

**HİSTAMİN İÇEREN KARIŞIK LİGANTLI
METAL BİLEŞİKLERİN SPEKTROSKOPİK,
YAPISAL VE HESAPLAMALI
YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ**

**GÖKHAN KAŞTAŞ
DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİMDALİ**

Bu doktora tez çalışması Ondokuz Mayıs Üniversitesi F427 nolu proje ile desteklenmiştir.

T. C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HİSTAMİN İÇEREN KARIŞIK LİGANTLI METAL BİLEŞİKLERİN
SPEKTROSKOPİK, YAPISAL VE HESAPLAMALI YÖNTEMLERLE
İNCELENMESİ

GÖKHAN KAŞTAŞ

DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

AKADEMİK DANIŞMAN
DOÇ. DR. HÜMEYRA PAŞAOĞLU

SAMSUN-2010

T. C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Bu çalışma jürimiz tarafından 15/10/2010 tarihinde yapılan sınav ile Fizik Anabilim Dalı'nda DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Abdülhalik KARABULUT

Üye : Prof. Dr. Ahmet BULUT

Üye : Doç. Dr. Hümeysra PAŞAOĞLU

Üye : Doç. Dr. Bünyamin KARABULUT

Üye : Doç. Dr. Zerrin HEREN

ONAY: Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

.../.../2010

Prof. Dr. Hasan GÜMÜŞ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

HİSTAMİN İÇEREN KARIŞIK LİĞANTLI METAL BİLEŞİKLERİN SPEKTROSKOPİK, YAPISAL VE HESAPLAMALI YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ

ÖZ

Bu çalışmada histaminin, tetrasiyanonikelat, oksalat ve sakkarin ile dokuz adet karışık ligantlı metal bileşikler sentezlendi. Elde edilen bileşiklerin yapısal ve manyetik özellikleri, Kırmızı-altı (IR) Spektroskopisi, Elektron Paramanyetik Rezonans Spektroskopisi (EPR) ve X-ışını Kırınımı (XRD) gibi deneysel yöntemler ile Hartree-Fock (HF) ve Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) gibi hesaplamalı yöntemlerle incelendi.

IR spektroskopi çalışmalarında, histaminin tüm bileşiklerdeki karakteristik titreşim frekansları belirlendi. Tetrasiyanonikelat ve oksalat ligantları içeren bileşiklerin titreşimsel çalışmalarında normal koordinat analiz yöntemi kullanıldı. Böylece toz olarak elde edilen bileşiklerin moleküler yapıları belirlendi. Elementel analiz, X-ışını kırınımı ve hesaplamalı yöntemlerden elde edilen sonuçlarla önerilen yapıların doğruluğu desteklendi.

EPR çalışmalarında, toz ve kristal bileşiklere paramanyetik safsızlık iyonu olarak Cu^{2+} iyonu katkılandırıldı. Toz EPR çalışmalarında *g*-çarpanı ve eşlenmemiş elektronun taban durumu, tek kristal EPR çalışmalarında ise spin-Hamiltonien parametreleri ve taban durum dalga fonksiyonu oluşturuldu.

X-ışını kırınım çalışmalarında ağırlıklı olarak histaminin bileşiklerdeki ligant davranışı, tautomerizmi, konformasyonu ile kristal paketlenmesindeki ve supramoleküler yapı oluşumundaki rolüne değinilmiştir. Sonuçlar, histaminin tüm bileşiklerde katı hal faz için rapor edilen tek tautomerik form olan $\text{N}^{\tau}-\text{H}$ tautomerisine sahip olduğunu göstermektedir. Bileşiklerde çift dişli ligant olarak metal iyonlarına bağlanan histamin *syn-clinal* yanzincir konformasyonuna sahiptir. Orta ve zayıf şiddette hidrojen bağı, $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$ ve katyon $\cdots\pi$ gibi kovalent olmayan etkileşimlere katılarak bileşiklere supramoleküler yapı özelliği kazandırmaktadır.

Hesaplamalı yöntemlerle yapılan çalışmalarda histaminin oksalat ve sakkarin bileşikler için optimize geometriler ve titreşim frekansları HF ve DFT teorileri kullanılarak elde edildi.

Anahtar Sözcükler: IR, EPR, X-ışını, Histamin, DFT, HF

INVESTIGATION OF HISTAMINE-CONTAINING MIXED-LIGAND METAL COMPOUNDS BY SPECTROSCOPIC, STRUCTURAL AND COMPUTATIONAL METHODS

ABSTRACT

In this study, nine mixed ligand metal compounds of histamine were synthesized with tetracyanonickelate, oxalate and saccharine ligands. The structural and magnetic properties of the compounds were investigated by experimental methods as Infrared Spectroscopy (IR), Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy (EPR), X-ray Diffraction (XRD), and by computational methods as Hartree-Fock (HF) and Density Functional Theory (DFT).

In IR studies, the characteristic vibrational frequencies of histamine were assigned for all compounds. Normal coordinate analysis was carried out for vibrational studies of compounds containing tetracyanonickelate and oxalate ligands. Thus, the molecular structures of powder compounds were determined. The accuracy of proposed molecular structures was supported by the results obtained from elemental analysis, X-ray diffraction analysis and computational methods.

In EPR studies, powder and single crystal compounds were doped with Cu^{2+} ions as paramagnetic impurity. In powder EPR studies, g -factor and ground state of uncoupled electron were determined. In single crystal EPR studies, spin-Hamiltonian parameters and ground state wavefunction were calculated.

In X-ray studies, histamine was investigated by considering its ligand behaviour, tautomerism, conformation as well as its role in crystal packing and supramolecular structure formation. The results show that histamine exists in the $\text{N}^{\pi}\text{-H}$ tautomeric form in the structure, which is the only tautomeric form of bidentate histamine hitherto reported for solid state structures. Histamine is coordinated to metal ions as a bidentate ligand and has *syn-clinal* side chain conformation. It plays an important role in supramolecular structure formation by participating in moderate and weak hydrogen bonds, non-covalent $\text{C-H}\cdots\pi$ and $\text{cation}\cdots\pi$ interactions.

Computational methods were used at HF and DFT theory level in performing geometry optimization and calculation of vibrational frequencies for oxalate- and saccharine-containing histamine compounds.

Keywords: IR, EPR, X-ray, Histamine, DFT, HF

TEŞEKKÜR

Doktora tez çalışmalarımın bütün aşamalarını her türlü yardım ve desteği ile takip eden, yenilikler konusunda beni her zaman destekleyen, her konuda bilgi ve tecrübesinden yararlandığım değerli hocam Doç.Dr. Hümeysra PAŞAOĞLU'na en içten duygularıyla teşekkür ederim.

Spektroskopik ve kristalografik verilerin toplanmasında yardımcı olan ve çeşitli konularda bilgilerinden faydalandığım Doç. Dr. Bünyamin KARABULUT'a ve Prof. Dr. Orhan BÜYÜKGÜNGÖR'e teşekkür ederim.

Bileşiklerin sentezlenme aşamasında sık sık bilgi ve tecrübelerine başvurduğum hocalarım Doç. Dr. Zerrin HEREN ve Yrd. Doç. Dr. İclal BULUT'a çok teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca her konuda desteğini gördüğüm Prof. Dr. Ahmet BULUT'a en derin saygılarımla teşekkürü borç bilirim.

Ders aşamasında, bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım değerli hocalarım Prof. Dr. Fevzi KÖKSAL, Prof. Dr. Recep TAPRAMAZ, Prof. Dr. Nezihe ÇALIŞKAN ve tüm Fizik Bölümü elemanlarına teşekkür ederim.

Fizik bölümünde beraber görev yaptığımız iş arkadaşlarıma yaşadığımız ve paylaştığımız güzel günler için teşekkür ederim.

Doktora eğitimim ve tüm öğrenim hayatım boyunca bana her türlü desteği sağlayan aileme teşekkür ederim.

Doktora çalışmama destek sağlayan O.M.Ü Araştırma Fonu'na ayrıca teşekkür ederim.

Gökhan KAŞTAŞ

İÇİNDEKİLER

1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	4
2.1 Hidrojen Bağları ve Hidrojen Bağlarının Sınıflandırılması	4
2.2 Kristal İstiflenmesinde Hidrojen Bağ Desenlerinin Graph Set Analizi	5
2.3 Supramoleküler Ağların Adlandırılmasında Wells ve Schläfli Notasyonları	6
2.4 KIRMIZI-ALTI (IR) SPEKTROSKOPİSİ	7
2.4.1 İki Atomlu Bir Molekülün Titreşimi	7
2.4.2 Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri	9
2.4.3 Bir Molekülün Temel Titreşim Türleri	11
2.4.4 Kırmızı-Altı Spektroskopisinde Seçim Kuralları	13
2.4.5 Metal-Histamin-Tetrasiyanonikelat Bileşiklerinde Tetrasiyanonikel(II) Grubunun Kırmızı-altı Aktifliği	14
2.4.6 Metal-Histamin-Oksalat Bileşiklerinde Oksalat(II) İyonunun Kırmızı-altı Aktifliği	19
2.5 ELEKTRON PARAMANYETİK REZONANS SPEKTROSKOPİSİ	21
2.5.1 Spin Hamiltonieni	23
2.5.2 Elektron-Zeeman, Spin-Yörünge Etkileşmesi ve g -faktörü	24
2.5.3 Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi	27
2.5.4 Site Sayıları ve Kristal Simetrileri	30
2.6 X-IŞINLARININ BİR KRİSTALDEN KIRINIMI	32
2.6.1 Yapı Çarpanı ve Faz	35
2.6.2 Elektron Yoğunluğu Fonksiyonu ve Fourier Sentezi	37
2.6.3 Kristal Yapı Arıtımı	38
2.6.4 Yapı Arıtımında Doğruluk Kriterleri	39
2.7 HESAPLAMALI YÖNTEMLER	41
2.7.1 Hartree-Fock (HF) Öz-Uyumlu Alan Yöntemi	41
2.7.2 Yoğunluk Fonsiyonel Teorisi (DFT)	48
2.7.3 Baz Setleri	51
3. MATERYAL VE METOD	54
3.1 Kullanılan Kimyasal Malzemeler	54
3.2 Metal-Histamin-Tetrasiyanonikel Bileşiklerinin Sentezi	54

3.3.	Metal-Histamin-Oksalat Bileşiklerinin Sentezi	55
3.4.	[Ni(His) ₂ (Sac) ₂] ve [Cd(His) ₂ (Sac) ₂] Bileşiklerinin Sentezi	56
3.5.	Kırmızı-altı (IR) Spektroskopi Deneyleri	57
3.6.	EPR Spektroskopisi Deneyleri ve Spektrumların Çözümlemesi	59
3.7.	X-ışını Kırınım Deneyleri ve Verilerin Değerlendirilmesi	61
3.8.	Gaussian 03W ve Gauss View 3.0	62
4.	BULGULAR VE TARTIŞMA	63
4.1.	Metal-Histamin-Tetrasiyanonikelat Bileşiklerine Ait Çalışmalar	63
4.1.1.	[Cu(His) ₂][Ni(CN) ₄] Bileşiğinin Kristal Yapı Tayini	63
4.1.2.	Metal-Histamin-Tetrasiyanonikelat Bileşiklerinin IR Spektroskopi Çalışmaları	70
4.1.3.	[Cu(His) ₂][Ni(CN) ₄] ve Cu ²⁺ Katkılı [Cd(His)Ni(CN) ₄] _n Bileşiklerinin EPR Çalışmaları	79
4.2.	Metal-Histamin-Oksalat Bileşiklerine Ait Çalışmalar	81
4.2.1.	[Cu(His)(Ox)(H ₂ O)] Bileşiğinin Kristal Yapı Tayini	81
4.2.2.	Metal-Histamin-Oksalat Bileşiklerinin IR Spektroskopi Çalışmaları	85
4.2.3.	Metal-Histamin-Oksalat Bileşiklerinin Hesaplamalı Yöntemlerle İncelenmesi	95
4.2.4.	[Cu(His)(Ox)(H ₂ O)] Bileşiği ile Cu ²⁺ Katkılı [Zn(His)(Ox)(H ₂ O)] ve [Cd(His)(Ox)(H ₂ O) ₂] Bileşiklerinin EPR Çalışmaları	105
4.3.	Metal-Histamin-Sakkarinat Bileşiklerine Ait Çalışmalar	110
4.3.1.	[Ni(His) ₂ (Sac) ₂] ve [Cd(His) ₂ (Sac) ₂] Bileşiklerinin Kristal Yapı Tayinleri	110
4.3.2.	Metal-Histamin-Sakkarinat Bileşiklerinin IR Spektroskopi Çalışması	118
4.3.3.	[Ni(His) ₂ (Sac) ₂] ve [Cd(His) ₂ (Sac) ₂] Bileşiklerinin Hesaplamalı Yöntemlerle İncelenmesi	123
4.3.4.	Cu ²⁺ Katkılı [Cd(His) ₂ (Sac) ₂] Bileşiğinin EPR Çalışmaları	135
5.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER	142
5.1.	Sonuçlar	142
5.2.	Öneriler	144
6.	KAYNAKLAR	145
7.	ÖZGEÇMİŞ	154

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	Histaminin a) N^{τ} ve b) N^{π} tautomerleri, c) <i>trans</i> ve b) <i>gauche</i> konformasyonları	1
Şekil 1.2.	Histaminin a) monokatyonik ve b) dikatyonik formları	2
Şekil 2.1.	Kristal paketlenmelerinde görülebilecek bazı hidrojen bağ desenlerinin Graph Set gösterimi	5
Şekil 2.2.	Yaygın olarak görülen iki boyutlu ağlar	6
Şekil 2.3.	İki atomlu bir molekülün potansiyel enerji eğrisi	8
Şekil 2.4.	Çok atomlu bir molekülde gözlenebilecek temel titreşim türleri	12
Şekil 2.5.	Tetrasiyanonikelat anyonunun, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, a) serbest ve b) dört dişli ligant durumları	14
Şekil 2.6.	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ iyonunun a) <i>trans-köprü</i> (D_{2h}) ve b) <i>cis-köprü</i> (C_{2v}) konumları	17
Şekil 2.7.	$[\text{C}_2\text{O}_4]^{2-}$ anyonunun en çok görülen a) dört-dişli ligant (D_{2h}) ve b) iki-dişli ligant (C_{2v}) durumları	19
Şekil 2.8.	Serbest elektronun manyetik alan içinde enerji düzeylerinin yarılması (Zeeman yarılması), rezonans koşulu sağlandığında soğurma sinyali ve soğurma sinyalinin birinci türev eğrisi	22
Şekil 2.9.	Bir kristalin atomik düzlemlerinden X-ışınlarının yansması	32
Şekil 2.10.	Gelen ve saçılan X-ışınlarının faz ilişkisi	33
Şekil 2.11.	Ewald küresi ve ters örgü noktalarının temsili şekli	34
Şekil 2.12.	Üç atomlu bir yapı için yapı çarpanlarının vektörel faz diyagramı	35
Şekil 2.13.	STO ve s-tipi Gaussian obitalinin çekirdekdeki durumları.	52
Şekil 3.1.	Bruker Vertex 80v FT/IR spektrometresinin optik yol diyagramı	58
Şekil 3.2.	Genel bir FT/IR spektrometresinin şematik gösterimi	58
Şekil 3.3.	İnterferometrenin genel yapısı	58
Şekil 3.4.	EPR spektrometresinin blok şeması	60
Şekil 4.1.	$[\text{Cu}(\text{His})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]$ bileşiğinin moleküler yapısı	65
Şekil 4.2.	$[\text{Cu}(\text{His})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]$ bileşiğinde histamin yan zinciri ile siyano grupları arasında oluşan hidrojen bağlarının (100) düzleminde oluşturduğu $R_3^3(12)$ sintonları ve bal peteği biçimli iki-boyutlu supramoleküler ağ	65
Şekil 4.3.	$[\text{Cu}(\text{His})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]$ bileşiğinde anyonik ve katyonik birimlerin <i>bc</i> düzleminde oluşturduğu iki-düğümlü (4,4) supramoleküler ağın şematik görünümü	66

Şekil 4.4.	Birbirine komşu supramoleküler tabakaların histaminin imidazol grubu üzerinden birbirine bağlanması	66
Şekil 4.5.	$[\text{Cu}(\text{His})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]$ bileşiğinde $(4^{12}.6^6)$ topolojisine sahip 6-ilişkili ağın görünümü	67
Şekil 4.6.	Histamin imidazol halkası ile $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ arasında meydana gelen $\text{Ni}(\text{II})\cdots\pi$ etkileşimleri	67
Şekil 4.7.	$\text{C}-\text{H}\cdots\pi$ etkileşimleriyle $[\text{Cu}(\text{His})_2]^{2+}$ katyonik birimlerinin histamin molekülleri üzerinden bağlanması, $[100]$ doğrultusu boyunca $C(6)$ zincirleri ve $R_2^2(10)$ sintonlarından meydana gelen şerit yapı.	68
Şekil 4.8.	$[\text{Cu}(\text{His})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]$ bileşiğinin (mavi) ve serbest histaminin (kırmızı) KBr ile kaydedilen IR spektrumları	73
Şekil 4.9.	$[\text{Ni}(\text{His})_2\text{Ni}(\text{CN})_4]_n$ bileşiğinin (mavi) ve histaminin (kırmızı) KBr ile kaydedilen IR spektrumları	74
Şekil 4.10.	$[\text{Cd}(\text{His})\text{Ni}(\text{CN})_4]_n$ bileşiğinin (mavi) ve serbest histaminin (kırmızı) KBr ile kaydedilen IR spektrumları	75
Şekil 4.11.	Potasyumtetraasiyanonikelatdihidrat'ın, $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, IR spektrumu	77
Şekil 4.12.	$[\text{Ni}(\text{His})_2\text{Ni}(\text{CN})_4]_n$ bileşiği için öngörülen moleküler yapı	78
Şekil 4.13.	a) $[\text{Cd}(\text{His})_2\text{Ni}(\text{CN})_4]_n$ ve b) $[\text{Cd}(\text{His})\text{Ni}(\text{CN})_4]_n$ bileşikleri için öngörülen moleküler yapılar	78
Şekil 4.14.	$[\text{Cu}(\text{His})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]$ bileşiğinin oda sıcaklığında kaydedilen toz EPR spektrumu	80
Şekil 4.15.	Cu^{2+} katkılı $[\text{Cd}(\text{His})_2\text{Ni}(\text{CN})_4]_n$ toz bileşiğinin oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu	80
Şekil 4.16.	$[\text{Cu}(\text{His})(\text{Ox})(\text{H}_2\text{O})]$ bileşiğinin moleküler yapısı	81
Şekil 4.17.	$[\text{Cu}(\text{His})(\text{Ox})(\text{H}_2\text{O})]$ bileşiğinde merkezi-simetrik $R_4^2(8)$ halka desenlerinin (001) düzleminde oluşturduğu iki-boyutlu ağ	83
Şekil 4.18.	$[\text{Cu}(\text{His})(\text{Ox})(\text{H}_2\text{O})]$ bileşiğinde imidazol grubunun $[001]$ doğrultusu boyunca oluşturduğu $C(8)$ zincir yapısı	83
Şekil 4.19.	$[\text{Cu}(\text{His})(\text{Ox})(\text{H}_2\text{O})]$ bileşiğinin (mavi) ve serbest histaminin (kırmızı) KBr ile kaydedilen IR spektrumları	88
Şekil 4.20.	$[\text{Cd}(\text{His})(\text{Ox})(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğinin (mavi) ve serbest histaminin (kırmızı) KBr ile kaydedilen IR spektrumları	89

Şekil 4.21. [Zn(His)(Ox)(H ₂ O)] (ya da [Zn(His)(Ox)]·(H ₂ O)) bileşiğinin (mavi) ve serbest histaminin (kırmızı) KBr ile kaydedilen IR spektrumları	90
Şekil 4.22. [Co(His)(Ox)(H ₂ O)] bileşiğinin (mavi) ve serbest histaminin (kırmızı) KBr ile kaydedilen IR spektrumları	91
Şekil 4.23. Sodyum Oksalat'ın, Na ₂ (C ₂ O ₄), IR spektrumu	94
Şekil 4.24. Metal-Histamin-Oksalat bileşikler için öngörülen moleküler yapılar	94
Şekil 4.25. [Cu(His)(Ox)(H ₂ O)] bileşiğinin (a) DFT ve (b) X-ışını kırınım geometrisi	96
Şekil 4.26. [Cu(His)(Ox)(H ₂ O)] bileşiğinde, XRD (mavi) ve DFT (kırmızı) geometrilerinin üst üste çizimi	96
Şekil 4.27. (a) [Cd(His)(Ox)(H ₂ O) ₂], (b) [Zn(His)(Ox)(H ₂ O)], (c) [Zn(His)(Ox)]·(H ₂ O) ve (d) [Co(His)(Ox)(H ₂ O)] bileşiklerinin DFT ile elde edilen optimize geometrileri	96
Şekil 4.28. [Cu(His)(Ox)(H ₂ O)] bileşiğinde hesaplanan (DFT) titreşim frekanslarının (cm ⁻¹) deneysel değerlerle uyum grafiği	100
Şekil 4.29. [Cu(His)(Ox)(H ₂ O)] bileşiğinin IR (siyah) ve DFT (kırmızı) spektrumları	100
Şekil 4.30. [Cd(His)(Ox)(H ₂ O) ₂] bileşiğinde hesaplanan (DFT) titreşim değerlerinin (cm ⁻¹) deneysel değerlerle (IR) uyum grafiği	101
Şekil 4.31. [Cd(His)(Ox)(H ₂ O) ₂] bileşiğinin IR (siyah) ve DFT (kırmızı) spektrumları	101
Şekil 4.32. [Zn(His)(Ox)(H ₂ O)] formülü ile verilen DFT geometrisinde titreşim değerlerinin deneysel değerlerle (IR) uyum grafiği	102
Şekil 4.33. [Zn(His)(Ox)(H ₂ O)] formülü ile verilen yapı için IR (siyah) ve DFT (kırmızı) spektrumları	102
Şekil 4.34. [Zn(His)(Ox)]·(H ₂ O) formülü ile verilen DFT geometrisinde titreşim değerlerinin deneysel değerlerle (IR) uyum grafiği	103
Şekil 4.35. [Zn(His)(Ox)]·(H ₂ O) formülü ile verilen yapı için IR (siyah) ve DFT (kırmızı) spektrumları	103
Şekil 4.36. [Co(His)(Ox)(H ₂ O)] bileşiğinde hesaplanan (DFT) titreşim frekanslarının deneysel değerlerle (IR) uyum grafiği	104
Şekil 4.37. [Co(His)(Ox)(H ₂ O)] bileşiğinin IR (siyah) ve DFT (kırmızı) spektrumları	104

Şekil 4.38. [Cu(His)(Ox)(H ₂ O)] tek kristalinin manyetik alan ba^* düzleminde a^* eksenile a) 100°, b) 110° ve c) 120° açı yaptığı durumdaki EPR spektrumları	105
Şekil 4.39. [Cu(His)(Ox)(H ₂ O)] tek kristalinin EPR spektrumunda çizgi konumlarının birbirine dik üç düzlemde yönelime bağlı değişimleri	106
Şekil 4.40. [Cu(His)(Ox)(H ₂ O)] bileşiğinin oda sıcaklığındaki toz EPR spektrumu	108
Şekil 4.41. Cu ²⁺ katkılı [Zn(His)(Ox)(H ₂ O)] bileşiğinin oda sıcaklığındaki toz EPR spektrumu	109
Şekil 4.42. Cu ²⁺ katkılı [Cd(His)(Ox)(H ₂ O) ₂] bileşiğinin oda sıcaklığında kaydedilen toz EPR spektrumu	109
Şekil 4.43. [Ni(His) ₂ (Sac) ₂] bileşiğinin moleküler yapısı	110
Şekil 4.44. [Ni(His) ₂ (Sac) ₂] bileşiğinde N–H···O tiği hidrojen bağlarının [110] doğrultusu boyunca oluşturduğu zincir yapı	113
Şekil 4.45. [Cd(His) ₂ (Sac) ₂] bileşiğinin moleküler yapısı	114
Şekil 4.46. [Cd(His) ₂ (Sac) ₂] bileşiğinin kristal paketlenmesinde merkezi-simetrik $R_2^2(4)$ halkaları	116
Şekil 4.47. [Cd(His) ₂ (Sac) ₂] bileşiğinin kristal paketlenmesinde merkezi-simetrik $R_2^2(16)$ halkaları	116
Şekil 4.48. [Cd(His) ₂ (Sac) ₂] bileşiğinde hidrojen bağlarıyla oluşan iki boyutlu (4 ⁴ .6 ⁴) supramoleküler ağı	116
Şekil 4.49. Sodyum sakkarinat hidrat'ın, Na(Sac)·H ₂ O, IR spektrumu	119
Şekil 4.50. [Ni(His) ₂ (Sac) ₂] bileşiğinin IR spektrumu	120
Şekil 4.51. [Cd(His) ₂ (Sac) ₂] bileşiğinin IR spektrumu	120
Şekil 4.52. [Ni(His) ₂ (Sac) ₂] bileşiğinin (a) DFT, (b) HF teori seviyesindeki optimize geometrileri ve (c) X-ışını kırınım geometrisi	124
Şekil 4.53. [Ni(His) ₂ (Sac) ₂] bileşiği için a) XRD (mavi)-HF (kırmızı) ve b) XRD (mavi)-DFT (kırmızı) geometrilerinin üst üste çizimi	124
Şekil 4.54. [Ni(His) ₂ (Sac) ₂] bileşiğinde hesaplanan (DFT ve HF) titreşim değerlerinin (cm ⁻¹) deneysel değerlerle uyum grafiği	128
Şekil 4.55. [Ni(His) ₂ (Sac) ₂] bileşiğinin IR (siyah) ve DFT (kırmızı) spektrumları	128
Şekil 4.56. [Cd(His) ₂ (Sac) ₂] bileşiğinin (a) DFT, (b) HF teori seviyesindeki optimize geometrileri ve (c) X-ışını kırınım geometrisi	130

- Şekil 4.57.** $[\text{Cd}(\text{His})_2(\text{Sac})_2]$ bileşiğinde a) XRD (mavi)-HF (kırmızı) ve 130
b) XRD (mavi)-DFT (kırmızı) geometrilerinin üst üste çizimi
- Şekil 4.58.** $[\text{Cd}(\text{His})_2(\text{Sac})_2]$ bileşiğinde hesaplanan titreşim değerlerinin 134
(cm^{-1}) deneysel değerlerle uyum grafiği
- Şekil 4.59.** $[\text{Cd}(\text{His})_2(\text{Sac})_2]$ bileşiğinin IR (siyah) ve DFT/B3LYP (kırmızı) 134
sonuçları
- Şekil 4.60.** Cu^{2+} katkılı $[\text{Cd}(\text{His})_2(\text{Sac})_2]$ tek kristalinin EPR spektrumuna ait 138
çizgi konumlarının birbirine dik üç düzlemde yönelime bağlı
değişimleri
- Şekil 4.61.** Cu^{2+} katkılı $[\text{Cd}(\text{His})_2(\text{Sac})_2]$ tek kristalinin manyetik alan ca^* 138
düzleminde a^* eksenine 40° açı yaptığı durumdaki EPR
spektrumu
- Şekil 4.62.** Cu^{2+} katkılı $[\text{Cd}(\text{His})_2(\text{Sac})_2]$ tek kristalinin manyetik alan a^*b 139
düzleminde b eksenine a) 110° , b) 90° ve c) 80° açı yaptığı
durumdaki EPR spektrumları
- Şekil 4.63.** Cu^{2+} katkılı $[\text{Cd}(\text{His})_2(\text{Sac})_2]$ bileşiğinin oda sıcaklığındaki EPR 140
spektrumu

ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge 2.1.	Kuvvetli, orta ve zayıf şiddetli hidrojen bağlarının bazı özellikleri	4
Çizelge 2.2.	Kırmızı-altı bölgeleri ve karşılık gelen aralıklar	7
Çizelge 2.3.	D_{4h} nokta grubunun karakter tablosu ve $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ iyonu için toplam serbestlik derecesinin indirgenebilir ve indirgenemez temsilleri	15
Çizelge 2.4.	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ iyonu için titreşim kiplerinin indirgenebilir gösterimleri	16
Çizelge 2.5.	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ iyonunun temel titreşimleri, titreşimlerin simetri türlerine dağılımları ve aktiflikleri	16
Çizelge 2.6.	D_{2h} nokta grubu için $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ iyonunda toplam serbestlik derecesi, titreşim serbestlik derecesi ve $\nu(\text{CN})$ bağ gerilmesinin indirgenebilir ve indirgenemez gösterimleri	18
Çizelge 2.7.	C_{2v} nokta grubu için $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ iyonunda toplam serbestlik derecesi, titreşim serbestlik derecesi ve $\nu(\text{CN})$ bağ gerilmesinin indirgenebilir ve indirgenemez gösterimleri.	18
Çizelge 2.8.	D_{2h} nokta grubu için $[\text{C}_2\text{O}_4]^{2-}$ iyonunda toplam serbestlik derecesi, titreşim serbestlik derecesi ve $\nu(\text{CO})$ bağ gerilmesinin indirgenebilir gösterimleri.	20
Çizelge 2.9.	C_{2v} nokta grubu için $[\text{C}_2\text{O}_4]^{2-}$ iyonunda toplam serbestlik derecesi, titreşim serbestlik derecesi ve $\nu(\text{CO})$ bağ gerilmesinin indirgenebilir gösterimleri	20
Çizelge 2.10.	Ölçümlerde esas alınan x , y , z eksen sisteminde ölçülen g -çarpanının her üç dik düzlemdeki yön kosinüslerine bağlı ifadeleri	26
Çizelge 2.11.	Seçilen deneysel eksen sistemine göre $A^2(\theta)$ fonksiyonlarının yön kosinüslerine bağlı ifadeleri	29
Çizelge 2.12.	Çeşitli kristal sistemlerinde gözlenebilecek site sayıları	31
Çizelge 3.1.	Bileşiklerin sentezinde kullanılan ligantlar ve fiziksel özellikleri	54
Çizelge 3.2.	Metal-Histamin-Tetrasiyanonikelat bileşiklerinin elementel analiz sonuçları	55
Çizelge 3.3.	Metal-Histamin-Oksalat bileşiklerinin elementel analiz sonuçları	56
Çizelge 4.1.	$[\text{Cu}(\text{His})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]$ bileşiğinde bağ geometrisi ve kovalent olmayan etkileşimler	68
Çizelge 4.2.	$[\text{Cu}(\text{His})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]$ bileşiğine ait kristalografik veriler ve yapı artım parametreleri	69

Çizelge 4.3.	Metal-Histamin-Tetrasiyanonikelat bileşiklerinde histaminin bazı karakteristik titreşim pikleri ve literatür değerleri	76
Çizelge 4.4.	$[\text{Cu}(\text{His})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]$ bileşiğinde $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ grubuna ait temel titreşimler (cm^{-1}) ve literatür değerleri	77
Çizelge 4.5.	$[\text{Cu}(\text{His})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]$ ve Cu^{2+} katkılı $[\text{Cd}(\text{His})_2\text{Ni}(\text{CN})_4]_n$ bileşiklerinin toz EPR toz spektrumlarından elde edilen g ve A değerleri	79
Çizelge 4.6.	$[\text{Cu}(\text{His})(\text{Ox})(\text{H}_2\text{O})]$ bileşiğinde bağ geometrisi, hidrojen bağları ve $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$ etkileşimleri.	82
Çizelge 4.7.	$[\text{Cu}(\text{His})(\text{Ox})(\text{H}_2\text{O})]$ bileşiğine ait kristalografik veriler ve yapı arıtım parametreleri	84
Çizelge 4.8.	$[\text{Cu}(\text{His})(\text{Ox})(\text{H}_2\text{O})]$ (1), $[\text{Cd}(\text{His})(\text{Ox})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (2), $[\text{Zn}(\text{His})(\text{Ox})(\text{H}_2\text{O})]$ (3), $[\text{Zn}(\text{His})(\text{Ox})]\cdot(\text{H}_2\text{O})$ (4) ve $[\text{Co}(\text{His})(\text{Ox})(\text{H}_2\text{O})]$ (5) bileşiklerinde histaminin karakteristik titreşim pikleri ve literatür değerleri	92
Çizelge 4.9.	$[\text{Cu}(\text{His})(\text{Ox})(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Zn}(\text{His})(\text{Ox})(\text{H}_2\text{O})]$ (ya da $[\text{Zn}(\text{His})(\text{Ox})]\cdot(\text{H}_2\text{O})$), $[\text{Co}(\text{His})(\text{Ox})(\text{H}_2\text{O})]$ ve $[\text{Cd}(\text{His})(\text{Ox})(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiklerinde oksalat anyonuna, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ait temel titreşimler (cm^{-1}) ve literatür değerleri	93
Çizelge 4.10.	$[\text{Cu}(\text{His})(\text{Ox})(\text{H}_2\text{O})]$ bileşiğinin X-ışını kırınımı (XRD) verileri; tek kristal $[\text{Cu}(\text{His})(\text{Ox})(\text{H}_2\text{O})]$ (1), toz $[\text{Cd}(\text{His})(\text{Ox})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (2), $[\text{Zn}(\text{His})(\text{Ox})(\text{H}_2\text{O})]$ (3), $[\text{Zn}(\text{His})(\text{Ox})]\cdot(\text{H}_2\text{O})$ (4) ve $[\text{Co}(\text{His})(\text{Ox})(\text{H}_2\text{O})]$ (5) bileşiklerinin DFT teori düzeyindeki geometrik parametreleri	97
Çizelge 4.11.	Tek kristal $[\text{Cu}(\text{His})(\text{Ox})(\text{H}_2\text{O})]$ (1), toz $[\text{Cd}(\text{His})(\text{Ox})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (2), $[\text{Zn}(\text{His})(\text{Ox})(\text{H}_2\text{O})]$ (3), $[\text{Zn}(\text{His})(\text{Ox})]\cdot(\text{H}_2\text{O})$ (4) ve $[\text{Co}(\text{His})(\text{Ox})(\text{H}_2\text{O})]$ (5) bileşiklerinin deneysel (IR) ve hesaplamalı yöntemle (DFT) elde edilen titreşim dalga sayıları	99
Çizelge 4.12.	$[\text{Cu}(\text{His})(\text{Ox})(\text{H}_2\text{O})]$ tek kristalinin g tensörü, esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri	107
Çizelge 4.13.	$[\text{Cu}(\text{His})(\text{Ox})(\text{H}_2\text{O})]$ bileşiği ile Cu^{2+} katkılı $[\text{Zn}(\text{His})(\text{Ox})(\text{H}_2\text{O})]$ ve $[\text{Cd}(\text{His})(\text{Ox})(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiklerinin EPR spektrumlarından elde edilen g ve A değerleri	108
Çizelge 4.14.	$[\text{Ni}(\text{His})_2(\text{Sac})_2]$ bileşiğinde seçili bağ uzunlukları ve bağ açıları	111
Çizelge 4.15.	$[\text{Ni}(\text{His})_2(\text{Sac})_2]$ bileşiğinde hidrojen bağ geometrisi	111
Çizelge 4.16.	$[\text{Ni}(\text{His})_2(\text{Sac})_2]$ bileşiğine ait kristalografik veriler ve yapı arıtım parametreleri	112
Çizelge 4.17.	$[\text{Cd}(\text{His})_2(\text{Sac})_2]$ bileşiğinde seçili bağ uzunlukları ve bağ açıları	115

Çizelge 4.18. $[\text{Cd}(\text{His})_2(\text{Sac})_2]$ bileşiğinde hidrojen bağ geometrisi	115
Çizelge 4.19. $[\text{Cd}(\text{His})_2(\text{Sac})_2]$ bileşiğine ait kristalografik veriler ve yapı arıtım parametreleri	117
Çizelge 4.20. $[\text{Ni}(\text{His})_2(\text{Sac})_2]$ ve $[\text{Cd}(\text{His})_2(\text{Sac})_2]$ bileşiklerinde histamine ait karakteristik IR titreşimleri ve literatür değerleri	121
Çizelge 4.21. $[\text{Ni}(\text{His})_2(\text{Sac})_2]$ ve $[\text{Cd}(\text{His})_2(\text{Sac})_2]$ bileşiklerinde sakkarin ligantına ait karakteristik IR titreşimleri ve literatür değerleri	122
Çizelge 4.22. $[\text{Ni}(\text{His})_2(\text{Sac})_2]$ bileşiğinin X-ışını kırınım geometrisi, HF ve DFT yöntemleriyle hesaplanan geometrik parametreleri	125
Çizelge 4.23. $[\text{Ni}(\text{His})_2(\text{Sac})_2]$ bileşiğine ait karakteristik titreşim piklerinin deneysel (IR) ve hesaplamalı yöntemlerden elde (DFT ve HF) edilen sonuçları	127
Çizelge 4.24. $[\text{Cd}(\text{His})_2(\text{Sac})_2]$ bileşiğinin X-ışını kırınımı, HF ve DFT hesaplamalarından elde edilen bazı geometrik parametreleri	131
Çizelge 4.25. $[\text{Cd}(\text{His})_2(\text{Sac})_2]$ bileşiğine ait karakteristik titreşim piklerinin deneysel (IR) ve hesaplamalı yöntem (DFT) sonuçları	133
Çizelge 4.26. Cu^{2+} katkılı $[\text{Cd}(\text{His})_2(\text{Sac})_2]$ tek kristali için g ve A tensörlerinin esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri	140
Çizelge 4.27. Farklı çevrelerde gözlenen Cu^{2+} taban durum dalga fonksiyonunun parametreleri	141

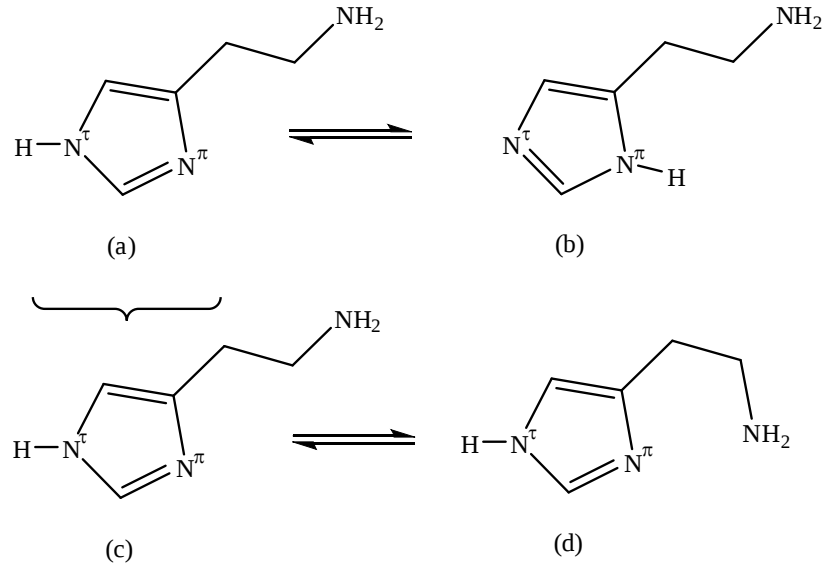
SİMGE VE KISALTMALAR LİSTESİ

χ_e	Anharmoniklik sabiti
f	Atomik yapı faktörü
β	Bohr manyetonu
I	Çekirdek spini
H	Durgun manyetik alan
EPR	Elektron paramanyetik rezonans
S	Elektron spini
κ	Fermi temas terimi
$\mathcal{H}$	Hamiltonien
HF	Hartree-Fock
His	Histamin
Γ	İndirgenemez temsil
IR	Kırmızı-altı (Infrared)
μ	Manyetik moment
Ox	Oksalat
Sac	Sakkarin
g_e	Serbest elektron g faktörü
D_e	Spektroskopik ayrışma enerjisi
g	Spektroskopik yarıлма faktörü
λ	Spin yörünge çiftlenim sabiti
$\mathbf{G}$	Ters örgü vektörü
XRD	X-ışını Kırınımı (X-ray Diffraction)
F	Yapı faktörü
DFT	Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi

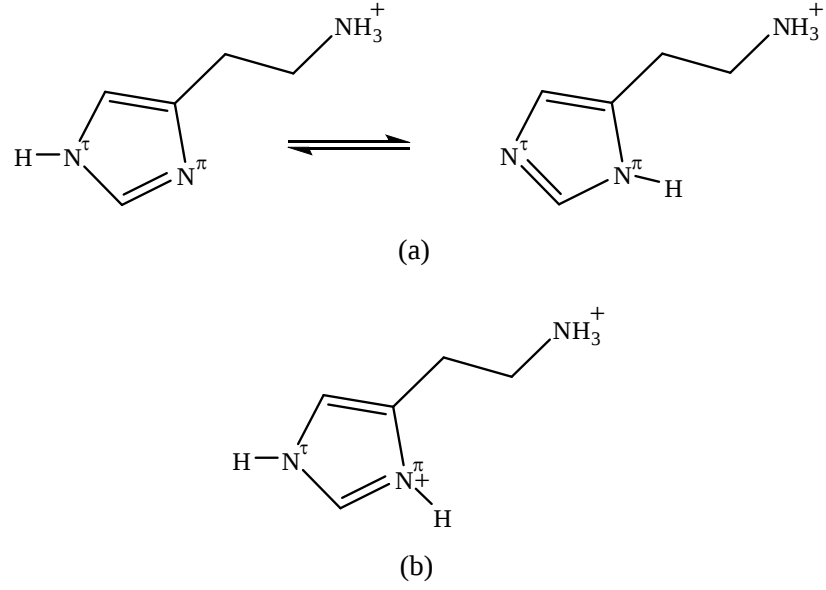
1. GİRİŞ

Bitki, hayvan ve insanların yaşamsal süreçlerinde vücut tarafından üretilen, amin grubu içeren maddeler biyojenik amin olarak adlandırılırlar. Histamin biyojenik bir amindir ve L-histidinin enzimatik dekarboksilasyonu ile elde edilmektedir (Collado ve ark., 2000). Histamin, sinir taşıyıcısı (neurotransmitter) olarak merkezi sinir sisteminde etkin bir role sahiptir (Schwartz ve ark., 1991). Alerjik reaksiyonlarla doğrudan ilişkisi vardır (Bachert, 1998). İnsan vücudunda düz kasların kasılması, ter bezlerinin uyarılması, midede sindirim salgılarının salgılanması, küçük dolaşımın, vücut ısısının, atardamar kan basıncının ve uyku düzeninin ayarlanması gibi önemli biyolojik fonksiyonlara sahiptir. (Cooper ve ark., 1990; Schwartz ve ark., 1991; Collado ve Ramírez, 1999).

Histamin, [4(5)-(2-aminoetil)imidazol], yapısal olarak aminoetil yan zinciri ve imidazol halkasından meydana gelmektedir. N^{τ} -H ve N^{π} -H olmak üzere iki tautomerik formu, *trans* ve *gauche* olmak üzere iki farklı konformasyonu vardır (Şekil 1.1). Ayrıca, yan zincir ve imidazol grupları üzerinden proton kazanarak kolayca monokasyon ve dikasyon formuna dönüşebilmektedir (Şekil 1.2).



Şekil 1.1. Histaminin a) N^{τ} -H ve b) N^{π} -H tautomerleri, c) *trans* ve d) *gauche* konformasyonları.



Şekil 1.2. Histaminin a) monokatyonik ve b) dikatyonik formları.

Histaminde ortamın pH değerine bağlı olarak oluşan bu farklı iyonik ve tautomerik formların farklı biyolojik aktivitelere sahip olduğu bilinmektedir (Collado ve Ramírez, 1999). Bu nedenle, histaminin farklı türlerine ait yapısal özelliklerin bilinmesi biyolojik rolünün anlaşılmasında önem teşkil etmektedir. Ancak, yapılan çalışmalar neticesinde moleküler yapı-biyolojik aktivite ilişkisi tam olarak anlaşılmış değildir. Bunun nedeni, histaminin farklı protonlanma, tautomeri ve konformasyon durumlarına sahip karmaşık bir sistem olmasından ötürü moleküler yapı hakkındaki çalışmaların güçlüğüdür (Raczyńska ve ark., 2001). Örneğin, sıvı fazda histaminin konformasyonu üzerine literatürde çok sayıda Kırmızı-altı (IR), Raman ve Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) çalışması olmasına karşın ortak bir sonuca varılamamıştır (Casy ve ark., 1970; Ham ve ark., 1973; Ganellin ve ark., 1973; Byrn ve ark., 1976; Reynolds ve Tzeng, 1977; Wasylshen ve Tomilinson, 1977; Kovalainen ve ark., 1999; Collado ve ark., 2000). Gaz fazında farklı konformasyonlar için gerçekleştirilen *ab initio* hesaplamalarında bile serbest histaminin deneysel sonuçlarına uygun değerler elde edilememiştir (Vogelsanger ve ark., 1991; Godfrey ve Brown, 1998). Sadece katı fazdaki histamin türlerinin yapısı anlaşılabilmiştir (Bonnet ve Ibers, 1973; Prout ve ark., 1974).

Yapılan çalışmalara göre, histaminin biyolojik olarak aktif bileşiklerinin çoğu aminoetil yan zincirine ait azot atomu, aromatik halkanın tersiyer azot atomu ve bir polar merkez üzerinden 6-üyeli halkanın meydana geldiği bileşiklerdir (Bonnet ve Ibers, 1973). Bu anlamda, Ni(II), Co(II) ve özellikle Cu(II) gibi geçiş metal iyonları histamin ve anti-histamin aktivitesinde önemli rol oynamaktadır (Berthon ve Kayali, 1982). Diğer taraftan, metal iyonlarının, histamininin salgılanması, farmakolojik etkisi ve plazma konsantrasyonu ile ilişkili olduğu da bilinmektedir (Kazimierczak ve Maslinski, 1974; Marone ve ark., 1981; Berthon ve ark., 1987). Özellikle Zn(II) iyonu histaminin salgılanma sürecince Ca(II) ile rekabete girerek engelleyici bir rol oynamaktadır (Marone ve ark., 1981). Histamin ayrıca metalloproteinlerin ve metal-protein komplekslerinin aktif bölgelerinin önemli bir kısmını oluşturmaktadır (Wojtczak ve ark., 1987).

Bu çalışmada, histaminin farklı metal ve çevrelerdeki kompleksleşme, tautomerik form, konformasyon ve protonasyon durumlarını görebilmek; oluşan bileşiklerin yapısal kararlılığında histaminin rolünü incelemek amacıyla tetraşiyanonikelat, oksalat ve sakkarin ile dokuz adet karışık ligantlı metal bileşikleri sentezlendi. Elde edilen bileşiklerin yapısal ve manyetik özellikleri, Kırmızı-altı (IR) Spektroskopisi, Elektron Pramanyetik Rezonans Spektroskopisi (EPR) ve X-ışını Kırınımı (XRD) gibi deneysel yöntemler ile Hartree-Fock (HF) ve Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) gibi hesaplamalı yöntemlerle incelendi.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Hidrojen Bağları ve Hidrojen Bağlarının Sınıflandırılması

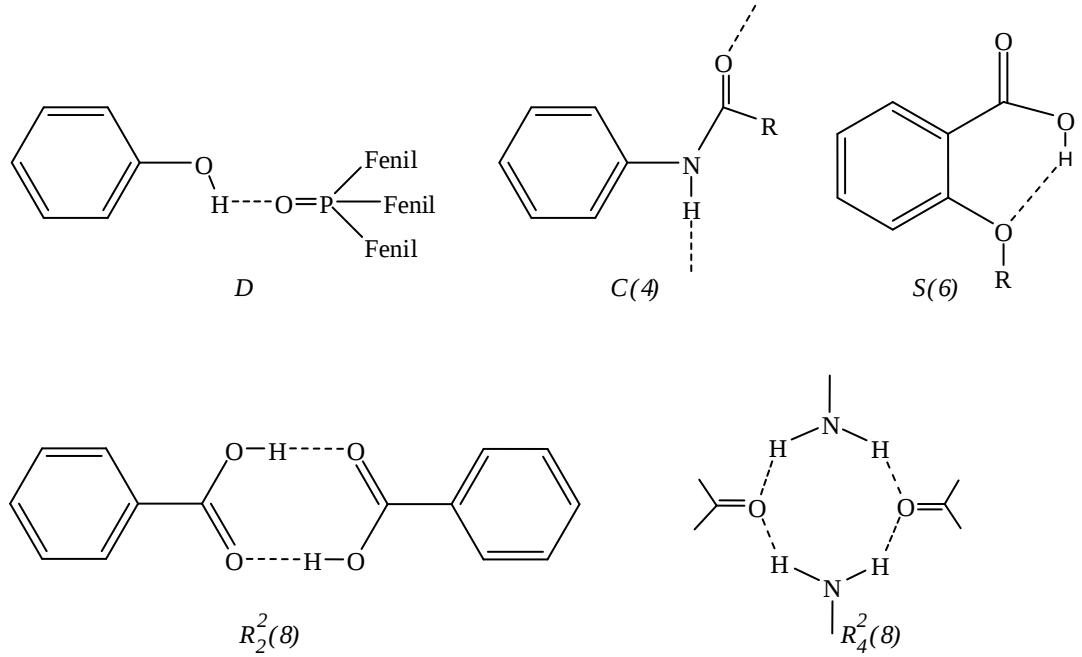
Hidrojen bağları, tek kutuplu kuvvetler dışında moleküler kristallerde görülen en yüksek enerjili etkileşimlerdir. Katı fazda moleküllerin paketlenmesinde önemli rol oynamaktadır. Hidrojen bağı, bir hidrojen atomunun iki ya da daha fazla atoma bağlanmasıyla meydana gelir. Genel olarak hidrojen bağı, $D-H\cdots A$ ile gösterilir. Burada D verici atomu, A ise alıcı atomu temsil etmektedir. Temelde hidrojenden daha elektronegatif olan tüm atomlar (C, N, O, F, S, Cl, Se, Br, I) A ve D olarak kabul edilebilir. Hidrojen bağları enerji ya da uzunluklarına göre *kuvvetli*, *orta* ve *zayıf şiddetli*; topolojisine göre *molekül içi* ve *moleküller arası*; bağlanma durumuna göre *iki-merkezli*, *üç-merkezli* (ya da *çatallı*) ve *şelatlı*; kimyasal simetrisine göre *homonükleer* ($X-H\cdots X$) ve *heteronükleer* ($X-H\cdots Y$); protonun konumuna göre *simetrik* (merkezi ya da proton merkezli) ve *asimetrik*; $X-H-Y$ açısına bağlı olarak da *çizgisel* ya da *bükülmüş* hidrojen bağları olarak sınıflandırılabilir (Giacovazzo, 2002). Kuvvetli, orta ve zayıf şiddetli hidrojen bağlarının özellikleri Çizelge 2.1 de verilmektedir.

Çizelge 2.1. Kuvvetli, orta ve zayıf şiddetli hidrojen bağlarının bazı özellikleri.

	Kuvvetli	Orta	Zayıf
Hidrojen bağ yapısı	Çoğunlukla kovalent	Çoğunlukla kovalent	Elektrostatik
Bağ enerjisi (kcal/mol)	15-45	4-15	<4
Bağ uzunlukları	$D-H\approx H\cdots A$	$D-H < H\cdots A$	$D-H << H\cdots A$
$H\cdots A$ (Å)	1.2-1.5	1.5-2.2	2.2-3.2
$D\cdots A$ (Å)	2.2-2.5	2.5-3.2	3.0-4.0
D-H-A açısı (°)	165-180	130-180	90-180
IR $\nu(D-H)$ frekans düşmesi	>%25	%10-25	<%10
Tipik vericiler	$[=O-H]^{2+}$, $[=N-H]^+$	-O-H, =N-H, P-O-H	C-H, Si-H
Tipik alıcılar	$[F]^-$, $[O]^-$, $[P-O]^-$	=O, $\equiv N$, P=O	$C\equiv C$, fenil
Tipik hidrojen bağları	Yük destekli $[H_2O\cdots H\cdots OH_2]$; Proton süngerleri $[=N\cdots H\cdots N\equiv]^+$ $[R-COO\cdots H\cdots OOC-R]$; Rezonans destekli $\cdots O=C-C=C-OH\cdots$ $\cdots O=C-C=C-NRH\cdots$	-O-H $\cdots$ O $\equiv$; -O-H $\cdots$ N $\equiv$; -N-H $\cdots$ O $\equiv$; -N-H $\cdots$ N $\equiv$; σ -ortaklı ya da polarizasyon destekli $\cdots \overset{ }{O}-H\cdots \overset{ }{O}-H\cdots$	C-H $\cdots$ O; C-H $\cdots$ N O/N-H $\cdots$ π bağları

2.2. Kristal İstiflenmesinde Hidrojen Bağ Desenlerinin Graph Set Analizi

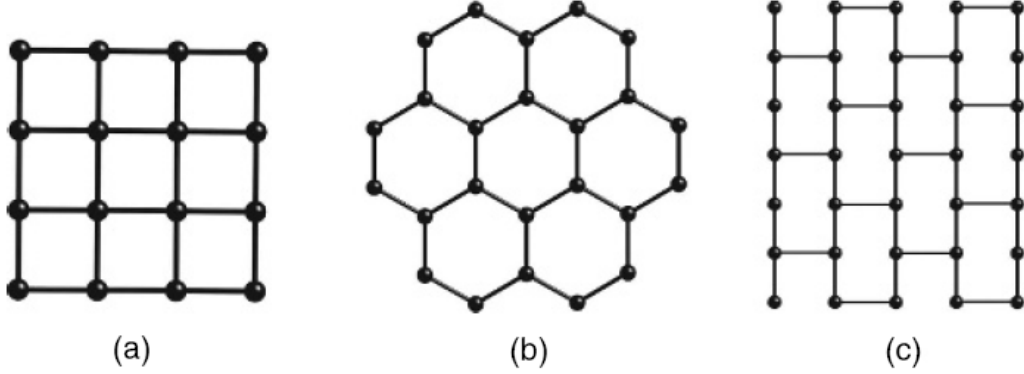
Graph set analizinde bir hidrojen bağ deseni sembolik olarak $G_d^a(n)$ ile gösterilir. Bu gösterimde, n hidrojen bağ desenindeki atomların sayısını; d desendeki verici atomların sayısını; a desendeki alıcı atomların sayısını; G bağlanma şeklini ifade etmektedir. Hidrojen bağları, kapalı bir halka oluşturduğunda bağlanma şekli R (Ring); sürekli bir zincir oluşturduğunda C (Chain); ayrı zincirler oluşturduğunda D (Discrete) ile gösterilir. Ayrıca, molekül içi hidrojen bağları ile oluşturulan halka deseni için S (Self) simgesi kullanılmaktadır (Etter, 1990; Bernstein, 1995). Bir kristal paketlenmesinde olası hidrojen bağ desenlerinin Graph Set gösterimi Şekil 2.1 de örneklerle gösterilmektedir.



Şekil 2.1. Kristal paketlenmelerinde görülebilecek bazı hidrojen bağ desenlerinin Graph Set gösterimi.

2.3. Supramoleküler Ağların Adlandırılmasında Wells ve Schläfli Notasyonları

Bir bileşikte kovalent olmayan etkileşimlerle oluşturulan supramoleküler bir ağın türü belirlenirken öncelikle supramoleküler ağı oluşturan en küçük birimler tespit edilir. Bu birimler supramoleküler ağın *düğüm noktalarıdır*. Düğüm noktası bir atom ya da molekül olabilir. Her bir düğüm noktasını diğer düğüm noktalarına bağlayan bağlar göz önüne alınarak düğüm noktalarının birbirlerine komşulukları belirlenir. Sonuçta iki ya da üç boyutlu temsili bir ağ elde edilir. *Wells notasyonuna* göre supramoleküler ağ (n, p) sembolleri ile ifade edilir. Bu gösterimde n bir düğüm noktasından başlanıp tekrar aynı düğüm noktasına gelinceye kadar izlenen en az kenar sayısı; p komşu düğüm nokta sayısı ya da n kenarlı mümkün ilmek sayısıdır (Wells, 1977). Wells notasyonun diğer bir alternatifi *Schläfli notasyonudur*. Schläfli notasyonunda ağ için n^m ifadesi kullanılır. Bu ifadede, n kenar sayısı, m ise aynı düğüm noktasına giden n kenarlı ilmek sayısıdır. Şekil 2.2 de yaygın olarak görülen iki boyutlu ağların Wells ve Schläfli notasyonlarıdaki karşılığı gösterilmektedir (Steed, 2007).



Şekil 2.2. Yaygın olarak görülen iki boyutlu ağlar: (a) (4,4)-ağı ya da Schläfli notasyonunda $(4^4.6^2)$; (b) ve (c) (6,3)-ağı ya da Schläfli notasyonunda (6^3) .

2.4. KIRMIZI-ALTI (IR) SPEKTROSKOPİSİ

Moleküler titreşimler, molekülü oluşturan atomlar arasındaki bağ gerilmesi veya bağlar arasındaki açılarının bükülmesinden meydana gelir. Titreşim hareketleri elektromanyetik spektrumda kırmızı-altı bölgeye karşılık gelmektedir ve Kırmızı-altı ya da Raman spektroskopileri ile incelenir. Kırmızı-altı bölge elektromanyetik spektrumun mikrodalga ve görünür bölge arasında yer alır. Frekans olarak 3.8×10^{14} Hz – 3.0×10^{11} Hz aralığındadır. Kırmızı-altı bölge, yakın, orta ve uzak kırmızı-altı olmak üzere üç bölgeye ayrılır (Çizelge 2.2). Yakın kırmızı-altı bölgede üstton ve kombinasyon titreşimleri gözlenir. Uzak kırmızı-altı bölgede örgü titreşimleri ve ağır atomların titreşimleri, orta kırmızı-altı bölgede ise moleküllerin normal titreşimleri gözlenir.

Çizelge 2.2. Kırmızı-altı bölgeleri ve karşılık gelen aralıklar.

Bölge	Dalgaboyu Aralığı (μm)	Dalga sayısı Aralığı (cm^{-1})	Frekans Aralığı (Hz)
Yakın	0.78 – 2.5	12800 – 4000	3.8×10^{14} – 1.2×10^{14}
Orta	2.5 – 50	4000 – 200	1.2×10^{14} – 6.10^{12}
Uzak	50 – 1000	200 – 10	6.10^{12} – 3.10^{11}

2.4.1. İki Atomlu Bir Molekülün Titreşimi

İki atomlu moleküllerin titreşimi indirgenmiş kütlenin hareketi olarak düşünülebilir. İndirgenmiş kütle

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \quad (2.1)$$

ile verilir. Burada m_1 ve m_2 çekirdek kütleleridir. Bu durumda sistemin kinetik enerjisi

$$T = \frac{1}{2} \mu \dot{q}^2 = \frac{1}{2\mu} P^2 \quad (2.2)$$

ile verilir. Eğer sistemin potansiyel enerji fonksiyonu bir parabol ise sistem harmonik titreşici olarak düşünülebilir. Harmonik osilatörün potansiyel enerjisi

$$V = \frac{1}{2} k q^2 \quad (2.3)$$

olarak verilir. Burada q denge konumundan olan yerdeğiştirme, k ise kuvvet sabitidir. Harmonik osilatörün enerjisi

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu = \left(v + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega \quad (v = 0, 1, 2, 3, \dots) \quad (2.4)$$

biçimindedir ve titreşim frekansı ν , kuvvet sabiti ve indirgenmiş kütle cinsinden

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.5)$$

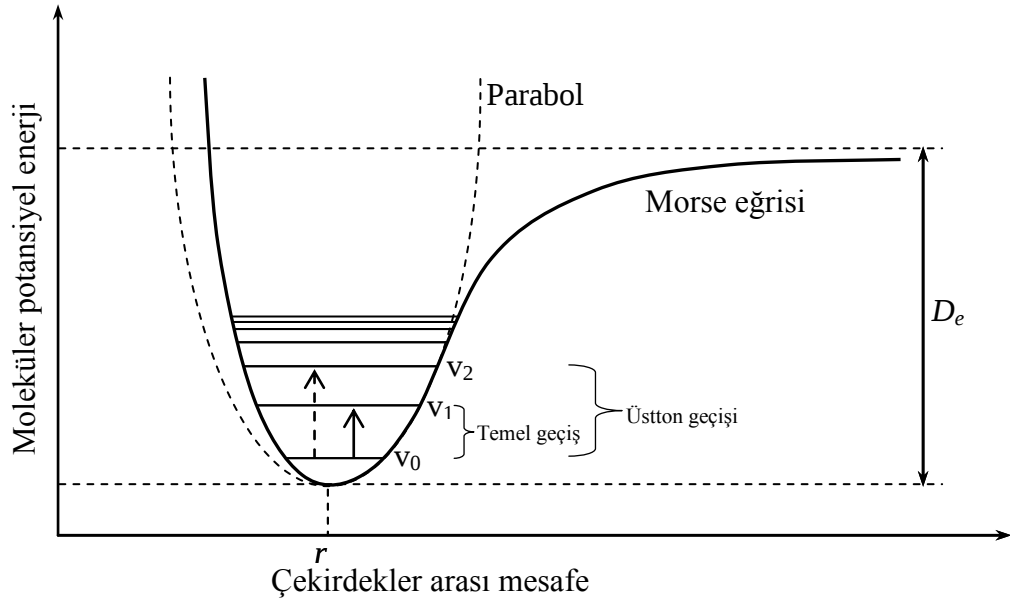
olarak ifade edilir. İki atomlu moleküllerin titreşim potansiyel enerji eğrisi bir parabol olarak düşünülebilir. Ancak gerçekte moleküller tam olarak basit harmonik hareket yapmazlar. Bu durumda potansiyel enerji eğrilerine en iyi uyan ifade P.M. Morse tarafından verilen

$$V(q) = D_e (1 - e^{-bq})^2 \quad (2.6)$$

Morse potansiyelidir (Nakamoto, 1978). Burada q yerdeğiştirme koordinatı, D_e spektroskopik ayrışma enerjisi ve b potansiyel kuyusunun genişliğini ifade eden bir sabittir. Şekil 2.3 den görüldüğü gibi iki atomlu moleküllerin titreşimlerinde anharmoniklik söz konusudur ve anharmonik titreşiminin enerji özdeğerleri

$$E_v = h\nu \left(v + \frac{1}{2}\right) - \chi_e h\nu \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \dots \quad (2.7)$$

ifadesi ile verilir. İkinci terim anharmoniklik terimi ve χ_e anharmoniklik sabiti olarak adlandırılır. Titreşim kuantum sayısı arttıkça enerji seviyeleri arasındaki aralık azalır (Nakamoto, 1978).



Şekil 2.3. İki atomlu bir molekülün potansiyel enerji eğrisi.

2.4.2. Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri

Bir molekülün tüm atomlarının aynı frekans ve aynı fazda (genlikleri farklı olabilir) yaptıkları titreşimlere *temel titreşimler* veya *normal titreşimler* denir. Titreşim frekansı da *temel* ya da *normal frekans* olarak belirtilir. N atomlu bir molekülün $3N$ serbestlik derecesi vardır. Üç eksen boyunca ötelenme ve üç eksen etrafında dönme serbestliği çıkarılırsa, çizgisel olmayan moleküllerde $3N-6$, çizgisel moleküllerde ise $3N-5$ normal titreşim serbestlik derecesi olur (Wilson ve Decius, 1955). Kapalı bir halka teşkil etmeyen N atomlu bir molekülün $N-1$ bağ gerilmesi ve $2N-5$ açılı bükülme (lineer ise $2N-4$) normal titreşimi vardır. Çok atomlu moleküllerin herhangi bir titreşimi, $3N-6$ temel titreşimden bir veya birkaçının üst üste binmesi şeklinde tanımlanabilir (Borrow, 1962). Bir molekülün kırmızı-altı spektrumunda en şiddetli bantlar taban titreşim seviyesinden birinci titreşim seviyesine olan ($v:0 \rightarrow 1$) geçişlerde gözlenir. Bu geçişlerde gözlenen titreşim frekanslarına *temel titreşim frekansları* denir. Kırmızı-altı spektrumunda temel titreşim bantlarının yanı sıra *üstton* ve *kombinasyon* bantları da gözlenebilir. Temel titreşim frekansının iki veya daha fazla katlarında üstton geçişleri, iki veya daha fazla temel titreşim frekansının toplamı ya da farkı olarak da kombinasyon bantları ortaya çıkar (Banwell, 1983). Ancak, üstton ve kombinasyon bantlarının şiddetleri temel titreşim bantlarına göre oldukça zayıftır. Aynı simetri türüne sahip bir temel titreşim ile bir üstton veya kombinasyon frekansı birbirine yakın ise aralarında bir etkileşme (rezonans) olur. Bu durumda spektrumda bir şiddetli temel frekans ile bir zayıf üstton veya kombinasyon bantı gözleneceği yerde, gerçek yerlerinden sapmış temel titreşim bantı civarında orta şiddetli iki bant gözlenir. Bu olay *Fermi rezonansı* olarak bilinir (Banwell, 1983).

Kinetik ve potansiyel enerji ifadeleri yazılarak molekülün normal titreşim frekansları hesaplanabilir. Moleküldeki atomların kartezyen koordinatlardaki yerdeğiştirmeleri Δx , Δy ve Δz ile gösterildiğinde kinetik enerji,

$$2T = \sum_{\alpha=1} m_{\alpha} (\Delta \dot{x}_{\alpha}^2 + \Delta \dot{y}_{\alpha}^2 + \Delta \dot{z}_{\alpha}^2) \quad (2.8)$$

şeklinde olur. Kolaylık sağlaması amacıyla

$$q_1 = \sqrt{m_1} \Delta x_1, \quad q_2 = \sqrt{m_2} \Delta x_2, \quad q_3 = \sqrt{m_3} \Delta x_3, \dots \quad (2.9)$$

şeklinde kütle ağırlıklı koordinat tanımı yapılır. Kütle ağırlıklı koordinatlarda kinetik enerji,

$$2T = \sum_{i=1}^{3N} \dot{q}_i^2 \quad (2.10)$$

olarak verilir. Molekölün potansiyel enerjisi, küçük yerdeğişiklikler için denge konumu civarında seriye açılırsa,

$$V(q_1, q_2, \dots, q_{3N}) = V_0 + \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_0 q_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right) q_i q_j + \dots \quad (2.11)$$

şeklinde olur. Birinci terim keyfi olarak sıfır alınabilir. Denge noktasında potansiyel minimumdan geçtiği için ikinci terim daima sıfırdır. (2.11) eşitliğindeki ilk üç terim alınır (harmonik yaklaşım), molekülün potansiyel enerjisi,

$$2V = \sum_{i,j=1}^{3N} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right) q_i q_j = \sum_{i,j=1}^{3N} f_{ij} q_i q_j \quad (2.12)$$

olarak yazılabilir. Burada f_{ij} terimleri kuvvet sabitleridir. (2.10) ve (2.12) eşitliklerinde yer alan kinetik ve potansiyel enerji ifadeleri

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{q}_j} \right) + \left(\frac{\partial V}{\partial q_j} \right) = 0 \quad (j = 1, 2, 3, \dots, 3N) \quad (2.13)$$

şeklinde yazılan Lagrange eşitliğinde yerine yazılırsa,

$$\ddot{q}_j + \sum_{i=1}^{3N} f_{ij} q_i = 0 \quad (j = 1, 2, 3, \dots, 3N) \quad (2.14)$$

eşitliği elde edilir. Eşitliğin en uygun çözümü A_i, λ ve ε seçilecek sabitler olmak üzere

$$q_i = A_i \cos(\lambda^{1/2} t + \varepsilon) \quad (2.15)$$

şeklinde verilir. Bu çözüm (2.14) eşitliğinde yerine yazılırsa,

$$\sum_{i=1}^{3N} (f_{ij} - \delta_{ij} \lambda) A_i = 0 \quad (2.16)$$

elde edilir. Burada δ_{ij} kroniker deltası olup λ 'nın değerleri katsayılar determinantı olan aşağıdaki *seküler* determinantın çözümünden belirlenir:

$$|F - I\lambda| = 0 \quad (2.17)$$

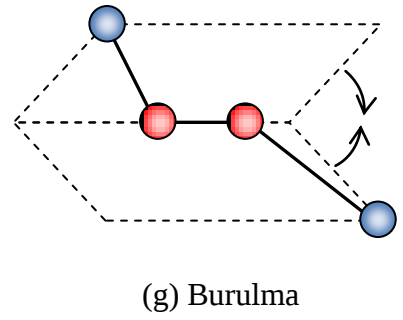
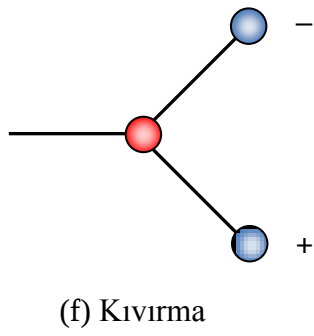
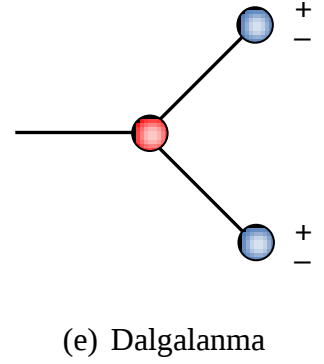
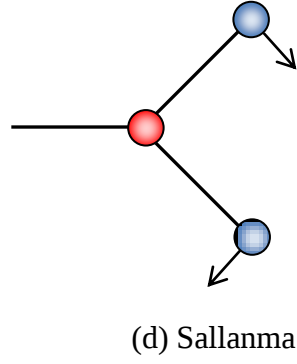
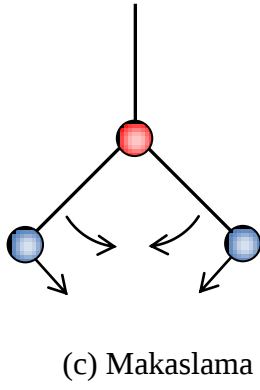
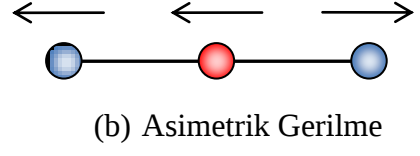
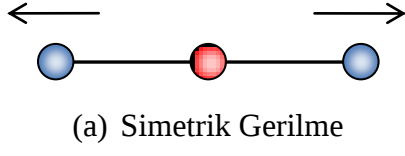
Burada F katsayıları f_{ij} olan kuvvet matrisi, I birim matristir.

2.4.3. Bir Molekölün Temel Titreşim Türleri

Bir molekülün temel titreşim türleri genellikle bağ gerilme ve açı bükülme titreşimleri olmak üzere iki grupta ele alınır. Açı bükülme titreşimleri de düzlem içi ve düzlem dışı olmak üzere iki gruba ayrılabilir. Titreşim türlerinin temsili gösterimi Şekil 2.4 de verilmektedir.

1) *Gerilme titreşimi* (ν) : Bağ eksenine doğrultusunda atomların periyodik olarak birbirlerine uzaklaşma ve yaklaşma hareketidir. Moleküldeki tüm bağların aynı anda uzayıp kısılması *simetrik gerilme* (Şekil 2.4(a)), bağların bir kısmının uzayıp diğerlerinin kısılması da *asimetrik gerilme* adını alır (Şekil 2.4(b)). N atomlu bir molekülün bağ gerilme modlarının sayısı $(N-1)$ 'e eşittir. Genel olarak, asimetrik gerilme titreşimlerinin enerjisi simetrik gerilme titreşimlerinin enerjisinden büyüktür.

2) *Açı Bükülme Titreşimi*: İki bağ arasındaki açının değişim hareketidir. N atomlu çizgisel olmayan bir molekül $2N-5$, çizgisel bir molekül ise $2N-4$ açı bükülme titreşimine sahiptir. Açı bükülme titreşimleri düzlem içi ve düzlem dışı olarak gruplandırılabilir gibi, açı bükülme hareketinin şekline bağlı olarak makaslama, sallanma, dalgalanma, kıvrırma ve burulma şeklinde de isimlendirilebilirler. *Makaslama* (δ) iki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişim hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna dik ve zıt yönlüdür (Şekil 2.4(c)). *Sallanma* (r) atomlar arası açı değişmeden, bir grup atomla bir bağ arasındaki açının bükülmesidir. Yer değiştirme vektörleri birbirini takip edecek yöndedir (Şekil 2.4(d)). *Dalgalanma* (w) bir bağ ile bir düzlem arasındaki açı değişimidir. Molekülün tüm atomları denge konumunda bir düzlemde bulunurken, atomlardan birinin bu düzleme dik hareket etmesidir (Şekil 2.4(e)). *Kıvrırma* (t) bir bağ ile düzlem arasındaki açı değişimidir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna diktir (Şekil 2.4(f)). Kıvrırma hareketinde bağın değişimi söz konusu değildir. *Burulma* (τ) iki düzlem arasındaki açının bir bağ veya açığı deforme ederek periyodik olarak değişmesidir (Şekil 2.4(g)).



Şekil 2.4. Çok atomlu bir molekülde gözlenebilecek temel titreşim türleri.

2.4.4. Kırmızı-Altı Spektroskopisinde Seçim Kuralları

Molekülün m ve n titreşim enerji düzeyleri arasındaki elektriksel dipol geçiş olasılığı μ_{nm} geçiş dipol momentinin karesiyle orantılıdır. m ve n düzeyleri arasındaki geçiş dipol momentini

$$\mu_{nm} = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n^* \mu \psi_m d\tau \quad (2.18)$$

ile verilir. Burada ψ_m ve ψ_n sırasıyla m ve n enerji düzeylerine karşılık gelen dalga fonksiyonlarıdır. m ve n düzeyleri arasında geçişin olabilmesi için (2.18) eşitliği ile verilen integralin sıfırdan farklı olması gerekir. Titreşen molekülün dipol momentini denge konumu etrafında seriye açıldığında

$$\mu_{mn} = \mu_o + \left(\frac{\partial \mu}{\partial q} \right)_o q + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial q^2} \right)_o q^2 + \dots \quad (2.19)$$

elde edilir. Burada μ_o molekülün denge konumundaki dipol momentini, r herhangi bir titreşim anında atomlar arasındaki uzaklık ve r_d denge konumunda atomlar arasındaki uzaklık olmak üzere $q = r - r_d$ dir. (2.19) eşitliğinin ilk iki terimi dışındaki terimler ihmal edilip (2.18) eşitliğinde yerine yazıldığında geçiş dipol momentini

$$\mu_{mn} = \int \psi_n^* \left(\mu_o + \left(\frac{\partial \mu}{\partial q} \right)_o q \right) \psi_m d\tau = \int \psi_n^* \left(\frac{\partial \mu}{\partial q} \right)_o q \psi_m d\tau \quad (2.20)$$

olarak elde edilir. Titreşim hareketi sırasında molekülün dipol momentinde değişme olmuyorsa geçiş olmayacaktır. Basit harmonik hareket için seçim kuralı $\Delta v = \pm 1$ dir. Molekülün simetrisi ve grup tabloları kullanılarak (2.18) eşitliğindeki integral irdelenebilir ve geçişlerin kırmızı-altı spektroskopisinde gözlenip gözlenemeyeceği belirlenebilir. En olası moleküler titreşim geçişleri taban düzeyinden birinci uyarılmış düzeye olan ($\Delta v = \pm 1$) geçişleridir. Buna göre (2.20) eşitliği

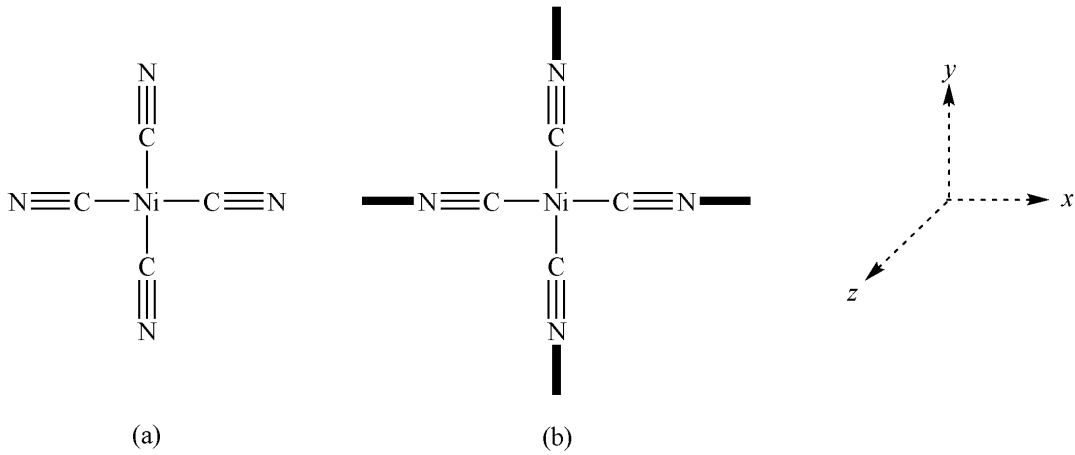
$$\mu_{1 \leftarrow 0} = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_i^{(1)} \mu \psi_i^{(0)} d\tau \quad (2.21)$$

biçiminde yazılabilir. Burada i indisi i . normal titreşimi temsil etmektedir. Sadece integralin içindeki üçlü çarpım tamamen simetrik olduğunda integral sıfırdan farklı olabilir. Taban titreşim düzeyi dalga fonksiyonu $\psi_i^{(0)}$ tüm titreşimler için tamamen simetriktir. Bu nedenle integralin sıfırdan farklı olabilmesi için $\psi_i^{(1)} \mu$ çarpımının

tamamen simetrik olması gerekir. $\psi_i^{(l)}$ dalga fonksiyonu bu titreşime karşılık gelen Q_i normal koordinatı ile aynı simetridedir. Eğer Q_i normal koordinatı μ dipol moment bileşenleri x , y ve z den en az biriyle aynı simetride ise (2.21) eşitliğindeki üçlü çarpım tamamen simetrik olur ve $\mu_{1 \leftarrow 0}$ geçiş dipol momentı sıfırdan farklı değer alabilir. Böylece titreşim kırmızı-altı spektroskopisinde gözlenebilir. Normal koordinatı x , y ve z den herhangi biriyle aynı simetride olmayan titreşimler kırmızı-altı spektroskopisinde gözlenemez.

2.4.5. Metal-Histamin-Tetrasiyanonikelat Bileşiklerinde Tetrasiyanonikel(II) Grubunun Kırmızı-altı Aktifliği

Serbest $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ molekül iyonu 21 titreşim serbestlik derecesine sahiptir. Şekil 2.5 de görüldüğü gibi iyon kare düzlem geometriye sahiptir ve molekül D_{4h} nokta grubuna aittir. D_{4h} nokta grubunun karakter tablosu ve $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ grubunun toplam serbestlik derecesinin indirgenebilir gösterimi Çizelge 2.3 de verilmiştir.



Şekil 2.5. Tetrasiyanonikelat anyonunun, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, a) serbest ve b) dört dışlı ligant durumları.

Normal titreşimlerin simetrisi bulunurken *küçük diklik teorisinden* faydalanılır. Diklik ifadesi

$$n_\tau = \frac{1}{h} \sum g(c) \chi^\tau(c) \chi^{\tau'}(c) \quad (2.22)$$

olarak verilir. Burada g sınıf sayısını, χ^f molekülün sınıf elemanlarına göre izi, χ^f grup tablosundan bulunan karakteri, h ise grubun boyutunu gösterir (Atkins, 2005). Molekül iyonunun düzlem içi (xy) titreşim sayısı 15 ve düzlem dışı titreşim sayısı 6 dır. Çizelge 2.3 ve (2.22) eşitliğinden $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ grubunun $3N$ serbestlik derecesinin simetri türlerine dağılımı $2A_{1g}$, A_{2g} , $3A_{2u}$, $2B_{1g}$, $2B_{2g}$, $2B_{2u}$, $2E_g$ ve $5E_u$ şeklinde bulunur. Bu dağılımdan ötelenme ve dönme hareketlerine karşılık gelen simetri türleri çıkartıldığında titreşim kiplerinin simetri türlerine dağılımı $2A_{1g}$, A_{2g} , $2A_{2u}$, $2B_{1g}$, $2B_{2g}$, $2B_{2u}$, E_g ve $4E_u$ olarak bulunur. Bunlardan $2A_{1g}$, A_{2g} , $2B_{1g}$ ve $4E_u$ simetri türleri düzlem içi titreşimlere karşılık gelir. Düzlem dışı titreşimler ise $2A_{2u}$, $2B_{2u}$ ve E_g simetri türlerine dağılım gösterirler. Moleküler iyon $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, terslenme merkezine sahip olduğundan Kırmızı-altı aktif titreşimleri Raman'da aktif değildir. Bu nedenle, A_{2u} ve E_u simetrlili titreşimler Kırmızı-altı aktif, A_{1g} , B_{1g} , B_{2g} ve E_g simetrlili titreşimler ise Raman aktiftir. A_{2g} ve B_{2u} simetrlili titreşimler ise inaktiftir.

Çizelge 2.3. D_{4h} nokta grubunun karakter tablosu ve $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ iyonu için toplam serbestlik derecesinin indirgenebilir ve indirgenemez temsilleri.

D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	σ_h	σ_v	$2\sigma_d$	$2S_4$	i	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z z
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
A_{2g}	1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	-1	
B_{1g}	1	-1	1	1	-1	1	1	-1	-1	1	x^2-y^2 xy
B_{1u}	1	-1	1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	
B_{2u}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	
E_g	2	0	-2	0	0	-2	0	0	0	2	(R_x, R_y) (x, y)
E_u	2	0	-2	0	0	-2	0	0	0	-2	
Γ_{top}	27	1	-1	-5	-1	9	5	1	-1	-3	$2A_{1g}, A_{2g}, 3A_{2u}, 2B_{1g}, 2B_{2g}, 2B_{2u}, 2E_g, 5E_u$

$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ iyonunun iç yerdeğiştirme koordinatları C–N gerilmesi $\nu(\text{CN})$, Ni–C gerilmesi $\nu(\text{NiC})$, düzlem içi NiCN açılı bükülmesi $\delta(\text{NiCN})$ ve düzlem dışı NiCN açılı bükülmesi $\gamma(\text{NiCN})$ dır. İç koordinatlar cinsinden bu grubun indirgenebilir gösterimleri Çizelge 2.4 de verilmiştir. $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ iyonunun IR spektrumunda $\nu(\text{CN})E_u$, $\nu(\text{NiC})E_u$, $\delta(\text{NiCN})E_u$ ve $\gamma(\text{NiCN})A_{2u}$ olmak üzere dört titreşimi gözlenebilir. Bu titreşimlerden E_u simetrisinde dağılım gösterenler ikili dejenere titreşimlerdir. Raman spektroskopisinde ise $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ iyonunun $\nu(\text{CN})A_{1g}$, $\nu(\text{CN})B_{1g}$, $\nu(\text{NiC})B_{1g}$, $\delta(\text{NiCN})B_{2g}$ ve $\gamma(\text{NiCN})E_g$ olmak üzere altı titreşimi gözlenir (Çizelge 2.5).

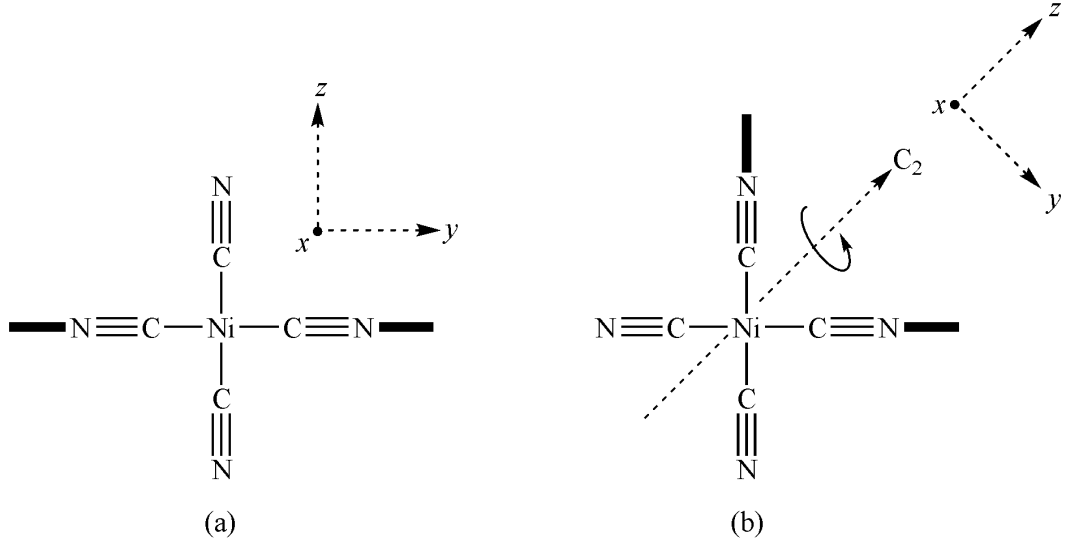
Çizelge 2.4. $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ iyonu için titreşim kiplerinin indirgenebilir gösterimleri.

D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	σ_h	σ_v	$2\sigma_d$	$2S_4$	i
$\Gamma_{\nu}(\text{CN})$	4	0	0	2	0	4	2	0	0	0
$\Gamma_{\nu}(\text{NiC})$	4	0	0	2	0	4	2	0	0	0
$\Gamma_{\delta}(\text{NiCN})$	4	0	0	0	2	4	0	2	0	0
$\Gamma_{\gamma}(\text{NiCN})$	4	0	0	-2	0	-4	2	0	0	0

Çizelge 2.5. $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ iyonunun temel titreşimleri, titreşimlerin simetri türlerine dağılımları ve aktiflikleri.

$\nu(\text{CN})$	A_{1g} (Raman)	B_{1g} (Raman)	E_u (Kırmızı-altı)
$\nu(\text{NiC})$	B_{1g} (Raman)	A_{1g} (Raman)	E_u (Kırmızı-altı)
$\delta(\text{NiCN})$	B_{2u} (Raman)	E_u (Kırmızı-altı)	–
$\gamma(\text{NiCN})$	E_g (Raman)	A_{2u} (Kırmızı-altı)	B_{2u} (İnaktif)

$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ iyonunun N atomu üzerinden atom ya da atom gruplarına bağlanması durumunda simetrisi bozulabilir. Dört N atomu üzerinden bağlandığında grubun yerel simetrisi halen D_{4h} nokta grubudur. Ancak, sadece iki N atomundan bağlandığında *trans* ya da *cis* bağlanma durumlarına göre grubun yerel simetrisi sırasıyla D_{2h} ve C_{2v} nokta grubuna dönüşür (Şekil 2.6). Bu durumda normal titreşimlerin IR ve Raman aktiflikleri de değişir. Kırmızı-altı spektrumunda $\nu(\text{CN})$ titreşimleri için D_{2h} nokta grubunda B_{1u} ve B_{2u} simetrlili olmak üzere iki pik (Çizelge 2.6), C_{2v} nokta grubunda ise $2A_1$ ve $2B_2$ simetrilerinde dört pik gözlenmelidir (Çizelge 2.7).



Şekil 2.6. $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ iyonunun a) *trans-köprü* (D_{2h}) ve b) *cis-köprü* (C_{2v}) konumları.

Çizelge 2.6. D_{2h} nokta grubu için $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ iyonunda toplam serbestlik derecesi, titreşim serbestlik derecesi ve $\nu(\text{CN})$ bağ gerilmesinin indirgenebilir ve indirgenemez gösterimleri.

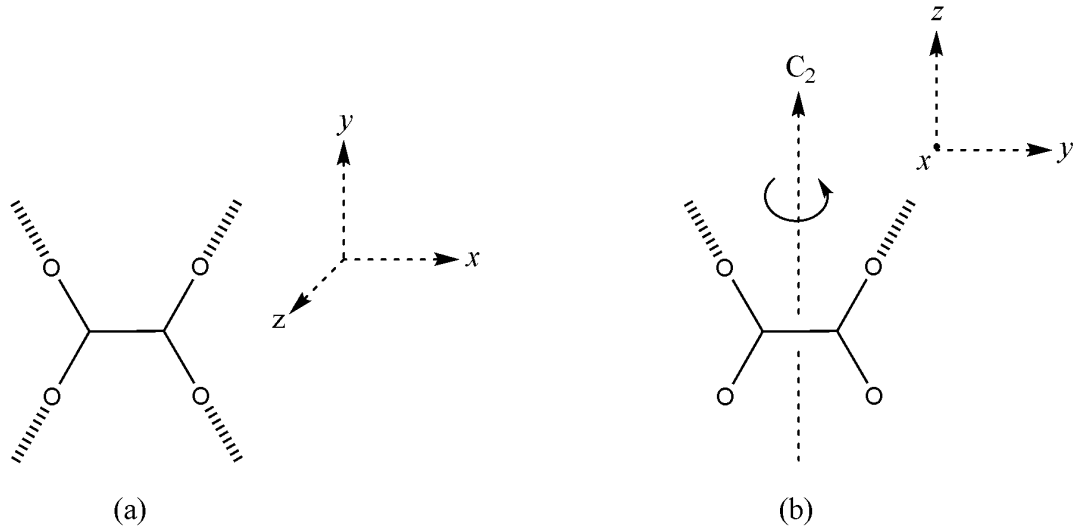
D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	x^2, y^2, z^2 R_z xy R_y xz R_x yz z y x
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	
Γ_{top}	27	-5	-5	-1	-3	5	5	9	$4A_1 + 2B_{1g} + 2B_{2g} + 4B_{3g}$ $+ 6B_{1u} + 5B_{2u} + 5B_{3u}$
Γ_{tit}	$4A_1 + B_{1g} + B_{2g} + 3B_{3g} + 5B_{1u} + 4B_{2u} + 4B_{3u}$								
$\nu_{(\text{CN})}$	2	2	0	0	0	0	2	2	$A_g(\text{R}) + B_{1u}(\text{IR})$
$\nu_{(\text{CN})}'$	2	0	2	0	0	2	0	2	$A_g(\text{R}) + B_{2u}(\text{IR})$

Çizelge 2.7. C_{2v} nokta grubu için $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ iyonunda toplam serbestlik derecesi, titreşim serbestlik derecesi ve $\nu(\text{CN})$ bağ gerilmesinin indirgenebilir ve indirgenemez gösterimleri.

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$	
A_1	1	1	1	1	z $x^2 - y^2, z^2$ R_z xy x, R_y xz y, R_z yz
A_2	1	1	-1	-1	
B_1	1	-1	1	-1	
B_2	1	-1	-1	1	
Γ_{top}	27	-1	1	9	$9A_1 + 4A_2 + 5B_1 + 9B_2$
Γ_{tit}	$8A_1 + 3A_2 + 3B_1 + 7B_2$				
$\nu_{(\text{CN})}$	2	0	0	2	$A_1(\text{IR, R}) + B_2(\text{IR, R})$
$\nu_{(\text{CN})}'$	2	0	0	2	$A_1(\text{IR, R}) + B_2(\text{IR, R})$

2.4.6. Metal-Histamin-Oksalat Bileşiklerinde Oksalat(II) İyonunun Kırmızı-altı Aktifliği

Oksalat anyonu, $[\text{C}_2\text{O}_4]^{2-}$, 18 serbestlik derecesine sahiptir. Titreşim serbestlik derecesi ise 12 dir. Moleküler yapıda oksalat anyonu tüm O atomları üzerinden özdeş atomlara bağlandığında ya da yapıda tamamlayıcı anyon olarak davrandığında D_{2h} nokta grubuna (Şekil 2.7(a)) sahip olur. Bu durumda, titreşim kiplerinin simetri türlerine dağılımı $3A_g$, $2B_{1g}$, B_{2g} , B_{1u} , $2B_{2u}$ ve $2B_{3u}$ olacaktır (Çizelge 2.8). Oksalat anyonu terslenme merkezine sahip olduğundan $3A_g$, $2B_{1g}$ ve B_{2g} titreşimleri Raman aktif, B_{1u} , $2B_{2u}$ ve $2B_{3u}$ titreşimleri ise IR aktif olur. Buna göre, $[\text{C}_2\text{O}_4]^{2-}$ anyonu için IR spektrumunda beş titreşim beklenmektedir. Bu titreşimlerden B_{2u} ve B_{3u} simetrik olanlar $\nu(\text{CO})$ gerilme titreşimlerine karşılık gelir. Başka bir deyişle, oksalat anyonunun D_{2h} simetrisine sahip olduğu durumlar için IR spektrumunda $\nu(\text{CO})$ gerilme titreşimi için iki pik beklenmektedir. Diğer taraftan, oksalatın daha yaygın olarak görülen çift dişli ligant olarak davranması durumunda, moleküler simetri D_{2h} dan C_{2v} 'ye değişecektir (Şekil 2.7(b)). Bu durumda, IR spektrumunda A_1 ve B_2 simetrilerinde toplam dört $\nu(\text{CO})$ gerilme piki gözlenir (Çizelge 2.9).



Şekil 2.7. $[\text{C}_2\text{O}_4]^{2-}$ anyonunun en çok görülen a) dört-dişli ligant (D_{2h}) ve b) iki-dişli ligant (C_{2v}) durumları.

Çizelge 2.8. D_{2h} nokta grubu için $[C_2O_4]^{2-}$ iyonunda toplam serbestlik derecesi, titreşim serbestlik derecesi ve $\nu(CO)$ bağ gerilmesinin indirgenebilir gösterimleri.

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z R_y R_x z y x	x^2, y^2, z^2 xy xz yz
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1		
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1		
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1		
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1		
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1		
Γ_{top}	18	0	0	-2	0	6	2	0	$3A_g+3B_{1g}+2B_{2g}+B_{3g}+A_u+2B_{1u}+3B_{2u}+3B_{3u}$	
Γ_{tit}	$3A_g+2B_{1g}+B_{2g}+B_{1u}+2B_{2u}+2B_{3u}$									
$\nu_{(\text{CO})}$	4	0	0	0	0	1	0	0	$A_g(\text{R})+B_{1g}(\text{R})+B_{2u}(\text{IR})+B_{3u}(\text{IR})$	

Çizelge 2.9. C_{2v} nokta grubu için $[C_2O_4]^{2-}$ iyonunun toplam serbestlik derecesi, titreşim serbestlik derecesi ve $\nu(CO)$ bağ gerilmesinin indirgenebilir gösterimleri.

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2-y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_z	yz
Γ_{top}	18	0	0	6	$6A_1+3A_2+3B_1+6B_2$	
Γ_{tit}	$5A_1+2A_2+B_1+4B_2$					
$\nu_{(CO)}$	2	0	0	2	$A_1(R, IR)+B_2(R, IR)$	
$\nu_{(CO)'}'$	2	0	0	2	$A_1(R, IR)+B_2(R, IR)$	

2.5. ELEKTRON PARAMANYETİK REZONANS (EPR) SPEKTROSKOPİSİ

Manyetik momenti $\vec{\mu}$ olan bir parçacık $\vec{H}$ manyetik alanına yerleştirildiğinde sisteme alanın etkisiyle bir tork etki eder. Bu durumda yapılan iş, yani manyetik moment ile alan arasındaki etkileşme enerjisi

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = -\mu H \cos \theta \quad (2.23)$$

şeklindedir. Bu ifadede θ , manyetik alan vektörü $\vec{H}$ ile manyetik dipol moment vektörü $\vec{\mu}$ arasındaki açıdır. Eğer parçacık elektron ise yani manyetik moment elektronun spininden kaynaklanıyorsa, $\vec{\mu}_s = g\beta\vec{S}$ olduğundan manyetik alanda kazanılan enerji

$$E = g\beta\vec{S} \cdot \vec{H} \quad (2.24)$$

biçiminde yazılır. Manyetik alan z eksenine doğrultusunda uygulandığında yani $\vec{H} = H_z \vec{k}$ olduğunda elektronun spini z doğrultusunda kuantumlanır. Elektron spininin bu kuantumlanma koşuluna göre enerji değerleri

$$E_M = g\beta H_z S_z = g\beta H_z M_S \quad (2.25)$$

ifadesinde $M_S = \frac{1}{2}$ ve $-\frac{1}{2}$ alınarak,

$$E_{+1/2} = \frac{1}{2} g\beta H_z \text{ ve } E_{-1/2} = -\frac{1}{2} g\beta H_z \quad (2.26)$$

biçiminde elde edilir. Bu enerji düzeyleri manyetik alan uygulanmadan önce katmerli durumdadır. Manyetik alan uygulandığında katmerlilik ortadan kalkar ve uygulanan alanla orantılı olarak düzeyler ayrılır (Şekil 2.8). İki enerji düzeyi arasındaki fark

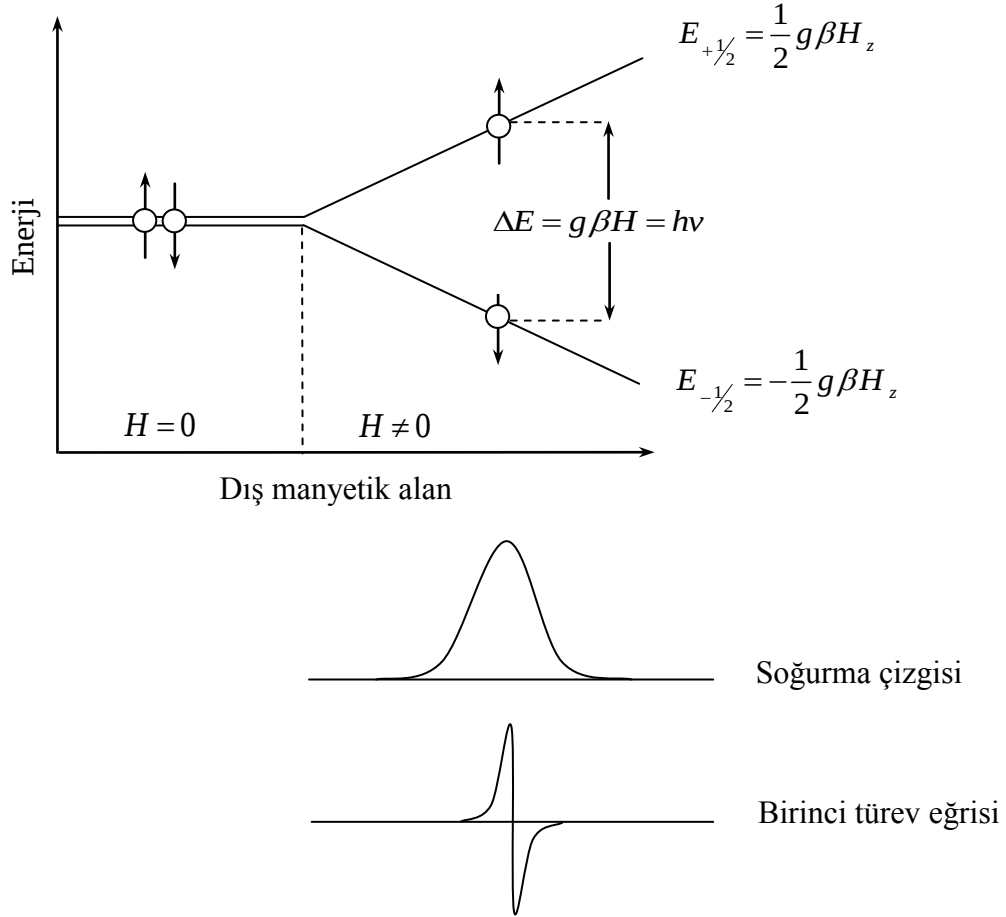
$$\Delta E = E_{+1/2} - E_{-1/2} = g\beta H_z \quad (2.27)$$

şeklindedir. Elektronu bu düzeyler arası enerji farkı kadar enerji taşıyan bir elektromanyetik dalga (mikrodalga) gönderildiğinde

$$h\nu = g\beta H_z \quad (2.28)$$

olur ve elektron bir üst enerji düzeyine uyarılır. Bu esnada elektron enerji soğurduğundan bir sinyal gözlenir. (2.28) eşitliği EPR için gerekli şarttır ve bu şart sağlanmadıkça EPR de geçişler gözlenmez. Bu ifadedeki H_z rezonans alanı, ν ise

rezonans frekansıdır. Rezonans koşulu manyetik alan ile dış etkenin frekansını birbirine bağlayan çizgisel bir bağıntıdır. Bu özellik nedeniyle ya manyetik alan değişmez bırakılarak frekans değiştirilir, ya da frekans sabit tutularak manyetik alan rezonans koşulunu sağlayacak şekilde değiştirilir. Pratikte frekansı sabit tutup manyetik alanı değiştirmek daha kolaydır ve genellikle soğurmanın birinci ya da ikinci türev eğrisi çizdirilir.



Şekil 2.8. Serbest elektronun manyetik alan içinde enerji düzeylerinin yarılması (Zeeman yarılması), rezonans koşulu sağlandığında soğurma sinyali ve soğurma sinyalinin birinci türev eğrisi.

2.5.1. Spin Hamiltonieni

Genel olarak bir katı örgü içine yerleşmiş paramanyetik bir iyonun ya da radikalin yörüngesel hareketleri tümüyle sıfır olmadığından toplam mıknatıslanmaya az da olsa katkı getirirler. Böyle bir katkının kuramsal olarak incelenmesi, sistemi niteleyecek olan enerji hamiltonieninin oluşturulmasına ve etkileşmelerin hamiltonien içindeki etkinliklerine bağlıdır. Kristal örgüsüne giren, toplam elektron spini $\vec{S}$ ve çekirdek spini $\vec{I}$ olan paramanyetik bir iyon $\vec{H}$ durgun manyetik alan uygulandığında, bu iyonun durumu çok sayıda terimden oluşan bir etkin spin-hamiltonieni ile ifade edilir. Spin hamiltonieni

$$\mathcal{H} = \beta \vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S} - \beta_N \vec{H} \cdot \vec{g}_N \cdot \vec{I} + \vec{S} \cdot \vec{A} \cdot \vec{I} + \vec{S} \cdot \vec{D} \cdot \vec{S} + \vec{I} \cdot \vec{Q} \cdot \vec{I} + \lambda(r) \vec{L} \cdot \vec{S} + \dots \quad (2.29)$$

şeklindedir. Spin hamiltonienindeki terimler sırasıyla, *elektron-Zeeman* (elektron spini ile manyetik alan arasındaki etkileşim); *çekirdek-Zeeman* (çekirdek spini ile manyetik alan arasındaki etkileşim); *aşırı ince yapı* (elektron spini ile çekirdek spini arasındaki etkileşim); *ince yapı* (iki veya daha fazla elektron spini arasındaki etkileşim); *çekirdek-dörtkutup* (çekirdek spinleri arasındaki etkileşim) ve *spin-yörünge* etkileşim terimidir. Ancak bazı özel durumlarda spin hamiltonienine sıcaklığa bağlı *spin-dönme*, *manyetik alan-yörünge* ve *kristal alanı* gibi terimler de ilave edilmektedir (Apaydın, 1991). EPR spektroskopisinden elde edilen bilgiler, yukarıda bahsedilen spin hamiltonienindeki çeşitli parametreler ve bu parametrelerin özelliklerine bağlı olarak elde edilir. En çok kullanılan değişkenler çizginin yeri (g -çarpanı), çizgiler arası uzaklık (aşırı ince yapı etkileşme sabiti), çizgi sayısı, çizgi şiddeti ve çizginin biçimidir. EPR ile çalışılan ve bilgi edinilen sistemler ise metallerde iletkenlik elektronları, yarı iletkenler, geçiş metal iyonları, tek sayıda elektron içeren moleküller, kimyasal veya fiziksel olarak elde edilen radikaller ve triplet durumundaki moleküllerdir.

2.5.2. Elektron-Zeeman, Spin-Yörünge Etkileşmesi ve g -faktörü

Elektron paramanyetik rezonanstaki geçişlerin kaynağı elektronların spinidir. $\vec{\mu}$ dipol momentine sahip bir elektron, $\vec{H}$ manyetik alanına yerleştirildiğinde, dipol momentin alanla etkileşmesi (*elektron-Zeeman*)

$$\mathcal{H}_{SH} = g\beta\vec{H}\cdot\vec{S} \quad (2.30)$$

hamiltonienini ile ifade edilir. Burada g -faktörü yerel alan ile incelenen örneğe uygulanan manyetik alan arasındaki farkın bir ölçüsüdür. Spin-yörünge etkileşmesi paramanyetik merkezin ya da radikalın g faktörünün manyetik alan içinde yönelime bağlı olmasına neden olur. Spin-yörünge bağlaşımının yanı sıra göreceli hareketten gelen katkı da dikkate alınırsa g spektroskopik yarıma faktörü ya da *Lande g faktörü* aşağıdaki biçimde elde edilir:

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} + \delta g_r \quad (2.31)$$

Burada δg_r göreceli hareketten gelen katkıdır. Serbest elektron için ($L=0$) $g_e=2.0000$ olması gerekirken, göreceli hareket etkisi yüzünden $g_e=2.0023$ olur. Paramanyetik merkezde eşlenmemiş elektronun bir yörüngesi olduğundan g faktörüne hem spinden hem de yörüngeden katkı gelir. Bu nedenle spin hamiltonienine yalnız *elektron-Zeeman* terimi değil aynı zamanda *spin-yörünge* ve *manyetik alan-yörünge* terimleri de ilave edilmelidir. Bu durumda spin hamiltonienini aşağıdaki biçimde yazılır:

$$\mathcal{H}_{SH} = g_e\beta\vec{H}\cdot\vec{S} - \lambda\vec{L}\cdot\vec{S} + \beta\vec{H}\cdot\vec{L} \quad (2.32)$$

Burada g_e serbest elektronun *Lande g faktörü* ve λ spin-yörünge etkileşme sabitidir. Son terim, manyetik alan-yörünge etkileşme terimidir ve geçiş elementleri dışında hamiltoniene bir katkı getirmez. (2.32) eşitliği ile verilen hamiltonienin enerji özdeğerleri, uygun moleküler yörüngelerle pertürbasyon yaklaşımı kullanılarak

$$\mathcal{H}_{SH} = \beta\vec{H}\cdot\vec{g}\cdot\vec{S} \quad (2.33)$$

hamiltonienini yardımıyla bulunur. Çiftlenmemiş elektronun yörüngeleri genelde homojen değildir ve yakındaki atomlara göre yönlenmiş bir dağılım gösterirler. Uygulanan manyetik alanın değişik yönelimlerine karşılık gelen $\vec{L}$ ve $\vec{S}$ farklı olduğundan farklı g değerleri gözlenmektedir. g faktörünün değeri, sadece düşük

viskoziteli çözeltilerdeki organik serbest radikaller gibi izotropik sistemlerde manyetik alandan bağımsızdır ve diğer sistemlerin çoğunda numunenin alan içindeki yönelimlerine göre değişmekte olup anizotropiktir. Anizotropik sistemlerde, g kristal doğrultusuna bağlı olarak farklı değerler alırken, izotropik sistemlerde tek bir değere sahiptir (Tabner, 1976). Bu nedenlerden dolayı g -faktörü ikinci mertebeden bir tensördür ve

$$\bar{g} = \begin{bmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{bmatrix} \quad (2.34)$$

biçiminde gösterilir. Çiftlenmemiş bir elektron için $\bar{g}$ tensörünün elemanları spin-yörünge etkileşmesi gözönüne alınarak hesaplandığında köşegen elemanlarından biri

$$g_{zz} = g_e - 2\lambda \sum_n \frac{\langle \psi_0 | L_z | \psi_n \rangle \langle \psi_n | L_z | \psi_0 \rangle}{E_n - E_0} \quad (2.35)$$

olarak köşegen dışı elemanlardan biri de

$$g_{zx} = g_e - 2\lambda \sum_n \frac{\langle \psi_0 | L_z | \psi_n \rangle \langle \psi_n | L_x | \psi_0 \rangle}{E_n - E_0} \quad (2.36)$$

biçiminde bulunur. Diğer elemanlar da benzer ifadelerden bulunur. Bu ifadelerdeki, ψ_0, E_0 ve ψ_1, E_1 sırasıyla taban ve uyarılmış durumların dalga fonksiyonları ve enerjilerini, λ ise spin-yörünge bağlaşım sabitini göstermektedir. Moleküllerde elektron çeşitli merkezler üzerinde veya birkaç atomun oluşturduğu potansiyel içinde moleküler yörüngelerde bulunacaktır. Moleküldeki farklı atomların yörüngelerinin üstüste binmesini ihmal ederek g tensörünün esas değerlerinden biri atomdakine benzer biçimde

$$g_{zz} = g_e - 2 \sum_n \sum_{k,j} \frac{\langle \psi_0 | \lambda_k L_{zk} \delta_k | \psi_n \rangle \langle \psi_n | L_{zj} \delta_j | \psi_0 \rangle}{E_n - E_0} \quad (2.37)$$

olarak ifade edilebilir. Burada k, j atom çiftleri üzerindendir. δ_k ise L_{zk} işlemcisinin k . atomun yörüngeleri dışında bir yörüngeye etkidiğinde sıfır vereceğini ifade eder. λ_k ise k . atom için spin-yörünge bağlaşım sabitidir. Diğer ifadeler de benzer yollardan bulunabilir (Harriman, 1978; Atherton, 1973).

g -çarpanının anizotropik olduğu durumda keyfi x, y, z dik eksenleri ile g ölçülmek istenirse (2.33) eşitliğindeki hamiltonien,

$$\mathcal{H} = \beta \begin{bmatrix} H_x & H_y & H_z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} S_x \\ S_y \\ S_z \end{bmatrix} \quad (2.38)$$

biçiminde yazılabilir. Keyfi bir koordinat sistemine göre oluşturulan $\bar{g}$ tensörünün (simetrik bir tensör) uygun benzerlik dönüşümü altında köşegen olduğu esas eksen takımına dönüştürülmesi sonucunda, dönme eksenine göre manyetik alanın içinde kaldığı düzlemlere bağlı olarak Çizelge 2.10 da verilen $g^2(\theta)$ fonksiyonları elde edilir.

Çizelge 2.10. Ölçümlerde esas alınan x, y, z eksen sisteminde ölçülen g -çarpanının her üç dik düzlemdeki yön kosinüslerine bağlı ifadeleri.

Dönme eksen	Manyetik alan ile paralel düzlem	$g^2(\theta)$ fonksiyonu
z	xy	$(gg)_{zz}^2(\theta) = (gg)_{xx} \cos^2\theta + (gg)_{yy} \sin^2\theta + 2(gg)_{xy} \sin\theta \cos\theta$
y	zx	$(gg)_{yy}^2(\theta) = (gg)_{zz} \cos^2\theta + (gg)_{xx} \sin^2\theta + 2(gg)_{xz} \sin\theta \cos\theta$
x	yz	$(gg)_{yy}^2(\theta) = (gg)_{yy} \cos^2\theta + (gg)_{zz} \sin^2\theta + 2(gg)_{yz} \sin\theta \cos\theta$

Eğer tüm yönelimlerde alınan spektrumlar için $g_x = g_y = g_z$ oluyorsa bu durum $\bar{g}$ tensörünün *izotropik* durumu olarak bilinir ve tek kristalde bütün yönelimler için aynı g değeri ölçülür. Bununla birlikte bazı numunelerin yapısından ötürü g -çarpanının esas eksen değerlerinden ikisi birbirine eşit diğeri farklı olabilir. Bu durumda g -çarpanı eksensel simetri gösterir. Radikalin veya paramanyetik merkezin simetri eksenine paralel olarak ölçülen değere $g_{//}$, bu eksene dik olan diğeri eşit iki değere de $g_{\perp}$ denir. Bu durumda $g_{\perp} = g_x = g_y$ ve $g_{//} = g_z$ olmak üzere ortalama değer

$$\bar{g} = \frac{1}{3}(g_{//} + g_{\perp}) \quad (2.39)$$

olur. Toz ve polikristallerde $g_{//}$ ve $g_{\perp}$ arasındaki fark çizgi genişliğinden büyükse, spektrumda bu değerler görülebilir. Büyük şiddetli bir çizginin yanında bir veya iki küçük çizgi görülürse, g -tensörünün eksensel simetriye sahip olduğu anlaşılır. Alınan spektrumlarda $g_x \neq g_y \neq g_z$ ise g -çarpanı rombik simetridedir ve izotropik g değeri

$$\bar{g} = \frac{1}{3}(g_x + g_y + g_z) \quad (2.40)$$

ifadesine göre bulunur (Atherton, 1973; Morton, 1964). Bu simetri grubuna ait spektrumlarda eğer aşırı ince yapı yarılımları yok ise üç ayrı çizgi grubu görülür.

2.5.3. Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi

Deneyssel olarak gözlenen bir EPR spektrumunda bağıl şiddetleri aynı veya birbirinin katları olan bir çok çizgi vardır. Bunun nedeni, elektronun çevredeki diğer yerel manyetik alanlarla da etkileşmesidir. Bu yerel alan kaynaklarının en önemlileri spinleri olan çekirdeklerdir. Eğer elektron sadece dış manyetik alanla etkileşirse EPR spektrumunda tek bir çizgi gözlenir ve böyle bir spektrumdan sadece g değerine ait bilgiler elde edilir. Elektronun çevresindeki spini sıfırdan farklı çekirdeklerle etkileşerek birden fazla çizgi vermesi *aşırı ince yapı* etkileşmesi olarak isimlendirilir. Doğada çoğu element, proton ve nötron sayılarının çift veya tek oluşlarına ve dizilişlerine göre 0, 1/2, 1, 3/2,... gibi farklı çekirdek spin kuantum sayılarına sahiptir. Bu durum, manyetik rezonans ile maddenin elektrik ve manyetik özelliklerinin incelenmesi açısından büyük önem teşkil etmektedir. Spini I olan bir çekirdeğin spin çokluğu $2I+1$ 'dir. Bu elektronun $2I+1$ farklı durumdan etkileneceği, dolayısıyla $2I+1$ tane çizgi gözleneceği anlamına gelmektedir. Aşırı ince yapı etkileşmesi izotropik olabileceği gibi anizotropik de olabilir. Manyetik sistemlerde aşırı ince yapı yarılması, *Fermi etkileşmesi* ve eşlenmemiş elektron ile çekirdek arasındaki anizotropik *dipol-dipol etkileşmesinden* kaynaklanır. Fermi etkileşmesi elektronun çekirdeğin yanında bulunabilme ihtimalinin sıfırdan farklı olması durumunda görülür. s yörüngeleri bu koşulu sağlarken, p , d , f ,... yörüngelerinin çekirdekte düğümleri olduğu için bu

koşulu sağlamaz. Buradan hareketle bir elektronlu sistemler için Fermi etkileşme enerjisi,

$$E_{izotropik} = -\frac{8\pi}{3} \mu_N \mu |\psi(0)|^2 \quad (2.41)$$

ile verilir. Burada $|\psi(0)|^2$ elektronun çekirdekte bulunma olasılığıdır. $\vec{\mu}_N = g_N \beta_N \vec{I}$ ve $\vec{\mu} = g \beta \vec{S}$ ifadeleri cinsinden çekirdeğin ve elektronun manyetik dipol momentlerinin etkileşme enerjisi,

$$\mathcal{H}_{SI}^F = \frac{8\pi}{3} g g_N \beta \beta_N |\psi(0)|^2 \vec{S} \cdot \vec{I} = a \vec{S} \cdot \vec{I} \quad (2.42)$$

olarak elde edilir. Burada a izotropik aşırı ince yapı etkileşmesi olarak adlandırılır. Teorik olarak birçok paramanyetik iyonda ve serbest radikallerde izotropik ince yapı etkileşmesinin gözlenmesi gerekir. Ancak bir manyetik düzeyi belirleyen taban düzeyi, elektronlar arasındaki itme kuvveti nedeniyle sistemin uyarılmış düzeyi ile etkileşime girdiğinde bu manyetik sistemde yapısal etkileşme olarak ortaya çıkar. Bu etkileşmenin sonucunda uyarılmış durumda bir elektron dağılımı oluşur. İzotropik ince yapı yarılması manyetik sistemin uyarılmış düzeyi s yörüngesine benzediğinde ortaya çıkar (Carrington, 1969; Wertz, 1972). Sıvı ve gaz fazında kaydedilen EPR spektrumlarında hızlı ve rastgele dönmeden dolayı dipolar kısım ortalananacağı için anizotropiklik gözlenmez ve sadece izotropik kısım gözlenir. Bu yüzden dipolar etkileşme ve Fermi enerjisinin toplamı, toplam aşırı ince yapı etkileşmesi olarak alınabilir. Elektron-Zeeman, çekirdek Zeeman ve ince yapı etkileşme terimleri ile birlikte toplam spin hamiltonien

$$\mathcal{H} = \beta \vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S} - \beta_N \vec{H} \cdot \vec{g}_N \cdot \vec{I} + \vec{S} \cdot \vec{A} \cdot \vec{I} \quad (2.43)$$

biçiminde yazılır. (2.43) eşitliği kullanılarak ve uygun işlemler yapılarak aşağıdaki ifade elde edilir:

$$\begin{aligned} A^2(\theta, \varphi) = & (AA)_{xx} \sin^2 \theta \cos^2 \varphi + 2(AA)_{xy} \sin^2 \theta \cos \varphi \sin \varphi \\ & + 2(AA)_{yy} \sin^2 \theta \sin^2 \varphi + 2(AA)_{yz} \cos \theta \sin \theta \cos \varphi \\ & + (AA)_{zz} \cos^2 \theta + 2(AA)_{yz} \cos \theta \sin \theta \sin \varphi \end{aligned} \quad (2.44)$$

Manyetik alan xy düzleminde ($\phi = 0$), x eksenine θ açısı yaptığında

$$A^2(\theta) = (AA)_{xx} \cos^2 \theta + (AA)_{yy} \sin^2 \theta + 2(AA)_{xy} \sin \theta \cos \theta \quad (2.45)$$

yazılabilir. Üç düzlem için bu işlemler yapıldığında elde edilen sonuçlar Çizelge 2.11 deki gibi olur.

Çizelge 2.11. Seçilen deneysel eksen sistemine göre $A^2(\theta)$ fonksiyonlarının yön kosinüslerine bağlı ifadeleri.

Dönme eksen	Manyetik alan ile paralel düzlem	$A^2(\theta)$ fonksiyonu
z	xy	$A^2(\theta) = (AA)_{xx} \cos^2 \theta + (AA)_{yy} \sin^2 \theta + 2(AA)_{xy} \sin \theta \cos \theta$
y	zx	$A^2(\theta) = (AA)_{zz} \cos^2 \theta + (AA)_{xx} \sin^2 \theta + 2(AA)_{xz} \sin \theta \cos \theta$
x	yz	$A^2(\theta) = (AA)_{yy} \cos^2 \theta + (AA)_{zz} \sin^2 \theta + 2(AA)_{yz} \sin \theta \cos \theta$

Buna göre izotropik a değeri,

$$a = \frac{1}{3}(A_x + A_y + A_z) \quad (2.46)$$

olur. Bu durum sıvı fazdaki numunelerde gözlenir. Çünkü sıvı fazda a 'nın yönelime bağlı kısımları birbirlerini yok eder. Eksensel simetrik durumda,

$A_{\perp} = A_x = A_y$ ve $A_{\parallel} = A_z$, izotropik a değeri,

$$a = \frac{1}{3}(A_{\parallel} + 2A_{\perp}) \quad (2.47)$$

olur. a değeri çizgi genişliğinin ince yapı sabitinden küçük olduğu durumda kristalin toz spektrumundan $A_{\parallel}$ ve $A_{\perp}$ değerleri ölçülerek bulunabilir. $A_{\perp}$ değerine ait çizgilerin şiddeti hem A_x hem de A_y yönelimlerdeki şiddetleri içerdiğinden $A_{\parallel}$ 'in iki katı olması gerekir. Bundan dolayı toz spektrumlarında esas eksen değerlerini belirlemek kolaydır ve bu aynı zamanda $g_{\parallel}$ ve $g_{\perp}$ değerlerinin belirlenmesinde de kolaylık sağlar. Diğer bir durum da $A_x \neq A_y \neq A_z$ olması halidir. Anizotropik duruma karşılık gelir ve ortorombik yapılarda gözlenir.

2.5.4.Site Sayıları ve Kristal Simetrileri

Tek kristal EPR incelemelerinde, kristalin simetrisi radikalın gözlenme biçimini etkiler. Aynı radikal, farklı kristal simetrilerinde yönelimlere göre farklı spektrumlar gösterir; fakat radikalın esas eksen değerleri değişmez. Tek kristal ölçümlerinin standart olması ve daha da önemlisi spektrumun birim hücre eksen doğrultularında simetrilere göre belirli biçimler alması, manyetik alanla kristal eksenlerinin ve düzlemlerinin paralel yönlendirilmesini zorunlu kılmaktadır. Eğer tek kristalin dış görünüşü üzerinde birim hücre eksenleri biliniyorsa (X-ışını kristallografisi veya polarize mikroskop yöntemleriyle belirlenir) manyetik alan içindeki yönlendirmeler buna göre kolayca yapılabilir. Fakat kristal eksenleri hatta kristalin simetrisi bilinmese yönlendirme denemelerle yapılabilir. Bir radikalın g ve A tensörlerinin esas eksenleri kristalin eksenleri ile çakışabileceği gibi çakışmama durumu da vardır. Eğer bir madde içinde kimyasal olarak farklı radikaller yoksa, kristalin simetrisine ve birim hücredeki molekül sayısına bağlı olarak tek kristalde farklı site' ler gözlenebilir. Site terimi, kimyasal yapısı aynı fakat; kristal yapıda farklı yönelmiş ya da başka bir deyişle manyetik olarak farklı olan radikaller için kullanılır. Herbir site, kristalin manyetik alan içindeki yönelimine göre farklı değişimler gösterir. Ölçümler sonucu elde edilen g ve A tensörleri farklı fakat izotropik değerleri aynıdır. Çizelge 2.12 de kristal simetrilerinde belirli yönelimlerde gözlenebilecek maksimum site sayıları verilmiştir (Morton ve Preston, 1983).

Çizelge 2.12. Çeşitli kristal sistemlerinde gözlenebilecek site sayıları.

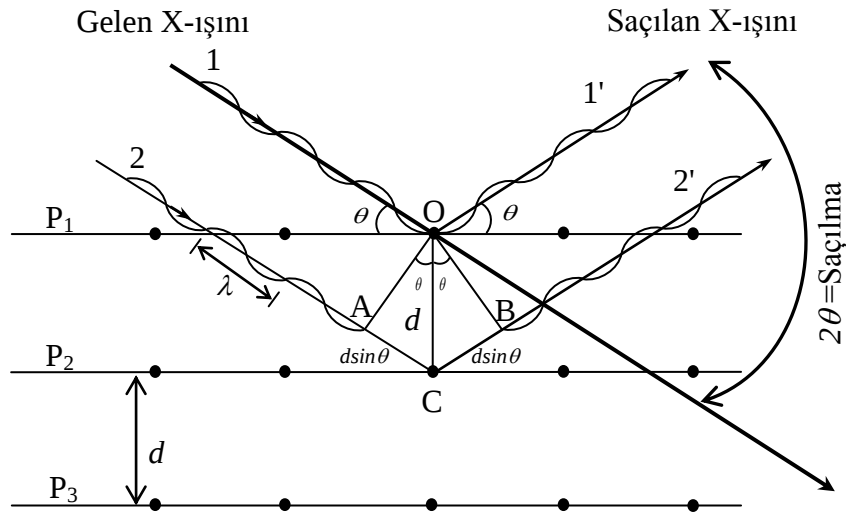
Kristal Sistemi	Kristal Sınıfı	Özelliği	Rastgele Yönelimde (111)	Site Sayıları						
				Eksen Boylarında			Düzlemlerde			
				[100]	[001]	[110]	[111]	(100)	(001)	(111)
Triklinik	1 1	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	1	1	1	1	1	1	1	1
Monoklinik	2 m 2/m	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	2	1	1	2	2	2	2	2
Ortorombik	222 mm2 2/m2/m2/m	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	4	1	1	2	4	2	2	4
Tetragonal	$4 \bar{4}$ 4/m 422	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	4	2	1	2	4	4	2	4
	4mm $\bar{4}$ 2m 4/m2/m2/m	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	8	2	1	2	4	4	4	4
Trigonal	3 $\bar{3}$	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ$	3	3	1	-	-	3	3	-
	32 3m $\bar{3}$ 2/m	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ$	6	3	1	-	-	6	6	-
Hegzagonal	6 $\bar{6}$ 6m	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	6	3	1	-	-	6	3	-
	622 6mm $\bar{6}$ m2 6/m2/m2/m	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	12	3	1	-	-	6	6	-
Kübik	23 2/m $\bar{3}$	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma$	12	3	3	6	4	6	6	12
	432 $\bar{4}$ 3m 4/m $\bar{3}$ 2/m	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma$	24	3	3	6	4	12	12	12

2.6. X-IŞINLARININ BİR KRİSTALDEN KIRINIMI

X-ışınları elektromanyetik spektrumda mor ötesi ışın ile gama ışını arasındaki bölgede yer almaktadır. X-ışını kırınımında kullanılan ışınların dalgaboyu 0.5-2.5 Å değerleri arasında değişmektedir. Örneğin, Molibden hedeften salınan karakteristik K_{α} çizgisi $\lambda=0.71073$ Å dalgaboyuna sahiptir. X-ışınlarının tek kristalden kırınımı (2.48) eşitliği ile verilen Bragg yasasına uygun olarak gerçekleşir.

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (n=1, 2, 3, \dots) \quad (2.48)$$

Bu eşitlikte d kristal düzlemleri arasındaki uzaklık, λ ışının dalgaboyu ve n yansıma derecesidir. Şekil 2.9 da görüldüğü gibi d aralıkları ile sıralanan paralel örgü düzlemlerine θ açısıyla düşürülen dalga demeti esnek yansıma yapar ve yansıyan ışınlar arasında yapıcı bir girişim olması için aralarındaki yol farkının dalgaboyunun tam katlarına eşit olması gerekir. Bragg kanunu kristal örgüde ortaya çıkan periyodikliğin bir sonucudur ve örgü noktalarına karşılık gelen düzen burada önemli değildir, bu sadece ortaya çıkacak yansımanın şiddeti üzerinde bir etkiye sahiptir. Bragg yansıması sadece, $\lambda \leq 2d$ olması halinde söz konusudur.



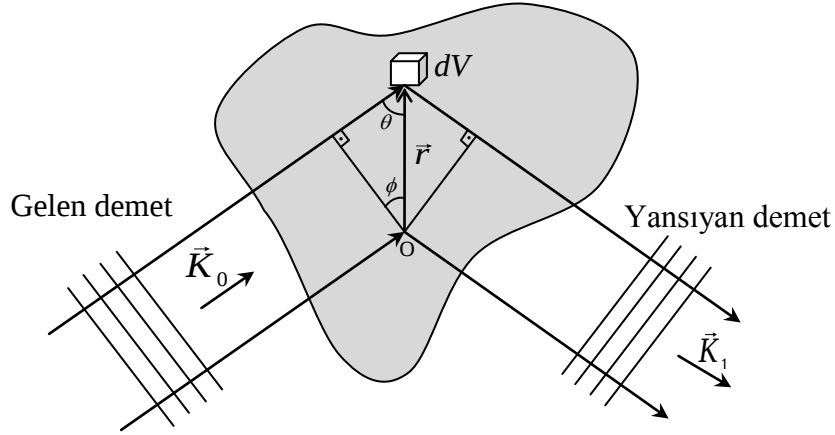
Şekil 2.9. Bir kristalin atomik düzlemlerinden X-ışınlarının yansıması.

Gelen ve saçılan dalganın dalga vektörleri $\vec{K}_0$ ve $\vec{K}_1$ ise orjinden ve orjine göre konumu $\vec{r}$ olan dV hacim elemanından saçılan dalgalar arasındaki faz farkı $e^{i(\vec{K}_0 - \vec{K}_1) \cdot \vec{r}}$ ile verilir (Şekil 2.10). Kristal içinde bir hacim elemanından saçılan dalganın genliği birim hücredeki elektron yoğunluğu $\rho(\vec{r})$ ile doğru orantılıdır. Elektron yoğunluğu tıpkı kristal potansiyeli gibi periyodiktir. Elektron yoğunluğu dikkate alındığında kristalin birim hücresi için toplam saçılma genliği

$$A(\vec{k}) = \int dV \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (\vec{k} = \vec{K}_0 - \vec{K}_1) \quad (2.49)$$

şeklinde yazılabilir. İntegral birim hücre hacmi üzerinden alınmaktadır. $\rho(\vec{r})$ elektron yoğunluğu periyodik olduğundan işlem kolaylığı için Fourier uzayında kristalin $\vec{G}$ ters örgü vektörleri cinsinden aşağıdaki gibi seriye açılabilir:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} \rho_{\vec{G}} e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} \quad (2.50)$$



Şekil 2.10. Gelen ve saçılan X-ışınlarının faz ilişkisi.

Kristaldeki her bir hkl indisli düzlem, Fourier uzayında büyüklüğü $\left| \frac{2\pi}{d_{hkl}} \right|$ olan ve doğrultusu ilgili düzlem boyunca çizilen vektörler olarak tanımlanabilir ve

$$\vec{G} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \quad (2.51)$$

şeklinde ifade edilir. Eşitlikte yer alan $\vec{a}^*$, $\vec{b}^*$ ve $\vec{c}^*$ ters örgünün birim hücre parametreleridir. (2.50) eşitliği (2.49) eşitliğinde yerine yazılırsa aşağıdaki ifade elde edilir:

$$A(\vec{k}) = \sum_G \int dV \rho_G(\vec{r}) e^{-i(\vec{G}-\vec{k}) \cdot \vec{r}} \quad (2.52)$$

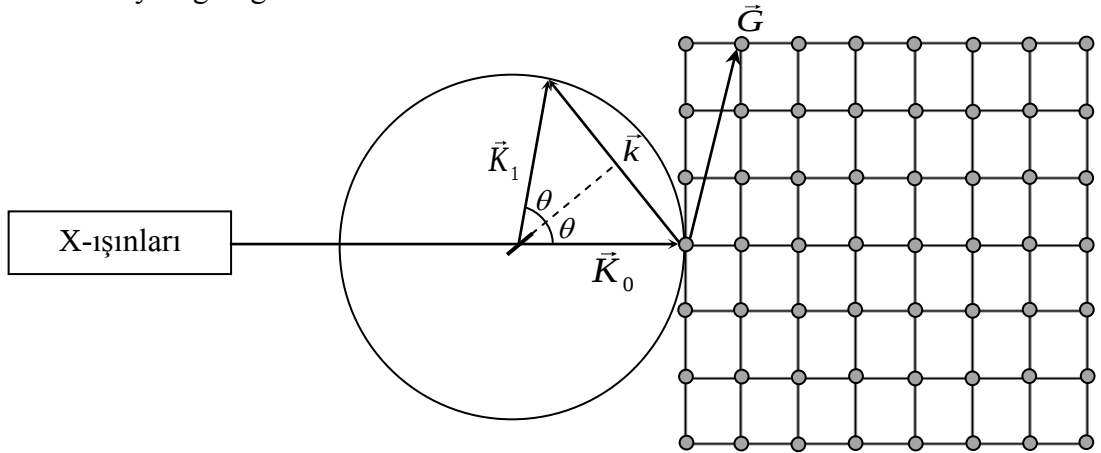
Yapıcı girişim (2.52) eşitliğinde üstel terimin katkısının 1 olduğu $\vec{G} = \vec{k}$ durumlarında gözlenir. Kırınım şartının geometrik yorumu yansıma (Ewald) küresi yardımıyla yapılabilir (Şekil 2.11). Şekilde çizilen ters örgü her hangi bir eksen etrafında döndürüldüğünde (kristal döndürülerek) $\vec{G}$ ters örgü noktalarından bazıları $\vec{k}$ saçılma vektörü ile çakışacaktır. Bu $\vec{G} = \vec{k}$ yapıcı girişimin sağlandığı 2θ açılara karşılık gelmektedir. (2.52) eşitliği, N birim hücreden oluşan bir kristal için yazıldığında

$$A(\vec{k}) = N \int dV \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} = N F_{hkl} \quad (2.53)$$

elde edilir. Burada F_{hkl} niceliğine yapı çarpanı denir. A toplam saçılma genliğinin karesi kristalden saçılan kırınım şiddetini verir ve karesi alındığında şiddet ifadesi

$$I(\vec{k}) = A(\vec{k}) \cdot A^*(\vec{k}) = \int \rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}') e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{r} - \vec{r}')} dV_r dV_{r'} \quad (2.54)$$

olarak elde edilir. Burada $\rho(\vec{r})$ ve $\rho(\vec{r}')$ keyfî bir orjine göre $\vec{r}$ ve $\vec{r}'$ konumlarındaki elektron yoğunluğudur. Dikkat edilecek olursa, (2.54) eşitliği şiddetin yalnızca atomlar arası bağıl konum vektörüne bağlı olduğunu ve gerçek atomik koordinatlardan bağımsız olduğu için de orjinin keyfî seçiminden etkilenmeyeceğini göstermektedir.



Şekil 2.11. Ewald küresi ve ters örgü noktalarının temsili şekli.

2.6.1. Yapı Çarpanı ve Faz

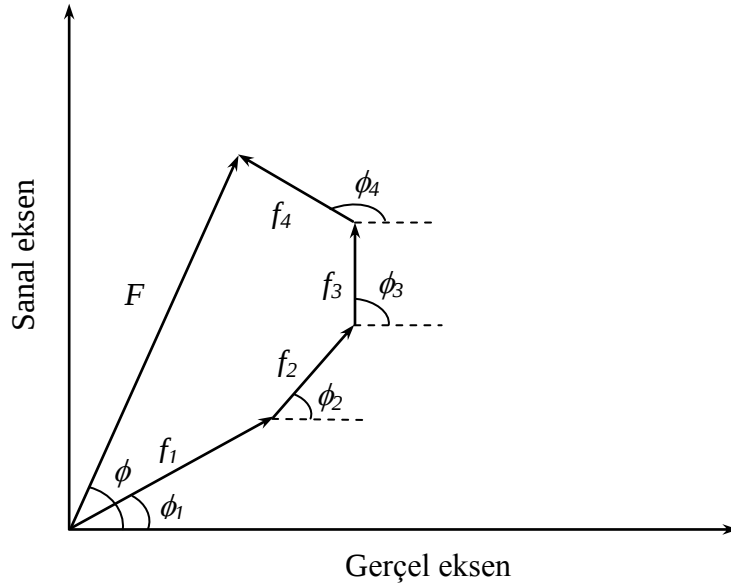
F_{hkl} yapı çarpanı birim hücredeki atomlar üzerinden toplam alınarak

$$F_{hkl} = \sum_j f_j e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}_j} \quad (2.55)$$

şeklinde yazılabilir. (2.51) eşitliği ile verilen $\vec{G}$ ters örgü vektörü ve birim hücredeki atomların konum vektörü $\vec{r}_j = x_j \vec{a} + y_j \vec{b} + z_j \vec{c}$ ifadeleri yerine yazılırsa

$$F_{hkl} = \sum_j f_j e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (2.56)$$

olarak yazılabilir. Burada f_j birim hücrede $\vec{r}_j$ konumundaki j . atoma ait yapı çarpanıdır ve değeri atomun cinsine bağlı olarak değişmektedir. F_{hkl} yapı çarpanını oluşturan bileşenlerin vektörel faz diyagramı üç atomlu yapı için Şekil 2.12 de görüldüğü gibidir.



Şekil 2.12. Üç atomlu bir yapı için yapı çarpanlarının vektörel faz diyagramı.

Vektörel faz diyagramından toplam dalga

$$F = |F| e^{i\phi} \quad (2.57)$$

ya da reel ve sanal bileşenler cinsinden

$$F_{hkl} = A_{hkl} + iB_{hkl} \quad (2.58)$$

olarak yazılabilir. Bu ifadede

$$A_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \cos(\vec{G}_j \cdot \vec{r}_j) \quad (2.59)$$

$$B_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \sin(\vec{G}_j \cdot \vec{r}_j) \quad (2.60)$$

şeklinde verilir. ϕ , $F(hkl)$ yapı faktörüne karşılık gelen faz açısıdır ve değeri

$$\phi_{hkl} = \tan^{-1} \left(\frac{B(hkl)}{A(hkl)} \right) \quad (2.61)$$

ile verilir. ϕ_{hkl} biliniyorsa F_{hkl} yapı çarpanının ters Fourier açılımından elektron yoğunluğu değerleri hesaplanır ve üç boyutlu elektron yoğunluğu haritaları oluşturulur. Bu haritalardaki pik şiddetleri atom konumlarının belirlenmesinden kullanılır. Kırınımına uğrayan X-ışınlarının şiddeti saçılma genliğinin karesi ile orantılı olduğundan

$$I_{hkl} = |F_{hkl}|^2 = A_{hkl}^2 + B_{hkl}^2 \quad (2.62)$$

olarak yazılabilir. (2.59) ve (2.60) ifadeleri göz önüne alındığında şiddet ifadesi

$$I_{hkl} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N f_i f_j \cos^2(\vec{G} \cdot (\vec{r} - \vec{r}')) \quad (2.63)$$

elde edilir. Diğer taraftan (2.56) eşitliği açık olarak yazıldığında

$$F_{hkl} = f_1 e^{i2\pi(hx_1 + ky_1 + lz_1)} + f_2 e^{i2\pi(hx_2 + ky_2 + lz_2)} + \dots + f_N e^{i2\pi(hx_N + ky_N + lz_N)} \quad (2.64)$$

olduğu görülür. Bu eşitlikteki terimlerden her biri genliği f_i ve fazı $\phi_j = 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)$ olan bir dalgayı temsil eder. (2.64) eşitliğindeki üstel ifadelerin trigonometrik açılımları göz önüne alındığında

$$F_{hkl} = f_1 \cos \phi_1 + f_2 \cos \phi_2 + \dots + f_N \cos \phi_N + i(f_1 \sin \phi_1 + f_2 \sin \phi_2 + \dots + f_N \sin \phi_N) \quad (2.65)$$

şeklinde yazılabilir. Bu ifadeye göre yapı çarpanı birim hücredeki atomlardan saçılan dalgaların bileşkesidir ve Şekil 2.12 den de görüldüğü gibi saçılma şiddeti

$$F^2 = \left[\left(\sum_{j=1}^N f_j \cos \phi_j \right)^2 + \left(\sum_{j=1}^N f_j \sin \phi_j \right)^2 \right] \quad (2.66)$$

olarak ifade edilebilir. Toplam faz açısı ise

$$\phi = \tan^{-1} \frac{\sum_j f_j \sin \phi_j}{\sum_j f_j \cos \phi_j} \quad (2.67)$$

olarak yazılır. Deneysel olarak yapı çarpanının büyüklüğü yani saçılma şiddeti ölçülebilmekte ancak faz değerini bulmak zor olmaktadır. Kristal yapı çözümünde bu faz problemi olarak bilinir.

2.6.2. Elektron Yoğunluğu Fonksiyonu ve Fourier Sentezi

Kristal yapıda (x_j, y_j, z_j) noktalarındaki atomların elektronları, birim hücre içinde devamlı olarak değişen elektron yoğunluğu $\rho(x, y, z)$ olarak düşünülebilir. Yani elektronların atomların etrafındaki dağılımı elektron yoğunluğu fonksiyonu ile tanımlanabilir. Bu durumda yansıyan dalgaların genliği, çeşitli atomlar üzerinden toplama yerine birim hücre boyunca alınan bir integralle temsil edilebilir.

$$F_{hkl} = \int_V \rho(x, y, z) e^{2\pi i(hx + ky + lz)} dV \quad (2.68)$$

Kristal içinde atomlar üç boyutlu periyodik bir düzene sahip olduğundan, kristal içinde herhangi bir x, y, z noktasındaki $\rho(x, y, z)$ elektron yoğunluğu, ters Fourier dönüşümü yapılarak üç boyutlu bir Fourier serisi ile gösterilebilir.

$$\rho_{x,y,z} = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} F_{hkl} e^{-i2\pi(hx + ky + lz)} \quad (2.69)$$

Burada V birim hücrenin hacmi, F_{hkl} ise yapı faktörüdür. Kırınım desenlerinin simetri merkezli olduğunu ortaya koyan Fridel yasası, $F_{hkl} = F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$ veya $\Phi_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}} = -\Phi_{hkl}$ şeklinde yazılıp (2.57) ve (2.68) eşitlikleri birleştirildiğinde elektron yoğunluğu fonksiyonu

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} F_{hkl} e^{-i[2\pi(hx + ky + lz) - \Phi(hkl)]} \quad (2.70)$$

olarak elde edilir. Üstel kısım trigonometrik fonksiyon cinsinden yazılıp Friedel yasası uygulandığında elektron yoğunluk fonksiyonu

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} |F_{hkl}| \cos[2\pi(hx + ky + lz) - \Phi_{hkl}] \quad (2.71)$$

olarak elde edilir. Eşitliğe göre F_{hkl} kristal yapı faktörleri bilinirse elektron yoğunlukları hesaplanabilir. Elektron yoğunluğu haritalarındaki piklerin yerleri atomların konumlarını saptamak için kullanılır. Deneysel olarak ölçülen kırınım şiddetleri, kristal yapı faktörlerinin sadece genliklerini verdiği için, üç boyutlu elektron yoğunluğu haritasının çıkartılabilmesi için Φ_{hkl} fazlarının da bulunması gerekir. (2.68) ve (2.71) eşitlikleri karşılaştırıldığında, gerçek uzaydaki elektron yoğunluğunun ters örgü uzayındaki yapı faktörüne karşılık geldiği görülmektedir.

2.6.3. Kristal Yapı Arıtımı

Kristal yapı arıtım işleminde yaygın olarak en küçük kareler yöntemi ve Fourier sentezi kullanılmaktadır. En küçük kareler yönteminde, örnek yapının F_{hes} değerleri ile gerçek yapının $F_{ölç}$ değerleri arasındaki farkı belirleyen bir fonksiyon tanımlanır. Bu yöntemde, atomik parameterelerin duyarlılığını arttırmak için deneysel ve hesaplanan yapı çarpanları arasındaki farkın karesinin minimum olması sağlanır. Moleküler yapıdaki bütün atomların konumları belirlendikten sonra

$$D = \sum_{hkl} \left[|F_{ölç}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)| \right]^2 \quad (2.72)$$

fonksiyonunun minimizasyonu ile yapı parametrelerinin en iyi değerleri bulunur. Bragg yansıma şiddet verilerinin tümü aynı duyarlılıkta toplanamadığı için ölçülen şiddetler, ölçümdeki duyarlılık derecesine göre belirli bir ağırlık çarpanı ile çarpılır. Ağırlık çarpanı $w(hkl)$, veri işleme aşamasında her yansıma için belirlenir ve bu değerlerde kullanılarak (2.72) deki toplama işlemi tüm yansımalar üzerinden yapılır.

$$D = \sum_{hkl} w(hkl) \left[|F_{ölç}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)| \right]^2 \quad (2.73)$$

Fark Fourier yönteminde ise ölçülen ve hesaplanan elektron yoğunlukları arasındaki fark incelenir. Yani hesaplanan elektron yoğunluğu için (2.69) eşitliği kullanılarak

$$\rho_{hes}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} |F_{hes}(hkl)| e^{-i2\pi(\vec{h} \cdot \vec{r})} \quad (\vec{h} = \vec{G}) \quad (2.74)$$

ifadesi ve ölçülen elektron yoğunluğu için

$$\rho_{ölç}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} |F_{ölç}(hkl)| e^{-i2\pi(\vec{h} \cdot \vec{r})} \quad (\vec{h} = \vec{G}) \quad (2.75)$$

ifadesi yazılabilir. Oluşturulan moleküler modele ne kadar yaklaşıldığını saptamak için bu iki değer arasındaki farka bakılır.

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \rho_{ölç}(\vec{r}) - \rho_{hes}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} |F_{ölç}(hkl) - F_{hes}(hkl)| e^{-i2\pi(\vec{h} \cdot \vec{r})} \quad (2.76)$$

Çözülen yapıda bulunamayan herhangi bir atom $\Delta\rho(\vec{r})$ fark-Fourier haritasında şiddetli bir pik olarak gözlenecektir.

2.6.4. Yapı Arıtımında Doğruluk Kriterleri

Arıtım sürecinden sonra, gerçek yapıya yaklaşımın doğruluğu ve duyarlılığını ortaya koyan çeşitli kriterler vardır:

1. *R indisi*: Deneysel verilerle hesaplanan veriler arasındaki uyumu gösteren güvenilirlik çarpanıdır.

$$R = \frac{\sum_{hkl} \left| |F_{ölç}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)| \right|}{\sum_{hkl} |F_{ölç}(hkl)|} \quad (2.77)$$

Bu eşitlikte deneysel ve hesaplanan yapı çarpanları arasındaki fark ne kadar küçük ise kristal yapı çözümü o kadar doğrudur. Arıtımın başlangıcında 0.4-0.5 gibi oldukça küçük bir değer alan *R* çarpanının, arıtımında sonunda 0.06 dan daha küçük değerlere düşmesi beklenir.

2. *Ağırlıklı Güvenirlik Çarpanı*: Arıtma işlemine geçtikten sonra yapının doğruluğunu ortaya koyan bir başka kriter ise ağırlıklı güvenlik çarpanıdır.

Ağırlıklı güvenlik çarpanı

$$R_w = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w \left(|F_{ölç}(hkl)|^2 - |F_{hes}(hkl)|^2 \right)}{\sum_{hkl} w \left(|F_{ölç}(hkl)|^2 \right)^2}} \quad (2.78)$$

şeklinde verilir. Ağırlıklı güvenilirlik çarpanı ile amaçlanan, hatası fazla olan yansımaların arıtımda daha az kullanılması ve böylece gerçek yapıya daha iyi bir yakınsama sağlanmasıdır. (2.78) eşitliğinde görülen *w* ağırlık fonksiyonudur. *w*=1 değeri için tüm yansımalar eşit ağırlıkta alınır. Ağırlıklı güvenlik çarpanı R_w , güvenilirlik çarpanı *R* den biraz daha büyük değerler alabilir.

3. *Yerleştirme Çarpanı:* Yapının doğruluğu için üçüncü kriter yerleştirme çarpanı olarak bilinen ifadedir:

$$GooF = S = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w \left(|F_{ölç}(hkl)|^2 - |F_{hes}(hkl)|^2 \right)}{n - p}} \quad (2.79)$$

Bu ifadede n arıttındaki bağımsız parametre sayısı, p toplam parametre sayısıdır.

Arıtım sonunda S değerinin 1 civarında olması istenir.

4. Yapı çözümü sonunda fark-Fourier haritasında, deneysel ve hesaplanan elektron yoğunlukları arasındaki farkın yani artık yükün $1 \frac{e}{\text{\AA}^3}$ den küçük olması istenir.

Elektron yoğunluğu haritasındaki atomik konumlara karşılık gelen piklerin şiddetleri, pikler arasındaki uzaklıklar ve açılar oluşturulacak molekül taslağını teşkil eder. X-ışınlarının elektronlardan saçılmasından dolayı, yüksek şiddetli pikler, elektron sayısı daha çok olan yani atom numarası büyük olan atomlara karşılık gelir. Koordinatlarda 0.001, bağ uzunluklarında 0.01 Å ve açılarda 1° den daha küçük standart sapmalar, yapının duyarlı biçimde çözüldüğünün göstergesidir.

Ayrıca $\Delta\rho_{maks} < 1 \frac{e}{\text{\AA}^3}$ ve $\Delta\rho_{min} > 1 \frac{e}{\text{\AA}^3}$ şartlarının sağlanıp sağlanmadığına da bakılır.

Kristal yapının sağlıklı bir biçimde arıtılabilmesi için deneysel olarak her bir parametre başına 10 yansıma alınmalıdır. Çözülen yapının geçerliliği atomların konum parametreleri (x_j, y_j, z_j), sıcaklık parametreleri ($U_{11}, U_{22}, U_{33}, U_{12}, U_{13}, U_{23}$) ve K skala faktörü olmak üzere toplam $9N+1$ (N atom sayısı) parametrenin arıtılması sonucu kontrol edilir. Sıcaklık parametrelerinden ilk üçü birbirine dik üç elipsoid eksen boyunca titreşim miktarını gösterirken son üç parametre elipsoid ekseninin kristal eksenine göre sapma miktarını gösterir.

2.7. HESAPLAMALI YÖNTEMLER

Atom ya da moleküllerin enerjilerini ve buna bağlı diğer fiziksel özelliklerini belirlemek için aşağıda verilen Schrödinger eşitliğini çözmek gerekir.

$$\mathcal{H}\Psi = E\Psi \quad (2.80)$$

Bu eşitlikte, Ψ dalga fonksiyonu, $\mathcal{H}$ hamiltonien işlemcisi, E hamiltonien işlemcisinin özdeğeridir. N çekirdekli ve n elektronlu bir sistem için Hamiltonien işlemcisi

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_I \frac{1}{M_I} \nabla_I^2 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{1}{m_i} \nabla_i^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[-\sum_I \sum_i \left(\frac{Z_I e^2}{r_{Ii}} \right) + \sum_{j<i} \left(\frac{e^2}{r_{ij}} \right) + \sum_{J<I} \left(\frac{Z_I Z_J e^2}{R_{IJ}} \right) \right] \quad (2.81)$$

şeklinde verilir. Hamiltonien işlemcisi çekirdeklerin ve elektronların kinetik enerji operatörlerini ve yüklü parçacıklar arasındaki tüm etkileşimleri içermektedir. Bu nedenle, Schrödinger eşitliği birden fazla elektron içeren bir sistem için tam olarak çözülemez. Çözüm için yarı-deneysel yöntemler, *ab initio* yöntemleri ve yoğunluk fonksiyonel yöntemleri gibi çeşitli elektronik yapı yöntemleri geliştirilmiştir. Bu çalışmada, incelenen bileşiklerin geometrik yapıları ve titreşim frekanslarının hesaplanmasında, elektronik yapı yöntemlerinden Hartree-Fock (HF) ve Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) kullanılmıştır.

2.7.1. Hartree-Fock (HF) Öz-Uyumlu Alan Yöntemi

Elektron ile çekirdeğin kütlesi arasındaki fark çok büyük olduğu için elektronlar çekirdeğin yerdeğiştirmesine anında karşılık verirler. Bu nedenle, Schrödinger eşitliği tüm parçacıklar için aynı anda çözülmek yerine sabit bir konuma sahip çekirdeğin elektrostatik potansiyeli altında hareket eden elektron için çözümler. Born-Oppenheimer yaklaşımı olarak bilinen bu yöntemde çekirdeğin sabit R konumları için elektronik Schrödinger eşitliği

$$\mathcal{H}\Psi(\vec{r}; \vec{R}) = E(\vec{R})\Psi(\vec{r}; \vec{R}) \quad (2.82)$$

biçiminde yazılır. Elektronik dalga fonksiyonu Ψ , elektron koordinatlarına ($\vec{r}$) ve parametrik olarak da çekirdek koordinatlarına ($\vec{R}$) bağlıdır. $E(\vec{R})$ elektronik enerji olup Hamiltonien aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \sum_I \left(\frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{Ii}} \right) + \frac{1}{2} \sum_{ij} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right) \quad (2.83)$$

Moleküler yapı hesaplamalarında genel olarak çekirdekler arası itme terimi hesaplama sonrasından hamiltoniende klasik terim olarak ilave edilmektedir. *ab initio* hesaplamalarında elektronik dalga fonksiyonu için bir model seçilir ve temel sabitlerin değerleri giriş olarak kullanılarak (2.82) eşitliği çözülür. Yaklaşımın doğruluğu dalga fonksiyonu için seçilen modele bağlıdır. Elektronik dalga fonksiyonu ve elektronik enerji belirlendikten sonra molekülün çok sayıda fiziksel ve kimsyasal özellikleri belirlenebilir. Örneğin, kararlı bir molekül için potansiyel enerji yüzeyinin (elektronik enerji + çekirdekler arası itme enerjisi) minimum olduğu nokta bulunarak bağ uzunlukları ve bağ açıları cinsinden denge yapısı belirlenebilir. Kuvvet sabitleri ve titreşim frekansları ise potansiyel enerji yüzeylerinin gradyentlerinden elde edilir.

Elektronik yapı hesaplamalarında en önemli güçlük (2.82) eşitliğinde yer alan elektron-elektron potansiyel enerjisinden kaynaklanmaktadır. Başlangıçta gerçek Ψ elektronik dalga fonksiyonunun, elektron-elektron potansiyel enerji terimi ihmal edildiğinde elde edilen Ψ^0 dalga fonksiyonuna benzer olduğunu kabul edelim. Ψ^0 dalga fonksiyonu,

$$\mathcal{H}^0 \Psi^0 = E^0 \Psi^0 \quad (\mathcal{H}^0 = \sum_{i=1}^n h_i) \quad (2.84)$$

eşitliğinin bir çözümüdür. Burada h_i , i . elektron için çekirdek (core) hamiltoniendir. Bu n -elektron eşitliği n tane tek-elektron eşitliklerine ayrılabilir. Böylece, Ψ^0 , $\Psi_a^0(\vec{r}_i; \vec{R})$ biçimindeki n tek-elektron dalga fonksiyonlarının çarpımı olarak yazılabilir. Gösterimi basitleştirmek için, $\vec{r}_i$ ve parametrik olarak $\vec{R}$ çekirdek koordinatına sahip i . elektronun bulunduğu orbitali $\Psi_a^0(i)$ ile gösterelim.

$$\Psi_a^0(i), \quad h_i \Psi_a^0(i) = E_a^0 \Psi_a^0(i) \quad (2.85)$$

eşitliğinin bir çözümüdür ve E_a^0 , bağımsız elektron modelinde a orbitalinde bulunan bir elektronun enerjisidir. Toplam dalga fonksiyonu Ψ^0 , tek-elektron dalga fonksiyonlarının çarpımıdır:

$$\Psi^0 = \Psi_a^0(1) \Psi_b^0(2) \dots \Psi_z^0(n) \quad (2.86)$$

Ψ^0 dalga fonksiyonu tüm elektronların koordinatlarına ve parametrik olarak çekirdek konumlarına bağlıdır. Toplam enerji E^0 ise tek-elektron enerjilerinin toplamıdır. Elektronların spininin dikkate alınması ve dalga fonksiyonunun Pauli dışarlama ilkesine uyması için $\phi_a(i)$ spin orbitali oluşturulmalıdır. Spin orbitali bir orbital dalga fonksiyonu ile bir spin fonksiyonunun çarpımıdır ve $\phi_a(\vec{x}_i; \vec{R})$ ile gösterilir. Bu gösterimde x_i , i . elektronun ortak spin-uzay koordinatlarını temsil etmektedir. Pauli dışarlama ilkesi sağlandığına göre, Slater determinantı kullanılarak toplam dalga fonksiyonu aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\Psi^0(x, R) = (n!)^{-\frac{1}{2}} \det[\phi_a(1)\phi_b(2)...\phi_z(n)] \quad (2.87)$$

$\phi_u (u=a, b, \dots, z)$ spin orbitalleri ortonormaldir ve u uzaysal durumun yanısıra spin durumunu da içermektedir.

Hartree-Fock yönteminde, elektron-elektron itmesinin ortalama bir biçimde ele alındığı (2.87) eşitliğindeki forma sahip çarpım dalga fonksiyonu kullanılmaktadır. Her elektronun, çekirdeğin oluşturduğu elektrostatik alan ile geriye kalan $n-1$ elektronun ortalama alanında hareket ettiği düşünülür. En iyi n -elektron dalga fonksiyonunu veren spin orbitalleri, varyasyon teorisi kullanılarak bulunur. Varyasyon teorisinde,

$$\varepsilon = \frac{\int \Psi^*(\vec{x}, \vec{R}) \mathcal{H} \Psi(\vec{x}, \vec{R}) d\vec{x}}{\int \Psi^*(\vec{x}, \vec{R}) \Psi(\vec{x}, \vec{R}) d\vec{x}} \quad (2.88)$$

şeklinde verilen Rayleigh oranı minimize edilir. Seçilen bir çekirdek yerleşimi ($\vec{R}$) için atom ve molekülün taban durum elektronik enerjisiyle ε belirlenir. Bu minimizasyon işleminin uygulanması her bir spin orbital için Hartree-Fock eşitliklerinin elde edimesine neden olur. $\phi_a(1)$ spin orbitali için Hartree-Fock eşitliği (burada ϕ_a orbitali elektron 1 için kullanılmaktadır),

$$f_1 \phi_a(1) = \varepsilon_a \phi_a(1) \quad (2.89)$$

şeklindedir. Bu eşitlikte ε_a spin orbital enerjisi, f_1 Fock işlemcisidir. Fock işlemcisi,

$$f_1 = h_1 + \sum_u \{J_u(1) - K_u(1)\} \quad (2.90)$$

ile verilir. (2.90) eşitliğinde, h_1 , elektron 1 için çekirdek hamiltoniendir ve toplam tüm spin orbitaller ($u=a,b,...,z$) üzerinden alınmaktadır. Coulomb işlemcisi J_u ve değiştokuş işlemcisi K_u ise aşağıdaki gibi tanımlanmaktadır:

$$J_u(1)\phi_a(1) = j_o \left\{ \int \phi_u^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_u(2) dx_2 \right\} \phi_a(1) \quad (j_o = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}) \quad (2.91)$$

$$K_u(1)\phi_a(1) = j_o \left\{ \int \phi_u^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_a(2) dx_2 \right\} \phi_u(1) \quad (2.92)$$

Coulomb işlemcisi elektronlar arasındaki Coulomb itmesini, değiştokuş işlemcisi ise spin korelasyonunun etkisine atfedilen enerjideki düzenlemeyi temsil eder. (2.90) eşitliğindeki toplam $n-1$ elektron nedeniyle elektron 1'in ortalama potansiyel enerjisini temsil etmektedir. $J_a(1)\phi_a(1) = K_a(1)\phi_a(1)$ olduğundan (2.90) eşitliğindeki toplam, hesaplanmakta olan ϕ_a dışındaki tüm ϕ_u spin orbitallerinden gelen katkıyı içermektedir. Her spin orbital, karşılık gelen f_i Fock işlemcisi ile birlikte (2.89) eşitliğine benzer bir eşitliğin çözülmesiyle elde edilir. Ancak, f_i diğer tüm $n-1$ elektronun spin orbitaline bağlı olduğundan Hartree-Fock (HF) eşitliklerini oluşturmak için, çözümlerin önceden bilinmesi gerekir. Bu durum, elektronik yapı hesaplarındaki ortak bir ikilemdir ve probleme genelde iteratif bir çözüm yöntemi kullanılarak yaklaşılr. Çözümler öz-uyumlu olduğunda iterasyon durdurulur. Bu nedenle bu yaklaşıma öz-uyumlu alan (SCF) denilmektedir. Öz-uyum işleminde spin orbitaller için bir deneme seti oluşturulur ve Fock işlemcisinin elde edilmesinde kullanılır. Daha sonra, yeni Fock işlemcisinin oluşturulmasında kullanılacak olan yeni spin orbital seti elde etmek için HF eşitlikleri çözülür. Hesap döngüsü yakınsama kriteri sağlanıncaya kadar tekrarlanır.

(2.90) eşitliğinde tanımlanan Fock işlemcisi n tane dolu spin orbitale bağlıdır. Ancak, bu spin orbitaller belirlendikten sonra Fock işlemcisi tıpkı diğer hermityen işlemciler gibi (örneğin hamiltonien işlemcisi) iyi tanımlı hermityen bir işlemci olarak ele alınır ve sonsuz sayıda özfonksiyonu vardır. Başka bir deyişle, (2.89) eşitliğinin çözümü olan ϵ_u enerjili sonsuz sayıda ϕ_u spin orbitali vardır. Pratikte, (2.89) eşitliği ancak $m \geq n$ olan m tane sonlu sayıda spin orbitali ile çözülebilir.

HF-SCF yöntemi tamamlandıktan sonra elde edilen m tane optimize spin orbitali artan orbital enerji sırasına göre düzenlenir ve n tane en düşük enerjili spin

orbitaline *dolu orbitaller* denir. Geriye kalan dolmamış $m-n$ tane spin orbitaline ise *sanal orbital* adı verilir. n tane dolu spin orbitalinden oluşan (2.87) eşitliğinde verilen Slater determinantı molekülün HF taban durum dalga fonksiyonudur. Taban durum dalga fonksiyonunu Φ_0 ile gösterelim. Atomların kapalı kabuk durumları için (elektron sayısı n her zaman çift sayı) HF-SCF hesapları yapılırken elektron çiftinin her biri için spin orbitallerinin uzaysal bileşenlerinin aynı olduğu kabul edilir. Bu durumda, $\Psi_a(\vec{r}_1)$ biçiminde $\frac{1}{2}n$ tane uzaysal orbital olur ve HF dalga fonksiyonu,

$$\Phi_0 = (n!)^{-1/2} \det |\Psi_a^\alpha(1) \Psi_a^\beta(2) \Psi_b^\alpha(3) \dots \Psi_z^\beta(n)| \quad (2.93)$$

şeklindedir. Böyle bir dalga fonksiyonuna *sınırlandırılmış Hartree-Fock* (RHF) dalga fonksiyonu denir. Atomların açık kabuk durumları için yaygın olarak kullanılan iki yöntem vardır. *Sınırlandırılmış açık-kabuk formalizminde* açık kabuktaki elektronlar dışında tüm elektronların uzaysal orbitalleri ikişerli doldurmaları sağlanır. $1s\alpha$ elektronu, $2s\alpha$ elektronu ile değiş tokuş etkileşimi yapabilirken $1s\beta$ elektronu yapamaz. Sonuçta, varyasyonel taban durum enerjisi genelde doğru olmaz. *Sınırlandırılmamış açık-kabuk Hartree-Fock formalizminde* ise iki $1s$ elektronu aynı uzaysal dalga fonksiyonu ile kısıtlı değildir. UHF formalizmi, açık-kabuk RHF formalizminden daha düşük varyasyonel enerji verir. Ancak, RHF dalga fonksiyonu S^2 'nin özfonksiyonu iken UHF fonksiyonu öz fonksiyonu değildir. Bu nedenle, bir UHF dalga fonksiyonu için toplam spin açıl momentum iyi-tanımlı değildir.

Atomlarda küresel simetriden dolayı HF eşitliklerini sayısal olarak spin orbitaller için çözmek kolaydır. Ancak, moleküler sistemlerde spin orbitaller için böyle bir sayısal çözüm oldukça karmaşıktır ve yönteme yeni bir düzenleme getirmek gerekir. Roothan ve Hall, spin orbitallerinin uzaysal kısımlarını genişletmek için baz fonksiyonlarında bilinen setlerin kullanılmasını önerdiler. Elektron 1'in bulunduğu uzaysal fonksiyon $\Psi_a(1)$ ise,

$$f_1 \Psi_a(1) = \varepsilon_a \Psi_a(1) \quad (2.94)$$

yazılabilir. Bu eşitlikte, f_1 uzaysal dalga fonksiyonları cinsinden ifade edilen Fock işlemcisidir ve

$$f_1 = h_1 + \sum_u \{2J_u(1) - K_u(1)\} \quad (2.95)$$

ile verilir. M tane θ_j baz fonksiyonundan oluşan bir set tanımlanıp her uzaysal dalga fonksiyonu Ψ_i bu baz fonksiyonlarının çizgisel bileşimleri cinsinden yazılırsa

$$\Psi_i = \sum_{j=1}^M c_{ji} \theta_j \quad (2.96)$$

ifadesi elde edilir. Burada c_{ji} ' ler henüz bilinmeyen katsayılardır. M tane baz fonksiyonundan oluşan bir setten M tane bağımsız uzaysal dalga fonksiyonu elde edilebilir. Böylece dalga fonksiyonlarının hesaplama problemi c_{ji} katsayılarının hesaplanmasına dönüşür. (2.96) eşitliğindeki açılım (2.94) eşitliğinde yerine yazılırsa,

$$f_1 \sum_{j=1}^M c_{ja} \theta_j(1) = \varepsilon_a \sum_{j=1}^M c_{ja} \theta_j(1) \quad (2.97)$$

elde edilir. Eşitliğin her iki tarafı $\theta_i^*(1)$ ile çarpılır ve $\vec{r}_1$ üzerinden integral alınır

$$\sum_{j=1}^M c_{ja} \int \theta_i^*(1) f_1 \theta_j(1) d\vec{r}_1 = \varepsilon_a \sum_{j=1}^M c_{ja} \int \theta_i^*(1) \theta_j(1) d\vec{r}_1 \quad (2.98)$$

elde edilir. Elemanları sırasıyla

$$S_{ij} = \int \theta_i^*(1) \theta_j(1) d\vec{r}_1 \quad (2.99)$$

ve

$$F_{ij} = \int \theta_i^*(1) f_1 \theta_j(1) d\vec{r}_1 \quad (2.100)$$

olan örtüşme matrisi (S) ve Fock matrisi (F) göz önüne alındığında (2.98) eşitliği

$$\sum_{j=1}^M F_{ij} c_{ja} = \varepsilon_a \sum_{j=1}^M S_{ij} c_{ja} \quad (2.101)$$

ifadesine dönüşür. Bu ifade *Roothan eşitlikleri* olarak bilinir. Eşitliklerin tamamı,

$$Fc = Sc\varepsilon \quad (2.102)$$

şeklinde matris olarak yazılabilir. Burada c , c_{ja} elemanlarından oluşan $M \times M$ boyutunda bir matris, ε ise ε_a orbital enerjilerinden oluşan $M \times M$ boyutunda köşegen bir matristir. Roothan eşitliklerinin ancak aşağıda verilen seküler eşitlik sağlandığında bir çözümü vardır:

$$\det |F - \varepsilon_a S| = 0 \quad (2.103)$$

F_{ij} , uzaysal dalga fonksiyonlarına bağlı olan Coulomb ve değiştokuş işlemcileri üzerinden integraller içerdiği için (2.103) eşitliği doğrudan çözülemez. Bu nedenle,

her döngüde yeni bir c_{ja} katsayılar takımının elde edildiği öz-uyumlu alan yaklaşımı izlenir. Döngü yakınsaklık kriteri sağlanıncaya kadar devam ettirilir. F_{ij} matris elemanının açık biçimi,

$$F_{ij} = \int \theta_i^*(1) h_i \theta_j(1) d\vec{r}_1 + 2j_0 \sum_u \int \theta_i^*(1) \Psi_u^*(2) \frac{1}{r_{12}} \Psi_u(2) \theta_j(1) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 - j_0 \sum_u \int \theta_i^*(1) \Psi_u^*(2) \frac{1}{r_{12}} \theta_j(2) \Psi_u(1) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.104)$$

şeklinindedir. Eşitliğin sağ tarafındaki ilk terim h_{ij} tek-elektron integralidir. (2.96) eşitliğindeki açılım (2.104) eşitliğinde yerine yazılırsa, F_{ij} için integrallerin bilinen baz fonksiyonları cinsinden alındığı aşağıdaki ifade elde edilir:

$$F_{ij} = h_{ij} + 2j_0 \sum_{u,l,m} c_{lu}^* c_{mu} \int \theta_i^*(1) \theta_l^*(2) \frac{1}{r_{12}} \theta_m(2) \theta_j(1) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 - j_0 \sum_{u,l,m} c_{lu}^* c_{mu} \int \theta_i^*(1) \theta_l^*(2) \frac{1}{r_{12}} \theta_j(2) \theta_m(1) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.105)$$

$$(ab|cd) = j_0 \int \theta_a^*(1) \theta_b(1) \frac{1}{r_{12}} \theta_c^*(2) \theta_d(2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.106)$$

tanımı yapıldığında (2.105) ifadesi,

$$F_{ij} = h_{ij} + \sum_{u,l,m} c_{lu}^* c_{mu} \{2(ij|lm) - (im|lj)\} \quad (2.107)$$

olarak elde edilir. Bu ifade sıklıkla,

$$F_{ij} = h_{ij} + \sum_{l,m} P_{lm} \left\{ (ij|lm) - \frac{1}{2} (im|lj) \right\} \quad (2.108)$$

şeklinde ifade edilir. (2.108) eşitliğindeki P_{lm} ,

$$P_{lm} = 2 \sum_u c_{lu}^* c_{mu} \quad (2.109)$$

olarak tanımlanır. P_{lm} matris elemanları, yoğunluk matris elemanları olarak bilinir, θ_l ve θ_m orbitallerinin örtüşme bölgesindeki toplam elektron yoğunluğunu temsil ederler. P_{lm} , $l=m$ olduğunda l atomundaki elektron yoğunluğunu, $l \neq m$ olduğunda ise l ile m atomları arasındaki bağ sınırını temsil etmektedir.

2.7.2. Yoğunluk Fonsiyonel Teorisi (DFT)

Yoğunluk fonksiyonel teorisinin dayandığı temel fikir, elektronik bir sistemde enerjinin elektron olasılık yoğunluğu (ρ) cinsinden yazılabileceğidir. n elektronlu bir sistem için $\rho(\vec{r})$ uzayda belirli bir $\vec{r}$ noktasındaki toplam elektron yoğunluğunu ifade etmektedir. Bu durumda elektronik enerjinin (E) elektron yoğunluğunun bir fonksiyoneli olduğu söylenir ve $E[\rho]$ ile gösterilir. W. Kohn ve L.J. Sham, n elektronlu bir sistemde taban durum elektronik enerjisinin,

$$E[\rho] = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \int \Psi_i^*(\vec{r}_1) \nabla_1^2 \Psi_i(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 - j_0 \sum_{I=1}^N \frac{Z_I}{r_{I1}} \rho(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 + \frac{1}{2} j_0 \int \frac{\rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{xc}[\rho] \quad (2.110)$$

şeklinde yazılabileceğini göstermişlerdir. Bu ifadede $\Psi_i (i=1, 2, \dots, n)$ tek-elektron uzaysal orbitalleridir ve *Kohn-Sham orbitalleri* olarak bilinir. Taban durum elektron yoğunluğu,

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^n |\Psi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.111)$$

ile verilir. Bu eşitlikte toplam ifadesi tüm dolu Kohn-Sham (KS) orbitalleri üzerinden alınmaktadır. Orbitaller hesaplandıktan sonra ρ bulunabilir. (2.110) eşitliğinin sağ tarafındaki ilk terim elektronların kinetik enerjisini, ikinci terim ise elektron-çekirdek çekimini temsil etmektedir ve toplam, I indisli, Z_I atom numaralı N tane çekirdek üzerinden alınmaktadır. Üçüncü terim $\vec{r}_1$ ve $\vec{r}_2$ deki toplam yük dağılımı (toplam tüm KS orbitallerin üzerinden alınmaktadır) arasındaki Coulomb etkileşimidir. Son terim, sistemin *değiştirme-korelasyon* enerjisidir ve yoğunluğun fonksiyoneli. Tüm klasik-olmayan elektron-elektron etkileşimlerini içermektedir. Bu dört terim içerisinde E_{xc} nasıl elde edileceği bilinmeyen tek terimdir. *Hohenberg-Kohn teoremi*, E' nin dolayısıyla E_{xc}' nin elektron yoğunluğunun fonksiyonelleri olduğunu söylemektedir. Ancak, E_{xc}' nin tam analitik biçimi bilinmemektedir. Bu nedenle, E_{xc} için yaklaşık ifadeler kullanılır.

KS orbitalleri *Kohn-Sham eşitlikleri* çözülerek elde edilir. *Kohn-Sham eşitlikleri*, (2.111) eşitliğinde verilen yük yoğunluğu ile $E[\rho]$ elektronik enerjisine varyasyon ilkesi uygulanarak türetilmektedir. $\Psi_i(\vec{r}_1)$ tek-elektron orbitalleri için KS eşitlikleri,

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - j_0 \sum_{I=1}^N \frac{Z_I}{r_{I1}} + j_0 \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{XC}(\vec{r}_1) \right\} \Psi_i(\vec{r}_1) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}_1) \quad (2.112)$$

biçimindedir. Eşitlikte ε_i , KS orbital enerjileridir ve *değiş tokuş-korelasyon potansiyeli* V_{XC} , değiş tokuş-korelasyon enerjisinin fonksiyonel türevidir:

$$V_{XC}[\rho] = \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho} \quad (2.113)$$

E_{XC} bilindiği takdirde V_{XC} de elde edilebilir. KS orbitalleri, ρ yoğunluğunun (2.111) eşitliğinden hesaplanmasına olanak sağlamaktadır. KS eşitlikleri, öz-uyum yöntemiyle çözülür. Başlangıçta, atomik yoğunlukların üst üste binmesi kullanılarak ρ elektron yoğunluğu tahmin edilir. $E_{XC}[\rho]$ fonksiyoneli için bir yaklaşım kullanılır ve $\vec{r}$ 'nin fonksiyonu olarak V_{XC} hesaplanır. Daha sonra, KS eşitlikleri, KS orbitallerinin başlangıç setini elde etmek için çözülür. Bu orbitaller seti, (2.111) eşitliğinden gelişmiş yoğunluğu elde etmek için kullanılır. İşlem, yoğunluk ve değiş tokuş-korelasyon enerjisi için yakınsama kriteri sağlanıncaya kadar devam ettirilir. Daha sonra, (2.110) eşitliği kullanılarak elektronik enerji hesaplanır.

Değiş tokuş korelasyon enerji fonksiyoneli için çok sayıda yaklaşım geliştirilmesine karşın daha doğru fonksiyonellerin elde edilmesi halen çalışılmakta olan bir konudur. DFT' deki hatanın temel kaynağı E_{XC} 'nin yaklaşık yapısından kaynaklanmaktadır. Bu fonksiyonel genelde değiş tokuş enerjisini temsil eden değiş tokuş fonksiyoneli ve dinamik korelasyon enerjisini temsil eden korelasyon fonksiyoneli olarak ikiye ayrılır. *Yerel yoğunluk yaklaşımında* (LDA), değiş tokuş korelasyon fonksiyoneli,

$$E_{XC} = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (2.114)$$

ile verilir. Bu ifadede $\varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})]$ sabit yoğunluktaki homojen bir elektron gazında elektron başına değiş tokuş-korelasyon enerjisidir. Varsayımsal homojen elektron gazında sonsuz sayıda elektron yük denkliliğini korumak için düzgün ve sürekli pozitif yük dağılımının olduğu sonsuz bir hacime sahip uzayda hareket etmektedir. (2.114) eşitliği bir yaklaşım olmasına karşın (çünkü ne pozitif ne de elektronik yük gerçek moleküllerde düzgün dağılmış değildir) özellikle yapısal özelliklerin tahmininde doğru sonuçlar vermektedir. Ancak, değişen elektron yoğunluğu ile birlikte doğruluk azalmaktadır. Elektron yoğunluğunun homojen olmama

durumunu hesaba katmak için (2.114) eşitliğinde verilen değiş tokuş korelasyon enerjisine ρ ' nun gradyentini içeren bir düzeltme ilave edilir. Çok sayıda farklı gradyent düzeltmeli fonksiyoneller mevcuttur. *Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı* (GGA) olarak da bilinen gradyent düzeltmeli LDA, taban durum bağ uzunluklarını $0.03a_0$ ve bağlanma enerjilerini 20 kJmol^{-1} mertebesinde doğrulukla hesaplayabilmektedir. GGA-DFT yöntemi *d*-metal komplekslerini içeren hesaplamalarda doğru ve verimli bir yöntemdir. Yoğunluk fonksiyonel teorisi açık-kabuk içeren atom ve moleküllerin incelenmesinde de kullanılmaktadır. LDA'nın açık-kabuk sistemlerine genişletilmesi *yerel spin-yoğunluk yaklaşımını* (LSDA) verir. Spin yoğunluğu yukarı spin durumundaki elektron yoğunluğu ile aşağı spin durumundaki elektron yoğunluğu arasındaki farkı ifade etmektedir. LSDA' da değiş tokuş korelasyon enerjisi toplam elektron yoğunluğunun yanı sıra spin yoğunluğuna da bağlıdır. LSDA metallerin ve alaşımların manyetik yapılarının DFT incelemelerinde kullanılmaktadır.

DFT hesaplamalarında kullanılmak üzere, mPWPW91, B3LYP, MPPW1K, PBE1PBE, BLYP, BP91 ve PBE gibi çok çeşitli değiş tokuş korelasyon fonksiyoneli geliştirilmiştir. Bu fonksiyonellerin isimleri, bir değiş tokuş fonksiyoneli ile bir korelasyon fonksiyonelinin belirli bir birleşimini temsil etmektedir. Örneğin, yaygın olarak kullanılan BLYP fonksiyoneli, Becke tarafından geliştirilen gradyent-düzeltilmeli değiş tokuş fonksiyoneli ile Lee, Yang ve Parr tarafından geliştirilen gradyent-düzeltilmeli korelasyon fonksiyonelinin birleşimini ifade etmektedir. B3LYP gibi fonksiyoneller (karma fonksiyoneller) ise korelasyon ve değiş tokuş fonksiyoneli ile birlikte Hartree-Fock düzeltmelerini de içeren DFT hesaplarını temsil etmektedir (Atkins, 2005). Karma fonksiyonellerden B3LYP en sık kullanılanı olup aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_x)E_X^{LSDA} + a_0E_X^{HF} + a_xE_X^{B88} + (1 - a_C)E_C^{VWN} + a_CE_C^{LYP} \quad (2.119)$$

(2.119) eşitliğindeki ilk terim, gradyent düzeltmesi içermeyen değiş tokuş fonksiyoneli, ikinci terim, KS orbitallerini temel alan HF-tipi değiş tokuş fonksiyoneli, son üç terim ise gradyent düzeltmeli olup sırasıyla Becke88 değiş tokuş, Vosko-Nusair-Wilk korelasyon ve Lee-Yang-Parr korelasyon fonksiyonelleridir. Enerjilerin önündeki parametreler ise moleküler atomizasyon enerjileri için en iyi değerleri verecek biçimde ayarlanabilen parametrelerdir.

2.7.3. Baz Setleri

Baz setleri atomik orbitallerin matematiksel tanımıdır. Spin orbitallerini tam olarak temsil edebilmek için baz fonksiyonlarından oluşan tam bir set kullanmak gerekir. Ancak sonsuz sayıda baz fonksiyonu kullanıldığında (2.88) eşitliğinden elde edilen enerjiye eşit Hartree-Fock enerjisi elde edilebilir. Bu limit enerjiye *Hartree-Fock limiti* denir. HF limiti molekülün tam taban durum enerjisi değildir. Çünkü elektron korelasyonunun etkisi ihmal edilmiştir. Bununla birlikte, sonsuz sayıda baz seti kullanmak hesap açısından mümkün olmadığı için her zaman sonlu sayıda baz seti kullanılır. Baz setinin yetersizliğinden kaynaklanan hataya *baz-seti kesme hatası* denir. Bu hatanın bir ölçüsü HF limiti ile HF-SCF hesabından elde edilen en düşük enerji arasındaki farktır. Bu nedenle, baz seti seçiminde hem minimum baz-seti kesme hatası yapmak hem de minimum sayıda baz fonksiyonu kullanmak (hesaplanacak iki-elektron integrallerinin sayısını düşürmek için) önemlidir. (2.96) eşitliğinde kullanılabilecek baz fonksiyonlarından biri Slater-tip orbitallerdir (STO). Slater-tip orbitaller,

$$\chi_{\xi,n,l,m}(r,\theta,\varphi) = NY_{l,m}(\theta,\phi)r^{n-1}e^{-\xi r} \quad (2.120)$$

biçiminde verilmektedir. Burada N normalizasyon sabiti, $Y_{l,m}$ küresel harmoniklerdir. Tam bir baz seti, n , l ve m 'nin izinli değerleri ile ξ 'nin pozitif değerlerine sahip STO' lardan oluşmaktadır. STO' lar, üç ya da daha fazla atom içeren moleküllerde iki-elektron integrallerinin hesaplanmasını güçleştirdiğinden Gaussian-tip orbitaller (GTO) tercih edilmektedir. Gaussian-tip orbitaller,

$$\chi_{\xi,n,l,m}(r,\theta,\varphi) = NY_{l,m}(\theta,\phi)r^{2n-2-l}e^{-\xi r^2} \quad (2.121)$$

ya da

$$\chi_{\xi,l_x,l_y,l_z}(r,\theta,\varphi) = Nx^{l_x}y^{l_y}z^{l_z}e^{-\xi r^2} \quad (2.122)$$

biçiminde verilmektedir. l_x , l_y ve l_z nin toplamı orbitalin tipini belirlemektedir. Örneğin, $l_x+l_y+l_z=1$ p -tipi Gaussian'a karşılık gelmektedir. GTO' ların en büyük avantajı, farklı merkezlerdeki iki Gaussian'ın çarpımının, iki merkez arasındaki bir noktada bulunan tekli bir Gaussian vermesidir. Bu nedenle, üç ve dört farklı atomik merkez üzerine hesaplanan iki-elektron integralleri, iki farklı merkez üzerinden alınan integrallere indirgenebilir. Bu ise hesaplamada avantaj sağlamaktadır.

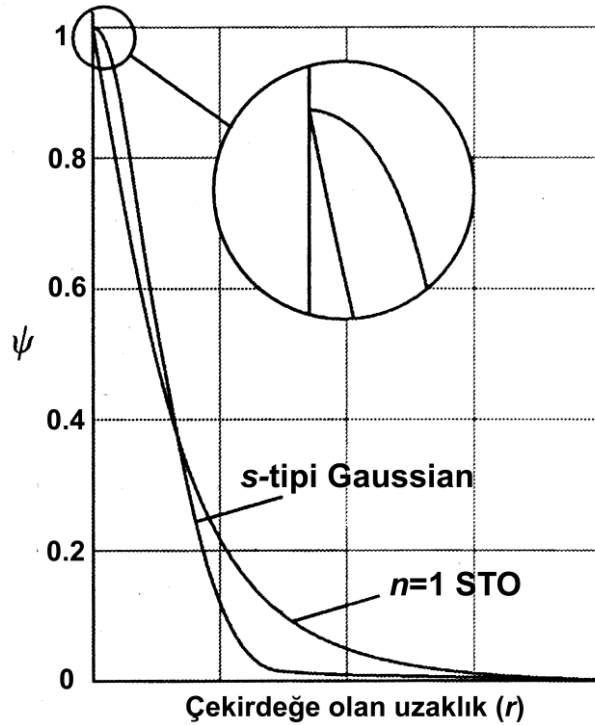
Ancak, GTO'ların üstel kısımda r^2 içermesi, STO'lara göre iki yönden dezavantaj getirmektedir: a) Hidrojene benzer bir atomik orbitalin atom çekirdeğinde ($r = 0$) bir eğimi vardır. $n = 1$ olan bir STO'nun çekirdekte belli bir eğimi olmasına karşın GTO'nun bu noktadaki eğimi sıfırdır (Şekil 2.13). b) GTO'lar r arttıkça STO'lardan daha hızlı sıfıra gider ve dalga fonksiyonunun kuyruk kısmı iyi temsil edilemez. Bu nedenle, GTO'ları STO'lara benzetmek için birkaç GTO, *sıkıştırılmış Gaussian fonksiyonlarını* oluşturmak üzere bir araya getirilir. Her sıkıştırılmış Gaussian (χ), orijinal ya da aynı atom çekirdeğinde merkezlenmiş *ilkel Gaussian fonksiyonlarının* (g) çizgisel bileşimi olarak alınır:

$$\chi_j = \sum_i d_{ji} g_i \quad (2.123)$$

Burada d_{ji} sıkıştırma katsayılarıdır. Daha sonra, uzaysal orbitaller sıkıştırılmış Gaussian'ların çizgisel bileşimi olarak ifade edilir:

$$\Psi_i = \sum_j c_{ji} \chi_j \quad (2.124)$$

İlkel yerine sıkıştırılmış Gaussian'ların kullanılması HF hesaplamasında belirlenecek olan bilinmeyen c_{ji} katsayılarının sayısını azaltmaktadır. Bu ise hesaplama zamanını önemli ölçüde düşürmektedir.



Şekil 2.13. STO ve s-tipi Gaussian orbitalinin çekirdekteki durumları.

Atom orbitallerini tanımlamak için kullanılan baz setleri, *minimal baz setleri*, *split valans baz seti*, *polarize baz setleri*, *diffuse baz setleri* olarak sınıflandırılabilir.

Minimal baz setleri (STO-nG): Minimal baz setleri bir atomun iç kabuk ve değerlik kabuğundaki her tip orbital için birer tane olmak üzere gereken en az sayıda baz fonksiyonunu içermektedir. Örneğin, minimal bir baz seti, H ve He için bir (1s-orbitali için); Li ve Ne için beş baz fonksiyonu içermektedir (1s, 2s ve 3 tane 2p orbitali için). STO-3G minimal bir baz setidir ve bir STO oluşturmak için 3 ilkel Gaussian (İG) kullanılmaktadır.

Bölünmüş Değerlik Baz Setleri: k-nlmG genel yapısına sahiptirler. Burada, *k* iç kabuk orbitallerini temsil etmek için kaç tane ilkel Gaussian kullanıldığını belirtir; *nlm* değerlik kabuğundaki orbitallerinin kaç fonksiyonla temsil edildiğini ve bu fonksiyonlar için kaç tane İG kullanıldığını gösterir. *nl* ikili bölünmüş değerlik, *nlm* ise üçlü bölünmüş değerlik olarak adlandırılır. Bölünmüş değerlik baz setleri orbitallerin büyüklüğünü değiştirir fakat şeklini değiştirmez. 6-31G baz setinde, iç kabuk orbitalleri 6 tane İG'nin sıkıştırılmasıyla oluşurken, değerlik orbitallerinin iç kısmı 3 tane İG, dış kısmı ise tek İG ile temsil edilmektedir. 6-311G temel setinde, iç orbitaller 6 tane İG'nin sıkıştırılmasından oluşur; değerlik orbitalleri üç fonksiyonla temsil edilmektedir ve bunlar sırasıyla 3, 1, 1 İG içerir.

Polarize temel setler: Moleküllerde bağlar oluşurken atomik orbitaller komşu atomlar tarafından bozulur yani polarize olur. Polarize temel setler bu etkiyi dikkate almak için orbitallere gerekli olandan daha fazla açıl momentum ekleyerek onların şeklini değiştirir. Örneğin 6-31G* [6-31G (d)] de, polarize baz setleri H dışındaki atomlar için *d* fonksiyonlarını da göz önüne alır. Eğer baz seti hidrojen atomları için *p* fonksiyonlarını da göz önüne alıyorsa 6-31G** [6-31(d,p)], 6-311** [6-311(d,p)] gibi gösterilir.

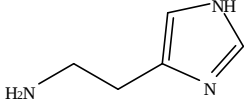
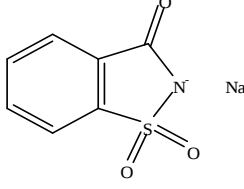
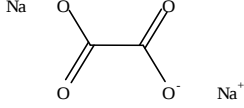
Difüz (Diffuse) fonksiyonlar: *s*- ve *p*- fonksiyonlarının daha büyük versiyonudur. Orbitallerin uzayda daha geniş yer işgal etmesine izin verir. Difüz fonksiyonlu temel setler, elektron yoğunluğu çekirdekten uzak sistemler, yalın çifti moleküller, eksi yüklü sistemler (anyonlar), düşük iyonlaşma enerjili sistemler, uyarılmış haller için önemlidir. Difüz fonksiyonları “+” ile sembolize edilir. 6-31+G(d) baz seti, 6-31G(d) baz setinde ağır atomlara difüz fonksiyonu ilave edilmiş şeklindedir. 6-31++G(d) temel seti ise hidrojen atomuna da difüzyon fonksiyonu ilave eder.

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Bileşiklerin sentezlenmesinde kullanılan metal tuzları, potasyum siyanür, sodyum oksalat, sodyum sakkarinat ve histamin %97 nin üstünde saflık oranlarına sahip SIGMA-ALDRICH marka ticari ürünlerdir. Kullanılan ligantların özellikleri Çizelge 3.1 de verilmektedir.

Çizelge 3.1. Bileşiklerin sentezinde kullanılan ligantlar ve fiziksel özellikleri.

Ligantlar	M _A (g/mol)	Kapalı Formül	Kimyasal Formül	K.N. (°C)	E.N. (°C)
Histamin	111.15	C ₅ H ₉ N ₃		167	83-84
Sodyum Sakkarinat	205.17	C ₇ H ₄ NNaO ₃ S		438.9 (760 mmHg)	>300
Sodyum Oksalat	134.00	Na ₂ C ₂ O ₄		-	250-270

3.2. Metal-Histamin-Tetrasiyanonik Bileşiklerinin Sentezi

Tüm bileşiklerin sentezinde, K₂[Ni(CN)₄]·2H₂O literatürde tarif edildiği gibi kristallendirildi (Fernelius, 1946). 20 ml sulu CuCl₂·2H₂O (1mmol, 0,170 g) çözeltisine 20 ml sulu K₂[Ni(CN)₄]·2H₂O çözeltisi (1 mmol, 0.241 g) ilave edildi. Yaklaşık 5 dakikalık karıştırma işlemi sonunda mor tonunda çökelek oluştu. Oluşan çökeleğe 25 ml sulu histamin (1 mmol, 0.111 g) ilave edildi. Oluşan koyu mavi çözelti 330 K de 2 saat karıştırıldıktan sonra süzüldü ve oda sıcaklığında kristallenmeye bırakıldı. Üç hafta sonra mor renkli [Cu(His)₂][Ni(CN)₄] kristalleri elde edildi. [Ni(His)₂Ni(CN)₄]_n ve [Cd(His)Ni(CN)₄]_n bileşiklerinin sentezinde aynı yöntem aynı stokiyometrik oranlarla tekrarlandı. Ni(II) bileşiği için mor, Cd(II) bileşiği için ise krem renkli toz numuneler elde edildi. Elde edilen toz bileşikler bilinen organik çözücülerle çözünmemektedir. Toz olarak elde edilen Ni(II) ve Cd(II) bileşiklerinin elementel analiz sonuçları Çizelge 3.2 de verilmektedir. EPR çalışması için [Cd(His)Ni(CN)₄]_n bileşiğine Cu²⁺ paramanyetik safzılık iyonu

katkılandırmak için histamin ilavesinden önce çözeltiye çok az $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (%1) ilave edildi. Toz olarak elde edilen $[\text{Cd}(\text{His})\text{Ni}(\text{CN})_4]_n$ bileşiğinin rengi açık yeşile döndü.

Çizelge 3.2. Metal-Histamin-Tetrasiyanonikelat bileşiklerinin elementel analiz sonuçları.

Bileşik	Renk	Molekül Ağırlığı (g/mol)	% C		% H		% N	
			Hes.	Ölç.	Hes.	Ölç.	Hes.	Ölç.
$[\text{Ni}(\text{His})_2\text{Ni}(\text{CN})_4]_n$ $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_{10}\text{Ni}_2$	Mor	443.4	37.9	36.3	4.1	3.8	31.6	30.4
$[\text{Cd}(\text{His})\text{Ni}(\text{CN})_4]_n$ $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_7\text{CdNi}$	Krem	386.1	27.9	27.8	2.3	2.4	25.4	24.7

3.3. Metal-Histamin-Oksalat Bileşiklerinin Sentezi

$[\text{Cu}(\text{His})(\text{Ox})(\text{H}_2\text{O})]$ tek kristalinin sentezlenmesinde ilk olarak 20 ml sulu $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1mmol, 0.170 g) çözeltisi 20 ml sulu Na_2Ox (1 mmol, 0.134 g) ile karıştırıldı ve açık mavi bulanık bir çözelti elde edildi. 20 ml sulu histamin (1 mmol, 0.111 g) çözeltisinin ilavesiyle bulanık mavi çözelti koyu mavi berrak bir çözeltiye dönüştü. Elde edilen çözelti 300 K de 3 saat karıştırıldıktan sonra süzülüp oda sıcaklığında kristallenmeye bırakıldı. Yaklaşık üç hafta sonra koyu mavi renkli $[\text{Cu}(\text{His})(\text{Ox})(\text{H}_2\text{O})]$ kristalleri elde edildi. $[\text{Zn}(\text{His})(\text{Ox})(\text{H}_2\text{O})]$ (ya da $[\text{Zn}(\text{His})(\text{Ox})] \cdot (\text{H}_2\text{O})$), $[\text{Cd}(\text{His})(\text{Ox})(\text{H}_2\text{O})_2]$ ve $[\text{Co}(\text{His})(\text{Ox})(\text{H}_2\text{O})]$ bileşiklerinin sentezinde de aynı yöntem ve aynı stokiyometrik oranlar kullanıldı. Ancak, Zn(II) ve Cd(II) bileşiği için krem renkli toz, Co(II) bileşiği için ise mor renkli toz numuneler elde edildi. Elde edilen toz bileşikler bilinen organik çözücülerde çözünmemektedir. Toz bileşiklerin elementel analiz sonuçları Çizelge 3.3 de verilmektedir. EPR çalışmaları için $[\text{Zn}(\text{His})(\text{Ox})(\text{H}_2\text{O})]$ ve $[\text{Cd}(\text{His})(\text{Ox})(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiklerine Cu^{2+} paramanyetik safzılık iyonu katkılandırmak amacıyla histamin ilavesinden önce çözeltiye çok az $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (%1) ilave edildi. Toz olarak elde edilen $[\text{Zn}(\text{His})(\text{Ox})(\text{H}_2\text{O})]$ ve $[\text{Cd}(\text{His})(\text{Ox})(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiklerinin rengi açık yeşile döndü.

Çizelge 3.3. Metal-Histamin-Oksalat bileşiklerinin elementel analiz sonuçları.

Bileşik	Renk	Molekül Ağırlığı (g/mol)	% C		% H		% N	
			Hes.	Ölç.	Hes.	Ölç.	Hes.	Ölç.
[Cd(His)(Ox)(H ₂ O) ₂] C ₇ H ₁₃ N ₃ O ₆ Cd	Krem	347.4	24.2	24.4	3.7	3.5	12.1	10.7
[Co(His)(Ox)(H ₂ O)] C ₇ H ₁₁ N ₃ O ₅ Co	Mor	275.9	30.4	30.1	4.0	4.1	15.2	15.2
[Zn(His)(Ox)]·(H ₂ O) C ₇ H ₁₁ N ₃ O ₅ Zn	Krem	282.4	29.7	30.2	3.9	3.9	14.9	15.6
[Zn(His)(Ox)(H ₂ O)] C ₇ H ₁₁ N ₃ O ₅ Zn	Krem	282.4	29.7	30.2	3.9	3.9	14.9	15.6

3.4. [Ni(His)₂(Sac)₂]ve [Cd(His)₂(Sac)₂] Bileşiklerinin Sentezi

Karışık-ligand M(His)₂(Sac)₂ (M=Ni ve Cd) bileşikleri sentezlenirken 2 mmol (0.222 g) sulu histamin çözeltisi, sulu sodyum sakkarinat (2 mmol, 0.412 g) ve NiCl₂·H₂O (1 mmol, 0.238 g)/CdCl₂·H₂O (1 mmol, 0.201 gr) çözeltisine damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Çözelti sıcaklık kontrollü banyoda 330 K de 8 saat karıştırıldıktan sonra süzüldü ve iki hafta boyunca oda sıcaklığında buharlaşmaya bırakıldı. İki hafta sonunda Ni(II) bileşiği için mavi, Cd(II) için renksiz prizma şeklinde kristaller elde edildi. EPR çalışması için [Cd(His)₂(Sac)₂] bileşiğine Cu²⁺ paramanyetik safzılık iyonu katkılandırmak için tek kristaller suda tekrar çözüldü. Çözeltiye çok az (%1) CuCl₂·2H₂O ilave edildi ve çözelti açık mavi bir renk aldı. Yaklaşık 4 saat karıştırılan çözelti süzüldü ve oda sıcaklığında kristallenmeye bırakıldı. Yaklaşık bir ay sonunda EPR için uygun büyüklükte açık mavi kristaller elde edildi.

3.5. Kırmızı-altı (IR) Spektroskopi Deneyleri

Hazırlanan bileşiklerin IR spektrumları *Bruker Vertex FT/IR* spektrometresiyle KBr disk tekniği kullanılarak 4000-400 cm^{-1} aralığında kaydedildi. Ancak, saf histaminin detaylı titreşim pik analizi için ATR (Attenuated Total Reflectance) spektrumu da kaydedildi. *Bruker Vertex FT/IR* spektrometresinin optik yol diyagramı ve genel bir FT/IR spektrometrisinin şematik gösterimi sırasıyla Şekil 3.1 ve Şekil 3.2 de verilmektedir.

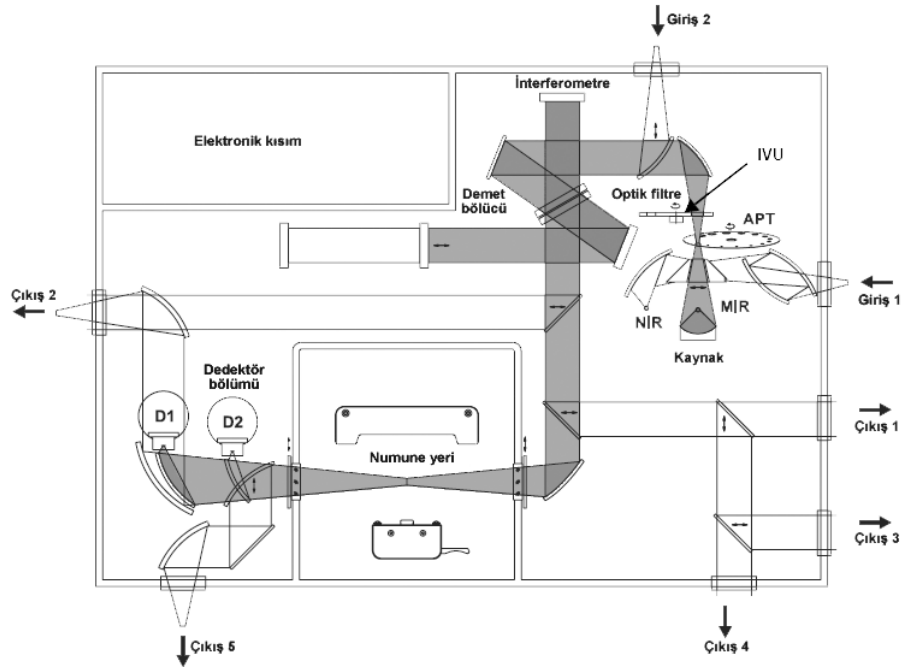
Kaynaktan çıkan ışın IR ışığı, ışığı modüle eden interferometreye (Şekil 3.3) yönlendirilir. İnterferometreden çıkan ışın örnek kabından dolayısıyla örnekten geçerek detektörde odaklanır. Detektör tarafından ölçülen sinyale interferogram denir. IR kaynağından çıkan ışın demet bölücü üzerinde düştüğünde ışının yarısı geçer diğer yarısı ise yansır. Yansıyan ışın L kadar uzaklıktaki M1 aynasına ve toplamda 2L kadar yol aldıktan sonra tekrar demet bölücüye gelir. Geçen ışın ise hareketli M2 aynasına yönlendirilir. M2 aynası L kadarlık bir mesafede Δx kadar ileri-geri hareket ettiğinden yansıyan ışın için toplam yol $2(L+\Delta x)$ olur. İki aynadan yansıyan ışın demet bölücüde tekrar birleştiğinde aralarındaki yol farkı $2\Delta x$ olur. Demetler koherenttir ve tekrar birleştiklerinde girişim yaparlar. İnterferometre aynanın yerdeğiştirmesine ya da optik geçikmeye bağlı olan relatif bir faz farkı ile iki demeti böler ve yeniden birleştirir. Eğer optik yol dalga boyu λ nın tam katı ise başka bir deyişle

$$2\Delta x = n\lambda \quad (n = 0, 1, 2, \dots) \quad (3.1)$$

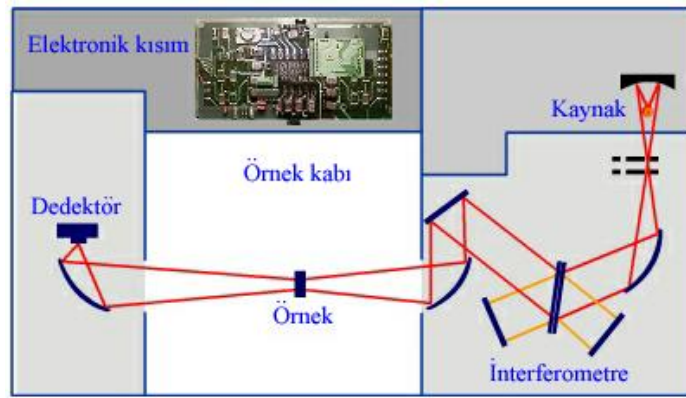
şartı sağlanıyorsa iki demet maksimum dedektör sinyali verecek şekilde yapıcı girişim yapar. Yıkıcı girişim ve minimum dedektör sinyali ise $2\Delta x$, $\lambda/2$ nin tek katları olduğunda gerçekleşir. $I(\Delta x)$ ve Δx arasındaki fonksiyonel ilişki tam olarak

$$I(\Delta x) = S(\tilde{\nu}) \cos(2\pi \tilde{\nu} \Delta x) \quad (3.2)$$

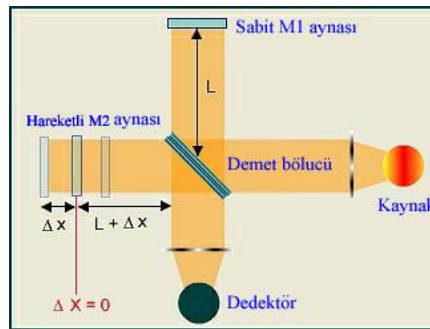
biçimindedir. Bu eşitlikte $\tilde{\nu} = 1/\lambda$ olup dalga sayısı olarak bilinir. $S(\tilde{\nu})$ ise $\tilde{\nu}$ dalga sayısındaki tek renkli spektral çizginin şiddetidir. Frekansın fonksiyonu olarak gösterilen şiddete spektrum denir ve optik gecikmenin fonksiyonu olan sinyalin Fourier dönüşümü ile elde edilir.



Şekil 3.1. Bruker Vertex 80v FT/IR spektrometresinin optik yol diyagramı.



Şekil 3.2. Genel bir FT/IR spektrometresinin şematik gösterimi.

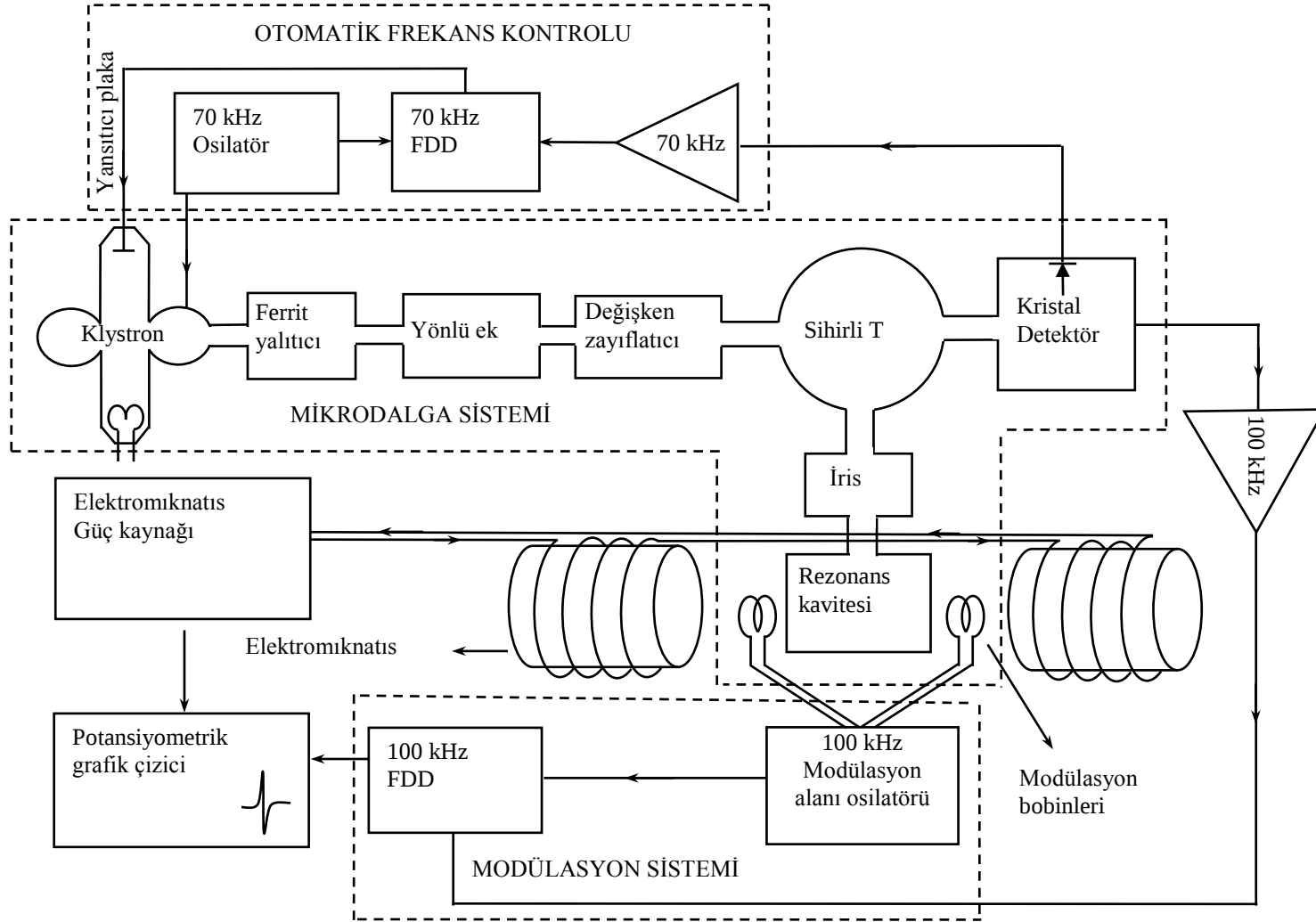


Şekil 3.3. İnterferometrenin genel yapısı.

3.6. EPR Spektroskopisi Deneyleri ve Spektrumların Çözümlemesi

EPR çalışmaları *Varian E-109 Line Century Series X-band* EPR spektrometresi kullanılmıştır. Şekil 3.4 de EPR spektrometresinin blok çizimi verilmektedir. Spektrometre; sabit frekansta mikrodalga üreten, mikrodalga ışınlamının frekansını ve şiddetini kontrol eden *kaynak sistemi*, numuneyi tutan, numuneye gelen ve geri dönen mikrodalga demetini kontrol eden *klavuz ve kavite sistemi*, sinyali algılayan ve kaydeden *modülasyon ve deteksiyon sistemi*, hassas ve homojen bir şekilde değişen *mıknatıs sistemi* ve *çıkış birimlerinden* meydana gelmektedir. EPR spektrometresi ile deney yapılırken toz örnekler 4-5 mm çaplı kuartz tüplere, tek kristaller ise 360° dönebilen bir gonyometrenin ucuna paramanyetik olmayan bir yapıştırıcı ile tutturulur ve rezonans kavitesine yerleştirilerek spektrumlar alınır. Tek kristallerinin spektrumu, birbirine dik üç eksen etrafında 5° ya da 10° açı aralıklarıyla taranır. Uygun modülasyon alan genliği, tarama alanı ve hızı seçilerek spektrumlar kaydedilir. Mikrodalga frekansındaki küçük kaymalar DDPH (diphenilpikrilhidrazil) referansı ($g = 2.0036$) kullanılarak düzeltilir.

EPR spektrumunun çözümlemesi öncelikle çizgi sayısının, çizgi şiddet dağılımının, g değerinin, aşırı ince yapı yarılmasının ve bunların yönelime bağılıklarının belirlenmesini gerektirir. EPR spektrumundaki g ve A değerlerinin hesaplanabilmesi için yönelime bağlı olan g^2 ve A^2 fonksiyonlarına en küçük kareler yöntemi uygulanıp $\bar{g}$ ve $\bar{A}$ tensör elemanları hesaplanır. Daha sonra $\bar{g}$ ve $\bar{A}$ tensörleri köşegenleştirilerek esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri bulunur. Bir spektrumda anizotropik birçok çizgi varsa bu çizgilerin her bir $g^2(\theta)$ değerinin açığa göre grafikleri çizilir. Değişim sinüsel olduğundan her bir eksenindeki çizgiler çözümlenebilir ve ayrı ayrı tensör elemanları bulunabilir. EPR de incelenen tek kristalde birden fazla site olması durumunda her bir siteyi ayırmak için üç eksen boyunca elde edilen bütün çizgilerin g^2 ve A^2 grafikleri bilgisayar programı ile çizilir. Bütün çizgilere en küçük kareler yöntemi uygulanarak grafik elde edilir.



Şekil 3.4. EPR spektrometresinin blok şeması.

3.7. X-ışını Kırınım Deneyleri ve Verilerin Değerlendirilmesi

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

Bileşiklerin kristal yapıları WinGX programında (Farrugia, 1999) direkt metotlar (SHELXS97) kullanılarak çözüldü (Sheldrick, 1997). Fourier haritasında ağır atomlara karşılık gelen şiddet pikleri isimlendirilerek atomların konumları belirlendi ve bir başlangıç yapısı oluşturuldu. Tüm bileşiklerde yapının arıtım işlemi en küçük kareler yöntemi ile gerçekleştirildi. Arıtımın başlangıç safhalarında atomların sıcaklık titreşim parametreleri izotropik, hidrojen atomları belirlenmeden önce ise anizotropik arıtime tabi tutuldu. Kristal paketlenmede etkili olabilecek moleküller arası etkileşime katılabileceği düşünülen gruplar için hidrojen atomları Fourier haritasından, diğer hidrojen atomları ise geometrik olarak ideal konumlardan yerleştirildi. Kesim 2.6.4 deki doğruluk kriterleri göz önüne alınarak arıtım işlemi devam ettirildi. Çözümlenen yapıların moleküler grafiklerinin elde edilmesinde ORTEP-3 (Farrugia; 1997) ve MERCURY (Macrae ve ark., 2006) programları kullanıldı.

3.8. Gaussian 03W ve Gauss View 3.0

Bu çalışmada Gaussian 03W (Frisch ve ark., 2003) paket programı kullanılmıştır. Gaussian 03W, moleküler mekanik, yarı-deneysel ve *ab initio* yöntemleri içeren kapsamlı bir programdır. Her üç yöntem için de çok sayıda teori ve baz seti seçeneğine sahiptir. Gaussian 03W programı ile atom ve moleküllerin enerjileri hesaplanabilir, geometri optimizasyonları yapılabilir ve enerjiye bağlı olan titreşim frekansları, kuvvet sabitleri ve dipol momentleri hesaplanabilir. Program potansiyel enerji yüzeyinde dolaşarak minimumlar, geçiş halleri ve tepkime güzergahını tarayabilir. Molekül dalga fonksiyonunun kararlılığını test edebilir. Ayrıca, IR ve Raman spektrumları, termokimyasal özellikleri, bağ ve tepkime enerjileri, molekül orbitalleri, atom yükleri, çok kutuplu momentler, NMR ve manyetik duyarlılık titreşimsel şiddetleri, elektron ilgisi ve iyonlaşma enerjileri, kutuplanabilirlik ve elektron yoğunluğu gibi pek çok özelliğin hesaplanmasına olanak tanır. Tüm bu özellikler gaz fazında, çözelti içinde ve kristal yapılarında hesaplanabilir. Hesaplamalarda atom veya molekülün temel hali ya da uyarılmış hali kullanılabilir.

Gauss View 4.1 (Dennington, 2007), Gaussian 03W paket programı için giriş dosyalarının hazırlanmasına ve Gaussian 03W tarafından hesaplanan sonuçların grafiksel olarak incelenmesine olanak sağlar. Optimize edilmiş moleküler yapılar, moleküler orbitaller, elektrostatik potansiyel yüzeyi, atomik yükler, IR, Raman ve NMR spektrumları, titreşim frekanslarına bağlı normal mod animasyonları Gauss View 3.0'ın görselleştirdiği hesap sonuçlarından birkaçıdır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

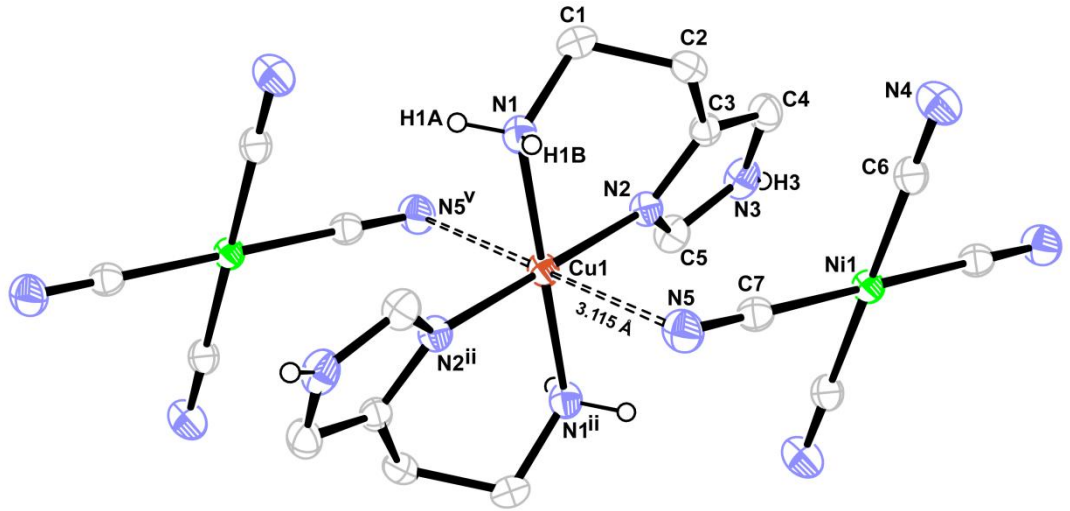
4.1. Metal-Histamin-Tetrasiyanonikelat Bileşiklerine Ait Çalışmalar

4.1.1. [Cu(His)₂][Ni(CN)₄] Bileşiğinin Kristal Yapı Tayini

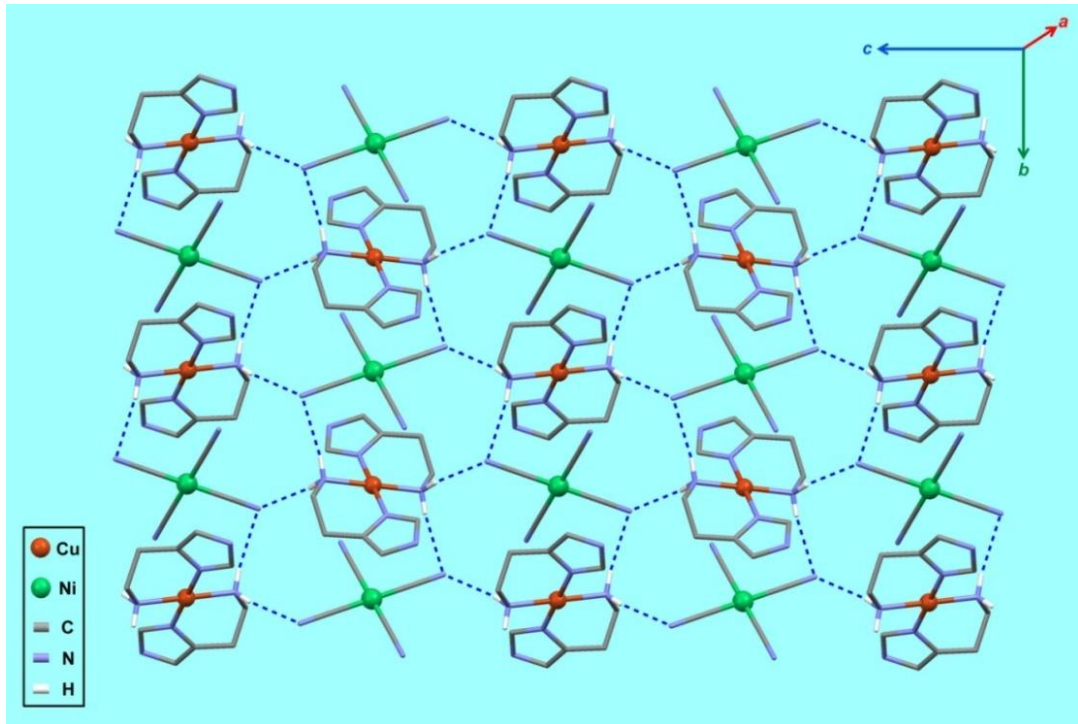
Kristal yapıda histamin, Cu(II) iyonunu imidazol ve alifatik azot atomları üzerinden $90.64(6)^\circ$ lik bir açı ile kıskaçlayarak çift dişli bir ligant görevi görmektedir. Böylece, histaminin biyolojik olarak aktif bileşiklerinde de görüldüğü gibi, bükülmüş altı üyeli bir halka meydana gelmektedir. [Cu(His)₂][Ni(CN)₄] bileşiğinde histamin $N^{\tau}-H$ tautomerik formuna sahiptir ve bu tautomerik form histaminin katihal bileşikleri için şu ana kadar literatürde rapor edilen tek tautomerik formdur. Diğer taraftan, histaminin sulu çözeltilerde $N^{\pi}-H$ tautomerisine de sahip olduğu bilinmektedir. Histaminin aminoetil yan zinciri, $N1-C1-C2-C3=73.1(2)^\circ$ ve $C1-C2-C3-C4=124.7(2)^\circ$ burulma açlarına sahip olup *syn-clinal* konformasyonuna karşılık gelmektedir. Bu burulma açıları ve diğer bağ parametreleri histaminin metal bileşikleri için literatürde belirtilen değerlerle uyumludur (Dahan, 1976; Glówka ve ark., 1980; Wojtczak ve ark., 1983, 1985, 1987, 1989, 1990; Castan ve ark., 1991; Hodgson ve ark., 2008; Uçar, 2008). Altı üyeli (Cu1-N1-C1-C2-C3-N2) halkası için yapılan burkulma (puckering) analizi 77.93° lik bir açı değeri vermektedir. Bu değer, burkulmuş-kayık (*screw-boat*) konformasyonuna karşılık gelmektedir (Boeyens, 1978). Cu(II) ve Ni(II) iyonları iki katlı dönü eksenini üzerinde bulunmaktadır. Cu(II) iyonlarının pseudo-oktahedral (4+1+1) bir çevreye sahip olduğu söylenebilir. Bu yapının taban düzlemini histamin ligantlarının dört azot atomu oluştururken uzamış eksensel konumlarda tetrasiyanonikelatın birer azot atomu bulunmaktadır (Şekil 4.1). $[Ni(CN)_4]^{2-}$ anyonu tarafından belirlenen ortalama düzlem, Cu(II) iyonunun koordinasyon taban düzlemi ve histaminin imidazol halkasıyla sırasıyla $24.45(8)^\circ$ ve $14.11(10)^\circ$ lik dihedral açı yapmaktadır. Kare düzlem geometrilili Ni(II) koordinasyon düzlemine ait bağ uzunlukları ve açıları beklenen değerlerden sapma göstermemektedir. Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının koordinasyon düzlemlerine ilişkin geometrik parametreler Çizelge 4.1 de ayrıntılı olarak verilmektedir.

Histamin içeren katyonik birimler bileşiğin üç-boyutlu supramoleküler yapısında temel yapı taşları olarak düşünülebilir. Başka bir deyişle, $[Cu(His)_2]^{2+}$ katyonik birimi çevresine altı $[Ni(CN)_4]^{2-}$ biriminin yerleştiği bir şablon görevi görmektedir. Bu birimler, alifatik amin, imidazol halkası ve siyano grupları

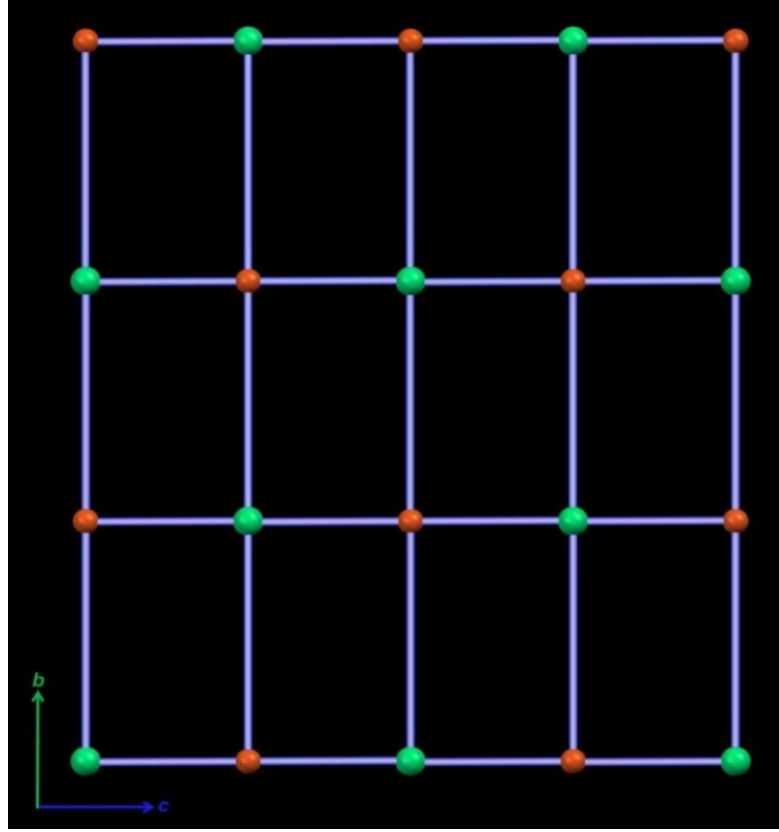
arasındaki hidrojen bağlarıyla birbirlerine bağlanmaktadır. Şekil 4.2 de görüldüğü gibi histamin yan zinciri ile siyano grupları arasında meydana gelen hidrojen bağları karşılıklı olarak birbirlerini tamamlayarak (100) düzleminde $R_3^3(12)$ sintonları oluşturmaktadır. Bu ise bal peteği şeklinde bir hidrojen bağ desenine sahip iki-boyutlu supramoleküler bir tabaka ile sonuçlanmaktadır (Şekil 4.2). Topolojik açıdan, anyonik ve katyonik birimler birer “düğüm” olarak düşünülebilir. Buna göre, iki-boyutlu supramoleküler ağ (Şekil 4.3) Wells notasyonunda (4,4) tabakasına karşılık gelmektedir. İki boyutlu tabakanın kalınlığı, yani alt ve üst imidazol halkaları arasındaki uzaklık, 7.479 Å dur (Şekil 4.4). Kristal yapıda, histaminin imidazol grubunun paketlenmeye etkisi iki kovalent olmayan etkileşim yoluyla olmaktadır: (i) İmidazol grupları, anyonik birimlerin siyano gruplarıyla hidrojen bağına katılarak ardışık tabakaları birbirine bağlamaktadır (Şekil 4.5). Komşu tabakaların [100] doğrultusu boyunca birbirine bağlanması “balıksırtı” şeklindeki sintonlardan oluşan üç-boyutlu supramoleküler bir yapı oluşturmaktadır. Şekil 4.5 de görüldüğü gibi $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ birimi oktahedral 6-ilişkili düğüm oluşturacak şekilde 6 tane $[\text{Cu}(\text{His})_2]^{2+}$ birimine bağlıdır, benzer biçimde $[\text{Cu}(\text{His})_2]^{2+}$ birimi 6 tane $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ düğümünü bağlamak suretiye 6-ilişkili düğüm görevini görür. Böylece, birbiri içine geçmemiş, Schläfli notasyonuna göre $(4^{12}.6^6)$ topolojisine sahip 6-ilişkili bir ağ oluşmaktadır (ii) Supramoleküler yapı imidazol halkası ile $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ arasında meydana gelen $\text{Ni}(\text{II})\cdots\pi$ etkileşimiyle de desteklenmektedir. Bu etkileşimler zayıf olmasına karşın ($d_{\text{Cg}\cdots\text{Ni}}=3.622 \cdot \text{\AA}$) ardışık anyonik ve katyonik birimleri b eksenini boyunca birbirine bağlayarak boyutluluğun artmasında önemli bir rol oynamaktadır (Şekil 4.6). Kovalent olmayan etkileşimlerin detaylı bir analizi, histamin moleküllerinin karşılıklı $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$ etkileşimleriyle birbirine bağlandığını ve [100] doğrultusu boyunca $C(6)$ zincirleri ve $R_2^2(10)$ sintonlarına sahip şerit yapı oluştuğunu göstermektedir (Şekil 4.7). $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$ etkileşimi 2.76 Å luk $\text{H}\cdots\text{Cg}$ uzunluğu ve 137° lik $\text{C1}-\text{H1D}\cdots\text{Cg1}^{vi}$ açısıyla karakterize edilmektedir. Kovalent olmayan etkileşimlerin detayları Çizelge 4.1 de verilmektedir. $[\text{Cu}(\text{His})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]$ bileşiğine ait kristalografik veriler ve yapı arıtım parametreleri ise Çizelge 4.2 deki gibidir.



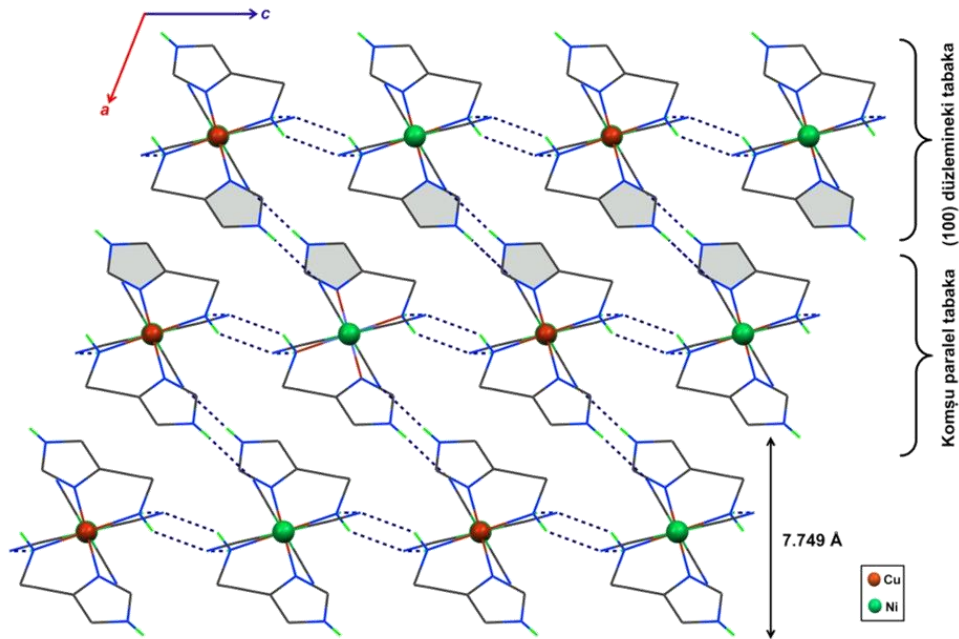
Şekil 4.1. $[\text{Cu}(\text{His})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]$ bileşiğinin moleküler yapısı. Hidrojen bağına katılmayan hidrojen atomları sadelik açısından şekile ilave edilmemiştir. Simetri kodları Çizelge 4.1 de verildiği gibidir.



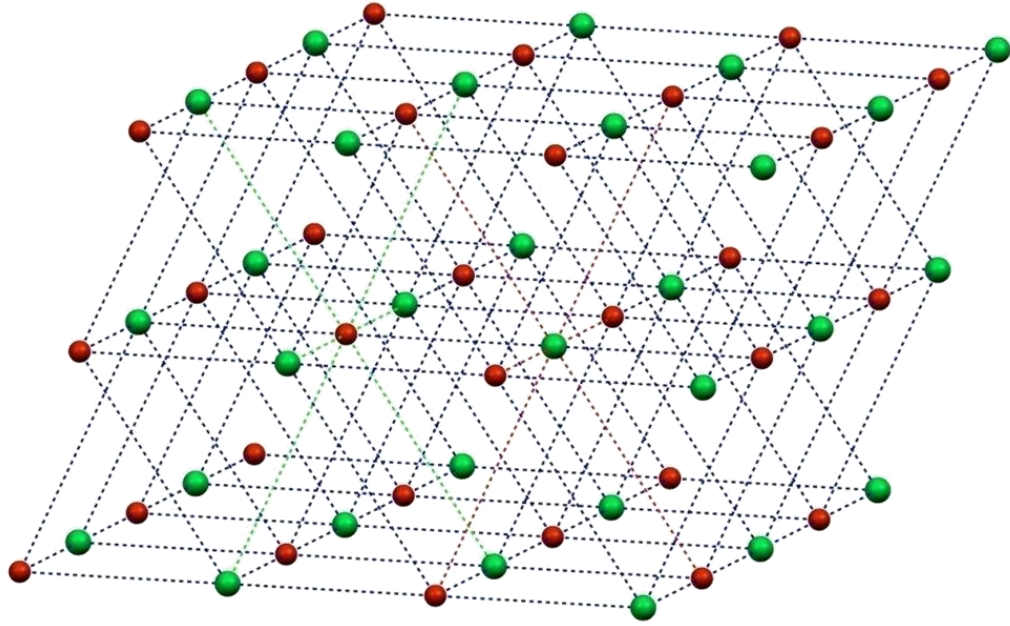
Şekil 4.2. $[\text{Cu}(\text{His})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]$ bileşiğinde histamin yan zinciri ile siyano grupları arasında oluşan hidrojen bağlarının (100) düzleminde oluşturduğu $R_4^3(12)$ sintonları ve bal peteği biçimli iki-boyutlu supramoleküler ağ. Şekilde akua ligantı, alifatik ve aromatik C-H hidrojen atomları ile aromatik N-H hidrojen atomları sadelik açısından gösterilmemiştir.



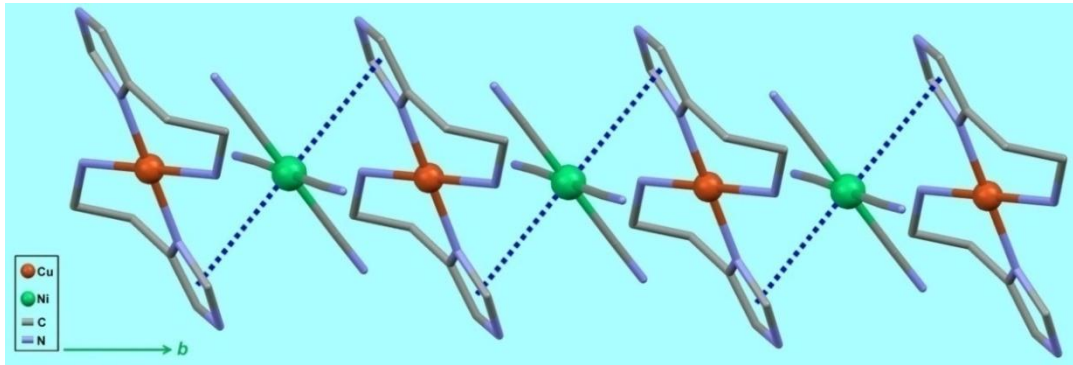
Şekil 4.3. [Cu(His)₂][Ni(CN)₄] bileşiğinde anyonik ve katyonik birimlerin *bc* düzleminde oluşturduğu iki-düğümlü (4,4) supramoleküler ağı şematik görünümü. Şekilde kırmızı toplar katyonik birimleri, mavi toplar ise anyonik birimleri temsil etmektedir.



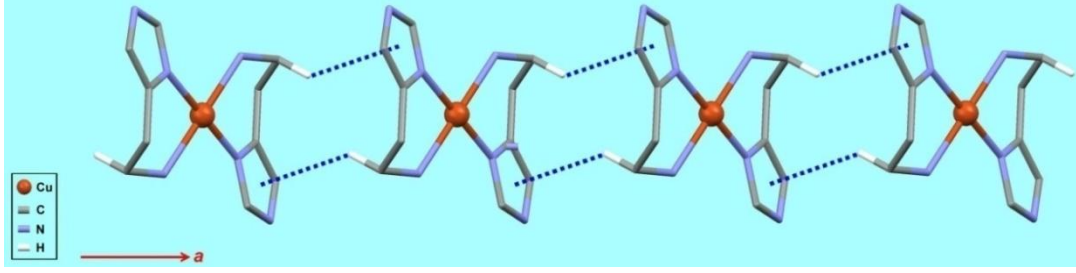
Şekil 4.4. Birbirine komşu supramoleküler tabakaların histaminin imidazol grubu üzerinden birbirine bağlanması.



Şekil 4.5. $[\text{Cu}(\text{His})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]$ bileşiğinde $(4^{12}.6^6)$ topolojisine sahip 6-ilişkili ağı görünümü. Kırmızı toplar katyonik, yeşil toplar anyonik birimlerden oluşan düğümleri temsil etmektedir.



Şekil 4.6. Histamin imidazol halkası ile $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ arasında meydana gelen $\text{Ni}(\text{II}) \cdots \pi$ etkileşimleri.



Şekil 4.7. C-H... π etkileşimleriyle $[\text{Cu}(\text{His})_2]^{2+}$ katyonik birimlerinin histamin molekülleri üzerinden bağlanması, $[100]$ doğrultusu boyunca $C(6)$ zincirleri ve $R_2^2(10)$ sintonlarından meydana gelen şerit yapı.

Çizelge 4.1. $[\text{Cu}(\text{His})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]$ bileşiğinde bağ geometrisi ve kovalent olmayan etkileşimler.

Bağ uzunlukları (Å)				Bağ açıları (°)		Burulma açıları (°)	
Cu1–N1	2.022(2)	N2–C3	1.383(2)	N1–Cu1–N2	90.64(6)	N1–C1–C2–C3	73.1(2)
Cu1–N2	1.99(1)	N2–C5	1.319(2)	C6–Ni1–C7	90.73(7)	C1–C2–C3–C4	124.7(2)
Cu1–N5	3.115(2)	N3–C4	1.358(3)	N2–C5–N3	110.8(2)	N2–C3–C4–N3	0.7(2)
Ni1–C6	1.867(2)	N3–C5	1.330(3)	C4–N3–N5	108.0(2)	N3–C5–N2–C3	0.6(2)
Ni1–C7	1.873(2)	N4–C6	1.139(2)	N1–C1–C2	109.7(1)	C2–C3–C4–N3	170.4(2)
N1–C1	1.476(2)	N5–C7	1.144(2)	C3–C4–N3	106.9(2)	C1–C2–C3–N2	45.3(2)
D–H...A	D–H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D–H...A (°)			
N1–H1A...N4	0.84 (2)	2.47 (3)	3.305 (3)	171 (2)			
N1–H1B...N4 ⁱⁱⁱ	0.85 (2)	2.23 (2)	2.987 (2)	150 (2)			
N3–H3...N5 ^{iv}	0.79 (3)	2.20 (3)	2.954 (3)	159 (2)			
X–H	Cg	H...Cg (Å)	X–H...Cg (°)	X...Cg (Å)			
C1–H1D	Cg1 ^{vi}	2.79	137	3.531			
Cg	Me	Cg...Me (Å)	Me–Perp (Å)	β (°)			
Cg1	Ni1	3.622	3.331	23.15			

Simetri kodları: (i) $-x, -y, -z$; (ii) $-x, -y+1, -z$; (iii) $-x, y+1/2, -z-1/2$; (iv) $x+1, -y+1/2, z+1/2$; (v) $x, y+1, z$; (vi) $-x+1, -y+1, -z$. Cg1 imidazol halkasını temsil etmektedir.

Çizelge 4.2. [Cu(His)₂][Ni(CN)₄] bileşiğine ait kristalografik veriler ve yapı arıtım parametreleri.

Deneysel formül	C ₁₀ H ₁₈ CuN ₆ ·C ₄ N ₄ Ni
Formül ağırlığı	448.63
Sıcaklık (K)	296
Dalgaboyu (Å)	0.71073 Mo–K _α
Kristal sistemi	monoklinik
Uzay grubu	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Birim hücre boyutları	
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	7.4790(4); 8.6814(3); 14.1714(8)
<i>β</i> (°)	108.420(4)
<i>V</i> (Å ³)	872.98(7)
<i>Z</i>	2
<i>μ</i> (mm ⁻¹)	2.32
<i>D</i> _{hes} (Mg m ⁻³)	1.707
Kristal boyutu (mm)	0.47 × 0.40 × 0.13
<i>θ</i> aralığı (°)	1.5–27.9
Ölçülen yansıma	12947
Bağımsız yansıma	1906
Soğurma düzeltmesi	İntegrasyon
Arıtım yöntemi	En küçük kareler yöntemi
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂	<i>R</i> ₁ = 0.025, <i>wR</i> ₂ = 0.066
Goof (S)	1.16
<i>Δρ</i> _{maks} , <i>Δρ</i> _{min} (e Å ⁻³)	0.27; - 0.56

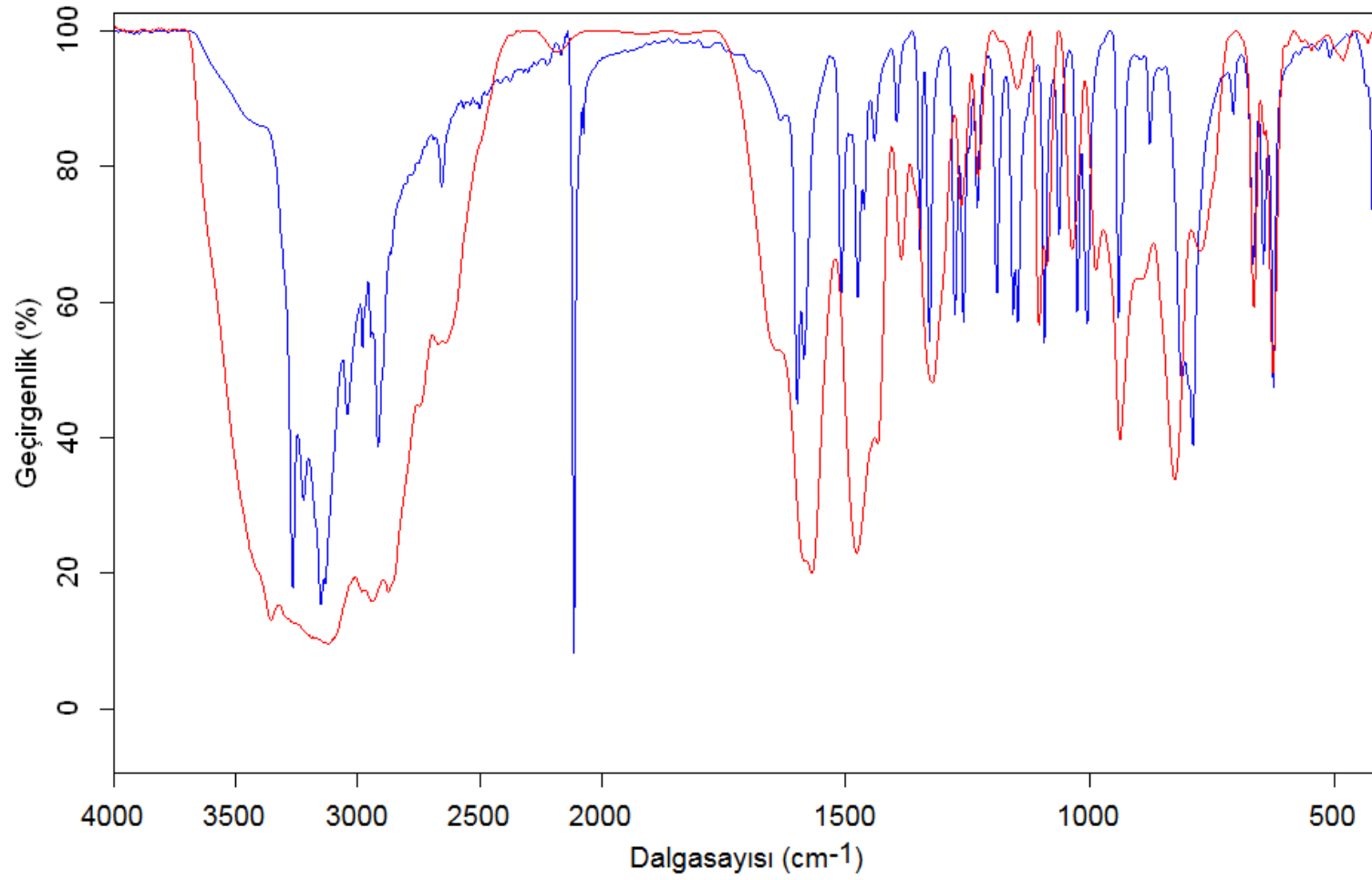
4.1.2. Metal-Histamin-Tetrasiyanonikelat Bileşiklerinin IR Spektroskopi Çalışmaları

Bu çalışmada, tek kristal $[\text{Cu}(\text{His})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]$ bileşiğinin ve toz olarak elde edilen $\text{M-His-Ni}(\text{CN})_4$ ($\text{M}=\text{Ni}(\text{II})$ ve $\text{Cd}(\text{II})$) bileşiklerinin titreşimsel incelemesi orta-IR bölgesinde, histamin molekülünün ve tetrasiyanonikelat anyonunun karakteristik titreşimleri göz önüne alınarak yapılmaktadır. Bileşiklerin IR spektrumları sırasıyla Şekil 4.8-10 da verilmektedir. Histaminin metal koordinasyonu, NH_2 grubunun simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri, imidazol halkasının $\text{C}=\text{N}$ ve N-H gerilme titreşimleriyle karakterize edilebilmektedir. Koordinasyon bölgesine ve hidrojen bağına katılıp katılmama durumuna göre bu titreşim frekanslarında yüksek ya da alçak değerlere doğru kaymalar gözlenmektedir. Serbest histamin IR spektrumunda (Şekil 4.8), imidazol halkasının $\nu(\text{NH})$ titreşimi 3355 cm^{-1} değerinde görülürken yan zincirin primer amin grubuna ait asimetrik ve simetrik gerilme titreşimleri sırasıyla 3261 cm^{-1} ve 3203 cm^{-1} de zayıf ve orta şiddette pikler olarak ortaya çıkmaktadır. Nötr histamin molekülü için literatürde belirtilen değerler ise $\nu(\text{NH})_{\text{halka}}=3313 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{NH}_2)_{\text{as}}=3275 \text{ cm}^{-1}$ ve $\nu(\text{NH}_2)_{\text{s}}=3175 \text{ cm}^{-1}$ şeklindedir (Materazzi ve ark., 1997). Çizelge 4.3 den görüldüğü üzere, $\nu(\text{NH}_2)_{\text{as}}$ ve $\nu(\text{NH}_2)_{\text{s}}$ titreşim pikleri metal-ligant koordinasyonu sonucu $\text{Cu}(\text{II})$ bileşiğinde düşük frekans, $\text{Ni}(\text{II})$ ve $\text{Cd}(\text{II})$ bileşiklerinde ise yüksek frekans bölgesine kaymıştır. Diğer taraftan, serbest histamin için 1030 cm^{-1} dolaylarında görülen N1-C1 gerilme titreşimlerinde meydana gelen kaymalar da metal-ligant koordinasyonunu desteklemektedir. Bileşiklerde imidazolun halka soluklanma titreşimleri serbest duruma göre (1264 cm^{-1}) yüksek değerlerde ortaya çıkmaktadır. Pridin N atomu içeren halkalı yapılarda N atomu üzerinden metal koordinasyonu olduğunda ilgili pikte dikkate değer ölçüde kaymanın olduğu bilinmektedir. Ayrıca, C-C ve C-N gerilme titreşimlerinden oluşan halka gerilme titreşimlerinde de değişimler beklenmektedir (Tyagi ve ark., 2002). Çizelge 4.3 den de görüldüğü üzere tüm bileşiklerde ilgili titreşim bantları serbest durum değerlerinden kaymış durumdadır. Halka soluklanması ve halka gerilme titreşimlerinde görülen bu değişimler histaminin bileşiklerde N2 atomu üzerinden de koordine olduğunu göstermektedir. İmidazol halkasının NH gerilme titreşimine ait olan 3266 cm^{-1} (Cu), 3345 cm^{-1} (Ni) ve 3413 cm^{-1} (Cd) deki bantlar serbest liganta göre (3355 cm^{-1}) ortalama 52 cm^{-1} lik bir kayma göstermektedir. $\text{Cu}(\text{II})$

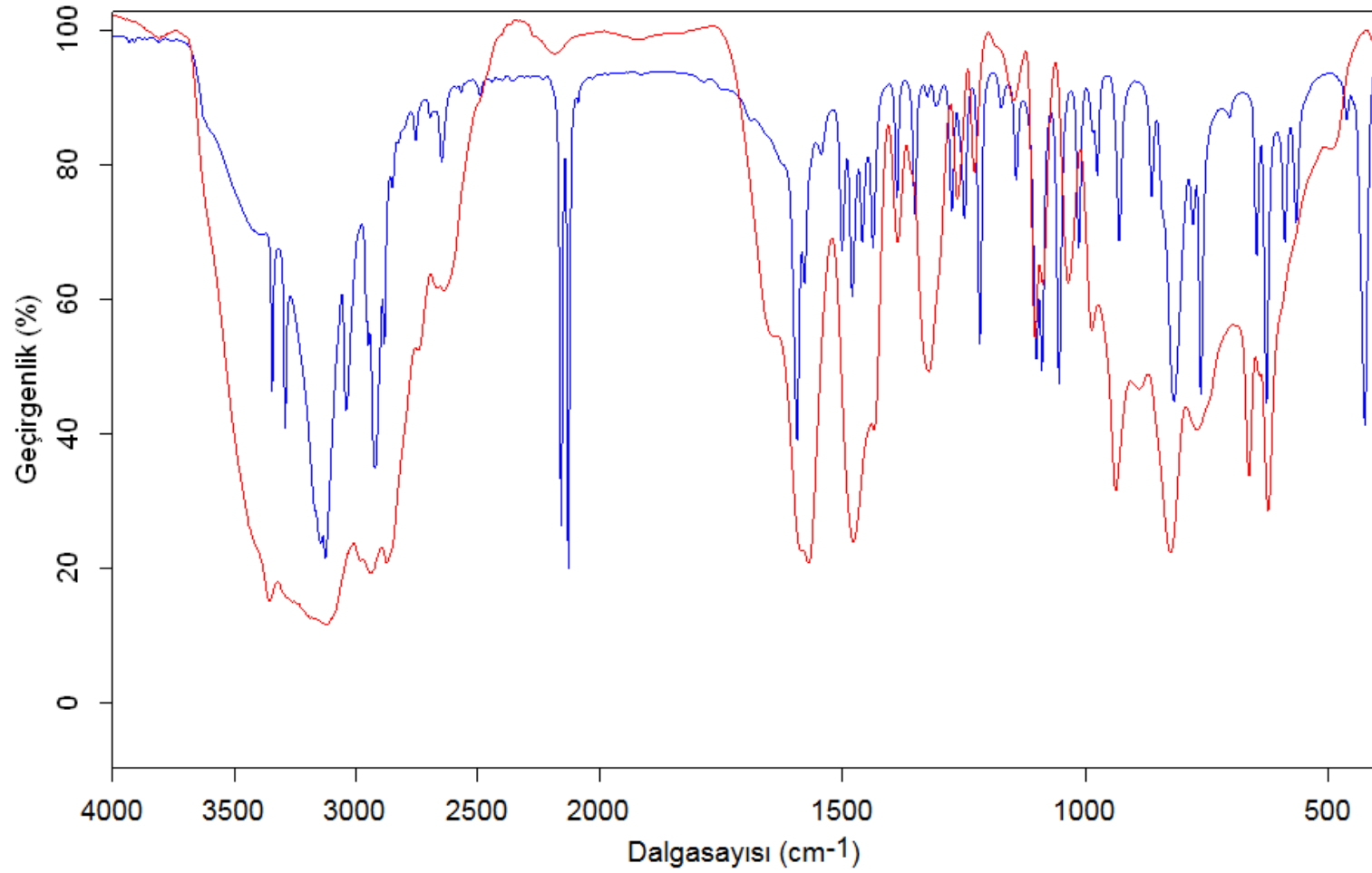
bileşiğinin tek kristal X-ışını kırınım analizi sonuçları ve histaminin N3 atomu üzerinden bağlanmasının sterik etki nedeniyle N1 atomundan bağlanmayı imkânsız hale getirdiği (Tyagi ve ark., 2002) göz önüne alınırsa, imidazol halkasının NH gerilme titreşimlerindeki kaymaların metal-ligant koordinasyonundan ziyade grubun hidrojen bağına katılmasından kaynaklandığı söylenebilir. Sonuç olarak, $[\text{Cu}(\text{His})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]$ tek kristal yapısında olduğu gibi, histaminin toz olarak elde edilen Ni(II) ve Cd(II) bileşiklerinde de alifatik N1 ve imidazol N2 atomu üzerinden bağlanmak suretiyle iki dışli ligant olarak davranmaktadır.

Kesim 2.4.5 de gösterildiği gibi, bir bileşikte $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ anyonunun tüm siyano grupları özdeş atomlara bağlı ya da serbest ise (D_{4h}) IR spektrumunda E_u simetrisine karşılık gelen tek bir $\nu(\text{CN})$ titreşim piki gözlenir (Çizelge 2.5). Ancak, siyano grupları *trans* konumunda bağlandıysa (D_{2h}) B_{1u} ve B_{2u} simetrilerinde iki $\nu(\text{CN})$ titreşim piki (Çizelge 2.6), *cis* konumunda bağlandıysa (C_{2v}) $2A_1$ ve $2B_2$ simetrilerinde dört $\nu(\text{CN})$ piki gözlenir (Çizelge 2.7). Bu nedenle, tetraşiyanonikel bileşiklerinin siyano grubuna ait titreşim frekansları ve bu frekanslardaki kaymalar belirleyici ve ayırt edici bir özelliğe sahiptir. Çizelge 4.4 de histaminin tetraşiyanonikel bileşiklerinin $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ grubuna ait temel titreşimleri siyano grubunun serbest durumda ve *cis* ya da *trans* bağlanma durumunda görüldüğü literatür değerleriyle karşılaştırmalı olarak verilmektedir. Tetraşiyanonikel bileşiklerinin $\nu(\text{CN})$ gerilme titreşimleri IR spektrumunda $2200\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ aralığında çok şiddetli ve keskin bir pik vermektedir. Bağlı olmayan $\nu(\text{CN})$ titreşimi yaklaşık olarak 2028 cm^{-1} , $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ kompleks iyonunda ise 2135 cm^{-1} değerinde gözlenmektedir. $[\text{Cu}(\text{His})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]$ bileşiğinin IR spektrumunda, $\nu(\text{CN})$ gerilme titreşimi şiddetli, keskin ve tekli bir pik olarak 2114 cm^{-1} değerinde görülmektedir. Ayrıca, Çizelge 4.4 de görüldüğü gibi ilgili titreşim değeri serbest $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ için elde edilen değere yakındır ancak bir miktar ($\sim 7\text{ cm}^{-1}$) düşük frekans bölgesine kaymıştır. Bu sonuç, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ grubunun kompleks yapıda koordinasyona katılmamasına karşın komşu $[\text{Cu}(\text{His})_2]^{2+}$ gruplarıyla hidrojen bağına katılmasından kaynaklanmaktadır. Diğer taraftan, $[\text{Ni}(\text{His})_2\text{Ni}(\text{CN})_4]$ bileşiğinin IR spektrumu incelendiğinde tek bir $\nu(\text{CN})$ bantı yerine 2156 ve 2127 cm^{-1} de iki şiddetli bant vardır. Ni-His-Ni(CN)₄ bileşiğinin spektrumunda yarılmış ikili bant şeklinde ortaya çıkan $\nu(\text{CN})$ titreşimleri $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ grubunun *trans*

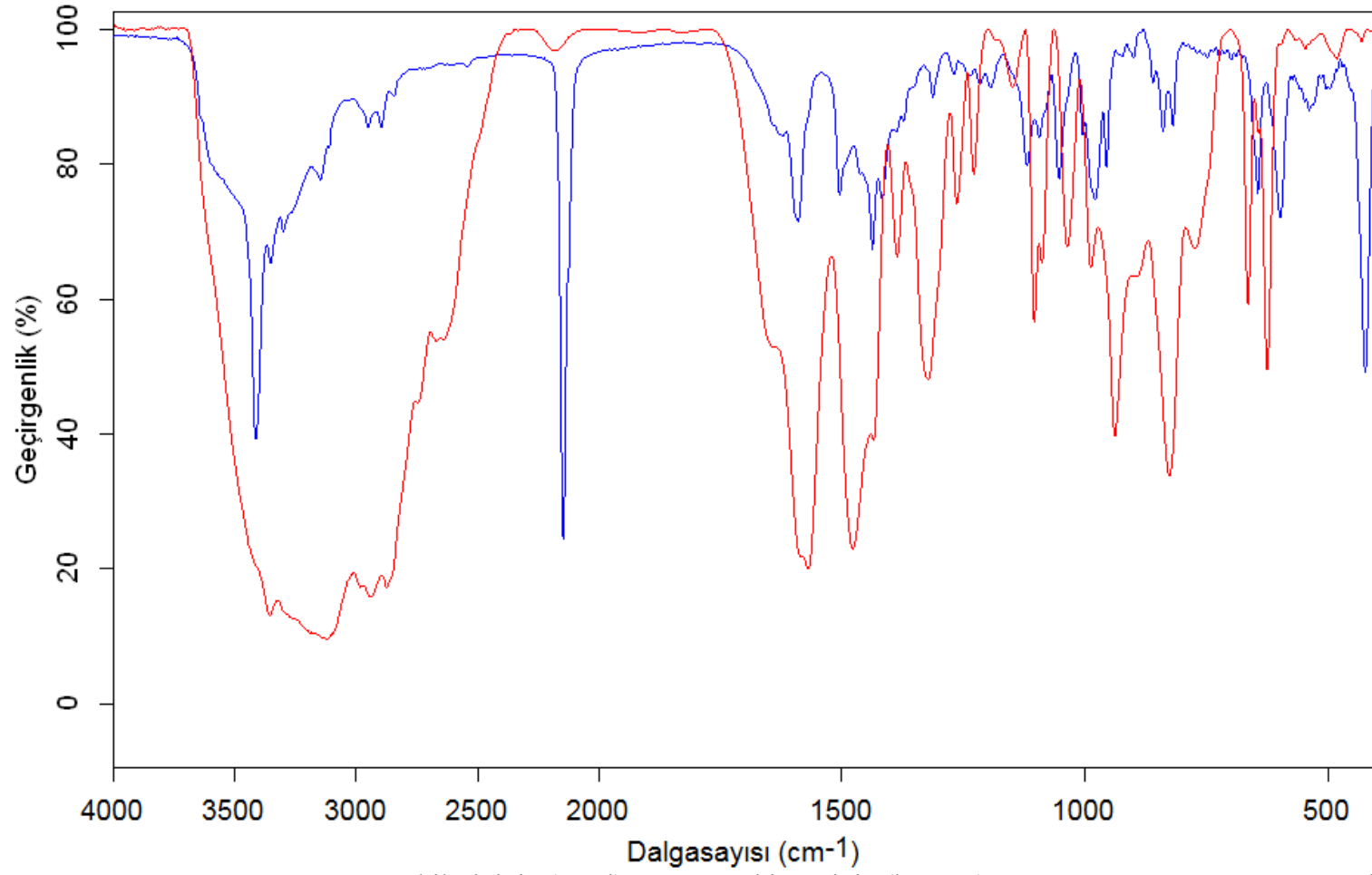
konumundaki iki N atomu üzerinden Ni(II) iyonuna bağlanarak siyano köprülü bir polimer yapı oluşturduğunu göstermektedir. Cd-His-Ni(CN)₄ bileşiğinin IR spektrumunda $\nu(\text{CN})$ gerilme titreşimi tekli ve şiddetli bant olarak 2147 cm⁻¹ ortaya çıkmıştır ve yüksek frekans bölgesine kaymıştır. Bu durum ancak [Ni(CN)₄]²⁻ grubunun yapıda tamamen serbest ve özdeş hidrojen bağlı olması ya da dört N atomu üzerinden metale bağlanması ile mümkündür. Diğer taraftan, [Ni(CN)₄]²⁻ grubunun tamamen serbest olup moleküller arası hidrojen bağına katıldığı Cu(II) bileşiği ile karşılaştırma yapıldığında ilgili pikin Cd(II) bileşiğinde 33 cm⁻¹ kadar daha yüksek değerde ortaya çıktığı görülür. Dolayısıyla, Cd(II) bileşiğinde [Ni(CN)₄]²⁻ grubunun dört N azot atomu üzerinden Cd(II) iyonuna bağlanarak polimer bir bileşik oluşturduğu söylenebilir. Bu durumda, Ni(II) bileşiği için [Ni(His)₂Ni(CN)₄]_n (Şekil 4.12) ve Cd(II) bileşiği için [Cd(His)₂Ni(CN)₄]_n (Şekil 4.13(a)) ya da [Cd(His)Ni(CN)₄]_n (Şekil 4.13(b)) kapalı formülleriyle verilen moleküler yapılar önerilebilir. Ancak, Çizelge 3.2 de verilen elementel analiz sonuçlarına göre Cd(II) bileşiği için Şekil 4.13(b) de verilen yapının daha muhtemel olduğu görülmektedir. Hoffman tipi bir klatrat olan bu yapıda Cd(II) iyonları [Ni(CN)₄]²⁻ anyonlarıyla iki boyutlu tabakalı bir yapı oluşturmaktadır. [Cd(His)Ni(CN)₄]_n yapısında histamin ligantları imidazol ve alifatik N atomları üzerinden iki Cd(II) iyonuna bağlanarak tabakaları birleştirmektedir. Başka bir deyişle, [Cd(His)Ni(CN)₄]_n bileşiğinde histamin yeni bir bağlanma modu olan köprü ligant durumundadır.



Şekil 4.8. $[\text{Cu}(\text{His})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]$ bileşiğinin (mavi) ve serbest histaminin (kırmızı) KBr ile kaydedilen IR spektrumları.



Şekil 4.9. $[\text{Ni}(\text{His})_2\text{Ni}(\text{CN})_4]_n$ bileşiğinin (mavi) ve histaminin (kırmızı) KBr ile kaydedilen IR spektrumları.

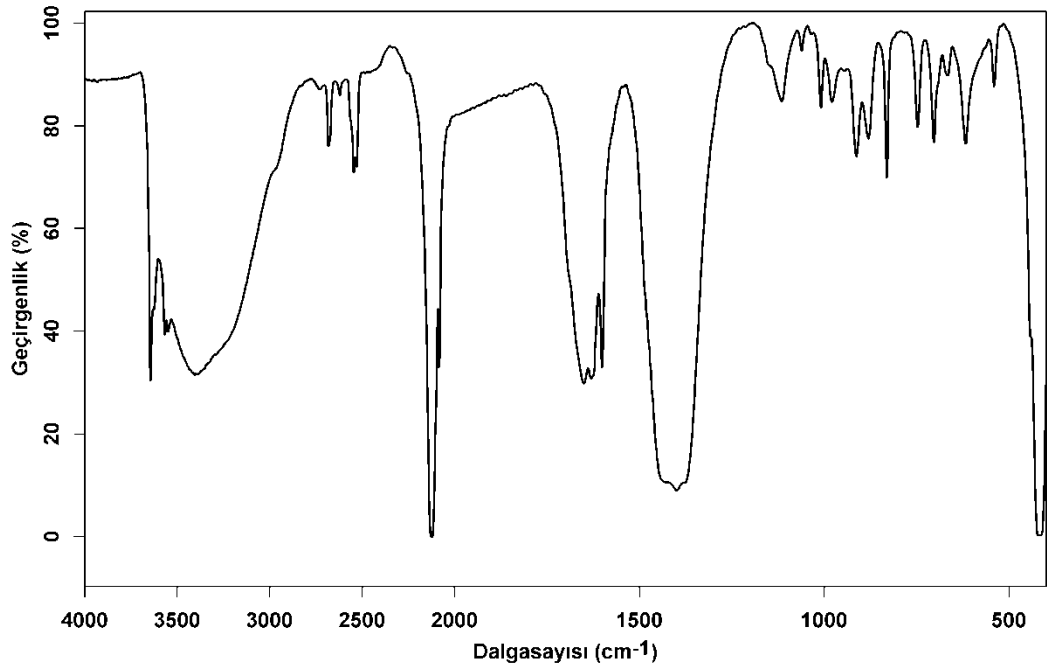


Şekil 4.10. $[\text{Cd}(\text{His})\text{Ni}(\text{CN})_4]_n$ bileşiğinin (mavi) ve serbest histaminin (kırmızı) KBr ile kaydedilen IR spektrumları.

Çizelge 4.3. Metal-Histamin-Tetrasiyanonikelat bileşiklerinde histaminin bazı karakteristik titreşim pikleri (cm⁻¹) ve literatür değerleri.

Histamin		[Cu(His) ₂][Ni(CN) ₄]	[Ni(His) ₂ Ni(CN) ₄] _n	[Cd(His)Ni(CN) ₄] _n	Cu(II)-His ^a	Cu(II)-His ^b	[Pd(His) ₂] ^{2+, c}	His-HCl ^d	His-Nh ₄ ^e	His-Nh ₃ ^f	Titreşim
KBr	ATR										
3355ş	3298ş	3266ş	3345ş	3413ş	----	3134ş	3140	2968om	----	----	v(NH)
3261z	3250o	3221ş	3292ş	3352z	3430g	3479o	3017	----	----	----	v(NH ₂) _{as}
3203z	3165z	3152ş	3145o	3299z	3290o	3289o	2905	----	----	----	v(NH ₂) _s
3123o	3107z	3132ş	3127o	3146o	----	----	3091	3149z	----	----	v(CH) _{halka}
----	3061z	3042o	3041o	3109z	----	----	3069	3104ş	----	----	v(CH) _{halka}
2983o	2960z	2980o	2949o	2949z	----	----	----	2942z	----	----	v(CH ₂)
2937ş	2931ş	2945z	2921ş	2896z	----	----	----	2936z	----	----	v(CH ₂)
2874ş	2896z	2916ş	2883ş	2842z	----	----	----	2917om	----	----	v(CH ₂)
1588ş	1613şo	1599ş	1593ş	1590ş	1644z	1629z	1595	1596ş	1591om	1596ş	δ(NH ₂)
1569ş	1592ş	1586ş	1578o	1571om	----	----	----	----	----	----	v(C=C)
----	1503z	1509ş	1501o	1505ş	1473ş	1502o	----	1570ş	1574o	1570o	v(halka)
1477ş	1467ş	1476ş	1480ş	1487om	1436z	1440o	1434	1441o	1443o	1439ş	δ(CH ₂)
----	1453ş	1462o	1459o	1464z	1350z	1465z	----	1487ş	1498ş	1489ş	v(halka)
1435ş	1431o	1441z	1437o	1437o	----	----	----	1475ş	1467ş	1451ş	v(halka)
1386o	1388z	1395o	1388ş	1388z	1350z	----	1398	1334om	1389o	1363z	ω(CH ₂)
----	1326z	1329ş	1326z	1329z	----	----	1390o	1320o	1315om	1339z	ω(CH ₂)
1264o	1290ş	1277ş	1275ş	1269z	1261z	1270o	----	----	----	----	hs
----	1248ş	1258ş	1249o	1241z	1247z	1164z	1482, 1208	1246ş	----	1150z	δ(NH)
1229o	1232o	1230o	1217ş	1216z	1221z	1219o	1278, 1153	1279o, 1224ş	1226ş	1320z	t(CH ₂)
1149z	1177z	1157ş	1143o	1144om	1169z	1164z	----	1152o	----	----	v(halka)
1088ş	1092ş	1093ş	1090ş	1094o	1087ş	1070o	1101	1093o	1087ş	1103ş	δ(CH)
----	----	1063ş	1055ş	1053ş	----	----	1061	1023o	1028o	1037ş	v(N1-C1)+ v(C-C)
1038z	1031ş	1026ş	1014ş	1034om	----	----	873	----	986o	1007z	v(N1-C1)+v(C-C)
988ş	993z	1006ş	986z	1005o	----	----	----	----	986o	988o	v(N1-C1)+ v(C-C)
826ş	830ş	877o	864o	859z	----	----	943, 873	933om, 740o	----	772z	r(CH ₂)
664ş	664ş	665o	649o	644ş	664o	687z	704	681ş	646o	645o	γ (halka)
644om	651ş	644o	628ş	539o	627ş	651ş	654	623ş	626o	626o	γ (halka)
624ş	627ş	624ş	591o, 567o	----	----	610ç	627	----	----	----	γ (halka)
----	----	413ş	426ş	422ş	----	----	464	----	----	----	v(M-NH ₂)
----	----	<300	<300	<300	----	----	311	----	----	----	v(M-N)

ç: çok şiddetli; ş: şiddetli; o: orta şiddetli; z: zayıf; om: omuz; g: geniş; s: simetrik; as: asimetrik; hs: halka soluklanma; v: gerilme; δ: düzlem-İçi açI bükölme; γ: düzlem-dışI açI bükölme; ω: dalgalanma; t: kıvrıma; r: sallanma titreşimlerinin temsilidir. ^a(Torreggiani ve ark., 2006) ; ^b(Torreggiani ve ark., 2003); ^c(Drożdżewski ve ark., 2004); ^d(Collado ve Ramirez, 1999); ^e(Collado ve ark., 2000); ^f(Ramirez ve ark., 2003) den alınmıştır.



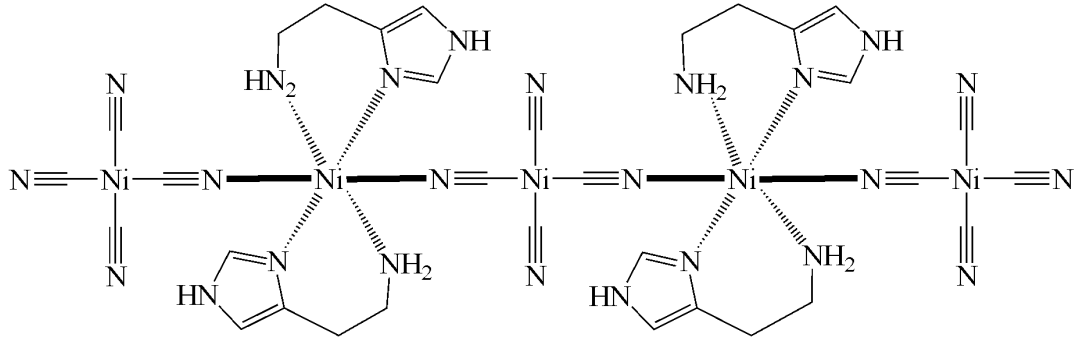
Şekil 4.11. Potasyum tetrasiyanonikelat dihidrat'ın, $K_2[Ni(CN)_4] \cdot 2H_2O$, IR spektrumu.

Çizelge 4.4. $[Cu(His)_2][Ni(CN)_4]$ bileşiğinde $[Ni(CN)_4]^{2-}$ grubuna ait temel titreşimler (cm^{-1}) ve literatür değerleri.

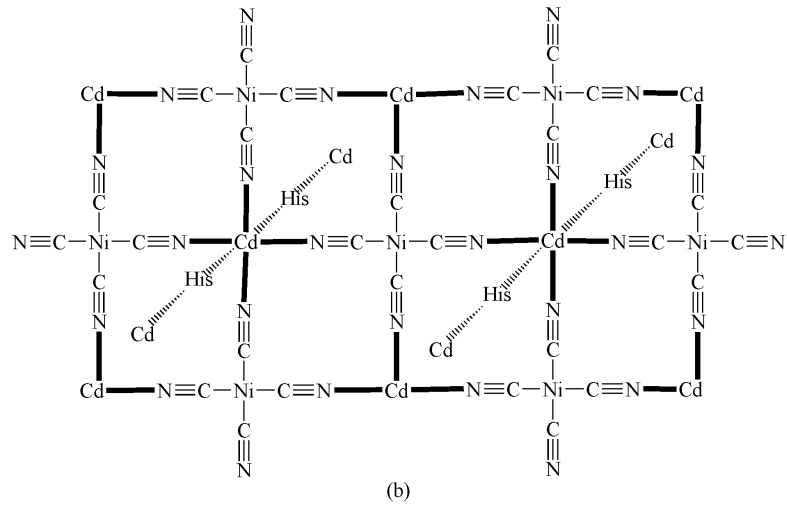
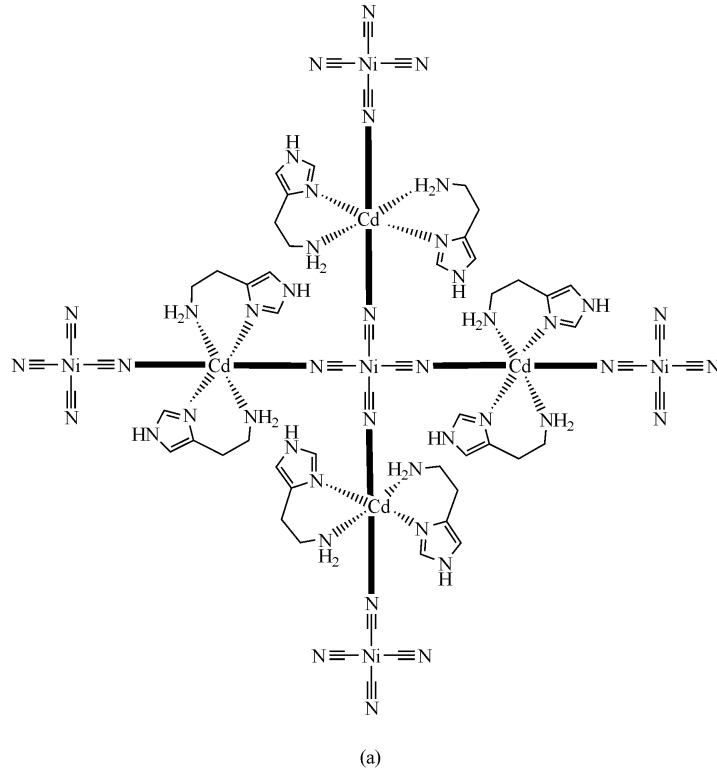
Bileşik	$\nu(CN)$	$\nu(NiC)$	$\gamma(NiCN)$	$\delta(NiCN)$
$[K_2Ni(CN)_4] \cdot 2H_2O$	2121	539	443	416
$[Zn(hydet-en)_2Ni(CN)_4]^a$	2148, 2131	549	428	457
$[Cd(hydet-en)_2Ni(CN)_4]^a$	$\begin{cases} 2148, 2129 \\ 2088, 2017 \end{cases}$	538	420	453
$[Ni(aepn)_2][Ni(CN)_4] \cdot H_2O^b$	2129, 2120	—	—	—
$[Cu(His)_2][Ni(CN)_4]$	2114	535	435	467
$[Ni(His)_2Ni(CN)_4]_n$	2156, 2127	535	426	463
$[Cd(His)Ni(CN)_4]_n$	2147	539	436	453

ν , δ ve γ sembolleri sırasıyla gerilme, düzlem içi ve düzlem dışı titreşimlerini temsil etmektedir.

^a(Kaştas, G., 2004) den ; ^b(Paharová ve ark., 2003) den alınmıştır.



Şekil 4.12. $[\text{Ni}(\text{His})_2\text{Ni}(\text{CN})_4]_n$ bileşiği için öngörülen moleküler yapı.



Şekil 4.13. a) $[\text{Cd}(\text{His})_2\text{Ni}(\text{CN})_4]_n$ ve b) $[\text{Cd}(\text{His})\text{Ni}(\text{CN})_4]_n$ bileşikleri için öngörülen moleküler yapılar.

4.1.3. [Cu(His)₂][Ni(CN)₄] ve Cu²⁺ Katkılı [Cd(His)Ni(CN)₄]_n Bileşiklerinin EPR Çalışmaları

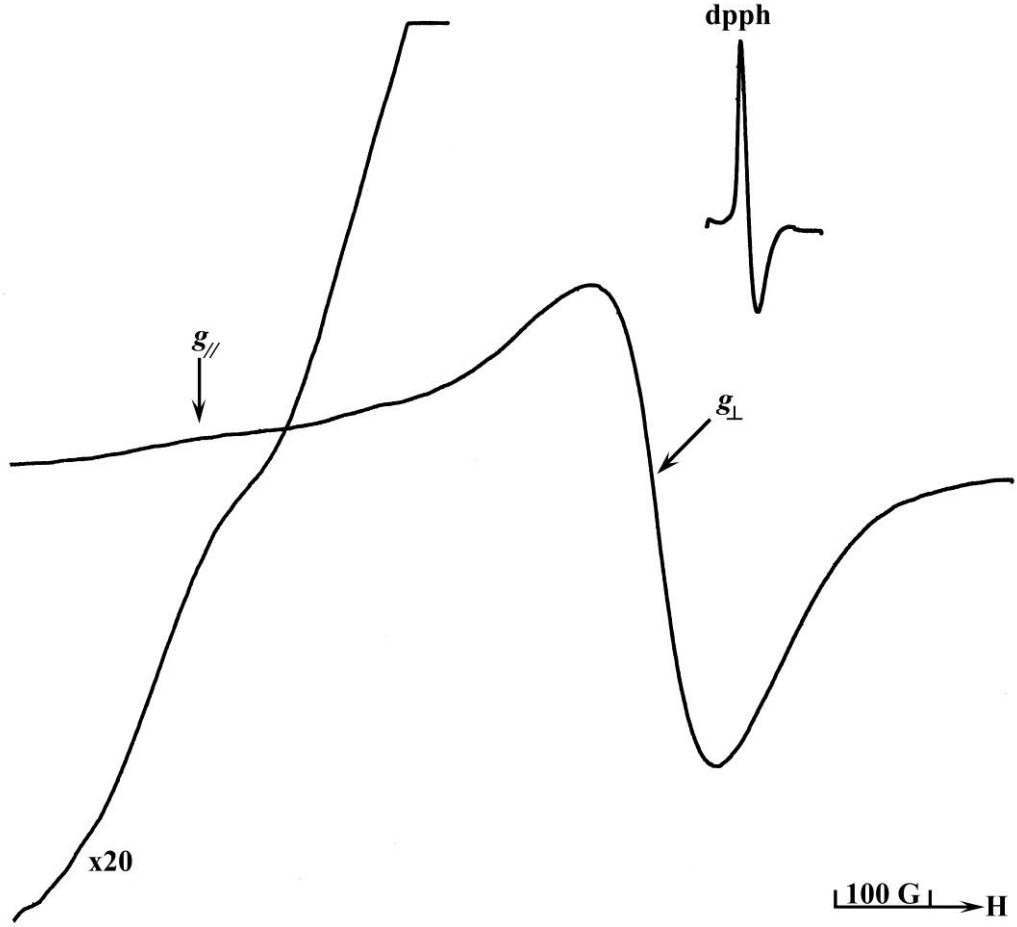
[Cu(His)₂][Ni(CN)₄] ve Cu²⁺ katkı [Cd(His)Ni(CN)₄]_n bileşiklerinin oda sıcaklığında kaydedilen toz EPR spektrumları sırasıyla Şekil 4.14 ve Şekil 4.15 de verilmektedir. Spektrumlardan elde edilen g değerleri (Çizelge 4.5) [Cu(His)₂][Ni(CN)₄] ve Cu²⁺ katkı [Cd(His)Ni(CN)₄]_n bileşiklerinde paramanyetik merkezin eksensel simetriye sahip olduğunu göstermektedir.

Eşlenmemiş elektronun hangi taban durumunda olduğu $R = \frac{(g_{//} - g_e)}{(g_{\perp} - g_e)}$

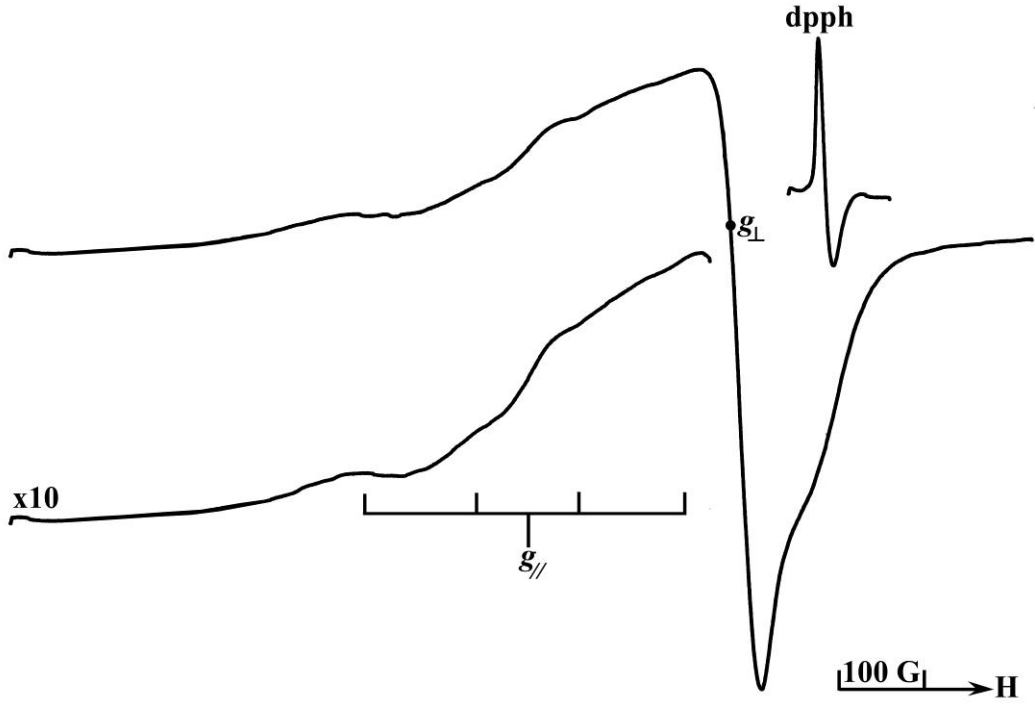
(değiş-tokuş etkileşme terimi) ile belirlenebilir. Buna göre $0 < R < 1$ ise eşlenmemiş elektron baskın olarak d_{z^2} taban enerji durumunda, $R > 1$ ise baskın olarak $d_{x^2-y^2}$ taban enerji durumunda olduğu söylenebilir. Çizelge 4.5 deki değerler göz önüne alındığında R değerlerinin Cu(II) bileşiği için $R=5.60$, Cd(II) bileşiği için $R=3.44$ olduğu görülür. Dolayısıyla her iki bileşikte de eşlenmemiş elektron baskın olarak $d_{x^2-y^2}$ taban enerji durumunda bulunmaktadır.

Çizelge 4.5. [Cu(His)₂][Ni(CN)₄] ve Cu²⁺ katkı [Cd(His)Ni(CN)₄]_n bileşiklerinin toz EPR toz spektrumlarından elde edilen g ve A değerleri.

Bileşik	$g_{//}$	$g_{\perp}$	$A_{//}(\text{G})$	$R = \frac{(g_{//} - g_e)}{(g_{\perp} - g_e)}$
[Cu(His) ₂][Ni(CN) ₄]	2.410	2.075	-	5.60
[Cd(His)Ni(CN) ₄] _n	2.256	2.076	130	3.44



Şekil 4.14. [Cu(His)₂][Ni(CN)₄] bileşiğinin oda sıcaklığında kaydedilen toz EPR spektrumu.

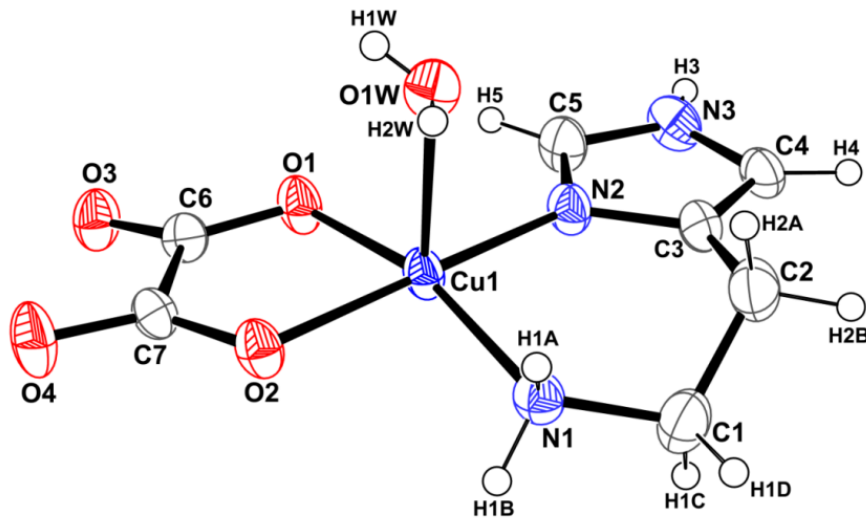


Şekil 4.15. Cu²⁺ katkılı [Cd(His)Ni(CN)₄]_n toz bileşiğinin oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu.

4.2. Metal-Histamin-Oksalat Bileşiklerine Ait Çalışmalar

4.2.1. [Cu(His)(Ox)(H₂O)] Bileşiğinin Kristal Yapı Tayini

Histamin ligantı, Cu(II) iyonunu imidazol ve alifatik azot atomları bağlanarak şelat açısı 94.29(6)° olan çift dişli bir ligant olarak davranmaktadır. Böylece, histaminin biyolojik olarak aktif bileşiklerinde de görüldüğü gibi, bükülmüş altı üyeli bir halka meydana gelmektedir. [Cu(His)₂][Ni(CN)₄] bileşiğinde olduğu gibi [Cu(His)(Ox)(H₂O)] bileşiğinde de histamin N^ε-H tautomerik formuna sahiptir. Histaminde etilamin yan zinciri N1-C1-C2-C3=68.8(3)° ve C1-C2-C3-C4=137.0(3)° burulma açılarına sahip olup *syn-clinal* konformasyonundadır. Bu burulma açıları ve diğer bağ parametreleri histaminin metal bileşikleri için literatürde belirtilen değerlerle uyumludur (Dahan, 1976; Glówka ve ark., 1980; Wojtczak ve ark., 1983, 1985, 1987, 1989, 1990; Castan ve ark., 1991; Hodgson ve ark., 2008; Uçar, 2008). Altı üyeli (Cu1-N1-C1-C2-C3-N2) halkası için yapılan burkulma (puckering) analizi 65.4(2)°'lık bir açı değeri vermektedir. Bu değer, zarf konformasyonuna karşılık gelmektedir (Boeyens, 1978). Cu(II) iyonları kare piramit koordinasyon çevresine sahiptir. Piramitin tabanını oksalatın O atomları ile histaminin N atomları oluştururken piramit tepesinde akua ligant yer almaktadır (Şekil 4.16). Cu(II) iyonlarının koordinasyon çevresine ait geometrik değerler Çizelge 4.6'da, kristalografik veriler ve yapı arıtım parametreleri ise Çizelge 4.7'de verilmektedir.

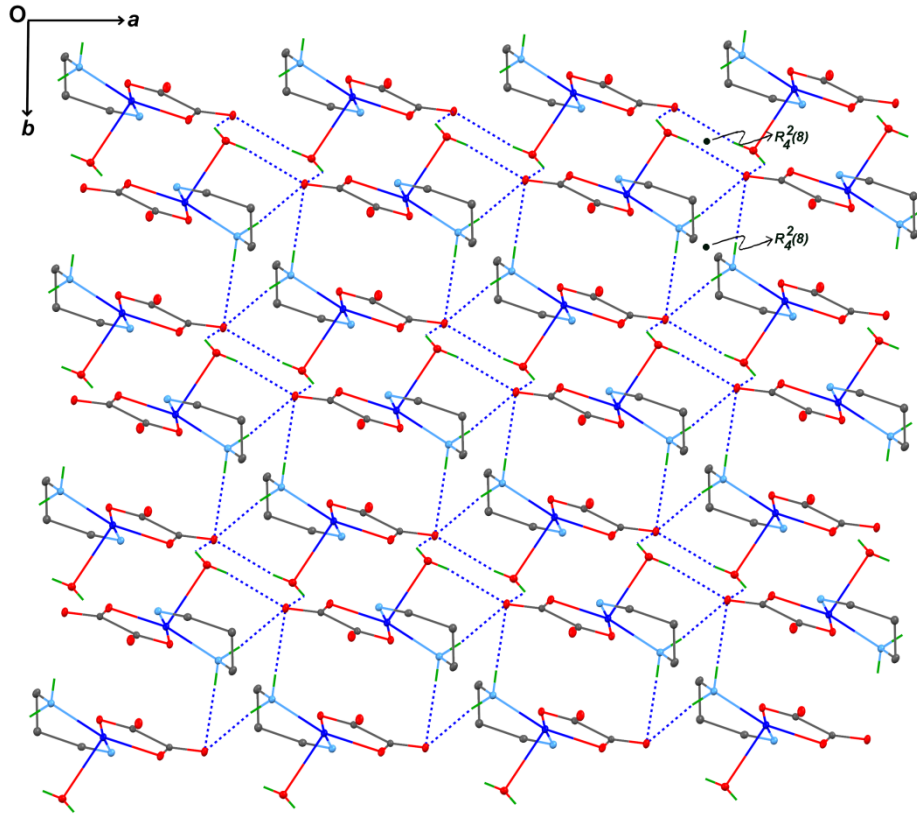


Şekil 4.16. [Cu(His)(Ox)(H₂O)] bileşiğinin moleküler yapısı. Yerleşim parametreleri %50 olasılıkla çizilmiştir. Hidrojen atomları ise keyfi yarıçaplı küçük kürelerle temsil edilmektedir.

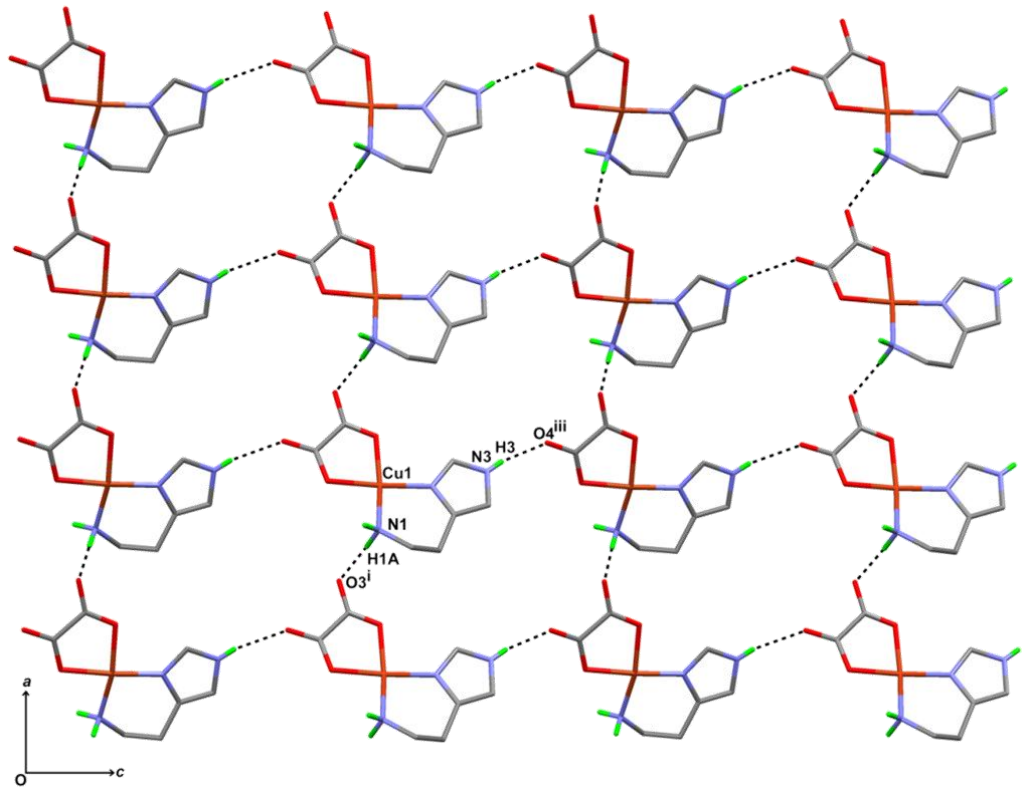
Çizelge 4.6. [Cu(His)(Ox)(H₂O)] bileşiğinde bağ geometrisi, hidrojen bağları ve C–H... π etkileşimleri.

Bağ uzunlukları (Å)				Bağ açıları (°)		Burulma açıları (°)	
Cu1–N1	1.992(2)	N2–C3	1.545(3)	N1–Cu1–N2	94.29(9)	N1–C1–C2–C3	68.7(3)
Cu1–N2	1.953(2)	N2–C5	1.322(3)	O1–Cu1–O2	84.00(7)	C1–C2–C3–C4	137.0(3)
Cu1–O1	1.964(2)	N3–C4	1.360(4)	N1–Cu1–O1W	91.62(9)	N2–C3–C4–N3	1.9(3)
Cu1–O2	1.975(2)	N3–C5	1.331(3)	N2–Cu1–O1W	94.49(8)	N3–C5–N2–C3	1.5(3)
Cu1–O1W	2.390(2)	C7–O2	1.267(3)	C4–N3–C5	108.4(2)	C2–C3–C4–N3	172.2(3)
C6–O1	1.262(3)	C7–O4	1.233(3)	C3–N2–C5	106.4(2)	C1–C2–C3–N2	49.6(4)
C6–O3	1.240(3)	N1–C1	1.470(3)	O1–C6–O3	126.2(2)	O1–C6–C7–O2	8.0(3)
C6–C7	1.545(3)	C3–C4	1.351(3)	O2–C7–O4	126.4(2)	O1–C6–C7–O4	173.1(2)
D–H⋯A		D–H (Å)	H⋯A (Å)		D⋯A (Å)		D–H⋯A (°)
N1–H1A⋯O3 ⁱ		0.85(3)	2.19(3)		3.041(3)		175(3)
N1–H1B⋯O3 ⁱⁱ		0.82(4)	2.41(4)		3.223(3)		178(4)
N3–H3⋯O4 ⁱⁱⁱ		0.69(4)	2.13(4)		2.815(3)		167(4)
O1W–H2W⋯O3 ⁱ		0.75(4)	2.18(4)		2.883(3)		157(4)
O1W–H1W⋯O4 ^{iv}		0.69(4)	2.24(4)		2.925(3)		170(4)
X–H		Cg	H⋯Cg (Å)		X–H⋯Cg (°)		X⋯Cg (Å)
C2–H1B		Cg1 ^v	2.95		143		3.765
C5–H5		Cg1 ^{vi}	2.89		126		3.518
Simetri kodları: (i) $x-1, y, z$; (ii) $-x+2, -y, -z$; (iii) $x, -y+1/2, z+1/2$; (iv) $-x+2, -y+1, -z$; (v) $-x+1, -y+1, -z+1$; (vi) $-x+2, -y, -z+1$. Cg1 imidazol halkasını temsil etmektedir.							

Kristal paketlenmede histaminin alifatik amin grubu üzerinden komşu oksalat ligantlarıyla N–H...O tipi hidrojen bağına katılması (001) düzleminde merkezi-simetrik $R_4^2(8)$ halkaları oluşturmaktadır. Halka merkezleri $(1/2+n_1, 1+n_2, 0; n_1, n_2=0$ ya da tamsayı) konumlarında yer almaktadır. Diğer taraftan, akua ligantı da oksalat anyonları ile aynı düzlemde O–H...O tipi hidrojen bağına katılarak $(1/2+n_1, 1/2+n_2, 0; n_1, n_2=0$ ya da tamsayı) konumlarında $R_4^2(8)$ halka desenleri meydana getirmektedir. Böylece (001) düzleminde birbirini uç-uca izleyen $R_4^2(8)$ halkalarıyla iki-boyutlu bir ağ oluşmaktadır (Şekil 4.17). Histaminin sekonder amin grubu ise (001) doğrultusu boyunca $C(8)$ zincirleri oluşturmak suretiyle (001) düzlemine paralel tabakaları birleştirmektedir (Şekil 4.18).



Şekil 4.17. $[\text{Cu}(\text{His})(\text{Ox})(\text{H}_2\text{O})]$ bileşiğinde merkezi-simetrik $R_4^2(8)$ halka desenlerinin (001) düzleminde oluşturduğu iki-boyutlu ağ.



Şekil 4.18. $[\text{Cu}(\text{His})(\text{Ox})(\text{H}_2\text{O})]$ bileşiğinde imidazol grubunun $[001]$ doğrultusu boyunca oluşturduğu $C(8)$ zincir yapısı.

Çizelge 4.7. [Cu(His)(Ox)(H₂O)] bileşiğine ait kristalografik veriler ve yapı arıtım parametreleri.

Deneysel formül	C ₇ H ₁₁ CuN ₃ O ₅
Formül ağırlığı	280.73
Sıcaklık (K)	296
Dalgaboyu (Å)	0.71073 Mo–K _α
Kristal sistemi	monoklinik
Uzay grubu	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Birim hücre boyutları	
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	7.0671(3); 7.1365(3); 20.0126(9)
<i>β</i> (°)	91.459(4)
<i>V</i> (Å ³)	1009.00(8)
<i>Z</i>	4
<i>μ</i> (mm ⁻¹)	2.18
<i>D</i> _{hes} (Mg m ⁻³)	1.848
Kristal boyutu (mm)	0.48 × 0.37 × 0.25
<i>θ</i> aralığı (°)	2.7–27.3
Ölçülen yansıma	14786
Bağımsız yansıma	2137
Soğurma düzeltmesi	İntegrasyon
Arıtım yöntemi	En küçük kareler yöntemi
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂	<i>R</i> ₁ = 0.033, <i>wR</i> ₂ = 0.087
Goof (S)	1.11
<i>Δρ</i> _{maks} , <i>Δρ</i> _{min} (e Å ⁻³)	0.73; - 0.68

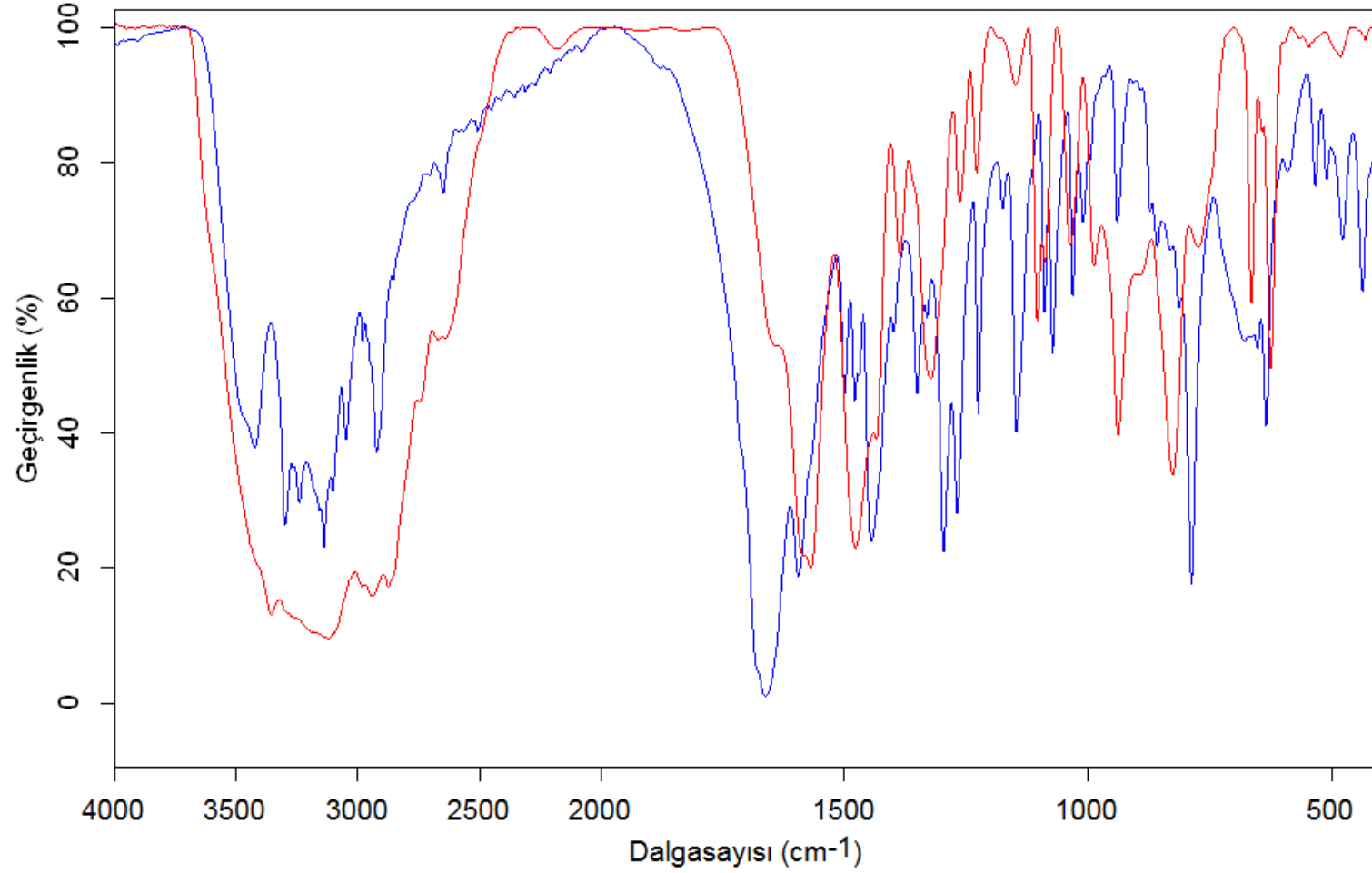
4.2.2. Metal-Histamin-Oksalat Bileşiklerinin IR Spektroskopi Çalışmaları

Açık yapıları Çizelge 3.1 de görülen histamin ve oksalat anyonu ile hazırlanan bileşiklerin IR spektrumları serbest durum spektrumlarıyla birlikte Şekil 4.19-23 de verilmektedir. Histamin molekülünün ve oksalat anyonunun bileşiklerdeki IR bant konumları ve bunların işaretlemesi ise literatür değerleriyle birlikte sırasıyla Çizelge 4.8 ve Çizelge 4.9 da yer almaktadır. Tüm spektrumlarda $3510\text{--}3423\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülen şiddetli pikler bileşiklerin yapısında bulunan bağlı su moleküllerden ileri gelmektedir. Diğer taraftan, $3258\text{--}3138\text{ cm}^{-1}$ aralığında histaminin aminoetil yan zincirindeki primer amine ait asimetrik ve simetrik gerilme titreşimleri görülmektedir. Serbest histamin için karşılık gelen soğurma bantları 3261 ve 3203 cm^{-1} de görülmektedir. Bu gerilme titreşimlerinin yüksek ve alçak frekansa kayması histaminin metal atomlarına alifatik amin grubu üzerinden bağlandığını göstermektedir. Serbest histaminde 1030 cm^{-1} dolaylarındaki N1--C1 gerilme titreşiminde görülen dikkate değer ölçüdeki kaymalar koordinasyonun NH_2 grubu üzerinden olduğunun diğer bir göstergesidir. Bileşiklerde imidazol halkasına ait soluklanma titreşimleri serbest duruma göre (1264 cm^{-1}) daha yüksek frekanslarda ortaya çıkmaktadır. Pridin gibi serbest elektron çiftine sahip N atomu içeren halkalı yapılarda N atomu üzerinden metal koordinasyonu olduğunda halka soluklanmasına ait soğurma bantında kayma olduğu bilinmektedir. Bu nedenle, koordinasyon histaminin N3 atomu üzerinden olduğunda halka soluklanma titreşimlerinde bir kayma gözlenmelidir. Ayrıca, C5=N2 gerilme titreşimini de içeren halka gerilme titreşimlerinde de değişimler olmalıdır (Tyagi ve ark., 2002). Çizelge 4.8 den de görüldüğü gibi tüm bileşiklerde karşılık gelen titreşim bantları genel olarak serbest durum değerlerine göre daha yüksek değerlerde ortaya çıkmıştır. Halka soluklanması ve halka gerilme titreşim değerlerinde görülen bu kaymalar histaminin bileşiklerde N3 atomu üzerinden de koordine olduğunu göstermektedir. İmidazol halkasının NH gerilme titreşimleri Cu(II) bileşiği için 3299 cm^{-1} , Zn(II) bileşiği için 3288 cm^{-1} , Co(II) bileşiği için 3296 cm^{-1} ve serbest histamin için 3355 cm^{-1} de gözlenmektedir. Görüldüğü gibi düşük değerlere doğru ortalama 61 cm^{-1} lik bir kayma meydana gelmiştir. Histamindeki N3 atomu üzerindeki serbest elektron çiftleri aynı zamanda imidazol halkasının aromatik kararlılığında da sorumludur (Solomons ve Fryhle, 1999). Bu nedenle, histaminin

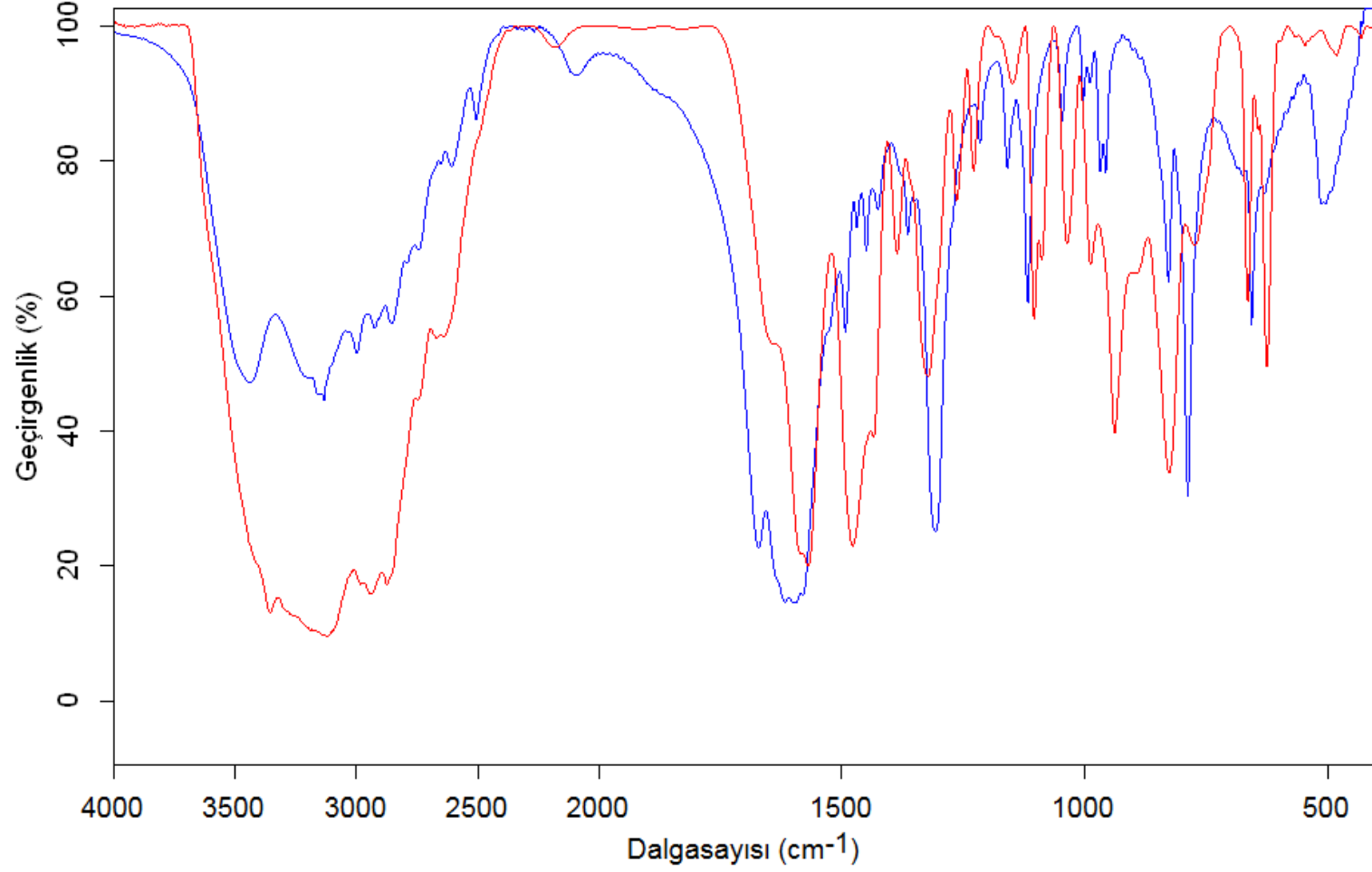
N3 atomu üzerinden koordinasyona katılması daha zordur. Diğer taraftan, N3 atomunun primer aminle birlikte koordinasyona katılıp şelat halkası yapmasının sterik etki nedeniyle imkansız olduğu bilinmektedir. Aksi halde, amino grubu ya serbest ya da NH_3^+ durumunda olmalıdır (Tyagi ve ark., 2002). Cu(II) bileşiğinin tek kristal X-ışını kırınım analizi sonucuna göre de N3 atomu üzerinden bağlanma gerçekleşmemektedir. Bu nedenle, bileşiklerde imidazol halkasının NH gerilme titreşiminde meydana gelen kaymanın metal-ligant koordinasyonundan ziyade grubun hidrojen bağına katılmasından kaynaklandığı söylenebilir. Sonuç olarak, $[\text{Cu}(\text{His})_2(\text{Ox})(\text{H}_2\text{O})]$ tek kristal yapısında olduğu gibi, histamin toz olarak elde edilen Zn(II), Co(II) ve Cd(II) bileşiklerinde de alifatik N1 ve imidazol N2 atomu üzerinden bağlanmak suretiyle iki dişli ligant olarak davranmaktadır.

Düzlemsel oksalat anyonu, $[\text{C}_2\text{O}_4]^{2-}$, genellikle tüm O atomlarını kullanarak dört dişli köprü ligant ya da sadece iki O atomunu kullanarak çift dişli şelat ligant olarak davranmaktadır (Nakamoto, 1978). Kesim 2.4.6 da gösterildiği gibi, oksalat anyonu tüm karbonil grupları üzerinden özdeş atomlara bağlıysa ya da yapıda tamamlayıcı iyon olarak davranıyorsa (D_{2h}) B_{2u} ve B_{3u} simetrilerine karşılık gelen iki $\nu(\text{CO})$ titreşim piki gözlenir (Çizelge 2.8). Ancak, oksalatın çift dişli ligant olarak davranması durumunda, moleküler simetri D_{2h} tan C_{2v} ye değişir. Bu durumda, IR spektrumunda A_1 ve B_2 simetrilerinde toplam dört $\nu(\text{CO})$ gerilme piki gözlenir (Çizelge 2.9). Bileşiklerin IR spektrumları incelendiğinde $\nu(\text{CO})$ gerilme titreşimleri Cu(II) bileşiği için 1883, 1663, 1297, 1269 cm^{-1} ; Zn(II) bileşiği için 1683, 1642, 1356, 1318 cm^{-1} ; Co(II) bileşiği için 1684, 1640, 1355, 1315 cm^{-1} ve Cd(II) bileşiği için 1671; 1618, 1308 cm^{-1} dir. Bu sonuca göre, Cu(II), Zn(II), Co(II) ve Cd(II) bileşiklerinde oksalat anyonu C_{2v} simetrisine sahip çift dişli bir ligant olarak davranmaktadır. Bu bulgular literatür değerleriyle uyum göstermektedir (Nakamoto, K., 1978; Fujita ve ark., 1957; Rao ve ark., 1981; Castillo ve ark., 2001; Xia ve ark., 2004; Choi ve ark., 2004). Oksalat anyonu için 880 cm^{-1} dolaylarında görülen $\nu(\text{C8-C9})$ titreşiminin tüm metal bileşiklerinde ortalama 56 cm^{-1} lik bir kayma göstermesi de oksalat anyonunun metale koordine olmasından kaynaklanmaktadır (Edwards ve ark., 1991). Çizelge 3.3 de verilen elementel analiz sonuçları da göz önüne alındığında Cd(II) bileşiği için $[\text{Cd}(\text{His})(\text{Ox})(\text{H}_2\text{O})_2]$, Co(II) bileşiği için $[\text{Co}(\text{His})(\text{Ox})(\text{H}_2\text{O})]$ formülleriyle verilen

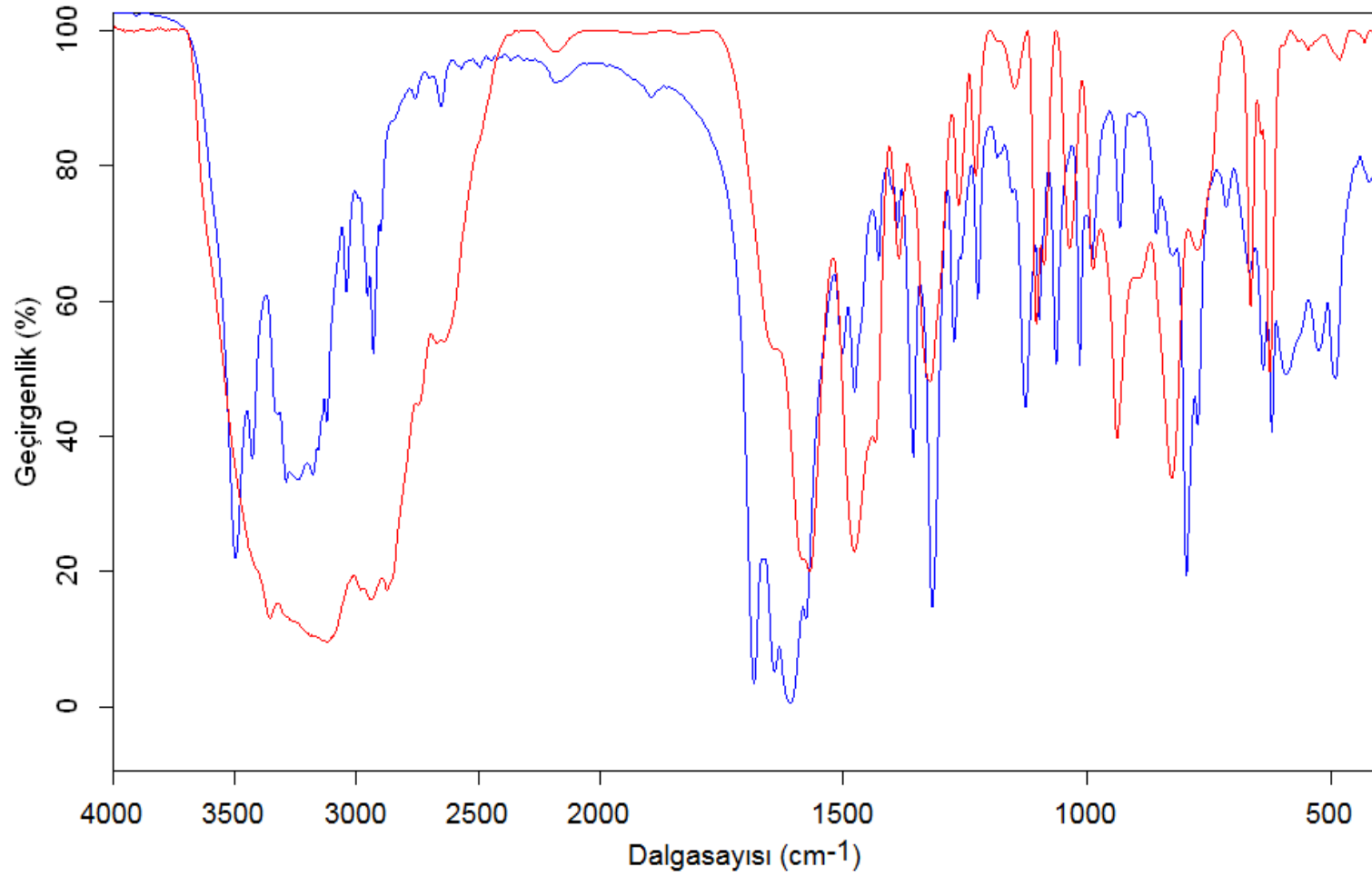
moleküler yapılar önerilmektedir. Zn(II) bileşiği için iki muhtemel moleküler yapı söz konusudur. Bunlar, Zn(II) iyonunun tetrahedral koordinasyon geometrisine sahip olduğu $[Zn(His)(Ox)] \cdot H_2O$ moleküler yapı ile karepiramit koordinasyon çevresine sahip olduğu $[Zn(His)(Ox)(H_2O)]$ moleküler yapıdır. Zn(II) iyonu için karepiramit koordinasyon geometrisi çok sık rastlanan bir durum olmamasına rağmen toz Zn(II) bileşiği için $[Zn(His)(Ox)(H_2O)]$ moleküler yapısı daha uygun görünmektedir. Çünkü yapıdaki su molekülüne ait titreşim pikleri, koordine olmuş akua ligant içeren tek kristal $[Cu(His)(Ox)(H_2O)]$ bileşiği ile toz $[Cd(His)(Ox)(H_2O)_2]$ ve $[Co(His)(Ox)(H_2O)]$ bileşiklerinin IR spektrumlarında görülen değerlere ve davranışa sahiptir. Yapılan incelemeler sonucunda, histaminin ve oksalat anyonunun koordine olduğu Zn(II), Co(II) ve Cd(II) bileşikleri için önerilen moleküler yapılar Şekil 4.24 de gösterilmektedir.



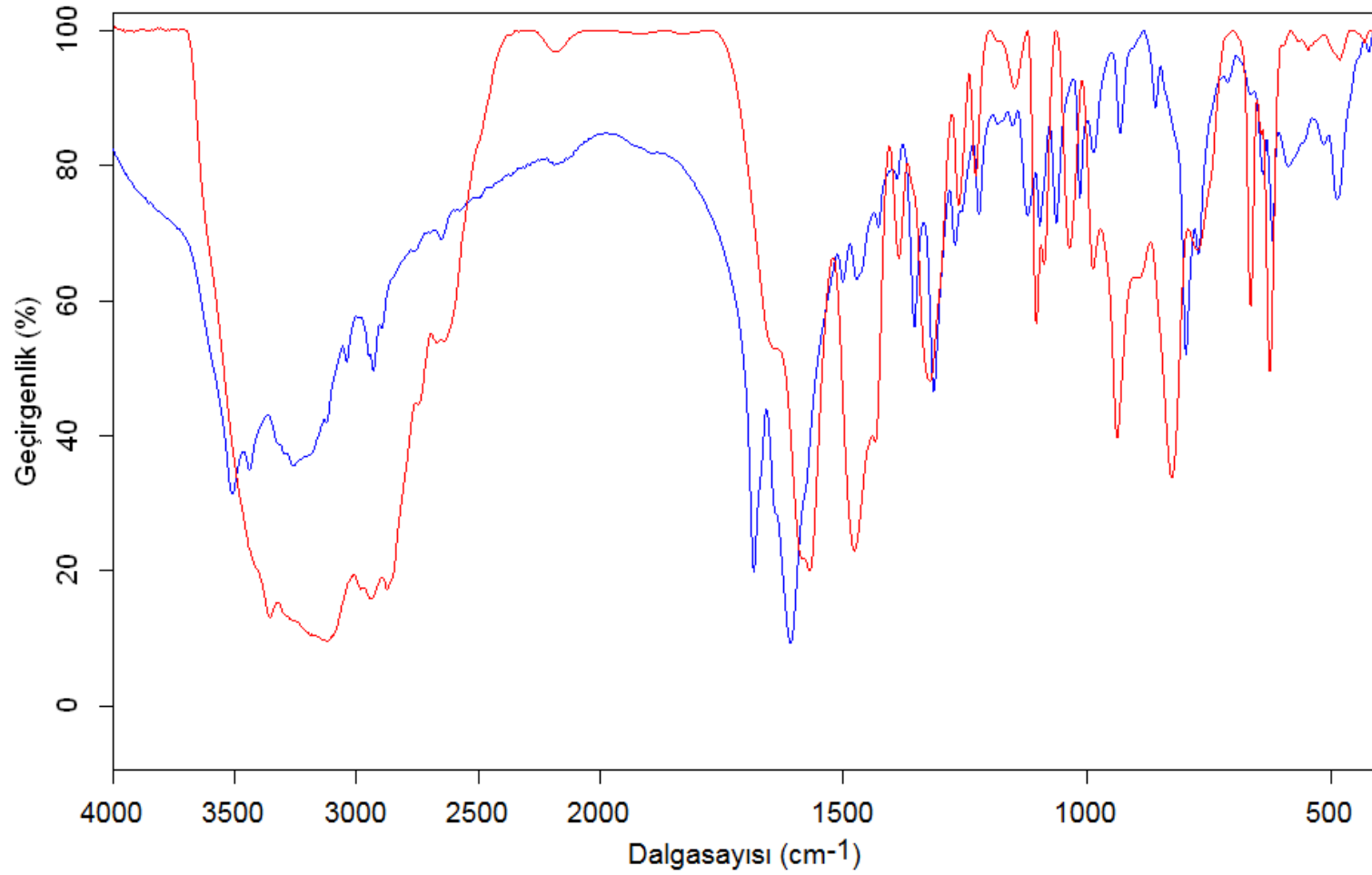
Şekil 4.19. [Cu(His)(Ox)(H₂O)] bileşiğinin (mavi) ve serbest histaminin (kırmızı) KBr ile kaydedilen IR spektrumları.



Şekil 4.20. $[\text{Cd}(\text{His})(\text{Ox})(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğinin (mavi) ve serbest histaminin (kırmızı) KBr ile kaydedilen IR spektrumları.



Şekil 4.21. $[\text{Zn}(\text{His})(\text{Ox})(\text{H}_2\text{O})]$ (ya da $[\text{Zn}(\text{His})(\text{Ox})] \cdot (\text{H}_2\text{O})$) bileşiğinin (mavi) ve serbest histaminin (kırmızı) KBr ile kaydedilen IR spektrumları.



Şekil 4.22. [Co(His)(Ox)(H₂O)] bileşiğinin (mavi) ve serbest histaminin (kırmızı) KBr ile kaydedilen IR spektrumları.

Çizelge 4.8. [Cu(His)(Ox)(H₂O)] (1), [Cd(His)(Ox)(H₂O)₂] (2), [Zn(His)(Ox)(H₂O)] (3), [Zn(His)(Ox)]·(H₂O) (4) ve [Co(His)(Ox)(H₂O)] (5) bileşiklerinde histaminin karakteristik titreşim pikleri (cm⁻¹) ve literatür değerleri.

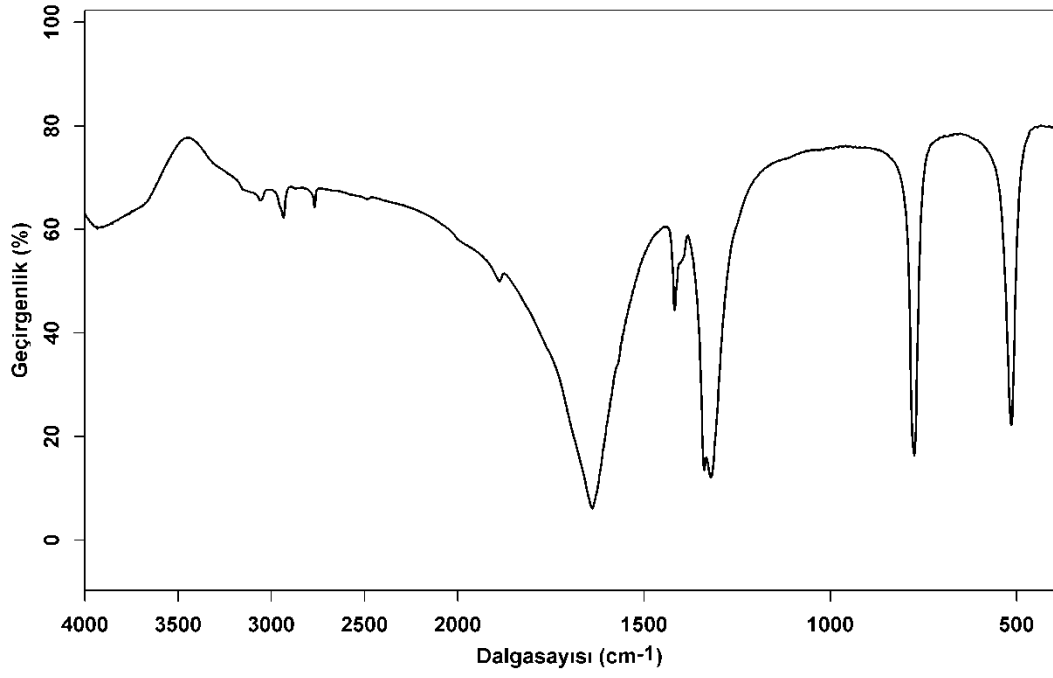
Histamin		(1)	(2)	(3), (4)	(5)	Cu(II)-His ^a	Cu(II)-His ^b	[Pd(His) ₂] ^{2+, c}	His·HCl ^d	His-NH ₄ ^e	His-NH ₃ ^f	Titreşim
KBr	ATR											
3355ş	3298ş	3299o	----	3288o	3296z	----	3134ş	3140	2968om	----	----	v(NH)
3261z	3250o	3240o	----	3239o	3258o	3430y	3479o	3017	----	----	----	v(NH ₂) _{as}
3203z	3165z	3138o	3190z	3179o	3182z	3290o	3289o	2905	----	----	----	v(NH ₂) _s
3123z	3107z	3101o	3133o	3120o	3122o	----	----	3091	3149z	----	----	v(CH) _{halka}
----	3061z	3048o	----	3041z	3040z	----	----	3069	3104ş	----	----	v(CH) _{halka}
2983o	2960z	2979z	2999z	2955z	2950z	----	----	----	2942z	----	----	v(CH ₂)
2937ş	2931ş	2923ş	2924z	2930o	2930o	----	----	----	2936z	----	----	v(CH ₂)
2874ş	2896z	----	2853z	2900z	2895z	----	----	----	2917om	----	----	v(CH ₂)
1588ş	1613ş	1595ş	1600ç	1609ç	1608ç	1644 z	1629z	1595	1596ş	1591om	1596ş	δ(NH ₂)
1569ş	1592ş	1570om	1580ç	1577ş	1578om	----	----	----	----	----	----	v(C=C)
----	1503z	1500o	1493z	1503o	1501o	1473ş	1502o	----	1570ş	1574o	1570o	v(halka)
1477ş	1467ş	1479o	1469z	1477o	1473o	1436z	1440o	1434	1441o	1443o	1439ş	δ(CH ₂)
----	1453ş	1445ş	1450z	1465om	1464om	1350z	1465z	----	1487ş	1498ş	1489ş	v(halka)
1435ş	1431o	1428om	1426z	1428z	1428o	----	----	----	1475ş	1467ş	1451ş	v(halka)
1386o	1388z	1399z	1364z	1389z	1390z	1350z	----	1398	1334om	1389o	1363z	ω(CH ₂)
----	1326z	1331z	----	----	----	----	----	1390o	1320o	1315om	1339z	ω(CH ₂)
1264o	1290ş	----	----	1273ş	1271o	1261z	1270o	----	----	----	----	hs
----	1248ş	----	----	1258om	1256om	1247z	1164z	1482, 1208	1246ş	----	1150z	δ(NH)
1229o	1232o	1225ş	1216z	1224o	1222z	1221z	1219o	1278, 1153	1279o, 1224ş	1226ş	1320z	t(CH ₂)
1149z	1177z	1147ş	1159ş	1153om	1152z	1169z	1164z	----	1152o	----	----	v(halka)
1088ş	1092ş	1089o	1117ş	1098o	1097o	1087ş	1070o	1101	1093o	1087ş	1103ş	δ(CH)
----	----	1072ş	1046o	1063ş	1063ş	----	----	1061	1023o	1028o	1037ş	v(N1-C1)+ v(C-C)
1038z	1031ş	1031ş	1003z	1015ş	1014ş	----	----	873	----	986o	1007z	v(N1-C1)+ v(C-C)
988ş	993z	995z	989o	990o	987o	----	----	----	----	986o	988o	v(C1-N1)+ v(C-C)
826ş	830ş	858z	----	858z	859z	----	----	943, 873	933om, 740o	----	772z	r(CH ₂)
664ş	664ş	679om	656ş	666z	664z	664o	687z	704	681ş	646o	645o	γ (halka)
644om	651ş	652o	629z	638o	639o	627ş	651ş	654	----	----	----	γ (halka)
624ş	627ş	634ş	----	621ş	619ş	----	610ç	627	623ş	626o	626o	γ (halka)
----	----	436o	504o	421o	422o	----	----	464	----	----	----	M-NH ₂
----	----	<300	<300	<300	<300	----	----	311	----	----	----	M-N

ç: çok şiddetli; ş: şiddetli; o: orta şiddetli; z: zayıf; om: omuz; g: geniş; s: simetrik; as: asimetrik; hs: halka soluklanma; v: gerilme; δ: düzlem-içi açılı bükülme; γ: düzlem-dışı açılı bükülme; ω: dalgalanma; t: kıvrılma; s: sallanma titreşimlerinin temsilidir. ^a(Torreggiani ve ark., 2006) ; ^b(Torreggiani ve ark., 2003); ^c(Drożdżewski ve ark., 2004); ^d(Collado ve Ramírez, 1999); ^e(Collado ve ark., 2000); ^f(Ramírez ve ark., 2003) den alınmıştır.

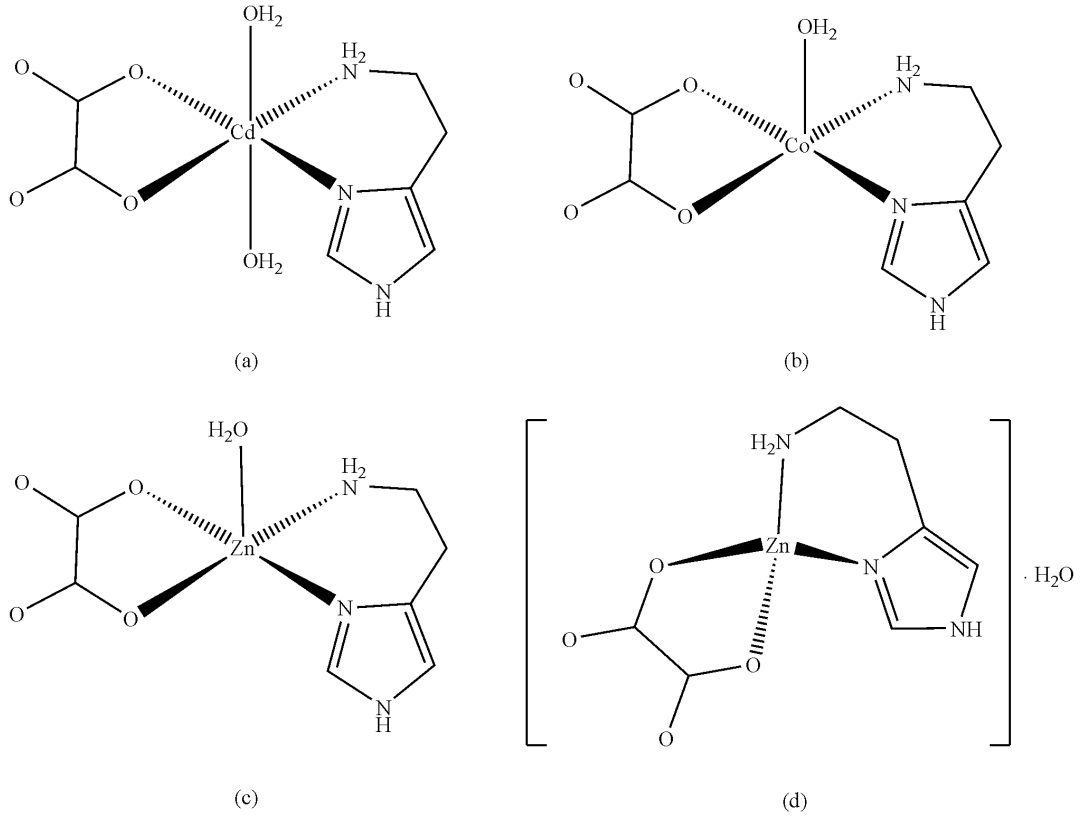
Çizelge 4.9. [Cu(His)(Ox)(H₂O)], [Zn(His)(Ox)(H₂O)] (ya da [Zn(His)(Ox)]·(H₂O)), [Co(His)(Ox)(H₂O)] ve [Cd(His)(Ox)(H₂O)₂] bileşiklerinde oksalat anyonuna, [C₂O₄]²⁻ ait temel titreşimler (cm⁻¹) ve literatür değerleri.

Bileşik	ν(CO)				ν(C8-C9)	δ(O-C-O)	M-O	Bağlanma Modu ve Nokta Grubu
[Cu(His)(Ox)(H ₂ O)]	1683om	1663ç	1297ş	1269ş	940o	787ş	477o	İki dişli, şelat, C _{2v}
[Cd(His)(Ox)(H ₂ O) ₂]	1671ş	1618ş	----	1308ş	968ş	787ş	504o	İki dişli, şelat, C _{2v}
[Zn(His)(Ox)(H ₂ O)]; [Zn(His)(Ox)]·(H ₂ O)	1683ş	1642ş	1356o	1318ş	933o	796ş	490ş	İki dişli, şelat, C _{2v}
[Co(His)(Ox)(H ₂ O)]	1684ş	1640om	1355ş	1315ş	932o	797ş	486ş	İki dişli, şelat, C _{2v}
Na ₂ Ox	----	1640ç	1418o	1321ç	----	775ş	----	Serbest, D _{2h}
Cu(Ox)·2(H ₂ O) ^a	1670ş	1632om	1422o	1365ş	928z	824ş	----	Dört dişli, köprü, D _{2h}
K ₂ Cu(Ox) ₂ ·4(H ₂ O) ^a	1671ş	----	1409ç	1278ş	----	----	----	İki dişli, şelat, C _{2v}
K ₂ Ox ^a	----	1588ç	----	1313ç	----	775ş	----	Serbest, D _{2h}
Na ₂ Ox ^b	----	1640	1405	1319	----	766	----	Serbest, D _{2h}
K ₂ CuOx ₂ ^c	1675ç	1637ş	1415ç	1280ş	897	804	----	İki dişli, şelat, C _{2v}
K ₂ CoOx ₂ ^c	----	1625	1450	1306	----	790	----	İki dişli, şelat, C _{2v}
K ₂ NiOx ₂ ^c	----	1620	----	1316	----	772	----	İki dişli, şelat, C _{2v}
Cu(Ox)·0.2H ₂ O ^d	----	1614ç	1435z	1363ç	922z	823ç	490ç	Dört dişli, köprü, D _{2h}
[Cu(HBIP)(Ox)]·H ₂ O ^e	1700	----	1415o	1280o	----	----	----	İki dişli, şelat, C _{2v}
[Cu(HBIP)(Ox)(H ₂ O)]·2H ₂ O ^e	1700	----	1415o	1280o	----	----	----	İki dişli, şelat, C _{2v}
[{Cu(HBIP)Cl} ₂ (μ-Ox)]·2H ₂ O ^e	1700	----	----	----	----	----	----	Dört dişli, köprü, D _{2h}
[{Cu(BIP)} ₂ (μ-Ox)]·2H ₂ O ^e	----	----	1400ç	----	----	----	----	Dört dişli, köprü, D _{2h}
[{Cu(BIP)} ₂ (μ-Ox)]·6H ₂ O ^e	----	----	1400ç	----	----	----	----	Dört dişli, köprü, D _{2h}
[μ-(Ox){Cu(Mebpy)(NO ₃)(H ₂ O)} ₂] ^f	1649ş	1626om	1356ş	----	----	795z	----	Dört dişli, köprü, D _{2h}
[μ-(Ox){Cu(Mebpy)(ClO ₄)(H ₂ O)} ₂] ^f	1649ş	1626om	1353z	----	----	794z	----	Dört dişli, köprü, D _{2h}
[μ-(Ox){Cu(DPS)(H ₂ O)} ₂](ClO ₄) ₂ ^f	1662ş	----	1356z	----	----	760o	----	Dört dişli, köprü, D _{2h}
[Cu(DPS)(Ox)(H ₂ O)]·2H ₂ O ^f	1708o	1670ş, 1639om	1403ş	1263o	----	778o	----	İki dişli, şelat, C _{2v}
[Cu(Ox)(pyOH) ₂] _n ^g	1680ç	1620ç	1365o	1300om	----	800ş	----	Dört dişli, köprü, D _{2h}
{[Cu ₂ (Ox) ₂ (Ampy) ₃](Ampy)} _n ^g	1675ç	1660z	1345z	1310z	----	800o	----	Dört dişli, köprü, D _{2h}
[Cu(Ox)(Phen) ₂].5H ₂ O ^h	1715z	1670om, 1635ç	1425ş	1280ş	----	775o	----	İki dişli, şelat, C _{2v}
Zn(Heen) ₂ (Ox) ⁱ	----	1630ç	1440	1300ş	----	789ç	420	İki dişli, şelat, C _{2v}
Cu(Heen) ₂ (Ox) ⁱ	1685ç	1630ç	1440	1310ş	----	795ç	420	İki dişli, şelat, C _{2v}
Cd(Heen) ₂ (Ox) ⁱ	----	1610ç	1460	1310ş	----	793ç	420	İki dişli, şelat, C _{2v}
[Cr(Ox)(Cyclam)]ClO ₄ ^j	1705ş	1676ş	1450	----	----	----	----	İki dişli, şelat, C _{2v}
{[Cd ₂ (2,2'-Bpy) ₂ (Ox) ₂].2H ₂ O} _n ^k	----	1649	1435	----	----	----	----	Dört dişli, köprü, D _{2h}
{Cd ₃ (4,4'-Tmdpy) ₃ (Ox) ₃] _n ^k	----	1634	1427	----	----	----	----	Dört dişli, köprü, D _{2h}

ç: çok şiddetli; ş: şiddetli; o: orta şiddetli; z: zayıf; om: omuz; v: gerilme; δ: düzlem-içi açılı bükülme titreşimlerinin temsilidir. ^a(Edwards ve ark., 1991); ^b(Ito ve Bernstein, 1956); ^c(Fujita ve ark., 1957); ^d(D'Antonio ve ark., 2007); ^e(Akhrif ve ark., 1999); ^f(Faria ve ark., 2007); ^g(Castillo ve ark., 2001a); ^h(Castillo ve ark., 2001b); ⁱ(Rao ve Murty, 1981); ^j(Choi ve ark., 2004); ^k(Xia ve ark., 2004) den alınmıştır.



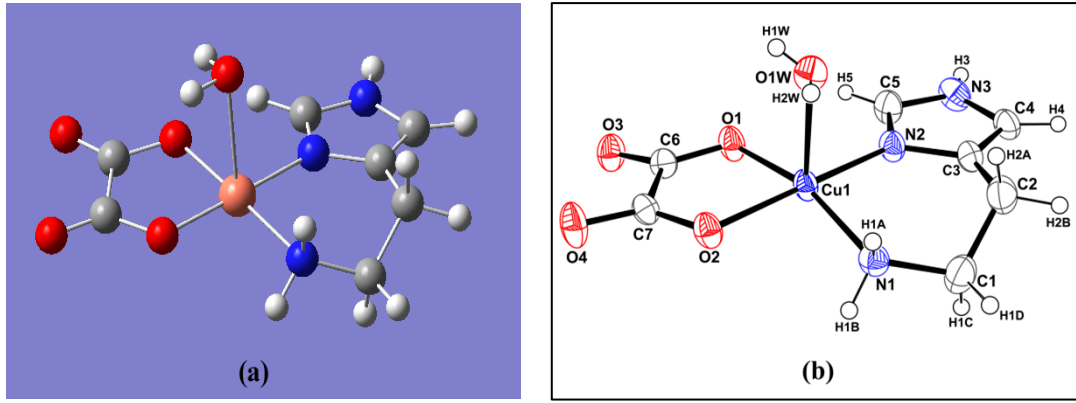
Şekil 4.23. Sodyum Oksalat'ın, $\text{Na}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$, IR spektrumu.



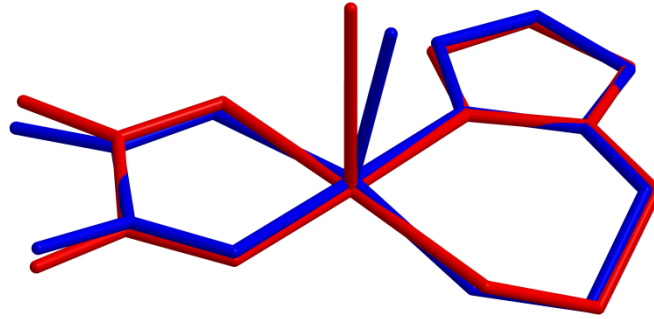
Şekil 4.24. Metal-Histamin-Oksalat bileşikleri için öngörülen moleküler yapılar: (a) $[\text{Cd}(\text{His})(\text{Ox})(\text{H}_2\text{O})_2]$, (b) $[\text{Co}(\text{His})(\text{Ox})(\text{H}_2\text{O})]$, (c) $[\text{Zn}(\text{His})(\text{Ox})(\text{H}_2\text{O})]$ ve (d) $[\text{Zn}(\text{His})(\text{Ox})] \cdot (\text{H}_2\text{O})$.

4.2.3. Metal-Histamin-Oksalat Bileşiklerinin Hesaplamalı Yöntemlerle İncelenmesi

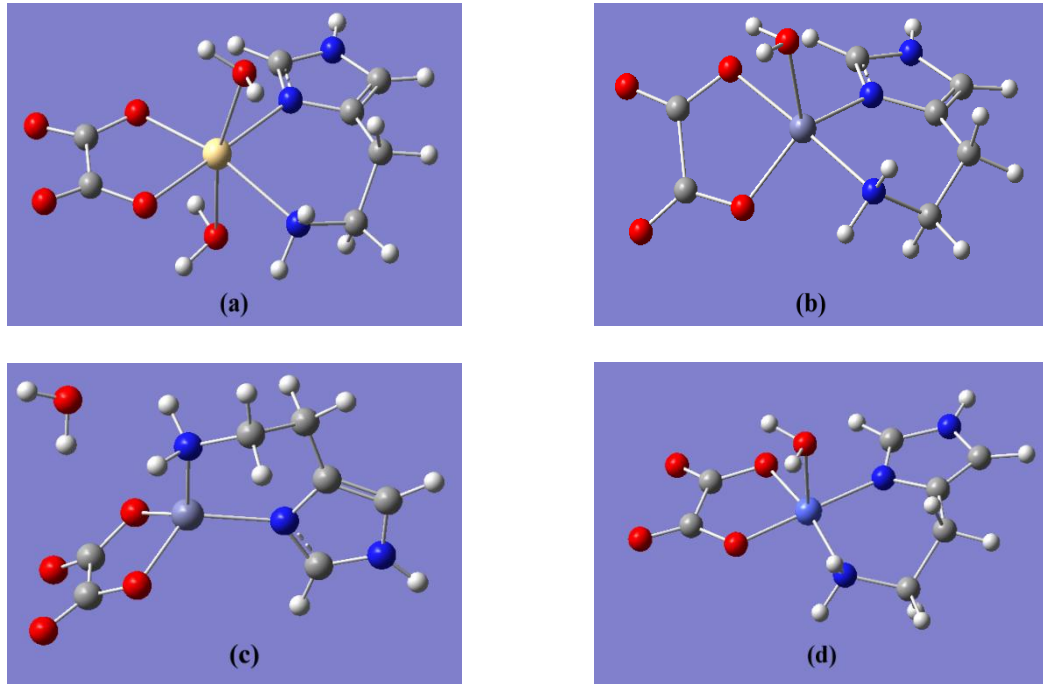
Toz olarak elde edilen Metal-Histamin-Oksalat bileşiklerinin IR ve elementel analizleri sonunda öngörülen yapılarını modellemek ve sonuçların tutarlılığını test etmek amacıyla DFT/B3LYP (6-31+G(d)) teori düzeyinde geometri optimizasyonu yapıldı. Her optimize geometri için titreşim frekans değerleri hesaplandı. Elde edilen değerler deneysel IR spektrumuyla karşılaştırılarak uyum grafikleri incelendi. Modelleme çalışmalarında bir öngörü sağlayabilmek için öncelikle tek kristal olarak elde edilen ve X-ışını kırınımı ile yapısı aydınlatılan $[\text{Cu}(\text{His})(\text{Ox})(\text{H}_2\text{O})]$ bileşiği için geometri optimizasyonu ve titreşim frekansları hesaplandı. $[\text{Cu}(\text{His})(\text{Ox})(\text{H}_2\text{O})]$ tek kristalinin geometri optimizasyonunda başlangıç geometrisi olarak X-ışını kırınımından elde edilen atomik koordinatlar kullanıldı. Toz olarak elde edilen Zn(II) ve Cd(II) bileşiklerinin başlangıç geometrileri için IR ve elementel analizleri sonucunda öngörülen yapılar seçildi. Zn(II) bileşiği için iki muhtemel moleküler yapı sözkonusu olduğundan geometri optimizasyonu iki yapı için de gerçekleştirilmiştir. Elde edilen optimize geometrilerin doğruluğu titreşim frekans değerlerinde sanal frekans bulunmamasıyla ıspatlanmıştır (Foresman ve Frisch, 1996). Tek kristal ve toz örnekler için DFT yöntemiyle elde edilen yapısal parametreler deneysel sonuçlarla birlikte Çizelge 4.10 da verilemektedir. Çizelge 4.10 dan görüldüğü gibi $[\text{Cu}(\text{His})(\text{Ox})(\text{H}_2\text{O})]$ bileşiğinin hesaplanan geometrik parametreleri histaminin ve oksalatın bağ uzunlukları ve bağ açıları yanında metal-ligant koordinasyonuna ait geometrik değerlerde de deneysel sonuçlara oldukça yakındır. $[\text{Cu}(\text{His})(\text{Ox})(\text{H}_2\text{O})]$ bileşiğinin DFT geometrisi (Şekil 4.25(a)) ile deneysel geometrisinin (Şekil 4.25(b)) üst üste çizimi yapılarak model ve deneysel geometriler için kare-ortalama-karekök (K.O.K) sapma değeri hesaplandı. K.O.K sapma değeri 0.200 Å dur ve optimize geometrinin deneysel geometriye çok yakın olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.25. [Cu(His)(Ox)(H₂O)] bileşiğinin (a) DFT ve (b) X-ışını kırınım geometrisi.



Şekil 4.26. [Cu(His)(Ox)(H₂O)] bileşiğinde, XRD (mavi) ve DFT (kırmızı) geometrilerinin üst üste çizimi. K.O.K sapma değerleri: 0. 200 Å.



Şekil 4.27. (a) [Cd(His)(Ox)(H₂O)₂], (b) [Zn(His)(Ox)(H₂O)], (c) [Zn(His)(Ox)]·(H₂O) ve (d) [Co(His)(Ox)(H₂O)] bileşiklerinin DFT ile elde edilen optimize geometrileri.

Çizelge 4.10. [Cu(His)(Ox)(H₂O)] bileşiğinin X-ışını kırınımı (XRD) verileri; tek kristal [Cu(His)(Ox)(H₂O)] (1), toz [Cd(His)(Ox)(H₂O)₂] (2), [Zn(His)(Ox)(H₂O)] (3), [Zn(His)(Ox)]·(H₂O) (4) ve [Co(His)(Ox)(H₂O)] (5) bileşiklerinin DFT teori düzeyindeki geometrik parametreleri.

Bağ uzunluğu (Å)	XRD	DFT/B3LYP/6-31+G(d)				
		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
Metal-Ligant	M-N1	1.992	2.076	2.418	2.175	2.097
	M-N2	1.953	2.023	2.339	2.060	2.040
	M-O1	1.964	1.930	2.199	2.009	1.911
	M-O2	1.975	1.905	2.183	1.937	1.951
	M-O1W	2.391	2.607	2.550	2.269	-
	M-O2W	-	-	2.600	-	-
Histamin	N1-C1	1.471	1.483	1.482	1.487	1.481
	N2-C3	1.388	1.384	1.383	1.385	1.389
	N2-C5	1.321	1.324	1.322	1.324	1.324
	N3-C4	1.359	1.384	1.383	1.384	1.383
	N3-C5	1.331	1.352	1.356	1.351	1.351
	C1-C2	1.493	1.536	1.543	1.538	1.539
	C2-C3	1.511	1.501	1.502	1.503	1.502
	C3-C4	1.351	1.373	1.374	1.372	1.372
Oksalat	O1-C6	1.262	1.324	1.317	1.325	1.322
	O2-C7	1.267	1.321	1.316	1.320	1.331
	O3-C6	1.240	1.216	1.223	1.217	1.216
	O4-C7	1.233	1.216	1.222	1.218	1.216
	C6-C7	1.545	1.574	1.603	1.592	1.584
Bağ açısı (°)						
Ligant-Metal-Ligant	N1-M-O1	164.7	178.7	165.5	171.7	125.8
	N2-M-O2	175.6	176.2	176.0	132.2	121.0
	N1-M-N2	94.32	91.00	86.34	91.07	95.8
	O1-M-O2	84.01	86.99	79.21	86.44	89.2
	N1-M-O2	88.07	91.95	96.08	91.36	106.5
	N2-M-O1	92.81	90.00	97.68	96.4	120.1
	N1-M-O1W	91.62	98.86	87.82	98.2	-
	N2-M-O1W	94.49	94.06	86.51	109.2	-
	O1-M-O1W	101.2	82.08	106.3	75.8	-
	O2-M-O1W	89.10	87.85	96.69	117.6	-
	N1-M-O2W	-	-	83.31	-	-
	N2-M-O2W	-	-	83.24	-	-
	O1-M-O2W	-	-	83.35	-	-
	O2-M-O2W	-	-	93.91	-	-
	O1W-M-O2W	-	-	166.8	-	-
Histamin	C3-N2-C5	106.4	107.6	107.4	107.7	107.5
	C4-N3-C5	108.4	108.4	108.0	108.3	108.3
	N2-C3-C4	108.1	108.4	108.5	108.3	108.2
	C3-C4-N3	106.8	106.0	106.0	106.0	106.1
	N2-C5-N3	110.2	109.7	110.0	109.7	109.9
Oksalat	O1-C6-O3	126.2	124.4	124.4	124.7	125.0
	O2-C7-O4	126.5	124.7	124.4	125.0	124.0
	O1-C6-C7	115.6	113.7	116.7	114.7	115.0
	O2-C7-C6	115.3	113.8	116.6	114.9	117.7

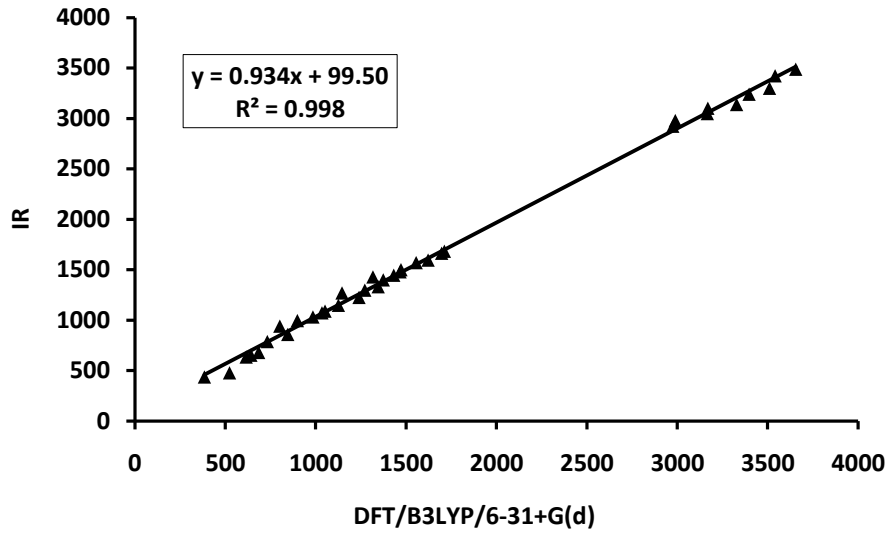
Metal-Histamin-Oksalat bileşiklerinin titreşim frekanslarının hesaplamalı yöntemlerle incelenmesindeki temel amaç, toz Cd(II), Zn(II) ve Co(II) bileşikleri için öngörülen ve optimize geometrileri elde edilen yapıların uygunluğunu deneysel IR spektrumuyla karşılaştırarak görmektir. Ancak, hesaplama yapılan bileşiklerde bazı fonksiyonel gruplara ait titreşim değerleri için beklenilenden farklı sonuçlar elde edilebilir. Bu nedenle, toz bileşiklerin titreşim frekans hesabında seçilen modelin geçerliliğini ve elde edilen sonuçların doğruluğunu görmek için ilk olarak yapısı X-ışını kırınımı ile net olarak aydınlatılan [Cu(His)(Ox)(H₂O)] bileşiğinin titreşim dalga sayıları hesaplanmıştır. Hem tek kristal [Cu(His)(Ox)(H₂O)] bileşiğinin hem de diğer toz Cd(II), Zn(II) ve Co(II) bileşiklerinin titreşim dalga sayıları DFT düzeyinde, B3LYP karma fonksiyonel ve 6-31+G(d) baz seti kullanılarak hesaplandı. Elde edilen titreşim dalga sayıları 0.9613 ile ölçeklendirildi (Foresman ve Frisch, 1996). Hesaplanan titreşim dalga sayıları ve deneysel IR spektrum değerleri Çizelge 4.11 de verilmektedir.

Çizel 4.11 den görüldüğü gibi bileşiklerdeki su moleküllerinin O-H gerilme titreşim değerleri 3672-3220 cm⁻¹, aromatik ve alifatik N-H gruplarının gerilme titreşimleri ise 3399-3142 cm⁻¹ aralığında ortaya çıkmaktadır. Katı fazda hidrojen bağına katılan O-H ve N-H gruplarının deneysel IR spektrumundaki titreşim dalga sayıları sırasıyla 3510-3425 cm⁻¹ ve 3299-3138 cm⁻¹ aralığında değerler almaktadır. Buna göre, O-H ve N-H grupları için DFT sonuçlarının deneysel IR sonuçlarından genel olarak daha büyük olduğu ortaya çıkmaktadır. Diğer taraftan, oksalat ligantının karbonil gerilme titreşimleri ile histamin ligantının halka gerilme, halka soluklanma ve aminoetil yanzincirine ait gerilme titreşimlerinde DFT ve deneysel IR sonuçları oldukça uyumludur. Tüm bileşikler için DFT ile hesaplanan titreşim dalga sayılarının deneysel IR spektrum değerleriyle uyumunu görmek amacıyla IR-DFT uyum grafikleri çizildi ve her iki yöntemden elde edilen spektrumlar üst üste gösterildi (Şekil 4.28-37). Regresyon katsayısı ya da spektral yarıçap olarak bilinen R² uyum katsayısı için 0 < R² ≤ 1 şartı geçerlidir. Bileşiklerin uyum grafiklerinde R² değerlerinin 0.99 dan büyük olması DFT değerlerinin genel olarak deneysel IR sonuçlarıyla uyumlu olduğunu ve toz bileşikler için önerilen yapıların kabul edilebileceğini göstermektedir.

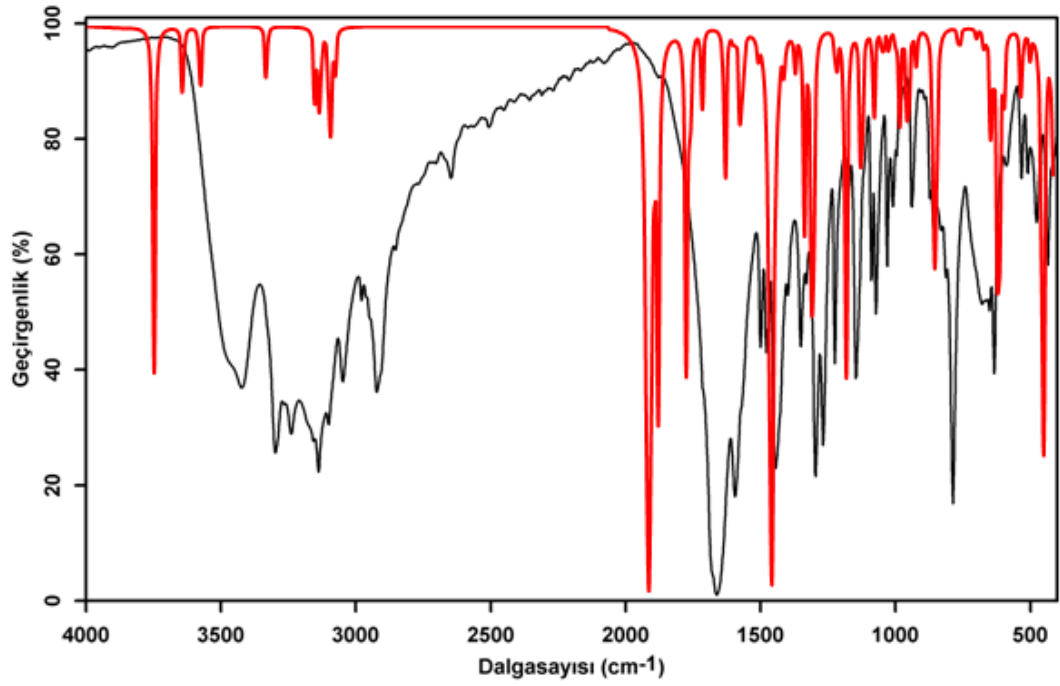
Çizelge 4.11. Tek kristal $[\text{Cu}(\text{His})(\text{Ox})(\text{H}_2\text{O})]$ (1), toz $[\text{Cd}(\text{His})(\text{Ox})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (2), $[\text{Zn}(\text{His})(\text{Ox})(\text{H}_2\text{O})]$ (3), $[\text{Zn}(\text{His})(\text{Ox})]\cdot(\text{H}_2\text{O})$ (4) ve $[\text{Co}(\text{His})(\text{Ox})(\text{H}_2\text{O})]$ (5) bileşiklerinin deneysel (IR) ve hesaplamalı yöntemden (DFT) elde edilen titreşim dalga sayıları (cm^{-1}).

Titreşim	Deneysel (IR)				Hesaplamalı Yöntem DFT/B3LYP/6-31+G(d)				
	(1)	(2)	(3), (4)	(5)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
$\nu(\text{OH}_2)_{\text{as}}$	3488	----	3496	3510	3655	3657	3642	3670	3672
$\nu(\text{OH}_2)_{\text{s}}$	3423	3435	3427	3439	3541	3562	3306	3220	3571
$\nu(\text{NH})$	3299	----	3288	3296	3510	3507	3507	3507	3512
$\nu(\text{NH}_2)_{\text{as}}$	3240	----	3239	3258	3397	3411	3399	3371	3387
$\nu(\text{NH}_2)_{\text{s}}$	3138	3190	3179	3182	3328	3341	3322	3142	3326
$\nu(\text{CH})_{\text{halka}}$	3101	3133	3120	3122	3169	3167	3169	3172	3170
$\nu(\text{CH})_{\text{halka}}$	3048	----	3041	3040	3166	3152	3161	3167	3167
$\nu(\text{CH}_2)_{\text{as}}$	2979	2999	2955	2950	2989	2998	2992	2998	2991
$\nu(\text{CH}_2)_{\text{as}}$	2923	2924	2930	2930	2975	2974	2971	2974	2975
$\nu(\text{CH}_2)_{\text{s}}$	----	2853	----	2895	2926	2918	2925	2935	2930
$\nu(\text{CH}_2)_{\text{s}}$	----	----	2900	----	2909	2909	2905	2912	2907
$\nu(\text{C=O})$	1683	1671	1683	1684	1712	1677	1706	1719	1720
$\nu(\text{C=O})$	1663	1618	1642	1640	1697	1665	1693	1702	1696
$\delta(\text{OH}_2)$	----	----	----	----	1652	1650	1646	1640	1640
$\delta(\text{NH}_2)$	1595	1600	1609	1608	1622	1620	1619	1633	1618
$\nu(\text{C=C})$	1570	1580	1577	1578	1556	1551	1553	1556	1561
$\nu(\text{halka})$	1500	1493	1503	1501	1472	1478	1478	1487	1475
$\delta(\text{CH}_2)$	1479	1496	1477	1473	1467	1468	1471	1470	1463
$\delta(\text{CH}_2)$	----	----	---	----	1442	1437	1441	1442	1445
$\nu(\text{halka})$	1445	1450	1465	1464	1432	1426	1432	1434	1432
$\nu(\text{halka})$	1428	1426	1428	1428	1317	1319	1317	1314	1316
$\omega(\text{CH}_2)$	1399	1364	1389	1390	1374	1376	1379	1383	1371
$\omega(\text{CH}_2)$	1331	----	----	----	1346	1341	1345	1343	1343
$\nu(\text{C=O})$	1297	----	1356	1355	1272	1264	1259	1255	1280
$\nu(\text{C=O})$	1269	1308	1318	1315	1146	1160	1153	1136	1146
hs	----	----	1273	1271	1254	1260	1260	1266	1252
$\delta(\text{NH})$	----	----	1258	1256	1254	1260	1260	1266	1252
$\tau(\text{CH}_2)$	1225	1216	1224	1222	1240	1230	1237	1245	1240
$\nu(\text{halka})$	1147	1159	1153	1152	1126	1119	1129	1135	1146
$\delta(\text{CH})$	1089	1117	1098	1097	1052	1057	1060	1059	1053
$\delta(\text{CH})$	----	----	---	----	1035	1051	1052	1032	1039
$\nu(\text{C1-N1}) + \nu(\text{C-C})$	1072	1046	1063	1063	1035	1024	1028	1032	1039
$\nu(\text{C1-N1}) + \nu(\text{C-C})$	1031	1003	1015	1014	985	978	986	990	992
$\nu(\text{C1-N1}) + \nu(\text{C-C})$	995	989	990	987	899	900	898	975	907
$\tau(\text{CH}_2)$	----	----	---	----	967	947	958	975	966
$\nu(\text{C-C})$	940	968	933	932	802	806	829	832	849
$\tau(\text{CH}_2)$	858	----	858	859	846	835	837	832	854
$\delta(\text{O-C-O})$	787	787	796	797	733	738	753	752	771
$\gamma(\text{halka})$	679	656	666	664	685	686	733	740	687
$\gamma(\text{halka})$	652	629	638	639	642	638	640	672	647
$\gamma(\text{halka})$	634	----	621	619	616	612	614	611	631
Metal-O	477	504	490	486	524	472	335	341	385
Metal-NH ₂	436	504	421	422	385	281	317	305	353
Metal-N	<300	<300	<300	<300	211	137	343	223	245

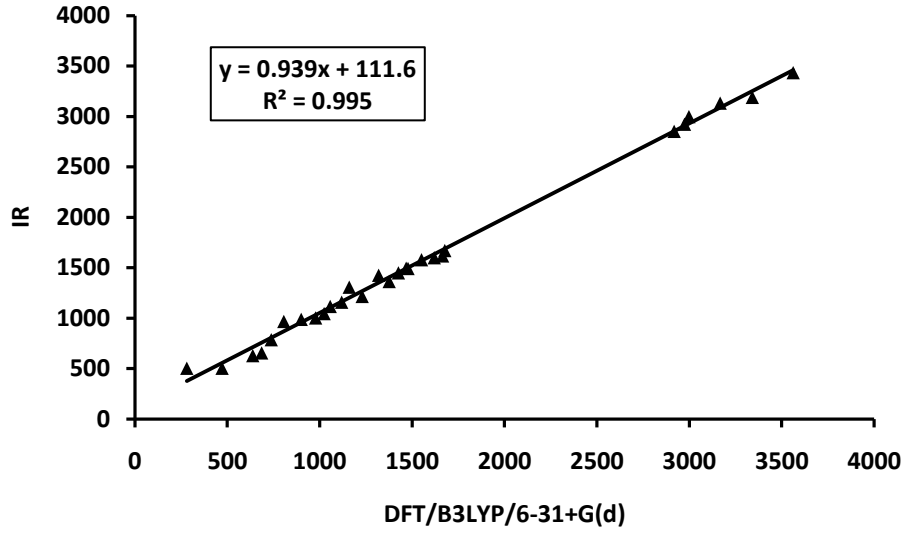
s: simetrik; as: asimetrik; hs: halka soluklanma; ν : gerilme; δ : düzlem-içi açılı bükülme; γ : düzlem-dışı açılı bükülme; ω : dalgalanma; τ : kıvrıma; s: sallanma titreşimlerinin temsilidir. DFT/B3LYP/6-31+G(d) ile hesaplanan titreşim değerleri 0.9613 ile ölçeklendirilmiştir (Foresman ve Frisch, 1996).



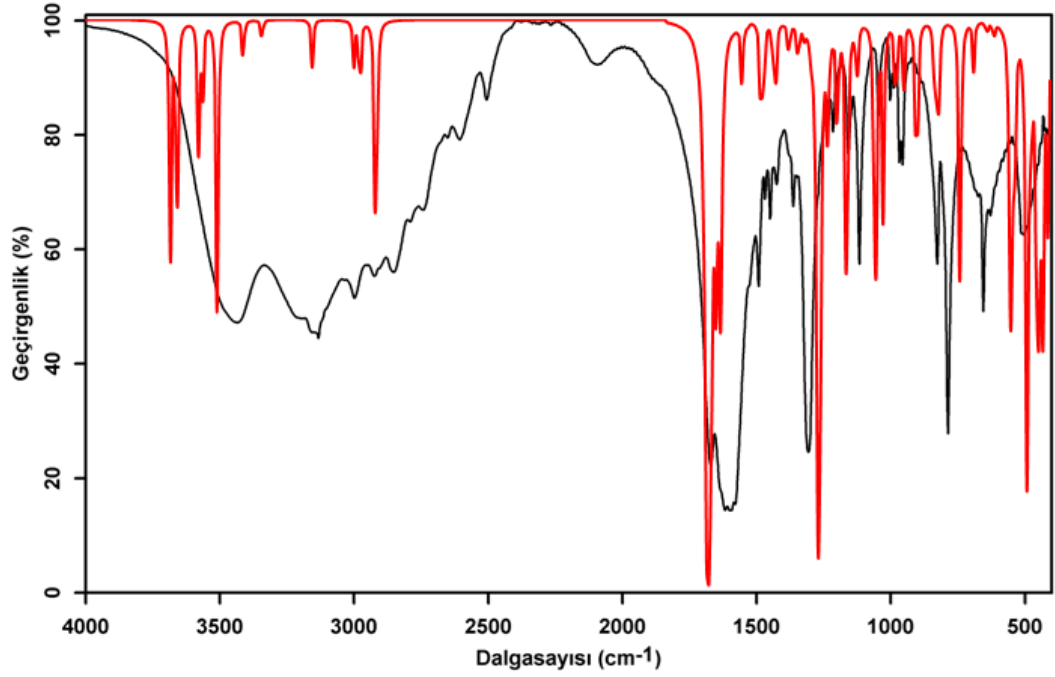
Şekil 4.28. [Cu(His)(Ox)(H₂O)] bileşiğinde hesaplanan (DFT) titreşim frekanslarının (cm⁻¹) deneysel değerlerle uyum grafiği.



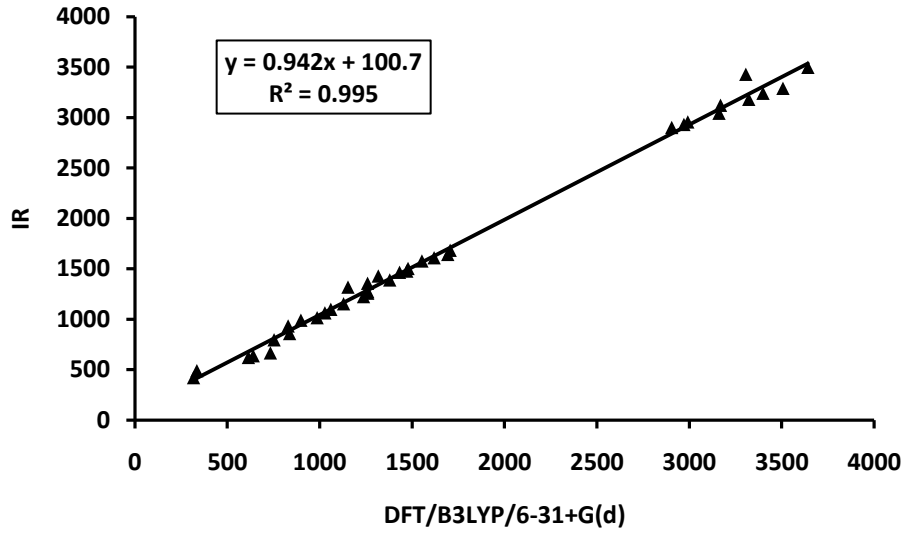
Şekil 4.29. [Cu(His)(Ox)(H₂O)] bileşiğinin IR (siyah) ve DFT (kırmızı) spektrumları.



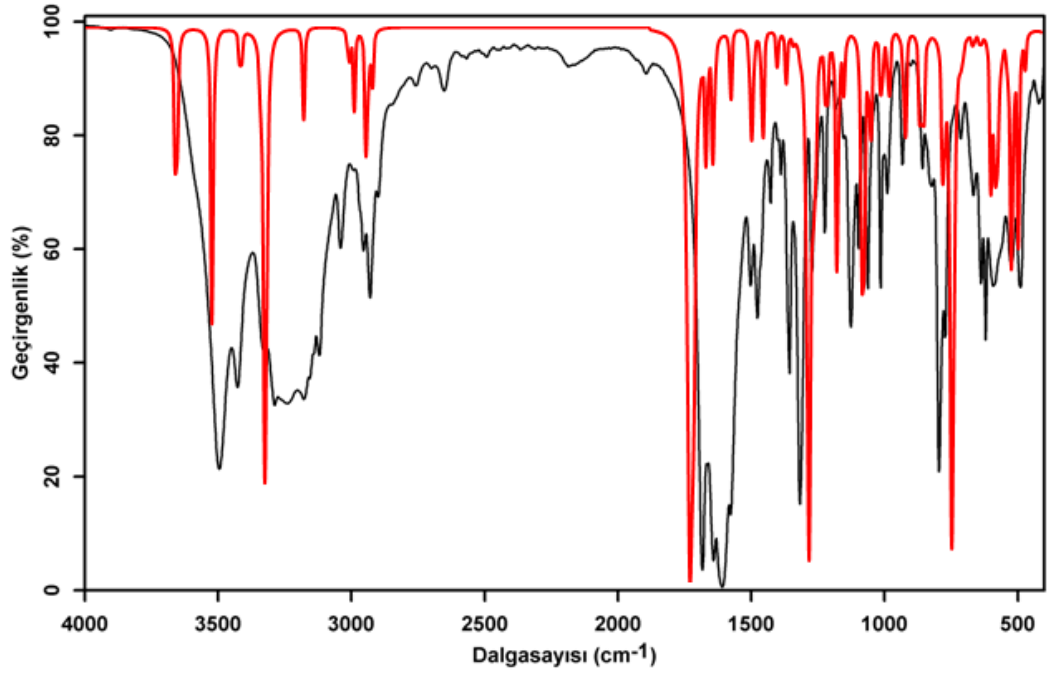
Şekil 4.30. $[\text{Cd}(\text{His})(\text{Ox})(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğinde hesaplanan (DFT) titreşim değerlerinin (cm^{-1}) deneysel değerlerle (IR) uyum grafiği.



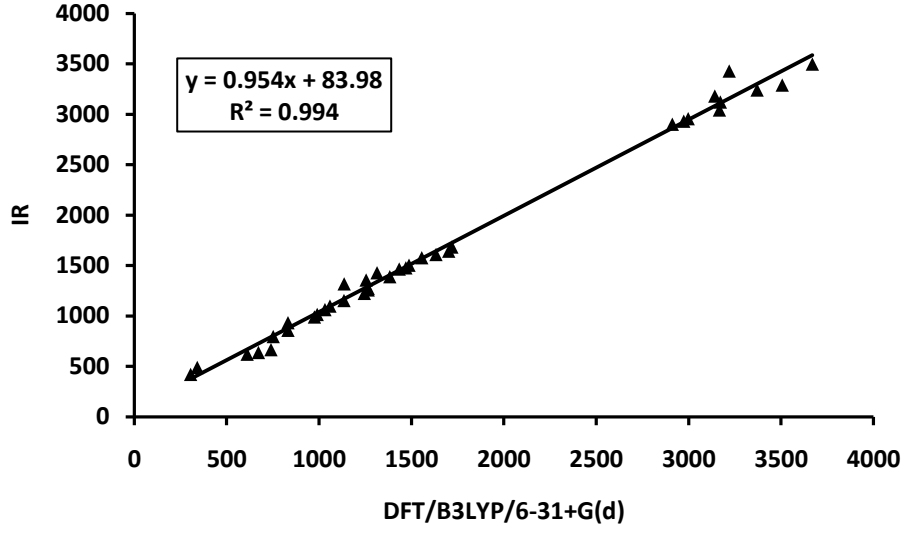
Şekil 4.31. $[\text{Cd}(\text{His})(\text{Ox})(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğinin IR (siyah) ve DFT (kırmızı) spektrumları.



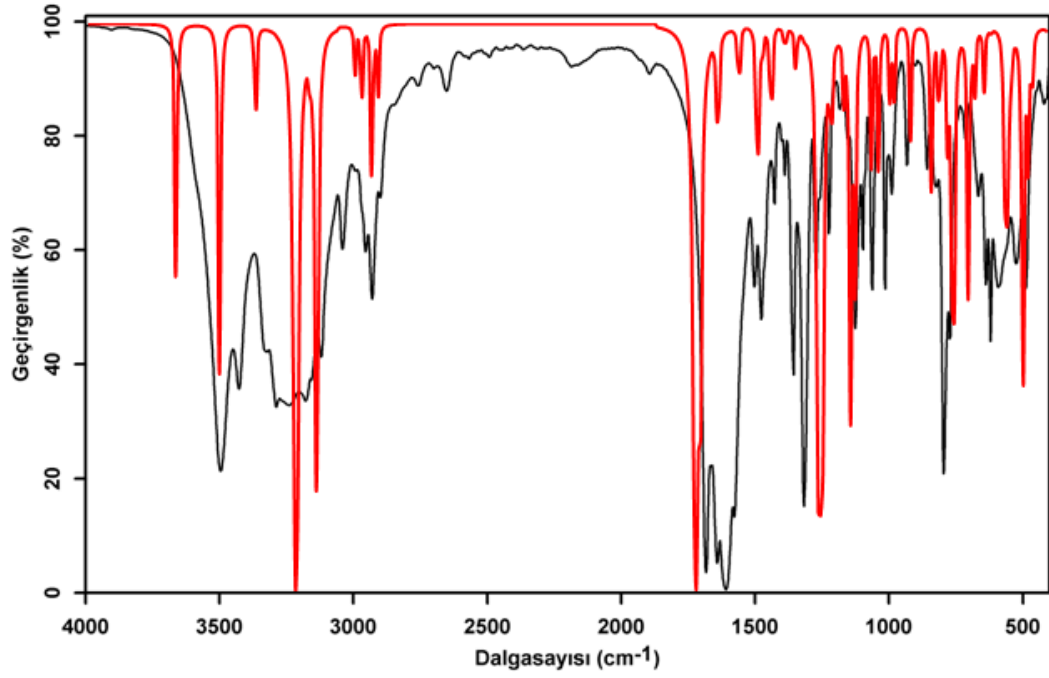
Şekil 4.32. $[\text{Zn}(\text{His})(\text{Ox})(\text{H}_2\text{O})]$ formülü ile verilen DFT geometrisinde titreşim değerlerinin (cm^{-1}) deneysel değerlerle (IR) uyum grafiği.



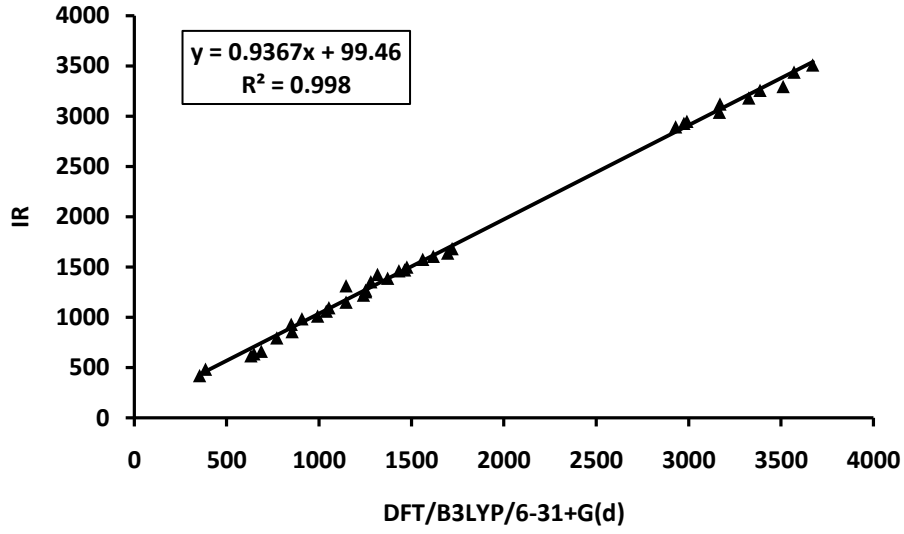
Şekil 4.33. $[\text{Zn}(\text{His})(\text{Ox})(\text{H}_2\text{O})]$ formülü ile verilen yapı için IR (siyah) ve DFT (kırmızı) spektrumları.



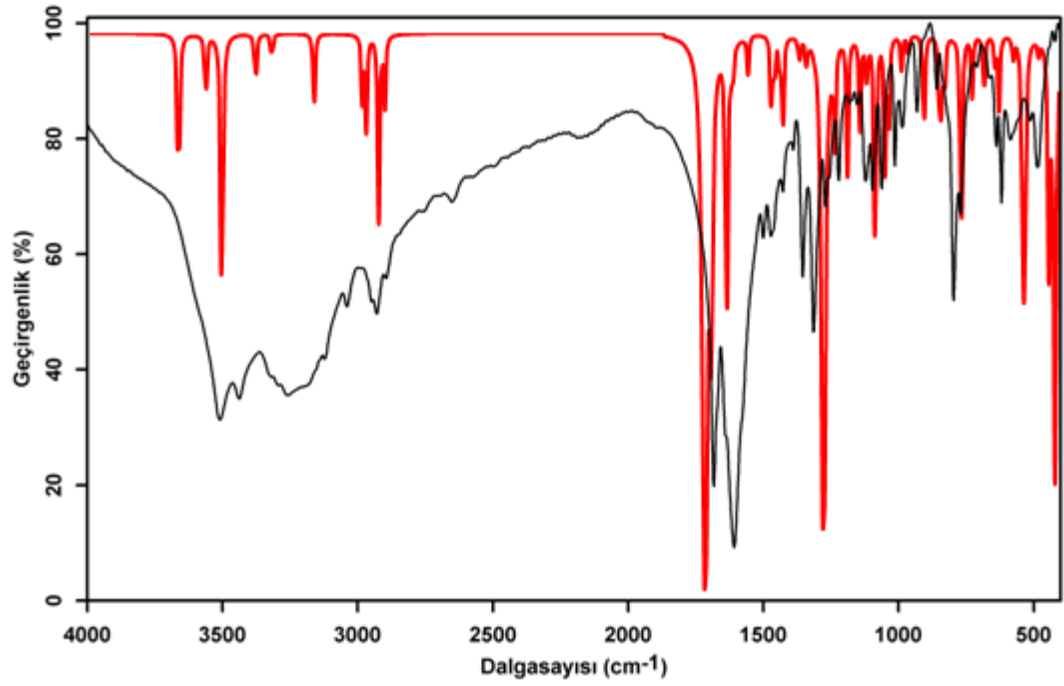
Şekil 4.34. $[\text{Zn}(\text{His})(\text{Ox})] \cdot (\text{H}_2\text{O})$ formülü ile verilen DFT geometrisinde titreşim değerlerinin (cm^{-1}) deneysel değerlerle (IR) uyum grafiği.



Şekil 4.35. $[\text{Zn}(\text{His})(\text{Ox})] \cdot (\text{H}_2\text{O})$ formülü ile verilen yapı için IR (siyah) ve DFT (kırmızı) spektrumları.



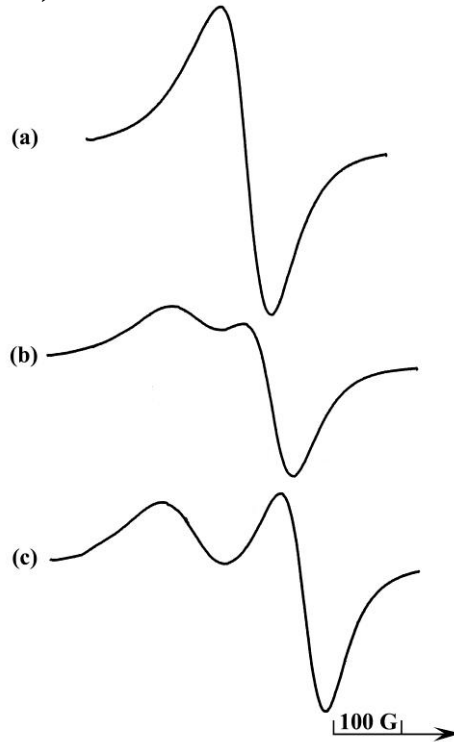
Şekil 4.36. [Co(His)(Ox)(H₂O)] bileşiğinde hesaplanan (DFT) titreşim değerlerinin (cm⁻¹) deneysel değerlerle (IR) uyum grafiği.



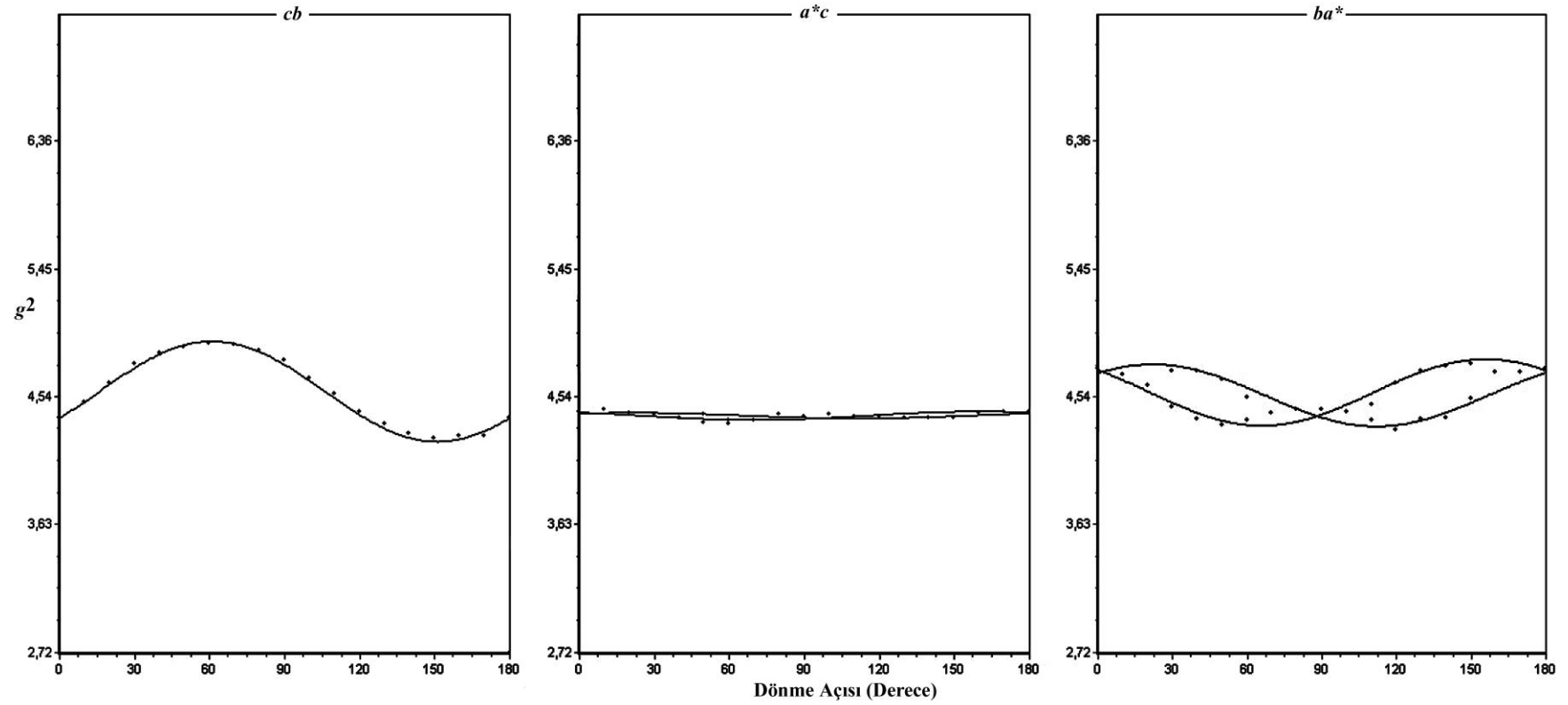
Şekil 4.37. [Co(His)(Ox)(H₂O)] bileşiğinin IR (siyah) ve DFT (kırmızı) spektrumları.

4.2.4. [Cu(His)(Ox)(H₂O)] Bileşiği ile Cu²⁺ Katkılı [Zn(His)(Ox)(H₂O)] ve [Cd(His)(Ox)(H₂O)₂] Bileşiklerinin EPR Çalışmaları

[Cu(His)(Ox)(H₂O)] tek kristalinin EPR spektrumları, oda sıcaklığında birbirine dik üç düzlemde (*cb*, *a*c* ve *ba**) 0° den 180° ye kadar 10° aralıklarla kaydedildi. Burada *a** eksenini kristallografik *b* ve *c* eksenlerine dik olan eksenidir. Tüm spektrumlarda aşırı anizotropiden dolayı, çekirdek spini *I*=3/2 olan Cu²⁺ iyonunun karakteristik aşırı ince yapı çizgileri genel olarak üst üste binmektedir ve sadece birkaç açı değerinde ikili çizgi gruplarına rastlanmaktadır (Şekil 4.38(a), (b) ve (c)). Bu nedenle, [Cu(His)(Ox)(H₂O)] tek kristalinin manyetik alandaki yönelimine karşı spektrumdaki çizgi konumlarının açısal değişimi *A*² yerine *g*² değerleri göz önüne alınarak incelenmiştir (Şekil 4.39). Açısal değişim haritası, Cu²⁺ için iki farklı kompleks merkezinin olduğunu göstermektedir. Her bir kompleks merkezi için *g*² tensörleri oluşturuldu ve köşegenleştirme işlemiyle esas eksen *g* değerleri ve yön kosinüsleri hesaplandı (Çizelge 4.12). Elde edilen değerler, paramanyetik merkezlerin yerel simetrilerinin eksensel olduğunu göstermektedir. *g* değerlerinin paralel ve dik bileşenleri birinci merkez için *g*_{//}=2.228>*g*_⊥= 2.072>*g*_e, ikinci merkez için ise *g*_{//}=2.224> *g*_⊥= 2.072>*g*_e şeklindedir (Çizelge 4.13).



Şekil 4.38. [Cu(His)(Ox)(H₂O)] tek kristalinin manyetik alan *ba** düzleminde *a** eksenine a) 100 , b) 110° ve c) 120° açı yaptığı durumdaki EPR spektrumları.

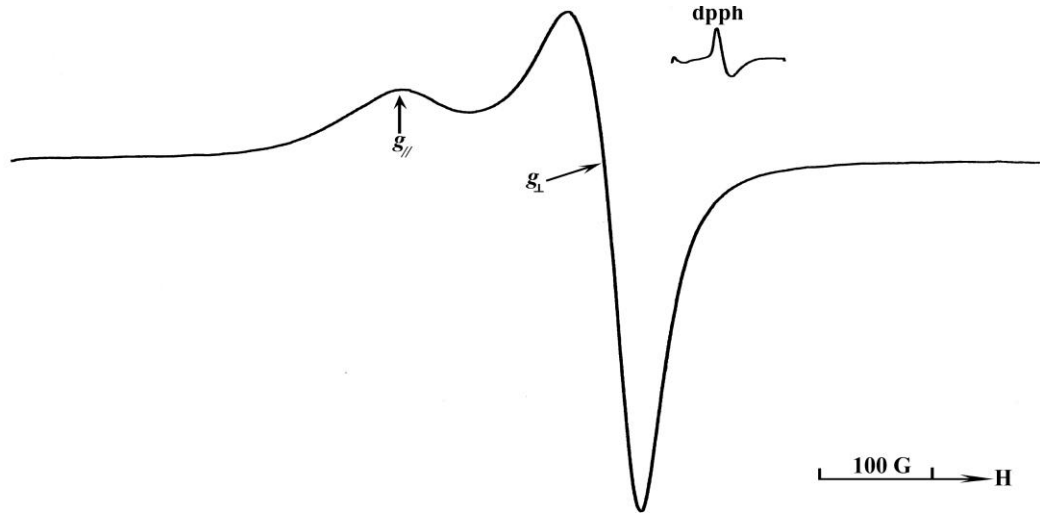


Şekil 4.39. $[\text{Cu}(\text{His})(\text{Ox})(\text{H}_2\text{O})]$ tek kristalinin EPR spektrumunda çizgi konumlarının birbirine dik üç düzlemde yönelime bağlı değişimleri.

$R = (g_{xx} - g_{yy}) / (g_{zz} - g_{xx})$ oranı 1'den küçük olduğunda eşlenmemiş elektron baskın olarak $d_{x^2-y^2}$ durumunda, $R > 1$ olduğunda ise baskın olarak $d_{3z^2-r^2}$ durumundadır. Kompleks merkezler için hesaplanan R değerleri $R_I = 0.386$ ve $R_{II} = 0.382$ şeklindedir. Dolayısıyla, her iki komplekste de eşlenmemiş elektronun taban durumu baskın olarak $d_{x^2-y^2}$ dir ve elektron zamanının büyük bölümünü $d_{x^2-y^2}$ orbitalinde geçirmektedir. [Cu(His)(Ox)(H₂O)] bileşiğinin oda sıcaklığında kaydedilen toz EPR spektrumu ise Şekil 4.40 da verilmektedir. Hesaplamalar sonucunda tek kristal verileriyle aynı mertebede çıkan toz spektrum g değerleri de ($g_{//} = 2.224$, $g_{\perp} = 2.077$) paramanyetik merkezin eksensel simetriye sahip olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.12. [Cu(His)(Ox)(H₂O)] tek kristalinin g tensörü, esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri ($\Delta g = \pm 0.05$).

Paramanyetik merkez	gg tensörü	Esas eksen g değerleri	Yön kosinüsleri		
			a^*	b	c
I	$\begin{bmatrix} 4.420 & -0.019 & -0.176 \\ -0.019 & 4.385 & 0.302 \\ -0.176 & 0.302 & 4.746 \end{bmatrix}$	$g_{xx}=2.097$	(0.896	0.437	0.073)
		$g_{yy}=2.046$	(0.337	-0.779	0.527)
		$g_{zz}=2.228$	(-0.288	0.449	0.847)
II	$\begin{bmatrix} 4.420 & -0.019 & -0.176 \\ -0.019 & 4.385 & 0.302 \\ -0.176 & 0.302 & 4.746 \end{bmatrix}$	$g_{xx}=2.096$	(0.896	0.437	0.073)
		$g_{yy}=2.047$	(0.337	-0.779	0.529)
		$g_{zz}=2.224$	(-0.288	0.449	0.846)

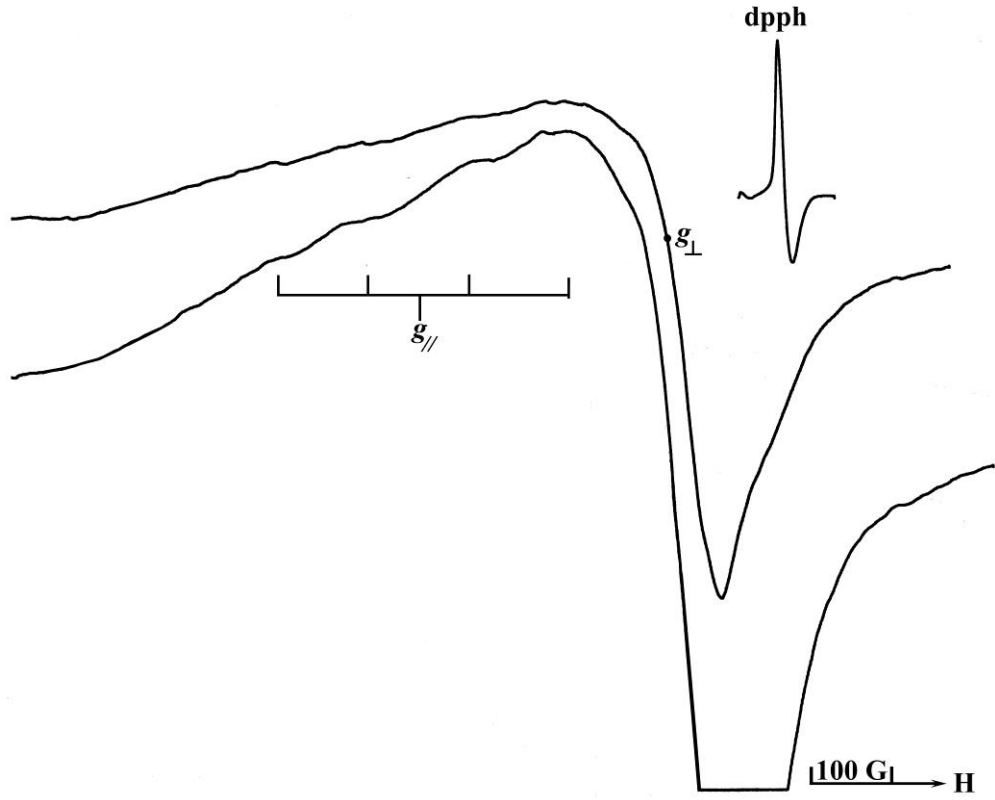


Şekil 4.40. [Cu(His)(Ox)(H₂O)] bileşiğinin oda sıcaklığındaki toz EPR spektrumu.

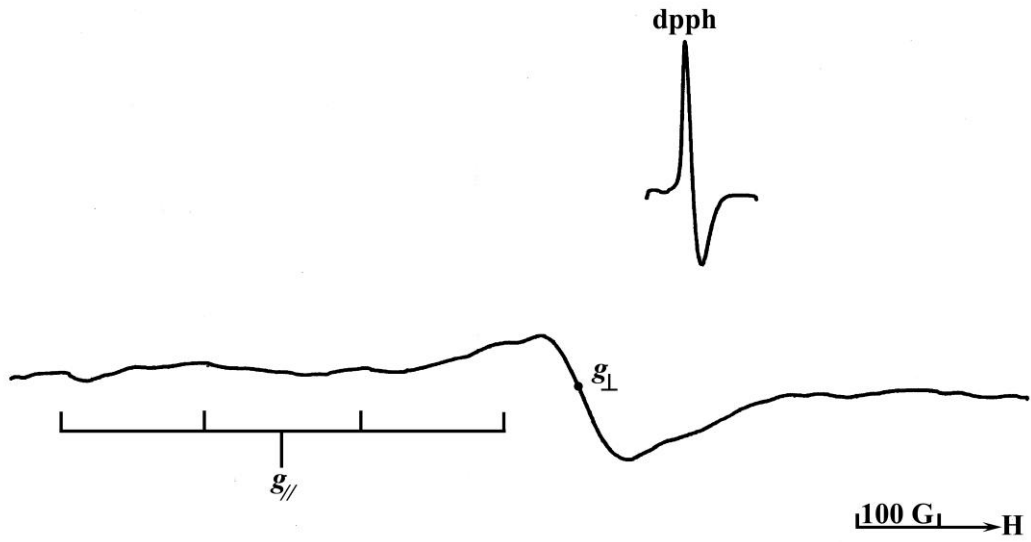
Cu²⁺ katkılı [Zn(His)(Ox)(H₂O)] ve [Cd(His)(Ox)(H₂O)₂] toz bileşiklerinin oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumları sırasıyla Şekil 4.41 ve Şekil 4.42 de verilmektedir. Spektrumlardan elde edilen g değerleri (Çizelge 4.12) Cu²⁺ katkılı [Zn(His)(Ox)(H₂O)] ve [Cd(His)(Ox)(H₂O)₂] bileşiklerinde paramanyetik merkezin eksensel simetriye sahip olduğunu göstermektedir. Eşlenmemiş elektronun hangi taban durumunda olduğu $R = \frac{(g_{//} - g_e)}{(g_{\perp} - g_e)}$ (değiş-tokuş etkileşme terimi) ile belirlenebilir. Buna göre $0 < R < 1$ ise eşlenmemiş elektron baskın olarak d_{z^2} taban enerji durumunda, $R > 1$ ise baskın olarak $d_{x^2-y^2}$ taban enerji durumunda olduğu söylenebilir. Çizelge 4.13 deki değerler göz önüne alındığında R değerlerinin Zn(II) için $R=3.36$, Cd(II) bileşiği için $R=4.36$ olduğu görülür. Dolayısıyla her iki bileşikte de eşlenmemiş elektron baskın olarak $d_{x^2-y^2}$ taban enerji durumunda bulunmaktadır.

Çizelge 4.13. [Cu(His)(Ox)(H₂O)] bileşiği ile Cu²⁺ katkılı [Zn(His)(Ox)(H₂O)] ve [Cd(His)(Ox)(H₂O)₂] bileşiklerinin EPR spektrumlarından elde edilen g ve A değerleri.

Bileşik	$g_{//}$	$g_{\perp}$	$A_{//}(\text{G})$	R
[Cu(His)(Ox)(H ₂ O)] I	2.228	2.072	-	0.386
[Cu(His)(Ox)(H ₂ O)] II	2.224	2.072	-	0.382
[Cu(His)(Ox)(H ₂ O)] Toz	2.224	2.077	-	2.96
[Zn(His)(Ox)(H ₂ O)]	2.321	2.097	128	3.36
[Cd(His)(Ox)(H ₂ O) ₂]	2.324	2.076	168	4.36



Şekil 4.41. Cu^{2+} katkılı $[\text{Zn}(\text{His})(\text{Ox})(\text{H}_2\text{O})]$ bileşiğinin oda sıcaklığındaki toz EPR spektrumu.

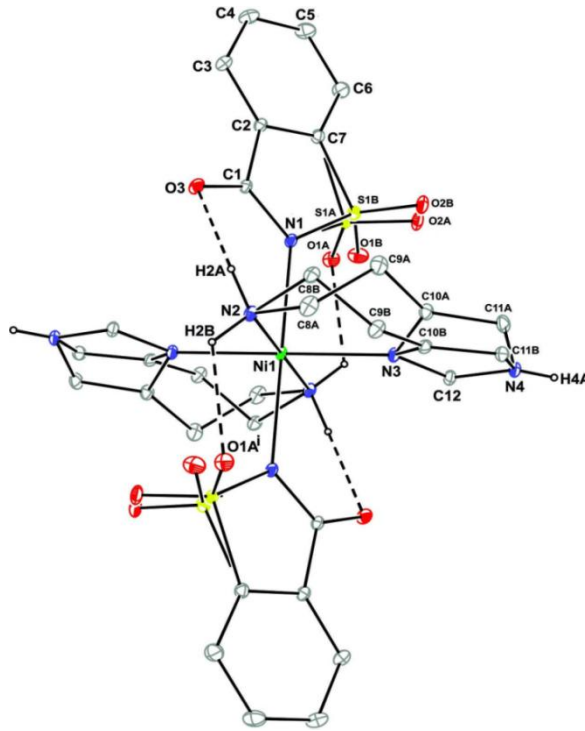


Şekil 4.42. Cu^{2+} katkılı $[\text{Cd}(\text{His})(\text{Ox})(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğinin oda sıcaklığında kaydedilen toz EPR spektrumu.

4.3. Metal-Histamin-Sakkarinat Bileşiklerine Ait Çalışmalar

4.3.1. $[\text{Ni}(\text{His})_2(\text{Sac})_2]$ ve $[\text{Cd}(\text{His})_2(\text{Sac})_2]$ Bileşiklerinin Kristal Yapı Tayinleri

Karışık-ligant $[\text{Ni}(\text{His})_2(\text{Sac})_2]$ bileşiği X-ışını kırınımıyla incelendiğinde histamin ligantının metal iyonuna NH_2 grubundan ve imidazol azotundan bağlandığı görülmektedir. Yani, histamin iki dişli ligant olarak davranmaktadır (Şekil 4.43). Sakkarin ligantı ise azot atomundan bağlanmaktadır. Bağ uzunlukları ve bağ açıları (Çizelge 4.14) simetri merkezinde bulunan $\text{Ni}(\text{II})$ iyonunun bozunmuş bir oktahedral çevreye sahip olduğunu göstermektedir. Oktahedronun ekvatorial düzlemini histamin ligantının N atomları, eksenlerini ise sakkarin ligantının N atomları oluşturmaktadır. $\text{Ni}-\text{N}_{\text{sac}}$ bağ uzunluğu $\text{Ni}-\text{N}_{\text{his}}$ bağ uzunluğundan belirgin bir biçimde kısadır. Bununla birlikte, her iki liganta ait bağ uzunluklarının $[\text{Cu}(\text{His})_2(\text{Sac})_2]$ için literatürde verilen değerlerle uyumlu olduğu görülmektedir (Bulut ve ark., 2007). Histamin ligantı ile sakkarin ligantının sülfonil grubuna ait atomlarda görülen yüksek termal titreşimler doluluk oranları 0.493(8) (A konformasyonu) ve 0.507(8) (B konformasyonu) olan iki farklı yönelimle modellendirildi. İki konformasyon da benzer bağ uzunluklarına ve bağ açlarına sahiptir.



Şekil 4.43. $[\text{Ni}(\text{His})_2(\text{Sac})_2]$ bileşiğinin moleküler yapısı.

Birim hücresinde tek bir molekül bulunduran *triklinik* Ni(II) bileşiğinde kristal paketlenme molekül içi ve moleküller arası N–H···O ve N–H···S hidrojen bağlarıyla sağlanmaktadır (Çizelge 4.15). Nötr moleküller, histaminin imidazol N atomu ile sakkarinin sülfonil O atomu arasındaki N–H···O hidrojen bağıyla birbirlerine bağlanmışlardır. Şekil 4.44 de görüldüğü üzere verici durumundaki imidazol N atomu (N4), sülfonil oksijeni (O2A) ile [110] doğrultusu boyunca ilerleyen bir $C(8)$ zinciri ve $(n+1/2, n+1/2, 0; n=0)$ ya da tamsayı konumlarında yer alan merkezi-simetrik $R_2^2(16)$ halkaları oluşturmaktadır. $[\text{Ni}(\text{His})_2(\text{Sac})_2]$ bileşiğine ait kristalografik veriler ve yapı arıtım parametreleri ise Çizelge 4.16 da ayrıca verilmektedir.

Çizelge 4.14. $[\text{Ni}(\text{His})_2(\text{Sac})_2]$ bileşiğinde seçili bağ uzunlukları ve bağ açıları.

Bağ uzunlukları (Å)				Bağ açıları (°)	
Ni1–N1	2.287(2)	N3–C10A	1.403(6)	N1–Ni1–N2	86.4(1)
Ni1–N2	2.094(2)	N3–C12	1.303(3)	N1–Ni1–N3	90.7(1)
Ni1–N3	2.094(2)	N4–C11A	1.379(1)	N2–Ni1–N3	90.3(1)
N1–C1	1.363(3)	N4–C12	1.325(3)	N1–Ni1–N1 ⁱ	180.0(1)
N1–S1A	1.632(6)	S1A–O1A	1.428(8)	C1–N1–S1A	112.1(2)
N2–C8A	1.483(8)	S1A–O2A	1.421(9)	N1–C1–O3	124.7(2)
C1–O3	1.230(3)	S1A–C7	1.796(5)	N3–C12–N4	112.3(2)

Simetri kodu: (i) -x, -y, -z.

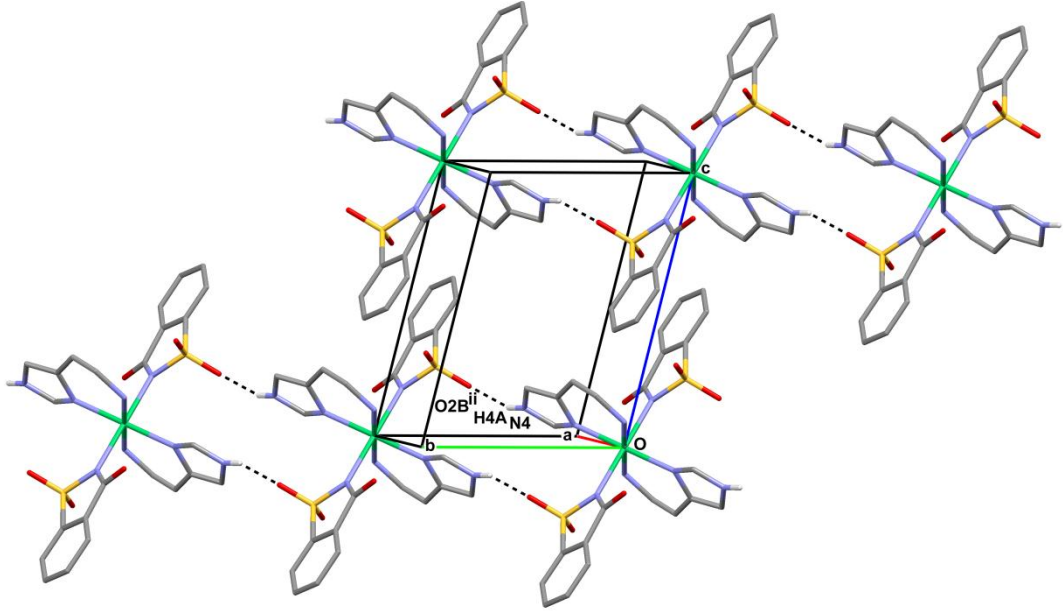
Çizelge 4.15. $[\text{Ni}(\text{His})_2(\text{Sac})_2]$ bileşiğinde hidrojen bağ geometrisi.

D–H···A	D–H (Å)	H···A (Å)	D···A (Å)	D–H···A (°)
N2–H2A···O3	0.90	2.09	2.927(3)	153
N2–H2B···O1A ⁱ	0.90	2.32	2.936(10)	126
N2–H2B···S1A ⁱ	0.90	2.84	3.410(1)	122
N2–H2B···O3 ⁱⁱⁱ	0.90	2.66	3.123(4)	113
N4–H4A···O2A ⁱⁱ	0.79(3)	2.12(4)	2.801(9)	144(3)
N4–H4A···O2B ⁱⁱ	0.79(3)	2.04(4)	2.794(9)	159(3)

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

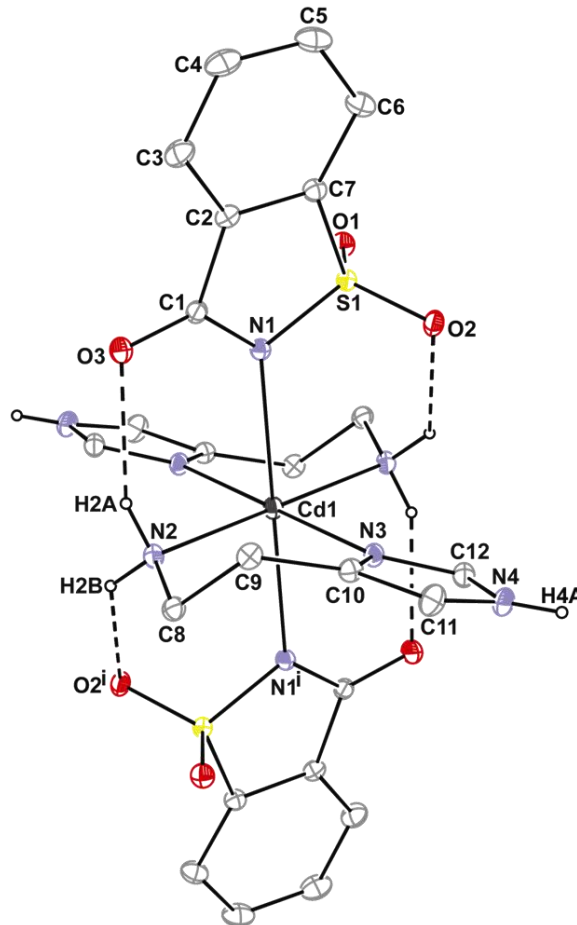
Çizelge 4.16. [Ni(His)₂(Sac)₂] bileşiğine ait kristalografik veriler ve yapı arıtım parametreleri.

Deneysel formül	Ni(C ₇ H ₄ N ₁ O ₃ S ₁) ₂ (C ₅ H ₉ N ₃) ₂
Formül ağırlığı	645.36
Sıcaklık (K)	296
Dalgaboyu (Å)	0.71073 Mo–K _α
Kristal sistemi	<i>Triklinik</i>
Uzay grubu	<i>P</i> $\bar{1}$
Birim hücre boyutları	
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	7.7508(8), 8.9840(9), 10.8167(11)
<i>α</i> , <i>β</i> , <i>γ</i>	93.728(8), 103.541(8), 109.994(8)
<i>V</i> (Å ³)	679.40(13)
<i>Z</i>	1
<i>μ</i> (mm ⁻¹)	0.928
<i>D</i> _{hes} (Mg m ⁻³)	1.577
Kristal boyutu (mm)	0.52 × 0.47 × 0.28
<i>θ</i> aralığı (°)	2.0–28.1
Ölçülen yansıma	9525
Bağımsız yansıma	2667
Soğurma düzeltmesi	İntegrasyon
Arıtım yöntemi	En küçük kareler yöntemi
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂	<i>R</i> ₁ = 0.036, <i>wR</i> ₂ = 0.104
Goof (S)	1.01
<i>Δρ</i> _{maks} , <i>Δρ</i> _{min} (e Å ⁻³)	0.92; - 0.76



Şekil 4.44. $[\text{Ni}(\text{His})_2(\text{Sac})_2]$ bileşiğinde N–H $\cdots$ O tipi hidrojen bağlarının [110] doğrultusu boyunca oluşturduğu zincir yapı. Simetri kodu Çizelge 4.14 de verildiği gibidir.

Karışık-ligant $[\text{Cd}(\text{His})_2(\text{Sac})_2]$ bileşiği, $[\text{Ni}(\text{His})_2(\text{Sac})_2]$ bileşiği ile eş yapılıdır. Histamin ligantı, $[\text{Cd}(\text{His})_2(\text{Sac})_2]$ bileşiğinde de $\text{Cd}(\text{II})$ iyonuna NH_2 grubundan ve imidazol atomundan bağlanmak suretiyle iki dişli ligant olarak davranmaktadır. Sakkarin ligantı ise $\text{Cd}(\text{II})$ iyonuna yine azot atomu üzerinden bağlanmıştır (Şekil 4.45). Çizelge 4.17 de verilen bağ uzunlukları ve bağ açıları simetri merkezinde bulunan $\text{Cd}(\text{II})$ iyonunun bozunmuş bir oktahedral çevreye sahip olduğunu göstermektedir. Oktahedronun ekvatorial düzlemini histamin ligantının azot atomları, eksenlerini ise sakkarin ligantının azot atomları oluşturmaktadır. Ekvatorial düzlemde ve eksenel konumlarda yer alan atomlar için metal-ligant bağ uzunluklarında önemli bir fark gözlenmemektedir [$\text{Cd1-N1}=2.524(2)$ Å, $\text{Cd1-N2}=2.327(3)$ Å ve $\text{Cd1-N3}=2.293(2)$ Å].



Şekil 4.45. $[\text{Cd}(\text{His})_2(\text{Sac})_2]$ bileşiğinin moleküler yapısı.

Çizelge 4.17. [Cd(His)₂(Sac)₂] bileşiğinde seçili bağ uzunlukları ve bağ açıları.

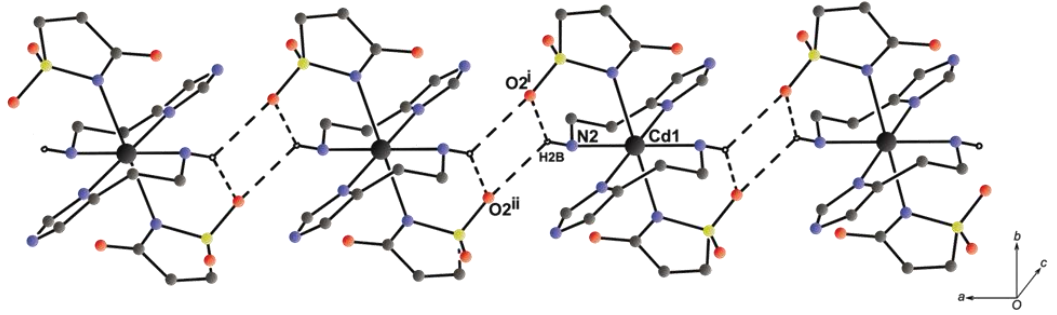
Bağ uzunlukları (Å)				Bağ açıları (°)	
Cd1–N1	2.524(2)	N3–C10	1.375(3)	N1–Cd1–N2	86.88(9)
Cd1–N2	2.327(3)	N3–C12	1.317(4)	N1–Cd1–N3	89.52(8)
Cd1–N3	2.293(2)	N4–C11	1.365(5)	N2–Cd1–N3	86.00(9)
N1–C1	1.361(3)	N4–C12	1.332(4)	C7–S1–N 1	97.44(13)
N1–S1	1.607(3)	S1–O1	1.441(2)	N1–C1–O3	124.6(3)
N2–C8	1.461(4)	S1–O2	1.434(2)	N3–C12–N4	110.9(3)
O3–C1	1.227(4)	S1–C7	1.757(3)	C1–N1–S1	113.3(2)

[Cd(His)₂(Sac)₂] bileşiğinde kristal paketlenme molekül içi ve moleküller arası N–H···O hidrojen bağlarıyla sağlanmaktadır. Hidrojen bağ geometrisi Çizelge 4.18 de, kristalografik veriler ve yapı arıtım parameterleri Çizelge 4.19 da verilmektedir. Şekil 4.45 de görüldüğü gibi molekül içi N2–H2A···O3 ve N2–H2B···O2ⁱ hidrojen bağları S(6) motifleri oluşturmaktadır. Diğer taraftan, molekül içi N2–H2B···O2ⁱ hidrojen bağı ile moleküller arası N2–H2B···O2ⁱⁱ hidrojen bağı, merkezi $(\frac{1}{2} 00)$ da bulunan $R_2^2(4)$ halkası oluşturmaktadır (Şekil 4.46). Ayrıca, referans molekülün N4 atomu ile (x, y, z+1) de bulunan molekülün O1 atomunun yaptığı hidrojen bağı c eksenini boyunca C(8) zinciri ve merkezi (0 0 1/2) de bulunan merkezi-simetrik $R_2^2(16)$ halkasına neden olmaktadır (Şekil 4.47). Hidrojen bağlarının (0 1 0) düzleminde oluşturduğu iki-boyutlu ağda her [Cd(His)₂(Sac)₂] grubu bir düğüm noktası olarak düşünülebilir. Buna göre, her düğüm noktası Çizelge 4.18 de verilen hidrojen bağlarıyla dört düğüm noktasına komşu olacaktır (Şekil 4.48). Buna göre, [Cd(His)₂(Sac)₂] bileşiğinin, 4-ilişkili (4,4) (Wells notasyonu) veya (4⁴.6⁴) (Schläfli notasyonu) topolojisine sahip iki boyutlu supramoleküler bir ağ yapısına sahip olduğu söylenebilir.

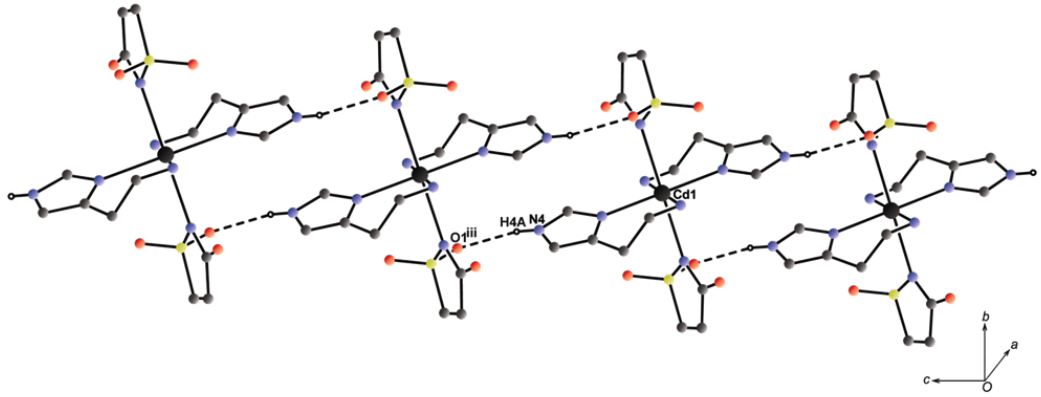
Çizelge 4.18. [Cd(His)₂(Sac)₂] bileşiğinde hidrojen bağ geometrisi.

D–H···A	D–H (Å)	H···A (Å)	D···A (Å)	D–H···A (°)
N2–H2A···O3	0.86(4)	2.25(4)	3.042(4)	153(3)
N2–H2B···O2 ⁱ	0.89(4)	2.68(4)	3.347(4)	132(3)
N2–H2B···O2 ⁱⁱ	0.89(4)	2.46(4)	3.002(4)	120(3)
N4–H4A···O1 ⁱⁱⁱ	0.82(4)	2.22(4)	3.016(4)	165(3)

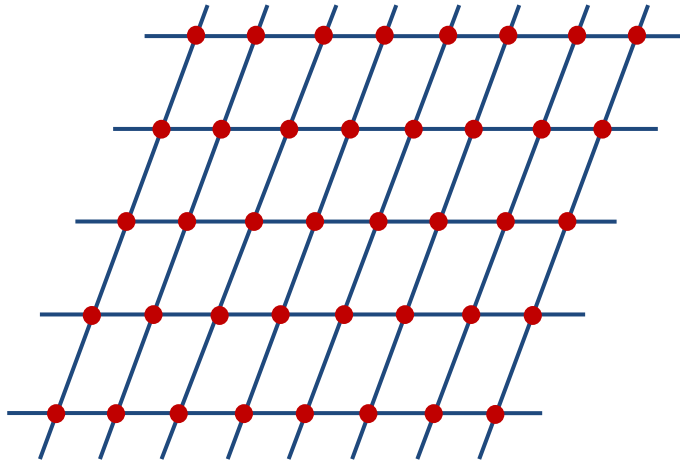
Simetri kodları: (i) -x, -y, -z; (ii) x+1, y, z; (iii) x, y, z+1.



Şekil 4.46. $[\text{Cd}(\text{His})_2(\text{Sac})_2]$ bileşiğinin kristal paketlenmesinde merkezi-simetrik $R_2^2(4)$ halkaları. Simetri kodları: (i) $-x, -y, -z$; (ii) $x+1, y, z$.



Şekil 4.47. $[\text{Cd}(\text{His})_2(\text{Sac})_2]$ bileşiğinin kristal paketlenmesinde merkezi-simetrik $R_2^2(16)$ halkaları. Simetri kodu: (iii) $x, y, z+1$.



Şekil 4.48. $[\text{Cd}(\text{His})_2(\text{Sac})_2]$ bileşiğinde hidrojen bağlarıyla oluşan iki boyutlu $(4^4.6^4)$ supramoleküler ağı.

Çizelge 4.19. [Cd(His)₂(Sac)₂] bileşiğine ait kristalografik veriler ve yapı arıtım parametreleri.

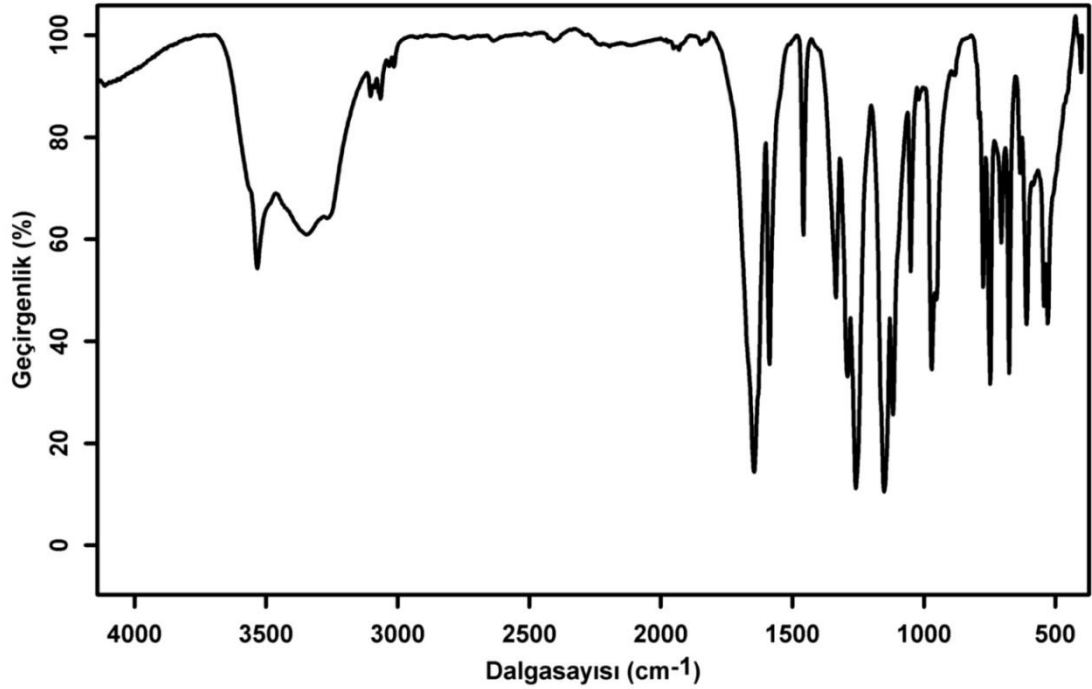
Deneysel formül	Cd(C ₇ H ₄ N ₁ O ₃ S ₁) ₂ (C ₅ H ₉ N ₃) ₂
Formül ağırlığı	699.05
Sıcaklık (K)	296
Dalgaboyu (Å)	0.71073 Mo–K _α
Kristal sistemi	monoklinik
Uzay grubu	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Birim hücre boyutları	
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	7.528(5); 22.192(5); 8.615(5)
<i>β</i>	107.148(5)
<i>V</i> (Å ³)	1375.3(13)
<i>Z</i>	2
<i>μ</i> (mm ⁻¹)	1.00
<i>D</i> _{hes} (Mg m ⁻³)	1.688
Kristal boyutu (mm)	0.51 × 0.43 × 0.25
<i>θ</i> aralığı (°)	1.8–27.2
Ölçülen yansıma	21838
Bağımsız yansıma	3036
Soğurma düzeltmesi	İntegrasyon
Arıtım yöntemi	En küçük kareler yöntemi
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂	<i>R</i> ₁ = 0.032, <i>wR</i> ₂ = 0.079
Goof (S)	0.92
<i>Δρ</i> _{maks} , <i>Δρ</i> _{min} (e Å ⁻³)	0.63; - 0.69

4.3.2. Metal-Histamin-Sakkarinat Bileşiklerinin IR Spektroskopi Çalışması

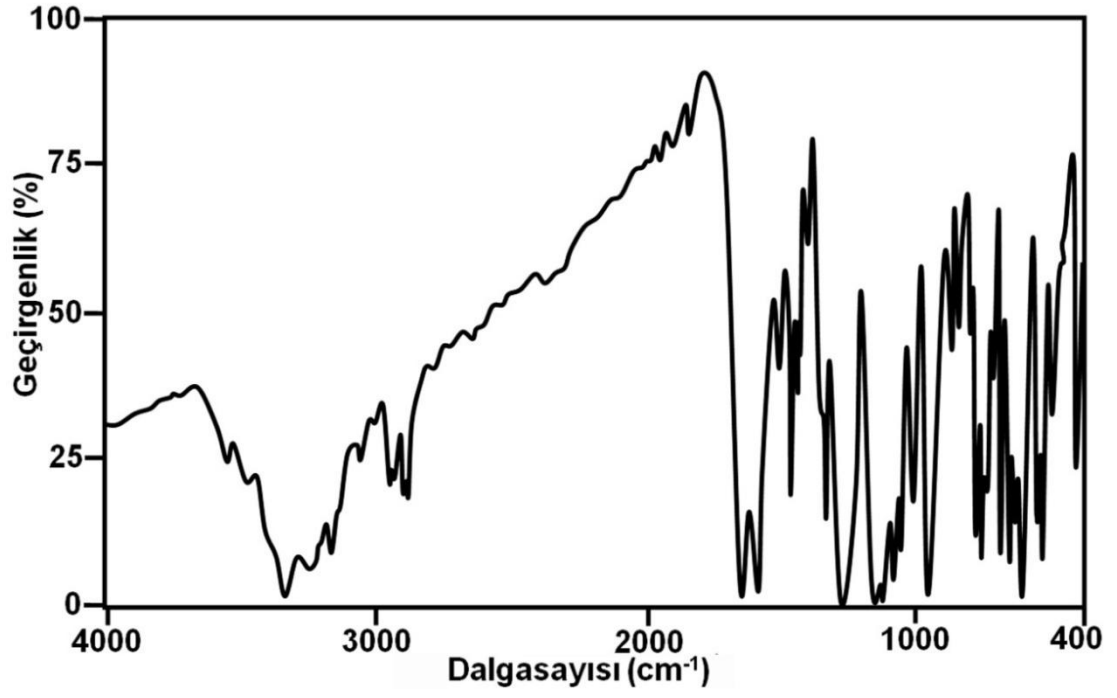
Sodyumsakkarinathidrat, karışık-ligant $[\text{Ni}(\text{His})_2(\text{Sac})_2]$ ve $[\text{Cd}(\text{His})_2(\text{Sac})_2]$ bileşiklerinin IR spektrumları sırasıyla Şekil 4.49, 50 ve 51 de verilmektedir. Histaminin metal-ligant koordinasyonu ile ilgili NH_2 grubuna ait simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri ile imidazol halkasındaki NH ve $\text{C}=\text{N}$ grubunun gerilme titreşimlerine ait değerler literatür değerleriyle birlikte Çizelge 4.20 de verilmektedir. Spektrumlarda NH_2 grubuna ait titreşim pikleri Ni(II) bileşiği için 3235 cm^{-1} ve 3160 cm^{-1} , Cd(II) bileşiği için 3313 cm^{-1} ve 3253 cm^{-1} de ortaya çıkmaktadır. Serbest histaminde karşılık gelen pikler ($3261, 3203\text{ cm}^{-1}$) göz önüne alındığında meydana gelen kaymalar histaminin NH_2 grubu üzerinden metal-ligant koordinasyonunu göstermektedir. İmidazol halkasına ait NH gerilme titreşiminin Ni(II) ve Cd(II) bileşiklerinde birbirine yakın değerlerde ortaya çıkması (Çizelge 4.20) histaminin bu grup üzerinden metale bağlanmadığını göstermektedir. Aksi takdirde, en azından metal atomları farklı olduğu için titreşim frekanslarında dikkate değer ölçüde bir farklılığın olması gerekirdi. Bununla birlikte, NH titreşim frekanslarının serbest histaminin titreşim frekansından (3355 cm^{-1}) daha düşük değerde olması NH grubunun kristal yapı içinde hidrojen bağına katıldığını göstermektedir. Her iki bileşiğin IR spektrumunda 3000 ve 2900 cm^{-1} dolaylarında görülen aromatik halka ve alifatik CH titreşim frekanslarında önemli değişiklikler gözlenmemektedir. Çünkü CH grupları hidrojen bağına katılmamaktadır. Ni(II) ve Cd(II) bileşiklerinde imidazol halka soluklanma pikleri ise sırasıyla 1254 ve 1256 cm^{-1} değerlerinde görülmektedir ve metal-ligant koordinasyonuna bağlı olarak düşük frekans bölgesine kaymıştır.

Metal sakkarinatların IR spektrumlarından yararlanarak yapılan yapısal tartışmalarda genellikle karbonil ($\text{C}=\text{O}$) ve sülfonil (SO_2) gruplarının gerilme titreşimi dikkate alınmaktadır. Bu gruplardaki oksijen atomlarının metal atomlarına koordinasyonu ve hidrojen bağına katılıp katılmadığı, bahsedilen gerilme titreşimlerinin daha düşük dalga sayılarına kaymalarıyla takip edilmektedir (Naumov ve Jovanovski, 2001). Karbonil grubuna ait gerilme titreşimi, Ni(II) bileşiği için 1651 cm^{-1} , Cd(II) bileşiği için 1648 cm^{-1} ve serbest sakkarin için 1642 cm^{-1} de şiddetli pikler olarak gözlenmektedir (Çizelge 4.21). Serbest sakkarine göre titreşim frekanslarında önemli bir değişimin olmaması, X-ışını kırınım analizlerinden de görüldüğü gibi sakkarinin metal atomlarına oksijen yerine azot ucundan

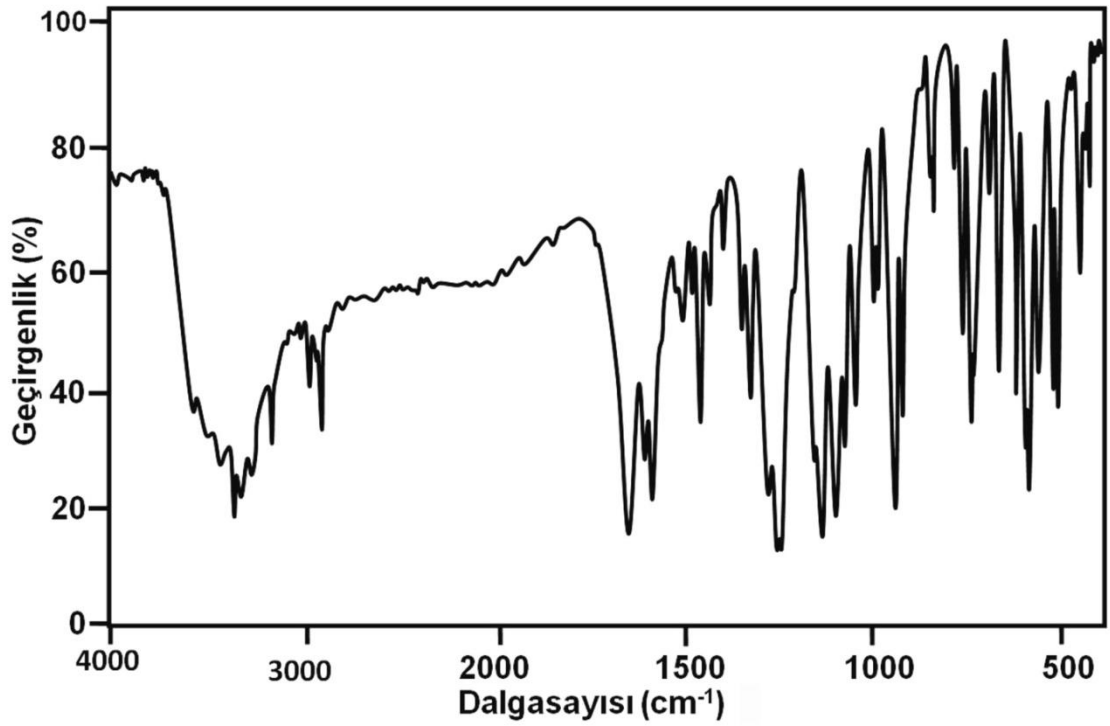
bağlanmasıyla kaynaklanmaktadır. Aksi halde, çift bağ karakterindeki zayıflama nedeniyle kuvvet sabitinin düşmesi sonucu C=O gerilme titreşim değerinde düşük frekanslara doğru bir kayma beklenirdi. Komplekslerin IR spektrumunda benzen halkasının C=C çift bağ titreşimleri 1590 cm^{-1} ve 1460 cm^{-1} dolaylarında şiddetli pikler olarak görülmektedir. Aynı bölgeye imidazol halkasının C=C ve halka gerilme titreşimleri de denk düşmektedir. Ancak bunları birbirinden ayırt etmek oldukça güçtür. Diğer taraftan, IR spektrumlarında 1287 cm^{-1} , 1145 cm^{-1} (Cd) ve 1283 cm^{-1} , 1151 cm^{-1} de (Ni) görülen şiddetli pikler sakkarin ligantının sülfonil grubuna ait asimetric ve simetric gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir.



Şekil 4.49. Sodyum sakkarinat hidrat'ın, Na(Sac)·H₂O, IR spektrumu.



Şekil 4.50. $[\text{Ni}(\text{His})_2(\text{Sac})_2]$ bileşiğinin IR spektrumu.



Şekil 4.51. $[\text{Cd}(\text{His})_2(\text{Sac})_2]$ bileşiğinin IR spektrumu.

Çizelge 4.20. [Ni(His)₂(Sac)₂] ve [Cd(His)₂(Sac)₂] bileşiklerinde histamine ait karakteristik IR titreşimleri (cm⁻¹) ve literatür değerleri.

Histamin		[Ni(His) ₂ (Sac) ₂]	[Cd(His) ₂ (Sac) ₂]	Cu(II)-His ^a	Cu(II)-His ^b	[Pd(His) ₂] ^{2+, c}	His·HCl ^d	His-NH ₄ ^e	His-NH ₃ ^f	Titreşim
KBr	ATR									
3355ş	3298ş	3340o	3352ş	----	3134ş	3140	2968om	----	----	v(NH)
3261z	3250o	3235z	3313o	3430y	3479o	3017	----	----	----	v(NH ₂) _{as}
3203z	3165z	3160o	3253z	3290o	3289o	2905	----	----	----	v(NH ₂) _s
3123z	3107z	3123om	3149o	----	----	3091	3149z	----	----	v(CH) _{halka}
----	3061z	----	----	----	----	3069	3104ş	----	----	v(CH) _{halka}
2983o	2960z	----	2993o	----	----	----	2942z	----	----	v(CH ₂)
2937ş	2931ş	2924z	2980z	----	----	----	2936z	----	----	v(CH ₂)
2874ş	2896z	2878o	2886o	----	----	----	2917om	----	----	v(CH ₂)
1588ş	1613ş	----	1615o	1644 z	1629z	1595	1596ş	1591om	1596ş	δ(NH ₂)
----	1503z	1500o	1500o	1473ş	1502o	----	1570ş	1574o	1570o	v(halka)
1477ş	1467ş	----	1470z	1436z	1440o	1434	1441o	1443o	1439ş	δ(CH ₂)
1435ş	1431o	1434z	1434z	----	----	----	1475ş	1467ş	1451ş	v(halka)
1386o	1388z	1387z	1394z	1350z	----	1398	1334om	1389o	1363z	ω(CH ₂)
----	1326z	----	1349o	----	----	1390o	1320o	1315om	1339z	ω(CH ₂)
1264o	1290ş	1254om	1256ş	1261z	1270o	----	----	----	----	hs
----	1248ş	----	1248ç	1247z	1164z	1482, 1208	1246ş	----	1150z	δ(NH)
1229o	1232o	----	1221z	1221z	1219o	1278, 1153	1279o, 1224ş	1226ş	1320z	t(CH ₂)
1149z	1177z	1168om	1161ş	1169z	1164z	----	1152o	----	----	v(halka)
----	----	1057ç	1057ş	----	----	1061	1023o	1028o	1037ş	v(N2-C8)+ v(C-C)
1038z	1031ş	1005ş	1007o	----	----	873	----	986o	1007z	v(N2-C8)+ v(C-C)
988ş	993z	----	996o	----	----	----	----	986o	988o	v(N2-C8)+ v(C-C)
826ş	830ş	858o	852o	----	----	943, 873	933om, 740o	----	772z	r(CH ₂)

ç: çok şiddetli; ş: şiddetli; o: orta şiddetli; z: zayıf; om: omuz; g: geniş; s: simetrik; as: asimetrik; hs: halka soluklanma; v: gerilme; δ: düzlem-içi açı bükülme; γ: düzlem-dışı açı bükülme; ω: dalgalanma; t: kıvrıma; r: sallanma titreşimlerinin temsilidir. ^a(Torreggiani ve ark., 2006); ^b(Torreggiani ve ark., 2003); ^c(Drozdewski ve ark., 2004); ^d(Collado ve Ramírez, 1999); ^e(Collado ve ark., 2000); ^f(Ramírez ve ark., 2003) den alınmıştır.

Çizelge 4.21. [Ni(His)₂(Sac)₂] ve [Cd(His)₂(Sac)₂] bileşiklerinde sakkarin ligantına ait karakteristik IR titreşimleri (cm⁻¹) ve literatür değerleri.

Bileşik	$\nu(\text{CH})_{\text{halka}}$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{C=C})$	$\nu(\text{CNS})_s$	$\nu(\text{SO}_2)_{\text{as}}$	$\nu(\text{SO}_2)_s$	$\nu(\text{CNS})_{\text{as}}$	Koordinasyon
[Ni(His) ₂ (Sac) ₂]	3057, 2991	1651ç	1585ç, 1462ş	1321ş	1283ç	1151ç	953ç	N
[Cd(His) ₂ (Sac) ₂]	3063, 3030, 3000	1648ç	1587ç, 1460ş	1330ş	1287ç	1145ç	955ç	N
NaSac·H ₂ O	3103, 3065, 3033, 3014	1646ç	1588ş, 1458ş	1335ş	1259ç	1152ç	952ş	Serbest
Zn(sac) ₂ (ea) ₂ ^a	----	1648o	----	1341ş	1293ç	1157ç	961ş	N
Ni(sac) ₂ (ea) ₂ ^a	----	1623ç	----	1350ş	1298ç	1160ç	921ç	----
Cd(sac) ₂ (ea) ₂ ^a	----	1651ç	----	1339ş	1285ç	1163ç	964ş	----
[Zn(sac)(tham) ₂](sac) ^b	----	1663, 1613	----	1340	1280	1157	961	N ve Serbest
[Ag ₂ (sac) ₂ (nmen)] _n ^c	2922z, 2852z	1652ç, 1625ç	1583ş	1335o	1251ç	1121ç	967ş	N ve O

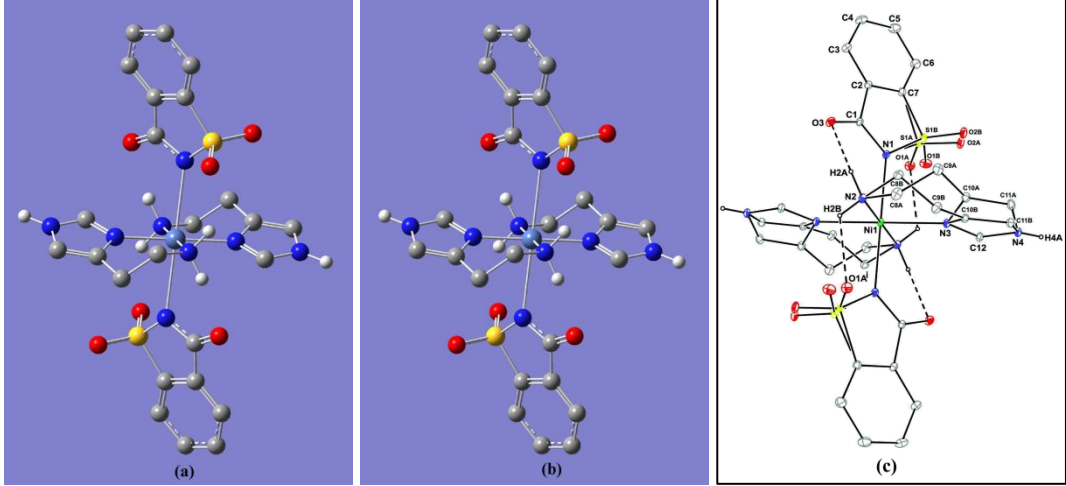
ç: çok şiddetli; ş: şiddetli; o: orta şiddetli; z: zayıf; v: gerilme titreşimini temsil etmektedir. ^a(Yılmaz ve ark., 2001), ^b(Heren ve ark., 2008); ^c(İlker, İ., 2009).

4.3.3. [Ni(His)₂(Sac)₂] ve [Cd(His)₂(Sac)₂] Bileşiklerinin Hesaplamalı Yöntemlerle İncelenmesi

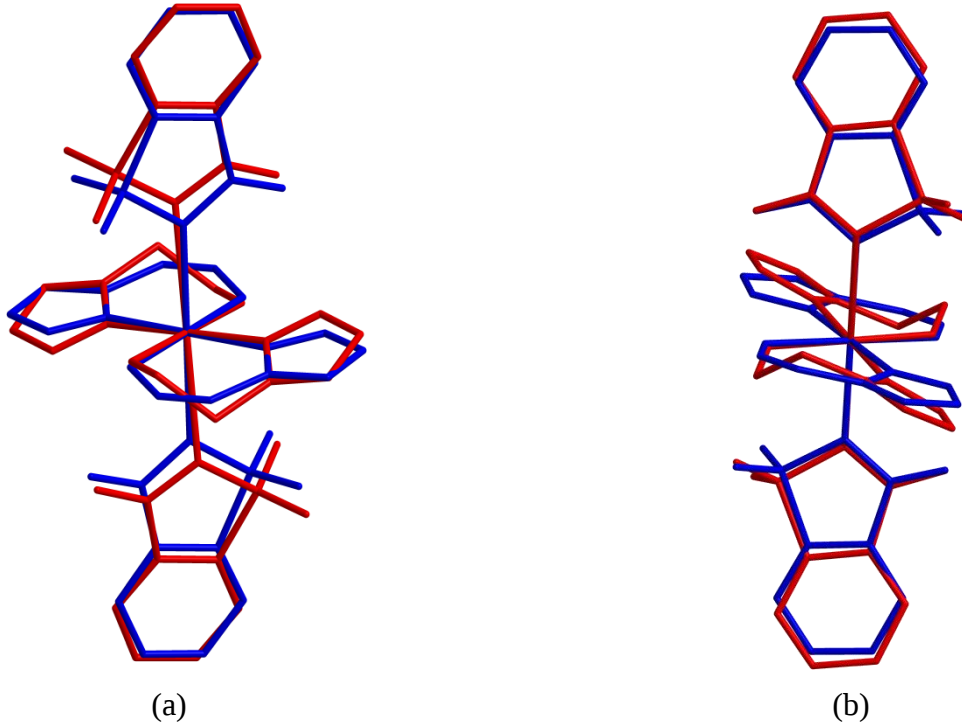
[Ni(His)₂(Sac)₂] bileşiğinin yapısal parametreleri DFT ve HF olmak üzere iki farklı teori düzeyinde hesaplandı. DFT ile gerçekleştirilen geometri optimizasyonunda B3LYP karma fonksiyonel ve 6-31+G(d,p) baz seti kullanıldı. HF teorisinden elde edilen optimize geometride de sonuçların karşılaştırılması açısından 6-31+G(d,p) baz seti kullanılmıştır. Her iki hesaplama yöntemiyle elde edilen yapısal parametreler deneysel sonuçlarla (X-ışını kırınımı) ve birbirleriyle karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.22 de verilmektedir.

Çizelge 4.22 den görüldüğü gibi DFT ve HF yöntemlerden elde edilen optimize geometriler histaminin ve sakkarinin ligant içi bağ uzunlukları ve bağ açılarında deneysel sonuçlarla oldukça uyumludur. Ni1–N1 bağ uzunluğu dışında metal-ligant bağ uzunluklarının da uyumlu olduğu söylenebilir (Ni1–N1=2.659 Å (DFT), Ni1–N1=2.468 Å (HF), Ni1–N1=2.287 Å (X-ışını kırınımı)). Deneysel geometriden sapmalar temelde optimize geometrideki sakkarin ligantından kaynaklanmaktadır. Çünkü hem DFT hem de HF modellerinde sakkarin ligantı Ni1–N1 bağ doğrultusuyla açı yapacak biçimde bükülmüştür. (Şekil 4.52(a) ve (b)). Diğer taraftan, deneysel geometride sakkarin atomlarının belirlediği ortalama düzlem Ni1–N1 bağ doğrultusunu içine almaktadır.

DFT ve HF geometrilerinin (Şekil 4.52(a) ve (b)) deneysel geometri (Şekil 4.41(c)) ile üst üste çizimleri yapılarak model ve deneysel geometriler için kare-ortalama-karekök (K.O.K) sapma değerleri hesaplandı. K.O.K sapma değerleri, DFT için 0.508 Å ve HF için 0.349 Å olarak bulundu (Şekil 4.53). Bu sonuçlara göre, HF yöntemi ile elde edilen geometrinin deneysel geometriye biraz daha yakın olduğu söylenebilir.



Şekil 4.52. $[\text{Ni}(\text{His})_2(\text{Sac})_2]$ bileşiğinin (a) DFT, (b) HF teori seviyesindeki optimize geometrileri ve (c) X-ışını kırınım geometrisi.



Şekil 4.53. $[\text{Ni}(\text{His})_2(\text{Sac})_2]$ bileşiği için a) XRD (mavi)-HF (kırmızı) ve b) XRD (mavi)-DFT (kırmızı) geometrilerinin üst üste çizimi. K.O.K sapma değerleri: 0.349 Å (XRD-HF), 0.508 Å (XRD-DFT).

Çizelge 4.22. [Ni(His)₂(Sac)₂] bileşiğinin X-ışını kırınım geometrisi, HF ve DFT yöntemleriyle hesaplanan geometrik parametreleri.

Bağ uzunluğu (Å)		XRD	DFT B3LYP/6-31+G(d,p)	HF 6-31+G(d,p)
Metal–Ligant	Ni1–N1	2.287	2.794	2.659
	Ni1–N2	2.094	1.969	2.042
	Ni1–N3	2.094	1.974	2.068
Histamin	N2–C8	1.483	1.483	1.473
	N3–C10	1.403	1.392	1.384
	N3–C12	1.303	1.331	1.304
	N4–C11	1.379	1.381	1.377
	N4–C12	1.324	1.349	1.329
	C10–C11	1.360	1.369	1.347
Sakkarin	C1–O3	1.230	1.254	1.220
	S1–O1	1.428	1.487	1.438
	S1–O2	1.420	1.474	1.447
	C1–N1	1.363	1.347	1.337
	S1–N1	1.632	1.653	1.611
Bağ açısı (°)				
Sakkarin / Histamin / Ligant–Metal–Ligant	N1–Ni1–N2	86.4	82.5	84.5
	N1–Ni1–N3	90.7	85.1	86.6
	N2–Ni1–N3	90.3	91.5	90.5
	N3–C12–N4	112.3	110.2	111.3
	C10–N3–C12	105.0	106.7	106.2
	C11–N4–C12	106.3	108.3	107.7
	N2–C8–C9	109.4	110.8	111.4
	N1–C1–C2	113.2	113.8	112.7
	O1–S1–O2	116.3	115.9	115.2
	C1–N1–S1	112.1	111.9	112.7

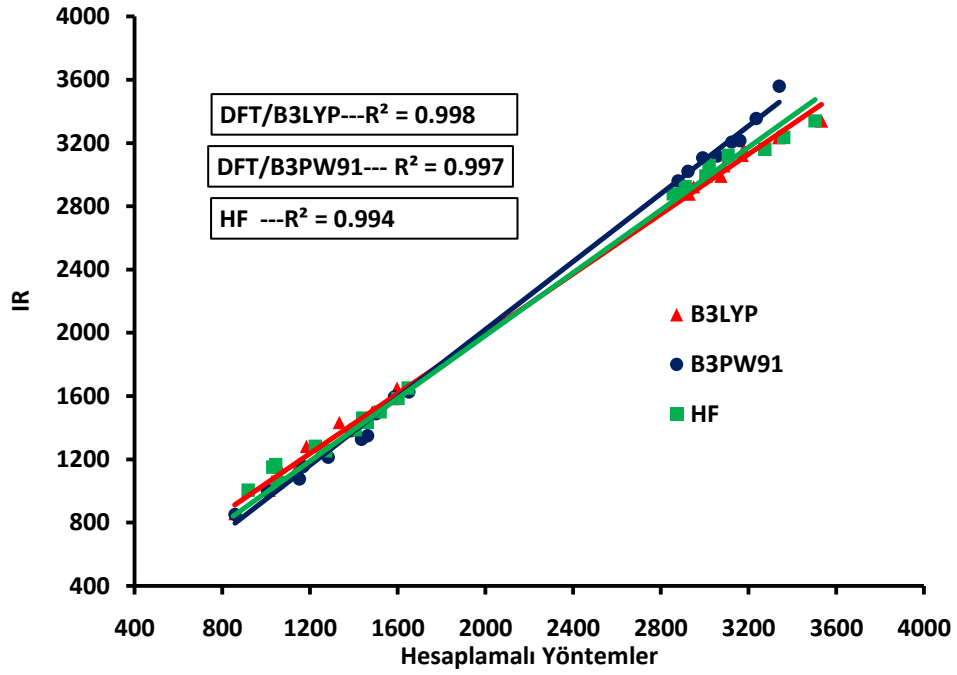
[Ni(His)₂(Sac)₂] bileşiğinin titreşim dalga sayılarının hesaplanmasında da yine DFT ve HF yöntemleri 6-31+G(d,p) baz setiyle kullanılmıştır. Ancak, DFT hesaplarında B3LYP ve B3PW91 olmak üzere iki farklı karma fonksiyonel kullanıldı. DFT/B3LYP, DFT/B3PW91 ve HF den elde edilen titreşim dalga sayısı değerleri sırasıyla 0.96, 0.96 ve 0.90 ile ölçeklendirildi (Merrick ve ark., 2007). Hesaplanan titreşim dalga sayıları ve deneysel IR spektrumu kullanılarak molekülün titreşimsel işaretlemesi yapıldı. Sonuçlar Çizelge 4.23 de verilmektedir. [Ni(His)₂(Sac)₂] bileşiğinin IR spektrumunda, histaminin primer ve sekonder amin gruplarına ait gerilme titreşimleri $\nu(\text{NH})=3340 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{NH}_2)_{\text{as}}=3235 \text{ cm}^{-1}$ ve $\nu(\text{NH}_2)_{\text{s}}=3160 \text{ cm}^{-1}$ değerlerinde ortaya çıkmaktadır. Bahsedilen gruplar için DFT ve HF teori düzeyinde elde edilen titreşim frekanslarının ölçeklendirilmiş değerleri 3178 cm^{-1} - 3539 cm^{-1} arasında değişmektedir ve deneysel değerlerden ortalama 123 cm^{-1} kadar sapma göstermektedir. Ayrıca, deneysel IR spektrumunda 1651 cm^{-1} , 1283 cm^{-1} ve 1151 cm^{-1} de şiddetli pikler olarak görülen karbonil ve sülfonil grubuna ait gerilme titreşimlerinde de bir uyumsuzluk görülmektedir. Ancak, [Ni(His)₂(Sac)₂] bileşiğinin X-ışını kırınım analizlerinden, NH, NH₂, C=O ve SO₂ gruplarının orta ve zayıf şiddetli moleküller arası hidrojen bağlarına katıldığı bilinmektedir (Çizelge 4.15). Özellikle NH grupları kristal paketlenmesinde önemli rol oynamaktadır. Diğer taraftan, hesaplamalı yöntemlerden elde edilen titreşim frekansları molekülün gaz fazına aittir ve hidrojen bağına katılmayan gruplar için titreşim frekansları deneysel sonuçlarla oldukça uyumludur. Bu nedenle, NH, NH₂, C=O ve SO₂ gruplarına ait titreşim frekanslarının deneysel sonuçlarla uyuşmaması molekülün katı fazda bu gruplar üzerinden hidrojen bağına katılmasından kaynaklanmaktadır.

Üç yöntemle (B3LYP, B3PW91 ve HF) hesaplanan titreşim frekanslarının deneysel değerlerle uyum grafiği Şekil 4.54 de verilmektedir. Şekil 4.54 de görüldüğü gibi, DFT/B3LYP yöntemi deneysel titreşim frekanslarına en yakın sonuçları vermektedir. Deneysel IR spektrumu ile DFT/B3LYP yönteminden elde edilen spektrumlar (Şekil 4.55) $4000\text{-}3150 \text{ cm}^{-1}$ bölgesi dışında büyük oranda çakışmaktadır.

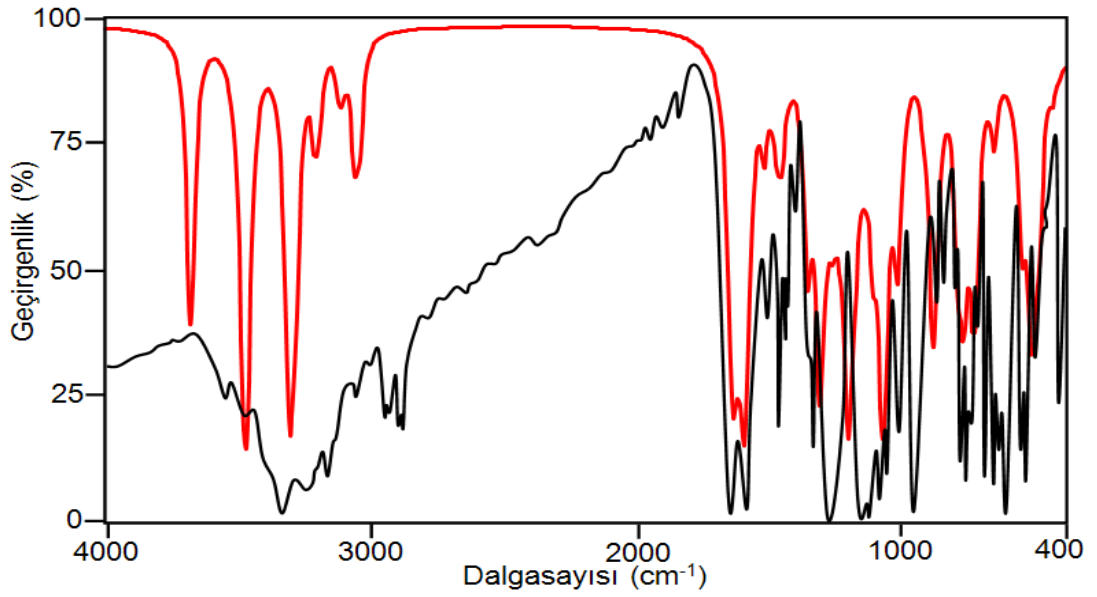
Çizelge 4.23. [Ni(His)₂(Sac)₂] bileşiğine ait karakteristik titreşim piklerinin deneysel (IR) ve hesaplamalı yöntemlerden elde (DFT ve HF) edilen sonuçları (cm⁻¹).

Titreşim	IR	DFT		HF
		B3LYP	B3PW91	
		6-31+G(d,p)	6-31+G(d,p)	
v(NH)	3340	3533	3559	3503
v(NH ₂) _{as}	3235	3338	3355	3360
v(NH ₂) _s	3160	3178	3215	3274
v(CH) _{halka}	3123	3171	3206	3107
v(CH) _{halka}	----	3158	3193	3089
v(CH) _{halka}	----	3090	3122	3023
v(CH) _{halka}	3057	3087	3117	3020
v(CH) _{halka}	2991	3074	3107	3005
v(CH) _{halka}	----	3062	3093	2990
v(CH ₂)	----	3003	3036	2928
v(CH ₂)	2924	2949	3021	2911
v(CH ₂)	2878	2929	2960	2856
v(C=O)	1651	1596	1626	1647
δ(NH ₂)	----	1581	1565	1613
v(C=C)	1585	1575	1595	1601
v(C=C)	----	1554	1580	1584
v(C=C)	----	1568	1584	1595
v(halka)	1500	1483	1489	1519
δ(CH ₂)	----	1453	1447	1469
v(C=C)	1462	1432	1350	1440
v(halka)	1434	1333	1327	1461
ω(CH ₂)	1387	1392	1382	1406
ω(CH ₂)	----	1333	1327	1350
v(SO ₂) _{as}	1283	1183	1214	1224
hs	1254	1259	1254	1271
δ(NH)	----	1159	1155	1130
t(CH ₂)	----	1243	1206	1146
v(halka)	1168	1148	1155	1043
v(SO ₂) _s	1151	1059	1076	1030
v(C8–N2)+ v(C–C)	1057	1044	1048	1052
v(C8–N2)+ v(C–C)	1005	1013	1005	918
v(C8–N2)+ v(C–C)	----	995	991	849
r(CH ₂)	858	857	852	849

s: simetrik; as: asimetrik; hs: halka soluklanma; v: gerilme; δ: düzlem-içi aç bükölme; ω: dalgalanma; t: kıvrırma; r: sallanma titreşimlerinin temsilidir. DFT yöntemi ile hesaplanan titreşim değlerleri 0.96, HF yöntemi ile hesaplanan değler ise 0.90 ile ölçeklendirilmiştir (Merrick ve ark., 2007).

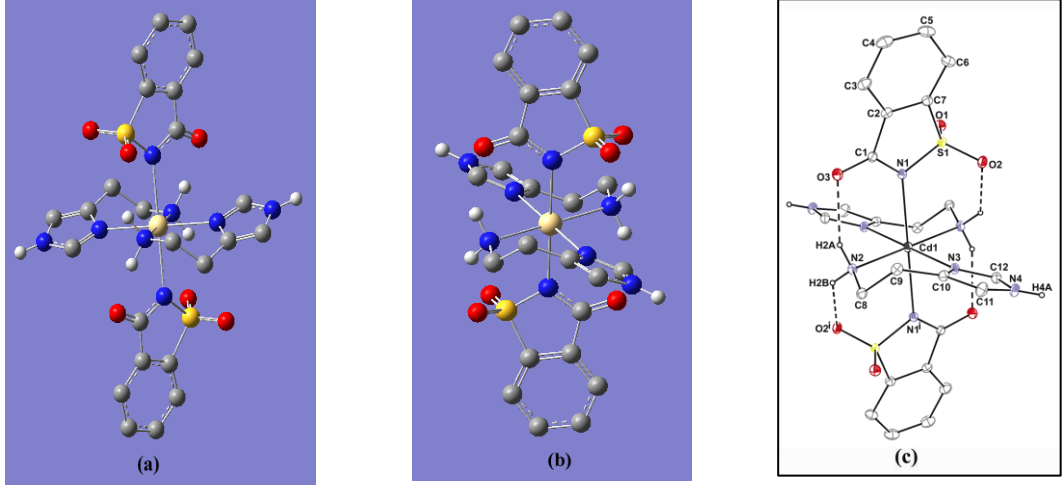


Şekil 4.54. $[\text{Ni}(\text{His})_2(\text{Sac})_2]$ bileşiğinde hesaplanan (DFT ve HF) titreşim değerlerinin (cm^{-1}) deneysel değerlerle uyum grafiği.

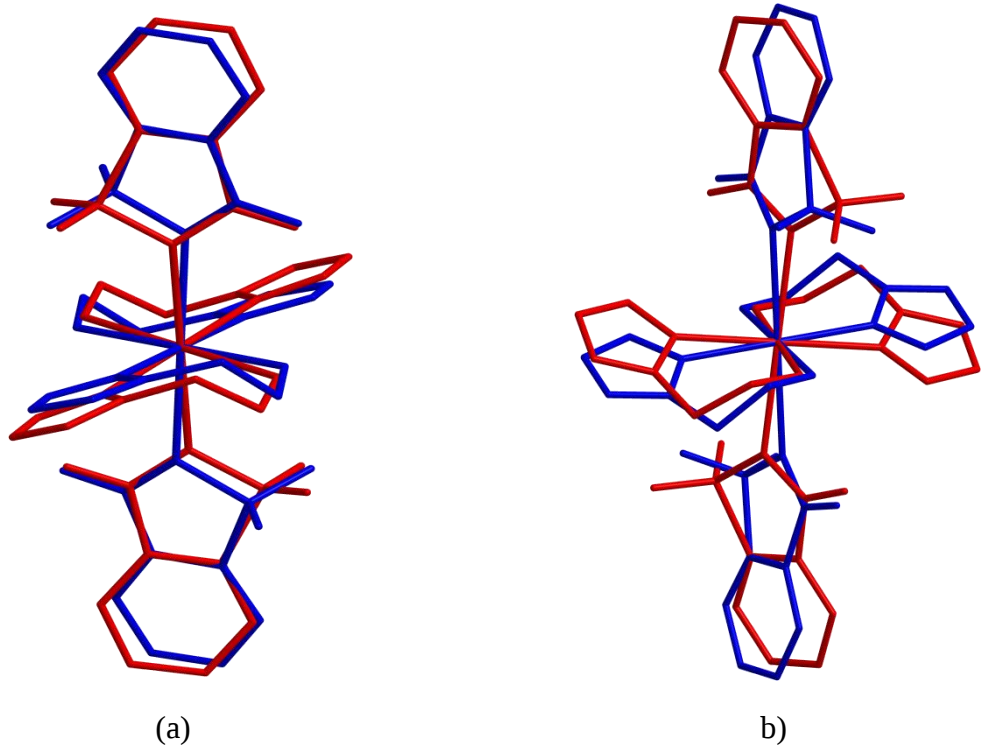


Şekil 4.55. $[\text{Ni}(\text{His})_2(\text{Sac})_2]$ bileşiğinin IR (siyah) ve DFT (kırmızı) spektrumları.

[Cd(His)₂(Sac)₂] bileşiğinin geometri optimizasyonu DFT/B3LYP ve HF teori seviyelerinde gerçekleştirildi. İki yöntemde de 6-31+G(d,p) baz seti kullanıldı ve optimizasyon süresince herhangi bir simetri kısıtlaması yapılmadı. [Cd(His)₂(Sac)₂] bileşiğinin hesaplanan yapısal parametreleri deneysel sonuçlarla (X-ışını kırınımı) karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.24 de verilmektedir. [Cd(His)₂(Sac)₂] bileşiğinin DFT ve HF yöntemleriyle elde edilen optimize geometrileri deneysel sonuçlarla uyum göstermektedir. Histaminin ve sakkarinin ligant içi bağ uzunlukları ve bağ açılarının yanısıra metal-ligant koordinasyonuna ait geometrik parametrelerde de uyumlu sonuçlar elde edilmiştir. Optimize geometrilerde (Şekil 4.56(a) ve (b)) metal-ligant bağ uzunlukları Cd1–N1=2.456 Å, Cd1–N2=2.412 Å, Cd1–N3=2.412(2) Å (DFT); Cd1–N1=2.468 Å, Cd1–N2=2.446 Å, Cd1–N3=2.432 Å (HF) şeklindedir. Deneysel değerler göz önüne alındığında (Cd1–N1=2.524 Å, Cd1–N2=2.327 Å, Cd1–N3=2.293 Å) ortalama 0.100 Å luk bir sapma olduğu görülmektedir. Tüm geometrik parametrelerin uyumunu görmek için, DFT ve HF geometrilerinin (Şekil 4.56(a) ve (b)) deneysel geometri (Şekil 4.56(c)) ile üst üste çizimleri yapıldı ve kare-ortalama-karekök (K.O.K) sapma değerleri hesaplandı. K.O.K sapma değerleri, DFT için 0.709 Å ve HF için 0.732 Å olarak bulundu (Şekil 4.57). Bu sonuçlara göre, DFT yöntemi ile elde edilen optimize geometrinin deneysel geometriye biraz daha yakın olduğu söylenebilir.



Şekil 4.56. $[\text{Cd}(\text{His})_2(\text{Sac})_2]$ bileşiğinin (a) DFT, (b) HF teori seviyesindeki optimize geometrileri ve (c) X-ışını kırınım geometrisi.



Şekil 4.57. $[\text{Cd}(\text{His})_2(\text{Sac})_2]$ bileşiğinde a) XRD (mavi)-HF (kırmızı) ve b) XRD (mavi)-DFT (kırmızı) geometrilerinin üst üste çizimi. K.O.K sapma değerleri: 0.732 Å (XRD-HF) ve 0.709 Å (XRD-DFT).

Çizelge 4.24. [Cd(His)₂(Sac)₂] bileşiğinin X-ışını kırınımı, HF ve DFT hesaplamalarından elde edilen bazı geometrik parametreleri.

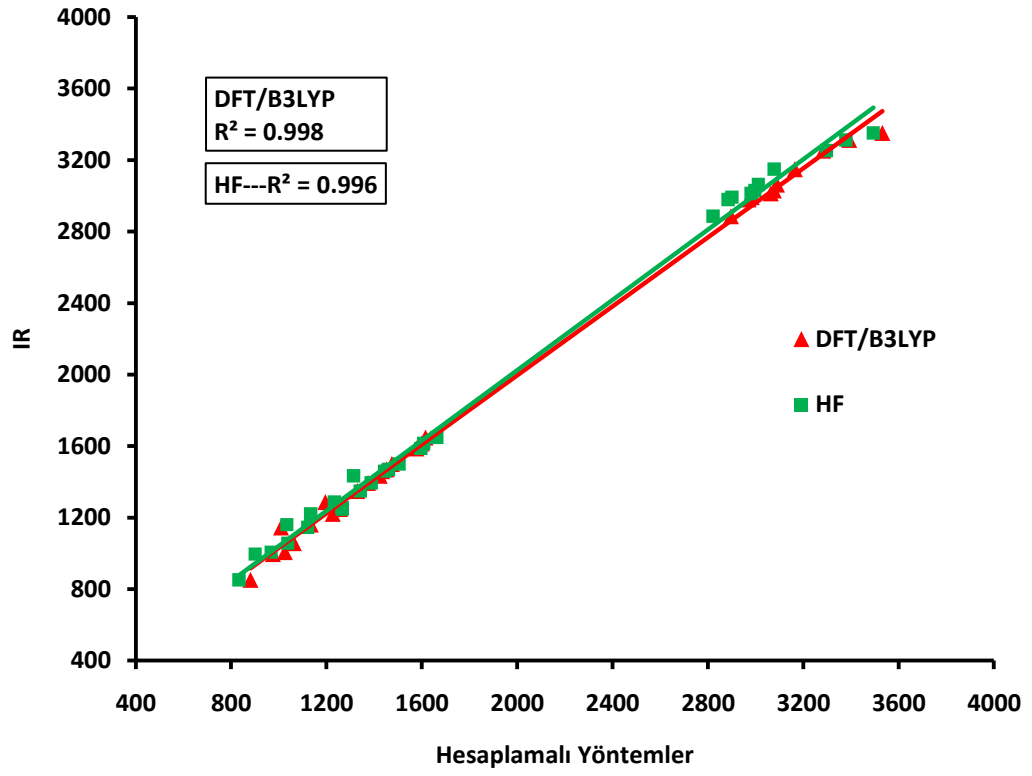
Bağ uzunluğu (Å)		XRD	DFT B3LYP/6-31+G(d,p)	HF 6-31+G(d,p)
Metal–Ligant	Cd1–N1	2.524	2.456	2.468
	Cd1–N2	2.327	2.412	2.432
	Cd1–N3	2.293	2.412	2.068
Histamin	N2–C8	1.461	1.480	1.468
	N3–C10	1.375	1.386	1.380
	N3–C12	1.317	1.321	1.298
	N4–C11	1.365	1.383	1.378
	N4–C12	1.332	1.356	1.335
	C10–C11	1.353	1.373	1.350
Sakkarin	C1–O3	1.227	1.244	1.214
	S1–O1	1.441	1.480	1.443
	S1–O2	1.434	1.473	1.437
	C1–N1	1.361	1.360	1.346
	S1–N1	1.607	1.670	1.622
Bağ açısı (°)				
Sakkarin / Histamin / Ligant–Metal–Ligant	N1–Cd1–N2	86.9	85.6	87.1
	N1–Cd1–N3	89.5	89.8	88.4
	N2–Cd1–N3	86.0	84.2	83.0
	N3–C12–N4	110.9	110.4	111.3
	C10–N3–C12	106.4	107.0	106.6
	C11–N4–C12	107.5	107.9	107.4
	N2–C8–C9	111.3	112.9	111.4
	N1–C1–C2	112.4	113.0	112.7
	O1–S1–O2	114.1	116.5	115.8
	C1–N1–S1	111.3	111.9	112.7

[Cd(His)₂(Sac)₂] bileşiğinin titreşim dalga sayıları DFT/B3LYP ve HF yöntemlerinde 6-31+G(d,p) baz seti kullanılarak hesaplandı. Elde edilen titreşim değerleri DFT için 0.96, HF için 0.90 ile ölçeklendirildi (Merrick ve ark., 2007). Hesaplanan titreşim dalga sayıları, deneysel IR spektrumu ve molekülün titreşimsel işaretlemesi Çizelge 4.25 de verilmektedir. [Cd(His)₂(Sac)₂] bileşiğinin IR spektrumunda histaminin primer ve sekonder amine ait gerilme titreşimleri $\nu(\text{NH})=3352 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{NH}_2)_{\text{as}}=3313 \text{ cm}^{-1}$ ve $\nu(\text{NH}_2)_{\text{s}}=3253 \text{ cm}^{-1}$ değerlerinde ortaya çıkmaktadır. Bu gruplar için hesaplanan titreşim dalga sayılarının ölçekli değerleri 3284 cm^{-1} - 3532 cm^{-1} arasında değişmektedir ve deneysel değerlerle genel olarak uyumludur. Bununla birlikte, hesaplanan NH gerilme titreşimleri içinde deneysel değerlerden en çok sapanlar aromatik NH grubunun titreşim frekanslarıdır (DFT: 3532 cm^{-1} ; HF: 3494 cm^{-1}). [Cd(His)₂(Sac)₂] bileşiğinin diğer karakteristik titreşim pikleri karbonil ve sülfonil gruplarına ait gerilme titreşimlerine aittir. Deneysel IR spektrumunda, C=O gerilme titreşimi 1648 cm^{-1} , sülfonil grubunun asimetrik ve simetrik gerilme titreşimleri sırasıyla 1287 cm^{-1} ve 1145 cm^{-1} değerlerinde görülmektedir. Optimize geometrileri çok yakın olan DFT ve HF yöntemlerinin bu titreşim değerleri için oldukça farklı sonuçlar verdiği görülmektedir (Çizelge 4.25). Bu gruplara ait titreşim frekansları için HF ile hesaplanan değerler, $\nu(\text{C}=\text{O})=1663 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{SO}_2)_{\text{as}}=1233 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{SO}_2)_{\text{s}}=1233 \text{ cm}^{-1}$, deneysel sonuçlara daha yakındır. X-ışını kırınım analizine göre, NH, NH₂, C=O ve SO₂ grupları orta ve zayıf şiddette moleküller arası hidrojen bağlarına katılmaktadır (Çizelge 4.18). Özellikle, NH gruplarının komşu sülfonil gruplarıyla katıldığı hidrojen bağları kristal paketlenmesinde önemli rol oynamaktadır. Diğer taraftan, hesaplamalı yöntemlerden elde edilen titreşim frekansları molekülün gaz fazına aittir. Hidrojen bağına katılmayan grupların hesaplanan titreşim frekansları deneysel sonuçlarla oldukça uyumludur. Bu nedenle, NH, NH₂, C=O ve SO₂ grupları için hesaplanan titreşim frekanslarının deneysel sonuçlarla uyuşmaması katı fazdaki molekülün bu gruplar üzerinden hidrojen bağına katılmasından kaynaklanmaktadır. Hesaplanan titreşim frekanslarının deneysel değerlerle uyum grafiği Şekil 4.58 de verilmektedir. Uyum değerlerine göre, DFT/B3LYP yöntemi deneysel titreşim frekanslarına en yakın sonuçları vermektedir. Ayrıca, spektrumların (Şekil 4.59) NH, NH₂, C=O ve SO₂ titreşim frekans bölgeleri dışında büyük oranda çakiştiği görülmektedir.

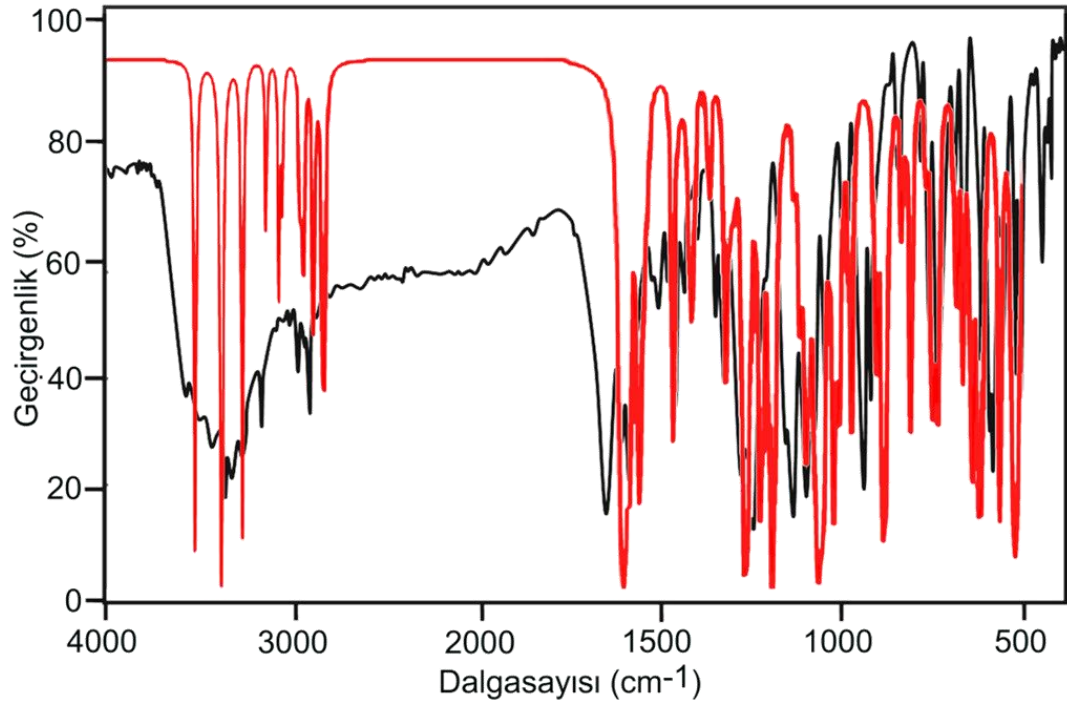
Çizelge 4.25. [Cd(His)₂(Sac)₂] bileşiğine ait karakteristik titreşim piklerinin deneysel (IR) ve hesaplamalı yöntem (DFT) sonuçları (cm⁻¹).

Titreşim	IR	DFT/ B3LYP	HF
		6-31+G(d,p)	6-31+G(d,p)
v(NH)	3352	3532	3494
v(NH ₂) _{as}	3313	3393	3379
v(NH ₂) _s	3253	3284	3298
v(CH) _{halka}	3149	3165	3078
v(CH) _{halka}	----	3160	3073
v(CH) _{halka}	----	3093	3015
v(CH) _{halka}	3063	3090	3012
v(CH) _{halka}	3030	3077	2997
v(CH) _{halka}	3014	3064	2982
v(CH ₂)	2993	2984	2901
v(CH ₂)	2980	2971	2885
v(CH ₂)	2886	2897	2882
v(C=O)	1648	1616	1663
δ(NH ₂)	1615	1600	1608
v(C=C) _s	1587	1578	1596
v(C=C) _s	----	1567	1583
v(C=C) _i	----	1549	1577
v(halka)	1500	1475	1505
δ(CH ₂)	1470	1453	1460
v(C=C) _s	1460	1434	1444
v(halka)	1434	1424	1314
ω(CH ₂)	1394	1375	1388
ω(CH ₂)	1349	1330	1342
v(SO ₂) _{as}	1287	1196	1233
hs	1256	1257	1265
δ(NH)	1248	1257	1266
t(CH ₂)	1221	1227	1134
v(halka)	1161	1135	1034
v(SO ₂) _s	1145	1010	1121
v(C8–N2)+ v(C–C)	1057	1064	1038
v(C8–N2)+ v(C–C)	1007	1026	968
v(C8–N2)+ v(C–C)	996	976	901
r(CH ₂)	852	882	833

s: simetrik; as: asimetrik; hs: halka soluklanma; v: gerilme; δ: düzlem-içi açı bükülme; ω: dalgalanma; t: kıvrıma; r: sallanma titreşimlerinin temsilidir. DFT yöntemi ile hesaplanan titreşim değerleri 0.96, HF yöntemi ile hesaplanan değerler ise 0.90 ile ölçeklendirilmiştir (Merrick ve ark., 2007).



Şekil 4.58. $[\text{Cd}(\text{His})_2(\text{Sac})_2]$ bileşiğinde hesaplanan titreşim frekanslarının (cm^{-1}) deneysel değerlerle uyum grafiği.



Şekil 4.59. $[\text{Cd}(\text{His})_2(\text{Sac})_2]$ bileşiğinin IR (siyah) ve DFT/B3LYP (kırmızı) sonuçları.

4.3.4. Cu^{2+} Katkılı $[\text{Cd}(\text{His})_2(\text{Sac})_2]$ Bileşiğinin EPR Çalışmaları

Cu^{2+} katkılı $[\text{Cd}(\text{His})_2(\text{Sac})_2]$ tek kristalinin EPR spektrumları, oda sıcaklığında birbirine dik üç düzlemde (a^*b , ca^* ve bc) 0° den 180° ye kadar 10° aralıklarla kaydedildi. Burada a^* eksenini kristallografik b ve c eksenlerine dik olan eksenidir. Şekil 4.60 da görülen açısal değişim Cu^{2+} için $[\text{Cd}(\text{His})_2(\text{Sac})_2]$ örgüsünde iki farklı kompleks grubunun olduğunu göstermektedir. Manyetik alanın ca^* düzleminde a^* eksenine 40° açı yaptığı tek kristal EPR spektrumu Şekil 4.61 de verilmektedir. Şekil 4.62 de ise manyetik alanın a^*b düzleminde b eksenine 110° , 90° ve 80° açı yaptığı tek kristal EPR spektrumları yer almaktadır. Şekil 4.62(a) daki EPR spektrumu, $I=3/2$ ve $S=1/2$ olan Cu^{2+} iyonunun karakteristik dört çizgisinden oluşmaktadır. Şekil 4.62 de a^*b düzleminde belli bir yönelimde aşırıince yapı değerleri minimum ve çizgi genişliğinden daha küçük olmaktadır. Bu nedenle, spektrum birkaç yönelimde tek çizgiye dönüşmektedir. Bu çizgi genişliği, spin-yörünge etkileşimi (Yerli ve ark., 2006; Bozkurt ve Karabulut, 2009) ve Cu^{2+} iyonunun komşu histamin ve sakkarin moleküllerinin azot çekirdeği ve protonlarıyla manyetik etkileşmesinden kaynaklanmaktadır. $[\text{Cd}(\text{His})_2(\text{Sac})_2]$ tek kristalinin *monoklinik* kristal sistemine sahip olduğu göz önüne alındığında Cu^{2+} katkılı tek kristalin *monoklinik* b eksenine dik ca^* düzleminde tek site, a^*b ve bc düzlemlerinde ise iki site ye sahip olması beklenir. Ancak, Şekil 4.60 da farklı kimyasal çevreye yerleşmiş iki farklı Cu^{2+} kompleksinin olduğu görülmektedir. Hemen hemen aynı doğrultuda yönlenmiş olan iki farklı sitenin çizgileri çakıştığı için her kompleks merkez manyetik olarak farklı tek bir site içermektedir. Diğer taraftan, tüm yönelimler göz önüne alındığında komplekslere ait şiddet değerlerinin neredeyse eşit olduğu görülmektedir. Bu durum kompleks oluşumlarının eşit olasılıkta olduğunu göstermektedir. Hem Zeeman hem de aşırıince yapı etkileşimlerinin anizotropik olması nedeniyle çizgi aralıkları yönelime bağlı olarak hızlı değişmektedir. Bu nedenle, tüm çizgileri belirlemek ve takip etmek oldukça zordur. Ayrıca, çizgi genişlikleri de yönelime bağlı olarak az da olsa değişmektedir ve çizgiler Şekil 4.62 de görüldüğü gibi sık sık üst üste gelmektedir. Spektrum her bir çizgi aşağıda verilen ifadeye fit edilerek çözüldü.

$$g_k^2(\theta) = g_{ii}^2 \cos^2 \theta_i + g_{jj}^2 \sin^2 \theta_j + 2g_{ij}^2 \sin \theta_i \cos \theta_j \quad (4.1)$$

Burada $i, j, k = x, y, z$ eksenlerini θ her bir düzlemde dönme açısını göstermektedir. Belirli bir paramanyetik merkeze ait çizgileri gruplandırmak, g ve aşırıince yapı tensörlerini belirlemek için g_{ii}^2 , g_{jj}^2 ve g_{ij}^2 katsayıları kullanıldı. Bu şekilde oluşturulan tensörler köşegen hale getirildi ve esas eksen değerleri elde edildi (Karabulut ve Tapramaz, 1999). Spektrum aşağıda verilen rombik spin Hamiltoniene fit edilip açıklanabilir.

$$\mathcal{H} = \beta(g_{xx}B_xS_x + g_{yy}B_yS_y + g_{zz}B_zS_z) + A_{zz}I_zS_z + A_{xx}I_xS_x + A_{yy}I_yS_y \quad (4.2)$$

Hamiltonien sadece elektronik Zeeman ve aşırıince yapı etkileşim terimlerini içermektedir. Çekirdek Zeeman ve kuadropol etkileşim terimleri spin Hamiltonienine enerji katkıları çok küçük olduğundan ihmal edilmiştir. Esas eksen değerlerini bulmak için g ve A tensörleri oluşturuldu ve köşegen hale getirildi (Karabulut ve Tapramaz, 1999). Sonuçlar Çizelge 4.26 de verilmektedir. Tüm kompleks siteler için hem g hem de aşırı ince yapı yarıлма değerlerinin hemen hemen eksensel simetriye sahip olduğu bulunmuştur. Çizelge 4.26 de verilen yön kosinüsleri, g ve aşırıince yapı değerlerinin esas eksenlerinin neredeyse çakışık olduğunu göstermektedir. Çünkü hemen hemen aynı yön kosinüslerine sahiptirler. Bu sonuçlar Cu^{2+} iyonunun $[\text{Cd}(\text{His})_2(\text{Sac})_2]$ tek kristalinde Cd^{2+} iyonları ile yer değiştirdiğini göstermektedir. Cd^{2+} nın iyonik yarıçapı (75 pm) Cu^{2+} nın (72 pm) geçebilmesi için yeterince büyüktür. Cu^{2+} kompleksinin ekvatorial düzlemde iki histamin, eksenlerde ise iki sakkarinin bulunduğu oktahedral bir geometriye sahip olduğu söylenebilir.

Şekil 4.63 Cu^{2+} katkılı $[\text{Cd}(\text{His})_2(\text{Sac})_2]$ kristalinin toz EPR spektrumunu göstermektedir. Toz EPR spektrumu kısmen iki bileşene ayrılmıştır ($g_{\perp}$, $g_{//}$). Toz spektrumunda açıkça görüldüğü gibi paramanyetik merkezin simetrisi hemen hemen eksenseldir: $g_{\perp} = 2.056$, $g_{//} = 2.265$, $A_{\perp} = 5.2\text{mT}$, $A_{//} = 18.5\text{mT}$. Cu^{2+} iyonlarının z-ekseni boyunca uzamış bozunmuş bir oktahedral siteye (D_{4h}) sahip olup çiftlenmemiş elektronun $d_{x^2-y^2}$ taban durumunda olduğunu söyleyebiliriz.

Ayrıca, Çizelge 4.26 dan $g_{zz} > g_{xx} > g_{yy}$ olduğu görülmektedir.

$R = (g_{xx} - g_{yy}) / (g_{zz} - g_{xx})$ oranı 1'den küçük olduğunda çiftlenmemiş elektron baskın olarak $d_{x^2-y^2}$ durumunda, $R > 1$ olduğunda ise baskın olarak $d_{3z^2-r^2}$

durumundadır. İki kompleks için de hesaplanan R değerleri $R_I = 0.19$ ve $R_{II} = 0.24$ şeklindedir. Kimyasal olarak farklı iki Cu^{2+} kompleksi için R değerlerinin birden küçük olduğu görülmüştür. Bu nedenle, her iki komplekste de eşlenmemiş elektronun taban durumu baskın olarak $d_{x^2-y^2}$ dir. Oktahedral simetride, d^9 yerleşimine sahip Cu^{2+} iyonunun taban durum dalga fonksiyonunun hesabı için literatürde belirtilen yöntem kullanılmıştır (Bozkurt ve Karabulut, 2009; Padiyan ve ark., 2000; Narasimhulu ve ark., 2000; Baran, 2005). Aşırı ince yapı ve g değerleri oktahedronun düşük simetriye doğru hafifçe bozunduğunu göstermektedir. Oktahedral kristal alanda Cu^{2+} iyonunun 2D durumu üçlü T_{2g} ve ikili E_g durumlarına yarılmaktadır. Oktahedronun bozunmasına bağlı olarak, E_g durumu da d_{z^2} ve $d_{x^2-y^2}$ ye yarılmaktadır. Simetri düştükçe taban durumu $d_{3z^2-r^2}$ ve $d_{x^2-y^2}$ nin bir karışımı olmaktadır. Bu nedenle, Cu^{2+} iyonunu taban durum dalga fonksiyonu $d_{x^2-y^2}$ ve $d_{3z^2-r^2}$ orbitallerinin çizgisel bileşimi olmalıdır. Bu durumda, taban durum dalga fonksiyonu aşağıdaki gibi yazılabilir.

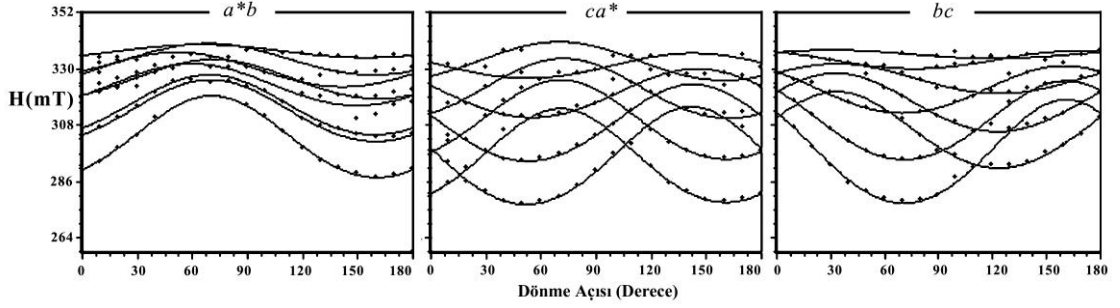
$$\Psi = (\alpha'^2)^{1/2} [\alpha d_{x^2-y^2} + \beta d_{3z^2-r^2}] \quad (4.3)$$

Burada α'^2 elektronun metalin d orbitallerinde bulunma olasılığıdır (Satyanarayana, 1986; Rao ve Narayana, 1981; Kripal ve Singh, 2007). α ve β karışım katsayıları için normalizasyon koşulu $\alpha^2 + \beta^2 = 1$ dir. Cu^{2+} katkılı $[\text{Cd}(\text{His})_2(\text{Sac})_2]$ için elde edilen deneysel g ve A değerlerini kullanarak iki kompleks site için taban durum dalga fonksiyonları aşağıdaki gibi yazılabilir.

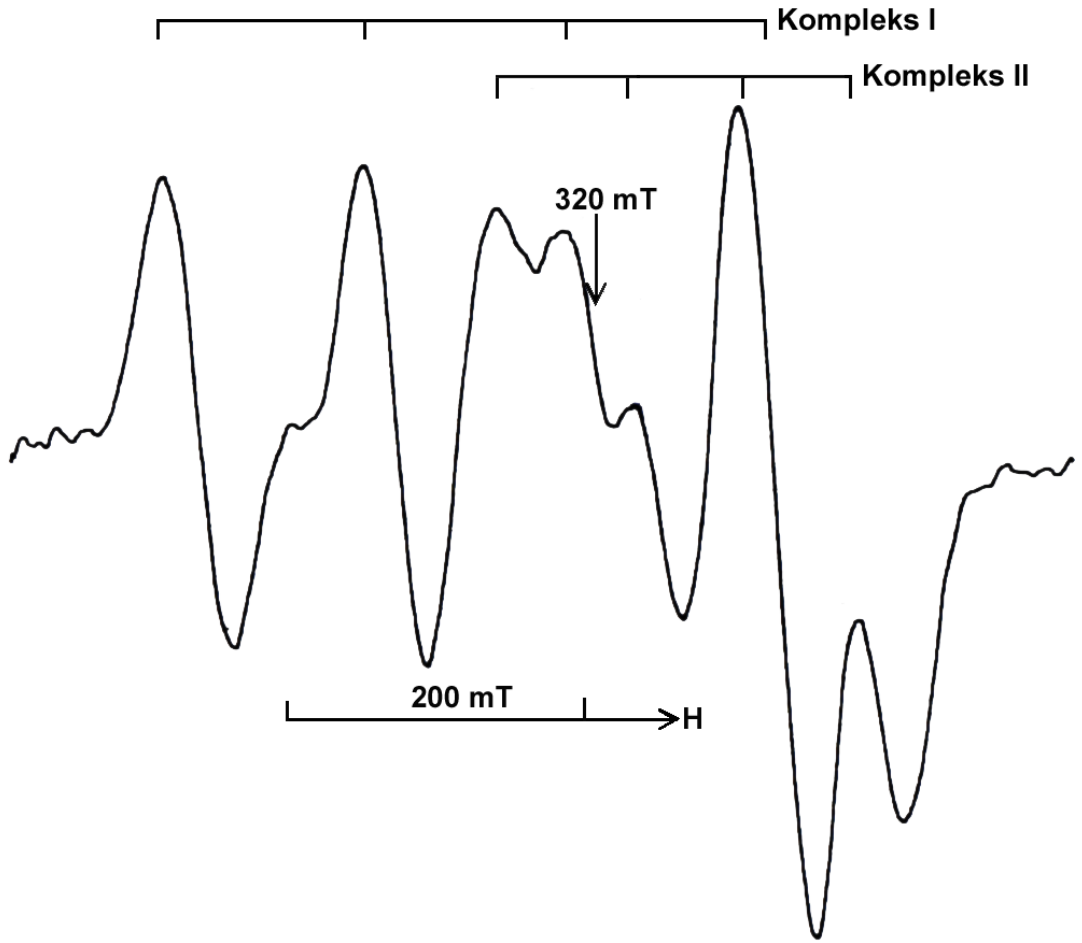
$$\Psi_{\text{kompleks I}} = (0.918)^{1/2} [0.983 d_{x^2-y^2} + 0.183 d_{z^2}] \quad (4.4)$$

$$\Psi_{\text{kompleks II}} = (0.933)^{1/2} [0.976 d_{x^2-y^2} + 0.218 d_{z^2}] \quad (4.5)$$

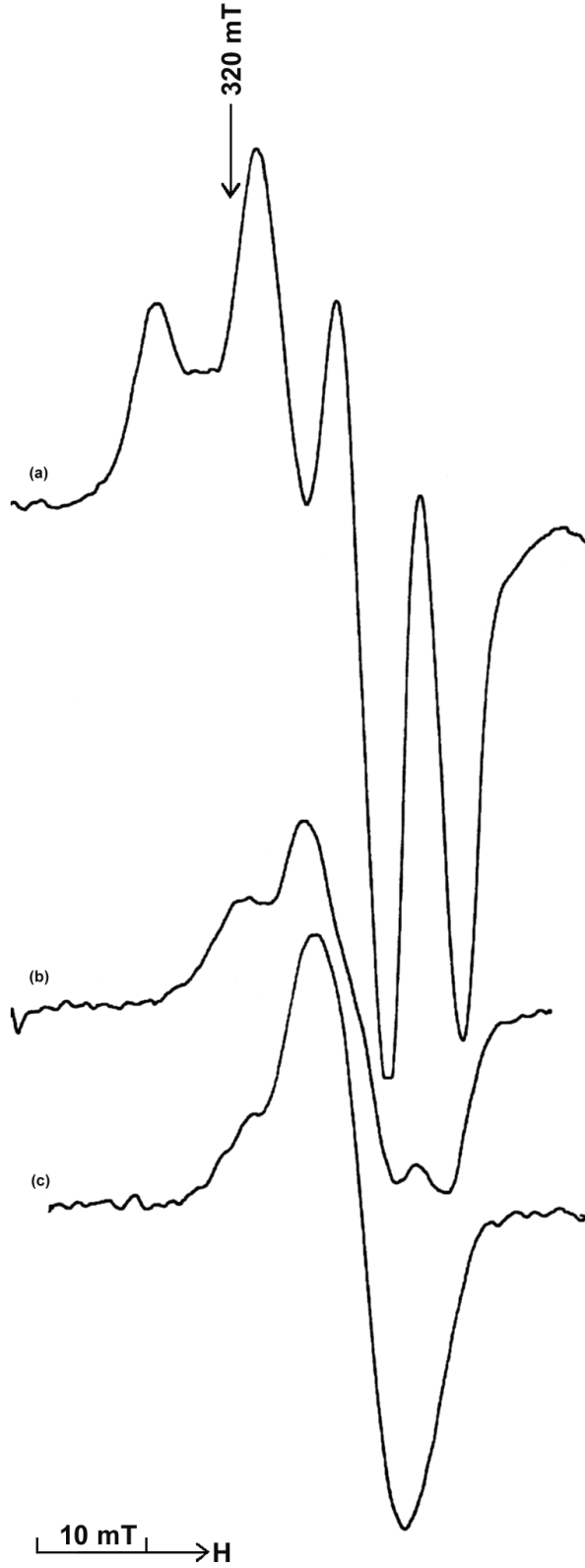
Birinci kompleks için kovalentlik parametresi $\alpha'^2 (0.918)$ çiftlenmemiş elektronun zamanın % 8.2 sini ligant orbitallerinde, geri kalan zamanını da Cu ın d orbitallerinde geçirdiğini göstermektedir. Bu nedenle, kompleks I ve II de elektron zamanının % 91.8 ve % 93.3 ünü $d_{x^2-y^2}$ orbitallerinde harcamaktadır. Cu^{2+} iyonlarının farklı örgülerde görülen taban durum dalga fonksiyonu parametreleri Çizelge 4.27 de verilmektedir.



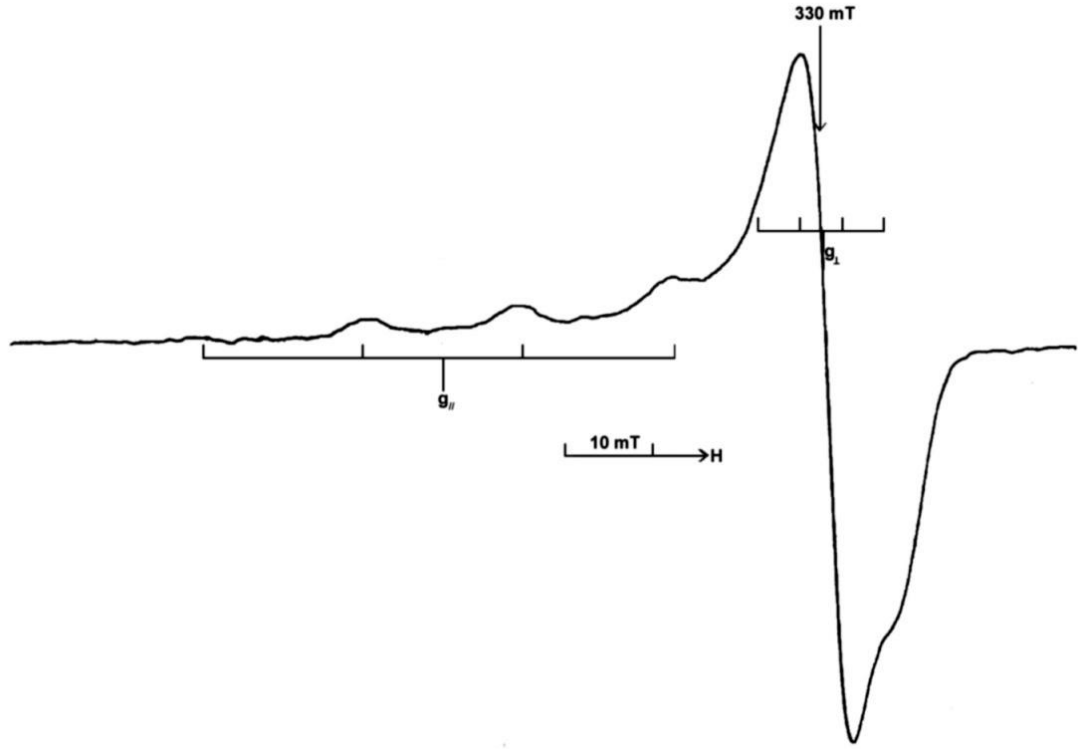
Şekil 4.60. Cu^{2+} katkılı $[\text{Cd}(\text{His})_2(\text{Sac})_2]$ tek kristalinin EPR spektrumuna ait çizgi konumlarının birbirine dik üç düzlemde yönelime bağlı değişimleri.



Şekil 4.61. Cu^{2+} katkılı $[\text{Cd}(\text{His})_2(\text{Sac})_2]$ tek kristalinin manyetik alan ca^* düzleminde a^* eksenine 40° açısı yaptığı durumdaki EPR spektrumu.



Şekil 4.62. Cu^{2+} katkılı $[\text{Cd}(\text{His})_2(\text{Sac})_2]$ tek kristalinin manyetik alan $a*b$ düzleminde b eksenine a) 110° , b) 90° ve c) 80° açı yaptığı durumdaki EPR spektrumları.



Şekil 4.63. Cu^{2+} katkılı $[\text{Cd}(\text{His})_2(\text{Sac})_2]$ bileşiğinin oda sıcaklığındaki EPR spektrumu.

Çizelge 4.26. Cu^{2+} katkılı $[\text{Cd}(\text{His})_2(\text{Sac})_2]$ tek kristali için g ve A tensörlerinin esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri ($\Delta g = \pm 0.05$ ve $\Delta A = \pm 0.05$ mT).

Pamanyetik merkez	g	Yön kosinüsleri			Aşırıinceyapı A (mT)	Yön kosinüsleri		
		a^*	b	c		a^*	b	c
I	$g_{xx} = 2.082$	0.666	0.504	-0.549	$A_{xx} = 7.62$	0.706	0.498	-0.503
	$g_{yy} = 2.048$	-0.158	0.797	0.591	$A_{yy} = 3.00$	-0.100	0.773	0.625
	$g_{zz} = 2.262$	0.736	-0.330	0.590	$A_{zz} = 19.03$	0.700	-0.390	0.596
II	$g_{xx} = 2.080$	0.690	-0.536	0.484	$A_{xx} = 8.37$	0.918	0.366	0.147
	$g_{yy} = 2.036$	0.627	0.777	-0.033	$A_{yy} = 4.18$	-0.298	0.887	-0.350
	$g_{zz} = 2.261$	-0.359	0.327	0.874	$A_{zz} = 18.50$	-0.259	0.279	0.924

Çizelge 4.27. Farklı çevrelerde gözlenen Cu^{2+} taban durum dalga fonksiyonunun parametereleri. κ Fermi temas terimidir.

Kompleks	T (K)	Site	κ	α'^2	α	β
$[\text{Cd}(\text{His})_2(\text{Sac})_2]$: Kompleks I	300		0.388	0.918	0.983	0.183
$[\text{Cd}(\text{His})_2(\text{Sac})_2]$: Kompleks II	300		0.368	0.933	0.976	0.218
$[\text{Zn}(\text{sac})_2(\text{py})_2]^{\text{a}}$	300		0.322	0.895	0.985	0.175
$[\text{Ni}(\text{Nic})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{sac})_2^{\text{b}}$	300			0.859	0.989	0.146
$\text{CdK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}^{\text{c}}$	77		0.315	0.769	0.996	0.084
$\text{Cd}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}^{\text{d}}$	113		0.365	0.866	0.982	0.190
$[\text{Co}(\text{ina})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{sac})_2 \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}^{\text{e}}$	300	I	0.720	0.531	0.981	0.195
		II	0.657	0.580	0.969	0.247
$\text{CdK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}^{\text{f}}$	77		0.315	0.769	0.996	0.077
$[\text{Cd}(\text{nic})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{sac})_2^{\text{g}}$	300	I	0.274	0.949	0.977	0.214
	300	II	0.296	0.949	0.980	0.198

^a(Kripal ve Misra, 2003); ^b(Yerli ve ark., 2006); ^c(Satyanarayana, 1986); ^d(Rao ve Narayana, 1981); ^e(Narasimhulu ve ark., 2000); ^f(Baran, 2005); ^g(Bozkurt ve Karabulut, 2009) dan alınmıştır.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Tüm bileşiklerin IR spektrumlarında histamine ait titreşim piklerinin işaretlemeleri yapılmıştır. Histaminin özellikle karakteristik titreşim frekans değerlerinde aşağı ve yukarı frekans bölgelerine kaymalar görülmüştür. Titreşim frekanslarındaki bu değişimler histaminin metal atomlarına primer amin ve imidazol halkasına ait azot atomları üzerinden bağlanan çift dişli bir ligant olduğunu göstermektedir. Histaminin, Cu(II), Ni(II) ve Cd(II) geçiş metalleri ile hazırlanan mono ve dinükleer bileşiklerinin IR spektrumları, bileşiklerde tetraşiyanonikelat anyonlarının D_{4h} ve D_{2h} yerel simetrilerine sahip olacak şekilde davrandığını göstermektedir. Başka bir deyişle, tetraşiyanonikelat anyonları Cu(II) bileşiğinde serbest (D_{4h}), Ni(II) bileşiğinde *trans* C≡N grupları üzerinden bağlanarak köprü (D_{2h}), Cd(II) bileşiğinde ise dört C≡N grubu üzerinden bağlanarak köprü (D_{4h}) ligant görevi görmektedir. Bu nedenle, histaminin toz olarak elde edilen Ni(II) bileşiği için $[\text{Ni}(\text{His})_2\text{Ni}(\text{CN})_4]_n$ kapalı formülüne sahip bir boyutlu polimer bir yapı, Cd(II) bileşiği için ise $[\text{Cd}(\text{His})\text{Ni}(\text{CN})_4]_n$ formülü ile verilen Hoffman tipi kompleks yapı önerilmiştir. $[\text{Cd}(\text{His})\text{Ni}(\text{CN})_4]_n$ yapısında Cd-Ni(CN)₄ grubu iki boyutta tabakalı bir yapı oluşturmaktadır. Tabakalı yapılar birbirine histaminin imidazol halkası ve alifatik NH grubu üzerinden bağlanarak üç boyutlu bir yapı oluşturmaktadır. Bu yapıda histamin yeni bir bağlanma modu olan köprü ligant durumundadır. Histaminin Cu(II), Cd(II), Zn(II) ve Co(II) ile hazırlanan oksalatlı bileşiklerinin IR spektrumunda karbonil (C=O) grubuna ait dört karakteristik gerilme titreşimi görülmektedir. Bu durum oksalat anyonunun metal iyonlarına çift dişli olarak bağlandığını (C_{2v}) göstermektedir. Elementel analiz ve X-ışını kırınımı sonuçları da göz önüne alınarak histaminin toz olarak elde edilen oksalatlı bileşikleri için $[\text{Cd}(\text{His})(\text{Ox})(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Zn}(\text{His})(\text{Ox})(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Zn}(\text{His})(\text{Ox})] \cdot (\text{H}_2\text{O})$, $[\text{Co}(\text{His})(\text{Ox})(\text{H}_2\text{O})]$ kapalı formüllerine sahip moleküler yapılar önerilmiştir. Bu bileşiklerde, Cd(II) iyonu oktahedral, Co(II) iyonu ise karepiramit koordinasyon çevresine sahiptir. Zn(II) bileşiği için su molekülünün bağlı ya da serbest olma durumuna göre tetrahedral ya da karepiramit koordinasyon geometrilerinin ikisi de mümkün görünmektedir. Ancak, diğer bileşiklerin IR spektrumları ile karşılaştırma yapıldığında su molekülünün koordine olduğu karepiramit yapının daha olasılıklı olduğu söylenebilir. Histaminin sakkarinle ile hazırlanan Ni(II) ve Cd(II) bileşiklerinde sakkarinin titreşimsel incelemesi benzen

halkası ile karbonil ve sülfonil gruplarını içeren karakteristik titreşim frekansları göz önüne alınarak yapılmıştır.

X-ışını kırınım çalışmaları, histaminin tek kristal $[\text{Cu}(\text{His})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]$, $[\text{Cu}(\text{His})(\text{Ox})(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Ni}(\text{His})_2(\text{Sac})_2]$ ve $[\text{Cd}(\text{His})_2(\text{Sac})_2]$ bileşiklerinde çift dişli bir ligant olarak davrandığını, *syn-clinal* yan zincir konformasyonuna ve $\text{N}^\tau - \text{H}$ tautomerisine sahip olduğunu göstermektedir. Bu tautomerik form, histaminin katihal bileşiklerinde şu ana kadar görülen tek tautomerik formdur. Histamin $[\text{Cu}(\text{His})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]$ bileşiğinde orta ve zayıf şiddette hidrojen bağı, $\text{C}-\text{H} \cdots \pi$ ve $\text{kasyon} \cdots \pi$ gibi kovalent olmayan etkileşimlere katılarak bileşiğe supramoleküler bir yapı özelliği kazandırmaktadır. Supramoleküler ağ, Wells notasyonunda (4,4), Schläfli notasyonunda ($4^{12.6^6}$) ağına karşılık gelmektedir. Kristal paketlenmesi hidrojen bağları ile sağlanan $[\text{Cd}(\text{His})_2(\text{Sac})_2]$ bileşiği ise ($4^4.6^4$) tipinde bir supramoleküler ağ yapısına sahiptir.

EPR çalışmaları, histaminin Cu^{2+} katkılandırılmış toz $[\text{Cd}(\text{His})\text{Ni}(\text{CN})_4]_n$, $[\text{Zn}(\text{His})(\text{Ox})(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Cd}(\text{His})(\text{Ox})(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşikleriyle toz $[\text{Cu}(\text{His})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]$ bileşiğinde eşlenmemiş elektronun baskın olarak $d_{x^2-y^2}$ taban enerji durumunda bulunduğunu ve paramanyetik merkezin eksensel simetriye sahip olduğunu göstermektedir. $[\text{Cu}(\text{His})(\text{Ox})(\text{H}_2\text{O})]$ tek kristalinin EPR spektrumlarında aşırı anizotropi nedeniyle Cu^{2+} iyonunun karakteristik çizgileri üst üste binmektedir. Tek kristalinin manyetik alandaki yönelimine karşı spektrumdaki çizgi konumlarının açisal değişimi g^2 değerleri göz önüne alınarak incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, Cu^{2+} iyonu için iki kompleks merkezin bulunduğunu ve kompleks merkezlerde eşlenmemiş elektronun baskın olarak $d_{x^2-y^2}$ taban durumunda bulunduğunu göstermektedir.

DFT ve HF teori düzeylerinde gerçekleştirilen hesaplamalı çalışmalar, IR çalışmaları sonucu toz bileşikler için önerilen $[\text{Cd}(\text{His})(\text{Ox})(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Zn}(\text{His})(\text{Ox})(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Zn}(\text{His})(\text{Ox})] \cdot (\text{H}_2\text{O})$, $[\text{Co}(\text{His})(\text{Ox})(\text{H}_2\text{O})]$ formüllerinin tutarlı olduğunu göstermektedir. Bu bileşikler için elde edilen optimize geometriler, histamin ve oksalatın ligant içi bağ uzunlukları ve bağ açıları deneysel değerlere oldukça yakındır. Her bir optimize geometriye karşılık hesaplanan titreşim frekans değerlerinin deneysel titreşim frekanslarına karşı çizilen grafikleri %99 luk bir uyum katsayısı vermektedir. Dolayısıyla, $\text{Cd}(\text{II})$, $\text{Zn}(\text{II})$ ve $\text{Co}(\text{II})$

bileşikleri için öngörülen yapıların uygunluğu hesaplamalı-deneysel yöntem karşılaştırması yapılarak desteklenmiştir.

5.2. Öneriler

Histaminde ortamın pH değerine bağlı olarak ortaya çıkan farklı tautomerik form, konformasyon ve protonasyon durumlarının farklı biyolojik aktivitelere sahip olduğu bilinmektedir. Bu nedenle, pH kontrollü ortamlarda farklı yapısal özelliklere sahip histamin bileşikleri sentezlenebilir. Örneğin, histaminin iyonik türlerine ait yapısal çalışmalar için çeşitli bileşiklerle tuzları hazırlanabilir.

Histaminin vücuttaki aktivitesi H1, H2, H3 ve H4 reseptörleri aracılığıyla olmaktadır. Histamin ya da histamin türevlerinin reseptör ilişkisi üzerine yapılacak olan yapısal çalışmalar histamin aktivitesinin anlaşılmasında faydalı olacaktır.

Histaminik aktivitenin anlaşılması anti-histaminik aktivitenin de anlaşılmasını gerektirmektedir. Bu nedenle, yoğun olarak kullanılan anti-histaminik ilaçların etken maddeleri ile bileşikler sentezlenip farklı yapısal davranışlar incelenebilir.

Histamin gibi biyojenik aminler ailesine ait olan serotonin, tiramin, dopamin, ve adrenalin üzerine yapısal ve spektroskopik çalışmalar oldukça azdır. Yapılacak olan çalışmalar ile bu maddelerin katılmış olduğu kompleks reaksiyonlar ve bu reaksiyonlardaki işlevleri hakkında ayrıntılı bilgiler elde edilebilir.

Bu çalışmada, elde edilen bileşiklerin yapısal ve manyetik özellikleri, Kırmızı-Altı (IR) Spektroskopisi, Elektron Paramanyetik Rezonans Spektroskopisi (EPR), X-ışını Kırınımı (XRD) ve hesaplamalı yöntemlerle incelenmiştir. Bu yöntemlere ilave olarak yapılacak olan Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) ve Morötesi-Görünür Bölge (UV-Vis) Spektroskopi çalışmaları kompleksleşme, tautomeri ve optik özellikler üzerine ilave bilgiler verecektir.

6. KAYNAKLAR

- Akhriff, Y., Server-Carrió, J., Sancho, A., García-Lozano, J., Escrivá, E., Folgado, Soto, L., 1999. Synthesis, Crystal Structure, and Magnetic Properties of Oxalato-Copper(II) Complexes with 3,3-Bis(2-imidazolyl)propionic Acid, an Imidazole-Carboxylate Polyfunctional Ligand: From Mononuclear Entities to Ladder-Like Chains. *Inorganic Chemistry*, 38, 1174-1185.
- Apaydın, F., 1991. *Manyetik Rezonans "Temel İlkeler Deney düzenekleri Ölçme Yöntemleri"*. Hacettepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Ders Kitapları, No: 3, Ankara.
- Atherton N.M., 1973. *Electron Spin Resonance: Theory and Applications*. John-Wiley & Sons, New York.
- Atkins, P., Friedman, R., 2005. *Molecular Quantum Mechanics*. Oxford University Press Inc., New York.
- Bachert, C., 1998. Histamine—a major role in allergy? *Clinical and Experimental Allergy*, 28, 15-19.
- Banwell, C.N., 1983. *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*, 3rd edition, Mc Graw-Hill, London.
- Baran, E.J., 2005. The saccharinate anion: a versatile and fascinating ligand in coordination chemistry. *Química Nova*, 28, 326-328.
- Bernstein, J., Davis, R.E., Shimoni, L., Chang, N.-L., 1995. Patterns in Hydrogen Bonding: Functionality and Graph Set Analysis in Crystals. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 34, 1555-1573.
- Berthon G, Kayali A., 1982. Histamine as a ligand in blood plasma. Part 5. Computer simulated distribution of metal histamine complexes in normal blood plasma and discussion of the implications of a possible role of zinc and copper in histamine catabolism. *Agents and Actions*, 12, 398-407.
- Berthon, G., Varsamidis, A., Blaquiere, C., Rigal, D., 1987. Histamine as a ligand in blood plasma. Part 7. Malate, malonate, maleate and tartrate as adjuvants of zinc to favour histamine tissue diffusion through mixed-ligand coordination. *In vitro* tests on lymphocyte proliferation, *Agents and Actions*, 22, 231-247.
- Boeyens, J.C.A., 1978. The conformations of six-membered rings. *Journal of Crystal and Molecular Structure*, 8, 317-320.

- Bonnet, J.J., Ibers, J.A., 1973. Structure of Histamine. *Journal of the American Chemical Society*, 95, 4829-4833.
- Borrow, G.M., 1962. *Molecular Spectroscopy*, Mc Graw-Hill, London.
- Bozkurt, E., Karabulut, B., 2009. An EPR study of Cu^{2+} doped diaquabis(nicotinamide)bis(o-sulfobenzimidato-N)-cadmium(II) single crystals. *Spectrochimica Acta Part A*, 73, 871-874.
- Bulut, İ., Uçar, İ., Karabulut, B., Bulut, A., 2007. Synthesis, structure, spectroscopic and electrochemical properties of bis(histamine-saccharinate) copper(II) complex. *Journal of Molecular Structure*, 834–836, 276–283.
- Byrn, S.R., Graber, C.W., and Midland, S.L., 1976. Comparison of the solid and solution conformations of methapyriline, tripeleennamine, diphenhydramine, histamine, and choline. The infrared-x-ray method for determination of solution conformations. *The Journal of Organic Chemistry*, 41, 2283-2288.
- Carrington, A., McLachan, A.D., 1969. *Introduction to Magnetic Resonance with Applications to Chemistry and Chemical Physics*. Chapman & Hall, London.
- Castan, P., Deguenon, D., Dahan, F., 1991. Structure Determination of a Copper-Histamine Croconate Complex, $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_5)(\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_3)(\text{OH}_2)]\cdot\text{H}_2\text{O}$. *Acta Crystallographica*, C47, 2656-2658.
- Castillo, O., Luque, A., Julve, M., Lloret, F., Román, P., 2001a. One-dimensional oxalato-bridged copper(II) complexes with 3-hydroxypyridine and 2-amino-4-methylpyridine. *Inorganica Chimica Acta*, 315, 9-17.
- Castillo, O., Luque, A., Román, P., 2001b. Synthesis, Chemical Characterization and crystal structure of the (oxalato-O, O')bis(1, 10-phenanthroline) copper(II)pentahydrate. *Journal of Molecular Structure*, 570, 181-188.
- Casy, A.F., Ison, R.R., Norman, S.H., 1970. The conformation of histamine in solution: ^1H nuclear magnetic resonance study. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 20, 1343-1344.
- Choi, J-H., Oh, I-G., Suzuki, T., Kaizaki, S., 2004. Crystal structure and spectroscopic properties of oxalato (1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane) chromium(III) perchloride. *Journal of Molecular Structure*, 694, 39-44.
- Collado, J. A., Ramírez, F. J., 1999. Infrared and Raman Spectra of Histamine- NH_4 and Histamine- Nd_4 Monohydrochlorides. *Journal of Raman Spectroscopy*, 30, 391-397.

- Collado, J. A., Tuñón., I, Silla, E., Ramírez, F. J., 2000. Vibrational Dynamics of Histamine Monocation in Solution: an Experimental (FT-IR, FT-Raman) and Theoretical (SCRF-DFT) Study. *Journal of Physical Chemistry A*, 104, 2120-2131.
- Cooper, D.G., Vong, R.C., Durant, G.J., Ganellin, C.R., 1990. *Comprehensive Medicinal Chemistry*, Pergamon Press, Oxford.
- D'Antonio, M. C., Palacios, D., Coggiola, L., Baran, E. J., 2007. Vibrational and electronic spectra of synthetic moolootie. *Spectrochimica Acta Part A*, 68, 424-426.
- Dahan, F., 1976. The Crystal Structure of Bis(histamino)palladium Dichloride, $(\text{N}_3\text{C}_5\text{H}_9)_2\text{PdCl}_2$. *Acta Crystallographica*, B32, 2472-2475.
- Dennington II, R., Keith, T., Millam, J., 2007. *Gauss View*, Version 4.1.2, Semichem, Inc. Shawnee Mission, KS.
- Drożdżewski, P. M., Kordon, E., Roszak, S., 2004. Studies of Metal Isotope and Deuteration Effects in Vibrational Spectra of Palladium(II) Complex with Histamine. *International Journal of Quantum Chemistry*, 96, 355-364.
- Edwards, H.G.M., Farwell., D. W., Rose, S. J., Smith, D. N., 1991. Vibrational spectra of copper(II) oxalate dihydrate, $\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, and dipotassium bis-oxalato copper(II) tetrahydrate, $\text{K}_2\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. *Journal of Molecular Structure*, 249, 233-243.
- Etter, C.M., 1990. Encoding and Decoding Hydrogen-Bond Patterns of Organic Compounds. *Accounts of Chemical Research*, 23, 120-126.
- Faria, D. M., Yoshida, M. I., Pinherio, C. B., Guedes, K. J., Krambrock, K., Diniz, R., Oliveira, L. F. C., Machado, F. C., 2007. Preparation, crystal structures and spectroscopic characterization of oxalate copper(II) complexes containing the nitrogen ligands 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine and di(2-pyridyl)sulfide. *Polyhedron*, 26, 4525-4532.
- Farrugia, L.J., 1997. ORTEP-3 for Windows a version of ORTEP-3 with a Graphical User Interface (GUI). *Journal of Applied Crystallography*, 30, 565.
- Farrugia, L.J., 1999. WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography. *Journal of Applied Crystallography*, 32, 837-838.
- Fernelius, W.C., 1946. *Inorganic Synthesis*. Vol. II, McGraw-Hill, New York.
- Foresman, J.B., Frisch, A., 1996. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, Second 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., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R.E., Yazyev, O., Austin, A.J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J.W., Ayala, P.Y., Morokuma, K., Voth, G.A., Salvador, P., Dannenberg, J.J., Zakrzewski, V.G., Dapprich, S., Daniels, A.D., Strain, M.C., Farkas, O., Malick, D.K., Rabuck, A.D., Raghavachari, K., Foresman, J.B., Ortiz, J.V., Cui, Q., Baboul, A.G., Clifford, S., Cioslowski, J., Stefanov, B.B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Martin, R.L., Fox, D.J., Keith, T., Al-Laham, M.A., Peng, C.Y., Nanayakkara, A., Challacombe, M., Gill, P.M.W., Johnson, B., Chen, W., Wong, M.W., Gonzalez, C., Pople, J.A., 2004. *Gaussian 03W*, Revision E.01. Gaussian, Inc, Wallingford CT.
- Fujita, J., Nakamoto, K., Kobayashi, M., 1957. Infrared Spectra of Metallic Complexes. III. The Infrared Spectra of Metallic Oxalates. *Journal of Physical Chemistry*, 61, 1014-1015.
- Ganellin, C.R., Pepper, E.S., Port, G.N.J., Richards, W.G., 1973. Conformation of histamine derivatives. 1. Application of molecular orbital calculations and nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Journal of Medicinal Chemistry*, 16, 610-616.
- Giacovazzo, C., Monaco, H.L., Artioli, G., Viterbo, D., Ferraris, G., Gilli, G., Zanotti, G., Catti, M., 2002. *Fundamentals of Crystallography*. 2nd Edition, Oxford University Press, 848 p, Oxford, UK.
- Główka, M.L., Galdecki, Z., Kazimierczak, W., Maśliński, C., 1980. Structure of the 1:1 Complex of Histamine with Copper(II) Chloride. *Acta Crystallographica*, B36, 2148-2150.
- Godfrey, P.D., Brown, R.D., 1998. Proportions of Species Observed in Jet Spectroscopy—Vibrational Energy Effects: Histamine Tautomers and Conformers. *Journal of the American Chemical Society*, 120, 10724-10732.
- Ham, N.S., Casy, A.F., Ison, R.R., 1973. Solution conformations of histamine and some related derivatives. *Journal of Medicinal Chemistry*, 16, 470-475.

- Harriman, J.E, 1978. *The Theoretical Foundations of Electron Spin Resonance*. Acedemic Press Inc., 412p.
- Heren, Z., Paşaoğlu, H., Kaştaş, G., Akdağ, K., 2008. Synthesis, Spektrothermal and Structural Characterization of Saccharinato bis(tris-hydroxymethylaminomethane) zinc(II)saccharinate Complex, [Zn(sac)(tham)₂](sac). *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 634, 1933-1936.
- Hodgson, M.C., Brothers, J., Clark, G.R., Ware, D.C., 2008. Synthetic routes to mixed-ligand cobalt(III) dithiocarbamato complexes containing imidazole, amine and pyridine donors and the X-ray crystal structure of a cobalt(III) bis(dithiocarbamato) histamine complex. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 102, 789-797.
- Ito, K., Bernstein, H. J., 1956. The Vibrational Spectra of The Formate, Acetate, and Oxalate Ions. *Canadian Journal of Chemistry*, 34, 170-178.
- İlker, İ., Yeşilel, O.Z., Günay, G., Büyükgüngör, O., 2009. Dinuclear and polynuclear silver(I) saccharinate complexes with 1,3-diaminopropane and *N*-methylethylenediamine constructed from Ag...C interactions. *Journal of Organometallic Chemistry*, 694, 4178-4184.
- Karabulut, B., Tapramaz, R., 1999. EPR study of gamma irradiated arsanilic acid single crystal. *Radiation Physics and Chemistry*, 55, 331-335.
- Kaştaş, G., 2004. Geçiş Metal İyonları İle Hazırlanan Tetraşiyanonikelli Bileşiklerin Spektroskopik ve Kristalografik Yöntemlerle İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 100 s.
- Kazimierczak, W., Maslinski, C., 1974. Histamine release from mast cells by compound 48/80. The membrane action of zinc. *Agents and Actions* 4, 320-323.
- Kovalainen, J.T., Christiaans, J.A.M., Poso, A., Vepsäläinen, J., Laatikainen, R., Gynther, J., 1999. ¹H NMR study on putative intramolecular hydrogen bonding for histamine H3-receptor agonists. *Tetrahedron Letters*, 40, 2425-2428.
- Kripal, R., Misra, S., 2003. ESR of Cu²⁺ doped cadmium (II) formate dihydrate. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 65, 939-948.

- Kripal, R., Singh, D.K., 2007. ESR and optical study of Cu^{2+} doped calcium malonate dihydrate. *Spectrochimica Acta Part A*, 67, 815-823.
- Macrae, C.F., Edgington, P.R., McCabe, P., Pidcock, E., Shields, G.P., Taylor, R., Towler, M., Van De Streek, J., 2006. Mercury: Visualization and analysis of crystal structures. *Journal of Applied Crystallography*, 39, 453-457.
- Marone, G., Findlay, S.R., Lichtenstein, L.M., 1981. Modulation of histamine release from human basophils in vitro by physiological concentrations of zinc, *Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics*, 217, 292-298.
- Materazzi, S., Curini, R., Gentili, A., D'Ascenzo, G., 1997. TG-FTIR, DSC and ESCA characterization of histamine complexes with transition metal ions. *Thermochimica Acta*, 307, 45-50.
- Merrick, J.P., Moran, D., Radom, L., 2007. An Evaluation of Harmonic Vibrational Frequency Scale Factors. *The Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 111, No. 45, 11683-11700.
- Morton J.R., 1964. *Electron Spin Resonance of Oriented Radicals*. Chemical Reviews, 64, 453-471.
- Morton, J.R. ve Preston, K.F., 1983. EPR Spectroscopy of Single Crystals Using a Two-Circle Goniometer. *Journal of Magnetic Resonance*, 52, 457-474.
- Nakamoto, K., 1978. *Infrared And Raman Spectra of Inorganic And Coordination Compounds*, 4th edition, John Willey And Sons, New York.
- Narasimhulu, K.V., Sunandana, C.S., Rao, J.L., 2000. Electron paramagnetic resonance studies of Cu^{2+} ions in $\text{KZnClSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: an observation of Jahn–Teller distortion. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 61, 1209-1215.
- Naumov, P., Jovanovski, G., 2001. An Update to the Combined Vibrational-Diffraction Experimental and Theoretical Studies of Small Biologically Important Cyclic Imides: Reference to Saccharin. *Current Organic Chemistry*, 5, 1059-1077.
- Padiyan, D.P., Muthukrishnan, C., Murugesan, R., 2000. EPR of Cu(II) in sarcosine cadmium chloride: probe into dopant site-symmetry and copper–sarcosine interaction. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 222, 251-256.

- Paharová, J., Černák, J., Boča, R., Žák, Z., 2003. Preparation, structure and magnetic properties of two tetracyanonickellates: one-dimensional $\text{Ni}(\text{dien})(\text{mea})\text{Ni}(\text{CN})_4$ and ionic $[\text{Ni}(\text{aepn})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$. *Inorganica Chimica Acta*, 346, 25-31.
- Prout, K., Critchley, S.R., Ganellin, C.R., 1974. 2-(4-Imidazolyl)ethylammonium bromide (histamine monohydrobromide) *Acta Crystallographica*, B30, 2884-2886.
- Raczyńska, E.D., Darowska, M., Rudka, T., Makowski, M., 2001. Tautomerism of neutral and monoprotonated histamine-a comparison of semi-empirical and *ab initio* quantum mechanical predictions for 'essential' and 'scorpio' conformations. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 14, 770-777.
- Ramírez, F. J., Tuñon, I., Collado, J. A., Silla, E., 2003. Structural and Vibrational Study of the Tautomerism of Histamine Free-Base in Solution. *Journal of American Chemical Society*, 125, 2328-2340.
- Rao, B., Narayana, M., 1981. A Quantitative Estimation of the Admixture in the Ground State Wave Function of Cu^{2+} in Low-Symmetry Crystal Fields. *Physica Status Solidi B*, 106, 601-606.
- Rao, G.N and Murty, C.S.R., 1981. Thermal Decomposition of Mixed Ligand Complexes of Manganese(II), Copper(II), Zinc(II) and Cadmium(II) Containing *N*-(2-Hydroxyethyl)-ethylenediamine and Oxalate. *Thermochimica Acta*, 48, 375-381.
- Reynolds, W.F., Tzeng, C.W., 1977. Determination of the preferred tautomeric form of histamine by ^{13}C nmr spectroscopy. *Canadian Journal of Biochemistry*, 55, 576-578
- Satyanarayana, N., 1986. EPR studies of Cu^{2+} ion in $\text{CdK}_2(\text{SO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ single crystals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 47, 55-58.
- Schwartz, J.C., Arrang, J.M., Garbarg, M., Pollard, H., Ruat, M., 1991. Histaminergic Transmission in the Mammalian Brain. *Physiological Reviews*, 71, 1-52.
- Sheldrick, G.M., 1997. SHLEXS-97 and SHELXL-97. Programs for Crystal Structure Analysis, University of Göttingen, Germany.
- Solomons, T.W.G., Fryhle, C.B., 1999. *Organic Chemistry*. 7th edition, John Willey And Sons, 1232p.

- Steed, J.W., Turner, D.R., Wallace, K.J., 2007. *Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry*. John Willey And Sons, England, 320p.
- Stephen R.B., Constance W.G., Sharon L.M., 1976. Comparison of the solid and solution conformations of methapyriline, tripeleennamine, diphenhydramine, histamine, and choline. The infrared-x-ray method for determination of solution conformations. *The Journal of Organic Chemistry*, 41, 2283-2288.
- Stout, G.H. ve Jensen, L.H., 1989. *X-ray Structure Determination*. John Willey and Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 453 p.
- Tabner, B.J., 1976. *Electron Spin Resonance (ESR) Spectroscopy* (Editörler: Straughan, B. F and Walkers, S). Chapman and Hall, London, 209p.
- Torreggiani, A., Esposti, A. D., Tamba, M., Marconi, G., Fini, G., 2006. Experimental and theoretical Raman investigation on interactions of Cu(II) with histamine. *Journal of Raman Spectroscopy*, 37, 297-298.
- Torreggiani, A., Tamba, M., Bonora, S., Fini, G., 2003. Raman and IR Study on Copper Binding of Histamine. *Biopolymers (Biospectroscopy)*, 72, 290-298.
- Tyagi, S., Singh, S. M., Gencaslan, S., Sheldrick, W. S. and Singh, P., 2002. Metal-5-Fluorouracil-Histamine Complexes: Solution, Structural, And Antitumour Studies. *Metal Based Drugs*, 8, 337-345.
- Uçar, İ., 2008. Polymeric nickel(II) squarate complexes with imidazole derivatives: syntheses, crystal structures, spectroscopic and voltammetric studies. *Journal of Coordination Chemistry*, 61, 2590-2600.
- Vogelsanger, B., Godfrey, P.D., Brown, R.D., 1991. Rotational spectra of biomolecules: histamine. *Journal of the American Chemical Society*, 113, 7864-7869.
- Wasylishen, R.E., Tomlinson, G., 1977. Applications of long-range ^{13}C ,H nuclear spin-spin coupling constants in the study of imidazole tautomerism in L-histidine, histamine, and related compounds, *Canadian Journal of Biochemistry*, 55, 579-582.
- Wells, A.F., 1977. *Three-Dimensional Nets and Polyhedra*. John-Wiley&Sons, Inc., New York, NY, USA.
- Wertz, J.E., Bolton, J. R., 1972. *Electron Spin Resonance Elementary Theory and Practical Applications*. Mc-Graw-Hill, New York.

- Wilson, E.B., Decius., J.C., 1955. *Molecular Vibrations The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*, McGraw-Hill, New York.
- Wojtczak, A., Jaskólski, M., 1989. Structure of Histaminium Tetraaquadisulfatomanganate(II) Monohydrate. *Acta Crystallographica*, C45, 30-33.
- Wojtczak, A., Jaskólski, M., Kosturkiewicz, Z., 1983. Bis[5-(2-ammonioethyl)imidazole- N^3]tetrakis(isothiocyanato)nickel(II), $[\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_3)_2(\text{NCS})_4]$. *Acta Crystallographica*, C39, 545-547.
- Wojtczak, A., Jaskólski, M., Kosturkiewicz, Z., 1985. ab,cf-Bis[4-(2-aminoethyl)imidazole- N^3, N^8]-de-bis(isothiocyanato)nickel(II). *Acta Crystallographica*, C41, 1752-1755.
- Wojtczak, A., Jaskólski, M., Kosturkiewicz, Z., 1987. Structure of *catena*-Bis[4-(2-aminoethyl)imidazole- N^3, N^8]- μ -chloro-copper(II) Chloride Dihydrate. *Acta Crystallographica*, C43, 645-648.
- Wojtczak, A., Kosturkiewicz, Z., Surdykowski, A., 1990. Structure of Carbonatobis(histamine)cobalt(III) Chloride Monohydrate. *Acta Crystallographica*, C46, 578-581.
- Xia, S-Q., Hu, S-M., Dai, J-C., Wu, X-T., Fu, Z-Y., Zhang, J-J., Du, W-X., 2004. Syntheses and structures of 1D, 2D, 3D cadmium(II) coordination polymers with oxalate and aromatic co-ligands. *Polyhedron*, 23, 1003-1009.
- Yerli, Y., Kazan, S., Yalçın, O., Aktaş, B., 2006. Electron paramagnetic resonance studies of Cu^{2+} ion in Tetraaqua-di(nicotinamide)Ni(II)-saccharinates single crystals. *Spectrochimica Acta Part A*, 64, 642-645.
- Yılmaz, V.T., Topçu, Y., Yılmaz, F., Thoene, C., 2001. Saccharin complexes of Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) and Hg(II) with ethanolamine and diethanolamine: synthesis, spectroscopic and thermal characteristics. Crystal structures of $[\text{Zn}(\text{ea})_2(\text{sac})_2]$ and $[\text{Cu}_2(\mu\text{-dea})_2(\text{sac})_2]$. *Polyhedron*, 3209-3217.

7. ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Gökhan KAŞTAŞ
 Doğum Yeri : Kavak/SAMSUN
 Doğum Tarihi : 12.09.1981
 Medeni Hali : Bekar
 Bildiği Yabancı Dil : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Namık Kemal Lisesi, Samsun, 1994-1997
 Lisans : Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, 1997-2001.
 Yüksek Lisans : Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, 2001-2004.
 Doktora : Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, 2004-2010.

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl :

Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,
 Araştırma Görevlisi, 05.10.2005-15.11.2010.

İletişim Bilgileri :

E-mail : gkastas@omu.edu.tr; kastasgokhan@hotmail.com.