimental data.

**Keywords:** Squaric Acid ,Hydrogen Bonding, DFT, HF, IR Spectrum

**TEŞEKKÜR**

Yüksek lisans öğrenimim boyunca yapıcı ve öğretici kişiliğiyle destek olan tez danışmanı hocam Sayın Prof. Dr. Ahmet BULUT'a sonsuz saygı ve şükranlarımı sunuyorum.

Katkılarından dolayı Sayın Prof. Dr. Orhan BÜYÜKGÜNGÖR'e ve tez çalışmam süresince bilgi ve tecrübesini esirgemeyen ve yönlendiren Sayın Yrd. Doç. Dr. İbrahim UÇAR'a sonsuz saygı ve şükranlarımı sunuyorum.

Bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen Sakarya Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü Öğretim üyesi Sayın Yrd. Doç. Dr. Yusuf ATALAY'a teşekkürlerimi sunuyorum.

Ayrıca tez yazım sürecinde beni yalnız bırakmayan arkadaşım Tolgay KALYONCU'ya çok teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca her türlü maddi ve manevi destekleriyle her zaman yanımda oldukları için başta annem ve babam olmak üzere bütün aileme ne kadar teşekkür etsem azdır.

## İÇİNDEKİLER

|           |                                                                          |           |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1.</b> | <b>GİRİŞ</b>                                                             | <b>1</b>  |
| 1.1.      | Skuarik Asit                                                             | 2         |
| 1.2.      | Literatür Özeti                                                          | 3         |
| 1.2.1.    | Skuarik Asit için Hidrojen Bağı Etkileşmeleri                            | 4         |
| <b>2.</b> | <b>GENEL BİLGİLER</b>                                                    | <b>5</b>  |
| 2.1.      | Kimyasal Bağlar                                                          | 5         |
| 2.2.      | Hidrojen Bağları                                                         | 6         |
| 2.2.1.    | Kuvvetli, Orta ve Zayıf Hidrojen Bağları                                 | 9         |
| 2.3.      | Çok Kuvvetli Hidrojen Bağları                                            | 11        |
| 2.3.1.    | Pozitif ve Negatif Yük Destekli Hidrojen Bağları                         | 11        |
| 2.3.2.    | Pozitif/Negatif Yük Destekli Hidrojen Bağı ((+/-) YDHB)                  | 13        |
| 2.3.3.    | Polarizasyon Destekli Hidrojen Bağı (PAHB) ya da $\sigma$ -Bağı          |           |
|           | Yardımcılı Hidrojen Bağı                                                 | 14        |
| 2.3.4.    | Rezonans Destekli Hidrojen Bağı ya da $\pi$ -Bağı Destekli Hidrojen Bağı | 15        |
| 2.4.      | X-Işınları                                                               | 19        |
| 2.4.1.    | X-Işını Oluşumu                                                          | 19        |
| 2.4.2.    | X-Işını Kaynakları                                                       | 20        |
| 2.4.3.    | X-Işınlarmın Madde ile Etkileşmesi ve Kırınım                            | 20        |
| 2.4.4.    | Kristal Yapı Analizi                                                     | 22        |
| 2.4.4.1.  | Ağır Atom Modeli (Patterson Yöntemi)                                     | 22        |
| 2.4.4.2.  | Direkt Yöntemler                                                         | 23        |
| 2.4.5.    | Kristal Yapı Arıtımı                                                     | 23        |
| 2.5.      | İnfrared Spektroskopisi                                                  | 25        |
| 2.5.1.    | Klasik Kurama Göre İnfrared Soğurma Ve İnfrared Aktivlik                 | 25        |
| 2.5.2.    | Kuantum Mekanik Teoriye Göre İnfrared Soğurma ve İnfrared Aktivlik       | 26        |
| 2.6.      | Çok Atomlu Moleküllerin Yapabileceği Temel Titreşim Hareketleri          | 28        |
| 2.6.1.    | Gerilme Titreşimleri (Stretching): $\nu$                                 | 29        |
| 2.6.2.    | Grup Frekansları                                                         | 32        |
| 2.6.3.    | Grup Frekanslarına Etkiyen Faktörler                                     | 33        |
| 2.6.4.    | Molekül İçi Etkiler                                                      | 34        |
| 2.6.5.    | Molekül Dışı Etkiler                                                     | 34        |
| <b>3.</b> | <b>MATERYAL VE HESAPLAMA METODLARI</b>                                   | <b>36</b> |

|        |                                                                                                                     |    |
|--------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.1.   | Kullanılan Kimyasallar                                                                                              | 36 |
| 3.2.   | Ölçüm Sistemleri                                                                                                    | 36 |
| 3.2.1. | X-ışını Kırınım Sistemi                                                                                             | 36 |
| 3.2.2. | FT-IR Ölçümleri                                                                                                     | 38 |
| 3.3.   | Moleküler Spektroskopide Kuramsal Hesaplamalar                                                                      | 38 |
| 3.3.1. | <i>Ab-Initio</i> Moleküler Orbital Yöntemleri                                                                       | 38 |
| 3.3.2. | Hartree Fock Öz Uyumlu Alan Teorisi (HF-SCF)                                                                        | 39 |
| 3.3.3. | Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (Density Functional Theory, DFT)                                                      | 39 |
| 3.3.4. | B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi                                                                           | 40 |
| 3.3.5. | Yarı-Deneysel (Semi-Emprical) Moleküler Yöntemler                                                                   | 41 |
| 3.3.6. | LCAO/MO metodu                                                                                                      | 42 |
| 3.4.   | Temel Setlerin Seçimi ve Adlandırılması                                                                             | 42 |
| 3.5.   | Geometrik Optimizasyon ve PES                                                                                       | 45 |
| 3.6.   | Bileşiklerin Sentezlenmesi                                                                                          | 47 |
| 3.6.1. | Pirazinkarboksiamid-Skuarik Asit Bileşiğinin Sentezlenmesi                                                          | 47 |
| 3.6.2. | 2-Amino-6-Methyl Pridin-Skuarik Asit Bileşiğinin Sentezlenmesi                                                      | 47 |
| 3.6.3. | Benzil Nikotinat-Skuarik Asit Bileşiğinin Sentezlenmesi                                                             | 48 |
| 4.     | <b>BULGULAR VE TARTIŞMA</b>                                                                                         | 49 |
| 4.1.   | X-Işını Kırınım Çalışmaları                                                                                         | 49 |
| 4.1.1. | Pirazinkarboksiamid-Skuarik Asit Bileşiğinin Yapı Tayini<br>ve Tartışma                                             | 49 |
| 4.1.2. | 2-Amino-6-Methyl Pridin-Skuarik Asit Bileşiğinin Yapı Tayini<br>ve Tartışma                                         | 54 |
| 4.1.3. | Benzil Nikotinat-Skuarik Asit Bileşiğinin Yapı Tayini<br>ve Tartışma                                                | 58 |
| 5      | <b>PİRRAZİNKARBOKSİAMİD-SKUARIK ASİT BİLEŞİĞİNİN<br/>SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN TEORİK<br/>OLARAK İNCELENMESİ</b> | 63 |
| 5.1.   | Pirazinkarboksiamid-Skuarik Asit Bileşiğinin En Uygun<br>Geometrilere                                               | 63 |
| 5.2.   | Pirazinkarboksiamid-Skuarik Asit Bileşiğinin Yapısal Parametreleri                                                  | 65 |
| 5.3.   | Pirazinkarboksiamid-Skuarik Asit Bileşiğinin Infrared Spektrumları                                                  | 67 |
| 5.4.   | Pirazinkarboksiamid-Skuarik Asit Bileşiğinin Frekanslarının                                                         |    |

|           |                          |           |
|-----------|--------------------------|-----------|
|           | İşaretlenmesi            | 68        |
| <b>6.</b> | <b>IR ÇALIŞMALARI</b>    | <b>72</b> |
| <b>7.</b> | <b>SONUÇ VE ÖNERİLER</b> | <b>76</b> |
| 7.1.      | Sonuç                    | 76        |
| 7.2.      | Öneriler                 | 77        |
|           | <b>KAYNAKLAR</b>         | <b>78</b> |
|           | <b>ÖZGEÇMİŞ</b>          | <b>82</b> |

## SİMGELER VE KISALTMALAR

*Simgeler;*

|                    |                                         |
|--------------------|-----------------------------------------|
| % T                | :Yüzde geçirgenlik                      |
| A                  | :Absorbans                              |
| $\epsilon$         | :Molar soğurma katsayısı                |
| $\nu$              | :Frekans                                |
| $\mu_{\text{eff}}$ | :Etkin manyetik moment                  |
| H                  | :Manyetik alan                          |
| k                  | :Boltzmann sabiti                       |
| $\mu$              | :Manyetik moment                        |
| $\beta$            | :Bohr magnetonu                         |
| e                  | :Elektronun yükü                        |
| $m_e$              | :Elektronun kütlesi                     |
| i                  | :Elektriksel akım şiddeti               |
| E(V)               | :Elektriksel potansiyel                 |
| S                  | :Elektronun spin açısal momentumu       |
| L                  | :Elektronun yörüngesel açısal momentumu |
| $H$                | :Hamiltonien                            |
| c                  | :Işık hızı                              |
| $\lambda$          | :Dalga boyu                             |
| $G$                | :Ters örgü vektörü                      |
| $p(r)$             | :Elektron yoğunluğu                     |
| $F_{hkl}$          | :Yapı çarpanı                           |
| $\vec{A}$          | : Vektör potansiyeli                    |
| $c_{\mu i}$        | : Moleküler orbital açılım katsayı      |

|             |                                                                           |
|-------------|---------------------------------------------------------------------------|
| $D_e$       | : Spektroskopik ayrışma enerjisi                                          |
| $D_0$       | : Dissociation enerjisi                                                   |
| $\delta$    | : Açık bükülme titreşimi                                                  |
| $\delta_s$  | : Makaslanma (scissoring)                                                 |
| $E$         | : Enerji                                                                  |
| $E^J$       | : Elektron-elektron itme enerjisi                                         |
| $E^T$       | : Elektronların hareketinden doğan kinetik enerji terimi                  |
| $E^V$       | : Çekirdek-elektron arasındaki çekimi ifade eden potansiyel enerji terimi |
| $E^{xc}$    | : Değiş-tokuş karşılıklı etkileşim enerjisi                               |
| $e$         | : Elektron yükü ( $1e=1.6.10^{-19}C$ )                                    |
| $\gamma$    | : Düzlem dışı açı bükülmesi (out of plane bending)                        |
| Hartree     | : Hartree birimi (27.192 eV)                                              |
| $\hat{H}$   | : Hamiltoniyen operatörü                                                  |
| $h$         | : Planck sabiti                                                           |
| $\hbar$     | : $h$ Planck sabitinin $2\pi$ 'ye bölümü                                  |
| $J$         | : Çiftlenim sabiti                                                        |
| $k$         | : Boltzman sabiti ( $1.38.10^{-23} J.K^{-1}$ )                            |
| $\chi_e$    | : Anharmoniklik sabiti                                                    |
| $l$         | : Spin kuantum sayısı                                                     |
| $\vec{l}$   | : Açısal momentum vektörü                                                 |
| $\lambda$   | : Dalgaboyu                                                               |
| $m$         | : Magnetik kuantum sayısı                                                 |
| $\mu$       | : Etkin kütle                                                             |
| $\vec{\mu}$ | : Magnetik moment vektörü                                                 |
| $\nu$       | : Frekans, Gerilme titreşimi                                              |
| $\bar{\nu}$ | : Dalga sayısı                                                            |
| $\psi$      | : Dalga fonksiyonu                                                        |
| $R_c$       | : Denge noktası                                                           |
| $r_s$       | : Yoğunluk parametresi                                                    |
| $\vec{R}_0$ | : Ayar orijini (Gauge Origin)                                             |

|          |                      |
|----------|----------------------|
| $\rho$   | : Elektron yoğunluğu |
| $\rho_r$ | : Sallanma (Rocking) |
| $\tau$   | : Burulma (Torsion)  |
| $T$      | : Sıcaklık           |
| $t$      | : Kivırma (Twisting) |
| $V$      | : Potansiyel enerji  |

### Kısaltmalar

|        |                                                                                     |
|--------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| Sk     | :Skuarik Asit                                                                       |
| AO     | : Atomik Orbitaller                                                                 |
| B3LYP  | : Lee-Yang-Parr korelasyon enerjili 3 parametrelili Becke karma Metodu              |
| DFT    | : Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (Density Functional Theory)                         |
| GIAO   | : Ayar içeren atomik orbital (Gauge Including Atomic Orbital)                       |
| GTO    | : Gaussian Tipi Atomik Orbital (Gaussian-type orbitals)                             |
| HF     | : Hartree-Fock                                                                      |
| HF-SCF | : Hartree-Fock öz uyumlu alan teorisi (Hartree-Fock Self Consistent Field)          |
| KBr    | : Potasyum Bromür                                                                   |
| LCAO   | : Atomik Orbitallerin Doğrusal Kombinasyonu (Linear Combination of Atomic Orbitals) |
| MO     | : Moleküler Orbitaller                                                              |
| PES    | : Potansiyel Enerji Yüzeyi                                                          |
| STO    | : Slater Tipi Atomik Orbital                                                        |
| YDHB   | : Yük destekli hidrojen bağı                                                        |
| DBHB   | : Düşük bariyerli hidrojen bağı                                                     |
| PDHB   | : Polarizasyon destekli hidrojen bağı                                               |
| RDHB   | : Rezonans destekli hidrojen bağı                                                   |

## ŞEKİLLER LİSTESİ

|              |                                                                                                                                                                      |    |
|--------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 1.1.   | Skuarik asit ve anyonları                                                                                                                                            | 3  |
| Şekil 1.2.   | Skuarik asitin iyonlaşması                                                                                                                                           | 3  |
| Şekil 1.3.   | Monohidrojen skuarat anyonun oluşturduğu supramoleküler motifler                                                                                                     | 4  |
| Şekil 2.1.   | a) Bir alıcılı hidrojen bağı, b) çatallanmış hidrojen bağı, c) üç kola ayrılmış hidrojen bağı                                                                        | 6  |
| Şekil 2.2.   | Homonükleer hidrojen bağı                                                                                                                                            | 7  |
| Şekil 2.3.   | Heteronükleer hidrojen bağı                                                                                                                                          | 7  |
| Şekil 2.4.   | Molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağı                                                                                                                        | 8  |
| Şekil 2.5.   | DNA baz çiftleri ve protein zincirinde hidrojen bağı.                                                                                                                | 8  |
| Şekil 2.6.   | Pentaklorofenol-amin kristalinin IR titreşim frekansının $\Delta pK_a$ değişim grafiği                                                                               | 11 |
| Şekil 2.7.   | e1, e2 moleküller arası (+) YDHB ve. e3 ise moleküler içi YDHB $[\equiv N \cdots H \cdots N \equiv]^+$                                                               | 12 |
| Şekil 2.8.   | f1-f3 moleküller arası ve moleküler içi (-) YDHB $[-O \cdots H \cdots O-]^-$                                                                                         | 13 |
| Şekil 2.9.   | (+/-) YDHB ya da DBHB                                                                                                                                                | 13 |
| Şekil 2.10.  | Tipik olarak buz alkol, sakarit ve pek çok hidroksileşmiş bileşiklerinde bulunan $\sigma$ -bağı yardımcılı hidrojen bağı                                             | 14 |
| Şekil 2.11.  | Çok kısa hidrojen bağı, $C \equiv C - H \cdots O$ . $\sigma$ -bağı yardımcılı hidrojen bağı, su molekülündeki çekim gücünü artırıl ( $C \cdots O = 3,02 \text{ Å}$ ) | 15 |
| Şekil 2.12.  | Amid, thioamid ve selenoamid rezonans formları                                                                                                                       | 15 |
| Şekil 2.13.  | $\pi$ -bağı destekli hidrojen bağları aracılığıyla amid, thioamid ve selenoamid tarafından oluşturulan zincirler ve çemberler                                        | 15 |
| Şekil 2.14.  | $\beta$ -diketonenollerdeki RDHB                                                                                                                                     | 16 |
| Şekil 2.15.  | Enollerdeki RDHB                                                                                                                                                     | 16 |
| Şekil 2.16.  | Karboksilik asit dimerinin kristal içindeki ana geometrisi. Ortalama $O \cdots O$ mesafesi 2,644 Å dir                                                               | 17 |
| Şekil 2.17.  | $O - H \cdots O$ 'dan başka $\pi$ -bağı destekli hidrojen bağlarına örnekler                                                                                         | 17 |
| Şekil 2.18.. | $R_n$ 'nin moleküller arası ve molekül içinde gösterimi                                                                                                              | 18 |
| Şekil 2.19.  | n=1 için karboksilik (h1,h2) ve fosforik (h3) asitler, n=3 için                                                                                                      |    |

|                    |                                                                                                                                                                                                    |    |
|--------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
|                    | $\beta$ - diketonenoller (k1,k2) ve $\beta$ -enaminones (l1-l3), ve n=5 ve 7 için sırasıyla $\delta$ -diketone (i1) ve $\xi$ -diketone (i2) enoller                                                | 19 |
| <b>Şekil 2.20.</b> | Havası boşaltılmış tüp içerisinde X-ışınlarının oluşumu                                                                                                                                            | 20 |
| <b>Şekil 2.21.</b> | X-ışınlarının madde ile etkileşmesi                                                                                                                                                                | 21 |
| <b>Şekil 2.22.</b> | Bragg saçılması                                                                                                                                                                                    | 21 |
| <b>Şekil 2.23.</b> | Molekül titreşim türleri (a) Simetrik gerilme, (b) Asimetrik gerilme, (c) Açık bükülmesi, (d) Makaslama, (e) Sallanma, (f) Dalgalanma, (g) Kıvrırma, (h) Burulma, (i) Düzlem dışı açı bükülmesi    | 31 |
| <b>Şekil 3.1.</b>  | Temel setlerin adlandırılması                                                                                                                                                                      | 44 |
| <b>Şekil 3.2.</b>  | a) Potansiyel enerji yüzeyi b) Potansiyel enerji yüzeyindeki eyer noktası                                                                                                                          | 45 |
| <b>Şekil 3.3.</b>  | İki atomlu bir molekülde elektronik enerjinin atomlar arası mesafeye bağımlılığı                                                                                                                   | 46 |
| <b>Şekil 4.1.</b>  | Pirazinekarboksiamid-skuarik asit bileşiğinin ORTEP-III çizimi. Yerleşim parametreleri % 50 olasılıkla çizilmiştir. H atomları ise keyfi yarıçaplı küçük kürelerle temsil edilmektedir             | 50 |
| <b>Şekil 4.2.</b>  | [H <sub>2</sub> Sq] ile (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> O) birimlerini birbirine bağlayan moleküller arası pozitif ve negatif yük destekli hidrojen bağları (O – H ... N) gösterimi. | 50 |
| <b>Şekil 4.3.</b>  | Pirazinekarboksiamid-skuarik asit bileşiğinin birim hücrede istiflenmesinde etkin olan <i>hidrojen bağı</i> etkileşmeleri kesikli çizgilerle gösterilmiştir                                        | 51 |
| <b>Şekil 4.4.</b>  | 2-amino-6-metil pridin-skuarik asit bileşiğinin ORTEP-III çizimi. Yerleşim parametreleri % 50 olasılıkla çizilmiştir. H atomları ise keyfi yarıçaplı küçük kürelerle temsil edilmektedir.          | 55 |
| <b>Şekil 4.5.</b>  | 2-amino-6-metil pridin-skuarik asit bileşiğinin birim hücrede istiflenmesinde etkin olan <i>hidrojen bağı</i> etkileşmeleri kesikli çizgilerle gösterilmiştir                                      | 55 |
| <b>Şekil 4.6.</b>  | Benzil nikotinat-skuarik asit bileşiğinin ORTEP-III çizimi. Yerleşim parametreleri % 50 olasılıkla çizilmiştir. H atomları ise keyfi yarıçaplı küçük kürelerle temsil edilmektedir                 | 59 |
| <b>Şekil 4.7.</b>  | [HSk] <sup>-</sup> anyonu ile (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> O) <sup>+</sup> kationunu birbirine bağlayan                                                                           | 59 |

moleküller arası pozitif ve negatif yük destekli hidrojen bağları gösterimi

- Şekil 4.8.** Monohidrojen skuarat anyonunun iki tane kuvvetli (-) YDHB  $O-H\cdots O^-$  yaparak, halkalı dimer (baş başa) yapıda  $R_2^2(10)$  oluşturmaktadır 60
- Şekil 4.9.** Benzil nikotinat-skuarik asit bileşiğinin bileşiğinin istiflenmesinde etkin olan *hidrojen bağı* etkileşimleri birim hücrede kesikli çizgilerle gösterilmiştir 60
- Şekil 5.1.** Pirazinkarboksiamit-skuarik asit bileşiğinin şematik gösterimi 63
- Şekil 5.2.** Pirazinkarboksiamit-skuarik asit bileşiğinin (a) deneysel (b) kuramsal (HF/6-31++G(d,p) modeli ile elde edilen) moleküler yapı 64
- Şekil 5.3.** Pirazinkarboksiamit-skuarik asit bileşiğinin (a) deneysel, (b) teorik IR spektrumu. 68
- Şekil 6.1.** Skuarik asitin IR spektrumu 72
- Şekil 6.2.** 2-Amino-6-metil piridin-skuarik asit bileşiğinin IR spektrumu 73
- Şekil 6.3.** Benzil nikotinat-skuarik asit bileşiğinin IR spektrumu 73

## ÇİZELGELER LİSTESİ

|                              |                                                                                                                        |    |
|------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Çizelge 2.1.</b>          | Molekül içi ve moleküller arası etkileşmelerin karşılaştırılması                                                       | 9  |
| <b>Çizelge 2.2.</b>          | Hidrojen bağlarının sınıflandırılması ve etkileşme tipleri                                                             | 10 |
| <b>Çizelge 2.3.</b>          | Infrared spektral bölge                                                                                                | 28 |
| <b>Çizelge 2.4.</b>          | Bazı grup frekansları                                                                                                  | 33 |
| <b>Çizelge 3.1.</b>          | Bileşiklerde kullanılan moleküller ve özellikleri                                                                      | 36 |
| <b>Çizelge 4.1.</b>          | Pirazinekarboksiamid-skuarik asit kristalinin x-ışını kırınımı ve yapı arıtım verileri                                 | 52 |
| <b>Çizelge 4.2.</b>          | Pirazinekarboksiamid-skuarik asit kristali için seçilmiş bazı geometrik parametreler                                   | 53 |
| <b>Çizelge 4.3.</b>          | Pirazinekarboksiamid-skuarik asit bileşiğinin hidrojen bağları ( $\text{\AA}$ , $^{\circ}$ )                           | 53 |
| <b>Çizelge 4.4.</b>          | 2-amino-6-metil pridin-skuarik asit kristalinin x-ışını kırınımı ve yapı arıtım verileri                               | 56 |
| <b>Çizelge 4.5.</b>          | 2-amino-6-metil pridin-skuarik asit bileşiği için seçilmiş bazı geometrik parametreler.                                | 57 |
| <b>Çizelge 4.6.</b>          | 2-amino-6-metil pridin-skuarik asit bileşiğinin hidrojen bağları ( $\text{\AA}$ , $^{\circ}$ )                         | 57 |
| <b>Çizelge 4.7.</b>          | Benzil nikotinat-skuarik asit kristalinin x-ışını kırınımı ve yapı arıtım verileri                                     | 61 |
| <b>Çizelge 4.8.</b>          | Benzil nikotinat-skuarik asit kristali için seçilmiş bazı geometrik parametreler.                                      | 62 |
| <b>Çizelge 4.9.</b>          | Benzil nikotinat-skuarik asit bileşiğinin hidrojen bağları ( $\text{\AA}$ , $^{\circ}$ )                               | 62 |
| <b>Çizelge 5.1.</b>          | Pirazinkarboksiamit-skuarik asit bileşiğinin temel halde optimumlaştırılmış deneysel ve teorik geometrik parametreleri | 66 |
| <b>Çizelge 5.2.</b>          | Pirazinkarboksiamit-skuarik asit bileşiği için deneysel ve teorik titreşim frekanslarının karşılaştırılması            | 70 |
| <b>Çizelge 5.2. (devamı)</b> | Pirazinkarboksiamit-skuarik asit bileşiği için deneysel ve teorik titreşim frekanslarının karşılaştırılması            | 71 |
| <b>Çizelge 6.1.</b>          | Bileşiklerinin karakteristik IR titreşim frekans değerleri (dalga sayısı: $\text{cm}^{-1}$ ).                          | 74 |
| <b>Çizelge 6.1. (devamı)</b> |                                                                                                                        | 75 |

## 1. GİRİŞ

Maddelerin özellikleri onları oluşturan moleküllerin özelliklerine, moleküllerin özellikleri (fiziksel ve kimyasal) de yapılarında bulundurdıkları atomlar ve atomları bir arada tutan kimyasal bağlara dayanmaktadır. Bir molekülün yapı ve özellikleri belirlenerek onun kimyasal reaksiyon yeteneği ve oluşturduğu maddenin özellikleri hakkında bilgi elde edilir. Bu nedenle moleküllerin yapısının belirlenmesi ve yapı ile özellik arasındaki ilişkilerin araştırılması önemlidir.

Bilimsel araştırmalar molekül içi etkileşimler üzerine yoğunlaşmış olmakla birlikte en önemli doğal biyolojik yapılar moleküller arası etkileşimler sonucu oluşmaktadır. Moleküller arası etkileşimlere; elektrostatik (iyon-iyon, iyon-dipol, dipol-dipol), hidrojen bağı,  $\pi$ - $\pi$  ve Van der Waals etkileşimlerini örnek olarak gösterebiliriz. Bu tür etkileşimler teknolojik açıdan potansiyel uygulama alanlarına sahip olduklarından dolayı oldukça ilgi çekmektedir. Moleküller arası etkileşimler kovalent bağlara göre oldukça zayıf olmalarına karşın karmaşık moleküllerin oluşmasında önemli rol oynarlar ve sentezlenen değişik komplekslerde ayrıntılı olarak incelenmektedirler. Moleküller arası etkileşimler sonucu sentezlenen bazı bileşiklerin supramoleküler yapılar oluşturduğu bilinmektedir. Hidrojen bağlarının etkili olduğu supramoleküler yapılar daha çok dikkat çekmektedir. Skuarik asitin moleküller arası güçlü hidrojen bağları ile oluşmuş polimerik yapıda olduğu bulunduktan sonra yeni organik maddelerin sentezlenmesinde oldukça yaygın bir kullanım alanı bulmuştur.

Bu tez çalışmasında kullandığımız skuarik asitin küçük hacimli, düzlemsel, mükemmel simetrik ve fazla sayıda alıcı-verici atomlara sahip olması supramoleküler yapılanma için oldukça cazip bir molekül olduğunu göstermektedir. Ayrıca skuarik asit türevlerinin doğrusal olmayan optiksel özelliklere sahip olması teknolojik önemini artırmaktadır.

Skuarik asit ve türevlerinden sentezlenen supramoleküllerin bazı teknolojik kullanım alanları aşağıdaki gibi özetlenebilir (Yeşilel, 2004).

- Moleküler anahtar,
- Işığa duyarlı moleküler alıcılar,
- Moleküler teller,
- Güneş pilleri,
- Işık yayıcısı ve toplayıcısı.

Bu tezde, nano boyutta teknolojik yeni ürünlerin oluşması için skuarik asit mlekülünün çeşitli bileşikleri sentezlendi. Bunlar pirazinkarboksiamit-skuarik asit  $[(C_5H_5N_3O)(H_2C_4O_4)]$ , 2-Amino-6-metil pridin-skuarik asit  $[(C_6H_8N_2) \cdot 0,5(C_4O_4)]$  ve benzil nikotinat-skuarik asit  $[(C_{13}H_{11}NO_2)(HC_4O_4)]$  bileşikleridir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları X-ışınları ve IR spektroskopik yöntemleri ile aydınlatılmıştır.

Ayrıca bu çalışma skuarik asitin katı oluşumunda en etkili olan hidrojen bağları için bazı teorik hesaplamaları da kapsamaktadır. Bu amaçla, Gaussian 03W (Frisch ve ark., 2003) ve GaussView (Foresman, 1996) paket programlarının HF ve DFT/B3LYP fonksiyonellerinin 6-31++G(d,p) baz seti ile formülü  $[(C_5H_5N_3O)(H_2C_4O_4)]$  olan pirazinkarboksiamit-skuarik asit bileşiğinin geometrik optimizasyonu yapılarak, yapısal parametreleri, infrared titreşim frekans değerleri teorik olarak elde edildi. Elde edilen teorik değerler, deneysel verilerle karşılaştırıldı.

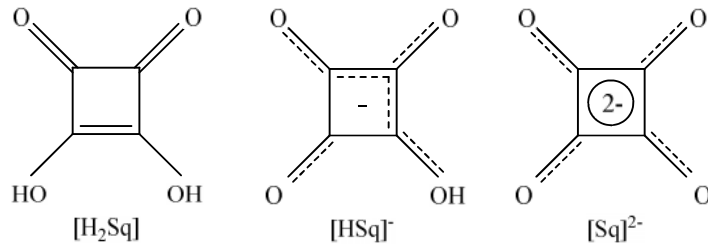
Bu çalışmada sentezlenen skuarik asit bileşiklerinde, skuarik asitin nötral, mono ve danyon biçimlerinin gözlenebilmesi ve skuarik asitin bu biçimleri ile bileşiklerde, supramoleküler yapılanma oluşturmaya katkı sağlayan hidrojen bağı etkileşme türlerinin X-ışını kırınım yöntemi, IR spektroskopisi ve teorik yöntemlerle incelenerek bu bileşiklerin yapıları hakkında ayrıntılı bilgiler elde edilmeye çalışılmıştır.

### 1.1. Skuarik Asit

Skuarik asit (3,4-dihidroksi-3-siklobüten-1,2-dion;  $H_2C_4O_4$ ,  $H_2Sk$ ), oksokarbonlar sınıfının bir üyesidir ve ilk olarak 1959 yılında Sidney Cohen ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir (Cohen ve ark., 1959). Oksokarbonlar, yapılarında karbon atomlarına bağlı karbonil grupları veya enolik oksijen bulunduran organik bileşikler olup ilginç elektronik ve titreşim özelliklerine sahiptirler (Lopes ve ark., 2001; Nazari, 2006). Tek halkalı danyonlar,  $C_nO_n^{2-}$  ( $3 \leq n \leq 6$ ) ve protonlanmış biçimleri oksokarbon ailesi içinde önemli yer teşkil etmektedir (Cortadellas ve ark., 2006). Bu bileşikler yüksek simetrikli halkalı yapıya ve önemli derecede elektron delokalizasyonuna sahiptir. Elektron delokalizasyonu, kristal paketlemede önemli rol oynayan ve halkalar arasında gerçekleşen  $\pi$ - $\pi$  etkileşmelerini mümkün kılar. Son yıllarda oksokarbonlar, özellikle zengin hidrojen alıcı ve verici atomlara sahip olmaları nedeniyle supramoleküler yapılar oluşturmada kristal mühendisliğinin de cazibe merkezi olmuşlardır (Lam ve ark., 2000; Stéfanos ve ark., 2005).

Skuarik asit hidrojen bağ oluşumunda etkili olan eşit sayıda alıcı ve verici atoma sahip olduğundan iki ve üç boyutlu supramoleküler yapılanmada eşsiz bir rol oynar. Skuarik asidin dört üyeli halkaya sahip olması bağ açılarının gergin olduğunu ortaya koymaktadır. Skuarik asitteki C-C-C açısı  $90^\circ$  iken C-C-O açısı  $135^\circ$  dir.

Skuarik asit organik tuzlarında nötral, mono ve dianyon biçiminde kristallenebilmektedir (Şekil 1.1 ) (Mathew, 2002).

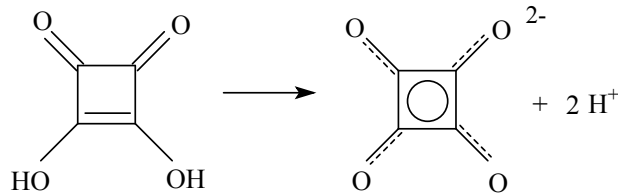


**Şekil 1.1.** Skuarik asit ve anyonları

Skuaramid, skuarilyum boya ve skuarinler gibi skuarik asit türevleri önemli derecede lineer olmayan optiksel özelliklere sahiptir. Bu fiziksel özelliklerinden dolayı frekans çiftlenmesi, holografik depolama ve optiksel düğmeleme için oldukça çekici organik moleküllerdir. Ayrıca boya, farmakoloji, fotografi ve polimerizasyon süreçlerinde temel madde olarak kabul edilmiştir. Fareler üzerinde yapılan bir araştırmaya göre, skuarik asit ve skuarik asit dibütıl esterinin tıpta Alopecia Areata olarak bilinen saç dökölmesine karşı etkili olduğu belirlenmiştir. Bunun yanında, skuarik asitin büyük organik moleküllerin oluşturulmasında önemli bir temel madde olduğu görölmüştür (Uçar, 2007).

## 1.2. Literatür Özeti

Skuarik asit kuvvetli ( $pK_1=0,5$ ,  $pK_2=3,5$ ) bir asittir ve dianyonu ( $C_4O_4$ )<sup>2-</sup> simetrik bir yapı ( $D_{4h}$ ) göstermektedir (Semmingen, 1973; Huo ve ark., 2005) (Şekil 1.2).



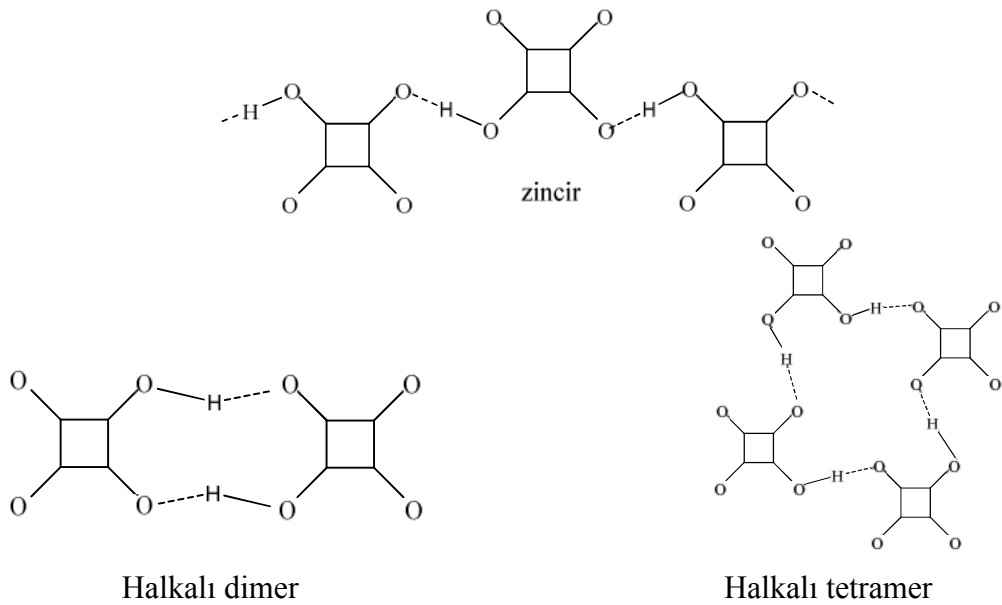
**Şekil 1.2.** Skuarik asitin iyonlaşması

Skuarik asit ilk defa 1959 yılında sentezlenmiş olmasına karşın, skuarat liganının koordinasyon kimyası tüm ayrıntıları ile son yirmi yılda incelenmeye başlanmıştır (Xanthopoulos ve ark., 1993; Modéc ve ark., 2003).

Skuarik asidin tamamlayıcı iyon olarak davrandığı karışık liganlı komplekslerde literatürde oldukça fazladır (Uçar ve ark., 2004; Yeşilel ve ark., 2006).

### 1.2.1. Skuarik Asit için Hidrojen Bağı Etkileşimleri

Skuarik asitte iki verici O-H grupla birlikte iki karbonil alıcısı bulunurken, monoanyon yapıda bir verici ve üç proton alıcısı vardır. Üç farklı durumda da yapı belli bir derecede delokalizasyona sahip iken, dianyon biçimi en fazla elektron delokalizasyonuna sahiptir (Uçar ve ark., 2004). Tek hidrojenli skuarat anyonu  $\text{HSq}^-$  supramoleküler yapılanmalar için çok ilginç bir moleküldür. Braga ve arkadaşları (2002), lityum, sodyum, potasyum ve sezyum hidrojen skuarat moleküllerinde anyonlar arasında oluşan kuvvetli negatif yük destekli hidrojen bağlarını ve  $\pi$ - $\pi$  etkileşmelerini sistematik incelemiştir.  $\text{HSq}^-$  kuvvetli hidrojen bağları ile zincir (kafa kuyruk), halkalı dimer (kafa kafaya) veya halkalı tetramer (kafa kafaya) şeklinde supramoleküler motifler oluşturabilmektedir (Şekil 1.3 ) (Bertolasi ve ark., 2001). Gilli ve arkadaşları (2001), tarafından  $\text{H}_2\text{Sq}$  ve  $\text{HSq}^-$  içeren polianyonik supramoleküler yapılar sentezlenmiş ve oluşan hidrojen bağlarını çeşidi ve kuvveti ayrıntılı biçimde incelemiştir.



**Şekil 1.3.** Monohidrojen skuarat anyonun oluşturduğu supramoleküler motifler

## 2. GENEL BİLGİLER

Sentezlenen skuarik asit bileşiklerinin yapısal ve fiziksel özelliklerinin incelenmesi yanında bu bileşiklerin supramoleküler davranışlarının oluşumunda etkili olan hidrojen bağları üzerinde durulmuştur. Hidrojen bağlarına geçmeden önce kimyasal bağların genel bir özetinden bahsedelim.

### 2.1. Kimyasal Bağlar

Tüm atomlar, moleküler yapıda birbirlerine kimyasal bağ ile bağlanmıştır. Atom veya atom gruplarını belirli bir uzaklıkta ve bir arada tutan çekim kuvveti **kimyasal bağ** olarak adlandırılır. Tüm bağlanmalar, çekirdekler ve elektronlar arasındaki elektrostatik etkileşmenin bir sonucudur. Atomlar arasındaki bağlanmanın ne şekilde olacağı en yüksek enerji düzeyindeki elektronlar tarafından belirlenir. Bir moleküldeki atomların uzayda diziliş şekilleri, bileşiklerin kimyasal ve fiziksel özellikleri atomlar arası kuvvetler ile açıklanır.

Kimyasal bağlar molekül içi ve moleküller arası bağlar olarak iki gruba ayrılır. Molekül içi bağlar da iyonik bağ, kovalent bağ ve metalik bağ olmak üzere üç gruba ayrılır.

Moleküller arası etkileşmeleri; etkileşme türü ve kuvvetini dikkate alarak gruplandırabiliriz. Dipol-Dipol etkileşimleri, van der Waals etkileşmeleri ve hidrojen bağları olmak üzere üçe ayrılır.

*Dipol-Dipol etkileşimleri:* Gaz halinin dışında moleküller birbirlerini iterler ya da çekerler. Bu çekme ve itmeler, başlıca dipol-dipol etkileşmelerden kaynaklanır. Zıt yükler arasında bir çekme, aynı yükler arasında ise itme oluşur ve bunun sonucunda **dipolleşme** oluşur.

*Van der Waals etkileşmeleri:* Apolar moleküllerin komşu moleküllerin etkisinde kalmasıyla yük yoğunluğu dağılımlarında kısa süreli değişimler olur. Bu değişimler sonucu, molekülde geçici dipol oluşur. Bunun sonucu olarak da moleküller arasında çok zayıf elektrostatik çekim kuvvetleri doğar. Bu tür etkileşimlere Van der Waals etkileşimi adı verilir. London kuvvetleri olarak da bilinen bu kuvvetler, moleküller arasındaki en zayıf bağlardır.

Tez konumuz ile ilişkili olduğundan hidrojen bağları aşağıda ayrıntılı olarak incelenmiştir.

## 2.2. Hidrojen Bağları

Elektronegatif atoma bağlı bir hidrojen atomu ile paylaşılmamış elektron çifti içeren bir başka elektronegatif atom arasındaki etkileşim olarak bilinir.. Hidrojen bağları genellikle F,O,N,Cl ve S gibi elektronegatif atomlar arasında oluşur.

Bir molekülün kısmi pozitif yüklü H atomu, diğer molekülün elektronegatif atomun ortaklanmamış elektron çifti tarafından çekilir ve aralarında güçlü bir etkileşim meydana gelir ki bu etkileşme **hidrojen bağı** olarak adlandırılır.

Hidrojen bağı genel olarak  $D-H \cdots A$  şeklinde tanımlanır. Bu gösterimde:

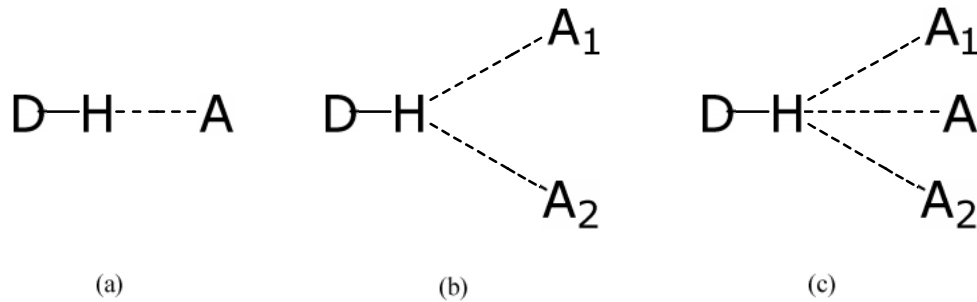
**D:Donör (verici)**

**A:Akseptör (alıcı)**

şeklinde ifade edilir.

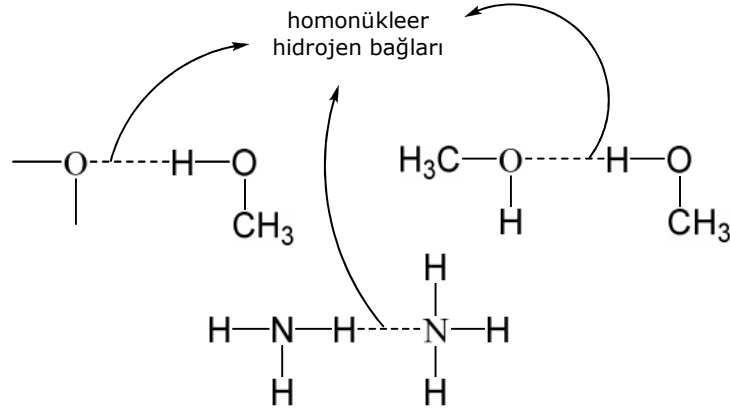
Hidrojen bağının oluşabilmesi için  $H \cdots A$  mesafesinin, H ve A atomlarının van der Waals yarıçapının toplamından daha büyük olması gerekir (Bondi, 1964). Eğer mesafe limiti kullanılacaksa  $H \cdots A$  mesafesi  $1,2 \leq d(H \cdots A) \leq 3,2$  Å aralığında olmalıdır (Jeffrey, 1964). Bağlanma enerjisi  $\approx 0,2 \leq E_{HB} \leq 45$  kcal mol<sup>-1</sup> ve açisal sınırlama ise  $(D-H \cdots A) > 90^\circ$  veya daha katı olarak  $> 110^\circ$  olmalıdır.

Basit bir hidrojen bağında verici atom bir alıcı atom ile etkileşir. Hidrojen bağı uzun mesafeli olduğunda, bir verici aynı anda iki veya üç alıcı ile etkileşebilir. Teorik olarak üçten fazla alıcılı hidrojen bağı olabilir, ancak bunlara çok nadiren rastlanabilir çünkü alıcı atomların büyük uzaysal sıklıkta bulunmalarına ihtiyaç vardır. İki kola ayrılmış veya çatallanmış (bifurcated) ve üç kola ayrılmış (trifurcated) terimleri bu tür hidrojen bağları için sıkça kullanılmaktadır (Şekil 2.1).

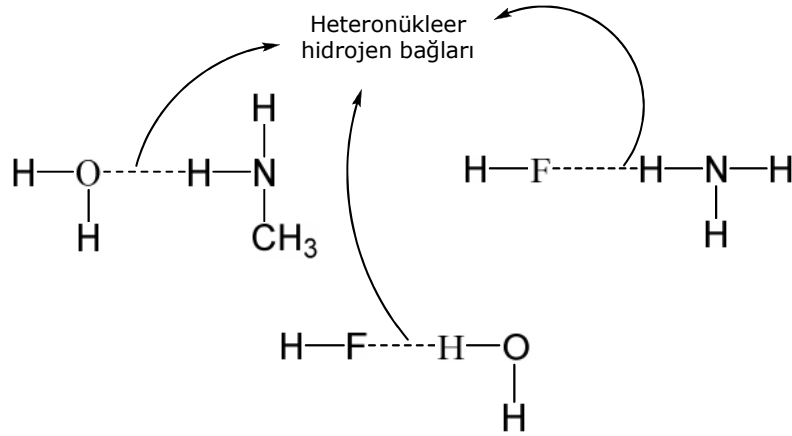


**Şekil 2.1.** a) Bir alıcılı hidrojen bağı, b) çatallanmış hidrojen bağı, c) üç kola ayrılmış hidrojen bağı (Jeffrey, 1964)

Hidrojen bağı oluşumunda verici ve alıcı atomlar aynı atomlar ise oluşan bağ **homonükleer hidrojen bağı**, farklı ise **heteronükleer hidrojen bağı** olarak adlandırılır (Şekil 2.2 ve Şekil 2.3).



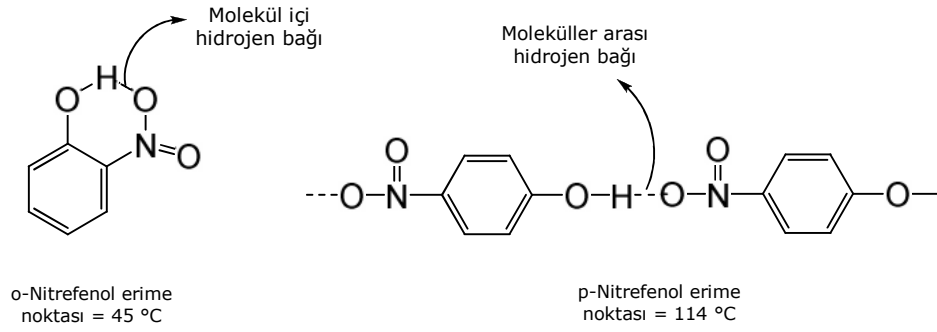
**Şekil 2.2.** Homonükleer hidrojen bağı



**Şekil 2.3.** Heteronükleer hidrojen bağı

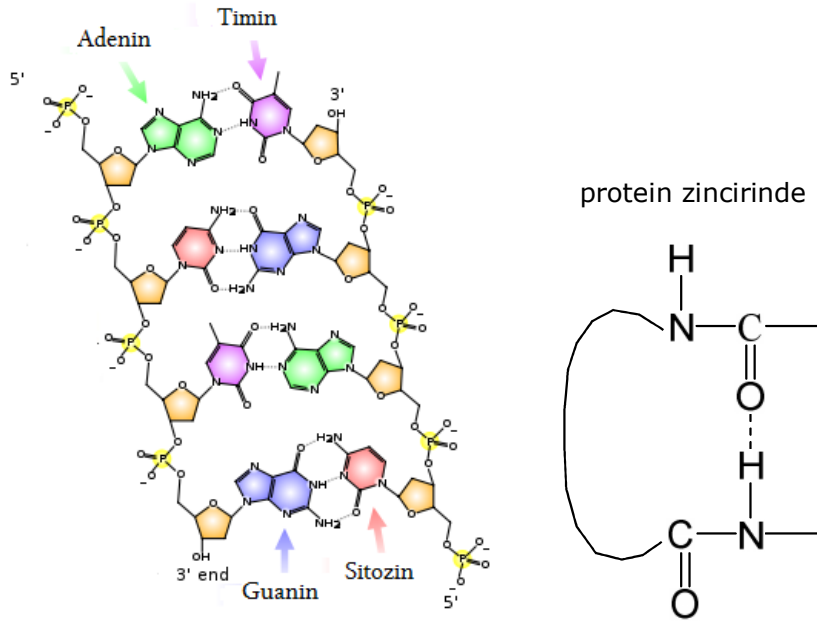
*Hidrojen Bağının Bazı Özellikleri:*

- Hidrojen bağları bir bileşiğin kaynama noktasının yükselmesine neden olur.
- Hidrojen bağları yalnız moleküller arasında meydana gelmezler, molekül içi hidrojen bağları da oluşabilir. Molekülde hidrojen bağlarını oluşturacak atomlar mevcut ve uygun geometride bulunuyorlarsa molekül içi hidrojen bağları meydana gelebilir. Bu tür moleküller, moleküller arası hidrojen bağları yapan izomerlerine göre daha düşük kaynama ve erime noktası gösterilir (Şekil 2.4).



**Şekil 2.4.** Molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağı

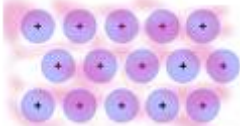
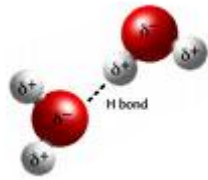
- Hidrojen bağları bileşiklerin suda çözünürlüğünü artırır.
- Büyük moleküllerin kendilerine özgü düzenli biçimlerinde tutulmalarını sağlar. Örneğin bitkisel ve hayvansal hücrelerin genetik materyali olan DNA molekülündeki baz çiftlerini hidrojen bağları bir arada tutar. Proteinlerin yapısındaki hidrojen bağları da molekülü düzenli bir şekilde tutar (Şekil 2.5).



**Şekil 2.5.** DNA baz çiftleri ve protein zincirinde hidrojen bağı

Molekül içi ve moleküller arası etkileşmelerin karşılaştırılması Çizelge 2.1’de verilmiştir.

**Çizelge 2.1.** Molekül içi ve moleküller arası etkileşmelerin karşılaştırılması

| Etkileşme                              | Modelleme                                                                           | Etkileşen fiziksel Nicelikler              | Enerji (kJ.mol <sup>-1</sup> ) | Örnek                                   |
|----------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------------|
| <b>Molekül içi</b>                     |                                                                                     |                                            |                                |                                         |
| <b>İyonik</b>                          |    | Kasyon-Anyon                               | <b>400-4000</b>                | <b>NaCl</b>                             |
| <b>Kovalent</b>                        |    | Çekirdek-paylaşılmış elektron çifti        | <b>150-1100</b>                | <b>H-H</b>                              |
| <b>Metalik</b>                         |    | Kasyonlar-delokalize olmuş elektronlar     | <b>75-1000</b>                 | <b>Au</b>                               |
| <b>Moleküller arası</b>                |                                                                                     |                                            |                                |                                         |
| <b>H-Bağı</b>                          |  | Polar hidrojen-Yüklü dipol                 | <b>10-40</b>                   | <b>OH<sub>2</sub>... OH<sub>2</sub></b> |
| <b>Dipol-Dipol</b>                     |  | Yüklü dipoller                             | <b>5-25</b>                    | <b>I - Cl ... I - Cl</b>                |
| <b>Dispersiyon (Van der Waals)</b>     |                                                                                     |                                            |                                |                                         |
| a)Dipol-İndüklenmiş dipol              |  | Yüklü dipol-polarize olmuş elektron bulutu | <b>3-15</b>                    | <b>H - Cl ... H - Cl</b>                |
| b) İndüklenmiş Dipol-İndüklenmiş Dipol |  | Polarize olmuş elektron bulutları          | <b>0,05-2</b>                  | <b>F - F ... F - F</b>                  |

### 2.2.1. Kuvvetli, Orta ve Zayıf Hidrojen Bağları

Hidrojen bağı çok kuvvetli durumda kovalent karakterde olurken, çok zayıf olduğunda van der Waals etkileşmesi karakterinde özellik gösterir. Gerçekte hidrojen bağı sürekli kovalent, saf iyonik, kasyon- $\pi$  ve van der Waals gibi etkileşme türlerine geçiş özelliği gösterir. Elektrostatik doğası bazı durumlarda baskın iken bazılarında

baskın değildir.  $H \cdots A$  mesafesi, tüm hidrojen bağlarında atomların van der Waals yarıçapları toplamından daha küçük değildir.

Hidrojen bağı sınıflandırılırken bağ enerjisi ya da bağ uzunluğuna göre kuvvetli, orta veya zayıf mı olduğu moleküler içi veya moleküller arası bağ mı yaptığı, homonükleer ( $X-H \cdots X$ ) veya heteronükleer mi ( $X-H \cdots Y$ ) olduğu, hidrojenin kaç tane atomla bağ yaptığı, proton durumlarının simetrik ya da asimetrik mi olduğu ve bağlar arasındaki açının doğrusal ya da eğrisel mi olduğu durumlar incelenerek sınıflandırma yapılır.

Kural olarak homonükleer hidrojen bağları heteronükleer bağlardan, iki kola ayrılmış bağlar çok kollu bağlardan, doğrusal bağlarda eğrisel bağlardan daha kuvvetli davranma eğilimindedir.

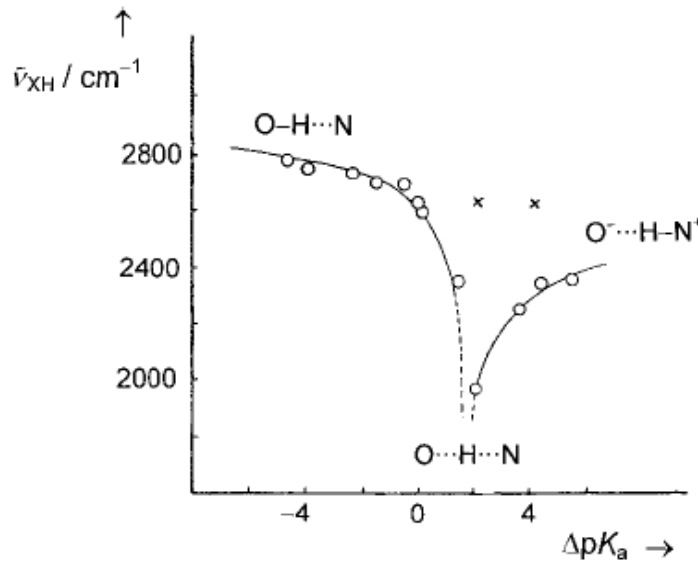
G.A. Jeffrey'in yaptığı bir sınıflandırmaya göre 4 -15 kcal mol<sup>-1</sup> enerji aralığında su veya karbonhidrat molekülleri arasındaki hidrojen bağ etkileşmesine benzeyenler orta derecede kuvvetli hidrojen bağları, bu bağ enerjisinden yüksek ve düşük olan hidrojen bağları ise sırayla kuvvetli ve zayıf olarak adlandırılmıştır. Aşağıda bu sınıflandırma ile ilgili bilgiler Çizelge 2.2'de verilmiştir.

**Çizelge 2.2.** Hidrojen bağlarının sınıflandırılması ve etkileşme tipleri (Jeffrey, 1964)

|                                                        | Kuvvetli                                                                    | Orta                                                                                 | Zayıf                                                                                            |
|--------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Etkileşme tipi                                         | Çoğunlukla Kovalent                                                         | Çoğunlukla Elektrostatik                                                             | Elektrostatik/ Dispersiyon                                                                       |
| Bağ uzunluğu (Å)                                       | $D-H \approx H \cdots A$                                                    | $D-H < H \cdots A$                                                                   | $D-H \ll H \cdots A$                                                                             |
| $H \cdots A$ (Å)                                       | 1,2-1,5                                                                     | 1,5-2,2                                                                              | 2,2-3,2                                                                                          |
| $D \cdots A$ (Å)                                       | 2,2-2,5                                                                     | 2,5-3,2                                                                              | 3,2-4,0                                                                                          |
| Bağ açısı(°)                                           | 165-180                                                                     | 130-180                                                                              | 90-150                                                                                           |
| Bağ enerjisi(kcal mol <sup>-1</sup> )                  | 14-40                                                                       | 4-15                                                                                 | <4                                                                                               |
| IR kayması $\Delta\nu_{DH}$ (cm <sup>-1</sup> )        | %25                                                                         | %10-25                                                                               | <%10                                                                                             |
| <sup>1</sup> H-NMR'da gözlenen aşağı alana kayma (ppm) | 14-22                                                                       | <14                                                                                  | -                                                                                                |
| Örnekler                                               | 1.Kuvvetli asitler<br>Veya bazların gaz Fazı dimerleri<br>2.HF kompleksleri | 1.Asitler<br>2.Fenoller<br>3.Alkoller<br>4.Hidratlar<br>5.Bütün biyolojik Moleküller | 1.Zayıf asit veya Bazların gaz fazı Dimerleri<br>2. $C-H \cdots O/N$ Bağları<br>$C-H \cdots \pi$ |

### 2.3. Çok Kuvvetli Hidrojen Bağları

Orta ve zayıf hidrojen bağlarının tersine kuvvetli hidrojen bağları kovalent karakterlidir ve özel bir tartışma konusudur (Gilli ve ark., 1994). Kuvvetli hidrojen bağı ile ilgili çalışmaları, çözelti ortamında titreşim çalışmalarını içeren spektroskopistler başlatmışlar ancak son zamanlarda yapısal kimyacılar da bu çalışmalarda yerlerini almışlardır. Kuvvetli hidrojen bağları, ancak alıcı ve verici gruplara ait  $pK_a$  (asitlik sabiti) değerleri birbirine yakın ise oluşabilir.  $pK_a$  değerleri çok farklı ise ya orta derecede kuvvetli  $X-H\cdots Y$  ya da iyonik  $X^-\cdots H-Y^+$  hidrojen bağı oluşur. Şekil 2.6'da pentaklorofenol-amin kristalinin IR titreşim frekansının  $\Delta pK_a$  bağılı değişim grafiği görülmektedir. X sembolü; dağılımın ortalamasına çok uzak değerleri alan verileri temsil eder. Çok kuvvetli hidrojen bağları sadece  $\Delta pK_a$ 'nın kritik bölge değerinde oluşabilir (Steiner., 2002).



**Şekil 2.6.** Pentaklorofenol-amin kristalinin IR titreşim frekansının  $\Delta pK_a$  bağılı değişim grafiği (Steiner., 2002)

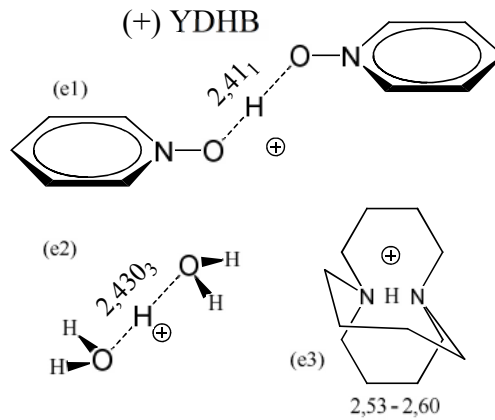
Kuvvetli hidrojen bağları değişik sınıflarda gruplandırılmıştır. Bu kısımda bu gruplandırmalarla ilgili ayrıntılı bilgi verilecektir.

#### 2.3.1. Pozitif ve Negatif Yük Destekli Hidrojen Bağları

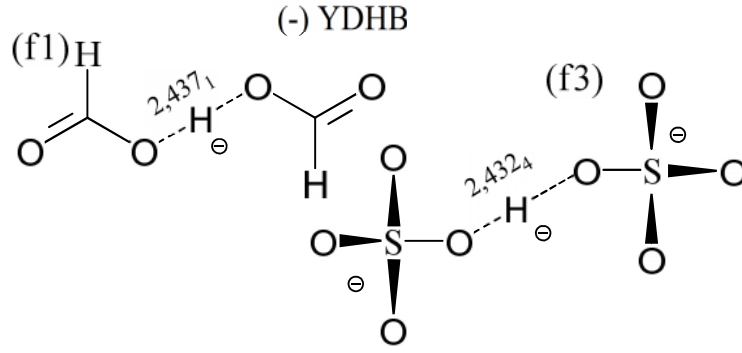
Asit - baz kombinasyonları en başta gelenidir. Tam bir  $\Delta pK_a$  [ $\Delta pK_a = pK_a(A) - pK_a(D)$ ] eşleşmesi söz konusudur ve proton transferi kimyasal olarak özdeş durumlar

oluşturur (  $X-H\cdots X^- \leftrightarrow X^- \cdots H-X$  veya  $X^+-H\cdots X \leftrightarrow X \cdots H-X^+$  ). Gilli ve arkadaşları bu kategorileri negatif (-) YDHB ve pozitif yük destekli hidrojen bağları (+) YDHB olarak adlandırdılar ve sentezledikleri değişik bileşiklerde bu konu üzerinde deneysel ve teorik araştırmalar yaptılar (Gilli ve ark., 2000; Gilli ve ark., 2001). Kuvvetli hidrojen bağları hem moleküller arası hem de molekül içinde yapılanabilirler. Şekil 2.7’de e1 ve e2 moleküller arası (+) YDHB  $[ \equiv O \cdots H \cdots O \equiv ]^+$  görülmektedir. Bağ enerjisi 31-32 kcal mol<sup>-1</sup> civarında ve  $d(O \cdots O) = 2,36-2,43$  Å olup; doğrusal, proton merkezli ve çok kuvvetli H-bağı sınıfındadır. Çoğunlukla bir proton tarafından köprü vazifesi üstlenilmiş 2 oksijenli moleküllerce (H<sub>2</sub>O, R<sub>2</sub>O, Me<sub>2</sub>SO, pridin-N-oksit vb.) oluşmaktadır. e3 ise moleküler içi (+)YDHB  $[ \equiv N \cdots H \cdots N \equiv ]^+$ . Bağ enerjisi 25 kcal mol<sup>-1</sup> civarında ve  $d(N \cdots N) = 2,47-2,74$  Å olup; doğrusal, neredeyse proton merkezli ve kuvvetli H-bağıdır.

Molekül içi kuvvetli hidrojen bağları hidrojenmaleat ve hidrojenpetalat anyonlarda ayrıca proton tamponlu katyonlarda gözlenmiştir. Şekil 2.8 de f1-f3 moleküller arası ve moleküler içi (-)YDHB  $[ -O \cdots H \cdots O - ]^-$  görülmektedir. Bağ enerjisi 30-31 kcal mol<sup>-1</sup> civarında ve  $d(O \cdots O) = 2,38-2,50$  Å olup; çok kuvvetli, doğrusal ve proton merkezli H-bağıdır. Moleküller arası  $[RCOO \cdots H \cdots OOCR]^-$  ve  $[O_n XO \cdots H \cdots OXO_n]^-$  asit karboksilatlar ve inorganik asit tuzlarındaki bağları tarafından ya da hidrojenmaleat içinde çok kısa moleküler içi  $[ -O \cdots H \cdots O - ]^-$  bağ tarafından oluşur. (Llamas ve ark., 1994).



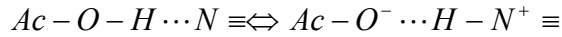
**Şekil 2.7.** e1, e2 moleküller arası (+) YDHB ve e3 ise moleküler içi (+) YDHB  $[ \equiv N \cdots H \cdots N \equiv ]^+$



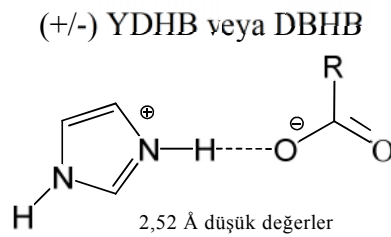
Şekil 2.8. f1-f3 moleküller arası ve moleküler içi (-) YDHB  $[-O \cdots H \cdots O-]^-$

### 2.3.2. Pozitif/Negatif Yük Destekli Hidrojen Bağı ((+/-) YDHB)

Şekil 2.9’da  $d(N \cdots O) \leq 2,66 \text{ Å}$  olan  $N-H \cdots O/O-H \cdots N$  yük destekli hidrojen bağları üzerine yapılan CSD (Cambridge Structure Database) araştırmasına göre yaklaşık 300 H-bağının büyük çoğunluğu ne (+) YDHB ne de (-) YDHB sınıfına girmedigi; sadece çok küçük bir bölümün kuvvetli hidrojen bağı yapmış (+) YDHB ya da (-) YDHB olarak sınıflandırılacağı görülmüştür. Bu H-bağlarının çok büyük çoğunluğunun asit-baz dengesi ile yakından ilişkili olduğu anlaşılmıştır.



Burada  $N \equiv$  organik (sık sık aromatik) baz ve AcOH grubu ise organik (karboksil, fenol, skuarik vb.) ya da inorganik (çoğunlukla fosforlu) bir asittir. Bu bağ türünde, protonun konumu ( $O-H \cdots N$  ya da  $O^- \cdots H-N^+$ ) yapıya katılan asit ve bazların  $pK_a$  değerleri ile yakından ilgilidir. Çok kuvvetli H-bağları sadece  $\Delta pK_a$ ’nın sıfıra yaklaştığı değerlerde oluşmaktadır. Bu durumda  $N \cdots O$  mesafesi,  $O^- \cdots H-N^+$  ve  $O-H \cdots N$  H-bağları için sırasıyla 2,532 ve 2,540 Å kadar kısa mesafelerde sınıflandırılır. Bu sınıfa ait olan asit-baz H-bağına (+/-) YDHB denir. Ancak literatürde temel olarak tuz köprüsü ya da düşük bariyerli hidrojen bağı (DBHB) denir (Giacovazzo ve ark., 2002).

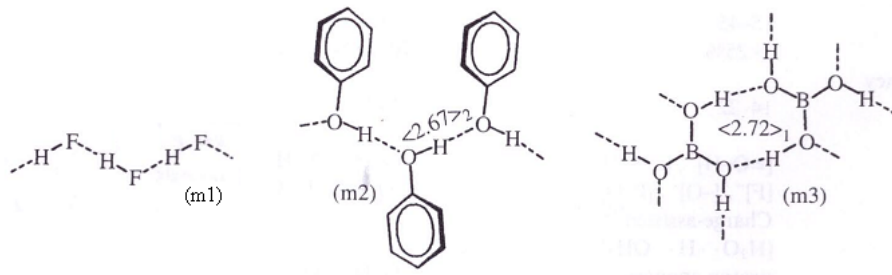


Şekil 2.9. (+/-) YDHB ya da DBHB

### 2.3.3. Polarizasyon Destekli Hidrojen Bağı (PDHB) ya da $\sigma$ -Bağı Yardımcılı Hidrojen Bağı

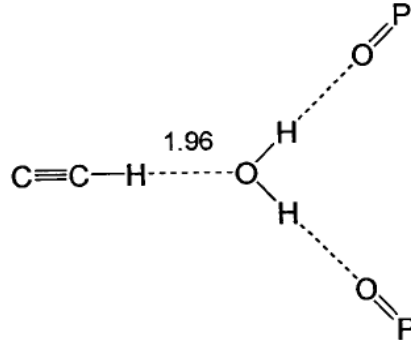
$X^{\delta-} - H^{\delta+}$  şeklindeki bir grup  $X^{\delta-} - H^{\delta+} \cdots A^{\delta-}$  hidrojen bağı oluşturursa, polar grubun polaritesi daha da artar. Benzer şekilde iki polar grubun hidrojen bağı yapması durumunda da bu iki polar grubun polaritesi artar,  $Y^{\delta-} - H^{\delta+} \cdots X^{\delta-} - H^{\delta+}$ . Bu nedenle en az iki hidrojen bağı yapmış bir zincirde,  $Y - H \cdots X - H \cdots A$ , her iki grupta daha güçlü polar olurlar. Bu etki “ $\sigma$ -bağı yardımcı hidrojen bağı” olarak adlandırılır, çünkü yükler  $X - H$   $\sigma$ -bağına doğru akar. Aynı zamanda bu etki “polarizasyon destekli hidrojen bağı (PDHB)” olarak da ifade edilebilir (Steiner., 2002).

$\sigma$ -bağı yardımcı hidrojen bağı polar grupları yönlendirir. Bu yönlendirici etki  $X - H \cdots X - H \cdots X - H$  zincirlerin ve halkaların, özellikle  $X=O$  için ve aynı zamanda  $X=N$  ya da  $S$  için oluşmasına neden olur. Şekil 2.10 da tipik olarak buz alkol, sakarit ve pek çok hidroksileşmiş bileşikler bulunan  $\sigma$ -bağı yardımcı hidrojen bağı  $\cdots O - H \cdots O - H \cdots O - H \cdots$  zincirleri tarafından temsil edilmektedir.  $O \cdots O$  kontak mesafesi 2,65 - 2,75 Å civarındadır (Giacovazzo ve ark., 2002).



**Şekil 2.10.** Tipik olarak buz alkol, sakarit ve pek çok hidroksileşmiş bileşikler bulunan  $\sigma$ -bağı yardımcı hidrojen bağı (Giacovazzo ve ark., 2002)

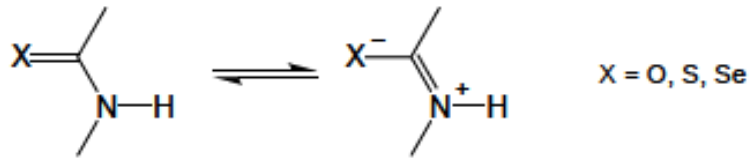
Su molekülünün polaritesi,  $O = P$  grupları tarafından artırılır. Polaritesi artmış olan su molekülleri, kendisiyle hidrojen bağı yapmış  $C - H$  grubundaki hidrojenle daha kuvvetli bir dipolar etkileşmeye girerek kuvvetli hidrojen bağı etkileşmesine sebep olur (Şekil 2.11). Bu kısa hidrojen bağı asetilen tipi vericilerde bulunmuş en kısa mesafedir (Steiner., 2002).



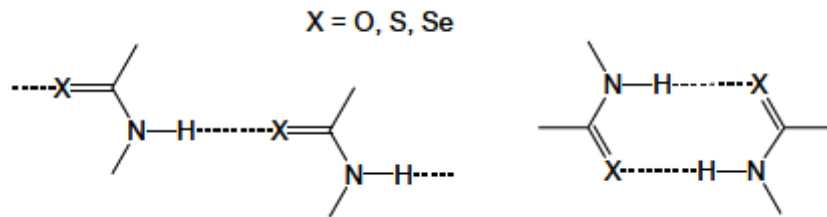
**Şekil 2.11.** Çok kısa hidrojen bağı,  $C \equiv C - H \cdots O$ .  $\sigma$ -bağı yardımcılı hidrojen bağı, su molekülündeki çekim gücünü artırır ( $C \cdots O = 3,02 \text{ Å}$ )

#### 2.3.4. Rezonans Destekli Hidrojen Bağı ya da $\pi$ -Bağı Destekli Hidrojen Bağı

X-H grupları  $\pi$ -bağları boyunca akan yük tarafından polarize edilebilirler. Örneğin,  $X - H \cdots O = C - N - H$  hidrojen bağında, O atomu alıcı olarak yer aldığı anda, meydana gelebilecek yeni H-bağında N-H grubu daha güçlü bir verici olur (Bertolasi ve ark., 2006). Polarizasyon,  $\pi$ -bağları boyunca olduğu için bu etkiye  $\pi$ -bağı destekli hidrojen bağı denir (Şekil 2.12).

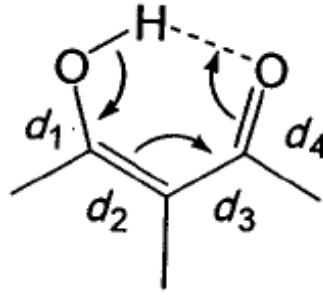


**Şekil 2.12.** Amid, thioamid ve selenoamid rezonans formları



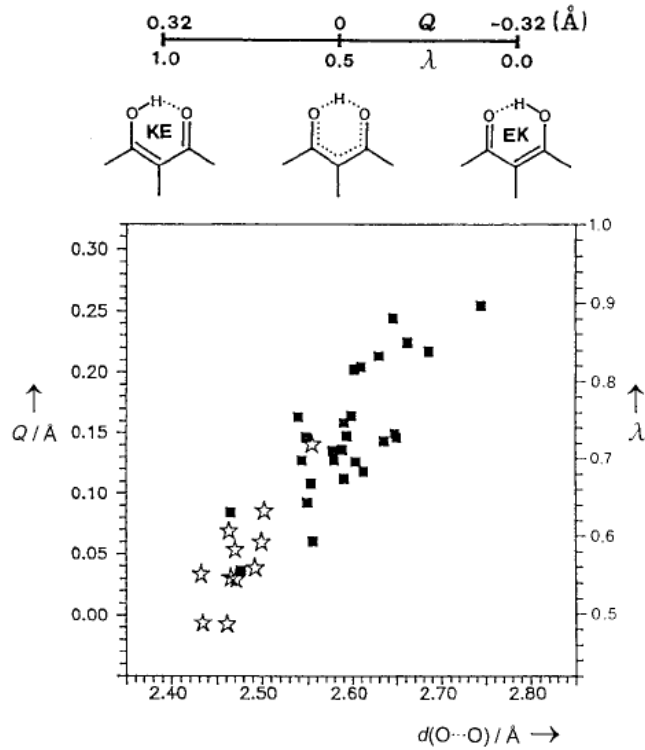
**Şekil 2.13.**  $\pi$ -bağı destekli hidrojen bağları aracılığıyla amid, thioamid ve selenoamid tarafından oluşturulan zincirler ve çemberler

$\beta$ -diketonenollerdeki molekül içi hidrojen bağları üzerine yapılan temel çalışmalarda, Bertolasi ve arkadaşları (2006), bu etkiyi “rezonans destekli hidrojen bağı (RDHB)” olarak adlandırır. Konjuge olmuş çift bağlar üzerindeki yük akışı,  $\beta$ -diketonenoldeki kısa hidrojen bağı oluşumuna neden olur (Şekil 2.14).



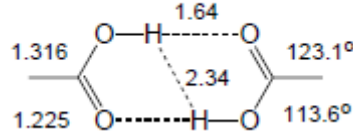
Şekil 2.14.  $\beta$ -diketonenollerdeki RDHB

C-O ve C-C bağları kısalarak, kısmen çift bağ özelliği kazanırlar. Diğer taraftan C=O ve C=C bağları eşdeğer şekilde zayıflarlar. Delokalizasyon parametresinin  $Q = (d_1 - d_4) + (d_3 - d_2)$ ,  $O \cdots O$  uzunluğuna bağlı değişimi incelenirse delokalizasyonun, sistematik olarak hidrojen bağ uzunluğunun kısaltmasıyla arttığı görülür. H atomunun simetrik olduğu durumlarda,  $Q$  sıfırdır ve tüm yapı simetrik hale gelir. Şekil 2.15'te Gill ve arkadaşlarına göre enollerdeki RDHB.  $O \cdots O$  mesafesini azaltarak  $\pi$  delokalizasyon azalmalarının derecesini ölçen  $Q$  parametresi ( $Q=0$  tam delokalize olmuş  $\pi$  sistemini gösterir). Yıldızlar moleküller içi ve kareler moleküller arası hidrojen bağlarını ifade eder (Steiner., 2002).



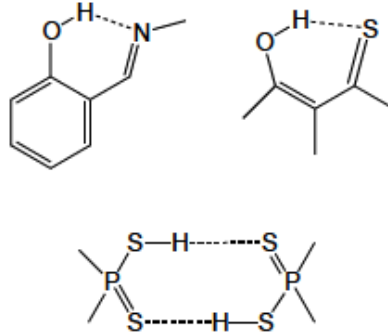
Şekil 2.15. Enollerdeki RDHB

Benzer etkiler hidrojen bağı (moleküller arası ve molekül içi) yapan konjuge olmuş uzun zincirlerde de işler. Bilinen en iyi örneği karboksilik asit dimeridir (Şekil 2.16).



**Şekil 2.16.** Karboksilik asit dimerinin kristal içindeki ana geometrisi. Ortalama  $O \cdots O$  mesafesi 2,644 Å dir

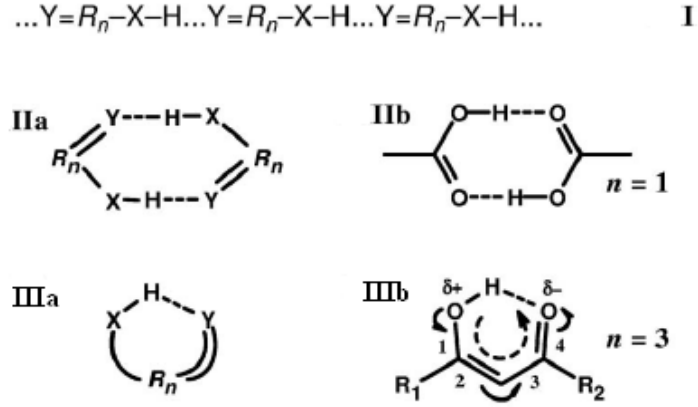
Rezonans  $\pi$  sistemi tarafından bağlanan herhangi bir başka alıcı-verici ikilisi de aynı etkiyi gösterecektir.  $N-H \cdots O$  ve  $O-H \cdots N$ ,  $N-H \cdots S/Se$ ,  $O-H \cdots S$  ve  $S-H \cdots S$  durumları  $\pi$ -bağı destekli hidrojen bağı deneysel kanıtının elde edilebilir olduğu çeşitliliği örneklendirir (Şekil 2.13 ve 2.27).



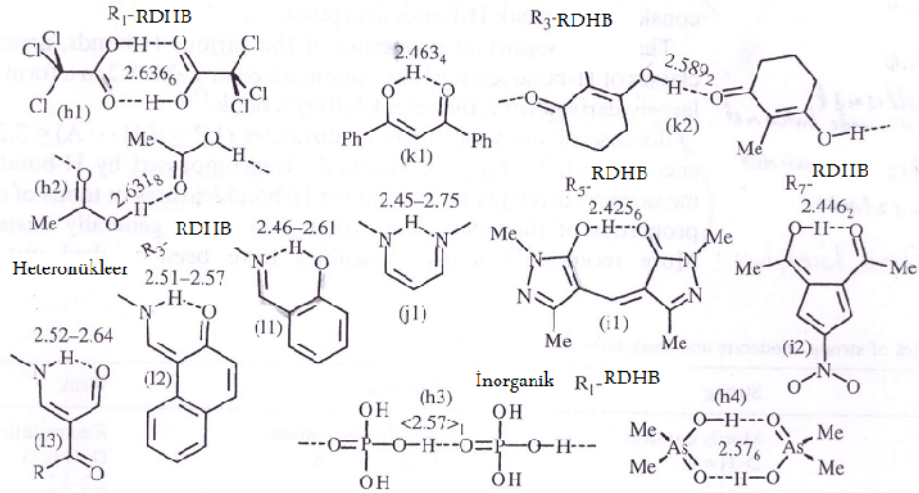
**Şekil 2.17.**  $O-H \cdots O$ ’dan başka  $\pi$ -bağı destekli hidrojen bağlarına örnekler (Steiner., 2002)

Hidrojen bağlarında verici ve alıcı atomlar  $\pi$ -konjuge olmuş zincir tarafından birbirlerine bağlanırlarsa,  $\pi$ -delokalizasyonun artmasıyla hidrojen bağı güçlenir. Bütün  $\pi$  yardımcı hidrojen bağları  $\cdots Y = R_n XH \cdots$  formülüne indirgenebilir. Burada X ve Y hidrojen bağındaki, sırasıyla verici ve alıcı atomları,  $R_n$  ise n atomlarının rezonans parametresini, tek ve çift bağların birbirini takip ederek kısa bir zincir oluşturmasını ifade eder (Giacovazzo ve ark., 2002). Moleküller arası RDHB’de zincirlerin artması Şekil 2.18 I’de, dimerler için ise RDHB Şekil 2.18 IIa,b’de gösterilmiştir. Molekül içi RDHB ile hidrojen bağı halkaları oluşumu Şekil 2.18 III a’da gösterilmiştir. Şekil 2.18 III b’de  $n=3$  için,  $\beta$ -diketonenollerin tipik altı üyeli hidrojen bağı halkasının yapısı

verilir (Bertolasi ve ark., 2006). Rezonans parametresi için  $n=1$ 'den  $n=7$ 'ye kadar yapılar Şekil 2.19'de verilmiştir.



Şekil 2.18.  $R_n$ 'nin moleküller arası ve molekül içinde gösterimi



Şekil 2.19.  $n=1$  için karboksilik (h1,h2) ve fosforik (h3) asitler,  $n=3$  için  $\beta$ -diketonenoller (k1,k2) ve  $\beta$ -enaminonller (i1-i3), ve  $n=5$  ve 7 için sırasıyla  $\delta$ -diketon (i1) ve  $\xi$ -diketon (i2) enoller (Giacovazzo ve ark., 2002)

## 2.4. X-Işınları

Çalışmamızda sentezlediğimiz skuarik asit bileşiklerinin yapıları X-ışınları kırınımı ile belirlendiğinden dolayı bu bölümde bu konu hakkında bazı bilgiler verilecektir.

1895 yılında W.K. Roentgen tarafından raslantı sonucu X-ışınları keşfedilmiştir. Ancak o yıllardaki aletlerin yetersizliğinden dolayı bu ışınların girişim, yansıma ve kırınım etkileri ölçülememiştir. Birkaç yıl sonra Sommerfeld X-ışınlarının dalga boyunu yaklaşık 0,4 Å olarak ölçmüştür. 1912 yılında Sommerfeld'in öğrencisi olan M. Von Laue, Ewald tarafından yayınlanan bir makaleden hareketle kırınım olayı için kristallerin doğal örgüler olarak kullanılabileceğini önerdi. Bu öneri deneysel olarak Röntgen'in öğrencileri olan Friedrich ve Knipping tarafından başarıyla gerçekleştirildi. 1913 yılında W. L. Bragg ve M. Von Laue NaCl, KCl, KBr ve KI moleküllerinin yapılarının tahmininde X-ışını kırınım verilerini kullandılar. Bunu takip eden birkaç yıl içinde X-ışınlarının elektromanyetik doğası ve kristal yapı tanımlamasında kullanılması şüphe götürmez şekilde açıklandı.

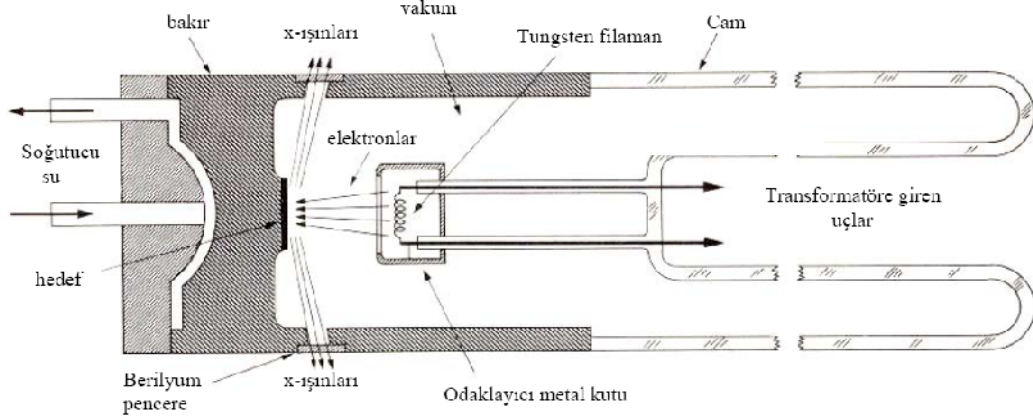
### 2.4.1. X-Işını Oluşumu

Üç türlü X-ışınından bahsetmek mümkündür. Bunlar frenleme etkisiyle oluşan beyaz X-ışını (Bremsstrahlung), iç kabuk elektronların uyarılması sonucu oluşan karakteristik X-ışınları ve ışık hızına yakın hızlarda manyetik saptırıcılarda yönleri değiştirilerek elde edilen sürekli X-ışınlarıdır.

Bunların elde edilmesiyle ilgili ayrıntılar bu tez konusunun dışında olduğundan burada sadece bir tüp içinde X-ışınları oluşturmaya örnek olarak vereceğiz.

X-ışınları yüksek enerjili elektron demeti ile metal hedefin (veya anot) bombardıman edilmesi sonucu elde edilir.  $10^{-6}$ - $10^{-8}$  mmHg basıncına sahip tüp içersindeki katodun (flaman) ısıtılması sonucu bu elektronlar elde edilir (Şekil 2.20). 10-100 kV potansiyel altında hızlandırılarak metal hedefe gönderilen flamandan gelen elektron demeti, yüksek enerjili elektronlar metale çarptığı anda büyük bir ivmelenme ile yavaşlar. Çoklu şekilde meydana gelen bu çarpışmalarda elektronların çoğu tek bir çarpışmada enerjilerini kaybetmezler. Hedef metale ulaşan elektronlar, hedef atomların Coulomb alanının etkisiyle sürekli hız kaybederler. Sonuç olarak beyaz radyasyon

olarak isimlendirilen (Bremsstrahlung) ve dalga boyu sürekli bir dağılıma sahip olan X-ışınları oluşur.



**Şekil 2.20.** Hava boşaltılmış tüp içerisinde X-ışınlarının oluşumu (Dilek, 2006)

#### 2.4.2. X-Işını Kaynakları

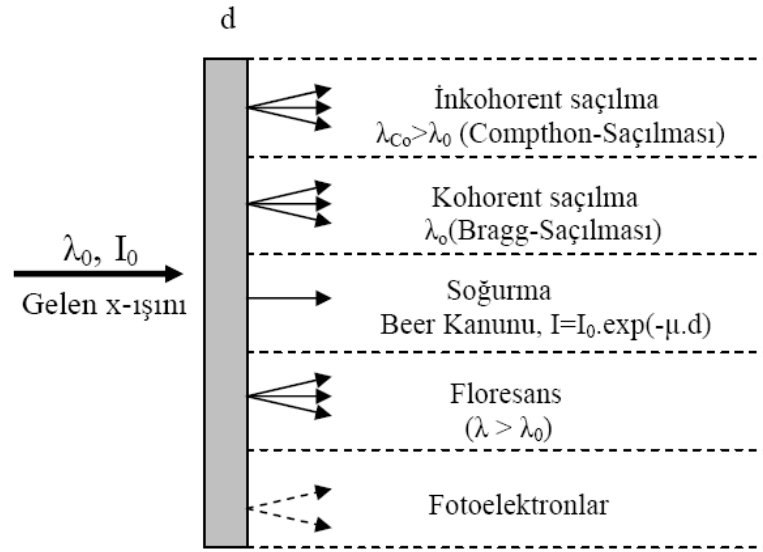
Bugün X-ışınlarının 0,1-100 Å aralığında dalga boyuna sahip elektromanyetik dalgalar olduğunu biliyoruz. Kırınım deneylerinde dalgaboyları 0,5-1,8 Å aralığında değişen x-ışınları kullanılmaktadır. Günümüz teknolojisinde X-ışınları;

- a) Geleneksel Jeneratörler,
- b) Sinkrotron Radrasyon

ile üretilmektedir. Çekirdek reaksiyonlarından elde edilen ve  $\gamma$  radyasyonu olarak isimlendirilen elektromanyetik radyasyon da X-ışınları ile aynı enerji mertebesinde olabilmektedir.

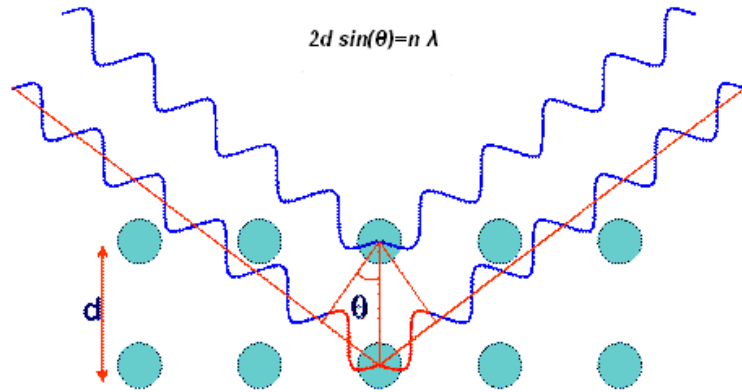
#### 2.4.3. X-Işınlarının Madde İle Etkileşmesi ve Kırınım

X-ışını fotonları bir madde üzerine düşürüldüğünde Şekil 2.21’de gösterildiği gibi çeşitli etkileşmelere uğrar. Burada bunlardan ayrıntılı bahsetmeyeceğiz. Bu etkileşmelerden X-ışınlarının dalga boyu değişmeden maddeden saçılması (kohorent, elastik veya Bragg saçılması) X-ışını kırınımının açıklanmasına imkân verir. Kristal yapı aydınlatma çalışmalarında madde üzerine tek renkli karakteristik X-ışını düşürülür, bu ışınların dalga boyu kristal örgü parametreleri ile kıyaslanabilir aralıktadır (Uçar, 2007).



**Şekil 2.21.** X-ışınlarının madde ile etkileşmesi

W.L. Bragg tarafından kristaldeki kırınım olayının basit bir açıklaması yapılmıştır. Bragg teorisi basittir ancak mükemmel derecede deneysel sonuçları doğrulayabildiği için çok önemlidir. Gelen bir dalganın kristaldeki atomların oluşturduğu düzlem tabakalardan yansımalarının bir düz aynadaki gibi olduğunu kabul edelim (Şekil 2.22).



**Şekil 2.22.** Bragg saçılması

Paralel atom düzlemleri arasındaki uzaklığın  $d$  olduğunu varsayalım. Her tabaka gelen ışının bir kısmını yansıtacaktır. Kırınım olayı bu farklı tabakalardan yansıyan X-ışınlarının girişimleri sonucu oluşur. Gelen ışın kâğıt düzlemindedir. Komşu iki

düzlemde yansıyan ışınlar arasındaki yol farkı  $2d\sin\theta$  olur ve  $\theta$  düzlemle olan açıdır. Yapıcı bir girişim için ardışık düzlemlerden yansıyan ışınlar arasındaki yol farkının dalga boyunun tam katları olması gerekmektedir.

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2.1)$$

Bu denklem Bragg yasası olarak bilinmektedir. Bragg yansımasının olabilmesi için  $\lambda \leq 2d$  olmalıdır. Görünür bölge ışığının kırınım deneylerinde kullanılamamasının nedeni de budur.

Gelen dalga'nın kristalden saçılması önce bir elektrondan, sonra atomun bütün elektronlarından ve belirli geometriye sahip atomlardan saçılma şeklinde olacaktır. Bununla ilgili bilgiler bir çok temel kitapta bulunduğundan burada ayrıntıya girilmeyecektir.

#### 2.4.4. Kristal Yapı Analizi

Kristal yapı analizlerinde temel sorun deneysel olarak saçılan X-ışınları arasındaki faz farkının ölçülememesidir. Genel olarak bu problemi ortadan kaldırmak için kullanılan iki önemli yöntem vardır.

##### 2.4.4.1. Ağır Atom Modeli (Patterson Yöntemi)

Patterson fonksiyonu, elektron yoğunluğu  $\rho(\vec{r})$ 'nin serbest dağılımını temsil eden bir fonksiyon olmak üzere,

$$P(\vec{u}) = \rho(\vec{r})^* \rho(-\vec{r}) = \int_V \rho(\vec{r}) \rho(\vec{r} + \vec{u}) d\vec{r} \quad (2.2)$$

şeklinde tanımlanır. Bu eşitlikten  $P(\vec{u})$ 'nin Fourier dönüşümü  $|F(r^*)|^2$  yapı faktörünün mutlak karesidir. Bu tanımlamadan yola çıkarak

$$P(u) = \frac{1}{V} \sum_h |F_h|^2 \cos 2\pi \cdot \vec{G} \cdot \vec{u} \quad (2.3)$$

denklemini elde edilir. Elektron yoğunluğu simetrik olmadığı durumlarda da Patterson fonksiyonu merkezi simetriktir. Bu fonksiyon şiddet değerlerini içerdiğinden hesaplanabilmesi için faz açısı  $\phi$ 'nin bilinmesine gerek yoktur. Patterson sentezi ile ağır atomların koordinatları bulunduktan sonra, ardışık fark Fourier hesapları ile diğer atomların koordinatları bulunabilir (Uçar, 2007).

#### 2.4.4.2. Direkt Yöntemler

Atomların konumları bulunurken elektron yoğunluğu haritalarındaki piklerden faydalanılır. Ölçülen kırınım şiddetlerinden sadece yapı çarpanlarının genlikleri hesaplanabildiğinden üç boyutlu elektron yoğunluğu haritasını elde etmek için fazların da bilinmesi gerekmektedir. Faz probleminin çözümünde, matematiksel bağıntılar yardımıyla gözlenen genliklerden yapı çarpanı fazlarının doğrudan türetilmesi işlemine direkt yöntemler denir.

#### 2.4.5. Kristal Yapı Arıtımı

Kristal yapının atomik koordinatları kabaca belirlendikten sonra atomik parametrelerin daha duyarlı hale getirilmesi gerekmektedir. Deneysel olarak elde edilen elektron yoğunlukları (yapı çarpanlarından elde edilen) ile hesaplanan moleküler modele karşılık gelen elektron yoğunluklarının en iyi uyuşumunu sağlamak amacıyla, hesaplanan yapı modeline karşılık gelen parametrelerin sistematik olarak değiştirilmesi ve daha duyarlı hale getirilmesi işlemine yapı arıtımı denir. Böylece yapı çözümünde bulunamayan H atomları da bulunur.

Genel olarak yapı arıtım işleminde en küçük kareler yöntemi ve Fourier sentezi kullanılır. En küçük kareler yönteminde örnek yapının  $F_{hes}$  değerleri ile gerçek yapının  $F_{ölç}$  değerleri arasındaki farkın belirlenmesinde bir fonksiyon tanımlanır. Daha duyarlı atomik parametreler elde etmek için deneysel ve hesaplanan yapı çarpanları arasındaki farkın minimum olması gerekir. Moleküldeki tüm atomların konumları belirlendikten sonra

$$D = \sum_{hkl} \left[ \left| F_{ölç}(hkl) \right| - \left| F_{hes}(hkl) \right| \right]^2 \quad (2.4)$$

fonksiyonu minimize edilerek yapı parametrelerinin en iyi değerleri bulunur. Saçılma şiddet verilerinin tümü aynı duyarlılıkta toplanamadığı için ölçülen şiddetler, ölçümdeki duyarlılık derecesine göre belirli bir ağırlık çarpanı ile çarpılır.  $w(hkl)$  her yansıma için belirlenerek toplama işlemi tüm yansımalar üzerinden yapılır.

$$D = \sum_{hkl} w(hkl) \left[ |F_{ölç}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)| \right] \quad (2.5)$$

Fark Fourier yönteminde ise ölçülen ve hesaplanan elektron yoğunlukları arasındaki fark incelenir. Elektron yoğunluğunu (hesaplanan) toplam yapı çarpanına bağlayan ifade kullanılarak ( $\vec{h} = \vec{g}$ ),

$$\rho_{hes}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} |F_{hes}(hkl)| e^{-i2\pi(\vec{h} \cdot \vec{r})} \quad (2.6)$$

ve ölçülen elektron yoğunluğu,

$$\rho_{ölç}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} |F_{hes}(hkl)| e^{-i2\pi(\vec{h} \cdot \vec{r})} \quad (2.7)$$

yazılabilir. Başlangıçta kurulmuş olan modele ne kadar yaklaşıldığını saptamak için bu iki değer arasındaki farka bakılır. Fark ne kadar az ise oluşturulan modele o kadar yaklaşılmıştır.

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \rho_{ölç}(\vec{r}) - \rho_{hes}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} |F_{ölç}(hkl) - F_{hes}(hkl)| e^{-i2\pi(\vec{h} \cdot \vec{r})} \quad (2.8)$$

ölçülen ve hesaplanan elektron yoğunlukları yaklaşık birbirine eşit olduğunda Fark-Fourier haritasında şiddetli pik gözlenmez.

## 2.5. İnfrared Spektroskopisi

İnfrared spektroskopisi, maddenin infrared ışınlarının absorplanması üzerine kurulmuş bir spektroskopi dalıdır. Bir sistem yayınlayabildiği frekansa eşdeğerde, başka bir frekansı soğurabilir (absorplayabilir).  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $Cl_2$  gibi homonükleer ve  $CCl_4$  gibi simetrik moleküller hariç tüm moleküller infrared ışınını absorplar ve infrared spekturumu verirler. Homonükleer ve  $CCl_4$  gibi simetrik moleküller infrared ışınını absorplayamazlar; çünkü bunlarda dipol moment değişimi olmamaktadır. İnfrared ışınlarını absorplayan maddelere “İnfrared Aktif Maddeler” denir.

Molekül  $\nu$  frekanslı bir ışın soğurduğunda, molekülün  $\vec{\mu}$  elektriksel dipol momentinin bileşiklerinden en az biri bu frekansta titreşecektir. Bu titreşim spektrumda infrared bölgede gözlenebilir. Titreşimle ilgili olan bu soğurma klasik teori ve kuantum mekaniksel teori olmak üzere kısaca inceleyelim (Gans, 1971; Gündüz, 2002).

### 2.5.1. Klasik Kurama Göre İnfrared Soğurma Ve İnfrared Aktiflik

Klasik teoriye göre; bir molekül,  $\nu$  frekanslı bir ışını soğurduğunda, molekülün elektriksel dipol momentini  $\vec{\mu}$  veya bileşenlerinden en az biri bu frekansta titreşir. Bu titreşim elektromagnetik spektrumun infrared bölgesinde gözlenir. Molekülün  $\vec{\mu}$  elektriksel dipol momentini kartezyen koordinat sisteminde  $(\mu_x, \mu_y, \mu_z)$  üç bileşenli bir vektördür. Basit harmonik yaklaşıma göre moleküler dipol momentin titreşim genliği bütün  $\phi$  titreşim koordinatlarının bir fonksiyonudur. Molekülün denge konumu yakınında  $\vec{\mu}$  dipol momentinin Taylor serisine açılımı;

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum_k \left[ \left( \frac{\partial \vec{\mu}}{\partial \phi_k} \right)_0 \phi_k \right] + \frac{1}{2} \sum_k \left[ \frac{\partial^2 \vec{\mu}}{\partial \phi^2} \phi_k^2 \right] + \dots \text{daha yüksek mertebeden terimler} \quad (2.9)$$

Bu denklemde  $k$ ; bütün titreşim koordinatları üzerinden toplamı göstermektedir. Küçük genlikli salınımlar için iyi bir yaklaşıklıkla  $\phi_k$ ’nın birinci dereceden terimi alınıp daha yüksek mertebeden terimler ihmal edilebilir. Bu durumda  $\vec{\mu}$  elektriksel dipol moment vektörü aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum_k \left[ \frac{\partial \vec{\mu}}{\partial \phi_k} \right]_0 \phi_k \quad (2.10)$$

Klasik teoriye göre bir titreşimin Infrared aktif olabilmesi için o molekülün elektriksel dipol momentindeki veya bileşenlerinden en az birindeki değişimin sıfırdan farklı olması gerekir. Bu aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$\left( \frac{\partial \vec{\mu}_i}{\partial \phi_k} \right)_0 \neq 0 \quad (i = x, y, z) \quad (2.11)$$

olmalıdır (Bransden ve ark., 1983).

### 2.5.2. Kuantum Mekanik Teoriye Göre İnfrared Soğurma Ve İnfrared Aktiflik

Kuantum mekaniğine göre,  $\psi^{(n)}$  ve  $\psi^{(m)}$  dalga fonksiyonları ile karakterize edilen taban ve uyarılmış titreşim enerji düzeyleri arasında geçiş dipol momentini

$$\vec{\mu}_{nm} = \int \psi^{(n)} \vec{\mu} \psi^{(m)} d\tau \quad (2.12)$$

şeklinde tanımlanır. Burada  $\mu_{nm}$ ;  $n$ . ile  $m$ . titreşim enerji düzeyleri arasındaki ışıının soğurma şiddetini gösteren geçiş dipol momentidir (elektriksel dipol moment operatörü) ve üç bileşene sahiptir.  $\psi^{(n)}$ ; üst enerji seviyesindeki molekülün titreşim dalga fonksiyonu,  $\psi^{(m)}$ ; taban enerji seviyesindeki molekülün titreşim dalga fonksiyonu,  $\vec{\mu}$ ; elektriksel dipol moment vektörü (operatörü),  $d\tau$ ; ise hacim elemanıdır. Eşitlik (2.10)'daki  $\mu$  değeri eşitlik (2.12)'de yerine konursa;

$$\vec{\mu}_{nm} = \mu_0 \int \psi^{(n)} \psi^{(m)} d\tau + \sum_k \left[ \left( \frac{\partial \vec{\mu}}{\partial \phi_k} \right)_0 \int \psi^{(n)} \phi_k \psi^{(m)} d\tau \right] \quad (2.13)$$

elde edilir.  $\psi^{(n)}$  ve  $\psi^{(m)}$  dalga fonksiyonları ortogonal olduğundan ( $n \neq m$ ) eşitliğin sağ tarafındaki ilk terim sıfırdır. Bu durumda elektriksel dipol momentteki değişimin ve (2.13) denkleminin sağ tarafında yer alan ikinci terimindeki integral ifadesinin sıfırdan farklı olması gerekir. Çünkü  $m$ . düzeyinden  $n$ . düzeyine geçiş olasılığı  $|\mu_{nm}|^2$  ile orantılı olduğundan dolayı elektriksel dipol momentindeki değişim sıfırdan farklı olduğunda molekülün bir titreşimi gözlenebilir.

Genel olarak  $m$ . ve  $n$ . düzeylere ait toplam dalga fonksiyonları her bir normal moda ait dalga fonksiyonlarının çarpımları olarak aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\psi^{(n)} = \psi_1^{(n)}(\phi_1) \psi_2^{(n)}(\phi_2) \dots \psi_k^{(n)}(\phi_k) = \prod_k \psi_k^{(n)} \quad (2.14)$$

$$\psi^{(m)} = \psi_1^{(m)}(\phi_1) \psi_2^{(m)}(\phi_2) \dots \psi_k^{(m)}(\phi_k) = \prod_k \psi_k^{(m)} \quad (2.15)$$

(2.14) ve (2.15), (2.13) deki integral ifadesinde kullanılırsa;

$$\int \left( \prod_k \psi_k^{(n)} \right) \phi \left( \prod_k \psi_k^{(m)} \right) \partial \tau = \int \psi_1^{(n)} \psi_1^{(m)} \partial \phi_1 \int \psi_2^{(n)} \psi_2^{(m)} \partial \phi_2 \dots \int \psi_k^{(n)} \psi_k^{(m)} \partial \phi_k \int \psi_{k+1}^{(n)} \psi_{k+1}^{(m)} \partial \phi_{k+1} \quad (2.16)$$

şeklinde olacaktır. (2.16) eşitliği harmonik yaklaşımla ifade edilmektedir. Sağ taraftaki ilk terimler  $\psi^{(n)}$  ve  $\psi^{(m)}$  ortogonal olabilmesi için  $k$ 'lı terimlerin sıfırdan farklı olması gerekmektedir. Bu fonksiyonlar olduğundan sıfırdır.  $m$ . düzeyinden  $n$ . düzeyine geçiş durumu ancak  $n - m = 1$  ( $n = \text{tek}$ ,  $m = \text{çift}$ ) olması durumunda mümkündür. Yani  $\nu_k$  frekanslı bir ışınım soğurduğunda, sadece  $k$  modunun titreşim sayısı bir birim kadar değişmeli, diğerlerinin kuantum sayısı değişmemelidir.

Normal modların titreşim dalga fonksiyonları ile simetrileri, nokta grubunun aynı indirgenemez gösterimine temel oluştururlar. Bu sebeple integralin değerini bulmak için, dalga fonksiyonları yerine simetrilerinden yararlanılabilir. İntegral ifadesine, herhangi bir simetri işlemi uygulandığında değişmemesi gerekir. Taban titreşim enerji düzeyini tanımlayan dalga fonksiyonu  $\psi^{(m)}$  tüm simetri işlemleri altında değişmez ve tam simetriktir. Üst uyarılmış titreşim enerji düzeyini tanımlayan dalga

fonksiyonu  $\psi^{(n)}$  ise;  $\phi_k$  ile aynı simetri türünde olduğunda infrared aktiflik söz konusu olur. Sonuç olarak;

$$\bar{\mu}_{nm} = (\delta \bar{\mu} / \delta \phi_k)_0 \int \psi^{(n)} \phi \psi^{(m)} d\tau \neq 0 \quad (2.17)$$

elde edilir. Eşitlik (2.17)'de  $\bar{\mu}_{nm} \neq 0$  olması durumunda geçiş vardır. Görülüyor ki; infraredde bir ışınının soğurulabilmesi için molekülün titreşim hareketi esnasında değişen bir elektrik dipol momentine sahip olması gerekir.

Infrared spektroskopisi dalga boyuna, frekansa veya dalga sayısına göre yakın, orta ve uzak infrared bölge olmak üzere üç kısma ayrılır. Bu kısımlar Çizelge 2.3'de verilmiştir.

**Çizelge 2.3.** İnfrared spektral bölge

| Bölge    | $\lambda$ ( $\mu\text{m}$ ) | $\bar{\nu}$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\nu$ (Hz)                                | Enerji (E)     |
|----------|-----------------------------|----------------------------------|-------------------------------------------|----------------|
| Yakın IR | 0.78-2.5                    | 12800-4000                       | $3.8 \cdot 10^{14}$ - $1.2 \cdot 10^{14}$ | 10-37 Kcal/mol |
| Orta IR  | 2.5-50                      | 4000-200                         | $1.2 \cdot 10^{14}$ - $6 \cdot 10^{12}$   | 1-10 Kcal/mol  |
| Uzak IR  | 50-1000                     | 200-10                           | $6 \cdot 10^{12}$ - $3 \cdot 10^{11}$     | 0.1-1 Kcal/mol |

*Yakın İnfrared Bölge (Near Infrared):*  $12800 \text{ cm}^{-1}$  ile  $4000 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığındadır. Molekülün titreşim frekanslarının üstton ve harmoniklerinin gözlemlendiği bölgedir.

*Orta İnfrared Bölge (Infrared):*  $4000 \text{ cm}^{-1}$  ile  $200 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığındadır. Moleküllerin hemen hemen bütün titreşimleri bu bölgede gözlenmektedir. Bu bölge grup frekansı bölgesi ve parmak izi bölgesi olmak üzere ikiye ayrılmıştır.

*Uzak İnfrared Bölge (Far Infrared):*  $200 \text{ cm}^{-1}$  ile  $10 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığındadır. Moleküllerin iskeletlerini oluşturan ağır atomların titreşimleri ile çoğunlukla da örgü titreşimlerinin gözlemlendiği bölgedir (Cotton, 1970; Banwell, 1983).

## 2.6. Çok Atomlu Moleküllerin Yapabileceği Temel Titreşim Hareketleri

$N$  atomlu bir molekülün her atomunun uzaysal konumu  $x, y, z$  yer değiştirme koordinatları ile belirlenir. Çok atomlu moleküllerin titreşim hareketi karışık olmakla

beraber hesaplanabilmektedir. Bir molekülün temel titreşim kipleri (normal mod), bütün atomların aynı fazda ve aynı frekansta yaptıkları titreşim hareketleridir. Fakat genlikler (kütlelerle ters orantılı) farklıdır.

$N$  atomlu bir molekülün  $3N$  tane serbestlik derecesi vardır. Lineer olmayan bir molekül için 3 eksen boyunca öteleme ve 3 eksen etrafında dönme titreşimleri serbestlik derecesinden çıkarılırsa,  $3N-6$  tane (molekül lineer ise  $3N-5$ ) temel titreşim elde edilir. Kapalı halka oluşturmeyen  $N$  atomlu bir molekülün  $N-1$  bağ gerilmesi,  $2N-5$  açı bükülme (lineer ise  $2N-4$ ) titreşimi vardır. Çok atomlu bir molekülün herhangi bir gözlenen bandına karşılık gelen titreşim hareketi  $3N-6$  temel titreşimden bir veya birkaçının üst üste binmesi şeklinde açıklanabilir. Çok atomlu moleküllerin titreşimini dört grupta inceleyebiliriz (Gans, 1971).

### 2.6.1. Gerilme Titreşimleri (Stretching): $\nu$

Bağın kendi eksenini doğrultusunda, periyodik uzama ve kısalma hareketine neden olan titreşimlerdir. Yer değiştirme vektörleri bağ uzunluğundaki değişmeyi verir. Bu tür titreşim hareketleri bağ açısını değiştirmez. Bağ simgesi “ $\nu$ ” ile gösterilir. Simetrik ve asimetrik (anti-simetrik) gerilme olarak ikiye ayrılır.

*Simetrik gerilme:  $\nu_s$*

Molekülün tüm bağlarının aynı anda uzaması ve kısalması hareketidir (Şekil 2.23 (a)). “ $\nu_s$ ” ile gösterilir.

*Asimetrik (anti-simetrik) gerilme:  $\nu_a$*

Moleküldeki bağların biri veya birkaçı uzarken diğeri kısalır (Şekil 2.23 (b)). “ $\nu_a$ ” ile gösterilir. Asimetrik gerilmenin enerjisi, genel olarak simetrik gerilme titreşim enerjisinden daha yüksektir.

*Açı bükülme (bending) titreşimleri:  $\delta$*

İki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişerek doformasyona uğraması hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna diktir. “ $\delta$ ” ile gösterilir (Şekil 2.23 (c)). Molekül grupları için açı bükülmesinin özel şekilleri aşağıdaki gibidir.

*Makaslanma (scissoring):  $\delta_s$*

Yer değiştirme vektörlerinin bağa dik doğrultuda ve aynı noktaya doğru olduğu titreşim hareketidir (Şekil 2.23 (d)). ”  $\delta_s$  ” ile gösterilir.

*Sallanma (rocking):  $\rho_r$*

Bir grup atomla (atomlar arasındaki açı yer değiştirmeden) bir bağ yada iki bağ arasındaki açının bükülmesidir (Şekil 2.23 (e) ). “ $\rho_r$ ” ile gösterilir.

*Dalgalanma (wagging):  $\omega$*

Bir bağ ile iki bağ tarafından tanımlanan bir düzlem arasındaki açının değişimine neden olan titreşim hareketidir (Şekil 2.23 (f)). Molekülün tüm atomları denge konumunda düzlemsel iken, bir atomu bu düzleme dik hareket etmesidir. “ $\omega$ ” ile gösterilir.

*Kıvrırma (twisting):  $t$*

Bir bağ ile bağ düzlemi arasındaki açı değişimidir. “ $t$ ” ile gösterilir. Lineer ve düzlemsel olmayan moleküllerde bağların atomlar tarafından bükülmesine neden olur. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna dik ve zıt yöndedir (Şekil 2.23 (g)).

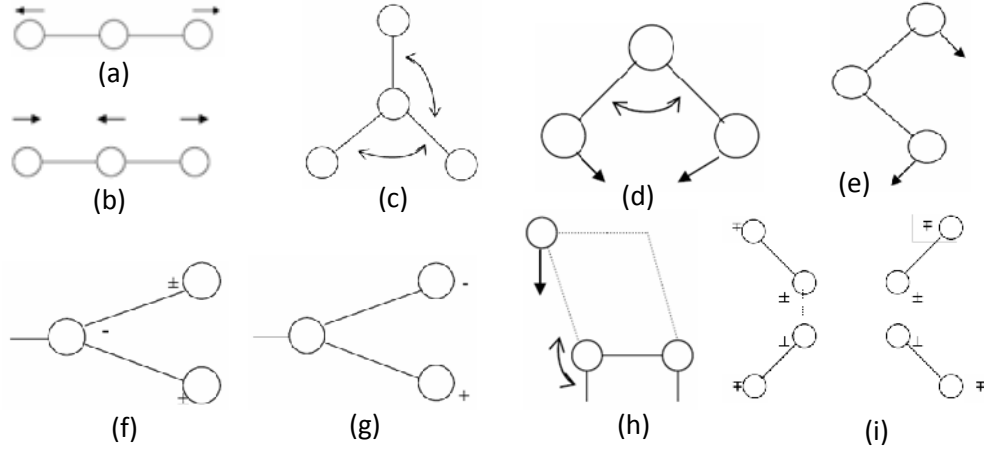
*Burulma (torsion):  $\tau$*

İki düzlem arasındaki açının bir bağ veya açığı bozarak (deforme ederek) periyodik olarak değişim hareketidir (Şekil 2.23 (h)). “ $\tau$ ” ile gösterilir.

*Düzlem dışı açı bükülmesi (out of plane bending):  $\gamma$*

Bir düzleme (en yüksek simetriye sahip düzlem) dik doğrultudaki açı değişimidir. Atomların hareketi ile bir düzlem yok edilmiş olur. Bu titreşim hareketi “ $\gamma$ ” ile gösterilir. Genelde kapalı bir halka oluşturan moleküllerde görülür ve hareketin biçiminden dolayı “şemsiye” (umbrella) titreşimi olarak bilinir. Şekil 2.23'teki (+) ve (-

), sırasıyla kağıt düzlemin üstüne ve altına olan hareketleri göstermektedir (Şekil 2.23 (i)).



**Şekil 2.23.** Molekül titreşim türleri (a) Simetrik gerilme, (b) Asimetrik gerilme, (c) Açık bükülmesi, (d) Makaslama, (e) Sallanma, (f) Dalgalanma, (g) Kıvrırma, (h) Burulma, (i) Düzlem dışı açı bükülmesi (Alpert ve ark., 1964)

Boltzman olasılık dağılımına göre moleküllerin oda sıcaklığında taban titreşim enerji düzeyinde, çok az bir kısmı da uyarılmış titreşim enerji düzeyinde bulunabilir. Bu nedenle bir molekülün infrared spektrumunda şiddetli bandları birinci titreşim düzeylerinden kaynaklanan ( $\nu = 0 \rightarrow 1$ ) geçişlerinde gözlenir. Bu geçişlerde gözlenen titreşim frekanslarına temel titreşim frekansı denir. Temel titreşim bandları yanında, üst ton, birleşim ve fark bandları da bulunur. Temel titreşim frekansının iki, üç veya daha fazla katlarında ( $2\nu$ ,  $3\nu$ ) üst ton geçişleri gözlenir. İki veya daha fazla temel titreşim frekansının toplamı ve farkı olarak ortaya çıkan frekanslarda da birleşim ve fark bandları oluşur. Bu bandların şiddeti, temel titreşim bandlarına göre zayıftır. Bu titreşimlerin gözlenebilir olması daha önce ifade ettiğimiz infrared gözlenebilirlik şartı ile mümkündür.

Rezonans şartı ise, aynı simetri türünde olan bir titreşim ile bir üst ton ve birleşim frekansı birbirine çok yakın olduğu durumlardaki etkileşmeler için olasıdır. Bu durumda spektrumda şiddetli bir temel titreşim bandı ile zayıf bir üst ton veya birleşim bandı gözleneceği yerde, temel titreşim bandı civarında gerçek değerlerden sapmış farklı iki şiddetli band gözlenir. Bu olay Fermi rezonansı olarak adlandırılır.

Moleküllerin spektrumu çekildiğinde titreşim, frekans ve kip tayininde en çok yararlanılan grup frekanslarıdır. İzotopik yer değiştirmeden de yararlanılmaktadır

### 2.6.2. Grup Frekansları

Moleküllerin titreşimsel spektrumlarını yorumlayabilmek için grup frekanslarının önemli bir yeri vardır. Infrared ve Raman spektrumları incelenirken aynı grubun bulunduğu değişik moleküllerde grubun karakteristik infrared bandının, moleküle ait geri kalan kısmı ne olursa olsun, yaklaşık olarak aynı frekansta soğurma verdikleri gözlenmiştir. Moleküllerin temel titreşimleri aynı, genlikleri farklı ise; bu fark bazı grupların molekülün geri kalan kısmından bağımsız olarak hareket etmesine sebep olur (Herzberg, 1945). Bu gruplar molekülün diğer atomuna kıyasla hafif atomlar ( $-\text{CH}_3$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ) veya ağır atomlar ( $\equiv\text{C}-\text{Br}$ ,  $\equiv\text{C}-\text{F}$ ) içeren gruplardır.

Bağ kuvveti sabitlerinin molekülden moleküle değişmemesi sonucu grup frekansı sabit kalmaktadır. Karışık bir molekülün karakteristik grup frekanslarından oluşan infrared spektrumunun incelenmesi, infrared spektroskopisinin yapı analizinde önemli bir yöntem olduğunu ortaya koyar.

Gerilme (stretching) ve bükülme (bending) hareket şekillerinde, bükülme kuvvet sabiti gerilme kuvvet sabitinden daha küçüktür. Bu nedenle gerilme titreşiminin neden olduğu frekans bölgesi bükülme titreşiminin neden olduğundan daha yüksek bölgededir. Aynı atoma bağlı bağların aynı anda gerildiği ve büküldüğü titreşim kipleri de mümkündür. Aynı grubun bulunduğu çeşitli moleküllerde çevre düzeni farklı olduğundan dolayı grup frekanslarında da küçük değişimler söz konusudur. Çizelge 2.4'te bazı grupların grup frekansları verilmiştir.

**Çizelge 2.4.** Bazı grup frekansları (Rao, 1963)

| Grup                             | Gösterim                    | Titreşim Dalga Sayısı Aralığı (cm <sup>-1</sup> ) |
|----------------------------------|-----------------------------|---------------------------------------------------|
| –O–H gerilme                     | $\nu$ (OH)                  | 3640-3600                                         |
| –N–H gerilme                     | $\nu$ (NH)                  | 3500-3380                                         |
| –C–H gerilme(aromatik alkalarda) | $\nu$ (CH)                  | 3100-3000                                         |
| –C–H gerilme                     | $\nu$ (CH)                  | 3000-2900                                         |
| –CH <sub>3</sub> gerilme         | $\nu$ (CH <sub>3</sub> )    | 2962±10 ve 2872±5                                 |
| –CH <sub>2</sub> gerilme         | $\nu$ (CH <sub>2</sub> )    | 2926±10 ve 2853±10                                |
| –C≡C gerilme                     | $\nu$ (CC)                  | 2260-2100                                         |
| –C≡N gerilme                     | $\nu$ (CN)                  | 2200-2000                                         |
| –C≡O gerilme                     | $\nu$ (CO)                  | 1800-1600                                         |
| –NH <sub>2</sub> bükülme         | $\delta$ (NH <sub>2</sub> ) | 1600-1540                                         |
| –CH <sub>2</sub> bükülme         | $\delta$ (CH <sub>2</sub> ) | 1465-1450                                         |
| –CH <sub>3</sub> bükülme         | $\delta$ (CH <sub>3</sub> ) | 1450-1375                                         |
| C–CH <sub>3</sub> bükülme        | $\rho_r$ (CH <sub>3</sub> ) | 1150-850                                          |
| –S=O gerilme                     | $\nu$ (SO)                  | 1080-1000                                         |
| –C=S gerilme                     | $\nu$ (CS)                  | 1200-1050                                         |
| –C–H düzlem dışı açı bükülme     | $\gamma$ (CH)               | 650-800                                           |

Moleküllerin normal titreşimlerini iskelet ve karakteristik grup titreşimleri olarak iki gruba ayırabiliriz. İskelet titreşimleri genellikle 1400-700 cm<sup>-1</sup> dalga sayısı aralığında gözlenir. Grup titreşim frekansları iskelet titreşim frekanslarından daha yüksek veya daha düşük frekanslardır.

### 2.6.3. Grup Frekanslarına Etkiyen Faktörler

Grup Frekanslarına etkiyen faktörler molekül içi ve molekül dışı olmak üzere iki kısımda incelenir (Colthup ve ark., 1964).

#### 2.6.4. Molekül İçi Etkiler

Titreşimsel çiftlenim (coupling), komşu bağ etkisi ve elektronik etki olmak üzere üç kısma ayrılır.

*Titreşimsel Çiftlenim (Coupling):* Bir molekülde frekansı birbirine yakın iki titreşim veya bir atoma bağlı iki titreşim arasında görülür. Buna örnek olarak iki atomlu C=O molekülü verilebilir. Bu molekülde gerilme titreşimi teorik olarak  $1871\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmesi gerekirken (Bu hesap  $\text{CO}_2$ 'den elde edilen kuvvet sabiti kullanılarak yapılmıştır),  $\text{CO}_2$  molekülünün infrared spektrumuna baktığımızda  $1871\text{ cm}^{-1}$ 'de bir pik gözlenmeyip  $1340\text{ cm}^{-1}$  ve  $2350\text{ cm}^{-1}$  olmak üzere iki gerilme titreşim gözlenmektedir. Bunun nedeni,  $\text{CO}_2$  molekülündeki titreşimlerin birbirlerini etkilemeleri ve iki C=O bağı olmasıdır. Bu olaya titreşimsel çiftlenim denir.

*Komşu Bağ Etkisi:* Bu etkide önemli olan bağlar arasındaki kuvvet sabitidir. Bir bağa komşu olan bağın kuvvet sabitinin küçülmesi, o bağın kuvvet sabitinin de küçülmesine sebep olduğundan, bağın titreşim frekansı da düşer. Buna komşu bağ etkisi denir. Bunun tersi de doğrudur. Örneğin, nitril ( $\text{R}-\text{C}=\text{N}$ , R: alkali radikal) bileşiklerinde R yerine halojenler geldiği zaman titreşim frekansının düştüğü görülmektedir.

*Elektronik Etki:* Bağın elektron yoğunluğunda değişiklik meydana getiren etkilerdir. Bunlar indüktif ve rezonans etkisi olmak üzere iki kısımda incelenebilir. İndüktif etki bağın elektron yoğunluğunu artıran pozitif ve azaltan negatif etkiden oluşur. Bu etki, diğer gruplardaki elektron dağılımının elektrostatik etkisinin, bir gruba olan etkisi olarak tanımlanabilir. Rezonans etkisi ise, sadece elektronların yerlerinin birbirinden farklılık gösterdiği yapılar olarak tanımlanabilir. Bu yapılarda yalnız elektronlar hareket etmekte, çekirdek sabit kalmaktadır (Davies, 1963).

#### 2.6.5. Molekül Dışı Etkiler

Bir maddenin spektrumu en iyi gaz fazında iken alınır. Bunun nedeni madde gaz halinde iken moleküller arası uzaklık fazla olduğundan, molekül normal titreşimini yapar. Ancak madde sıvı halde iken molekül yakınında bulunan başka moleküllerden etkilenebilir. Bu etkilenme dipolar etkilenme ve hidrojen bağı ile etkilenme olmak üzere iki çeşittir.

*Dipolar (çift kutupsal) etkilenme:* Polar bir molekülün pozitif ucuyla diğer bir molekülün negatif ucunun birbirlerini çekmeleri dipolar etkileşmedir. Örneğin aseton

molekölünün ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-C=O) gaz halindeki titreşim frekansı 1738 cm<sup>-1</sup>, sıvı haldeki aynı titreşimin frekansı 1715 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmiştir (Albert ve ark., 1970). Bunun nedeni sıvı haldeyken dipol olan iki C=O grubunun birbirlerini çekmeleridir. Böylece bağların polarlığı daha da artar ve karbonil grubunun bağ derecesi düşer. Bu halde meydana gelen kaymalar 25 cm<sup>-1</sup> civarındadır.

Polar çözücülerde, çözünen ve çözücü arasında etkileşim olmaktadır. Dolayısıyla değişik çözücülerde değişik dalga boylarında bantlar oluşabilmektedir (Albert ve ark., 1970).

*Hidrojen bağı ile etkilenme:* Hidrojen bağından ileri gelen kaymalar, dipolar etkilerden ileri gelen kaymalardan daha büyüktür.

Bir molekülün A-H molekülü ile diğer molekülün donörü olan ve üzerinde ortaklanmamış elektron çifti bulunan B atomu arasındaki etkileşme olarak tanımlanır. (A-H...B). A; hidrojenen daha elektronegatif bir atom ihtiva eder. Burada H...B bağı, normal kovalent bağa göre çok zayıf olduğundan infrared bölgede 300 cm<sup>-1</sup>'in altında gözlenir. Buna örnek olarak karboksilli asitler verilebilir. Bunlar polar olmayan çözücüler ile derişik çözeltilerinde assosiye (dimer) moleküllerden oluşurlar. Bu dimerleşmenin nedeni iki molekül arasında iki hidrojen bağının meydana gelmesidir. Bu tür hidrojen bağları O-H bağının titreşim dalga sayısını, 3560-3500 cm<sup>-1</sup>'den 3000-2500 cm<sup>-1</sup>'e yaklaşık 1000 cm<sup>-1</sup> kadar düşürür. Hidrojen bağı sonucu aynı zamanda O-H bağının soğurma bandında da genişleme gözlenebilir.

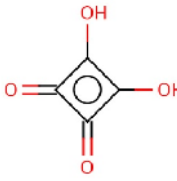
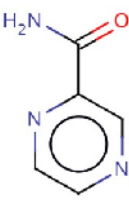
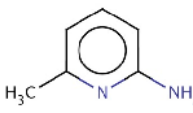
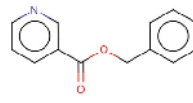
Hidrojen atomu etrafındaki kuvvet alanı A-H...B bağının oluşumu sonucunda değiştiğinden, A-H titreşim bantları da değişebilir. Hidrojen bağı A-H bağını da zayıflatığı için gerilme titreşim frekansı da düşer. Buna karşılık H...B bağı nedeniyle bükülme frekansı yükselir. Örneğin primer amidlerde (R-NH<sub>2</sub>C=O) C=O gerilme titreşimleri ve NH bükülme titreşimlerinin frekansları hidrojen bağına imkan sağlayan bir ortamda çalışıldığı zaman yaklaşık 40 cm<sup>-1</sup> düşer. C=O gerilme titreşimleri çok seyreltik çözeltilerde 1690 cm<sup>-1</sup>'de, parafin KBr içinde ise 1650 cm<sup>-1</sup> gözlenmektedir. Çünkü bu ortamda amid molekülüleri arasında hidrojen bağı meydana gelir. Buna karşılık seyreltik çözeltilerde 1620-1590 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen N-H gerilme titreşimleri 1650-1620 cm<sup>-1</sup>'e yükselebilmektedir (Colthup ve ark., 1964).

### 3. MATERYAL VE HESAPLAMA METODLARI

#### 3.1. Kullanılan Kimyasallar

Tez konumuz olan skuarik asit % 98 saflıkta olup ALFA AESAR markadır. Tezde kullanılan nötral ligantlardan %95 saflıkta Pirazinkarboksiamid, %97 saflıkta 2-Amino-6-metil pridin ve %95 saflıkta Benzil nikotinat kullanılmıştır. Bileşiklerin sentezlenmesinde deiyonize edilmiş su, % 99 saflıkta SIGMA-ALDRICH marka etanol, metanol ve aseton çözücülerini kullanılmıştır.

**Çizelge 3.1.** Bileşiklerde kullanılan moleküller ve özellikleri

| Ligantlar                           | M <sub>A</sub><br>(g mol <sup>-1</sup> ) | Kapalı<br>Formül                                | Kimyasal Formül                                                                      | Kaynama<br>Noktası<br>(°C) | Erime<br>Noktası<br>(°C) |
|-------------------------------------|------------------------------------------|-------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|--------------------------|
| Skuarik asit<br>(H <sub>2</sub> Sq) | 114.06                                   | C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub>    |   | -                          | >300                     |
| Pirazin<br>karboksiamid             | 123.12                                   | C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> O  |  | -                          | 188 - 191                |
| 2-Amino-<br>6-metil pridin          | 108.14                                   | C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>    |  | 208 - 209                  | 40 - 45                  |
| Benzil nikotinat                    | 213.23                                   | C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub> |  | -                          | -                        |

#### 3.2. Ölçüm Sistemleri

##### 3.2.1. X-ışını Kırınım Sistemi

X-ışını kırınım çalışmalarında kullanılan *STOE II (Stoe Imaging Diffraction System II)* katı örneklerin hızla tanımlanması için geliştirilmiş bir difraktometredir. 34 cm'lik görüntü tabakası ve iki-eksenli gonyometreye sahiptir. IPDS II çoğu durumda

tek kristal analizi için kullanılır. Bu cihazda bulunan X-ışını kaynağından çıkan ışınlar, monokromator ve kollektörlerden çıkarak numuneye ulaşır ve Bragg saçılmasına uğrayan yansımalar görüntü tabakası üzerine düşer. Oluşan bu yansımaların görüntü plakasında görüntülenmesini sağlayan madde fosfordur. BaBrF,  $\text{Eu}^{+2}$  parçacıklarından oluşan fosfor tabaka, X-ışınına maruz kaldığında soğurulan X-ışını enerjisinin bir kısmı geçici olarak depolar. Böylece görüntü tabakasında kırınım deseni oluşmuş olur. Bu verilerin okunması için görüntü tabakası iyi odaklanmış He-Ne lazeriyle hassas bir şekilde taranır. Lazer tarama başındaki optik sistem yayılan floresansın analizini yapmak için foto çoğaltıcı ile toplar. Toplanan bu veriler sayısallaştırılarak bilgisayar sistemine aktarılır. Tarama sistemi basamaklı motor ile çalışır. Motor, sistemle eş zamanlı çalışarak okuma işlemi boyunca her bir pikselin konumunu kontrol eder. Sayısallaştırılan görüntü 200 saniyede okunur. Okunan değerler anlık olarak kartezyen koordinatlara çevrilir. Bu işlem sonunda görüntü tabakasındaki izler beyaz ışık ile silinerek görüntü tabakası yeni poz için hazır hale getirilir.

#### *Yapı Çözümleme Tekniği;*

Skuarit asit bileşiklerinin kristal yapıları Direkt metotlar (SHELXS-97) yardımı ile çözüldü. Fourier haritasında bulunan ağır atomlara ait şiddet pikleri isimlendirilerek (hidrojenler hariç) tüm atomların konumları bulunmuş ve başlangıç fazı oluşturulmuştur. Yapının çözüm işlemi tamamlandıktan sonra, en küçük kareler yöntemi ile arıtım işlemi yapılmıştır (SHELXL-97) (Sheldrick, 1997). İlk arıtım işleminde sıcaklık titreşim parametreleri izotropik alınmış, daha sonraki adımda çözüm esnasında bulunmayan karbon atomlarına ait hidrojen atomları geometrik konumlarından, oksijen ve azot atomlarına ait hidrojen atomları ise Fourier elektron yoğunluk haritasından bulunmuştur. H atomları bağlanmadan önce sıcaklık titreşim parametrelerini optimize etmek için H dışı atomlara anizotropik arıtım işlemi uygulanmış, daha sonra H atomları ise izotropik arıtım işlemine maruz bırakılmıştır. Yapı ağırlık fonksiyonu beklenen değerine eşitleninceye kadar arıtım işlemine devam edilmiştir. Yapı çözümleme ve arıtım işlemleri bittikten sonra moleküler şekilleme için ORTEP III (Farrugia, 1997) çizim programı kullanılmıştır.

### 3.2.2. FT-IR Ölçümleri

Bileşiklerin IR çalışmalarında Jasco 430 FT-IR spektrometresi kullanıldı. Sentezlenen katı formdaki kristaller ezilerek toz haline getirildi ve KBr ile disk haline getirilerek 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  aralığında FT-IR spektrumları kaydedildi.

### 3.3. Moleküler Spektroskopide Kuramsal Hesaplamalar

Bu bölümde pyrazinkarboksiamid-skuarik asit  $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_3\text{O})(\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4)]$  bileşiği için yapılan hesaplamalara temel teşkil eden teorik kavramlar sunulacaktır.

Kuantum mekaniğine göre çok küçük sistemler için bir molekülün enerjisini veren Schrödinger denkleminin tam çözümü mümkün değildir. Bu nedenle simülasyonla yaklaşık çözümler yapılır. Elektronik yapı metotları, yarı deneysel metotlar ve *ab-initio* metotlar olarak ikiye ayrılır.

#### 3.3.1. *Ab-Initio* Moleküler Orbital Yöntemleri

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

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

yapılabilir. Ancak bu basitleştirmeler kesin olmayan sonuçların elde edilmesine neden olur. Hesaplama süresi, molekülü veya moleküler sistemi içeren elektron sayısına bağlıdır.

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

### 3.3.2. Hartree Fock Öz Uyumlu Alan Teorisi (HF-SCF)

Hartree-Fock hesaplamalarında molekülün dalga fonksiyonu, baz fonksiyonlarından yararlanarak oluşturulur, Schrödinger dalga denklemi çözülür ve enerji özdeğeri bulunur. Varyasyon yöntemi kullanılarak enerji minimize edilir ve en uygun enerji özdeğerleri ve frekansları saptanır. Bu hesaplamaları Hartree-Fock SCF (Self Consistent Field) teorisi yardımıyla gerçekleştirebiliriz. Türkçe karşılığı “Öz Uyumlu Alan Teorisi”dir. Hartree-Fock hesaplamalarında merkezi alan yaklaşıklığı kullanılır. Merkezi alan yaklaşıklığında Coulomb elektron-elektron itmesi ilk başta hesaplara dahil edilmez ve bu itmenin net etkisi daha sonra düzeltme olarak hesaba katılır. Bu metodun ardındaki varsayım şudur; herhangi bir elektronun, kendisinin dışındaki tüm elektronların ve çekirdeğin oluşturacağı ortalama küresel potansiyel alanı içinde hareket edeceği kabul edilir (Haken ve ark., 2000).

### 3.3.3. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (Density Functional Theory, DFT)

Moleküler sistemin temel hal özelliklerini incelemeye kullanılan geleneksel yaklaşımlardan yarı-deneysel ve *ab-initio* metodlarına alternatif olarak ortaya çıkan DFT, 1970’lerde katı hal hesaplamaları için kullanılan popüler bir metottu. Kuantum kimyasında 1990’lara kadar yeteri derecede doğru bir metod olarak kabul edilmedi. Bugünlerde ise DFT hem katı halde hem de kuantum kimyası alanında yaygın bir şekilde kullanılan bir metottur. Ancak bu metod molekülün sadece temel hal özelliklerini hesaplamakta, uyarılmış hallerdeki özelliklerini hesaplamamaktadır.

Bununla beraber, özellikle çok atomlu moleküller üzerinde geniş temel setli kesin hesaplamaları yapma zorluğu gibi sınırlamalara sahiptir.

Karşılıklı elektron etkileşimini hesaba katan DFT'nin popülaritesinin artmasının sebeplerinden biri daha az hesaplama gerektirmesidir. Ayrıca, d-bloğu metallerini içeren sistemler için DFT, yapılan HF hesaplamalarından deneysel verilerle daha uyumlu sonuçlar verir (Hohenberg ve ark., 1964).

### 3.3.4. B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi

Dalga mekaniğine dayanan HF teorisi kinetik enerji için uygun bir ifade verir fakat değiş tokuş enerjisi için iyi sonuç vermez ve bu metotla korelasyon enerjileri hesaplanamaz. DFT modelleri ise değiş tokuş ve korelasyon enerjilerini daha iyi hesaplar ve böylece tam enerji ifadesi için saf HF veya saf DFT modelleri yerine, bu modellerin her ikisinin enerji ifadelerinin, toplam elektronik enerji ifadesinde kullanılmaları sonucu, karma modeller üretilmiştir. Bu modeller toplam enerji, bağ uzunlukları, iyonizasyon enerjileri gibi birçok büyüklükleri saf modellerden daha iyi hesaplamaktadır.

Literatürde, kinetik enerji fonksiyonelleri (H28, TF27,...), değiş tokuş enerji fonksiyonelleri (F30, D30,...) ve korelasyon enerji fonksiyonelleri (LYP,VWN,...) gibi enerji fonksiyonelleri çok sık karşılaşılan fonksiyonellerdir.

Bir karma modelde bu enerji ifadeleri birleştirilerek yeni bir enerji ifadesi elde edilebilir. Becke, değiş tokuş ve korelasyon enerjisi XC için aşağıdaki karma modeli ortaya çıkarmıştır.

$$E_{karma}^{XC} = c_{HF} E_{HF}^X + c_{DFT} E_{DFT}^{XC} \quad (3.1)$$

Burada  $c$  ' ler sabitlerdir. Becke'nin önerdiği karma modeller BLYP ve B3LYP' dir. Bu karma modellerin en iyi sonuç verenlerinden biri; LYP korelasyon enerjili üç parametrelili Becke karma metodu B3LYP'dir. Bu modelde değiş tokuş ve korelasyon enerjisi;

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^X + c_0 (E_{HF}^X - E_{LDA}^X) + c_1 \Delta E_{B88}^X + E_{VWN3}^C + c_2 (E_{LYP}^C - E_{VWN3}^C) \quad (3.2)$$

ifadesi ile verilmektedir. Burada  $c_0$ ,  $c_1$  ve  $c_2$  katsayıları deneysel değerlerden türetilmiş sabitler olup değerleri sırası ile 0,2, 0,7 ve 0,8'dir. Dolayısı ile B3LYP modelinde bir molekülün toplam elektronik enerji ifadesi;

$$E_{B3LYP} = E_V + E_J + E_{B3LYP}^{XC} \quad (3.3)$$

olarak elde edilir (Hohenberg, 1964; Becke, 1993).

### 3.3.5. Yarı-Deneysel (Semi-Emprical) Moleküler Yöntemler

Yarı-deneysel metodlar, deneysel sonuçların yanı sıra *Ab-initio* moleküler orbital yöntemleri gibi kuantum mekaniksel esaslara ve çok sayıda yaklaşıklığa dayanmaktadır. Yarı-deneysel yöntemler elektron-elektron etkileşmelerine ait iki elektron integrallerini hesaplamazlar. Bu integral ifadeleri için inceleme konusu olan moleküle benzer elektronik yapıdaki moleküllerden, deneysel olarak elde edilen bilgilerden oluşturulmuş parametreleri kullanırlar. Bir başka deyişle yarı-deneysel metodlar Schrödinger dalga denklemini deney verilerinden türetilen parametreleri içeren ve çözümü daha kolay olan bir forma dönüştürerek çözerler.

Etkileşim integralleri için yaklaşık fonksiyonların kullanılmasıyla hesaplama süresi *ab-initio* yöntemlerin hesaplama süresi ile karşılaştırılamayacak kadar azdır. *Ab-initio* hesaplama metodlarının yetersiz kaldığı biyolojik makro moleküller üzerinde yapılacak hesaplamalarda deney verileri ile uyumlu ve oldukça hızlı hesaplamalar gerçekleştirebilmeleri açısından avantajlıdır. Çok küçük sistemler için kullanılabileceği gibi büyük kimyasal sistemler için de kullanılabilir.

*Ab-initio* ve yarı-deneysel moleküler orbital yöntemlerin her ikisi de orbitalleri hidrojen benzeri orbitaller olarak tanımlar. Dalga fonksiyonlarında Slater ve Gaussian tipi orbitaller kullanılır.

Bir sistemin değişim (variation) yöntemi ile hesaplanması şu basamakları içerir: i) Sistem için bir hamiltoniyen ( $H$ ) yazılır, ii) Değişken parametreler içeren bir dalga fonksiyonu ( $\psi$ ) seçilir, iii) Enerji minimumlaştırılır.

Bu metodlarda *Ab-initio* metodlarına göre daha az veriye ihtiyaç duyulur; ancak deneysel verilere veya *Ab-initio* verilerine ihtiyaç duyarlar ve *Ab-initio* metodları kadar

kesin sonuçlar vermezler. Yarı-deneyssel metodlardan en çok kullanılanları AM1, MNDO, MNDO/3, INDO, PM3, ZDO, CNDO vb...

### 3.3.6. LCAO/MO Metodu

Molekül sistemini tanımlayan toplam dalga fonksiyonu  $\psi$  anti simetrik olmalıdır. Bir elektronik dalga fonksiyonu için, elektronların fermiyon olmasından kaynaklanan dalga fonksiyonunun anti simetrik olması fiziksel bir gerekliliktir. Moleküldeki her bir elektron için tek elektron dalga fonksiyonunu tanımlamalıyız. Molekül içindeki her elektron  $(x_i, y_i, z_i)$  koordinatlarının bir fonksiyonu olan  $\Phi_i(x_i, y_i, z_i)$  tek elektron moleküler orbital dalga fonksiyonuyla tanımlanır. Bu moleküler orbitallerden toplam dalga fonksiyonu  $\psi$  'yi oluşturmanın en basit yolu,  $n$  elektronlu sistem için tek elektron moleküler orbital dalga fonksiyonlarının Hartree çarpımı ile birbirleriyle çarpılarak bir kombinasyon oluşturulmasıdır (Frisch ve ark., 1998; Frisch ve ark., 2000 ).

$$\psi(\vec{r}) = \phi_1(\vec{r}_1) \cdot \phi_2(\vec{r}_2) \cdot \dots \cdot \phi_n(\vec{r}_n) \quad (3.4)$$

### 3.4. Temel Setlerin Seçimi ve Adlandırılması

Kuramsal hesaplamaların amacı moleküllerin özelliklerini matematiksel olarak açıklamaktır. Bu özelliklerin en önemlilerinden bir tanesi moleküler orbitallerdir. Bu orbitallere yaklaşımlar için temel setler kullanılır. Temel setler atomik orbitallerin matematiksel tanımıdır. Genel bir ifadeyle temel setler; elektronların bulunabileceği yerleri matematiksel olarak hesaplayan sayılar çizelgesidir. Bir moleküler orbital; (i) moleküllerin atomlardan oluşması, (ii) aynı cins atomların farklı cins moleküllerde benzer özellikler göstermeleri nedeni ile atomik orbitallerin çizgisel toplamaları olarak yazılabilir.  $\psi_i$  moleküler orbitali ile  $\phi_\mu$  atomik orbitalleri arasındaki bağıntı,

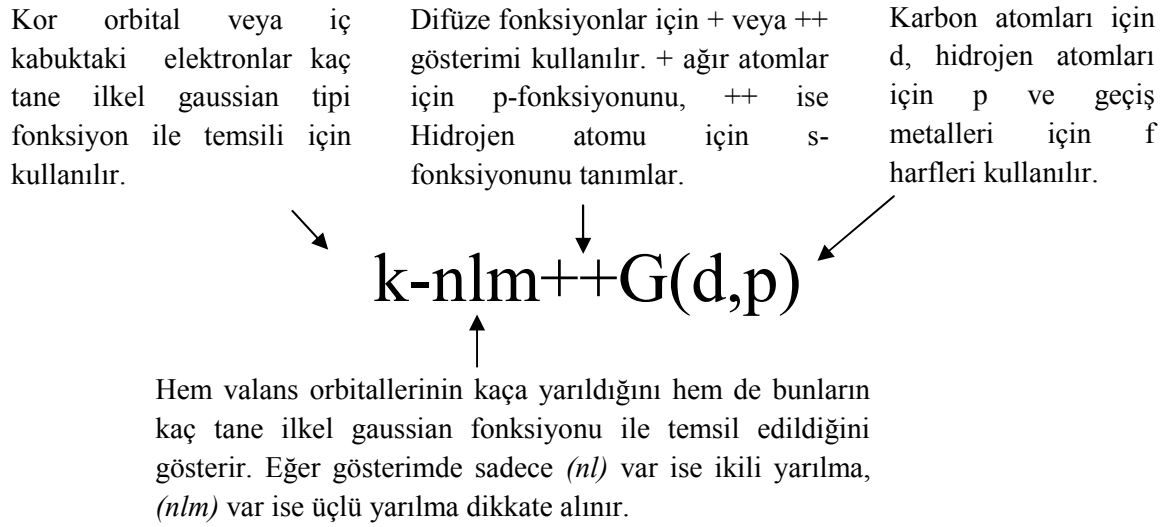
$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \phi_\mu \quad (3.5)$$

ifadesi ile verilir. Burada  $c_{\mu i}$  moleküler orbital açılım katsayıları olarak adlandırılır,  $\phi_{\mu}$  atomik orbitallerini ise temel fonksiyonlar olarak adlandırırız. Atomik orbitaller için birçok temel set önerilmiştir. Minimal temel setler orbitallerin en temel durumlarını tanımlarlar, herhangi bir atom için gerektiği sayıda temel fonksiyon içerirler. Fakat molekülleri oluşturan atomların atomik orbitallerinde büyüklük, şekil veya yük bakımından önemli değişiklikler olması da özel tanımlamalar gerektirir. Bunun için temel sete polarize ve difüz fonksiyonlar eklenerek genişletilmiş temel set tanımlanmıştır. Genişletilmiş temel setler, molekülün yüksek dereceden orbitallerini hesaba katarak, moleküler yük dağılımındaki, komşu atomların etkileşmesinden kaynaklanan şekil ve boyut değişikliklerini tanımlar, böylece orbitallerin çok daha detaylı bir şekilde ifade edilmesini sağlarlar.

*Polarize temel fonksiyonlar:* Molekül içindeki çekirdekler diğer çekirdeklerin etrafındaki polarize elektron yoğunluğunu bozduğundan, serbest atomların s,p,d,f... gibi orbitallerinden daha esnek olan moleküler orbitallerin oluşturulması gerekir. Bunu sağlamanın en iyi yolu baz fonksiyonlarına daha yüksek açısal momentum kuantum sayısı eklemektir. Eklenen bu temel fonksiyonlara polarize fonksiyonlar denir. Bunlara örnek olarak 6-31G(d) ve 6-31G(d,p) baz fonksiyonları verilebilir. Polarizasyon fonksiyonları karbon atomları için 'd', hidrojen atomları için 'p' ve geçiş metalleri için 'f' isimlerini alırlar.

*Difüze fonksiyonlar:* Elektron yoğunluğu çekirdekten uzak sistemler, yalın çifti moleküller, eksi yüklü sistemler (anyonlar), düşük iyonlaşma enerjili sistemler, uyarılmış haller için atomik orbitaller daha geniş bir uzay bölgesini kaplayacaklarından, yalnızca sıkıştırılmış baz setlerin kullanılması yetersiz kalmaktadır. Yetersizliklerin giderilebilmesi için dağınık fonksiyonlar (difüze) kullanılır. Difüze fonksiyonlu temel setler orbitallerin uzayda daha geniş yer işgal etmesine izin verir. Difüze fonksiyonlarının dahil edilmesi '+' veya '++' işaretleriyle olur. Hidrojen dışındaki ağır atomlar için '+' işareti, hem ağır atomlar hem de hidrojen atomları için '++' işareti ile gösterilir. 6-31+G(d) temel seti, 6-31G(d) temel setinde ağır atomlara difüze fonksiyonu ilave edilmiş şeklidir. 6-31++G(d) temel seti ise hidrojen atomuna da difüzyon fonksiyonu ilave eder. Eğer anyonlar ile ilgileniliyorsa difüze fonksiyonunun kullanılması tavsiye edilir. Çift difüze fonksiyonlu temel setler (++) özellikle hidrürler ile çalışılıyorsa kullanışlıdır.

Program verilerinde bulunduran ve literatürde değişik şekillerde gösterilen çok sayıda temel set vardır. Her bir temel setin nasıl okunacağını anlamak önemlidir.  $k-nlmG$  temel set split-valans tipi temel set olarak bilinir. Bu gösterimde  $k$  kor orbital veya iç kabuktaki elektronların kaç tane ilkel gaussian tipi fonksiyon ile temsil edildiğini gösterir.  $nlm$  ise hem valans orbitallerinin kaç yarıldığını hem de bunların kaç tane ilkel gaussian fonksiyonu ile temsil edildiğini gösterir. Eğer gösterimde sadece  $(nl)$  var ise ikili yarıma,  $(nlm)$  var ise üçlü yarıma dikkate alınır. Daha önce belirtildiği gibi temel set gösteriminde  $G$  den önce difüze fonksiyonlar için  $+$  veya  $++$  gösterimi kullanılır. Polarize fonksiyonları belirtmek için  $G$  den sonra parantez içinde  $d$ ,  $df$ ,  $p$ ,  $pd$  harfleri kullanılır (Şekil 3.1).

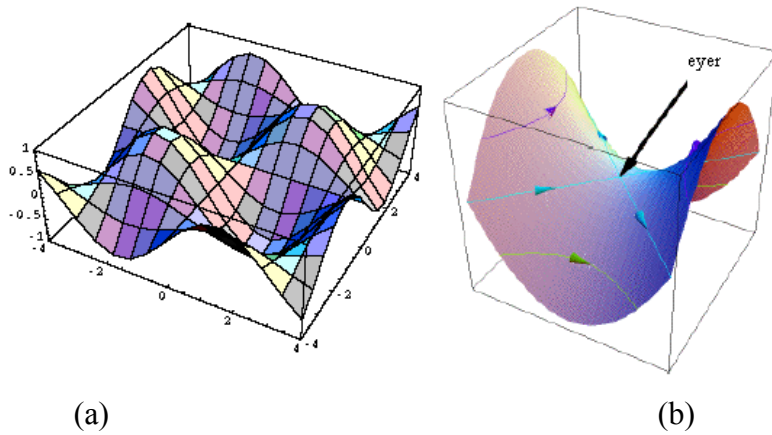


**Şekil 3.1.** Temel setlerin adlandırılması

Genelde atomik orbitali daha iyi tanımlamak için çok sayıda temel fonksiyona ihtiyaç duyulur. Örneğin, bir molekül sistemin elektriksel özellikleri (dipol moment, polarizebilite, vb.) hesaplanırken temel setlere difüze ve polarize fonksiyonlar eklenerek (6-31+G(d), 6-31++G(d), 6-31++G(d, p) ve 6-311++G(d, p) vb) doğruluğu arttırılır. Ancak, kullanılan temel fonksiyon sayısı fazlalaştıkça daha fazla hesaplama süresi ve daha fazla bilgisayar hafızası gerekir, bu nedenle yapılacak bir hesaplamada amaçlanan sonuca en uygun temel set seçilmelidir.

### 3.5. Geometrik Optimizasyon ve PES

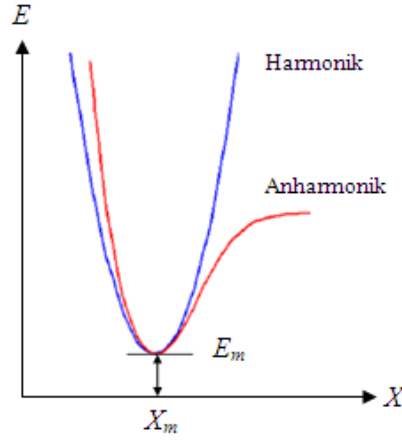
Bilgisayarlı hesaplama tekniğinde hesaplamalar moleküle ait belirli bir geometri oluşturularak başlar. Bir koordinat sistemindeki atomlar arasındaki yer değiştirmeler, molekülün enerjisiyle birlikte diğer birçok özelliklerinde kayda değer değişmelere neden olur. Molekülün yapısındaki değişiklikler sonucunda enerjinin koordinata bağımlılığı “Potansiyel Enerji Yüzeyi (PES)” olarak tanımlanır (Şekil 3.2(a)). Bu bağımlılık moleküler yapı ile molekülün enerjisi arasındaki ilişkidir. Bir molekül için potansiyel enerji eğrileri veya yüzeyi bilinirse denge durumundaki geometriye karşılık gelen minimum enerjili noktaları bulunabilir. Bir molekülün potansiyel enerji yüzeyi  $3N-6$  boyuta sahiptir (doğrusal moleküllerde  $3N-5$ ). Bir molekülün potansiyel enerji yüzeyi çok sayıda minimum ve maksimum içerir. Tek bir molekül için farklı minimumlar farklı konformasyonlara veya izomerlere karşılık gelir.



**Şekil 3.2.** a) Potansiyel enerji yüzeyi b) Potansiyel enerji yüzeyindeki eyer noktası  
(Özdemir, 2007 )

Potansiyel enerji yüzeyinde, bir yönde yerel minimum diğer yönde ise yerel maksimum olan noktalar vardır, bunlara eyer noktaları (saddle point) denir (Şekil 3.2(b)). Eyer noktaları iki kararlı yapı arasındaki geçiş haline karşılık gelir.

İki atomlu bir molekülde bağ gerilmesine karşılık gelen elektronik enerji grafiği Şekil 3.3’te verilmiştir. Burada minimum enerjili nokta  $E_m$  ve minimum enerjiye karşılık gelen koordinat nokta  $X_m$  ile gösterilmektedir.



**Şekil 3.3.** İki atomlu bir molekülde elektronik enerjinin atomlar arası mesafeye bağımlılığı

Burada potansiyelin Harmonik kısmı Hooke yasası ile verilir;

$$E = E_m + \frac{1}{2}G(x - x_m)^2 \quad (3.33)$$

Burada  $G$  enerjinin koordinatlara göre ikinci türevidir ve kuvvet sabiti olarak adlandırılır. Çok boyutlu problemlerde genelleştirilmiş Hooke yasası şöyle yazılabilir;

$$E = E_m + \frac{1}{2} \begin{bmatrix} x_1 - x_1^m \\ x_2 - x_2^m \\ \vdots \\ x_n - x_n^m \end{bmatrix} \begin{bmatrix} G_{11} & G_{12} & \dots & G_{1n} \\ \dots & G_{22} & \dots & G_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ G_{1n} & \dots & \dots & G_{nn} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 - x_1^m \\ x_2 - x_2^m \\ \vdots \\ x_n - x_n^m \end{bmatrix} \quad (3.34)$$

Burada  $(x - x^m)$  yer değiştirme vektörü,  $G$  elemanlarını köşegen ve köşegen dışı etkileşen kuvvet sabitlerinin oluşturduğu Hessian matrisi adını alır. Moleküler geometri optimizasyonu  $x_1^m, x_2^m, \dots$  konumlarına karşılık gelen minimum enerjili noktaları bulmak demektir. Sistemin dengede olduğu yerler potansiyel enerji yüzeyindeki minimumlardır. Bu da ilk aşamada gradyent vektörünü bulmaya, daha sonrada bu vektörü sıfır vektör yapan noktaları bulmaya karşılık gelir.

$$\langle g | \equiv g = \left( \frac{\partial E}{\partial x_1}, \frac{\partial E}{\partial x_2}, \dots \right) \quad \langle g | = (0, 0, \dots) \quad (3.35)$$

Potansiyel enerjinin koordinatlara göre birinci türevi yani gradyentin sıfır olduğu noktalar; minimumlar, eyer noktaları ve maksimumlardır. Kuvvet gradyentin negatifidir o nedenle bu noktalarda kuvvette sıfırdır.

Paket programlarda geometrik optimizasyon için molekülün başlangıç geometrisi kartezyen koordinat veya iç koordinat ( $z$ -matrisi) cinsinden girilir, hesaplama için temel set seçilir ve optimizasyon başlatılır. Optimizasyon algoritmalarının çoğu kuvvet sabitleri matrisi olarak bilinen Hessian matrisini de hesaplar veya tahmin eder. Program potansiyel enerji yüzeyini dolaşır, enerji ve gradiyenti hesaplayarak hangi yöne ne kadar gidileceğine karar verir. Kuvvet sabitleri bu noktadaki yüzeyin eğriliğini tanımlayarak bir sonraki aşamanın belirlenmesini sağlar. Gradyent yüzey boyunca mevcut noktaların eğimini belirler. Her bir çevrimde gradiyentin büyüklüğüne bağlı olarak geometri değişir ve bu hesaplamalar minimum bir değere ulaşıncaya kadar tekrarlanır. Yani hesaplanan geometride  $g$  vektörü sıfır ve bir sonraki aşamada hesaplanan geometrik parametrelerin değerleri ile hesaplanan değerler arasındaki fark ihmal edilebilir bir değer ise optimizasyon tamamlanmış olur (Csizmadia, 1981; Özdemir, 2007 ).

### 3.6. Bileşiklerin Sentezlenmesi

#### 3.6.1. Pirazinkarboksiamid-Skuarik Asit Bileşiğinin Sentezlenmesi

25 ml suda çözünen skuarik asite, ( $H_2Sq$ ; 0,23 g, 2 mmol), 1:1 mol oranında pirazinkarboksiamid (0,25 g, 2 mmol) ilave edilip doymuş çözelti oluşturdu ve 350 K sıcaklığında 1 saat karıştırılarak oda sıcaklığında buharlaşmaya bırakıldı. Oluşan kristaller süzüldü, alkol ve asetonla yıkanarak havada kurutuldu.

#### 3.6.2. 2-Amino-6-Metil Pridin-Skuarik Asit Bileşiğinin Sentezlenmesi

25 ml suda çözünen skuarik asite, ( $H_2Sq$ ; 0,23 g, 2 mmol), 1:1 mol oranında 2-Amino-6-metil pridin (0,22 g, 2 mmol) ilave edilip doymuş çözelti oluşturdu ve 350 K

sıcaklığında 1 saat karıştırılarak oda sıcaklığında buharlaşmaya bırakıldı. Oluşan kristaller süzüldü, alkol ve asetonla yıkanarak havada kurutuldu.

### **3.6.3. Benzil Nikotinat-Skuarik Asit Bileşiğinin Sentezlenmesi**

25 ml suda çözünen skuarik asite, ( $H_2Sq$ ; 0,23 g, 2 mmol), 1:1 mol oranında Benzil nikotinat (0,43 g; 2 mmol) ilave edilip doygun çözelti oluşturdu ve 350 K sıcaklığında 1 saat karıştırılarak oda sıcaklığında buharlaşmaya bırakıldı. Oluşan kristaller süzüldü, alkol ve asetonla yıkanarak havada kurutuldu.

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

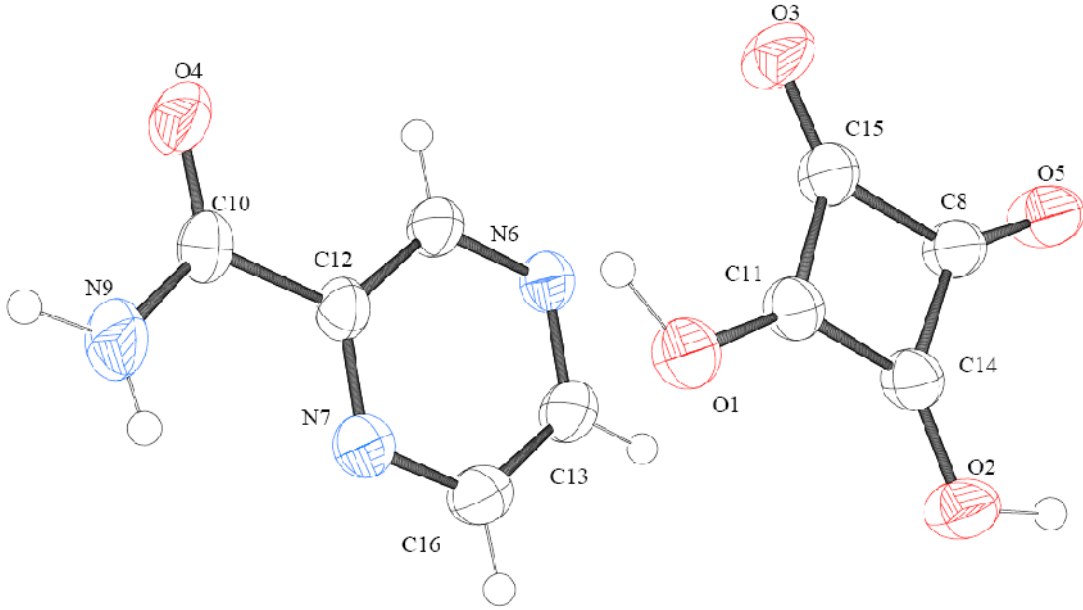
### 4.1. X-Işını Kırınım Çalışmaları

Bu bölümde üç adet skuarik asit bileşiklerinin kristal yapı analizi yapılmıştır. Sentezlenen bileşiklerde skuarik asidin hidrojen bağları ile bağlandığı tespit edilmiştir. Pirazinekarboksiamid-skuarik asit  $[(C_5H_5N_3O)(H_2C_4O_4)]$ , 2-Amino-6-metil piridin-skuarik asit  $[(C_6H_8N_2) \cdot 0,5(C_4O_4)]$  ve benzil nikotinat-skuarik asit  $[(C_{13}H_{11}NO_2)(HC_4O_4)]$  bileşiklerinde skuarik asit köprü pozisyonunda polimerik yapı oluşturmuştur. Aşağıda bu kristallerle ilgili daha ayrıntılı yapı analizi sonuçları verilmiştir.

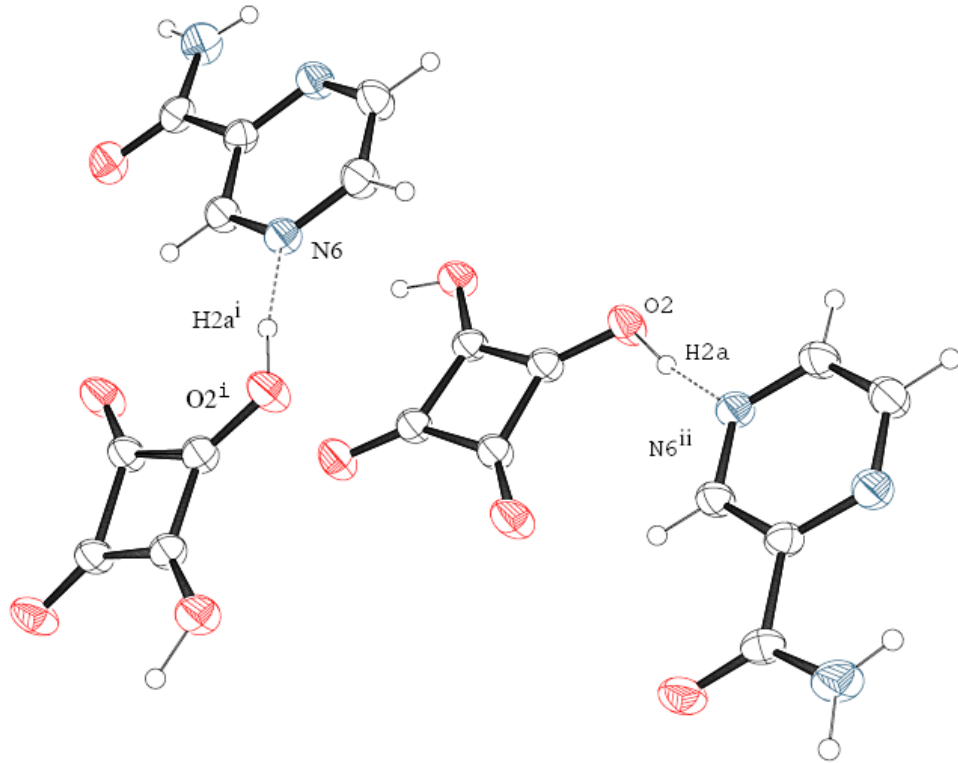
#### 4.1.1. Pirazinkarboksiamid-Skuarik Asit Bileşiğinin Yapı Tayini ve Tartışma

Pirazinkarboksiamid-skuarik asit bileşiğinin ORTEP-III çizimi Şekil 4.1’de görülmektedir. Kristalin x-ışını kırınımı ve yapı arıtım verileri Çizelge 4.1’de gösterilmiştir. Kristale ait bağ uzunlukları ve açıları Çizelge 4.2’de gösterilmiştir.  $[H_2Sk]$  ile  $(C_5H_5N_3O)$  arasında yaklaşık olarak orta kuvvetli moleküller arası pozitif/negatif yük destekli hidrojen bağının  $O2 \cdots N6^{ii} = 2,6243(16)$  Å,  $O2 - H2A = 1,07(3)$  Å,  $H2A \cdots N6^{ii} = 1,57(3)$  Å,  $O2 - H2A \cdots N6^{ii} = 171(3)^\circ$  değerleri gözlenmiştir (Şekil 4.2).  $O - H \cdots N$  ya da  $O^- \cdots H - N^+$  şeklinde gösterilebilir. Bu değerler alıcı ve verici atomlar arasındaki bağ uzunluğu farkı daha önce yayınlanmış pozitif/negatif yük destekli hidrojen bağlarından yaklaşık 0,084 Å daha uzun olduğu gözlenmiştir. Diğer değerler ise daha önce yayınlamış olan değerlerle uyum içerisindedir. Hidrojen bağına ait etkileşmeler Çizelge 4.3’te gösterilmiştir.

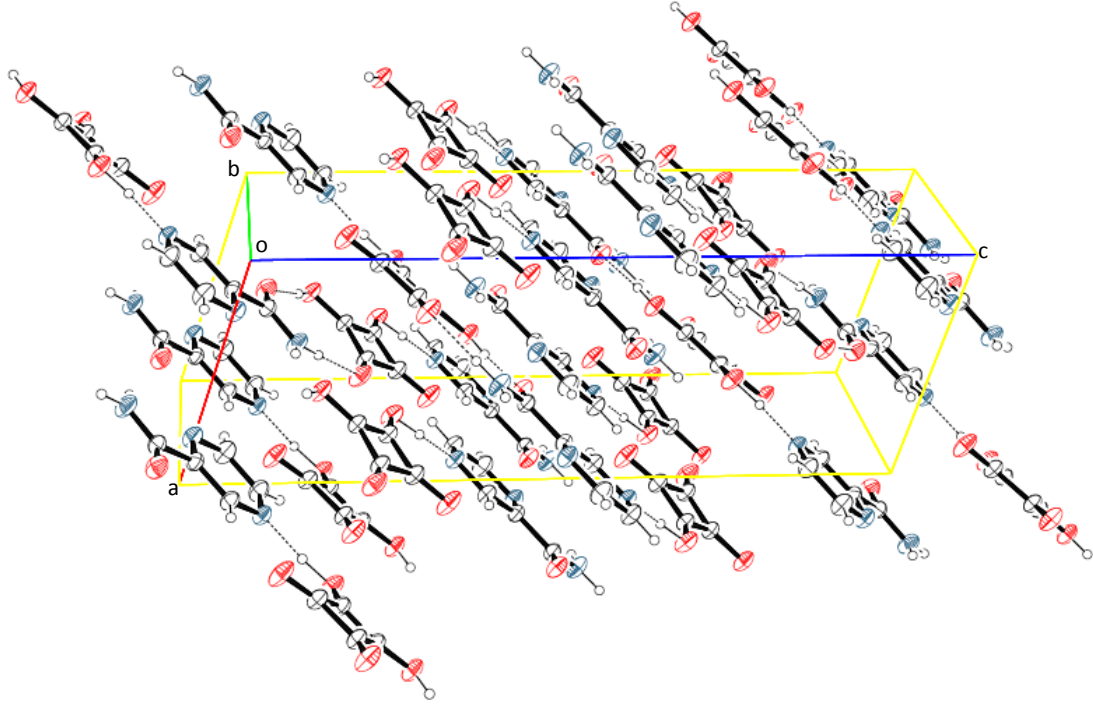
Kristal istiflenme, moleküller arası hidrojen bağı etkileşmeleri ile sağlanır. Şekil 4.3’de görüldüğü gibi  $[H_2Sk]$  ve simetri ilişkili  $(C_5H_5N_3O)$  yaklaşık olarak birbirlerine paralel olarak istiflenmiştir. *Bu* düzlemler arasındaki uzaklık 2,992-3,450 Å arasındadır. İki düzlem arasındaki açı  $4,29(6)^\circ$ ’dir.



**Şekil 4.1.** Pirazinekarboksiamid-skuarik asit bileşiğinin ORTEP-III çizimi. Yerleşim parametreleri % 50 olasılıkla çizilmiştir. H atomları ise keyfi yarıçaplı küçük kürelerle temsil edilmektedir



**Şekil 4.2**  $[H_2Sk]$  ile  $(C_5H_5N_3O)$  birimlerini birbirine bağlayan moleküller arası pozitif ve negatif yük destekli hidrojen bağları ( $O-H \cdots N$ ) gösterimi. Simetri kodları: (i)  $-x, -y, -z+1$ ; (ii)  $-x+1, y-1/2, -z+3/2$



**Şekil 4.3.** Pirazinekarboksiamid-skuarık asit bileşiğinin birim hücrede istiflenmesinde etkin olan *hidrojen bağı* etkileşimleri kesikli çizgilerle gösterilmiştir

**Çizelge 4.1.** Pirazinekarboksiamid-skuarik asit kristalinin x-ışını kırınımı ve yapı arıtım verileri

|                                                                          |                               |
|--------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| <b>Deneyisel Formül</b>                                                  | $[(C_5H_5N_3O)(H_2C_4O_4)]$   |
| <b>Formül Ağırlığı (g)</b>                                               | 237,18                        |
| <b>Sıcaklık (K)</b>                                                      | 293                           |
| <b>Dalgaboyu (Å)</b>                                                     | 0,71069 MoK $\alpha$          |
| <b>Kristal sistemi</b>                                                   | Monoklinik                    |
| <b>Uzay grubu</b>                                                        | P 21/c                        |
| <b>Birim hücre boyutları</b>                                             |                               |
| <b>a, b, c (Å)</b>                                                       | 6,664(3), 7,806(4), 19,450(8) |
| <b><math>\beta</math> (°)</b>                                            | 107,026(3)                    |
| <b><math>V</math> (Å<sup>3</sup>)</b>                                    | 2563,0(3)                     |
| <b>Z</b>                                                                 | 4                             |
| <b>Soğurma katsayısı (mm<sup>-1</sup>)</b>                               | 0,14                          |
| <b><math>D_{\text{hes}}</math> (Mg m<sup>-3</sup>)</b>                   | 1,628                         |
| <b>Kristal boyutu (mm)</b>                                               | 0,53×0,45×0,29                |
| <b>Veri toplanmasında <math>\theta</math> aralığı (°)</b>                | 2,2–28,1                      |
| <b>Ölçülen yansıma sayısı</b>                                            | 15396                         |
| <b>Bağımsız yansıma sayısı</b>                                           | 2231                          |
| <b>Soğurma düzeltme yöntemi</b>                                          | İntegrasyon                   |
| <b>Arıtım yöntemi</b>                                                    | En küçük kareler yöntemi      |
| <b>Son <math>R</math> indisleri [<math>F^2 &gt; 2\sigma(F^2)</math>]</b> | $R_1=0,035$ $wR_2=0,110$      |
| <b>Goof (S) değeri</b>                                                   | 1,178                         |
| <b>En büyük pik ve boşluk (e Å<sup>-3</sup>)</b>                         | 0,28 ve -0,14                 |

**Çizelge 4.2.** Pirazinekarboksiamid-skuarik asit kristali için seçilmiş bazı geometrik parametreler

| Bağ uzunlukları (Å) |            |             |            |
|---------------------|------------|-------------|------------|
| O1—C11              | 1,3117(16) | C8—C14      | 1,472(2)   |
| O2—C14              | 1,2845(19) | C8—C15      | 1,5072(18) |
| O3—C15              | 1,2176(19) | N9—C10      | 1,3185(19) |
| O4—C10              | 1,2409(19) | C10—C12     | 1,5022(18) |
| O5—C8               | 1,2103(17) | C11—C14     | 1,4029(19) |
| N6—C13              | 1,323(2)   | C11—C15     | 1,4541(19) |
| N6—C17              | 1,3438(17) | C12—C17     | 1,3822(18) |
| N7—C12              | 1,330(2)   | C13—C16     | 1,387(2)   |
| N7—C16              | 1,3313(19) |             |            |
| Bağ açıları (°)     |            |             |            |
| C13—N6—C17          | 117,92(12) | N7—C12—C10  | 116,84(12) |
| C12—N7—C16          | 116,40(12) | C17—C12—C10 | 120,43(13) |
| O5—C8—C14           | 136,26(13) | N6—C13—C16  | 121,15(13) |
| O5—C8—C15           | 135,84(13) | O2—C14—C11  | 134,39(12) |
| C14—C8—C15          | 87,90(11)  | O2—C14—C8   | 134,22(12) |
| O4—C10—N9           | 125,38(13) | C11—C14—C8  | 91,39(12)  |
| O4—C10—C12          | 119,62(12) | O3—C15—C11  | 136,97(12) |
| N9—C10—C12          | 115,01(14) | O3—C15—C8   | 135,02(12) |
| O1—C11—C14          | 132,59(13) | C11—C15—C8  | 88,01(11)  |
| O1—C11—C15          | 134,72(12) | N7—C16—C13  | 121,82(15) |
| C14—C11—C15         | 92,69(11)  | N6—C17—C12  | 119,98(14) |
| N7—C12—C17          | 122,72(12) |             |            |

**Çizelge 4.3.** Pirazinekarboksiamid-skuarik asit bileşiğinin hidrojen bağları (Å, °)

| D—H...A                   | d(D—H)   | d(H...A) | d(D...A)    | D—H...A |
|---------------------------|----------|----------|-------------|---------|
| N9—H9A...O3 <sup>i</sup>  | 0,90 (2) | 1,91 (2) | 2,8150 (19) | 176 (2) |
| O1—H2B...O4 <sup>i</sup>  | 0,97 (2) | 1,67 (2) | 2,6272 (19) | 168 (2) |
| O2—H2A...N6 <sup>ii</sup> | 1,07 (3) | 1,57 (3) | 2,6243 (16) | 171 (3) |

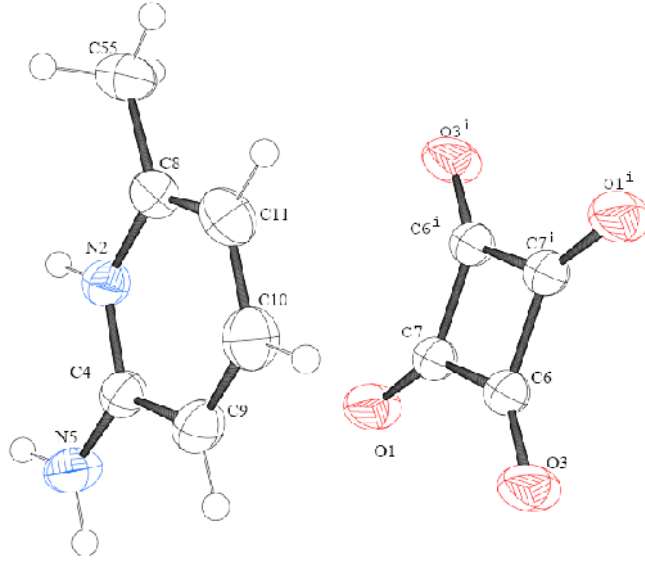
**Simetri kodları:** (i) -x, -y, -z+1; (ii) -x+1, y-1/2, -z+3/2.

#### 4.1.2. 2-Amino-6-Metil Pridin-Skuarik Asit Bileşiğinin Yapı Tayini Ve Tartışma

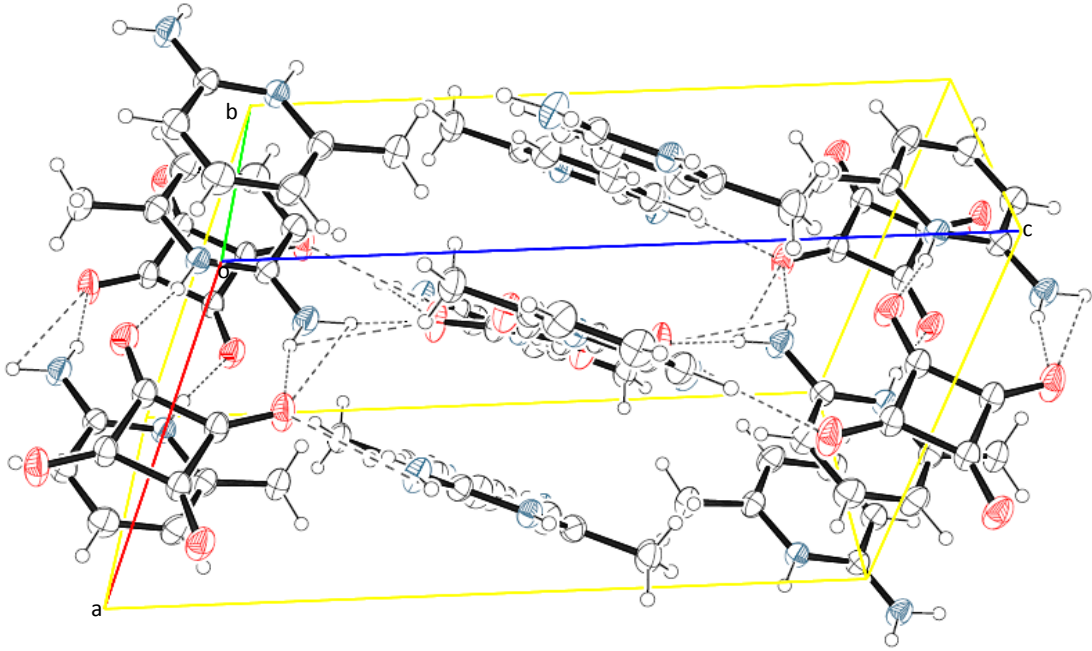
2-amino-6-metil pridin-skuarik asit bileşiğinin ORTEP-III çizimi Şekil 4.4’de görülmektedir. Kristalin x-ışını kırınımı ve yapı arıtım verileri Çizelge 4.4’te gösterilmiştir. Kristale ait bağ uzunlukları ve açıları Çizelge 4.5’te gösterilmiştir.  $[Sk]^{2-}$  anyonu ile  $(C_6H_8N_2)^+$  katyonu arasında moleküller arası hidrojen bağları vardır ve bu hidrojen bağlarına ait bağ uzunlukları ile bağ açıları Çizelge 4.6’da gösterilmiştir.  $N2 \cdots O1^{iv} = 2,6802(19) \text{ Å}$ ,  $N2 - H22A = 0,931(18) \text{ Å}$ ,  $H22A \cdots O1^{iv} = 1,757(18) \text{ Å}$ ,  $N2 - H22A \cdots O1^{iv} = 171(16)^\circ$  hidrojen bağına ait değerler gözlenmiştir. Bu değerler alıcı ve verici atomlar arasındaki bağ uzunluğu farkı daha önce yayınlanmış pozitif/negatif yük destekli hidrojen bağlarından yaklaşık  $0,140 \text{ Å}$  daha uzun olduğu gözlenmiştir. Diğer değerler ise daha önce yayınlamış olan değerlerle uyum içerisinde.

G.A. Jeffrey (1964)’nin yaptığı sınıflandırmaya göre yapıdaki diğer hidrojen bağ etkileşimleri orta derecede hidrojen bağları olarak adlandırılabilir. Basit bir hidrojen bağında verici atom bir alıcı atom ile etkileşir. Hidrojen bağı uzun mesafeli olduğunda, bir verici aynı anda iki veya üç alıcı ile etkileşebilir. İki kola ayrılmış veya çatallanmış (bifurcated) ve üç kola ayrılmış (trifurcated) hidrojen bağları Şekil 4.5’te görülmektedir.

Kristal istiflenme, moleküller arası hidrojen bağı etkileşimleri ile sağlanır. Şekil 4.5’te görüldüğü gibi  $[Sk]^{2-}$  ve simetri ilişkili  $(C_6H_8N_2)^+$  katyonu yaklaşık olarak birbirlerine paralel olarak istiflenmiştir. Bu düzlemler arasındaki uzaklık  $2,792\text{-}4,048 \text{ Å}$  arasındadır. İki düzlem arasındaki açı  $12,80 (0,11)^\circ$  dir. Ayrıca Şekil 4.5’te moleküller arası hidrojen bağları görülmektedir.



**Şekil 4.4.** 2-amino-6-metil pridin-skuarik asit bileşiğinin ORTEP-III çizimi. Yerleşim parametreleri % 50 olasılıkla çizilmiştir. H atomları ise keyfi yarıçaplı küçük kürelerle temsil edilmektedir. *i* için *simetri kodu*: 1-x, 2-y, -z



**Şekil 4.5.** 2-amino-6-metil pridin-skuarik asit bileşiğinin birim hücrede istiflenmesinde etkin olan *hidrojen bağı* etkileşimleri kesikli çizgilerle gösterilmiştir

**Çizelge 4.4.** 2-amino-6-metil pridin-skuarik asit kristalinin x-ışını kırınımı ve yapı arıtım verileri

|                                                             |                                   |
|-------------------------------------------------------------|-----------------------------------|
| <b>Deneyisel Formül</b>                                     | $[(C_6H_8N_2) \cdot 0,5(C_4O_4)]$ |
| <b>Formül Ağırlığı (g)</b>                                  | 165,17                            |
| <b>Sıcaklık (K)</b>                                         | 296                               |
| <b>Dalgaboyu (Å)</b>                                        | 0,71069 MoK $\alpha$              |
| <b>Kristal sistemi</b>                                      | Monoklinik                        |
| <b>Uzay grubu</b>                                           | P 21/c                            |
| <b>Birim hücre boyutları</b>                                |                                   |
| <b>a, b, c (Å)</b>                                          | 7,254(4), 8,285(5), 13,945(6)     |
| <b><math>\beta</math> (°)</b>                               | 111,202(5)                        |
| <b>V (Å<sup>3</sup>)</b>                                    | 781,4(7)                          |
| <b>Z</b>                                                    | 4                                 |
| <b>Soğurma katsayısı (mm<sup>-1</sup>)</b>                  | 0,10                              |
| <b>D<sub>hes</sub> (Mg m<sup>-3</sup>)</b>                  | 1,404                             |
| <b>Kristal boyutu (mm)</b>                                  | 0,56×0,54×0,53                    |
| <b>Veri toplanmasında <math>\theta</math> aralığı (°)</b>   | 2,9–27,5                          |
| <b>Ölçülen yansıma sayısı</b>                               | 4344                              |
| <b>Bağımsız yansıma sayısı</b>                              | 1512                              |
| <b>Soğurma düzeltme yöntemi</b>                             | İntegrasyon                       |
| <b>Arıtım yöntemi</b>                                       | En küçük kareler yöntemi          |
| <b>Son R indisleri [<math>F^2 &gt; 2\sigma(F^2)</math>]</b> | $R_1=0,038$ $wR_2=0,102$          |
| <b>Goof (S) değeri</b>                                      | 1,023                             |
| <b>En büyük pik ve boşluk (e Å<sup>-3</sup>)</b>            | 0,24 ve -0,13                     |

**Çizelge 4.5.** 2-amino-6-metil pridin-skuarik asit kristali için seçilmiş bazı geometrik parametreler

| Bağ uzunlukları (Å)                         |            |                        |             |
|---------------------------------------------|------------|------------------------|-------------|
| O1—C7                                       | 1,2494(15) | C6—C7                  | 1,4613(18)  |
| N2—C4                                       | 1,3515(15) | C7—C6 <sup>i</sup>     | 1,4604(16)  |
| N2—C8                                       | 1,3678(16) | C8—C55                 | 1,4932(19)  |
| O3—C6                                       | 1,2528(15) | C8—C11                 | 1,355(2)    |
| C4—N5                                       | 13274(16)  | C9—C10                 | 1,3536(19)  |
| C4—C9                                       | 14076(18)  | C10—C11                | 1,405(2)    |
| C6—C7 <sup>i</sup>                          | 1,4604(18) |                        |             |
| Bağ açıları (°)                             |            |                        |             |
| C4—N2—C8                                    | 123,23(11) | O1—C7—C6               | 135,03(11)  |
| N5—C4—N2                                    | 120,20(11) | C6 <sup>i</sup> —C7—C6 | 89,87(10)   |
| N5—C4—C9                                    | 121,64(11) | C11—C8—C55             | 124,57(12)  |
| N2—C4—C9                                    | 118,16(11) | C11—C8—N2              | 118,94(12)  |
| O3—C6—C7 <sup>i</sup>                       | 134,25(12) | N2—C8—C55              | 116,48(12)  |
| O3—C6—C7                                    | 135,62(11) | C10—C9—C4              | 119,23 (12) |
| C7 <sup>i</sup> —C6—C7                      | 90,13(10)  | C9—C10—C11             | 121,00(13)  |
| O1—C7—C6 <sup>i</sup>                       | 135,11(11) | C8—C11—C10             | 119,39(12)  |
| <b>Simetri kodları:</b> (i) -x+1, -y+2, -z. |            |                        |             |

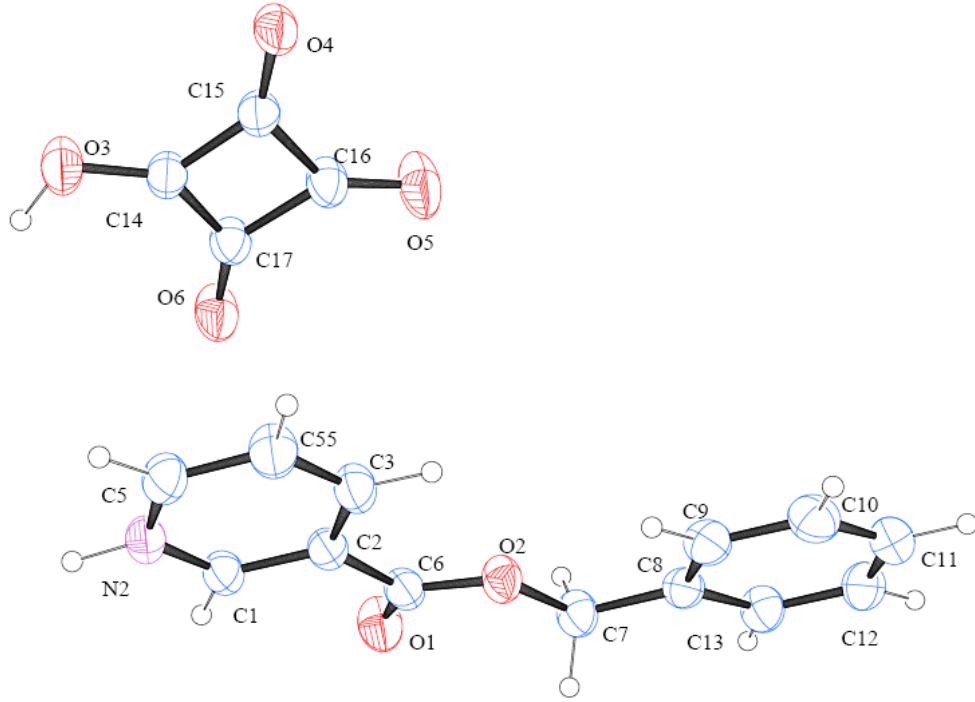
**Çizelge 4.6.** 2-amino-6-metil pridin-skuarik asit bileşiğinin hidrojen bağları (Å, °)

| D—H...A                                                                                | d(D—H)    | d(H...A) | d(D...A)   | D—H...A   |
|----------------------------------------------------------------------------------------|-----------|----------|------------|-----------|
| N5—H5A...O3 <sup>ii</sup>                                                              | 0,90(17)  | 1,98(17) | 2,8666(17) | 163,8(15) |
| N5—H5B...O3 <sup>iii</sup>                                                             | 0,90(2)   | 1,97(2)  | 2,844(2)   | 163,6(17) |
| N2—H22A...O1 <sup>iv</sup>                                                             | 0,931(18) | 1,757    | 2,6802(19) | 171,0(16) |
| <b>Simetri kodları:</b> (ii) -x+1, y-1\2, -z+1\2; (iii) x, y-1, z; (iv) -x+1,-y+1, -z. |           |          |            |           |

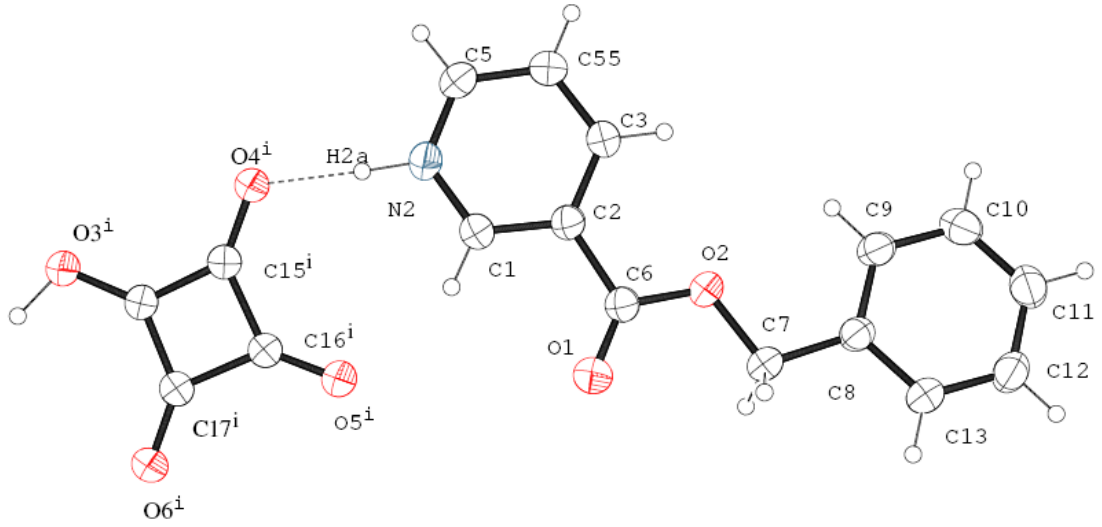
#### 4.1.3. Benzil Nikotinat-Skuarik Asit Bileşiğinin Yapı Tayini ve Tartışma

Benzil nikotinat-skuarik asit bileşiğinin ORTEP-III çizimi Şekil 4.6'da görülmektedir. Kristalin X-ışını kırınımı ve yapı arıtım verileri Çizelge 4.7'de gösterilmiştir. Kristale ait bağ uzunlukları ve açıları Çizelge 4.8'de gösterilmiştir.  $[\text{HSq}]^-$  anyonu ile  $(\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O})$  katyonu arasında moleküller arası hidrojen bağı etkileşimleri vardır ve bu hidrojen bağlarına ait bağ uzunlukları ile bağ açıları Çizelge 4.9'da gösterilmiştir.  $[\text{HSq}]^-$  anyonu ile  $(\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NO}_2)$  katyonu arasında yaklaşık olarak orta kuvvetli moleküller arası pozitif/negatif yük destekli hidrojen bağına ait  $\text{N}2 \cdots \text{O}4^{\text{ii}} = 2,6667(14) \text{ \AA}$ ,  $\text{N}2 - \text{H}2\text{A} = 0,977(18) \text{ \AA}$ ,  $\text{H}2\text{A} \cdots \text{O}4^{\text{ii}} = 1,692(18) \text{ \AA}$ ,  $\text{N}2 - \text{H}2\text{A} \cdots \text{O}4^{\text{ii}} = 174.5(16)^\circ$  değerler gözlenmiştir (Şekil 4.7). Bu değerler alıcı ve verici atomlar arasındaki bağ uzunluğu farkı daha önce yayınlanmış pozitif/negatif yük destekli hidrojen bağlarından yaklaşık  $0,12 \text{ \AA}$  daha uzun olduğu gözlenmiştir. Diğer değerler ise daha önce yayınlamış olan değerlerle uyum içerisindedir.  $\text{O}3 \cdots \text{O}6^{\text{i}} = 2,5105(14) \text{ \AA}$ ,  $\text{O}3 - \text{H}3\text{A} = 1,01(2) \text{ \AA}$ ,  $\text{H}3\text{A} \cdots \text{O}6^{\text{i}} = 1,52(2) \text{ \AA}$ ,  $\text{O}3 - \text{H}3\text{A} \cdots \text{O}6^{\text{i}} = 166(2)^\circ$  değerleri gözlenmiştir. Bu değerler  $d(\text{O}3 - \text{H}3\text{A})$  ve  $d(\text{H}3\text{A} \cdots \text{O}6^{\text{i}})$  arasındaki bağ uzunluğu farkı daha önce yayınlanmış moleküller arası negatif yük destekli hidrojen bağından yaklaşık  $0,51 \text{ \AA}$  daha uzun ve bağ açısının ise  $5^\circ$  daha küçük olduğu gözlenmiştir. Diğer değerler ise daha önce yayınlamış olan değerlerle uyum içerisinde olduğundan moleküller arası negatif yük destekli hidrojen bağı etkileşmesi adı verilebilir (Şekil 4.9). Hidrojen bağına ait etkileşmeler Çizelge 4.9'da gösterilmiştir. Şekil 4.8'de görüldüğü gibi monohidrojen skuarat anyonunun iki tane kuvvetli (-) YDHB  $\text{O} - \text{H} \cdots \text{O}^-$  yaparak, halkalı dimer (baş başa) yapıda  $R_2^2(10)$  oluşturmaktadır (Bertolasi ve ark., 2001).

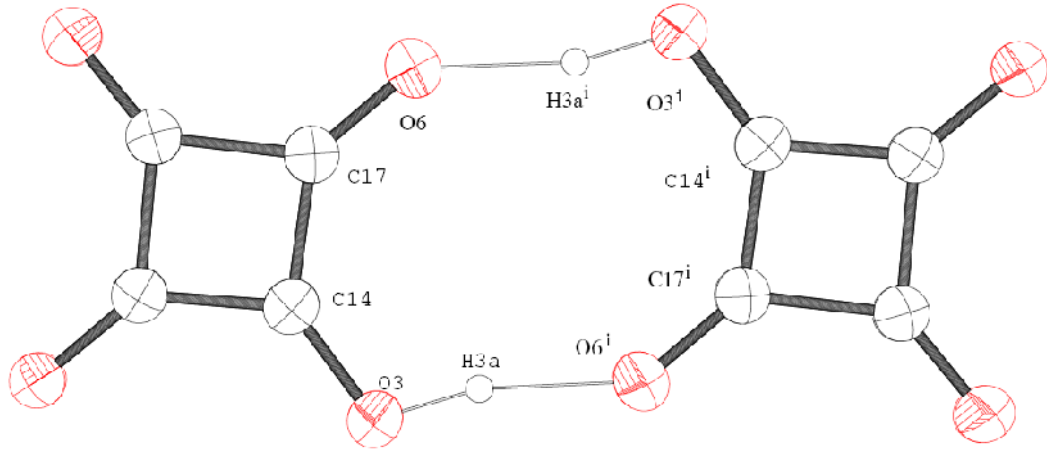
Kristal istiflenme, moleküller arası hidrojen bağı etkileşmeleri ile sağlanır. Şekil 4.9'da görüldüğü gibi  $[\text{HSk}]^-$  anyonu ve simetri ilişkili  $(\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NO}_2)^+$  katyonu yaklaşık olarak birbirlerine paralel olarak istiflenmiştir. Bu düzlemler arasındaki uzaklık  $3,292 - 4,345 \text{ \AA}$  arasındadır. İki düzlem arasındaki açı  $16,59(0,04)^\circ$  dir.



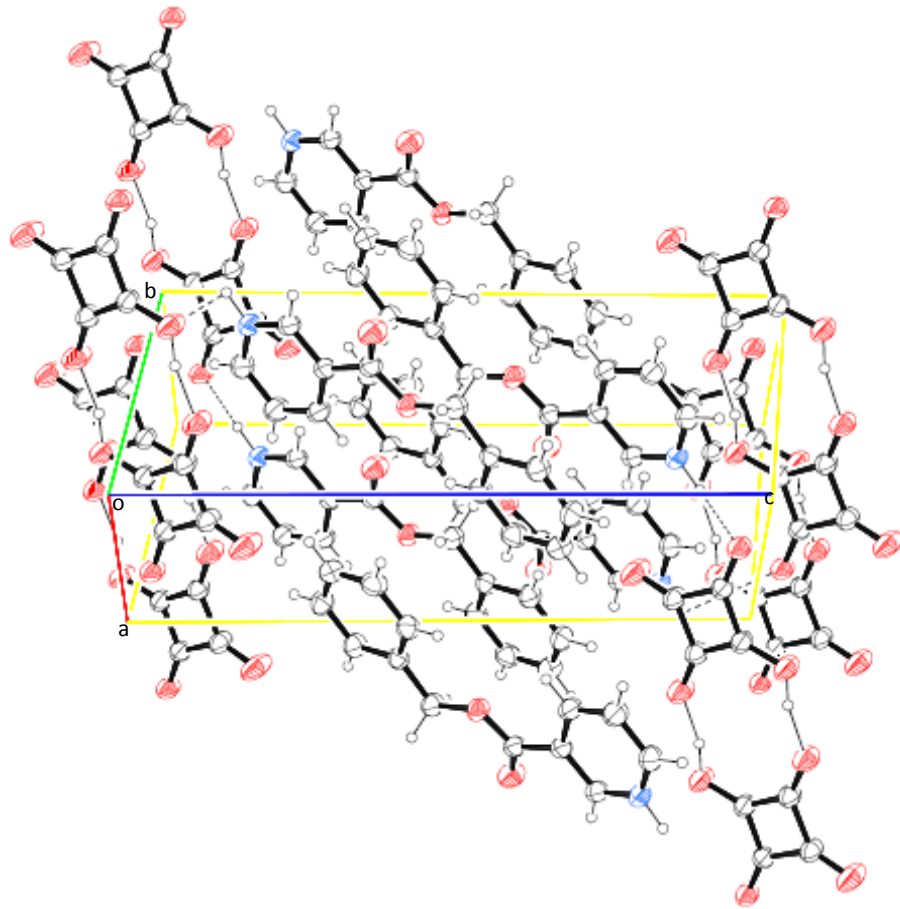
**Şekil 4.6.** Benzil nikotinat-skvarik asit bileşiğinin ORTEP-III çizimi. Yerleşim parametreleri % 50 olasılıkla çizilmiştir. H atomları ise keyfi yarıçaplı küçük kürelerle temsil edilmektedir



**Şekil 4.7.** [HSk]⁻ anyonu ile (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>O)<sup>+</sup> kationunu birbirine bağlayan moleküller arası pozitif ve negatif yük destekli hidrojen bağları gösterimi. *i* için simetri kodu: -x, -y+1, -z



**Şekil 4.8.** Monohidrojen skuarat anyonunun iki tane kuvvetli (-) YDHB  $O-H\cdots O^-$  yaparak, halkalı dimer (baş başa) yapıda  $R_2^2(10)$  oluşturmaktadır. *i* için *simetri kodu*: -x, -y+1, -z



**Şekil 4.9.** Benzil nikotinat-skvarik asit bileşiğinin bileşiğinin istiflenmesinde etkin olan *hidrojen bağı* etkileşimleri birim hücrede kesikli çizgilerle gösterilmiştir.

**Çizelge 4.7.** Benzil nikotinat-skuarik asit kristalinin x-ışını kırınımı ve yapı arıtım verileri

|                                                                          |                                   |
|--------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|
| <b>Deneyisel Formül</b>                                                  | $[(C_{13}H_{11}NO_2)(HC_4O_4)]$   |
| <b>Formül Ağırlığı (g)</b>                                               | 327,28                            |
| <b>Sıcaklık (K)</b>                                                      | 293                               |
| <b>Dalgaboyu (Å)</b>                                                     | 0,71073 MoK $\alpha$              |
| <b>Kristal sistemi</b>                                                   | Triclinic                         |
| <b>Uzay grubu</b>                                                        | P -1                              |
| <b>Birim hücre boyutları</b>                                             |                                   |
| <b>a, b, c (Å)</b>                                                       | 6,7494(5), 7,6612(5), 15,7661(12) |
| <b><math>\alpha</math> , <math>\beta</math>, <math>\gamma</math> (°)</b> | 77,740(6), 83,292(6), 69,989(5)   |
| <b>V (Å<sup>3</sup>)</b>                                                 | 747,69(17)                        |
| <b>Z</b>                                                                 | 2                                 |
| <b>Soğurma katsayısı (mm<sup>-1</sup>)</b>                               | 0,112                             |
| <b>D<sub>hes</sub> (Mg m<sup>-3</sup>)</b>                               | 1.454                             |
| <b>Kristal boyutu (mm)</b>                                               | 0,40 × 0,30 × 0,20                |
| <b>Veri toplanmasında <math>\theta</math> aralığı (°)</b>                | 2,7–27,5                          |
| <b>Ölçülen yansıma sayısı</b>                                            | 9690                              |
| <b>Bağımsız yansıma sayısı</b>                                           | 3430                              |
| <b>Soğurma düzeltme yöntemi</b>                                          | İntegrasyon                       |
| <b>Arıtım yöntemi</b>                                                    | En küçük kareler yöntemi          |
| <b>Son R indisleri [<math>F^2 &gt; 2\sigma(F^2)</math>]</b>              | $R_1=0,037$ $wR_2=0,102$          |
| <b>Goof (S) değeri</b>                                                   | 1,054                             |
| <b>En büyük pik ve boşluk (e Å<sup>-3</sup>)</b>                         | 0,219 ve -0,19                    |

**Çizelge 4.8.** Benzil nikotinat-skuarik asit kristali için seçilmiş bazı geometrik parametreler.

| <b>Bağ uzunlukları (Å)</b> |             |             |            |
|----------------------------|-------------|-------------|------------|
| C16—C15                    | 1,4844 (19) | C3—C55      | 1,374(2)   |
| C6—O2                      | 1,3306(16)  | C3—H3       | 0,968(17)  |
| C6—C2                      | 1,4909(18)  | C5—C55      | 1,372(2)   |
| C14—O3                     | 1,3071(16)  | C5—H5       | 0,952(18)  |
| C14—C15                    | 1,4247(18)  | C55—H55     | 0,950(2)   |
| <b>Bağ açıları (°)</b>     |             |             |            |
| C12—C13—H13                | 119,00(10)  | C6—O2—C7    | 115,87(10) |
| C12—C13—C8                 | 121,09(14)  | C14—C15—C16 | 89,11(10)  |
| C8—C13—H13                 | 119,90(10)  | N2—C1—C2    | 119,94(12) |
| O6—C17—C14                 | 138,00(13)  | N2—C1—H1    | 115,50(11) |
| O6—C17—C16                 | 133,16(13)  | C2—C1—H1    | 124,40(11) |
| C14—C17—C16                | 88,84(10)   | C10—C11—C12 | 119,70(14) |
| C13—C12—C11                | 119,72(14)  | C10—C11—H11 | 121,20(11) |
| C13—C12—H12                | 121,40(11)  | C12—C11—H11 | 119,10(11) |
| C11—C12—H12                | 118,90(11)  | C1—C2—C3    | 118,69(12) |
| O2—C7—C8                   | 109,17(11)  | C1—C2—C6    | 117,18(12) |
| O2—C7—H7B                  | 106,70(10)  | C3—C2—C6    | 124,12(12) |
| C8—C7—H7B                  | 110,90(9)   | C1—N2—C5    | 122,42(12) |
| O2—C7—H7A                  | 107,50(10)  | C5—N2—H2A   | 120,20(14) |

**Çizelge 4.9.** Benzil nikotinat-skuarik asit bileşiğinin hidrojen bağları (Å, °)

| <b>D—H...A</b>             | <b>d(D—H)</b> | <b>d(H...A)</b> | <b>d(D...A)</b> | <b>D—H...A</b> |
|----------------------------|---------------|-----------------|-----------------|----------------|
| O3—H3A... O6 <sup>i</sup>  | 1,01(2)       | 1,52(2)         | 2,5105(14)      | 166(2)         |
| N2—H2A... O4 <sup>ii</sup> | 0,977(18)     | 1,692(18)       | 2,6667(14)      | 174,5(16)      |

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

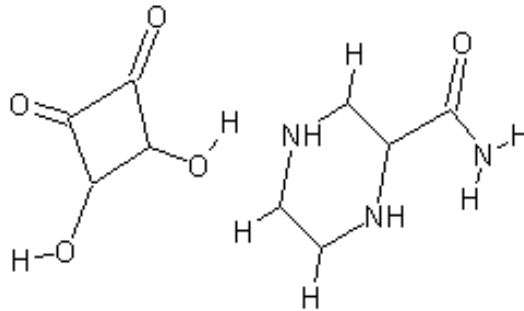
## 5. PİRAZİNKARBOKSİAMİD-SKUARIK ASİT BİLEŞİĞİNİN SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ

2-Amino-6-metil pridin-skuarik asit  $[(C_6H_8N_2) \cdot 0,5(C_4O_4)]$  ve benzil nikotinat-skuarik asit  $[(C_{13}H_{11}NO_2)(HC_4O_4)]$  bileşikleri Gaussian 03W (Frisch ve ark., 2003) paket programında 6-31G++(d,p) baz setinde; HF ve bir DFT metodu olan B3LYP (Becke Three Parameter melez fonksiyoneli ile bölgesel ve bölgesel olmayan terimler ihtiva eden Lee, Yang, ve Parr korelasyon fonksiyoneli) yöntemleri kullanılarak optimize edilemediklerinden dolayı teorik olarak incelenememişlerdir. Bunun nedeni, muhtemelen bileşiklerdeki anyon-kasyon etkisinden ,yapılarındaki düzensiz (disorder) hidrojen atomlarının varlığından kaynaklanmaktadır.

Bu bölümde pirazinkarboksiamid-skuarik asit  $[(C_5H_5N_3O)(H_2C_4O_4)]$  bileşiğinin teorik olarak ayrıntılı bir şekilde incelenecektir.

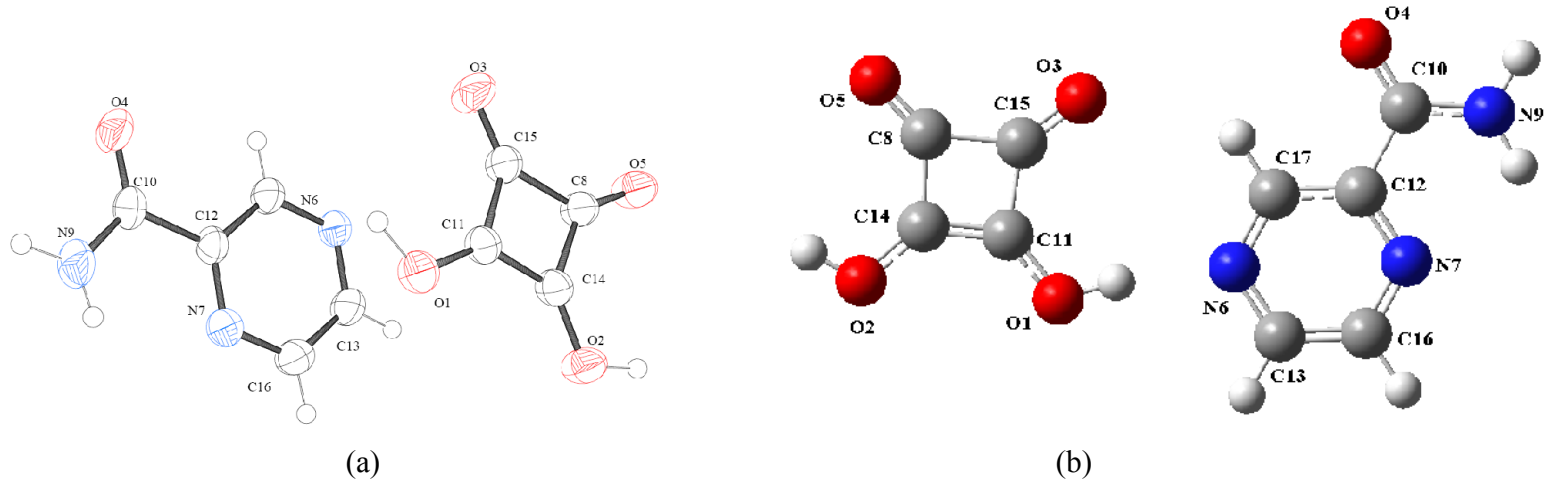
### 5.1. Pirazinkarboksiamid-Skuarik Asit Bileşiğinin En Uygun Geometrileri

Bu molekülün şematik gösterimi Şekil 5.1’de verilmiştir.



**Şekil 5.1.** Pirazinkarboksiamit-skuarik asit bileşiğinin şematik gösterimi

Bu çalışmada, sentezlenmiş olan bu bileşik temel alınarak, taban durumunda, HF ve B3LYP metotları ile 6-31++G(d,p) temel seti kullanılarak bileşiğin kararlı yapıları (Şekil 5.1) bulundu. Bileşiğin kimyasal adlandırılması ve kısaltma gösterimi Şekil 5.2’de gösterilmiştir.



**Şekil 5.2.** Pirazinkarboksiamit-skuarik asit bileşiğinin (a) deneysel (b) kuramsal (HF/6-31++G(d,p) modeli ile elde edilen) moleküler yapı

## 5.2. Pirazinkarboksiamid-Skuarik Asit Bileşiğinin Yapısal Parametreleri

Pirazinkarboksiamit-skuarik asit bileşiğinin deneysel kristal verileri Çizelge 4.1’de gösterilmiştir.

Bileşikte hiç bir kısıtlama yapılmaksızın HF ve B3LYP metotlarıyla 6-31++G(d,p) temel seti kullanılarak optimumlaştırılmış olan geometrik parametreleri (bağ uzunlukları, bağ açıları ve düzlem açıları) için hesaplanan sonuçlar Şekil 5.2’de verilen atom numaralarına uygun olarak Çizelge 5.1’de listelenmiştir ve deneysel kristal geometrileri ile karşılaştırılmıştır.

Hesaplamalar sonucunda B3LYP modeli ile hesaplanan bağ uzunluklarının HF modelindekinden yaklaşık 0,0171 Å kadar daha büyük olduğu görüldü. Bilindiği gibi HF modeli elektron korelasyonunu içermediğinden bağ uzunluklarını daha kısa hesaplar. Çizelgedeki değerlere bakıldığında genel olarak HF metodu ile hesaplanan bağ uzunluklarının deneysel verilerle daha uyumlu olduğu görüldü. HF metodu ile hesaplanan bağ uzunlukları ile deneysel değerler arasındaki en büyük fark 0,041 Å ‘dur. B3LYP metoduyla elde edilen bağ açılarının deneysel verilere daha yakın olduğu görülmüştür. Düzlem açısı moleküllerin geometrisinde önemli bir faktördür; çünkü düzlem açısı moleküldeki etkileşen iki kuvvetin denge durumunda oluşmaktadır. Düzlem açıları, B3LYP modelinde HF modeline göre daha büyüktür. Çizelge 5.1’den görüleceği gibi hem B3LYP hem de HF metodları ile elde edilen düzlem açıları deneysel verilerle uyumludur.

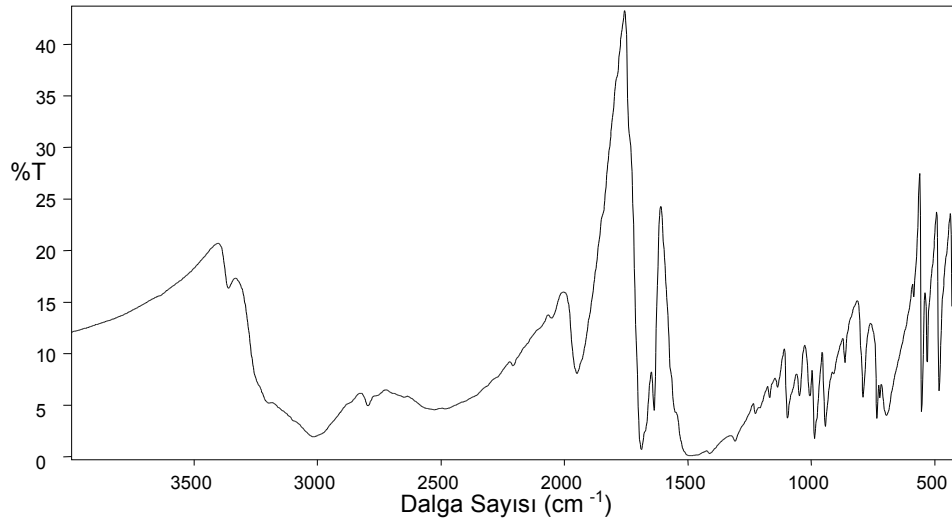
**Çizelge 5.1.** Pirazinkarboksiamid-skuarik asit bileşiğinin temel halde optimumlaştırılmış deneysel ve teorik geometrik parametreleri

|                     | Deneysel   | Teorik – (6-31++G(d,p)) |          |
|---------------------|------------|-------------------------|----------|
|                     |            | HF                      | B3LYP    |
| Bağ Uzunlukları (Å) |            |                         |          |
| O1-C11              | 1,3117(16) | 1,3017                  | 1,3086   |
| O2-C14              | 1,2845(19) | 1,3150                  | 1,3289   |
| O3-C15              | 1,2176(19) | 1,1845                  | 1,2130   |
| O4-C10              | 1,2409(19) | 1,2002                  | 1,2257   |
| O5-C8               | 1,2103(17) | 1,1852                  | 1,2137   |
| N6-C13              | 1,323(2)   | 1,3222                  | 1,3411   |
| N6-C17              | 1,3438(17) | 1,3213                  | 1,3402   |
| N7-C12              | 1,330(2)   | 1,3176                  | 1,3393   |
| N7-C16              | 1,3313(19) | 1,3183                  | 1,3365   |
| C8-C14              | 1,472(2)   | 1,4684                  | 1,4767   |
| C8-C15              | 1,5072(18) | 1,5314                  | 1,5483   |
| N9-C10              | 1,3185(19) | 1,3424                  | 1,3563   |
| C10-C12             | 1,5022(18) | 1,5083                  | 1,5136   |
| C11-C14             | 1,4029(19) | 1,3564                  | 1,3858   |
| C11-C15             | 1,4541(19) | 1,4784                  | 1,4940   |
| C12-C17             | 1,3822(18) | 1,3926                  | 1,4029   |
| C13-C16             | 1,387(2)   | 1,3846                  | 1,3950   |
| Bağ Açılıarı (°)    |            |                         |          |
| C13-N6-C17          | 117,92(12) | 117,8710                | 117,9700 |
| C12-N7-C16          | 116,40(12) | 117,7750                | 117,2100 |
| O5-C8-C14           | 136,26(13) | 134,9100                | 134,1000 |
| O5-C8-C15           | 135,84(13) | 138,5500                | 139,1700 |
| C14-C8-C15          | 87,90(11)  | 86,5323                 | 86,7300  |
| O4-C10-N9           | 125,38(13) | 124,2300                | 124,6000 |
| O4-C10-C12          | 119,62(12) | 120,4363                | 120,8690 |
| N9-C10-C12          | 115,01(14) | 115,3324                | 114,5336 |
| O1-C11-C14          | 132,59(13) | 133,8547                | 133,6824 |
| O1-C11-C15          | 134,72(12) | 133,2296                | 134,0427 |
| C14-C11-C15         | 92,69(11)  | 92,9157                 | 92,2749  |
| N7-C12-C17          | 122,72(12) | 121,5982                | 121,9131 |
| N7-C12-C10          | 116,84(12) | 118,7824                | 118,5245 |
| C17-C12-C10         | 120,43(13) | 119,6194                | 119,5624 |
| N6-C13-C16          | 121,15(13) | 121,4131                | 121,1899 |
| O2-C14-C11          | 134,39(12) | 133,5744                | 133,2836 |
| O2-C14-C8           | 134,22(12) | 132,5293                | 132,7141 |
| C11-C14-C8          | 91,39(12)  | 93,9000                 | 94,0023  |
| O3-C15-C11          | 136,97(12) | 135,1900                | 134,6000 |
| O3-C15-C8           | 135,02(12) | 138,1565                | 138,4113 |
| C11-C15-C8          | 88,01(11)  | 86,6556                 | 86,9940  |
| N7-C16-C13          | 121,82(15) | 120,9428                | 121,4428 |
| N6-C17-C12          | 119,98(14) | 120,4000                | 120,2810 |

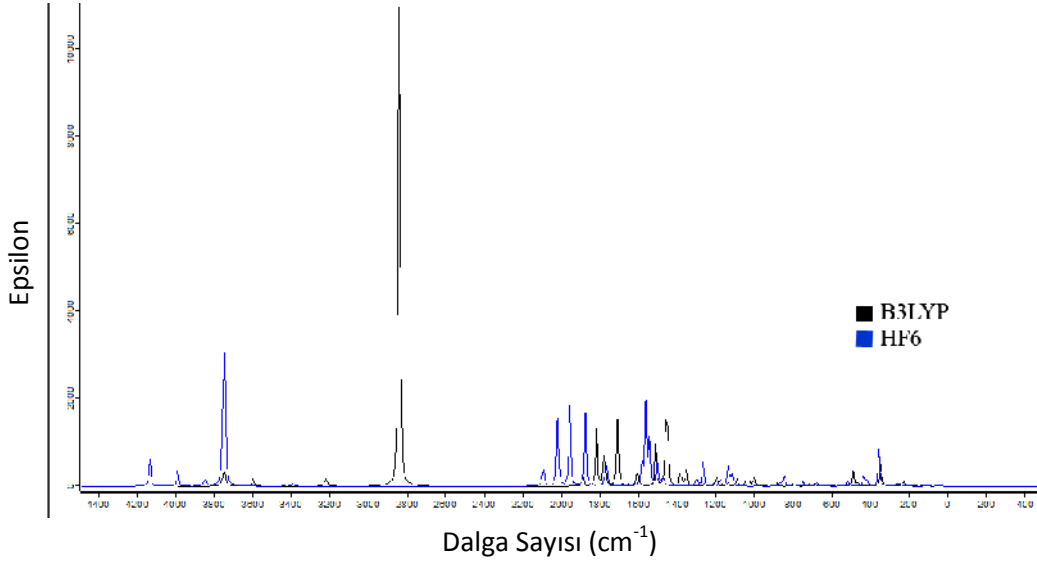
Bağ uzunlukları Angstrom, bağ açıları ve düzlem açıları derece olarak verilmiştir.

### 5.3. Pirazinkarboksiamid-Skuarik Asit Bileşiğinin Infrared Spektrumları

Sentezlenen katı formdaki kristaller ezilerek toz haline getirildi ve KBr ile disk haline getirilerek  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$  aralığında FT-IR spektrumları kaydedildi. Bununla beraber pirazinkarboksiamid için literatürde deneysel (Akyuz ve ark., 2007) ve teorik sonuçlar (Chiş ve ark., 2005) olduğu bilinmektedir. Bu çalışmada, deneysel sonuçlar ile karşılaştırma yapmak için, teorik olarak aynı bölgede HF ve B3LYP metodları kullanılarak hesaplamalar yapılmıştır. Bu hesaplamalar titreşim spektrumu ve moleküler parametreleri anlamak için önemlidir. Moleküllerin titreşim frekans ve kiplerinin hesaplanması için kuantum mekaniksel hesaplamaları kullandık; çünkü kuantum mekanik hesaplamalarda, molekülün elektronik yapısı, kuantum mekanik kuralları kullanılarak ve Schrödinger eşitliğinin çözümü ele alınarak sağlanır. Şekil 5.32’de polimerik pirazinkarboksiamid-skuarik asit bileşiğinin teorik (HF/6-31++G(d,p) ve B3LYP/6-31++G(d,p) modellerinde) ve deneysel (FTIR) IR spektrumlarını göstermektedir.



(a)



(b)

**Şekil 5.3.** Pirazinkarboksiamit-skuarik asit bileşiğinin (a) deneysel, (b) teorik IR spektrumu

#### 5.4. Pirazinkarboksiamid-Skuarik Asit Bileşiğinin Frekanslarının İşaretlenmesi

Bu çalışmada, formülü  $[(C_5H_5N_3O)(H_2C_4O_4)]$  olan pirazinkarboksiamit-skuarik asit bileşiğinin frekansları işaretlendi ve işaretlenen bandlar (Chiş ve ark., 2005; Akyuz ve ark., 2007) referanslar ve deneysel değerler dikkate alınarak hassas bir şekilde incelenip çizelge haline getirilmiştir (Çizelge 5.2). Optimumlaştırılan moleküllerin titreşim frekanslarının tümü 6-31++G(d,p) seti için HF metodunda 0,89, B3LYP metodunda 0,96 uyum faktörleri ile ölçeklendirildi (Dinçer ve ark., 2008). Deneysel yolla elde edilen sonuçlar ile teorik olarak (6-31++G(d,p) setinde HF ve B3LYP yöntemlerinde) elde edilen sonuçlar karşılaştırıldı.

Bu konularda literatürde birçok çalışma bulmak mümkündür. Elde edilen sonuçlar (teorik ve deneysel) karşılaştırıldığında literatürdeki sonuçlarla uyum içinde olduğu gözlenmiştir (Chiş ve ark., 2005; Akyuz ve ark., 2007). Deneysel yolla bulunan sonuçlar ile teorik olarak elde edilen sonuçlar arasında küçük  $\Delta\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) farkları olduğu görüldü. Bunun sebebi şöyle açıklanabilir: moleküllerin deneysel olarak elde edilen IR spektrumları, numune katı halde iken spektrometrenin görebildiği tüm IR etkileşmelerinin spektrumudur; fakat teorik dalga sayıları ise tamamen kuantum

mekaniksel yaklaşımla yapılan temel setler kullanılarak elde edildi. Bu setlerin getirdiği kısıtlamalardan dolayı deneysel sonuçlar ile teorik sonuçlar arasında kaymalar gerçekleşti. Ayrıca yapıda bulunan hidrojen bağları nedeniyle kaymalar gerçekleşebilir.

Hesaplanan düzlem içi ve düzlem dışı olmak üzere birçok moda karşılık gelen hareketlerin işaretlenmesi Gauss-View moleküler görüntüleme programı (Foresman, 1996) kullanılarak yapılmıştır. B3LYP/6-31++G(d,p) ve HF/6-31++G(d,p) metotlarıyla hesaplanan C=O gerilme modunun sırasıyla  $1702\text{ cm}^{-1}$  ve  $1741\text{ cm}^{-1}$  değerleri deneysel olarak gözlenen  $1713\text{ cm}^{-1}$  değerine oldukça yakındır.  $\text{NH}_2$  asimetrik gerilmesine ait değer simetrik gerilme değerinden daha büyüktür. Daha önceki çalışmlarda (Chiş ve ark., 2005)  $\text{NH}_2$  asimetrik gerilme modu  $3410\text{ cm}^{-1}$  ve simetrik gerilme modu  $3150\text{ cm}^{-1}$  değerlerinde gözlenmiştir. Bu çalışmada  $\text{NH}_2$  asimetrik ve simetrik bağ gerilme modları sırasıyla  $3503$  ve  $3196\text{ cm}^{-1}$  (B3LYP) olarak hesaplanmıştır.

$\text{NH}_2$  grubunun katıldığı moleküler arası ve molekül içi hidrojen bağları literatürde sıkça gözlenmektedir. Pek çok peptitlerin karboksilamit gruplarla hidrojen bağı yapan  $\text{NH}_2$  simetrik gerilme titreşimleri  $3315\text{-}3375\text{ cm}^{-1}$  ve  $3480\text{-}3490\text{ cm}^{-1}$  frekans aralıklarında gözlenmiştir (Chiş ve ark., 2005).

Skuarik asit C=O simetrik ve asimetrik gerilmelerin deneysel değerlerinin teorik değerlerden farklı olma sebebi skuarik asitteki oksijenlerin hidrojen bağına katılmış olmaları olabilir.

Sonuç olarak, Çizelge 5.2'den kolayca görülebildiği gibi, B3LYP metoduyla hesaplanan değerler HF metoduna göre deneysel değerlere daha yakındır. HF ve B3LYP ile hesaplanan frekanslar karşılaştırıldığında neredeyse tüm frekansların birbirleriyle uyumlu olduğu görüldü.

**Çizelge 5.2.** Pirazinkarboksiamit-skuarik asit bileşiği için deneysel ve teorik titreşim frekanslarının karşılaştırılması

| Titreşim modlarının işaretlenmesi                  | Deneysel (cm <sup>-1</sup> )<br>KBr ile IR | Teorik – (6-31G++(d,p)) |       |
|----------------------------------------------------|--------------------------------------------|-------------------------|-------|
|                                                    |                                            | HF                      | B3LYP |
| Sq O-H gerilme                                     | 3629çz                                     | 3687                    | 3600  |
| NH <sub>2</sub> asimetrik gerilme                  | 3417çş                                     | 3560                    | 3588  |
| NH <sub>2</sub> simetrik gerilme                   | 3145o                                      | 3431                    | 3450  |
| Sq O-H gerilme                                     | -                                          | 3342                    | 2724  |
| C-H gerilme                                        | 3093ş                                      | 3051                    | 3090  |
| Halka C-H simetrik gerilme                         | 3080ş                                      | 3026                    | 3080  |
| Halka C-H asimetrik gerilme                        | -                                          | 3007                    | 3064  |
| Sq C-O simetrik gerilme                            | 1990çz                                     | 1869                    | 1809  |
| Sq C-O asimetrik gerilme                           | 1930çz                                     | 1801                    | 1741  |
| C-O gerilme+C-C-N açılı bükülmesi                  | 1713çk                                     | 1741                    | 1702  |
| Sq C-C asimetrik gerilme                           | 1666çk                                     | 1670                    | 1637  |
| Halka C-C simetrik gerilme                         | 1604ş                                      | 1611                    | 1569  |
| NH <sub>2</sub> makaslama                          | 1546o                                      | 1577                    | 1538  |
| NH <sub>2</sub> makaslama                          | -                                          | 1572                    | -     |
| Halka N-C gerilme +O-H sallanma                    | -                                          | -                       | 1529  |
| C-H sallanma                                       | 1464ş                                      | 1473                    | -     |
| O-H sallanma                                       | 1435çş                                     | -                       | 1446  |
| C-H + O-H sallanma                                 | -                                          | 1411                    | 1443  |
| C-C-C açılı bükülmesi                              | 1392çş                                     | 1393                    | 1391  |
| C-C-C açılı bükülmesi+O-H sallanma                 | -                                          | 1377                    | -     |
| C-H sallanma + NH <sub>2</sub> makaslama           | -                                          | -                       | 1387  |
| Halka C-H sallanma+ C-N-H açılı bükülmesi          | -                                          | 1337                    | 1322  |
| O-H sallanma                                       | -                                          | 1309                    | 1294  |
| C-H asimetrik sallanma                             | 1279ş                                      | 1273                    | 1263  |
| C-H sallanma                                       | -                                          | 1155                    | -     |
| C-N-C asimetrik gerilme                            | 1215o                                      | -                       | 1202  |
| Pza C-H sallanma                                   | 1153ş                                      | 1152                    | 1147  |
| O-H sallanma + C4 sq açılı bükülmesi               | -                                          | 1125                    | 984   |
| C-C-N açılı bükülmesi + C-H sallanma+ N-H sallanma | 1137ş                                      | -                       | 1141  |
| NH <sub>2</sub> sallanma                           | 1101o                                      | 1077                    | 1047  |
| O-H sallanma + C4 sallanma                         | 1060ş                                      | -                       | 1087  |
| Pza sallanma                                       | -                                          | 1048                    | -     |
| Pza açılı bükülmesi                                | 1026ş                                      | 1010                    | 1040  |
| C4 sq b açılı bükülmesi                            | -                                          | 1008                    | -     |
| Halka açılı bükülmesi                              | 966o                                       | 1003                    | 996   |
| C-H düzlem dışı dalgalanma                         | 885ş                                       | 1000                    | 841   |
| C4 sq açılı bükülme.+O-H sallanma                  | -                                          | 996                     | -     |
| O-H +C-H dalgalanma                                | -                                          | -                       | 978   |
| C4 sq C-C gerilme                                  | -                                          | -                       | 958   |
| C-H dalgalanma                                     | 817o                                       | 977                     | 958   |
| C-H dalgalanma                                     | 792o                                       | 868                     | 945   |
| İskelet deformasyonu                               | -                                          | 782                     | -     |
| O-H sallanma+ C4 sq kıvrıma                        | -                                          | 775                     | 772   |
| Pza açılı bükülme+ NH <sub>2</sub> sallanma        | 752o                                       | -                       | 781   |

**Çizelge 5.2. (devamı)**

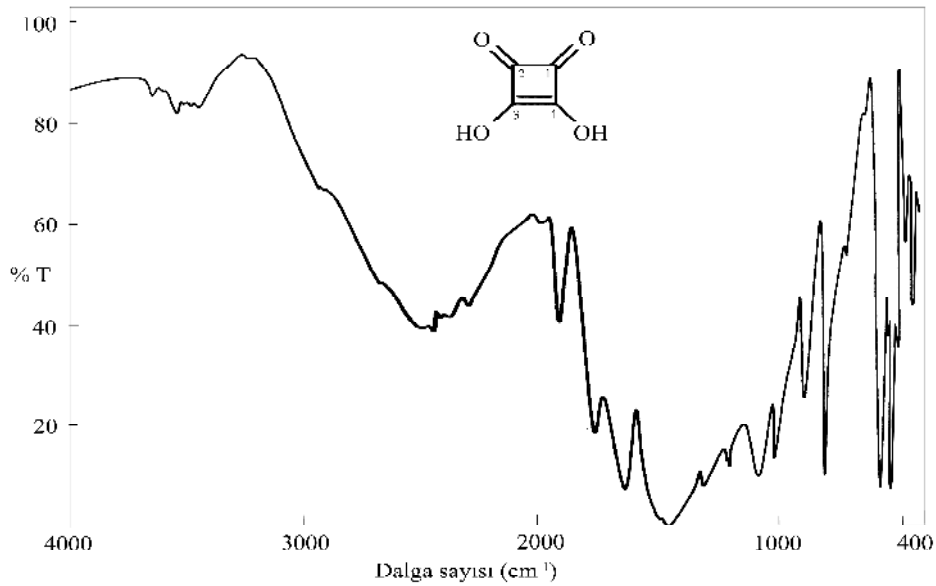
| Titreşimmodlarının işaretlenmesi          | Deneyisel (cm <sup>-1</sup> )<br>KBr ile IR | Teorik – (6-31G++(d,p)) | Titreşimmodlarının işaretlenmesi |
|-------------------------------------------|---------------------------------------------|-------------------------|----------------------------------|
| Pza-Amid dalgalanma                       | 710o                                        | 770                     | 756                              |
| O-H sallanma                              | -                                           | 752                     | -                                |
| Halka düzlem dışı sallanma + O-H sallanma | 694o                                        | 711                     | 699                              |
| C4 sq simetrik gerilme                    | 667ş                                        | 659                     | 658                              |
| Pza açılı bükülme                         | 644ş                                        | 630                     | 636                              |
| C4 sq C-C kıvrırma                        | -                                           | -                       | 655                              |
| C4 sq C-C gerilme                         | -                                           | 624                     | -                                |
| Halka açılı bükülme+ NH2 sallanma         |                                             |                         |                                  |
| +O=C sallanma                             | 605o                                        | 596                     | 594                              |
| NH <sub>2</sub> kıvrırma                  | 582o                                        | 571                     | 589                              |
| C4 sq açılı bükülme                       | -                                           | 598                     | -                                |
| İskelet deformasyonu                      | -                                           | -                       | 587                              |
| C4 sq dalgalanma                          | -                                           | 572                     | 564                              |
| Pza sallanma                              | -                                           | 477                     | 478                              |
| C4 sq C-C dalgalanma                      | 516ş                                        | -                       | 515                              |
| Pza dalgalanma                            | 449o                                        | 452                     | 440                              |
| Pza dalgalanma                            |                                             | 406                     | 384                              |
| O-H sallanma                              | -                                           | 380                     | 462                              |
| Pza gerilme                               | 428ş                                        | 365                     | 365                              |
| C4 sq dalgalanma                          | -                                           | 365                     | -                                |
| C4 sq sallanma                            | -                                           | 312                     | -                                |
| C-O +C-O-H sallanma                       | -                                           | -                       | 316                              |
| NH <sub>2</sub> dalgalanma                | -                                           | 311                     | 326                              |
| C4 sq C-O sallanma                        | -                                           | 282                     | 281                              |
| C4 sq C-O + C-O-H sallanma.               | -                                           | 232                     | 222                              |
| C4 sq dalgalanma                          | -                                           | 224                     | 210                              |
| Pza sallanma                              | -                                           | 210                     | 208                              |
| Pza dalgalanma                            | -                                           | 160                     | 152                              |
| Örgü titreşimi                            | -                                           | 86                      | 110                              |
| İskelet düzlem dışı                       | -                                           | 81                      | 112                              |
| Örgü titreşimi                            | -                                           | 73                      | 91                               |
| İskelet düzlem dışı                       | -                                           | 72                      | 93                               |
| İskelet düzlem dışı                       | -                                           | 45                      | 52                               |
| Örgü titreşimi                            | -                                           | 30                      | 39                               |
| İskelet düzlem dışı                       | -                                           | 18                      | 22                               |
| İskelet düzlem dışı                       | -                                           | 9                       | 13                               |

Sq: skuarik asit, asim: asimetrik, sim: simetrik, pir: piridin, D.D: düzlem dışı, ş: şiddetli, şg: şiddetli geniş, o: orta, z: zayıf, çz: çok zayıf

## 6. IR ÇALIŞMALARI

Tezin bu bölümünde sentezlenen bileşiklerin IR çalışması yapılmıştır. IR spektrumlarından skuarik asit molekülünün davranışını analiz etmek oldukça güçtür. Genellikle skuarik asit tamamlayıcı iyon olarak davrandığında C-C ve C-O gerilme titreşimlerinin örtüşmesi  $1500\text{ cm}^{-1}$  de geniş ve şiddetli olurken, iki iyon arasında köprü oluşturan skuarik asite ait C-C ve C-O gerilme pikleri  $1520\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$  aralığında gözlenmektedir.

Skuarik asitin IR spektrumları incelendiğinde (Şekil 6.1)  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  aralığında karakteristik ve şiddetli pikler gözlenir.  $\text{C}_n\text{O}_n^{2-}$  ( $n=4\text{-}6$ ) iyonu içeren tuzlar için,  $1500\text{ cm}^{-1}$  de karakteristik C-C ve C-O gerilme titreşimlerinin karışımı olan çok şiddetli ve geniş pik gözlenmektedir (Ito ve ark., 1963).



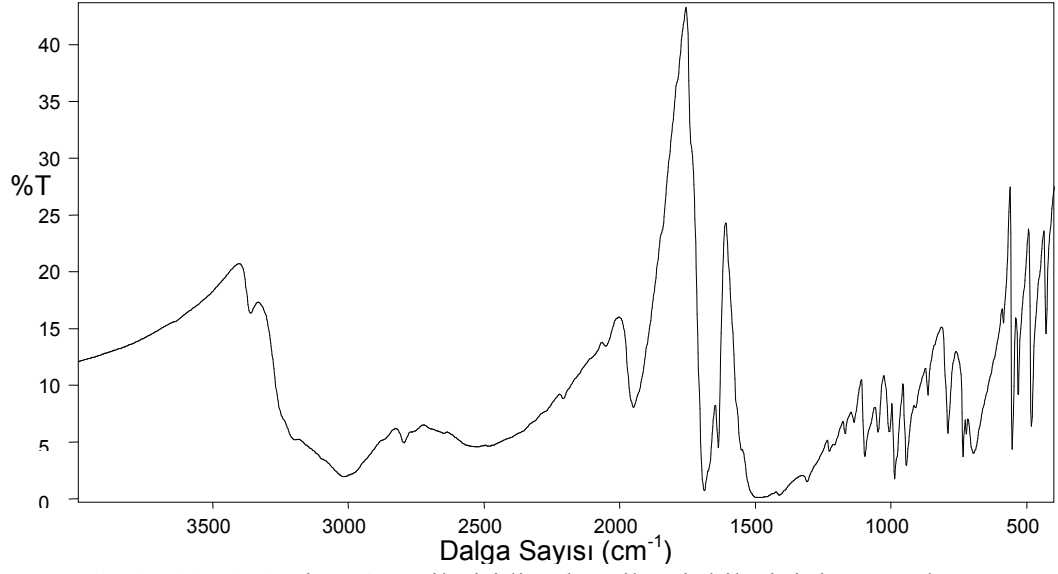
**Şekil 6.1.** Skuarik asitin IR spektrumu

Tezde incelenen tüm skuarik asit bileşiklerinde (Şekil 6.2 ve Şekil 6.3) C-C ve C-O gerilme titreşimlerine ait gerilme titreşimleri  $1500\text{ cm}^{-1}$  civarındadır (Çizelge 6.1). Skuarik asidin IR spektrumunda gözlenen C=C ( $1640\text{ cm}^{-1}$ ) ve lokalize C=O ( $1777\text{ cm}^{-1}$ ) (Uçar, 2007) gerilme titreşimlerine ait pikler sentezlenen bileşiklerde de benzer frekanslarda görülmüştür (Çizelge 6.1). IR spektrumundaki küçük farklılıklar ise oluşan hidrojen bağlarından kaynaklanabilir.

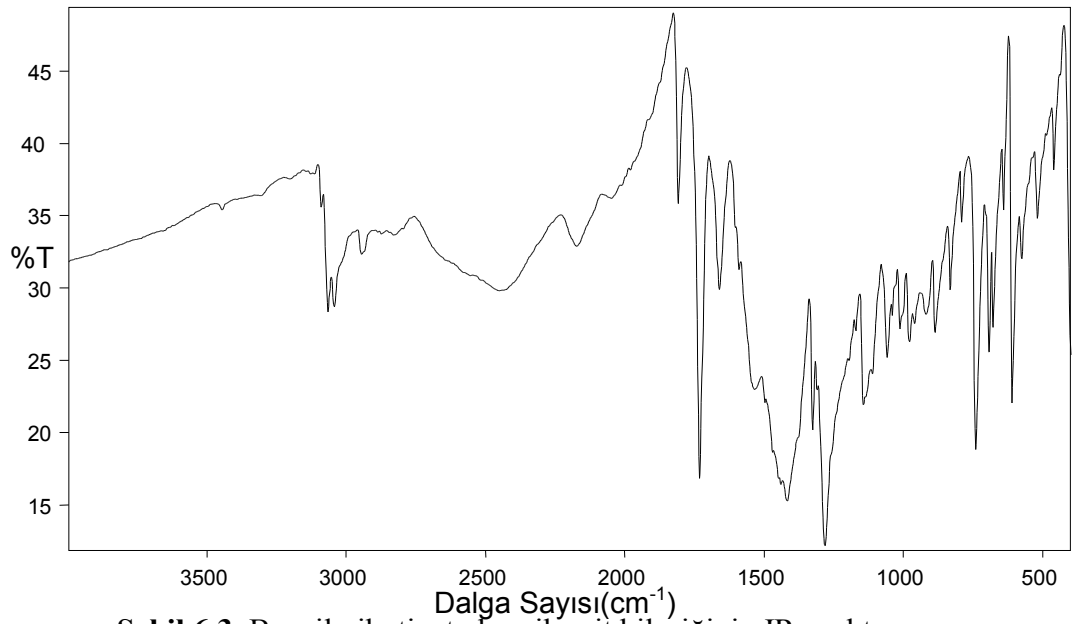
2-Amino-6-metil pridin-skuarik asit bileşiğinin IR spektrumlarında 2-Amino-6-metil pridin için karakteristik  $\text{NH}_2$  anti simetrik gerilme titreşimi simetrik gerilme

titreşimlerinden büyüktür. Aynı durum  $\text{CH}_3$  gerilme titreşimleri için de geçerlidir (Sundaraganesan, 2008). Gerilme titreşimleri Çizelge 6.1’de gösterilmiştir.

Benzil nikotinat-skuarik asit bileşiğinin IR spektrumunda nikotinat için karakteristik  $\text{CH}_2$  simetrik ve antisimetrik CH gerilme pikleri Çizelge 6.1’de verilmiştir.



**Şekil 6.2.** 2-Amino-6-metil piridin-skuarik asit bileşiğinin IR spektrumu



**Şekil 6.3.** Benzil nikotinat-skuarik asit bileşiğinin IR spektrumu

**Çizelge 6.1.** Bileşiklerin karakteristik IR titreşim frekans değerleri (dalga sayısı:  $\text{cm}^{-1}$ )

| <b>Titreşim modlarının işaretlenmesi</b>        | <b>Skuarik asit</b> | <b>[(C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>)·0,5(C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)]</b> | <b>[(C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub>)(HC<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)]</b> |
|-------------------------------------------------|---------------------|------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>v(OH)<sub>Sq</sub></b>                       | 3462ş               | -                                                                                  | 3446o                                                                              |
| <b>v<sub>as</sub>(NH<sub>2</sub>)</b>           | -                   | 3359ş                                                                              | -                                                                                  |
| <b>v<sub>s</sub>(NH<sub>2</sub>)</b>            | -                   | 3015çş                                                                             | -                                                                                  |
| <b>v(CH)</b>                                    | -                   | -                                                                                  | 3089o                                                                              |
| <b>v(CH)</b>                                    | -                   | -                                                                                  | 3063o                                                                              |
| <b>v(CH)</b>                                    | -                   | -                                                                                  | 3046o                                                                              |
| <b>v<sub>as</sub>(CH<sub>3</sub>)</b>           | -                   | 2976z                                                                              | -                                                                                  |
| <b>v<sub>s</sub>(CH<sub>3</sub>)</b>            | -                   | 2794ş,2648ş                                                                        | -                                                                                  |
| <b>v<sub>as</sub>(CH<sub>2</sub>)</b>           | -                   | -                                                                                  | 2945o                                                                              |
| <b>v<sub>s</sub>(CH<sub>2</sub>)</b>            | -                   | -                                                                                  | 2904o                                                                              |
| <b>δ(NH<sub>2</sub>) + v(C=C)</b>               | -                   | 1688çş                                                                             | -                                                                                  |
| <b>v(C=C) + δ(NH<sub>2</sub>)</b>               | -                   | 1637ş                                                                              | -                                                                                  |
| <b>v<sub>as</sub> (CO)<sub>Sq</sub></b>         | 1818z               | -                                                                                  | 1978z                                                                              |
| <b>v<sub>s</sub> (CO)<sub>Sq</sub></b>          | -                   | -                                                                                  | 1807o                                                                              |
| <b>v(CC)</b>                                    | 1618o               | -                                                                                  | 1660o                                                                              |
| <b>Halka ger(pir) + O-H sallanma</b>            | -                   | -                                                                                  | 1589o                                                                              |
| <b>v(CC)+v(CO)</b>                              | 1516şg              | 1550çş                                                                             | 1533şg                                                                             |
| <b>δ<sub>as</sub>(CH<sub>3</sub>)</b>           | -                   | 1493çş                                                                             | -                                                                                  |
| <b>δ<sub>s</sub>(CH<sub>3</sub>)</b>            | -                   | 1412çş                                                                             | -                                                                                  |
| <b>(C-H) sallanma + CH<sub>2</sub> kıvrırma</b> | -                   | -                                                                                  | 1280çş                                                                             |
| <b>v(C-NH<sub>2</sub>) + v(CC)</b>              | -                   | 1309çş                                                                             | -                                                                                  |
| <b>v(C=N)</b>                                   | -                   | 1226çş                                                                             | 1257ş                                                                              |

Çizelge 6.1. Devamı

| Titreşim modlarının işaretlenmesi | Skuarik asit | $[(C_6H_8N_2) \cdot 0,5(C_4O_4)]$ | $[(C_{13}H_{11}NO_2)(HC_4O_4)]$ |
|-----------------------------------|--------------|-----------------------------------|---------------------------------|
| $\beta(CH)$                       | -            | 1209ş                             | 1196ş                           |
| C—CH <sub>3</sub> gerilme         | -            | 1168ş                             | -                               |
| $\beta(CH) + NH_2$ sallanma       | -            | 1097çş                            | -                               |
| $\nu(CC)$                         | 1057o        | -                                 | -                               |
| CH <sub>3</sub> sallanma          | -            | 1047ş                             | -                               |
| Halka ger(pir)                    | -            | 987çş                             | -                               |
| $\gamma(CH)$                      | -            | 943çş                             | 958o                            |
| $\beta(CCC)$                      | -            | 910ş                              | 918o                            |
| $\gamma(CH)$                      | -            | 864ş                              | -                               |
| $\gamma(CH)$                      | -            | 790ş                              | -                               |
| Halka ger(pir)                    | -            | -                                 | 885ş                            |
| D.D. Hal.boz                      | -            | -                                 | 740ş                            |
| NH <sub>2</sub> Sal.titr          | -            | 640o                              | -                               |

Sq: skuarik asit, asim: asimetrik, sim: simetrik, pir: piridin, D.D: düzlem dışı, ş: şiddetli, o: orta, z: zayıf.

## 7. SONUÇ VE ÖNERİLER

### 7.1. Sonuç

Bu tezde, nano boyutta teknolojik yeni ürünlerin oluşması için skuarik asit mülükülünün çeşitli bileşikleri sentezlendi. Bunlar pirazinkarboksiamit-skuarik asit  $[(C_5H_5N_3O)(H_2C_4O_4)]$ , 2-Amino-6-metil pridin-skuarik asit  $[(C_6H_8N_2) \cdot 0,5(C_4O_4)]$  ve benzil nikotinat-skuarik asit  $[(C_{13}H_{11}NO_2)(HC_4O_4)]$  bileşikleridir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları, X-ışınları ve IR spektroskopik yöntemleri ile aydınlatılmıştır.

Ayrıca pirazinkarboksiamit-skuarik asit bileşiğinin deneysel ve teorik değeri GaussWiew yardımı ile karşılaştırılmıştır.

Skuarik asit organik tuzlarında nötral, mono ve dianyon biçiminde kristallenebilmektedir (Şekil 1.2) (Mathew, 2002). Skuarik asitte iki verici O–H grupla birlikte iki karbonil alıcısı bulunurken, monoanyon yapıda bir verici ve üç proton alıcısı vardır.  $[(C_5H_5N_3O)(H_2C_4O_4)]$  kristalinde skuarik asit nötral durumdadır. Molekülün ORTEP-III çizimi Şekil 4.1’de ve skuarik asitin oluşturduğu hidrojen bağının ORTEP-III çizimi ise Şekil 4.2’de görülmektedir.  $[(C_6H_8N_2) \cdot 0,5(C_4O_4)]$  kristalinde skuarik asit dianyon durumundadır (Şekil 4.4).  $[(C_{13}H_{11}NO_2)(HC_4O_4)]$  kristalinde skuarik asit mono anyon durumundadır (Şekil 4.6).  $[Hsq]^-$  hidrojen bağı yaparak halkali dimer oluşturmuştur (Şekil 4.8) (Bertolasi ve ark., 2001).

IR spektrumlarının incelenmesi ile skuarik asidin C–C ve C–O gerilme titreşimlerinin  $1500 \text{ cm}^{-1}$  değerine uygun olarak pik frekansı değerlerinin  $1504\text{--}1550 \text{ cm}^{-1}$  aralığında değiştiği gözlenmiştir. Frekans değerlerinde küçük kaymalar gözlenmiştir. Bu kaymalar hidrojen bağlarının etkisi sonucunda oluşmuşlardır.

Formülü  $[(C_5H_5N_3O)(H_2C_4O_4)]$  olan pirazinkarboksiamit-skuarik asit bileşiğinin GaussWiew yardımı ile üç boyutlu olarak çizildi (Foresman, 1996). Bu çizimlerde bileşiğin en olası şekli çizilmiştir. Çizilen bu yapıların geometrik parametreleri Gaussian 03W (Frisch ve ark., 2003) paket programına otomatik olarak giriş verileri olarak girildi. Daha sonra bu parametreler 6-31G++(d,p) baz setinde; HF ve bir DFT metodu olan B3LYP (Becke Three Parameter melez fonksiyoneli ile bölgesel ve bölgesel olmayan terimler ihtiva eden Lee, Yang, ve Parr korelasyon fonksiyoneli) yöntemleri kullanılarak optimize edildi. Optimize edilmiş geometrik yapısına ait bağ uzunlukları için deneysel değeri ile hesaplanan değeri arasında genel olarak uyumlu sonuç elde edilmiştir. Fakat en uygun değeri HF modelinde gözlenmiştir. Bağ açılarında da genel olarak uyumlu sonuçlar elde edilmiştir, en uyumlu teorik sonucu

B3LYP metodu vermiştir. Molekölün titreşim frekansları teorik olarak hesaplanmıştır. Optimize edilen konfigürasyonların titreşim frekansları deneysel değerler ile uyumlu hale getirilebilmek için ölçekleme faktörleriyle çarpılıp düzeltildi ve IR spektrumları çizildi. Bu grafikler yardımıyla deneysel karşılaştırmalar yapılmıştır. Bu karşılaştırma sonucunda HF ve B3LYP metotları ile yapılan frekans hesaplamalarının deneysel veriler ile uyumlu sonuçlar verdiği gözlenmiştir; ancak DFT teorisi ile elde edilen sonuçların (Çizelge 5.2'ye bakınız.), HF teorisiyle elde edilen sonuçlara (Çizelge 5.2'ye bakınız) göre deneysel değerlerden olan sapma miktarının daha az olduğu gözlemlendi. Bunun sebebi; Hartree ve Fock tarafından verilen SCF metodunun anlık elektron-elektron etkileşmelerini göz ardı etmesidir. Bu sebeple Hartree-Fock SCF teorisi anlık elektron-elektron etkileşmelerinin çok önemli olduğu durumlarda yetersiz kalmaktadır. Sonuç olarak pirazinkarboksiamit-skuarik asit molekülünün geometrik parametreleri, titreşim frekansları belirlendi. Teorik sonuçlar deneysel sonuçlarla karşılaştırıldı. Çizelgelerin incelenmesiyle teorik ve deneysel sonuçların hata sınırları içinde uyumlu oldukları görülmektedir.

## 7.2. Öneriler

Skuarik asit ve anyonları hidrojen bağ oluşumu için alıcı ve verici atomlara sahip olmaları ve küçük hacimleri nedeniyle supramoleküler yapılanma için son derece uygun moleküllerdir. Skuarik asitin nötral ligantlarla oluşturduğu bileşiklerde skuarik asit ve anyonları dimerik ve tetramerik supramoleküler motifler oluşturmaktadır. Bu motifleri gerçekleştiren hidrojen bağları oldukça kuvvetlidir ve sistematik şekilde literatürde yeterince araştırılmamıştır.

Teorik çalışmalarda kullanılacak bileşiklerin tek bir molekülden oluşması verilere ulaşmada kolaylık sağlar.

## KAYNAKLAR

- Akyuz, S., Andreeva, L., Mincena-Sukarova, B., Basar, G., 2007. Journal Of Molecular Structure, 834-836, 399-402.
- Albert., N., L. , Keiser., W., E. and Szymanski., H., A., 1970. "IR theory and practica of infrared spectroscopy", Second edition, *Plenum press*.
- Alpert, N., L., Keiser, W.,E., Szymanski, H., A., 1964 . "IR Theory and Practice of Infrared Spectroscopy", *Plenum Press*, 379.
- Banwell, C., N., 1983. "Fundamentals of Molecular Spektroskopy", *Mc Graw-Hill Berkshire*, 16:11, 72, 124-128.
- Becke, A., D., 1993. "Density functional thermochemistry. III. The role of exact Exchange", *J. Chem. Phys.*, 98, 5648-5652.
- Bertolasi, V., Gilli, P., Ferretti, V., Gilli, G., 2001. General rules for the packing of hydrogen-bonded crystals as derived from the analysis of squaric acid anions: aminoaromatic nitrogen base co-crystals, *Acta Cryst.* B52, 591-598.
- Bertolasi, V., Pretto, L., Gilli, G., and Gilli, P., 2006.  $\pi$ -Bond cooperativity and anticooperativity effects in resonanca-assisted hydrogoen bond (RAHBs), *Acta Cryst.*, B62, 850-863.
- Bondi A., 1964. van der Waals Volumes and Radii, *Journal of Physical Chemistry*, 68,441-451.
- Braga, D., Maini, L., Grepioni, F., 2002. Croconic acid and alkali metal croconate salts: Some new insights into an old story, *Chemistry-A European Journal* 8, (8), 1804-1812.
- Bransden, B., H., Joachain, C., J., 1983. "Physics of Atoms Molecules", *Longman*, 505, 386-387 .
- Chiş, V., Pîrnau, A., Jurca, T., Vasilescu, M., Simon, S., Cozar, O. and David, L., 2005. Experimental and DFT study of pyrazinamide, *Chemical Physics*, 316,153-164.
- Cohen, S., Lacher, J.R. and Park, J.D., 1959. Diketocyclobutenediol, *Journal of American Chemical Society*, 81, (3), 3480.
- Colthup, N., B. , Daly, L., H. , Wiberley, S., E., 1964. "Introduction to Infrared and Raman", *Academic Press Inc*.
- Cortadellas, O., Galibert, A.M., Soula, B., Donnadiou B. and Fabre. P.L., 2006. X-ray structures of dinuclear copper(I) and polynuclear copper(II) complexes with the 2,4-bis(cyanamido)cyclobutane-1,3-dione dianion, *Inorganica Chimica Acta*, 359, (5), 1573-1581.
- Cotton, F., A., 1970. "Chemical Applications of Group Theory", *Wiley-Interscience*, 18, 297-332.
- Cramer, J., C., 2004. "Essential of computational chemistry: theories and models", Second edition, *John Wiley & Sons, Ltd.*, 266-267.
- Csizmadia, G., L., 1981. "Computational Adv. In organic chem., Molecular str. And reactivity" . Ed. by Öğretir, C., Csizmadia, G., L., NATO ASI series, *Kluwer Academic Publishers*, 15-74.
- Davies, M., 1963. "Infrared Spectroscopy and Molecular Structure", *Elsevier*.
- Dilek, Nefise Doktora Tezi, 2006. 2-Fenil-2h-Fitalazin-1-On, 6-[3-Fenil-5-(Triflorometil)Pirazol-1-İl]-Piridazin-3(2h) On Ve Krom (Iı) Asetilasetonat Kristallerinin X-Işınları Kırınım Yöntemi İle Yapı Çözümü Ve Teorik İncelenmesi.

- Dinçer, M., Avcı, D., Şekerci, M. and Atalay, Y., 2008.** “Molecular structure and vibrational and chemical shift assignments of 5-(2-Hydroxyphenyl)-4-(p-tolyl)-2,4-dihydro-1,2,4-triazole-3-thione by DFT and ab initio HF calculations”, *J. Mol. Model.*, 14, 823–832.
- Farrugia, L.J., 1997.** ORTEP-3 for Windows-a version of ORTEP-III with a Graphical User Interface (GUI) *Journal of Applied Crystallography*, 30, 565.
- Foresman, B., J., 1996.** “Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods”, Second Edition, *Gaussian Inc.*, 261.
- Frisch, A. and Frisch, M., J., 1998.** “Gaussian 98 User’s Reference”, *Gaussian Inc.*.
- Frisch, E., Nielsen, A., B., Holdre, A., J., 2000.** “Gauss View User’s Reference”, Version 2.0, *Gaussian Inc.*.
- Frisch, M., J., Trucks, G., W., Schlegel, H., B., Scuseria, G., E., Robb, M., A., Cheeseman, J., R., Montgomery, J., A., Jr., 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., 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., and Pople, J., A., “Gaussian 03W” (Revision B.04), 2003. *Gaussian Inc.*.**
- Gans, P., 1971.** “Vibrating Molecules”, *Chapman and Hall*, 18-59 .
- Giacovazzo, C., Monaco, H.L., Artoli, G., Viterbo, D., Ferrariz, G., Zanolli, G., Gatti, M., and edited by Giacovazzo, C., 2002.** Fundamentals Of Crystallography, Second Edition, Oxford University Press, Oxford.
- Gilli, G. and Gilli, P., 2000.** Towards an unified hydrogen-bond theory, *Journal*
- Gilli, G., Bertolasi, V., Gilli, P., and Ferretti, V., 2001.** Associations of squaric acid and its anions as multiform building blocks of hydrogen-bonded molecular crystals, *Acta Cryst.*, B57, 859-865.
- Gilli, P., Bertolasi, V., Ferretti, V., Gilli, G., 1994.** Evidence for resonance-assisted hydrogen bonding. 4. Covalent nature of the strong homonuclear hydrogen bond. Study of the O–H···O system by crystal structure correlation methods *Journal of American Chemical Society*, 116(3), 909-915.
- Gündüz, T., 2002.** “İnstrümental Analiz”, *Gazi Kitabevi Tic. Ltd. Şti.*, 749-769 .
- Haken, H., and Wolf, H., C., 2000.** “Atom ve Kuantum Fiziği”, çeviri: Okur, İ., *Değişim yayınları*, 345-350, .
- Herzberg, G., 1945.** “Molecular Spectra and Molecular Structure, II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules”, *VRN Company*, 35, 190-241.
- Hohenberg, P., Kohn, W., 1964 .** “Inhomogeneous Electron Gas”, *Phys. Rev. B*, 136, 864.

- Huo, L.H., Cheng, X.L., Zhao, H. and Ng, S.W., 2005.** Catena-Poly[[diaqua[3-(2-pyridyl)-1H-pyrazole- $\kappa N^2$ ]cadmium(II)]- $\mu$ -squarato- $\kappa^2 O:O'$ ], *Acta Cryst.*, E61, m460-m462.
- Ito, M. and West, R., 1963.** New Aromatic Anions. IV. Vibrational Spectra and Force Constants for  $C_4O_4^{-2}$  and  $C_5O_5^{-2}$ , *Journal of American Chemical Society*, 85, (17), 2580-2584.
- Jeffrey, G.A., 1997.** An Introduction to Hydrogen Bonding, Oxford University Pres, Oxford.
- Jensen, F., 1999 .**“Introduction to Computational Chemistry”, *John Wiley & Sons Ltd.*, 26-38.
- Lam, C.K. and Mak, T.C.W., 2000.** Novel Anionic Host Lattices Built of Squarate and Thiourea Molecules, *Tetrahedron*, 56, (36), 6657-6665.
- Llamas. A.L., Foces, C.F. and Elguero, J.,1994.** Proton sponges, *Journal of Molecular Structure* 328, 297-323.
- Lopes, J.G.S., Oliveira, L.F.C. and Santos, P.S., 2001.** The squaric acid aggregate in mordenite investigated by Raman spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 57, (3), 399-404.
- Mathew, S., Pul, G., Shivasankar, K., Choudhury, A., Rao, C.N.R., 2002.** Supramolecular hydrogen-bonded structures in organic amine squarates, *Journal of Molecular Structure*, 641, 263-279.
- Modéc, B., Brencic, J.V., Burkholder, M., Zubieta, J., 2003.** Novel molybdenum(V) squarato complexes based on the dinuclear metal-metal bonded unit: syntheses and structural characterization of dinuclear  $[Mo_2O_4(C_4O_4)(R-Py)_4]$  and tetranuclear  $[Mo_4O_8(C_4O_4)_4]^{4+}$ , *The Royal Society of Chemistry, Dalton Trans.*, 4618-4625.
- Nazari, F., 2006.** Stable structures of oxocarbons and pseudooxocarbons of group VI, *Journal of Molecular Structure: Theochem*, 760, (1-3), 29-37.
- Özdemir, M., 2007.** “Benzosülfonikasıit hidrazit’in konformasyon analizi, titreşim ve kimyasal kayma değerlerinin DFT metodu ile hesaplanması”, Yüksek lisans tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 30-32.
- Rao, C., 1963.** “Chemical Application of Infrared Spectroscopy”, *Academic Press Inc.*, 50-85.
- Semmingsen, D., 1973.** The Crystal Structure of Squaric acid, *Acta Chemica Scandinavica*, 27, 3961-3972.
- Sheldrick, G.M., 1997.** SHELXS97 and SHELXL 97. University of Göttingen, Germany.
- Stéfanos, L.G., Renata, D., Bernardo, L.R., Maria, I.Y. and Luiz, F.C.O., 2005.** Intermolecular interaction studies in ammonium squarate: crystal structure and vibrational spectra, *Journal of Molecular Structure*, Volume 753, (1-3), 147-153.
- Steiner, T., 2002.** The Hydrogen Bond in the Solid State, *Angew. Chem. Int.* 41, 48-76.
- Sundaraganesan, N., Meganathan, C., Kurt. M., 2008.** *Journal Of Molecular Structure*, 891, 284-291.
- Uçar, i., 2007.** Bazı Skuarat Komplekslerinin Sentezlenmesi, Yapılarının Analizi, Spektroskopik Ve Voltametrik Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 206 S.
- Uçar, İ., Bulut, A., Yeşilel, O.Z., and Büyükgüngör, O., 2004.** Picolinamidium squarate and di-p-toluidinium squarate dihydrate, *Acta Cryst.* C60, o585-o588.

- Uçar, İ., Yeşilel, O.Z., Bulut, A., Ölmez, H., Büyükgüngör, O., 2004.** Diaquabis(N,N'-dimethylethylenediamine- $\kappa^2$ N,N')copper(II) squarate, Acta Cryst, E60, m1025-m1027.
- Xanthopoulos, C.E., Sigalas, M.P., Katsoulos, G.A., Tsipis, C.A., Hadjikostas, C.C., Terzis, A. and Mentzafos, M., 1993.** Synthesis and Magnetic Properties of a Binuclear Copper(II) Complex with a  $\mu$ -1,2-squarato Coordination Mode. Crystal Structure of ( $\mu$ -1,2-Squarato) bis [(N-(2-diethylamino)ethyl) salicylideneaminato] aquacopper (II)] hydrate, Inorganic Chemistry, 32, 3743-3747.
- Yeşilel, O. Z., 2004.** Bazı Geçiş Metallerinin Karışık Liganlı (Etilendiamin, 1,10-Fenantrolin, İmidazol) Orotik Asit Ve Trietanolamin Skuarat Komplekslerinin Sentezi, Spektroskopik Ve Termik Özelliklerinin Araştırılması, Doktora Tezi Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 165 s.
- Yeşilel, O.Z., Ölmez, H., Soylu, S., 2006.** Synthesis and Spectrothermal Studies of Thermochromic Diamine Complexes of Cobalt(III), Nickel(II) and Copper(II) Squarate. Crystal Structure of [Co(en)<sub>3</sub>](sq)<sub>1.5</sub>·6H<sub>2</sub>O, Transition Metal Chemistry, 31, 396-404.

**ÖZGEÇMİŞ**

1983 yılında Hatay’da doğdum. İlk ve orta öğrenimimi Antakya’da 2001 yılında tamamladım. 2002 yılında Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik bölümünde Lisans öğrenimimi tamamladıktan sonra 2006 yılında aynı üniversitenin Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans programına kayıt oldum.

Aralık- 2009