

**BAZI AZO BOYAR MADDE
BİLEŞİKLERİNİN YAPILARININ
TEK KRİSTAL X-İŞİNİ KIRINIMI
VE KURAMSAL YÖNTEMLERLE
İNCELENMESİ**

SERAP YAZICI

DOKTORA TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI AZO BOYAR MADDE BİLEŞİKLERİNİN YAPILARININ TEK
KRİSTAL X-IŞINI KIRINIMI VE KURAMSAL YÖNTEMLERLE
İNCELENMESİ

SERAP YAZICI

DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

AKADEMİK DANIŞMAN
Prof. Dr. İsmet ŞENEL

SAMSUN – 2012

T.C.

ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Bu çalışma jürimiz tarafından 22/06/ 2012 tarihinde yapılan sınav ile FİZİK
Anabilim Dalı'nda DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Ahmet ERDÖNMEZ

Üye : Prof. Dr. İsmet ŞENEL

Üye : Prof. Dr. Orhan BÜYÜKGÜNGÖR

Üye : Prof. Dr. İsmail Erdem GÜMRÜKÇÜOĞLU

Üye : Yrd. Doç. Dr. Muhittin AYGÜN

ONAY :

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu
onaylarım.

.../.../ 2012

Prof. Dr. Ümit SERDAR

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

BAZI AZO BOYAR MADDE TÜREVİ BİLEŞİKLERİN YAPILARININ TEK KRİSTAL X-IŞINI KIRINIMI VE KURAMSAL YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ

ÖZ

Bu çalışmada $C_{15}H_{14}N_2O_3$ (I), $C_{15}H_{14}N_2O_2$ (II), $C_{14}H_{11}N_3O_4$ (III), $C_{17}H_{18}N_2O_2$ (IV), $C_{14}H_{11}F_1N_2O_2$ (V) ve $C_{16}H_{16}N_2O_2$ (VI) organik molekülleri X-ışınları kırınımı yöntemi ve IR spektroskopisi yardımıyla deneysel olarak incelenmiş ve elde edilen sonuçlar hesaplamalı kimya alanında güvenilir bir yöntem olan Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (YFT) ile desteklenmiştir.

İncelenen kristallerin tümü, Ondokuz Mayıs Üniversitesi (OMU) Kimya Bölümü Organik Kimya Laboratuvarında sentezlenmiş ve kırınım verileri Fizik Bölümü Kristalografi Laboratuvarındaki STOE IPDS II difraktometresinde toplanmıştır. İncelenen kristallerin FT-IR spektrumları OMU Kimya Bölümü Laboratuvarında bulunan Bruker 2000 spektrometresi ile KBr tekniği kullanılarak $4000-500\text{ cm}^{-1}$ aralığında kaydedilmiştir.

2- Hidroksi asetofenon' dan elde edilen ve içerisinde bir azo grubu bulunduran kristallerin yapılarının çözümlenmesinde WinGX paket programından faydalanılarak SHELXS-97 arıtılmasında ise SHELXL-97 programları kullanılmıştır. Çözümde direkt yöntemler, arıtmada ise en küçük kareler yöntemleri ile sonuca ulaşılmıştır.

Teorik hesaplamalar Gaussian03W paket programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Hesaplamalarda tüm moleküllerin gaz fazındaki yalıtılmış durumda kararlı yapıları Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (YFT) temel alınarak incelenmiştir.

Anahtar Sözcükler: Azo Boya Türevleri, X-Işını Kırınımı, Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi, IR, NLO

INVESTIGATION OF STRUCTURES OF SOME AZO DYES DERIVATIVES BY SINGLE CRYSTAL X-RAY DIFFRACTION AND THEORETICAL METHODS

ABSTRACT

In this thesis, $C_{15}H_{14}N_2O_3$ (I), $C_{15}H_{14}N_2O_2$ (II), $C_{14}H_{11}N_3O_4$ (III), $C_{17}H_{18}N_2O_2$ (IV), $C_{14}H_{11}F_1N_2O_2$ (V) and $C_{16}H_{16}N_2O_2$ (VI) organic molecules were investigated as experimental by using X-ray diffraction method and IR spectroscopy. The obtained results were supported with Density Functional Theory which is reliable method in the area of computational chemistry.

All crystals investigated in this study, were synthesized in Organic Chemistry Laboratory of the Chemistry Department Ondokuz Mayıs University and the crystal data were collected on a STOE IPDS-II diffractometer in the Crystallography Laboratory of Physics Department, Ondokuz Mayıs University. FT-IR spectrums were recorded in the $4000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ region with a Bruker Vertex 80 V FT-IR spectrometer using KBr pellets in the Chemistry Laboratory of the Chemistry Department, Ondokuz Mayıs University.

The structures of the crystals, obtained from 2-Hydroxyacetophenone and contained an azo group were solved by using direct methods with the program SHELXS-97 and refined by using least squares refinement with the program SHELXL-97 implemented in the WinGX software.

The theoretical calculations were performed with Gaussian 03W software. In calculations, the stable structure geometry of the isolated molecules in the gas phase were investigated under the framework of Density Functional Theory (DFT).

Key Words: Azo Dyes Derivatives, X-ray Diffraction, Density Functional Theory, IR, NLO

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans ve doktora öğrenimim süresince, yardımlarını esirgemeyen, her zaman fikir ve tecrübelerinden faydalanma fırsatı veren, anlayışlı, hoşgörülü tavrıyla ve güveniyle cesaretlendiren akademik danışmanım, Sayın Prof. Dr. İsmet Şenel'e, lisansüstü eğitimim boyunca çalıştığım kristal yapılara ait verileri toplayan ve çalışmalarım boyunca her türlü sorumu, zaman ayırarak, cevapsız bırakmayan, değerli hocam Sayın Prof. Dr. Orhan Büyükgüngör'e, doktora çalışmalarım boyunca kullanılan kristalleri sağlayan, önerileri ve olumlu tavrıyla yol gösteren değerli hocam Sayın Prof. Dr. İsmail Erdem Gümrükçüoğlu'na ve Yrd. Doç Dr. Çiğdem Albayrak'a, IR spektrumlarının çekiminde yardımını esirgemeyen çalışma arkadaşım Dr. Gökhan Kaştaş'a çok teşekkür ederim.

Dostlukları ve hep yanımda oldukları için değerli arkadaşlarım, Yrd. Doç. Dr. Başak Koşar'a, Dr. Hande Petek'e, Arş. Gör. Güneş Demirtaş, Arş. Gör. Işın Kılıç Cıkla ve Arş. Gör. Zeynep Keleşoğlu'na tüm kalbimle teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZ	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ	ix
ÇİZELGELER LİSTESİ	xv
1. GİRİŞ	1
1.1.Azo Bileşiklerinin Genel Yapısı	1
2. TEK KRİSTAL X-IŞINI KIRINIMI YÖNTEMİ İLE KRİSTAL YAPI ANALİZİ	3
2.1. STOE IPDS II Difraktometresi	4
2.2. Bragg Kırınım Şiddetlerini Etkileyen Faktörler	5
2.2.1. Lorentz Faktörü	6
2.2.2. Kutuplanma Faktörü	7
2.2.3. Sönüm Faktörü	7
2.2.4. Soğurma Faktörü	7
2.2.5. Sıcaklık Faktörü	8

2.2.6. Skala Faktörü	8
2.3. Kristal Yapı Çözümü ve Faz Problemi	9
2.4. Kristal Yapı Arıtımı	12
2.4.1. Fark- Fourier Yöntemi	12
2.4.2. En Küçük Kareler Yöntemi	13
2.5. Yapı Çözümünde Doğruluk Kriterleri	13
3. KIRMIZI ÖTESİ SPEKTROSKOPİSİ	15
4. KUANTUM MEKANİKSEL HESAPLAMALARLA MOLEKÜLER	
MODELLEME	18
4.1. Born-Oppenheimer Yaklaşıklığı	20
4.2. Hartree-Fock (HF) Yaklaşıklığı	20
4.3. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (YFT)	26
4.3.1. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisinin Temel İlkeleri	26
4.3.2. Hohenberg-Kohn Teoremleri	27
4.3.3. Kohn-Sham (KS) Enerjisi ve Eşitlikleri	28
4.3.4. Değiş-tokuş Korelasyon Enerji Fonksiyoneli	35
4.3.5. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY)	36
4.3.6. Yerel Spin Yoğunluk Yaklaşımı (YSYY)	36
4.3.7. Gradyent Düzeltmeli ve Karma (Hybrid) Fonksiyoneller	37
4.4. Baz Setleri	39
4.5. Geometri Optimizasyonu ve Optimizasyon Teknikleri	42
4.6. Enerjiden Elde Edilen Özellikler	46

4.6.1. Popülasyon Analizi	46
4.6.2. Dipol Moment	48
4.6.3. Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP)	49
4.6.4. Sınır Orbitaler (HOMO ve LUMO)	50
4.6.5. İkinci Dereceden Çizgisel Olmayan Optik Özellikler (Second-Order Non-Linear Optical Properties) (NLO)	51
5. MATERYAL VE YÖNTEMLER	53
5.1. Tezde İncelenen Kristallerin Elde Edilişi	53
5.1.1. (E)-2-Asetil-4-(4-metoksifenildiazenil)fenol (C ₁₅ H ₁₄ N ₂ O ₃) (I)	
Kristalinin Elde Edilişi	53
5.1.2. (E)-2-Asetil-4-(3-metilfenildiazenil)fenol (C ₁₅ H ₁₄ N ₂ O ₂) (II)	
Kristalinin Elde Edilişi	54
5.1.3. (E)-2-Asetil-4-(4-nitrofenildiazenil)fenol (C ₁₄ H ₁₁ N ₃ O ₄) (III)	
Kristalinin Elde Edilişi	55
5.1.4. (E)-2-Asetil-4-(4-propilfenildiazenil)fenol (C ₁₇ H ₁₈ N ₂ O ₂) (IV)	
Kristalinin Elde Edilişi	56
5.1.5. (E)-2-Asetil-4-(2-florfenildiazenil)fenol (C ₁₄ H ₁₁ F ₁ N ₂ O ₂) (V)	
Kristalinin Elde Edilişi	57
5.1.6. (E)-1-[5-(3,4-dimetilfenildiazenil)-2-hidroksifenil]etanon (C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₂) (VI) Kristalinin Elde Edilişi	58
5.2. Tezdeki Bileşiklerin Deneysel ve Kuramsal Hesaplamalar ile İncelenmesi	59
6. BULGULAR VE TARTIŞMA	61

6.1. (E)-2-Asetil-4-(4-metoksifenildiazenil)fenol ($C_{15}H_{14}N_2O_3$) Kristaline	
Ait X-ışını Kırınımı Bulguları	61
6.2. (E)-2-Asetil-4-(4-metoksifenildiazenil)fenol ($C_{15}H_{14}N_2O_3$) Kristalinin	
YFT ile İncelenmesi	64
6.3. (E)-2-Asetil-4-(3-metilfenildiazenil)fenol ($C_{15}H_{14}N_2O_2$) Kristaline	
Ait X-ışını Kırınımı Bulguları	72
6.4. (E)-2-Asetil-4-(3-metilfenildiazenil)fenol ($C_{15}H_{14}N_2O_2$) Kristalinin	
YFT ile İncelenmesi	74
6.5. (E)-2-Asetil-4-(4-nitrofenildiazenil)fenol ($C_{14}H_{11}N_3O_4$) Kristaline	
Ait X-ışını Kırınımı Bulguları	82
6.6. (E)-2-Asetil-4-(4-nitrofenildiazenil)fenol ($C_{14}H_{11}N_3O_4$) Kristalinin.	
YFT ile İncelenmesi	85
6.7. (E)-2-Asetil-4-(4-propilfenildiazenil)fenol ($C_{17}H_{18}N_2O_2$) Kristaline	
Ait X-ışını Kırınımı Bulguları	94
6.8. (E)-2-Asetil-4-(4-propilfenildiazenil)fenol ($C_{17}H_{18}N_2O_2$) Kristalinin	
YFT ile İncelenmesi	98
6.9. (E)-2-Asetil-4-(2-florfenildiazenil)fenol ($C_{14}H_{11}F_1N_2O_2$) Kristaline	
Ait X-ışını Kırınımı Bulguları	106
6.10. (E)-2-Asetil-4-(2-florfenildiazenil)fenol ($C_{14}H_{11}F_1N_2O_2$) Kristalinin	
YFT ile İncelenmesi	110
6.11. (E)-1-[5-(3,4-dimetilfenildiazenil)-2-hidroksifenil]etanon ($C_{16}H_{16}N_2O_2$)	
Kristaline Ait X-ışını Kırınımı Bulguları	118

6.12. (*E*)-1-[5-(3,4-dimetilfenildiazenil)-2-hidroksifenil]etanon(C₁₆H₁₆N₂O₂) Kristalinin YFT ile İncelenmesi

121

7. SONUÇ**129****KAYNAKLAR****EKLER****EK A****EK B****EK C****EK D****EK E****EK F**

ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1. STOE IPDS II difraktometresine ait iç kısım ayrıntıları:	
1) Görüntüleme plakası, 2) Okuyucu başlık, 3) Ana ışın tutucu,	
4) Silici ışıklar, 5a) ve 5b) Numune aydınlatma lambaları,	
6a) Video kamera, 6b) Optik kısım, 6c) Video kamera tutucu,	
7a) Kolimatör, 7b) Kolimatör tutucu, 7c) Kolimatör vidası,	
7d) Güvenlik düğmesi, 8) Omega (ω) dönü eksen,	
9) Phi (ϕ) eksen-numuneyi döndüren eğik eksen,	
10) Gonyometre başlığı, 11) Görüntüleme plakası taşıyıcı.	4
Şekil 4.1. Potansiyel Enerji Yüzeyi Örneği	42
Şekil 5.1. (E)-2-Asetil-4-(4-metoksifenildiazenil)fenol bileşiğinin kimyasal	
çizimi	53
Şekil 5.2. (E)-2-Asetil-4-(3-metilfenildiazenil)fenol bileşiğinin kimyasal	
çizimi	54
Şekil 5.3. (E)-2-Asetil-4-(4-nitrofenildiazenil)fenol bileşiğinin kimyasal	
çizimi	55
Şekil 5.4. (E)-2-Asetil-4-(4-propilfenildiazenil)fenol bileşiğinin kimyasal	
çizimi	56
Şekil 5.5. (E)-2-Asetil-4-(2-florfenildiazenil)fenol bileşiğinin kimyasal	

çizimi	57
Şekil 5.6. (E)-1-[5-(3,4-dimetilfenildiazenil)-2-hidroksifenil]etanon bileşiğinin kimyasal çizimi	58
Şekil 6.1. (E)-2-Asetil-4-(4-metoksifenildiazenil)fenol molekülünün Ortep3 çizimi. Kesikli çizgiler molekül içi hidrojen bağı göstermektedir. Yer değiştirme elipsoitleri % 30 olasılık düzeyinde gösterilmiştir.	62
Şekil 6.2. (E)-2-Asetil-4-(4-metoksifenildiazenil)fenol molekülünün kristal yapısındaki moleküller arası hidrojen bağları	64
Şekil 6.3. (E)-2-Asetil-4-(4-metoksifenildiazenil)fenol molekülünün X-ışını (kırmızı) ve YFT optimize (siyah) geometrilerinin üst üste bindirilmesi	66
Şekil 6.4. (E)-2-Asetil-4-(4-metoksifenildiazenil)fenol molekülünün moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritası	67
Şekil 6.5. (E)-2-Asetil-4-(4-metoksifenildiazenil)fenol molekülünün HOMO ve LUMO şekillenimi	68
Şekil 6.6. (E)-2-Asetil-4-(4-metoksifenildiazenil)fenol molekülünün deneysel (kırmızı) ve teorik (siyah) IR spektrumu	69
Şekil 6.7. (E)-2-Asetil-4-(4-metoksifenildiazenil)fenol molekülünün deneysel ve teorik titreşim frekanslarının korelasyon grafiği	71
Şekil 6.8. (E)-2-Asetil-4-(3-metilfenildiazenil)fenol molekülünün Ortep3 çizimi. Kesikli çizgiler molekül içi hidrojen bağı	

göstermektedir. Yer değiştirme elipsoitleri % 30 olasılık düzeyinde gösterilmiştir.	73
şekil 6.9. (<i>E</i>)-2-Asetil-4-(3-metilfenildiazenil)fenol molekülünün X-ışını (kırmızı) ve YFT optimize (siyah) geometrilerinin üst üste bindirilmesi	76
şekil 6.10. (<i>E</i>)-2-Asetil-4-(3-metilfenildiazenil)fenol molekülünün moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritası	77
şekil 6.11. (<i>E</i>)-2-Asetil-4-(3-metilfenildiazenil)fenol molekülünün HOMO ve LUMO şekillenimi	78
şekil 6.12. (<i>E</i>)-2-Asetil-4-(3-metilfenildiazenil)fenol molekülünün deneysel (kırmızı) ve teorik (siyah) IR spektrumu	79
şekil 6.13. (<i>E</i>)-2-Asetil-4-(3-metilfenildiazenil)fenol molekülünün deneysel ve teorik titreşim frekanslarının korelasyon grafiği	81
şekil 6.14. (<i>E</i>)-2-Asetil-4-(4-nitrofenildiazenil)fenol molekülünün Ortep3 çizimi. Kesikli çizgiler molekül içi hidrojen bağını göstermektedir. Yer değiştirme elipsoitleri % 30 olasılık düzeyinde gösterilmiştir.	83
şekil 6.15. (<i>E</i>)-2-Asetil-4-(4-nitrofenildiazenil)fenol molekülünün kristal yapısındaki moleküller arası hidrojen bağları	85
şekil 6.16. (<i>E</i>)-2-Asetil-4-(4-nitrofenildiazenil)fenol molekülünün X-ışını (kırmızı) ve YFT optimize (siyah) geometrilerinin üst üste bindirilmesi	87

Şekil 6.17. (<i>E</i>)-2-Asetil-4-(4-nitrofenildiazenil)fenol molekülünün moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritası	89
Şekil 6.18. (<i>E</i>)-2-Asetil-4-(4-nitrofenildiazenil)fenol molekülünün HOMO ve LUMO şekillenimi	89
Şekil 6.19. (<i>E</i>)-2-Asetil-4-(4-nitrofenildiazenil)fenol molekülünün deneysel (kırmızı) ve teorik (siyah) IR spektrumu	91
Şekil 6.20. (<i>E</i>)-2-Asetil-4-(4-nitrofenildiazenil)fenol molekülünün deneysel ve teorik titreşim frekanslarının korelasyon grafiği	93
Şekil 6.21. (<i>E</i>)-2-Asetil-4-(4-propilfenildiazenil)fenol molekülünün Ortep3 çizimi. Kesikli çizgiler molekül içi hidrojen bağıını göstermektedir. Yer değiştirme elipsoitleri % 30 olasılık düzeyinde gösterilmiştir.	95
Şekil 6.22. (<i>E</i>)-2-Asetil-4-(4-propilfenildiazenil)fenol molekülünün kristal yapısındaki moleküller arası hidrojen bağları	97
Şekil 6.23. (<i>E</i>)-2-Asetil-4-(4-propilfenildiazenil)fenol molekülünün X-ışını (kırmızı) ve YFT optimize (siyah) geometrilerinin üst üste bindirilmesi	100
Şekil 6.24. (<i>E</i>)-2-Asetil-4-(4-propilfenildiazenil)fenol molekülünün moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritası	101
Şekil 6.25. (<i>E</i>)-2-Asetil-4-(4-propilfenildiazenil)fenol molekülünün HOMO ve LUMO şekillenimi	102
Şekil 6.26. (<i>E</i>)-2-Asetil-4-(4-propilfenildiazenil)fenol molekülünün deneysel (kırmızı) ve teorik (siyah) IR spektrumu	103

Şekil 6.27. (<i>E</i>)-2-Asetil-4-(4-propilfenildiazenil)fenol molekülünün	
deneysel ve teorik titreşim frekanslarının korelasyon grafiği	105
Şekil 6.28. (<i>E</i>)-2-Asetil-4-(2-florfenildiazenil)fenol molekülünün	
Ortep3 çizimi. Kesikli çizgiler molekül içi hidrojen bağı	
göstermektedir. Yer değiştirme elipsoitleri % 30 olasılık	
düzeyinde gösterilmiştir.	107
Şekil 6.29. (<i>E</i>)-2-Asetil-4-(2-florfenildiazenil)fenol molekülünün kristal	
yapısındaki moleküller arası hidrojen bağları	109
Şekil 6.30. (<i>E</i>)-2-Asetil-4-(2-florfenildiazenil)fenol molekülünün	
X-ışını (kırmızı) ve YFT optimize (siyah) geometrilerinin	
üst üste bindirilmesi	112
Şekil 6.31. (<i>E</i>)-2-Asetil-4-(2-florfenildiazenil)fenol molekülünün	
elektrostatik potansiyel (MEP) haritası	113
Şekil 6.32. (<i>E</i>)-2-Asetil-4-(2-florfenildiazenil)fenol molekülünün	
HOMO ve LUMO şekillenimi	114
Şekil 6.33. (<i>E</i>)-2-Asetil-4-(2-florfenildiazenil)fenol molekülünün	
deneysel (kırmızı) ve teorik (siyah) IR spektrumu	115
Şekil 6.34. (<i>E</i>)-2-Asetil-4-(2-florfenildiazenil)fenol molekülünün	
deneysel ve teorik titreşim frekanslarının korelasyon grafiği	117
Şekil 6.35. (<i>E</i>)-1-[5-(3,4-dimetilfenildiazenil)-2-hidroksifenil]etanon	
molekülünün Ortep3 çizimi. Kesikli çizgiler molekül içi	
hidrojen bağı göstermektedir. Yer değiştirme elipsoitleri	

% 30 olasılık düzeyinde gösterilmiştir.	119
Şekil 6.36. (<i>E</i>)-1-[5-(3,4-dimetilfenildiazenil)-2-hidroksifenil]etanon molekülünün X-ışını (kırmızı) ve YFT optimize (siyah) geometrilерinin üst üste bindirilmesi	122
Şekil 6.37. (<i>E</i>)-1-[5-(3,4-dimetilfenildiazenil)-2-hidroksifenil]etanon molekülünün moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritası	124
Şekil 6.38. (<i>E</i>)-1-[5-(3,4-dimetilfenildiazenil)-2-hidroksifenil]etanon molekülünün HOMO ve LUMO şekillenimi	124
Şekil 6.39. (<i>E</i>)-1-[5-(3,4-dimetilfenildiazenil)-2-hidroksifenil]etanon molekülünün deneysel (kırmızı) ve teorik (siyah) IR spektrumu	126
Şekil 6.40. (<i>E</i>)-1-[5-(3,4-dimetilfenildiazenil)-2-hidroksifenil]etanon molekülünün deneysel ve teorik titreşim frekanslarının korelasyon grafiğı	128

ÇİZELGELER LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 6.1. (E)-2-Asetil-4-(4-metoksifenildiazenil)fenol ($C_{15}H_{14}N_2O_3$) kristali için X-ışını kırınım deneyi ve yapı arıtım verileri	61
Çizelge 6.2. (E)-2-Asetil-4-(4-metoksifenildiazenil)fenol kristalinin hidrojen bağı geometrileri ($\text{\AA}$, $^\circ$)	64
Çizelge 6.3. (E)-2-Asetil-4-(4-metoksifenildiazenil)fenol bileşiğine ait X-ışını kırınımı ve YFK yöntemleriyle elde edilen seçilmiş bağ uzunlukları ($\text{\AA}$), bağ ve burulma açıları	65
Çizelge 6.4. (E)-2-Asetil-4-(4-metoksifenildiazenil)fenol molekülünde atomlar üzerindeki Mulliken kısmi yükleri	66
Çizelge 6.5. (E)-2-Asetil-4-(4-metoksifenildiazenil)fenol molekülü için deneysel ve teorik olarak elde edilmiş bazı karakteristik titreşim bandları	70
Çizelge 6.6. (E)-2-Asetil-4-(3-metilfenildiazenil)fenol ($C_{15}H_{14}N_2O_2$) kristali için X-ışını kırınım deneyi ve yapı arıtım verileri	72

Çizelge 6.7. (<i>E</i>)-2-Asetil-4-(3-metilfenildiazenil)fenol kristalinin	
hidrojen bağı geometrileri (Å, °)	74
Çizelge 6.8. (<i>E</i>)-2-Asetil-4-(3-metilfenildiazenil)fenol bileşiğine ait	
X-ışını kırınımı ve YFK yöntemleriyle elde edilen seçilmiş	
bağ uzunlukları (Å), bağ ve burulma açıları (°)	75
Çizelge 6.9. (<i>E</i>)-2-Asetil-4-(3-metilfenildiazenil)fenol molekülünde	
atomlar üzerindeki Mulliken kısmi yükleri	76
Çizelge 6.10. (<i>E</i>)-2-Asetil-4-(3-metilfenildiazenil)fenol molekülü	
için deneysel ve teorik olarak elde edilmiş bazı karakteristik	
titreşim bandları	80
Çizelge 6.11. (<i>E</i>)-2-Asetil-4-(4-nitrofenildiazenil)fenol (C ₁₄ H ₁₁ N ₃ O ₄)	
kristali için X-ışını kırınım deneyi ve yapı arıtım verileri	82
Çizelge 6.12. (<i>E</i>)-2-Asetil-4-(4-nitrofenildiazenil)fenol kristalinin	
hidrojen bağı geometrileri (Å, °)	85
Çizelge 6.13. (<i>E</i>)-2-Asetil-4-(4-nitrofenildiazenil)fenol bileşiğine ait	
X-ışını kırınımı ve YFK yöntemleriyle elde edilen	
seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ ve burulma açıları (°)	86
Çizelge 6.14. (<i>E</i>)-2-Asetil-4-(4-nitrofenildiazenil)fenol molekülünde	
atomlar üzerindeki Mulliken kısmi yükleri	88
Çizelge 6.15. (<i>E</i>)-2-Asetil-4-(4-nitrofenildiazenil)fenol molekülü	
için deneysel ve teorik olarak elde edilmiş bazı	
karakteristik titreşim bandları	92
Çizelge 6.16. (<i>E</i>)-2-Asetil-4-(4-propilfenildiazenil)fenol (C ₁₇ H ₁₈ N ₂ O ₂)	

kristali için X-ışını kırınım deneyi ve yapı arıtım verileri	94
Çizelge 6.17. (<i>E</i>)-2-Asetil-4-(4-propilfenildiazenil)fenol kristalinin hidrojen bağı geometrileri (Å, °)	97
Çizelge 6.18. (<i>E</i>)-2-Asetil-4-(4-propilfenildiazenil)fenol bileşiğine ait X-ışını kırınımı ve YFK yöntemleriyle elde edilen seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ ve burulma açıları (°)	99
Çizelge 6.19. (<i>E</i>)-2-Asetil-4-(4-propilfenildiazenil)fenol molekülünde atomlar üzerindeki Mulliken kısmi yükleri	100
Çizelge 6.20. (<i>E</i>)-2-Asetil-4-(4-propilfenildiazenil)fenol molekülü için deneysel ve teorik olarak elde edilmiş bazı karakteristik titreşim bandları	104
Çizelge 6.21. (<i>E</i>)-2-Asetil-4-(2-florfenildiazenil)fenol (C ₁₄ H ₁₁ F ₁ N ₂ O ₂) kristali için X-ışını kırınım deneyi ve yapı arıtım verileri	106
Çizelge 6.22. (<i>E</i>)-2-Asetil-4-(2-florfenildiazenil)fenol kristalinin hidrojen bağı geometrileri (Å, °)	109
Çizelge 6.23. (<i>E</i>)-2-Asetil-4-(2-florfenildiazenil)fenol bileşiğine ait X-ışını kırınımı ve YFK yöntemleriyle elde edilen seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ ve burulma açıları (°)	111
Çizelge 6.24. (<i>E</i>)-2-Asetil-4-(2-florfenildiazenil)fenol molekülünde atomlar üzerindeki Mulliken kısmi yükleri	112
Çizelge 6.25. (<i>E</i>)-2-Asetil-4-(2-florfenildiazenil)fenol molekülü için deneysel ve teorik olarak elde edilmiş bazı karakteristik	

titreşim bandları	116
Çizelge 6.25. (<i>E</i>)-1-[5-(3,4-dimetilfenildiazenil)-2-hidroksifenil]etanon (C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₂) kristali için X-ışını kırınım deneyi ve yapı arıtım verileri	118
Çizelge 6.26. (<i>E</i>)-1-[5-(3,4-dimetilfenildiazenil)-2-hidroksifenil]etanon kristalinin hidrojen bağı geometrileri (Å, °)	120
Çizelge 6.27. (<i>E</i>)-1-[5-(3,4-dimetilfenildiazenil)-2-hidroksifenil]etanon bileşiğine ait X-ışını kırınımı ve YFK yöntemleriyle elde edilen seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ ve burulma açıları (°)	121
Çizelge 6.28. (<i>E</i>)-1-[5-(3,4-dimetilfenildiazenil)-2-hidroksifenil]etanon molekülünde atomlar üzerindeki Mulliken kısmi yükleri	123
Çizelge 6.29. (<i>E</i>)-1-[5-(3,4-dimetilfenildiazenil)-2-hidroksifenil]etanon molekülü için deneysel ve teorik olarak elde edilmiş bazı karakteristik titreşim bandları	127

1. GİRİŞ

Bu tez çalışmasında, (*E*)-2-Asetil-4-(4-metoksifenildiazenil) fenol ($C_{15}H_{14}N_2O_3$), (*E*)-2-Asetil-4-(3-metilfenildiazenil) fenol ($C_{15}H_{14}N_2O_2$), (*E*)-2-Asetil-4-(4-nitrofenildiazenil) fenol ($C_{14}H_{11}N_3O_4$), (*E*)-2-Asetil-4-(4-propilfenildiazenil) fenol ($C_{17}H_{18}N_2O_2$), (*E*)-2-Asetil-4-(2-florfenildiazenil) fenol ($C_{14}H_{11}F_1N_2O_2$) ve (*E*)-1-[5-(3,4-dimetilfenildiazenil)-2-hidroksifenil]etanon ($C_{16}H_{16}N_2O_2$) bileşiklerinin kristal ve moleküler yapıları tek kristal X-ışını kırınımı yöntemiyle aydınlatılmıştır. Ayrıca moleküler geometriler üzerinde etkin rol oynayan paketlenme etkilerinin, daha iyi anlaşılabilmesi için, incelenen kristallerin her biri için izole edilmiş tek bir molekül üzerinden kuantum mekaniksel hesaplamalar yapılmıştır. Günümüzde en güvenilir kuantum mekaniksel hesaplama yöntemi olarak kabul edilen Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (YFT) kullanılarak gerçekleştirilen hesaplamalarda, optimize yapılar üzerinden öncü moleküler orbital (HOMO, LUMO) enerjileri, Mulliken popülasyon analizleri, dipol momentler, moleküler elektrostatik potansiyeller (MEP), çizgisel olmayan optik özellikler (NLO) ile deneysel ve teorik IR titreşim frekansları incelenerek, yorumlanmıştır.

1.1 Azo Bileşiklerinin Genel Yapısı

Oldukça hızlı gelişme gösteren boyar madde endüstrisi, günümüze kadar değişik türde renklendiricilerin yapılmasına olanak sağlamıştır. Piyasada bulunan tüm organik boyar maddelerin %50' den fazlasını kapsayan azo boyar maddeleri, boyama güçlerinin yüksek olması, ucuz başlangıç maddelerinden kolayca elde edilebilmeleri ve çok geniş renk aralığını kapsamaları nedeniyle endüstriyel olarak büyük öneme sahiptir ve birçok kimyasal araştırma alanında kullanılmaktadır.

Azo boyarmaddeleri, yapısında sp^2 hibritleşmesi yapmış iki C atomunu bağlayan en az bir azo ($-N=N-$) grubu bulunduran bileşiklerdir. Bu bileşikler azo grubu içerdiğinden renklidirler. Bir azo grubu bulunduran azo boyar maddeleri daha yaygın olmakla birlikte, iki azo (bis azo) ve üç azo (trisazo) grubu bulunduran türevler de mevcuttur (Çakmak, 2002). Üç veya daha fazla azo grubu bulunduranlar poliazoz boyar maddeleri olarak da adlandırılır (Başer ve İnandırıcı, 1990). Azo grubuna bağlı aromatik

halkalara çeşitli sübstitüentlerin ilave edilmesiyle ve azo grubu sayısının arttırılmasıyla hemen hemen bütün renklerin elde edilmesi mümkündür (Saunders ve Allen, 1985).

Ayrıca azo bileşikleri trans ve cis izomeri gösteren fotokromik bileşiklere bir örnektir (Lee ve ark., 2001; Tamai ve Miyasaka., 2000). Fotokromik bileşikler, ani ışık parlamasından korunmayı sağladığı için önemli bileşiklerdir (Uyar, 1988). Bütün azo bileşikleri, bu izomerik formların birinden meydana gelmektedir. Trans izomerden cis izomere geçiş, UV ışığı kullanılarak foto uyarma yoluyla meydana gelirken, cis izomerden trans izomere geçiş, ısı yoluyla ya da mavi-ışık uyarımıyla oluşan bir süreçtir. Azo bileşiklerinin trans formu cis formundan, termodinamik olarak, daha kararlıdır (Azuki ve ark., 2001; Grebenkin ve ark., 1999).

Azo boyarmaddeleri, yaygın olarak, tekstil, kağıt, plastik, deri, kozmetik ve mürekkep endüstrisi gibi değişik alanlarda, çeşitli maddelerin çekiciliğini ve dayanıklılığını arttırmak amacıyla kullanılmaktadır. Ayrıca azo boyarmaddelerin, farmakolojik ve mikrobiyolojik özelliklerinden dolayı tıpta ve biyolojide de kullanımı mevcuttur (Peter ve Freeman, 1991).

Birçok kullanım alanı olmasının yanı sıra azo boyar maddelerden bazıları, insan sağlığı açısından zararlı olduğu için kullanımları yasaklanmıştır. Tekstil liflerinin boyanmasında kullanılan bazı azo boyar maddelerin alerjik ve kanserojen etkilere yol açtığı belirlenmiştir (Moll, 1991). Bunlar enzimlerin etkisiyle organizmada aromatik aminlere indirgenebilmektedir. Azo parçalanmasında, bağırsak ve deri bakterilerinin ve karaciğer enzimlerinin payı büyüktür (Platzek ve ark, 1999). Kanserogen etki gösteren madde boyar maddeler değil, bunların parçalanması sonucu oluşan arilaminlerdir.

Bilindiği gibi, aynı tür moleküllere farklı türlerde ve farklı konumlandırılmış sübstitüe grupların eklenmesiyle fiziksel ve kimyasal özellikleri farklı, yeni moleküller elde edilebilir. Bu tez çalışması kapsamında, 2- Hidroksi asetofenon'dan elde edilen ve farklı sübstitüe grupların eklenmesiyle çeşitlendirilen azo bileşikleri incelenmektedir.

2. TEK KRİSTAL X-IŞINI KIRINIMI YÖNTEMİ İLE KRİSTAL YAPI ANALİZİ

1895 yılında, Alman fizikçi Wilhelm Rontgen tarafından keşfedilen X-ışınları, ivmelendirilmiş yüksek enerjili elektronların hedef metaldeki atomlarla çarpışarak yavaşlatılmasıyla veya bu çarpışmalar sonucu atomlardaki iç yörünge elektronlarının elektronik geçişleriyle oluşur. X-ışınları, elektromanyetik spektrumda γ -ışınları ile mor ötesi bölge arasında kalan, kısa dalga boyuna sahip elektromanyetik dalgalaradır.

Atomik ölçekte, kristal yapıları ve onların özelliklerini inceleyen kristalografi biliminin temelleri, 1912 yılında Laue, Friedrich ve Knipping tarafından atılmıştır. Daha sonra W. H. Bragg ile W. L. Bragg tarafından teknik geliştirilmiştir. Kristalografi, uzun yıllar önce keşfedilmiş olmasına rağmen, günümüzde, biyoloji, kimya, teknoloji, mineraloji, mühendislik, fizik ve tıp bilimlerini kapsayan disiplinler arası önemini korumaktadır.

Tek kristal X-ışını kırınımı yöntemiyle yapı analizinde, ilk aşama uygun tek kristalin seçilmesidir. Bir mikroskop yardımıyla, kırınım deneyine uygun boyutlarda, mümkün olduğu kadar düzgün ve saydam bir numune seçilir. Kristal üzerine gönderilen X-ışını demeti bir kolimatörden geçerek, numune üzerine düşer ve kırınıma uğrar. Kristalin gönderilen X-ışını demetinin tamamını görebilmesi için, numune boyutları kolimatör çapından daha büyük olmamalı, eğer büyükse kesilerek yeniden boyutlandırılmalıdır. Uygun tek kristal numunesi elde edildikten sonra, kırınım verilerini toplamak amacıyla difraktometrelerden yararlanılır.

Bu tez çalışmasında incelenen kristallere ait kırınım verileri, STOE IPDS II difraktometresi kullanılarak elde edilmiştir.

2.1. STOE IPDS II Difraktometresi



Şekil 2.1. STOE IPDS II difraktometresine ait iç kısım ayrıntıları: 1) Görüntüleme plakası, 2) Okuyucu başlık, 3) Ana ışın tutucu, 4) Silici ışıklar, 5a) ve 5b) Numune aydınlatma lambaları, 6a) Video kamera, 6b) Optik kısım, 6c) Video kamera tutucu, 7a) Kolimatör, 7b) Kolimatör tutucu, 7c) Kolimatör vidası, 7d) Güvenlik düğmesi, 8) Omega (ω) dönü eksen, 9) Phi (ϕ) eksen-numuneyi döndüren eğik eksen, 10) Gonyometre başlığı, 11) Görüntüleme plakası taşıyıcı.

Difraktometre ile kırınım verisi elde etme süreci, uygun numunenin gonyometre başlığına yerleştirilmesiyle başlar. Kristalin kolimatör, ϕ ve ω eksenlerinin kesim noktasında olması için ayarlamalar yapılır. Kristal, 0–180° aralığında dönebilen düşey ω eksen ve bu eksene göre 45° lik açı ile eğik olarak konumlandırılmış, 0–360° aralığında değerler alabilen ϕ eksen etrafında dönebilmektedir. Stoe IPDS II difraktometresinde ϕ açısı sabit tutulur, ω açısı ise 0–180° aralığında adım adım değiştirilir. Böylelikle gönderilen X-ışını demetine maruz kalan kristalin, yönü değiştirilerek görüntüleme plakası üzerinde kırınım deseni oluşması sağlanır.

Difraktometrenin en önemli parçalarından biri 34 cm çapındaki *görüntüleme plakasıdır*. Görüntüleme plakası, 0,3 mm kalınlığında Eu^{+2} (Europium) safsızlıkları katkılanmış BaFBr ile kaplanmıştır. Görüntüleme plakasında kırınım deseni görüntüsü *Optik Uyarmalı Işıldama* olayına göre oluşur. Kristal numuneden kırınımına uğrayan X-ışınlarının görüntüleme plakasına düşmesiyle birlikte, BaFBr’ de F merkezlerinde elektronlar tuzaklanırken, Eu^{+2} ’de boşluklar tuzaklanır. Görüntüleme plakasının He-Ne lazeri ile ışınlanmasıyla, F merkezlerinde tuzaklanan elektronlar iletim bandına çıkarlar ve tuzaklanmış boşluklar ile birleşirler. Bu birleşme ile 390 nm dalgaboyunda mavi bir ışımaya gözlenir (Kolb ve ark., 2002; Zimmermann ve ark., 2004).

Kolimatör, 0.5 veya 0.8 mm çapında ince metal bir tüptür ve tek renkli X-ışınlarını bir demet haline getirir.

Gonyometre, veri analizi sırasında kristalin ω ve ϕ eksenleri etrafında dönmesini sağlayan sistemdir.

Okuyucu başlık, bir foto-çoğaltıcıya bağlıdır ve içerisinde He-Ne lazeri barındırır. Görüntü plakası üzerinde depolanan kırınım lekelerinin koordinatlarını ve ışınlam şiddeti bilgilerini okur.

Silici ışıklar, halojen lambalar içerir ve her bir kırınım desenine ait şiddetler okunup kaydedildikten sonra görüntü plakası üzerindeki kırınım lekelerini siler.

2.2. Bragg Kırınım Şiddetlerini Etkileyen Faktörler

Kristallerde kırınım olayı Bragg Kanunu ile fiziksel bir model oluşturur. Bu kanuna göre, kristal yapılarıdaki atomik düzlemler arasındaki mesafe, kırınım deneyinde kullanılan X-ışınlarının dalga boyu mertebesinde olmalıdır. X-ışınları kırınımı deneyinde Bragg kırınım şiddetleri dikkate alınır ve bu şiddetler ile kristal yapı faktörü genliğinin karesi, $|F_{hkl}|^2$, arasında var olan ilişki kullanılarak, birim hücre içerisindeki atomların konumları belirlenir.

Kristal yapı faktörü genliği, $|F_{hkl}|$, kristalin birim hücresindeki tüm elektronlar tarafından saçılan X-ışını genliğinin, bir elektrondan saçılan X-ışını genliğine oranı olarak tanımlanır ve atomik saçılma faktörlerinin¹ toplamı olarak,

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (2.1)$$

şeklinde ifade edilir. Genlik ve faz bileşenleri cinsinden ise, yapı faktörü ifadesi,

$$F_{hkl} = |F_{hkl}| e^{i\phi_{hkl}} \quad (2.2)$$

şeklinde tanımlanır (Woolfson, 1987).

Kristalin (hkl) düzleminden kırınıma uğrayan X-ışını şiddeti, $I(hkl)$, ile yapı faktörü genliği arasındaki ilişki

$$I_{hkl} = L.p.E.A.T.K. |F_{hkl}|^2 \quad (2.3)$$

eşitliği ile ifade edilir. Burada L; Lorentz faktörü, p; Kutuplanma faktörü, E; Sönüm katsayısı, A; Soğurma faktörü, T; Sıcaklık faktörü ve K; Skala faktörüdür. Bir kristale ait kırınım şiddetlerinin yapı analizinde kullanılabilmesi için bu düzeltmelerin uygulanması gerekir.

2.2.1. Lorentz Faktörü

Lorentz faktörü, ters örgü noktalarının yansıma küresinden geçiş süresi ile ilgili geometrik bir düzeltme faktörüdür. Herhangi bir ters örgü noktasının Bragg yansıma koşulunu sağlaması için, yansıma küresi üzerinde bulunması gerekir. Ancak yansıma küresi üzerinde kalma süresi tüm ters örgü noktaları için aynı değildir. Eğer bir ters örgü noktası, yansıma küresinde uzun süre kalırsa, ilişkili yansıma şiddetine katkısı da bu süreyle orantılı olarak artacaktır. Bunun sonucunda ortaya çıkan şiddet farklılıkları, kullanılan deneysel yöntemlere göre farklılık gösteren Lorentz faktörü ile düzeltilir. Bir ters örgü noktasının yansıma konumunda kalma süresi, gerçek uzayda temsil ettiği

¹ Atomik saçılma faktörü, f_j , bir atomun saçtığı dalga genliğinin bir elektronun saçtığı dalga genliğine oranı olarak tanımlanır.

düzleme ait Bragg açısı (2θ) ile değişecektir. Dört eksenli difraktometreler için Lorentz düzeltme faktörü

$$L = \frac{1}{\sin 2\theta} \quad (2.4)$$

şeklinde elde edilir (Azaroff, 1968).

2.2.2. Kutuplanma Faktörü

Kristal üzerine gönderilen X-ışınları kutuplu olmamasına karşın üzerine düşürüldüğü maddenin titreşen elektronları tarafından kısmen kutuplanır. Elektronlarla etkileştikten sonra kutuplanan X-ışınları, Bragg yansıma şiddetlerini etkiler ve bu etkiyi gidermek için Bragg yansıma şiddetlerine kutuplanma faktörü düzeltmesi uygulanır. Kutuplanma faktörü sadece Bragg yansıma açısına bağlı olarak,

$$p = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \quad (2.5)$$

şeklinde ifade edilir (Buerger, 1960).

2.2.3. Sönüm Faktörü

Kristali oluşturan mozaik bloklar birbirlerine paralel olarak yerleşmiştir. Kristale gönderilen X-ışını demeti ilk düzlemden geçerken şiddetinin küçük bir kısmını kaybeder ve dolayısıyla alt düzlemlere geçen ışının şiddetinde azalma meydana gelir. Şiddetteki bu azalma, ölçülen şiddetin yanında çok az olduğu için, sönüm faktörü düzeltmesi çok hassas ölçümler dışında ihmal edilebilir.

2.2.4. Soğurma Faktörü

X-ışınları bir kristalden geçerken kristal tarafından bir kısmı soğurulur. Soğurma, kristalin kalınlığı ile doğru orantılı olduğundan kalınlık arttıkça yansıyan ışınların şiddeti azalır. Diğer taraftan, kalınlık arttıkça yansıtıcı düzlem sayısı yani yansıma sayısı da artar. Bu çelişkiyi ortadan kaldırabilmek için en az şiddet kaybı olacak şekilde optimum

kalınlıkta, $x_{op} = 2/\mu$, bir kristal seçmek mümkündür. Kristalden geçen X-ışınlarının soğurulma miktarı,

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

eşitliği ile ifade edilir. Burada x , X-ışınlarının kristal içerisinde aldığı yol ve μ , maddenin çizgisel soğurma katsayısıdır (Tilley, 2006).

2.2.5. Sıcaklık Faktörü

Bir kristaldeki atomlar, kristal örgü içerisindeki konumlarında sabit olmayıp, denge konumları etrafında sürekli titreşim hareketi yaparlar. Titreşim genliği, sıcaklığa, atomun kütlesine ve çevresindeki atomlarla olan etkileşim kuvvetlerine bağlı olarak değişir. Atomlar titreştiği için onlara ait elektron bulutu da daha geniş bir hacim kaplayacaktır ve atomik saçılma faktörünün değeri değişecektir.

Debye-Waller sıcaklık faktörü² olarak bilinen bir faktör ile atomik saçılma faktörünün çarpılması sonucu, yapı faktörü aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$F = f_0 e^{-B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}} \quad (2.7)$$

Burada f_0 , $T=0$ K' deki saçılma faktörü, B ise sıcaklığın bir fonksiyonudur ve atomun yansıma düzlemine dik olan titreşim genliğinin karesinin ortalamasıdır (De Greaf ve McHenry, 2007).

2.2.6. Skala Faktörü

Deneysel olarak ölçülen bağıl şiddetlerle hesaplanan mutlak şiddetler arasındaki orantı katsayısıdır.

² Debye-Waller sıcaklık faktörü, birim hücredeki atomların, sıcaklık nedeni ile denge konumları etrafındaki titreşimlerinden dolayı, şiddete katkısı ifade eder.

2.3. Kristal Yapı Çözümü ve Faz Problemi

X-ışını kırınımı yöntemiyle kristal yapı analizi, Bragg yansıma şiddetlerinden yola çıkarak kristalin birim hücresindeki elektron yoğunluğunu elde edip kristal yapı içerisindeki atomların konumlarını belirlemeyi amaçlar. Kristallerdeki atomlar periyodik bir düzene sahiptir ve atomik konumları temsil eden elektron yoğunluğu fonksiyonunun da periyodik olması beklenir. Periyodik bir fonksiyon Fourier serileri ile ifade edilebileceğine göre elektron yoğunluğu fonksiyonu, $\rho(x,y,z)$, yapı faktörü $F(hkl)$ 'nin ters Fourier dönüşümü yapılarak, V birim hücre hacmi olmak üzere,

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F_{hkl} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (2.8)$$

şeklinde ifade edilir. Eşitlik (2.8)'deki üstel terim, Euler formülünden faydalanılarak, gerçel ve sanal bileşenlerine ayrıldığında,

$$F_{hkl} = A_{hkl} + iB_{hkl} \quad (2.9)$$

şeklinde ifade edilirse, herhangi bir kristal yapı faktörünün faz açısı,

$$\phi_{hkl} = \tan^{-1} \frac{B_{hkl}}{A_{hkl}} \quad (2.10)$$

olur. Burada,

$$\begin{aligned} A_{hkl} &= \sum_{j=1}^N f_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \\ B_{hkl} &= \sum_{j=1}^N f_j \sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \end{aligned} \quad (2.11)$$

şeklinde dir. (2.9) ve (2.10)'u birlikte düşünüp $|F_{hkl}| = |F_{\overline{hkl}}|$ olduğunu belirten Friedel yasası göz önüne alındığında, eşitlik (2.8), (2.12) şekline dönüşür.

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} |F_{hkl}| \cos 2\pi(hx + ky + lz - \phi_{hkl}) \quad (2.12)$$

F_{hkl} periyodik bir fonksiyon olup, genlik, frekans ve faz bilgilerine sahiptir. Frekansı, X-ışını kaynağının frekansıdır. F_{hkl} 'nin genliği deneyden ölçülen şiddet değerlerinin karesiyle orantılı olduğu için, yapı genlikleri, ölçülen yansıma şiddetlerinden doğrudan elde edilebilir. Fakat fazların deneysel olarak ölçülmesi mümkün değildir. Faz bilgisine doğrudan ulaşamaması, kristalografinin önemli bir problemi olup *kristalografide faz problemi* olarak bilinir (Rhodes, 1993). Kayıp olan faz ifadesine ulaşmak için, yaygın olarak, direkt yöntemler kullanılmaktadır. Ancak Patterson ve ağır atom yöntemleri de kullanılan yöntemler dahilindedir. Bu tez çalışması kapsamındaki kristal yapıların çözümünde, direkt yöntemler kullanılmıştır.

Direk yöntemler, matematiksel bağıntılar yolu ile gözlenen genliklerden doğrudan yapı faktörlerinin Φ_{hkl} fazlarını bulmaya çalışan yöntemlerdir. Genelde, bir dalgaının faz ve genliği, bağımsız niceliklerdir ve direk yöntemler, bu iki nicelik arasında ilişki kurmayı mümkün kılmak için, elektron yoğunluğu fonksiyonunun iki önemli özelliğini dikkate alır:

- (1) Elektron yoğunluğu her yerde pozitifdir ($\rho \geq 0$),
- (2) Elektron yoğunluğu fonksiyonu atomik konumlarda küresel ve simetrik pikler şeklinde oluşurken, diğer yerlerde yaklaşık sıfırdır.

Fazları belirleme sürecinde mümkün olduğu kadar çok sayıda faz bağıntısı tanımlanması esastır. Bu nedenle, şiddetli yansımaların yapı faktörleri kullanılarak faz farkları arasında bazı bağıntılar elde edilir. Daha sonra birim hücre içerisinde orijin olarak belirlenen bir noktaya bir eksen takımı yerleştirilir. Orijinin keyfi olarak kaydırılması, yapı genliklerini etkilemez ancak fazları değiştirebilir. Orijin seçiminden ve ötelemelerinden etkilenmeyen fazlar 'yapı değişmezleri' şeklinde anılırken, orijin seçiminden bağımsız ama orijin ötelemelerinden etkilenen fazlar ise 'yapı yarı değişmezleri' olarak isimlendirilir. Yapı yarı değişmezleri, bir ya da daha çok eşdeğer simetrik faz çiftlerinin eklenmesi ile bir yapı değişmezine dönüşebilmektedir. Yapı faktörlerinin fazlarını doğru belirleyebilmek, tek bir orijinin iyi belirlenmesine sıkı sıkıya bağlıdır (Viterbo, 1992).

Direk yöntemlerin temelinde yer alan ilk çalışmalar, 1948 yılında, Harker ve Kasper tarafından, simetri merkezli kristaller için ölçülen yapı faktörleri arasında basit eşitsizlik bağıntıları oluşturularak ortaya konmuştur (Harker ve Kasper, 1948). Harker ve Kasper, Cauchy eşitsizliği olarak bilinen matematiksel teoremi, yapı faktörü ifadesine uygulayarak, yapı faktörü genlikleri ile fazları ilişkilendirmişlerdir. Direk yöntemlerle

ilgili matematiksel ifadelerin geliştirildiği dönemlerde kristal yapının birbiri ile özdeş atomlardan meydana geldiği kabulü yapılmadığı için, yapı faktörü ile ilgili matematiksel bağıntılar oldukça karmaşık hale gelmiştir (Stout ve Jensen, 1989). Bu karmaşıklığı ortadan kaldırmak, dolayısıyla hesaplamaları kolaylaştırmak amacı ile birimsel yapı faktörü, U_{hkl} , tanımlanmış ve Z birim hücredeki elektron sayısı olmak üzere,

$$U_{hkl} = \frac{F_{hkl}}{Z} \quad (2.13)$$

şeklinde ifade edilmiştir.

Harker ve Kasper'in geliştirdiği eşitsizlik,

$$|U_{hkl}|^2 \leq \frac{1}{2}(1 + U_{2h,2k,2l}) \quad (2.14)$$

şeklinde ifade edilmektedir. Bu eşitsizlik h, k, l ve 2h, 2k, 2l düzlemleri arasında ilişki kurup fazlarını anlamaya imkan vermesine rağmen kullanımları sınırlı kalmıştır.

1950'de Karle ve Hauptman, geliştirdikleri kuramda, kristal yapının simetri durumuna bağlı kalmaksızın, elektron yoğunluğu fonksiyonunun negatif olamayacağı gerçeğinden yola çıkarak, kristal yapı faktörleri arasındaki ilişkiyi determinantsal denklemler haline getirmiş ve Harker-Kasper eşitsizliklerini de içinde barındıran genel bir ifade türetmişlerdir. Teorik çalışmaların uygulanma sürecinde bazı dağılım fonksiyonlarını basitleştirmek için, normalize yapı faktörü tanımlanmıştır (Karle ve Hauptman, 1956).

$$|E_h|^2 = \frac{|F_h|^2}{\varepsilon \sum_{j=1}^N f_j^2} \quad (2.15)$$

Eşitlik (2.15) ile ifade edilen normalize yapı faktörü, tüm yansıma sınıflarının normalizasyonuna izin vererek, kırınım açısına bağımlılığın ortadan kaldırılmasını sağlar. Eşitlikteki ε , uzay grubu simetrisine bağlı bir çarpandır. Normalize yapı faktörlerinin dağılımı, kristalin simetri merkezinin olup olmadığının anlaşılması açısından önemlidir.

Fazların kristal yapı faktörlerinden doğrudan belirlenmesi için yapılan diğer önemli bir adım da 1952 yılında Sayre tarafından atılmıştır. Sayre, kristal yapıdaki

atomların birbiri ile etkileşmediği varsayımından hareketle, yapı faktörlerinin faz işaretleri arasında bir ilişki gözlemiştir (Sayre, 1952). Sayre, özdeş atomlardan oluşan kristallerde, tek boyutlu elektron yoğunluğu haritalarına bakıldığında $\rho(\mathbf{r})$ ve $\rho^2(\mathbf{r})$ fonksiyonlarının birbirine benzer olup aynı konumlarda maksimum verdiğini görmüş ve yapı faktörleri arasında kullanışlı eşitlikler elde etmiştir.

2.4. Kristal Yapı Arıtımı

Bir kristal yapının aydınlatılmasındaki son adım arıttır. Basit bir anlatımla başlangıç olarak kırınım deneyine uygun boyutlardaki kristal X-ışını difraktometresine yerleştirildikten sonra veri toplanır ve elde edilen şiddet verilerinden yola çıkarak birim hücre tanımlanır. Sonraki adım veri indirgeme olup, X-ışınları kırınımına uğrattılırken meydana gelebilecek çeşitli fiziksel ve geometrik faktörler dikkate alınarak bazı düzeltmeler yapılır (Lorentz, kutuplanma, soğurma, ...). Daha sonra yapı faktörlerinin fazları belirlenir ve yapı çözümü tamamlanır. Yapı çözümü sonucunda, kabaca atomik koordinatlara erişilmiş olur, fakat, yapı henüz detaylı olarak aydınlatılmış değildir (Atomik koordinatlar doğru olmayabilir veya eksik atom olabilir). Kristal yapıyı eksiksiz aydınlatmak için arıtım işlemi yapılır (Müller, 2006). Arıtım işlemi, ile yapı çözümü sırasında bulunamayan atomlar ve H atomlarının konumları belirlenmeye çalışılır. Ayrıca, atomların termal titreşim genliklerinin büyüklük ve yönelimleri de bu aşamada belirlenir. Arıtım sürecinde yaygın olarak “ Fark-Fourier Yöntemi” ve “ En Küçük Kareler Yöntemi” kullanılır.

2.4.1. Fark-Fourier Yöntemi

Fark-Fourier yöntemiyle, ölçülen ve hesaplanan elektron yoğunlukları arasındaki fark incelenerek, yapıda eksik atom olup olmadığı anlaşılır. Ölçülen yapıya ait elektron yoğunluğu ifadesi,

$$\rho_{ölç}(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{h}} F_{\mathbf{h}}^{ölç} e^{-2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}} \quad (2.16)$$

şeklinde ve hesaplanan yapıya ait elektron yoğunluğu ifadesi,

$$\rho_{hes}(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{h}} F_{\mathbf{h}}^{hes} e^{-2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}} \quad (2.17)$$

şeklinde gösterilir. Gözlenen ve hesaplanan elektron yoğunlukları arasındaki fark ise, ölçülen ve hesaplanan fazların birbirine yakın bir değer olduğu varsayılarak,

$$\Delta \rho(\mathbf{r}) = \rho_{ölç}(\mathbf{r}) - \rho_{hes}(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{h}} \left(|F_{\mathbf{h}}^{ölç}| - |F_{\mathbf{h}}^{hes}| \right) e^{-2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r} + i\phi_{\mathbf{h}}^{hes}} \quad (2.18)$$

şeklinde elde edilir. Eğer yapıda eksik atom varsa, oluşturulan fark-Fourier haritasında $\Delta \rho$ değeri sıfırdan farklı olacaktır, yani o atomik konumda bir pik gözlenecektir. Fark-Fourier haritaları, koordinat düzeltmeleri ve ısısal titreşimden kaynaklanan hataları düzeltmek için kullanılır.

2.4.2. En Küçük Kareler Yöntemi

Fiziksel bir büyüklük için yapılan ölçümlerde, ölçülen büyüklüklerin en olası değerleri, büyüklüklerdeki hataların kareleri toplamını minimum yapan değerdir. En küçük kareler yöntemi de bu bilgiden faydalanarak, ölçülen ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki farkın karesinin minimum olmasını sağlayan uygun bir fonksiyon tanımlar. Bu fonksiyon,

$$D = \sum w (F_{ölç} - F_{hes})^2 \quad (2.19)$$

olarak ifade edilir. Eşitlik (2.19)'da w , tüm (hkl) düzlemlerinden gelen katkının aynı duyarlılıkta ölçülememesinden kaynaklanan hatayı gidermek amacıyla kullanılan ağırlık faktörüdür.

2.5. Yapı Çözümünde Doğruluk Kriterleri

Arıtım sonunda bazı parametrelere bakılması ile yapının gerçek yapıya yaklaşıp yaklaşmadığı ve doğruluğu hakkında bilgi elde etmek mümkündür. Bu parametrelerden en popüler olanı, kristalografide R indisi (SHELXL' deki gösterimiyle R_1) olarak bilinen 'güvenilirlik faktörü' dür. Ölçülen ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki farkın 0'a yakınsaması, kristal yapı çözümünün başarısının bir göstergesi olduğu için, veri kalitesi

yüksekse ve yapıda herhangi bir uyumsuzluk yoksa, güvenilirlik faktörü oldukça düşük bir değerde çıkar.

$$R = \frac{\sum \|F_{ölç} - F_{hes}\|}{\sum \|F_{ölç}\|} \quad (2.20)$$

Yapının doğruluğu hakkında bilgi veren diğer bir parametre olan ‘ağırlıklı güvenilirlik faktörü’, wR (SHELXL’deki gösterimiyle wR_2), yine yapı faktörlerine;

$$wR = \left[\frac{\sum w(F_{ölç}^2 - F_{hes}^2)^2}{\sum wF_{ölç}^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.21)$$

şekline bağlıdır. Ağırlıklı güvenilirlik faktörü, gerçek yapıya daha iyi bir yakınsama sağlamak için, hatası fazla olan yansımaların arıtımda daha az kullanılmasını sağlar. Ağırlıklı güvenilirlik faktörü, güvenilirlik faktörünün 2 katından daha büyük bir değer almamalıdır.

Son olarak, S ile gösterilen GooF veya GoF (goodness of fit) olarak ta bilinen ‘uyum faktörü’ arıtım sonucunda 1’e yakın bir değer almalıdır. Uyum faktörü,

$$S = \left[\frac{\sum w(F_{ölç}^2 - F_{hes}^2)^2}{(N_R - N_P)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.22)$$

şeklinde hesaplanır. Burada, N_R , bağımsız yansıma sayısı; N_P , arıtılan parametre sayısıdır. $S < 1$ durumu, genellikle veri veya arıtımla ilgili bazı problemler olabileceğine işaret eder. Uygulanan bir sönüm düzeltmesi bu değeri düşürebileceği gibi, yanlış bir uzay grubu ile arıtım yapılması da bu değere sebep olabilir (Spek, 2006).

3. KIRMIZI-ALTI SPEKTROSKOPİSİ

Spektroskopi, bir numunedeki atom, molekül veya iyonların bir enerji düzeyinden diğerine geçişleri sırasında soğurdukları veya yaydıkları elektromanyetik ışımının ölçülüp değerlendirilmesi olarak tanımlanabilir. En genel haliyle gönderilen ışının madde ile etkileşmesini inceleyen bilim dalıdır.

Organik moleküllerde bulunan çeşitli gruplar farklı dalga boylarında soğurma (absorpsiyon) yapmaktadır. Bu ilkedden yararlanan kırmızı-altı (IR) spektroskopisi de moleküler yapının aydınlatılmasında kullanılan bir yöntemdir. Her maddenin kendine özgü bir IR spektrumu vardır. Optik izomerler dışında hiçbir madde için tamamen aynı olan bir IR spektrumunun varlığından söz edilemez (Gündüz, 2005). Bu sayede IR spektroskopisi, karmaşık bileşiklerin de bileşenlerinin incelenmesini mümkün kılar. IR spektrumu ile yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri, yapının aromatik veya alifatik olup olmadığı hakkında bilgi elde edilebilir. Ancak bu yöntem tek başına çok aydınlatıcı olmamaktadır ve diğer spektroskopik yöntemlere destekleyici olarak kullanılmaktadır.

Elektromanyetik spektrumun dalga boyu 780 nm ile 1000000 nm (dalga sayısı 10 cm^{-1} ile 14000 cm^{-1}) arasında kalan bölgesine *IR bölgesi* adı verilir. IR bölgesi, dalga boyuna, frekansa ve dalga sayısına göre yakın, orta ve uzak IR bölgesi olmak üzere üçe ayrılmaktadır. Yakın IR bölgesinde (14000-4000 cm^{-1}) üst ton geçişleri, orta IR bölgesinde (4000-400 cm^{-1}) temel titreşimler, uzak IR bölgesinde ise (400-10 cm^{-1}) ağır atom ve örgü titreşimleri gözlenir. Yapı analizinde sıklıkla kullanılan bölge orta IR bölgesidir. Ayrıca, organik madde spektrumlarında *parmak izi bölgesi* olarak isimlendirilen ve spektrumun 2000 cm^{-1} den sonra gelen kısmı kullanılarak madde hakkında daha ayrıntılı bilgi elde edilir.

Bir molekülün, üzerine düşen IR ışınını soğurabilmesi için, dipol momentinde bir değişim olması gerekir. O₂, N₂, Cl₂ gibi özdeş iki atomlu moleküller, dipol momentlerinde bir değişim olmadığı için IR ışınlarını soğuramaz ve IR aktif olmayan moleküller olarak isimlendirilirler. HCl ve CO gibi farklı iki atomlu moleküllerin bağ eksenini boyunca dipol momentleri değişerek, karakteristik IR spektrumu vermelerine sebep olur ve IR aktif moleküller olarak isimlendirilirler. Molekül üzerine gönderilen IR ışınının frekansı, moleküldeki bir titreşim hareketinin frekansına eşit olduğu zaman, soğurma meydana gelir ve molekülün enerjisi artar. Molekülün enerjisinin artması

soğurmanın meydana geldiği bağın titreşim genliğinin artması anlamına gelir. Moleküller harmonik yaklaşımla incelenirse titreşim frekansı,

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (3.1)$$

olur. Burada k, kuvvet sabiti, μ ise indirgenmiş kütledir ve m atom kütlesi olmak üzere

$$\mu = \frac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B} \quad (3.2)$$

şeklinde tanımlanır. Titreşim frekansını kullanmak sayısal olarak ölçeklenmeye uygun olmadığından, titreşim hareketlerinin periyodikliği, frekans yerine çoğu zaman birimi cm^{-1} olan dalga sayısı ile belirlenir.

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (3.3)$$

Ancak, gerçek bir molekülün titreşim hareketi harmonik yaklaşıma tam anlamıyla uymaz. Molekül içindeki bağlar esnektir ve bütünüyle homojen değildir. Harmonik yaklaşımda molekül, üzerine gönderilen tüm enerjiyi soğurarak titreşim hareketine sebep olur. Fakat, aslında belirli bir enerjiden sonra moleküldeki bağlar kopar ve molekül atomlarına ayrışır. Bu sebeple gerçek molekülün titreşim hareketi incelenirken anharmoniklik de dikkate alınır. Böylelikle gerçek molekülün titreşim enerjisi,

$$E_{it} = \left(t + \frac{1}{2}\right) \bar{\nu} - \left(t + \frac{1}{2}\right)^2 \chi \bar{\nu} \quad (3.4)$$

şeklinde ifade edilir. Eşitlikte ilk terim harmonik katkıyı ikinci terim ise anharmonik katkıyı temsil eder. Burada t titreşim kuantum sayısı, χ ise anharmoniklik sabitidir (Hollas, 2004; Banwell, 1996).

N atomlu bir molekülde bulunan her bir atomun uzaydaki konumu x , y ve z ile belirtildiğinde, $3N$ tane serbestlik derecesi bulunmaktadır. Bunlardan 3 dönü ve 3 öteleme serbestlik derecesi çıkarıldığında, geriye kalan $3N-6$ tanesi titreşim serbestliğine karşılık gelmektedir. Doğrusal bir molekül için bağ etrafındaki dönü ihmal edildiğinden 2 dönü ve $3N-5$ tane titreşim serbestliğinden söz edilebilir (Mueller, 2001). Her iki durumda da N atomlu bir molekülün atomları arasında, $N-1$ tane bağ olacağı göz önüne alındığında, titreşimlerin $N-1$ tanesi bağ gerilme hareketidir. Ayrıca doğrusal olmayan bir molekül için $2N-5$, doğrusal bir molekül için ise $2N-4$ tanesi açi bükülme hareketidir.

Molekül titreşimleri gerilme ve eğilme titreşimleri olarak iki gruba ayrılabilir. Gerilme titreşiminde, iki atom arasındaki bağ eksenini boyunca atomlar arasındaki uzaklık devamlı değişir, yani bağların uzayıp kısılması söz konusudur. Tüm bağlar aynı anda uzayıp kısılıyorsa simetrik, birkaçı uzarken diğerleri kısılıyorsa bu hareket asimetrik gerilme olarak isimlendirilir. Eğilme titreşimleri ise, iki bağ arasındaki açının değişmesi ile karakterize edilir. Moleküldeki eğilme hareketi makaslama, sallanma, burulma ve düzlem dışı açi bükülmesi olarak dört tiptir.

IR spektrumlarından moleküler yapı tayin edilirken, spektrumdaki her bir pike uygun titreşimsel hareketi tanımlayabilmek önemlidir. Ancak, birbirine yakın piklerin çokluğu, küçük moleküllerde bile karşılaşılabilen ve spektrum analizini güçleştirebilen bir durumdur. Karakteristik pikleri belirlemek amacıyla, birçok araştırmacı moleküllerin titreşim frekanslarını hesaplamak için bilgisayarda oluşturulmuş modelleme yolunu tercih eder. Bir molekülün farklı hareketleri farklı frekanslara sahiptir. Bağ gerilme titreşim enerjileri, bağ bükülme titreşim enerjilerinden daha büyük olduğundan, bağ gerilme titreşim frekanslarına ait pikler ya da bandlar IR spektrumlarının yüksek frekanslarında gözlenir (Young, 2001).

4. KUANTUM MEKANİKSEL HESAPLAMALARLA MOLEKÜLER MODELLEME

Hesapsal kimya olarak da isimlendirilen moleküler modelleme, bir bilgisayar yardımıyla kimyasal problemleri incelemek için, bir takım teknikleri konu alan disiplinler arası öneme sahip bir çalışma alanıdır. Moleküler modelleme, moleküler yapıyı aydınlatırken klasik fizik ya da kuantum mekaniği yasalarını kullanarak, araştırmacıya, moleküler geometri (bağ uzunlukları, açıları ve dihedral açıları), moleküllerin ve geçiş durumlarının enerjileri, kimyasal reaktivite, IR, UV ve NMR spektrumları, bir enzimle alttaşın (substrate) etkileşimi gibi bilgileri elde etme kolaylığı sağlar (Lewars, 2003). Tüm bu özelliklerin elde edilebilmesi için sisteme ait enerjinin bilinmesi gerekmektedir. Moleküler modelleme, sistemin enerjisine ulaşmak için kullanılan yaklaşıklıklara göre, moleküler mekanik ve kuantum mekaniksel yöntemler olarak iki ana sınıfa ayrılmaktadır.

Moleküler mekanik hesaplamaları, elektronlar ve dalga fonksiyonları üzerinden değil, klasik fizik yasaları kullanılarak yürütülür. Moleküler mekanikte, molekül, yaylarla birbirine bağlanmış kütleler topluluğu olarak ele alınır. Burada, kütleler atom çekirdeklerini, yaylar ise atomlar arasındaki kimyasal bağları temsil etmektedir. Moleküler mekanik hesaplamalar, temel haldeki sistemin enerjisini tam olarak hesaplayabilen, oldukça hızlı bir yöntem olmasına rağmen, hesaplamalarda elektron etkileşimlerini ihmal edip, sadece çekirdekler arasındaki etkileşimleri dikkate aldığı için, elektronik yapıya bağlı olan özellikleri (dipol momentler, elektronik uyarılmalar, ...) elde edemez.

Kuantum mekaniksel yöntemler, kendi arasında *ab initio*³, yarı deneysel yöntemler ve Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (YFT) olmak üzere üçe ayrılır. *ab initio* yöntemler, hesaplamalar sırasında hiçbir deneysel parametre kullanmadan molekül özelliklerini elde eder. Temeli Schrödinger eşitliğine dayanır ve hesaplama süresi diğer yöntemlere kıyasla oldukça uzundur. *Ab initio* hesaplamalarında, en yaygın olarak kullanılan yöntem, Hartree-Fock öz uyumlu alan yöntemidir.

Yarı deneysel hesaplamaların temeli de Schrödinger eşitliğine dayanır, ancak *ab initio* yöntemlerden farklı olarak, hesaplamalarda ihmaller ve bazı deneysel verilerden türetilen parametreleri integrallerde yerine yazarak parametrizasyon yapar. Ayrıca, iki

³ *ab-initio*, başlangıçtan itibaren, en başından, ilk prensipten anlamlarına karşılık gelen Latince bir terimdir.

elektron integrallerinin büyük bir kısmını ihmal eder. Yarı deneysel hesaplamalar, *ab initio* hesaplamalarına göre oldukça hızlı olmasına rağmen, hesaplama sonuçları kararsız ve elde edilebilen özellikler *ab initio* yöntemlere göre daha kısıtlıdır. Yarı deneysel yöntemler, hem kuantum mekaniği kökenli, hem de deneysel verileri kullanan ve sıklıkla kullanılan bir yöntemler topluluğudur.

Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (YFT), bir çeşit *ab initio* yöntem olup olmadığı hala tartışılmakla birlikte, son yıllarda oldukça tercih edilen bir yöntemdir (Lewars, 2003). YFT, molekülün enerjisini elde etmek için dalga fonksiyonu yerine deneysel olarak gözlenebilir bir nicelik olan elektron yoğunluğunu kullanır.

Kuantum mekaniksel yöntemler, klasik fizik yasalarını kullanmak yerine kuantum mekaniği yasalarını kullanarak hesaplama yapar. Kuantum mekaniği molekülün enerjisini ve ilgili diğer özelliklerini Schrödinger denklemini kullanarak elde eder. Schrödinger denklemi en basit formuyla,

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

şeklinde ifade edilir. Burada, $\hat{H}$, toplam enerjiyi tanımlayan Hamiltonyen işlemcisidir. N elektronlu ve M çekirdekli bir sistem için $\hat{H}$,

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{e^2 Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{e^2 Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (4.2)$$

şeklinde ifade edilir. Burada ilk ve ikinci terim elektronların ve çekirdeklerin kinetik enerjisini, üçüncü terim elektron-çekirdek arasındaki çekici etkileşmeyi, dördüncü terim elektronlar arasındaki itici etkileşmeyi ve beşinci terim ise çekirdekler arasındaki itici etkileşmeyi temsil eder.

Schrödinger denklemi yalnızca hidrojen atomu için tam olarak çözülebilmektedir. Çok elektronlu sistemler için ise, Schrödinger denkleminin tam çözümü mümkün olmadığı için çeşitli yaklaşımlar yapılarak model aydınlatılmaya çalışılır.

4.1. Born-Oppenheimer Yaklaşıklığı

Bu yaklaşıklık, 1927 yılında Born ve Oppenheimer tarafından önerilen ve günümüzde de kuantum kimyasında kullanılması vazgeçilmez olan önemli bir yaklaşıklıktır (Born ve Oppenheimer, 1927). Bu yaklaşıklıkta, çekirdeğin kütlesinin elektronun kütlesinden çok daha büyük olması nedeniyle çekirdeğin hareketi, elektronun hareketi yanında ihmal edilmekte ve çekirdek durgun kabul edilmektedir. Dolayısıyla eşitlik (4.2)'de verilen Hamiltonyen ifadesinde, çekirdeğin kinetik enerjisini temsil eden terim sıfıra eşit olacaktır. Ayrıca, çekirdek durgun kabul edildiği için, çekirdekler arasındaki mesafe de değişmez kalacak ve çekirdekler arasındaki itici potansiyeli temsil eden terim sabit olacaktır. Uygun bir referans enerjisi seçimi ile bu sabit terim de sıfır olur. Hartree atomik birimlerini ($\hbar = m_e = 4\pi / \epsilon_0 = 1$) kullanarak, bu yaklaşıklık altında, dış potansiyel de sıfır alınırsa, eşitlik (4.2) tekrar düzenlendiğinde Hamiltonyen, elektronik Hamiltonyene indirgenmiş olur.

$$\hat{H}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (4.3)$$

Hamiltonyen, bu kabuller altında oldukça sadeleşmiş olmasına rağmen, çok parçacıklı bir sistem için, Schrödinger denkleminin tam çözümü hala mümkün değildir.

4.2. Hartree-Fock (HF) Yaklaşıklığı

Temelleri ilk olarak Hartree tarafından 1928' de atılan bir yaklaşıklıktır (Hartree, 1928). Elektronik hamiltonyendeki elektronlar arasındaki itici etkileşme teriminin değişkenlerine ayrılamaması, çok elektronlu bir sistemin Schrödinger dalga denkleminin çözümü için bir problemdir. Hartree, bu problemi ortadan kaldırmak için, her elektronun çekirdeğin potansiyel alanı ve diğer tüm elektronların oluşturduğu ortalama bir potansiyelden etkilendiğini varsayan bir model ortaya koymuştur. Bu model dikkate alındığında, sistemdeki her elektron kendi dalga fonksiyonuyla tanımlanır ve sistemin dalga fonksiyonu da elektronların bireysel dalga fonksiyonlarının çarpımı olarak ifade edilir. Ancak gerçekte elektronlar birbirleriyle etkileşir ve toplam dalga fonksiyonu

elektronların koordinatlarına göre antisimetrik⁴ olmalıdır. Hartree yaklaşımında, dalga fonksiyonunun antisimetri özelliğini sağlamaması sorunu, Hartree-Fock tarafından 1930 yılında aşıldı ve daha sonra, Slater tarafından N elektronlu bir sistemin elektronik dalga fonksiyonu N tane tek elektron dalga fonksiyonundan ($\chi_i(\mathbf{x}_i)$) oluşan basit bir çarpım⁵ yerine, bir determinant (Slater determinanı, Φ_{SD}) şeklinde ifade edildi (Slater, 1931).

$$\Psi \approx \Phi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \chi_2(\mathbf{x}_1) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_1) \\ \chi_1(\mathbf{x}_2) & \chi_2(\mathbf{x}_2) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_1(\mathbf{x}_N) & \chi_2(\mathbf{x}_N) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad (4.4)$$

Burada $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ normalizasyon sabitidir. Tek elektron fonksiyonları, $\chi_i(\mathbf{x}_i)$, spin orbitalleri olarak isimlendirilir ve uzaysal orbital, $\phi_i(r)$, ile spin fonksiyonunun, $\alpha(s)$ veya $\beta(s)$, çarpımından oluşur.

$$\chi(x) = \phi(r)\sigma(s), \quad \sigma = \alpha, \beta \quad (4.5)$$

Eşitlik (4.4) ile ifade edilen determinanttaki iki satır ya da iki sütun yer değiştirdiği zaman, determinant işaret değiştireceği için, Slater determinanı gerçekten antisimetriktir.

Hartree-Fock yaklaşıklığında toplam dalga fonksiyonu tek bir Slater determinanı olarak ifade edilirken, elektron korelasyonuna sebep olan elektronlar arası anlık Coulomb etkileşimleri hesaba katılmaz. En düşük enerjiye karşılık gelen en iyi Slater determinantını elde etmek için varyasyon ilkesi⁶ kullanılır. Bu ilke ışığında ve Slater determinanı kullanılarak elde edilen HF enerjisi,

⁴ Elektronlar fermiyonlardır ve dalga fonksiyonları herhangi iki elektronun uzaysal ve spin koordinatlarının yer değiştirmesiyle değişmez kalmalıdır. Bir başka deyişle, antisimetrik olmalıdır.

⁵ Basit çarpım $\chi_1(\mathbf{x}_1) \cdot \chi_2(\mathbf{x}_2) \dots \chi_i(\mathbf{x}_i) \cdot \chi_j(\mathbf{x}_j) \dots \chi_N(\mathbf{x}_N)$ şeklinde olacaktır ancak $\chi_1(\mathbf{x}_1) \cdot \chi_2(\mathbf{x}_2) \dots \chi_i(\mathbf{x}_i) \cdot \chi_j(\mathbf{x}_j) \dots \chi_N(\mathbf{x}_N) \neq -\chi_1(\mathbf{x}_1) \cdot \chi_2(\mathbf{x}_2) \dots \chi_i(\mathbf{x}_i) \cdot \chi_j(\mathbf{x}_j) \dots \chi_N(\mathbf{x}_N)$ sonucuna yol açacağı için kullanılmaz.

⁶ Varyasyon ilkesi, taban durumu enerjisini minimize ederek bulmak için, uygun bir deneme fonksiyonu seçer ve bu fonksiyonu kullanarak Hamiltonyen işlemcisinin beklenen değeri olan enerjiyi hesaplar. Bu

$$E_{HF} = \langle \Phi_{SD} | \hat{H} | \Phi_{SD} \rangle = \sum_i^N (i | \hat{h} | i) + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N (ii | jj) - (ij | ji) \quad (4.6)$$

şeklinde verilir. Burada,

$$(i | \hat{h} | i) = \int \chi_i^*(\mathbf{x}_1) \left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right\} \chi_i(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 \quad (4.7)$$

kinetik enerji ve elektron-çekirdek etkileşiminden dolayı olan katkıyı tanımlar ve

$$(ii | jj) = \iint |\chi_i(\mathbf{x}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\chi_j(\mathbf{x}_2)|^2 d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \quad (4.8)$$

$$(ij | ji) = \iint \chi_i(\mathbf{x}_1) \chi_j^*(\mathbf{x}_1) \frac{1}{r_{12}} \chi_j(\mathbf{x}_2) \chi_i^*(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \quad (4.9)$$

eşitlik (4.8) ve (4.9), iki elektron arasındaki etkileşmeyi tanımlar ve sırasıyla Coulomb ve değiş-tokuş (ex-change) integralleri olarak isimlendirilir. Sonuç olarak, en düşük E_{HF} enerjisini ve en iyi spin orbitallerini veren HF eşitlikleri elde edilmiş olur.

$$\hat{f} \chi_i = \varepsilon_i \chi_i, \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (4.10)$$

Buradaki N tane eşitlik, $\hat{f}$ işlemcisinin özdeğerleri olan Lagrange çarpanlarının, ε_i , özdeğer eşitlikleridir. ε_i , orbital enerjilerinin fiziksel yorumudur. Fock işlemcisi, $\hat{f}$, ise etkin bir tek elektron işlemcisidir ve eşitlik (4.11) şeklinde gösterilir.

$$\hat{f}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + V_{HF}(i) \quad (4.11)$$

Burada, ilk iki terim, kinetik ve potansiyel enerji terimleridir ve elektron-çekirdek etkileşiminden kaynaklanır. Üçüncü terim olan $V_{HF}(i)$, Hartree-Fock potansiyelidir. Bu potansiyel i. elektronun diğer N-1 elektrondan dolayı maruz kaldığı ortalama itici potansiyeldir. Böylece, Hamiltonyendeki karmaşık iki elektron itme işlemcisi, $1/r_{ij}$, yerini

enerji, her zaman için gerçek taban durum enerjisinden büyük çıkacaktır. Amaç, taban durumu enerjisine en yakın enerjiyi veren uygun deneme fonksiyonunu seçmektir.

elektron elektron itmesini ortalama bir yolla dikkate alan basit tek elektron işlemcisi olan $V_{HF}(i)$ ' ye bırakmıştır. V_{HF} iki bileşene sahiptir:

$$V_{HF}(\mathbf{x}_I) = \sum_j^N (\hat{J}_j(\mathbf{x}_I) - \hat{K}_j(\mathbf{x}_I)) \quad (4.12)$$

Coulomb işlemcisi, $\hat{J}$;

$$\hat{J}_j(\mathbf{x}_I) = \int |\chi_j(\mathbf{x}_2)|^2 \frac{1}{r_{12}} d\mathbf{x}_2 \quad (4.13)$$

şeklinde tanımlanır ve $\mathbf{x}_I$ konumundaki bir elektronun, χ_j spin orbitalindeki başka bir elektronun ortalama yük dağılımından dolayı maruz kaldığı potansiyeli temsil eder. $d\mathbf{x}_2$

hacim elemanında bir elektronun bulunma olasılığı, $|\chi_j(\mathbf{x}_2)|^2 d\mathbf{x}_2$ şeklinde ifade edilir.

Bu yüzden $\mathbf{x}_I$ konumundaki referans elektron ve $\mathbf{x}_2$ konumundaki diğer bir elektron arasındaki uzaklığa karşılık gelen Coulomb itmesi, uzayda bu noktada başka bir elektronun bulunma olasılığına da bağlıdır. Sonuç olarak, bu etkileşme tüm uzay ve spin koordinatları üzerinden integre edilir. $\hat{J}_j(\mathbf{x}_I)$ işlemcisinin bir $\chi_i(\mathbf{x}_I)$ spin orbitali üzerine uygulanması sonucu, sadece $\mathbf{x}_I$ konumundaki χ_i değerine bağlı olduğu için bu işlemci ve ona karşılık gelen potansiyel *yerel* olarak tanımlanır.

Eşitlik (4.12)'deki ikinci terim, HF potansiyeline değiş-tokuş katkısıdır. Değiş-tokuş işlemcisinin, $\hat{K}$, klasik bir tanımı yoktur ve sadece bir spin orbitali üzerine uygulandığında etkisi tanımlanabilir:

$$\hat{K}_j(\mathbf{x}_I) \chi_i(\mathbf{x}_I) = \int \chi_j^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_i(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_2 \chi_j(\mathbf{x}_I) \quad (4.14)$$

(4.14) eşitliğinden de anlaşıldığı gibi, $\hat{K}_j(\mathbf{x}_I)$, iki spin orbitalindeki değişkenlerin değiş-tokuşuna yol açar. $\hat{K}_j(\mathbf{x}_I)$ 'in, $\chi_i(\mathbf{x}_I)$ üzerine etki etmesi sonucunda, χ_i artık integral alınan değişken olan $\mathbf{x}_2$ 'ye bağlıdır. Bu nedenle bu işlemci ve ona karşılık gelen değiş-tokuş potansiyeli *yerel olmayan* olarak tanımlanır. Bu, değiş-

tokuş teriminin tamamen Slater determinantının antisimetrikliğinden dolayı meydana geldiğinin anlaşılması için önemlidir. $1/r_{12}$ işlemcisi spinde bağımsızdır. Böylece (4.14) eşitliğinde spin koordinatları üzerinden integrasyon bölünebilir ve her ikisi de $\mathbf{x}_2$ koordinatına bağlı olan iki farklı χ_i ve χ_j spin orbitalleri üzerinden bir integral elde edilir. Spin fonksiyonları ortonormal olduğu için, değiş-tokuş katkısı sadece spinleri aynı olan elektronlar için var olmaktadır. Çünkü, spinlerin antiparalel olması halinde $\langle \alpha(s_2) | \beta(s_2) \rangle$ veya $\langle \beta(s_2) | \alpha(s_2) \rangle$ sıfır olacaktır ve böylece integralin tamamı sıfıra eşitlenecektir.

$\hat{J}_j(\mathbf{x}_1)$ ve $\hat{K}_j(\mathbf{x}_1)$ 'in beklenen değerlerinin sırasıyla Coulomb ve değiş-tokuş integralleri olduğu açıkça görülebilir. Burada, eşitlik (4.6)'daki ikili toplamda $i=j$ 'nin izinli olduğunu vurgulamak önemlidir. Bunun anlamı, eğer $i=j$ ise, (4.8) integralinin tek bir elektronun kendi yük dağılımının Coulomb etkileşmesini tanımlayacak olmasıdır. Sonuç olarak, hidrojen atomu gibi tek elektronlu bir sistemin enerjisi hesaplanırsa bile, hiç elektron-elektron itmesi tanımlanır olmadığı halde, eşitlik (4.8) yine de sıfırdan farklı bir değer alacaktır. Bu öz-etkileşim fiziksel olarak önemli değildir. $i=j$ durumunda Coulomb ve değiş-tokuş integralleri özdeş duruma gelir ve ikisi de

$$\iint |\chi_i(\mathbf{x}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\chi_i(\mathbf{x}_2)|^2 d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2$$
 ifadesine indirgenir. Eşitlik (4.6)'da yerine

yazıldıklarında ise, zıt işaretli olmaları sebebiyle, bu öz-etkileşim iptal olacaktır. Sonuç olarak, Fock işlemcisi spin orbitalleri üzerindeki HF potansiyeline dayandığından, eşitlik (4.10), kapalı bir yapıda çözülebilen, düzenli ve çizgisel bir özdeğer problemi değildir. Diğer bir deyişle, burada iteratif olarak çözülmesi gereken bir *sanki-özdeğer problemi* olduğu söylenebilir. Orbitaller, kendi etkin potansiyellerinden türetildikleri için, kullanılan teknik öz-uyumlu alan olarak adlandırılır. Kısaca, ifade edilecek olursa, teknik, tahmini bir orbital seti seçimiyle başlar ve HF eşitlikleri çözülür. Bu aşamada karşılaşılan yeni orbital seti bir sonraki adımda başlangıç seti olarak kullanılır. Bu süreç başlangıç ve sonuç orbitalleri arasındaki fark önceden belirlenmiş bir eşitlik değerinin altına düşene kadar iteratif olarak devam eder.

Son olarak, (4.10) eşitliğinde yer alan, ε , orbital enerjilerine fiziksel bir yorum getiren Koopmans kuramına da değinilmelidir. Bu kuram, HF kuramından elde edilen $\mathcal{E}_i$, orbital enerjilerinin belli bir χ_i orbitalinden bir elektron koparmaya karşılık gelen iyonizasyon enerjisinin negatif işaretlisine eşit olduğunu, $\varepsilon_i \approx E_N - E_{N-1}^i = -IE(i)$, söyler (Koopmans, 1934).

Elektron-elektron itmesinden dolayı, çok elektronlu bir sistemin gerçek dalga fonksiyonunun kesinlikle tek bir Slater determinantıyla ifade edilemeyeceği açıktır. Bir Slater determinantının, (4.11) eşitliğindeki Fock işlemcilerinin toplamı olarak tanımlanan bir Hamiltonyen işlemcisinin öz fonksiyonu olduğu kolaylıkla gösterilebilir.

$$\hat{H}_{HF} \Phi_{SD} = E_{HF}^0 \Phi_{SD} = \sum_i^N \hat{f}_i \Phi_{SD} = \sum_i^N \varepsilon_i \Phi_{SD} \quad (4.15)$$

Fock işlemcisi, etkin bir tek elektron işlemcisi olduğu için, eşitlik (4.15) kendi aralarında etkileşmeyen, fakat V_{HF} , etkin potansiyelini gören N elektronlu bir sistemi tanımlar. Başka bir ifadeyle, Slater determinantı V_{HF} etkin potansiyel alanında hareket eden N tane etkileşmeyen parçacığın tam dalga fonksiyonudur⁷.

Orbitallerin çiftlenmiş ya da çiftlenmemiş elektronlarla inşa edilmesi Hartree-Fock yaklaşımında bir değişim meydana getirir. Eğer molekül tek bir spine sahipse, aynı uzaysal orbital fonksiyonu, α ve β spin elektronlarının ikisi için de kullanılabilir. Bu durum sınırlandırılmış Hartree-Fock (RHF) yaklaşıklığı olarak isimlendirilir (Young, 2001). Bu yaklaşıklık metil radikali veya tek elektronlu H atomu ya da çift sayıda elektronu bulunan, ancak elektronların uzaysal orbitale tek tek yerleştiği sistemler (üçlü taban durumundaki metilen veya oksijen molekülü) için yetersizdir. Böyle sistemlere *açık-kabuk* sistemler adı verilir ve bu durum dikkate alınırsa sınırlandırılmamış Hartree-Fock (UHF) yaklaşıklığına ulaşılır. UHF yaklaşıklığında α ve β orbitalleri aynı etkin potansiyeli paylaşmayıp, farklı V_{HF}^α ve V_{HF}^β potansiyellerini görürler. Sonuç olarak, α ve β orbitallerinin uzaysal koordinatları ve orbital enerjileri farklılaşır (Koch ve Holthausen, 2001).

⁷ Açıkcası, bu durum sadece dejenere olmayan nokta grubu simetrisine sahip kapalı-kabuk sistemlere uygulanır. Diğer durumlarda, dalga fonksiyonu birkaç Slater determinantının çizgisel bileşiminden meydana gelir.

4.3. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (YFT)

Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (YFT), elektronları etkileşen bir sistemi dalga fonksiyonu ile değil, taban durumu elektron yoğunluğu olan ρ_0 yoluyla tanımlar. N-elektronlu bir sistemin dalga fonksiyonunun, her bir elektron için üç uzaysal bir de spin koordinatı olmak üzere 4N tane değişkene bağlı olduğu düşünülürse, yalnızca konumun bir fonksiyonu olan elektron yoğunluğunu temel alan YFT, oldukça kullanışlı bir teoridir. Çünkü, molekülün büyüklüğüne bağlı olarak, dalga fonksiyonu, artan elektron sayısı ile giderek daha karmaşık bir hal almasına rağmen, elektron yoğunluğu molekül ne kadar büyük olursa olsun üç değişkenin bir fonksiyonu olarak kalmaya devam eder (Lewars, 2003).

YFT, elektron korelasyonunu elektron yoğunluğunun genel fonksiyonelleri ile hesaplar. Fonksiyonel terimi, bir fonksiyonun fonksiyonu anlamına gelmektedir. YFT’ de fonksiyoneller, koordinatların fonksiyonu olan elektron yoğunluğunun fonksiyonlarıdır.

4.3.1. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisinin Temel İlkeleri

Atomik ve moleküler özelliklerin elektron yoğunluğundan hesaplanmasına dair ilk çalışmalar birbirinden bağımsız olarak 1920’lerde Enrico Fermi ve P. A. M. Dirac tarafından ideal elektron gazı üzerine yaptıkları çalışmalar sonucu ortaya atılmıştır. Thomas ve Fermi’nin bağımsız çalışmalarında atomlar, homojen bir elektron gazı içerisinde yerleşmiş pozitif potansiyelli sistemler olarak modellenmiştir (Thomas, 1927; Fermi, 1927). Bu gerçek dışı model Thomas-Fermi modeli olarak anılır. Daha sonra 1930’da Dirac tarafından bu modele ilaveler yapılmasıyla Thomas-Fermi-Dirac modeli olarak isimlendirilen model, atomlar için şaşırtıcı biçimde iyi sonuçlar vermiştir ancak moleküller için tamamen başarısızdır (Prigogine ve Rice, 1996). Çünkü bu modelde elektronlar arasındaki değiş-tokuş ve korelasyon ihmal edilmiştir. Daha sonra 1951’de Slater tarafından basitleştirilmiş bir Hartree-Fock yaklaşımı olarak geliştirilmiş X_α yöntemi, Thomas-Fermi modelinden daha iyi sonuçlar vermiştir (Slater, 1951; Slater, 1975). X_α yöntemi, aslında atomlar ve katılar için geliştirilmesine rağmen moleküller için de kullanılmıştır ancak daha sonra yerini daha doğru sonuçlar veren Kohn-Sham tipi YFT yöntemlerine bırakmıştır.

4.3.2. Hohenberg- Kohn Teoremleri

Günümüzde moleküller üzerine yapılan YFT hesaplamaları Kohn-Sham(KS) yaklaşımına dayanmaktadır. Bu yaklaşım 1964'de Hohenberg ve Kohn tarafından yayınlanan iki teoremle öne sürülmüştür. İlk Hohenberg-Kohn teoremi, taban elektronik durumundaki bir molekülün tüm özelliklerinin taban durumu elektron yoğunluk fonksiyonu, $\rho_0(x, y, z)$, ile belirleneceğini ifade eder (Hohenberg ve Kohn, 1964). Diğer bir deyişle eğer $\rho_0(x, y, z)$ biliniyorsa enerji, E_0 , gibi herhangi bir taban durumu özelliği prensipte hesaplanabilir.

İlk Hohenberg-Kohn teoremi bir molekülün herhangi bir taban durumu özelliğinin (enerji gibi) taban durumu elektron yoğunluğunun bir fonksiyoneli olduğunu söyler.

$$E_0 = F[\rho_0] = E[\rho_0] \quad (4.16)$$

Bu teorem sadece bir *varlık teoremi*dir ve bir F fonksiyonelinin var olduğunu söyler ancak onun nasıl bulunabileceğini açıklamaması YFT'nin temel problemidir. Bu teoremin anlamı, elektron yoğunluğundan moleküler özellikleri hesaplamanın bir yolu olduğu ve yaklaşık fonksiyonellerin en azından yaklaşık çözümler verecek olmasıdır.

İkinci Hohenberg-Kohn teoremi, dalga fonksiyonu varyasyon teoreminin YFT benzeridir. Bu teoreme göre, herhangi bir deneme elektron yoğunluğu fonksiyonu gerçek taban durumu enerjisinden daha yüksek bir enerji verecektir (hesaplanan enerjinin sistemin gerçek taban durumu enerjisine eşit olma durumu sadece gerçek elektron yoğunluğu kullanıldığında olabilir). Moleküler YFT hesaplamalarında, bir deneme elektron yoğunluğundan elde edilen enerji atomik çekirdeğin potansiyeli altında hareket eden elektronların enerjisidir. Bu çekirdek potansiyeli *dış (external) potansiyel* olarak adlandırılır ve $v(\mathbf{r})$ ile gösterilir. Böylelikle elektronik enerji, taban durumu elektron yoğunluğunun bir fonksiyoneli olarak $E_v = E_v[\rho_0]$ şeklinde gösterilir. İkinci Hohenberg- Kohn teoremi,

$$E_v[\rho_d] \geq E_0[\rho_0] \quad (4.17)$$

gösterimi ile ifade edilebilir. Burada ρ_d deneme elektron yoğunluğudur ve $E_0[\rho_0]$ gerçek elektron yoğunluğu olan ρ_0 ile ilişkili olan gerçek taban durumu enerjisidir.

Deneme elektron yoğunluğu $\int \rho_d(\mathbf{r})d\mathbf{r} = n$ (n moleküldeki elektronların sayısını temsil eder) ve tüm konumlar için $\rho_d(\mathbf{r}) \geq 0$ (birim hacim başına elektron sayısı negatif olamaz) koşullarına uymalıdır.

Hohenberg-Kohn teoremleri başlangıçta sadece dejenere olmayan taban durumları için ispatlanmıştır ancak dejenere taban durumları için de geçerli olacakları görülmüştür. Doğru fonksiyonel bilinmediğinden güncel YFT hesaplamaları yaklaşık fonksiyoneller kullanır ve varyasyonel değildir. Kullanılan fonksiyoneller gerçek enerjiden düşük bir enerji verebilir. Bir yöntemin varyasyonel olması güzel bir özelliğidir çünkü hesaplanan herhangi bir enerjinin sistemin gerçek enerjisinin üst sınırında bir enerji değeri olacağını garanti eder (Lewars, 2003).

4.3.3. Konh-Sham (KS) Enerjisi ve Eşitlikleri

Buraya kadar yoğunluktan dış potansiyelin belirlendiği vurgulandı (dış potansiyel Hamiltonyenin dolayısıyla dalga fonksiyonunun tanımlanmasıyla ilişkilidir). Özetle dalga fonksiyonu ve Hamiltonyen biliniyorsa enerji hesaplanabilir ancak bu hesaplamada son adım çok elektronlu sistemler için hala olanaksız olan Schrödinger dalga denkleminin çözümüdür. Buradaki sorun gerçek Hamiltonyendeki elektron- elektron etkileşme teriminden kaynaklanmaktadır. 1965 yılında Kohn ve Sham elektronları etkileşmeyen bir sistem için bir Hamiltonyen operatörü düşünülürse sorunun oldukça basitleştirilebileceğini öne sürdüler (Kohn ve Sham, 1965). Bu yaklaşım günümüz YFT hesaplamalarının temelini oluşturmaktadır. KS yaklaşımının arkasında iki temel düşünce vardır:

- (1) Moleküler enerji, terimler toplamı olarak ifade edilir. Bu terimlerden bir tanesi bilinmeyen bir fonksiyonel içerir ve diğerlerine nazaran daha küçüktür. Dolayısıyla bu terimde büyük hatalar olsa bile, toplam enerjide büyük hatalara yol açmayacaktır.
- (2) KS orbitallerinin tahmini, bir başlangıç değerini hesaplamak için, Hartree-Fock eşitliklerine benzer şekilde, KS eşitliklerinde elektron yoğunluğu ρ 'nun tahmini bir başlangıç değeri kullanılır. Daha sonra bu tahmini başlangıç değeri Hartree-Fock öz uyumlu alan (HF SCF) yönteminde kullanılına benzer biçimde bu orbitalleri arıtmak için

kullanılır. Son KS orbitalleri enerjiyi hesaplamada kullanılan bir elektron yoğunluğunu hesaplamak için kullanılır.

Kohn- Sham Enerjisi

Buradaki strateji, molekülün enerjisini daha sonra tam olarak hesaplanabilecek olan ideal enerjiden sapma ile ilişkilendirmektir. İdeal enerji, hayali bir etkileşimsiz referans sistemi olan ideal sistemin enerjisidir. Başka bir deyişle ideal (referans) sistemin enerjisi, elektronları etkileşmeyen ve taban durumu elektron yoğunluğu, ρ_r , gerçek sistemin taban durumu elektron yoğunluğu ile aynı olduğu durumda belirlenir: $\rho_r = \rho_0$. Burada molekülün elektronik enerjisinden bahsedilmektedir. Toplam iç enerji daha sonra çekirdekler arası itme terimlerinin ve sıfır nokta enerjisinin eklenmesiyle elde edilebilir.

Gerçek molekülün taban durumu elektronik enerjisi, elektronların kinetik enerjilerinin, çekirdek-elektron etkileşim potansiyel enerjilerinin ve elektron-elektron itme potansiyel enerjilerinin toplamıdır (kuantum mekaniksel olarak ortalama değerlerinin ya da beklenen değerlerinin toplamıdır) ve bunların her biri taban durumu elektron yoğunluğunun birer fonksiyonudur.

$$E_0 = \langle T[\rho_0] \rangle + \langle V_{Ne}[\rho_0] \rangle + \langle V_{ee}[\rho_0] \rangle \quad (4.18)$$

Eşitliğin sağında ortadaki terim çekirdek-elektron potansiyel enerji terimidir ve bir elektronun A ile etiketlenen çekirdek arasındaki etkileşim potansiyelinin 2n elektron⁸ üzerinden toplamıdır:

$$\langle V_{Ne} \rangle = \sum_{i=1}^{2n} \sum_{\text{çekA}} -\frac{Z_A}{r_{iA}} = \sum_{i=1}^{2n} v(\mathbf{r}_i) \quad (4.19)$$

burada $v(\mathbf{r}_i)$ dış potansiyeldir. ρ elektron yoğunluğu, $f(\mathbf{r}_i)$ sistemdeki 2n elektronun koordinatlarının bir fonksiyonu ve Ψ toplam dalga fonksiyonu olmak üzere $\langle V_{Ne} \rangle$ içerisinde eşitlik (4.20) şeklinde ifade edilebilir.

⁸ Elektron sayısının çift olması zorunlu olan kapalı-kabuklu bir sistem düşünüldüğü için 2n elektron üzerinden toplam alınmaktadır.

$$\int \psi \sum_{i=1}^{2n} f(\mathbf{r}_i) \psi \, dt = \int \rho(\mathbf{r}) f(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (4.20)$$

Burada sol taraftaki integral uzaysal ve spin koordinatları üzerinden, sağ taraftaki integral ise uzaysal koordinatlar üzerindendir. Beklenen değer kavramı da göz önünde bulundurularak ($\langle V_{Ne} \rangle = \langle \psi | \hat{V}_{Ne} | \psi \rangle$) eşitlik (4.21) elde edilir.

$$\langle V_{Ne} \rangle = \int \rho_0(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (4.21)$$

Böylelikle (4.18) eşitliği,

$$E_0 = \int \rho_0(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \langle T[\rho_0] \rangle + \langle V_{ee}[\rho_0] \rangle \quad (4.22)$$

şeklinde yazılabilir. Maalesef enerji için yazılan bu eşitlik $\langle T[\rho_0] \rangle$ ve $\langle V_{ee}[\rho_0] \rangle$ fonksiyonelleri bilinmediğinden kullanılamaz.

Eşitlik (4.22)'yi kullanılabılır kılmak için Kohn ve Sham etkileşmeyen elektronlu bir referans sistem fikrini öne sürmüşlerdir ve referans sistemin gerçek kinetik enerjiden sapması olarak türetmek için $\Delta \langle T[\rho_0] \rangle$ niceliğini tanımlamışlardır.

$$\Delta \langle T[\rho_0] \rangle \equiv \langle T[\rho_0] \rangle - \langle T_r[\rho_0] \rangle \quad (4.23)$$

Benzer şekilde klasik yük-bulutu Coulomb itme enerjisi ve gerçek elektron-elektron itme enerjisinin farkı olarak $\Delta \langle V_{ee} \rangle$ niceliği tanımlanır. Bu klasik elektrostatik itme enerjisi, birbirinden $\mathbf{r}_{12}$ uzaklıkta olan sonsuz küçük $\rho(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1$ ve $\rho(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2$ hacim elemanları için itme enerjilerinin toplamıdır.

$$\Delta \langle V_{ee}[\rho_0] \rangle = \langle V_{ee}[\rho_0] \rangle - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_0(\mathbf{r}_1) \rho_0(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (4.24)$$

Klasik yük-bulutu itme etkileşimi elektron bulutunun kendi iç etkileşimini göz önüne almadığından fiziksel olarak sistemi eksik ele alır. Fiziksel olarak anlamsız olan bu

elektron öz-etkileşimi iyi bir değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli yoluyla telafi edilecektir.

(4.23) ve (4.24) eşitlikleri kullanılarak (4.22) eşitliği (4.25) şeklinde yazılabilir.

$$E_0 = \int \rho_0(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \langle T_r[\rho_0] \rangle + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_0(\mathbf{r}_1)\rho_0(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (4.25)$$

$$+ \Delta \langle T[\rho_0] \rangle + \Delta \langle V_{ee}[\rho_0] \rangle$$

Kinetik enerjinin referans sistemden sapması ve elektron-elektron itme enerjisinin klasik sistemden sapmasının toplamı *değiş-tokuş korelasyon enerji fonksiyoneli* veya *deği- tokuş korelasyon enerjisi*, E_{XC} , olarak isimlendirilir:

$$E_{XC}[\rho_0] \equiv \Delta \langle T[\rho_0] \rangle + \Delta \langle V_{ee}[\rho_0] \rangle \quad (4.26)$$

$\Delta \langle T \rangle$ terimi elektronların kinetik korelasyon enerjisini, $\Delta \langle V_{ee} \rangle$ terimi ise potansiyel korelasyon enerjisi ile değiş-tokuş enerjisini temsil eder. Böylece (4.25) ve (4.26) eşitlikleri kullanılarak toplam taban durumu elektronik enerjisi;

$$E_0 = \int \rho_0(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \langle T_r[\rho_0] \rangle + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_0(\mathbf{r}_1)\rho_0(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (4.27)$$

$$+ E_{XC}[\rho_0]$$

şekline dönüşür. Eşitlik (4.27)'deki terimler incelenecek olursa:

1. İlk terim (yoğunluk ile dış potansiyel çarpımının integrali),

$$\int \rho_0(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \int \left[\rho_0(\mathbf{r}_1) \sum_{\text{çekA}} -\frac{Z_A}{r_{1A}} \right] d\mathbf{r}_1 = - \sum_{\text{çekA}} Z_A \int \frac{\rho_0(\mathbf{r}_1)}{r_{1A}} d\mathbf{r}_1 \quad (4.28)$$

Eğer ρ_0 biliniyorsa integraller kolaylıkla hesaplanabilir.

2. İkinci terim (etkileşmeyen elektronlu referans sistemin elektronik kinetik enerjisi) referans sistemin taban durumu çok elektron dalga fonksiyonu üzerinden tek elektron kinetik enerji operatörleri toplamının beklenen değeridir.

$$\langle T_r[\rho_0] \rangle = \left\langle \psi_r \left| \sum_{i=1}^{2n} -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right| \psi_r \right\rangle \quad (4.29)$$

Bu varsayımsal elektronlar birbirleriyle etkileşmedikleri için ψ_r işgal edilmiş spin moleküler orbitallerinin tek bir Slater determinantı olarak yazılabilir; gerçek bir sistem için elektronlar etkileşim halindedir ve tek bir determinant kullanımı elektron korelasyonunun ihmal edilmesinden dolayı hatalara sebep olur. Böylece, dört elektronlu bir sistem için dalga fonksiyonu (4.30) şeklinde ifade edilir.

$$\psi_r = \frac{1}{\sqrt{4!}} \begin{vmatrix} \psi_1^{KS}(1)\alpha(1) & \psi_1^{KS}(1)\beta(1) & \psi_2^{KS}(1)\alpha(1) & \psi_2^{KS}(1)\beta(1) \\ \psi_1^{KS}(2)\alpha(2) & \psi_1^{KS}(2)\beta(2) & \psi_2^{KS}(2)\alpha(2) & \psi_2^{KS}(2)\beta(2) \\ \psi_1^{KS}(3)\alpha(3) & \psi_1^{KS}(3)\beta(3) & \psi_2^{KS}(3)\alpha(3) & \psi_2^{KS}(3)\beta(3) \\ \psi_1^{KS}(4)\alpha(4) & \psi_1^{KS}(4)\beta(4) & \psi_2^{KS}(4)\alpha(4) & \psi_2^{KS}(4)\beta(4) \end{vmatrix} \quad (4.30)$$

Determinanttaki 16 spin orbitali referans sistemin *KS spin orbitalleri* olarak isimlendirilir. KS spin orbitallerinin her biri KS uzaysal orbitali (ψ_i^{KS}) ve bir spin fonksiyonunun (α ya da β) çarpımından oluşur. Eşitlik (4.29), Slater determinantı içeren integralleri basitleştirmek için ortaya konan Slater Condon kuralları⁹ kullanılarak KS orbitalleri cinsinden yazılabilir:

$$\langle T_r[\rho_0] \rangle = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{2n} \left\langle \psi_i^{KS}(1) \left| \nabla_1^2 \right| \psi_i^{KS}(1) \right\rangle \quad (4.31)$$

YFT temelde dalga fonksiyonu içermez ancak KS yaklaşımı orbitalleri sadece etkileşmeyen sistemin kinetik enerjisini ve elektron yoğunluğu fonksiyonunu hesaplamak için bir yol olarak kullanır.

3. Eşitlik (4.27)'deki üçüncü terim, klasik elektrostatik itme enerjisidir ve ρ_0 biliniyorsa kolaylıkla hesaplanabilir.

4. Son terim, $E_{XC}[\rho_0]$, değiş-tokuş korelasyon enerji fonksiyoneli. Bu terim için bazı hesaplama yöntemleri geliştirilmesi gerekmektedir. Elektron yoğunluğu

⁹ Slater Condon kuralları, N-elektron dalga fonksiyonlarını içeren orijinal integralleri en fazla iki moleküler orbital içeren integraller üzerinden toplamlara indirger başka bir deyişle orijinal 3N boyutlu integral birkaç tane üç ve altı boyutlu integraller cinsinden ifade edilir (Levine, 2000).

fonksiyonundan bu enerji terimini hesaplamak için doğru değiş-tokuş korelasyon fonksiyonelleri geliştirmek YFT'nin temel problemi.

Eşitlik (4.27) tekrar yazılacak olursa eşitlik (4.32) şeklini alır.

$$E_0 = -\sum_{\zeta \in A} Z_A \int \frac{\rho_0(\mathbf{r}_1)}{r_{1A}} d\mathbf{r}_1 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{2n} \left\langle \psi_i^{KS}(1) \left| \nabla_1^2 \right| \psi_i^{KS}(1) \right\rangle + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_0(\mathbf{r}_1) \rho_0(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{XC}[\rho_0] \quad (4.32)$$

En çok hataya konu olan terim diğer terimlerden daha küçük olan ve tam olarak bilinemeyen bir fonksiyonel içeren $E_{XC}[\rho_0]$ terimidir.

Kohn- Sham Eşitlikleri

KS eşitlikleri, ikinci Hohenberg-Kohn teoremi paralelinde varyasyon prensibinden yararlanılarak elde edilir. Referans sistemin elektron yoğunluğu gerçek sistemin elektron yoğunluğu ile aynı kabul edilerek ψ_i^{KS} Kohn-Sham uzaysal orbitalleri olmak üzere,

$$\rho_0 = \rho_r = \sum_{i=1}^{2n} \left| \psi_i^{KS}(1) \right|^2 \quad (4.33)$$

yazılır. (4.33) eşitliği (4.32) enerji açılımında yerine yazılarak ve bir Slater determinantının spin orbitallerinin ortonormal olduğu bilgisi eşliğinde ψ_i^{KS} ye göre E_0 düzenlendiğinde KS eşitlikleri ortaya çıkar.

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\zeta \in A} \frac{Z_A}{r_{1A}} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 + v_{XC}(1) \right] \psi_i^{KS}(1) = \epsilon_i^{KS} \psi_i^{KS}(1) \quad (4.34)$$

Burada ϵ_i^{KS} , KS enerji seviyeleri ve $v_{XC}(1)$ değiş-tokuş korelasyon potansiyelidir. KS eşitlikleri i 1'den n 'e kadar değer alan tek elektron eşitlikleri seti olduğu için sistemdeki

2n elektronun hepsi üzerinden ayrı ayrı ifade edilir. Değiş-tokuş korelasyon potansiyeli $E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$ 'nin $\rho(\mathbf{r})$ 'ye göre fonksiyonel türevi olarak tanımlanır.

$$v_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (4.35)$$

KS eşitlikleri, $\hat{h}^{KS}$ KS işlemcisi olmak üzere eşitlik (4.36) şeklinde kapalı olarak tanımlanabilir.

$$\hat{h}^{KS}(1)\psi_i^{KS}(1) = \epsilon_i^{KS}\psi_i^{KS}(1) \quad (4.36)$$

YFT, orbitalleri ya da dalga fonksiyonlarını içermez; bunlar Kohn ve Sham tarafından (4.22) enerji ifadesini uygun bir hesapsal araca dönüştürmek için kullanılmıştır.

Eğer $\rho_0(\mathbf{r})$ elektron yoğunluğu ve $E_{XC}[\rho_0(\mathbf{r})]$ değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli biliniyorsa (4.32) KS enerji eşitliği doğru enerji değerini verecektir. Diğer taraftan Hartree-Fock yaklaşıklığı elektron korelasyonunu tam anlamıyla hesaba katmaz. Sınırlı bir baz seti kullanıldığında HF eşitlikleri doğru enerji değerini vermeyecektir ancak eğer değiş-tokuş korelasyon enerji fonksiyonelinin tam değeri biliniyorsa KS eşitlikleri ile doğru sonuca ulaşılabilir. HF sonuçları, elektron korelasyonunun pertürbasyonel veya konfigürasyon etkileşimi kullanılması yoluyla geliştirilir ancak YFT' de değiş-tokuş korelasyon enerji fonksiyonelinin geliştirecek sistematik bir yol yoktur. Hartree-Fock eşitlikleri, çözümleri yaklaşık bir tanımlamayla yapılan, tam çözümler olarak görülebilirken, KS eşitlikleri, çözümleri tam bir tanımlamayla yapılan yaklaşıklıklardır (Merril, 1997).

KS eşitliklerini çözmenin standart yolu, HF eşitliklerini çözerken yapıldığı gibi KS orbitallerini ϕ baz fonksiyonları cinsinden genişletmektir:

$$\psi_i^{KS} = \sum_{s=1}^m c_{si} \phi_s \quad i = 1, 2, 3, \dots, m \quad (4.37)$$

Buradaki genişletme HF orbitalleri için yapılanla aynıdır. Baz seti açılımını (4.34) ve (4.36) KS eşitliklerinde yazmak ve $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_m$ ile çarpmak m tane eşitlik kümesi

oluşmasına yol açar ve bu küme $FC = SC\epsilon$ ¹⁰ HF eşitliğine benzer şekilde tek bir matris denklemi içinde yazılabilir. KS eşitliklerini çözmek için standart HF yöntemindeki gibi matris elemanlarının hesaplanması ve matrisin köşegenleştirilmesi gerekmektedir. Bir YFT hesaplaması, KS Fock işlemcisi olan $\hat{h}^{KS}$ için açık bir açılım elde etmek gerektiğinden, elektron yoğunluğu $\rho(\mathbf{r})$ 'nun tahmin edilmesiyle başlar. Bu tahmin genellikle moleküler geometrideki molekül atomlarının her birinin elektron yoğunlukları toplamıyla elde edilen, aynı zamanda da atomların birbiriyle etkileşmedikleri düşünülen bir tahmindir. KS Fock matris elemanları $h_{rs} = \langle \phi_r | \hat{h}^{KS} | \phi_s \rangle$ hesaplanır ve eşitlik (4.37) baz seti açılımında baz seti genişleme katsayıları c'lerin ve ϵ enerjilerinin tahmini başlangıç değerini vermesi için KS Fock matrisi dikleştirilir ve köşegenleştirilir. Bu c katsayıları, daha iyi bir yoğunluk fonksiyonu vermesi için (4.34) eşitliğinde kullanılır. Elde edilen yeni yoğunluk fonksiyonu ise bir sonraki c katsayılarını verecek olan h_{rs} matris elemanlarını hesaplamakta kullanılır. Bu iteratif süreç, elektron yoğunluğu yakınsayana yani ardışık iki döngüdeki elektron yoğunluğu arasındaki fark sıfıra yakın bir değer alana kadar sürdürülür. Son yoğunluk ve KS orbitalleri eşitlik (4.32)'den enerjiyi hesaplamak için kullanılır.

KS Fock matris elemanları baz fonksiyonları üzerinden Fock işlemcisinin integralleridir. Kullanışlı fonksiyoneller oldukça karmaşık olduğundan bu integraller (özellikle $\langle \phi_r | v_{XC} | \phi_s \rangle$ integralleri) HF teorisinde karşılığı gelenlere benzemez ve analitik olarak çözülemez. Olağan yöntem yaklaşık integraller kullanılmasıdır.

4.3.4. Değiş-tokuş Korelasyon Enerji Fonksiyoneli

Eşitlik 4.34 ile ifade edilen Kohn-Sham işlemcisindeki dördüncü terim olan değiş-tokuş korelasyon potansiyeli $v_{XC}(\mathbf{r})$ 'nin değiş-tokuş korelasyon enerjisinin, $E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$, elektron yoğunluğu fonksiyoneline göre fonksiyonel türevi olduğundan bahsedilmişti. Dolayısıyla eğer $E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$ biliniyorsa değiş-tokuş korelasyon potansiyeli ve sistemin taban durumu enerjisi elde edilebilir. Ancak hatırlanacak olursa

¹⁰ Burada, F , elemanları kinetik enerji, elektron-çekirdek çekim ve elektron-elektron itme integralleri olan Fock matrisidir. C , genişleme katsayıları matrisi, S , baz fonksiyonları arasındaki örtüşme integrallerinden oluşan bir matris ve ϵ , özdeğerleri toplamı molekülün toplam enerjisine eşit olan matrisdir.

çok parçacıklı sistemlerde Schrödinger dalga denkleminin tam çözümü mümkün olmadığı için böyle bir sistemin taban durumu enerjisini belirlemek de mümkün değildir. Yoğunluk fonksiyoneli teorisi kapsamında değiş-tokuş korelasyon enerjisine ve bağlantılı olarak taban durumu enerjisine en yakın enerjiyi elde edebilmek için en uygun ve başarılı sonuçlar veren fonksiyonelleri türetmek temel problemdir. Böyle bir fonksiyoneli türetmek için çeşitli yaklaşımlar yapılmıştır.

4.3.5. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY)

$E_{XC}[\rho(r)]$ 'ye en basit yaklaşım, homojen bir elektron gazı düşüncesine dayanan yerel yoğunluk yaklaşımıdır. Bu yaklaşımda elektron yoğunluğunun konumla çok yavaş değiştiği kabul edilir. Buradaki yerel terimi, elektron yoğunluğunun sadece ilgilenilen noktadaki davranışının dikkate alınmasından dolayı kullanılmaktadır. YYY'da değiş-tokuş korelasyon enerji fonksiyoneli E_{XC}^{YYY} ve türevi olan v_{XC}^{YYY} hatasız olarak hesaplanabilir (Parr ve Yang, 1989). Slater'ın $X\alpha$ yöntemi, KS yaklaşımından önce geliştirilmiştir ve YYY'nin özel bir durumudur. Bu yöntem değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneliinde değiş-tokuş kısmına göre daha küçük olan korelasyon kısmını ihmal eder ve kullanılan değiş-tokuş fonksiyoneli,

$$E_{XC}^{X\alpha} = E_X^{X\alpha} = -\frac{9}{8} \left(\frac{3}{\pi} \right) \alpha \int [\rho(r)]^{4/3} dr \quad (4.38)$$

şeklinde dir. α parametresi deneyseldir ve 1 ile 2/3 aralığındaki değerleri atomlar için makul sonuçlar verir.

4.3.6. Yerel Spin Yoğunluk Yaklaşımı (YSYY)

Homojen elektron gazındaki α ve β spinli elektronların, farklı uzaysal KS orbitallerine (ψ_{α}^{KS} ve ψ_{β}^{KS}) atandığı düşünüldüğünde, farklı elektron yoğunluklarına ρ^{α} ve ρ^{β} , sahip olurlar. Bu 'sınırlandırılmamış' YYY yöntemi yerel spin yoğunluk yaklaşımı olarak isimlendirilir. Bir ya da daha fazla eşlenmemiş elektronu bulunan (radikaller gibi) sistemlere uygulanabilir olması ve sıradan moleküllerde bile kullanılması

YSYY' nin avantajları arasındadır. Tüm elektronları eşlenmiş sistemler için YSYY, YYY' e eşdeğer olur ve E_{XC}^{YSYY} ve v_{XC}^{YSYY} , E_{XC}^{YYY} ve v_{XC}^{YYY} tam olarak hesaplanabilir (Jensen, 1999). YSYY, geometriler, frekanslar ve elektron dağılımı özellikleri hakkında iyi sonuçlar verme eğilimindedir, fakat, ayrışma enerjilerini belirlemede oldukça kötü sonuçlar verir. Yetersizliklerinden dolayı yerini sadece elektron yoğunluğunu değil aynı zamanda onun gradiyentini de içeren yaklaşımlara bırakmak zorunda kalmıştır.

4.3.7. Gradyent Düzeltmeli ve Karma (Hybrid) Fonksiyoneller

Bir atom ya da moleküldeki elektron yoğunluğu, konumdan konuma farklılaşır. Bu sebeple homojen elektron gazı modeli, sapmalara ve yetersizliklere sahiptir. Günümüzde YFT hesaplamalarının çoğu, sadece yerel spin yoğunluğu yaklaşımını değil aynı zamanda elektron yoğunluğu ve onun gradiyentini de içeren değiş-tokuş korelasyon enerji fonksiyonellerini, E_{XC} , kullanır. Bu fonksiyonellerin kullanıldığı yaklaşımlar *gradyent düzeltmeli* ya da *genelleştirilmiş gradyent yaklaşımları (GGY)* olarak isimlendirilir. Aynı zamanda YYY ve YSYY' nin aksine *yerel olmayan* fonksiyonellerdir. Yerel olmayan terimi, elektron yoğunluğu $\rho(\mathbf{r})$ 'nin farklı konumlarda farklı özellik gösterdiği düşüncesinden gelmektedir.

Değiş-tokuş korelasyon enerji fonksiyoneli, değiş-tokuş enerji fonksiyoneli ve korelasyon enerji fonksiyonelinin toplamı olarak yazılabilir ($E_{XC} = E_X + E_C$). $|E_X| > |E_C|$ olmakla beraber iki terim de negatiftir. Becke 88 fonksiyonelinin (Becke, 1988) geliştirilmesiyle pratik YFT hesaplamalarında büyük avantaj sağlanmıştır. Gradyent düzeltmeli değiş-tokuş korelasyon enerji fonksiyoneline başka bir örnek Gill 1996 (G96) fonksiyoneli (Gill, 1996). Lee-Yang-Parr (LYP) (Lee ve ark., 1988) ve Perdew 1986 (P86) (Perdew, 1986) fonksiyonelleri gradyent düzeltmeli korelasyon enerji fonksiyonellerine örnektir. Bu fonksiyonellerin tümü yaygın olarak Gaussian tipi baz fonksiyonları kullanarak Kohn-Sham orbitallerini temsil eder.

Karma (hybrid) fonksiyoneller, YFT ile hesaplanan değiş-tokuş korelasyon enerjisine HF teorisinden hesaplanan bir terimi ilave eder. HF teorisinde, elektronik enerji, toplam n tane işgal edilmiş uzaysal orbital üzerinden alınarak,

$$E = 2 \sum_{i=1}^n H_{ii} + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (4.39)$$

şeklinde ifade edilir. Eşitlik (4.39)'dan elektronun kinetik enerjisini ve elektron- çekirdek çekimini içeren ilk terim ve J ile temsil edilen Coulomb integrallerini içeren terim çıkarıldığında geriye değiş-tokuş integrallerini içeren değiş-tokuş enerjisi terimi kalır.

$$E_X = - \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n K_{ij} \quad (4.40)$$

Eşitlik (4.40) içerisine HF orbitallerine oldukça benzeyen KS orbitalleri yazılarak HF değiş-tokuş enerjisi için KS orbitallerine dayalı bir ifade türetilir.

$$E_X^{HF} = - \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left\langle \psi_i^{KS}(1) \psi_j^{KS}(2) \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \psi_i^{KS}(2) \psi_j^{KS}(1) \right\rangle \quad (4.41)$$

KS Slater determinantı, etkileşmeyen referans sistemin dalga fonksiyonunun tam bir temsili olduğu için E_X^{HF} , gerçek sisteme eşit elektron yoğunluğuna sahip etkileşmeyen elektronlu bir sistem için gerçek değiş-tokuş enerjisidir¹¹.

$E_{XC} = E_X + E_C$, değiş-tokuş korelasyon enerjisi açılımında, değiş-tokuş terimi için ağırlıklı olarak HF teorisi kullanılarak elde edilen E_X^{HF} terimini ve korelasyon terimi için YSYI ile hesaplanan E_C terimini kullanan fonksiyoneller *karma fonksiyoneller* olarak isimlendirilir. Günümüzde en sık kullanılan karma fonksiyonel, 1993 yılında Becke tarafından geliştirilen değiş-tokuş enerji fonksiyoneli ile 1994 yılında Stephens ve arkadaşları tarafından değiştirilmiş LYP korelasyon enerji fonksiyonelinin harmanlanmasıyla elde edilen B3LYP fonksiyoneli ve eşitlik (4.42)'deki gibi gösterilir (Stephens, 1994).

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_X) E_X^{YSYI} + a_0 E_X^{HF} + a_X E_X^{B88} + (1 - a_C) E_C^{VWN} + a_C E_C^{LYP} \quad (4.42)$$

¹¹ Kullanılan baz setinin moleküler orbitaller ve E_X^{HF} , nin doğruluğu üzerindeki etkisi unutulmamalıdır.

Burada, E_X^{YSYY} gradiyent düzeltmeli olmayan YSYY değiş-tokuş enerji fonksiyoneli, E_X^{HF} Kohn-Sham orbitallerine dayalı HF değiş-tokuş enerji fonksiyoneli, E_X^{B88} Becke 88 değiş-tokuş enerji fonksiyoneli, E_C^{VWN} , YYY ve YSYY' daki homojen elektron gazı kabulüne dayanan, doğru fonksiyonelin bir kısmını oluşturan Vosko, Wilk, Nusair (Vosko ve ark., 1980) fonksiyoneli ve E_C^{LYP} Lee, Yang ve Parr' ın korelasyon fonksiyonelidir. a_0 , a_X ve a_C moleküler atomizasyon enerjileri için en iyi değeri verecek şekilde ayarlanabilen parametrelerdir. Böylelikle bu fonksiyonel gradiyent düzeltmeli bir karma fonksiyoneldir (Lewars, 2003).

4.4. Baz Setleri

Bilindiği gibi bir molekül oluşurken atomik orbitallerin doğrusal birleşimi yoluyla moleküler orbitaller inşa edilir. Dolayısıyla, baz setleri moleküler orbitallere karşılık gelen matematiksel fonksiyonlar takımıdır. Elektronik yapı hesaplamalarında yaygın olarak kullanılan iki çeşit baz seti vardır: Slater Tipi Orbitaller (STO) ve Gaussian Tipi Orbitaller (GTO). Slater tipi orbitaller eşitlik (4.43)' de gösterildiği biçime sahiptir.

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r,\theta,\varphi) = NY_{l,m}(\theta,\varphi)r^{n-1}e^{-\zeta r} \quad (4.43)$$

Eşitlikte N normalizasyon sabiti, $Y_{l,m}$ küresel harmonik fonksiyonlar, r elektron ve çekirdek arasındaki uzaklık, ζ ise Slater tarafından geliştirilen ve atom numarasına bağlı bir sabittir. Slater tipi orbitallerin üstel biçimde olması, fonksiyon sayısının artmasıyla hızlı bir yakınsama sağlar ancak üç ve dört merkezli iki elektron integralleri analitik olarak çözülemez. STO'lar öncelikli olarak oldukça yüksek duyarlılık gerektiren atomik ve iki atomlu sistemler ile üç ve dört merkezli integralleri ihmal eden yarı deneysel yöntemler için kullanılır.

Gaussian tipi orbitaller, polar veya kartezyen koordinatlar cinsinden;

$$\begin{aligned} \chi_{\zeta,n,l,m}(r,\theta,\varphi) &= NY_{l,m}(\theta,\varphi)r^{2n-2-l}e^{-\zeta r^2} \\ \chi_{\zeta,l_x,l_y,l_z}(x,y,z) &= Nx^{l_x}y^{l_y}z^{l_z}e^{-\zeta r^2} \end{aligned} \quad (4.44)$$

biçiminde yazılabilir. l_x , l_y ve l_z 'nin toplamı orbitalin tipini belirler (örneğin, $l_x + l_y + l_z = 0$ ise s tipi, $l_x + l_y + l_z = 1$ ise p tipi orbitaldir). Bir GTO iki koordinat takımında da benzer görünmesine rağmen zor algılanan bir fark vardır. d-tipi bir GTO polar koordinatlarda beş tane küresel fonksiyon ($Y_{2,2}, Y_{2,1}, Y_{2,0}, Y_{2,-1}, Y_{2,-2}$) ile yazılırken kartezyen koordinatlar kullanıldığında altı bileşene ($x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz$) sahip olacaktır. Fakat son altı fonksiyon beş küresel d-fonksiyonu ve bir ilave s-fonksiyonuna dönüştürülebilir. Modern programlar iki elektron integrallerini değerlendirmek için altı kartezyen bileşeni, beş küresel fonksiyon haline getirerek saf küresel d-fonksiyonlarını üretir. GTO'lar elektron itme integrallerini kolay hesaplaması nedeniyle büyük bir avantaja sahiptir, ayrıca eksenel simetrideki elektron dağılımına sahip moleküler orbitallerin oluşturulmasında STO'lardan çok daha iyi sonuçlar verdikleri için kullanımları tercih edilir (Jensen, 1999).

Elektronik yapı hesaplamalarında, orbitalleri betimlemek için, standart baz seti olarak Gaussian fonksiyonlarının doğrusal birleşimi kullanılır. Hesaplamaların doğruluğu seçilen baz setine sıkı sıkıya bağlıdır. Daha geniş baz seti seçimi, uzaydaki elektron yerleşimine daha az sınırlama getirerek, orbitaller için daha doğru bir yaklaşıma olanak sağlar.

Minimal Baz Setleri

Minimal baz setleri, her tip orbital için birer tane olmak üzere, en az sayıda baz fonksiyonu içerir. Minimal baz setleri, sabit hacimde atomik orbitaller kullanır. STO-3G minimal bir baz setidir. Baz fonksiyonu başına üç ilkel Gaussian kullandığı için adında 3G ifadesi kullanılır. STO ise slater tipi orbitali temsil eder. STO-3G baz setinde her bir slater orbitali üç gaussian fonksiyonunun doğrusal birleşiminden oluşur.

Bölünmüş Değerlik (Split- valance) Baz Setleri

Bu baz setlerinde, molekül oluşurken, atomların değerlik orbitallerinin bağ yapımına iç kabuk orbitallerinden daha fazla katkıda bulunması temel alınmıştır. Her bir değerlik atomik orbitali için iki STO kullanılırken, her bir iç kabuk atomik orbitaline bir STO karşılık gelmektedir. Örneğin 3-21G baz seti, iç kabuk orbitallerinin üç ilkel

gaussian fonksiyonundan, değerlik orbitallerinin ise iki gaussian ile temsil edilen bir iç kısımdan ve bir gaussian ile temsil edilen dış kısımdan oluştuğunu ifade eder.

Kutuplanmış Baz Setleri

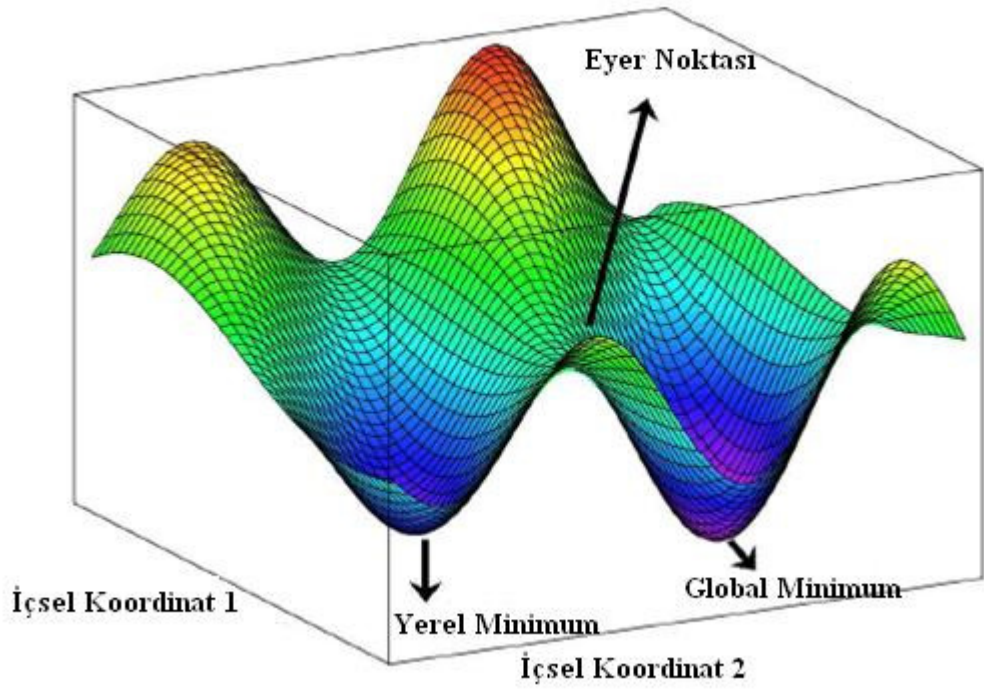
Bölünmüş- değerlik baz setleri orbitallerin boyutlarının değişmesine izin verirken şekillerinin değişmesine izin vermez. Kutuplanmış baz setleri, her atomun tanımlanmasında taban durumu için gerekli olan açısal momentumlu orbitalleri ekleyerek, bu sınırlandırmayı ortadan kaldırır. Örneğin kutuplanmış baz setleri hidrojen atomlarına p fonksiyonlarını, karbon atomlarına d fonksiyonlarını ve geçiş metallerine f fonksiyonlarını ekler. Örneğin bu tez çalışması kapsamındaki bütün hesaplamalarda kullanılan 6-31G(d,p) baz seti ağır atomlara d fonksiyonlarını hidrojen atomlarına p fonksiyonlarını ekler. 6-31G(d,p) baz seti 6-31G** olarak da gösterilmektedir (Foresman ve Frisch, 1996).

Yaygın (Diffuse) Fonksiyonlar

Yaygın fonksiyonlar s ve p tipi fonksiyonlarının daha büyük boyutlu versiyonlarıdır. Orbitallerin uzayda daha büyük bir bölgeyi kapladıklarını kabul eder. Yaygın fonksiyonlu baz setlerinin kullanımı, elektronların çekirdekten uzakta olduğu sistemler için (anyonlar, negatif yüklü diğer sistemler, uyarılmış durumdaki sistemler, düşük iyonizasyon potansiyeline sahip sistemler vb.) önem taşımaktadır. Örneğin 6-31+G(d) baz setinde + işareti ağır atomlara yaygın fonksiyonların eklendiği anlamına gelir. ++ gösterimi ise (6-31++G(d) gibi) ağır atomlara ilave olarak hidrojen atomları için de yaygın fonksiyonların kullanılmasının temsildir. Hidrojen atomlarına yaygın fonksiyonların eklenmesi sonuçlarda önemli bir fark oluşturmaz (Foresman ve Frisch, 1996).

4.5. Geometri Optimizasyonu ve Optimizasyon Teknikleri

Kuramsal hesaplamalarda deneysel değerlere yakınsama sağlanması, verilen bir kimyasal formül için potansiyel enerji yüzeyini (PEY) karakterize etmekle alakalıdır. PEY, mümkün olan tüm atomik düzenlenimler üzerinden atomların potansiyel enerjileri ile tanımlı olan çok boyutlu bir yüzeydir (Cramer, 2004). Bir moleküler sistem üzerindeki küçük yapısal değişiklikler sistemin enerjisinin değişmesine sebep olur ve bu değişim PEY üzerinden takip edilebilir.



Şekil 4.1. Potansiyel Enerji Yüzeyi Örneği

Şekil 4.1’ de görüldüğü gibi PEY üzerinde birden fazla minimum noktası olabilir. Ancak bu minimumlardan sadece bir tanesi en düşük enerjiye sahiptir ki bu nokta *global minimum*dur. Global minimum denge yapısını temsil ederken yerel minimumlar molekülün farklı konformasyonlarından¹² düşük enerjili olanlarına karşılık gelir. PEY üzerindeki eyer noktası (Saddle point) ise iki denge yapısını birleştiren geçiş yapısını temsil eder.

¹² Belirli bir moleküler yapıdaki atomların tek bağ etrafında dönmeleri sonucu ortaya çıkan uzaydaki her bir diziliş şekli bir *konformasyon* olarak adlandırılır.

Matematiksel olarak bir minimum ve bir eyer noktası birbirinden farklı olmasına rağmen her ikisi için de geometrik parametrelere göre potansiyel enerjinin birinci türevi sıfırdır. Ancak ikinci türev bir minimum noktası için her zaman pozitif değer alırken, eyer noktası için reaksiyon koordinatları dışında negatif değer alır.

Optimizasyon, bir fonksiyonun kararlı noktalarını bulmak için yapılan işlemlere verilen genel bir isimdir. Geometri optimizasyonu ise molekülün minimum enerjili konformasyonunu bulma sürecidir. Süreç, bir başlangıç geometrisinde enerjiyi hesaplar ve en düşük enerjili yeni bir geometri bulunana dek iterasyon sürer. Sonunda minimum enerjili geometride her atoma etkiyen kuvvet sıfırdır. Kullanılan teknikler en düşük enerjili geometriye hızlı bir yakınsamayı amaçlar. Yaygın olarak kullanılan tekniklerin hepsi, tüm değişkenlere göre potansiyel enerjinin birinci türevini başka bir deyişle gradiyentini, $\mathbf{g}$, analitik olarak hesaplayabilir. Bazı teknikler ikinci türev matrisi olan Hessian matrisini, $\mathbf{H}$, de hesaplamayı amaçlar.

Basamaklı İniş (Steepest Descent) Tekniği

Basamaklı iniş tekniği potansiyel enerji yüzeyi (PEY) üzerinde minimuma ulaşmak için gradiyent vektörü $\mathbf{g}$ 'nin ters yönünde adım atar.

$$\mathbf{d} = -\mathbf{g} \quad (4.45)$$

Fonksiyon artmaya başladığı zaman hesaplanan noktalar arasında yaklaşık bir minimum belirlenebilir. Bu belirlenen nokta üzerinden bir sonraki adım için kullanılacak yeni bir gradiyent hesaplanır. Basamaklı iniş tekniğinde ardışık iki arama birbirine diktir. Algoritması sadece gradiyent vektörünü hesapladığından oldukça basittir ancak geçmiş etkilerini içermediği için PEY üzerinde geçtiği bir noktanın yakınından tekrar geçme ihtimali yüksektir. Ayrıca minimuma yaklaştıkça yakınsama yavaşlar ve adım sayısı artar (Jensen, 1999).

Eşlenik Gradiyent Teknikleri

Eşlenik gradiyent algoritmalarında, başlangıç geometrisini temsilen keyfi bir başlangıç vektörü tanımlanır. Bu teknikte ilk adım, basamaklı iniş tekniğindekiyle

özdeştir ancak daha sonraki adımlar hesaplanan güncel gradyent ve önceki arama doğrultularının karışımı olarak şekillenen yol boyunca gerçekleşir, yani, geçmiş etkilerini de hesaba katarak daha hızlı bir yakınsama sağlar.

$$\mathbf{d}_i = -\mathbf{g}_i + \beta_i \mathbf{d}_{i-1} \quad (4.46)$$

Burada β geçmiş etkilerinin ne ölçüde alınacağını belirleyen bir çarpandır ve bu değerin seçimine yönelik farklı yöntemler vardır.

Fletcher- Reeves (FR)	$\beta_i^{FR} = \frac{\mathbf{g}_i^t \mathbf{g}_i}{\mathbf{g}_{i-1}^t \mathbf{g}_{i-1}}$	
Polak- Ribiere (PR)	$\beta_i^{PR} = \frac{\mathbf{g}_i^t (\mathbf{g}_i - \mathbf{g}_{i-1})}{\mathbf{g}_{i-1}^t \mathbf{g}_{i-1}}$	(4.47)
Hestenes- Stiefel (HS)	$\beta_i^{HS} = \frac{\mathbf{g}_i^t (\mathbf{g}_i - \mathbf{g}_{i-1})}{\mathbf{d}_{i-1}^t (\mathbf{g}_i - \mathbf{g}_{i-1})}$	

β için PR formülü diğer ikisinden daha incelikli bir optimizasyon sürecine olanak sağladığı için pratikte en çok tercih edilen yöntemdir. Eşlenik gradyent teknikleri basamaklı iniş tekniğinden çok daha iyi yakınsama sağlar ancak güncel gradyent ve daha önceki arama doğrultusunu depoladığı için, basamaklı inişten daha fazla depolama gerektirir.

Newton-Raphson Tekniği

Newton-Raphson tekniği PEY üzerinde minimum ararken sadece gradyenti değil, aynı zamanda enerjinin bütün parametrelere göre ikinci türevlerinden oluşan Hessian matrisini de hesaplar. Bir minimum civarında bütün Hessian özdeğerleri pozitif ve adım yönü maksimum artış yönündeki gradyent vektörünün tersi olacaktır. Eğer Hessian özdeğerleri negatifse, adım yönü, gradyent bileşeni boyunca olacaktır dolayısıyla fonksiyonun değeri artacaktır. Bu durumda, optimizasyon bir negatif Hessian özdeğeri ile kararlı bir noktada bitirilmelidir. Bu nokta, birinci mertebeden bir eyer noktasıdır.

Genellikle Newton- Raphson tekniği bir minimum, eyer noktası ya da maksimum olup olmadığına bakmaksızın kararlı nokta yakınında yakınsama sağlar (Jensen, 1999).

Newton-Raphson tekniği adım boyutunu belirlemek için Hessian matrisinin tersini kullanır. Aslında bu bir problemdir çünkü Hessian özdeğerlerinden biri sıfıra yakın bir değer alırsa, adım boyutu sonsuza gidecektir ve böylece yakınsama sağlanmayacaktır.

Hessian matrisini hesaplamasından dolayı çok büyük sistemlerin optimizasyon sürecinde tercih edilmeyen Newton-Raphson tekniği, ikinci mertebeden bir fonksiyon için tek bir adımda kararlı noktaya ulaşması bakımından avantaj sağlar.

4.6. Enerjiden Elde Edilen Özellikler

4.6.1. Popülasyon Analizi

Popülasyon analizi, bir dalga fonksiyonunu ya da elektron yoğunluğunu çekirdekteki yüklere, bağ mertebelerine veya deneysel olarak gözlenemeyen ve kullanımı yaygın olan başka bilgiler için bölüştürmenin matematiksel bir yoludur.

Atomik yükler, herhangi bir fiziksel niceliğe karşılık gelmediği için deneysel olarak gözlenemez. Gerçekte atomlar pozitif yüklü çekirdek etrafında dolanan negatif yüklü elektronlara sahiptir, fakat atomlar üzerinde kısmi yükler bulunmaz. Ancak çekirdek üzerinde kısmi yüklerin varlığı üzerinde yoğunlaşmak, elektron yoğunluğu dağılımının anlaşılmasıyla sonuçlanır. Kısmi yükler tamsayı biçiminde değildir ve bir elektronun her bir çekirdek yakınında bulunma yüzdesiyle ilişkili olarak kesirli bir sayıdır. Bu düşünce, yapay bir kabul olmasına rağmen nükleofilik (elektronca zengin) ya da elektrofilik (elektronca fakir) atağa ve diğer moleküler etkileşimlere duyarlı bölgeleri tahmin etmekte oldukça etkilidir (Young, 2001).

Mulliken Popülasyon Analizi

Bir elektron içeren tek bir moleküler orbitalin belli bir $\mathbf{r}$ konumundaki elektron yoğunluğu (bir elektronun bulunma olasılığı) moleküler orbitalin (MO) karesi alınarak,

$$\rho_i(\mathbf{r}) = \phi_i^2(\mathbf{r}) \quad (4.48)$$

şeklinde ifade edilir. MO dik olmayan ancak normalize baz fonksiyonları cinsinden yazılıp karesi alınırsa eşitlik (4.49)'daki gibi gösterilir.

$$\begin{aligned} \phi_i &= \sum_{\alpha}^{AO} c_{\alpha i} \chi_{\alpha} \\ \phi_i^2 &= \sum_{\alpha\beta}^{AO} c_{\alpha i} c_{\beta i} \chi_{\alpha} \chi_{\beta} \end{aligned} \quad (4.49)$$

İşgal edilmiş tüm MO'ler üzerinden, toplam ve integral alınmasıyla toplam elektron sayısı, N, elde edilmiş olur.

$$\sum_i^{MO} \int \phi_i^2 d\mathbf{r} = \sum_i^{MO} \sum_{\alpha\beta}^{AO} c_{\alpha i} c_{\beta i} \int \chi_\alpha \chi_\beta d\mathbf{r} = \sum_i^{MO} \sum_{\alpha\beta}^{AO} c_{\alpha i} c_{\beta i} S_{\alpha\beta} = N \quad (4.50)$$

Her bir MO için işgal eden elektron sayısı n tanımlanarak eşitlik (4.50) genelleştirilebilir.

$$\sum_i^{MO} n_i \int \phi_i^2 d\mathbf{r} = \sum_{\alpha\beta}^{AO} \left(\sum_i^{MO} n_i c_{\alpha i} c_{\beta i} \right) S_{\alpha\beta} = \sum_{\alpha\beta}^{AO} D_{\alpha\beta} S_{\alpha\beta} = N \quad (4.51)$$

MO katsayıları ve işgal eden elektron sayıları toplanarak yoğunluk matrisi oluşturulur. Yoğunluk ve örtüşme matris elemanlarının çarpımlarının toplamı, toplam elektron sayısını verecektir.

Mulliken popülasyon analizi, atomik katkılara elektronları dağıtmak için yoğunluk ve örtüşme matrisi çarpımını ($\mathbf{D} \cdot \mathbf{S}$) kullanır. $D_{\alpha,\alpha} S_{\alpha,\alpha}$ köşegen elemanı, α atomik orbitalindeki elektron sayısını ve köşegen dışı eleman olan $D_{\alpha\beta} S_{\alpha\beta}$ (veya $D_{\beta\alpha} S_{\beta\alpha}$) ise α ve β atomik orbitalleri tarafından paylaşılan elektron sayısının yarısını verir. Verilen bir A atomu üzerine, yerelleşmiş bütün atomik orbitallerden gelen katkılar, A atomundaki elektron sayısını verecek biçimde toplanabilir. Burada, farklı atomlar üzerindeki baz fonksiyonlarının katkılarının nasıl bölüştürüleceği önemlidir. Kullanılan en basit yaklaşım, katkının iki atom arasında eşit olarak paylaşılmasını öneren Mulliken yaklaşımıdır. Mulliken elektron popülasyonu aşağıdaki şekilde tanımlanır.

$$\rho_A = \sum_{\alpha \in A}^{AO} \sum_{\beta}^{AO} D_{\alpha\beta} S_{\alpha\beta} \quad (4.52)$$

A atomu üzerindeki brüt yük, çekirdek ve elektronik katkılar dikkate alarak

$$Q_A = Z_A - \rho_A \quad (4.53)$$

şeklinde yazılır (Jensen, 1999).

Mulliken tarafından öne sürülen, toplam yükün iki atom arasında eşit paylaşımı düşüncesi, bazı elementlerin daha elektronegatif olmalarını göz ardı eder. Bazı durumlarda, Mulliken analizi bir orbitale ikiden daha çok elektron popülasyonu atayabilir ve böyle bir atama iyonik bağlı sistemlerde, yük dağılımının eksik tahmin edilmesine yol açar. Mulliken popülasyon analizi eksikliklerine rağmen, kolay bir kullanıma sahiptir ve

kolay anlaşılabilir bir analizdir. Bu sebeple bilgisayar programları tarafından oldukça sık tercih edilmektedir(Young, 2001).

4.6.2. Dipol Moment

Kuantum mekaniksel hesaplamaların sağladığı en önemli özelliklerden biri molekülün multipol momentleridir. Kartezyen koordinatlarda multipol moment işlemcilerinin beklenen değeri eşitlik (4.54) yoluyla hesaplanır.

$$\langle x^k y^l z^m \rangle = \sum_i^{\text{atomlar}} Z_i x_i^k y_i^l z_i^m - \int \psi(\mathbf{r}) \left(\sum_j^{\text{elektronlar}} x_j^k y_j^l z_j^m \right) \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (4.54)$$

Eşitlikteki k, l ve m indisler toplamı momentin türünü (0=monopol, 1=dipol, 2=kuadrupol gibi) tanımlar. Z_i i atomunun atom numarası, $\mathbf{r}$ tüm j elektronlarının x, y ve z koordinatlarını içeren integrasyon değişkenidir. ψ tek bir Slater determinantı olarak ifade edildiğinde,

$$\langle x^k y^l z^m \rangle = \sum_i^{\text{atomlar}} Z_i x_i^k y_i^l z_i^m - \sum_j^{\text{elektronlar}} \int \psi_j(\mathbf{r}_j) (x_j^k y_j^l z_j^m) \psi_j(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_j \quad (4.55)$$

yazılır ki burada ψ_j , j elektronu tarafından işgal edilmiş moleküler orbitali, $\mathbf{r}_j$ ise j elektronunun kartezyen koordinat sistemini temsil eder. ψ , işgal edilmiş Kohn- Sham orbitalleri olarak alındığında eşitlik (4.55) YFT için de geçerli olur.

Monopol moment durumunda $k=l=m=0$ olur ve koordinat sisteminden bağımsız olarak (4.55) eşitliği (4.56) şekline dönüşür. Böylelikle monopol moment, çekirdek yükleri toplamı ve elektron sayısı arasındaki farka yani moleküler yüke eşit olur.

$$\begin{aligned} \langle 1 \rangle &= \sum_i^{\text{atomlar}} Z_i - \sum_j^{\text{elektronlar}} \int \psi_j(\mathbf{r}_j) \psi_j(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_j \\ &= \sum_i^{\text{atomlar}} Z_i - N \end{aligned} \quad (4.56)$$

Dipol moment vektörel bir niceliktir ve moleküler yük dağılımının asimetrikliğinin bir ölçüsüdür. Bir molekülün dipol moment i o moleküldeki bağların tek tek dipol momentlerinin vektörel toplamıdır ve vektörel toplam sıfıra eşit ise molekül apolardır.

Dipol moment için μ_x , μ_y ve μ_z ile ifade edilen üç mümkün bileşen vardır ve eşitlik (4.55), k, l ya da m indislerinden sadece birine bağlıdır (diğer ikisi sıfırdır). Toplam dipol momentin büyüklüğü, üç mümkün bileşene bağlı olarak,

$$\langle \mu \rangle = \sqrt{\langle \mu_x \rangle^2 + \langle \mu_y \rangle^2 + \langle \mu_z \rangle^2} \quad (4.57)$$

yazılabilir.

4.6.3. Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP)

Elektrostatik potansiyel, moleküler sistemin pozitif bir deneme yükü ile etkileşim enerjisini tanımlar ve her hangi bir $\mathbf{r}$, konumu için tam olarak hesaplanabilir.

$$V_{MEP}(\mathbf{r}) = \sum_k^{\text{çekirdek}} \frac{Z_k}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_k|} - \int \psi(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (4.58)$$

Burada, test yüküne karşılık olarak molekülün kutuplanmadığı farz edilir. MEP, pratikte deneysel olarak ölçülmesi zor olmasına rağmen bir gözlenebilir. YFT ya da HF teorilerine göre değerlendirildiğinde,

$$V_{MEP}(\mathbf{r}) = \sum_k^{\text{çekirdek}} \frac{Z_k}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_k|} - \sum_{r,s} P_{rs} \int \varphi_r(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \varphi_s(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (4.59)$$

yazılabilir. Burada r ve s atomik orbital baz seti indisleri, P_{rs} ise tek elektron yoğunluk matrisi elemanıdır.

MEP, yerel kutupluluk hakkında bilgi sağladığı için özellikle yüzeyleri ve belli uzaysal bölgeleri betimlemede kullanılır. Tipik olarak, MEP' i betimlemek için renk kodlama sistemi kullanılır. Örneğin, en negatif potansiyel (molekülün tamamı üzerinden çekirdeğe göre elektron yoğunluğunun fazla olduğu bölge) kırmızıyla gösterilirken en pozitif potansiyeli (kısmi pozitif yüklerin bulunduğu bölge) göstermek için mavi renk kullanılır. Ara değerler ise renk spektrumundaki diğer renkler kullanılarak betimlenir (Cramer, 2004).

İki molekül birbirine yaklaştığından her birinin MEP'i, etkileşimlerinde anahtar rol oynar. Örneğin, bir molekülün MEP'inin en negatif olduğu bölgeler elektrofilik atağa açık bölgelerdir (Levine, 2000).

4.6.4. Sınır Orbitaler (HOMO ve LUMO)

Bütün moleküller, elektronlar tarafından işgal edilmiş en yüksek enerjili moleküler orbital olan HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) ve elektronlar tarafından işgal edilmemiş en düşük enerjili moleküler orbital olan LUMO'ya (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) sahiptir. Bir molekül elektron alıyorsa, ilk olarak LUMO'yu dolduruyor demektir ve tepkimelerde HOMO'dan göç eden elektronlar öncelikli rol oynamaktadır. Kısacası tepkimelerin moleküllerin HOMO ve LUMO orbitalleri arasında gerçekleştiğini düşünmek yanlış olmayacaktır. HOMO ve LUMO orbitalleri kimyasal reaksiyonlarda öncelikli rol oynadıkları için bu orbitaller öncü orbitaller olarak da anılır. Tepkimelerin olabilirliği, bu sınır orbitallerin enerji ve simetrilerine bağlıdır. Sınır orbitaller, UV spektrumlarında ve kimyasal reaksiyonlarda olduğu kadar elektrik ve optik özelliklerde de önemli rol oynar (Fleming, 1976).

HOMO-LUMO enerji aralığı moleküllerin kararlılığı üzerinde de etkin rol oynamaktadır. HOMO-LUMO enerji aralığı büyüdükçe elektronların uyarılması güçleştiği için yapı daha kararlı bir hal alır (Pearson, 1987; Diener ve Alford, 1998; Yang ve ark, 1987; Handschuh ve ark, 1995).

4.6.5. İkinci Dereceden Çizgisel Olmayan Optik Özellikler (Second-Order Non-Linear Optical Properties) (NLO)

Maddenin optik özellikleri, bünyesindeki elektronların elektrik alana gösterdikleri tepki olarak ifade edilebilir. Bilindiği gibi madde üzerine gönderilen ışığın elektrik alan vektörü o maddeyi kutuplar. Bir atom veya molekülün kutuplanabilirliği ise çekirdek ve elektronların denge durumlarından ne kadar kolayca yer değiştirebildiğinin bir ölçüsüdür ve maddenin elektriksel bir karakteristiğidir.

İzole edilmiş bir molekülün uygulanan bir dış elektrik alana karşı verdiği tepki molekülün dipol momentinin yeniden şekillenmesine neden olur.

$$\mu(t) = \mu_0 + \alpha E(t) + \frac{1}{2}\beta E^2(t) + \frac{1}{6}\gamma E^3(t) + \dots \quad (4.60)$$

Burada μ_0 , molekülün kalıcı dipol momenti, α moleküler kutuplanabilirlik, β birinci dereceden hiperkutuplanabilirlik, γ ise ikinci dereceden hiperkutuplanabilirlik olarak isimlendirilir ve hiperkutuplanabilirlikler maddenin çizgisel olmayan optik performansını etkileyen niceliklerdir (Leszczynski, 2006). Uygulanan elektrik alan zayıf olduğunda moleküler kutuplanabilirlik, α , dikkate alınırken elektrik alan şiddetli olduğunda çizgisel olmayan etkiler önemli bir hal alır ve birinci dereceden hiperkutuplanabilirlik olan β , çizgisel olmayan optik özellikleri temsil eder.

Kartezyen koordinatlar kullanılarak ortalama moleküler kutuplanabilirlik,

$$\alpha_{ort} = \frac{\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}}{3} \quad (4.61)$$

birinci dereceden hiperkutuplanabilirlik ise

$$\beta_{top} = \sqrt{\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2}$$

$$\beta_x = \beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz} \quad (4.62)$$

$$\beta_y = \beta_{yyy} + \beta_{xxy} + \beta_{yyz}$$

$$\beta_z = \beta_{zzz} + \beta_{xxz} + \beta_{yyz}$$

şeklinde hesaplanır.

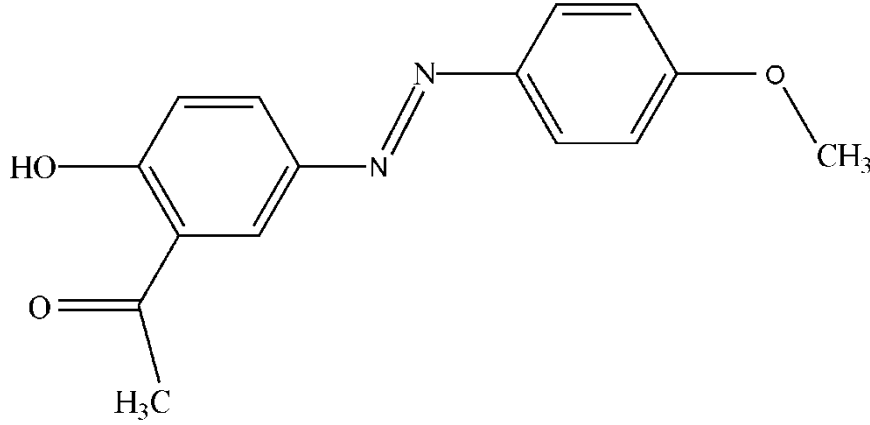
Moleküllerin kutuplanabilirliği ile HOMO-LUMO enerji aralığı arasında karşılıklı bir ilişki vardır (Hinchliffe,1994). Molekülün HOMO-LUMO enerji farkı ne kadar küçük olursa elektron dağılımı o kadar kolay yönlendirilebilir ve kutuplanma büyük olur. Dolayısıyla HOMO-LUMO enerji aralığı küçük olan bir molekülde β' 'nın büyük çıkması şaşırtıcı olmayacaktır ve böyle bir molekül çizgisel olmayan optik özellik gösteren bir materyal olarak ele alınabilir. Ancak belirtilmelidir ki, HOMO-LUMO enerji aralığı, molekülün β değeri için yeterli bir belirleyici değildir. Molekülün uçlarına alıcı ve verici gruplar bağlanarak, molekülün taban durumu yük asimetrisinin artırılması, birinci dereceden hiperkutuplanabilirlik değerini artıracaktır. Ayrıca, konjuge π bağları ile molekülün uzatılması da, π bağındaki elektronların kutuplanabilirliğine bağlı olan, çizgisel olmayan optik özelliklerin artırılmasına neden olacaktır. Son yıllarda, çizgisel olmayan optik özellik gösteren organik materyaller, optik sinyal işleme, veri kaydetme ve iletişim alanındaki uygulamalarından dolayı yoğun ilgi çekmektedir (Chemla ve Zyss, 1987; Aggarwal, 2003; Ittyachan ve Sagayaraj, 2003; Marchewka ve ark., 2003; Zyss, 1994; Clays ve Coe, 2003) .

5. MATERYAL VE YÖNTEMLER

5.1. Tezde İncelenen Kristallerin Elde Edilişi

Bu tez kapsamında kristal ve molekül yapısı incelenen bileşiklere ait kristaller Ondokuz Mayıs Üniversitesi Kimya Bölümü Organik Kimya Laboratuvarında sentezlenmiştir.

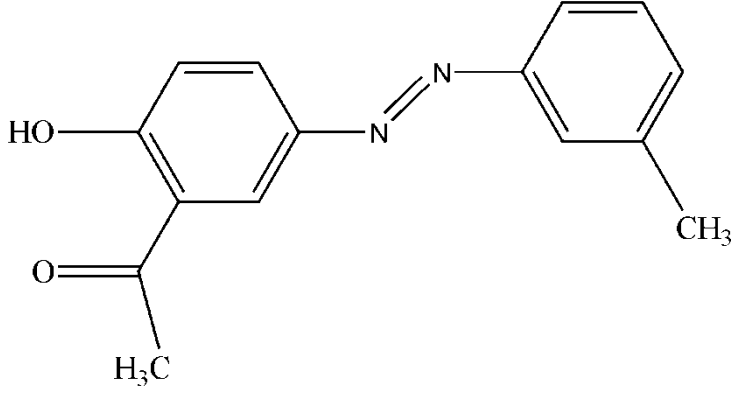
5.1.1. (E)-2-Asetil-4-(4-metoksifenildiazenil)fenol ($C_{15}H_{14}N_2O_3$) (I) Kristalinin Elde Edilişi



Şekil 5. 1. (E)-2-Asetil-4-(4-metoksifenildiazenil)fenol bileşiğinin kimyasal çizimi

0,96 g (7,8 mmol) 4-metoksianilin 1,97ml (23,4 mmol) HCl içeren 20 ml su içinde çözülüp, çözelti sıcaklığı tuz-buz karışımı kullanılarak 0 °C'ye düşürüldü. Bunun üzerine 10 ml suda çözülmüş 0,75 g (7,8 mmol) sodyum nitrit sıcaklık 0-5 °C'yi geçmeyecek şekilde ilave edilerek diazonyum tuzu çözeltisi elde edildi. Çözelti 30 dakika karıştırılarak, sodyum asetat ilavesiyle pH=4-5 civarına ayarlandı. 1,067 g (7,8 mmol) 2-hidroksiasetofenon çözeltisi pH=8-9 civarına ayarlandı ve oluşturulan diazonyum tuzu çözeltisine sıcaklık 0 dereceyi geçmeyecek şekilde ilave edildi. Karışım 2 saat karıştırıldı. Tepkime sonunda oluşan katı çökelek süzülerek suyla yıkandı ve kurutulup etil alkol kullanılarak saflaştırıldı. X-ışınları için uygun kristaller asetik asit çözeltisinin yavaşça uçurulmasıyla elde edildi (verim = %67; erime noktası = 400-401 K).

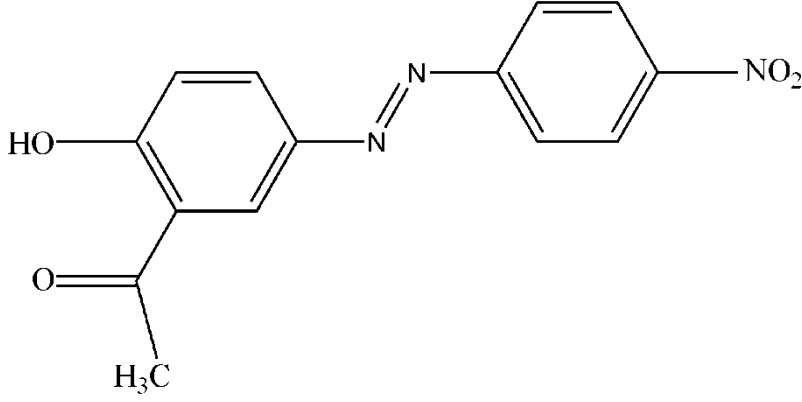
5.1.2. (E)-2-Asetil-4-(3-metilfenildiazenil)fenol ($C_{15}H_{14}N_2O_2$) (II) Kristalinin Elde Edilişı



Şekil 5. 2. (E)-2-Asetil-4-(3-metilfenildiazenil)fenol bileşiğinin kimyasal çizimi

0,83 g (7,8 mmol) 3-metilanilin 1,97ml (23,4 mmol) HCl içeren 20 ml su içinde çözülüp, çözelti sıcaklığı tuz-buz karışımı kullanılarak 0 °C'ye düşürüldü. Bunun üzerine 10 ml suda çözünmüş 0,75 g (7,8 mmol) sodyum nitrit sıcaklık 0-5 °C'yi geçmeyecek şekilde ilave edilerek diazonyum tuzu çözeltisi elde edildi. Çözelti 30 dakika karıştırılarak, sodyum asetat ilavesiyle pH=4-5 civarına ayarlandı. 1,067 g (7,8 mmol) 2-hidroksiasetofenon çözeltisi pH=8-9 civarına ayarlandı ve oluşturulan diazonyum tuzu çözeltisine sıcaklık 0 dereceyi geçmeyecek şekilde ilave edildi. Karışım 2 saat karıştırıldı. Tepkime sonunda oluşan katı çökelek süzülerek suyla yıkandı ve kurutulup etil alkol kullanılarak saflaştırıldı. X-ışınları için uygun kristaller asetik asit çözeltisinin yavaşça uçurulmasıyla elde edildi (verim = %45; erime noktası = 377-379 K).

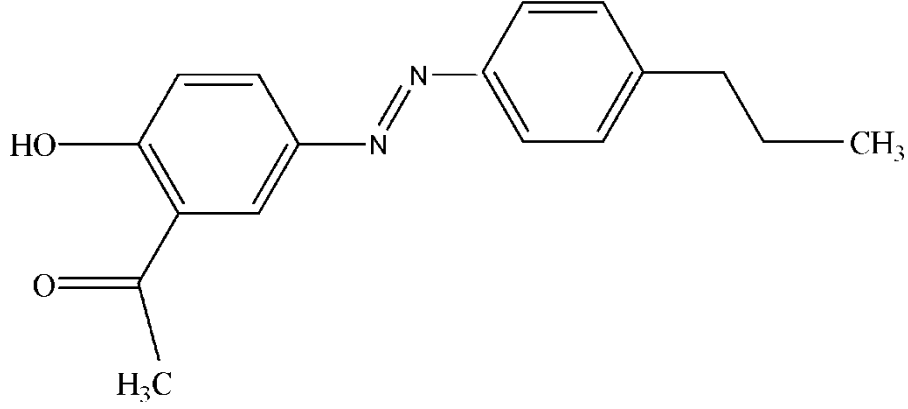
5.1.3. (*E*)-2-Asetil-4-(4-nitrofenildiazenil)fenol ($C_{14}H_{11}N_3O_4$) (III) Kristalinin Elde Edilişı



Şekil 5. 3. (*E*)-2-Asetil-4-(4-nitrofenildiazenil)fenol bileşiğinin kimyasal çizimi

1,08 g (7,8 mmol) 4-nitroanilin 1,97ml (23,4 mmol) HCl içeren 20 ml su içinde çözülüp, çözelti sıcaklığı tuz-buz karışımı kullanılarak 0°C'ye düşürüldü. Bunun üzerine 10 ml suda çözünmüş 0,75 g (7,8 mmol) sodyum nitrit sıcaklık 0-5 °C'yi geçmeyecek şekilde ilave edilerek diazonyum tuzu çözeltisi elde edildi. Çözelti 30 dakika karıştırılarak, sodyum asetat ilavesiyle pH=4-5 civarına ayarlandı. 1,067 g (7,8 mmol) 2-hidroksiasetofenon çözeltisi pH=8-9 civarına ayarlandı ve oluşturulan diazonyum tuzu çözeltisine sıcaklık 0 dereceyi geçmeyecek şekilde ilave edildi. Karışım 2 saat karıştırıldı. Tepkime sonunda oluşan katı çökelek süzülerek suyla yıkandı ve kurutulup asetik asit kullanılarak saflaştırıldı. X-ışınları için uygun kristaller DMSO çözeltisinin yavaşça uçurulmasıyla elde edildi (verim = %88; erime noktası = 452-454 K).

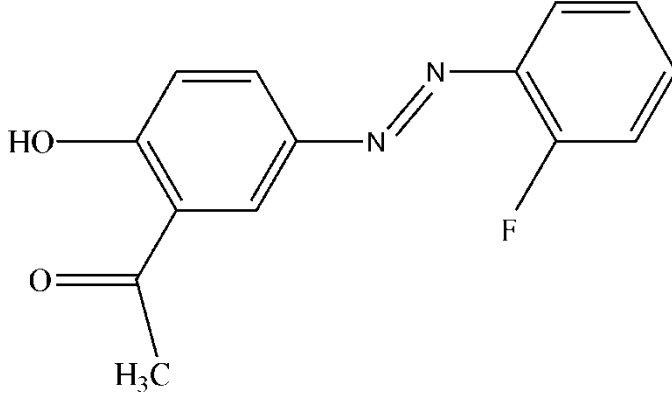
5.1.4. (E)-2-Asetil-4-(4-propilfenildiazenil)fenol (C₁₇H₁₈N₂O₂) (IV) Kristalinin Elde Edilişı



Şekil 5. 4. (E)-2-Asetil-4-(4-propilfenildiazenil)fenol bileşiğinin kimyasal çizimi

1,05 g (7,8 mmol) 4-propilanilin 1,97ml (23,4 mmol) HCl içeren 20 ml su içinde çözülüp, çözelti sıcaklığı tuz-buz karışımı kullanılarak 0 °C'ye düşürüldü. Bunun üzerine 10 ml suda çözünmüş 0,75 g (7,8 mmol) sodyum nitrit sıcaklık 0-5 °C'yi geçmeyecek şekilde ilave edilerek diazonyum tuzu çözeltisi elde edildi. Çözelti 30 dakika karıştırılarak, sodyum asetat ilavesiyle pH=4-5 civarına ayarlandı. 1,067 g (7,8 mmol) 2-hidroksiasetofenon çözeltisi pH=8-9 civarına ayarlandı ve oluşturulan diazonyum tuzu çözeltisine sıcaklık 0 dereceyi geçmeyecek şekilde ilave edildi. Karışım 2 saat karıştırıldı. Tepkime sonunda oluşan katı çökelek süzülerek suyla yıkandı ve kurutulup etil alkol kullanılarak saflaştırıldı. X-ışınları için uygun kristaller asetik asit çözeltisinin yavaşça uçurulmasıyla elde edildi (verim = %45; erime noktası = 350-352 K).

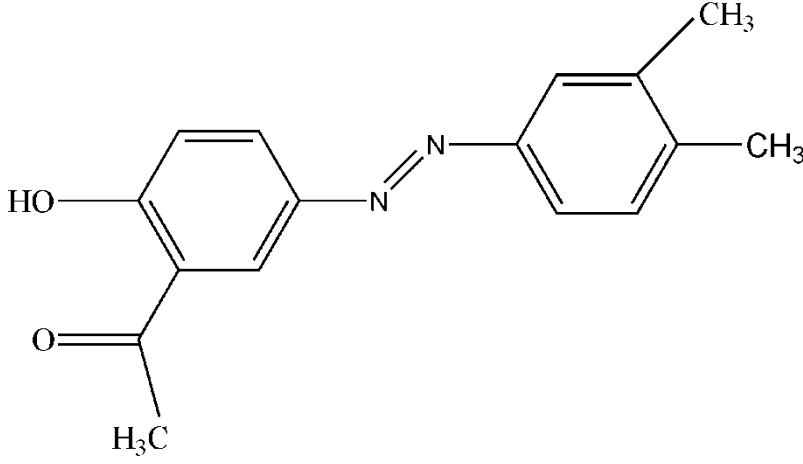
5.1.5. (*E*)-2-Asetil-4-(2-florfenildiazenil)fenol ($C_{14}H_{11}F_1N_2O_2$) (V) Kristalinin Elde Edilişı



Şekil 5. 5. (*E*)-2-Asetil-4-(2-florfenildiazenil)fenol bileşiğinin kimyasal çizimi

0,86 g (7,8 mmol) 2-floranilin 1,97ml (23,4 mmol) HCl içeren 20 ml su içinde çözülüp, çözelti sıcaklığı tuz-buz karışımı kullanılarak 0 °C'ye düşürüldü. Bunun üzerine 10 ml suda çözünmüş 0,75 g (7,8 mmol) sodyum nitrit sıcaklık 0-5 °C'yi geçmeyecek şekilde ilave edilerek diazonyum tuzu çözeltisi elde edildi. Çözelti 30 dakika karıştırılarak, sodyum asetat ilavesiyle pH=4-5 civarına ayarlandı. 1,067 g (7,8 mmol) 2-hidroksiasetofenon çözeltisi pH=8-9 civarına ayarlandı ve oluşturulan diazonyum tuzu çözeltisine sıcaklık 0 dereceyi geçmeyecek şekilde ilave edildi. Karışım 2 saat karıştırıldı. Tepkime sonunda oluşan katı çökelek süzülerek suyla yıkandı ve kurutulup asetik asit kullanılarak saflaştırıldı. X-ışınları için uygun kristaller benzen çözeltisinin yavaşça uçurulmasıyla elde edildi (verim = %84; erime noktası = 414-416 K).

5.1.6. (*E*)-1-[5-(3,4-dimetilfenildiazenil)-2-hidroksifenil]etanon ($C_{16}H_{16}N_2O_2$)
(VI) Kristalinin Elde Edilişı



Şekil 5.6. (*E*)-1-[5-(3,4-dimetilfenildiazenil)-2-hidroksifenil]etanon bileşiğinin kimyasal çizimi

0,94 g (7,8 mmol) 3,4-dimetilanilin 1,97ml (23,4 mmol) HCl içeren 20 ml su içinde çözülüp, çözelti sıcaklığı tuz-buz karışımı kullanılarak 0 °C'ye düşürüldü. Bunun üzerine 10 ml suda çözünmüş 0,75g (7,8 mmol) sodyum nitrit sıcaklık 0-5 °C'yi geçmeyecek şekilde ilave edilerek diazonyum tuzu çözeltisi elde edildi. Çözelti 30 dakika karıştırılarak, sodyum asetat ilavesiyle pH=4-5 civarına ayarlandı. 1,067g (7,8 mmol) 2-hidroksiasetofenon çözeltisi pH=8-9 civarına ayarlandı ve oluşturulan diazonyum tuzu çözeltisine sıcaklık 0 dereceyi geçmeyecek şekilde ilave edildi. Karışım 2 saat karıştırıldı. Tepkime sonunda oluşan katı çökelek süzülerek suyla yıkandı ve kurutulup etil alkol kullanılarak saflaştırıldı. X-ışınları için uygun kristaller asetik asit çözeltisinin yavaşça uçurulmasıyla elde edildi (verim = %78, Erime noktası = 405-407 K).

5.2. Tezdeki Bileşiklerin Deneysel ve Kuramsal Hesaplamalar ile İncelenmesi

Bu tez çalışmasındaki tüm kristallerin moleküler yapıları, X-ışını kırınımı yöntemiyle deneysel olarak incelenmiştir. Kristallere ait kırınım şiddeti verileri, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fizik Bölümü X-Işınları Laboratuvarı bünyesindeki, STOE IPDS 2 difraktometresi ile MoK_α ışınması kullanılarak elde edilmiştir. Veri toplama ve indirgeme süreçlerinde sırasıyla X-Area (Stoe ve Cie, 2002) ve X-RED (Stoe ve Cie, 2002) programları kullanılmıştır. Kristal yapılar, direkt yöntemler kullanılarak WinGX (Farrugia, 1999) programı içerisinde bulunan SHELXS-97 (Scheldrick, 1997) yazılımı yardımıyla çözülüp SHELXL-97 (Scheldrick, 1997) yazılımı ile artırılmıştır. Bulunan sonuçlar ORTEP3 (Farrugia, 1997) ve PLATON (Spek, 2003) yazılımları kullanılarak görsel hale getirilmiştir.

İncelenen tüm kristallerde çözüm işlemi ile hidrojen dışındaki tüm atomların konumları belirlenmiş ve yapı arıtımına başlanmıştır. Arıtımın ilk aşamasında, atomların konumlarının daha duyarlı hale gelmesi ve eksik atomların belirlenmesi için izotropik arıtım yapılmıştır. Arıtım sonucunda, hidrojen atomları dışında eksik atom olmadığı görülmüş ve anizotropik arıtım yapılmıştır. Hidrojen atomlarının konumları ise, birim hücredeki elektron yoğunluğunun Fark-Fourier haritalarından elde edilmiş veya bindirme yöntemine göre geometrik olarak yerleştirilip, izotropik olarak artırılmıştır.

Moleküllerin FT-IR spektrumları, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi'nde bulunan Bruker 2000 spektrometresi ile KBr tekniği kullanılarak 4000-500 cm^{-1} aralığında kaydedilmiştir.

Tez çalışmasındaki tüm kristallere ait kuramsal hesaplamalar kısmında, Gaussian 03W (Frisch ve ark., 2003) programı kullanılarak, Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi hesapsal yöntem olarak seçilmiştir. Yapılan YFT hesaplamalarında, Becke' in değiş-tokuş (Becke, 1988), Lee, Yang ve Parr' ın korelasyon terimlerini barındıran (Lee, 1988) üç parametrelili melez değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli olan B3LYP fonksiyoneli kullanılmıştır. Baz seti olarak iyi bir geometri ve anlamlı enerji değerleri vermesi nedeni ile en çok tercih edilen baz setlerinden biri olan 6-31G(d,p) seçilmiştir. İncelenen tüm bileşiklerin minimum enerjili konformasyonunu elde etmek amacıyla gerçekleştirilen geometri optimizasyonu hesaplamalarında başlangıç geometrisi olarak X-ışını kırınımı deneyinden elde edilen geometriler kullanılmıştır. Kuramsal hesaplamalar sonucu elde edilen dalga sayıları ve deneysel dalga sayıları arasındaki uyumu sağlamak amacıyla,

hesaplanan dalga sayıları, literatürde bu teori düzeyi için belirlenen ölçekleme çarpanı (0.9627) ile ölçeklendirilmiştir (Merrick ve ark., 2007).

6. BULGULAR VE TARTIŞMA

6.1. (E)-2-Asetil-4-(4-metoksifenildiazenil)fenol ($C_{15}H_{14}N_2O_3$) Kristaline Ait X-ışını Kırınımı Bulguları

(E)-2-Asetil-4-(4-metoksifenildiazenil)fenol kristaline ait kristal verileri, veri toplama ve arıtım bilgileri Çizelge 6.1.'de, atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri EK A'da verilmiştir.

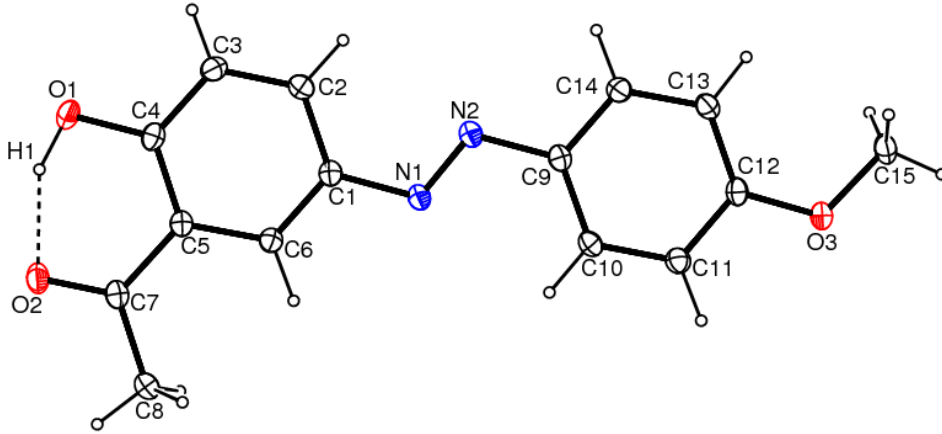
Çizelge 6.1. (E)-2-Asetil-4-(4-metoksifenildiazenil)fenol ($C_{15}H_{14}N_2O_3$) kristali için X-ışını kırınım deneyi ve yapı arıtım verileri

Formül Ağırlığı (a. k. b.)	270,28
Renk/Şekil	Sarı/Prizma
Kristal Sistemi	Triklinik
Uzay Grubu	P-1
a(Å); b(Å); c(Å)	6,7909(4); 8,9765(5); 11,3727(6)
α (°) ; β (°) ; γ (°)	88,751(4); 73,213(4); 79,056(4)
Birim hücrenin hacmi (Å ³)	651,25(6)
Z	2
Hes. yoğunluk (gcm ⁻³)	1,378 Mgm ⁻³
F ₀₀₀	284
Soğurma katsayısı (mm ⁻¹)	0,098
T _{min} ; T _{maks.}	0,953, 0,980
Kristal boyutları (mm)	0,69 x 0,42 x 0,24
Monokramatör	Grafit
Sıcaklık (K)	150
Toplam yansıma sayısı	10487
Bağımsız yansıma sayısı	2562
Gözlenen yansıma sayısı (I>2σ(I))	2173
R _{int}	0.061
h, k, l aralığı	-8→8, -11→11, -14→14
$\theta_{min.}$ - $\theta_{maks.}$ aralığı (°)	1,87 - 27,99

Çizelge 6.1. (devamı) (E)-2-Asetil-4-(4-metoksifenildiazenil)fenol ($C_{15}H_{14}N_2O_3$) kristali için X-ışını kırınım deneyi ve yapı arıtım verileri

Parametre sayısı	213
R	0,043
ωR	0,127
S (F^2)	1,08
$\Delta\rho_{\text{maks.}} ; \Delta\rho_{\text{min.}}$ ($e/\text{\AA}^3$)	0,25; -0,22

(E)-2-Asetil-4-(4-metoksifenildiazenil)fenol ($C_{15}H_{14}N_2O_3$) bileşiğinin Ortep3 çizimi Şekil 6.1.'de gösterilmiştir. X- ışını kırınımı yöntemi ile elde edilen seçilmiş bazı bağ uzunluğu, bağ ve burulma açı değerleri ise Çizelge 6.3.' de verilmiştir.

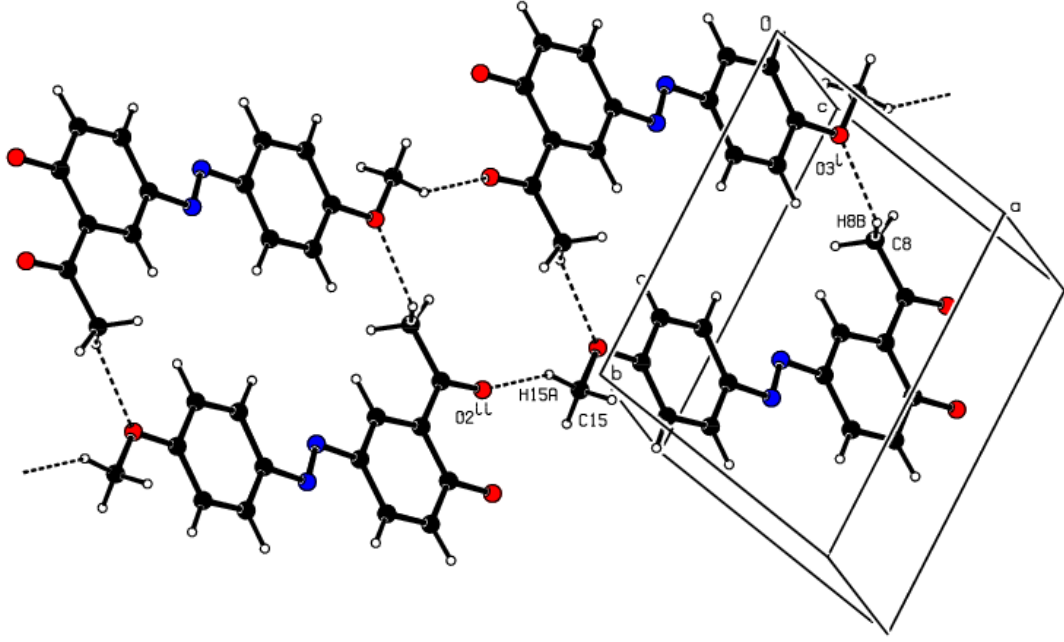


Şekil 6.1. (E)-2-Asetil-4-(4-metoksifenildiazenil)fenol molekülünün Ortep3 çizimi. Kesikli çizgiler molekül içi hidrojen bağı göstermektedir. Yer değiştirme elipsoidleri % 30 olasılık düzeyinde gösterilmiştir.

(E)-2-Asetil-4-(4-metoksifenildiazenil)fenol bileşiğinde azo ($N=N$) köprüsüne bağlı aromatik halkalar trans konfigürasyonu benimsemiştir ve $C1-N1-N2-C9$ burulma açısı elektron delokalizasyonunun bir sonucu olarak $[-179,95(8)^\circ]$ değerindedir. Azo köprüsünün aromatik halkalarla birleştiği, $C1$ ve $C9$ atomlarının sp^2 hibritleşmesi yapması sonucunda 120° olması beklenen açı değerleri $C6-C1-N1$ ve $C14-C9-N2$ [sırasıyla, $116,4(1)^\circ$ ve $116,1(1)^\circ$] olarak elde edilmiştir ki, bu durumun kaynağının

halkalara bağılı bulunan gruplar arasındaki sterik etki olduğu söylenebilir. Molekülde bulunan aromatik halkaların ortalama düzlemleri arasındaki dihedral açısı $3,04(8)^\circ$ değerindedir ve molekül hemen hemen düzlemseldir. Azo bileşiklerinde en önemli bağ uzunlukları, çift bağ karakterine sahip olan N1=N2 [1,263(1) Å] ve tek bağ karakterine sahip olan C1-N1 [1,421(1) Å], N2-C9 [1,418(1) Å] bağlarıdır. Bu bağların uzunlukları literatürdeki benzer bileşiklerdeki değerlerle {N1=N2, C1-N1 ve N2-C9 için sırasıyla, [1,264(2) Å-1,426(2) Å-1,411(2) Å] Ersanlı ve ark., 2005; [1,252(2) Å-1,420(2) Å-1,431(2) Å] Karadayı ve ark., 2006} uyum içindedir. Ayrıca karbonil C7-O2 ve fenolik C4-O1 bağ uzunlukları sırasıyla 1,238(1) Å ve 1,346(1) Å olarak belirlenmiştir ve bu değerler yine literatürdeki benzer değerlerle {sırasıyla [1,241(2) Å-1,311(2) Å] Baul ve ark., 2000; [1,224(2) Å-1,342(1) Å] Ersanlı ve ark., 2004} uyum içindedir.

(E)-2-Asetil-4-(4-metoksifenildiazenil)fenol bileşiğinde S(6) halka motifini oluşturan kuvvetli bir molekül içi hidrojen bağı bulunmaktadır. O1...O2 atomları arasındaki uzaklık 2,553(1) Å olup bu değer O...O atomlarının Van der Waals yarıçapları toplamı olan 3,04 Å'dan daha kısadır (Bondi, 1964). Bu da kuvvetli bir molekül içi hidrojen bağının göstergesidir. Ayrıca moleküller Şekil 6.2.'de görüldüğü gibi hidrojen bağları ile birbirlerine bağlanarak R_4^4 (14) halkasını meydana getirmiştir (Etter, 1990). Hidrojen bağ uzunluk ve açıları Çizelge 6.2.'de verilmiştir.



Şekil 6.2. (E)-2-Asetil-4-(4-metoksifenildiazenil)fenol molekülünün kristal yapısındaki moleküller arası hidrojen bağları

Çizelge 6.2. (E)-2-Asetil-4-(4-metoksifenildiazenil)fenol kristalinin hidrojen bağı geometrileri (Å, °)

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
O1-H1...O2	0,95(2)	1,67(2)	2,553(1)	153(2)
C8-H8B... O3 ⁱ	0,96	2,59	3,396(1)	142
C15-H15A... O2 ⁱⁱ	0,96	2,50	3,344(1)	147

D: Verici ; A: Alıcı

Eşdeğer atomik konumları türetmekte kullanılan simetri işlemleri:

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

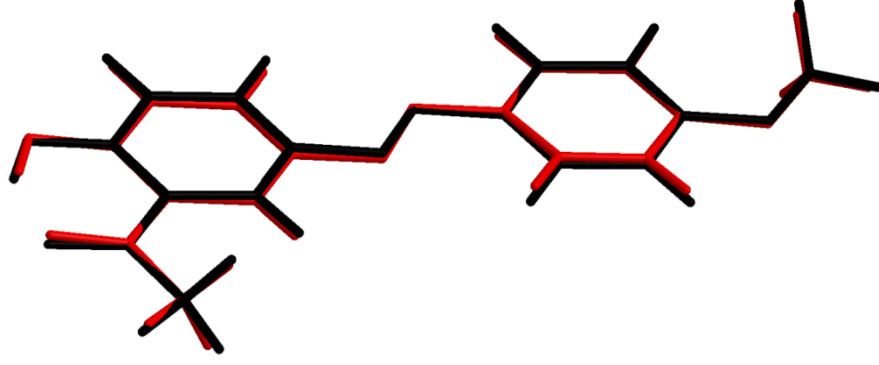
6.2. (E)-2-Asetil-4-(4-metoksifenildiazenil)fenol (C₁₅H₁₄N₂O₃) Kristalinin YFT ile İncelenmesi

C₁₅H₁₄N₂O₃ bileşiğinin YFT hesaplamalarında başlangıç geometrisi olarak kullanılan koordinatlar EK A'da verilmiştir. Bileşiğin optimize geometrisine ait seçilmiş bağ uzunlukları, bağ ve burulma açısı değerleri, X-ışını kırınımı deneyinden elde edilen değerlerle karşılaştırmalı olarak Çizelge 6.3.'de verilmiştir. YFT ile yapılan hesaplamalar, yalıtılmış tek bir molekül üzerinden yürütülürken, X-ışını kırınımı deneyinden elde edilen sonuçlar, kristal yapıda paketlenmiş moleküllere aittir. Bu

nedenle Çizelge 6.3. incelendiğinde göze çarpan farklılıklar şaşırtıcı değildir. X-ışını kırınımı deneyi ve YFT ile elde edilen bağ uzunlukları arasındaki farkların kare ortalama karekök (k.o.k.) değeri $1,5 \times 10^{-2}$ Å olarak elde edilmiştir. Deneysel ve teorik yöntemlerle elde edilen geometriler üst üste çakıştırıldığında elde edilen k.o.k. değeri ise 9×10^{-2} Å olarak hesaplanmıştır (Şekil 6.3.). Elde edilen k.o.k. değerleri, X-ışını kırınımı ve YFT ile elde edilen moleküler geometrilerin, uyum içinde olduğunun bir göstergesidir. Optimize moleküler geometri, aromatik halkalar arasındaki $0,01^\circ$ 'lik dihedral açı değeriyle düzlemseldir.

Çizelge 6.3. (E)-2-Asetil-4-(4-metoksifenildiazenil)fenol bileşiğine ait X-ışını kırınımı ve YFK yöntemleriyle elde edilen seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ ve burulma açıları ($^\circ$)

	X-Işını Kırınımı	YFT
C7-O2	1.238(1)	1,24194
C4-O1	1.346(1)	1,33373
N1-C1	1.421(1)	1,41134
N1-N2	1.262(1)	1,26449
N2-C9	1.418(1)	1,41032
C7-C8	1.490(1)	1,51361
C12-O3	1.364(1)	1,36025
O1-C4-C3	117.3(1)	118,12842
O1-C4-C5	122.4(1)	122,23918
C5-C7-C8	119.9(1)	120,25467
C6-C1-N1	116.4(1)	115,96653
C14-C9-N2	116.1(1)	115,88564
O1-C4-C5-C7	-0.8(1)	-0.00197
C4-C5-C7-C8	178.0(1)	179.99117
C2-C1-N1-N2	5.7(1)	-0.00578
N1-N2-C9-C10	-9.3(1)	0.01726
C1-N1-N2-C9	-179.95(8)	179.99570



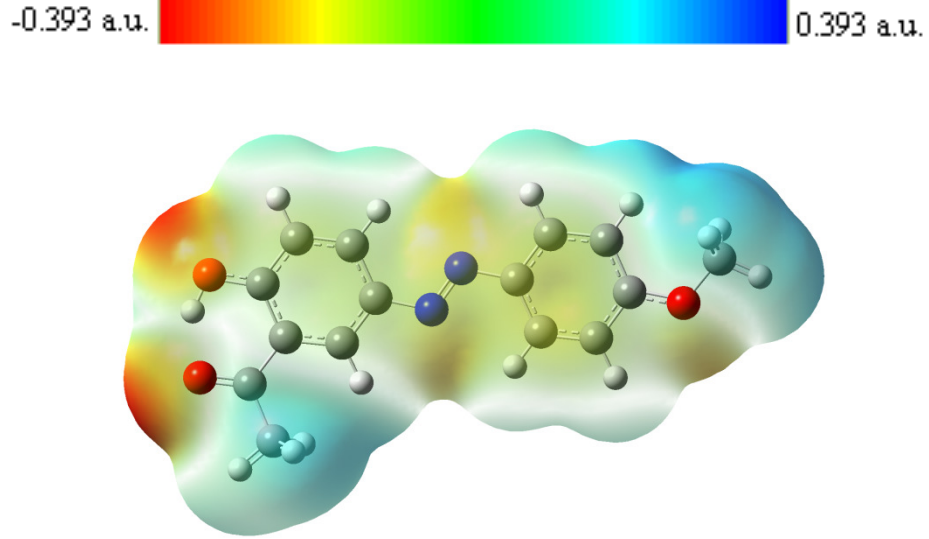
Şekil 6.3. (E)-2-Asetil-4-(4-metoksifenildiazenil)fenol molekülünün X-ışını (kırmızı) ve YFT optimize (siyah) geometrilerinin üst üste bindirilmesi

(E)-2-Asetil-4-(4-metoksifenildiazenil)fenol bileşiğinin optimize moleküler geometrisi üzerinden, Mulliken yükleri (Çizelge 6.4.), MEP haritası (Şekil 6.4.) ve sınır orbitalleri HOMO (en yüksek enerjili dolu orbital) ile LUMO (en düşük enerjili boş orbital) (Şekil 6.5.) hesaplanmıştır.

Çizelge 6.4. (E)-2-Asetil-4-(4-metoksifenildiazenil)fenol molekülünde atomlar üzerindeki Mulliken kısmi yükleri

Atom	Atom No	Mulliken Yükleri	Atom	Atom No	Mulliken Yükleri
O1	8	-0,553	C7	6	0,416
O2	8	-0,523	C8	6	-0,392
O3	8	-0,512	C9	6	0,240
N1	7	-0,322	C10	6	-0,064
N2	7	-0,320	C11	6	-0,132
C1	6	0,240	C12	6	0,361
C2	6	-0,059	C13	6	-0,143
C3	6	-0,115	C14	6	-0,093
C4	6	0,317	C15	6	-0,082
C5	6	0,009	H1	1	0,359
C6	6	-0,140			

Optimize geometride, molekülün toplam enerjisi -915,1914 Hartree¹³, dipol momenti ise Çizelge 6.4.'de sergilenen yük dağılımına bağlı olarak 4,1744 Debye¹⁴ olarak elde edilmiştir.

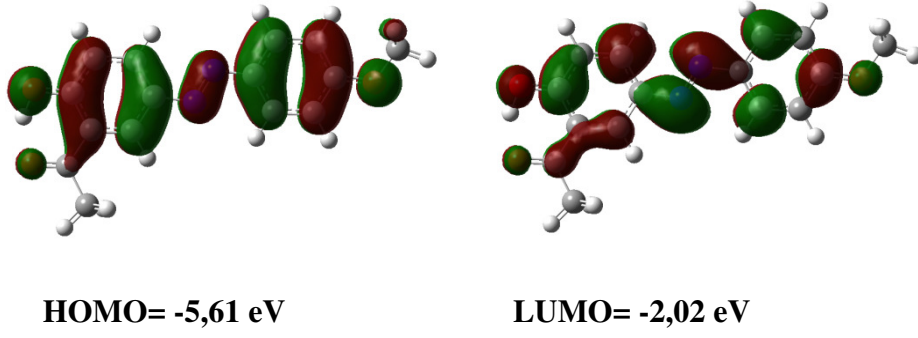


Şekil 6.4. (E)-2-Asetil-4-(4-metoksifenildiazenil)fenol molekülünün moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritası

C₁₅H₁₄N₂O₃ bileşiğinin, MEP haritası incelendiğinde, molekülün en negatif bölgelerinin (kırmızı ile kodlanmış bölgeler) oksijen atomları üzerine, en pozitif bölgelerinin (mavi ile kodlanmış bölgeler) ise metil grupları civarında yoğunlaştığı görülmektedir. O1 ve O2 atomları üzerine yoğunlaşmış kırmızı bölgeler, molekülde bulunan güçlü hidrojen bağının bir habercisidir. Tüm molekül üzerinden elektron yoğunluğunun en fazla olduğu kısımlar, yani O1, O2 ve O3 atomları komşulukları herhangi bir elektrofilik atağa karşı en duyarlı bölgeleri temsil etmektedir.

¹³ Hartree, enerjinin atomik birimidir ve birbirinden Bohr yarıçapı kadar uzaklıktaki iki elektron arasındaki Coulomb itme enerjisine karşılık gelmektedir.

¹⁴ Debye, elektriksel dipol momentin CGS birimidir. CGS birim sisteminde, yük birimi elektrostatik yük birimidir (esu). 1esu=3,3356x10⁻¹⁰ Coulomb' dur.



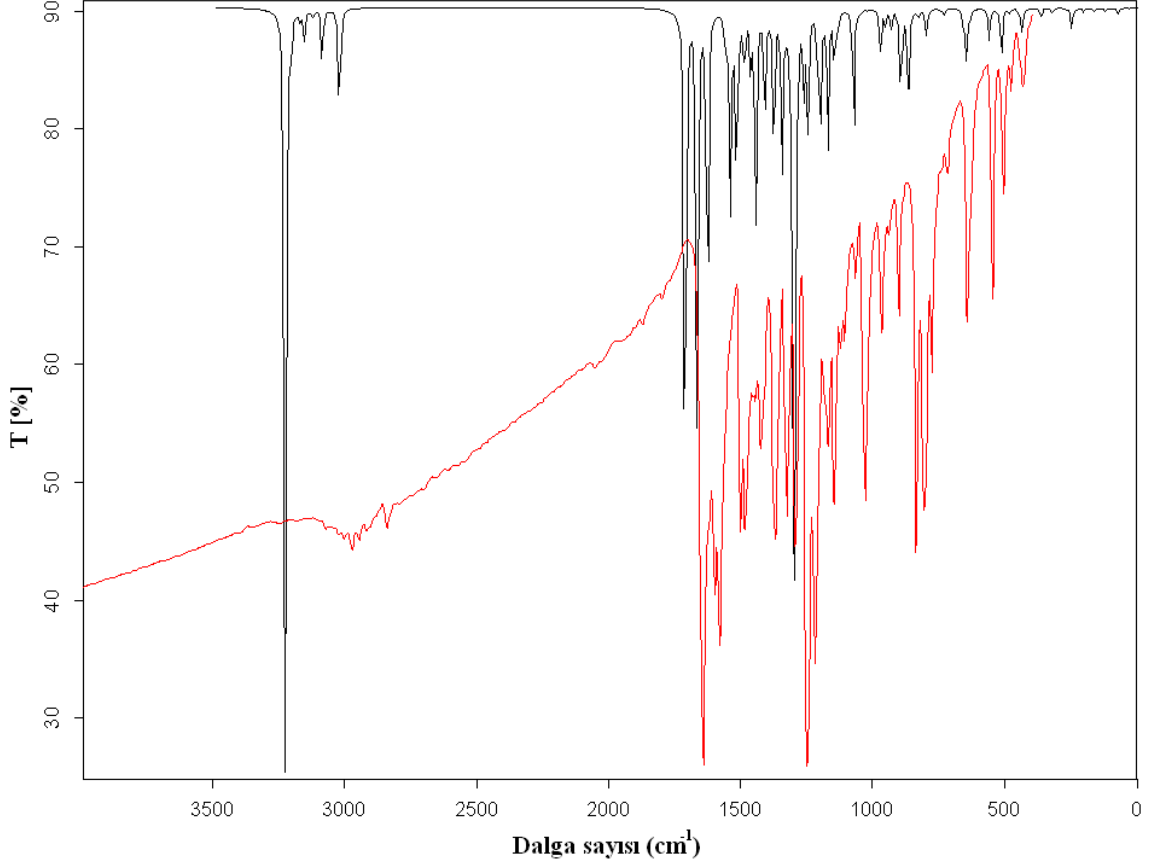
Şekil 6.5. (E)-2-Asetil-4-(4-metoksifenildiazenil)fenol molekülünün HOMO ve LUMO şekillenimi

En yüksek enerjili dolu orbital (HOMO) ve en düşük enerjili boş orbital (LUMO) enerjileri, sırasıyla -5,61 eV, -2,02 eV olarak elde edilmiştir. HOMO ve LUMO arasındaki enerji aralığı ise 3,59 eV olarak hesaplanmıştır. Bu moleküler orbitallerin, tepkimelerde öncü rol oynadığı hatırlanacak olursa, $C_{15}H_{14}N_2O_3$ molekülünün sahip olduğu enerji aralığı ile yüksek kararlılığa ve düşük kimyasal reaktiviteye sahip olduğu söylenebilir (Ahiara ve ark., 2005; Kim ve ark., 2005).

(E)-2-Asetil-4-(4-metoksifenildiazenil)fenol molekülünün moleküler kutuplanabilirlik ve birinci dereceden hiperkutuplanabilirlik değerleri YFT/B3LYP/6-31G(d,p) seviyesinde hesaplanmıştır. Hesaplanan moleküler kutuplanabilirlik ve birinci dereceden hiperkutuplanabilirlik değerleri sırasıyla $34,4205 \text{ Å}^3$, $9,1346 \times 10^{-30}$ esu olarak elde edilmiştir. Bilindiği gibi HOMO-LUMO enerji aralığının büyüklüğü molekülün elektron dağılımını yönlendirmede etkin bir rol oynar. Hesaplamalar sonucunda elde edilen 3,59 eV'luk enerji aralığı ve birinci dereceden hiperkutuplanabilirlik değeri arasındaki ilişki, bu bilgiyi desteklemektedir. $C_{15}H_{14}N_2O_3$ molekülünün enerji hesabı sonucunda ulaşılan birinci dereceden hiperkutuplanabilirlik değeri, onu çizgisel olmayan optik özellik gösteren bir materyal olmaya aday yapmıştır.

$C_{15}H_{14}N_2O_3$ bileşiği 102 ($3N = 3 \times 34 = 102$) serbestlik derecesine sahiptir. (E)-2-Asetil-4-(4-metoksifenildiazenil)fenol molekülü, öteleme ve dönü serbestliği çıkarıldığında, 96 titreşim serbestlik derecesine sahip olur. Bu titreşim kipleri, onlara ait dalga sayısı ve IR şiddet değerleri YFT/B3LYP metoduyla hesaplanmıştır. Hesaplama sonucunda sanal frekans değeri gözlenmemesi, optimizasyon sonucunda ulaşılan molekül geometrisinin, potansiyel enerji yüzeyi üzerinde, bir minimuma karşılık geldiğinin işaretidir. (E)-2-Asetil-4-(4-metoksifenildiazenil)fenol molekülüne ait deneysel ve teorik

IR spektrumları ve karakteristik IR titreşimleri sırasıyla Şekil 6.6. ve Çizelge 6.5.'de verilmiştir.



Şekil 6.6. (E)-2-Asetil-4-(4-metoksifenildiazenil)fenol molekülünün deneysel (kırmızı) ve teorik (siyah) IR spektrumu

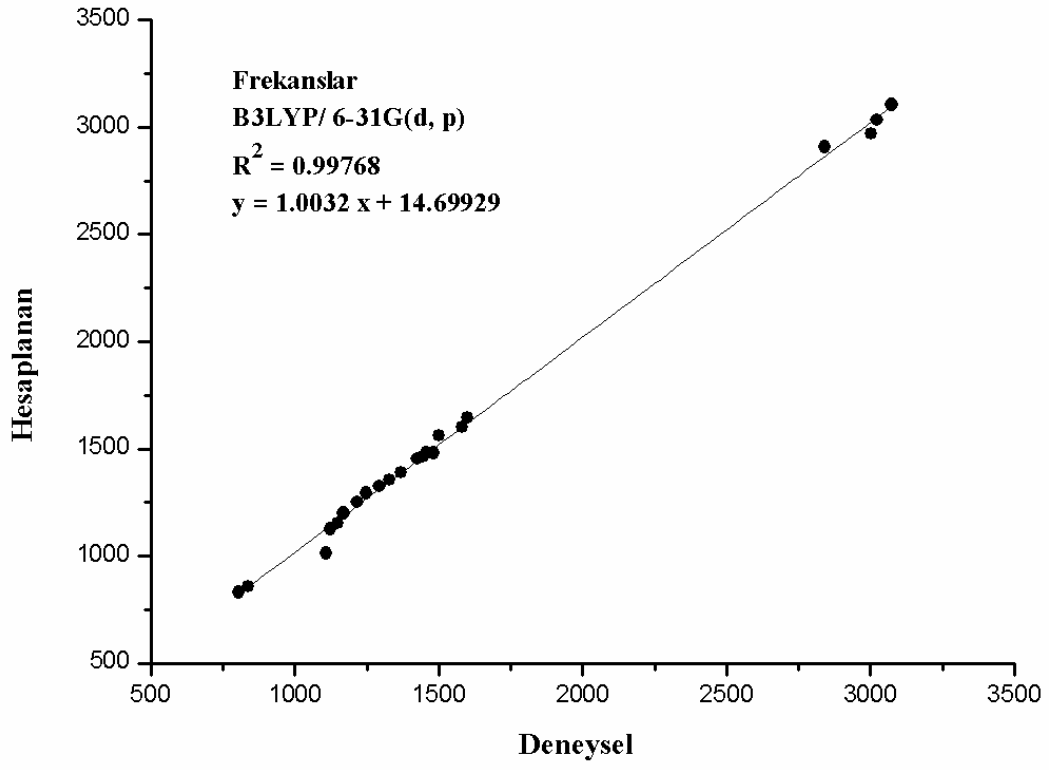
$C_{15}H_{14}N_2O_3$ molekülünde, kuvvetli bir molekül içi O-H...O hidrojen bağı bulunmaktadır. Bu hidrojen bağının varlığı nedeniyle, O-H gerilmesi deneysel spektrumda kendini, 2000-3000 cm^{-1} 'de yayvan bir pik olarak göstermektedir. Teorik hesaplamalar katı bağlar dışındaki etkileşimleri dikkate almadığı için, teorik spektrumda, hidrojen bağının etkisi ortadan kalkmakta ve O-H gerilmesi keskin bir pik olarak kendini göstermektedir. Karakteristik C=O gerilmesi 1639 cm^{-1} 'de gözlenirken, aromatik C-O gerilme titreşimi 1243 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. O-H eğilme titreşimi 1327 cm^{-1} 'de gözlenirken, azo bileşikleri için karakteristik olan N=N gerilmesi 1423 cm^{-1} 'de gözlenmiştir ve bu değerler literatürdeki verilerle uyum içindedir (Albayrak ve ark., 2009; Silverstein ve ark., 2005). Karbonil gerilme titreşimi benzaldehitte 1700 cm^{-1} 'de

gözlenmektedir (Erdik, 1998). C=O gerilmesinde gözlenen bu düşüş, incelenen molekülde bulunan kuvvetli molekül içi hidrojen bağının bir sonucudur.

Çizelge 6.5.'de karşılaştırmalı olarak verilen deneysel ve teorik titreşim frekansları, C₁₅H₁₄N₂O₃ bileşiği için karakteristik olanlardır. Teorik frekanslar literatürde verilen ölçekleme çarpanıyla çarpılmıştır (Merrick ve ark., 2007). Teorik olarak elde edilen değerlerin deneysel verilerle ne kadar uyum içerisinde olduğunu anlamak için, deneysel ve teorik değerler arasında Şekil 6.7.'deki korelasyon grafiğinden faydalanılmıştır. Korelasyon uyum değeri (R²), 1 değerine ne kadar yakınsa, karşılaştırılan parametreler o ölçüde birbirleriyle uyum içindedir. (E)-2-Asetil-4-(4-metoksifenildiazenil)fenol molekülüne ait korelasyon grafiği incelendiğinde uyum değerinin 0,9977 olduğu görülmektedir. Bu değer, B3LYP yönteminin IR titreşim frekanslarını belirlemede oldukça başarılı olduğunu ifade etmektedir.

Çizelge 6.5. (E)-2-Asetil-4-(4-metoksifenildiazenil)fenol molekülü için deneysel ve teorik olarak elde edilmiş bazı karakteristik titreşim bantları

İşaretleme	Deneysel (KBr)	B3LYP/631G(d,p)
O-H (gerilme)	2000-3000	3105
C=O (gerilme)	1639	1647
N=N (gerilme)	1423	1481
C-O (gerilme)	1243	1293
C-C (gerilme)	1600-1580	1664-1624
O-H (eğilme)	1327	1390
O-H (düzlem dışı eğilme)	642	860
C-H(düzlem dışı eğilme) aromatik	836	832



Şekil 6.7. (E)-2-Asetil-4-(4-metoksifenildiazenil)fenol molekülünün deneyel ve teorik titreşim frekanslarının korelasyon grafiği

6.3. (E)-2-Asetil-4-(3-metilfenildiazenil)fenol (C₁₅H₁₄N₂O₂) Kristaline Ait X-ışını Kırınımı Bulguları

(E)-2-Asetil-4-(3-metilfenildiazenil)fenol kristaline ait kristal verileri, veri toplama ve arıtım bilgileri Çizelge 6.6.'da, atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri EK B'de verilmiştir.

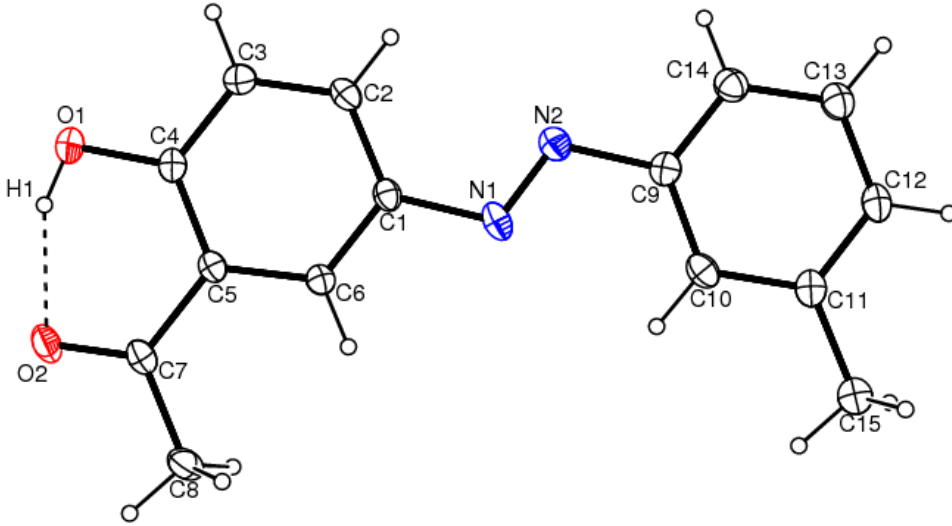
Çizelge 6.6. (E)-2-Asetil-4-(3-metilfenildiazenil)fenol (C₁₅H₁₄N₂O₂) kristali için X-ışını kırınım deneyi ve yapı arıtım verileri

Formül Ağırlığı (a. k. b.)	254,28
Renk/Şekil	Kahverengi/Prizma
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	P 21/c
a(Å); b(Å); c(Å)	8,6917(3); 10,9728(3); 14,6150(5)
α (°) ; β (°) ; γ (°)	90; 112,881(3); 90
Birim hücrenin hacmi (Å ³)	1284,19(8)
Z	4
Hes. yoğunluk (gcm ⁻³)	1,315 Mgm ⁻³
F ₀₀₀	536
Soğurma katsayısı (mm ⁻¹)	0,090
T _{min} ; T _{maks.}	0,957, 0,986
Kristal boyutları (mm)	0,67 x 0,37 x 0,21
Monokramatör	Grafit
Sıcaklık (K)	150
Toplam yansıma sayısı	19182
Bağımsız yansıma sayısı	2519
Gözlenen yansıma sayısı (I>2 σ (I))	2034
R _{int}	0.040
h, k, l aralığı	-10→10, -13→13, -18→18
$\theta_{min.}$ - $\theta_{maks.}$ aralığı (°)	1,86 - 27,54
Parametre sayısı	176

Çizelge 6.6. (devamı) (*E*)-2-Asetil-4-(3-metilfenildiazenil)fenol ($C_{15}H_{14}N_2O_2$) kristali için X-ışını kırınım deneyi ve yapı arıtım verileri

R	0,060
ωR	0,175
S (F^2)	1,06
$\Delta\rho_{\text{maks.}} ; \Delta\rho_{\text{min.}}$ ($e/\text{\AA}^3$)	0,48; -0,26

(*E*)-2-Asetil-4-(3-metilfenildiazenil)fenol bileşiğinin Ortep3 çizimi Şekil 6.8.'de gösterilmiştir. X- ışını kırınımı yöntemi ile elde edilen, seçilmiş bazı bağ uzunluğu, bağ ve burulma açı değerleri ise Çizelge 6.8.' de verilmiştir.



Şekil 6.8. (*E*)-2-Asetil-4-(3-metilfenildiazenil)fenol molekülünün Ortep3 çizimi. Kesikli çizgiler molekül içi hidrojen bağı göstermektedir. Yer değiştirme elipsoidleri % 30 olasılık düzeyinde gösterilmiştir.

(*E*)-2-Asetil-4-(3-metilfenildiazenil)fenol bileşiğinde azo ($N=N$) köprüsüne bağlı aromatik halkalar trans konfigürasyonu benimsemiştir ve $C1-N1-N2-C9$ burulma açısı elektron delokalizasyonunun bir sonucu olarak $[-179,99(1)^\circ]$ değerindedir. Azo köprüsünün aromatik halkalarla birleştiği $C1$ ve $C9$ atomlarının sp^2 hibritleşmesi yapması sonucunda, 120° olması beklenen açı değerleri $C6-C1-N1$ ve $C14-C9-N2$ [sırasıyla, $114,6(1)^\circ$ ve $115,3(2)^\circ$] olarak elde edilmiştir. Açı değerindeki bu sapmanın ($C9-C14$)

aromatik halkasına bağlı bulunan metil grubu ve halka atomları arasındaki sterik etkiden kaynaklandığı söylenebilir. Molekülde bulunan aromatik halkaların ortalama düzlemleri arasındaki, dihedral açısı $0,18 (1)^\circ$ değerindedir ve molekül neredeyse düzlemseldir. Azo bileşiklerinde en önemli bağ uzunlukları çift bağ karakterine sahip olan $N1=N2$ [$1,242(3) \text{ \AA}$] ve tek bağ karakterine sahip olan $C1-N1$ [$1,444(3) \text{ \AA}$], $N2-C9$ [$1,450(3) \text{ \AA}$] bağlarıdır. Bu bağların uzunlukları literatürdeki benzer bileşiklerdeki değerlerle { $N1=N2$, $C1-N1$ ve $N2-C9$ için sırasıyla, [$1,252(1) \text{ \AA}$ - $1,423(2) \text{ \AA}$ - $1,424(2) \text{ \AA}$] Özdemir ve ark., 2006; [$1,248(2) \text{ \AA}$ - $1,428(3) \text{ \AA}$ - $1,439(3) \text{ \AA}$] Petek ve ark., 2006} uyum içindedir. Ayrıca karbonil $C7-O2$ ve fenolik $C4-O1$ bağ uzunlukları sırasıyla $1,235(3) \text{ \AA}$ ve $1,343(3) \text{ \AA}$ olarak belirlenmiştir ve bu değerler yine literatürdeki benzer değerlerle {sırasıyla [$1,242(4) \text{ \AA}$ - $1,350(4) \text{ \AA}$] Deveci ve ark., 2005; [$1,224(2) \text{ \AA}$ - $1,342(1) \text{ \AA}$] Ersanlı ve ark., 2004} uyum içindedir.

(*E*)-2-Asetil-4-(3-metilfenildiazenil)fenol bileşiğinde S(6) halka motifini oluşturan kuvvetli bir molekül içi hidrojen bağı bulunmaktadır. $O1 \cdots O2$ atomları arasındaki uzaklık $2,567(3) \text{ \AA}$ olup, bu değer $O \cdots O$ atomlarının Van der Waals yarıçapları toplamı olan $3,04 \text{ \AA}$ 'dan daha kısadır (Bondi, 1964). Bu da kuvvetli bir molekül içi hidrojen bağının göstergesidir. Bu hidrojen bağına ait geometrik veriler Çizelge 6.7.'de verilmiştir.

Çizelge 6.7. (*E*)-2-Asetil-4-(3-metilfenildiazenil)fenol kristalinin hidrojen bağı geometrileri ($\text{\AA}$, $^\circ$)

D-H $\cdots$ A	D-H	H $\cdots$ A	D $\cdots$ A	D-H $\cdots$ A
O1-H1 $\cdots$ O2	0,84(4)	1,78(4)	2,567(3)	156(4)

D: Verici ; A: Alıcı

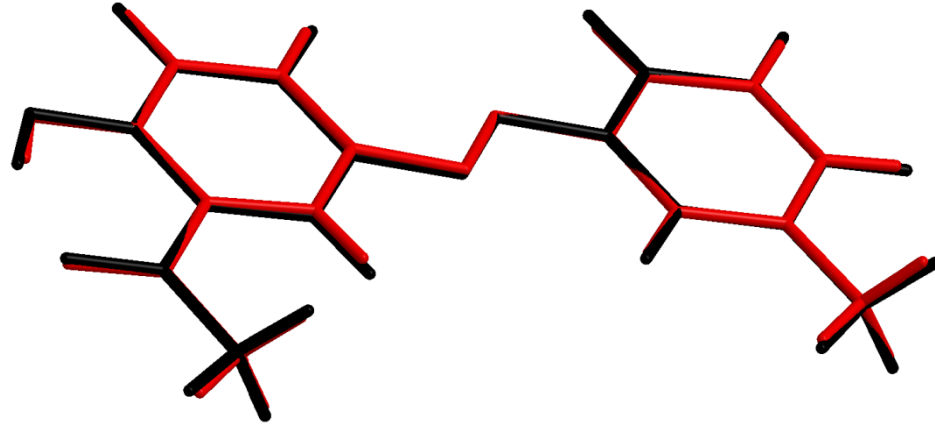
6.4. (*E*)-2-Asetil-4-(3-metilfenildiazenil)fenol ($C_{15}H_{14}N_2O_2$) Kristalinin YFT ile İncelenmesi

$C_{15}H_{14}N_2O_2$ bileşiğinin YFT hesaplamalarında başlangıç geometrisi olarak kullanılan koordinatlar EK B'de verilmiştir. Bileşiğin optimize geometrisine ait seçilmiş bağ uzunlukları bağ ve burulma açısı değerleri, X-ışını kırınımı deneyinden elde edilen değerlerle karşılaştırmalı olarak Çizelge 6.8.'de verilmiştir. YFT ile yapılan hesaplamalar, yalıtılmış tek bir molekül üzerinden yürütülürken, X-ışını kırınımı deneyinden elde edilen sonuçlar, kristal yapıda paketlenmiş moleküllere aittir. Bu

nedenle Çizelge 6.8. incelendiğinde göze çarpan farklılıklar şaşırtıcı değildir. X-ışını kırınımı deneyi ve YFT ile elde edilen bağ uzunlukları arasındaki farkların kare ortalama karekök (k.o.k.) değeri $1,7 \times 10^{-2}$ Å olarak elde edilmiştir. Deneysel ve teorik yöntemlerle elde edilen geometriler üst üste karşılaştırıldığında elde edilen k.o.k. değeri ise $5,1 \times 10^{-2}$ Å olarak bulunmuştur (Şekil 6.9.). Elde edilen k.o.k. değerleri, X-ışını kırınımı ve YFT ile elde edilen moleküler geometrilerin, uyum içinde olduğunun bir göstergesidir. Optimize moleküler geometri aromatik halkalar arasındaki $0,02^\circ$ 'lik dihedral açı değeriyle düzlemseldir.

Çizelge 6.8. (E)-2-Asetil-4-(3-metilfenildiazenil)fenol bileşiğine ait X-ışını kırınımı ve YFK yöntemleriyle elde edilen seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ ve burulma açıları ($^\circ$)

	X-Işını Kırınımı	YFT
C7-O2	1,235(3)	1,24172
C4-O1	1,343(3)	1,33280
N1-C1	1,444(3)	1,41124
N1-N2	1,242(3)	1,26268
N2-C9	1,450(3)	1,41755
C7-C8	1,488(3)	1,51343
C11-C15	1,493(4)	1,51117
O1-C4-C3	117,2(2)	118,12318
O1-C4-C5	122,5(2)	122,20783
C5-C7-C8	119,9(1)	120,23656
C6-C1-N1	114,6(1)	115,92311
C14-C9-N2	115,3(2)	115,41020
O1-C4-C5-C7	1,7(3)	0,00175
C4-C5-C7-C8	176,5(2)	-179,99941
C2-C1-N1-N2	-1,5(3)	-0,00707
N1-N2-C9-C10	2,2(3)	-0,00482
C1-N1-N2-C9	-179,99(1)	-179,97541



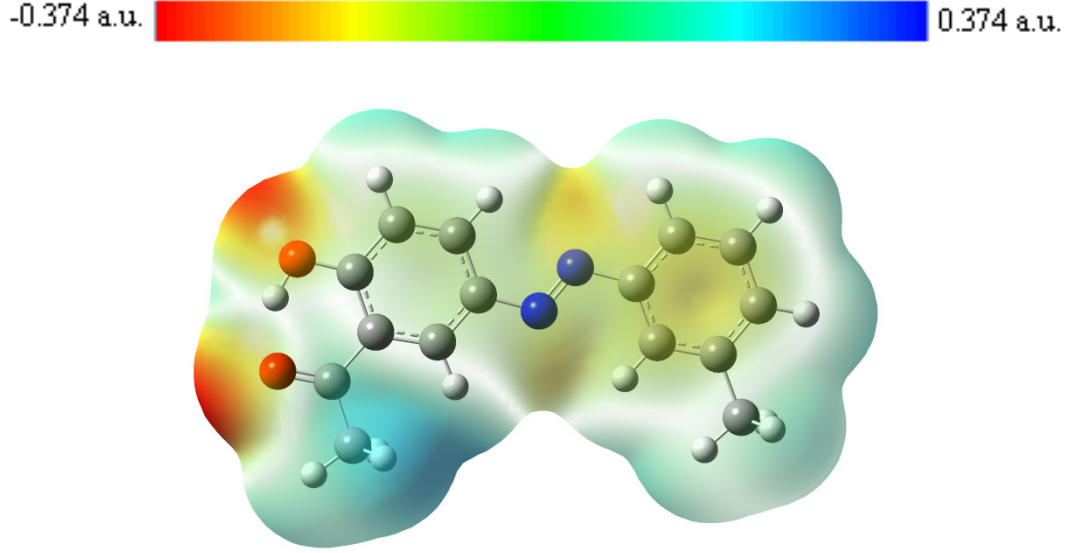
Şekil 6.9. (*E*)-2-Asetil-4-(3-metilfenildiazenil)fenol molekülünün X-ışını (kırmızı) ve YFT optimize (siyah) geometrilerinin üst üste bindirilmesi

(*E*)-2-Asetil-4-(3-metilfenildiazenil)fenol bileşiğinin optimize moleküler geometrisi üzerinden Mulliken yükleri (Çizelge 6.9.), MEP haritası (Şekil 6.10.) ve sınır orbitalleri HOMO (en yüksek enerjili dolu orbital) ile LUMO (en düşük enerjili boş orbital) (Şekil 6.11.) elde edilmiştir.

Çizelge 6.9. (*E*)-2-Asetil-4-(3-metilfenildiazenil)fenol molekülünde atomlar üzerindeki Mulliken kısmi yükleri

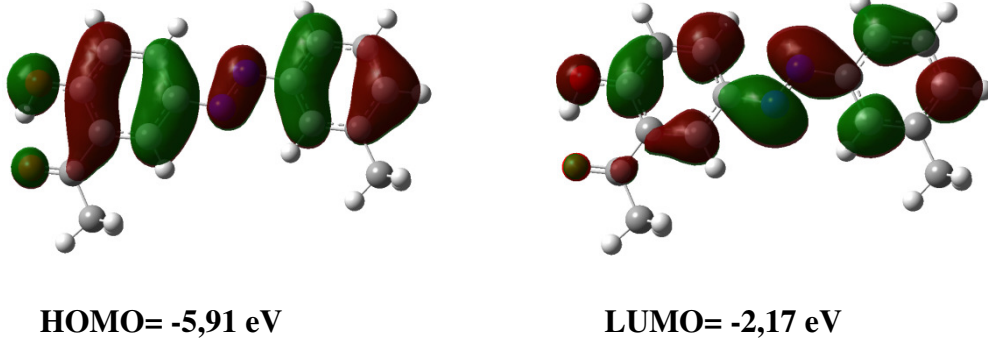
Atom	Atom No	Mulliken Yükleri	Atom	Atom No	Mulliken Yükleri
O1	8	-0,551	C7	6	0,417
O2	8	-0,522	C8	6	-0,393
N1	7	-0,312	C9	6	0,242
N2	7	-0,317	C10	6	-0,100
C1	6	0,238	C11	6	0,105
C2	6	-0,057	C12	6	-0,106
C3	6	-0,115	C13	6	-0,094
C4	6	0,319	C14	6	-0,005
C5	6	0,008	C15	6	-0,380
C6	6	-0,138	H1	1	0,359

Optimize geometride molekülün toplam enerjisi -839,9852 Hartree, dipol momenti ise Çizelge 6.9.'da sergilenen yük dağılımına bağlı olarak 3,1661 Debye olarak elde edilmiştir.



Şekil 6.10. (E)-2-Asetil-4-(3-metilfenildiazenil)fenol molekülünün moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritası

$C_{15}H_{14}N_2O_2$ bileşiğinin MEP haritası incelendiğinde molekülün en negatif bölgelerinin (kırmızı ile kodlanmış bölgeler) oksijen atomları üzerine en pozitif bölgelerinin (mavi ile kodlanmış bölgeler) ise karbonil grubuna bağlı metil grubu hidrojenleri üzerine yoğunlaştığı görülmektedir. O1 ve O2 atomları üzerine yoğunlaşmış kırmızı bölgeler molekülde, deneysel olarak da gözlenen, güçlü hidrojen bağının bir habercisidir. Tüm molekül üzerinden elektron yoğunluğunun en fazla olduğu kısımlar herhangi bir elektrofilik (elektronca fakir) atağa karşı en duyarlı bölgeleri temsil etmektedir.

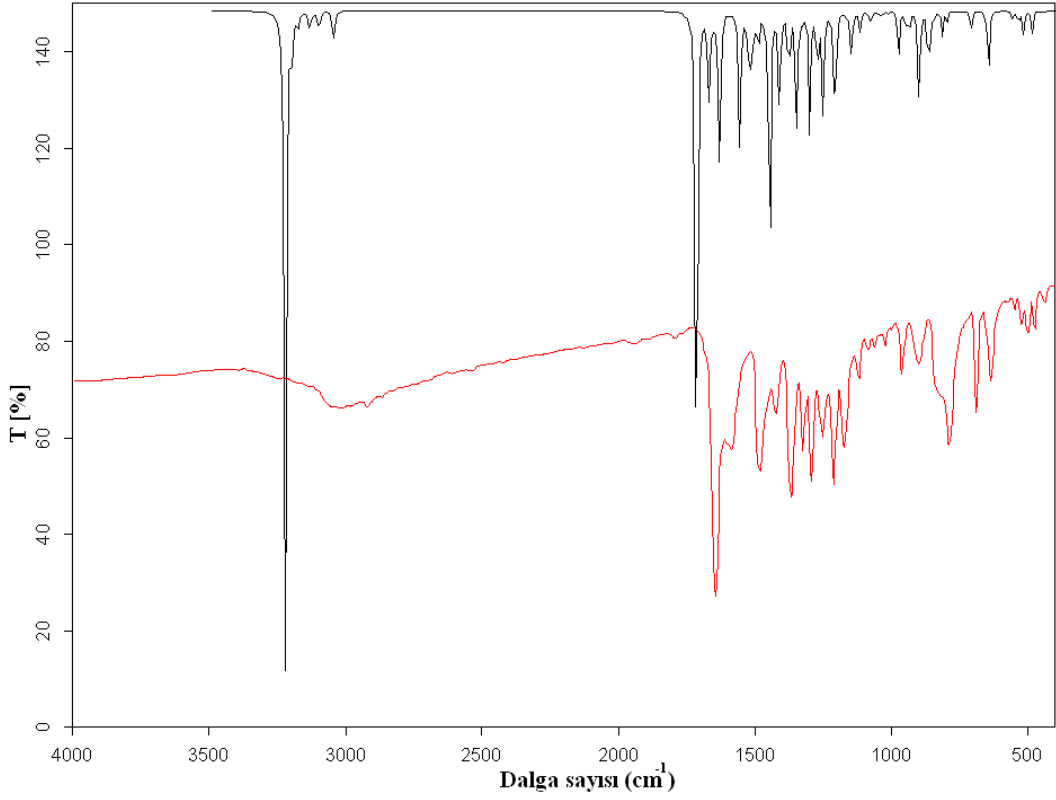


Şekil 6.11. (*E*)-2-Asetil-4-(3-metilfenildiazenil)fenol molekülünün HOMO ve LUMO şekillenimi

En yüksek enerjili dolu orbital (HOMO) ve en düşük enerjili boş orbital (LUMO) enerjisi sırasıyla -5,91 eV, -2,17 eV olarak elde edilmiştir. HOMO ve LUMO arasındaki enerji aralığı ise 3,74 eV olarak hesaplanmıştır. Bu moleküler orbitallerin, tepkimelerde öncü rol oynadığı hatırlanacak olursa $C_{15}H_{14}N_2O_2$ molekülünün sahip olduğu enerji aralığı ile yüksek kararlılığa ve düşük kimyasal reaktiviteye sahip olduğu söylenebilir (Ahiara ve ark., 2005; Kim ve ark., 2005).

(*E*)-2-Asetil-4-(3-metilfenildiazenil)fenol molekülünün moleküler kutuplanabilirlik ve birinci dereceden hiperkutuplanabilirlik değerleri YFT/B3LYP/6-31G(d,p) seviyesinde hesaplanmıştır. Hesaplanan moleküler kutuplanabilirlik ve birinci dereceden hiperkutuplanabilirlik değerleri sırasıyla $32,0542 \text{ Å}^3$, $12,8594 \times 10^{-30}$ esu olarak elde edilmiştir. Bilindiği gibi HOMO-LUMO enerji aralığının büyüklüğü molekülün elektron dağılımını yönlendirmede etkin bir rol oynar. Hesaplamalar sonucunda elde edilen 3,74 eV'lık enerji aralığı ve birinci dereceden hiperkutuplanabilirlik değeri arasındaki ilişki, bu bilgiyi desteklemektedir. $C_{15}H_{14}N_2O_2$ molekülü, enerji hesabı sonucunda ulaşılan birinci dereceden hiperkutuplanabilirlik değeri ile, çizgisel olmayan optik özellik gösteren bir materyaldir.

$C_{15}H_{14}N_2O_2$ bileşiği 99 ($3N=3 \times 33=99$) serbestlik derecesine sahiptir. (*E*)-2-Asetil-4-(3-metilfenildiazenil)fenol molekülü, öteleme ve dönü serbestliği çıkarıldığında 93 titreşim serbestlik derecesine sahip olur. Bu titreşim kipleri, onlara ait dalga sayısı ve IR şiddet değerleri YFT/B3LYP metoduyla hesaplanmıştır. Hesaplama sonucunda sanal frekans değeri gözlenmemesi optimizasyon sonucunda ulaşılan molekül geometrisinin, potansiyel enerji yüzeyi üzerinde bir minimuma karşılık geldiğinin işaretidir. (*E*)-2-Asetil-4-(3-metilfenildiazenil)fenol molekülüne ait deneysel ve teorik IR spektrumları ve karakteristik IR titreşimleri sırasıyla Şekil 6.12. ve Çizelge 6.10.'da verilmiştir.



Şekil 6.12. (*E*)-2-Asetil-4-(3-metilfenildiazenil)fenol molekülünün deneysel (kırmızı) ve teorik (siyah) IR spektrumu

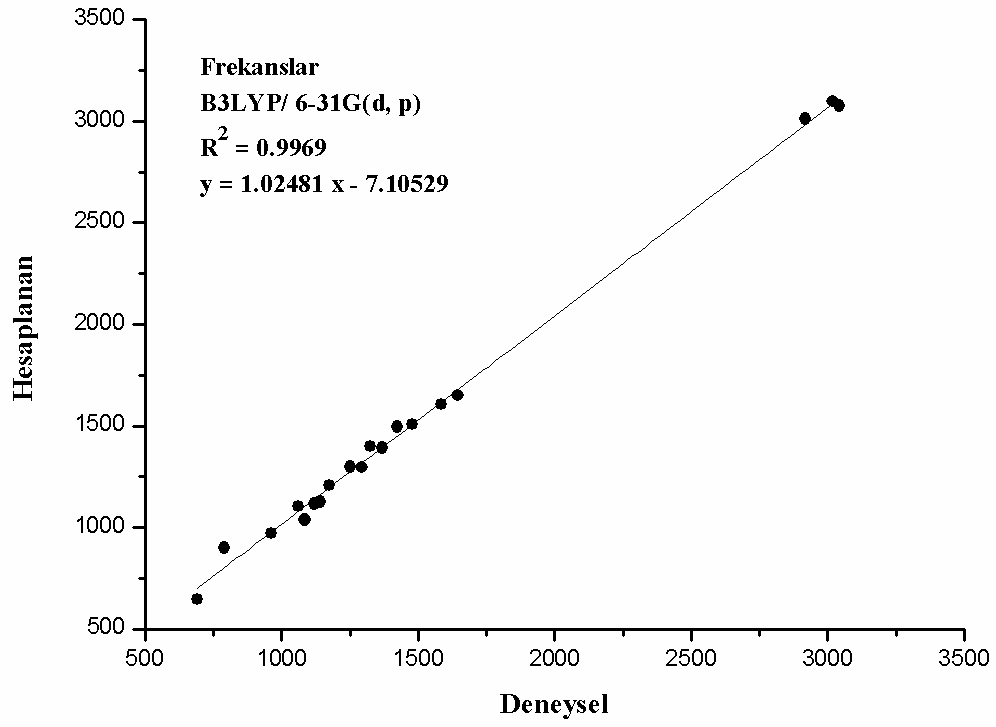
$C_{15}H_{14}N_2O_2$ molekülünde kuvvetli molekül içi O-H...O hidrojen bağı bulunmaktadır. Bu hidrojen bağının varlığı nedeniyle O-H gerilmesi deneysel spektrumda kendini 2000-3000 cm^{-1} 'de yayvan bir pik olarak göstermektedir. Teorik hesaplamalar katı bağlar dışındaki etkileşimleri dikkate almadığı için teorik spektrumda hidrojen bağının etkisi ortadan kalkmakta ve O-H gerilmesi 3093 cm^{-1} 'de keskin bir pik olarak kendini göstermektedir. Karakteristik C=O gerilmesi 1639 cm^{-1} 'de gözlenirken aromatik C-O gerilme titreşimi 1210 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. O-H eğilme titreşimi 1323 cm^{-1} 'de gözlenirken azo bileşikleri için karakteristik olan N=N gerilmesi 1423 cm^{-1} 'de gözlenmiştir ve bu değerler literatürdeki verilerle uyum içindedir (Albayrak ve ark., 2009; Silverstein ve ark., 2005). Karbonil grubu oksijeni ile hidroksi grubu hidrojeni arasında meydana gelen kuvvetli molekül içi hidrojen bağı nedeniyle 1700 cm^{-1} 'de gözlenmesi beklenen C=O gerilmesi 1639 cm^{-1} 'de gözlenmiştir.

$C_{15}H_{14}N_2O_2$ bileşiği için karakteristik olan deneysel ve teorik titreşim frekansları Çizelge 6.10.'da karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Teorik frekanslar literatürde verilen

ölçekleme çarpanıyla çarpılmıştır (Merrick ve ark., 2007). Teorik olarak elde edilen değerlerin deneysel verilerle ne kadar uyum içerisinde olduğunu anlamak için deneysel ve teorik değerler arasında Şekil 6.13.'deki korelasyon grafiğinden faydalanılmıştır. Korelasyon uyum değeri (R^2), 1 değerine ne kadar yakınsa karşılaştırılan parametreler o ölçüde birbirleriyle uyum içindedir. (E)-2-Asetil-4-(3-metilfenildiazenil)fenol molekülüne ait korelasyon grafiği incelendiğinde uyum değerinin 0,9969 olduğu görülmektedir. Bu sonuca göre YFT yönteminin titreşim frekanslarını hesaplamada başarılı olduğu söylenebilir.

Çizelge 6.10. (E)-2-Asetil-4-(3-metilfenildiazenil)fenol molekülü için deneysel ve teorik olarak elde edilmiş bazı karakteristik titreşim bandları

İşaretleme	Deneysel (KBr)	B3LYP/631G(d,p)
O-H (gerilme)	2000-3000	3093
C=O (gerilme)	1639	1649
N=N (gerilme)	1423	1497
C-O (gerilme)	1210	1296
C-C (gerilme)	1600-1580	1607-1569
O-H (eğilme)	1323	1392
O-H (düzlem dışı eğilme)	689	864
C-H (düzlem dışı eğilme)(aromatik)	789	831



Şekil 6.13. (*E*)-2-Asetil-4-(3-metilfenildiazenil)fenol molekülünün deneysel ve teorik titreşim frekanslarının korelasyon grafiği

6.5. (E)-2-Asetil-4-(4-nitrofenildiazenil)fenol ($C_{14}H_{11}N_3O_4$) Kristaline Ait X-ışını Kırınımı Bulguları

(E)-2-Asetil-4-(4-nitrofenildiazenil)fenol kristaline ait kristal verileri, veri toplama ve arıtım bilgileri Çizelge 6.11.'de, atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri EK C'de verilmiştir.

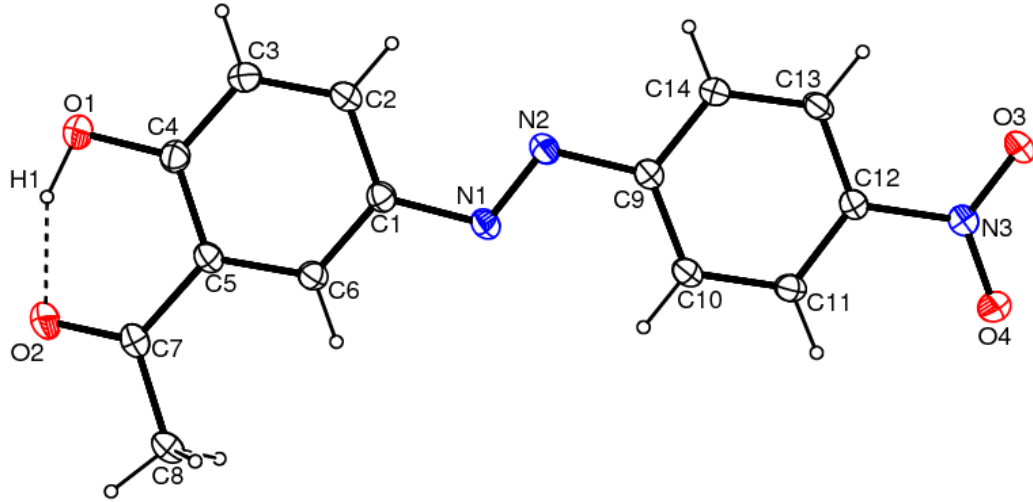
Çizelge 6.11. (E)-2-Asetil-4-(4-nitrofenildiazenil)fenol ($C_{14}H_{11}N_3O_4$) kristali için X-ışını kırınım deneyi ve yapı arıtım verileri

Formül Ağırlığı (a. k. b.)	285,25
Renk/Şekil	Kahverengi/ Plaka
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	C 2/c
a(Å); b(Å); c(Å)	12,8640(8); 7,3264(3); 26,9330(17)
α (°) ; β (°) ; γ (°)	90; 93,052(5); 90
Birim hücrenin hacmi (Å ³)	2534,8(3)
Z	7
Hes. yoğunluk (gcm ⁻³)	1,495 Mgm ⁻³
F ₀₀₀	1184
Soğurma katsayısı (mm ⁻¹)	0,110
T _{min} ; T _{maks.}	0,930, 0,993
Kristal boyutları (mm)	0,80 x 0,45 x 0,06
Monokramatör	Grafit
Sıcaklık (K)	150
Toplam yansıma sayısı	6261
Bağımsız yansıma sayısı	2456
Gözlenen yansıma sayısı ($I > 2\sigma(I)$)	1919
R _{int}	0.0275
h, k, l aralığı	-15→15, -9→9, -30→30
$\theta_{min.} - \theta_{maks.}$ aralığı (°)	1,51 - 26,76
Parametre sayısı	194

Çizelge 6.11. (devamı) (*E*)-2-Asetil-4-(4-nitrofenildiazenil)fenol ($C_{14}H_{11}N_3O_4$) kristali için X-ışını kırınım deneyi ve yapı arıtım verileri

R	0,036
ωR	0,101
S (F^2)	1,024
$\Delta\rho_{\text{maks.}} ; \Delta\rho_{\text{min.}}$ ($e/\text{\AA}^3$)	0,18; -0,23

(*E*)-2-Asetil-4-(4-nitrofenildiazenil)fenol bileşiğinin Ortep3 çizimi Şekil 6.14.'de gösterilmiştir. X- ışını kırınımı yöntemi ile elde edilen seçilmiş bazı bağ uzunluğu, bağ ve burulma açı değerleri ise Çizelge 6.13.'de verilmiştir.

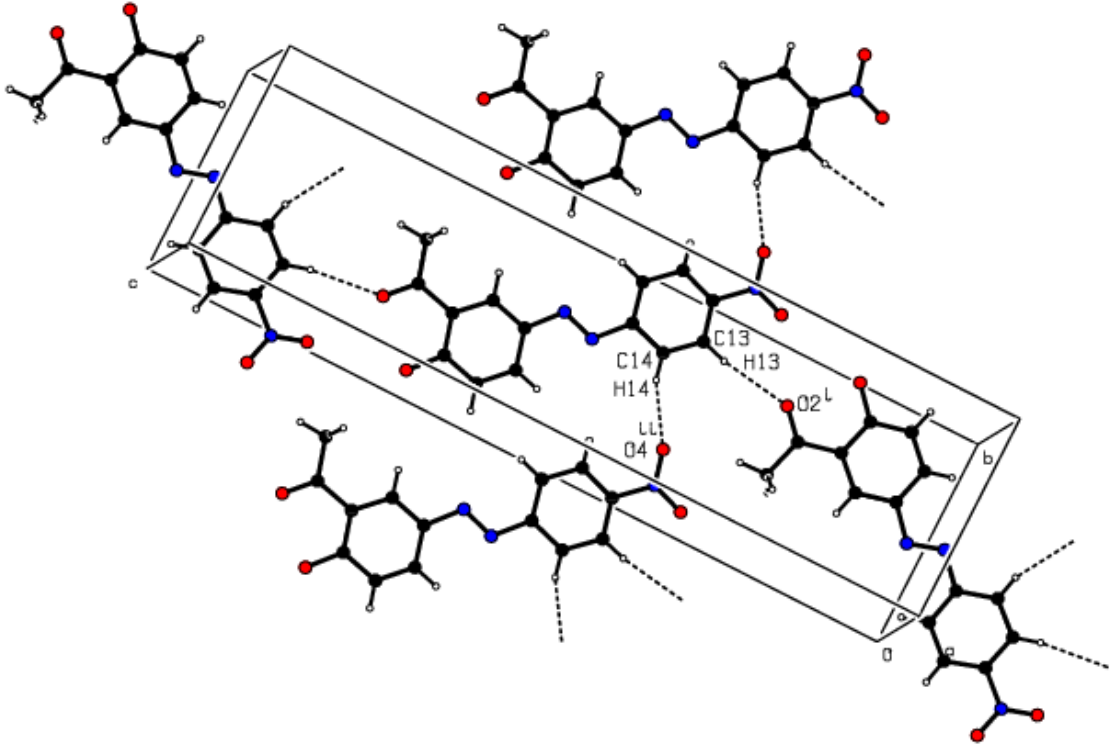


Şekil 6.14. (*E*)-2-Asetil-4-(4-nitrofenildiazenil)fenol molekülünün Ortep3 çizimi. Kesikli çizgiler molekül içi hidrojen bağı göstermektedir. Yer değiştirme elipsoidleri % 30 olasılık düzeyinde gösterilmiştir.

(*E*)-2-Asetil-4-(4-nitrofenildiazenil)fenol bileşiğinde azo ($N=N$) köprüsüne bağlı aromatik halkalar trans konfigürasyonu benimsemiştir ve $C1-N1-N2-C9$ burulma açısı elektron delokalizasyonunun bir sonucu olarak $[-179,4(1)^\circ]$ değerindedir. Azo köprüsünün aromatik halkalarla birleştiği $C1$ ve $C9$ atomlarının sp^2 hibritleşmesi yapması sonucunda 120° olması beklenen açı değerleri $C6-C1-N1$ ve $C14-C9-N2$ [sırasıyla, $116,3(1)^\circ$ ve $114,9(1)^\circ$] olarak elde edilmiştir. Molekülde bulunan aromatik halkaların

ortalama düzlemleri arasındaki dihedral açı $2,62 (2)^\circ$ değerindedir ve molekül hemen hemen düzlemseldir. Azo bileşiklerinde en önemli bağ uzunlukları çift bağ karakterine sahip olan $N1=N2$ [$1,262(1) \text{ \AA}$] ve tek bağ karakterine sahip olan $C1-N1$ [$1,419(1) \text{ \AA}$], $N2-C9$ [$1,421(1) \text{ \AA}$] bağlarıdır. Bu bağların uzunlukları literatürdeki benzer bileşiklerdeki değerlerle { $N1=N2$, $C1-N1$ ve $N2-C9$ için sırasıyla, [$1,2558(18) \text{ \AA}$ - $1,4250(19) \text{ \AA}$ - $1,4285(19) \text{ \AA}$] El-Ghamry ve ark., 2008; [$1,2601(19) \text{ \AA}$ - $1,414(2) \text{ \AA}$ - $1,421(2) \text{ \AA}$] Huang ve ark., 2002} uyum içindedir. Ayrıca karbonil $C7-O2$ ve fenolik $C4-O1$ bağ uzunlukları sırasıyla $1,234(1) \text{ \AA}$ ve $1,340(1) \text{ \AA}$ olarak belirlenmiştir ve bu değerler yine literatürdeki benzer değerlerle {sırasıyla [$1,230(5) \text{ \AA}$ - $1,344(4) \text{ \AA}$] Karabıyık ve ark., 2009; [$1,229(1) \text{ \AA}$ - $1,357(1) \text{ \AA}$] Hübscher ve ark., 2011} uyum içindedir. Ayrıca $C_{14}H_{11}N_3O_4$ molekülündeki diğer bir fonksiyonel grup olan nitro grubunun aromatik halka ile yaptığı bağın ($N3-C12$) uzunluğu $1,463(1) \text{ \AA}$ olup nitro grubu içeren benzer moleküllerdeki uzunluklarla uyum içerisindedir {[$1,460(4) \text{ \AA}$] Koşar ve ark., 2007; [$1,462(4) \text{ \AA}$] Michalski ve ark., 2005}.

(*E*)-2-Asetil-4-(4-nitrofenildiazenil)fenol bileşiğinde S(6) halka motifini oluşturan kuvvetli bir molekül içi hidrojen bağı bulunmaktadır. $O1 \cdots O2$ atomları arasındaki uzaklık $2,551(1) \text{ \AA}$ olup, bu değer $O \cdots O$ atomlarının Van der Waals yarıçapları toplamı olan $3,04 \text{ \AA}$ 'dan daha kısadır (Bondi, 1964). Bu da kuvvetli bir molekül içi hidrojen bağının göstergesidir. $C_{14}H_{11}N_3O_4$ molekülü, moleküller arası iki tane $C-H \cdots O$ hidrojen bağı ile üç boyutlu uzayda kararlı haldedir. Bu hidrojen bağları b eksenini boyunca C(6), c eksenini boyunca C(11) zincirini meydana getirmektedir (Şekil 6.15.). Ayrıca kristal paketlenmede van der Waals etkileşimleri de etkindir. Bu hidrojen bağlarına ait geometrik veriler Çizelge 6.12.'de verilmiştir.



Şekil 6.15. (*E*)-2-Asetil-4-(4-nitrofenildiazenil)fenol molekülünün kristal yapısındaki moleküller arası hidrojen bağları

Çizelge 6.12. (*E*)-2-Asetil-4-(4-nitrofenildiazenil)fenol kristalinin hidrojen bağı geometrileri (Å, °)

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
O1-H1...O2	0,96(3)	1,65(2)	2,551(1)	154(2)
C13-H13...O2 ⁱ	0,93	2,57	3,486(1)	170
C14-H14...O4 ⁱⁱ	0,93	2,49	3,319(1)	149

D: Verici ; A: Alıcı

Eşdeğer atomik konumları türetmekte kullanılan simetri işlemleri:

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

6.6. (*E*)-2-Asetil-4-(4-nitrofenildiazenil)fenol (C₁₄H₁₁N₃O₄) Kristalinin YFT ile İncelenmesi

C₁₄H₁₁N₃O₄ bileşiğinin YFT hesaplamalarında başlangıç geometrisi olarak kullanılan koordinatlar EK C’de verilmiştir. Bileşiğin optimize geometrisine ait seçilmiş bağ uzunlukları bağ ve burulma açı değerleri X-ışını kırınımı deneyinden elde edilen değerlerle karşılaştırmalı olarak Çizelge 6.13.’de verilmiştir. YFT ile yapılan hesaplamalar yalıtılmış tek bir molekül üzerinden yürütülürken X-ışını kırınımı

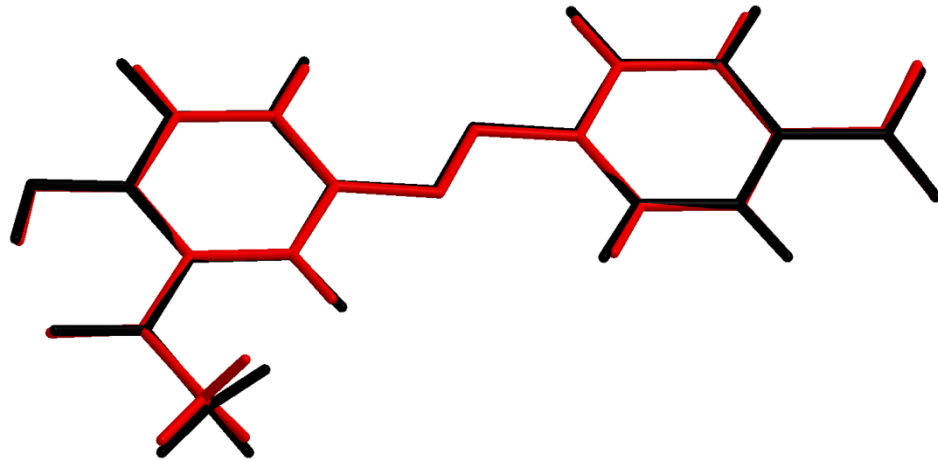
deneyinden elde edilen sonuçlar kristal yapıda paketlenmiş moleküllere aittir. Bu nedenle Çizelge 6.13. incelendiğinde göze çarpan farklılıklar şaşırtıcı değildir. X-ışını kırınımı deneyi ve YFT ile elde edilen bağ uzunlukları arasındaki farkların kare ortalama karekök (k.o.k.) değeri $1,1 \times 10^{-2} \text{ Å}$ olarak elde edilmiştir. Deneysel ve teorik yöntemlerle elde edilen geometriler üst üste karşılaştırıldığında elde edilen k.o.k. değeri ise $9 \times 10^{-2} \text{ Å}$ olarak bulunmuştur (Şekil 6.16.). Elde edilen k.o.k. değerleri X-ışını kırınımı ve YFT ile elde edilen moleküler geometrilerin uyum içinde olduğunun bir göstergesidir. Optimize moleküler geometri aromatik halkalar arasındaki $0,03^\circ$ 'lik dihedral açı değeriyle düzlemseldir.

Çizelge 6.13. (E)-2-Asetil-4-(4-nitrofenildiazenil)fenol bileşiğine ait X-ışını kırınımı ve YFK yöntemleriyle elde edilen seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ ve burulma açıları ($^\circ$)

	X-Işını Kırınımı	YFT
C7-O2	1,234(1)	1,24083
C4-O1	1,340(1)	1,32952
N1-C1	1,419(1)	1,40513
N1-N2	1,262(1)	1,26432
N2-C9	1,421(1)	1,41706
C7-C8	1,486(2)	1,51239
C12-N3	1,463(1)	1,46993
N3-O3	1,220(1)	1,23124
N3-O4	1,224(1)	1,23141
O1-C4-C3	117,4(1)	118,05487
O1-C4-C5	122,6(1)	122,16283
C5-C7-C8	120,1(1)	120,28733
C6-C1-N1	116,3(1)	115,75690
C14-C9-N2	114,9(1)	115,33918
O3-N3-O4	123,1(1)	124,62829
C12-N3-O3	118,2(1)	117,69561
C12-N3-O4	118,6(1)	117,67610
O1-C4-C5-C7	-1,7(1)	-0,00334

Çizelge 6.13. (devamı) (*E*)-2-Asetil-4-(4-nitrofenildiazenil)fenol bileşiğine ait X-ışını kırınımı ve YFK yöntemleriyle elde edilen seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ ve burulma açıları (°)

C4-C5-C7-C8	-175,6(1)	-179,99921
C2-C1-N1-N2	-0,9(1)	-0,00554
N1-N2-C9-C10	1,7(1)	-0,02524
C1-N1-N2-C9	-179,4 (1)	179,99487



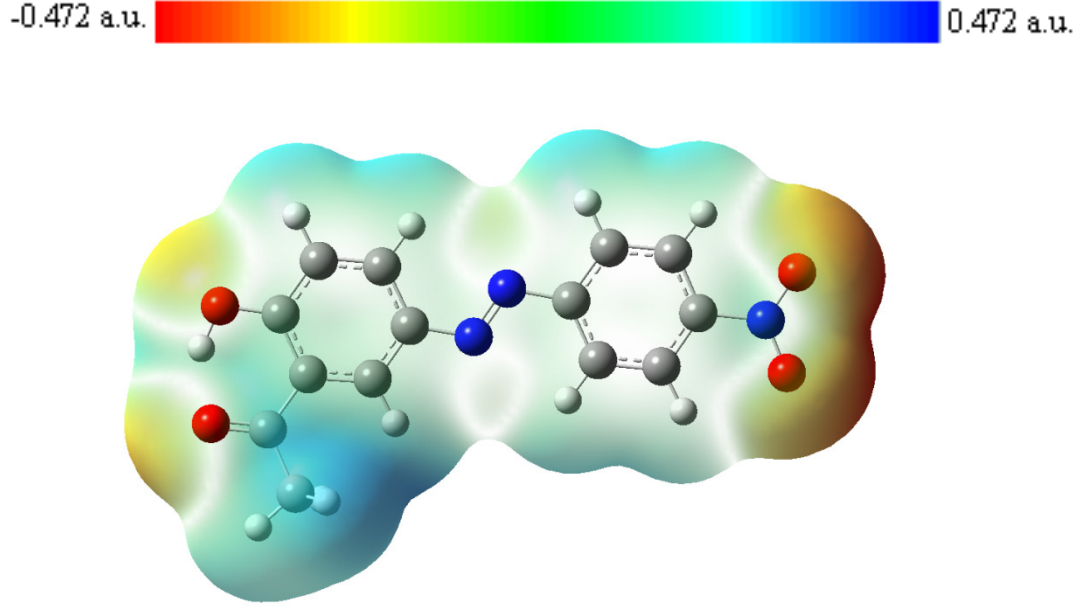
Şekil 6.16. (*E*)-2-Asetil-4-(4-nitrofenildiazenil)fenol molekülünün X-ışını (kırmızı) ve YFT optimize (siyah) geometrilerinin üst üste bindirilmesi

(*E*)-2-Asetil-4-(4-nitrofenildiazenil)fenol bileşiğinin optimize moleküler geometrisi üzerinden Mulliken yükleri (Çizelge 6.14.), MEP haritası (Şekil 6.17.) ve sınır orbitalleri HOMO (en yüksek enerjili dolu orbital) ile LUMO (en düşük enerjili boş orbital) (Şekil 6.18.) elde edilmiştir.

Çizelge 6.14. (E)-2-Asetil-4-(4-nitrofenildiazenil)fenol molekülünde atomlar üzerindeki Mulliken kısmi yükleri

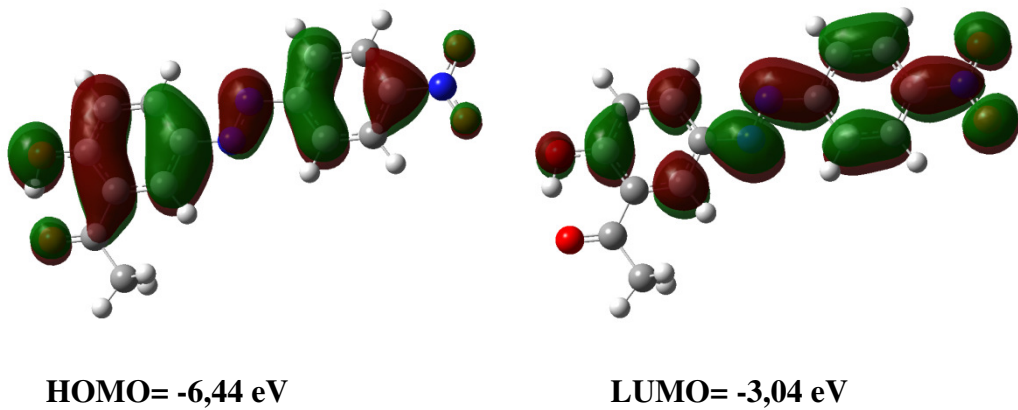
Atom	Atom No	Mulliken Yükleri	Atom	Atom No	Mulliken Yükleri
O1	8	-0,544	C5	6	0,006
O2	8	-0,517	C6	6	-0,133
O3	8	-0,396	C7	6	0,421
O4	8	-0,397	C8	6	-0,394
N1	7	-0,304	C9	6	0,265
N2	7	-0,321	C10	6	-0,073
N3	7	0,386	C11	6	-0,108
C1	6	0,237	C12	6	0,253
C2	6	-0,054	C13	6	-0,098
C3	6	-0,114	C14	6	-0,098
C4	6	0,324	H1	1	0,363

Optimize geometride molekülün toplam enerjisi -1005,1638 Hartree, dipol momentini ise Çizelge 6.14.'de sergilenen yük dağılımına bağlı olarak 3,9521 Debye olarak elde edilmiştir.



Şekil 6.17. (E)-2-Asetil-4-(4-nitrofenildiazenil)fenol molekülünün moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritası

$C_{14}H_{11}N_3O_4$ bileşiğinin MEP haritası incelendiğinde molekülün en negatif bölgelerinin (kırmızı ile kodlanmış bölgeler) oksijen atomları üzerine en pozitif bölgelerinin (mavi ile kodlanmış bölgeler) ise karbonil grubuna bağlı metil grubu hidrojenleri üzerine yoğunlaştığı görülmektedir. Nitro grubuna ait O3 ve O4 atomları üzerine yoğunlaşmış kırmızı bölgeler molekülün reaksiyona en yatkın bölgelerini temsil etmektedir.

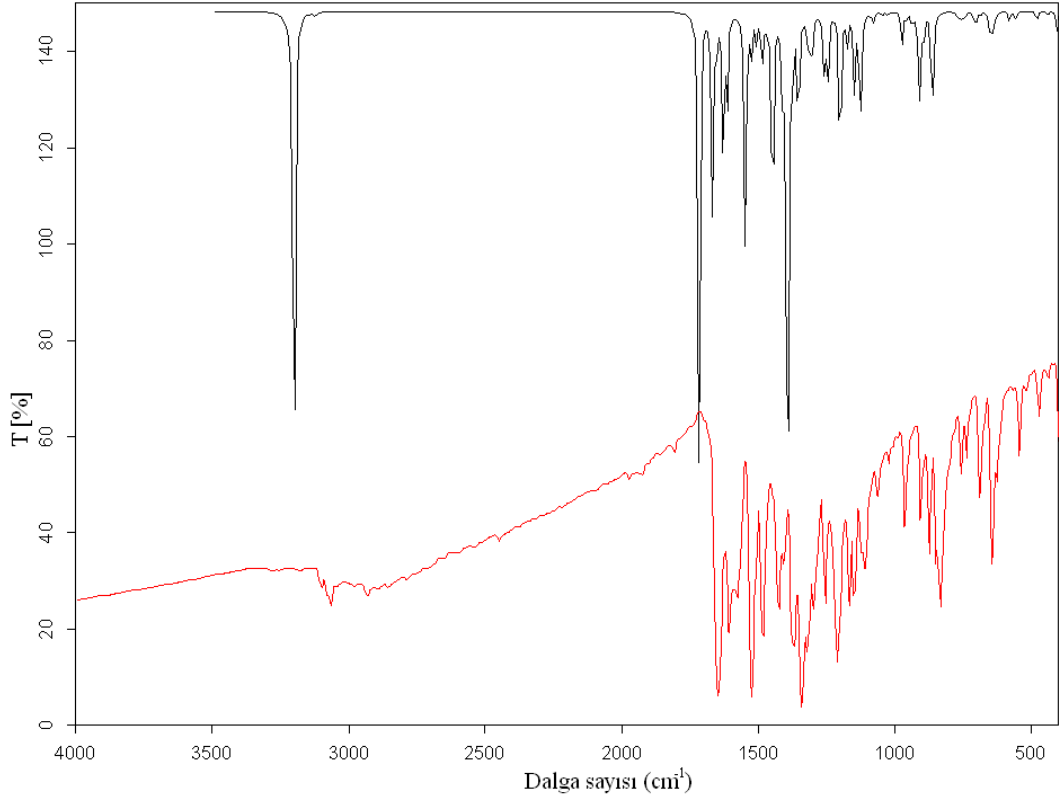


Şekil 6.18. (E)-2-Asetil-4-(4-nitrofenildiazenil)fenol molekülünün HOMO ve LUMO şekillenimi

En yüksek enerjili dolu orbital (HOMO) ve en düşük enerjili boş orbital (LUMO) enerjisi sırasıyla -6,44 eV, -3,04 eV olarak elde edilmiştir. HOMO ve LUMO arasındaki enerji aralığı ise 3,39 eV olarak hesaplanmıştır. Bu moleküler orbitallerin tepkimelerde öncü rol oynadığı hatırlanacak olursa $C_{14}H_{11}N_3O_4$ molekülünün sahip olduğu enerji aralığı ile yüksek kararlılığa ve düşük kimyasal reaktiviteye sahip olduğu söylenebilir (Ahiara ve ark., 2005; Kim ve ark., 2005).

(*E*)-2-Asetil-4-(4-nitrofenildiazenil)fenol molekülünün moleküler kutuplanabilirlik ve birinci dereceden hiperkutuplanabilirlik değerleri YFT/B3LYP/6-31G(d,p) seviyesinde hesaplanmıştır. Hesaplanan moleküler kutuplanabilirlik ve birinci dereceden hiperkutuplanabilirlik değerleri sırasıyla $34,7592 \text{ \AA}^3$, $70,9379 \times 10^{-30}$ esu olarak elde edilmiştir. Hesaplamalar sonucunda elde edilen 3,39 eV'luk enerji aralığı ve birinci dereceden hiperkutuplanabilirlik değeri arasındaki ilişki dikkat çekmektedir. $C_{14}H_{11}N_3O_4$ molekülünde bulunan nitro grubunun rezonans etkisi, birinci dereceden hiperkutuplanabilirlik değerini tez kapsamındaki diğer moleküllerle kıyaslandığında oldukça artırmıştır. Bu yüksek değer $C_{14}H_{11}N_3O_4$ molekülünü çizgisel olmayan optik özellik gösteren bir materyal olmaya aday yapmıştır.

$C_{14}H_{11}N_3O_4$ bileşiği 96 ($3N=3 \times 32=96$) serbestlik derecesine sahiptir. (*E*)-2-Asetil-4-(4-nitrofenildiazenil)fenol molekülü öteleme ve dönü serbestliği çıkarıldığında 90 titreşim serbestlik derecesine sahip olur. Bu titreşim kipleri, onlara ait dalga sayısı ve IR şiddet değerleri YFT/B3LYP metoduyla hesaplanmıştır. Hesaplama sonucunda sanal frekans değeri gözlenmemesi optimizasyon sonucunda ulaşılan molekül geometrisinin, potansiyel enerji yüzeyi üzerinde bir minimuma karşılık geldiğinin işaretidir. (*E*)-2-Asetil-4-(4-nitrofenildiazenil)fenol molekülüne ait deneysel ve teorik IR spektrumları ve karakteristik IR titreşimleri sırasıyla Şekil 6.19. ve Çizelge 6.15.'de verilmiştir.



Şekil 6.19. (*E*)-2-Asetil-4-(4-nitrofenildiazenil)fenol molekülünün deneysel (kırmızı) ve teorik (siyah) IR spektrumu

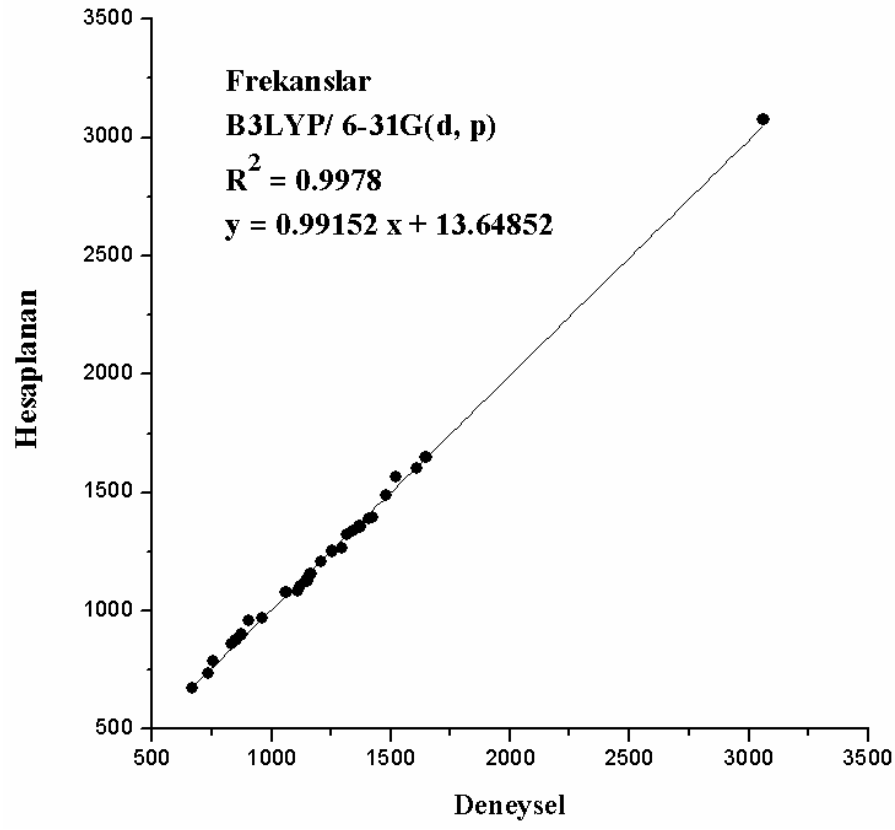
$C_{14}H_{11}N_3O_4$ molekülünde kuvvetli molekül içi O-H...O hidrojen bağı bulunmaktadır. Bu hidrojen bağının varlığı nedeniyle O-H gerilmesi deneysel spektrumda kendini 2000-3000 cm^{-1} 'de yayvan bir pik olarak göstermektedir. Teorik hesaplamalar katı bağlar dışındaki etkileşimleri dikkate almadığı için teorik spektrumda hidrojen bağının etkisi ortadan kalkmakta ve O-H gerilmesi 3073 cm^{-1} 'de keskin bir pik olarak kendini göstermektedir. Karakteristik C=O gerilmesi 1647 cm^{-1} 'de gözlenirken aromatik C-O gerilme titreşimi 1206 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. O-H eğilme titreşimi 1318 cm^{-1} 'de gözlenirken, azo bileşikleri için karakteristik olan N=N gerilmesi 1424 cm^{-1} 'de gözlenmiştir ve bu değerler literatürdeki verilerle uyum içindedir (Albayrak ve ark., 2009; Silverstein ve ark., 2005). Karbonil grubu oksijeni ile hidroksi grubu hidrojeni arasında meydana gelen kuvvetli molekül içi hidrojen bağı nedeniyle 1700 cm^{-1} 'de gözlenmesi beklenen C=O gerilmesi 1647 cm^{-1} 'de gözlenmiştir.

$C_{14}H_{11}N_3O_4$ bileşiği için karakteristik olan deneysel ve teorik titreşim frekansları Çizelge 6.15.'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Teorik frekanslar literatürde verilen

ölçekleme çarpanıyla çarpılmıştır (Merrick ve ark., 2007). Teorik olarak elde edilen değerlerin deneysel verilerle ne kadar uyum içerisinde olduğunu anlamak için deneysel ve teorik değerler arasında Şekil 6.20.' deki korelasyon grafiğinden faydalanılmıştır. (E)-2-Asetil-4-(4-nitrofenildiazenil)fenol molekülüne ait korelasyon grafiği incelendiğinde uyum değerinin 0,9978 olduğu görülmektedir. Korelasyon uyum değeri (R^2), 1 değerine ne kadar yakınsa karşılaştırılan parametreler o ölçüde birbirleriyle uyum içindedir. Bu sonuca göre YFT yönteminin titreşim frekanslarını hesaplamada başarılı olduğu söylenebilir.

Çizelge 6.15. (E)-2-Asetil-4-(4-nitrofenildiazenil)fenol molekülü için deneysel ve teorik olarak elde edilmiş bazı karakteristik titreşim bandları

İşaretleme	Deneysel (KBr)	B3LYP/631G(d,p)
O-H (gerilme)	2000-3000	3078
C=O (gerilme)	1647	1651
N=N (gerilme)	1424	1451
C-O (gerilme)	1206	1301
C-C (gerilme)	1607-1575	1605-1589
O-H (eğilme)	1318	1392
C-N (gerilme) (nitro)	1370	1340
N-O (gerilme) simetrik	1342	1553
N-O (gerilme) asimetrik	1524	1603
O-H (düzlem dışı eğilme)	643	875
C-H (düzlem dışı eğilme)(aromatik)	833	832



Şekil 6.20. (*E*)-2-Asetil-4-(4-nitrofenildiazenil)fenol molekülünün deneysel ve teorik titreşim frekanslarının korelasyon grafiği

6.7. (E)-2-Asetil-4-(4-propilfenildiazenil)fenol (C₁₇H₁₈N₂O₂) Kristaline Ait X-ışını Kırınımı Bulguları

(E)-2-Asetil-4-(4-propilfenildiazenil)fenol kristaline ait kristal verileri, veri toplama ve arıtım bilgileri Çizelge 6.16.'da, atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri EK D'de verilmiştir.

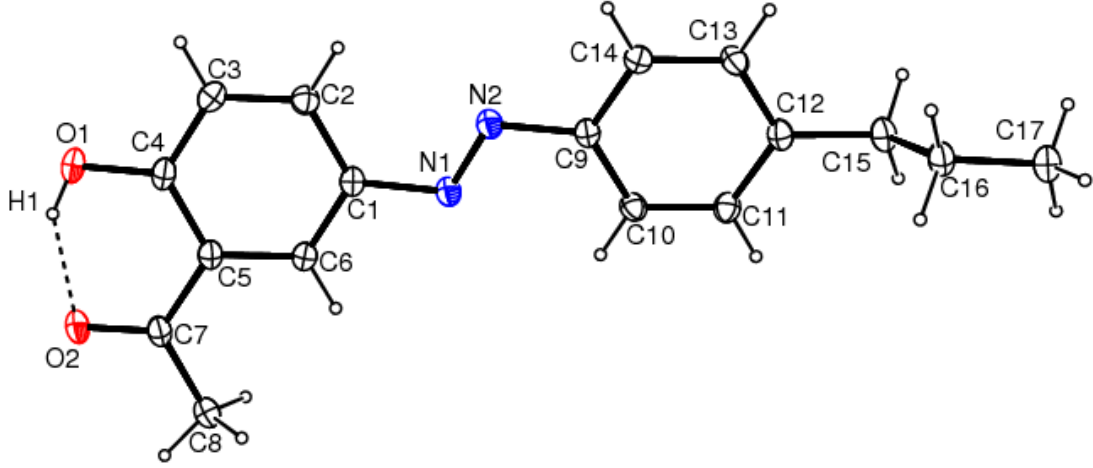
Çizelge 6.16. (E)-2-Asetil-4-(4-propilfenildiazenil)fenol (C₁₇H₁₈N₂O₂) kristali için X-ışını kırınım deneyi ve yapı arıtım verileri

Formül Ağırlığı (a. k. b.)	282,33
Renk/Şekil	Kahverengi/Prizma
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	P 21/c
a(Å); b(Å); c(Å)	14,8315(5); 7,5573(2); 13,5020(2)
α (°) ; β (°) ; γ (°)	90; 102,578(3); 90
Birim hücrenin hacmi (Å ³)	1477,07(8)
Z	4
Hes. yoğunluk (gcm ⁻³)	1,270 Mgm ⁻³
F ₀₀₀	600
Soğurma katsayısı (mm ⁻¹)	0,084
T _{min} ; T _{maks.}	0,946, 0,984
Kristal boyutları (mm)	0,75 x 0,47 x 0,21
Monokramatör	Grafit
Sıcaklık (K)	150
Toplam yansıma sayısı	21625
Bağımsız yansıma sayısı	3054
Gözlenen yansıma sayısı (I>2 σ (I))	2680
R _{int}	0.039
h, k, l aralığı	-18→18, -9→9, -16→16
$\theta_{min.}$ - $\theta_{maks.}$ aralığı (°)	1,5 - 28
Parametre sayısı	195

Çizelge 6.16. (devamı) (*E*)-2-Asetil-4-(4-propilfenildiazenil)fenol ($C_{17}H_{18}N_2O_2$) kristali için X-ışını kırınım deneyi ve yapı arıtım verileri

R	0,035
ωR	0,097
S (F^2)	1,04
$\Delta\rho_{\text{maks.}} ; \Delta\rho_{\text{min.}}$ ($e/\text{\AA}^3$)	0,21; -0,16

(*E*)-2-Asetil-4-(4-propilfenildiazenil)fenol ($C_{17}H_{18}N_2O_2$) bileşiğinin Ortep3 çizimi Şekil 6.21.'de gösterilmiştir. X-ışını kırınımı yöntemi ile elde edilen seçilmiş bazı bağ uzunluğu, bağ ve burulma açı değerleri ise Çizelge 6.18.'de verilmiştir.

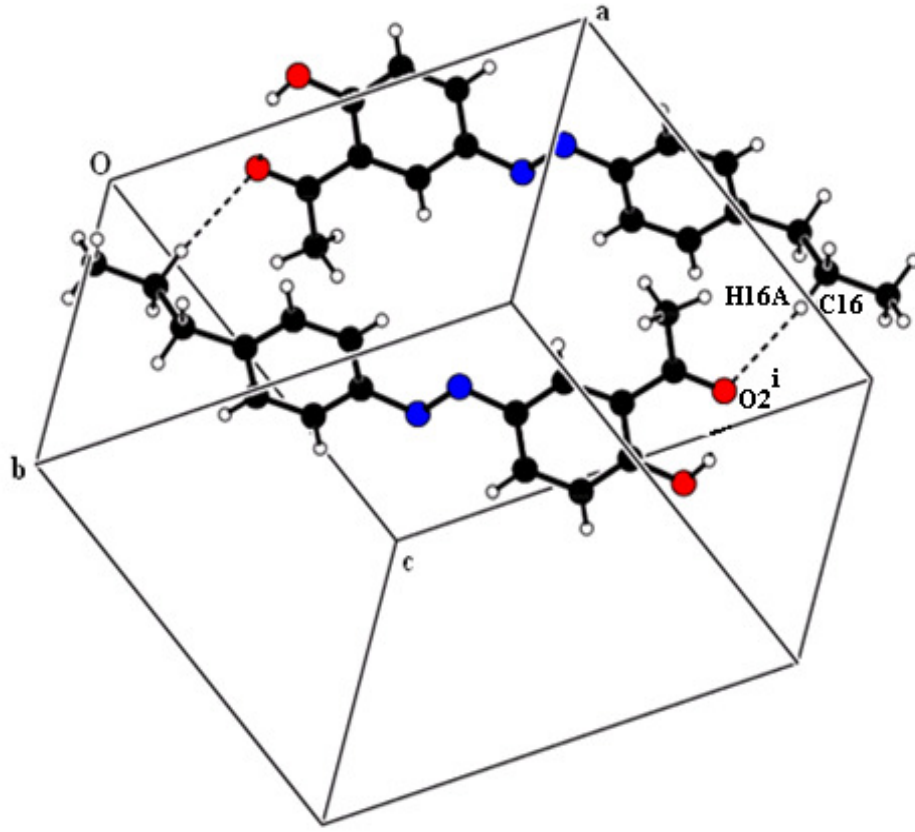


Şekil 6.21. (*E*)-2-Asetil-4-(4-propilfenildiazenil)fenol molekülünün Ortep3 çizimi. Kesikli çizgiler molekül içi hidrojen bağı göstermektedir. Yer değiştirme elipsoitleri % 30 olasılık düzeyinde gösterilmiştir.

(*E*)-2-Asetil-4-(4-propilfenildiazenil)fenol bileşiğinde azo ($N=N$) köprüsüne bağlı aromatik halkalar trans konfigürasyonu benimsemiştir ve $C1-N1-N2-C9$ burulma açısı elektron delokalizasyonunun bir sonucu olarak $[-178,34(8)^\circ]$ değerindedir. Azo köprüsünün aromatik halkalarla birleştiği $C1$ ve $C9$ atomlarının sp^2 hibritleşmesi yapması sonucunda 120° olması beklenen açı değerleri $C6-C1-N1$ ve $C14-C9-N2$ [sırasıyla, $116,41(9)^\circ$ ve $116,17(9)^\circ$] olarak elde edilmiştir ki halkalara bağlı bulunan gruplar arasındaki sterik etki düşünüldüğünde açı değerlerinin beklenenden sapması şaşırtıcı olmayacaktır. $C_{17}H_{18}N_2O_2$ molekülü, aromatik halkaların ortalama düzlemleri arasındaki $10,38(4)^\circ$ lik dihedral açı değeri ile düzlemsellikten sapmıştır. Azo bileşiklerinde en

önemli bağ uzunlukları çift bağ karakterine sahip olan N1=N2 [1,256(1) Å] ve tek bağ karakterine sahip olan C1-N1 [1,420(1) Å], N2-C9 [1,426(1) Å] bağlarıdır. Bu bağların uzunlukları literatürdeki benzer bileşiklerdeki değerlerle {N1=N2, C1-N1 ve N2-C9 için sırasıyla, [1,255(1) Å-1,428(1) Å-1,425(1) Å] El-Ghamry ve ark., 2008; [1,264(3) Å-1,428(3) Å-1,427(3) Å] Baul ve ark., 2009} uyum içindedir. Ayrıca karbonil C7-O2 ve fenolik C4-O1 bağ uzunlukları sırasıyla 1,235(1) Å ve 1,342(1) Å olarak belirlenmiştir ve bu değerler yine literatürdeki benzer değerlerle {sırasıyla [1,239(4) Å-1,354(4) Å] Çapan ve ark., 2011; [1,232(2) Å-1,346(2) Å] Wang ve ark., 2011} uyum içindedir.

(*E*)-2-Asetil-4-(4-propilfenildiazenil)fenol bileşiği de incelenen diğer moleküllerde olduğu gibi S(6) halka motifini oluşturan kuvvetli bir molekül içi hidrojen bağına sahiptir. O1...O2 atomları arasındaki uzaklık 2,5383 Å olup, bu değer O...O atomlarının Van der Waals yarıçapları toplamı olan 3,04 Å'dan daha kısadır (Bondi, 1964). Ayrıca Şekil 6.22.'de görüldüğü gibi moleküller arası C16-H16A...O2 hidrojen bağı kristal paketlenmesine katkıda bulunmaktadır. Hidrojen bağ uzunluk ve açıları Çizelge 6.17.'de verilmiştir.



Şekil 6.22. (E)-2-Asetil-4-(4-propilfenildiazenil)fenol molekülünün kristal yapısındaki moleküller arası hidrojen bağları

Çizelge 6.17. (E)-2-Asetil-4-(4-propilfenildiazenil)fenol kristalinin hidrojen bağı geometrileri (Å, °)

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
O1-H1...O2	0,82	1,81	2,5383	147
C16-H16A... O2 ⁱ	0,97	2,56	3,5233	172

D: Verici ; A: Alıcı

Eşdeğer atomik konumları türetmekte kullanılan simetri işlemleri:

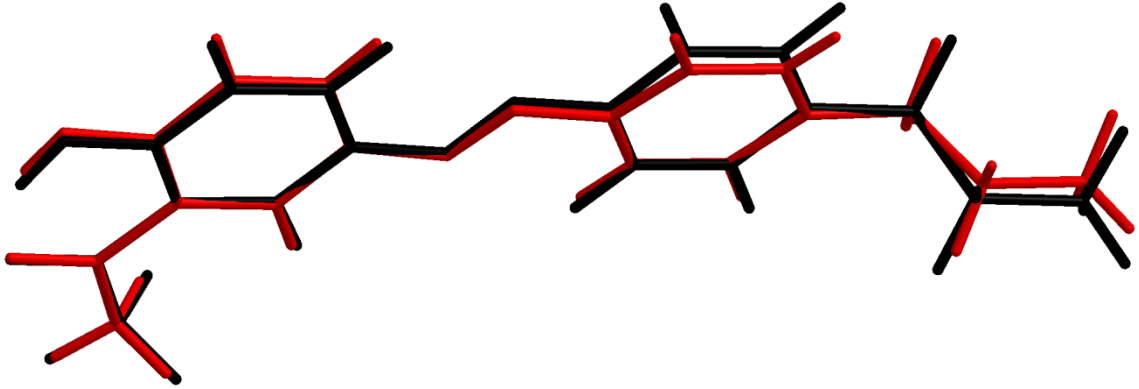
(i): 1-x, -y, 1-z

6.8. (E)-2-Asetil-4-(4-propilfenildiazenil)fenol ($C_{17}H_{18}N_2O_2$) Kristalinin YFT ile İncelenmesi

$C_{17}H_{18}N_2O_2$ bileşiğinin YFT hesaplamalarında, başlangıç geometrisi olarak kullanılan koordinatlar EK D’de verilmiştir. Bileşiğin optimize geometrisine ait seçilmiş bağ uzunlukları bağ ve burulma açı değerleri X-ışını kırınımı deneyinden elde edilen değerlerle karşılaştırmalı olarak Çizelge 6.18.’de verilmiştir. YFT ile yapılan hesaplamalar yalıtılmış tek bir molekül üzerinden yürütülürken X-ışını kırınımı deneyinden elde edilen sonuçlar kristal yapıda paketlenmiş moleküllere aittir. Bu nedenle Çizelge 6.18. incelendiğinde göze çarpan farklılıklar şaşırtıcı değildir. X-ışını kırınımı deneyi ve YFT ile elde edilen bağ uzunlukları arasındaki farkların kare ortalama karekök (k.o.k.) değeri $1,1 \times 10^{-2}$ Å olarak bulunmuştur. Deneysel ve teorik yöntemlerle elde edilen geometriler üst üste karşılaştırıldığında elde edilen k.o.k. değeri ise $1,38 \times 10^{-1}$ Å olarak elde edilmiştir. Şekil 6.23. incelendiğinde deneysel ve teorik geometriler propil grubu ve bağlı bulunduğu aromatik halka civarında birbirinden sapma göstermiştir. $C_{17}H_{18}N_2O_2$ molekülündeki propil grubunun moleküller arası bir hidrojen bağı yapması ve bağlı bulunduğu aromatik halkanın ortalama düzleminin zayıf birkaç C-H... π etkileşimine katkıda bulunması nedeniyle deneysel ve teorik geometriler farklılık gösterse bile, elde edilen k.o.k. değeri X-ışını kırınımı ve YFT ile elde edilen moleküler geometrilerin uyum içinde olduğunun bir göstergesidir. Optimize moleküler geometri, C1/C6 ve C9/C14 aromatik halkaları arasındaki $0,22^\circ$ ’lik açı değeriyle düzlemselliği seçmiştir.

Çizelge 6.18. (E)-2-Asetil-4-(4-propilfenildiazenil)fenol bileşiğine ait X-ışını kırınımı ve YFK yöntemleriyle elde edilen seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ ve burulma açıları (°)

	X-Işını Kırınımı	YFT
C7-O2	1.235(1)	1,24188
C4-O1	1.342(1)	1,33294
N1-C1	1.420(1)	1,41124
N1-N2	1.256(1)	1,26323
N2-C9	1.426(1)	1,41528
C5-C7	1.471(1)	1,47082
C7-C8	1.490(1)	1,51341
C12-C15	1.507(1)	1,51162
C15-C16	1.521(1)	1,54287
C16-C17	1.523(1)	1,53085
C5-C7-C8	120,47(9)	120,24743
C6-C1-N1	116,41(9)	115,94382
C14-C9-N2	116,17(9)	115,64768
O1-C4-C3	117,4(1)	118,12496
O1-C4-C5	122,1(1)	122,20735
O1-C4-C5-C7	0,9(1)	-0,00106
C2-C1-N1-N2	7,5(1)	-0,02568
N1-N2-C9-C10	-178,71(9)	0,00977
C1-N1-N2-C9	-178,34(8)	179,96500
C4-C5-C7-C8	176,72(10)	179,99737
C12-C15-C16-C17	176,16(10)	179,85578



Şekil 6.23. (*E*)-2-Asetil-4-(4-propilfenildiazenil)fenol molekülünün X-ışını (kırmızı) ve YFT optimize (siyah) geometrilerinin üst üste bindirilmesi

(*E*)-2-Asetil-4-(4-propilfenildiazenil)fenol bileşiğinin optimize moleküler geometrisi üzerinden Mulliken yükleri (Çizelge 6.19.), MEP haritası (Şekil 6.24.) ve sınır orbitalleri HOMO (en yüksek enerjili dolu orbital) ile LUMO (en düşük enerjili boş orbital) (Şekil 6.25.) elde edilmiştir.

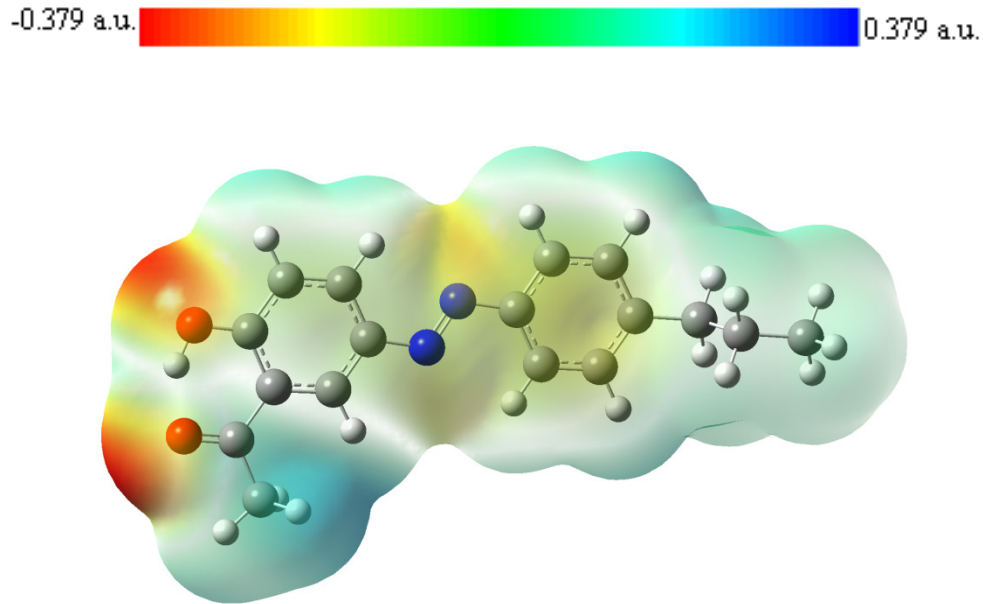
Çizelge 6.19. (*E*)-2-Asetil-4-(4-propilfenildiazenil)fenol molekülünde atomlar üzerindeki Mulliken kısmi yükleri

Atom	Atom No	Mulliken Yükleri	Atom	Atom No	Mulliken Yükleri
O1	8	-0,552	C8	6	-0,393
O2	8	-0,522	C9	6	0,238
N1	7	-0,315	C10	6	-0,060
N2	7	-0,316	C11	6	-0,138
C1	6	0,238	C12	6	0,130
C2	6	-0,058	C13	6	-0,132
C3	6	-0,115	C14	6	-0,080
C4	6	0,318	C15	6	-0,239

Çizelge 6.19. (devamı) (*E*)-2-Asetil-4-(4-propilfenildiazenil)fenol molekülünde atomlar üzerindeki Mulliken kısmi yükleri

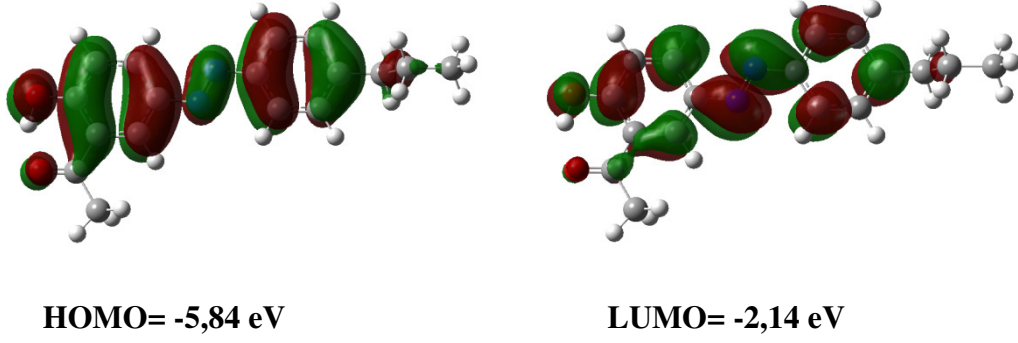
C5	6	0,008	C16	6	-0,167
C6	6	-0,138	C17	6	-0,317
C7	6	0,417	H1	1	0,359

Optimize geometride molekülün toplam enerjisi – 918,6187 Hartree, dipol momenti ise Çizelge 6.19.’da sergilenen yük dağılımına bağlı olarak 3,4157 Debye olarak elde edilmiştir.



Şekil 6.24. (*E*)-2-Asetil-4-(4-propilfenildiazenil)fenol molekülünün moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritası

$C_{17}H_{18}N_2O_2$ bileşiğinin MEP haritası incelendiğinde molekülün en negatif bölgelerinin (kırmızı ile kodlanmış bölgeler) oksijen atomları üzerine en pozitif bölgelerinin (mavi ile kodlanmış bölgeler) ise hidrojen atomları civarında yoğunlaştığı görülmektedir. O1 ve O2 atomları üzerine yoğunlaşmış kırmızı bölgeler molekülde bulunan güçlü hidrojen bağının bir habercisidir. Tüm molekül üzerinden elektron yoğunluğunun en fazla olduğu kısımlar yani O1 ve O2 atomları komşulukları herhangi bir elektrofilik atağa karşı en duyarlı bölgeleri temsil etmektedir.

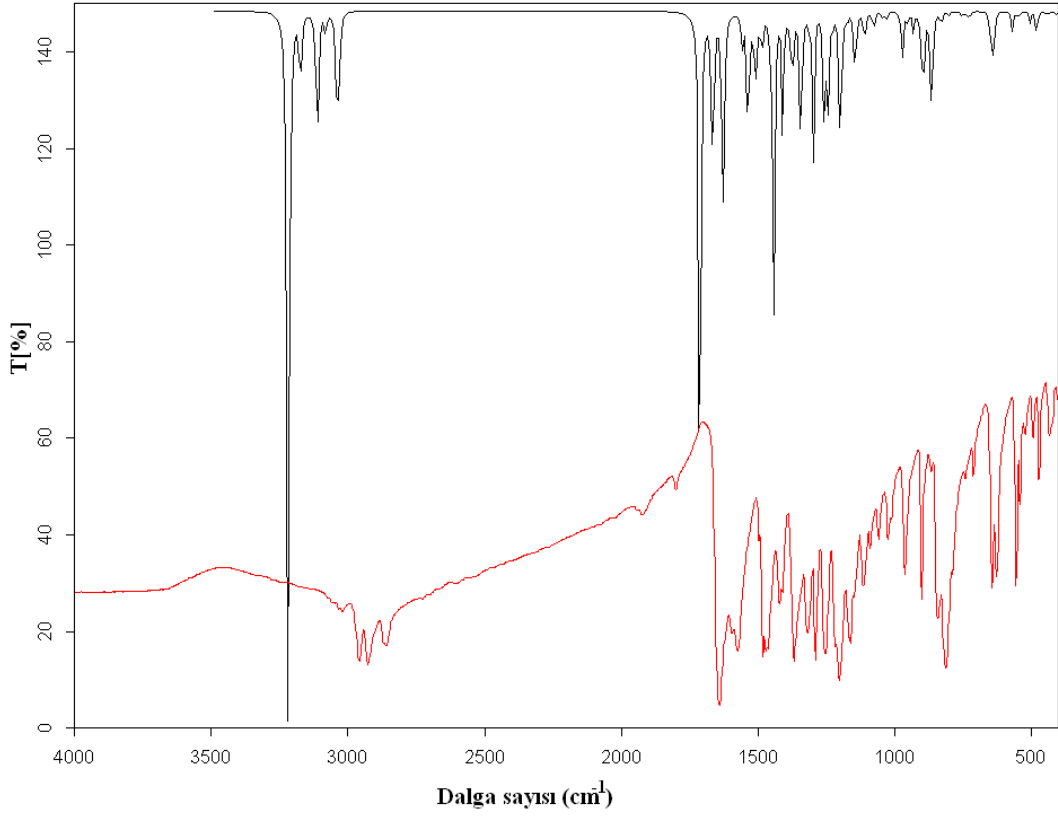


Şekil 6.25. (*E*)-2-Asetil-4-(4-propilfenildiazenil)fenol molekülünün HOMO ve LUMO şekillenimi

En yüksek enerjili dolu orbital (HOMO) ve en düşük enerjili boş orbital (LUMO) enerjisi sırasıyla -5,84 eV, -2,14 eV olarak elde edilmiştir. HOMO ve LUMO arasındaki enerji aralığı ise 3,70 eV olarak hesaplanmıştır. Bu moleküler orbitallerin tepkimelerde öncü rol oynadığı hatırlanacak olursa $C_{17}H_{18}N_2O_2$ molekülünün sahip olduğu enerji aralığı ile yüksek kararlılığa ve düşük kimyasal reaktiviteye sahip olduğu söylenebilir (Ahiara ve ark., 2005; Kim ve ark., 2005).

(*E*)-2-Asetil-4-(4-propilfenildiazenil)fenol molekülünün moleküler kutuplanabilirlik ve birinci dereceden hiperkutuplanabilirlik değerleri YFT/B3LYP/6-31G(d,p) seviyesinde hesaplanmıştır. Hesaplanan moleküler kutuplanabilirlik ve birinci dereceden hiperkutuplanabilirlik değerleri sırasıyla $36,8634 \text{ Å}^3$, $6,0825 \times 10^{-30}$ esu olarak elde edilmiştir. Bilindiği gibi HOMO-LUMO enerji aralığının büyüklüğü molekülün elektron dağılımını yönlendirmede etkin bir rol oynar. Hesaplamalar sonucunda elde edilen 3,70 eV'luk enerji aralığı ve birinci dereceden hiperkutuplanabilirlik değeri arasındaki ilişki bu bilgiyi desteklemektedir.

$C_{17}H_{18}N_2O_2$ bileşiği 117 ($3N=3 \times 39=117$) serbestlik derecesine sahiptir. (*E*)-2-Asetil-4-(4-propilfenildiazenil)fenol molekülü öteleme ve dönü serbestliği çıkarıldığında 111 titreşim serbestlik derecesine sahip olur. Bu titreşim kipleri, onlara ait dalga sayısı ve IR şiddet değerleri YFT/B3LYP metoduyla hesaplanmıştır. Hesaplama sonucunda sanal frekans değeri gözlenmemesi optimizasyon sonucunda ulaşılan molekül geometrisinin potansiyel enerji yüzeyi üzerinde bir minimuma karşılık geldiğinin işaretidir. (*E*)-2-Asetil-4-(4-propilfenildiazenil)fenol molekülüne ait deneysel ve teorik IR spektrumları ve karakteristik IR titreşimleri sırasıyla Şekil 6.26. ve Çizelge 6.20.'de verilmiştir.



Şekil 6.26. (E)-2-Asetil-4-(4-propilfenildiazenil)fenol molekülünün deneysel (kırmızı) ve teorik (siyah) IR spektrumu

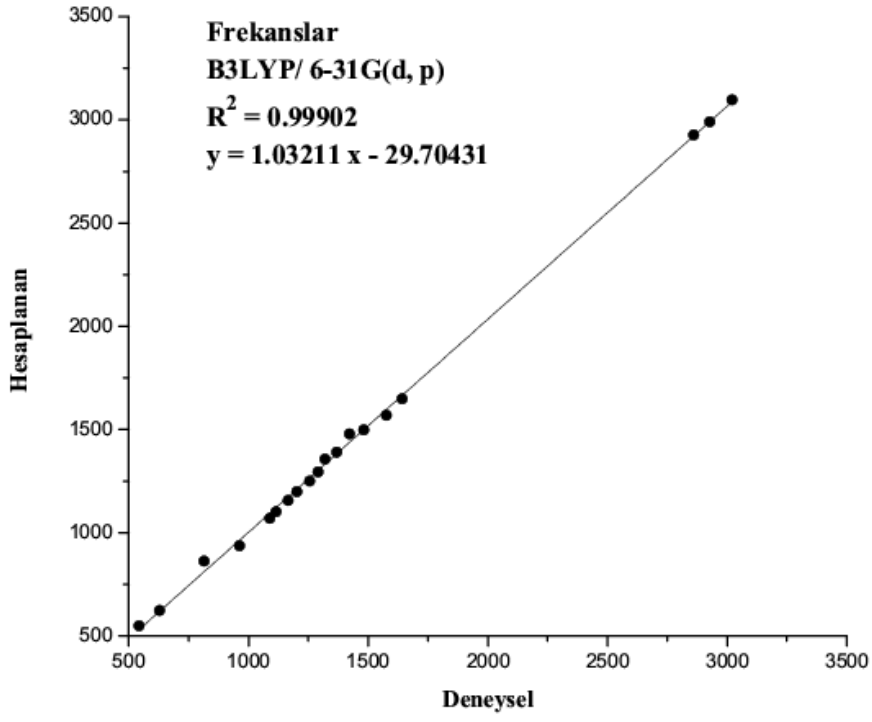
$C_{17}H_{18}N_2O_2$ molekülünde kuvvetli molekül içi O-H...O hidrojen bağı bulunmaktadır. Bu hidrojen bağının varlığı nedeniyle O-H gerilmesi deneysel spektrumda kendini 2000-3000 cm^{-1} 'de yayvan bir pik olarak göstermektedir. Teorik hesaplamalar katı bağlar dışındaki etkileşimleri dikkate almadığı için teorik spektrumda hidrojen bağının etkisi ortadan kalkmakta ve O-H gerilmesi keskin bir pik olarak kendini göstermektedir. Karakteristik C=O gerilmesi 1642 cm^{-1} 'de gözlenirken aromatik C-O gerilme titreşimi 1203 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. O-H eğilme titreşimi 1320 cm^{-1} 'de gözlenirken azo bileşikleri için karakteristik olan N=N gerilmesi 1422 cm^{-1} 'de gözlenmiştir ve bu değerler literatürdeki verilerle uyum içindedir (Albayrak ve ark., 2009; Silverstein ve ark., 2005). Karbonil gerilme titreşimi benzaldehitte 1700 cm^{-1} 'de gözlenmektedir (Erdik, 1998). C=O gerilmesinde gözlenen bu düşüş incelenen molekülde bulunan kuvvetli molekül içi hidrojen bağının bir sonucudur.

Çizelge 6.20.'de karşılaştırmalı olarak verilen deneysel ve teorik titreşim frekansları $C_{17}H_{18}N_2O_2$ bileşiği için karakteristik olanlardır. Teorik frekanslar literatürde

verilen ölçekleme çarpanıyla çarpılmıştır (Merrick ve ark., 2007). Teorik olarak elde edilen değerlerin deneysel verilerle ne kadar uyum içerisinde olduğunu anlamak için deneysel ve teorik değerler arasında Şekil 6.27.'deki korelasyon grafiğinden faydalanılmıştır. Korelasyon uyum değeri (R^2), 1 değerine ne kadar yakınsa karşılaştırılan parametreler o ölçüde birbirleriyle uyum içindedir. (*E*)-2-Asetil-4-(4-propilfenildiazenil)fenol molekülüne ait korelasyon grafiği incelendiğinde uyum değerinin 0,9990 olduğu görülmektedir. Bu değer B3LYP yönteminin IR titreşim frekanslarını belirlemede oldukça başarılı olduğunu ifade etmektedir.

Çizelge 6.20. (*E*)-2-Asetil-4-(4-propilfenildiazenil)fenol molekülü için deneysel ve teorik olarak elde edilmiş bazı karakteristik titreşim bandları

İşaretleme	Deneysel (KBr)	B3LYP/631G(d,p)
O-H (gerilme)	2000-3000	3098
C=O (gerilme)	1642	1649
N=N (gerilme)	1422	1498
C-O (gerilme)	1203	1294
C-C (gerilme)	1600-1575	1607-1574
O-H (eğilme)	1320	1391
O-H (düzlem dışı eğilme)	743-628	862
C-H (düzlem dışı eğilme)(aromatik)	814	836



Şekil 6.27. (*E*)-2-Asetil-4-(4-propilfenildiazenil)fenol molekülünün deneysel ve teorik titreşim frekanslarının korelasyon grafiği

6.9. (E)-2-Asetil-4-(2-florfenildiazenil)fenol ($C_{14}H_{11}F_1N_2O_2$) Kristaline Ait X-ışını Kırınımı Bulguları

(E)-2-Asetil-4-(2-florfenildiazenil)fenol kristaline ait kristal verileri, veri toplama ve arıtım bilgileri Çizelge 6.21.'de, atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri EK E'de verilmiştir.

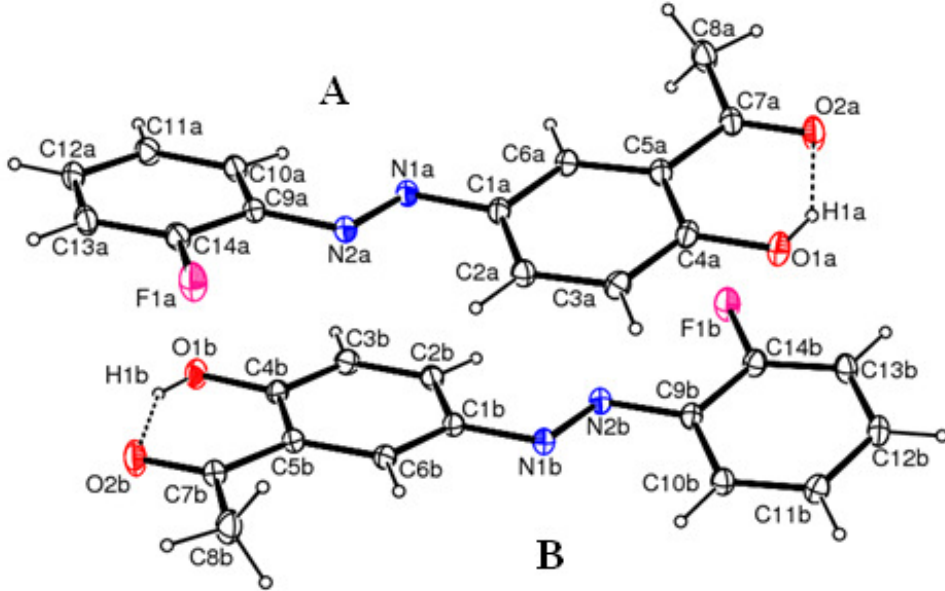
Çizelge 6.21. (E)-2-Asetil-4-(2-florfenildiazenil)fenol ($C_{14}H_{11}F_1N_2O_2$) kristali için X-ışını kırınım deneyi ve yapı arıtım verileri

Formül Ağırlığı (a. k. b.)	258,25
Renk/Şekil	Sarı/Prizma
Kristal Sistemi	Triklinik
Uzay Grubu	P -1
a(Å); b(Å); c(Å)	6,7632(3); 12,5906(6); 13,8769(6)
α (°) ; β (°) ; γ (°)	85,641(4); 89,337(3); 84,254(4)
Birim hücrenin hacmi (Å ³)	1172,31(9)
Z	4
Hes. yoğunluk (gcm ⁻³)	1,463 Mgm ⁻³
F ₀₀₀	536
Soğurma katsayısı (mm ⁻¹)	0,110
T _{min} ; T _{maks} .	0,941, 0,987
Kristal boyutları (mm)	0,64 x 0,40 x 0,12
Monokramatör	Grafit
Sıcaklık (K)	150
Toplam yansıma sayısı	20279
Bağımsız yansıma sayısı	4870
Gözlenen yansıma sayısı (I>2 σ (I))	3825
R _{int}	0.034
h, k, l aralığı	-8→8, -15→15, -17→17
θ_{min} - θ_{maks} . aralığı (°)	2,1 – 26,5
Parametre sayısı	351

Çizelge 6.21. (devamı) (*E*)-2-Asetil-4-(2-florfenildiazenil)fenol ($C_{14}H_{11}F_1N_2O_2$) kristali için X-ışını kırınım deneyi ve yapı arıtım verileri

R	0,036
ωR	0,104
S (F^2)	1,04
$\Delta\rho_{\text{maks.}} ; \Delta\rho_{\text{min.}}$ ($e/\text{\AA}^3$)	0,20; -0,26

(*E*)-2-Asetil-4-(2-florfenildiazenil)fenol ($C_{14}H_{11}F_1N_2O_2$) bileşiğinin Ortep3 çizimi Şekil 6.28.'de gösterilmiştir. X-ışını kırınımı yöntemi ile elde edilen seçilmiş bazı bağ uzunluğu, bağ ve burulma açı değerleri ise Çizelge 6.23.'de verilmiştir.

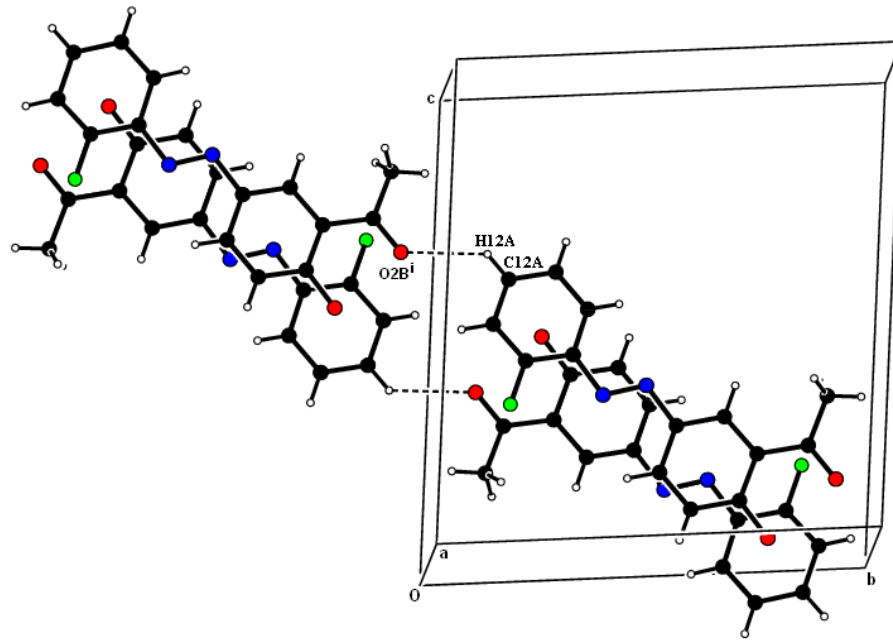


Şekil 6.28. (*E*)-2-Asetil-4-(2-florfenildiazenil)fenol molekülünün Ortep3 çizimi. Kesikli çizgiler molekül içi hidrojen bağını göstermektedir. Yer değiştirme elipsoitleri % 30 olasılık düzeyinde gösterilmiştir.

(*E*)-2-Asetil-4-(2-florfenildiazenil)fenol bileşiği tez kapsamında incelenen diğer moleküllerden farklı olarak asimetrik birimde birbiriyle özdeş iki molekül olacak şekilde kristallenmiştir. $C_{14}H_{11}F_1N_2O_2$ molekülünde azo ($N=N$) köprüsüne bağlı aromatik halkalar trans konfigürasyondadır. C1-N1-N2-C9 burulma açısı elektron delokalizasyonunun bir sonucu olarak A ve B molekülünde [sırasıyla, $-178,87(9)^\circ$,

-178,39(9)°] değerindedir. Azo köprüsünün aromatik halkalarla birleştiği C1 ve C9 atomlarının sp^2 hibritleşmesi yapması sonucunda 120° olması beklenen C6-C1-N1 ve C14-C9-N2 açı değerleri, A ile etiketlenen molekül için [sırasıyla, 116,42(10)° ve 117,30(10)°] ve B ile etiketlenen molekül için [sırasıyla, 116,49(10)° ve 117,23(10)°] olarak elde edilmiştir. $C_{14}H_{11}F_1N_2O_2$ molekülünde halkalara bağlı bulunan gruplar arasındaki sterik etki, sözü geçen açıların beklenen değerlerinden sapmasına sebep olmuştur. (E)-2-Asetil-4-(2-florfenildiazenil)fenol bileşiğindeki aromatik halkaların ortalama düzlemleri arasındaki dihedral açı A molekülü için 17,23(2)° ve B molekülü için 19,05 (2)° değerindedir. $C_{14}H_{11}F_1N_2O_2$ molekülünde çift bağ karakterine sahip olan N1=N2 [A ve B molekülü için 1.259(1) Å] ve tek bağ karakterine sahip olan C1-N1 [A ile etiketlenen molekül için 1,420(1) Å, B ile etiketlenen molekül için 1,422(1) Å], N2-C9 [molekül A için 1,423(1)Å, molekül B için 1,421(1)Å] bağ uzunlukları literatürde azo köprüsü içeren benzer çalışmalarda değerlerle {N1=N2, C1-N1 ve N2-C9 için sırasıyla, [1,260(2) Å-1,432(2) Å-1,424(2) Å] Baul ve ark., 2000; [1,256(2) Å-1,424(2) Å-1,430(2) Å] Kocaokutgen ve ark., 2003} uyum içindedir. Hidroksi azo bileşiklerinde diğer önemli bağlar C7=O2 ve fenolik C4-O1 bağlarıdır ki (V) molekülünde bu bağ uzunlukları sırasıyla [A molekülü için 1,235(1)Å, 1,340(1) Å ve B molekülü için 1,234(1)Å, 1,338(1) Å] olarak belirlenmiştir ve bu değerler literatürdeki benzer değerlerle {sırasıyla [1,235(2) Å-1,347(2) Å] Filarowski ve ark., 2007; [1,230(5) Å-1,344(4) Å] Karabıyık ve ark., 2009} uyum içindedir. Bu bağlara ilave olarak C14-F1 bağ uzunluğu da [molekül A için 1,354(1) Å ve molekül B için 1,355(1) Å] değeriyle literatürdeki benzer çalışmalarla uyum içindedir {[1,351(2) Å] Xu ve ark., 2011; [1,350(4) Å] Wu ve ark., 2011}.

(E)-2-Asetil-4-(2-florfenil diazenil) fenol bileşiğinde tezde incelenen diğer bileşiklerde olduğu gibi molekül içi hidrojen bağı bulunmaktadır. O1...O2 atomları arasındaki uzaklık A ve B molekülü için sırasıyla 2,543(1) Å ve 2,539(1) Å olup, bu değer O...O atomlarının Van der Waals yarıçapları toplamı olan 3,04 Å' dan daha kısadır (Bondi, 1964). Bu bilgi ışığında asimetrik birimdeki molekülde bulunan ve S(6) halka motifini oluşturan molekül içi hidrojen bağlarının kuvvetli olduğu söylenebilir. Ayrıca moleüller arası C12A-H12A...O2Bⁱ (simetri kodu; (i) 1-x, -y, 1-z) hidrojen bağı kristal paketlenmesine katkıda bulunmaktadır (Şekil 6.29.). Hidrojen bağ uzunluk ve açıları Çizelge 6.22.'de verilmiştir.



Şekil 6.29. (E)-2-Asetil-4-(2-florfenildiazenil)fenol molekülünün kristal yapısındaki moleküller arası hidrojen bağları

Çizelge 6.22. (E)-2-Asetil-4-(2-florfenildiazenil)fenol kristalinin hidrojen bağı geometrileri (Å, °)

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
O1A-H1A...O2A	0,91(2)	1,68(2)	2,543(1)	157(2)
O1B-H1B...O2B	0,90(2)	1,72(2)	2,539(1)	150(2)
C12A-H12A... O2B ⁱ	0,93	2,55	3,225(1)	130

D: Verici ; A: Alıcı

Eşdeğer atomik konumları türetmekte kullanılan simetri işlemleri:

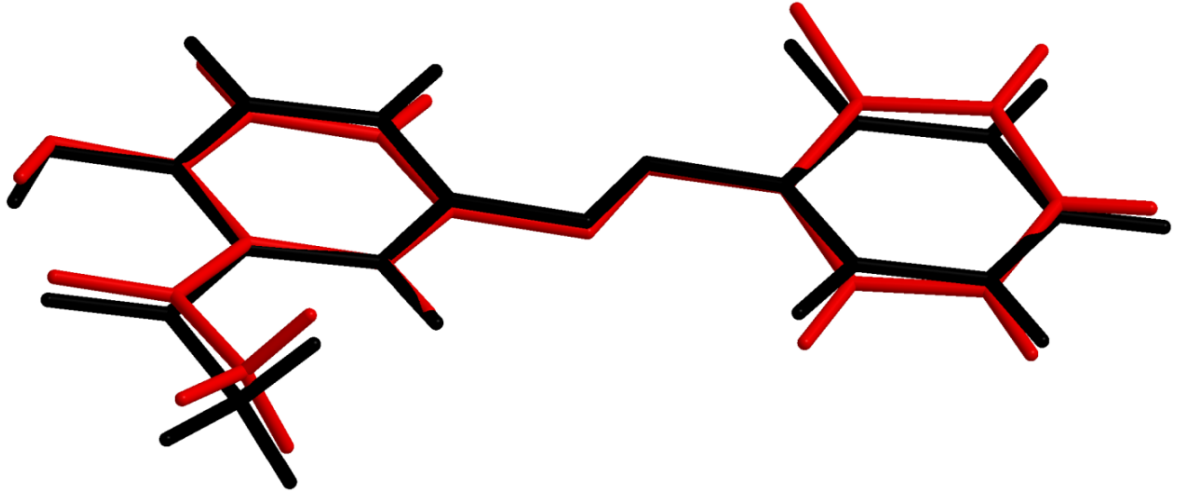
(i): 1-x, -y, 1-z

6.10. (E)-2-Asetil-4-(2-florfenildiazenil)fenol ($C_{14}H_{11}F_1N_2O_2$) Kristalinin YFT ile İncelenmesi

$C_{14}H_{11}F_1N_2O_2$ bileşiğinin YFT hesaplamalarında başlangıç geometrisi olarak kullanılan koordinatlar EK E'de verilmiştir. $C_{14}H_{11}F_1N_2O_2$ molekülünün asimetric biriminde bulunan iki molekül de özdeş olduğu için kuramsal hesaplamalar bu moleküllerden yalnızca birinin kesirsel koordinatları kullanılarak yürütülmüştür. X-ışını kırınımı deneyinden elde edilen bağ uzunluk ve açıları, asimetric birimdeki iki molekül için elde edilen değerlerin aritmetik ortalaması alınarak kuramsal değerlerle karşılaştırılmıştır. Bileşiğin optimize geometrisine ait seçilmiş bağ uzunlukları bağ ve burulma açı değerleri X-ışını kırınımı deneyinden elde edilen değerlerle karşılaştırmalı olarak Çizelge 6.23.'de verilmiştir. X-ışını kırınımı deneyi ve YFT ile elde edilen bağ uzunlukları arasındaki farkların kare ortalama karekök (k.o.k.) değeri $1,2 \times 10^{-2}$ Å olarak bulunmuştur. Deneysel ve teorik yöntemlerle elde edilen geometriler üst üste çakıştırıldığında elde edilen k.o.k. değeri ise $2,1 \times 10^{-1}$ Å olarak elde edilmiştir (Şekil 6.30.). Elde edilen k.o.k. değerleri X-ışını kırınımı ve YFT ile elde edilen moleküler geometrilerin uyum içinde olduğunun bir göstergesidir. Optimize moleküler geometride, C1/C6 ve C9/C14 aromatik halkaları arasındaki dihedral açı 0° olarak elde edilmiştir ve YFT hesaplamaları sonucunda molekülün en kararlı konformasyonunun düzlemsel olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 6.23. (E)-2-Asetil-4-(2-florfenildiazenil)fenol bileşiğine ait X-ışını kırınımı ve YFK yöntemleriyle elde edilen seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ ve burulma açıları (°)

	X-Işını Kırınımı	YFT
C7-O2	1.235(1)	1,24171
C4-O1	1.339(1)	1,33205
N1-C1	1.421(1)	1,40978
N1-N2	1.259(1)	1,26374
N2-C9	1.422(1)	1,41183
C5-C7	1.471(1)	1,47113
C7-C8	1.496(1)	1,51329
C14-F1	1.355(1)	1,34327
O1-C4-C3	117,3(1)	118,09161
O1-C4-C5	122, 3(1)	122,18594
C5-C7-C8	120,4(1)	120,25615
C6-C1-N1	116,5(1)	115,96425
C14-C9-N2	117,3(1)	116,59304
O1-C4-C5-C7	-1,1(1)	-0,00042
C2-C1-N1-N2	7,5(1)	0,00037
N1-N2-C9-C10	9,3(1)	-0,00343
C1-N1-N2-C9	178,63(9)	179,99973
C4-C5-C7-C8	-176,72(1)	179,99957



Şekil 6.30. (*E*)-2-Asetil-4-(2-florfenildiazenil)fenol molekülünün X-ışını (kırmızı) ve YFT optimize (siyah) geometrilerinin üst üste bindirilmesi

(*E*)-2-Asetil-4-(2-florfenildiazenil)fenol bileşiğinin optimize moleküler geometrisi üzerinden Mulliken yükleri (Çizelge 6.24.), MEP haritası (Şekil 6.31.) ve sınır orbitalleri HOMO (en yüksek enerjili dolu orbital) ile LUMO (en düşük enerjili boş orbital) (Şekil 6.32.) elde edilmiştir.

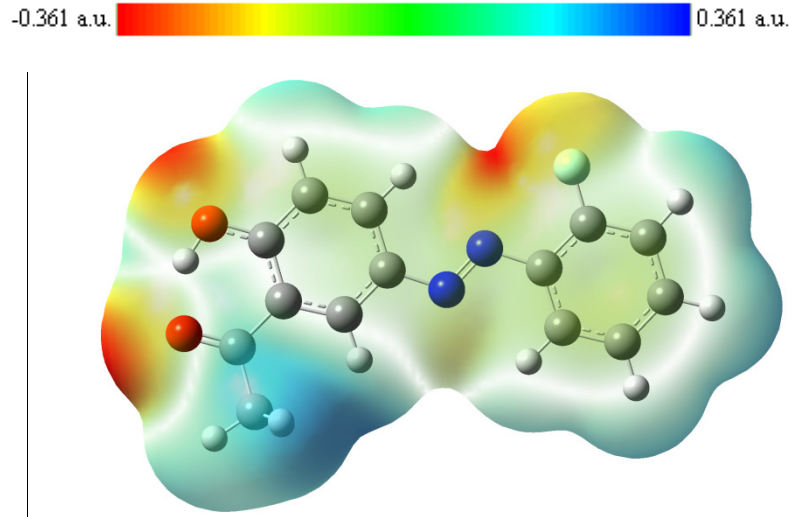
Çizelge 6.24. (*E*)-2-Asetil-4-(2-florfenildiazenil)fenol molekülünde atomlar üzerindeki Mulliken kısmi yükleri

Atom	Atom No	Mulliken Yükleri	Atom	Atom No	Mulliken Yükleri
O1	8	-0,550	C7	6	0,418
O2	8	-0,521	C8	6	-0,193
N1	7	-0,309	C9	6	0,191
N2	7	-0,315	C10	6	-0,062
C1	6	0,237	C11	6	-0,104
C2	6	-0,058	C12	6	-0,076
C3	6	-0,115	C13	6	-0,146
C4	6	0,320	C14	6	0,348

Çizelge 6.24. (devamı) (*E*)-2-Asetil-4-(2-florfenildiazenil)fenol molekülünde atomlar üzerindeki Mulliken kısmi yükleri

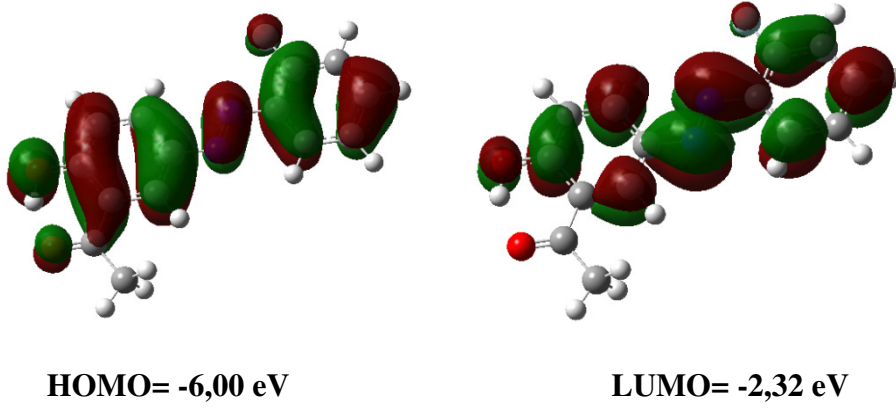
C5	6	0,007	F1	9	-0,278
C6	6	-0,137	H1	1	0,360

Optimize geometride molekülün toplam enerjisi – 899,8923 Hartree, dipol momenti ise Çizelge 6.24.’de sergilenen yük dağılımına bağlı olarak 3,5231 Debye olarak elde edilmiştir.



Şekil 6.31. (*E*)-2-Asetil-4-(2-florfenildiazenil)fenol molekülünün moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritası

(C₁₄H₁₁F₁N₂O₂) bileşiğinin MEP haritası incelendiğinde molekülün en negatif bölgelerinin (kırmızı ile kodlanmış bölgeler) oksijen atomları ve flor atomu üzerine yoğunlaştığı görülmektedir. MEP haritasında kırmızı ile kodlanan bölgelerin kimyasal reaksiyona en yatkın bölgeleri temsil ettiği ve elektronca zengin oldukları için de elektrofilik bir atak için elverişli bölgeler oldukları söylenebilir. Aynı zamanda oksijen üzerine yerleşen negatif bölgeler molekül içi O-H...O hidrojen bağının da bir habercisidir.

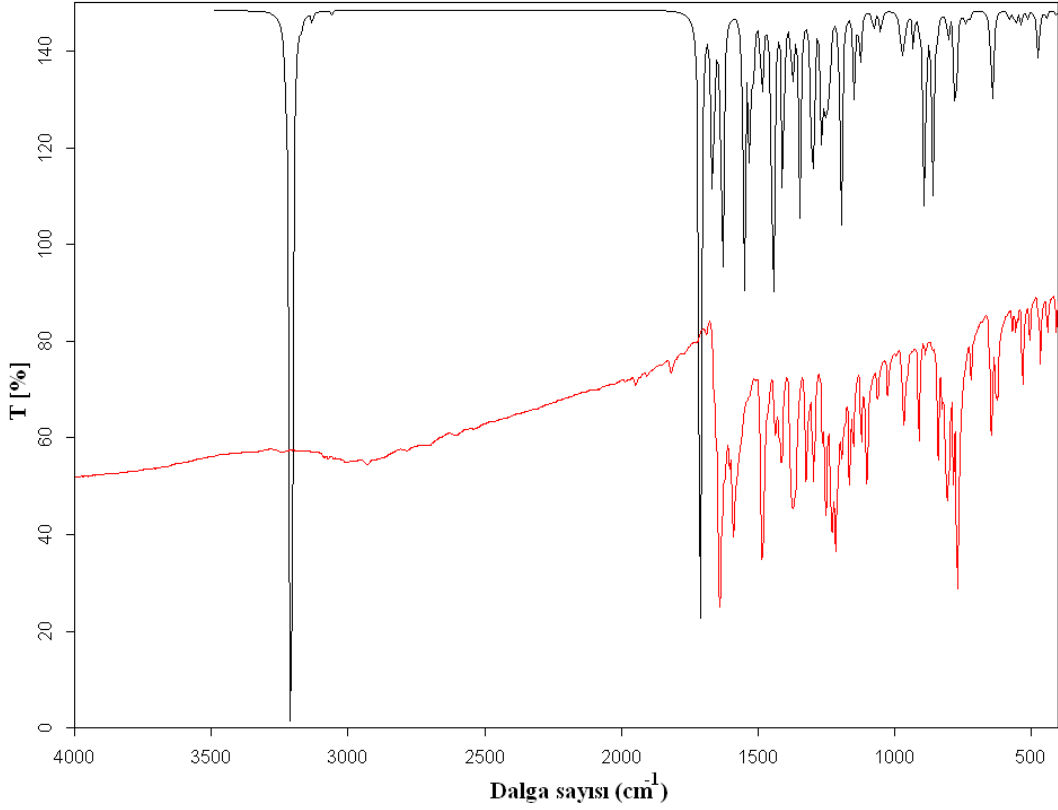


Şekil 6.32. (*E*)-2-Asetil-4-(2-florfenildiazenil)fenol molekülünün HOMO ve LUMO şekillenimi

En yüksek enerjili dolu orbital (HOMO) ve en düşük enerjili boş orbital (LUMO) enerjisi sırasıyla -6,00 eV, -2,32 eV olarak elde edilmiştir. HOMO ve LUMO arasındaki enerji aralığı ise 3,68 eV olarak hesaplanmıştır. Bu moleküler orbitallerin tepkimelerde öncü rol oynadığı hatırlanacak olursa, $C_{14}H_{11}F_1N_2O_2$ molekülünün sahip olduğu enerji aralığı ile yüksek kararlılığa ve düşük kimyasal reaktiviteye sahip olduğu söylenebilir (Ahiara ve ark., 2005; Kim ve ark., 2005).

(*E*)-2-Asetil-4-(2-florfenildiazenil)fenol molekülünün moleküler kutuplanabilirlik ve birinci dereceden hiperkutuplanabilirlik değerleri YFT/B3LYP/6-31G(d,p) seviyesinde hesaplanmıştır. Hesaplanan moleküler kutuplanabilirlik ve birinci dereceden hiperkutuplanabilirlik değerleri sırasıyla $30,3048 \text{ Å}^3$, $18,0680 \times 10^{-30}$ esu olarak elde edilmiştir. Bilindiği gibi HOMO-LUMO enerji aralığının büyüklüğü molekülün elektron dağılımını yönlendirmede etkin bir rol oynar. Hesaplamalar sonucunda elde edilen 3,68 eV' luk enerji aralığı, $C_{14}H_{11}F_1N_2O_2$ molekülünün çizgisel olmayan optik özellik gösterdiğini desteklemektedir.

$C_{14}H_{11}F_1N_2O_2$ bileşiği 90 ($3N=3 \times 30=90$) serbestlik derecesine sahiptir. (*E*)-2-Asetil-4-(2-florfenildiazenil) fenol molekülü öteleme ve dönü serbestliği çıkarıldığında 84 titreşim serbestlik derecesine sahip olur. Bu titreşim kipleri, onlara ait dalga sayısı ve IR şiddet değerleri YFT/B3LYP metoduyla hesaplanmıştır. Hesaplama sonucunda sanal frekans değeri gözlenmemesi optimizasyon sonucunda ulaşılan molekül geometrisinin potansiyel enerji yüzeyi üzerinde bir minimuma karşılık geldiğinin işaretidir. (*E*)-2-Asetil-4-(2-florfenildiazenil)fenol molekülüne ait deneysel ve teorik IR spektrumları ve karakteristik IR titreşimleri sırasıyla Şekil 6.33. ve Çizelge 6.25.'de verilmiştir.



Şekil 6.33. (*E*)-2-Asetil-4-(2-florfenildiazenil)fenol molekülünün deneysel (kırmızı) ve teorik (siyah) IR spektrumu

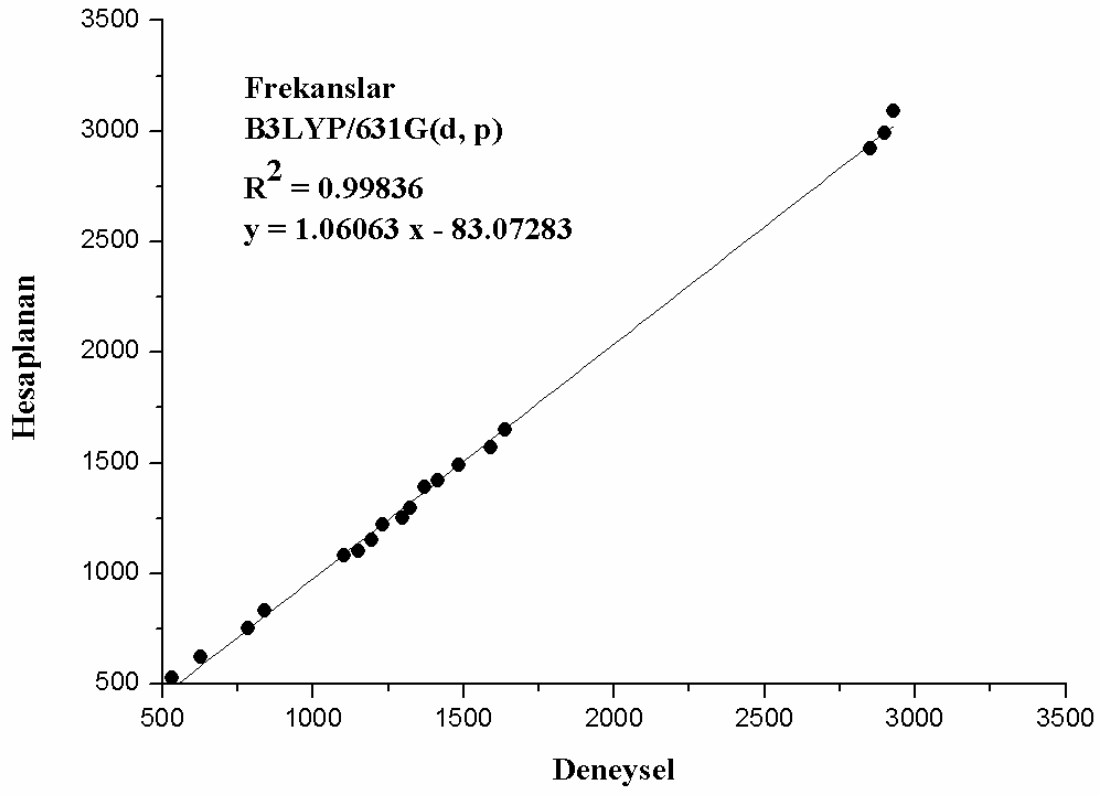
($C_{14}H_{11}F_1N_2O_2$) molekülünde tez kapsamında incelenen diğer moleküllerde olduğu gibi kuvvetli bir molekül içi O-H...O hidrojen bağı bulunmaktadır. Kuvvetli molekül içi hidrojen bağı nedeniyle deneysel IR spektrumunda O-H gerilme piki yayvanlaşmış ve 2000-3000 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Teorik hesaplamalar paketleme etkilerini dikkate almadığı için molekül içi hidrojen bağının etkisi ortadan kalkmış ve teorik spektrumda O-H gerilmesi keskin bir pik olarak gözlenmiştir. $C_{14}H_{11}F_1N_2O_2$ molekülünün deneysel spektrumu incelendiğinde karakteristik C=O gerilmesi 1640 cm^{-1} 'de gözlenirken aromatik C-O gerilme titreşimi 1216 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. O-H eğilme titreşimi 1324 cm^{-1} 'de gözlenirken azo bileşikleri için karakteristik olan N=N gerilmesi 1415 cm^{-1} 'de gözlenmiştir ve bu değerler literatürdeki verilerle uyum içindedir (Albayrak ve ark., 2009; Silverstein ve ark., 2005).

($C_{14}H_{11}F_1N_2O_2$) bileşiğinin karakteristik titreşim frekanslarının teorik değerleri literatürde verilen ölçekleme çarpanı (Merrick ve ark., 2007) ile çarpılmış ve deneysel değerleriyle karşılaştırmalı olarak Çizelge 6.25.'de verilmiştir. Teorik olarak elde edilen

değerlerin deneysel verilerle ne kadar uyum içerisinde olduğunu anlamak için deneysel ve teorik değerler arasında Şekil 6.34.’deki korelasyon grafiğinden faydalanılmıştır. (E)-2-Asetil-4-(2-florfenildiazenil)fenol molekülüne ait korelasyon grafiği incelendiğinde uyum değerinin 0,9984 olduğu görülmektedir ki bu değer 1’e oldukça yakın olduğu için YFT’ nin IR titreşim frekanslarını belirlemede oldukça başarılı olduğu söylenebilir.

Çizelge 6.25. (E)-2-Asetil-4-(2-florfenildiazenil)fenol molekülü için deneysel ve teorik olarak elde edilmiş bazı karakteristik titreşim bandları

İşaretleme	Deneysel (KBr)	B3LYP/631G(d,p)
O-H (gerilme)	2000-3000	3096
C=O (gerilme)	1640	1649
N=N (gerilme)	1415	1492
C-O (gerilme)	1216	1295
C-C (gerilme)	1600-1590	1605-1577
O-H (eğilme)	1324	1392
O-H (düzlem dışı eğilme)	770-646	866
C-H (düzlem dışı eğilme)(aromatik)	807	831



Şekil 6.34. (*E*)-2-Asetil-4-(2-florfenildiazenil)fenol molekülünün deneysel ve teorik titreşim frekanslarının korelasyon grafiği

6.11. (E)-1-[5-(3,4-dimetilfenildiazenil)-2-hidroksifenil]etanon (C₁₆H₁₆N₂O₂)
Kristaline Ait X-ışını Kırınımı Bulguları

(E)-1-[5-(3,4-dimetilfenildiazenil)-2-hidroksifenil]etanon kristaline ait kristal verileri, veri toplama ve arıtım bilgileri Çizelge 6.25.'de, atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri EK F'de verilmiştir.

Çizelge 6.25. (E)-1-[5-(3,4-dimetilfenildiazenil)-2-hidroksifenil]etanon (C₁₆H₁₆N₂O₂) kristali için X-ışını kırınım deneyi ve yapı arıtım verileri

Formül Ağırlığı (a. k. b.)	268,31
Renk/Şekil	Kahverengi/ Prizma
Kristal Sistemi	Triklinik
Uzay Grubu	P -1
a(Å); b(Å); c(Å)	7,1429(4); 9,9121(7); 10,0125(6)
α (°) ; β (°) ; γ (°)	93,345(5); 102,297(5); 91,957(5)
Birim hücrenin hacmi (Å ³)	690,67(8)
Z	2
Hes. yoğunluk (gcm ⁻³)	1,290 Mgm ⁻³
F ₀₀₀	284
Soğurma katsayısı (mm ⁻¹)	0,086
T _{min} ; T _{maks} .	0,9698, 0,9893
Kristal boyutları (mm)	0,53 x 0,32 x 0,14
Monokramatör	Grafit
Sıcaklık (K)	150
Toplam yansıma sayısı	11629
Bağımsız yansıma sayısı	2857
Gözlenen yansıma sayısı (I>2 σ (I))	1924
R _{int}	0.033
h, k, l aralığı	-8→8, -12→12, -12→12
θ_{min} - θ_{maks} aralığı (°)	2,83 – 26,50
Parametre sayısı	185

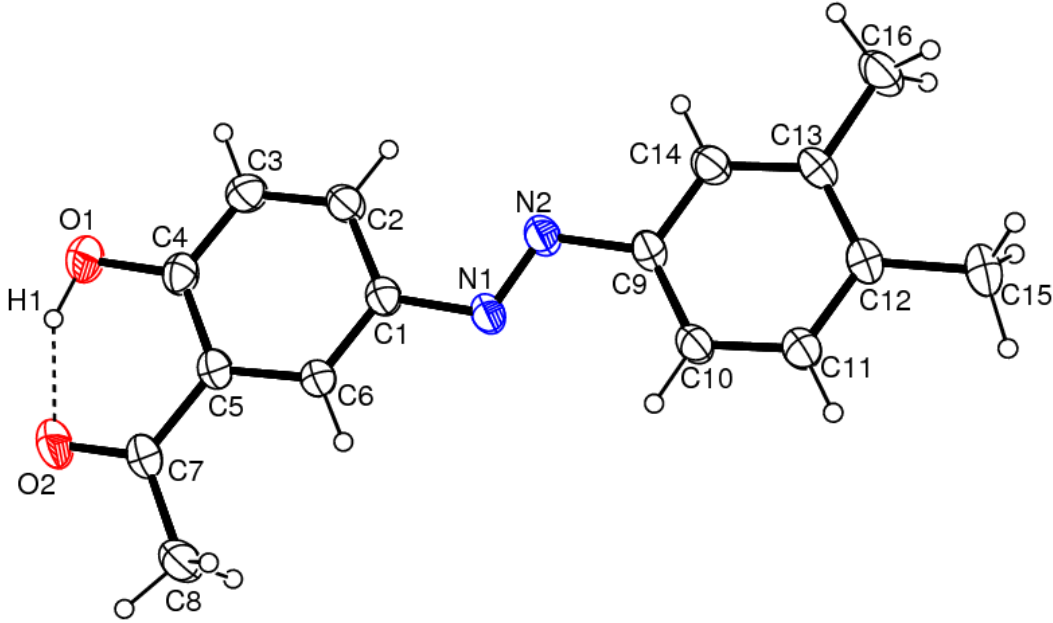
Çizelge 6.25. (devamı) (*E*)-1-[5-(3,4-dimetilfenildiazenil)-2-hidroksifenil]etanon ($C_{16}H_{16}N_2O_2$) kristali için X-ışını kırınım deneyi ve yapı arıtım verileri

R	0,054
ωR	0,140
S (F^2)	1,09
$\Delta\rho_{\text{maks.}} ; \Delta\rho_{\text{min.}}$ ($e/\text{\AA}^3$)	0,27; -0,30

(*E*)-1-[5-(3,4-dimetilfenildiazenil)-2-hidroksifenil]etanon

($C_{16}H_{16}N_2O_2$)

bileşiğinin Ortep3 çizimi Şekil 6.35.'de gösterilmiştir. X- ışını kırınımı yöntemi ile elde edilen seçilmiş bazı bağ uzunluğu, bağ ve burulma açı değerleri ise Çizelge 6.27.'de verilmiştir.



Şekil 6.35. (*E*)-1-[5-(3,4-dimetilfenildiazenil)-2-hidroksifenil]etanon molekülünün Ortep3 çizimi. Kesikli çizgiler molekül içi hidrojen bağı göstermektedir. Yer değiştirme elipsoidleri % 30 olasılık düzeyinde gösterilmiştir.

(*E*)-1-[5-(3,4-dimetilfenildiazenil)-2-hidroksifenil]etanon bileşiğinde azo ($N=N$) köprüsüne bağlı aromatik halkalar trans konfigürasyonu benimsemiştir ve $C1-N1-N2-C9$ burulma açısı elektron delokalizasyonunun bir sonucu olarak $[180,00 (2)^\circ]$ değerindedir. Azo köprüsünün aromatik halkalarla birleştiği $C1$ ve $C9$ atomlarının sp^2 hibritleşmesi yapması sonucunda 120° olması beklenen açı değerleri $C6-C1-N1$ ve $C14-C9-N2$ [sırasıyla, $116,7(2)^\circ$ ve $115,7(2)^\circ$] olarak elde edilmiştir ki bu durumun kaynağının

halkalara bağılı bulunan gruplar arasındaki sterik etki olduğu söylenebilir. Molekülde bulunan aromatik halkaların ortalama düzlemleri arasındaki dihedral açısı $1,83(1)^\circ$ değerindedir ve molekül hemen hemen düzlemseldir. Azo bileşiklerinde en önemli bağ uzunlukları çift bağ karakterine sahip olan $N1=N2$ [$1,254(3)$ Å] ve tek bağ karakterine sahip olan $C1-N1$ [$1,428(3)$ Å], $N2-C9$ [$1,424(3)$ Å] bağlarıdır. Bu bağların uzunlukları literatürdeki benzer bileşiklerdeki değerlerle { $N1=N2$, $C1-N1$ ve $N2-C9$ için sırasıyla, [$1,261(1)$ Å- $1,420(1)$ Å- $1,425(1)$ Å] Han ve ark., 2006; [$1,264(3)$ Å- $1,428(3)$ Å- $1,427(3)$ Å] Baul ve ark., 2009} uyum içindedir. Ayrıca karbonil $C7-O2$ ve fenolik $C4-O1$ bağ uzunlukları sırasıyla $1,233(3)$ Å ve $1,349(3)$ Å olarak belirlenmiştir ve bu değerler yine literatürdeki benzer değerlerle {sırasıyla [$1,230(5)$ Å- $1,344(4)$ Å] Karabıyık ve ark., 2009; [$1,234(3)$ Å- $1,353(3)$ Å] Baul ve ark., 2009} uyum içindedir.

(*E*)-1-[5-(3,4-dimetilfenildiazenil)-2-hidroksifenil]etanon bileşiğinde S(6) halka motifini oluşturan kuvvetli bir molekül içi hidrojen bağı bulunmaktadır. $O1\cdots O2$ atomları arasındaki uzaklık $2,542(3)$ Å olup bu değer $O\cdots O$ atomlarının Van der Waals yarıçapları toplamı olan $3,04$ Å dan daha kısadır (Bondi, 1964). Bu da kuvvetli bir molekül içi hidrojen bağının göstergesidir. Molekül üç boyutlu uzayda zayıf van der Waals etkileşimleri ile kararlı haldedir. $C_{16}H_{16}N_2O_2$ molekülüne ait hidrojen bağ uzunluk ve açıları Çizelge 6.26.'da verilmiştir.

Çizelge 6.26. (*E*)-1-[5-(3,4-dimetilfenildiazenil)-2-hidroksifenil]etanon kristalinin hidrojen bağı geometrileri (Å, °)

D-H $\cdots$ A	D-H	H $\cdots$ A	D $\cdots$ A	D-H $\cdots$ A
O1-H1 $\cdots$ O2	0,91(3)	1,70(3)	2,544(2)	152(3)

D: Verici ; A: Alıcı

**6.12. (E)-1-[5-(3,4-dimetilfenildiazenil)-2-hidroksifenil]etanon (C₁₆H₁₆N₂O₂)
Kristalinin YFT ile İncelenmesi**

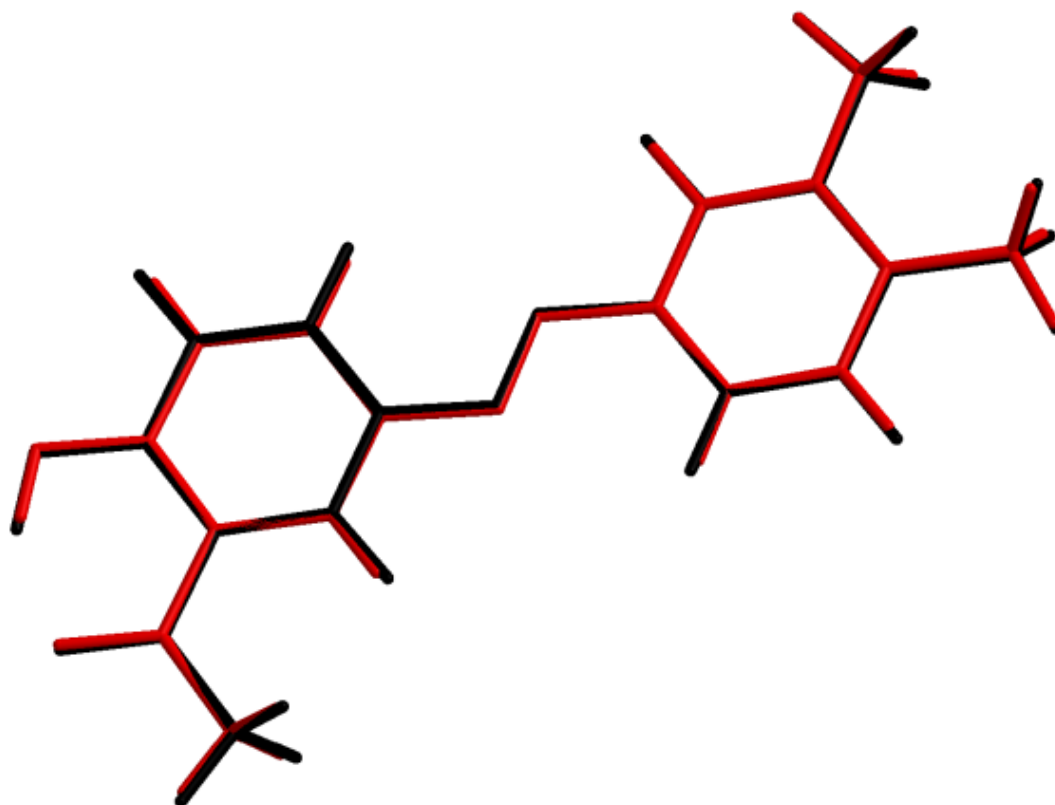
C₁₆H₁₆N₂O₂ bileşiğinin YFT hesaplamalarında başlangıç geometrisi olarak X-ışını kırınımı deneyinden elde edilen koordinatlar kullanılmıştır ve kullanılan koordinatlar EK F’ de verilmiştir. Bileşiğin optimize geometrisine ait seçilmiş bağ uzunlukları bağ ve burulma açı değerleri X-ışını kırınımı deneyinden elde edilen değerlerle karşılaştırmalı olarak Çizelge 6.27.’de verilmiştir. X-ışını kırınımı deneyi ve YFT ile elde edilen bağ uzunlukları arasındaki farkların kare ortalama karekök (k.o.k.) değeri $1,3 \times 10^{-2}$ Å olarak bulunmuştur. Deneysel ve teorik yöntemlerle elde edilen geometriler üst üste karşılaştırıldığında elde edilen k.o.k. değeri ise $4,7 \times 10^{-2}$ Å olarak elde edilmiştir (Şekil 6.36.). Elde edilen k.o.k. değerleri X-ışını kırınımı ve YFT ile elde edilen moleküler geometrilerin uyum içinde olduğunun bir göstergesidir. Optimize moleküler geometri, C1/C6 ve C9/C14 aromatik halkaları arasındaki 0°’lik dihedral açı değeriyle düzlemseldir.

Çizelge 6.27. (E)-1-[5-(3,4-dimetilfenildiazenil)-2-hidroksifenil]etanon bileşiğine ait X-ışını kırınımı ve YFK yöntemleriyle elde edilen seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ ve burulma açıları (°)

	X-Işını Kırınımı	YFT
C7-O2	1,233(3)	1,24196
C4-O1	1,349(3)	1,33313
N1-C1	1,428(3)	1,41173
N1-N2	1,254(3)	1,26311
N2-C9	1,424(3)	1,41539
C7-C8	1,488(4)	1,51346
C12-C15	1,508(3)	1,50852
C13-C16	1,515(3)	1,50992
O1-C4-C3	117,9(2)	118,11439
O1-C4-C5	121,7(2)	122,21741
C5-C7-C8	120,6(2)	120,26315
C6-C1-N1	116,7(2)	115,98414
C14-C9-N2	115,7(2)	115,43609

Çizelge 6.27. (devamı) (*E*)-1-[5-(3,4-dimetilfenildiazenil)-2-hidroksifenil]etanon bileşiğine ait X-ışını kırınımı ve YFK yöntemleriyle elde edilen seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ ve burulma açıları (°)

O1-C4-C5-C7	-0,2(4)	0,00224
C4-C5-C7-C8	178.0(2)	-180,00000
C15-C12-C13-C16	0,8(4)	-0,00255
C2-C1-N1-N2	1,1(3)	-0,01630
N1-N2-C9-C10	0,0(4)	-0,00526
C1-N1-N2-C9	180,0(2)	-179.99870



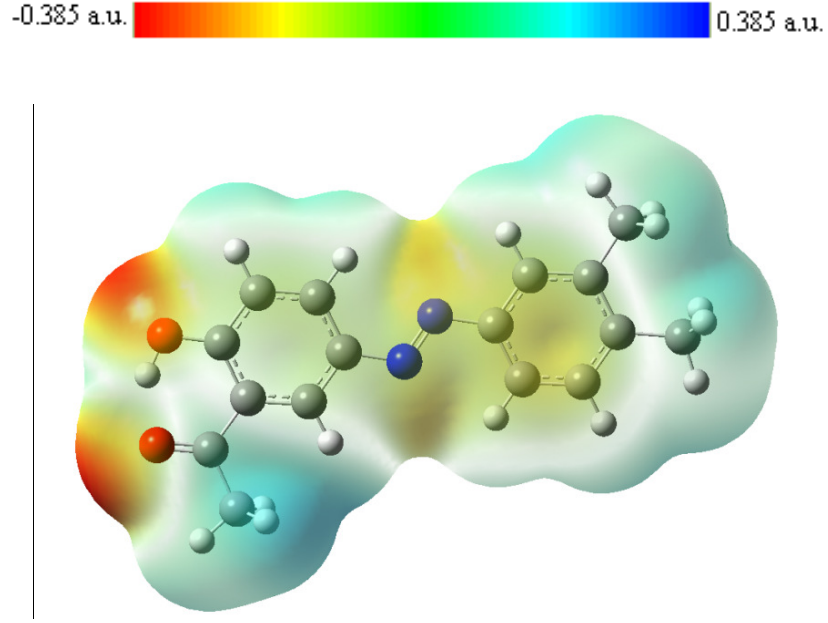
Şekil 6.36. (*E*)-1-[5-(3,4-dimetilfenildiazenil)-2-hidroksifenil]etanon molekülünün X-ışını (kırmızı) ve YFT optimize (siyah) geometrilerinin üst üste bindirilmesi

(*E*)-1-[5-(3,4-dimetilfenildiazenil)-2-hidroksifenil]etanon bileşiğinin optimize moleküler geometrisi üzerinden Mulliken yükleri (Çizelge 6.28.), MEP haritası (Şekil 6.37.) ve sınır orbitalleri HOMO (en yüksek enerjili dolu orbital) ile LUMO (en düşük enerjili boş orbital) (Şekil 6.38.) elde edilmiştir.

Çizelge 6.28. (*E*)-1-[5-(3,4-dimetilfenildiazenil)-2-hidroksifenil]etanon molekülünde atomlar üzerindeki Mulliken kısmi yükleri

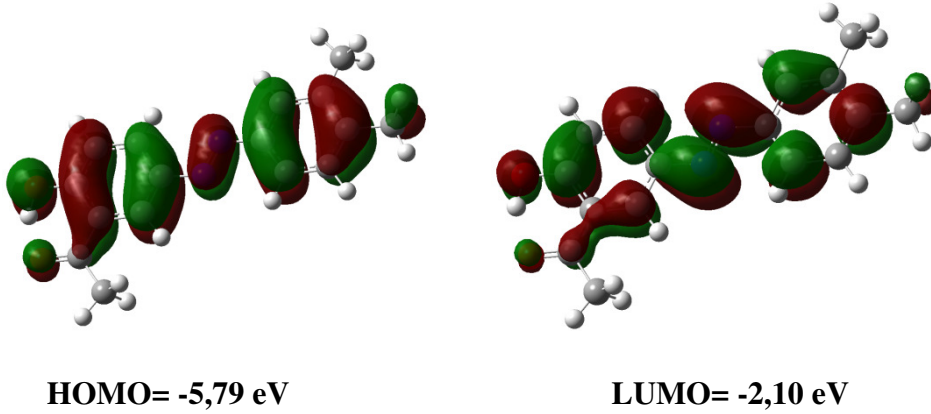
Atom	Atom No	Mulliken Yükleri	Atom	Atom No	Mulliken Yükleri
O1	8	-0,552	C8	6	-0,393
O2	8	-0,523	C9	6	0,243
N1	7	-0,314	C10	6	-0,063
N2	7	-0,319	C11	6	-0,141
C1	6	0,238	C12	6	0,101
C2	6	-0,058	C13	6	0,082
C3	6	-0,115	C14	6	-0,122
C4	6	0,318	C15	6	-0,383
C5	6	0,008	C16	6	-0,382
C6	6	-0,138	H1	1	0,359
C7	6	0,417			

Optimize geometride molekülün toplam enerjisi – 879,3057 Hartree, dipol momenti ise Çizelge 6.28.’ de sergilenen yük dağılımına bağlı olarak 3,5913 Debye olarak elde edilmiştir.



Şekil 6.37. (E)-1-[5-(3,4-dimetilfenildiazenil)-2-hidroksifenil]etanon molekülünün moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritası

($C_{16}H_{16}N_2O_2$) bileşiğinin MEP haritası incelendiğinde molekülün en negatif bölgelerinin (kırmızı ile kodlanmış bölgeler) oksijen atomları üzerine en pozitif bölgelerinin (mavi ile kodlanmış bölgeler) ise özellikle olarak karbonil grubuna bağlı metil grubu üzerine yoğunlaşırken moleküldeki hidrojen atomları civarında yerleştiği görülmektedir. O1 ve O2 atomları üzerine yoğunlaşmış kırmızı bölgeler molekülde bulunan güçlü hidrojen bağının bir habercisidir. Tüm molekül üzerinden elektron yoğunluğunun en fazla olduğu kısımlar yani O1 ve O2 atomları komşulukları herhangi bir elektrofilik atağa karşı en duyarlı bölgeleri temsil etmektedir.

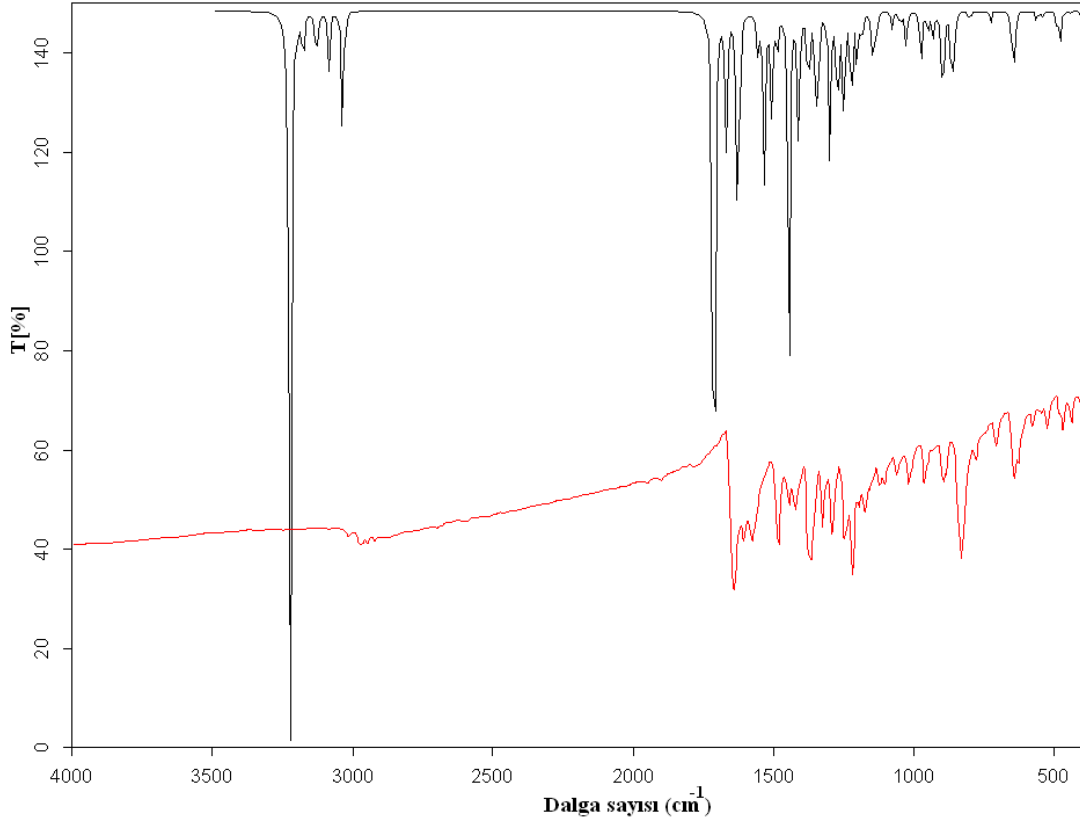


Şekil 6.38. (E)-1-[5-(3,4-dimetilfenildiazenil)-2-hidroksifenil]etanon molekülünün HOMO ve LUMO şekillenimi

En yüksek enerjili dolu orbital (HOMO) ve en düşük enerjili boş orbital (LUMO) enerjisi sırasıyla -5,79 eV, -2,10 eV olarak elde edilmiştir. HOMO ve LUMO arasındaki enerji aralığı ise 3,69 eV olarak hesaplanmıştır. Bu moleküler orbitallerin tepkimelerde öncü rol oynadığı hatırlanacak olursa $C_{16}H_{16}N_2O_2$ molekülünün sahip olduğu enerji aralığı ile yüksek kararlılığa ve düşük kimyasal reaktiviteye sahip olduğu söylenebilir (Ahiara ve ark., 2005; Kim ve ark., 2005).

(*E*)-1-[5-(3,4-dimetilfenildiazenil)-2-hidroksifenil]etanon molekülünün moleküler kutuplanabilirlik ve birinci dereceden hiperkutuplanabilirlik değerleri YFT/B3LYP/6-31G(d,p) seviyesinde hesaplanmıştır. Hesaplanan moleküler kutuplanabilirlik ve birinci dereceden hiperkutuplanabilirlik değerleri sırasıyla $34,8531 \text{ Å}^3$, $7,5389 \times 10^{-30}$ esu olarak elde edilmiştir. Bilindiği gibi HOMO-LUMO enerji aralığının büyüklüğü molekülün elektron dağılımını yönlendirmede etkin bir rol oynar. Hesaplamalar sonucunda elde edilen 3,69 eV'luk enerji aralığı ve birinci dereceden hiperkutuplanabilirlik değeri arasındaki ilişki bu bilgiyi desteklemektedir. $C_{16}H_{16}N_2O_2$ molekülünün enerji hesabı sonucunda ulaşılan birinci dereceden hiperkutuplanabilirlik değeri, onu çizgisel olmayan optik özellik gösteren bir materyal olmaya aday yapmıştır.

$C_{16}H_{16}N_2O_2$ bileşiği 108 ($3N=3 \times 30=108$) serbestlik derecesine sahiptir. (*E*)-1-[5-(3,4-dimetilfenildiazenil)-2-hidroksifenil]etanon molekülü öteleme ve dönü serbestliği çıkarıldığında 102 titreşim serbestlik derecesine sahip olur. Bu titreşim kipleri, onlara ait dalga sayısı ve IR şiddet değerleri YFT/B3LYP metoduyla hesaplanmıştır. Hesaplama sonucunda sanal frekans değeri gözlenmemesi optimizasyon sonucunda ulaşılan molekül geometrisinin potansiyel enerji yüzeyi üzerinde bir minimuma karşılık geldiğinin işaretidir. (*E*)-1-[5-(3,4-dimetilfenildiazenil)-2-hidroksifenil]etanon molekülüne ait deneysel ve teorik IR spektrumları ve karakteristik IR titreşimleri sırasıyla Şekil 6.39. ve Çizelge 6.28.'de verilmiştir.



Şekil 6.39. (*E*)-1-[5-(3,4-dimetilfenildiazenil)-2-hidroksifenil]etanon molekülünün deneysel (kırmızı) ve teorik (siyah) IR spektrumu

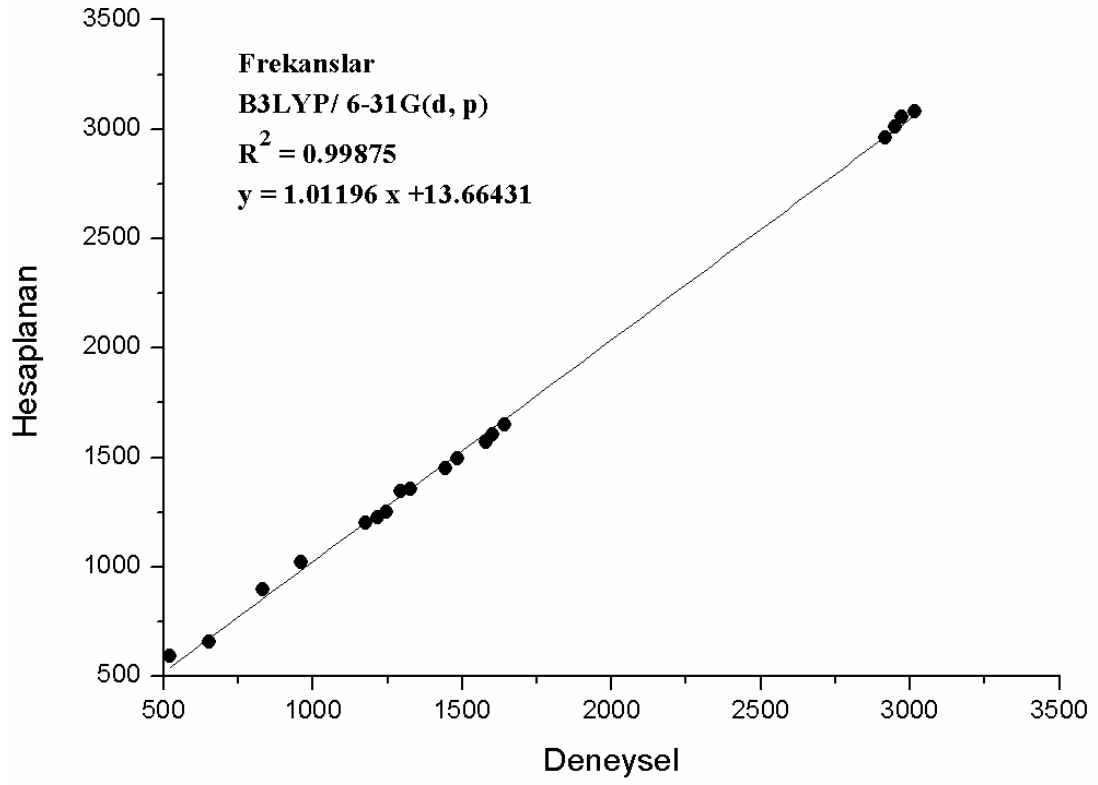
$C_{16}H_{16}N_2O_2$ molekülünde kuvvetli molekül içi O-H...O hidrojen bağı bulunmaktadır. Bu hidrojen bağının varlığı nedeniyle O-H gerilmesi deneysel spektrumda kendini 2000-3000 cm^{-1} 'de yayvan bir pik olarak göstermektedir. Teorik hesaplamalar katı bağlar dışındaki etkileşimleri dikkate almadığı için teorik spektrumda hidrojen bağının etkisi ortadan kalkmakta ve O-H gerilmesi keskin bir pik olarak kendini göstermektedir. O-H eğilme titreşimi 1327 cm^{-1} 'de gözlenirken azo bileşikleri için karakteristik olan N=N gerilmesi 1420 cm^{-1} 'de gözlenmiştir ve bu değerler literatürdeki verilerle uyum içindedir (Albayrak ve ark., 2009; Silverstein ve ark., 2005). Karbonil gerilme titreşimi benzaldehitte 1700 cm^{-1} 'de gözlenmektedir (Erdik, 1998). $C_{16}H_{16}N_2O_2$ molekülüne ait deneysel IR spektrumu incelendiğinde karakteristik C=O gerilmesi 1643 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. C=O gerilmesinde gözlenen bu düşüş incelenen molekülde bulunan kuvvetli molekül içi hidrojen bağı nedeniyle bağın zayıflamasının bir sonucudur.

($C_{16}H_{16}N_2O_2$) bileşiğinin karakteristik titreşim frekanslarının teorik değerleri literatürde verilen ölçekleme çarpanı (Merrick ve ark., 2007) ile çarpılmış ve deneysel

değerleriyle karşılaştırmalı olarak Çizelge 6.29.'da verilmiştir. Teorik olarak elde edilen değerlerin deneysel verilerle ne kadar uyum içerisinde olduğunu anlamak için deneysel ve teorik değerler arasında Şekil 6.40.'deki korelasyon grafiğinden faydalanılmıştır. (E)-1-[5-(3,4-dimetilfenildiazenil)-2-hidroksifenil]etanon molekülüne ait korelasyon grafiği incelendiğinde uyum değerinin 0,9987 olduğu görülmektedir ki bu değer 1'e oldukça yakın olduğu için YFT'nin IR titreşim frekanslarını belirlemede oldukça başarılı olduğu söylenebilir.

Çizelge 6.29. (E)-1-[5-(3,4-dimetilfenildiazenil)-2-hidroksifenil]etanon molekülü için deneysel ve teorik olarak elde edilmiş bazı karakteristik titreşim bandları

İşaretleme	Deneysel (KBr)	B3LYP/631G(d,p)
O-H (gerilme)	2000-3000	3101
C=O (gerilme)	1643	1648
N=N (gerilme)	1420	1495
C-O (gerilme)	1242	1293
C-C (gerilme)	1606-1574	1605-1558
O-H (eğilme)	1327	1391
O-H(düzlem dışı eğilme)	626-780	862
C-H (düzlem dışı eğilme)(aromatik)	829	831



Şekil 6.40. (E)-1-[5-(3,4-dimetilfenildiazenil)-2-hidroksifenil]etanon molekülünün deneysel ve teorik titreşim frekanslarının korelasyon grafiği

7. SONUÇ

Bu tez çalışması kapsamında 2- Hidroksi asetofenon'dan türetilen $C_{15}H_{14}N_2O_3$ (I), $C_{15}H_{14}N_2O_2$ (II), $C_{14}H_{11}N_3O_4$ (III), $C_{17}H_{18}N_2O_2$ (IV), $C_{14}H_{11}F_1N_2O_2$ (V) ve $C_{16}H_{16}N_2O_2$ (VI) azo boyar maddelerinin yapıları X-ışını kırınımı yöntemi ve Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (YFT) kullanılarak incelendi. Hepsi de bir azo grubu içeren moleküllerin optimize geometrileri (bağ uzunlukları, bağ ve burulma açıları) ve IR titreşim frekansları B3LYP/6-31G(d,p) baz takımı kullanılarak hesaplandı ve deneysel verilerle karşılaştırıldı. İncelenen moleküller için deneysel verilerle karşılaştırılan parametrelere ilave olarak enerjileri, sınır orbitalleri, Mulliken kısmi yükleri, moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritaları, dipol momentleri hesaplandı ve çizgisel olmayan optik özellikleri de YFT kullanılarak incelendi.

X-ışını kırınımı deneyi sonucunda elde edilen veriler doğrultusunda, incelenen tüm yapılarda, S(6) halka motifini oluşturan kuvvetli molekül içi hidrojen bağı bulunduğu gözlemlendi. Ayrıca, (I) kristali, moleküller arası C-H...O hidrojen bağları ile katı halde kararludur ve bu hidrojen bağları R_4^4 (14) halkasını meydana getirmiştir. (III) kristalinde ise, kristalografik b eksenini boyunca C(6), c eksenini boyunca C(11) zincir yapısını oluşturan moleküller arası C-H...O hidrojen bağları, kristal paketlenmeye katkıda bulunmuştur. (IV) kristalinin istiflenmesinde, propil grubu karbonunun üyesi olduğu, moleküller arası C-H...O hidrojen bağları etkindir. (V) kristalinde ise, F atomunun bağlı bulunduğu aromatik halka karbonunun üyesi olduğu moleküller arası C-H...O hidrojen bağları, kristal paketlenmeye katkıda bulunmaktadır. (II) ve (VI) kristallerinde ise zayıf van der Waals kuvvetlerinin kristal paketlenmeye etkisi olduğu sonucuna varıldı.

Tüm moleküller için, yapılan hesaplamalarda elde edilen bağ uzunluklarının, deneysel değerleriyle ne kadar uyum içerisinde olduklarını incelemek için, k.o.k (kare ortalama karekök) değerleri hesaplandı. Elde edilen k.o.k değerlerinden, (I-VI) molekülleri için sırasıyla, 0,015; 0,017; 0,011; 0,010; 0,012; 0,013) YFT'nin bağ uzunluklarını hesaplamada oldukça başarılı olduğu görüldü.

İncelenen moleküllerin hepsinde de, iki aromatik halkanın azo köprüsü etrafında trans yerleşimi benimsediği gözlemlendi. Deneysel veriler ışığında, aromatik halkaların ortalama düzlemleri arasındaki dihedral açı değerinin (I) molekülü için $3,04 (8)^\circ$, (II) molekülü için $0,18 (1)^\circ$, (III) molekülü için $2,62(2)^\circ$, (IV) molekülü için $10,38(4)^\circ$, (V)

molekölü için $17,28(2)^\circ$ ve (VI) molekölü için $1,83(1)^\circ$ olduğu belirlendi. (I), (II), (III) ve (VI) molekülleri hemen hemen düzlemselken, (IV) ve (V) moleküllerinin diğerlerine göre düzlemsellikten saptığı görüldü. Moleküllerin, geometri optimizasyonu sonucunda elde edilen minimum enerjili geometrilerinde ise (I)-(VI) için sırasıyla, $0,01^\circ$; $0,02^\circ$; $0,03^\circ$; $0,22^\circ$; 0° ve 0° lik dihedral açı değerleri ile düzlemsel bir forma ulaştıkları görüldü. (I)-(VI) moleküllerinin X-ışınları geometrileri ve hesaplanan geometrileri üst üste karşılaştırıldığında, k.o.k değerleri sırasıyla, 0,09; 0,051; 0,09; 0,138; 0,21 ve 0,047 Å olarak elde edildi. Görüldüğü gibi, tüm moleküller içinde deneysel ve hesaplanan geometrilerdeki en büyük fark (IV) ve (V) moleküllerine aittir. Bu moleküllerin deneysel ve hesaplanan geometrilerindeki dihedral açı ve k.o.k değerlerinin, diğerlerine göre biraz farklılık göstermesi, YFT hesaplamalarının, gaz fazında tek bir molekülü dikkate alıp, molekülün kristal içerisindeki çevresini ihmal etmesindendir. Bu nedenle, YFT, (IV) molekülünde, propil grubunun üyesi olduğu moleküller arası hidrojen bağı ve (V) molekülünde de F atomunun bağlı bulunduğu halka etkileşmelerini dikkate almamaktadır.

Mulliken kısmi yük hesaplamaları sonucunda tüm moleküller incelendiğinde O, N ve F atomları, beklendiği gibi, diğer atomlara göre kısmi yükleri en negatif olanlardır. MEP haritaları incelendiğinde ise, negatif potansiyel bölgelerinin, molekül içi hidrojen bağı doğrulayacak şekilde oksijen atomları üzerine lokalize olduğu görüldü. İlave olarak, (V) molekülünde, F atomu civarına lokalize olan negatif potansiyel bölgesi, herhangi bir elektrofilik atağa karşı bu bölgenin de duyarlı olduğunu vurgulamaktadır.

Tez çalışmasında incelenen moleküllerin HOMO-LUMO enerji aralıkları, (I)-(VI) için sırasıyla, 3,59 eV; 3,74eV; 3,39eV; 3,70eV; 3,68eV ve 3,69 eV olarak elde edildi. Tüm moleküllerde, HOMO ve LUMO'ların, molekül iskeletinin tamamına yayıldığı ve genel olarak p tipi orbitallerden şekillendiği görüldü.

Çizgisel olmayan optik özellikleri temsil eden β değeri, tüm moleküller için optimize geometri üzerinden enerji hesabı yapılarak elde edildi. (I)-(VI) molekülleri için β ($\times 10^{-30}$) değerleri, sırasıyla; 9,1346; 12,8594; 70,9379; 6,0825; 18,0680 ve 7,5389 esu olarak hesaplandı. Hesaplamalar sonucunda HOMO-LUMO enerji aralığı ve çizgisel olmayan optik özellikler arasında doğrusal bir ilişki elde edilemedi. Ancak, moleküller arasında en düşük HOMO-LUMO aralığına sahip olan (III) molekülünün, en yüksek β değerine sahip olduğu gözlemlendi. Bu yüksek değerden de anlaşılabileceği gibi, (III) molekülü uygulanan elektrik alan karşısında, enerji aralığı küçük olduğu için,

diğerlerinden daha kolay kutuplanacaktır. Ayrıca, (III) molekülünde bulunan NO_2 grubunun rezonans etkisinin, β değerinin yüksek çıkmasından oldukça sorumlu olduğunu belirtmekte yarar vardır. Moleküller incelendiğinde (I)' in HOMO-LUMO enerji aralığı (V)' inkinden daha küçük olmasına rağmen, (V)' in β değerinin daha yüksek olduğu görüldü. Bunun sebebi, (V) yapısında bulunan F atomunun elektronegativitesinin yüksek oluşudur. F atomu C atomundan daha elektronegatifdir ve uygulanan bir elektrik alanda elektron yoğunluğu F atomuna doğru kayar ve molekülün yük asimetrisini artırır. Bunun dışında, HOMO-LUMO aralığı en yüksek olan (II) molekülünün, hesaplanan en yüksek üçüncü β değerine sahip olduğu görüldü. Bir molekülün hiperkutuplanabilirliğinde tek başına HOMO-LUMO aralığı belirleyici olsaydı elde edilen β değeri oldukça şaşırtıcı olurdu. Ancak, (II) molekülünde meta konumunda bağlı bulunan CH_3 grubu ile azo köprüsü arasındaki elektron delokalizasyonu dikkate alındığında, molekülün uygulanan elektrik alana verdiği tepki beklenen bir durumdur. Sonuç olarak, yapılan kuramsal hesaplamalarda sırasıyla, (III), (V) ve (II) molekülleri başta olmak üzere, tüm tez kristallerinin, çizgisel olmayan optik materyal olarak kullanılmaya birer aday olduğu anlaşıldı.

Son olarak, moleküllerin deneysel IR titreşimleri üzerinde paketleme etkilerinin anlaşılması açısından, YFT kullanılarak IR frekansları hesaplandı. Kuramsal hesaplamalar, anharmoniklik etkisini dikkate almadığı ve elektron korelasyonuna bazı yaklaşıklıklar yaptığı için, hesaplanan frekanslara ölçekleme çarpanı uygulandı. Tüm moleküllerin deneysel spektrumunda, O-H gerilme pikinin yayvanlaştığı ve daha düşük bir frekansa kaydığı gözlenirken, teorik spektrumda bu titreşim pikinin oldukça şiddetli ve deneysel değerinden daha yüksek frekansta olduğu gözlemlendi. Daha önce de söz edildiği gibi, incelenen moleküllerin hepsinde, kuvvetli bir molekül içi O-H...O hidrojen bağı bulunmaktadır. Bu hidrojen bağı, O-H bağına zayıflatır ve zayıflayan bağ daha düşük frekansta titreşir. Teorik hesaplamalar, hidrojen bağına dikkate almadığı için hesaplanan frekansların daha şiddetli ve biraz daha yüksek frekansta elde edildiği gözlemlendi. Moleküllerin teorik ve deneysel titreşim frekansları arasında oluşturulan korelasyon grafiklerinden, korelasyon uyum değerleri hesaplandı ve 1'e oldukça yakın sonuçlar elde edildi. Böylelikle, YFT'nin teorik IR titreşimlerini belirlemede de başarılı olduğu sonucuna varıldı.

KAYNAKLAR

- Aggarwal, M. D., Stephens, J., Batra, A. K., Lal, R. B., 2003. Bulk Growth and Characterization of semiorganic nonlinear optical materials. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 5, 555-562.
- Aihara, J., 1999. Reduced HOMO-LUMO gap as an index of kinetic stability for polycyclic aromatic hydrocarbons. *J. Phys. Chem. A* 103 (37), 7487-7495.
- Albayrak, Ç., Gümrükçüoğlu, İ. E., Odabaşoğlu, M., İskeleli, N. O., Ağar, E., 2009. Synthesis, spectroscopic, and molecular structure characterizations of some azo derivatives of 2-hydroxyacetophenone. *J. Of Mol. Struct*, 932, 43-54.
- Azaroff, L. V., 1968. *Elements of X-Ray Crystallography*, Mc Graw-Hill-Book Company Inc., New York.
- Azuki M, Morihashi K, Watanabe T, Taskahashi O, Kikuchi O., 2001. *J Mol Struct THEOCHEM*, 542, 255-262.
- Banwell, C. N., McCash, E. M., 1996. *Fundamental of Molekular Spectroscopy*. Tata McGraw-Hill Publishing Company Limited, 308s. New Delhi.
- Baul, T. S. B., Dhar, S., Tiekink, E. R. T., 2000. 2-Hydroxy-5-[(E)-(4-methoxyphenyl)-diazenyl]benzoic acid. *Acta Cryst. C*, 56 (10), 1280-1281.
- Baul, T. S. B., Kundu, S., Arman, H. D., Tiekink, E. R. T., 2009. An orthorhombic polymorph of 5-[(4-methylphenyl)diazenyl]salicylaldehyde. *Acta Cryst. E*, 65 (12), o3061-u306.
- Başer, İ., İnandırıcı, Y., 1990, *Boyarmadde Kimyası*, Marmara Üniv. Yay., İstanbul, 216s.

- Becke, A. D., 1988. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A*, 38 (6), 3098-3100.
- Bondi, A., 1964. Van der Waals Volume and Radii. *J. Phys. Chem.* 68 (3), 441-451.
- Born, M., Oppenheimer, J. R., 1927. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen de Physik*, 84: 457-484.
- Buerger, M. J., 1960. *Crystal Structure Analysis.*, John Wiley, New York, 668 s.
- Chemla, D. S., Zyss, J., 1987. *Non linear Optical Properties of Organic Molecules and Crystal*, Academic Press, New York, 482 s.
- Clays, K., Coe, B. J., 2003. Design strategies versus limiting theory for engineering large second-order nonlinear optical polarizabilities in charged organic molecules. *Chemistry of Materials*, 15 (3), 642-648.
- Cramer, C.J., 2004. *Essentials of computational chemistry* (2. baskı). John Wiley and Sons, London, 596 s.
- Çakmak, Ş., 2002, Bis-azo Yan Grubu Taşıyan Bazı Ariloksisiklotrifosfazenlerin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun, 84s.
- Çapan, Y., Kazak, C., Ağar, A., Macit, M., 2011. (E)-1-{2-Hydroxy-5-[(4-methylphenyl)-diazenyl]phenyl}ethanone. *Acta Cryst. E*, 67 (2), O429-U1195.
- De Greaf, M., McHenry, M. E., 2007. *Structure of Materials: An Introduction to Crystallography, Diffraction and Symmetry*. Cambridge University Press, New York, 842s.
- Deveci, Ö., Işık, Ş., Albayrak, Ç., Ağar, E., 2005. 2-Acetyl-4-(4-ethoxyphenyldiazenyl)phenol. *Acta Cryst. E*, 61 (10), o3226-o3227.

- Diener, M. D., Alford, J. M., 1998. Isolation and Properties of Small-Bandgap Fullerenes. *Nature*, 393 (6686), 668-671.
- El-Ghamry, H., Issa, R., El-Baradie, K., Isagai, K., Masaoka, S., Sakai, K., 2008. 4-[(3-Formyl-4-hydroxyphenyl)diazenyl]-N-(pyrimidin-2-yl)benzenesulfonamide. *Acta Cryst. E*, 64(9), o1673-o1674.
- Erdik, E., 1998. *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*. Gazi Kitabevi, Ankara, 531s.
- Ersanlı, C. C., Odabaşoğlu, M., Albayrak, Ç., Erdönmez, A., 2004. 6-Methoxy-5-(phenyldiazenyl)salicylaldehyde. *Acta Cryst. E*, 60 (2), o230-o231.
- Ersanlı, C. C., Albayrak, Ç., Odabaşoğlu, M., Kazak, C., 2005. (Z)-6-{[1,3-Dihydroxy-2-(hydroxymethyl)propan-2-ylamino]methylene}-2-methoxy-4-{(E)-[3-(trifluoromethyl)phenyl]diazenyl}cyclohexa-2,4-dienone. *Acta Cryst. E*, 61 (12), o4051-o5053.
- Etter, M. C., 1990. Encoding and Decoding Hydrogen-Bond Patterns of Organic Compounds. *Accounts Chemical Research*, 23 (4), 120-126.
- Farrugia, L.J., 1997. Ortep-3 for windows-a version of ortep-III with a graphical user interface (gui) by J. Farrugia. *Journal of Applied Crystallography*, 30(1), 568.
- Farrugia, L.J., 1999. *J. Appl. Cryst.*, 32(4), 837-838.
- Fermi, E., 1927. Un metodo statistiche per la determinazione di alcune proprieta dell'atomo. *Rend. Accad., Lincei* 6: 602-607.
- Filarowski, A., Kochel, A., Hansen, P. E., Urbanowicz, A., Szyborska, K., 2007. The role of ring substituents on hydrogen bonding of 5-cyano-2-hydroxyacetophenone and 2-hydroxy-4-methoxy-5-nitroacetophenone in the ground and excited states. *J. of Mol. Strc.*, 844, 77-82.

Fleming, I., 1976. *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*. Wiley, London, 249 s.

Foresman, J. B. And Frisch, E., 1996, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, 2nd Edition, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA.

Frisch, M. J., Trucks, G.W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Montgomery, J. A., Jr., Vreven, T., Kudin, K. N., Burant, J. C., Millam, J. M., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Barone, V., Mennucci, B., Cossi, M., Scalmani, G., Rega, N., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Klene, M., Li, X., Knox, J.E., Hratchian, H.P., Cross, J.B., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R.E., Yazyev, O., Austin, A.J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J.W., Ayala, P.Y., Morokuma, K., Voth, G.A., Salvador, P., Dannenberg, J.J., Zakrzewski, V.G., Dapprich, S., Daniels, A. D., Strain, M. C., Farkas, O., Malick, D. K., Rabuck, A.D., Raghavachari, K., Foresman, J.B., Ortiz, J.V., Cui, Q., Baboul, A.G., Clifford, S., Cioslowski, J., Stefanov, B.B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Martin, R.L., Fox, D.J., Keith, T., Al-Laham, M.A., Peng, C.Y., Nanayakkara, A., Challacombe, M., Gill, P.M.W., Johnson, B., Chen, W., Wong, M.W., Gonzalez, C., Pople, A., 2003. Gaussian 03, Revision A.1, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA.

Gill, P. M. W., 1996. A new gradient-corrected exchange functional. *Molecular Physics*, 89 (2), 433-445.

Grebenkin, S. Y., Bolshakov, B. V., 1999. Cage effects upon light irradiation on azo compounds: cis-> trans isomerization in polymethyl methacrylate. *J. Photochem and Photobiol, A Chem.* 122 (3), 205-209.

Gündüz, T., 2005. *İnstrümental Analiz*. Gazi Kitabevi, Ankara, 1357 s.

Han, M. R., Hashizume, D., Hara, M., 2006. 1-[(E)-3-sec-Butyl-4-(4'-ethoxy-3,5- diethyl-biphenyl-4-yl diazenyl)phenoxy]hexadecane. *Acta Cryst. E*, 62 (7) o3001-o3003.

- Handschuh, H., Ganteför, G., Kessler, B., Bechthold, P. S., Eberhardt, W., 1995. Stable Configurations of Carbon Clusters- Chains, Rings, and Fullerenes. *Physical Review Letters*, 74 (7), 1095-1098.
- Harker, D., Kasper, J. S., 1948, Phases of Fourier coefficient directly from crystal diffraction data. *Acta Cryst.*, 1, 70-75.
- Hartree, D.R., 1928. The wave mechanics of an atom with non-coulombic central field: parts I, II, III. *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 24 (1), 111, 426.
- Hinchliffe, A., Soscun M. H. J., 1994. “ Ab initio studies of the dipole polarizabilities of conjugated molecules. Part 2. Monocyclic azines”, *J. Mol. Struct.*, 110 (2), 109-120.
- Hohenberg, P., Kohn, W., 1964. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136 (3B), B864-B871.
- Hollas, J. M., 2004. *Modern Spectroscopy*. (4. Baskı). John Wiley ve Sons, England, 452s.
- Huang, X., Kuhn, G. H., Nesterov, V. N., Averkiev, B. B., Penn, B., Antipin, M. Y., Timofeeva, T. V., 2002. (E)-(4-Hydroxyphenyl)(4-nitro-phenyl)diazene, (E)-(4-methoxy-phenyl)(4-nitrophenyl)diazene and (E)-[4-(6-bromohexyloxy)-phenyl](4-cyanophenyl)diazene. *Acta Cryst. C*, 58 (10), o624-o628.
- Hübscher, J., Izotova, L., Talipov, S., Eissmann, F., Weber, E., 2011. 1-(5-Acetyl-2-hydroxyphenyl)ethanone. *Acta Cryst. E*, 67 (7), o1622.
- Ittyachan, R., Sagayaraj, P., 2003. Growth and characterization of a new promising NLO L-histidine bromide crystal. *Journal of Crystal Growth*, 249 (3-4), 557-560.
- Jensen, F., 1999. *Introduction to computational chemistry*, John Wiley and Sons, London, 599 s.

- Karabıyık, H., Petek, H., İskeleli, N. O., Albayrak, Ç., 2009. Crystallographic and conformational analysis of two novel trans-azo benzene compounds. *Struct. Chem*, 20 (5), 903-910.
- Karadayı, N., Albayrak, Ç., Odabaşoğlu, M., Büyükgüngör, O., 2006. (E)-5-[(3-Chlorophenyl)diazenyl]-2-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde. *Acta Cryst. E*, 62 (5), o1699-o1701.
- Karle, J., Hauptman, H.A., 1956. A theory of phase determination for the four types of non-centrosymmetric space groups $1P222$, $2P22$, $3P_12$, $3P_22$. *Acta Cryst.*, 9(8), 635-651.
- Kim, K. H., Han, Y. K., Jung, J., 2005. Basis set effects on relative energies and HOMO-LUMO energy gaps of fullerene C-36. *Theor. Chem. Acc.* 113 (4), 233- 237.
- Kocaokutgen, H., Gür, M., Soylu, M. S., Lönnecke, P., 2003. 2,6-Dimethyl-4-(4-chlorophenyldiazenyl)-phenol. *Acta Cryst. E.*, 59 (11), o1613-o1615.
- Koch, W., Holthausen, M. C., 2001. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley-VCH, Verlag, 293 s.
- Kohn, W., Sham, L.J. 1965. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140 (4A), A1133-A1138.
- Kolb, R., Schlapp, M., Hesse, S., Schmechel, R., von Seggern, H., Fasel, C., Riedel, R., Ehrenberg, H., Fuess, H., 2002. The quasi-binary phase diagram BaF_2 - $BaBr_2$ and its relation to the x-ray storage phosphor $BaFBr:Eu^{2+}$. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 35 (16), 1914-1918.
- Koopmans, T. A., 1934. Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den Einzelnen Elektronen Eines Atoms. *Physica (Elsevier)* **1** (1–6): 104–113.

- Koşar, B., Albayrak, Ç., Gümrükçüoğlu, İ., Büyükgüngör, O., 2007. (E)-2-Methyl-4- [(4-nitrophenyl)diazenyl]phenol dimethylformamide solvate. *Acta Cryst. E*, 63 (12), o4772-u5636.
- Lee, C., Yang, W., Parr, R. G., 1988. Development of the Colle-Salvetti correlation energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, 37 (2), 785-789.
- Lee, M. J., Yoo, B. W., Shin, S. T., Keum, S. R., 2001. Synthesis and Properties of New Liquid Crystalline Compounds Containing an Indolinobenzospiropyranlazo Group. Part 3. *Dyes Pigments* 51(1), 15-24.
- Leszczynski, J., 2006. *Non-Linear Optical Properties of Matter*. Springer, Dordrecht, The Netherlands, 676 s.
- Levine, I. N., 2000. *Many-Electron Atoms. Quantum chemistry*. Prentice Hall, New Jersey, 739 s.
- Lewars, E., 2003. *Computational chemistry*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 471 s.
- Marchewka, M. K., Debrus, S., Pietraszko, A., Barnes, A. J., Ratajczak, H. J., 2003. Crystal Structure, Vibrational Spectra and Nonlinear Optical Properties of L-histidinium-L-tartrate Hemihydrate *J. Mol. Struct.* 656 (1-3), 265-273.
- Merrick, J. P., Moran, D., Radom, L., 2007. An Evaluation of Harmonic Vibrational Frequency Scale Factors. *J. Phys. Chem. A*, 111, 11683-11700.
- Merrill, G. N., Gronert, S., Kass, S. R., 1997. Systematic study of the potential energy surface for the base-induced elimination reaction of fluoride ion with ethyl fluoride using Density Functional Theory. *Journal of Physical Chemistry A*, 101 (2), 208-218.

- Michalski, J., Kucharska, E., Wandas, M., Hanuza, J., Waskowska, A., Maczka, M., Talik, Z., Olejniczak, S., Potrzebowski, M. J., 2005. Crystal structure, vibrational and NMR studies and chemical quantum calculations of 2-phenylazo-5-nitro-6-methyl-pyridine (C₁₂H₁₀N₄O₂). *J. of Mol. Struct.* 744-747, 377-392.
- Moll, A. R., 1991. "Die Toxikologie von Textilfarbstoffen-Sind farbige textilien gesundheitlich unbedenklich?." *Melliand Textilberichte*, 10, 836-840.
- Mueller, M., 2001. *Fundamentals of Quantum Chemistry*. Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 265 s.
- Müller, P., 2006. Crystal structure refinement. *Crystal structure refinement*. (Editör: P. Müller), Oxford University Press, 7-25s, New York.
- Özdemir, G., Işık, Ş., Albayrak, Ç., Ağar, E., 2006. (E)-2-Benzoyl-4-[(4-methylphenyl)diazanyl]-phenol. *Acta Cryst. E*, 62, o899-o900.
- Parr, R. G., Yang, W., 1989. The Kohn-Sham method: Basic principles. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules içinde* (156-157). Oxford: Oxford University Press.
- Pearson, R.G., 1987. Recent Advances in the concept of hard and soft acids and bases, *J.Chem. Educ.*, 64 (7), 561.
- Perdew, J. P., 1986. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Physical Review B*, 33 (12), 8822-8824.
- Petek, H., Erşahin, F., Albayrak, Ç., Ağar, E., Şenel, İ., 2006. (E)-4-(p-Tolyldiazanyl)phenol. *Acta Cryst. E*, 62 (12), o5874-o5875.
- Peters, A. T., Freeman, H. S., 1991. *Color Chemistry*, Elsevier Applied Science, London and New York.

- Platzek T., Lang, C., Grohmann, G., Gi, U.S, Baltes, W., 1999. Formation of acarcinogenic amine from azo dye by human skin bacteria. *Human and Experimental Toxicology*, 18 (9), 552-559.
- Rhodes, G., 1993. *Crystallography Made Crystal Clear: A Guide for Users of Macromolecular Models*. Academic Press, 2. Baskı, California, USA, 269 s.
- Saunders, K.H., Allen, R. L. M., 1985, *Aromatik Diazo Compounds*, Edward Arnold, London, 899s.
- Sayre, D., 1952. The squaring method: A new method for phase determination. *Acta Cryst.*, 5(1), 60-65.
- Sheldrick, G.M., 1997. SHELXS 97 and SHELXL 97, Program for Crystal Structure Solution and Refinement, University of Göttingen: Germany.
- Silverstein, R.M., Basler, G.C., Morrill, T.C., 2005. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. Johnson & Sons, USA, 502s.
- Slater, J.C., 1931. Molecular energy levels and valence bonds. *Physical Review*, 38(6), 1109-1144.
- Slater, J. C., 1951. A simplification of the Hartree-Fock method. *Physical Review*, 81 (3), 385-390.
- Slater, J. C., 1975. Comparison of TFD and $X\alpha$ methods for molecules and solids. *International Journal of Quantum Chemistry: Quantum Chemistry Symposium*, 9, 7-21.
- Spek, A.L., 2003. Single-crystal structure validation with the program platon. *Journal of Applied Crystallography*, 36 (1), 7-13.

- Spek, A. L., 2006. Crystal structure refinement. *Structure Validation*. (Editör: P. Müller), Oxford University Press, 159-164 s, New York.
- Stephens, P. J., Devlin, F. J., Chablowski, C. F., Frisch, M. J., 1994. Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using Density Functional force fields. *Journal of Physical Chemistry*, 98 (45), 11623- 11627.
- Stoe ve Cie, 2002. X-Area (Version 1.18) ve X-RED32 (Version 1.04), Darmstadt, Germany.
- Stout, G. H., Jensen, L. H., 1989. X-ray Structure Determination. (Editör: John Willey ve Sons), New York, Brisbane, Toronto, Singapore, 453 s.
- Tamai, N., Miyasaka, H., 2000. Ultrafast Dynamics of photochromic systems. *Chem Rev*, 100 (5), 1875-1890.
- Tilley, R. J. D., 2006. *Crystals and Crystal Structures*. John Willey & Sons, England, 255s.
- Thomas, L.H., 1927. The calculation of atomic fields. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 23(5), 542-543.
- Uyar, T., 1988. *Organik Kimya*, Palme Yay., Ankara, 301 s.
- Viterbo, D., 1992. Solution and refinement of crystal structures. *Fundamentals of crystallography*. (Editör: C. Giacovazzo), Oxford University Press, 413-502s, New York.
- Vosko, S. J., Wilk, L., Nusair, M., 1980. Accurate spin dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations a critical analysis. *Canadian Journal of Physics*, 58 (8), 1200-1211.
- Wang, L., Zhan, J. P., Liang, J. Q., Li, Z. F., Wei, G. H., 2011. 1-[4-(4-Chlorobutoxy)- 2-hydroxyphenyl]-ethanone. *Acta Cryst. E*, 67 (2), o462-u1472.

- Prigogine, I., Rice, S. A., 1996. *W. Thiel in Advances in Chemical Physics*, Volume XCIII, Wiley, New York, 812 s.
- Woolfson, M.M., 1987. Direct methods-from birth to maturity. *Acta Cryst. A*, 43(5), 593-612.
- Wu, H., Ban, H., Wang, J., Zhang, L., 2011. (E)-2-Fluoro-N'-(4-nitrobenzylidene)-benzohydrazide. *Acta Cryst. E*, 67(1), O160-U2767.
- Xu, C., Wang, Z., Nan, Y., Yuan, L., Wang, R., Zhang, S., 2011. 2-Fluoro-N'-(2-methoxybenzylidene)-benzohydrazide. *Acta Cryst. E*, 67(1), o70.
- Yang, S. H., Pettiette, C. L., Conceicao, J., Cheshnovsky, O., Smalley, R. E., 1987. Ups of Buckminsterfullerene and Other Large Clusters of Carbon. *Chem Phys Lett*, 139 (3-4), 233-238.
- Young, D. C., 2001. *Computational Chemistry*. John Wiley ve Sons, New York, 370 s.
- Zimmermann, J., Kolb, R., Hesse, S., Schlapp, M., Schmechel, R., von Seggern, H. 2004. Preparation-induced F-centre transformation in BaFBr:Eu²⁺. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 37(17), 2352-2357.
- Zyss, J., 1994. *Molecular Non linear Optics*, Academic Press, Boston.

EKLER

EK A. Bileşik (I)'e Ait Kristal Yapıdaki Atomların Kesirsel Koordinatları ve Eşdeğer İzotropik Isıl Parametreleri Çizelgesi

Bileşik (I) (E)-2-Asetil-4-(4-metoksifenildiazenil)fenol (C₁₅H₁₄N₂O₃) kristaline ait atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik ısı parametreleri (Å²). Burada

$$U_{es} = \left(\frac{1}{3} \right) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i a_j a_i^* a_j^* \text{ olarak tanımlanmaktadır}$$

Atom	x	y	z	U_{es}
O1	0.88539(14)	0.42867(12)	0.90217(8)	0.0328(3)
O2	0.66420(14)	0.22680(10)	0.98007(8)	0.0318(3)
O3	-0.13105(14)	0.93302(11)	0.25963(8)	0.0309(2)
N1	0.34502(15)	0.63405(12)	0.62304(9)	0.0238(3)
N2	0.40083(15)	0.73212(11)	0.54559(9)	0.0243(3)
C1	0.48188(17)	0.58952(14)	0.69672(10)	0.0224(3)
C2	0.65384(19)	0.65712(14)	0.69348(11)	0.0252(3)
C3	0.78493(19)	0.60264(15)	0.76323(11)	0.0269(3)
C4	0.74829(18)	0.47911(14)	0.83842(10)	0.0244(3)
C5	0.57365(17)	0.41249(13)	0.84528(10)	0.0222(3)
C6	0.44116(18)	0.47053(14)	0.77361(10)	0.0226(3)
C7	0.53816(18)	0.28114(14)	0.92330(10)	0.0244(3)
C8	0.3499(2)	0.21334(15)	0.93392(12)	0.0317(3)
C9	0.26469(18)	0.77707(14)	0.47186(10)	0.0227(3)
C10	0.09962(19)	0.70585(14)	0.46899(10)	0.0241(3)
C11	-0.02801(19)	0.75999(14)	0.39703(11)	0.0261(3)
C12	0.00756(19)	0.88695(14)	0.32535(10)	0.0240(3)
C13	0.17449(19)	0.95586(14)	0.32494(11)	0.0254(3)
C14	0.30245(19)	0.90062(14)	0.39827(11)	0.0257(3)
C15	-0.0940(2)	1.05430(15)	0.17810(11)	0.0305(3)
H1	0.833(3)	0.345(3)	0.9438(19)	0.069(6)*
H8B	0.3527	0.1785	0.8541	0.048*
H15A	-0.2019	1.0758	0.1378	0.046*

EK B. Bileşik (II)’ye Ait Kristal Yapıdaki Atomların Kesirsel Koordinatları ve Eşdeğer İzotropik Isıl Parametreleri Çizelgesi

Bileşik (II) (*E*)-2-Asetil-4-(3-metilfenildiazenil)fenol (C₁₅H₁₄N₂O₂) kristaline ait atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri (Å²). Burada

$$U_{es} = \left(\frac{1}{3} \right) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i a_j a_i^* a_j^* \text{ olarak tanımlanmaktadır}$$

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U_{es}</i>
O1	1.0685(2)	0.22765(17)	0.74768(14)	0.0523(5)
O2	0.9858(2)	0.30620(17)	0.88764(12)	0.0522(5)
N1	0.6666(2)	0.59649(18)	0.51418(13)	0.0431(5)
N2	0.6655(2)	0.60844(18)	0.42943(14)	0.0435(5)
C1	0.7697(3)	0.49666(19)	0.56898(15)	0.0354(5)
C2	0.8588(3)	0.4165(2)	0.53369(15)	0.0410(5)
C3	0.9567(3)	0.3271(2)	0.59383(17)	0.0433(5)
C4	0.9690(3)	0.3160(2)	0.69197(16)	0.0385(5)
C5	0.8796(3)	0.39527(19)	0.72861(15)	0.0340(5)
C6	0.7798(2)	0.48461(19)	0.66522(14)	0.0337(5)
C7	0.8963(3)	0.3858(2)	0.83278(16)	0.0396(5)
C8	0.8087(3)	0.4746(3)	0.87272(17)	0.0506(6)
C9	0.5627(3)	0.7083(2)	0.37340(17)	0.0392(5)
C10	0.4774(3)	0.7866(2)	0.41242(16)	0.0426(5)
C11	0.3764(3)	0.8785(2)	0.35255(17)	0.0426(5)
C12	0.3654(3)	0.8882(2)	0.25587(17)	0.0447(6)
C13	0.4544(3)	0.8107(2)	0.21837(18)	0.0482(6)
C14	0.5540(3)	0.7208(2)	0.27821(17)	0.0460(6)
C15	0.2821(3)	0.9642(3)	0.39089(19)	0.0546(7)
H1	1.055(4)	0.235(3)	0.801(3)	0.076(11) [*]

EK C. Bileşik (III)'e Ait Kristal Yapıdaki Atomların Kesirsel Koordinatları ve Eşdeğer İzotropik Isıl Parametreleri Çizelgesi

Bileşik (III) (*E*)-2-Asetil-4-(4-nitrofenildiazenil)fenol (C₁₄H₁₁N₃O₄) kristaline ait atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri (Å²). Burada

$$U_{es} = \left(\frac{1}{3}\right) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i a_j^* a_i^* a_j^* \text{ olarak tanımlanmaktadır}$$

Atom	x	y	z	<i>U_{es}</i>
O1	0.34627(10)	0.05910(13)	0.67287(4)	0.0416(3)
O2	0.36331(10)	0.30588(15)	0.73962(4)	0.0444(3)
O3	0.40050(11)	1.04166(15)	0.29783(4)	0.0527(4)
O4	0.42891(9)	1.25200(13)	0.35258(4)	0.0405(3)
N1	0.37048(9)	0.61379(15)	0.53390(4)	0.0271(3)
N2	0.36939(9)	0.56230(15)	0.48915(4)	0.0286(3)
N3	0.41092(9)	1.09306(15)	0.34092(4)	0.0306(3)
C1	0.36036(10)	0.46828(18)	0.56808(5)	0.0261(3)
C2	0.34850(11)	0.28378(18)	0.55417(5)	0.0286(3)
C3	0.34245(11)	0.15142(18)	0.58953(5)	0.0306(3)
C4	0.34820(11)	0.19671(18)	0.64011(5)	0.0296(3)
C5	0.35708(10)	0.38150(17)	0.65488(5)	0.0267(3)
C6	0.36289(10)	0.51510(18)	0.61784(5)	0.0258(3)
C7	0.36178(11)	0.42896(19)	0.70829(5)	0.0305(3)
C8	0.36349(13)	0.6234(2)	0.72404(5)	0.0375(4)
C9	0.38042(10)	0.70561(17)	0.45425(5)	0.0256(3)
C10	0.39451(11)	0.88990(18)	0.46650(5)	0.0277(3)
C11	0.40518(10)	1.01720(18)	0.42950(5)	0.0274(3)
C12	0.40092(10)	0.95792(17)	0.38041(5)	0.0258(3)
C13	0.38740(10)	0.77665(17)	0.36717(5)	0.0273(3)
C14	0.37762(11)	0.65044(17)	0.40465(5)	0.0276(3)
H1	0.3531(19)	0.122(3)	0.7041(10)	0.090(8)*
H13	0.3850	0.7410	0.3340	0.033*
H14	0.3691	0.5276	0.3968	0.033*

EK D. Bileşik (IV)'e Ait Kristal Yapıdaki Atomların Kesirsel Koordinatları ve Eşdeğer İzotropik Isıl Parametreleri Çizelgesi

Bileşik (IV) (*E*)-2-Asetil-4-(4-propilfenildiazenil)fenol (C₁₇H₁₈N₂O₂) kristaline ait atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri (Å²). Burada

$$U_{es} = \left(\frac{1}{3}\right) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i a_j a_i^* a_j^* \text{ olarak tanımlanmaktadır}$$

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U_{es}</i>
O1	0.29193(6)	0.68400(12)	0.09050(6)	0.0394(2)
O2	0.17696(6)	0.83189(12)	0.17831(6)	0.0417(2)
N1	0.54198(6)	0.69549(12)	0.46134(6)	0.0276(2)
N2	0.62284(6)	0.64755(12)	0.45998(7)	0.0277(2)
C1	0.47997(7)	0.68827(14)	0.36512(8)	0.0259(2)
C2	0.39295(7)	0.75842(14)	0.35971(8)	0.0260(2)
C3	0.32686(7)	0.76156(14)	0.26806(8)	0.0264(2)
C4	0.35131(8)	0.68917(14)	0.18102(8)	0.0294(2)
C5	0.43874(8)	0.61556(15)	0.18747(8)	0.0310(2)
C6	0.50205(7)	0.61430(14)	0.27778(8)	0.0288(2)
C7	0.68461(7)	0.65000(13)	0.55708(8)	0.0253(2)
C8	0.77548(7)	0.60150(15)	0.55920(8)	0.0298(2)
C9	0.83929(7)	0.59346(15)	0.65065(8)	0.0308(2)
C10	0.81431(7)	0.63289(13)	0.74183(8)	0.0278(2)
C11	0.72316(7)	0.68491(14)	0.73804(8)	0.0290(2)
C12	0.65889(7)	0.69262(14)	0.64748(8)	0.0281(2)
C13	0.88313(8)	0.61870(15)	0.84172(8)	0.0324(3)
C14	0.23305(7)	0.83171(14)	0.26065(8)	0.0287(2)
C15	0.20412(7)	0.89982(15)	0.35253(8)	0.0319(3)
C16	0.95106(8)	0.77209(15)	0.86327(8)	0.0332(3)
C17	1.01452(8)	0.75686(16)	0.96802(8)	0.0364(3)
H1	0.2431	0.7306	0.0951	0.059*
H16A	0.9171	0.8825	0.8588	0.040*

EK E. Bileşik (V)’e Ait Kristal Yapıdaki Atomların Kesirsel Koordinatları ve Eşdeğer İzotropik Isıl Parametreleri Çizelgesi

Bileşik (V) (*E*)-2-Asetil-4-(2-florfenildiazenil)fenol (C₁₄H₁₁F₁N₂O₂) kristaline ait atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri (Å²). Burada

$$U_{eş} = \left(\frac{1}{3} \right) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i a_j a_i^* a_j^* \text{ olarak tanımlanmaktadır}$$

Atom	x	y	z	<i>U_{eş}</i>
O1a	0.23372(14)	0.24319(8)	0.48420(6)	0.0301 (2)
O2a	0.30636(15)	0.09721(7)	0.36845(6)	0.0377(2)
N1 a	0.17444(14)	0.53478(8)	0.16294(7)	0.0216(2)
N2a	0.16196(14)	0.63179(8)	0.18110(7)	0.0223(2)
F1a	0.19877(12)	0.84085(6)	0.20031(5)	0.0356(2)
C1a	0.18273(16)	0.46248(9)	0.24684(8)	0.0211(2)
C2a	0.15586(17)	0.49461(9)	0.34147(8)	0.0228(2)
C3a	0.17401(17)	0.42033(10)	0.41916(8)	0.0248(2)
C4a	0.21747(17)	0.31175(9)	0.40529(8)	0.0230(2)
C5a	0.24380(16)	0.27757(9)	0.31097(8)	0.0220(2)
C6a	0.22510(16)	0.35533(9)	0.23235(8)	0.0213(2)
C7a	0.29323(18)	0.16314(9)	0.29768(8)	0.0257(3)
C8a	0.3302(2)	0.12570(10)	0.19883(9)	0.0330(3)
C9a	0.15918(16)	0.70366(9)	0.09673(8)	0.0207(2)
C10a	0.13857(17)	0.67548(9)	0.00216(8)	0.0232(2)
C11a	0.14587(18)	0.75119(10)	-0.07505(8)	0.0258(3)
C12a	0.17078(18)	0.85670(10)	-0.05954(8)	0.0264(3)
C13a	0.18720(18)	0.88725(9)	0.03347(9)	0.0269(3)
C14a	0.18075(17)	0.81039(9)	0.10957(8)	0.0241(2)
O1b	0.65338(13)	0.75669(7)	0.01410(6)	0.0286(2)
O2b	0.68122(14)	0.90317(7)	0.12833(6)	0.0340(2)
N1b	0.68463(14)	0.46776(8)	0.33713(7)	0.0217(2)
N2b	0.70257(14)	0.37066(8)	0.31933(7)	0.0220(2)
F1b	0.79319(13)	0.16003(6)	0.29986(5)	0.0370(2)
C1b	0.67173(16)	0.53945(9)	0.25268(8)	0.0211(2)
C2b	0.65490(17)	0.50686(9)	0.15876(8)	0.0231(2)
C3b	0.64973(17)	0.58043(10)	0.08049(8)	0.0241(2)
C4b	0.65968(16)	0.68882(9)	0.09347(8)	0.0224(2)
C5b	0.67659(16)	0.72345(9)	0.18736(8)	0.0219(2)
C6b	0.68203(16)	0.64637(9)	0.26628(8)	0.0212(2)
C7b	0.69267(17)	0.83745(9)	0.19921(8)	0.0249(3)
C8b	0.7238(2)	0.87475(10)	0.29742(9)	0.0336(3)
C9b	0.71928(16)	0.29896(9)	0.40370(8)	0.0209(2)
C10b	0.69207(17)	0.32845(9)	0.49868(8)	0.0239(2)
C11b	0.71875(18)	0.25244(10)	0.57564(8)	0.0268(3)
C12b	0.76851(19)	0.14535(10)	0.56014(9)	0.0282(3)
C13b	0.79162(19)	0.11398(10)	0.46700(9)	0.0289(3)

Bileşik (V) (*E*)-2-Asetil-4-(2-florfenildiazenil)fenol (C₁₄H₁₁F₁N₂O₂) kristaline ait atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri (Å²). Burada

$$U_{\text{eş}} = \left(\frac{1}{3} \right) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i a_j^* a_i^* a_j^* \text{ olarak tanımlanmaktadır (devamı)}$$

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U_{es}</i>
C14b	0.76734(18)	0.19117(9)	0.39089(8)	0.0256(3)
H1a	0.264(3)	0.1779(18)	0.4624(15)	0.067(6)*
H12a	0.2415	0.3342	0.1697	0.026*
H1b	0.666(3)	0.8198(18)	0.0400(15)	0.068(6)*

EK F. Bileşik (VI)'ya Ait Kristal Yapıdaki Atomların Kesirsel Koordinatları ve Eşdeğer İzotropik Isıl Parametreleri Çizelgesi

Bileşik (VI) (*E*)-1-[5-(3,4-dimetilfenildiazenil)-2-hidroksifenil]etanon (C₁₆H₁₆N₂O₂) kristaline ait atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri (Å²). Burada

$$U_{es} = \left(\frac{1}{3} \right) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i a_j a_i^* a_j^* \text{ olarak tanımlanmaktadır}$$

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U_{es}</i>
O1	1.1903(3)	0.3405(2)	0.8638(2)	0.0674(6)
O2	0.9686(3)	0.2465(2)	1.0072(2)	0.0656(6)
N1	0.5843(3)	0.6408(2)	0.6180(2)	0.0449(5)
N2	0.6166(3)	0.7120(2)	0.5251(2)	0.0473(5)
C1	0.7446(3)	0.5669(2)	0.6795(2)	0.0424(6)
C2	0.9235(4)	0.5736(3)	0.6428(3)	0.0480(6)
C3	1.0685(4)	0.4979(3)	0.7046(3)	0.0522(6)
C4	1.0416(4)	0.4131(3)	0.8059(3)	0.0481(6)
C5	0.8646(3)	0.4056(2)	0.8465(2)	0.0428(6)
C6	0.7177(3)	0.4839(2)	0.7805(2)	0.0421(6)
C7	0.8372(4)	0.3166(2)	0.9542(2)	0.0476(6)
C8	0.6529(4)	0.3113(3)	1.0010(3)	0.0610(8)
C9	0.4588(3)	0.7868(2)	0.4620(2)	0.0418(6)
C10	0.2802(4)	0.7852(3)	0.4961(3)	0.0477(6)
C11	0.1390(4)	0.8609(3)	0.4255(3)	0.0520(7)
C12	0.1690(4)	0.9407(2)	0.3214(2)	0.0472(6)
C13	0.3500(4)	0.9439(2)	0.2880(2)	0.0456(6)
C14	0.4913(4)	0.8662(3)	0.3580(2)	0.0475(6)
C15	0.0093(5)	1.0223(3)	0.2477(3)	0.0656(8)
C16	0.3934(5)	1.0308(3)	0.1778(3)	0.0654(8)
H1	1.138(5)	0.287(3)	0.925(3)	0.073(10)*

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Serap YAZICI

Doğum Yeri: Samsun

Doğum Tarihi: 04.07.1981

Medeni Hali: Bekar

Bildiği Yabancı Diller: İngilizce

Eğitim Durumu:

Lise: Samsun Ondokuz Mayıs Lisesi, 1998

Lisans: Ondokuz Mayıs Üniversitesi, 2002

Yüksek Lisans: Ondokuz Mayıs Üniversitesi, 2005

Çalıştığı Kurum ve Yıl: Ondokuz Mayıs Üniversitesi 2007-...

İletişim Bilgileri: yserap@omu.edu.tr