

**ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BAZI METOKSİSALİSİLİDENANİLİNLERİN YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN
DENEYSEL X-IŞINI KIRINIMI VE KURAMSAL YÖNTEMLERLE
İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Onur ŞAHİN

Fizik Anabilim Dalı

**EKİM 2012
SAMSUN**

**ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

FİZİK ANABİLİM DALI

**BAZI METOKSİSİLİDENANİLLERİN YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN
DENEYSEL X-IŞINI KIRINIMI VE KURAMSAL YÖNTEMLERLE
İNCELENMESİ**



DOKTORA TEZİ

**Onur ŞAHİN
(0621526)**

Tezin Savuma Tarihi : 24 Eylül 2012

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Orhan BÜYÜKGÜNGÖR

Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

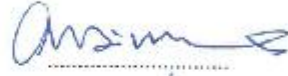
Fizik Anabilim Dalında

Onur Şahin Tarafından Hazırlanan

**BAZI METOKSİSALİSİLİDENANİLİNLERİN
YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN DENEYSEL
X-IŞINI KIRINIMI VE KURAMSAL YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ**

başlıklı bu çalışma jürimiz tarafından 24/09/2012 tarihinde yapılan sınav ile
DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Muharrem DİNÇER
Ondokuz Mayıs Üniversitesi



Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Orhan BÜYÜKGÜNGÖR
Ondokuz Mayıs Üniversitesi (Danışman)



Prof. Dr. Canan KAZAK
Ondokuz Mayıs Üniversitesi



Doç. Dr. Zerrin HEREN
Ondokuz Mayıs Üniversitesi



Doç. Dr. Cem Cüneyt ERSANLI
Sinop Üniversitesi



.....2012

Prof. Dr. Recep TAPRAMAZ
Enstitü Müdürü

BAZI METOKSİSİLİDENANİLİNLERİN YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN DENEYSEL X-IŞINI KIRINIMI VE KURAMSAL YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ

ÖZ

Bu çalışmada, $C_{15}H_{15}NO_3$ (I), $C_{15}H_{15}NO_3$ (II), $C_{16}H_{15}NO_3$ (III), $C_{16}H_{15}NO_3$ (IV), $C_{14}H_{13}NO_3$ (V) ve $C_{14}H_{12}INO_2$ (VI) organik bileşiklerinin X-ışınları kırınımı yöntemiyle yapı analizleri ve kuramsal yöntemlerle elde edilen bazı özellikleri incelendi.

Kullanılan kristaller O.M.Ü., Kimya Bölümü, Organik Kimya Laboratuvarında sentezlendi. Yapı çözümünde kullanılan Bragg yansıma şiddetleri, STOE IPDS II kırınım metresi ile toplandı. Moleküllerin yapı çözümü WinGX programı içinde bulunan SHELXS-97 ve SHELXL-97 programları ile yapıldı. Kuramsal hesaplamalarda, Gaussian03W paket programı içinde bulunan AM1, PM3 ve YFK yöntemleri kullanılarak moleküllerin gaz fazında yalıtılmış durumdaki kararlı durumları incelendi. Bu moleküllerin geometrisi deneysel olarak bulunan X-ışını kırınımı sonuçları ile karşılaştırıldı. Moleküllerin konformasyonel esnekliğini belirlemek için, YFK yöntemi ile moleküler enerji profilleri elde edildi. Ayrıca moleküllerin toplam enerjisi, oluşum ısısı, iyonlaşma enerjisi, kor-kor itme enerjisi, elektronik enerjisi ve dipol momentleri, yük yoğunlukları ve elektrostatik potansiyel yüzeyleri de belirlendi.

Anahtar Sözcükler: X-ışınları kırınımı, AM1, PM3, YFK, Schiff bazları

**THE INVESTIGATION OF STRUCTURAL PROPERTIES OF SOME
METHOXY SALICYLANILINES BY EXPERIMENTAL X-RAY DIFFRACTION
AND THEORETICAL METHODS**

ABSTRACT

In this study, the structural analysis of $C_{15}H_{15}NO_3$ (I), $C_{15}H_{15}NO_3$ (II), $C_{16}H_{15}NO_3$ (III), $C_{16}H_{15}NO_3$ (IV), $C_{14}H_{13}NO_3$ (V) and $C_{14}H_{12}INO_2$ (VI) organic molecules were investigated by X-ray diffraction method. Some of the properties of these molecules obtained from theoretical methods were also studied.

The crystals were synthesized in the Organic Chemistry Laboratory of Chemistry Department, O.M.U.. The intensities of Bragg reflections used for structure solutions were collected by STOE IPDS II diffractometer. The structural solutions of the molecules were carried out by SHELXS-97 and SHELXL-97 programs in WinGX program package. In the theoretical calculations, the stable states of molecules under the isolated gas phase were examined by using AM1, PM3 and YFK methods in Gaussian03W program package. The calculated geometries of the compounds were compared with the experimental structures. To determine conformational flexibility, molecular energy profile of molecules were obtained by YFK method. Besides, total energy, heat of formation, ionization energy, core-core repulsion energy, electronic energy and dipole moment, charge density, electrostatic potential surfaces of molecules were determined.

Key Words: X-ray diffraction, AM1, PM3, YFK, Schiff bases

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans ve doktora çalışmalarım boyunca desteğini hiç esirgemeyen ve bu zorlu süreçte bilgi ve tecrübelerini paylaşmaktan hiç sakınmayan, öğrencisi olmaktan her zaman gurur duyduğum ve duyacağım hocam Sayın Prof. Dr. Orhan BÜYÜKGÜNGÖR' e en samimi teşekkürlerimi sunmaktan onur duyarım.

Tez kapsamındaki kristal yapıların sentezlenmesinde emeği geçen değerli hocalarım Sayın Prof. Dr. Mustafa Odabaşoğlu'na ve Yrd. Doç. Dr. Çiğdem Albayrak'a teşekkürlerimi sunarım.

Bu günlere gelmemdeki en büyük destekçilerim sevgili aileme ve beraber çalışmaktan çok keyif aldığım, bu süreçte karşılaştığım bütün zorluklarda her zaman yanımda olan biricik eşim Arş. Gör. Zarife Sibel ŞAHİN'e, sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZ	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	viii
ÇİZELGELER LİSTESİ	xi
1. GİRİŞ	1
1.1. Schiff Bazları	3
2. X-IŞINLARI VE X-IŞINI KIRINIMI	6
2.1. X-Işınlarının Elde Edilmesi	6
2.1.1. Sürekli X-Işınları	6
2.1.2. Karakteristik X-Işınları	7
2.2. X-Işını Kırınımı ve Bragg Yasası	8
2.2.1. Bragg Yansıma Şiddetini Etkileyen Faktörler	10
2.2.1.1. Lorentz Faktörü Düzeltmesi	11
2.2.1.2. Kutuplanma Faktörü Düzeltmesi	12
2.2.1.3. Sıcaklık Faktörü Düzeltmesi	12
2.2.1.4. Skala Faktörü Düzeltmesi	13
2.2.1.5. Soğurma Faktörü Düzeltmesi	14
3. KRİSTAL YAPI ÇÖZÜMÜ	16
3.1. X-Işınlarının Birim Hücrenden Saçılması ve Yapı Faktörü (F_{hkl})	16
3.2. Elektron Yoğunluğu Fonksiyonu ve Faz Sorunu	17
3.3. Patterson Ağır Atom Yöntemi	19
3.4. Direkt Yöntemler	21
4. KRİSTAL YAPININ ARITIMI	27
4.1. Fark Fourier Yöntemi	27
4.2. En Küçük Kareler Yöntemi	28
4.3. Kristal Yapıların Doğruluk Derecesi	29
5. KURAMSAL YÖNTEMLER	32
5.1. Moleküler Mekaniksel Yöntemler	32
5.2. Kuantum Mekaniksel Yöntemler	33
5.2.1. Yarı Deneysel Yöntemler	35
5.2.1.1. AM1 ve PM3 Yöntemleri	36
5.2.1.2. <i>ab initio</i> Yöntemler	37
5.2.1.2.1. Hartree-Fock Öz Uyumlu Alan Methodu	38
5.2.1.3. Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı (YFK)	43
5.2.1.3.1. Hohenberg-Kohn Kuramları	45
5.2.1.3.2. B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi	49
5.3. Baz Setleri	50
5.3.1. Minimal Baz Setleri	51
5.3.2. Split Valans Baz Setleri	51
5.3.3. Kutuplanmış Baz Setleri	51
5.3.4. Dağılım Fonksiyonları	52

5.4. Geometri Optimizasyonu	53
5.5. Elektrik Dipol Moment	56
5.6. Elektrostatik Potansiyel	57
5.7. Mulliken Yük Analizi	59
6. MATERYAL VE YÖNTEMLER	61
7. DENEYSEL ve KURAMSAL ÇALIŞMALAR	63
7.1. Bileşik I: (E)-4-metoksi-2-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol ($C_{15}H_{15}NO_3$) Kristali	63
7.1.1. ($C_{15}H_{15}NO_3$) Bileşiğinin Elde Edilmesi	63
7.1.2. ($C_{15}H_{15}NO_3$) Bileşiğinin Moleküler ve Kristal Yapısı	63
7.1.3. ($C_{15}H_{15}NO_3$) Bileşiğinin Kuramsal Çalışmaları Üzerine Tartışma	69
7.2. Bileşik II: (E)-5-metoksi-2-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol ($C_{15}H_{15}NO_3$) Kristali	76
7.2.1. ($C_{15}H_{15}NO_3$) Bileşiğinin Elde Edilmesi	76
7.2.2. ($C_{15}H_{15}NO_3$) Bileşiğinin Moleküler ve Kristal Yapısı	76
7.2.3. ($C_{15}H_{15}NO_3$) Bileşiğinin Kuramsal Çalışmaları Üzerine Tartışma	81
7.3. Bileşik III: (E)-1-[4-(2-hidroksi-5-metoksibenzilidenamino)fenil]etanon ($C_{16}H_{15}NO_3$) Kristali	87
7.3.1. ($C_{16}H_{15}NO_3$) Bileşiğinin Elde Edilmesi	87
7.3.2. ($C_{16}H_{15}NO_3$) Bileşiğinin Moleküler ve Kristal Yapısı	87
7.3.3. ($C_{16}H_{15}NO_3$) Bileşiğinin Kuramsal Çalışmaları Üzerine Tartışma	92
7.4. Bileşik IV: (E)-1-[4-(2-hidroksi-4-metoksibenzilidenamino)fenil]etanon ($C_{16}H_{15}NO_3$) Kristali	98
7.4.1. ($C_{16}H_{15}NO_3$) Bileşiğinin Elde Edilmesi	98
7.4.2. ($C_{16}H_{15}NO_3$) Bileşiğinin Moleküler ve Kristal Yapısı	98
7.4.3. ($C_{16}H_{15}NO_3$) Bileşiğinin Kuramsal Çalışmaları Üzerine Tartışma	102
7.5. Bileşik V: (Z)-6-[(4-Hidroksifenilamino)metilen]-4-metoksisiklohekza- 2,4-dienon ($C_{14}H_{13}NO_3$) Kristali	108
7.5.1. ($C_{14}H_{13}NO_3$) Bileşiğinin Elde Edilmesi	108
7.5.2. ($C_{14}H_{13}NO_3$) Bileşiğinin Moleküler ve Kristal Yapısı	108
7.5.3. ($C_{14}H_{13}NO_3$) Bileşiğinin Kuramsal Çalışmaları Üzerine Tartışma	118
7.6. Bileşik VI: (E)-2-[(4-iodofenilamino)metil]-5-metoksifenol ($C_{14}H_{12}INO_2$) Kristali	120
7.6.1. ($C_{14}H_{12}INO_2$) Bileşiğinin Elde Edilmesi	120
7.6.2. ($C_{14}H_{12}INO_2$) Bileşiğinin Moleküler ve Kristal Yapısı	120
7.6.3. ($C_{14}H_{12}INO_2$) Bileşiğinin Kuramsal Çalışmaları Üzerine Tartışma	130
8. SONUÇ	132
KAYNAKLAR	135
ÖZGEÇMİŞ	138

SİMGELER VE KISALTMALAR

AM1: Austin Model 1
 B3LYP: Becke'nin karma methodu
 CNDO: Complete Neglect of Differential Overlap
 Cg: Halka Merkezi
 E: Molekülün toplam enerjisi
 E^T : Elektronların hareketinden kaynaklanan kinetik enerji
 E^V : Çekirdeklerle elektronlar arasındaki çekici etkileşim enerjisi ve çekirdek çiftleri arasındaki itici etkileşim enerjisi
 E^J : Elektronlar arasındaki itici etkileşim enerjisi
 E^X : Değiş-tokuş terimi
 E^C : Korelasyon terimi
 F_{hkl} : Yapı faktörü
 $\hat{F}$: Fock işlemcisi
 GTO: Gaussian tipi orbital
 HF: Hartree Fock
 HOMO: En yüksek enerjili işgal edilmiş moleküler orbital
 $\hat{H}$: Hamiltonien işlemcisi
 h : Planck sabiti
 IR: Infrared (Kızılötesi)
 INDO: Intermediate Neglect of Differential Overlap
 İG: İlkel Gaussian
 $\hat{J}$: Coulomb işlemcisi
 e : Elektronun yükü
 λ : Dalga boyu
 K_α : K kabuğundaki boşluğun L'deki elektronlarla doldurulmasıyla oluşan X-ışını
 K_β : K kabuğundaki boşluğun M'deki elektronlarla doldurulmasıyla oluşan X-ışını
 $\hat{K}$: Değiş tokuş işlemcisi
 k.o.k.: Kare ortalama karekök
 LCAO: Atomik orbitallerin doğrusal birleşimi
 LUMO: En düşük işgal edilmemiş moleküler orbital
 MINDO: Modified INDO
 MM: Moleküler Mekanik
 MP_n: Møller-Plesset Perturbasyon Teori
 NDDO: Neglect of Diatomic Differential Overlap
 PEY: Potansiyel enerji yüzeyi
 PM3: Parametrized Model 3
 R : Güvenilirlik faktörü
 R_w : Ağırlıklı güvenilirlik faktörü
 S : (Goodness of Fit) Yerleştirme faktörü
 SCF: Öz uyumlu alan
 STO: Slater tipi orbital
 UV: Mor ötesi spektrumu
 YFK: Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı
 ZDO: Zero Differential Overlap
 ψ : Dalga fonksiyonu
 $\rho(\vec{r})$: Elektron olasılık yoğunluğu
 $\rho_0(\vec{r})$: Taban durumu elektron olasılık yoğunluğu

ψ_i : Moleküler orbital

ϕ_μ : Atomik orbital

μ : Dipol moment

ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 1.1. Schiff bazı oluşum reaksiyonu	3
Şekil 1.2. Orto hidroksi grup içeren Schiff bazlarında görülen tautomerik yapılar	4
Şekil 2.1. Sürekli X-ışını spektrumu	7
Şekil 2.2. Karakteristik X-ışını spektrumu	8
Şekil 2.3. X-ışınları kırınımının şematik bir gösterimi	9
Şekil 2.4. Yansımanın gerçekleştiği paralel düzlemler	10
Şekil 3.1. Orjine göre her bir atomun faz değeri	17
Şekil 5.1. Kutuplanmış s ve p orbitalleri	52
Şekil 5.2. Temel setlerin adlandırılması	53
Şekil 5.3. İki boyutta temsili bir potansiyel enerji yüzeyi	54
Şekil 5.4. Dipol moment vektörünün gösterimi	56
Şekil 5.5. Benzen (soldaki) ve piridin (sağdaki) moleküllerine ait negatif elektrostatik potansiyel bölgeleri	58
Şekil 5.6. Sülfürdioksit molekülüne ait elektrostatik potansiyel haritası	58
Şekil 7.1. (C ₁₅ H ₁₅ NO ₃) molekülünün kimyasal çizimi	63
Şekil 7.2. (C ₁₅ H ₁₅ NO ₃) molekülünün Ortep3 şekli (H atomları, içi boş ve küresel olarak gösterilmiş ve adlandırılmamış, diğer atomlar %30 olasılıklı elipsoitlerle gösterilmiştir.) Kesikli çizgiler molekül içi hidrojen bağı göstermektedir	64
Şekil 7.3. C–H...O moleküller arası hidrojen bağlarının ac düzlemi boyunca oluşturduğu R ₄ ⁴ (34) halkalarının gösterimi (Etkileşimlerin daha net görülmesi için etkileşme yapmayan hidrojen atomları silinmiştir.) [Simetri kodları: i = x+1, y, z+1; ii = x, y, z+1; vii = x-1, y, z-1; viii = x, y, z-1]	65
Şekil 7.4. C–H...π etkileşimlerinin bc düzlemi boyunca oluşturduğu R ₂ ² (10) ve R ₂ ² (16) halkalarının gösterimi (Etkileşimlerin daha net görülmesi için etkileşme yapmayan hidrojen atomları silinmiştir.)	66
Şekil 7.5. (C ₁₅ H ₁₅ NO ₃) kristalinin AM1, PM3 ve YFT yöntemleri ile hesaplanan (C2-C1-C8-N1) burulma açısına bağlı enerji değişimleri	72
Şekil 7.6. (C ₁₅ H ₁₅ NO ₃) molekülünün YFK hesaplarına göre çizdirilen elektrostatik potansiyel yüzeyi	72
Şekil 7.7. (C ₁₅ H ₁₅ NO ₃) molekülünün kimyasal çizimi	76
Şekil 7.8. (C ₁₅ H ₁₅ NO ₃) molekülünün Ortep3 şekli (H atomları, içi boş ve küresel olarak gösterilmiş ve adlandırılmamış, diğer atomlar %30	77

olasılıklı elipsoitlerle gösterilmiştir.) Kesikli çizgiler molekül içi hidrojen bağı göstermektedir	
Şekil 7.9. C–H···O hidrojen bağlarının [101] doğrultusu boyunca oluşturduğu $R_2^2(14)$ ve $R_4^4(30)$ halkalarının gösterimi (Etkileşimlerin daha net görülmesi için etkileşme yapmayan hidrojen atomları silinmiştir.) [Simetri kodları: i = 1-x, 1-y, 2-z; ii = x-1, y, z-1; iii = x+1, y, z+1]	78
Şekil 7.10. C–H··· π etkileşiminin [001] doğrultusu boyunca oluşturduğu C(7) zincirinin gösterimi (Etkileşimlerin daha net görülmesi için etkileşme yapmayan hidrojen atomları silinmiştir.) [Simetri kodu: iii = x, 3/2-y, z-1/2]	78
Şekil 7.11. (C ₁₅ H ₁₅ NO ₃) kristalinin AM1, PM3 ve YFT yöntemleri ile hesaplanan (C2-C1-C8-N1) burulma açısına bağlı enerji değişimleri	84
Şekil 7.12. (C ₁₅ H ₁₅ NO ₃) molekülünün YFK hesaplarına göre çizdirilen elektrostatik potansiyel yüzeyi	84
Şekil 7.13. (C ₁₆ H ₁₅ NO ₃) molekülünün kimyasal çizimi	87
Şekil 7.14. (C ₁₆ H ₁₅ NO ₃) molekülünün Ortep3 şekli (H atomları, içi boş ve küresel olarak gösterilmiş ve adlandırılmamış, diğer atomlar %30 olasılıklı elipsoitlerle gösterilmiştir.) Kesikli çizgiler molekül içi hidrojen bağı göstermektedir	88
Şekil 7.15. C–H···O moleküller arası hidrojen bağlarının oluşturduğu sentrosimetrik $R_2^2(22)$ halkasının gösterimi [Simetri kodu: i = 1-x, 1-y, -z]	89
Şekil 7.16. C–H··· π etkileşimlerinin [010] doğrultusu boyunca oluşturduğu C(11) zincirinin gösterimi	89
Şekil 7.17. (C ₁₆ H ₁₅ NO ₃) kristalinin AM1, PM3 ve YFK yöntemleri ile hesaplanan (C2–C1–C8–N1) burulma açısına bağlı enerji değişimleri	95
Şekil 7.18. (C ₁₆ H ₁₅ NO ₃) molekülünün YFK hesaplarına göre çizdirilen elektrostatik potansiyel yüzeyi	95
Şekil 7.19. (C ₁₆ H ₁₅ NO ₃) molekülünün kimyasal çizimi	98
Şekil 7.20. (C ₁₆ H ₁₅ NO ₃) molekülünün Ortep3 şekli (H atomları, içi boş ve küresel olarak gösterilmiş ve adlandırılmamış, diğer atomlar %30 olasılıklı elipsoitlerle gösterilmiştir.) Kesikli çizgiler molekül içi hidrojen bağı göstermektedir	99
Şekil 7.21. π ··· π etkileşimlerinin [010] doğrultusu boyunca oluşturduğu zincirin gösterimi [Simetri kodları: i = 1-x, -1/2+y, 1/2-z; ii = 1-x, 1/2+y, 1/2-z]	99
Şekil 7.22. (C ₁₆ H ₁₅ NO ₃) kristalinin AM1, PM3 ve YFK yöntemleri ile hesaplanan (C2–C1–C8–N1) burulma açısına bağlı enerji değişimleri	105
Şekil 7.23. (C ₁₆ H ₁₅ NO ₃) molekülünün YFK hesaplarına göre çizdirilen elektrostatik potansiyel yüzeyi	105
Şekil 7.24. (C ₁₄ H ₁₃ NO ₃) molekülünün kimyasal çizimi	108
Şekil 7.25. (C ₁₄ H ₁₃ NO ₃) molekülünün Ortep3 şekli (H atomları, içi boş ve küresel olarak gösterilmiş ve adlandırılmamış, diğer atomlar %30 olasılıklı elipsoitlerle gösterilmiştir.) Kesikli çizgiler molekül içi hidrojen bağı göstermektedir	110
Şekil 7.26. O–H···O ve C–H···O moleküller arası hidrojen bağlarının oluşturduğu $R_4^4(14)$ ve $R_4^4(46)$ halkalarının gösterimi [Simetri kodu: i = 1-x, y-1/2, -z+1/2]	111

Şekil 7.27. C–H···O hidrojen bağları, C–H··· π ve π ··· π etkileşimlerinin <i>ac</i> düzlemi boyunca oluşturduğu paketlenmenin gösterimi	111
Şekil 7.28. (C ₁₄ H ₁₃ NO ₃) kristalinin AM1, PM3 ve YFK yöntemleri ile hesaplanan (C2–C1–C8–N1) burulma açısına bağlı enerji değişimleri	114
Şekil 7.29. (C ₁₄ H ₁₃ NO ₃) molekülünün YFK hesaplarına göre çizdirilen elektrostatik potansiyel yüzeyi	117
Şekil 7.30. (C ₁₄ H ₁₂ INO ₂) molekülünün kimyasal çizimi	120
Şekil 7.31. (C ₁₄ H ₁₂ INO ₂) molekülünün Ortep3 şekli (H atomları, içi boş ve küresel olarak gösterilmiş ve adlandırılmamış, diğer atomlar %30 olasılıklı elipsoitlerle gösterilmiştir.) Kesikli çizgiler molekül içi hidrojen bağını göstermektedir	121
Şekil 7.32. C–H···O hidrojen bağlarının [100] doğrultusu boyunca oluşturduğu C(3) zincirinin gösterimi. [Simetri kodu: $i = x+1/2, -y+3/2, z$]	122
Şekil 7.33. C–H···O hidrojen bağlarının [100] doğrultusu boyunca oluşturduğu C(8) zincirinin gösterimi. [Simetri kodu: $ii = x-1, y, z$]	123
Şekil 7.34. C–H··· π etkileşimlerinin [010] doğrultusu boyunca oluşturduğu zincirlerin gösterimi.	123
Şekil 7.35. (C ₁₄ H ₁₂ INO ₂) kristalinin AM1, PM3 ve YFK yöntemleri ile hesaplanan (C2–C1–C8–N1) burulma açısına bağlı enerji değişimleri	126
Şekil 7.36. (C ₁₄ H ₁₂ INO ₂) molekülünün YFK hesaplarına göre çizdirilen elektrostatik potansiyel yüzeyi	129

ÇİZELGELER LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 7.1. ($C_{15}H_{15}NO_3$) molekülüne ait hidrojen bağları ve $C-H\cdots\pi$ etkileşimleri geometrisi ($\text{\AA}$, $^\circ$)	65
Çizelge 7.2. ($C_{15}H_{15}NO_3$) molekülüne ait kesirsel koordinatlar ($\text{\AA}$) ve eşdeğer izotropik yer değiştirme parametreleri ($\text{\AA}^2$)	67
Çizelge 7.3. ($C_{15}H_{15}NO_3$) molekülüne ait veriler ve arıtım değerleri	68
Çizelge 7.4. ($C_{15}H_{15}NO_3$) molekülünün hidrojen atomu dışındaki atomlarına ait seçilmiş bağ uzunlukları ($\text{\AA}$)	69
Çizelge 7.5. ($C_{15}H_{15}NO_3$) molekülünün hidrojen atomu dışındaki atomlarına ait seçilmiş burulma açıları ($^\circ$)	70
Çizelge 7.6. ($C_{15}H_{15}NO_3$) molekülünün hidrojen atomu dışındaki atomlarına ait seçilmiş bağ açıları ($^\circ$)	71
Çizelge 7.7. ($C_{15}H_{15}NO_3$) kristalinin kuramsal yöntemlerle elde edilen toplam enerji, oluşum ısısı, elektronik enerji, kor-kor etkileşim enerjisi ve iyonizasyon potansiyeli	73
Çizelge 7.8. ($C_{15}H_{15}NO_3$) molekülüne ait YFK yöntemiyle hesaplanan Mulliken atomik yükleri (M.A.Y.)	73
Çizelge 7.9. ($C_{15}H_{15}NO_3$) molekülüne ait dipol momentler	74
Çizelge 7.10. ($C_{15}H_{15}NO_3$) molekülüne ait hidrojen bağları ve $C-H\cdots\pi$ etkileşimleri geometrisi ($\text{\AA}$, $^\circ$)	78
Çizelge 7.11. ($C_{15}H_{15}NO_3$) molekülüne ait kesirsel koordinatlar ($\text{\AA}$) ve eşdeğer izotropik yer değiştirme parametreleri ($\text{\AA}^2$)	79
Çizelge 7.12. ($C_{15}H_{15}NO_3$) kristaline ait veriler ve arıtım değerleri	80
Çizelge 7.13. ($C_{15}H_{15}NO_3$) molekülünün hidrojen atomu dışındaki atomlarına ait seçilmiş bağ uzunlukları ($\text{\AA}$)	81
Çizelge 7.14. ($C_{15}H_{15}NO_3$) molekülünün hidrojen atomu dışındaki atomlarına ait seçilmiş burulma açıları ($^\circ$)	82
Çizelge 7.15. ($C_{15}H_{15}NO_3$) molekülünün hidrojen atomu dışındaki atomlarına ait seçilmiş bağ açıları ($^\circ$)	83
Çizelge 7.16. ($C_{15}H_{15}NO_3$) kristalinin kuramsal yöntemlerle elde edilen toplam enerji, oluşum ısısı, elektronik enerji, kor-kor etkileşim enerjisi ve iyonizasyon potansiyeli	83
Çizelge 7.17. ($C_{15}H_{15}NO_3$) molekülüne ait YFK yöntemiyle hesaplanan Mulliken atomik yükleri (M.A.Y.)	85
Çizelge 7.18. ($C_{15}H_{15}NO_3$) molekülüne ait dipol momentler	85
Çizelge 7.19. ($C_{16}H_{15}NO_3$) molekülüne ait hidrojen bağları ve $C-H\cdots\pi$ etkileşimleri geometrisi ($\text{\AA}$, $^\circ$)	88
Çizelge 7.20. ($C_{16}H_{15}NO_3$) molekülüne ait kesirsel koordinatlar ($\text{\AA}$) ve eşdeğer izotropik yer değiştirme parametreleri ($\text{\AA}^2$)	90
Çizelge 7.21. ($C_{16}H_{15}NO_3$) kristaline ait veriler ve arıtım değerleri	91
Çizelge 7.22. ($C_{16}H_{15}NO_3$) molekülünün hidrojen atomu dışındaki atomlarına ait seçilmiş bağ uzunlukları ($\text{\AA}$)	

Çizelge 7.23. ($C_{16}H_{15}NO_3$) molekülünün hidrojen atomu dışındaki atomlarına ait seçilmiş burulma açıları ($^\circ$)	93
Çizelge 7.24. ($C_{16}H_{15}NO_3$) molekülünün hidrojen atomu dışındaki atomlarına ait seçilmiş bağ açıları ($^\circ$)	94
Çizelge 7.25. ($C_{16}H_{15}NO_3$) kristalinin kuramsal yöntemlerle elde edilen toplam enerji, oluşum ısısı, elektronik enerji, kor-kor etkileşim enerjisi ve iyonizasyon potansiyeli	94
Çizelge 7.26. ($C_{16}H_{15}NO_3$) molekülüne ait YFK yöntemiyle hesaplanan Mulliken atomik yükleri (M.A.Y.)	96
Çizelge 7.27. ($C_{16}H_{15}NO_3$) molekülüne ait dipol momentler	96
Çizelge 7.28. ($C_{16}H_{15}NO_3$) molekülüne ait hidrojen bağı geometrisi ($\text{\AA}$, $^\circ$)	99
Çizelge 7.29. ($C_{16}H_{15}NO_3$) molekülüne ait kesirsel koordinatlar ($\text{\AA}$) ve eşdeğer izotropik yer değiştirme parametreleri ($\text{\AA}^2$)	100
Çizelge 7.30. ($C_{16}H_{15}NO_3$) kristaline ait veriler ve arıtım değerleri	101
Çizelge 7.31. ($C_{16}H_{15}NO_3$) molekülünün hidrojen atomu dışındaki atomlarına ait seçilmiş bağ uzunlukları ($\text{\AA}$)	102
Çizelge 7.32. ($C_{16}H_{15}NO_3$) molekülünün hidrojen atomu dışındaki atomlarına ait seçilmiş burulma açıları ($^\circ$)	103
Çizelge 7.33. ($C_{16}H_{15}NO_3$) molekülünün hidrojen atomu dışındaki atomlarına ait seçilmiş bağ açıları ($^\circ$)	104
Çizelge 7.34. ($C_{16}H_{15}NO_3$) kristalinin kuramsal yöntemlerle elde edilen toplam enerji, oluşum ısısı, elektronik enerji, kor-kor etkileşim enerjisi ve iyonizasyon potansiyeli	104
Çizelge 7.35. ($C_{16}H_{15}NO_3$) molekülüne ait YFK yöntemiyle hesaplanan Mulliken atomik yükleri (M.A.Y.)	106
Çizelge 7.36. ($C_{16}H_{15}NO_3$) molekülüne ait dipol momentler	106
Çizelge 7.37. ($C_{14}H_{13}NO_3$) molekülüne ait hidrojen bağları, $C-H\cdots\pi$ ve $\pi\cdots\pi$ etkileşimleri geometrisi ($\text{\AA}$, $^\circ$)	110
Çizelge 7.38. ($C_{14}H_{13}NO_3$) molekülüne ait kesirsel koordinatlar ($\text{\AA}$) ve eşdeğer izotropik yer değiştirme parametreleri ($\text{\AA}^2$)	112
Çizelge 7.39. ($C_{14}H_{13}NO_3$) kristaline ait veriler ve arıtım değerleri	113
Çizelge 7.40. ($C_{14}H_{13}NO_3$) molekülünün hidrojen atomu dışındaki atomlarına ait seçilmiş bağ uzunlukları ($\text{\AA}$)	114
Çizelge 7.41. ($C_{14}H_{13}NO_3$) molekülünün hidrojen atomu dışındaki atomlarına ait seçilmiş burulma açıları ($^\circ$)	115
Çizelge 7.42. ($C_{14}H_{13}NO_3$) molekülünün hidrojen atomu dışındaki atomlarına ait seçilmiş bağ açıları ($^\circ$)	116
Çizelge 7.43. ($C_{14}H_{13}NO_3$) kristalinin kuramsal yöntemlerle elde edilen toplam enerji, oluşum ısısı, elektronik enerji, kor-kor etkileşim enerjisi ve iyonizasyon potansiyeli	116
Çizelge 7.44. ($C_{14}H_{13}NO_3$) molekülüne ait YFK yöntemiyle hesaplanan Mulliken atomik yükleri (M.A.Y.)	117
Çizelge 7.45. ($C_{14}H_{13}NO_3$) molekülüne ait dipol momentler	118
Çizelge 7.46. ($C_{14}H_{12}INO_2$) molekülüne ait hidrojen bağları ve $C-H\cdots\pi$ etkileşimleri geometrisi ($\text{\AA}$, $^\circ$)	122

Çizelge 7.47. ($C_{14}H_{12}INO_2$) molekülüne ait kesirsel koordinatlar ($\text{\AA}$) ve eşdeğer izotropik yer değiştirme parametreleri ($\text{\AA}^2$)	124
Çizelge 7.48. ($C_{14}H_{12}INO_2$) kristaline ait veriler ve arıtım değerleri	125
Çizelge 7.49. ($C_{14}H_{12}INO_2$) molekülünün hidrojen atomu dışındaki atomlarına ait seçilmiş bağ uzunlukları ($\text{\AA}$)	126
Çizelge 7.50. ($C_{14}H_{12}INO_2$) molekülünün hidrojen atomu dışındaki atomlarına ait seçilmiş burulma açıları ($^\circ$)	127
Çizelge 7.51. ($C_{14}H_{12}INO_2$) molekülünün hidrojen atomu dışındaki atomlarına ait seçilmiş bağ açıları ($^\circ$)	128
Çizelge 7.52. ($C_{14}H_{12}INO_2$) kristalinin kuramsal yöntemlerle elde edilen toplam enerji, oluşum ısısı, elektronik enerji, kor-kor etkileşim enerjisi ve iyonizasyon potansiyeli	128
Çizelge 7.53. ($C_{14}H_{12}INO_2$) molekülüne ait YFK yöntemiyle hesaplanan Mulliken atomik yükleri (M.A.Y.)	129
Çizelge 7.54. ($C_{14}H_{12}INO_2$) molekülüne ait dipol momentler	130

1. GİRİŞ

Bu tez çalışmasının amacı, deneysel olarak elde edilmiş (*E*)-4-metoksi-2-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol, ($C_{15}H_{15}NO_3$), (*E*)-5-metoksi-2-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol, ($C_{15}H_{15}NO_3$), (*E*)-1-[4-(2-hidroksi-5-metoksibenzildenamino)fenil]etanon, ($C_{16}H_{15}NO_3$), (*E*)-1-[4-(2-hidroksi-4-metoksibenzildenamino)fenil]etanon, ($C_{16}H_{15}NO_3$), (*Z*)-6-[(4-hidroksifenilamino)metilen]-4-metoksisiklohekza-2,4-dienon, ($C_{14}H_{13}NO_3$) ve (*E*)-2-[(4-iodofenilamino)metil]-5-metoksifenol, ($C_{14}H_{12}INO_2$) kristallerinin X-ışınları kırınımı yöntemi kullanılarak yapılarının aydınlatılması, kuramsal yöntemler kullanılarak deneysel sonuçların doğrulanması ve enerji, dipol moment ve yük yoğunlukları gibi bilgilerin elde edilmesidir.

Kristal yapı analizi genellikle X-ışınlarının, elektronların ya da nötronların maddeyle etkileşmesiyle oluşan kırınım olayına dayanır. Kırınım olayı ışınının bütün tipleri için aynı olmasına rağmen X-ışını kırınımı özel bir önem arz eder. X-ışını yapı analizi çalışmasının esas amacı, birim hücrede atomların konumlarının, elektron yoğunluğu dağılımının ve ısıt titreşim parametrelerinin belirlenmesidir. İyi bir yapı analizi, bağ uzunluklarını ve açılarını hassas bir şekilde vererek molekül içi etkileşimleri de aydınlatmaktadır.

Bilgisayar teknolojisindeki gelişmelerle birlikte moleküler modelleme yöntemlerinin kullanılmaya başlanması özellikle deney ve teorinin yeterli olmadığı durumlarda, mikro yapıdaki olayların ve özelliklerin incelenmesinde oldukça büyük bir öneme sahiptir. Moleküler modelleme ile fizik yasalarından hareketle, bilgisayar ortamında bir molekülü ya da moleküler sistemi teorik olarak modelleyebilir ve özelliklerini belirleyebiliriz.

Bu tez çalışmasında incelenen bileşikler, Schiff bazı bileşikleridir. Bu bileşikler hem molekül içi hem de moleküller arası hidrojen bağı oluşturma yeteneği olan organik bileşiklerdir. Bu anlamda moleküler konformasyonlarının tam olarak anlaşılabilmesi için ilgilenilecek bileşik sınıfı üzerine kuramsal modelleme çalışmalarının çok değerli bilgiler sunması beklenmektedir. Hem paketlenme etkileri ve moleküler arası etkileşimler, hem de moleküllerin katı halde gözlenmesi mümkün olmayan diğer kararlı konformerlerinin açığa çıkarılabilmesi ancak kuantum mekaniksel modelleme çalışmalarıyla gerçekleştirilebilir, çünkü incelenecek olan moleküllere ait ve potansiyel enerji yüzeyindeki yerel minimumlara karşılık gelen pek çok kararlı konformer,

kristallendirme sırasında tercih edilmeyebilir. İlgileneceğimiz moleküllerin tercih ettikleri konformasyonları üzerine bir tartışma yapmak adına kuantum mekaniksel modelleme yapmak önemlidir. Moleküler modelleme ile hem kararlı molekülleri hem de kısa ömürlü, kararsız ara ürünler ve geçiş durumlarını çalışmak mümkündür. Böylelikle deneysel olarak elde edilmesi mümkün olmayan moleküller ve tepkimeler üzerinde de fikir sahibi olunabilir.

Kuramsal hesaplamalardan elde edilen sonuçlar, farmakoloji, kimyasal kinetik, termodinamik gibi pek çok alanda kullanılır. Özellikle yeni sentezlenmiş ya da deneysel olarak incelemesi çok pahalı olan moleküller için kuramsal hesaplamalar oldukça önemlidir.

Kuramsal yöntemlerle kimyasal yapıların ve reaksiyonların pek çok özelliği fizik yasaları kullanılarak sayısal olarak hesaplanabilir. Bazı metotlar yalnızca kararlı molekülleri değil, kısa ömürlü, kararsız ara ürünleri ve hatta geçiş durumlarını bile hesaplayabilir. Bu da, deneysel olarak gözlenmesi mümkün olmayan moleküller ve reaksiyonlar hakkında bilgi sahibi olmamızı sağlar. Bundan dolayı hesaplamalı yöntemler hem bağımsız bir alanda çalışma yapmak için, hem de deneysel çalışmaları desteklemek için oldukça önemlidir. Kuramsal yöntemlerle, moleküllerin ve reaksiyonların aşağıda verilenler gibi pek çok özelliği hesaplanabilir.

- Moleküler enerjiler ve yapılar
- Geçiş durumlarının yapıları ve enerjileri
- Bağ ve reaksiyon enerjileri
- Moleküler orbitaller
- Çok kutuplu momentler
- Atomik yükler ve elektrostatik potansiyeller
- Titreşim frekansları
- IR ve Raman spektrumları
- NMR özellikleri
- Termokimyasal özellikler

Hesaplamalar gaz fazında veya çözücü içerisinde ve taban durumunda veya uyarılmış bir durumdaki yapı için yapılabilir (Foresman ve Frisch, 1996).

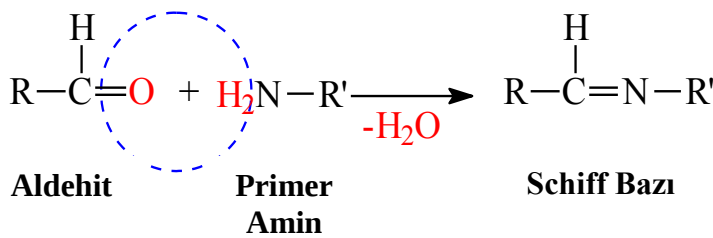
Bu tez çalışmasındaki teorik hesaplamalar Gaussian 03W paket programı (Frisch ve ark., 2004) kullanılarak yapılmıştır. Gaussian 03W programı moleküler mekanik, yarı deneysel ve *ab initio* yöntemleri içeren oldukça kapsamlı bir programdır. Bu

program ile atom ve moleküllerin enerjileri hesaplanabilir, geometri optimizasyonları yapılabilir ve enerjiye bağlı olan titreşim frekansları, kuvvet sabitleri ve dipol momentleri hesaplanabilir. Potansiyel enerji yüzeyinde dolaşarak minimum enerjili konformasyonlar, geçiş halleri bulunabilir. IR ve Raman spektrumları, termokimyasal özellikleri, bağ ve tepkime enerjileri, moleküler orbitaller, atom yükleri, çok kutup momentler, elektron ilgisi ve iyonlaşma enerjileri, kutuplanabilirlik, elektrostatik potansiyel gibi pek çok özellikler hesaplatılabilir. Bu hesaplamalar, gaz fazında, çözelti içinde ve kristal yapılarında hesaplanabilir. Hesaplamalarda atom veya molekülün temel hali ya da uyarılmış hali kullanılabilir.

GaussView 3.0 (Foresman ve Frisch, 1996) arayüz programı ile molekülleri görsel hale getirip, hareket ettirebiliriz ve moleküllerde değişiklik yapabilir, Gaussian programı tarafından hesaplanan optimize edilmiş moleküler yapılar, moleküler orbitaller, elektrostatik potansiyel yüzeyleri, atomik yükler, IR, Raman, NMR spektrumları gibi grafiksel sonuçları görebiliriz.

1.1. Schiff Bazları

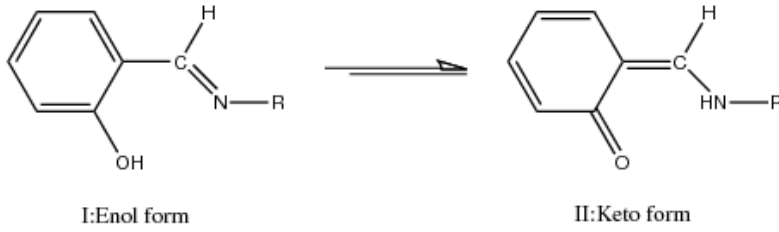
Bu çalışmada kullanılan bileşikler —CH=N— bağı içeren ve genel olarak Schiff bazları grubuna ait olan bileşiklerdir. Schiff bazları aldehit ve ketonların birincil aminlerle (R—NH_2) susuz ortamda reaksiyona girmesi sonucu oluşan ve yapısında imin grubu (C=N) taşıyan kondenzasyon ürünleridir (Şekil 1.1.) ve zayıf bazik özellik gösterirler. Genel formülleri R—CH=NR' şeklindedir (Burada R ve R' alkil veya aril grubudur). Schiff bazları ilk defa 1860 yılında Alman kimyacı H. Schiff tarafından sentezlenmiş (Schiff, 1869) ve 1930'larda Pfeiffer ve arkadaşları tarafından ligand olarak kullanılmaya başlanmıştır (Pfeiffer ve ark., 1931).



Şekil 1.1. Schiff bazı oluşum reaksiyonu

Schiff bazlarının literatürlerde farklı şekillerde adlandırılmalarına rastlanmaktadır. Aromatik yapıdaki bileşiklerin birçoğu salisilaldehit ve türevi bileşiklerden sentezlendiği için bu bileşikler salisilaldiimin, benzilidenamin, imino veya salisilidenanilin şeklinde adlandırılmaktadır.

Orto pozisyonunda OH grubu içeren aromatik aldehyitlerden hazırlanan Schiff bazlarında iki tip molekül içi hidrojen bağı [O—H···N (enol form) veya O···H—N (keto form)] oluşmaktadır (Şekil 1.2.). Hidrojen bağının tipi molekülün stereokimyasına ve azot atomuna bağlı gruba bağlı değildir. Yalnızca kullanılan aldehyitin türüne bağlıdır (Gavranic ve ark., 1996).



Şekil 1.2. Orto hidroksi grup içeren Schiff bazlarında görülen tautomerik yapılar

o-Hidroksi Schiff bazlarında genellikle ısı ve ışık etkisiyle proton transferi meydana gelir. Bu da onların fotokromizm (ışığa ile renk değiştirme) ve termokromizm (ısıyla renk değiştirme) özellik göstermesini sağlar. Schiff bazlarının bu özelliği sadece proton transferine bağlı değildir. Aynı zamanda kristal ve moleküler yapının bu özelliklerine etkisi büyüktür. Termokromizm gösteren Schiff bazları düzlemsel bir yapıya sahiptir ve sıkı bir biçimde istiflenirlerken, fotokromizm gösteren bileşikler düzlemsel olmayıp daha gevşek bir biçimde istiflenmişlerdir (Hadjoudis ve ark., 1987).

Schiff bazları ilaç sanayisinde, boya endüstrisinde, plastik sanayide yaygın kullanım alanlarına sahiptir. Tıptan sanayiye geniş kullanım alanlarının olması, son yıllarda bu bileşiklere olan ilgiyi oldukça arttırmıştır. Boyar madde ve polimer teknolojisinde, tarım alanında, suların sertliğinin giderilmesinde, antioksidan, dezenfektan ve stabilizatör maddelerin sentezinde de bu tür maddelerden yararlanılmaktadır (Vigato ve Tamburini, 2004). Schiff bazlarının fotokromizm (ışığa ile etkileşince renk değiştirme) özelliğine sahip olmaları radyasyon şiddetini kontrol etme ve ölçme, görüntü sistemleri ve optik bilgisayarlar gibi değişik alanlarda

kullanılmalarına yol açmıştır (Yeap ve ark., 2003). Ayrıca Schiff bazları koordinasyon bileşiklerinin ve metal komplekslerin sentezinde ligand olarak kullanılmaktadır ve elde edilen kompleksler genellikle renkli olduklarından tekstil sanayisinde boyar madde ve biyolojik sistemlerde ve katalitik reaksiyonlarda model olarak kullanılmaktadırlar.

2. X-IŞINLARI VE X-IŞINI KIRINIMI

2.1. X-Işınlarnının Elde Edilmesi

X-ışınları 1895 yılında Alman fizikçi Wilhelm Röntgen tarafından keşfedilmiştir. Görünür ışıdan farklı olarak gözle görünmezler ve fotoğraf filmine etki ederler. Normal ışıktan daha çok giricilik özelliğine sahiptirler. Kırınımında kullanılan X-ışınları 0.5-2.5 Å aralığında dalga boyuna sahiptir ve elektromanyetik spektrumda mor-ötesi ve γ -ışınları arasındaki bölgede bulunur.

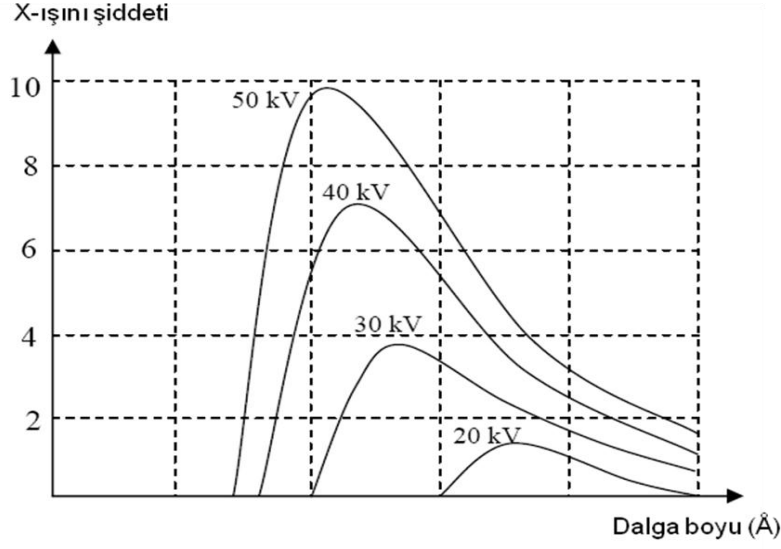
X-ışınları, ivmeli yüksek enerjili elektronların metal hedefteki çekirdeklerin alanı ile etkileşmesiyle veya atomların iç yörüngelerindeki elektronların elektronik geçişleriyle oluşan kısa dalga boylu elektromanyetik ışınlardır. Dalga boyu $0.1 \text{ Å} < \lambda < 100 \text{ Å}$ aralığındadır ve γ -ışınları ile mor ötesi bölge arasında yer alır. Ancak klasik X-ışınları spektroskopisi yaklaşık 0.1 Å ile 2,5 Å arasındaki bölgeyi kapsar.

Havası boşaltılmış katot ışınları tüpünün katodundan salınan elektronlar anot ile katot arasında uygulanan yüksek gerilimin etkisi altında ivmelenirler ve böylece yüksek hızlara ulaşırlar. Bu hızlı elektronlar metalik hedef anoda çarptıklarında, anot hedef x-ışını kaynağı haline gelir. Bu sırada elektronun enerjisinin sadece yüzde ikisi kadarı X-ışınlarına dönüşür. Geriye kalan enerji ise hedefte ısıya dönüşür.

Hızlı elektronların metal hedeflerle etkileşmesi sırasında, X-ışınları; elektronların metal atomları tarafından yavaşlatılması ve kor elektronlarının uyarılması sonucu ortaya çıkar. Dolayısıyla X-ışınlarının iki tür spektrumu vardır; üst üste binmiş olarak oluşan bu spektrumlardan, elektronların yavaşlatılması yolu ile oluşan sürekli, diğeri de hedef metalin bir tür kimliğini ortaya koyacak şekilde keskin çizgi şeklindedir.

2.1.1. Sürekli X-Işınları

Sürekli spektrum beyaz ışınım olarak da tanımlanır ve enerjisi, hedef metalin atom ağırlığı ile ve elektronları hızlandırmada kullanılan yüksek gerilim büyüklüğünün karesi ile orantılı olarak artar.



Şekil 2.1. Sürekli X-ışını spektrumu

Elektron, taşıdığı enerjisinin tamamını X-ışınlarına aktardığında, X-ışını enerjisi:

$$E_{\max} = h\nu_{\max} = eV \quad (2.1)$$

olur. Burada h : Planck sabiti, $\nu_{\max}$; fotonun frekansı, e : elektron yükü, V ise hızlandırma potansiyelidir. Bu durumda, X-ışınının sahip olacağı minimum dalga boyu:

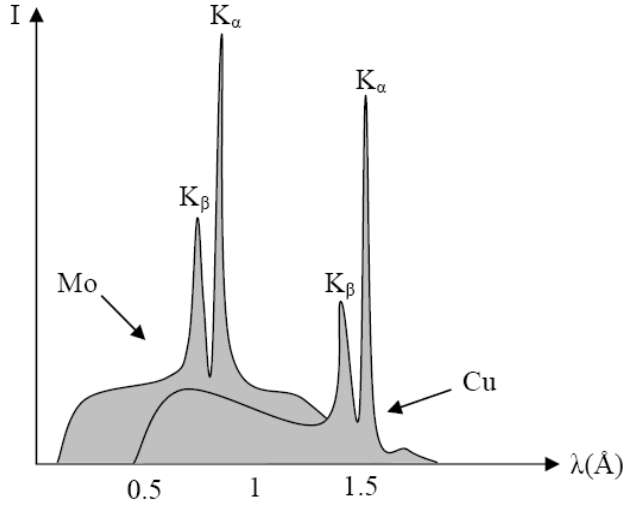
$$\lambda_{\min} = \frac{hc}{eV} \quad (2.2)$$

olacaktır. Elektronun, enerjisinin tamamını radyasyona aktarması düşük bir ihtimal olduğundan dolayı radyasyonun en yüksek şiddet değeri, yaklaşık $1.5\lambda_{\min}$ gibi minimum dalga boyu değerinden biraz daha büyük değerlerde elde edilmektedir. Şekil 2.1.'de görüldüğü gibi, hızlandırma potansiyeli arttıkça, hem minimum dalga boyu hem de maksimum şiddetin konumu sola doğru kaymaktadır.

2.1.2. Karakteristik X-Işınları

Şekil 2.2.'de spektrumları gösterilen karakteristik X-ışınları 1906 yılında G. Barkla tarafından keşfedilmiştir. Hedef metalin karakteristiğini ortaya koyan bu

ışınımın ancak belirli hızlandırma gerilimleri aşıldığında ortaya çıkar, bunun için hızlandırma gerilimi, atomun iç yörünge elektronlarından birisini yerinden sökecek kadar yüksek olmalıdır. Bu durumda hedef, elektronlarla bombardıman edildiğinde K kabuğundan üst enerji düzeylerine bir elektron çıkarılır ve atomu uyarılmış hale getirir. Daha dış yörüngedeki elektronlardan biri hemen K kabuğundaki boşluğa düşer. Bu durumda enerji yayınlanır. K kabuğundaki boşluğun L'deki elektronlarla doldurulmasıyla K_{α} , M'deki elektronlarla doldurulmasıyla K_{β} çizgileri oluşur. Karakteristik radyasyonu elde etmek için, iç yörünge elektronlarını uyaracak kritik bir uyarma potansiyeline ihtiyaç vardır. K_{α} çizgisi K_{β} çizgisine göre daha şiddetlidir ve K_{α} 'nın dalgaboyunun maksimum şiddetinin yarısındaki genişliği 0.001 Å'dan daha azdır.

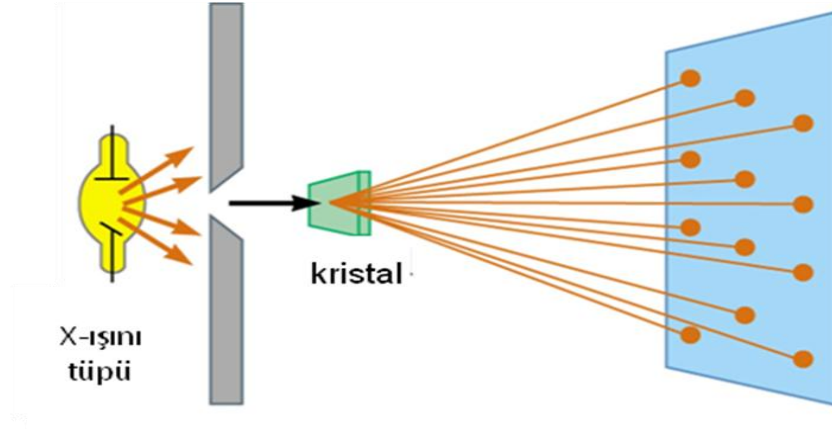


Şekil 2.2. Karakteristik X-ışını spektrumu

2.2. X-Işını Kırınımı ve Bragg Yasası

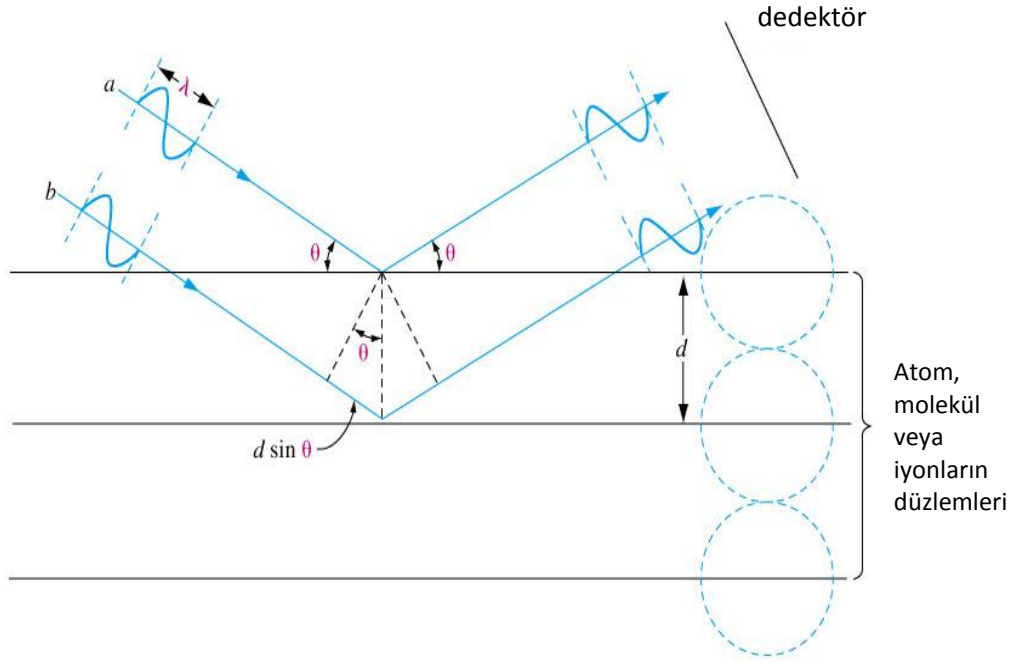
Kristal yapının, atomların veya atom gruplarının bir hacim içerisinde belirli bir düzene sahip olarak dizilmesi sonucunda ortaya çıktığını söyledikten sonra, şüphesiz ilk düşünülecek soru onları nasıl görebileceğimizdir. Burada en çok yararlanacağımız fiziksel yöntem “kırınım”dır. Kırınımı, ilerleyen dalgaların önlerine çıkan dalga boyları ile kıyaslanabilecek genişlikteki engellerden geçince, geliş doğrultularından sapmaları şeklinde basit olarak tanımlayabiliriz. Kırınım kristal fiziği çalışmalarında, bazen doğru bir tanımlama olmasa da yansıma veya saçılma şeklinde de isimlendirilebilir. Kırınım yönteminden yararlanarak sağlanan gelişmelerin ilk adımları yirminci yüzyılın

başlarında atılmaya başlamış ve Max von Loue'nin, bir kırınım ağıının güneş ışınlarını kırınımına uğratmasına benzer şekilde, kristalin de X-ışınlarını kırınımına uğrattığını bulması ile kristal yapı içerisindeki atomların incelenmesi yolu ortaya çıkmıştır. Böylece, yalnız kristal yapıyı oluşturan birim hücrenin özelliklerini değil, atomların kristal içerisindeki yerleşim düzenini, kristal yapı bozukluklarını, kristalde ortaya çıkan zorlanmaları, kristal içerisinde bulunabilecek safsızlık atomlarını ve benzeri pek çok ayrıntıyı inceleyebilmekteyiz. Sonuç olarak, X-ışınlarının kristal içerisindeki kırınımının, bize kristalin iç dünyasını öğrenmemize yarayan çok önemli bir metot verdiğini söyleyebiliriz. Şekil 2.3.'de X-ışınları kırınımının şematik bir gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.3. X-ışınları kırınımının şematik bir gösterimi

X-ışını kırınım deneyleri sürerken, W.L. Bragg X-ışını kırınımının olağan yansımaya olan benzerliğine dikkat etti ve kırınım için örgüdeki düzlemlerden yansımada olduğu gibi basit bir bağıntı elde etti. Bağıntıyı tanımlamak için Şekil 2.4.'de görüldüğü gibi paralel düzlemler üzerine düşen bir X-ışını demeti düşünelim. Gelen bir dalganın kristaldeki atomların oluşturduğu düzlem tabakalardan yansımalarının bir düz aynadaki gibi olduğunu kabul edelim. Her tabaka, gelen ışının bir kısmını yansıtacaktır. Kırınım olayı bu tabakalardan yansıyan X-ışınlarının girişimi sonucu oluşur.



Şekil 2.4. Yansımanın gerçekleştiği paralel düzlemler

Komşu iki düzlemden yansıyan ışınlar arasındaki yol farkı: $2d \sin\theta$ olur. Yapıcı bir girişim için ardışık düzlemlerden yansıyan ışınlar arasındaki yol farkının dalga boyunun tam katları olması gerektiğinden,

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

olarak Bragg yasası elde edilir. Yansıma süreci, sabit kristal düzlemleri ile θ açısı yapan gelen ve yansıyan demetler cinsinden bu şekilde tanımlanabilir.

Bragg yansıması, yalnızca, $\lambda \leq 2d$ olması durumunda söz konusudur. Bu sonuç, aynı zamanda, neden görülebilir ışın kullanamadığımızın da fiziksel bir açıklamasını vermektedir.

2.2.1. Bragg Yansıma Şiddetini Etkileyen Faktörler

Birim hücredeki atomların koordinatları, mümkün olduğunca fazla sayıdaki Bragg yansımasının ölçülen şiddetleri yardımıyla saptanır. Bu şiddet değerleri ne kadar sağlıklı ölçülürse, o maddenin yapısı da o derece doğru analiz edilmiş olur. Bu şiddet verileri, kristalin boyutlarına, kristalin fiziksel ve kimyasal özelliklerine, şiddet verilerinin toplandığı deneysel yöntemlerle ilgili geometrik ve fiziksel faktörlere

bağlıdır. Bragg şartı sağlanarak elde edilmiş olan demetin şiddeti, bileşke demetin genliğinin karesi olan $|F_{hkl}|^2$ ile orantılıdır. Bu orantıyı tam bir eşitlik olarak yazabilmek için Lorentz, sıcaklık, kutuplanma, skala ve soğurma düzeltme terimlerini de hesaba katmak gereklidir. N atomlu bir hücrenin (hkl) düzleminde yansıyan X-ışınları için şiddet ile yapı faktörü arasındaki bağıntı

$$I(hkl) = K.L.P.T.A. |F_{hkl}|^2 \quad (2.4)$$

biçiminde verilir.

- K: Ölçülen ve hesaplanan kristal yapı faktörleri arasındaki skala faktörü
- L: Lorentz Faktörü
- P: Kutuplanma Faktörü
- T: Debye-Waller Sıcaklık Faktörü
- A: Soğurma Faktörü

2.2.1.1. Lorentz Faktörü Düzeltmesi

Lorentz faktörü, şiddet ölçümlerinin yapıldığı yönteme bağlı olarak ortaya çıkan, ters örgü noktalarının Ewald küresinden geçiş süresi ile ilgili geometrik bir faktördür. Bragg koşulunun sağlanabilmesi için herhangi bir ters örgü noktasının yansıma küresi (Ewald küresi) üzerinde bulunması gerekmektedir. Difraktometre ile yapılan deneysel çalışmalarda kristalin dönme veya salınma hareketi sırasında ters örgü noktalarının her biri Ewald yansıma küresini farklı sürelerde geçer. Her bir (hkl) düzleminin yani ters örgüdeki tanımı ile her bir ters örgü noktasının yansıma konumunda kalma süresi o düzleme ait Bragg açısı (2θ) ile değişecektir. Bu sebeple de ölçülen her yansımanın şiddeti, yansımanın gerçekleştiği (hkl) düzleminin yansıma konumundan geçiş süresine bağlı olarak düzeltilir. Difraktometre tekniği için Lorentz faktörü;

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

olarak verilir.

2.2.1.2. Kutuplanma Faktörü Düzeltmesi

Elektromagnetik x-ışınları kristal düzlemi tarafından yansıtıldığı zaman kısmen düzlemsel olarak kutuplanırlar. Işının üzerine düştüğü maddenin titreşen elektronları ışığı asimetrik olarak yayarlar. Işının çoğu kısmı kendi titreşim doğrultusuna dik olarak yayılırken çok az kısmı bu doğrultu boyunca yayılmayı seçer ve bu şekilde kristalden yansıyan x-ışınları kutuplanmış olur. Yansıma düzlemine paralel olarak titreşen dalganın bileşeni yansırken, düzleme dik bileşen soğurulur ve şiddet $\cos^2 2\theta$ ile orantılı olarak azalır. X-ışını demetinin kutuplanması olayı Bragg yansıması şiddetlerini etkileyecektir. Bu etkiyi gidermek amacıyla Bragg yansıması şiddetlerine kutuplanma faktörü düzeltmesi uygulanır. Polarizasyon faktörü;

$$P = (1 + \cos^2 2\theta) / 2 \quad (2.6)$$

ile kırınımına uğrayan dalganın azalan şiddeti deneysel metotlardan bağımsızdır ve 2θ sapma açısı ile değişmektedir. Lorentz çarpanı ile polarizasyon düzeltmeleri, şiddet üzerinde Lorentz-polarizasyon (L_p) çarpanı altında bir arada yapılır.

2.2.1.3. Sıcaklık Faktörü Düzeltmesi

Fiziksel düzeltme faktörlerinden Debye-Waller sıcaklık faktörü termodinamik yasalar gereği sürekli olarak hesaba katılmalıdır. Kristaldeki atomlar denge konumlarında kararlı olarak durmazlar, sıcaklık nedeniyle atomlar denge konumları etrafında izotropik veya anizotropik şekilde titreşim hareketi yaparlar. Bu titreşimler atomların bağıl koordinatlarını, dolayısıyla kırınım desenini etkiler. Titreşim hareketinin büyüklüğü sıcaklığa, atomun kütlesine, atomu tutan bağlara ve başka diğer kuvvetlere bağlıdır. Genellikle titreşimlerin sonucu olarak, elektron yoğunluğu yüzeyleri elipsoidlere benzer. Eğer atomlar her doğrultuda farklı büyüklükte titreşim hareketi yaparlarsa buna anizotropik, aynı büyüklükte titreşim hareketi yaparlarsa izotropik olarak ifade edilir. Anizotropik titreşim hareketinde uzayda oluşan elipsoidal şekil, üç farklı eksene ve açıya sahip olabilir. İzotropik ısı titreşimlerinde ise atomik saçılma faktörü;

$$f = f_0 \exp (-B \sin^2 \theta / \lambda^2) \quad (2.7)$$

şeklindedir. Burada f_0 : 0 K deki atomik saçılma faktörü; λ , X-ışınının dalga boyu; θ , saçılma açısı ve B, izotropik sıcaklık faktörü olarak bilinir. Termal titreşimler nedeniyle gözlenen şiddet,

$$(I_{hkl})_T = I_{hkl} e^{-2B \sin^2 \theta / \lambda^2} \quad (2.8)$$

ile verilir. Bu eşitlikte şiddeti azalan $e^{-2B \sin^2 \theta / \lambda^2}$ terimine Debye-Waller sıcaklık faktörü denir ve B değeri

$$B = 8 \pi^2 \langle u_{\perp}^2 \rangle \quad (2.9)$$

ile verilir. $\langle u_{\perp}^2 \rangle$: atomun yansıma düzlemine dik titreşim genliğinin karesinin ortalama değeridir. B, sıcaklık artışıyla artar. Oda sıcaklığında B'nin tipik değeri 0.2-0.8 Å² aralığındadır. Eksponansiyel faktör $\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}$ ye bağlıdır ve düşük açılarda hemen hemen aynıdır. Dolayısıyla düşük açı saçılımı ısı titreşime duyarsızdır. Yüksek açılarda eksponansiyel faktör önemli ölçüde azalır.

2.2.1.4. Skala Faktörü Düzeltmesi

Deneysel olarak ölçülen şiddet değerleri ile hesaplanan şiddet değerleri arasında bir katsayı vardır. Bu katsayı ile iki şiddet değeri aynı skalaya getirilir. Skala faktörü, ölçülen bağıl yapı faktörünün hesaplanan mutlak şiddete olan oranıdır.

$$\langle |F_o|^2 \rangle = K \langle |F_c|^2 \rangle \quad (2.10)$$

F_o gözlenen, F_c hesaplanan yapı faktörleridir. Skala faktörü;

$$K = \frac{\langle |F_o|^2 \rangle}{\langle \sum_{j=1}^N f_o^2 \rangle \exp(-2B \sin^2 \theta / \lambda^2)} \quad (2.11)$$

şeklinde de ifade edilebilir. Her iki tarafın logaritması alındığında çizgisel bir bağıntı elde edilir.

$$\ln \frac{\langle |F_o|^2 \rangle}{\langle \sum_{j=1}^N f_o_j^2 \rangle} = -\frac{2B}{\lambda^2} \sin^2 \theta + \ln K \quad (2.12)$$

Doğru denklemini veren bu bağıntıdan B sıcaklık faktörünün ve K skala faktörünün değerleri bulunabilir.

2.2.1.5. Soğurma Faktörü Düzeltmesi

Bir X-ışını demeti, maddeden geçerken o maddenin yoğunluğuna, kalınlığına ve demetin dalga boyuna bağlı olarak şiddetinde bir azalma meydana gelir. Şiddetin azalmasına neden olan soğurma ve saçılma. X-ışınlarının kristalden geçtikten sonraki şiddeti,

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (2.13)$$

ifadesi ile verilir. Burada

I ; x kalınlığını geçen X-ışınlarının şiddeti

I_0 ; gelen X-ışınlarının şiddeti

x ; X-ışınlarının içinden geçtiği maddenin kalınlığı

μ ; maddenin çizgisel soğurma katsayısıdır. Bu katsayı, moleküldeki atomların kütle soğurma katsayısına (μ_m^i), kristal yoğunluğuna (d) ve her bir atomun moleküldeki kütle oranına ($\frac{m_i}{M}$) bağlıdır.

$$\mu = \left(\sum_{i=1}^n \frac{m_i}{M} \mu_m^i \right) d \quad (2.14)$$

Burada:

$\frac{m_i}{M}$: i. atomun moleküldeki kütle oranı

μ_m^i : i. atomun kütle soğurma katsayısı

d: kristalin yoğunluğudur.

Kütle soğurma katsayısı, $\text{cm}^2.\text{g}^{-1}$ boyutundadır. Ağır atom bulundurmayan pek çok organik kristalde çizgisel soğurma katsayısı 10 cm^{-1} den küçük ise soğurma düzeltilmesi yapılmayabilir.

Kristalin kalınlığı azaldıkça soğurma azalmaktadır. Öte yandan saçıcı düzlemlerin sayısı azaldığından şiddet değerlerinde de azalmaya sebep olmaktadır. Maddenin çizgisel soğurma katsayısı bilindiği takdirde, en az şiddet kaybı olacak şekilde hangi kalınlıktaki bir maddenin kullanılması gerektiği anlaşılabilir. Maksimum şiddette bir yansıma elde etmek için uygun kristal kalınlığı seçmemiz gerekir. Bir kristal için optimum kalınlık $\tau_{\text{op}} = 2/\mu$ olacaktır.

3. KRİSTAL YAPI ÇÖZÜMÜ

3.1. X-Işınlarmın Birim Hücreden Saçılması ve Yapı Faktörü (F_{hkl})

Kristal içerisindeki atomların üç boyuttaki periyodik dizilişinden dolayı, X-ışınları kristal tarafından belirli doğrultularda saçılmaktadır. Bir birim hücre, bir kristali tanımladığı için birim hücredeki saçılma bütün kristal için geçerli olur.

Birim hücrede bir veya daha fazla atom ve pek çok elektron bulunur. Kristal yapının bir birim hücresinden herhangi bir doğrultuda Bragg yasasını sağlayarak saçılan X-ışını şiddeti, genlikler ve fazların özel bir kombinasyonuna sahiptir ve “yapı faktörü (F_{hkl})” olarak bilinir.

Yapı faktörü kompleks bir sayıdır ve N atomdan oluşan bir yapıda, bu atomlardan saçılan dalgaların üst üste binmesi sonucu:

$$F_{hkl} = f_1 e^{i\alpha_1} + f_2 e^{i\alpha_2} + f_3 e^{i\alpha_3} + \dots + f_n e^{i\alpha_n} = \sum_j^n f_j e^{i\alpha_j} \quad (3.1)$$

bağıntısı elde edilir (Şekil 3.1.). Buradaki toplam birim hücre içindeki tüm atomlar üzerinden alınmıştır ve n, birim hücre içerisindeki atom sayısıdır. Bu bağıntıya yapı faktörü denir. Daha basit haliyle;

$$F_{hkl} = |F_{hkl}| e^{i\alpha(hkl)} = A(hkl) + iB(hkl) \quad (3.2)$$

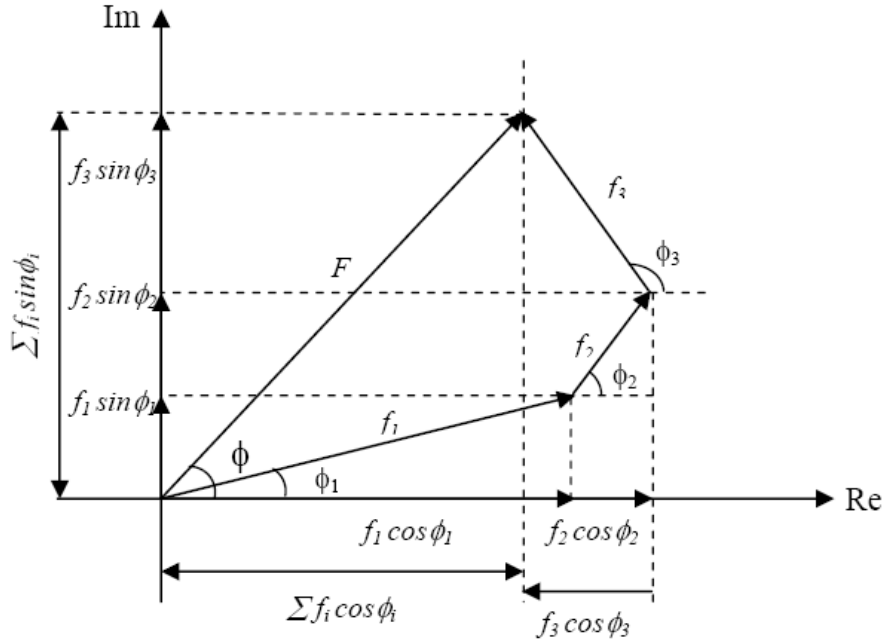
şeklinde ifade edilir. Burada $|F_{hkl}|$ saçılan dalganın genliği, $\alpha = 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)$ ise birim hücrenin orjine göre fazıdır. A ve B, yapı faktörünün gerçek ve sanal kısımları olmak üzere vektör gösteriminde vektörün bileşenleridir ve yapı biliniyorsa her bir atomdan saçılan dalga bileşenlerinin toplanması ile elde edilir.

$$\begin{aligned} A(hkl) &= \sum_j f_j \cos \alpha_j \\ B(hkl) &= \sum_j f_j \sin \alpha_j \end{aligned} \quad (3.3)$$

Burada $\alpha = \tan^{-1} \frac{B}{A}$ ve f_j , atomik saçılma faktörüdür ve atomun cinsine, ışının saçılma doğrultusuna, atomun termal titreşimine ve X-ışınının dalga boyuna bağlıdır. Bir atomdan saçılan ışının genliğinin bir elektrondan saçılan ışının genliğine oranı şeklinde tanımlanabilir. n atom bulunan bir yapı için yapı faktörü,

$$F_{hkl} = \sum_j^n f_j e^{2i\pi(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (3.4)$$

şeklinde yazılır.



Şekil 3.1. Orjine göre her bir atomun faz değeri

3.2. Elektron Yoğunluğu Fonksiyonu ve Faz Sorunu

Elektron yoğunluğu fonksiyonu atomik koordinatların bir göstergesi olduğundan kristal yapı analizinde, kristalin birim hücresindeki elektron yoğunluklarının hesaplanması gerekir.

Kristal içindeki atomlar üç boyutlu periyodik bir düzene sahip olduğundan, kristal içinde herhangi bir x, y, z noktasındaki elektron yoğunluğu üç boyutlu bir Fourier serisi ile gösterilebilir (Harker ve Kasper, 1948).

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} F_{hkl} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (3.5)$$

Burada V birim hücrenin hacmi, F_{hkl} ise yapı faktörüdür. Kristal yapı faktörü gerçel ve sanal bileşenlere ayrıldığında,

$$F_{hkl} = A_{hkl} + i B_{hkl} \quad (3.6)$$

$$A_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (3.7)$$

$$B_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (3.8)$$

olacaktır. Herhangi bir F_{hkl} kristal yapı faktörünün faz açısı Φ_{hkl} ise,

$$\phi_{hkl} = \tan^{-1} \frac{B_{hkl}}{A_{hkl}} \quad (3.9)$$

olur. Kırınım desenlerinin simetri merkezli olduğunu ortaya koyan Fridel yasası

$$|F_{hkl}| = |F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}| \text{ veya } \phi_{hkl} = -\phi_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}} \text{ şeklinde yazılıp}$$

$$A_{hkl} = |F_{hkl}| \cos \phi_{hkl} \quad (3.10)$$

$$B_{hkl} = |F_{hkl}| \sin \phi_{hkl} \quad (3.11)$$

olarak ifade edildiğinde eşitlik (3.6)

$$F_{hkl} = |F_{hkl}| (\cos \phi_{hkl} + i \sin \phi_{hkl}) = |F_{hkl}| e^{i\phi_{hkl}} \quad (3.12)$$

elde edilir. Bu sonuç eşitlik (3.5) ile birleştirildiğinde elektron yoğunluğu fonksiyonu,

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} |F_{hkl}| e^{-i[2\pi(hx+ky+lz)-\phi_{hkl}]} \quad (3.13)$$

elde edilir. Bu ifade trigonometrik fonksiyon cinsinden yazılırsa Fridel yasası uygulandığında sinüslü terimler birbirlerini yok edeceğinden elektron yoğunluğu için,

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} |F_{hkl}| \cos[2\pi(hx+ky+lz)-\phi_{hkl}] \quad (3.14)$$

elde edilir. Sonuç olarak bir kristalin $|F_{hkl}|$ yapı faktörleri ve ϕ_{hkl} fazları biliniyorsa $\rho(x, y, z)$ değerleri hesaplanarak üç boyutlu elektron yoğunluğu haritaları oluşturulur. Bu haritalardan elde edilen pikler atom koordinatlarını belirlemede kullanılır. Ancak X-ışınları kırınımı deneyleri, yapı faktörünün genliğini dolaylı olarak vermesine rağmen, fazların deneysel olarak doğrudan ölçülmesi mümkün değildir. Bu durum faz sorunu olarak bilinir. Faz sorununun çözümü için çalışılan bileşiğin atomik kompozisyonuna bağlı olarak iki temel yöntem geliştirilmiştir. Bunlardan ilki; 1960'ların başlarına kadar kullanılmış olan "Patterson Ağır Atom Yöntemi", diğeri ise genellikle hafif atomlar içeren organik bileşiklerin yapısının çözülmesi için geliştirilmiş olan "Direkt Yöntemlerdir".

3.3. Patterson Ağır Atom Yöntemi

Elektron yoğunluğu haritasını belirlemek için gerekli olan kristal yapı faktörü fazlarının doğrudan ölçülememesi nedeni ile ortaya çıkan sorunu çözmek için Patterson kendi adı ile anılan, bir yöntem geliştirmiştir. Bu yöntem bazı kompleks yapıların ve özellikle içinde ağır atom bulunan yapıların çözümünde hala çok güçlü ve yaygın olarak kullanılmaktadır. Atomların birer saçıcı olarak kabul edildiği bu yöntem, bir kristal

yapıda direkt olarak atom koordinatlarını vermemekle birlikte, atomlar arası uzaklıkları doğrudan doğruya vermektedir. Tek boyutlu uzayda Patterson fonksiyonu

$$P(u) = \int_0^1 \rho(x)\rho(x+u)dx \quad (3.15)$$

şeklinde yazılabilir, burada $p(x)$ ve $p(x+u)$ sırasıyla (x) ve $(x+u)$ noktalarındaki elektron yoğunluğunu göstermektedir. Her iki p değerinin de küçük olması durumunda $P(u)$ 'nin değeri de küçük olacaktır. Bu fonksiyonun büyük bir değere sahip olması ise her iki p değerinin büyük olması durumunda mümkündür. Patterson fonksiyonu, Fourier katsayıları $F(hkl)$ yerine $F(hkl)^2$ olan bir Fourier dönüşümüdür. Bu fonksiyon, şiddet değerlerini içerdiğinden hesaplanabilmesi için faz bağıntısı Φ 'nin bilinmesine gerek yoktur. Patterson sentezi ile ağır atomun koordinatları bulunduğundan sonra ardışık fark-Fourier hesaplarıyla diğer atomların koordinatları bulunabilir. Şöyle ki, üç boyutlu uzayda $p(x, y, z)$ ve $p(x+u, y+v, z+w)$ sırasıyla (x, y, z) ve $(x+u, y+v, z+w)$ noktalarındaki elektron yoğunluklarını gösterebilir, bu durumda Denklem 3.15'in birim hücre hacmi üzerinden integrali alınırsa, üç boyutlu Patterson fonksiyonu elde edilir:

$$P(u, v, w) = \frac{2}{V} \sum_{h=0}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} |F(hkl)|^2 \cos(hu + kv + lw) \quad (3.16)$$

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

Eşitlik 3.16'dan yararlanarak Patterson uzayının orijindeki tepe yüksekliği bulunabilir:

$$P(0, 0, 0) = \frac{2}{V} \sum_{h=0}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} |F_o(hkl)|^2 \quad (3.17)$$

birim hücrede N tane atom bulunduğu varsayılırsa, j. atomun atom numarası olan Z_j , $p(x_i, y_i, z_i)$ ile orantılı olacağından, Denklem 3.17 için yaklaşık

$$P(0, 0, 0) \propto \sum_{j=1}^N Z_j^2 \quad (3.18)$$

ifadesi elde edilir. Elektron yoğunluğu simetrik olmadığı durumlarda da Patterson fonksiyonu merkezi simetriktir.

Bu fonksiyon şiddet değerlerini içerdiğinden hesaplanabilmesi için faz açısı ϕ_{hkl} nin bilinmesine gerek yoktur.

3.4. Direkt Yöntemler

Faz bilgisini direk olarak kristal yapı faktöründen bulmaya yönelik yöntemlere direkt yöntemler denilmektedir. Faz bilgileri kristal yapı faktörlerinden (veya yansıma şiddetlerinden) direkt olarak bulunurken şu iki fiziksel gerçekten yararlanılır:

- a) Elektron yoğunluğu hiçbir zaman negatif olamaz.
- b) Elektron yoğunluğu, atomik konumlar civarında birbirinden izole edilmiş küresel simetrik dağılım gösteren pikler şeklinde olup diğer bölgelerde sıfıra yakın değerler alır.

Simetri merkezli kristal yapılarda, kristal yapı faktörlerinin faz açısı 0° veya 180° olacağından, faz açısını belirlemek daha kolaydır. Bu nedenle kristal yapı faktörü, $F_h = |F_h| \cos\Phi$ ile verildiğinden, F_h ya $|F_h|$ yada $-|F_h|$ değerine sahip olacaktır. Yapı için N tane yansıma gözlenmiş ise elektron yoğunluğu haritası sayısı 2^N tane olur. Simetri merkezine sahip olmayan yapılarda ise durum çok daha karmaşık olur, çünkü kristal yapı faktörlerinin faz açısında herhangi bir sınırlama yoktur. Bununla birlikte faz belirlemede, eşitsizlikler ve işaret belirleme yöntemleri, oldukça isabetli sonuçların ortaya çıkmasına katkıda bulunur.

Faz problemini çözmede karşılaşılan zorluklardan birisi de, simetri elemanları ve hücrenin tüm içeriğine göre birim hücrenin orijinini tam olarak belirlemektir. Orijinin keyfi olarak kaydırılması yapı genliklerini etkilemez fakat fazları değiştirebilir. Sonuç olarak fazların seçimi orijinin seçimine sıkı sıkıya bağlıdır. Hücre orijinlerin keyfi olarak tahsis edilmesine aldırmadan değişmeyen belirli faz kombinasyonları vardır ve

bunlar *yapı değişmezleri* olarak adlandırılır. Ayrıca aynı simetri karakteristiklerine sahip olan alternatif orijinler arasında kaymalarla değişmeyen belirli faz kombinasyonları vardır ve bunlar da *yapı yarı değişmezleri* olarak adlandırılırlar. Yapı yarı değişmezlerinin en büyük özelliği bir ya da daha çok eşdeğer simetrik faz çiftlerinin eklenmesiyle bir yapı değişmezine dönüşebilmesidir (Giacovazzo, 2002).

Direkt yöntemlerin dayandığı fiziksel düşünce elektron yoğunluğunun birbirinden ayrı, küresel şekle sahip atomlardan oluştuğu varsayımı ve birim hücredeki elektron yoğunluğunun hiçbir zaman eksi olamayacağı gerçeğidir.

Eğer tüm atomlar hareketsiz olsalardı yani titreşmeselerdi, gelen ışınların hepsi aynı fazda saçılırlardı ve gerçekleşen yansıma şiddetlerinin büyüklükleri, saçılma açısının bir fonksiyonu olurdu. Gerçekte böyle olmadığı için farklı atomlardan saçılan X-ışınları arasındaki yıkıcı girişim, yansıma şiddeti I_{hkl} 'yi azaltır.

Kristalin simetriye sahip olması, bazı yansıma şiddetlerinin büyüklüklerine dair bilgi sahibi olmamızı sağlar ve bu yansıma şiddeti büyüklükleri, faz açısını belirlemek için gerekli bilgileri içerir. Burada en önemli sorun, bu bilgilerin nasıl çıkarılacağıdır. Bunu çözmek için Harker ve J.S. Kasper, Cauchy eşitsizliği olarak bilinen matematiksel teoriyi kullanarak farklı bir yaklaşım geliştirdiler.

$$\left| \sum_{j=1}^N a_j b_j \right|^2 \leq \left(\sum_{j=1}^N |a_j|^2 \right) \left(\sum_{j=1}^N |b_j|^2 \right) \quad (3.19)$$

Geliştirilen bu eşitsizliği, kristal yapı faktörüne uygulanarak, $|F_h|$ ve $|F_{2h}|$ büyüklükleri eğer şiddetli yansımalar ise F_{2h} kristal yapı faktörünün işaretinin büyük bir olasılıkla pozitif olacağını gösterdiler. Bu eşitsizliği birim kristal yapı faktörüne uygularken; birim atomik saçılma faktörü, n_j değerlerinin ters örgü uzayında sabit kaldığı kabul edilir. Bu kabullenmenin doğruluğu, birim hücredeki atomlar eşit ağırlıkta ise, artacak; yapıda daha ağır atomlarda var ise, ağır atomların atomik saçılma faktörleri $\sin\theta$ ile, hafif atomlara oranla, daha yavaş değişeceğinden bu kabullenmeden sapmalar olacaktır. Birim kristal yapı faktörü ifadesi olan,

$$U_h = \sum_{j=1}^N n_j e^{2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}_j} \quad (3.20)$$

eşitliğini 3.19’da verilen Chauchy eşitsizliği ile karşılaştırmak için, $a_j = (n_j)^{1/2}$ ve $b_j = (n_j)^{1/2} e^{2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}_j}$ olarak alınmış olsun. Bu durumda,

$$|U_h|^2 \leq \left| \sum_{j=1}^N n_j \right| \left| \sum_{j=1}^N n_j e^{2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}_j} \right|^2 \quad (3.21)$$

olur. Burada,

$$\left| e^{2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}_j} \right|^2 = e^{2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}_j} e^{-2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}_j} = 1 \quad (3.22)$$

$$\sum_{j=1}^N n_j = 1 \quad (3.23)$$

olduğundan, bu değerler de dikkate alındığında,

$$|U_h|^2 \leq 1 \quad (3.24)$$

halini alır. Birim kristal yapı faktörünün tanımından,

$$U_h = \frac{F_h}{\sum_{j=1}^N f_j} = \frac{F_h}{Z} \quad (3.25)$$

olur. Burada Z birim hücrede bulunan toplam elektron sayısıdır. Bu son iki denklemden,

$$|F_h|^2 \leq Z^2 \quad (3.26)$$

sonucu çıkar ki bu da bizi “hiç bir kristal yapı faktörünün değeri birim hücredeki toplam elektron sayısı olan Z değerinden büyük olamaz” gerçeğine götürür. Bu eşitsizlik

simetri durumlarını dikkate alarak kristal yapılara uygulandığında bize daha yararlı bilgiler verecektir. Bu amaçla simetri merkezine sahip bir kristalin birim kristal yapı faktörü ifadesi olan,

$$U_h = \sum_{j=1}^N n_j \cos 2\pi \vec{h} \cdot \vec{r}_j \quad (3.27)$$

fonksiyonunu Cauchy eşitsizliğine uygulamak için, $a_j = (n_j)^{1/2}$ ve $b_j = (n_j)^{1/2} \cos 2\pi \vec{h} \cdot \vec{r}_j$ alındığında,

$$|U_h|^2 \leq \left[\sum_{j=1}^N n_j \right] \left[\sum_{j=1}^N n_j \left| e^{2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}_j} \right|^2 \right] \quad (3.28)$$

elde edilir. Bu durumda 3.24 eşitsizliği,

$$|U_h|^2 \leq \frac{1}{2} (1 + U_{2h}) \quad (3.29)$$

olur ve buradan

$$|U_h|^2 \leq 2U_h^2 - 1 \quad (3.30)$$

elde edilir ki bu ifade yapı genliklerinin işaretlerinin belirlenmesinde yararlı bilgiler verir. Kristal yapı simetrik olsun veya olmasın, diğer tüm simetri elemanları için Harker-Kasper eşitsizliğinin kristal yapı faktörleri arasındaki ilişkiye getirdiği sınırlamalar hesaplanmış olup direk yapı çözümünde kullanılmaktadır.

$$|F_{hkl}|^2 \leq \frac{1}{2} + \frac{1}{2} U_{2h, 2k, 2l} \quad (3.31)$$

Burada U_{hkl} birim yapı faktörüdür ve F_{hkl} nin birim hücredeki toplam elektron sayısına bölünmesiyle elde edilir. Harker-Kasper eşitsizliğinin önemi, h , k , l ve $2h$, $2k$, $2l$

düzlemleri arasında karşılaştırma yapmaya ve bu düzlemlerin fazlarını anlamaya olanak vermesidir. Buna rağmen Harker-Kasper eşitsizliklerinin pratik olarak kullanımı, bazı şartları gerektirdiğinden sınırlıdır. Uygun büyüklüğe sahip yansıma sayısının az oluşu, yeterli sayıda eşitlik bağıntılarının türetilmesine engel olur (Woolfson, 1987).

Direkt yöntemlerdeki faz açısı belirleme sorununu aşmak için Harker-Kasper eşitsizliğinden sonra Sayre de bir eşitsizlik geliştirdi. Bu çözümde; Sayre, atomların tamamı özdeş ve birbiriyle etkileşmediği durumlar için elektron yoğunluğu ve elektron yoğunluğunun karesi arasında bir bağıntı türetti. Bu yöntem bilinen iki fazdan bilinmeyen üçüncü fazın türetilmesi olarak özetlenebilir (Sayre, 1952).

Sayre eşitsizliğinden yararlanarak, simetri durumu ne olursa olsun, kristal yapı faktörü:

$$\begin{aligned} F_{\vec{h}} &= |F_{\vec{h}}| e^{i\Phi_h} = \frac{\theta_{\vec{h}}}{V} \sum_{h'} |F_{\vec{h}'}| |F_{\vec{h}-\vec{h}'}| e^{i\Phi_{h'}} e^{i\Phi_{h-h'}} \\ &= \frac{\theta_{\vec{h}}}{V} \sum_{h'} |F_{\vec{h}'}| |F_{\vec{h}-\vec{h}'}| e^{i(\Phi_{h'} + \Phi_{h-h'})} \end{aligned} \quad (3.32)$$

şeklinde yazılabilir. Eşitliğin sağ tarafındaki terimlerin sadece biri veya bir kaç tanesi biliniyorsa, Φ_h faz açısının en olası değeri şu şekilde verilebilir,

$$\langle \phi_h \rangle = \phi_{h'} + \phi_{h-h'} \quad (3.33)$$

Eğer 3.32 eşitliğinin sağ tarafındaki terimlerin çoğu biliniyorsa, bu durumda, $\tan \Phi_h$ açısının en olası değeri, bu eşitliğin sağ tarafının sanal ve gerçel bileşenlerinin oranı şeklinde verilir.

$$\langle \tan \Phi_{\vec{h}} \rangle = \frac{\sum_{h'} |U_{\vec{h}'}| |U_{\vec{h}-\vec{h}'}| \sin(\Phi_{h'} + \Phi_{h-h'})}{\sum_{h'} |U_{\vec{h}'}| |U_{\vec{h}-\vec{h}'}| \cos(\Phi_{h'} + \Phi_{h-h'})} \quad (3.34)$$

bu ifadeye tanjant formülü denir. Φ_h faz açısı dağılımının olasılığının en genel ifadesi Cochran tarafından verilmiştir.

$$P(\Phi_h) = \frac{e^{-2X \sin^2 \frac{1}{2}(\Phi_h - \langle \Phi_h \rangle)}}{2\pi e^{-X} I_0(X)} \quad (3.35)$$

Burada $\langle \Phi_h \rangle = \Phi_{h'} + \Phi_{h-h'}$ ve $X = 2N \left| U_h \sum_{h'} U_{h'} U_{h-h'} \right|$ ile tanımlanır. 3.33 ve 3.35

eşitlikleri Karle-Karle tarafından geliştirilmiştir. Daha sonra türetilen ağırlıklı tanjant formülü ile çoklu çözüm yöntemleri için fazın olası değerinin daha hızlı şekilde hesaplanması sağlanmıştır. Ağırlıklı tanjant formülü 3.36 ifadesi ile verilmektedir.

$$\langle \tan \Phi_h \rangle = \frac{\sum_{h'} W_{h'} W_{h-h'} |U_{h'}| |U_{h-h'}| \sin(\phi_{h'} + \phi_{h-h'})}{\sum_{h'} W_{h'} W_{h-h'} |U_{h'}| |U_{h-h'}| \cos(\phi_{h'} + \phi_{h-h'})} \quad (3.36)$$

4. KRİSTAL YAPININ ARITIMI

Bir kristal yapı analizinde, kristal yapının koordinatları kabaca belirlendikten sonra atomik parametrelerin daha duyarlı hale getirilmesi gerekmektedir. Yapı faktörlerinden elde edilen deneysel elektron yoğunlukları ile hesaplanan modele karşılık gelen elektron yoğunlukları arasında uyum sağlamak amacıyla, hesaplanan yapı modeline karşılık gelen parametrelerin sistematik olarak değiştirilerek gerçek yapıya en iyi yaklaşımın sağlanmasına çalışılır. Yapının aydınlatılmasındaki bu sürece “yapı arıtımı” denir. Arıtım işlemiyle yapıdaki eksiklikler ortaya çıkarılabilir, yapı çözümünde bulunmayan atomlar ve hidrojen atomlarının konumları belirlenmeye çalışılır.

4.1. Fark Fourier Yöntemi

Bu yöntemde, hesaplanan ve deneysel elektron yoğunlukları arasındaki fark incelenir. Gözlenen ve hesaplanan kristal yapı faktörleri ile elektron yoğunluğu haritaları ayrı ayrı hesaplandığında, birinci durumda atomların gözlenen verilere göre bulunduğu konumları içeren pikler yer alırken, ikinci durumda ise atomların bulunması gereken konumlara ait pikler yer alacaktır.

Gözlenen kristal yapı faktörleri için elektron yoğunluğu fonksiyonu:

$$\rho_0(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l [(F_0)_{hkl}] e^{-i[2\pi(hx+ky+lz)-i\phi_{hkl}]} \quad (4.1)$$

Hesaplanan kristal yapı faktörleri için elektron yoğunluğu fonksiyonu:

$$\rho_c(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l [(F_c)_{hkl}] e^{-i[2\pi(hx+ky+lz)-i\phi_{hkl}]} \quad (4.2)$$

Bu iki elektron yoğunluğu fonksiyonunun farkı alındığında:

$$\rho_0(\vec{r}) - \rho_c(\vec{r}) = \Delta\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_h [(F_0)_h - (F_c)_h] e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (4.3)$$

Üstteki ifade katsayıları $[(F_0)_h - (F_c)_h]$ şeklinde kristal yapı faktörlerinin farkı olan bir Fourier serisidir. Bu eşitlik dikkate alınarak yapılan işlemlere “Fark Fourier Yöntemi” denir. Bu yöntemle elde edilecek elektron yoğunluğu haritasında, eğer atomlar doğru olarak yerleşmişler ise $[(F_0)_h - (F_c)_h] = 0$ olacağından, elektron yoğunluğu haritası düz bir plato şeklinde olacaktır. Atomlar doğru olarak yerleştirilmemiş ise; gözlenen atomlara ait pozitif pikler gözlenirken hesaplanan atomlara ait negatif pikler gözlenecektir. Çözülen yapıda bulunamayan herhangi bir atom ve hidrojen atomları ise $\Delta\rho(\vec{r})$ Fark Fourier haritasında gözlenebilir.

Yapı arıtma işlemi, gözlenen ve hesaplanan kristal yapı faktörleri arasındaki uyumu arttırmak amacı ile koordinatların ve sıcaklık faktörlerinin uygun bir şekilde değiştirilmesi işlemlerini kapsar. Böylelikle yapıda bulunamayan atomların yanı sıra, atomik konum ve titreşim gibi parametreler de daha duyarlı hale getirilir.

4.2. En Küçük Kareler Yöntemi

Bir fiziksel büyüklüğün çok sayıda ölçümü yapılmış ise en küçük kareler yöntemine göre ölçülen büyüklüklerin en olası değerleri büyüklüklerdeki hataların kareleri toplamını minimum yapan değerdir. Bundan yararlanarak ölçümlerdeki hataların en aza indirilmesi için yapılan arıtım işlemine “En Küçük Kareler Yöntemi” denir. Bu yöntemin amacı, hesaplanan yapı faktörü değerleri ile gerçek, yani gözlenen yapı faktörü değerleri arasındaki farkı tanımlayan bir fonksiyon tanımlayarak bu fonksiyonu minimum yapan değerleri bulmaktır. Yapı arıtımı sırasında atom parametrelerinde, sıcaklık ve mutlak ölçek faktörlerinde küçük değişiklikler yapılarak, hesaplanan kristal yapı faktörleri değerlerinin gözlenen kristal yapı faktörleri değerlerine yaklaştırılmaya çalışılır.

Hesaplanan yapı faktörünü, atomik koordinatların ve sıcaklık faktörlerinin doğru bir seti için, simetri merkezli bir yapı ve sıcaklık faktörünün izotropik alındığı durumda,

$$F_{hes}(hkl) = \sum_{j=1} 2 f_j e^{-B_j \frac{\sin^2 \theta}{\lambda}} \cos[2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)] \quad (4.4)$$

şeklinde yazabiliriz. ΔB_j , Δx_j , Δy_j ve Δz_j : parametrelerdeki hata değerleri olmak üzere, j. atom için parametrelerin doğru değerleri,

$$(B_j + \Delta B_j, x_j + \Delta x_j, y_j + \Delta y_j, z_j + \Delta z_j) \quad (4.5)$$

ise, deneysel (gözlenen) yapı faktörü ifadesi:

$$F_{den}(hkl) = \sum_{j=1} 2 f_j e^{-\frac{(B_j + \Delta B_j) \sin^2 \theta}{\lambda}} \cdot \cos[2\pi(h(x_j + \Delta x_j) + k(y_j + \Delta y_j) + l(z_j + \Delta z_j))] \quad (4.6)$$

şeklinde yazılabilir. Bu iki ifade arasındaki fark en küçük kareler yöntemine göre minimum olmalıdır. Bu eşitliğin değerinin minimum olması için her değişkene göre kısmi türevlerinin sıfıra eşit olması gerekir.

$$\Delta F(hkl) = \sum_{j=1} \left(\frac{\partial F_{hes}(hkl)}{\partial B_j} \Delta B_j + \frac{\partial F_{hes}(hkl)}{\partial x_j} \Delta x_j + \frac{\partial F_{hes}(hkl)}{\partial y_j} \Delta y_j + \frac{\partial F_{hes}(hkl)}{\partial z_j} \Delta z_j \right) \quad (4.7)$$

4.3. Kristal Yapıların Doğruluk Derecesi

Arıtım sürecinden sonra, çözülen yapının doğruluğu belli kriterlere bağlıdır.

Bunlar:

- **Güvenirlilik Faktörü:** Eğer arıtım başarı ile sonuçlandıysa R değerinin oldukça küçük olması gerekir. Burada R, deneysel verilerle hesaplanan veriler arasındaki uyumu gösteren ve kristalografide R indisi olarak bilinen “**güvenirlilik faktörü**” dür. Deneysel ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki fark ne kadar küçük ise kristal yapı çözümü o derece doğrudur. Arıtım başlangıcında 0.4 ve 0.5 gibi oldukça büyük değerler alan R değerinin arıtım sonucunda 0.06’dan daha küçük değerlere düşmesi beklenir. Yapıdaki herhangi bir uyumsuzluk (disorder gibi) veya veri kalitesinin kötü olması R değerinin biraz büyük çıkmasına neden olur.

$$R = \frac{\sum_{hkl} \left| F_{ölç}(hkl) - F_{hes}(hkl) \right|}{\sum_{hkl} \left| F_{ölç}(hkl) \right|} \quad (4.8)$$

• **Ağırlıklı Güvenilirlik Faktörü:** Arıtım işlemine geçtikten sonra yapının doğruluğun ortaya koyan bir başka kriter ise “**ağırlıklı güvenilirlik faktörü**” dür. Ağırlıklı güvenilirlik faktörü

$$R_w = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w \left(\left| F_{ölç}(hkl) \right|^2 - \left| F_{hes}(hkl) \right|^2 \right)^2}{\sum_{hkl} w \left(\left| F_{ölç}(hkl) \right|^2 \right)^2}} \quad (4.9)$$

biçimindedir. Ağırlıklı güvenilirlik faktörü ile amaçlanan, hatası fazla olan yansımaların arıtımda daha az kullanılması ve böylece gerçek yapıya daha iyi bir yakınsama sağlanmasıdır. w , ağırlık fonksiyonudur. $w=1$ için tüm yansımalar eşit ağırlıkta alınır. Ağırlıklı güvenilirlik faktörü R_w , güvenilirlik faktörü R den biraz daha büyük değerler alabilir. SHELXL-97 yapı arıtım programında ağırlık ifadesi olarak;

$$\omega = \frac{1}{\sigma^2(F_{ölç}^2) + (ap)^2 + bp} \quad (4.10)$$

kullanılmıştır. Burada $p = \frac{F_{ölç}^2 + 2F_{hes}^2}{3}$ şeklinde olup, a , b , ise yapının durumuna göre değişen katsayılarıdır. σ da, gözlenen ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki standart sapmalardır. Aşağıdaki gibi verilir:

$$\sigma(F_{hkl}) = \sigma(\Delta F_{hkl}) = F_0 - F_c \quad (4.11)$$

• **Yerleştirme Faktörü:** Yine arıtım aşamasında yapıların doğruluk derecesini belirlemede bir diğer kriter “yerleştirme faktörü (Goodness of Fit)” dür. S ile gösterilen bu faktörün değeri arıtım sonunda

$$\text{GooF} = S = \sqrt{\frac{\sum [\omega(F_0^2 - F_c^2)^2]}{(n - p)}} \quad (4.12)$$

olmalıdır. Burada n arıtım işleminde kullanılan toplam yansıma sayısı, p ise arıtılmakta olan toplam parametre sayısıdır. S değerinin 1 değerinden sapması yapıdaki uyumsuzluğu gösterir.

- Elektron yoğunluğu haritalarındaki artık yük değerlerinin küçük değerlerde ($1 \text{ e}/\text{\AA}^3$ ten küçük) olması da arıtım işleminin başarılı sonuçlandığını ortaya koyan bir kriterdir.
- Ayrıca yapı çözümü sonunda, atomik parametrelerin duyarlılığı incelenir.

Elektron yoğunluğu haritaları, atomik konumlara karşılık gelen piklerden oluşur. Piklerin şiddetleri, pikler arasındaki uzaklıklar ve açılar; bize oluşturabileceğimiz bir molekül taslağı oluşturur. X-ışınlarının elektronlardan saçılmasından dolayı, yüksek şiddetli pikler, elektron sayısı daha çok atomlara, dolayısıyla atom numarası daha büyük atomlara karşılık gelir. Koordinatlarda 0.001, bağ uzunluklarında 0.01 Å ve açılarda 1° den daha küçük standart sapmalar, yapının duyarlı biçimde çözüldüğünün göstergesidir.

5. KURAMSAL YÖNTEMLER

Moleküler modelleme ile fizik yasaları kullanılarak bir molekülün özellikleri bilgisayar yardımı ile hesaplanabilir. Bu özellikleri hesaplamak için bilinmesi gereken sistemin enerjisinin analitik ifadesidir. Bir molekülün enerjisi; elektronik, öteleme, dönme ve titreşim enerjilerinin toplamından oluşur. Yapılan çalışmalar bu enerjilerin büyüklükleri arasındaki ilişkinin $E_{elektronik} \approx 10^3 E_{titreşim} \approx 10^6 E_{dönme}$ (cm^{-1}) şeklinde olduğunu göstermiştir (Cramer, 2004). Bir molekülün enerjisindeki baskın olan terim elektronik enerji olduğundan moleküler modellemedeki amaç sistemin elektronik enerji ifadesini yazabilmektir. Moleküler modellemede kullanılan kuramsal yöntemler, iki temel bölümde incelenebilir. Bunlar *moleküler mekaniksel yöntemler* ve *kuantum mekaniksel yöntemler*dir.

5. 1. Moleküler Mekaniksel Yöntemler

Moleküler mekaniksel yöntemler moleküllerin yapılarını ve özelliklerini belirleyebilmek için klasik fizik yasalarını kullanır. Moleküler mekanikte bir molekül, küresel toparlar olarak farz edilen atomların bir araya getirilmesiyle tanımlanır. Moleküler sistemdeki elektronlar dikkate alınmaz. Moleküler mekaniksel metotlar; MM3, HyperChem, Quanta, Sybyl ve Alchemy gibi pek çok bilgisayar programı tarafından kullanılmaktadır. Pek çok farklı moleküler mekanik metodu vardır. Her biri kendi özel kuvvet alanlarıyla karakterize edilmiştir. Bir kuvvet alanı aşağıdaki unsurları içerir.

- İçerdiği atomların yerlerine bağlı olarak bir molekülün potansiyel enerjisini belirleyen denklemler seti.
- Özel bir kimyasal durum içerisindeki bir elementin karakteristiğini belirleyen atom tiplerinin bir serisi. Atom tipleri çevresine bağlı olarak bir element için farklı karakteristikler ve davranışlar tanımlar. Örneğin karbonil molekülündeki bir karbon atomu, üç hidrojenle tek bağ yapmış olandan farklı davranır. Atom tipi; hibritleşmeye, yüke ve bağ yaptığı diğer atomların tiplerine bağlıdır.
- Deneysel sonuçlar ile denklemler ve atom tipleri arasındaki uyumu sağlayan bir veya daha fazla parametre seti. Parametre setleri kuvvet sabitlerini belirler. Kuvvet sabitleri

bağ uzunlukları ve bağ açıları gibi yapısal bilgiye, enerjinin bileşenlerine ve atomik karakteristiklere bağlı olan eşitliklerde kullanılan değerlerdir.

Moleküler mekaniksel hesaplamalarda, bir moleküler sistemdeki elektronların davranışı ihmal edilir ve hesaplamalar çekirdekler arasındaki etkileşmelere dayanır. Elektronik etkiler, daha sonra parametrizasyon yoluyla kuvvet alanlarına eklenir. Bundan dolayı, moleküler mekaniksel yöntemlerin hesaplama süresi oldukça kısadır ve böylece binlerce atom içeren çok geniş sistemler için bile kolaylıkla kullanılabilir. Ancak moleküler mekaniksel yöntemlerin bazı dezavantajları vardır. Bunlar:

- Her kuvvet alanı yalnızca limitli bir molekül sınıfı için iyi sonuçlar verir. Hiçbir kuvvet alanı bütün moleküler sistemler için geçerli değildir.
- Elektronların ihmal edilmesinden dolayı, moleküler mekaniksel yöntemler elektronik etkilerin baskın olduğu, bağ kırılması ve bağ oluşması gibi kimyasal süreçleri açıklayamaz. Aynı zamanda elektronik detaylara bağlı olan moleküler özellikler de moleküler mekaniksel metotlarla üretilemez (Foresman ve Frisch, 1996).

5. 2. Kuantum Mekaniksel Yöntemler

Kuantum teorisinin gelişmesiyle birlikte kuantum mekaniği, yasaları atom ve moleküllere uygulanmaya başlanmıştır ve kuantum mekaniğinin gelişimi kimyasal özelliklerin önceden belirlenmesinde bir çığır açmıştır. Kuantum teorisi ile bir molekülün birçok kimyasal özelliği hesaplanabilir. Bir molekülün yapısı deneysel yöntemlerle de belirlenebilir ancak moleküler modelleme ile yapı hakkında bir ön bilgiye sahip olmak para ve zaman kaybını önlemekte araştırmacılara oldukça faydalı olacaktır. Bu durum oldukça zor olmasına rağmen, çeşitli yaklaşımlarla Schrödinger eşitliğinin çözülmesi kimyasal ve fiziksel açıdan çok önemli bilgilerin elde edilmesini sağlar (Dewar, 1985).

Kuantum mekaniksel hesaplama yöntemlerinde, moleküler mekaniksel yöntemlerden farklı olarak klasik fizik yasaları yerine kuantum mekaniği yasaları kullanılır. Bir molekülün enerjisi ve enerjiyle ilişkili diğer özellikleri Schrödinger eşitliğinin çözülmesiyle elde edilebilir (Foresman ve Frisch, 1996). Schrödinger eşitliği:

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (5.1)$$

ile verilir. Burada $\hat{H}$, sistemin Hamiltonien operatörü, E ise sistemin enerjisidir. ψ ise sisteme ait dalga fonksiyonudur. N elektron ve M çekirdekten oluşan bir sistem için spin-orbital ve rölativistik etkiler ihmal edildiğinde Hamiltonien operatörü atomik birim sisteminde [$m_e = e = \hbar = 4\pi\epsilon_0 = 1$, uzunluk birimi *Bohr yarıçapı* (a_0) ve enerji birimi *Hartree* ($1 \text{ Hartree} = e^2/a_0 = 27.2114 \text{ eV}$)] eşitlik 5.2'deki gibi ifade edilir.

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{j=1}^M \frac{1}{2M_j} \nabla_j^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \frac{Z_j}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \sum_{k>i}^N \frac{1}{r_{ik}} + \sum_{j=1}^M \sum_{l>j}^M \frac{Z_j Z_l}{R_{jl}} \quad (5.2)$$

Burada birinci terim elektronların kinetik enerjisini, ikinci terim çekirdeklerin kinetik enerjisini, üçüncü terim elektronlarla çekirdekler arasındaki Coulomb etkileşme enerjisini, dördüncü terim elektronlar arası Coulomb etkileşme enerjisini ve son terim ise çekirdekler arasındaki Coulomb etkileşme enerjisini ifade eder.

Elektron-elektron Coulomb etkileşme terimi çok elektronlu sistemlerde elektronik Schrödinger denkleminin değişkenlerine ayrılmasını imkansız kılar. Bu nedenle Schrödinger denklemi, hidrojen atomu dışında en küçük sistemler için bile tam olarak çözülemez. Ancak çeşitli yaklaşımlar yapılarak çözüme ulaşılabilir. Bu yaklaşımlardan ilki Born Oppenheimer¹ (Born ve Oppenheimer, 1927) yaklaşımıdır.

Bu yaklaşıma göre çekirdek ve elektronun hareketi birbirinden bağımsız olarak düşünülebilir. Dolayısıyla bu hareketler ayrı ayrı incelenebilir. Moleküler dalga fonksiyonu;

$$\psi = \psi_N \psi_e \quad (5.3)$$

olarak yazılır. Bu eşitlikte ψ_N çekirdeklerin hareketini gösteren çekirdek dalga fonksiyonu, ψ_e ise elektronların hareketini gösteren elektronik dalga fonksiyonudur.

¹ Amerikan fizikçi J. Robert Oppenheimer (1904-1967), 1927 yılında Born' un yüksek lisans öğrencisiydi. 2. Dünya Savaşı boyunca atom bombasını geliştiren Los Alamos laboratuvarında yöneticilik yaptı (Levine, 1983).

Çekirdeğin kütlesi elektronun kütlesinden çok daha büyük olduğundan dolayı ($m_{\text{çek}}/m_e = 1836.1$) çekirdekler elektronlarla karşılaştırıldığında durgun kabul edilebilirler. Böylelikle elektronlar sabit bir çekirdeğin alanında hareket eden parçacıklar olarak kabul edilebilir ve eşitlik 5.2’de verilen Hamiltonien ifadesindeki çekirdeklerin kinetik enerjisi terimi ihmal edilir. Çekirdekler arasındaki etkileşme terimi de sabit kabul edilir. Geriye kalan terimler (elektronların kinetik enerjisi + elektronlarla çekirdekler arasındaki Coulomb etkileşme enerjisi + elektronlar arası Coulomb etkileşme enerjisi) elektronik Hamiltonien olarak tanımlanır. Elektronik hamiltonienli Schrödinger denkleminin çözümü sonrasında ψ_e dalga fonksiyonu ve elektronik enerji bulunur. ψ_e dalga fonksiyonu elektron koordinatlarına bağlıdır ve çekirdek koordinatları da parametrik olarak ψ_e içinde yer alır. Schrödinger denklemi:

$$\hat{H}^{elect.} \psi_e = E^{elect.} \psi_e \quad (5.4)$$

şeklinde yazılır. Sisteme ait toplam enerji ise elektronik enerji ile sabit çekirdek itme potansiyeli terimlerinin toplamı olarak ifade edilir.

$$E^{toplam} = E^{elect.} + \sum_{j=1}^M \sum_{1>j}^M \frac{Z_j Z_1}{R_{j1}} \quad (5.5)$$

olarak ifade edilir. Schrödinger eşitliğinin çözümünü elde etmek için yapılan diğer yaklaşımlar üç ana başlık altında incelenebilir. Bunlar:

- Yarı Deneysel Yöntemler
- *ab initio* Yöntemler
- Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı

5.2.1. Yarı Deneysel Yöntemler

Yarı deneysel yöntemler Schrödinger eşitliğinin çözümünü yaparken, hesaplamaları basitleştirmek için elektron-elektron etkileşmelerine ait iki elektron integrallerini hesaplamazlar ve deneysel sonuçlardan elde edilmiş parametreler

kullanılır. Faklı yarı deneysel yöntemler farklı parametre setleriyle tanımlanır (Foresman ve Frisch, 1996). Yarı deneysel yöntemler iki elektron integrallerine ihmallere uygulayarak integrallerin sayısını azaltır ve çözümü basitleştirir. Sadece değerlilik elektronları için hesaplama yapılır. Bu nedenle hesaplamalar *ab initio* hesaplamalarına kıyasla daha kısa sürmektedir. Ancak sonuçlar *ab initio* sonuçları kadar hassas değildir. Bu nedenle orbital enerjileri yerine toplam enerji veya entalpi değerlerini verirler. Ancak *ab initio* hesaplarının yetersiz kaldığı, makro moleküller üzerinde yapılacak hesaplamalarda deneysel veriler ile uyumlu ve oldukça hızlı hesaplamalar gerçekleştirdikleri için avantajlıdır. Yarı deneysel yöntemlerle ilgili ilk çalışmalar “CNDO” (Complete Neglect of Differential Overlap) yönteminin geliştirilmesiyle başlamıştır. Bu yöntemde diferansiyel örtüşmeler tamamen iptal edilir (Pople ve Segal, 1966). Yarı deneysel yöntemlerin geliştirilmesiyle birlikte diferansiyel örtüşmelerin orta düzeyde ihmaline dayanan “INDO” (Intermediate Neglect of Differential Overlap), iki atomlu diferansiyel örtüşmelerin tamamen ihmaline dayanan “NDDO” (Neglect of Diatomic Differential Overlap), diferansiyel örtüşmelerin modifiye edilmiş ihmaline dayanan “MNDO” (Modified Neglect of Differential Overlap) ve diferansiyel örtüşmenin orta düzeyli karışık ihmaline dayanan “MINDO” (Mixed Intermediate Neglect of Differential Overlap) gibi yöntemler geliştirilmiştir. Günümüzde yaygın olarak kullanılan yarı deneysel yöntemler temeli MINDO yöntemine dayanan AM1 ve PM3’dür. MOPAC, AMPAC, HyperChem ve Gaussian yarı deneysel yöntemleri içeren programlardan bazılarıdır.

5.2.1.1. AM1 ve PM3 Yöntemleri

Bu tez çalışmasında kullanılan yarı deneysel yöntemler AM1 ve PM3 yöntemleridir. Bu yöntemler esas olarak kullandıkları iç tabaka itme fonksiyonlarının MNDO yönteminde kullanılanlardan farklılıklarıyla ayırt edilebilir (Thiel, 2005).

AM1 (Austin Model 1) yöntemi M.S.J. Dewar ve çalışma arkadaşları tarafından 1985 yılında geliştirilmiştir. Temeli NDDO ya dayanır. Yine NDDO ya dayanan başka bir model olan MNDO nun geliştirilmiş bir halidir. MNDO yönteminde, atomlar arası uzaklığın van der Waals yarıçapları toplamına eşit olduğu durumlarda ölçüm hataları doğmuştur. AM1 yönteminde, Gaussian fonksiyonları kullanılarak çekirdek-çekirdek teriminden gelen etki modifiye edilir. İtici ve çekici Gaussian terimlerinin her ikisi

birden kullanılmış; çekici etkisi baskın kılınarak itici etkinin merkezinde olması sağlanmıştır. İtici Gaussian fonksiyonları ise çekirdekler arası uzaklığın daha küçük olduğu noktalarda konumlandırılmıştır (Leach, 2001). Hidrojen bağlarını da hesaplayarak yarı deneysel yöntemlerin büyük moleküllere de uygulanmasını sağlamıştır. AM1 yöntemi, moleküllerin enerjilerini ve geometrilerini MNDO dan daha iyi ifade eder ancak PM3 yöntemi kadar iyi değildir (Dewar, 1985).

PM3 (Parametrized Model 3) yöntemi J.J. Stewart tarafından 1989 yılında geliştirilmiştir. MNDO-PM olarak adlandırılan bu yöntem, MNDO'nun üçüncü parametrizasyonu olduğunu göstermek için PM3 şeklinde gösterilmiştir. Bu yöntem moleküller üzerinde atomik yüklerin belirlenmesi için hesaplama yapar. Bu hesaplamalar ile molekülün geometrisi çok hızlı bir şekilde optimize edilebilir. Yüklerin hesaplanmasının yanında molekülü tanımlayan birçok parametre de elde edilebilir. Temeli NDDO'ya dayanır. AM1 ile kor itmeleri için farklı sayılarda Gaussian fonksiyon kullanırlar (Stewart, 1990). Kullanılan parametrelerin sayısal değerleri farklıdır. AM1 spektroskopik ölçümlerden elde edilmiş bazı parametre değerlerini kullanırken PM3 optimize edilebilir değerler kullanır. PM3 yönteminin diğer yöntemlere göre daha doğru sonuçlar vermesine rağmen hidrojen bağının uzunluğunu gerçek değerinden daha kısa olarak hesaplamaktadır. Bunun nedeni itme kuvvetlerinin değerini azaltmasıdır. PM3 yöntemi hidrojen bağ açıları için AM1'den daha doğrudur (Hinchliffe, 2000). Fakat AM1, hidrojen bağ enerjileri için daha doğru ve kesin sonuçlar verir. MNDO ile karşılaştırıldığında parametreler oldukça farklı olmasına rağmen doğrulukları birbirine çok yakındır (Forresman, 1996).

5.2.2. *ab initio* Yöntemler

*ab initio*² yöntemler moleküler mekaniksel ve yarı deneysel yöntemlerden farklı olarak hesaplamalarda hiçbir deneysel parametre kullanmaz. Bu nedenle bu yöntemlere sıfırdan teorik yöntem denilmiştir. Hesaplamalar kuantum mekaniği yasalarına dayanır. Yalnızca üç fiziksel sabit kullanılır (Jensen, 1999):

- Işığın hızı
- Elektronun yükü ve kütlesi

² *ab initio* Latince “başlangıçtan itibaren” anlamına gelmektedir.

- Planck sabiti

Ab initio hesaplamalarında Hartree-Fock Öz Uyumlu Alan (**Hartree-Fock Self Consistent Field (HF-SCF)**) yöntemi kullanılır.

5.2.2.1. Hartree-Fock Öz Uyumlu Alan Methodu

En yaygın *ab initio* hesabı olan Hartree-Fock (HF) yönteminin temel yaklaşımı merkezi alan yaklaşımıdır. Merkezi alan yaklaşımında, elektronların potansiyellerinin sadece çekirdekten uzaklıklarına göre değiştiği kabul edilir. Bu yaklaşımdan dolayı HF’da hesaplanan değerler, gerçek değerlerden her zaman daha fazla çıkar. Bu yöntemin avantajı çok elektronlu Schrödinger denklemini tek elektronlu denklemlere dönüştürmesidir (Young, 2001).

1928’de Hartree, çok elektronlu atomlar için Schrödinger denkleminin çözümünü gerçekleştirebilecek Öz Uyumlu Alan (SCF-Self Consistent Field) denilen yöntemi geliştirmiştir (Hartree, 1928). Hartree yaklaşımına göre, her elektron, çekirdek ve diğer elektronlardan kaynaklanan etkin bir potansiyel bölgesinde hareket etmektedir. Bu nedenle çok elektronlu bir sistemdeki her elektron kendi dalga fonksiyonu ile tanımlanır. Etkileşen elektron sistemlerinin Hamiltonienini tek parçacıklı Hamiltonienlerin toplamı olarak yazmak mümkündür. Böylece çok elektronlu sistemlerin dalga fonksiyonu tek elektron dalga fonksiyonlarının çarpımı şeklinde yazılabilir. Hartree çok elektronlu sistemler için elektronların tek elektron dalga denklemlerini yazmış ve öz uyumlu alan yöntemiyle bu denklemleri çözmüştür. Hartree, N elektronlu bir sistemin dalga fonksiyonunu tek elektron dalga fonksiyonlarının çarpımı şeklinde ifade etmiştir.

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \chi_a(r_1)\chi_b(r_2) \dots \chi_n(r_N) \quad (5.6)$$

Buradaki $\chi(x)$ terimine spin orbitali adı verilir ve denklem 5.6’da verildiği gibi bir elektronun hem uzaysal hem de spin dalga fonksiyonlarını aynı anda tanımlar.

$$\chi(x) = \begin{cases} \psi(r)\alpha(w) \Rightarrow \psi(r) \\ \psi(r)\beta(w) \Rightarrow \bar{\psi}(r) \end{cases} \quad (5.7)$$

Bu dalga fonksiyonu Pauli dışarlama ilkesine uymaz. Pauli dışarlama ilkesine göre, uzayın herhangi bir bölgesinde aynı kuantum sayılarına sahip iki elektron bulunamaz. Ayrıca bu ilkeye göre elektronlardan oluşan bir sistem için dalga fonksiyonu, elektron koordinatlarının değiş-tokuşu halinde antisimetrik olmalıdır. Hartree dalga fonksiyonları ise simetrik bir özelliğe sahiptir. Bu problem **Hartree-Fock** yaklaşımında ele alınmıştır. Fock, Slater'ın Pauli ilkesine uygun olan Slater determinant dalga fonksiyonlarını kullanarak Hartree-Fock denklemlerini oluşturmuştur (Fock, 1930).

1930 yılında Slater, çok elektronlu sistemlerin tam dalga fonksiyonlarını Slater determinantı şeklinde yazmıştır (Slater, 1930). N elektronlu bir sistem için Slater determinantı dalga fonksiyonu denklem 5.8'deki gibi verilir.

$$\Psi(\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_i(x_1) & \chi_j(x_1) & \dots & \chi_k(x_1) \\ \chi_i(x_2) & \chi_j(x_2) & \dots & \chi_k(x_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_i(x_N) & \chi_j(x_N) & \dots & \chi_k(x_N) \end{vmatrix} \quad (5.8)$$

Determinantın satırlarını elektronlar, sütunlarını da spin orbitalleri etiketlemiştir. İki elektronun koordinatlarının yer değiştirmesi, Slater determinantında iki satırın yer değiştirmesi anlamına gelir ve bu da determinantın işaretini değiştirir. Buda Slater determinant dalga fonksiyonlarının antisimetrik olduğunu gösterir. İki elektronun aynı spin orbitalini işgal etmesi determinantın iki sütununun aynı olması anlamına gelir ve bu da determinantın değerini sıfır yapar. Bu ise Slater determinant dalga fonksiyonlarının Pauli ilkesine uyduğunu gösterir.

Dalga fonksiyonu olarak Slater determinantlarının kullanıldığı Hartree-Fock (HF) denklemleri yalnızca numerik olarak çözülebilmektedir. Roothaan ve Hall tarafından moleküler orbitallerin, atomik orbitallerin lineer kombinasyonu şeklinde yazılmasıyla HF denklemlerinin analitik çözümleri yapılabilmektedir (Roothaan, 1951; Hall, 1951). Bütün bu çalışmaların birleşimi bugün literatürde HF metodu olarak bilinen metodu geliştirmiştir. Bu nedenle HF metodu bazı kaynaklarda Hartree-Fock-Roothaan metodu olarak da isimlendirilmektedir. Moleküler orbitallerin atomik orbitallerin lineer kombinasyonu şeklinde yazılmasıyla Fock denklemlerinin öz uyumlu alan yöntemiyle çözülmesine HF metodu denmektedir.

Bu metoda göre Slater determinantında yer alan $\chi_i(x)$ spin orbitallerinin uzaysal kısımları, $\psi_i(r)$ moleküler orbitalleridir. Bu moleküler orbitaller atomik orbitallerin doğrusal birleşimi şeklinde ifade edilir ve ortonormallik şartını sağlarlar. Sistemi temsil eden Slater determinantı dalga fonksiyonları kullanılarak elektronik Hamiltonienin beklenen değeri:

$$E = \Psi \left| \hat{H} \right| \Psi = \Psi \left| \left(-\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \frac{Z_j}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \sum_{k>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right) \right| \Psi \quad (5.9)$$

ile verilir. Bu ifade bir elektron ve iki elektron integralleri cinsinden yazılırsa;

$$E = \Psi \left| \hat{H} \right| \Psi = 2 \sum_{i=1}^N \hat{H}_{ii} + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (2\hat{J}_{ij} - \hat{K}_{ij}) \quad (5.10)$$

eşitliği elde edilir. Bu eşitlikte yer alan $\hat{H}_{ii}$ terimi tek elektron integrallerini temsil eden işlemcidir ve elektronun kinetik enerjisi ile elektronun çekirdeklerle olan etkileşim potansiyel enerjisinin toplamından oluşur.

$$\hat{H}_{ii} = \psi_i(1) \left| \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\mu} \frac{Z_{\mu}}{r_{1\mu}} \right) \right| \psi_i(1) \quad (5.11)$$

$\hat{J}_{ij}$ ve $\hat{K}_{ij}$ terimleri iki elektron integralleridir. $\hat{J}_{ij}$ Coulomb integrali olarak bilinir ve elektronlar arasındaki etkileşim enerjisini temsil eden

$$\hat{J}_{ij} = \psi_i(1)\psi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \psi_i(1)\psi_j(2) \quad (5.12)$$

eşitliği ile verilir. $\hat{K}_{ij}$ değiş-tokuş integralidir ve dalga fonksiyonlarının antisimetrik olma özelliğinden kaynaklanır.

$$\hat{K}_{ij} = \psi_i(1)\psi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \psi_j(1)\psi_i(2) \quad (5.13)$$

Bu durumda (5.10) eşitliği ile verilen enerji ifadesini türetecek olan Fock işlemcisi aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$\hat{F} = 2 \sum_{i=1}^N \hat{H}_{ii} + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (2\hat{J}_{ij} - \hat{K}_{ij}) \quad (5.14)$$

Fock işlemcisinin Slater determinantının elemanları olan $|\psi_i\rangle$ moleküler spin-orbitallere uygulanması sonucunda

$$\hat{F}|\psi_i\rangle = \epsilon_i |\psi_i\rangle \quad (5.15)$$

şeklinde elde edilen Fock eşitliği elde edilir. Fock eşitliği doğrusal değildir ve bu nedenle ancak iteratif olarak çözülebilir. Bu eşitliği çözmek için kullanılan yöntem öz uyumlu alan yöntemi olarak bilinir. Öz uyumlu alan yöntemine göre, başlangıç için seçilen moleküler spin-orbital kümesi ile bir Fock işlemciler kümesi elde edilir. Bu işlem iterasyon döngüsündeki moleküler spin-orbitaller sonraki döngüdeki değerine eşit oluncaya kadar devam eder (Szabo ve Ostlund, 1996).

HF hesabı, genellikle yarı deneysel yöntemler kullanılarak orbital katsayıları için bir tahminde bulunulmasıyla başlar. Bu fonksiyon yeni bir orbital katsayısı dizisi ve enerjisinin hesaplanması için kullanılır ve bu işlem, enerji ve orbital katsayıları sabit kalana kadar yinelenir. Ancak bu değerlerin sabitleşeceği kesin değildir (Young, 2001).

HF yönteminde orbitallerdeki elektronlar çiftlenmiş veya çiftlenmemiş olabilir. Eğer moleküldeki elektronların hepsi çiftlenmişse yani molekül singlet spine sahipse, her çiftteki α ve β spinli elektronlar için aynı orbital fonksiyonu kullanılabilir. Buna sınırlandırılmış HF yöntemi (RHF-Restricted Hartree Fock) denir. Eğer molekülde eşlenmemiş elektron varsa bu durumda α ve β elektronları için iki farklı orbital dizisi kullanılır. Bu yöntemde de sınırlandırılmamış HF yöntemi (UHF-Unrestricted Hartree Fock) denir. Eşlenmemiş elektron içeren moleküller için kullanılan diğer bir yöntem ise sınırlandırılmış açık kabuklu HF yöntemidir (ROHF-Restricted Open-Shell Hartree Fock). Bu yöntemde eşlenmiş elektronlar aynı orbitali paylaşır ve böylece spin bozulması ortaya çıkmaz. ROHF'nin kullanılabilirliği UHF'ye göre daha zordur ve daha fazla zaman gerektirir. Bu yüzden ROHF genellikle UHF'deki spin bozulmasının çok

büyük olduğu durumlarda kullanılır. RHF sonucunda elektronların eşlenmiş halde bulunması zorunluluğundan dolayı, elektronların eşlenmemesi gereken durumlarda RHF hesabı işe yaramaz. Örneğin H_2 molekülü için yapılan bir hesaplamada uzun bağlar H_2 'nin H^+ ve H^- ye bozunduğunu gösterecektir. Bu durum HF sonuçlarında, aktivasyon enerjilerinin yüksek, bağ uzunluklarının daha kısa, titreşim frekanslarının daha yüksek ve dipol momentler ile atom yüklerinin daha büyük çıkmasına sebep olmaktadır (Young, 2001).

HF metodunun en büyük eksikliği elektron korelasyon etkilerini ifade edememesidir. HF metodunda elektronik potansiyel enerji yazılırken, bir elektronun diğer tüm elektronlardan kaynaklanan bir ortalama potansiyelle etkileştiği düşünülür. Gerçekte elektronlar birbirlerini itmekte ve birbirlerinden uzaklaşmak istemektedirler. Yani bir elektronun, diğer elektronlara yakın olduğu noktalarda bulunma olasılığı daha düşük olur. Bu etki Coulomb korelasyonu şeklinde ifade edilmektedir. Bu etki Pauli'nin dışarlama ilkesiyle karıştırılmamalıdır. Pauli'nin dışarlama ilkesinde spinleri zıt olduğu sürece iki elektron uzayda aynı noktada bulunabilir. Oysa Coulomb itişmesi gereğince iki elektronun aynı uzaysal konumda bulunma olasılığı sıfırdır. HF metodunda korelasyon etkileri dikkate alınmadığı için elde edilen enerji gerçek enerjiden bir miktar fazladır. Bu enerji farkına da korelasyon enerjisi denilir.

Korelasyon hesabı, elektron-elektron etkileşimlerinin de hesaba katılmasıdır. Bu yöntemlerde önce HF hesabıyla başlanır daha sonra bu eksikliği gidermek için korelasyona geçilir. Bunun için “Konfigürasyon Etkileşmeleri Metodu” (Configuration Interaction (CI)) (Szabo, 1996; Levine, 1983) ve “Møller-Plesset pertürbasyon teorisi” (MP) (Møller ve Plesset, 1934) gibi literatürde pek çok yeni metot geliştirilmiştir.

Yarı deneysel yöntemler ile *ab initio* yöntemler arasındaki iki temel fark; hesaplama süresi ve sonuçların doğruluğudur. Yarı deneysel yöntemler diğer yöntemlere oranla daha ucuzdur ve hesaplamaların doğruluğu incelenen sisteme uygun parametre setinin varlığına bağlıdır. *ab initio* hesaplamalarında ise yüksek doğrulukta sonuçlar elde edilir. Herhangi bir özel sisteme bağlı değildir. İlk geliştirilen *ab initio* hesaplamaları, sistemlerin boyutları tarafından oldukça sınırlandırılmıştı. Ancak bu sınırlandırma modern *ab initio* yöntemleri için geçerli değildir (Foresman, 1996). *Ab initio* yöntemleri hassastır; ancak sistem büyüdükçe hesaplar zorlaşır, bilgisayar kaynakları yetersiz kalır ve bu durumda genellikle yarı deneysel yöntemlere başvurulur. *ab initio* yöntemleri genelde 100 atomlu sistemlere kadar uygulanabilirken, yarı

deneysel yöntemler 1000 atomlu bileşiklere kadar uygulanabilir. Ayrıca yarı-deneysel yöntemler deneysel veriler kullandığı için *ab initio* yöntemlerinde Schrödinger denklemi nedeniyle ihmal edilen rölativistik enerjiyi de içerir.

5.2.2.2. Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı (YFK)

YFK yöntemleri elektron korelasyon³ etkilerini içerdiklerinden dolayı son yıllarda oldukça popüler bir yöntem haline gelmiştir. Hartree-Fock hesaplamaları bu etkileri yalnızca ortalama bir alanda hesaba katar yani her elektron diğer elektronların oluşturduğu ortalama bir elektron yoğunluğunu görür ve etkileşir. Bu yaklaşıklık Hartree-Fock sonuçlarının bazı sistemler için daha az doğrulukta sonuçlar vermesine sebep olur. Bundan dolayı YFK yöntemlerinin *ab initio* yöntemlerine göre daha üstün olduğu söylenebilir.

1964 yılında W. Kohn ve P. Hohenberg tarafından ortaya atılan “Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı” (YFK), moleküler dalga fonksiyonları yerine, elektron olasılık yoğunluğu $\rho(\vec{r})$ ’nin hesaplanması ve elektronik enerjinin $\rho(\vec{r})$ ’nin bir fonksiyoneli olarak yazılmasına dayanır. YFK’nın temel ilkesi, birbirleri ile etkileşen çok elektronlu bir sistemin taban durumu yoğunluğu olan $\rho_0(\vec{r})$ ye bağlı olarak sistemin taban durumu özelliklerini belirlemektir (Hohenberg ve Kohn, 1964). N elektronlu bir sistem için dalga fonksiyonu 3 tane uzaysal, bir tane spin olmak üzere toplam 4N değişkene sahipken elektron yoğunluğu yalnızca x, y ve z değişkenlerinin bir fonksiyonudur. Bir molekülün sahip olduğu elektronik enerji aşağıdaki şekilde ifade edilebilir.

$$E_e = E^T + E^V + E^J + E^{xc} \quad (5.16)$$

Eşitliğin sağ tarafındaki ilk terim E^T , elektronların hareketinden kaynaklanan kinetik enerjiyi; E^V , çekirdeklerle elektronlar arasındaki çekici etkileşim enerjisini ve çekirdek çiftleri arasındaki itici etkileşim enerjisini; E^J , elektronlar arasındaki itici etkileşim enerjisini (elektron yoğunluğunun Coulomb öz-etkileşimi olarak da tanımlanır); E^{xc} ise $E^X + E^C$ olarak ifade edilir. Burada E^X , değiş-tokuş terimidir ve aynı spinli elektronlar arasındaki etkileşim enerjisini temsil eder. Kuantum mekaniksel dalga fonksiyonunun

³ Gerçekte bir moleküler sistemdeki her elektron diğer elektronların hareketinden etkilenir.

antisimetrikliğinden ortaya çıkar. E^C , korelasyon terimidir ve farklı spinli elektronlar arasındaki etkileşme enerjisini temsil eder.

Hartre-Fock modelinde, enerjinin açık ifadesi dalga fonksiyonuna bağımlıydı ve korelasyon enerjisini dikkate almıyordu. Yoğunluk fonksiyoneli kuramında ise elektronik sistemin enerjisi, elektron yoğunluğuna bağlı olarak ifade edilir.

Çekirdek-çekirdek itici etkileşme terimi dışındaki tüm terimler elektron yoğunluğu ρ 'nın fonksiyonudur.

Yoğunluk fonksiyoneli kuramında; eşitlik 5.16'da verilen enerji ifadesi elektron yoğunluğunun bir fonksiyoneliidir.

$$E[\rho] = E^T[\rho] + E^V[\rho] + E^J[\rho] + E^{XC}[\rho] \quad (5.17)$$

Eşitlik 5.16'daki enerji terimlerini, elektron yoğunluğunun fonksiyoneli olarak ifade edebiliriz.

1928 yılında Hartree, bir atomdaki i. elektronun diğerlerinden bağımsız olarak hareket ettiği varsayımıyla, toplam kinetik enerjinin her bir elektronun kinetik enerjilerinin toplamı olarak yazılabileceğini gösterdi.

$$E_{H28}^T = -\frac{1}{2} \sum_i^n \int \Psi_i(\vec{r}) \nabla^2 \Psi_i(\vec{r}) d\vec{r} \quad (5.18)$$

Gerçekte elektronlar birbirlerinden bağımsız olarak hareket etmediklerinden bu ifade bize tam doğru kinetik enerjiyi vermez ve $E_{H28}^T < E^T$ dir. Ancak buna rağmen H_{28} iyi bir yaklaşıktır.

N toplam çekirdek sayısı olmak üzere, Z_a çekirdek yüküne sahip R_a da sabitlenmiş bir a çekirdeği ile elektronlar arasındaki elektrostatik Coulomb potansiyeli eşitlik 5.19 ile ifade edilebilir.

$$E = -\sum_a^N Z_a \int \frac{\rho(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{R}_a|} d\vec{r} \quad (5.19)$$

Atomdaki elektronların birbirlerinden bağımsız hareket ettikleri varsayılarak bir elektronun diğer elektronlarla etkileşim enerjisi eşitlik 5.20 ile verilir.

$$E^J = \frac{1}{2} \iint \rho(\vec{r}) \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \rho(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}' \quad (5.20)$$

1930 yılında Fock, dalga fonksiyonunun antisimetrik olmaması nedeni ile Pauli dışarlama ilkesine uymadığını ve dalga fonksiyonunun antisimetrikleştirilmesi ile bu sorunun ortadan kaldırılabilceğini gösterdi. Buna Fermi düzeltmesi veya değiş tokuşu denilmektedir. Fock, bu düzeltme enerjisinin aşağıdaki değiş tokuş fonksiyonu ile verilebileceğini gösterdi. Burada ψ_i , antisimetrik dalga fonksiyonudur.

$$E_{F30}^X = -\frac{1}{2} \sum_i^n \sum_j^n \iint \frac{\psi_i(\vec{r}) \psi_j(\vec{r}') \psi_i(\vec{r}) \psi_j(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \quad (5.21)$$

Yine 1930 yılında Dirac, çok elektronlu sistemlerde elektronların değiş-tokuş enerjisinin eşitlik 5.22'deki gibi verilebileceğini gösterdi.

$$E_{D30}^X = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int \rho^{\frac{4}{3}}(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (5.22)$$

E_{F30}^X ve E_{D30}^X eşitliklerine klasik yoğunluk fonksiyonları denir.

5.2.2.3. Hohenberg-Kohn Kuramları

Hohenberg ve Kohn 1964 yılında yaptıkları çalışmalarla YFK yönteminin temelini attılar (Hohenberg ve Kohn, 1964) ve elektron yoğunluğunun değişken fonksiyon olduğu varyasyonel bir yöntem geliştirdiler. Bu yöntemde, dış potansiyel ne olursa olsun temel durumdaki tüm elektronik sistemlere uygulanan bir $F[\rho(\vec{r})]$

fonksiyoneli⁴ vardır ve önemli olan bu fonksiyoneli tanımlayabilmektir. Bu fonksiyonel bilindiğinde, verilen bir dış potansiyelde temel durum enerjisini belirlemek kolaylaşır. Hohenberg ve Kohn'un yaptıkları çalışmalar iki temel kurama dayanır.

1. Kurama göre; bir $v(\vec{r})$ dış potansiyelindeki (atomik çekirdeğin potansiyeli) elektronlar sistemi için bu dış potansiyel, bir sabit ve $\rho_0(\vec{r})$ taban durumu elektron yoğunluğu tarafından belirlenir. Böylece sistemin hamiltoniyeni, enerjiyi sadece kaydıracak bir sabit dışında tamamen belirlenir ve sistemin çok elektron dalga fonksiyonu ve diğer özellikleri tamamen belirlenebilir.

2. Kurama göre; tüm elektron sistemleri için, $\rho(\vec{r})$ elektron yoğunluğunun fonksiyoneli olan bir $E[\rho(\vec{r})]$ tanımlanabilir. Bu kuram varyasyon yöntemine benzer. Taban durumu enerjisi, verilen bir $v(\vec{r})$ dış potansiyeli için global minimumdur ve enerji fonksiyoneli minimize eden $\rho(\vec{r})$ yoğunluğu taban durum yoğunluğudur. Böylelikle $E[\rho(\vec{r})]$ fonksiyoneli tek başına taban durum enerjisini ve elektron yoğunluğunu belirlemek için yeterlidir. Uyarılmış durumlar başka yollarla belirlenmelidir.

Hohenberg ve Kohn, E^{XC} ifadesini tamamen elektron yoğunluğuna bağlı olarak belirlenebileceğini gösterdiler.

$$E^{XC}[\rho] = \int f[\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r}), \nabla\rho_\alpha(\vec{r}), \nabla\rho_\beta(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (5.23)$$

Bu eşitlikte ρ_α ; α spin yoğunluğunu, ρ_β ; β spin yoğunluğunu, ρ ise toplam spin yoğunluğunu ($\rho_\alpha + \rho_\beta$) temsil etmektedir. E^{XC} ; aynı spin durumlarına sahip elektronların etkileşimleri (değiş-tokuş enerjisi) ve zıt spin durumlarına sahip elektronların etkileşmelerinin (korelasyon enerjisi) toplamı şeklinde ifade edilir.

$$E^{XC}[\rho] = E^X[\rho] + E^C[\rho] \quad (5.24)$$

Değiş-tokuş enerjisi:

$$E^X[\rho] = E_\alpha^X[\rho_\alpha] + E_\beta^X[\rho_\beta] \quad (5.25)$$

⁴ Fonksiyonel: Bağımsız bir x değişkenine bağımlı olan değişkene fonksiyon denilir ve f(x) ile gösterilir. Bir F fonksiyonu f(x) e bağımlı ise F, f(x) in fonksiyoneli ve F[f(x)] ile gösterilir.

Korelasyon enerjisi:

$$E^C[\rho] = E_{\alpha\alpha}^C[\rho_\alpha] + E_{\beta\beta}^C[\rho_\beta] + E_{\alpha\beta}^C[\rho_\alpha, \rho_\beta] \quad (5.26)$$

Değiş-tokuş ve korelasyon enerjileri sadece elektron yoğunluğu ρ 'ya bağlı yerel fonksiyonlar ve hem ρ hem de ρ 'nun gradyenti $\vec{\nabla}\rho$ ya bağlı gradyent düzeltmeli fonksiyonlar olmak üzere iki kısma ayrılır. Yerel değiş-tokuş fonksiyonu:

$$E_{LDA}^X = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (5.27)$$

olarak verilir. Ancak bu ifade moleküler sistemleri tanımlamakta yetersizdir. Bu nedenle Becke 1988 yılında LDA değiş-tokuş fonksiyonuna bir düzeltme yaparak eşitlik 5.28'deki gibi yeniden formüle etmiştir (Becke, 1988).

$$E_{Becke88}^X = E_{LDA}^X - \gamma \int \frac{\rho^{4/3} x^2}{1 + 6\gamma x \sinh^{-1} x} d^3\vec{r} \quad (5.28)$$

Burada $x = \rho^{-4/3} |\vec{\nabla}\rho|$, γ ise asal gaz atomlarının bilinen değiş-tokuş enerjilerine fit edilerek seçilmiş bir parametredir ve Becke tarafından 0.0042 Hartree olarak elde edilmiştir.

1980 yılında Vosko, Wilk ve Nusair korelasyon enerjisi için bir ifade türetmişlerdir (Vosko ve ark., 1980). Tek düze elektron gazı için parçacık başına düşen VWN korelasyon enerjisi:

$$\varepsilon_{VWN}^C(r_s) = A \left\{ \left[\ln \frac{x^2}{X(x)} + \frac{2b}{Q} \tan^{-1} \frac{Q}{2x+b} \frac{bx_0}{X(x)} \right] \right. \\ \left. \left[\ln \frac{(x-x_0)}{X(x)} + \frac{2(b+2x_0)}{Q} \tan^{-1} \frac{Q}{x+b} \right] \right\} \quad (5.29)$$

Burada yer alan sabitler aşağıdaki gibidir;

$$\frac{4}{3}\pi r_s^3 = \frac{1}{\rho_r} \quad , \quad x = r_s^{1/2} \quad , \quad X(x) = x^2 + bx + c \quad , \quad Q = (4c - b^2),$$

$$A=0.0621814 \quad , \quad \chi_0 = -0.409286 \quad , \quad b=13.0720 \quad , \quad c=42.7198$$

Tüm sistemin VWN korelasyon enerjisi ise;

$$E_{VWN}^C = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{VWN}^C d\vec{r} \quad (5.30)$$

ile verilir. VWN korelasyon enerjisi ifadesi atom ve moleküllerde korelasyon enerjisini yaklaşık iki kat fazla vermektedir (Parr ve Yang, 1989).

Lee-Yang-Parr 1988 yılında korelasyon enerjisi için yeni bir ifade türetmiştir (Lee ve ark., 1988) ve bu ifade 1989 yılında Miehlich ve arkadaşları tarafından sadeleştirilmiştir. LYP korelasyon enerjisinin Miehlich formu:

$$E_C^{LYP} = -a \int \frac{4}{1+g\rho^{-1/3}} \frac{\rho_\alpha \rho_\beta}{\rho} - ab \int w \left\{ \rho_\alpha \rho_\beta \left[\begin{aligned} &2^{11/3} C_F \left(\rho_\alpha^{8/3} + \rho_\beta^{8/3} \right) \\ &+ \left(\frac{47}{18} - \frac{7}{18} \delta \right) |\nabla \rho|^2 - \left(\frac{5}{2} - \frac{1}{18} \delta \right) (|\nabla \rho_\alpha|^2 + |\nabla \rho_\beta|^2) \end{aligned} \right] \right\} \quad (5.31)$$

$$w = \frac{e^{-c\rho_r^{-1/3}}}{1+g\rho_r^{-1/3}} \rho_r^{-11/3}, \quad \delta = c\rho_r^{-1/3} + \frac{g\rho_r^{-1/3}}{1+g\rho_r^{-1/3}}, \quad C_F = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} \quad (5.32)$$

$$a=0.04918, b=0.132, c=0.2533, g=0.349$$

olarak verilmektedir. LYP korelasyon enerjisi He atomunun verilerinden türetilen 4 tane parametre içermektedir. Atom ve moleküllere uygulandığında iyi sonuçlar vermesine rağmen hala tam değildir (Miehlich ve ark., 1989).

5.2.2.4. B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi

Hartree-Fock yöntemi, değiş tokuş enerjisi için iyi sonuç bulunamaz ve korelasyon enerjilerini hesaplayamaz ancak kinetik enerji için uygun bir ifade verir. Bununla birlikte, yoğunluk fonksiyoneli kuramı yöntemi değiş-tokuş ve korelasyon enerjileri için daha doğru sonuçlar verir. Bu nedenle, enerji ifadesi için saf HF veya saf YFK yöntemleri kullanmak yerine bu yöntemlerin her ikisinin de enerji ifadelerinin toplam elektronik enerjide kullanılması sonucu karma modeller üretilmiştir. Bu modeller; toplam enerji, bağ uzunlukları, iyonizasyon enerjileri gibi pek çok büyüklüğü saf modellerden daha iyi hesaplar. Literatürde sıkça kullanılan enerji fonksiyonlarından bazıları aşağıdaki gibidir.

Kinetik enerji fonksiyonları: H28, TF27,...

Değiş-tokuş enerjisi fonksiyonları: F30, D30, B88,...

Korelasyon enerjisi fonksiyonları: LYP, VWN,...

Becke, karma bir modelle, bu enerji ifadelerini birleştirerek, değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi için aşağıdaki karma modeli önermiştir.

$$E_{karma}^{XC} = C_{HF} E_{HF}^X + C_{YFK} E_{YFK}^{XC} \quad (5.33)$$

Burada C_{HF} ve C_{YFK} sabitlerdir. Becke'nin önerdiği karma modeller: BLYP ve B3LYP'dir. LYP korelasyon enerjili ve üç parametrelili B3LYP modeli, bu karma modeller içerisinde en iyi sonuç verendir. B3LYP modeline göre, değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi:

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^X + c_0 (E_{HF}^X - E_{LDA}^X) + c_1 \Delta E_{B88}^X + E_{VWN}^C + c_2 (E_{LYP}^C - E_{VWN}^C) \quad (5.34)$$

ile verilir. Buradaki c_0 , c_1 ve c_2 sabitlerinin değerleri sırasıyla 0.2, 0.7 ve 0.8'dir. B3LYP modeline göre toplam enerji;

$$E_{B3LYP} = E^T + E^V + E^J + E_{B3LYP}^{XC} \quad (5.35)$$

olarak ifade edilir (Becke, 1988).

5.3. Baz Setleri

Schrödinger denkleminin çözümünde kullanılan moleküler orbitaller, atomik orbitallerin lineer kombinasyonu şeklinde yazılmaktadır. Atomik orbitaller de baz fonksiyonları cinsinden ifade edilebilir. Yalnızca bir orbitali temsil eden fonksiyonlara “baz fonksiyonu”, atomun bütün orbitallerini temsil eden fonksiyonlara “baz seti” denir.

Bir baz seti bir moleküldeki moleküler orbitallerin matematiksel bir temsidir. Baz seti her bir elektronun uzayın herhangi bir bölgesinde sınırlandırılması olarak yorumlanabilir. Büyük baz setleri için elektronlar üzerindeki sınırlandırmalar daha azdır ve moleküler orbitalleri daha doğru tanımlarlar.

Moleküler hesaplamalarda en çok kullanılan orbital tipleri “*Slater Tipi Orbitaller (STO)*” ve “*Gaussian Tipi Orbitaller (GTO)*”dir. Slater tipi orbitaller:

$$\psi_{\zeta nlm}(r, \theta, \phi) = Nr^{n-1}e^{-\zeta r}Y_l^m(\theta, \phi) \quad (5.36)$$

şeklinde ifade edilir. Burada N ; normalizasyon sabiti, r ; elektron ile çekirdek arasındaki uzaklığı göstermektedir, n ; baş kuantum sayısı ve $Y_l^m(\theta, \phi)$ küresel harmoniklerdir. ζ ise Z atom numarası ve s perdeleme sabiti olmak üzere

$$\zeta = \frac{Z - s}{n} \quad (5.37)$$

ile verilir. Bu fonksiyonlar atomlar için yapılan hesaplamalarda çok iyi sonuçlar verirken moleküler hesaplamalarda karşılaşılan çok merkezli integraller STO’larla hesaplanamamaktadır. İlk olarak S.F. Boys, 1950 yılında yaptığı bir çalışmada moleküler hesaplamalarda STO’ların yerine Gaussian tipi orbitallerin (GTO) kullanılabileceğini göstermiştir (Boys, 1950). Gaussian tipi orbitaller,

$$\psi_{\zeta, n, l, m}(r, \theta, \phi) = NY_l^m(\theta, \phi)r^{2n-2-l}e^{-\zeta r^2} \quad (5.38)$$

şeklinde ifade edilebilir.

Moleküler modelleme çalışmalarında hangi fonksiyon tipinin (STO/GTO) kullanılacağına karar verdikten sonra kaç tane fonksiyonun kullanılacağına karar vermek gerekir.

5.3.1. Minimal Baz Setleri

Her atom için ihtiyaç duyulan minimum sayıda baz fonksiyonu içerir. Örneğin:

H: 1s

C: 1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z

STO-3G baz seti minimal bir baz setidir. Baz fonksiyonu başına üç tane ilkel Gaussian kullanır. STO; Slater tip orbitalleri temsil eder. Slater tipi orbitaller, moleküler orbital hesaplamaları için aynı sayıda Gaussian fonksiyonlarından daha doğru sonuçlar verir, fakat Slater tip orbitaller matematiksel olarak yakınsamazlar. Bu nedenle Gaussian fonksiyonları daha çok tercih edilir.

5.3.2. Split Valans Baz Setleri

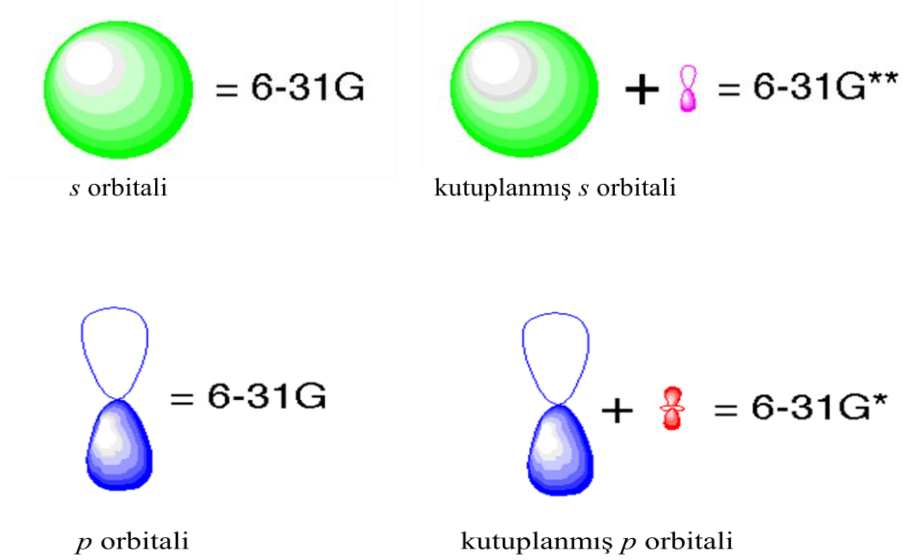
Pek çok fiziksel ve kimyasal özelliğin incelenmesinde atomların değerlik orbitalleri, iç kabuk orbitallerinden daha fazla öneme sahiptir. Bu nedenle değerlik orbitallerini temsil eden fonksiyonlar iç kabuk orbitallerini temsil eden fonksiyonlara göre daha esnek olmalıdır.

Bu baz setleri literatürde $n-klG$ veya $n-klmG$ şeklindeki notasyonlarla verilmektedir. Burada n , k , l , m pozitif tam sayılardır. n iç kabuk orbitallerini temsil eden baz fonksiyonundaki Gaussiyen ilkel fonksiyonlarının sayısını vermektedir. İlk notasyondaki kl değerlik orbitallerinin iki zetalı, ikinci notasyondaki klm ise değerlik orbitallerinin üç zetalı olduğunu göstermektedir.

5.3.3. Kutuplanmış Baz Setleri

Atomlar birbirine yaklaştıkça yük dağılımları kutuplanmaktadır yani pozitif yükler bir tarafa negatif yükler başka bir tarafa yoğunlaşmaktadır. Bu durum atomik orbitallerin şeklini bozar ve s orbitallerine bir miktar p , p orbitallerine de bir miktar d karakteri karışır. Bu durum hafif atomlarda baz setlerine d tipi ilkel fonksiyonlar ($n-$

$klG(d)$ veya $n-klG^*$), sadece 1s atomik orbitaline sahip olan hidrojen atomuna ise p tipi ilkel fonksiyonlar ($n-klG(d,p)$ veya $n-klG^{**}$) ilave edilerek çözülür (Şekil 5.1.). Böylelikle dağılım fonksiyonları ilave edilerek kutuplanma etkileri de hesaplamalara katılır.



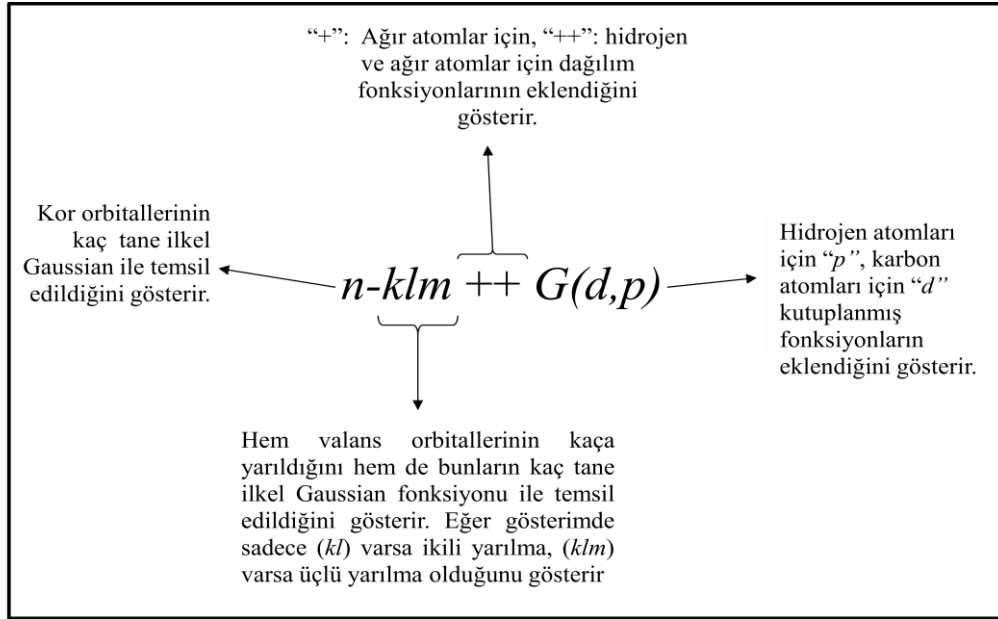
Şekil 5.1. Kutuplanmış s ve p orbitalleri

5.3.4. Dağılım Fonksiyonları

Dağılım fonksiyonları s - ve p - tipi fonksiyonların daha genişletilmiş halidir. Bu fonksiyonlar orbitallerin uzayda daha geniş yer kaplamasına izin verir (Petersson ve ark., 1988). Bazı hesaplamalarda çekirdekten çok uzak bölgelerin hassas bir şekilde temsil edilmesi gerekebilir. Örneğin anyonlardaki hesaplamalarda, moleküllerdeki zayıf bağların doğru bir şekilde tanımlanmasında, dipol momentlerin ve sistemlerin kutuplanabilirlik özelliklerinin hesaplanmasında dalga fonksiyonlarının çekirdekten uzak bölgeleri iyi tanımlaması gerekmektedir. Böyle durumlarda baz setlerine dağılım fonksiyonları eklenir. Böylece dağılım fonksiyonlu temel setler orbitallerin uzayda daha geniş yer işgal etmesine izin verir. Baz setlerine dağılım fonksiyonlarının dahil edilmesi hidrojen dışındaki ağır atomlar için “+” hem ağır atomlar hem de hidrojen atomları için “++” işaretleriyle gösterilir. 6-31+G(d) temel seti; 6-31G(d) temel setine ağır atomlara

dağılım fonksiyonunun ilave edilmiş halidir. 6-31++G(d) temel seti ise hidrojen atomuna da dağılım fonksiyonunu ilave eder.

Literatürde farklı şekillerde gösterilen pek çok temel set vardır ve bu temel setlerin gösterimindeki harflerin ne anlama geldiğini bilmek önemlidir. Özet olarak Şekil 5.2.'de k-nlmG split-valans setindeki harflerin ne anlama geldiği gösterilmiştir.



Şekil 5.2. Temel setlerin adlandırılması

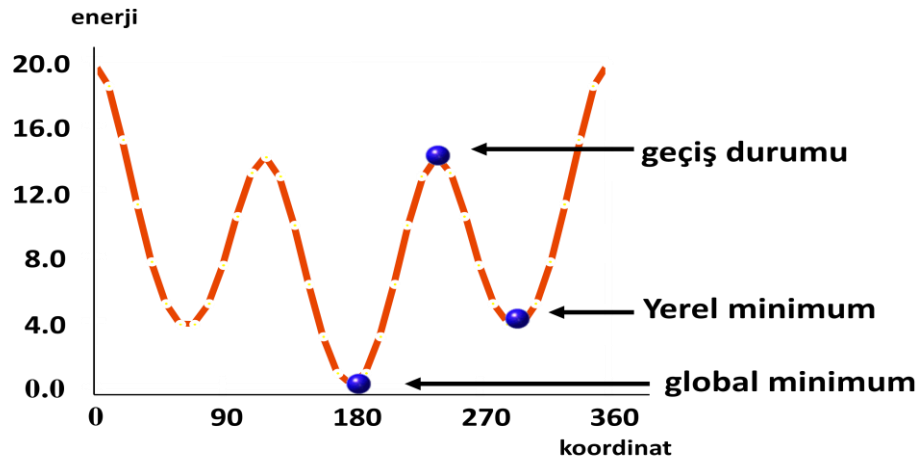
Bir atomik orbitali tanımlarken kullanılan baz fonksiyonunun sayısı arttıkça hesaplamaların doğruluğu artar. Ancak baz fonksiyonu sayısının artması hesaplama süresini arttırarak daha fazla bilgisayar gücü gerektirir. Bu nedenle de bir hesaplama yapmadan önce hesaplama yapılacak sistem için en uygun baz seti belirlenmelidir.

5.4. Geometri Optimizasyonu

Bir molekülün fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirlemek için yapılan teorik hesaplamalar geometri optimizasyonu ile başlar. Bir moleküle ait geometrik parametreler (bağ uzunlukları, bağ açıları, burulma açıları v.b.) X-ışınları ve nötron kırınımı gibi metotlarla belirlenebileceği gibi teorik olarak geometri optimizasyonu yapılarak da belirlenebilir. Bu parametrelerin deneysel ve teorik değerlerinin uyum içinde olması hesaplanan fiziksel ve kimyasal özelliklerin güvenilirliğini de arttırır.

Bir moleküldeki yapısal değişiklikler onun enerjisinin ve diğer özelliklerinin değişmesine sebep olur. Bir molekülü oluşturan atomların konumlarının sistematik olarak değiştirilerek üç boyutta yapının en düşük enerjili şekilleniminin elde edilmesi sürecine *geometri optimizasyonu* adı verilir. Geometri optimizasyonunun amacı molekülün en kararlı olduğu durumları belirlemektir. Bir molekülün en kararlı olduğu durum enerjinin minimum olduğu şekillenime karşılık gelir.

Molekülün farklı şekillenimlerinin molekülün enerjisi üzerine etkisi potansiyel enerji yüzeylerinin incelenmesiyle görülebilir. Potansiyel enerji yüzeyi (PEY); molekülün enerjisini, iç koordinatlar veya kartezyen koordinatların fonksiyonu olarak tanımlayan çok boyutlu bir yüzeydir (Şekil 5.3.). Potansiyel enerji yüzeyi fonksiyonunun boyut sayısı moleküldeki iç koordinatların sayısına eşittir. N tane atom içeren bir molekülün sahip olacağı iç koordinat sayısı $3N-6$ ile ifade edilir. Eğer kartezyen koordinat sistemi kullanılırsa boyut sayısı $3N$ olur. Kartezyen koordinatlar kendi aralarında doğrusal bağımlı olduklarından geometri optimizasyonu sürecinde daha çok iç koordinatlar kullanılır (Cramer, 2004).



Şekil 5.3. İki boyutta temsili bir potansiyel enerji yüzeyi

Potansiyel enerji yüzeyi üzerindeki her bir nokta, farklı bir geometriyi tanımlar. Potansiyel enerji yüzeyinde pek çok minimum olabilir. Bu minimumlar molekülün farklı şekillenimlerinin veya yapısal izomerlerinin kararlı durumlarını ifade etmektedir. Global minimum en düşük enerjili şekillenimi belirlerken, yerel minimumlar molekülün diğer kararlı şekillenimlerini belirler. Molekül eğer farklı şekillenimlere sahip değilse, potansiyel enerji yüzeyi bir tek minimuma sahip olacaktır. Eyer noktası (Saddle point)

iki kararlı yapı arasındaki geçiş durumlarını ve reaksiyonlarda oluşan ara ürünleri temsil eder. Ara ürünler de kararlı yapılardır.

Geometri optimizasyonu yapmanın amacı molekülün en düşük enerjiye sahip olduğu şekillenimini belirlemektir. Bir başlangıç geometrisiyle hesaplamaya başlanarak bu geometriye karşılık gelen enerji hesaplanır. Bu başlangıç geometrisi X-ışınları kırınımından elde edilen atomik koordinatlar olabilir. Elde edilen enerji değeri potansiyel enerji yüzeyinde herhangi bir noktaya karşılık gelir. Daha sonra enerjinin gradyenti hesaplanarak enerji artış hızının minimum olduğu yönde bir sonraki adımda gidilecek doğrultu belirlenir. Enerji gradyentinin büyüklüğüne bağlı olarak geometri değiştirilir. Bu işlem gradyent sıfır oluncaya kadar devam eder.

$$\frac{\partial E}{\partial R_i} = 0 \quad i = 1, 2, 3, \dots, 3N - 6 \quad (5.39)$$

Gradyentin sıfır olduğu nokta; molekülün kararlı şekillenimlerinden biri ya da ara ürünleri temsil eden eyer noktalarından biri olabilir. Hangisi olduğunu anlayabilmek için harmonik titreşim frekanslarının analizi yapılır.

$$\frac{\partial^2 E}{\partial R_i^2} > 0 \quad (5.40)$$

Kararlı durumlara karşılık gelen minimumlarda bütün frekanslar reel sayıyken, eyer noktalarına karşılık gelen durumlarda bir tane imajiner frekans vardır (Ballantyne, 1991).

Moleküllerde minimum enerji durumunu ve molekülün geometrisini belirlemek için iyi bir başlangıç geometrisinin elde edilmesi gerekir. Moleküler modellemede kullanılan paket programlarda molekülün başlangıç geometrisi kartezyen koordinat veya iç koordinatlar (z-matrisi) cinsinden girilebilir. Bu başlangıç geometrisi X-ışını kırınımı yönteminden elde edilebileceği gibi, iki boyutlu basit bir yapı çizilerek bu yapının üç boyutlu yapıya dönüştürülmesiyle de elde edilebilir.

Minimum enerji değerini hesaplamak için iki temel yöntem kullanılır. Bunlar;

- Steepest Descent, Eşlenik Gradyent ve Powel yöntemi: Bu metotlar $\frac{\partial E}{\partial R_i} = 0$ bağıntısını kullandığı için birinci türev metodu olarak bilinir.
- Newton-Raphson (Sherman, 1978) yöntemi: Bu metot $\frac{\partial^2 E}{\partial R_i^2} > 0$ bağıntısını kullandığı için ikinci türev metodu olarak bilinir (Höhje ve ark., 2003).

Günümüzde geometri optimizasyonlarında kullanılan yöntemler Newton-Raphson yönteminin geliştirilmiş halleridir. Bu tez çalışmasında kullanılan optimizasyon yöntemi temeli Newton-Raphson yöntemine dayanan *Berny* optimizasyon algoritmasıdır.

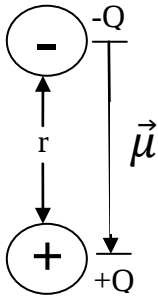
5.5. Elektrik Dipol Moment

Elektrik dipol moment, yüklü bir sistemdeki negatif ve pozitif elektrik yüklerinin ayrılmasının yani sistemin kutuplanabilirliğinin bir ölçüsüdür. Aynı büyüklükteki iki zıt yük belirli bir mesafede ayrıldığı zaman bir *dipol* oluşur. Dipolün büyüklüğü ise *dipol moment* (μ) ile ölçülür. Aralarında r mesafesi bulunan eşit büyüklükteki $+Q$ ve $-Q$ yükleri için dipol moment;

$$\vec{\mu} = Q\vec{r} \quad (5.41)$$

ile verilir. $+Q$ ve $-Q$ yüklerinin elektron yüküne ($e = 4.8 \times 10^{-10} \text{ e.s.b.}$) eşit olduğu ve aralarındaki uzaklığın $r = 1\text{\AA} = 10^{-8} \text{ cm}$ olduğu kabul edilirse, dipol momentin değeri *cgs* birim sisteminde $\mu = 4.8 \times 10^{-18} (\text{e.s.b.})(\text{cm})$ olur. Dipol moment birimi genellikle *Debye (D)* olarak verilir

($1D = 10^{-18} (\text{e.s.b.})(\text{cm}) = 3.34 \times 10^{-30} \text{ Coulomb metre}$).



Şekil 5.4. Dipol moment vektörünün gösterimi

Pek çok molekül atomlar üzerindeki pozitif ve negatif yüklerin simetrik olarak dağılmamasından dolayı dipol momente sahiptir. Bu tür moleküllere polar moleküller denilir. Polar kovalent bağlarda da, bağı oluşturan atomların elektronegatifliklerinin farklı olması nedeniyle bağ elektronları iki atom arasında eşit olarak dağılmaz ve bu da dipol momente sebep olur. Moleküllerde, dipol moment dış alanların varlığında maddenin davranışından sorumludur. Molekülün dipol momentini arttıkça, dipol-dipol bağ kuvveti artar, erime ve kaynama noktaları yükselir. Dipol momentler su gibi yaygın moleküllerde ve aynı zamanda proteinler gibi biomoleküllerde de bulunabilir (Ojeda ve Garcia, 2010).

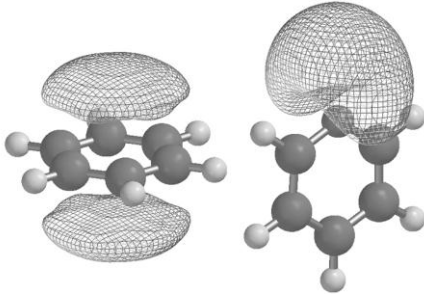
5.6. Elektrostatik Potansiyel

Elektrostatik potansiyel, ε_p , bir molekülün elektronları ve çekirdekleri ile p noktasında bulunan pozitif bir nokta yükün etkileşim enerjisidir (Politzer ve Murray, 1991).

$$\varepsilon_p = \sum_A^{\text{çekirdek}} \frac{Z_A}{R_{Ap}} - \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} \int \frac{\phi_{\mu}^*(\vec{r}) \phi_{\nu}(\vec{r})}{r_p} d\vec{r} \quad (5.42)$$

İlk toplam A çekirdeği üzerindendir. Z atom numarası R_{Ap} çekirdek ile nokta yük arasındaki uzaklıktır. İkinci toplam ϕ baz fonksiyonları üzerindendir. P , yoğunluk matrisidir ve integral elektronlar ile noktasal yük arasındaki Coulomb etkileşmesini yansıtır. Buradaki r_p elektron ile noktasal yük arasındaki uzaklıktır.

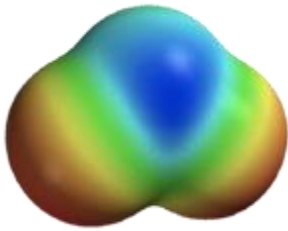
Bir elektrostatik potansiyel haritasında negatif olan bölgeler, elektrofilik atağa maruz kalacak olan bölgelerdir. Örneğin Şekil 5.5.'de görülen benzen halkasında, negatif potansiyel bölgeleri halka düzleminin altında ve üstünde yer alırken, piridin halkasında azot atomu üzerindedir. Bu iki molekül yapısal olarak çok benzer olmalarına rağmen, negatif potansiyel yüzeyleri bu yapısal benzerliğin, elektrofilik reaktivitelerine taşınmadığını gösterir (Hehre, 2003).



Şekil 5.5. Benzen (soldaki) ve piridin (sağdaki) moleküllerine ait negatif elektrostatik potansiyel bölgeleri

Elektrostatik potansiyel haritaları; aynı zamanda elektrostatik potansiyel enerji haritaları ya da moleküler elektriksel potansiyel yüzeyleri olarak da bilinir ve üç boyutta moleküllerin yük dağılımlarını örneklemekte kullanılır. Yük dağılımı bilgisi moleküllerin diğer moleküllerle nasıl etkileşeceğini belirlemede kullanılabilir. Elektrostatik potansiyel haritaları, yüzeylerdeki potansiyelin değerini tanımlamak için en düşük elektrostatik potansiyel enerjiyi temsil eden kırmızı ile en yükseği temsil eden mavi arasında bir renk spektrumu kullanır. Yüksek elektrostatik potansiyel elektronların yokluğuyla ilişkiliyken, düşük potansiyel elektronların bolluğunu temsil eder.

Elektrostatik potansiyel haritaları, moleküllerin reaktif bölgelerinin bulunmasında yardımcıdır (Csizmadia, 1976). Reaktif bölgeler, bir molekülün diğer yüklü parçacılarla etkileşme eğiliminde olan yüklü bölgeleridir. Moleküler reaktif bölgelerin belirlenmesi, moleküllerin diğer moleküllerle nasıl etkileşeceğinin öngörülmesini sağlar.



Şekil 5.6. Sülfürdioksit molekülüne ait elektrostatik potansiyel haritası

Elektrostatik potansiyel haritalarını analiz ederken göz önüne alınması gereken en önemli şey, yük dağılımıdır. Şekil 5.6.'da sülfürdioksit molekülüne ait elektrostatik potansiyel haritası görülmektedir. Oksijen atomunun elektronegatifliği sülfür atomunun

elektronegatifliğinden büyüktür. Bunun sonucu olarak oksijen atomları sülfür atomlarından daha yüksek elektron yoğunluğuna sahiptir. Bu nedenle oksijen atomlarının çevresi kırmızı ile gösterilmiştir. Bu diyagramdaki kırmızı ve mavi olmayan bölgeler elektronegatiflik farkının çok büyük olmadığını gösterir. Bir molekülde elektronegatiflik farkı büyükse, yük dağılımı oldukça kutupludur ve moleküldeki farklı bölgelerde elektron yoğunlukları arasında büyük farklar vardır.

Elektrostatik potansiyel haritaları moleküler modelleme çalışmalarında oldukça kullanışlıdır. Bu haritalar molekülün yük dağılımını, kutupluluğunu, elektronegatifliğini ve bağ karakteri gibi bilgilerini verir. Kompleks moleküllerin birbirleriyle olan etkileşimlerinin nasıl olduğunu tanımlayan eşitlikler yoktur. Bu nedenle, elektrostatik potansiyel haritalarını kullanmak en iyi alternatiftir. Reaktif bölgelerin belirlenmesi özellikle moleküllerin elektrofilik (elektron almaya eğilimli) ve nükleofilik (elektron kaybetmeye eğilimli) davranışlarının öngörülmesinde önemlidir.

5.7. Mulliken Yük Analizi

Bir molekülün en önemli özelliklerinden biri moleküle ait yük dağılımıdır. Mulliken yük analizi yük dağılımının belirlenmesinde kullanılan en basit metotlardan biridir.

Atomik orbitallerin doğrusal birleşimi metoduna göre i ve j atomlarından oluşan bir molekülün moleküler dalga fonksiyonu

$$\Psi_i = c_{ij}\phi_j + c_{ki}\phi_k \quad (5.43)$$

ile ifade edilir. Moleküler orbital dalga fonksiyonunun karesi, moleküldeki elektron dağılımı hakkında bilgi sahibi olmamızı sağlar.

$$\Psi_i^2 = c_{ij}^2\phi_j^2 + c_{ki}^2\phi_k^2 + 2c_{ij}c_{ki}\phi_j\phi_k \quad (5.44)$$

Eşitlikte verilen Ψ_i , ϕ_j , ϕ_k normalize fonksiyonlar olduğundan, eşitlik 5.44'ün tüm elektronik koordinatlar üzerinden integrali alındığında

$$1 = c_{ij}^2 + c_{ki}^2 + 2c_{ij}c_{ki}S_{ji} \quad (5.45)$$

$$S_{ji} = \int \phi_j \phi_k d\tau \quad (5.46)$$

eşitlikleri elde edilir. Mulliken yük analizinde Ψ_i moleküler orbitalinde bulunan bir elektronun ϕ_j atomik orbitaline olan katkısı c_{ij}^2 kadar, ϕ_k atomik orbitaline olan katkısı c_{ki}^2 kadar ve ϕ_j ve ϕ_k atomik orbitallerinin üst üste geldiği bölgeye olan katkısı $2c_{ij}c_{ki}S_{ji}$ kadar olur. Eğer moleküler orbital iki elektron bulunduruyorsa bu durumda değerler iki katı kadar olur. Sistemde bulunan tüm elektronların katkıları toplanarak net Mulliken yükleri elde edilir.

6. MATERYAL VE YÖNTEMLER

Bu tez çalışmasında molekül yapısı incelenen bileşiklere ait kristaller Ondokuz Mayıs Üniversitesi Kimya Bölümü Organik Kimya Laboratuvarında sentezlenmiştir. Kristallerin yapı çözümünde kullanılacak olan bağımsız yansımalar Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fizik Bölümü, X-ışınları laboratuvarında bulunan alan detektörlü STOE IPDS II (Stoe ve Cie, 2002) kırınım metresi ile MoK_α ışını kullanılarak toplandı. Kristallerin yapı çözümü sırasında *WinGX* (Farrugia, 1999) paket programı içindeki *SHELXS 97* (Sheldrick, 2008) yazılımı, çözülen yapıların arıtımında ise *SHELXL 97* (Sheldrick, 2008) yazılımından yararlanıldı. Bulunan sonuçları görsel hale getirmek için *ORTEP3* (Farrugia, 1997), *PLATON* (Spek, 2005) ve *Mercury* (Macrae ve ark., 2006) yazılımları kullanıldı. Yapı çözümü sırasında hidrojen dışındaki atomların konumları belirlenip çözüm işleminden sonra yapı arıtımına başlandı. Arıtımın ilk aşamasında atomların konumlarının daha duyarlı hale gelmesi ve eksik atomların belirlenmesi için izotropik arıtım yapıldı. Arıtım sonucunda hidrojen atomları dışında eksik atom olmadığı görüldü ve anizotropik arıtım yapıldı. Azot ve oksijen atomlarına bağlı hidrojen atomları serbest olarak bağlandı ve arıtıldı. Diğer bütün hidrojen atomlarının arıtımında binme (riding) modeli uygulandı.

Moleküllere ait kuramsal hesaplamalarda, molekülün gaz fazındaki kararlı yapısı, enerjisi ve birçok moleküler özelliklerinin belirlenmesi amaçlandı. Kuantum mekaniksel hesaplamalarda, Gaussian 03W (Frisch ve ark., 2004) yazılımı içinde bulunan AM1 (Dewar ve ark., 1985) ve PM3 (Stewart, 1990) yarı deneysel yöntemleri ve Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı (YFK) yöntemiyle geometri optimizasyonu yapılarak; gaz fazında, yalıtılmış durumda bulunan kararlı durumlar ile deneysel X-ışını kırınımı tekniği ile elde edilen bağ uzunlukları, bağ açıları ve burulma açıları karşılaştırıldı. YFK hesaplamaları 6-31G(d,p) baz seti yardımıyla gerçekleştirildi ve bu hesaplamalarda, yerel olmayan Lee-Yang-Parr (LYP) korelasyon fonksiyoneliyle (Lee ve ark., 1988) sistemin etkileşimsiz temsiline ait HF kesin çözümlerinden elde edilen ve geleneksel yerel spin yoğunluk değiş-tokuş enerji fonksiyoneli harmanlayan Becke'nin üç parametrelili melez değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli (B3LYP) (Becke, 1988) kullanıldı. Optimizasyon süresince Berny optimizasyon algoritması kullanıldı. Hesaplamalara AM1, PM3 ve YFK yöntemleriyle konformasyonel analiz yapılarak devam edildi. Bunun için serbest molekül optimize edildikten sonra, en düşük enerjili

konformasyonu etkileyebilecek burulma açısı C2–C1–C8–N1 olarak seçildi ve bu açı -180° den $+180^\circ$ ye kadar 10° lik adımlarla değiştirilerek her bir durum için tek nokta enerjileri hesaplatıldı. Elde edilen sonuçlardan faydalanılarak çizilen, burulma açlarına karşı enerji grafikleri yardımıyla global ve lokal minimumlar belirlendi.

Moleküllere ait enerjiler, Winmopac 7.21 programı (Shchepin ve Litvinov, 1998) içerisindeki AM1 ve PM3 yarı deneysel yöntemleri ile hesaplatıldı. Gaussian 03W yazılımı içinde bulunan AM1 ve PM3 yarı deneysel yöntemleri ve YFK yöntemi ile dipol momentler ve Mulliken atomik yükleri hesaplatıldı, YFK yöntemi ile elektrostatik potansiyel yüzeyi çizdirildi.

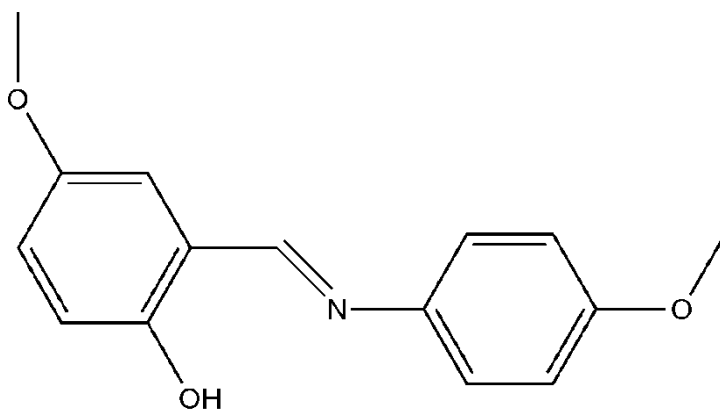
7. DENEYSEL ve KURAMSAL ÇALIŞMALAR

7.1. Bileşik I: (E)-4-metoksi-2-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol

(C₁₅H₁₅NO₃) Kristali

7.1.1. (C₁₅H₁₅NO₃) Bileşiğinin Elde Edilmesi

(E)-4-metoksi-2-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol bileşiği 20 ml etanol içinde 5-metoksisalisilaldehit (0.5 g, 3.3 mmol) ve 20 ml etanol içinde 4-metoksianilin (0.41 g, 3.3 mmol) içeren solüsyonların geri soğutma altında karıştırılmasıyla hazırlandı. Bu reaksiyon karışımı 1 saat geri soğutma altında karıştırılarak etanolün yavaşça buharlaştırılmasıyla X-ışınları kırınımı analizi için uygun kristaller elde edildi (verim %71; erime noktası: 359-361 K). Bileşiğin kimyasal yapısı Şekil 7.1.'de görülmektedir.

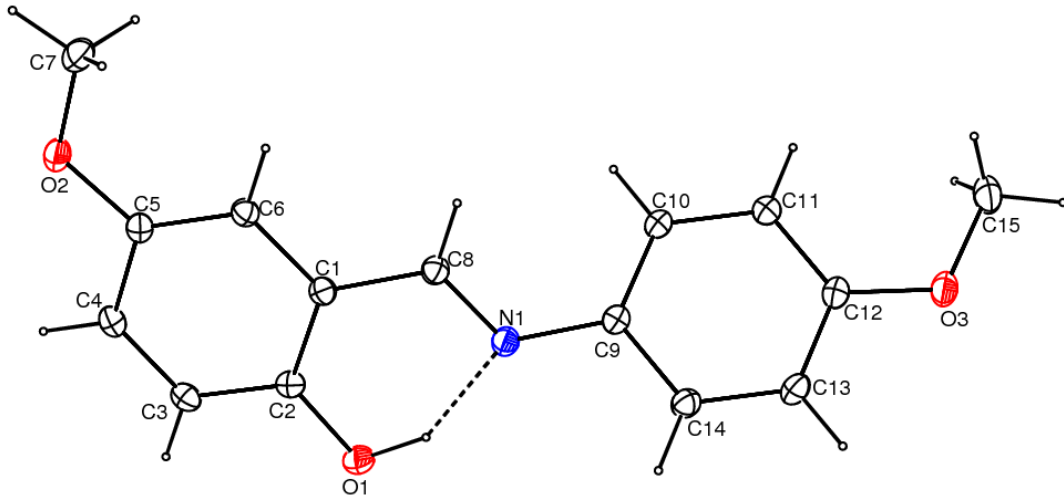


Şekil 7.1. (C₁₅H₁₅NO₃) molekülünün kimyasal yapısı

7.1.2. (C₁₅H₁₅NO₃) Bileşiğinin Moleküler ve Kristal Yapısı

Schiff bazlarında iki tip molekül içi hidrojen bağı bulunmaktadır. Bunlar keto-amin yapısında görülen (N–H···O) ve fenol-imin yapısındaki (N···H–O) hidrojen bağlarıdır. Bu çalışmamız göstermiştir ki Schiff bazı olan, “(E)-4-metoksi-2-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol” (C₁₅H₁₅NO₃), bileşiği fenol imin tautomerik formunda kristallenmiştir ve moleküldeki atomların elipsoidal çizimi Şekil 7.2.’de gösterilmiştir. Moleküle ait bağ uzunlukları, burulma açıları ve bağ açıları Çizelge 7.4.-5.-6.’da

verilmiştir. Molekül düzlemsel değildir ve iki benzen halkası arasındaki açı $44.23(3)^\circ$ 'dir. Schiff bazlarının termokromizm ve fotokromizm özellikleri moleküllerin düzlemsel olup olmamalarına bağlıdır, dolayısıyla “(E)-4-metoksi-2-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol” bileşiğinin fotokromik özelliğe sahip olabileceği söylenilebilir. Her iki benzen halkası yaklaşık olarak düzlemsel olup halkaların oluşturdukları düzlemlerdeki maksimum sapma değerleri $0.0079(9)$ Å ile C1 atomuna ve $0.0103(10)$ Å ile C13 atomuna aittir. Yapının tautomerizasyonunu belirleyen N1–C9 [$1.416(2)$ Å], C2–O1 [$1.352(2)$ Å] ve C1–C8 [$1.451(2)$ Å] bağ uzunlukları tekli bağ değerindeyken N1=C8 [$1.280(2)$ Å] bağ uzunluğu tipik çift bağ karakterindedir. Bu bağ uzunlukları literatürle karşılaştırıldığında yapının fenol imin tautomerik formunda kristallendiği görülmektedir. İki benzen halkasını birbirine bağlayan C1–C8=N1–C9 burulma açısının değeri $173.1(1)^\circ$ 'dir.



Şekil 7.2. ($C_{15}H_{15}NO_3$) molekülünün Ortep3 şekli (H atomları, içi boş ve küresel olarak gösterilmiş ve adlandırılmamış, diğer atomlar %30 olasılıklı elipsoitlerle gösterilmiştir.) Kesikli çizgiler molekül içi hidrojen bağı göstermektedir

Çizelge 7.1.’de verilen moleküller arası C–H $\cdots$ O hidrojen bağları ve C–H $\cdots\pi$ etkileşimleri üç boyutlu polimerik yapı oluşumuna katkıda bulunmaktadır. Şekil 7.2.’de görülen fenol imin tautomerik formunun tipik özelliği olan molekül içi O1–H1 $\cdots$ N1 hidrojen bağı S(6) (Bernstein ve ark., 1995) halkası oluşturmaktadır. C10 atomuna bağlı H10 atomunun O1ⁱ (i = x, y, z+1) atomuyla etkileşimi sonucunda ortaya çıkan moleküller arası hidrojen bağı [001] doğrultusunda C(8) zinciri oluştururken C15

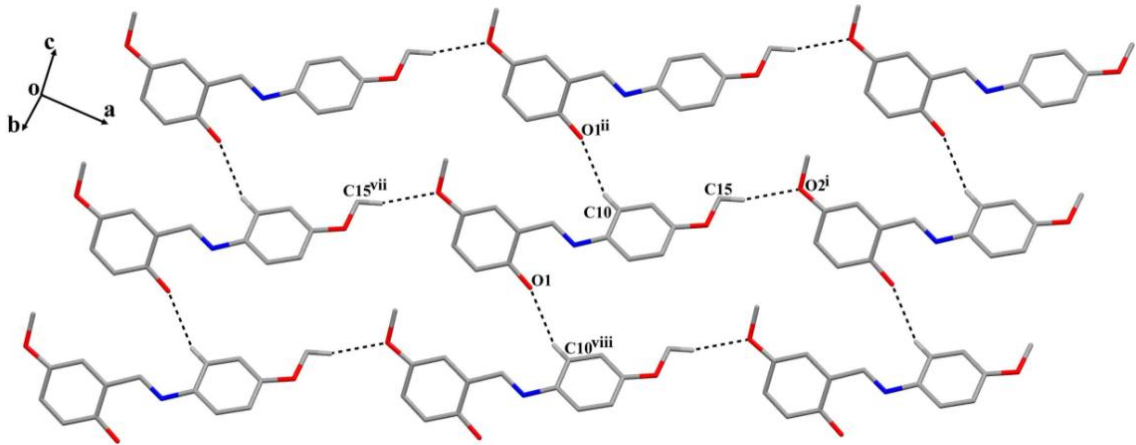
atomuna bağlı H15A atomunun O2ⁱⁱ (ii = x+1, y, z+1) atomuyla oluşturduğu moleküller arası hidrojen bağı da [101] doğrultusunda C(13) zinciri meydana getirmektedir. Şekil 7.3.'de görüldüğü gibi C(8) ve C(13) zincirlerinin birleşimi sonucunda *ac* düzlemi boyunca R₄⁴(34) halkaları oluşmaktadır.

Çizelge 7.1. (C₁₅H₁₅NO₃) molekülüne ait hidrojen bağları ve C–H··· π etkileşimleri geometrisi (Å, °)

D–H···A	D–H	H···A	D···A	D–H···A
O1–H1···N1	0.97(2)	1.69(2)	2.585(2)	150.5(2)
C10–H10···O1 ⁱ	0.93	2.59	3.422(2)	148.8
C15–H15A···O2 ⁱⁱ	0.96	2.49	3.412(2)	160.8
C3–H3···Cg1 ⁱⁱⁱ	0.93	2.79	3.481(2)	131.5
C8–H8···Cg2 ^{iv}	0.93	3.20	3.847(2)	127.6
C11–H11···Cg2 ^v	0.93	3.09	3.813(2)	136
C13–H13···Cg1 ^{vi}	0.93	3.24	3.913(2)	131

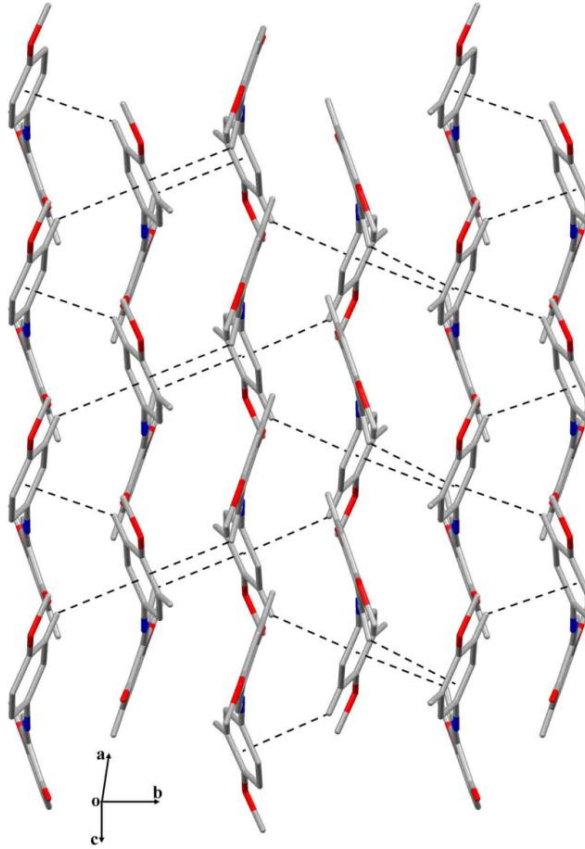
Simetri kodları: i = x, y, z+1; ii = x+1, y, z+1; iii = x, -y+1/2, z-3/2; iv = -x+1, -y+1, -z+1; v = x, -y+1/2, z-1/2; vi = -x+1, -y+1, -z

Cg1 = C1–C6 halkasının kütle merkezi; Cg2 = C9–C14 halkasının kütle merkezi



Şekil 7.3. C–H···O moleküller arası hidrojen bağlarının *ac* düzlemi boyunca oluşturduğu R₄⁴(34) halkalarının gösterimi (Etkileşimlerin daha net görülmesi için etkileşime yapmayan hidrojen atomları silinmiştir.) [Simetri kodları: i = x+1, y, z+1; ii = x, y, z+1; vii = x-1, y, z-1; viii = x, y, z-1]

Yapıda aynı zamanda dört tane moleküller arası C–H $\cdots\pi$ etkileşimi bulunmaktadır. Dört C–H $\cdots\pi$ etkileşiminin birleşmesi sonucunda $R_2^2(10)$ ve $R_2^2(16)$ halkaları oluşmakta ve bu halkaların kendini tekrarlamasıyla *bc* düzlemi boyunca zincir yapı meydana gelmektedir (Şekil 7.4.). C–H $\cdots\pi$ etkileşimlerine ait bilgiler Çizelge 7.1.'de verilmektedir.



Şekil 7.4. C–H $\cdots\pi$ etkileşimlerinin *bc* düzlemi boyunca oluşturduğu $R_2^2(10)$ ve $R_2^2(16)$ halkalarının gösterimi (Etkileşimlerin daha net görülmesi için etkileşme yapmayan hidrojen atomları silinmiştir.)

Çizelge 7.2. (C₁₅H₁₅NO₃) molekülüne ait kesirsel koordinatlar (Å) ve eşdeğer izotropik yer değiştirme parametreleri (Å²)

Atom	x	y	z	U _{eş}
C1	0.29466(9)	0.61623(9)	0.0987(2)	0.0489(3)
C2	0.29740(10)	0.64740(9)	-0.1033(2)	0.0520(3)
C3	0.21350(11)	0.66441(10)	-0.2257(2)	0.0583(3)
H3	0.2149	0.6852	-0.3595	0.070
C4	0.12855(10)	0.65079(10)	-0.1513(2)	0.0592(4)
H4	0.0730	0.6631	-0.2350	0.071
C5	0.12408(10)	0.61885(10)	0.0477(2)	0.0554(3)
C6	0.20676(9)	0.60123(9)	0.1711(2)	0.0519(3)
H6	0.2044	0.5792	0.3037	0.062
C7	0.02557(12)	0.57674(17)	0.3013(3)	0.0912(6)
H7A	-0.0401	0.5740	0.3208	0.137
H7B	0.0577	0.6187	0.4006	0.137
H7C	0.0526	0.5147	0.3179	0.137
C8	0.38070(9)	0.60449(9)	0.2365(2)	0.0513(3)
H8	0.3770	0.5899	0.3733	0.062
C9	0.54624(9)	0.61301(9)	0.3071(2)	0.0507(3)
C10	0.55429(10)	0.65171(10)	0.5012(2)	0.0578(3)
H10	0.5009	0.6754	0.5529	0.069
C11	0.64075(10)	0.65566(11)	0.6198(2)	0.0600(4)
H11	0.6455	0.6825	0.7497	0.072
C12	0.72022(9)	0.61944(9)	0.5442(2)	0.0552(3)
C13	0.71214(10)	0.57935(10)	0.3515(2)	0.0605(4)
H13	0.7650	0.5535	0.3017	0.073
C14	0.62669(9)	0.57736(10)	0.2330(2)	0.0582(4)
H14	0.6225	0.5519	0.1018	0.070
C15	0.82148(13)	0.66265(17)	0.8423(3)	0.0962(6)
H15A	0.8868	0.6597	0.8959	0.144
H15B	0.7844	0.6287	0.9313	0.144
H15C	0.8014	0.7274	0.8337	0.144
N1	0.46166(8)	0.61399(8)	0.17213(18)	0.0540(3)
O1	0.37950(8)	0.66297(8)	-0.18259(17)	0.0674(3)
H1	0.4280(15)	0.6431(15)	-0.075(3)	0.107(7)
O2	0.03505(7)	0.60994(10)	0.10470(17)	0.0793(4)
O3	0.80938(7)	0.62162(8)	0.64536(18)	0.0704(3)

Çizelge 7.3. (C₁₅H₁₅NO₃) molekülüne ait veriler ve arıtım değerleri

Kimyasal Formül	C ₁₅ H ₁₅ NO ₃
Kristal Rengi ve Biçimi	Sarı, prizma
Kristal Boyutları (mm)	0.47, 0.41, 0.17
Formül Ağırlığı (a.k.b.)	257.28
Kırınım Toplama Metodu	ω -taraması
X-Işını ve Dalga Boyu (Å)	MoK α , $\lambda = 0.71073$ Å
Veri Toplama Sıcaklığı	296 K
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	P2 ₁ /c
a (Å)	14.2603(8)
b (Å)	14.1478(6)
c (Å)	6.5745(3)
α (°)	90.00
β (°)	96.389(4)
γ (°)	90.00
Birim Hücre Hacmi (Å ³)	1318.18(11)
Birim Hücredeki Molekül Sayısı	4
Hesaplanan Yoğunluk (Mg.m ⁻³)	1.296
F ₀₀₀	544
Gözlenen Yansıma Sayısı	18097
Bağımsız Yansıma Sayısı	3046
Çizgisel Soğurma Katsayısı (mm ⁻¹)	0.09
h, k, l Aralığı	-18→18, -18→18, -8→8
Parametre Sayısı	176
S(F ²)	1.06
$\Delta\rho_{\text{maks}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å ⁻³)	0.12, -0.17
R _{int}	0.030
R	0.043
wR	0.117

Çizelge 7.4. ($C_{15}H_{15}NO_3$) molekülünün hidrojen atomu dışındaki atomlarına ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å)

Bağ Uzunlukları	X-Işınları	AM1	PM3	YFK
C1–C2	1.404(2)	1.404	1.407	1.420
C1–C6	1.406(2)	1.411	1.405	1.417
C1–C8	1.451(2)	1.465	1.462	1.446
C2–O1	1.352(2)	1.368	1.356	1.365
C2–C3	1.387(2)	1.417	1.412	1.406
C3–C4	1.370(2)	1.378	1.378	1.386
C4–C5	1.392(2)	1.413	1.410	1.410
C5–O2	1.396(2)	1.385	1.386	1.396
C5–C6	1.378(2)	1.388	1.388	1.388
C7–O2	1.396(2)	1.421	1.404	1.448
C8–N1	1.280(2)	1.292	1.300	1.305
C9–C10	1.382(2)	1.409	1.397	1.405
C9–C14	1.390(2)	1.417	1.404	1.410
C9–N1	1.416(2)	1.409	1.430	1.414
C10–C11	1.385(2)	1.391	1.390	1.398
C11–C12	1.386(2)	1.398	1.397	1.401
C12–O3	1.368(2)	1.380	1.379	1.389
C12–C13	1.381(2)	1.408	1.405	1.404
C15–O3	1.412(2)	1.422	1.406	1.451
C13–C14	1.372(2)	1.385	1.384	1.388

7.1.3. ($C_{15}H_{15}NO_3$) Bileşiğinin Kuramsal Çalışmaları Üzerine Tartışma

Gaz fazında hesap yapan kuramsal yöntemler, moleküller arası etkileşimleri ve moleküller arası kuvvetleri göz önüne almadığı için, geometri katı fazdaki deneysel geometriden farklı olabilmektedir. Çizelge 7.4., 7.5. ve 7.6.’da molekülün X-ışınları kırınımı yönteminden elde edilen bağ uzunlukları, bağ açıları ve burulma açıları, kuramsal yöntemlerle elde edilen değerlerle karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Görüldüğü gibi; hesaplanan bağ uzunlukları, deneysel bağ uzunluklarından daha uzundur çünkü kuramsal hesaplamalar gaz fazda izole edilmiş moleküle dayalı iken, deneysel sonuçlar katı fazda moleküle dayalıdır.

Çizelge 7.5. ($C_{15}H_{15}NO_3$) molekülünün hidrojen atomu dışındaki atomlarına ait seçilmiş burulma açıları ($^{\circ}$)

Burulma Açıları	X-Işınları	AM1	PM3	YFK
C6–C1–C2–O1	-179.8(1)	-179.9	-179.9	-179.7
C8–C1–C2–O1	3.7(2)	0.2	-0.1	0.1
C6–C1–C2–C3	1.2(1)	0.2	0.1	0.1
C8–C1–C2–C3	-175.3(1)	-179.8	179.9	179.9
O1–C2–C3–C4	-179.2(1)	179.9	179.9	179.8
C1–C2–C3–C4	-0.2(2)	-0.2	-0.1	-0.1
C2–C3–C4–C5	-0.6(2)	0.1	-0.1	-0.1
C3–C4–C5–O2	178.8(2)	179.9	179.9	-179.9
O2–C5–C6–C1	-177.5(2)	-179.9	-179.9	-179.9
C4–C5–C6–C1	0.7(2)	-0.1	0.1	0.1
C2–C1–C6–C5	-1.5(2)	-0.1	-0.1	-0.1
C8–C1–C6–C5	175.1(1)	179.9	-179.9	-179.9
C2–C1–C8–N1	-6.4(2)	-3.2	0.6	-0.3
C6–C1–C8–N1	177.2(1)	176.9	-179.6	179.4
C14–C9–C10–C11	0.4(2)	-0.2	-0.5	-1.3
N1–C9–C10–C11	-174.6(1)	-177.3	-177.7	-179.6
C9–C10–C11–C12	-0.7(2)	-0.3	-0.1	0.1
C10–C11–C12–O3	178.3(1)	-179.7	-179.7	-179.9
O3–C12–C13–C14	-177.1(1)	-179.9	-179.9	-179.6
C12–C13–C14–C9	-2.0(2)	-0.4	-0.5	-0.9
N1–C9–C14–C13	176.2(1)	177.8	178.2	-179.8
C1–C8–N1–C9	173.1(1)	179.3	-179.9	177.3
C10–C9–N1–C8	-36.3(2)	-30.2	-32.4	-27.5
C14–C9–N1–C8	148.7(1)	152.7	150.3	154.2
C6–C5–O2–C7	-2.7(2)	-1.2	-0.5	-0.2
C4–C5–O2–C7	178.9(1)	178.9	179.5	179.8
C13–C12–O3–C15	179.5(2)	179.4	179.2	179.9
C11–C12–O3–C15	0.8(2)	-0.5	-0.8	0.8

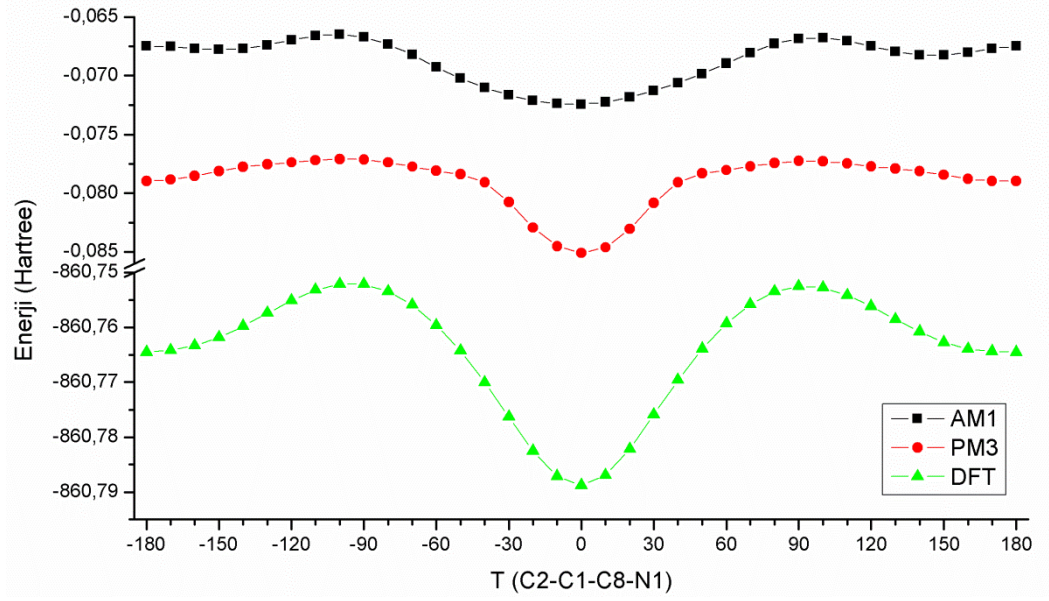
X-ışınlarından elde edilmiş yapı ile AM1, PM3 ve YFK yöntemleri ile optimize edilmiş yapılar arasındaki konformasyonel farklılığın en önemli sebebi iki benzen halkası arasındaki dihedral açı X-ışınlarında $44.23(3)^{\circ}$ olarak elde edilirken, AM1, PM3 ve YFK yöntemlerinde sırasıyla 32.33° , 30.47° ve 28.64° bulunmuştur. AM1 yönteminden elde edilen yapı, molekülün düzlemsel olmayan konformasyonuna en uygun sonucu vermektedir. Ayrıca burulma açılarındaki en büyük farklılık da C10–C9–N1–C8 burulma açısında gözlenmiştir. X-ışınları için bu değer $-36.3(2)^{\circ}$ iken AM1, PM3 ve YFK yöntemlerinde sırasıyla -30.2° , -32.4° ve 27.5° olarak bulunmuştur. Deneysel ve optimize edilmiş yapıları arasındaki farkların karelerinin ortalamasının karekökü (k.o.k.) AM1 için 0.047 Å , PM3 için 0.027 Å ve YFK için

0.024 Å olarak elde edilmiş ve YFK yönteminin deneysel sonuçlara en yakın konformasyonu sergilediği görülmüştür.

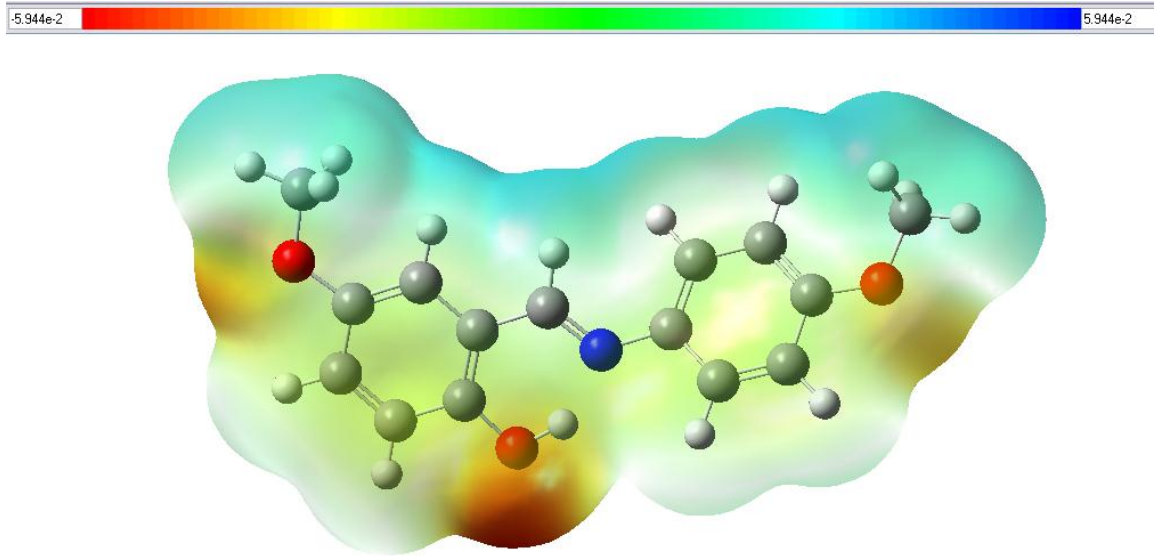
Bir molekülün kristal yapıda sahip olacağı konformasyonunu, serbest durumdaki en düşük enerjili konformasyonu ile moleküller arası etkileşmelerin rol oynadığı en iyi paketlenme durumu arasındaki bir uzlaşma belirler (Glusker ve ark., 1994). Dolayısıyla, molekülün deneysel olarak elde edilen molekül konformasyonu en düşük enerjili konformer olmayabilir, fakat konformasyonel analiz sürecinde de görüleceği gibi düşük enerjili konformerlerden bir tanesine karşılık gelir.

Çizelge 7.6. (C₁₅H₁₅NO₃) molekülünün hidrojen atomu dışındaki atomlarına ait seçilmiş bağ açıları (°)

Bağ Açıları	X-Işınları	AM1	PM3	YFK
C2-C1-C6	119.2(1)	118.7	119.2	119.3
C2-C1-C8	121.1(1)	125.1	122.9	120.7
C6-C1-C8	119.7(1)	116.2	117.9	119.9
O1-C2-C3	118.4(1)	113.7	115.6	118.9
O1-C2-C1	122.2(1)	125.9	124.1	121.5
C4-C3-C2	120.6(1)	120.4	120.1	120.3
C3-C4-C5	121.1(1)	119.3	119.7	120.6
O2-C5-C4	115.4(1)	114.4	113.5	115.2
C6-C5-C4	119.1(1)	120.7	120.8	119.9
C5-C6-C1	120.7(1)	120.4	119.9	120.3
N1-C8-C1	120.9(1)	123.7	119.3	121.8
C10-C9-C14	118.7(1)	118.4	120.1	118.7
C10-C9-N1	123.5(1)	123.8	123.2	123.8
C14-C9-N1	117.5(1)	117.7	116.5	117.5
C9-C10-C11	120.9(1)	121.1	120.1	120.8
C10-C11-C12	119.7(1)	119.5	119.5	119.7
O3-C12-C13	115.7(1)	114.9	113.9	115.6
O3-C12-C11	124.8(2)	124.7	125.4	124.4
C13-C12-C11	119.5(2)	120.4	120.6	119.9
C14-C13-C12	120.5(1)	119.7	119.6	119.9
C8-N1-C9	121.9(1)	121.9	123.4	123.3
C5-O2-C7	118.2(1)	116.1	117.3	118.3
C12-O3-C15	117.9(1)	116.2	117.5	118.9



Şekil 7.5. ($C_{15}H_{15}NO_3$) kristalinin AM1, PM3 ve YFT yöntemleri ile hesaplanan (C2-C1-C8-N1) burulma açısına bağlı enerji değişimleri



Şekil 7.6. ($C_{15}H_{15}NO_3$) molekülünün YFK hesaplarına göre çizdirilen elektrostatik potansiyel yüzeyi

Çizelge 7.7. ($C_{15}H_{15}NO_3$) kristalinin kuramsal yöntemlerle elde edilen toplam enerji, oluşum ısısı, elektronik enerji, kor-kor etkileşim enerjisi ve iyonizasyon potansiyeli

	AM1	PM3
Oluşum ısısı (kcal)	-45.1416	-53.0716
Toplam enerji (eV)	-3293.5401	-3050.1833
Elektronik enerji (eV)	-19642.1183	-19308.8293
Kor-kor etkileşim enerjisi (eV)	16348.5783	16258.6460
İyonizasyon potansiyeli (eV)	8.4558	8.4751

Çizelge 7.8. ($C_{15}H_{15}NO_3$) molekülüne ait YFK yöntemiyle hesaplanan Mulliken atomik yükleri (M.A.Y.)

Atom	M.A.Y.	Atom	M.A.Y.
C1	0.065296	H10	0.132441
C2	0.240437	C11	-0.152833
C3	-0.117642	H11	0.133138
H3	0.145690	C12	0.292719
C4	-0.116563	C13	-0.135880
H4	0.146671	H13	0.147451
C5	0.266742	C14	-0.118346
C6	-0.177721	H14	0.144655
H6	0.130666	C15	-0.171262
C7	-0.167490	H15A	0.172921
H7A	0.169454	H15B	0.149699
H7B	0.144631	H15C	0.150669
H7C	0.145518	N1	-0.584414
C8	0.090601	O1	-0.627473
H8	0.136131	O2	-0.564547
C9	0.199894	O3	-0.559479
C10	-0.120662	H1	0.408888

Çizelge 7.9. ($C_{15}H_{15}NO_3$) molekülüne ait dipol momentler

	x	y	z	Toplam moleküler dipol moment (Debye)
AM1	1.3999	4.0163	-0.1749	4.2569
PM3	1.8583	3.9464	0.0229	4.3621
YFK	2.1161	5.3378	-0.0970	5.7427

Sistemin enerjisinin $C2-C1-C8-N1$ burulma açısına bağlı değişimi incelendiğinde Şekil 7.5.'deki potansiyel enerji değişiminden de görüldüğü gibi AM1, PM3 ve YFK yöntemleri için minimum enerjili konformasyonun değeri sırasıyla -3.2° , 0.6° ve -0.3° olarak bulunmuştur. Bu burulma açısının deneysel değeri ise $-6.4(2)^\circ$ olarak elde edilmiştir. Dolayısıyla molekülün en düşük enerjili konformasyonda bulunduğu söylenilebilir. Üç teorik hesaplama içinde, iki maksimum nokta $\pm 90^\circ$ civarındadır. Maksimum ve minimumlar arasındaki büyük enerji bariyeri, bileşiğin güçlü bir $O-H\cdots N$ molekül içi hidrojen bağına sahip olduğunun göstergesidir.

Çizelge 7.7.'de ($C_{15}H_{15}NO_3$) molekülüne ait enerjiler verilmiştir. Burada verilen toplam enerji, sistemdeki tüm elektronlar ve çekirdekler arasındaki etkileşmelerin toplamıdır. Kor-kor etkileşim enerjisi, çekirdekler arasındaki elektrostatik etkileşmenin toplamıdır. Oluşum ısısı, toplam enerji ile atomik oluşum ısıları farkıdır. Elektronik enerji ise elektronlar arasındaki elektrostatik etkileşmenin toplamıdır. Oluşum ısısının her iki yöntemde de negatif değerler aldığı görülmektedir. Oluşum ısısı negatif değerler aldığı anda, bu bileşiğin elde edileceği kimyasal reaksiyonlar ekzotermik, pozitif değerler aldığı anda endotermik reaksiyonlar olarak adlandırılır. O halde ($C_{15}H_{15}NO_3$) kristalinin eldesi ekzotermik reaksiyonlarla gerçekleşmiştir. Yani dışarıya ısı enerjisi verilmiştir. Açığa çıkan ısı ne kadar büyükse, o bileşiğin sentezi o kadar kolay olur.

Moleküller arası etkileşmelerde, her bir moleküldeki atomların uzaydaki yönelmeleri ve moleküllerdeki atomik yük yoğunluğu ile elektrostatik özellikler etkili olduğundan dolayı ($C_{15}H_{15}NO_3$) molekülüne ait Mulliken yük analizleri ve elektrostatik potansiyel yüzeyi hesaplanmıştır. Çizelge 7.8.'de ($C_{15}H_{15}NO_3$) molekülüne ait Mulliken atomik yükleri verilmiştir.

Şekil 7.6.'da ($C_{15}H_{15}NO_3$) molekülüne ait elektrostatik potansiyel haritası verilmektedir. Bu haritada kırmızı ile belirtilen noktalar elektrostatik potansiyel enerjiye

ait negatif bölgeyi temsil ederken mavi ve beyaz renkler elektron yoğunluğu bakımından az, kısmi pozitif yüklerin bulunduğu bölgelerdir. Özellikle oksijen atomlarının elektronegatiflikleri fazla olduğundan elektron yoğunluğunun büyük kısmına sahiptirler.

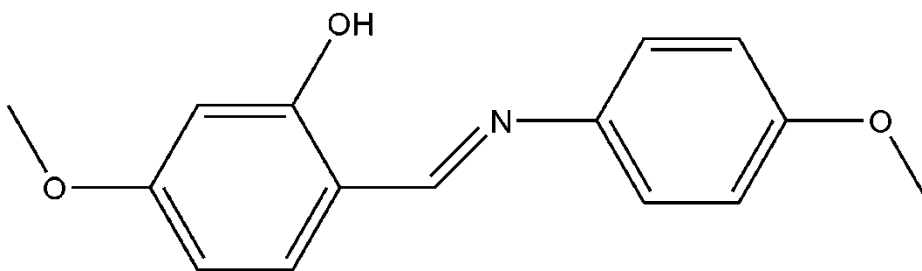
Bir molekülde, bir atomun diğer bir atoma göre daha elektronegatif olması durumunda, bağ elektronları elektronegatifliği fazla olan atom etrafında bulunur. Bu durumda bu molekül polar bir moleküldür. Elektronegatiflik, bir atomun, moleküldeki bağ elektronlarını kendine doğru çekme eğiliminin ölçüsü yani bağ elektronlarına sahip olma yeteneğidir. Kimyasal birleşmelerde, elektron kazanma eğilimi, elektron kaybetme eğiliminden büyük olan elemente elektronegatifdir denir. Bu ilgi, bağın doğası hakkında önemli bilgi verir.

Polar kovalent bağlarda bağı oluşturan atomların farklı elektronegatifliklerine sahip olmaları nedeniyle, bağ elektronlarının iki atom arasında farklı olarak dağılması dipol momente neden olur. Vektörel bir nicelik olan dipol moment moleküldeki yük farkının derecesini verir. Molekül bir bütün olarak elektrikçe nötraldir. Fakat molekülde elektrik yükü dağılımı asimetriktir. Dipol moment moleküler yük dağılımındaki asimetrinin bir ölçüsüdür ve üç boyutta bir vektör ile temsil edilir. Çizelge 7.9.'da, ($C_{15}H_{15}NO_3$) molekülüne ait AM1, PM3 ve YFK yöntemleriyle hesaplanmış toplam dipol momentlerin değerleri gösterilmiştir.

7.2. Bileşik II: (E)-5-metoksi-2-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol (C₁₅H₁₅NO₃) Kristali

7.2.1. (C₁₅H₁₅NO₃) Bileşiğinin Elde Edilmesi

(E)-5-metoksi-2-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol bileşiği 20 ml etanol içinde 4-metoksisalisilaldehit (0.5 g, 3.3 mmol) ve 20 ml etanol içinde 4-metoksianilin (0.41 g, 3.3 mmol) içeren solüsyonların geri soğutma altında karıştırılmasıyla hazırlandı. Bu reaksiyon karışımı 1 saat geri soğutma altında karıştırılarak etanolün yavaşça buharlaştırılmasıyla X-ışınları kırınımı analizi için uygun kristaller elde edildi (verim %71, erime noktası: 367-369 K). Bileşiğin kimyasal yapısı Şekil 7.7.'de görülmektedir.

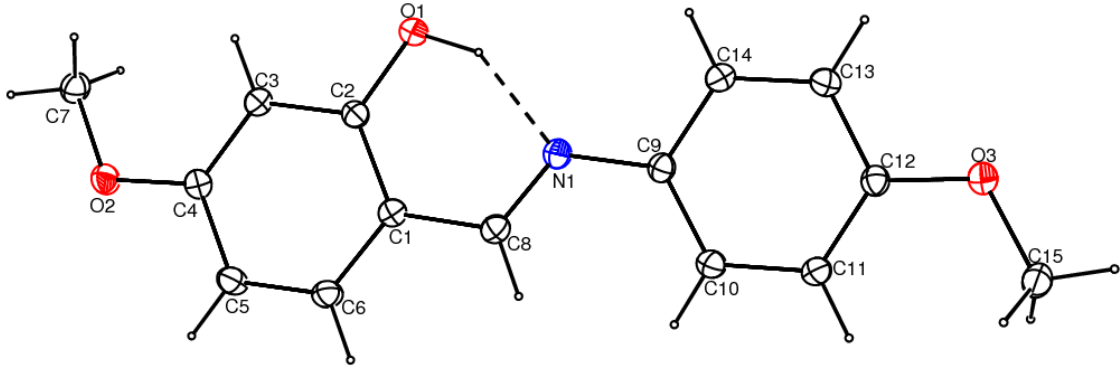


Şekil 7.7. (C₁₅H₁₅NO₃) molekülünün kimyasal yapısı

7.2.2. (C₁₅H₁₅NO₃) Bileşiğinin Moleküler ve Kristal Yapısı

(E)-5-metoksi-2-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol (C₁₅H₁₅NO₃), bileşiği fenol imin tautomerik formunda kristallenmiştir ve moleküldeki atomların elipsoidal çizimi Şekil 7.8.'de gösterilmiştir. Moleküle ait bağ uzunlukları, burulma açıları ve bağ açıları Çizelge 7.13., 7.14. ve 7.15.'de verilmiştir. Molekül yaklaşık olarak düzlemseldir ve iki benzen halkası arasındaki açı 6.41(12)°'dir. Schiff bazlarının termokromizm ve fotokromizm özellikleri moleküllerin düzlemsel olup olmamalarına bağlıdır dolayısıyla “(E)-5-metoksi-2-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol” bileşiğinin termokromik özelliğe sahip olabileceği söylenilebilir. Her iki benzen halkası yaklaşık olarak düzlemsel olup halkaların oluşturdukları düzlemlerdeki maksimum sapma değerleri 0.0013(14) Å ile C6 atomuna ve 0.0076(13) Å ile C10 atomuna aittir. İki benzen halkası arasındaki C1–C8–N1–C9 burulma açısının değeri 178.9(2)°'dir. Yapıdaki N1–C9 [1.414(2) Å], C1–

C8 [1.440(2) Å] ve C2–O1 [1.339(2) Å] bağ uzunlukları tekli bağ değerindeyken N1=C8 [1.281(2) Å] bağ uzunluğu çift bağ karakterindedir. Bu bağ uzunlukları da yapının fenol imin tautomerik formunda kristallendiğini göstermektedir.



Şekil 7.8. ($C_{15}H_{15}NO_3$) molekülünün Ortep3 şekli (H atomları, içi boş ve küresel olarak gösterilmiş ve adlandırılmamış, diğer atomlar %30 olasılıklı elipsoitlerle gösterilmiştir.) Kesikli çizgiler molekül içi hidrojen bağı göstermektedir

Çizelge 7.10.'da verilen moleküller arası C–H $\cdots$ O hidrojen bağları ve C–H $\cdots\pi$ etkileşimi iki boyutlu polimerik yapı oluşumuna katkıda bulunmaktadır. Şekil 7.8.'de görülen fenol imin tautomerik formunun tipik özelliği olan molekül içi O1–H1 $\cdots$ N1 hidrojen bağı S(6) halkası oluşturmaktadır. C7 atomuna bağlı H7C atomunun O1ⁱ (i = 1-x, 1-y, 2-z) atomuyla oluşturduğu moleküller arası hidrojen bağı (1/2, 1/2, 1) merkezli sentrosimetrik R₂²(14) halkası oluşturmaktadır. Oluşan R₂²(14) halkası, halka merkezi (n+1/2, 1/2, n+1) (n = sıfır veya tamsayı) formülüne bağlı olacak şekilde [101] doğrultusunda kendini tekrarlamaktadır. Bununla birlikte C15 atomuna bağlı H15A atomunun O2ⁱⁱ (ii = x-1, y, z-1) atomuyla oluşturduğu moleküller arası hidrojen bağı da [101] doğrultusunda C(14) zinciri meydana getirmektedir. Sonuç olarak Şekil 7.9.'da görüldüğü gibi moleküller arası C–H $\cdots$ O hidrojen bağlarının birleşimi sonucunda [101] doğrultusunda tekrarlanan R₂²(14) ve R₄⁴(30) halkaları oluşmaktadır.

Yapıda aynı zamanda kuvvetli bir moleküller arası C–H $\cdots\pi$ etkileşimi bulunmaktadır. C10–H10 $\cdots$ Cg1ⁱⁱⁱ (iii = x, 3/2-y, z-1/2) etkileşiminin [001] doğrultusunda kendini tekrarlamasıyla C(7) zinciri oluşmaktadır (Şekil 7.10.). Aynı zamanda C–H $\cdots$ O hidrojen bağları ve C–H $\cdots\pi$ etkileşimlerinin birleşimi sonucunda

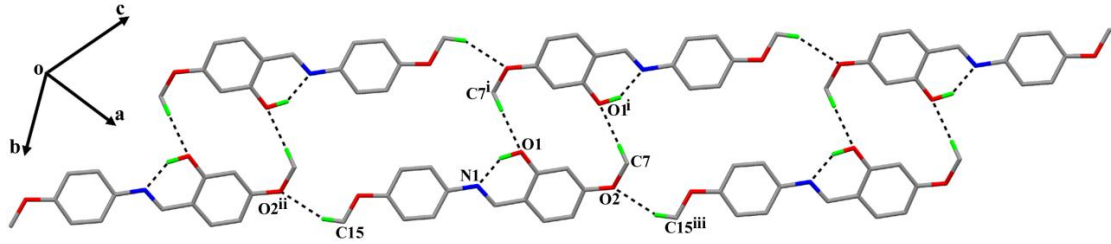
$R_4^4(31)$ halkaları meydana gelmektedir. C–H $\cdots\pi$ etkileşimine ait bilgiler Çizelge 7.10.'da verilmektedir.

Çizelge 7.10. ($C_{15}H_{15}NO_3$) molekülüne ait hidrojen bağları ve C–H $\cdots\pi$ etkileşimleri geometrisi (Å, °)

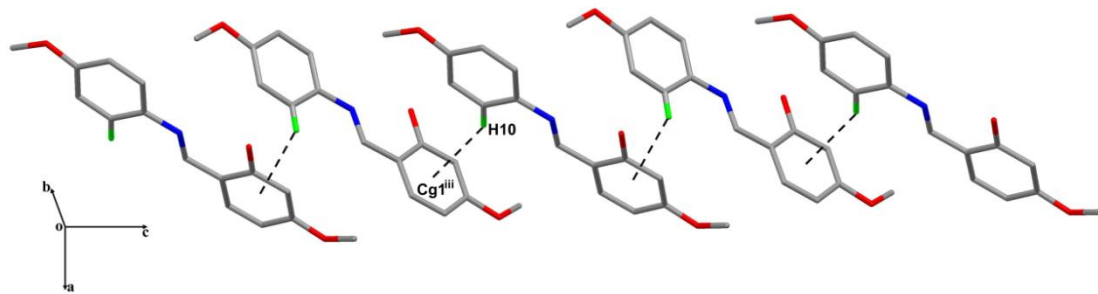
D–H $\cdots$ A	D–H	H $\cdots$ A	D $\cdots$ A	D–H $\cdots$ A
C7–H7C $\cdots$ O1 ⁱ	0.96	2.58	3.526(3)	170
C15–H15A $\cdots$ O2 ⁱⁱ	0.96	2.53	3.410(3)	152
O1–H1 $\cdots$ N1	0.97(3)	1.72(3)	2.590(2)	146(2)
C10–H10 $\cdots$ Cg1 ⁱⁱⁱ	0.93	2.989	3.781(2)	144.01

Simetri kodları: i = -x+1, -y+1, -z+2; ii = x-1, y, z-1; iii = x, 3/2-y, z-1/2

Cg1 = C1–C6 halkasının kütle merkezi



Şekil 7.9. C–H $\cdots$ O hidrojen bağlarının [101] doğrultusu boyunca oluşturduğu $R_2^2(14)$ ve $R_4^4(30)$ halkalarının gösterimi (Etkileşimlerin daha net görülmesi için etkileşme yapmayan hidrojen atomları silinmiştir.) [Simetri kodları: i = 1-x, 1-y, 2-z; ii = x-1, y, z-1; iii = x+1, y, z+1]



Şekil 7.10. C–H $\cdots\pi$ etkileşiminin [001] doğrultusu boyunca oluşturduğu C(7) zincirinin gösterimi (Etkileşimlerin daha net görülmesi için etkileşme yapmayan hidrojen atomları silinmiştir.) [Simetri kodu: iii = x, 3/2-y, z-1/2]

Çizelge 7.11. ($C_{15}H_{15}NO_3$) molekülüne ait kesirsel koordinatlar ($\text{\AA}$) ve eşdeğer izotropik yer değiştirme parametreleri ($\text{\AA}^2$)

Atom	x	y	z	$U_{\text{eş}}$
C1	0.64274(19)	0.64112(17)	0.76239(13)	0.0536(4)
C2	0.60331(19)	0.54749(17)	0.83306(13)	0.0524(4)
C3	0.67862(19)	0.53395(18)	0.92754(13)	0.0572(5)
H3	0.6528	0.4721	0.9739	0.069
C4	0.79183(19)	0.61224(17)	0.95265(13)	0.0553(4)
C5	0.8321(2)	0.70503(19)	0.88382(16)	0.0654(5)
H5	0.9088	0.7574	0.9009	0.078
C6	0.7577(2)	0.71784(19)	0.79134(15)	0.0654(5)
H6	0.7846	0.7801	0.7458	0.079
C7	0.8542(2)	0.4990(2)	1.10781(15)	0.0705(5)
H7A	0.9171	0.5056	1.1684	0.106
H7B	0.8750	0.4235	1.0708	0.106
H7C	0.7578	0.4964	1.1280	0.106
C8	0.5657(2)	0.65776(18)	0.66420(14)	0.0579(5)
H8	0.5955	0.7193	0.6191	0.070
C9	0.37909(19)	0.60683(17)	0.54179(12)	0.0527(4)
C10	0.4150(2)	0.68845(18)	0.46365(14)	0.0607(5)
H10	0.4974	0.7362	0.4719	0.073
C11	0.3301(2)	0.69982(18)	0.37359(13)	0.0591(5)
H11	0.3554	0.7558	0.3224	0.071
C12	0.20859(19)	0.62898(18)	0.35902(13)	0.0557(4)
C13	0.1731(2)	0.5449(2)	0.43573(14)	0.0663(5)
H13	0.0920	0.4957	0.4265	0.080
C14	0.2574(2)	0.53422(19)	0.52523(14)	0.0633(5)
H14	0.2326	0.4772	0.5758	0.076
C15	0.1476(2)	0.7231(2)	0.19543(15)	0.0743(6)
H15A	0.0761	0.7178	0.1399	0.112
H15B	0.2388	0.7050	0.1695	0.112
H15C	0.1482	0.8064	0.2242	0.112
N1	0.45739(17)	0.59041(15)	0.63712(11)	0.0565(4)
O1	0.49455(16)	0.46955(14)	0.81042(11)	0.0706(4)
H1	0.449(3)	0.495(3)	0.745(2)	0.113(9)
O2	0.87304(15)	0.60540(14)	1.04271(10)	0.0698(4)
O3	0.11727(15)	0.63406(14)	0.27376(10)	0.0694(4)

Çizelge 7.12. (C₁₅H₁₅NO₃) kristaline ait veriler ve arıtım değerleri

Kimyasal Formül	C ₁₅ H ₁₅ NO ₃
Kristal Rengi ve Biçimi	Sarı, prizma
Kristal Boyutları (mm)	0.33, 0.25, 0.19
Formül Ağırlığı (a.k.b.)	257.28
Kırınım Toplama Metodu	ω -taraması
X – Işını ve Dalga Boyu (Å)	MoK $_{\alpha}$, $\lambda = 0.71073$ Å
Veri Toplama Sıcaklığı	296 K
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	P2 ₁ /c
a (Å)	9.4361(6)
b (Å)	10.6212(5)
c (Å)	12.9338(9)
α (°)	90
β (°)	93.064(5)
γ (°)	90
Birim Hücredeki Molekül Sayısı	1294.41(14)
Birim Hücredeki Molekül Sayısı	4
Hesaplanan Yoğunluk (Mg.m ⁻³)	1.320
F ₀₀₀	544
Gözlenen Yansıma Sayısı	9589
Bağımsız Yansıma Sayısı	2682
Çizgisel Soğurma Katsayısı (mm ⁻¹)	0.09
h, k, l Aralığı	-11→11, -13→13, -16→16
Parametre Sayısı	177
S(F ²)	1.03
$\Delta\rho_{\text{maks}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å ⁻³)	0.17, -0.14
R _{int}	0.116
R	0.051
wR ₂	0.148

Çizelge 7.13. ($C_{15}H_{15}NO_3$) molekülünün hidrojen atomu dışındaki atomlarına ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å)

Bağ Uzunluğu	X-Işınları	AM1	PM3	YFK
C1–C6	1.392(3)	1.410	1.404	1.415
C1–C2	1.414(2)	1.409	1.413	1.426
C1–C8	1.440(2)	1.462	1.455	1.441
C2–O1	1.339(2)	1.365	1.353	1.360
C2–C3	1.388(2)	1.412	1.407	1.402
C3–C4	1.379(3)	1.391	1.391	1.395
C4–O2	1.362(2)	1.377	1.376	1.384
C4–C5	1.394(3)	1.413	1.411	1.412
C5–C6	1.361(3)	1.380	1.379	1.382
C7–O2	1.426(3)	1.425	1.407	1.454
C8–N1	1.281(2)	1.293	1.303	1.307
C9–C10	1.387(2)	1.409	1.398	1.405
C9–C14	1.390(3)	1.416	1.403	1.410
C9–N1	1.414(2)	1.409	1.430	1.414
C10–C11	1.383(3)	1.391	1.388	1.388
C11–C12	1.376(3)	1.398	1.398	1.404
C12–O3	1.364(2)	1.380	1.379	1.390
C12–C13	1.389(3)	1.407	1.405	1.401
C13–C14	1.374(3)	1.385	1.385	1.398
C15–O3	1.426(2)	1.422	1.406	1.451

7.2.3. ($C_{15}H_{15}NO_3$) Bileşiğinin Kuramsal Çalışmaları Üzerine Tartışma

Çizelge 7.13., 7.14. ve 7.15.'da molekülün X-ışınları kırınımı yönteminden elde edilen bağ uzunlukları, bağ açıları ve burulma açıları, kuramsal yöntemlerle elde edilen değerlerle karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Görüldüğü gibi; hesaplanan bağ uzunlukları, deneysel bağ uzunluklarından daha uzundur çünkü kuramsal hesaplamalar gaz fazda izole edilmiş moleküle dayalı iken, deneysel sonuçlar katı fazda moleküle dayalıdır. Konformasyonel farklılıkların diğer bir kaynağı da benzen halkalarının birbirlerine göre yönelimidir. İki benzen halkası arasındaki dihedral açı X-ışınlarından $6.41(12)^\circ$ olarak elde edilirken, AM1, PM3 ve YFK yöntemlerinde sırasıyla 31.7° , 0.2° ve 29.3° 'dir. Ayrıca burulma açılarındaki en büyük farklılık da C3-C4-O2-C7 burulma açısında gözlenmiştir. X-ışınları için bu değer $10.2(3)^\circ$ iken AM1, PM3 ve YFK yöntemlerinde sırasıyla -0.1° , -0.1° ve 0.2° olarak bulunmuştur. X-ışınlarından elde edilen yapı ile optimize edilmiş yapı karşılaştırıldığında atomik konumlar arasındaki

farkın k.o.k. değerleri AM1 için 0.026 Å, PM3 için 0.011 Å ve YFK için 0.018 Å dur. Bu sonuca göre, PM3 yöntemiyle optimize edilmiş yapının deneysel sonuçlara en yakın konformasyonu sergilediğini söyleyebiliriz.

Çizelge 7.14. (C₁₅H₁₅NO₃) molekülünün hidrojen atomu dışındaki atomlarına ait seçilmiş burulma açıları (°)

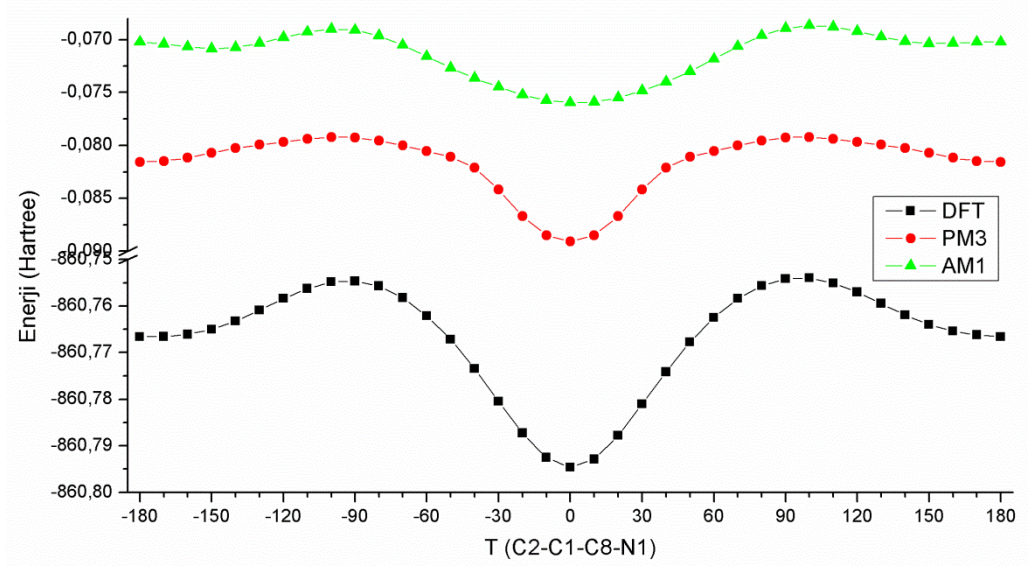
Burulma Açıları	X-Işınları	AM1	PM3	YFK
C6-C1-C2-O1	-179.5(2)	179.9	179.9	179.6
C8-C1-C2-O1	1.2(3)	-0.1	-0.1	-0.2
C6-C1-C2-C3	-0.3(3)	-0.1	-0.1	-0.2
C8-C1-C2-C3	-179.5(2)	179.8	-179.9	179.9
O1-C2-C3-C4	179.5(2)	-179.8	-179.9	-179.7
C1-C2-C3-C4	0.2(3)	0.1	0.1	0.1
C2-C3-C4-O2	-179.2(2)	179.9	-179.9	179.9
C2-C3-C4-C5	-0.2(3)	-0.1	-0.1	0.1
O2-C4-C5-C6	179.4(2)	179.9	179.9	-179.9
C3-C4-C5-C6	0.3(3)	-0.1	0.1	-0.1
C4-C5-C6-C1	-0.3(3)	-0.1	-0.1	-0.1
C8-C1-C6-C5	179.6(2)	-179.9	179.9	-179.9
C6-C1-C8-N1	-178.2(2)	-177.9	-179.9	-179.4
C2-C1-C8-N1	1.1(3)	2.1	0.1	0.4
C14-C9-C10-C11	1.9(3)	0.2	-0.1	1.3
N1-C9-C10-C11	-178.8(2)	177.2	179.9	179.9
C9-C10-C11-C12	-0.8(3)	0.3	0.1	0.8
C10-C11-C12-O3	179.3(2)	179.7	-179.9	179.6
C10-C11-C12-C13	-0.6(3)	-0.4	0.1	0.4
O3-C12-C13-C14	-179.1(2)	179.9	179.9	-179.9
N1-C9-C14-C13	178.9(2)	-177.7	-179.9	179.6
C1-C8-N1-C9	178.9(2)	-179.2	179.9	-177.2
C10-C9-N1-C8	5.5(3)	30.6	0.1	27.9
C14-C9-N1-C8	-175.2(2)	-152.3	-179.9	-153.8
C3-C4-O2-C7	10.2(3)	-0.1	-0.1	0.2
C5-C4-O2-C7	-168.8(2)	179.9	179.9	-179.9
C11-C12-O3-C15	-2.4(3)	0.3	-0.3	-0.6
C13-C12-O3-C15	177.5(2)	-179.6	179.7	-179.8

Çizelge 7.15. ($C_{15}H_{15}NO_3$) molekülünün hidrojen atomu dışındaki atomlarına ait seçilmiş bağ açıları ($^{\circ}$)

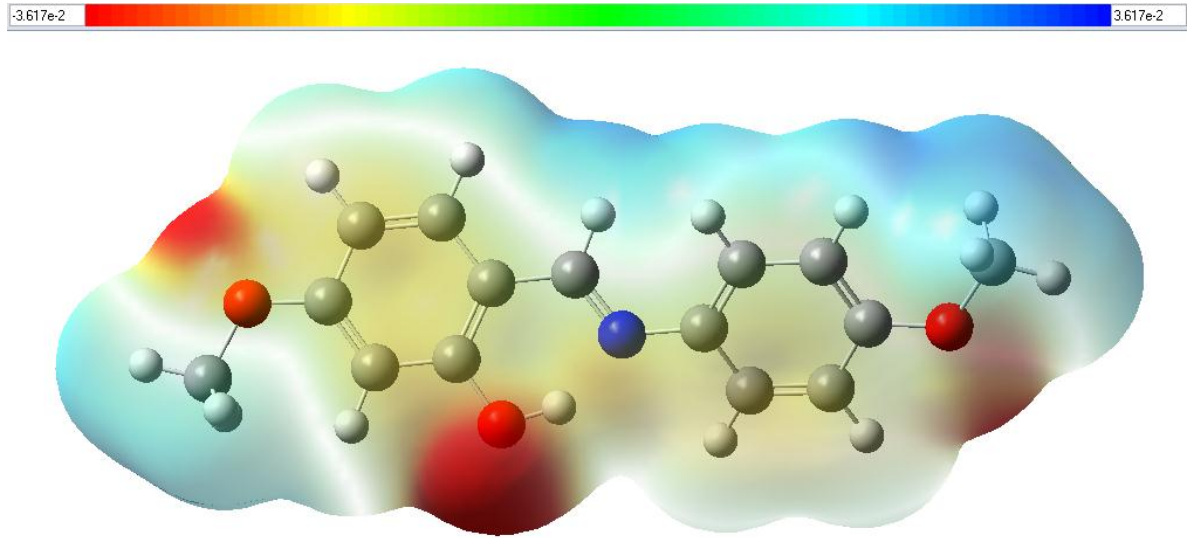
Bağ Açıları	X-Işınları	AM1	PM3	YFK
C6–C1–C2	117.8(2)	118.1	118.6	118.1
C6–C1–C8	120.9(2)	116.7	118.5	121.1
C2–C1–C8	121.2(2)	125.1	122.7	120.7
O1–C2–C3	118.6(2)	113.6	115.5	118.6
O1–C2–C1	121.2(2)	125.4	123.7	120.8
C3–C2–C1	120.1(2)	120.8	120.7	120.5
C4–C3–C2	119.9(2)	119.2	118.9	119.5
O2–C4–C3	124.3(2)	124.3	125.2	123.8
O2–C4–C5	115.1(2)	114.8	113.7	115.1
C6–C5–C4	119.1(2)	119.1	119.3	119.1
C5–C6–C1	122.4(2)	121.9	121.3	121.6
N1–C8–C1	122.1(2)	123.8	119.6	121.7
C10–C9–C14	117.8(2)	119.3	120.2	118.6
C10–C9–N1	125.2(2)	123.8	122.9	123.8
C14–C9–N1	117.1(2)	117.7	116.8	117.5
O3–C12–C11	125.1(2)	124.7	125.4	124.4
O3–C12–C13	115.9(2)	114.9	113.9	115.6
C11–C12–C13	118.9(2)	120.4	120.7	119.9
C8–N1–C9	122.8(2)	121.9	122.2	123.3
C4–O2–C7	117.7(2)	116.3	117.7	118.8
C12–O3–C15	117.3(2)	116.2	117.6	118.8

Çizelge 7.16. ($C_{15}H_{15}NO_3$) kristalinin kuramsal yöntemlerle elde edilen toplam enerji, oluşum ısısı, elektronik enerji, kor-kor etkileşim enerjisi ve iyonizasyon potansiyeli

	AM1	PM3
Oluşum ısısı (kcal)	-47.3640	-55.6061
Toplam enerji (eV)	-3293.6364	-3050.2932
Elektronik enerji (eV)	-19542.8261	-19245.8488
Kor-kor etkileşim enerjisi (eV)	16249.1897	16195.5556
İyonizasyon potansiyeli (eV)	8.4493	8.4826



Şekil 7.11. ($C_{15}H_{15}NO_3$) kristalinin AM1, PM3 ve YFT yöntemleri ile hesaplanan (C2-C1-C8-N1) burulma açısına bağlı enerji değişimleri



Şekil 7.12. ($C_{15}H_{15}NO_3$) molekülünün YFK hesaplarına göre çizdirilen elektrostatik potansiyel yüzeyi

Çizelge 7.17. ($C_{15}H_{15}NO_3$) molekülüne ait YFK yöntemiyle hesaplanan Mulliken atomik yükleri (M.A.Y.)

Atom	M.A.Y.	Atom	M.A.Y.
C1	0.077397	H10	0.132206
C2	0.224191	C11	-0.152934
C3	-0.126660	H11	0.132316
H3	0.144395	C12	0.291659
C4	0.285838	C13	-0.136248
C5	-0.129524	H13	0.145742
H5	0.139600	C14	-0.119837
C6	-0.174681	H14	0.142198
H6	0.131075	C15	-0.170691
C7	-0.172869	H15A	0.171777
H7A	0.171106	H15B	0.149949
H7B	0.156428	H15C	0.149286
H7C	0.156479	N1	-0.599113
C8	0.094669	O1	-0.626710
H8	0.138756	H1	0.411749
C9	0.204951	O2	-0.559396
C10	-0.122727	O3	-0.560378

Çizelge 7.18. ($C_{15}H_{15}NO_3$) molekülüne ait dipol momentler

	x	y	z	Toplam moleküler dipol moment (Debye)
AM1	-0.4722	-1.9784	0.2678	2.0515
PM3	-1.3380	2.0181	0.0066	2.4214
YFK	1.0711	2.4369	0.3431	2.6839

Sistemin enerjisinin C2–C1–C8–N1 burulma açısına bağlı değişimi incelendiğinde Şekil 7.11.’deki potansiyel enerji değişiminden de görüldüğü gibi AM1, PM3 ve YFK yöntemleri için minimum enerjili konformasyonun değeri sırasıyla 2.1°, 0.1° ve 0.4° olarak bulunmuştur. Bu burulma açısının deneysel değeri ise 1.1(3)° olarak elde edilmiştir. Dolayısıyla molekülün en düşük enerjili konformasyonda bulunduğu

söylenilebilir. Üç teorik hesaplama içinde, iki maksimum nokta $\pm 90^\circ$ civarındadır. Maksimum ve minimumlar arasındaki büyük enerji bariyeri, bileşiğin güçlü bir O–H...N molekül içi hidrojen bağına sahip olduğunun göstergesidir.

Çizelge 7.16.'da ($C_{15}H_{15}NO_3$) molekülüne ait enerjiler verilmiştir. Burada verilen toplam enerji, sistemdeki tüm elektronlar ve çekirdekler arasındaki etkileşmelerin toplamıdır. Kor-kor etkileşim enerjisi, çekirdekler arasındaki elektrostatik etkileşmenin toplamıdır. Oluşum ısısı, toplam enerji ile atomik oluşum ısıları farkıdır. Elektronik enerji ise elektronlar arasındaki elektrostatik etkileşmenin toplamıdır. Oluşum ısısının her iki yöntemde de negatif değerler aldığı görülmektedir. O halde ($C_{15}H_{15}NO_3$) kristalinin eldesi ekzotermik reaksiyonlarla gerçekleşmiştir. Yani dışarıya ısı enerjisi verilmiştir.

Çizelge 7.17.'de ($C_{15}H_{15}NO_3$) molekülüne ait Mulliken atomik yükleri verilmiştir. Mulliken yönteminde, atomun tipi ve elektronegatiflik gibi fiziksel özellikler hesaplanırken göz önüne alınmadığından dolayı oldukça kaba sonuçlar vermektedir. Mulliken popülasyon analizi, Gaussian programının kullandığı, molekül üzerindeki toplam yükü moleküldeki atomlar üzerinde keyfi olarak dağıtan bir programdır (Forresman ve Frish, 1996).

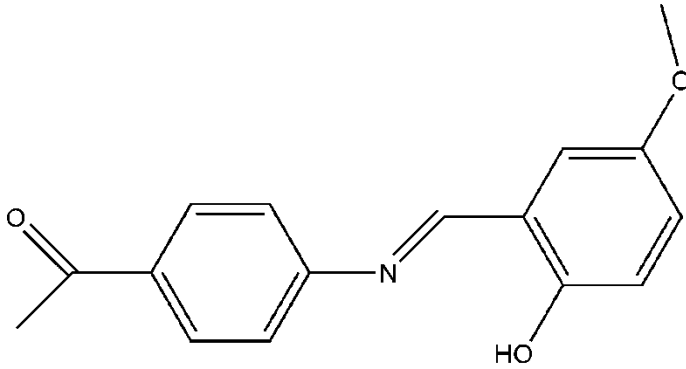
Şekil 7.12.'de ($C_{15}H_{15}NO_3$) molekülüne ait elektrostatik potansiyel haritası verilmektedir. Bu haritada kırmızı ile belirtilen noktalar elektrostatik potansiyel enerjiye ait negatif bölgeyi temsil ederken mavi ve beyaz renkler elektron yoğunluğu bakımından az, kısmi pozitif yüklerin bulunduğu bölgelerdir. Şekilden de görüldüğü gibi özellikle oksijen atomlarının elektronegatiflikleri fazla olduğundan elektron yoğunluğunun büyük kısmına sahiptirler. Elektronegatiflik, bir atomun, moleküldeki bağ elektronlarını kendine doğru çekme eğiliminin ölçüsü yani bağ elektronlarına sahip olma yeteneğidir. Kimyasal birleşmelerde, elektron kazanma eğilimi, elektron kaybetme eğiliminden büyük olan elemente elektronegatifdir denir. Bu ilgi, bağın doğası hakkında önemli bilgi verir.

Çizelge 7.18.'de ise ($C_{15}H_{15}NO_3$) molekülüne ait AM1, PM3 ve YFK yöntemleriyle hesaplanmış toplam dipol momentlerin değerleri gösterilmiştir.

7.3. Bileşik III; (E)-1-[4-(2-hidroksi-5-metoksibenzildenamino)fenil]etanon (C₁₆H₁₅NO₃) Kristali

7.3.1. (C₁₆H₁₅NO₃) Bileşiğinin Elde Edilmesi

(E)-1-[4-(2-hidroksi-5-metoksibenzildenamino)fenil]etanon bileşiği 20 ml etanol içinde 2-hidroksi-5-metoksibenzaldehyt (0.5 g, 3.3 mmol) ve 20 ml etanol içinde 4-asetilanilin (0.45 g, 3.3 mmol) içeren solüsyonların geri soğutma altında karıştırılmasıyla hazırlandı. Bu reaksiyon karışımı 1 saat geri soğutma altında karıştırılarak etanolün yavaşça buharlaştırılmasıyla X-ışınları kırınımı analizi için uygun kristaller elde edildi (verim %76; erime noktası: 429-430 K). Bileşiğin kimyasal yapısı Şekil 7.13.'de görülmektedir.

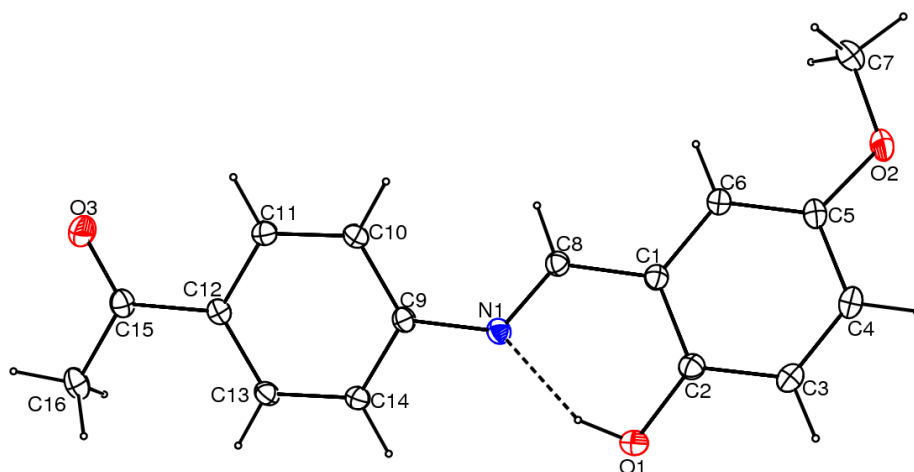


Şekil 7.13. (C₁₆H₁₅NO₃) molekülünün kimyasal yapısı

7.3.2. (C₁₆H₁₅NO₃) Bileşiğinin Moleküler ve Kristal Yapısı

Bu çalışmamız göstermiştir ki Schiff bazı olan, “(E)-1-[4-(2-hidroksi-5-metoksibenzildenamino)fenil]etanon” (C₁₆H₁₅NO₃), bileşiği fenol imin tautomerik formunda kristallenmiştir ve moleküldeki atomların elipsoidal çizimi Şekil 7.14.’de gösterilmiştir. Moleküle ait bağ uzunlukları, burulma açıları ve bağ açıları Çizelge 7.22., 7.23. ve 7.24.’de verilmiştir. Molekül düzlemsel değildir ve iki benzen halkası arasındaki açı 25.07(3)°’dir. Schiff bazlarının termokromizm ve fotokromizm özellikleri moleküllerin düzlemsel olup olmamalarına bağlıdır dolayısıyla “(E)-1-[4-(2-hidroksi-5-metoksibenzildenamino)fenil]etanon” bileşiğinin fotokromik özelliğe sahip olabileceği söylenilebilir. Her iki benzen halkası yaklaşık olarak düzlemsel olup halkaların

oluşturdukları düzlemlerdeki maksimum sapma değerleri 0.0063(5) Å ile C1 atomuna ve 0.072(8) Å ile C13 atomuna aittir. Yapının tautomerizasyonunu belirleyen N1–C9 [1.4126(16) Å], C2–O1 [1.3469(16) Å] ve C1–C8 [1.4476(16) Å] bağ uzunlukları tekli bağ değerindeyken N1=C8 [1.2814(16) Å] bağ uzunluğu tipik çift bağ karakterindedir. Bu bağ uzunlukları literatürle karşılaştırıldığında yapının fenol imin tautomerik formunda kristallendiği görülmektedir. İki benzen halkasını birbirine bağlayan C1–C8–N1–C9 burulma açısının değeri -179.95(10)°'dir.



Şekil 7.14. ($C_{16}H_{15}NO_3$) molekülünün Ortep3 şekli (H atomları, içi boş ve küresel olarak gösterilmiş ve adlandırılmamış, diğer atomlar %30 olasılıklı elipsoitlerle gösterilmiştir.) Kesikli çizgiler molekül içi hidrojen bağı göstermektedir

Çizelge 7.19. ($C_{16}H_{15}NO_3$) molekülüne ait hidrojen bağları ve C–H $\cdots\pi$ etkileşimleri geometrisi (Å, °)

D–H $\cdots$ A	D–H	H $\cdots$ A	D $\cdots$ A	D–H $\cdots$ A
O1–H1 $\cdots$ N1	0.874(15)	1.760(16)	2.5767(14)	154.7(2)
C6–H6 $\cdots$ O3 ⁱ	0.93	2.45	3.3398(17)	160.7
C16–H16C $\cdots$ Cg1 ⁱⁱ	0.96	2.68	3.5497(16)	149.6

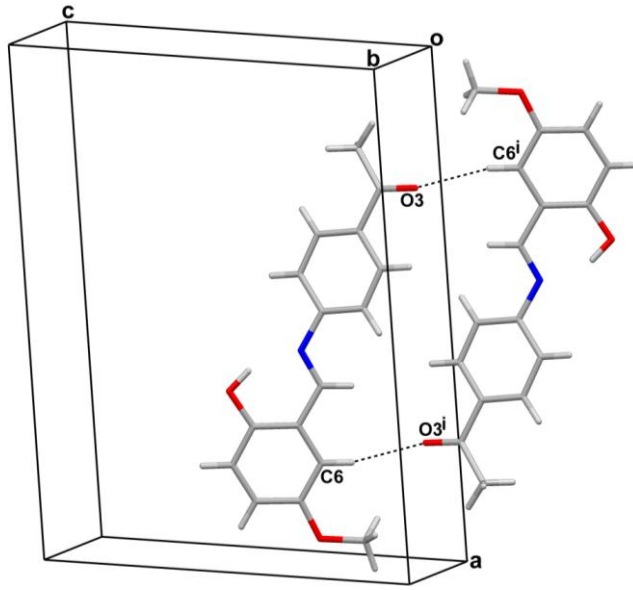
Simetri kodları: i = 1-x, 1-y, -z; ii = 1-x, y-1/2, 1/2-z

Cg1 = C1-C6 halkasının kütle merkezi

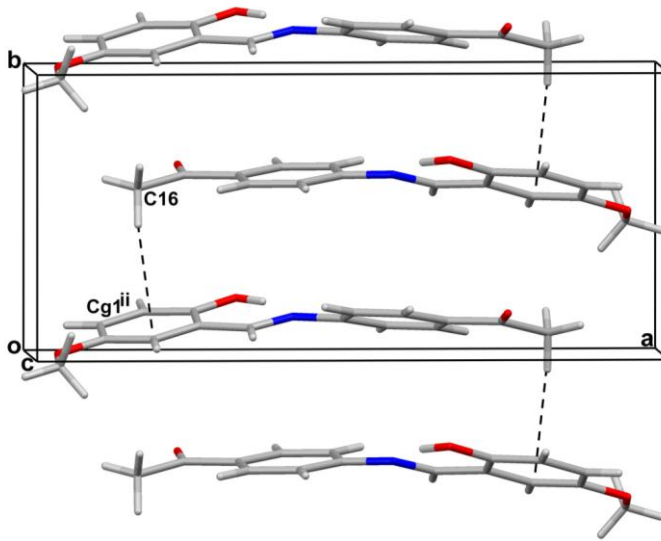
Çizelge 7.19.'da verilen moleküller arası C–H $\cdots$ O hidrojen bağı ve C–H $\cdots\pi$ etkileşimi bir boyutlu polimerik yapı oluşumuna katkıda bulunmaktadır. Şekil 7.14.'de görülen fenol imin tautomerik formunun tipik özelliği olan molekül içi O1–H1 $\cdots$ N1 hidrojen bağı S(6) halkası oluşturmaktadır. C6 atomuna bağlı H6 atomunun O3ⁱ (i = 1-x, 1-y, -z) atomuyla etkileşimi sonucunda ortaya çıkan moleküller arası hidrojen bağı

Şekil 7.15.'de görüldüğü gibi merkezi $(1/2, 1/2, 0)$ koordinatında bulunan sentrosimetrik $R_2^2(22)$ halkasını oluşturmaktadır.

Yapıda aynı zamanda bir tane moleküller arası $C-H\cdots\pi$ etkileşimi bulunmaktadır. $C-H\cdots\pi$ etkileşimlerinin birleşmesi sonucunda $[010]$ doğrultusu boyunca C(11) zinciri meydana gelmektedir (Şekil 7.16.). $C-H\cdots\pi$ etkileşimine ait bilgiler Çizelge 7.19.'da verilmektedir.



Şekil 7.15. $C-H\cdots O$ moleküller arası hidrojen bağlarının oluşturduğu sentrosimetrik $R_2^2(22)$ halkasının gösterimi [Simetri kodu: $i = 1-x, 1-y, -z$]



Şekil 7.16. $C-H\cdots\pi$ etkileşimlerinin $[010]$ doğrultusu boyunca oluşturduğu C(11) zincirinin gösterimi

Çizelge 7.20. ($C_{16}H_{15}NO_3$) molekülüne ait kesirsel koordinatlar ($\text{\AA}$) ve eşdeğer izotropik yer değiştirme parametreleri ($\text{\AA}^2$)

Atom	x	y	z	$U_{\text{eş}}$
C1	0.72586(7)	0.58985(16)	0.34237(10)	0.0489(3)
C2	0.73155(8)	0.63474(17)	0.45957(11)	0.0542(3)
C3	0.80939(9)	0.6317(2)	0.52384(12)	0.0649(4)
H3	0.8138	0.6610	0.6015	0.078
C4	0.87944(9)	0.5864(2)	0.47453(12)	0.0672(4)
H4	0.9310	0.5851	0.5191	0.081
C5	0.87478(8)	0.54212(19)	0.35847(12)	0.0602(3)
C6	0.79853(7)	0.54358(18)	0.29288(11)	0.0540(3)
H6	0.7951	0.5138	0.2153	0.065
C7	0.94888(10)	0.4550(3)	0.20169(15)	0.0899(5)
H7A	1.0040	0.4194	0.1866	0.135
H7B	0.9319	0.5624	0.1574	0.135
H7C	0.9106	0.3563	0.1809	0.135
C8	0.64579(7)	0.58461(16)	0.27275(10)	0.0505(3)
H8	0.6435	0.5540	0.1954	0.061
C9	0.49901(7)	0.61724(16)	0.24995(10)	0.0484(3)
C10	0.48613(8)	0.64304(18)	0.13191(11)	0.0563(3)
H10	0.5314	0.6623	0.0906	0.068
C11	0.40665(8)	0.64008(18)	0.07624(11)	0.0568(3)
H11	0.3989	0.6569	-0.0029	0.068
C12	0.33735(7)	0.61261(16)	0.13514(11)	0.0508(3)
C13	0.35057(8)	0.58742(18)	0.25294(11)	0.0553(3)
H13	0.3052	0.5683	0.2942	0.066
C14	0.43037(8)	0.59044(18)	0.30952(11)	0.0541(3)
H14	0.4382	0.5743	0.3887	0.065
C15	0.25266(8)	0.61252(18)	0.06919(12)	0.0596(3)
C16	0.17780(8)	0.5701(2)	0.13001(15)	0.0728(4)
H16A	0.1278	0.5979	0.0804	0.109
H16B	0.1795	0.6433	0.1985	0.109
H16C	0.1781	0.4420	0.1501	0.109
N1	0.57797(6)	0.62145(14)	0.31586(9)	0.0521(3)
O1	0.66382(6)	0.67982(16)	0.51146(8)	0.0699(3)
H1	0.6226(11)	0.669(3)	0.4567(15)	0.106(7)
O2	0.94918(6)	0.49433(17)	0.31906(10)	0.0834(4)
O3	0.24456(6)	0.64468(17)	-0.03304(9)	0.0839(4)

Çizelge 7.21. (C₁₆H₁₅NO₃) kristaline ait veriler ve arıtım değerleri

Kimyasal Formül	C ₁₆ H ₁₅ NO ₃
Kristal Rengi ve Biçimi	Kırmızı, prizma
Kristal Boyutları (mm)	0.47, 0.46, 0.16
Formül Ağırlığı (a.k.b.)	269.29
Kırınım Toplama Metodu	ω -taraması
X – Işını ve Dalga Boyu (Å)	MoK α , $\lambda = 0.71073$ Å
Veri Toplama Sıcaklığı	296 K
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	P2 ₁ /c
a (Å)	16.1024(10)
b (Å)	7.2673(3)
c (Å)	11.7183(7)
α (°)	90.00
β (°)	96.394(5)
γ (°)	90.00
Birim Hücre Hacmi (Å ³)	1362.76(13)
Birim Hücredeki Molekül Sayısı	4
Hesaplanan Yoğunluk (Mg.m ⁻³)	1.313
F ₀₀₀	568
Gözlenen Yansıma Sayısı	16946
Bağımsız Yansıma Sayısı	2395
Çizgisel Soğurma Katsayısı (mm ⁻¹)	0.09
h, k, l Aralığı	-19→19, -8→8, -13→13
Parametre Sayısı	188
S(F ²)	1.09
$\Delta\rho_{\text{maks}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ (e/Å ³)	0.13, -0.11
R _{int}	0.028
R	0.036
wR	0.101

Çizelge 7.22. ($C_{16}H_{15}NO_3$) molekülünün hidrojen atomu dışındaki atomlarına ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å)

Bağ Uzunlukları	X-Işınları	AM1	PM3	YFK
C1–C2	1.4047(17)	1.403	1.407	1.421
C1–C6	1.4035(17)	1.401	1.408	1.407
C1–C8	1.4476(16)	1.465	1.451	1.442
C2–O1	1.3469(16)	1.358	1.357	1.355
C2–C3	1.3887(18)	1.407	1.414	1.399
C3–C4	1.364(2)	1.376	1.373	1.373
C4–C5	1.391(2)	1.414	1.411	1.410
C5–O2	1.3757(16)	1.375	1.388	1.381
C5–C6	1.3741(17)	1.384	1.388	1.381
C7–O2	1.404(2)	1.411	1.405	1.408
C8–N1	1.2814(16)	1.291	1.301	1.287
C9–C14	1.3851(17)	1.411	1.408	1.394
C9–N1	1.4126(16)	1.408	1.421	1.415
C15–O3	1.2132(17)	1.219	1.216	1.218
C15–C16	1.499(2)	1.422	1.453	1.464
C13–C14	1.3790(17)	1.384	1.387	1.380

7.3.3. ($C_{16}H_{15}NO_3$) Bileşiğinin Kuramsal Çalışmaları Üzerine Tartışma

Çizelge 7.22., 7.23. ve 7.24.'de molekülün X-ışınları kırınımı yönteminden elde edilen bağ uzunlukları, bağ açıları ve burulma açıları, kuramsal yöntemlerle elde edilen değerlerle karşılaştırmalı olarak verilmiştir. X-ışınlarından elde edilmiş yapı ile AM1, PM3 ve YFK yöntemleri ile optimize edilmiş yapılar arasında konformasyonel farklılıklar görülmektedir. Bu farklılığın en önemli sebebi iki benzen halkası arasındaki dihedral açı X-ışınlarında $25.07(3)^\circ$ olarak elde edilirken, AM1, PM3 ve YFK yöntemlerinde sırasıyla 22.57° , 31.41° ve 19.48° bulunmuştur. AM1 yönteminden elde edilen yapı, molekülün düzlemsel olmayan konformasyonuna en uygun sonucu vermektedir. Ayrıca burulma açılarındaki en büyük farklılık da C10–C9–N1–C8 burulma açısında gözlenmiştir. X-ışınları için bu değer $-25.44(18)^\circ$ iken AM1, PM3 ve YFK yöntemlerinde sırasıyla -29.1° , -31.3° ve -26.5° olarak bulunmuştur. Deneysel ve optimize edilmiş yapılarındaki konumlar arasındaki farkların karelerinin ortalamasının karekökü (k.o.k.) AM1 için 0.037 Å , PM3 için 0.026 Å ve YFK için 0.019 Å olarak elde edilmiş ve YFK yönteminin deneysel sonuçlara en yakın konformasyonu sergilediği görülmüştür.

Çizelge 7.23. ($C_{16}H_{15}NO_3$) molekülünün hidrojen atomu dışındaki atomlarına ait seçilmiş burulma açıları (°)

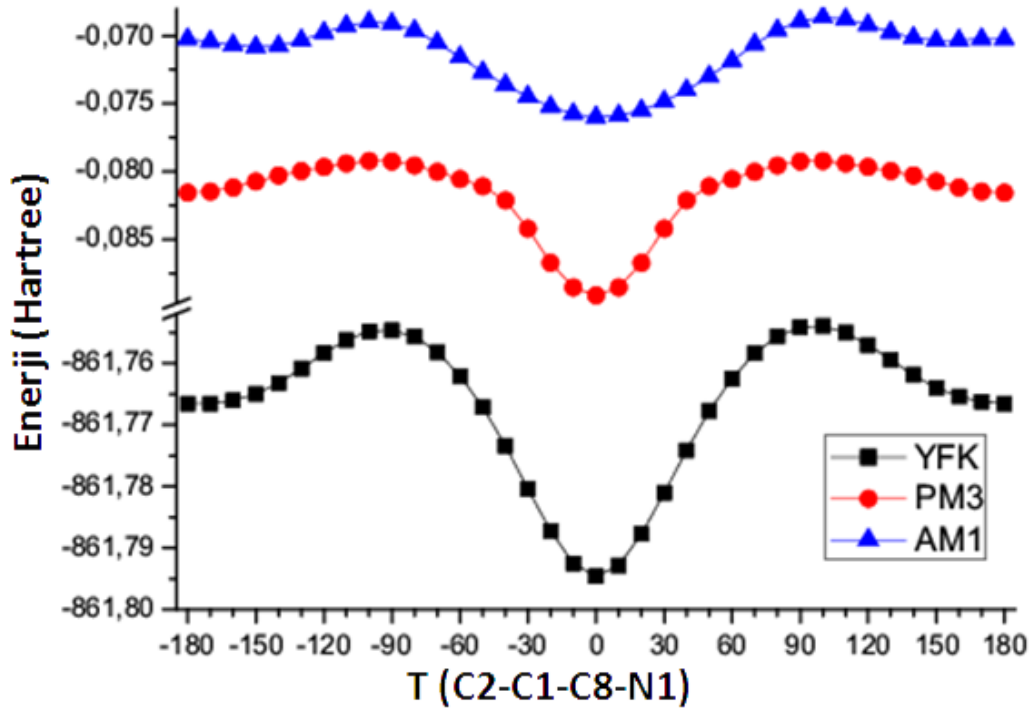
Burulma Açıları	X-Işınları	AM1	PM3	YFK
C6-C1-C2-O1	-179.88(12)	-179.7	-179.9	-179.7
C8-C1-C2-O1	-1.97(19)	0.4	-0.2	0.6
C6-C1-C2-C3	-0.15(18)	0.1	0.2	0.1
C8-C1-C2-C3	177.76(12)	-179.6	179.9	179.7
O1-C2-C3-C4	179.86(13)	179.9	179.9	179.8
C1-C2-C3-C4	0.1(2)	-0.1	-0.2	-0.1
C2-C3-C4-C5	0.1(2)	0.2	-0.1	0.1
C3-C4-C5-O2	-178.45(13)	178.9	178.9	-178.9
O2-C5-C6-C1	178.25(13)	-179.9	-179.7	-179.7
C4-C5-C6-C1	0.2(2)	-0.1	0.2	0.2
C2-C1-C6-C5	0.00(18)	-0.1	-0.1	-0.1
C8-C1-C6-C5	-177.94(12)	-179.9	179.9	-179.9
C2-C1-C8-N1	0.29(18)	-1.2	0.6	-0.2
C6-C1-C8-N1	178.20(11)	177.9	-179.5	179.6
C14-C9-C10-C11	-0.58(19)	-0.4	-0.6	-1.2
N1-C9-C10-C11	-178.65(12)	-178.3	-177.9	-177.6
C9-C10-C11-C12	0.4(2)	-0.4	-0.1	0.2
C10-C11-C12-C15	179.52(12)	-179.7	-179.7	-179.5
O3-C15-C12-C11	-3.48(19)	-5.4	-5.8	-3.8
C12-C13-C14-C9	-0.50(19)	-0.5	-0.4	-0.9
N1-C9-C14-C13	178.88(11)	178.8	177.2	-179.6
C1-C8-N1-C9	-179.95(10)	179.6	-179.9	178.3
C10-C9-N1-C8	-25.44(18)	-29.1	-31.3	-26.5
C14-C9-N1-C8	156.45(12)	155.7	152.1	154.3
C6-C5-O2-C7	4.2(2)	-2.1	1.5	2.2
C4-C5-O2-C7	-177.64(15)	177.9	179.3	178.8
C13-C12-C15-C16	-4.53(19)	-3.2	2.0	-4.9
C11-C12-C15-C16	175.79(12)	174.3	177.7	175.1

Çizelge 7.24. ($C_{16}H_{15}NO_3$) molekülünün hidrojen atomu dışındaki atomlarına ait seçilmiş bağ açıları ($^\circ$)

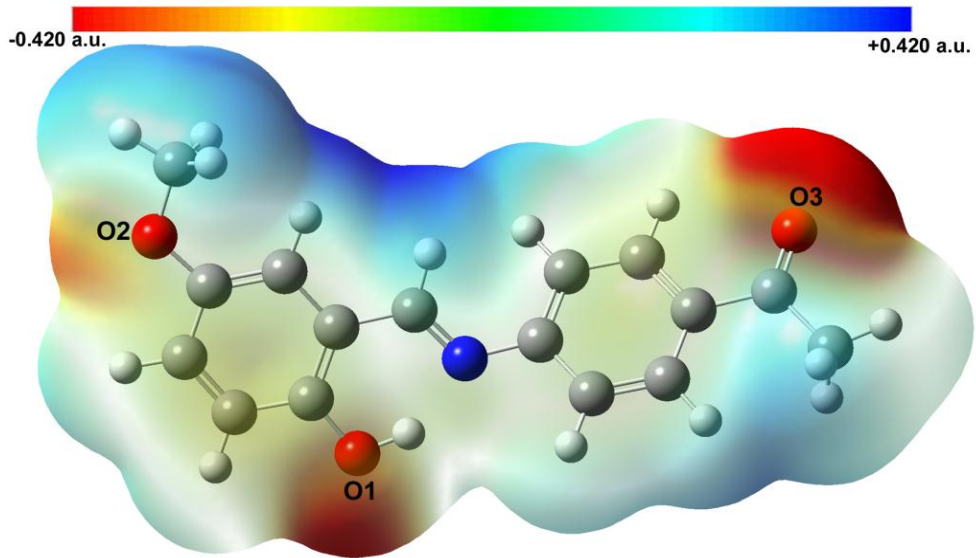
Bağ Açıları	X-Işınları	AM1	PM3	YFK
C2–C1–C6	119.55(11)	118.6	119.4	119.2
C2–C1–C8	120.94(11)	123.1	121.9	120.4
C6–C1–C8	119.48(11)	118.2	118.1	119.4
O1–C2–C3	119.10(12)	115.7	115.1	118.7
O1–C2–C1	122.00(11)	123.9	123.1	121.2
O2–C5–C6	124.85(13)	124.9	124.6	124.9
O2–C5–C4	115.61(11)	114.2	114.5	115.3
C6–C5–C4	119.51(13)	120.6	120.2	118.9
C5–C6–C1	120.32(12)	120.4	119.8	120.2
N1–C8–C1	121.14(11)	122.7	119.7	121.6
C10–C9–C14	118.83(11)	118.4	120.3	118.6
C10–C9–N1	124.56(11)	124.8	123.3	123.6
C14–C9–N1	116.59(11)	116.7	116.9	117.4
O3–C15–C12	120.22(13)	115.9	116.9	116.6
O3–C15–C16	120.36(12)	123.7	122.4	123.4
C8–N1–C9	122.32(11)	121.8	122.4	123.2
C5–O2–C7	118.17(11)	116.6	117.2	118.4

Çizelge 7.25. ($C_{16}H_{15}NO_3$) kristalinin kuramsal yöntemlerle elde edilen toplam enerji, oluşum ısısı, elektronik enerji, kor-kor etkileşim enerjisi ve iyonizasyon potansiyeli

	AM1	PM3
Oluşum ısısı (kcal)	-38.1316	-46.1218
Toplam enerji (eV)	-3381.5104	-3121.1193
Elektronik enerji (eV)	-19524.7316	-19312.4927
Kor-kor etkileşim enerjisi (eV)	16274.1846	16261.3721
İyonizasyon potansiyeli (eV)	8.4269	8.4412



Şekil 7.17. ($C_{16}H_{15}NO_3$) kristalinin AM1, PM3 ve YFK yöntemleri ile hesaplanan (C2–C1–C8–N1) burulma açısına bağlı enerji değişimleri



Şekil 7.18. ($C_{16}H_{15}NO_3$) molekülünün YFK hesaplarına göre çizdirilen elektrostatik potansiyel yüzeyi

Çizelge 7.26. ($C_{16}H_{15}NO_3$) molekülüne ait YFK yöntemiyle hesaplanan Mulliken atomik yükleri (M.A.Y.)

Atom	M.A.Y.	Atom	M.A.Y.
C1	0.065282	H11	0.134231
C2	0.230427	C12	0.293718
C3	-0.127632	C13	-0.136872
H3	0.136690	H13	0.146431
C4	-0.126573	C14	-0.115345
H4	0.136451	H14	0.143695
C5	0.256722	C15	-0.173261
C6	-0.178722	H15A	0.173201
H6	0.131166	H15B	0.149592
C7	-0.158490	H15C	0.151169
H7A	0.159654	N1	-0.487411
H7B	0.142331	O1	-0.613573
H7C	0.144818	O2	-0.562545
C8	0.080621	O3	-0.658431
H8	0.146121	H1	0.407881
C9	0.189894	C16	-0.146491
C10	-0.130612	H16A	0.148652
H10	0.143441	H16B	0.142328
C11	-0.153933	H16C	0.141114

Çizelge 7.27. ($C_{16}H_{15}NO_3$) molekülüne ait dipol momentler

	x	y	z	Toplam moleküler dipol moment (Debye)
AM1	1.2172	4.4163	-0.12780	4.2179
PM3	1.2543	3.4326	0.2987	4.3128
YFK	3.1025	4.3215	-0.2185	5.7618

Sistemin enerjisinin C2–C1–C8–N1 burulma açısına bağlı değişimi incelendiğinde Şekil 7.17.’deki potansiyel enerji değişiminden de görüldüğü gibi AM1,

PM3 ve YFK yöntemleri için minimum enerjili konformasyonun değeri sırasıyla -1.2° , 0.6° ve -0.2° olarak bulunmuştur. Bu burulma açısının deneysel değeri ise $0.29(18)^\circ$ olarak elde edilmiştir. Dolayısıyla molekülün en düşük enerjili konformasyonda bulunduğu söylenilebilir. Üç teorik hesaplama içinde, iki maksimum nokta $\pm 90^\circ$ civarındadır. Maksimum ve minimumlar arasındaki büyük enerji bariyeri, bileşiğin güçlü bir O–H $\cdots$ N molekül içi hidrojen bağına sahip olduğunun göstergesidir.

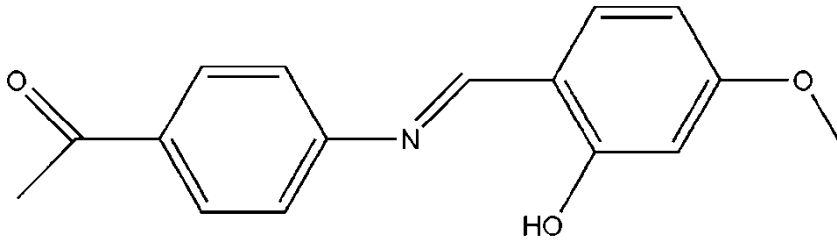
Çizelge 7.25.'de ($C_{16}H_{15}NO_3$) molekülüne ait enerjiler verilmiştir. Oluşum ısısı, toplam enerji ile atomik oluşum ısıları farkıdır. Oluşum ısısının her iki yöntemde de negatif değerler aldığı görülmektedir. O halde ($C_{16}H_{15}NO_3$) kristalinin eldesi ekzotermik reaksiyonlarla gerçekleşmiştir. Yani dışarıya ısı enerjisi verilmiştir. Açığa çıkan ısı ne kadar büyükse, o bileşiğin sentezi o kadar kolay olur.

Çizelge 7.26.'da ($C_{16}H_{15}NO_3$) molekülüne ait Mulliken atomik yükleri verilmiştir. Şekil 7.18.'de ise ($C_{16}H_{15}NO_3$) molekülüne ait elektrostatik potansiyel haritası verilmektedir. Haritadan da görüldüğü gibi özellikle oksijen atomlarının (O1, O2 ve O3) elektronegatiflikleri fazla olduğundan elektron yoğunluğunun büyük kısmına sahiptirler. Çizelge 7.27.'de, ($C_{16}H_{15}NO_3$) molekülüne ait AM1, PM3 ve YFK yöntemleriyle hesaplanmış toplam dipol momentlerin değerleri gösterilmiştir.

7.4. Bileşik IV; (E)-1-[4-(2-hidroksi-4-metoksibenzildenamino)fenil]etanon (C₁₆H₁₅NO₃) Kristali

7.4.1. (C₁₆H₁₅NO₃) Bileşiğinin Elde Edilmesi

(E)-1-[4-(2-hidroksi-4-metoksibenzildenamino)fenil]etanon bileşiği 20 ml etanol içinde 2-hidroksi-5-metoksibenzaldehit (0.5 g, 3.3 mmol) ve 20 ml etanol içinde 4-metoksisalisilaldehit (0.45 g, 3.3 mmol) içeren solüsyonların geri soğutma altında karıştırılmasıyla hazırlandı. Bu reaksiyon karışımı 1 saat geri soğutma altında karıştırılarak etanolün yavaşça buharlaştırılmasıyla X-ışınları kırınımı analizi için uygun kristaller elde edildi (verim %82, erime noktası: 435-436 K). Bileşiğin kimyasal yapısı Şekil 7.19.'da görülmektedir.

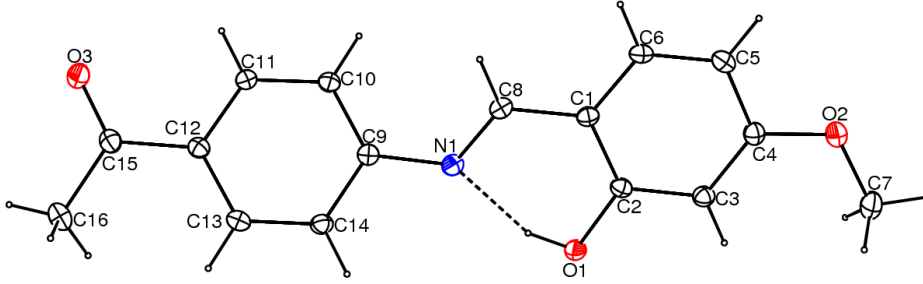


Şekil 7.19. (C₁₆H₁₅NO₃) molekülünün kimyasal yapısı

7.4.2. (C₁₆H₁₅NO₃) Bileşiğinin Moleküler ve Kristal Yapısı

(E)-1-[4-(2-hidroksi-4-metoksibenzildenamino)fenil]etanon (C₁₆H₁₅NO₃), bileşiği fenol imin tautomerik formunda kristallenmiştir ve moleküldeki atomların elipsoidal çizimi Şekil 7.20.'de gösterilmiştir. Moleküle ait bağ uzunlukları, burulma açıları ve bağ açıları Çizelge 7.31., 7.32. ve 7.33.'de verilmiştir. Molekül düzlemsel değildir ve iki benzen halkası arasındaki açı 32.02(6)°'dir. Buna bağlı olarak "(E)-1-[4-(2-hidroksi-4-metoksibenzildenamino)fenil]etanon" bileşiğinin fotokromik özelliğe sahip olabileceği söylenilebilir. Her iki benzen halkası yaklaşık olarak düzlemsel olup halkaların oluşturdukları düzlemlerdeki maksimum sapma değerleri 0.0012(11) Å ile C5 atomuna ve 0.0046(12) Å ile C9 atomuna aittir. İki benzen halkası arasındaki C1–C8–N1–C9 burulma açısının değeri -177.5(3)° dir. Yapıdaki N1–C9 [1.415(4) Å], C1–C8 [1.446(4) Å] ve C2–O1 [1.353(3) Å] bağ uzunlukları tekli bağ değerindeyken

N1=C8 [1.285(4) Å] bağ uzunluğu çift bağ karakterindedir. Bu bağ uzunlukları da yapının fenol imin tautomerik formunda kristallendiğini göstermektedir.

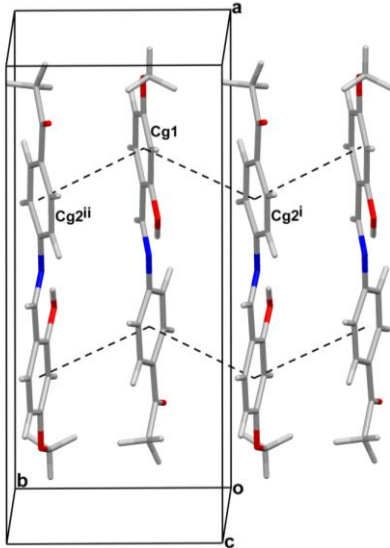


Şekil 7.20. ($C_{16}H_{15}NO_3$) molekülünün Ortep3 şekli (H atomları, içi boş ve küresel olarak gösterilmiş ve adlandırılmamış, diğer atomlar %30 olasılıklı elipsoitlerle gösterilmiştir.) Kesikli çizgiler molekül içi hidrojen bağı göstermektedir

Çizelge 7.28.'de moleküller içi O–H $\cdots$ N hidrojen bağına ait bilgiler bulunmaktadır. Şekil 7.20.'de görülen fenol imin tautomerik formunun tipik özelliği olan molekül içi O1–H1 $\cdots$ N1 hidrojen bağı S(6) halkası oluşturmaktadır.

Çizelge 7.28. ($C_{16}H_{15}NO_3$) molekülüne ait hidrojen bağı geometrisi (Å, °)

D–H $\cdots$ A	D–H	H $\cdots$ A	D $\cdots$ A	D–H $\cdots$ A
O1–H1 $\cdots$ N1	0.86(2)	1.79(2)	2.594(3)	155(4)



Şekil 7.21. $\pi\cdots\pi$ etkileşimlerinin [010] doğrultusu boyunca oluşturduğu zincirin gösterimi [Simetri kodları: i = 1-x, -1/2+y, 1/2-z; ii = 1-x, 1/2+y, 1/2-z]

Yapıda iki adet kuvvetli $\pi\cdots\pi$ etkileşimi bulunmaktadır. Şekil 7.21.'de C1–C6 benzen halkası (Cg1) ile (1-x, -1/2+y, 1/2-z) ve (1-x, 1/2+y, 1/2-z) simetri kodlarına

sahip C9–C14 benzen halkaları (Cg2) arasındaki $\pi\cdots\pi$ etkileşimleri görülmektedir. Aynı zamanda $\pi\cdots\pi$ etkileşimlerinin birleşimi sonucunda [010] doğrultusu boyunca $R_2^2(12)$ halkaları meydana gelmektedir (Şekil 7.21.).

Çizelge 7.29. ($C_{16}H_{15}NO_3$) molekülüne ait kesirsel koordinatlar (Å) ve eşdeğer izotropik yer değiştirme parametreleri (Å²)

ATOM	x	y	z	U _{es}
C1	0.6740(2)	0.3932(4)	0.3354(3)	0.0464(8)
C2	0.68752(19)	0.3527(4)	0.4555(3)	0.0479(8)
C3	0.7704(2)	0.3478(4)	0.5365(3)	0.0532(8)
H3	0.7788	0.3210	0.6159	0.064
C4	0.8394(2)	0.3836(4)	0.4964(3)	0.0546(8)
C5	0.8272(2)	0.4248(4)	0.3777(3)	0.0596(9)
H5	0.8743	0.4490	0.3518	0.071
C6	0.7460(2)	0.4295(4)	0.2997(3)	0.0534(8)
H6	0.7385	0.4577	0.2207	0.064
C7	0.9411(2)	0.3493(6)	0.6890(3)	0.0900(13)
H7A	0.9164	0.2336	0.7002	0.108
H7B	0.9165	0.4456	0.7235	0.108
H7C	1.0022	0.3458	0.7267	0.108
C8	0.5880(2)	0.4003(4)	0.2523(3)	0.0494(8)
H8	0.5810	0.4283	0.1735	0.059
C9	0.4374(2)	0.3694(4)	0.2009(3)	0.0463(8)
C10	0.4183(2)	0.3142(4)	0.0835(3)	0.0520(8)
H10	0.4623	0.2790	0.0538	0.062
C11	0.33364(19)	0.3119(4)	0.0109(3)	0.0503(8)
H11	0.3220	0.2764	-0.0678	0.060
C12	0.2657(2)	0.3607(4)	0.0516(3)	0.0483(8)
C13	0.2860(2)	0.4135(4)	0.1699(3)	0.0550(8)
H13	0.2419	0.4456	0.2002	0.066
C14	0.3700(2)	0.4195(4)	0.2431(3)	0.0532(8)
H14	0.3817	0.4573	0.3213	0.064
C15	0.1765(2)	0.3501(4)	-0.0298(3)	0.0568(9)
C16	0.1029(2)	0.3829(5)	0.0182(4)	0.0770(11)
H16A	0.0974	0.5123	0.0300	0.092
H16B	0.1135	0.3199	0.0924	0.092
H16C	0.0506	0.3376	-0.0372	0.092
O1	0.62150(15)	0.3186(3)	0.4987(2)	0.0620(6)
H1	0.5773(18)	0.323(5)	0.437(3)	0.098(15)
O2	0.92352(14)	0.3830(3)	0.5662(2)	0.0721(7)
O3	0.16255(15)	0.3174(4)	-0.1345(2)	0.0802(8)

Çizelge 7.30. (C₁₆H₁₅NO₃) kristaline ait veriler ve arıtım değerleri

Kimyasal Formül	C ₁₆ H ₁₅ NO ₃
Kristal Rengi ve Biçimi	Sarı, prizma
Kristal Boyutları (mm)	0.46, 0.31, 0.03
Formül Ağırlığı (a.k.b.)	269.29
Kırınım Toplama Metodu	ω -taraması
X – Işını ve Dalga Boyu (Å)	MoK $_{\alpha}$, $\lambda = 0.71073$ Å
Veri Toplama Sıcaklığı	296 K
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	P2 ₁ /c
a (Å)	16.3388(14)
b (Å)	7.2782(5)
c (Å)	11.8681(10)
α (°)	90
β (°)	108.042(6)
γ (°)	90
Birim Hücre Hacmi (Å ³)	1341.92(19)
Birim Hücredeki Molekül Sayısı	4
Hesaplanan Yoğunluk (Mg.m ⁻³)	1.333
F ₀₀₀	568
Gözlenen Yansıma Sayısı	8483
Bağımsız Yansıma Sayısı	2368
Çizgisel Soğurma Katsayısı (mm ⁻¹)	0.09
h, k, l Aralığı	-19→19, -8→8, -13→14
Parametre Sayısı	187
S(F ²)	1.04
$\Delta\rho_{\text{maks}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ (e/Å ³)	0.13, -0.18
R _{int}	0.062
R	0.065
wR ₂	0.118

Çizelge 7.31. ($C_{16}H_{15}NO_3$) molekülünün hidrojen atomu dışındaki atomlarına ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å)

Bağ Uzunluğu	X-Işınları	AM1	PM3	YFK
C1–C6	1.395(4)	1.404	1.405	1.410
C1–C2	1.404(4)	1.408	1.411	1.416
C1–C8	1.446(4)	1.452	1.458	1.443
C2–O1	1.353(3)	1.363	1.352	1.355
C2–C3	1.397(4)	1.410	1.403	1.401
C3–C4	1.379(4)	1.393	1.393	1.397
C4–O2	1.367(4)	1.373	1.371	1.374
C4–C5	1.392(4)	1.403	1.410	1.402
C5–C6	1.363(4)	1.378	1.374	1.370
C7–O2	1.418(4)	1.422	1.403	1.431
C8–N1	1.285(4)	1.290	1.298	1.303
C9–C10	1.389(4)	1.407	1.396	1.401
C9–C14	1.392(4)	1.411	1.402	1.409
C9–N1	1.415(4)	1.408	1.425	1.415
C10–C11	1.385(4)	1.390	1.387	1.386
C11–C12	1.386(4)	1.396	1.396	1.401
C12–C15	1.481(4)	1.496	1.489	1.479
C12–C13	1.393(4)	1.398	1.389	1.392
C13–C14	1.378(4)	1.382	1.381	1.388
C15–O3	1.215(4)	1.225	1.233	1.219
C15–C16	1.501(4)	1.498	1.499	1.503

7.4.3. ($C_{16}H_{15}NO_3$) Bileşiğinin Kuramsal Çalışmaları Üzerine Tartışma

Çizelge 7.31., 7.32. ve 7.33.'de molekülün X-ışınları kırınımı yönteminden elde edilen bağ uzunlukları, bağ açıları ve burulma açıları, kuramsal yöntemlerle elde edilen değerlerle karşılaştırmalı olarak verilmiştir. İki benzen halkası arasındaki dihedral açı X-ışınlarından $32.02(6)^\circ$ olarak elde edilirken, AM1, PM3 ve YFK yöntemlerinde sırasıyla 21.5° , 39.4° ve 27.6° 'dir. Ayrıca burulma açılarındaki en büyük farklılık da C10–C9–N1–C8 burulma açısında gözlenmiştir. X-ışınları için bu değer $32.7(4)^\circ$ iken AM1, PM3 ve YFK yöntemlerinde sırasıyla 23.5° , 27.7° ve 28.4° olarak bulunmuştur. Optimize edilmiş yapılar, X-ışınlarından elde edilen yapıyla karşılaştırıldığında atomik konumlar arasındaki farkın k.o.k değerleri AM1 için 0.019 Å, PM3 için 0.010 Å ve YFK için 0.015 Å'dur. Bu sonuca göre, PM3 yöntemiyle optimize edilmiş yapının deneysel sonuçlara en yakın konformasyonu sergilediğini söyleyebiliriz.

Çizelge 7.32. ($C_{16}H_{15}NO_3$) molekülünün hidrojen atomu dışındaki atomlarına ait seçilmiş burulma açıları ($^{\circ}$)

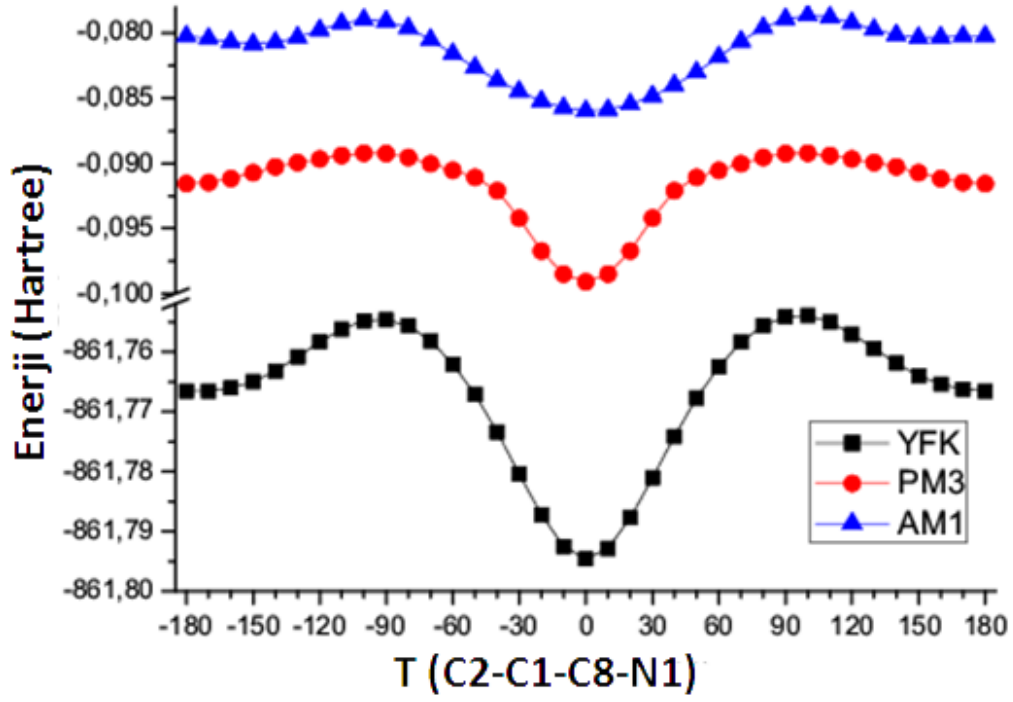
Burulma Açıları	X-Işınları	AM1	PM3	YFK
C6-C1-C2-O1	178.9(3)	179.8	179.8	179.3
C8-C1-C2-O1	0.0(4)	-0.2	-0.2	-0.1
C6-C1-C2-C3	-0.4(4)	-0.2	-0.1	-0.3
C8-C1-C2-C3	-179.2(3)	179.4	-179.6	179.9
O1-C2-C3-C4	-179.4(3)	-179.3	-179.3	-179.6
C1-C2-C3-C4	-0.1(4)	0.1	0.1	0.1
C2-C3-C4-O2	-179.9(3)	179.9	-179.9	179.9
C2-C3-C4-C5	0.4(5)	-0.4	-0.3	0.4
O2-C4-C5-C6	-179.9(3)	179.9	179.9	-179.9
C3-C4-C5-C6	-0.2(5)	-0.1	0.5	-0.4
C4-C5-C6-C1	-0.3(5)	-0.3	-0.1	-0.5
C8-C1-C6-C5	179.4(3)	-179.9	179.9	-179.9
C6-C1-C8-N1	-179.3(3)	-177.9	-179.5	-179.2
C2-C1-C8-N1	-0.5(4)	1.3	0.5	0.4
C14-C9-C10-C11	0.7(4)	0.3	-0.2	0.9
N1-C9-C10-C11	177.0(3)	177.3	178.9	177.9
C9-C10-C11-C12	-0.9(5)	0.6	0.5	0.2
C10-C11-C12-C15	-178.3(3)	179.7	-178.9	178.6
C11-C12-C13-C14	0.8(4)	-0.5	0.3	0.4
C12-C13-C14-C9	-1.1(5)	1.4	-1.1	-0.9
N1-C9-C14-C13	-176.3(3)	-177.2	-179.5	176.6
C1-C8-N1-C9	-177.5(3)	-177.2	178.9	-177.2
C10-C9-N1-C8	32.7(4)	23.5	27.7	28.4
C14-C9-N1-C8	-151.0(3)	-152.1	-166.9	-152.1
C3-C4-O2-C7	-2.1(5)	-0.7	-1.6	-1.7
C5-C4-O2-C7	177.6(3)	177.9	177.9	178.2
C11-C12-C15-O3	-7.5(5)	-5.1	-6.2	-5.3
C13-C12-C15-O3	174.1(3)	-175.6	176.1	-172.9

Çizelge 7.33. ($C_{16}H_{15}NO_3$) molekülünün hidrojen atomu dışındaki atomlarına ait seçilmiş bağ açıları ($^{\circ}$)

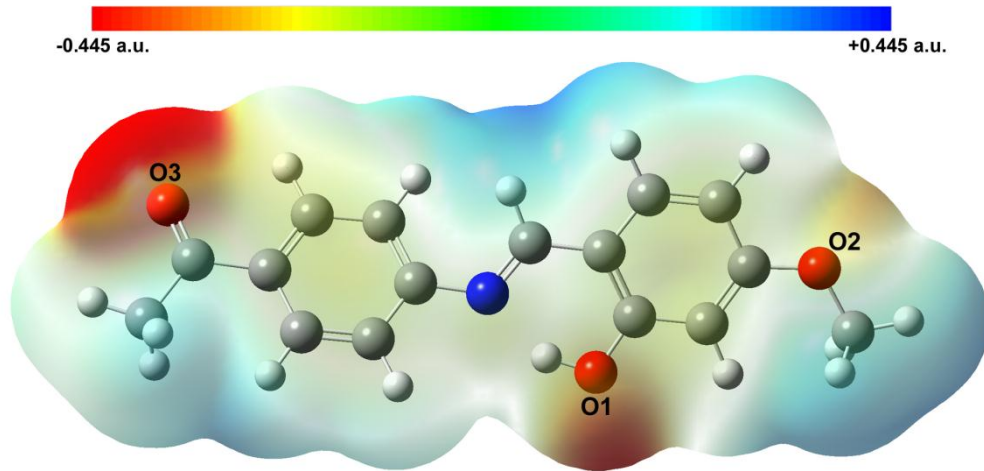
Bağ Açıları	X-Işınları	AM1	PM3	YFK
C6-C1-C2	117.8(3)	118.2	118.3	118.1
C6-C1-C8	121.3(3)	121.7	119.5	120.9
C2-C1-C8	120.9(3)	122.1	122.7	120.3
O1-C2-C3	116.8(3)	113.8	115.1	116.6
O1-C2-C1	122.0(3)	123.4	123.1	122.1
C3-C2-C1	121.2(3)	121.8	120.3	120.7
C4-C3-C2	118.7(3)	119.1	118.7	119.3
O2-C4-C3	124.5(3)	124.5	125.1	123.9
O2-C4-C5	114.6(3)	114.8	114.6	113.8
C6-C5-C4	119.8(3)	119.6	119.3	119.7
C5-C6-C1	121.6(3)	121.8	121.6	121.3
N1-C8-C1	122.0(3)	122.8	121.6	122.5
C10-C9-C14	118.6(3)	118.3	117.2	118.6
C10-C9-N1	124.6(3)	124.8	123.6	123.9
C14-C9-N1	116.7(3)	116.7	116.8	117.3
O3-C15-C12	120.8(3)	121.7	122.2	121.1
O3-C15-C16	120.0(3)	119.9	116.8	115.3
C12-C15-C16	119.2(3)	120.2	120.1	119.9
C8-N1-C9	121.3(3)	121.3	122.4	123.1
C4-O2-C7	118.0(3)	117.3	117.2	118.1

Çizelge 7.34. ($C_{16}H_{15}NO_3$) kristalinin kuramsal yöntemlerle elde edilen toplam enerji, oluşum ısısı, elektronik enerji, kor-kor etkileşim enerjisi ve iyonizasyon potansiyeli

	AM1	PM3
Oluşum ısısı (kcal)	-48.4170	-54.2910
Toplam enerji (eV)	-3226.4723	-3069.497
Elektronik enerji (eV)	-19527.8604	-19221.2790
Kor-kor etkileşim enerjisi (eV)	16232.1463	16164.7632
İyonizasyon potansiyeli (eV)	8.4458	8.4624



Şekil 7.22. ($C_{16}H_{15}NO_3$) kristalinin AM1, PM3 ve YFK yöntemleri ile hesaplanan (C2–C1–C8–N1) burulma açısına bağlı enerji değişimleri



Şekil 7.23. ($C_{16}H_{15}NO_3$) molekülünün YFK hesaplarına göre çizdirilen elektrostatik potansiyel yüzeyi

Çizelge 7.35. ($C_{16}H_{15}NO_3$) molekülüne ait YFK yöntemiyle hesaplanan Mulliken atomik yükleri (M.A.Y.)

Atom	M.A.Y.	Atom	M.A.Y.
C1	0.065326	H11	0.125799
C2	0.214633	C12	0.268794
C3	-0.116234	C13	-0.124767
H3	0.143357	H13	0.134787
C4	-0.122696	C14	-0.124667
H4	0.123622	H14	0.133225
C5	0.268796	C15	-0.164442
C6	-0.146774	H15A	0.156843
H6	0.134637	H15B	0.136773
C7	-0.156738	H15C	0.126732
H7A	0.153763	N1	-0.496421
H7B	0.137331	O1	-0.632736
H7C	0.135875	O2	-0.546872
C8	0.098733	O3	-0.668458
H8	0.134637	H1	0.414638
C9	0.147905	C16	-0.136996
C10	-0.124626	H16A	0.137643
H10	0.142462	H16B	0.142965
C11	-0.146787	H16C	0.142842

Çizelge 7.36. ($C_{16}H_{15}NO_3$) molekülüne ait dipol momentler

	x	y	z	Toplam moleküler dipol moment (Debye)
AM1	-0.3832	-1.5694	0.4832	2.1463
PM3	-1.1532	1.8543	0.1670	2.4131
YFK	1.1437	2.2478	0.9442	2.7245

Sistemin enerjisinin C2–C1–C8–N1 burulma açısına bağlı değişimi incelendiğinde Şekil 7.22.’deki potansiyel enerji değişiminden de görüldüğü gibi AM1, PM3 ve YFK yöntemleri için minimum enerjili konformasyonun değeri sırasıyla 1.3°,

0.5° ve 0.4° olarak bulunmuştur. Bu burulma açısının deneysel değeri ise -0.5(4)° olarak elde edilmiştir. Dolayısıyla molekülün en düşük enerjili konformasyonda bulunduğu söylenilebilir. Üç teorik hesaplama içinde, iki maksimum nokta $\pm 90^\circ$ civarındadır. Maksimum ve minimumlar arasındaki büyük enerji bariyeri, bileşiğin güçlü bir O–H...N molekül içi hidrojen bağına sahip olduğunun göstergesidir.

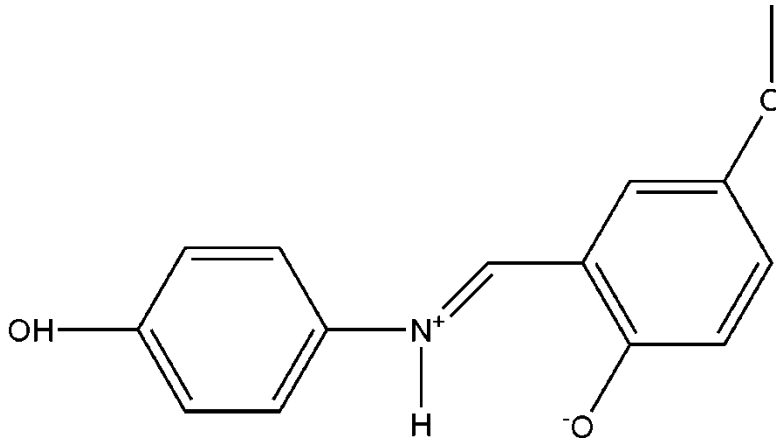
Çizelge 7.34.'de (C₁₆H₁₅NO₃) molekülüne ait enerjiler verilmiştir. Oluşum ısısı, toplam enerji ile atomik oluşum ısıları farkıdır. O halde (C₁₆H₁₅NO₃) kristalinin eldesi ekzotermik reaksiyonlarla gerçekleşmiştir. Çizelge 7.35.'de (C₁₆H₁₅NO₃) molekülüne ait Mulliken atomik yükleri verilmiştir.

Şekil 7.23.'de (C₁₆H₁₅NO₃) molekülüne ait elektrostatik potansiyel haritası verilmektedir. Haritadan da görüldüğü gibi özellikle oksijen atomlarının (O1, O2 ve O3) elektronegatiflikleri fazla olduğundan elektron yoğunluğunun büyük kısmına sahiptirler. Çizelge 7.36.'da, (C₁₆H₁₅NO₃) molekülüne ait AM1, PM3 ve YFK yöntemleriyle hesaplanmış toplam dipol momentlerin değerleri gösterilmiştir.

7.5. Bileşik V: (Z)-6-[(4-Hidroksifenilamino)metilen]-4-metoksisiklohekza-2,4-dienon (C₁₄H₁₃NO₃) Kristali

7.5.1. (C₁₄H₁₃NO₃) Bileşiğinin Elde Edilmesi

(Z)-6-[(4-Hidroksifenilamino)metilen]-4-metoksisiklohekza-2,4-dienon bileşiği 20 ml etanol içinde 5-metoksisalisilaldehid (0.5 g, 3.3 mmol) ve 20 ml etanol içinde 4-hidroksianilin (0.36 g, 3.3 mmol) içeren solüsyonların geri soğutma altında karıştırılmasıyla hazırlandı. Bu reaksiyon karışımı 1 saat geri soğutma altında karıştırılarak etanolün yavaşça buharlaştırılmasıyla X-ışınları kırınımı analizi için uygun kristaller elde edildi (verim %78, erime noktası: 437-438 K). Bileşiğin kimyasal yapısı Şekil 7.24.'de görülmektedir.



Şekil 7.24. (C₁₄H₁₃NO₃) molekülünün kimyasal yapısı

7.5.2. (C₁₄H₁₃NO₃) Bileşiğinin Moleküler ve Kristal Yapısı

Bu çalışmamız göstermiştir ki Schiff bazı olan, “(Z)-6-[(4-Hidroksifenilamino)metilen]-4-metoksisiklohekza-2,4-dienon” (C₁₄H₁₃NO₃), bileşiği keto-amin tautomerik formunda kristallenmiştir ve moleküldeki atomların elipsoidal çizimi Şekil 7.25.'de gösterilmiştir. Moleküle ait bağ uzunlukları, burulma açıları ve bağ açıları Çizelge 7.40., 7.41. ve 7.42.'de verilmiştir. Molekül düzlemsel değildir ve iki benzen halkası arasındaki açı 28.10(4)°'dir. Schiff bazlarının termokromizm ve fotokromizm özellikleri moleküllerin düzlemsel olup olmamalarına bağlıdır dolayısıyla “(Z)-6-[(4-hidroksifenilamino)metilen]-4-metoksisiklohekza-2,4-dieno” bileşiğinin

fotokromik özelliğe sahip olabileceği söylenilebilir. Her iki benzen halkası yaklaşık olarak düzlemsel olup halkaların oluşturdukları düzlemlerdeki maksimum sapma değerleri 0.0029(10) Å ile C4 atomuna ve 0.0075(11) Å ile C9 atomuna aittir. Yapıdaki N1–C9 [1.4178(18) Å], C2–O1 [1.3175(16) Å] ve C1–C8 [1.4154(19) Å] bağ uzunlukları tekli bağ değerindeyken N1=C8 [1.2974(18) Å] bağ uzunluğu çift bağ karakterindedir. Bu bağ uzunlukları literatürle karşılaştırıldığında yapının fenol imin tautomerik formunda kristallenmesi gerekmektedir. Ancak tautomerizasyonu belirleyen H1 atomunun, serbest arıtım sonucunda N1 atomu üzerinde olduğu görülmüştür. Buna bağlı olarak H1 atomu N1 atomuna serbest olarak bağlanmıştır. Böylece Şekil 7.24.'de görüldüğü gibi N1 atomu pozitif, O1 atomu ise negatif iyon haline dönüşmüştür. İki benzen halkasını birbirine bağlayan C1–C8–N1–C9 burulma açısının değeri 177.55(13)°'dir.

Çizelge 7.37.'de verilen moleküller arası O–H...O ve C–H...O hidrojen bağları iki boyutlu polimerik yapı oluşumuna katkıda bulunmaktadır. Şekil 7.25.'de görülen keto-amin tautomerik formunun tipik özelliği olan molekül içi N1–H1...O1 hidrojen bağı S(6) halkası oluşturmaktadır. O2 atomuna bağlı H2 atomunun O1ⁱ (i = -x+1, y-1/2, -z+1/2) atomuyla oluşturduğu moleküller arası hidrojen bağı [010] doğrultusu boyunca C(11) zinciri meydana getirmektedir. Benzer şekilde C4 atomuna bağlı H4 atomunun O2ⁱⁱ (ii = x+1, -y+1/2, z+1/2) atomuyla oluşturduğu moleküller arası hidrojen bağı [100] doğrultusu boyunca C(12) zinciri meydana getirmektedir. C(11) ve C(12) zincirlerinin birleşimi sonucunda, *ab* düzlemi boyunca R₄⁴(14) ve R₄⁴(46) halkaları oluşmaktadır (Şekil 7.26.).

Yapıda aynı zamanda moleküller arası bir tane C–H... π ve iki tane π ... π etkileşimi bulunmaktadır. C–H... π etkileşimlerinin birleşmesi sonucunda [001] doğrultusu boyunca C(3) zinciri meydana gelmektedir (Şekil 7.27.). Moleküller arası π ... π etkileşimleri simetri ile birbirine bağlı olan komşu moleküllerin benzen halkaları arasında meydana gelmektedir. Halka merkezleri Cg1 ile Cg1^{iv} arasındaki dik uzaklık 3.418 Å iken Cg1 ile Cg1ⁱⁱⁱ arasındaki dik uzaklık 3.366 Å'dur. C–H... π ve π ... π etkileşimlerinin birleşimi sonucunda [001] doğrultusu boyunca ilerleyen R₂²(13) halkaları oluşmaktadır (Şekil 7.27.). C–H... π ve π ... π etkileşimlerine ait bilgiler Çizelge 7.37.'de verilmektedir.

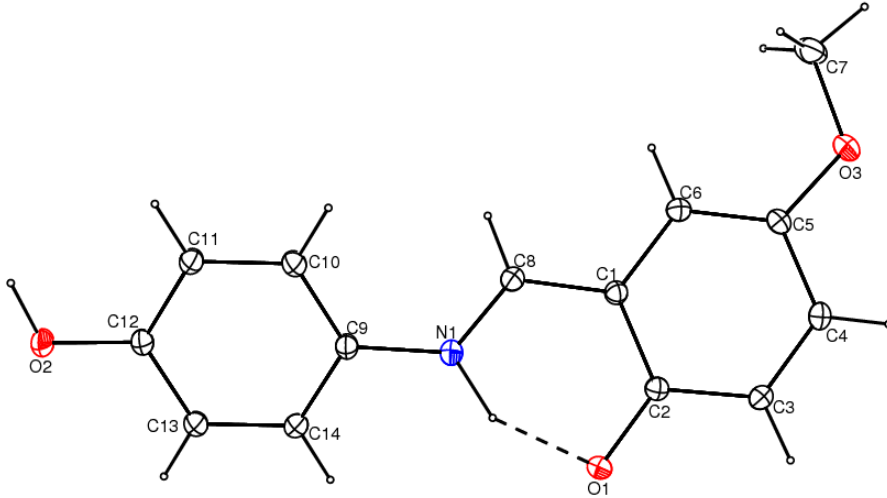
Sonuç olarak moleküller arası hidrojen bağları, C–H... π etkileşimleri ve π ... π etkileşimlerinin birleşimi sonucunda üç boyutlu paketlenme sağlanmaktadır.

Çizelge 7.37. ($C_{14}H_{13}NO_3$) molekülüne ait hidrojen bağları, $C-H\cdots\pi$ ve $\pi\cdots\pi$ etkileşimleri geometrisi (Å, °)

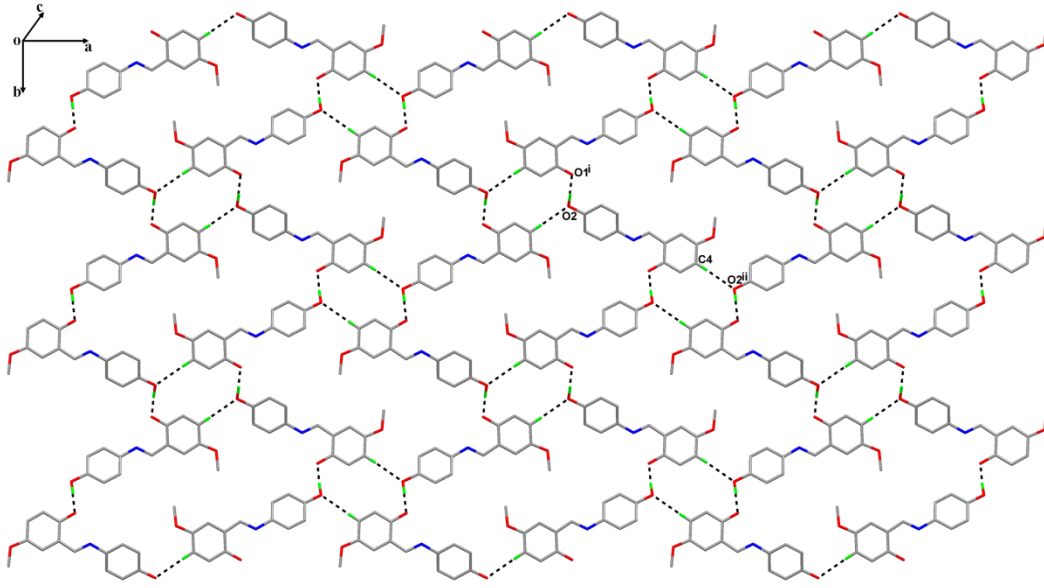
D-H $\cdots$ A	D-H	H $\cdots$ A	D $\cdots$ A	D-H $\cdots$ A
N1-H1 $\cdots$ O1	0.93(2)	1.70(2)	2.5361(16)	147(2)
O2-H2 $\cdots$ O1 ⁱ	0.97(2)	1.65(2)	2.6149(16)	177(2)
C4-H4 $\cdots$ O2 ⁱⁱ	0.93	2.54	3.4713(19)	178
C14-H14 $\cdots$ Cg2 ⁱⁱⁱ	0.96	3.0249	3.8213(16)	144.59
Cg(I)	Cg(J)	Cg-Cg	Cg-Cg (Dik uzaklık)	
Cg1	Cg1 ^{iv}	3.5902(9)	3.418	
Cg1	Cg1 ⁱⁱⁱ	3.5902(9)	3.366	

Simetri kodları: i = -x+1, y-1/2, -z+1/2; ii = x+1, -y+1/2, z+1/2; iii = x, 1/2-y, z+1/2;
iv = x, 1/2-y, z-1/2

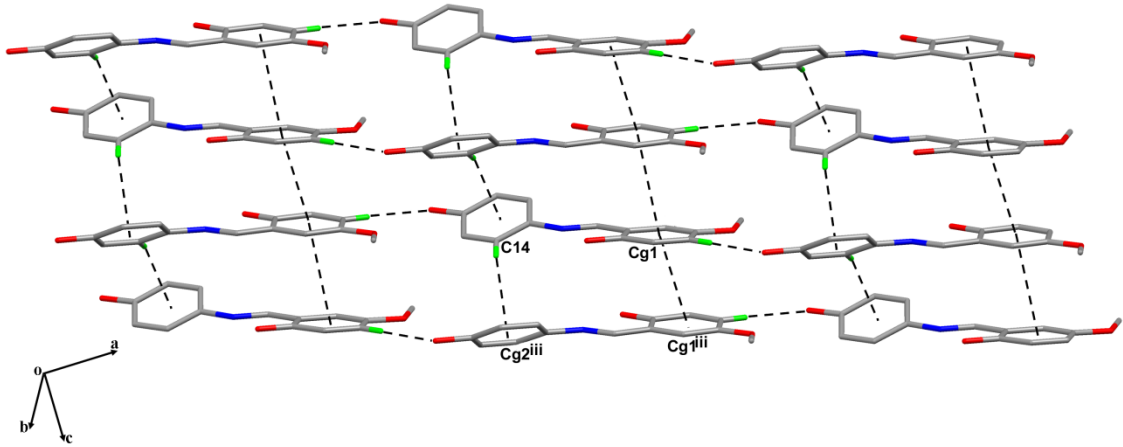
Cg1 = C1-C6 halkasının kütle merkezi; Cg2 = C9-C14 halkasının kütle merkezi



Şekil 7.25. ($C_{14}H_{13}NO_3$) molekülünün Ortep3 şekli (H atomları, içi boş ve küresel olarak gösterilmiş ve adlandırılmamış, diğer atomlar %30 olasılıklı elipsoitlerle gösterilmiştir.) Kesikli çizgiler molekül içi hidrojen bağı göstermektedir



Şekil 7.26. O–H···O ve C–H···O moleküller arası hidrojen bağlarının oluşturduğu $R_4^4(14)$ ve $R_4^4(46)$ halkalarının gösterimi [Simetri kodu: $i = 1-x, y-1/2, -z+1/2$]



Şekil 7.27. C–H···O hidrojen bağları, C–H··· π ve π ··· π etkileşimlerinin ac düzlemi boyunca oluşturduğu paketlenmenin gösterimi

Çizelge 7.38. ($C_{14}H_{13}NO_3$) molekülüne ait kesirsel koordinatlar ($\text{\AA}$) ve eşdeğer izotropik yer değiştirme parametreleri ($\text{\AA}^2$)

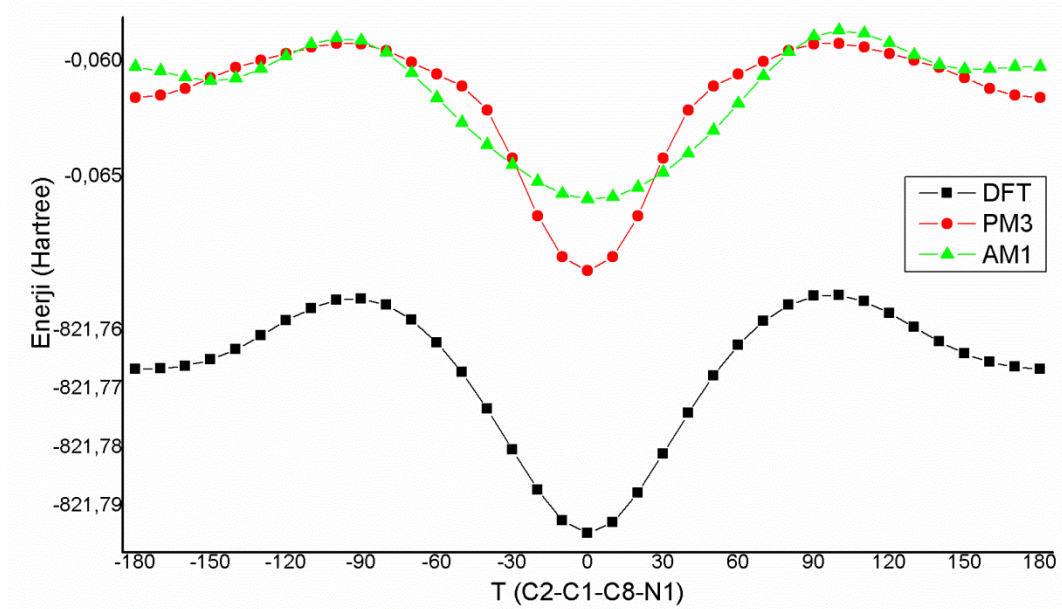
Atom	x	y	z	$U_{\text{eş}}$
C1	0.82811(11)	0.22668(10)	0.51005(18)	0.0418(3)
C2	0.82389(11)	0.32647(10)	0.50120(18)	0.0434(3)
C3	0.92101(12)	0.37642(10)	0.5461(2)	0.0483(3)
H3	0.9207	0.4421	0.5408	0.058
C4	1.01565(12)	0.33038(11)	0.5975(2)	0.0494(4)
H4	1.0786	0.3652	0.6277	0.059
C5	1.01991(11)	0.23178(11)	0.60556(19)	0.0462(3)
C6	0.92747(11)	0.18035(11)	0.5627(2)	0.0466(3)
H6	0.9299	0.1147	0.5680	0.056
C7	1.13215(15)	0.09655(13)	0.6546(3)	0.0761(5)
H7A	1.0814	0.0683	0.7391	0.091
H7B	1.2056	0.0798	0.6951	0.091
H7C	1.1174	0.0741	0.5267	0.091
C8	0.73326(12)	0.17230(11)	0.4651(2)	0.0467(3)
H8	0.7382	0.1067	0.4696	0.056
C9	0.54129(11)	0.16304(10)	0.3638(2)	0.0454(3)
C10	0.54059(12)	0.07409(11)	0.2828(2)	0.0558(4)
H10	0.6065	0.0434	0.2625	0.067
C11	0.44305(12)	0.03051(11)	0.2319(2)	0.0555(4)
H11	0.4433	-0.0295	0.1777	0.067
C12	0.34465(12)	0.07570(11)	0.2610(2)	0.0504(4)
C13	0.34510(13)	0.16540(11)	0.3394(3)	0.0593(4)
H13	0.2793	0.1966	0.3580	0.071
C14	0.44299(13)	0.20859(11)	0.3900(2)	0.0537(4)
H14	0.4429	0.2690	0.4424	0.064
N1	0.63970(10)	0.21093(9)	0.41790(18)	0.0481(3)
H1	0.6464(17)	0.2766(11)	0.425(3)	0.095(7)
O1	0.73213(8)	0.37090(7)	0.45263(16)	0.0549(3)
O2	0.24657(8)	0.03511(9)	0.2135(2)	0.0698(4)
H2	0.2567(17)	-0.0246(17)	0.150(3)	0.101(7)
O3	1.12063(9)	0.19526(8)	0.65865(17)	0.0642(3)

Çizelge 7.39. (C₁₄H₁₃NO₃) kristaline ait veriler ve arıtım değerleri

Kimyasal Formül	C ₁₄ H ₁₃ NO ₃
Kristal Rengi ve Biçimi	Kırmızı, prizma
Kristal Boyutları (mm)	0.50, 0.40, 0.16
Formül Ağırlığı (a.k.b.)	243.25
Kırınım Toplama Metodu	ω -taraması
X – Işını ve Dalga Boyu (Å)	MoK α , $\lambda = 0.71073$ Å
Veri Toplama Sıcaklığı	296 K
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	P2 ₁ /c
a (Å)	12.2076(9)
b (Å)	14.2463(24)
c (Å)	6.9946(6)
α (°)	90.00
β (°)	92.212(7)
γ (°)	90.00
Birim Hücre Hacmi (Å ³)	1207.01(18)
Birim Hücredeki Molekül Sayısı	4
Hesaplanan Yoğunluk (Mg.m ⁻³)	1.339
F ₀₀₀	512
Gözlenen Yansıma Sayısı	13633
Bağımsız Yansıma Sayısı	2845
Çizgisel Soğurma Katsayısı (mm ⁻¹)	0.10
h, k, l Aralığı	-15→15, -18→18, -9→9
Parametre Sayısı	172
S(F ²)	1.01
$\Delta\rho_{\text{maks}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ (e/Å ³)	0.22, -0.15
R _{int}	0.054
R	0.043
wR	0.110

Çizelge 7.40. ($C_{14}H_{13}NO_3$) molekülünün hidrojen atomu dışındaki atomlarına ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å)

Bağ Uzunlukları	X-Işınları	AM1	PM3	YFK
C1–C2	1.4139(19)	1.40374	1.45368	1.46529
C1–C6	1.4148(19)	1.41633	1.42437	1.43550
C1–C8	1.4154(19)	1.38665	1.39477	1.39340
C2–O1	1.3175(16)	1.26124	1.25580	1.25890
C2–C3	1.4053(19)	1.42341	1.42462	1.44681
C3–C4	1.362(2)	1.36295	1.36948	1.36045
C4–C5	1.397(2)	1.43963	1.42645	1.43117
C5–C6	1.366(2)	1.36063	1.37680	1.36586
C5–O3	1.3717(17)	1.37134	1.38573	1.36954
C7–O3	1.404(2)	1.40573	1.41510	1.41638
C8–N1	1.2974(18)	1.31648	1.32647	1.33357
C9–C10	1.380(2)	1.38947	1.38705	1.39809
C9–C14	1.381(2)	1.40843	1.41537	1.40257
C9–N1	1.4178(18)	1.41378	1.42513	1.40463
C10–C11	1.376(2)	1.38495	1.38363	1.39117
C11–C12	1.383(2)	1.39485	1.39584	1.39561
C12–O2	1.3575(17)	1.35937	1.35866	1.36533
C12–C13	1.383(2)	1.38379	1.38902	1.39703
C13–C14	1.376(2)	1.37947	1.38590	1.38527



Şekil 7.28. ($C_{14}H_{13}NO_3$) kristalinin AM1, PM3 ve YFK yöntemleri ile hesaplanan (C2–C1–C8–N1) burulma açısına bağlı enerji değişimleri

Çizelge 7.41. ($C_{14}H_{13}NO_3$) molekülünün hidrojen atomu dışındaki atomlarına ait seçilmiş burulma açıları (°)

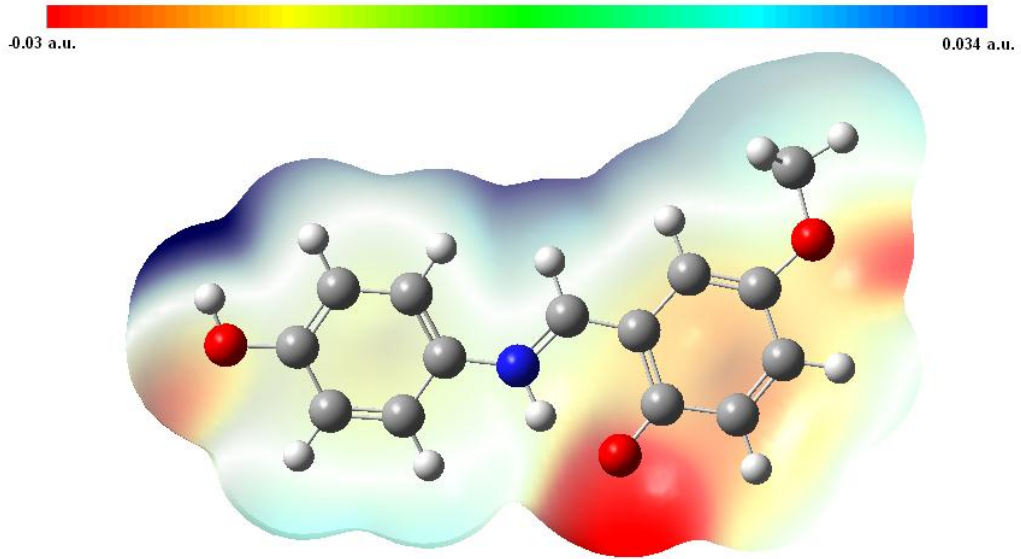
Burulma Açıları	X-Işınları	AM1	PM3	YFK
C6-C1-C2-O1	-179.96(13)	-178.385	-179.466	-179.415
C8-C1-C2-O1	0.5(2)	0.157	0.436	0.016
C6-C1-C2-C3	0.00(19)	0.047	0.215	0.414
C8-C1-C2-C3	-179.55(13)	179.476	178.590	179.845
O1-C2-C3-C4	179.59(13)	179.064	179.633	179.591
C1-C2-C3-C4	-0.4(2)	-0.376	-0.165	-0.240
C2-C3-C4-C5	0.6(2)	0.063	0.474	0.001
C3-C4-C5-C6	-0.5(2)	0.375	0.298	0.076
C3-C4-C5-O3	179.75(13)	-178.928	-179.677	-179.931
O3-C5-C6-C1	179.85(13)	-179.308	-178.690	-179.888
C4-C5-C6-C1	0.1(2)	0.207	0.129	0.104
C2-C1-C6-C5	0.1(2)	-0.285	0.015	-0.357
C8-C1-C6-C5	179.68(13)	-179.413	-178.013	-179.787
C2-C1-C8-N1	-1.2(2)	1.609	1.175	0.162
C6-C1-C8-N1	179.28(14)	178.985	179.895	179.598
C14-C9-C10-C11	-1.2(2)	-1.164	-1.042	-1.041
N1-C9-C10-C11	-179.72(14)	179.906	177.011	179.531
C9-C10-C11-C12	0.2(3)	0.090	0.257	0.697
C10-C11-C12-O2	-179.72(15)	179.167	179.684	179.741
C10-C11-C12-C13	0.8(2)	0.637	0.755	0.124
O2-C12-C13-C14	179.72(15)	178.727	179.994	179.780
C11-C12-C13-C14	-0.8(3)	-0.748	-0.487	-0.582
C12-C13-C14-C9	-0.2(3)	0.157	0.155	0.225
C10-C9-C14-C13	1.2(2)	0.948	1.328	0.585
N1-C9-C14-C13	179.80(14)	-179.144	-178.433	-179.958
C1-C8-N1-C9	177.55(13)	176.488	178.131	178.676
C10-C9-N1-C8	-26.3(2)	-18.538	-19.647	-16.171
C14-C9-N1-C8	155.15(15)	159.590	161.597	164.397
C6-C5-O3-C7	5.2(2)	2.690	3.510	-0.200
C4-C5-O3-C7	-175.05(14)	177.420	176.557	179.808

Çizelge 7.42. ($C_{14}H_{13}NO_3$) molekülünün hidrojen atomu dışındaki atomlarına ait seçilmiş bağ açıları ($^{\circ}$)

Bağ Açıları	X-Işınları	AM1	PM3	YFK
C2-C1-C6	120.22(12)	120.347	121.019	120.773
C2-C1-C8	120.33(12)	119.965	120.743	119.427
C6-C1-C8	119.46(13)	120.187	119.032	119.798
O1-C2-C3	121.29(13)	120.947	121.446	121.779
O1-C2-C1	121.11(12)	121.290	123.211	122.593
C3-C2-C1	117.60(12)	116.377	117.232	115.628
C4-C3-C2	121.21(14)	120.970	121.773	121.662
C3-C4-C5	121.19(13)	121.342	120.898	121.926
C6-C5-O3	125.67(14)	125.877	126.379	126.257
O3-C5-C4	114.75(13)	114.122	113.523	114.096
C5-C6-C1	120.20(14)	122.835	120.699	120.364
N1-C8-C1	122.15(14)	122.547	122.588	122.838
C10-C9-C14	119.25(13)	119.566	118.122	118.765
C10-C9-N1	122.48(13)	122.357	121.577	123.205
C14-C9-N1	118.26(13)	118.655	117.022	118.028
C11-C10-C9	120.43(14)	118.733	121.175	120.348
C10-C11-C12	120.20(15)	120.466	120.113	120.514
O2-C12-C13	118.37(14)	117.895	118.106	117.572
O2-C12-C11	122.11(14)	121.978	122.566	123.063
C13-C14-C9	120.61(14)	120.112	119.798	120.903
C8-N1-C9	126.52(14)	126.454	125.967	127.944
C5-O3-C7	117.30(13)	118.363	117.711	117.633

Çizelge 7.43. ($C_{14}H_{13}NO_3$) kristalinin kuramsal yöntemlerle elde edilen toplam enerji, oluşum ısısı, elektronik enerji, kor-kor etkileşim enerjisi ve iyonizasyon potansiyeli

	AM1	PM3
Oluşum ısısı (kcal)	-35.1144	-42.1842
Toplam enerji (eV)	-3395.3852	-3173.1321
Elektronik enerji (eV)	-19364.3586	-19307.3153
Kor-kor etkileşim enerjisi (eV)	17321.4368	17159.4265
İyonizasyon potansiyeli (eV)	8.5347	8.5943



Şekil 7.29. ($C_{14}H_{13}NO_3$) molekülünün YFK hesaplarına göre çizdirilen elektrostatik potansiyel yüzeyi

Çizelge 7.44. ($C_{14}H_{13}NO_3$) molekülüne ait YFK yöntemiyle hesaplanan Mulliken atomik yükleri (M.A.Y.)

Atom	M.A.Y.	Atom	M.A.Y.
C1	-0.256083	C10	-0.100157
C2	0.274761	H10	0.101870
C3	-0.109646	C11	-0.127458
H3	0.099566	H11	0.091514
C4	-0.056107	C12	0.154899
H4	0.108327	C13	-0.088683
C5	0.144859	H13	0.111820
C6	-0.093673	C14	-0.092740
H6	0.087587	H14	0.115491
C7	-0.130362	N1	-0.430975
H7A	0.105998	H1	0.274588
H7B	0.127766	O1	-0.455812
H7C	0.105374	O2	-0.357941
C8	0.211127	H2	0.248516
H8	0.104498	O3	-0.354803
C9	0.185878		

Çizelge 7.45. ($C_{14}H_{13}NO_3$) molekülüne ait dipol momentler

	x	y	z	Toplam moleküler dipol moment (Debye)
AM1	1.2263	3.7261	-0.1074	4.1734
PM3	1.3620	3.5910	0.4827	4.4926
YFK	3.2905	4.4290	-0.1905	5.8291

7.5.3. ($C_{14}H_{13}NO_3$) Bileşiğinin Kuramsal Çalışmaları Üzerine Tartışma

Çizelge 7.40., 7.41. ve 7.42.’de molekülün X-ışınları kırınımı yönteminden elde edilen bağ uzunlukları, burulma açıları ve bağ açıları, kuramsal yöntemlerle elde edilen değerlerle karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Görüldüğü gibi; hesaplanan bağ uzunlukları, deneysel bağ uzunluklarından daha uzundur. X-ışınlarından elde edilmiş yapı ile AM1, PM3 ve YFK yöntemleri ile optimize edilmiş yapılar arasındaki konformasyonel farklılıklar görülmektedir. Bu farklılığın en önemli sebebi iki benzen halkası arasındaki dihedral açı X-ışınlarında $28.10(4)^\circ$ olarak elde edilirken, AM1, PM3 ve YFK yöntemlerinde sırasıyla 20.19° , 29.42° ve 16.71° bulunmuştur. PM3 yönteminden elde edilen yapı, molekülün düzlemsel olmayan konformasyonuna en uygun sonucu vermektedir. Ayrıca burulma açılarındaki en büyük farklılık da C10–C9–N1–C8 burulma açısında gözlenmiştir. X-ışınları için bu değer $-26.3(2)^\circ$ iken AM1, PM3 ve YFK yöntemlerinde sırasıyla -18.538° , -19.647° ve -16.171° olarak bulunmuştur. Deneysel ve optimize edilmiş yapıları arasındaki farkların karelerinin ortalamasının karekökü (k.o.k.) AM1 için 0.022 Å , PM3 için 0.028 Å ve YFK için 0.017 Å olarak elde edilmiş ve YFK yönteminin deneysel sonuçlara en yakın konformasyonu sergilediği görülmüştür.

Sistemin enerjisinin C2–C1–C8–N1 burulma açısına bağlı değişimi incelendiğinde Şekil 7.28.’deki potansiyel enerji değişiminden de görüldüğü gibi AM1, PM3 ve YFK yöntemleri için minimum enerjili konformasyonun değeri sırasıyla 1.609° , 1.175° ve 0.162° olarak bulunmuştur. Bu burulma açısının deneysel değeri ise $-1.2(2)^\circ$ olarak elde edilmiştir. Dolayısıyla molekülün en düşük enerjili konformasyonda bulunduğu söylenilebilir. Üç teorik hesaplama içinde, iki maksimum nokta $\pm 90^\circ$

civarındadır. Maksimum ve minimumlar arasındaki büyük enerji bariyeri, bileşiğin güçlü bir N–H···O molekül içi hidrojen bağına sahip olduğunun göstergesidir.

Çizelge 7.43.'de ($C_{14}H_{13}NO_3$) molekülüne ait enerjiler verilmiştir. Oluşum ısısı, toplam enerji ile atomik oluşum ısıları farkıdır. Oluşum ısısının her iki yöntemde de negatif değerler aldığı görülmektedir. O halde ($C_{14}H_{13}NO_3$) kristalinin eldesi ekzotermik reaksiyonlarla gerçekleşmiştir.

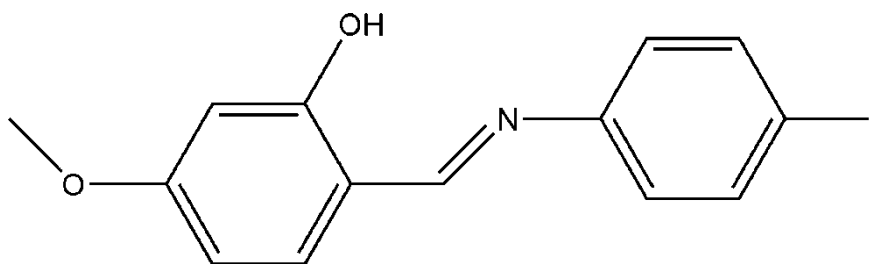
Çizelge 7.44.'de ($C_{14}H_{13}NO_3$) molekülüne ait Mulliken atomik yükleri verilmiştir. Şekil 7.29.'da ($C_{14}H_{13}NO_3$) molekülüne ait elektrostatik potansiyel haritası verilmektedir. Bu haritada özellikle oksijen atomlarının elektronegatiflikleri fazla olduğundan elektron yoğunluğunun büyük kısmına sahiptirler.

Çizelge 7.45.'de, ($C_{14}H_{13}NO_3$) molekülüne ait AM1, PM3 ve YFK yöntemleriyle hesaplanmış toplam dipol momentlerin değerleri verilmiştir.

7.6. Bileşik VI: (E)-2-[(4-iodofenilamino)metil]-5-metoksifenol (C₁₄H₁₂INO₂) Kristali

7.6.1. (C₁₄H₁₂INO₂) Bileşiğinin Elde Edilmesi

(E)-2-[(4-iodofenilamino)metil]-5-metoksifenol bileşiği 20 ml etanol içinde 4-metoksisalisilaldehid (0.5 g, 3.3 mmol) ve 20 ml etanol içinde 4-iodoanilin (0.72 g, 3.3 mmol) içeren solüsyonların geri soğutma altında karıştırılmasıyla hazırlandı. Bu reaksiyon karışımı 1 saat geri soğutma altında karıştırılarak etanolün yavaşça buharlaştırılmasıyla X-ışınları kırınımı analizi için uygun kristaller elde edildi (verim %80; erime noktası: 462-464 K). Bileşiğin kimyasal yapısı Şekil 7.30.'da görülmektedir.

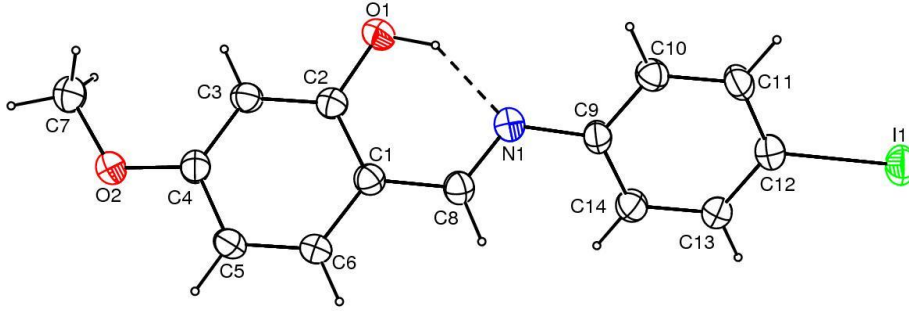


Şekil 7.30. (C₁₄H₁₂INO₂) molekülünün kimyasal yapısı

7.6.2. (C₁₄H₁₂INO₂) Bileşiğinin Moleküler ve Kristal Yapısı

Bu çalışmamız göstermiştir ki Schiff bazı olan, “(E)-2-[(4-iodofenilamino)metil]-5-metoksifenol” (C₁₄H₁₂INO₂), bileşiği fenol-imin tautomerik formunda kristallenmiştir ve moleküldeki atomların elipsoidal çizimi Şekil 7.31.'de gösterilmiştir. Moleküle ait bağ uzunlukları, burulma açıları ve bağ açıları Çizelge 7.49., 7.50. ve 7.51.'de verilmiştir. Molekül düzlemsel değildir ve iki benzen halkası arasındaki açı 46.80(9)°'dir. Schiff bazlarının termokromizm ve fotokromizm özellikleri moleküllerin düzlemsel olup olmamalarına bağlıdır dolayısıyla “(E)-2-[(4-iodofenilamino)metil]-5-metoksifenol” bileşiğinin fotokromik özelliğe sahip olabileceği söylenilebilir. Her iki benzen halkası yaklaşık olarak düzlemsel olup halkaların oluşturdukları düzlemlerdeki maksimum sapma değerleri 0.0170(23) Å ile C3 atomuna ve 0.0027(26) Å ile C9

atomuna aittir. Yapıdaki N1–C9 [1.412(5) Å], C2–O1 [1.349(4) Å] ve C1–C8 [1.426(5)Å] bağ uzunlukları tekli bağ değerindeyken N1=C8 [1.288(5) Å] bağ uzunluğu çift bağ karakterindedir. Bu bağ uzunlukları literatürle karşılaştırıldığında yapının fenol imin tautomerik formunda kristallendiği görülmektedir. İki benzen halkasını birbirine bağlayan C1–C8–N1–C9 burulma açısının değeri -173.0(3)°'dir.



Şekil 7.31. ($C_{14}H_{12}INO_2$) molekülünün Ortep3 şekli (H atomları, içi boş ve küresel olarak gösterilmiş ve adlandırılmamış, diğer atomlar %30 olasılıklı elipsoitlerle gösterilmiştir.) Kesikli çizgiler molekül içi hidrojen bağı göstermektedir

Çizelge 7.46.'da verilen moleküller arası C–H···O hidrojen bağları bir boyutlu polimerik yapı oluşturmaktadır. Şekil 7.31.'de görülen fenol-imin tautomerik formunun tipik özelliği olan molekül içi O1–H1···N1 hidrojen bağı S(6) halkası oluşturmaktadır. C7 atomuna bağlı H7A atomunun O2ⁱ (i = x+1/2, -y+3/2, z) atomuyla oluşturduğu moleküller arası hidrojen bağı [100] doğrultusu boyunca C(3) zinciri meydana getirmektedir (Şekil 7.32.). Benzer şekilde C14 atomuna bağlı H14 atomunun O1ⁱⁱ (ii = x-1, y, z) atomuyla oluşturduğu moleküller arası hidrojen bağı [100] doğrultusu boyunca C(8) zinciri meydana getirmektedir (Şekil 7.33.). C(3) ve C(8) zincirlerinin birleşimi sonucunda [100] doğrultusu boyunca R₃³(20) halkaları oluşmaktadır.

Yapıda aynı zamanda moleküller arası dört tane C–H···π etkileşimi bulunmaktadır. C–H···π etkileşimlerinin birleşimi sonucunda [010] doğrultusu boyunca ilerleyen R₂²(14) ve R₂²(16) halkaları oluşmaktadır (Şekil 7.34.). C–H···π etkileşimlerine ait bilgiler Çizelge 7.46.'da verilmektedir.

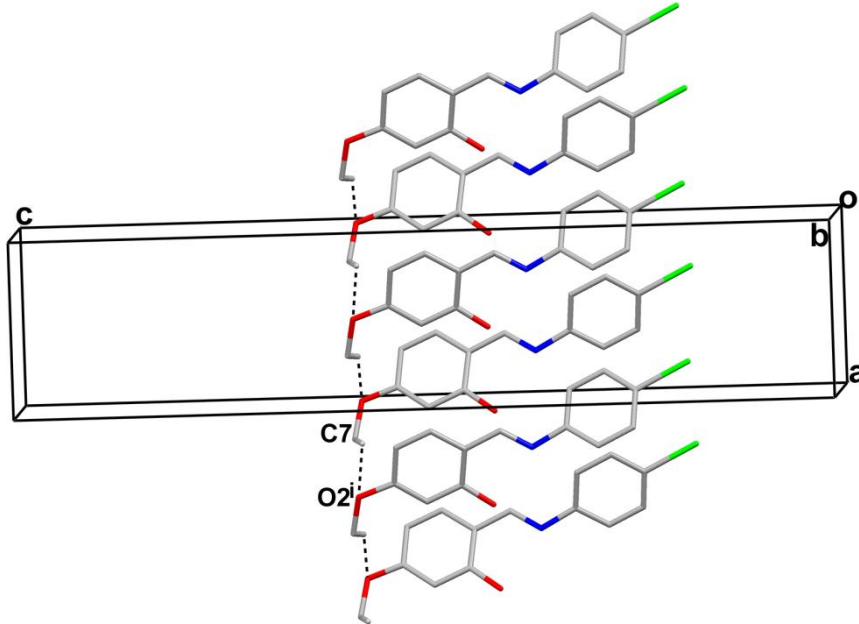
Sonuç olarak moleküller arası hidrojen bağları ve C–H···π etkileşimlerinin birleşimi sonucunda iki boyutlu paketlenme sağlanmaktadır.

Çizelge 7.46. ($C_{14}H_{12}INO_2$) molekülüne ait hidrojen bağları ve C–H $\cdots\pi$ etkileşimleri geometrisi (Å, °)

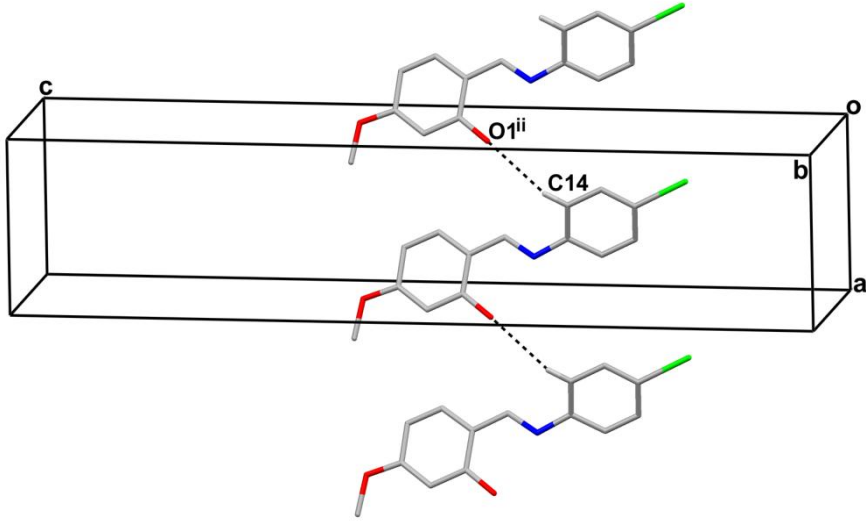
D–H $\cdots$ A	D–H	H $\cdots$ A	D $\cdots$ A	D–H $\cdots$ A
O1–H1 $\cdots$ N1	0.98(6)	1.75(6)	2.609(4)	144(5)
C7–H7A $\cdots$ O2 ⁱ	0.96	2.76	3.571(6)	142
C14–H14 $\cdots$ O1 ⁱⁱ	0.93	2.76	3.630(5)	157
C13–H13 $\cdots$ Cg2 ⁱⁱⁱ	0.93	2.8273	3.517(4)	131.91
C3–H3 $\cdots$ Cg1 ^{iv}	0.93	3.0590	3.752(4)	132.62
C10–H10 $\cdots$ Cg2 ^v	0.93	2.9469	3.633(4)	131.77
C6–H6 $\cdots$ Cg1 ^{vi}	0.93	2.7048	3.396(4)	131.82

Simetri kodları: i = x+1/2, -y+3/2, z; ii = x-1, y, z; iii = x-1/2, -y+3/2, z; iv = x+1/2, -y+3/2, z; v = x+1/2, -y+1/2, z; vi = x-1/2, -y+1/2, z

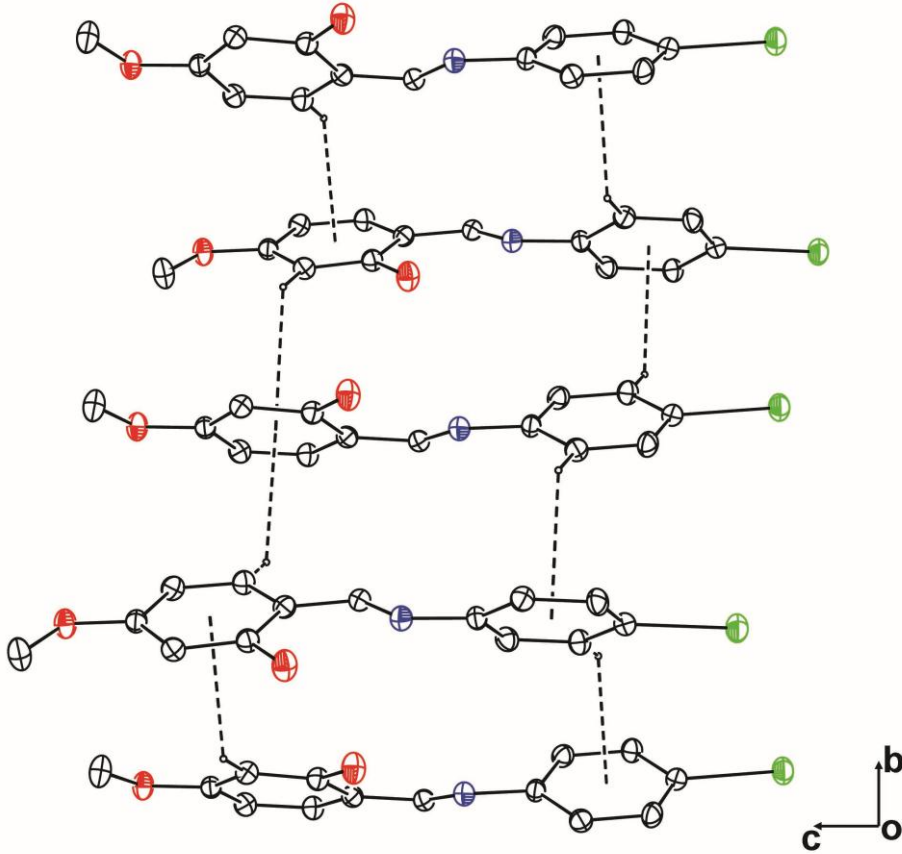
Cg1 = C1–C6 halkasının kütle merkezi; Cg2 = C9–C14 halkasının kütle merkezi



Şekil 7.32. C–H $\cdots$ O hidrojen bağlarının [100] doğrultusu boyunca oluşturduğu C(3) zincirinin gösterimi. [Simetri kodu: i = x+1/2, -y+3/2, z]



Şekil 7.33. C–H...O hidrojen bağlarının [100] doğrultusu boyunca oluşturduğu C(8) zincirinin gösterimi. [Simetri kodu: ii = x-1, y, z]



Şekil 7.34. C–H... π etkileşimlerinin [010] doğrultusu boyunca oluşturduğu zincirlerin gösterimi

Çizelge 7.47. ($C_{14}H_{12}INO_2$) molekülüne ait kesirsel koordinatlar ($\text{\AA}$) ve eşdeğer izotropik yer değiştirme parametreleri ($\text{\AA}^2$)

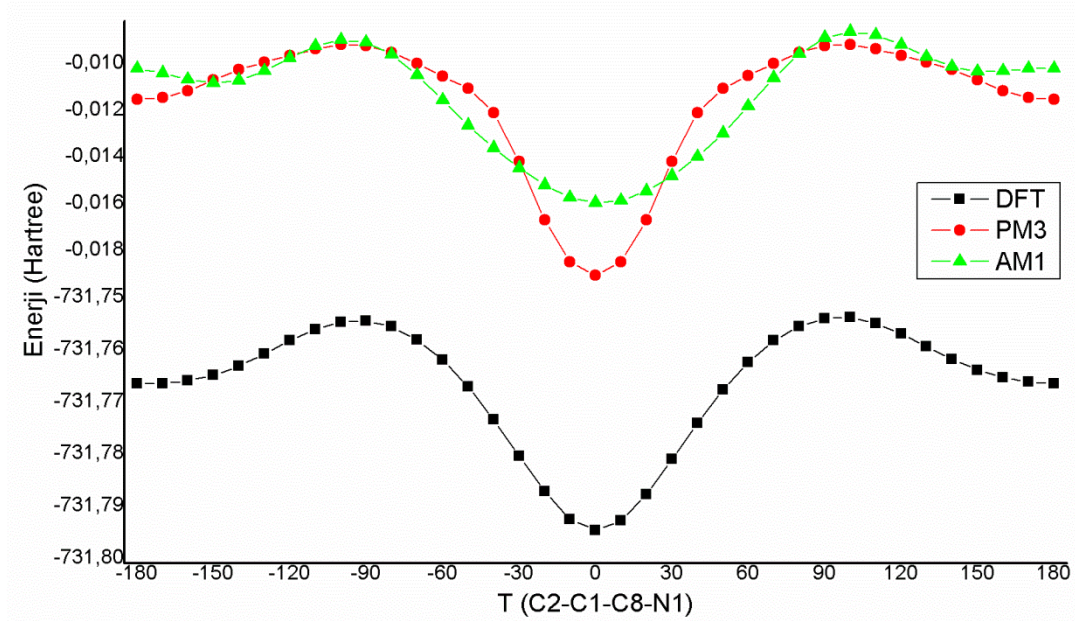
Atom	x	y	z	$U_{\text{eş}}$
C1	0.7281(5)	0.4671(5)	0.45189(14)	0.0425(7)
C2	0.9359(5)	0.5396(5)	0.45767(14)	0.0435(7)
C3	1.0252(5)	0.5596(5)	0.50101(13)	0.0438(8)
H3	1.1593	0.6129	0.5044	0.053
C4	0.9119(6)	0.4989(5)	0.53944(13)	0.0429(8)
C5	0.7063(7)	0.4258(5)	0.53463(13)	0.0457(9)
H5	0.6304	0.3863	0.5604	0.055
C6	0.6185(5)	0.4131(5)	0.49167(12)	0.0441(8)
H6	0.4808	0.3668	0.4888	0.053
C7	1.1941(7)	0.5674(7)	0.59228(17)	0.0652(12)
H7A	1.2093	0.6940	0.5815	0.078
H7B	1.2942	0.4883	0.5766	0.078
H7C	1.2206	0.5629	0.6248	0.078
C8	0.6296(6)	0.4525(5)	0.40779(12)	0.0433(7)
H8	0.4881	0.4149	0.4061	0.052
C9	0.6208(6)	0.4934(5)	0.32765(11)	0.0419(8)
C10	0.7258(6)	0.4320(6)	0.28832(15)	0.0459(9)
H10	0.8623	0.3827	0.2907	0.055
C11	0.6295(7)	0.4436(5)	0.24584(13)	0.0495(8)
H11	0.7007	0.4026	0.2196	0.059
C12	0.4263(6)	0.5166(5)	0.24237(13)	0.0460(8)
C13	0.3189(5)	0.5771(5)	0.28085(13)	0.0466(8)
H13	0.1820	0.6255	0.2782	0.056
C14	0.4159(7)	0.5656(5)	0.32358(14)	0.0472(9)
H14	0.3438	0.6063	0.3497	0.057
N1	0.7298(5)	0.4896(5)	0.37018(12)	0.0466(7)
O1	1.0537(4)	0.5894(4)	0.42080(10)	0.0589(7)
H1	0.979(9)	0.547(7)	0.393(2)	0.075(15)
O2	0.9847(4)	0.5039(4)	0.58324(10)	0.0535(7)
I1	0.27509(3)	0.53296(3)	0.1778	0.05990(11)

Çizelge 7.48. (C₁₄H₁₂INO₂) kristaline ait veriler ve arıtım değerleri

Kimyasal Formül	C ₁₄ H ₁₂ INO ₂
Kristal Rengi ve Biçimi	Sarı, prizma
Kristal Boyutları (mm)	0.24, 0.17, 0.03
Formül Ağırlığı (a.k.b.)	353.15
Kırınım Toplama Metodu	ω -taraması
X – Işını ve Dalga Boyu (Å)	MoK α_1 , $\lambda = 0.71073$ Å
Veri Toplama Sıcaklığı	296 K
Kristal Sistemi	Ortorombik
Uzay Grubu	Pna2 ₁
a (Å)	6.2833(4)
b (Å)	7.1334(4)
c (Å)	29.0321(14)
α (°)	90.00
β (°)	90.00
γ (°)	90.00
Birim Hücre Hacmi (Å ³)	1301.26(13)
Birim Hücredeki Molekül Sayısı	4
Hesaplanan Yoğunluk (Mg.m ⁻³)	1.803
F ₀₀₀	688
Gözlenen Yansıma Sayısı	16190
Bağımsız Yansıma Sayısı	2560
Çizgisel Soğurma Katsayısı (mm ⁻¹)	2.45
h, k, l Aralığı	-7→7, -8→8, -35→35
Parametre Sayısı	169
S(F ²)	1.05
$\Delta\rho_{\text{maks}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ (e/Å ³)	0.41, -0.30
R _{int}	0.041
R	0.024
wR	0.058

Çizelge 7.49. ($C_{14}H_{12}INO_2$) molekülünün hidrojen atomu dışındaki atomlarına ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å)

Bağ Uzunluğu	X-Işınları	AM1	PM3	YFK
C1–C6	1.399(5)	1.40132	1.41056	1.39989
C1–C2	1.414(5)	1.41439	1.42102	1.41362
C1–C8	1.426(5)	1.41364	1.42567	1.42015
C2–O1	1.349(4)	1.35024	1.35642	1.36542
C2–C3	1.385(5)	1.39215	1.40239	1.38021
C3–C4	1.392(5)	1.38035	1.39879	1.39236
C8–N1	1.288(5)	1.27036	1.27654	1.28647
C4–O2	1.352(5)	1.36042	1.37428	1.36039
C4–C5	1.400(6)	1.39036	1.40236	1.40012
C5–C6	1.367(5)	1.36812	1.37821	1.38924
C7–O2	1.416(5)	1.41623	1.41698	1.42920
C9–C10	1.390(6)	1.39316	1.38264	1.39906
C9–C14	1.391(6)	1.40941	1.39036	1.40477
C9–N1	1.412(5)	1.41460	1.41630	1.41720
C10–C11	1.376(6)	1.37360	1.38124	1.37420
C11–C12	1.382(6)	1.39364	1.39012	1.39041
C12–C13	1.375(5)	1.36982	1.37236	1.37523
C12–I1	2.104(4)	2.01368	2.21403	2.12602
C13–C14	1.385(6)	1.38436	1.38439	1.38167



Şekil 7.35. ($C_{14}H_{12}INO_2$) kristalinin AM1, PM3 ve YFK yöntemleri ile hesaplanan ($C_2-C_1-C_8-N_1$) burulma açısına bağlı enerji değişimleri

Çizelge 7.50. ($C_{14}H_{12}INO_2$) molekülünün hidrojen atomu dışındaki atomlarına ait seçilmiş burulma açıları (°)

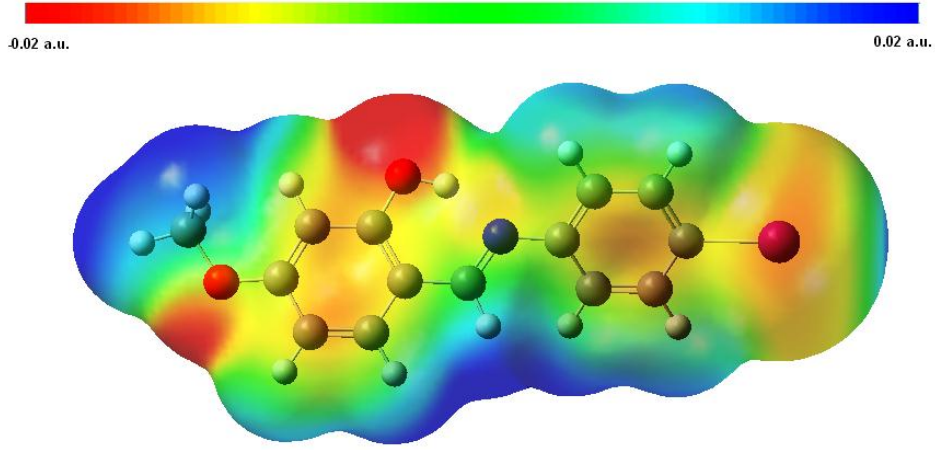
Burulma Açıları	X-Işınları	AM1	PM3	YFK
C6-C1-C2-O1	178.0(3)	178.426	177.246	179.064
C8-C1-C2-O1	-3.4(5)	0.263	0.764	-0.029
C6-C1-C2-C3	-1.2(5)	-1.423	0.413	-0.670
C8-C1-C2-C3	177.4(3)	179.297	178.436	177.201
O1-C2-C3-C4	-176.2(3)	179.762	178.297	178.931
C1-C2-C3-C4	3.0(5)	3.310	-0.843	2.963
C2-C3-C4-O2	177.3(3)	176.635	177.036	178.482
C2-C3-C4-C5	-2.7(5)	-1.286	0.875	1.230
O2-C4-C5-C6	-179.5(3)	-178.158	-179.756	-178.946
C3-C4-C5-C6	0.6(5)	0.125	-0.124	1.231
C4-C5-C6-C1	1.3(6)	0.405	0.563	0.107
C2-C1-C6-C5	-1.0(5)	-0.901	0.041	-0.475
C8-C1-C6-C5	-179.6(3)	-178.036	-179.420	-179.640
C6-C1-C8-N1	-175.5(4)	-177.052	-176.313	-175.420
C2-C1-C8-N1	5.9(5)	2.552	3.041	5.360
C14-C9-C10-C11	0.5(6)	0.203	0.410	-0.413
N1-C9-C10-C11	-176.2(3)	-175.014	-176.340	-176.230
C9-C10-C11-C12	-0.2(6)	0.183	0.741	1.240
C10-C11-C12-C13	-0.2(6)	-0.423	-0.265	0.246
C10-C11-C12-I1	-179.4(3)	177.059	178.426	178.105
C11-C12-C13-C14	0.3(6)	1.201	0.893	-0.145
I1-C12-C13-C14	179.4(3)	179.426	178.465	179.406
C12-C13-C14-C9	0.1(6)	1.536	2.469	0.416
C10-C9-C14-C13	-0.4(6)	0.695	1.459	0.571
N1-C9-C14-C13	176.2(3)	177.128	177.594	175.499
C1-C8-N1-C9	-173.0(3)	-175.034	-176.150	-174.297
C10-C9-N1-C8	-145.2(4)	-147.023	-144.297	-145.216
C14-C9-N1-C8	38.2(5)	31.235	28.201	29.209
C3-C4-O2-C7	-2.7(5)	2.305	1.209	-1.036
C5-C4-O2-C7	177.3(4)	178.652	178.264	177.236

Çizelge 7.51. ($C_{14}H_{12}INO_2$) molekülünün hidrojen atomu dışındaki atomlarına ait seçilmiş bağ açıları ($^\circ$)

Bağ Açıları	X-Işınları	AM1	PM3	YFK
C6-C1-C2	117.2(3)	116.254	117.239	117.402
C6-C1-C8	120.5(3)	121.543	121.846	120.595
C2-C1-C8	122.3(3)	121.426	121.361	121.984
O1-C2-C3	118.1(3)	120.263	119.266	119.248
O1-C2-C1	120.6(3)	121.369	121.781	120.821
C3-C2-C1	121.3(3)	121.694	121.361	121.035
C2-C3-C4	119.3(3)	121.265	120.597	120.648
O2-C4-C3	124.9(3)	121.026	121.571	122.365
O2-C4-C5	114.6(3)	116.236	115.845	115.712
C3-C4-C5	120.5(3)	121.576	121.026	120.890
C6-C5-C4	119.2(3)	120.681	121.671	119.021
C5-C6-C1	122.5(3)	121.530	121.634	121.681
N1-C8-C1	122.3(3)	121.369	121.695	121.692
C10-C9-C14	119.1(3)	121.035	121.482	120.956
C10-C9-N1	118.8(3)	119.264	118.260	117.923
C14-C9-N1	122.0(3)	121.042	121.953	121.028
C11-C10-C9	120.6(3)	121.640	121.368	120.471
C13-C12-I1	119.0(3)	119.254	120.365	119.257
C11-C12-I1	120.2(3)	121.024	119.623	120.684
C13-C14-C9	120.4(4)	121.610	120.930	120.413
C8-N1-C9	120.5(3)	121.036	121.517	120.820
C4-O2-C7	119.8(3)	120.463	121.726	120.103

Çizelge 7.52. ($C_{14}H_{12}INO_2$) kristalinin kuramsal yöntemlerle elde edilen toplam enerji, oluşum ısısı, elektronik enerji, kor-kor etkileşim enerjisi ve iyonizasyon potansiyeli

	AM1	PM3
Oluşum ısısı (kcal)	-38.4294	-43.5214
Toplam enerji (eV)	-3284.45362	-3089.5278
Elektronik enerji (eV)	-18247.6587	-18124.9124
Kor-kor etkileşim enerjisi (eV)	17421.0354	17265.3624
İyonizasyon potansiyeli (eV)	7.42694	7.6253



Şekil 7.36. ($C_{14}H_{12}INO_2$) molekülünün YFK hesaplarına göre çizdirilen elektrostatik potansiyel yüzeyi

Çizelge 7.53. ($C_{14}H_{12}INO_2$) molekülüne ait YFK yöntemiyle hesaplanan Mulliken atomik yükleri (M.A.Y.)

Atom	M.A.Y.	Atom	M.A.Y.
C1	0.040314	C9	0.265371
C2	0.304977	C10	-0.090204
C3	-0.163867	H10	0.100993
H3	0.098903	C11	-0.075044
C4	0.360779	H11	0.106624
C5	-0.125631	C12	-0.200821
H5	0.096137	C13	-0.080563
C6	-0.136608	H13	0.105509
H6	0.090300	C14	-0.093637
C7	-0.083199	H14	0.094360
H7A	0.120522	N1	-0.609130
H7B	0.120463	O1	-0.568907
H7C	0.128835	H1	0.353640
C8	0.170428	O2	-0.512504
H8	0.095100	I1	0.086859

Çizelge 7.54. ($C_{14}H_{12}INO_2$) molekülüne ait dipol momentler

	x	y	z	Toplam moleküler dipol moment (Debye)
AM1	1.4265	3.6348	0.1434	4.2364
PM3	1.2350	3.4210	-0.2164	4.3621
YFK	2.0213	4.2369	0.1483	4.9354

7.6.3. ($C_{14}H_{12}INO_2$) Bileşiğinin Kuramsal Çalışmaları Üzerine Tartışma

Çizelge 7.49., 7.50. ve 7.51.'de molekülün X-ışınları kırınımı yönteminden elde edilen bağ uzunlukları, burulma açıları ve bağ açıları, kuramsal yöntemlerle elde edilen değerlerle karşılaştırmalı olarak verilmiştir. X-ışınlarından elde edilmiş yapı ile AM1, PM3 ve YFK yöntemleri ile optimize edilmiş yapılar arasındaki konformasyonel farklılıklar görülmektedir. Bu farklılığın en önemli sebebi iki benzen halkası arasındaki dihedral açı X-ışınlarında $46.80(9)^\circ$ olarak elde edilirken, AM1, PM3 ve YFK yöntemlerinde sırasıyla 35.03° , 41.56° ve 39.84° bulunmuştur. PM3 yönteminden elde edilen yapı, molekülün düzlemsel olmayan konformasyonuna en uygun sonucu vermektedir. Ayrıca burulma açılarındaki en büyük farklılık da C14–C9–N1–C8 burulma açısında gözlenmiştir. X-ışınları için bu değer $38.2(5)^\circ$ iken AM1, PM3 ve YFK yöntemlerinde sırasıyla 31.235° , 28.201° ve 29.209° olarak bulunmuştur. Deneysel ve optimize edilmiş yapıları arasındaki farkların karelerinin ortalamasının karekökü (k.o.k.) AM1 için 0.024 Å , PM3 için 0.021 Å ve YFK için 0.019 Å olarak elde edilmiş ve YFK yönteminin deneysel sonuçlara en yakın konformasyonu sergilediği görülmüştür.

Sistemin enerjisinin C2–C1–C8–N1 burulma açısına bağlı değişimi incelendiğinde Şekil 7.35.'deki potansiyel enerji değişiminden de görüldüğü gibi AM1, PM3 ve YFK yöntemleri için minimum enerjili konformasyonun değeri sırasıyla 2.552° , 3.041° ve 5.360° olarak bulunmuştur. Bu burulma açısının deneysel değeri ise $5.9(5)^\circ$ olarak elde edilmiştir. Dolayısıyla molekülün en düşük enerjili konformasyonda bulunduğu söylenilebilir. Üç teorik hesaplama içinde, iki maksimum nokta $\pm 90^\circ$ civarındadır. Maksimum ve minimumlar arasındaki büyük enerji bariyeri, bileşiğin güçlü bir O–H $\cdots$ N molekül içi hidrojen bağına sahip olduğunun göstergesidir.

Çizelge 7.52.'de ($C_{14}H_{12}INO_2$) molekülüne ait enerjiler verilmiştir. Oluşum ısısının her iki yöntemde de negatif değerler aldığı görülmektedir. O halde ($C_{14}H_{12}INO_2$) kristalinin eldesi ekzotermik reaksiyonlarla gerçekleşmiştir. Çizelge 7.53.'de ($C_{14}H_{12}INO_2$) molekülüne ait Mulliken atomik yükleri verilmiştir.

Şekil 7.36.'da ($C_{14}H_{12}INO_2$) molekülüne ait elektrostatik potansiyel haritası verilmektedir. Özellikle oksijen atomlarının elektronegatiflikleri fazla olduğundan elektron yoğunluğunun büyük kısmına sahiptirler. Çizelge 7.54.'de, ($C_{14}H_{12}INO_2$) molekülüne ait AM1, PM3 ve YFK yöntemleriyle hesaplanmış toplam dipol momentlerin değerleri verilmiştir.

8. SONUÇ

Bu tez çalışmasında Schiff bazı olan, monoklinik $P2_1/c$ uzay grubunda olan $C_{15}H_{15}NO_3$ (**I**), $C_{15}H_{15}NO_3$ (**II**), $C_{16}H_{15}NO_3$ (**III**), $C_{16}H_{15}NO_3$ (**IV**) ve $C_{14}H_{13}NO_3$ (**V**) kristallerinin ve ortorombik $Pna2_1$ uzay grubunda olan $C_{14}H_{12}INO_2$ (**VI**) kristalinin yapıları çözülmüş ve kuantum mekaniksel modelleme çalışmaları yapılmıştır.

Tezde bulunan (**I**), (**II**), (**III**), (**IV**) ve (**VI**) numaralı yapılar fenol-imin tautomerik formunda kristallenirken, (**V**) numaralı yapı keto-amin tautomerik formunda kristallenen tek bileşiktir. Daha önceden yapılmış çalışmalardan da elde edildiği gibi bu tez çalışmasındaki salisilidenanilin türevlerinin fenol-imin tautomerik formlarının keto-amin tautomerik formlarından daha kararlı oldukları öngörüsü bu çalışmada incelenen Schiff bazları için de ispatlanmıştır.

Schiff bazlarının termokromizm ve fotokromizm özellikleri moleküllerin düzlemsel olup olmamalarına bağlıdır. Benzen halkaları arasındaki açının değerine bağlı olarak molekülün düzlemselliği hakkında yorum yapabiliriz. Eğer bu değer 10° 'nin altındaysa yapının yaklaşık olarak düzlemsel olduğu söylenebilir. Bu değerlere göre incelendiğinde (**II**) numaralı yapıdaki moleküller yaklaşık olarak düzlemsel iken diğer yapılardaki moleküller düzlemsel değildir. Bu durumda (**II**) numaralı yapı termokromik özelliğe sahipken diğer yapıların fotokromik özelliğe sahip olabileceği söylenebilir.

Tezde bulunan yapıların kristal paketlenmesi incelenecek olursa tüm yapılarda tautomerik formunun tipik özelliği olan güçlü bir $O-H\cdots N$ veya $N-H\cdots O$ hidrojen bağı oluşmaktadır. (**IV**) numaralı yapı haricindeki tüm yapılarda $C-H\cdots O$ hidrojen bağları ve $C-H\cdots \pi$ etkileşimleri bulunmaktadır. (**IV**) numaralı yapıda ise paketlenmeyi iki adet kuvvetli $\pi\cdots\pi$ etkileşimi sağlamaktadır. Bunun sonucu olarak, (**I**) ve (**V**) numaralı yapılarda üç boyutlu paketlenme sağlanırken, (**II**) ve (**VI**) numaralı yapılarda iki boyutlu, (**III**) ve (**IV**) numaralı yapılarda bir boyutlu paketlenme sağlanmaktadır.

Gaz fazında hesap yapan kuramsal yöntemler, moleküller arası etkileşimleri ve moleküller arası kuvvetleri göz önüne almadığı için, geometri katı fazdaki deneysel geometriden farklı olabilmektedir. Hesaplanan bağ uzunlukları, deneysel bağ uzunluklarından daha uzundur çünkü kuramsal hesaplamalar gaz fazda izole edilmiş moleküle dayalı iken, deneysel sonuçlar katı fazda moleküle dayalıdır. X-ışınlarından elde edilmiş yapı ile AM1, PM3 ve YFK yöntemleri ile optimize edilmiş yapılar

arasındaki konformasyonel farklılıklar görülmektedir. Bu farklılığın en önemli sebebi iki benzen halkası arasındaki açıdır. Bu değerdeki en büyük farklılık (VI) yapısında, X-ışınlarında $46.80(9)^\circ$ olarak elde edilirken, AM1, PM3 ve YFK yöntemlerinde sırasıyla 35.03° , 41.56° ve 39.84° bulunmuştur. Ayrıca burulma açılarındaki en büyük farklılık da (VI) yapısında C14–C9–N1–C8 burulma açısında gözlenmiştir. X-ışınları için bu değer $38.2(5)^\circ$ iken AM1, PM3 ve YFK yöntemlerinde sırasıyla 31.235° , 28.201° ve 29.209° olarak bulunmuştur. Bu sonuç da (VI) numaralı yapıda bulunan iyot atomunun hesaplamalardaki etkisinden kaynaklanmaktadır.

Sistemin enerjisinin C2–C1–C8–N1 burulma açısına bağlı değişimi incelendiğinde potansiyel enerji değişiminden de görüldüğü gibi AM1, PM3 ve YFK yöntemleri için minimum enerjili konformasyonun değerleri tüm yapılarda ortalama olarak 3° olarak bulunmuştur. Bu burulma açısının deneysel değeri ortalama olarak 5° olarak elde edilmiştir. Dolayısıyla moleküllerin en düşük enerjili konformasyonda bulunduğu söylenilebilir. Üç teorik hesaplama içinde, tüm yapılarda iki maksimum nokta $\pm 90^\circ$ civarındadır. Maksimum ve minimumlar arasındaki büyük enerji bariyeri, bileşiğin güçlü bir O–H $\cdots$ N veya N–H $\cdots$ O molekül içi hidrojen bağına sahip olduğunun göstergesidir.

Tüm yapılarda oluşum ısısının her iki yöntemde de negatif değerler aldığı görülmektedir. Oluşum ısısı negatif değerler aldığı anda, bu bileşiğin elde edileceği kimyasal reaksiyonlar ekzotermik, pozitif değerler aldığı anda endotermik reaksiyonlar olarak adlandırılır. O halde tüm kristallerin eldesi ekzotermik reaksiyonlarla gerçekleşmiştir. Yani dışarıya ısı enerjisi verilmiştir. Tezdeki yapıların hidrojen bağları, C–H $\cdots\pi$ ve $\pi\cdots\pi$ etkileşimleri incelendiğinde sırasıyla erime noktası en yüksek yapılar olan (VI) ve (V) numaralı yapıların diğer yapılara göre daha çok etkileşimde bulunduğu görülmektedir. Bu da moleküllerin paketlenmesinde katkıda bulunan etkileşimlerin erime sıcaklığına olan etkisini açıkça göstermektedir.

Moleküller arası etkileşimlerde, her bir moleküldeki atomların uzaydaki yönelmeleri ve moleküllerdeki atomik yük yoğunluğu ile elektrostatik özellikler etkili olduğundan dolayı moleküllere ait Mulliken yük analizleri ve elektrostatik potansiyel yüzeyleri hesaplandı. Mulliken yönteminde, atomun tipi ve elektronegatiflik gibi fiziksel özellikler hesaplanırken göz önüne alınmadığından dolayı oldukça kaba sonuçlar vermektedir. Popülasyon analizi yöntemlerinden en eskisi olan ve hala yaygın olarak kullanılan bir yöntem olan Mulliken popülasyon analizinde, iki atom arasındaki

toplam yük, atom tipi ve elektronegatiflik gibi özelliklere bakılmaksızın toplam yük atomlar arasında eşit paylaşılır (Lowe ve Peterson, 2005). Elektron yoğunluğunun aksine, atomik yükler, bir kuantum mekaniksel gözlenebilir değildir ve kesin bir şekilde öngörülemez. Mulliken yükleri temel set ile çok fazla değişik sonuçlar vermesine rağmen hesaplama açısından kolay olduğundan dolayı yaygın olarak kullanılmaktadır (Cramer, 2004). Elektrostatik potansiyel haritasında kırmızı ile belirtilen noktalar elektrostatik potansiyel enerjiye ait negatif bölgeyi temsil ederken mavi ve beyaz renkler elektron yoğunluğu bakımından az, kısmi pozitif yüklerin bulunduğu bölgelerdir. Tüm yapılarda elektrostatik potansiyel haritası incelendiğinde özellikle oksijen atomlarının elektronegatiflikleri fazla olduğundan elektron yoğunluğunun büyük kısmına sahiptirler. Bu sonuç tüm yapılarda oksijen atomlarının zayıf da olsa hidrojen bağı yapmasıyla da desteklenmektedir. Yapılan hesaplamalar sonucunda tüm yapılardaki Mulliken yükleri incelendiğinde negatiflik yük değerleri en yüksek olan atomlar oksijen ve azot atomlarıdır. Ancak azot atomlarının oluşturduğu elektrostatik potansiyel bölgesi komşu atomlar tarafından perdelendiği için elektrostatik potansiyel haritasında kırmızı olarak görülememektedir.

KAYNAKLAR

- Ballantyne, B., 1991. Ophtalmic Effect of Oximes: A Review, *Vet. Hum. Toxicol.*, 33, 151-154.
- Becke, A.D., 1988. Density functional Exchange energy approximation with correct asymptotic behaviour, *Physical Rev. A*, 38, 3098-3100.
- Bernstein, J., Davis, R.E., Shimoni, L., Chang, N.L., 1995. Patterns in hydrogen bonding-functionality and graph set analysis in crystals. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 34, 1555-1573.
- Born, M., Oppenheimer, J.R., 1927. Zur quantentheorie der molekeln. *Ann. Phys.*, 84, 457-484.
- Boys, S.F., 1950. *Proc. Roy. Soc. A*200: 542-554, London.
- Cramer, C.J., 2004. *Essentials of Computational Chemistry*, 2th Edition, John Wiley & Sons Ltd., 596s, England.
- Csizmadia, I.G., 1976. *Theory and Practice of MO Calculations on Organic Molecules*, Elsevier, Amsterdam.
- Dewar, M.J.S., 1985. AM1: A new general purpose quantum mechanical molecular model. *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 3902-3909.
- Farrugia, L.J., 1997. ORTEP-3 for Windows - a version of ORTEP-III with a graphical user interface (GUI). *J. Appl. Cryst.*, 30, 565-565.
- Farrugia, L.J., 1999. WinGX for Windows. *J. Appl. Cryst.*, 32, 837-838.
- Fock, V., 1930. *Z. Phys.*, 61, 126.
- Foresman, J.B., 1996. *Ab Initio Techniques in Chemistry: Interpretation and Visualization*, ACS Books, Washington, D.C.
- Forresman, J.B., Frisch, A.E., 1996, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, 2nd edition, Gaussian, Inc., Pittshurgh, PA, 305s, USA.
- Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Montgomery, Jr, J.A., Vreven, T., Kudin, K.N., Burant, J.C., Millam, J.M., Iyengar, S.S., Tomasi, J., Barone, V., Mennucci, B., Cossi, M., Scalmani, G., Rega, N., Petersson, G.A., Nakatsuji, H., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Klene, M., Li, X., Knox, J.E., Hratchian, H.P., Cross, J.B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R.E., Yazyev, O., Austin, A.J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J.W., Ayala, P.Y., Morokuma, K., Voth, G.A., Salvador, P., Dannenberg, J.J., Zakrzewski, V.G., Dapprich, S., Daniels, A.D., Strain, M.C., Farkas, O., Malick, D.K., Rabuck, A.D., Raghavachari, K., Foresman, J.B., Ortiz, J.V., Cui, Q., Baboul, A.G., Clifford, S., Cioslowski, J., Stefanov, B.B., Lui, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Martin, R.L., Fox, D.J., Keith, T., Al-Laham, M.A., Peng, C.Y., Nanayakkara, A., Challacombe, M., Gill, P.M.W., Johnson, B., Chen, W., Wong, M.W., Gonzalez, C., Pople, J.A., 2004. *GAUSSIAN 03*, Revision E.01, Gaussian Inc, Wallingford CT.
- Gavranic, M., Kaitner, B., Mestrovic, E., 1996. Intramolecular N-H...O hydrogen bonding, quinoid effect, and partial π -electron delocalization in N-aryl Schiff bases of 2-hydroxy-1-naphthaldehyde: the crystal structures of planar N-(α -naphthyl) and N-(β -naphthyl)-2-oxy-1-naphthalimine. *Journal of Chemical Crystallography*, 26, 1, 23-28.

- Giacovazzo, C., 2002. The diffraction of X-rays by crystals. Fundamentals of crystallography. Oxford University Press, 2. Edition, 153-225, New York.
- Glusker, J.P., Lewis, M., 1994. Crystal Structure Analysis for Chemist and Biologist, Wiley-VCH, 852s, Newyork.
- Hadjoudis, E., Vitterakis, M., Moustakali-Mavridis, I., 1987. Photochromism and Thermochromism of Schiff bases in the solid state and in rigid glasses, Tetrahedron, 43, 1345-1360.
- Hall, G.G., 1951. Proc. Roy. Soc. London A, 205, 541.
- Harker, D., Kasper, J.S., 1948. Phases of Fourier coefficient directly from crystal diffraction data. Acta Cryst., 1(2), 70-75.
- Hartree, D.R., 1928. Proc. Camb. Phil. Soc. 24, 111.
- Hehre, W.J., (2003). A Guide to Molecular Mechanics and Quantum Chemical Calculations.
- Hinchliffe, A., 2000. Modelling Molecular Structures, 2nd edn. John Wiley & Sons, 354s, Chichester.
- Hohenberg, P., Kohn, W., 1964. Inhomogeneous electron gas. Phys. Rev., 136: B864-B871.
- Höhje, H., Ragman, W., S., D., Folkers, G., 2003. Molecular Modelling, Basic principle and applications, 2. Edition Wiley-VCH, 10-20.
- Jensen, F., 1999. Introduction to Computational Chemistry 2nd edn. John Wiley & Sons, 599s, Chichester.
- Leach, A., 2001. Molecular Modelling Principles and Applications, Perason Education Limited, 744s, England.
- Lee, C., Yang, W., Parr, R.G., 1988. Development of the Colle-Salvetti correlation energy formula into a functional of the electron density, Physical Rev. B, 37, 785-794.
- Levine, N., 1983. Quantum Chemistry, Allyn and Bacon Inc..
- Lowe, J.P., Peterson, K.A., 2005. Quantum Chemistry, Third Edition, Elsevier Academic Prss, 335s, London.
- Macrae, C.F., Edgington, P.R., McCabe, P., Pidcock, E., Shields, G.P., Taylor, R., Towler, M., van de Streek, J., 2006. Mercury: visualization and analysis of crystal structures. J. Appl. Cryst. 39, 453-457.
- Miehlic, B., Savin, A., Stoll, H., Presuss, H., 1989. Results obtained with the correlation energy density functional of Becke and Lee, Yang and Parr. Chem. Phys. Lett., 157(3), 200-207.
- Møller, C., Plesset, M.S., 1934. Phys. Rev., 46, 618.
- Ojeda, P., Garcia, M., 2010. "Electric Field-Driven Disruption of a Native beta-Sheet Protein Conformation and Generation of a Helix-Structure". Biophysical Journal 99 (2): 595-599.
- Parr, R.G., Yang, W., 1989. Density Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford University Pres, 333s, New York.
- Petersson, G.A., Bennett, A. Tensfeldt, T.G., Al-Laham, M.A., Shirley, W.A., Mantzaris, J., 1988. J. Chem. Phys., 89, 2193.
- Pfeiffer, P., Buchholz, E., Bauer, O., 1931. Innere komplexsalze von oxyaldiminen und oxyketiminen. J. Prakt. Chem. 129; 163-177.
- Politzer, P., Murray, J.S., 1991. Reviews in Computational Chemistry, vol.2, K. B. Lipkowitz and D. B. Boyd, eds., VCH Publishers, New York.
- Pople, J.A., Segal, G.A., 1966. Approximate Self-Consistent Molecular Orbital

- Theory. III. CNDO Results for AB₂ and AB₃ Systems. *J. Chem. Phys.*, 44(9), 3289-3296.
- Roothaan, C.C., 1951. *J. Rev. Mod. Phys.*, 23, 69.
- Sayre, D., 1952. The squaring method: A new method for phase determination. *Acta Cryst.*, 5(1), 60-65.
- Schiff, H., 1869. Untersuchungen über Salicinderivate. *Annalen der Chemie*, 150; 193-200.
- Shchepin, R., Litvinov, D., 1998. WinMopac Version 7.21. Perm State University, Perm, Russia. (URL: www.psu.ru/science/soft/winmopac/index_e.html.)
- Sheldrick, G. M., 2008. A short history of SHELX. *Acta Cryst. A*64, 112-122.
- Sherman, A.H., 1978. On Newton-iterative methods for the solution of systems of nonlinear equations. *SIAM Journal on Numerical Analysis*, 15 (4), 755-771.
- Slater, J.C., 1930. *Phys.Rev.*, 35, 210.
- Spek, A.L., 2005, PLATON - A Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht, Utrecht University, The Netherlands.
- Stewart, J.J.P., 1990. "Semiempirical molecular orbital methods", in reviews in *Computational Chemistry*, Edited by K. B. Lipkowitz and D. B. Boyd, VCH Publishers, New York.
- Stoe & Cie, 2002. X-Area (Version 1.18) and X-RED32 (Version 1.04). Darmstadt, Germany.
- Szabo, A., Ostlund, N.S., 1996. *Modern Quantum Chemistry. Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover Publications Inc., 466 s, New York.
- Thiel, W., 2005. Semiempirical Quantum-Chemical Methods in Computational Chemistry. *Theory and Applications of Computational Chemistry: The First Forty Years*. (Editors: C.E. Dykstra, G. Frenking, K.S. Kim, G.E. Scuseria), Elsevier, 559-580s, Amsterdam.
- Vigato, P.A., Tamburini, S., 2004. The challenge of cyclic and acyclic Schiff bases and related derivatives. *Coord. Chem. Rev.*, 248, 1717-2128.
- Vosko, S.H., Wilk, L., Nusair, M., 1980. Accurate spin dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis, *Can. J. Phys.*, 58, 1200-1211.
- Yeap, G.Y., Ha, S.T., Ishizawa, N., Suda, K., Boey, P. L., Mahmood, W. A. K., 2003. Synthesis, crystal structure and spectroscopic study of para substituted 2-hydroxy-3-methoxybenzalideneanilines. *Journal of Molecular Structure*, 658, 87-99.
- Young, D.C., 2001. *Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems*. John Wiley & Sons, Inc. 370s, New York.
- Woolfson, M.M., 1987. Direct methods-from birth to maturity. *Acta Cryst. A*, 43(5), 593-612.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Onur ŞAHİN

Doğum Yeri: İzmir

Doğum Tarihi: 15.02.1980

Medeni Hali: Evli

Bildiği Yabancı Diller: İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl):

Lise: Çınarlı Endüstri Meslek Lisesi. (1995-1998)

Lisans: Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü.
(1999-2003)

Yüksek Lisans: Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik
Anabilim Dalı. (2003-2006)

Doktora: Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik
Anabilim Dalı. (2006-2012)

Çalıştığı Kurum ve Yıl: Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,
Araştırma Görevlisi. (2005-2012)

İletişim Bilgileri:

Tel: 0-362-3121919 (5253)

E-Posta: onurs@omu.edu.tr