



**GİRESUN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FİZİK ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**SCHİFF BAZI İÇEREN $C_{17}H_{22}N_3O_2(I)$ VE $C_{21}H_{28}BRN_3O(II)$
MOLEKÜLLERİNİN YAPISAL VE SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLERLE
İNCELENMESİ**

TUĞBA SARI

AĞUSTOS 2016

GİRESUN ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SCHİFF BAZI İÇEREN $C_{17}H_{22}N_3O_2(I)$ VE $C_{21}H_{28}BRN_3O(II)$
MOLEKÜLLERİNİN YAPISAL VE SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLERLE
İNCELENMESİ

TUĞBA SARI

AĞUSTOS 2016

Fen Bilimleri Enstitü Müdürünün onayı.

(Unvan – İsim)

.../.../...

Müdür

Bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak Fizik Anabilim Dalı standartlarına uygun olduğunu onaylarım.

(Unvan – İsim)

Anabilim Dalı Başkanı

Bu tezi okuduğumu ve Yüksek Lisans tezi olarak bütün gerekliliklerini yerine getirdiğini onaylarım.

(Unvan – İsim)

Danışman

Jüri Üyeleri

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

ÖZET

SCHIFF BAZI İÇEREN $C_{17}H_{22}N_3O_2$ (I) VE $C_{21}H_{28}BrFN_3O$ (II) MOLEKÜLLERİNİN YAPISAL VE SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ

SARI, Tuğba

Giresun Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. M. Serkan SOYLU

Ağustos 2016, 111 sayfa

Bu yüksek lisans tez çalışmasında, Schiff bazı olan $C_{17}H_{22}N_3O_2$ (I) ve $C_{21}H_{28}BrFN_3O$ (II) organik bileşiklerinin, tek kristal X-ışını yapı çözümü ve arıtımı, IR spektroskopisi ve kuramsal hesaplama yöntemleri kullanılarak incelenmiştir.

İncelenen kristaller, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Kimya Bölümünde sentezlenmiştir.

Belirtilen kristaller için kırınım verileri Aksaray Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Uygulama ve Araştırma Merkezinde bulunan Bruker AXS Difraktometresi ile toplanmıştır. Toplanan şiddet verilerinin analizi sonucunda kristallerin geometrik parametreleri ile molekül içi ve moleküller arası etkileşimleri elde edilmiştir.

DeneySEL olarak elde edilen sonuçların desteklenmesi için teorik hesaplamalarda Gaussian 03W paket programı kullanılmıştır. Moleküllere Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı ve Hartree-Fock Kuramı ile geometri optimizasyonu yapılarak moleküllerin titreşim frekansları hesaplanmıştır. Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı kullanılarak moleküllerin elektrostatik potansiyel haritaları ve öncü moleküler orbitalleri çizdirilmiştir.

Bu şekilde elde edilen teorik sonuçlar ile deneysel sonuçlar karşılaştırıldığında aralarında iyi bir uyum olduğu gözlenmiş ve ayrıntılı olarak tartışılmıştır.

Anahtar Kelimeler: X-ışını, Schiff Bazı, Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı, Hartree-Fock, Moleküler Modelleme



ABSTRACT

INVESTIGATING WITH STRUCTURE AND SPECTROSCOPIC METHODS
MOLECULES OF (I) $C_{17}H_{22}N_3O_2$ AND (II) $C_{21}H_{28}BrFN_3O$ OF WHICH CONTAIN
SCHIFF BASES

SARI, Tuğba

University of Giresun

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Physics, Master Thesis

Supervisor: Prof. Dr. M. Serkan SOYLU

August 2016, 111 Pages

In this MSc thesis, the structural and spectroscopic properties of the $C_{17}H_{22}N_3O_2$ (I) ve $C_{21}H_{28}BrFN_3O$ (II) organic complexes which have schiff base were investigated by single crystal X-ray Diffraction (XRD), Infrared Spectroscopy (IR) and theoretical calculation methods.

Investated crystals were synthesized in Ondokuz Mayıs University, Department of Chemistry. The diffraction data for the indicated crystals were collected by Bruker AXS diffractometer in the Scientific and Technological Research Center in Aksaray University. As a result of analysis of the collected intensity data, the geometric parameters, intramolecular and intermolecular interactions of these crystals are obtained.

The theoretical calculations in Gaussian 03W software package is used to support the results obtained experimentally. The geometry optimization and vibrational frequencies of the molecules was calculated by the help of DFT and HF methods. The electrostatic potential maps and frontier molecular orbitals are plotted by using Density Functional Theory.

Compared with the theoretical and the experimental results were obtained, the result is that a good fit and achieved results are discussed in detail.

Key Words: X-Ray Diffraction, Schiff Base, Density Functional Theory, Hartree-Fock, Molecular Modelling.



TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmam boyunca bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım, bilimsel manada bana birçok şey katan, karşılaştığım zorluklarda bana yol gösteren, her türlü destek ve imkânı sağlayan çok kıymetli danışman hocam Prof. Dr. M. Serkan SOYLU 'ya teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Çalışmam boyunca bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım, yol gösteren, her anlamda destek veren ve hiçbir zaman yardımını esirgemeyen hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Can ALAŞALVAR' a ve Araştırma Görevlisi Mehmet KABAER hocalarıma teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamdaki kristalleri sentezleyen On dokuz Mayıs Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyelerinden Doç. Dr. Erbil AĞAR' a, çalıştığım kristallerin X ışını verilerini toplayan Aksaray Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Öğretim Üyelerinden Doç. Dr. Nefise DİLEK hocalarıma teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmam boyunca sahip oldukları her türlü bilgiyi ve kaynağı benim ile paylaşıp yardımcı olan sevgili çalışma arkadaşlarım Nesrin AYDIN ve Zeynep GENÇAY' a teşekkürlerimi sunarım.

Yapmış olduğum çalışmayı okuyup bana yardım eden, destek veren, yanımda olan aynı zamanda lisans hayatım boyunca ve sonrasında da dostluğumuzu devam ettirdiğim sevgili arkadaşım Sadriye KOÇAK' a teşekkürlerimi sunarım.

Beni okutup bugünlere getiren her daim arkamda duran, aldığım kararlara destek veren, maddi ve manevi hiçbir desteği esirgemeyen başta annem ve babam olmak üzere bütün aileme sonsuz teşekkürlerimi bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	I
ABSTRACT.....	III
TEŞEKKÜR.....	V
İÇİNDEKİLER	VI
TABLolar DİZİNİ	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ	IX
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	XII
1. GİRİŞ	1
2. SCHİFF BAZLARININ GENEL ÖZELLİKLER	3
2.1 KRİSTAL YAPILAR	5
2.1.1. Kristal Sistemleri ve Bravais Örgüleri	8
2.1.2. Kristallerde Simetri	11
2.1.3. Kristal Düzlemleri ve Miller İndisleri.....	16
2.2. X-Işınlari ve X-Işınlari Kırınımı	17
2.2.1. X-Işınlari Oluşumu ve Özellikleri.....	17
2.2.2. Sürekli ve Karakteristik Spektrum	19
2.2.3. X-ışınlarının Kırınımı (Bragg Yasası)	21
2.3. X-ışınlarının Birim Hücreden Saçılması	26
2.3.1. Yansıma Şiddetini Etkileyen Faktörler	28
2.4. Kristal Yapı Analizi	32
2.4.1. Kristal Yapı Çözümü	32
2.4.2. Kristal Yapı Arıtımı	37
2.5. Kristal Yapının Doğruluk Derecesi.....	44
2.6. Molekül Titreşim Spektroskopisi.....	46
2.6.1. Molekül Titreşimleri ve Kırmızı Ötesi (İnfrared) Spektroskopisi	46
2.6.2. Moleküler Titreşimler	50
2.6.3. Molekül Gruplarının Titreşim Türleri.....	51
2.7. Hesapsal Kimya	54
2.7.1. Moleküler Mekanik Yöntemle Moleküler Modelleme	56
2.7.2. Kuantum Mekaniksel Yöntemlerle Moleküler Modelleme	56
2.7.3. Kuantum Mekaniksel Hareket Denklemi: Schrödinger Denklemi	56

2.7.4. Born-Oppenheimer Yaklaşımı	58
2.7.5. Dalga Fonksiyonu Yaklaşımları.....	59
2.7.6. Enerjiden Hesaplanan Özellikler.....	62
2.7.7. Moleküler Elektrostatik Potansiyel	66
3. MATERYALLER VE YÖNTEMLER.....	67
3.1.Kristallerin Sentezlenmesi	67
3. 2. Ölçüm Sistemleri	67
3. 2. 1. Bruker Smart Brezee Difraktometresi.....	67
3. 3. X-ışını Kırınımı Sistemleri ve Yapı Çözümleme Yöntemleri.....	67
3. 4. IR Ölçümleri	67
3. 5. Teorik Hesaplamalarda Kullanılan Yöntemler	68
3. 5. 1. Gaussian 03W Programı	68
3. 6. Çalışılan Moleküllerin Teorik Hesaplamaları.....	68
4. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	70
4.1. (E)-N-(3-(((2-hidroksi-6-metilfenil)imino)metil)pridine-2-il)pivalamid C ₁₇ H ₂₂ N ₃ O ₂ (I) Kristalinin sentezi	70
4.1.1. (E)-N-(3-(((2-hidroksi-6-metilfenil)imino)metil)pridine-2-il)pivalamid C ₁₇ H ₂₂ N ₃ O ₂ (I) Kristalinin X- ışını kırınımı Çalışmaları.....	70
4.1.2. (E)-N-(3-(((2-hidroksi-6-metilfenil)imino)metil)pridine-2-il)pivalamid C ₁₇ H ₂₂ N ₃ O ₂ (I) Kristalinin YFK ve HF Çalışmaları.....	75
4.1.3. (E)-N-(3-(((2-hidroksi-6-metilfenil)imino)metil)pridine-2-il)pivalamid C ₁₇ H ₂₂ N ₃ O ₂ (I) Kristalinin IR çalışmaları	82
4.2. N-(3-(((5-brom-4flor-2-metilfenil)imino)metil)pridine-2-il)pivalamid C ₁₈ H ₁₉ BrFN ₃ O (II) Kristalinin Sentezi	86
4.2.1. N-(3-(((5-brom-4flor-2-metilfenil)imino)metil)pridin-2-il)pivalamid C ₂₁ H ₂₈ BrFN ₃ O (II) Kristalinin X-Işını Kırınımı Çalışmaları.....	87
4.2.2. N-(3-(((5-brom-4flor-2-metilfenil)imino)metil)pridin-2-il)pivalamid C ₂₁ H ₂₈ BrFN ₃ O (II) Kristalinin YFK ve HF Çalışmaları	91
4.2.3 N-(3-(((5-brom-4flor-2-metilfenil)imino)metil)pridin-2-il)pivalamid C ₂₁ H ₂₈ BrFN ₃ O (II) Kristalinin IR Çalışmaları	97
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	101
KAYNAKLAR	104
ÖZGEÇMİŞ	112

TABLÖLAR DİZİNİ

TABLO

2. 1 Üç Boyutta Yedi Kristal Sistemi ve Bravais Örgüleri	10
2. 2 IR Bölgeleri	49
2. 3 Grup Frekansları[56,63]	50
4.1 C ₁₅ H ₁₃ BrFNO ₂ (I) bileşiğine ait kırınım ve yapı arıtım verileri	72
4.2 C ₁₇ H ₂₂ N ₃ O ₂ (I) bileşiğinin hidrojen bağı geometrisine ait ayrıntıları (Å,°)	75
4.3 C ₁₇ H ₂₁ N ₃ O (I) bileşiğinin deneysel ve hesaplanan seçilmiş bazı bağ uzunlukları (Å)	76
4.4 C ₁₇ H ₂₁ N ₃ O (I) bileşiğinin deneysel ve hesaplanan seçilmiş bağ ve burulma açıları (°)	77
4.5 (I) molekülün HOMO-LUMO enerjileri	80
4.6 C ₁₇ H ₂₂ N ₃ O ₂ (I) kristalinin bazı teorik ve deneysel titreşim frekansları	85
4.7 C ₂₁ H ₂₈ BrFN ₃ O (II) bileşiğine ait kırınım ve yapı arıtım verileri	88
4.8 C ₂₁ H ₂₈ BrFN ₃ O (II) bileşiğinin hidrojen bağı geometrisine ait ayrıntıları (Å,°) ..	91
4.9 C ₂₁ H ₂₈ BrFN ₃ O (II) bileşiğinin deneysel ve hesaplanan seçilmiş bazı bağ uzunlukları (Å)	92
4.10 C ₂₁ H ₂₈ BrFN ₃ O (II) bileşiğinin deneysel ve hesaplanan seçilmiş bağ ve burulma açıları (°)	92
4.11 (II) molekülünün HOMO-LUMO enerjileri	95
4.12 C ₂₁ H ₂₈ BrFN ₃ O (II) kristalinin bazı teorik ve deneysel titreşim frekansları	100
5.1 (I) ve (II) moleküllerine ait bazı bağ uzunluğu	101
5.2 Moleküllerin bazı titreşim frekansları	102
5.3 Moleküllerin moleküler öncü orbital enerji ve sertlik değerleri (eV)	103

ŞEKİLLER DİZİNİ

ŞEKİL

2.1 Schiff bazının genel yapısı	3
2.2 Üç boyutta atomların periyodik düzenlenmesi ile oluşan kristal yapı	5
2.3 Katılarda atomların diziliş biçimleri a) Tek kristal b) Poli-kristal c) Amorf yapı .	6
2.4 İki-boyutlu bir kristal	7
2.5 Nokta örgü ve birim hücre	8
2.6 Birim hücreler	9
2.7 Eşdeğer olan ve eşdeğer olmayan örgü noktaları.....	9
2.8 14 Bravais Örgünün temsili gösterimi	11
2.9 Öteleme simetrisi	12
2.10 Üçlü eksen etrafında dönme simetrisi	13
2.11 a) m düzleminde yansıma, b) ardı ardına yansımalar	13
2.12 a) Noktaya göre simetri (o) b)Noktaya göre simetri + öteleme	13
2.13 Birli, ikili ve üçlü noktaya göre simetri merkezleri	14
2.14 Bir örgü noktasının yansımaları ve ötelemesi	14
2.15 Kayma düzlemi	15
2.16 Vida eksenlerinin gösterimi	15
2.17 P düzleminin Miller indisleri (326).....	16
2.18 Kristal Düzlem Örnekleri.....	17
2.19 X-ışını tüpü	18
2.20 Hızlandırıcı gerilime bağlı olarak elde edilen sürekli x-ışını spektrumu.....	19
2.21 Sürekli X-ışını spektrumu oluşumu	20
2.22 Karakteristik X-ışını spektrumu	21
2.23Karakteristik X-ışını spektrumu oluşumu	21
2.24 Bragg kırınımı	22
2.25 Ewald küresi.....	25
2.26 Gelen ve saçılmış x- ışınları ile belirlenen düzleme dik bir eksen etrafında dönen bir kristal için Lorentz düzeltmesi.....	29

2.27 Kristal yapı analizinin şematik gösterimi.....	32
2.28 Elektron Yoğunluğunun Maksimum Değerine göre Patterson Fonksiyonunun Genişliği	35
2.29 Normal ve Keskinleştirilmiş Patterson Fonksiyonlarının Gösterimi	36
2.30 X-ışınları kırınımı deneyi ile elde edilen elektron yoğunluğu haritası (y=0 eksen). $5 \text{ e}/\text{\AA}^3$ çözünürlük ile çizilmiştir [50].....	37
2.31 Hidrojen atomları fark haritası kullanılarak bulundu.....	39
2.32 Fark haritaları kullanılarak arıtım	40
2.33 Model atomun konum hatası (üst) ve ilgili fark sentezi (alt).....	41
2.34 Noktalar kümesinden geçen en iyi doğru parçası	42
2.35 Elektromanyetik spektrum	47
2.36 Oktan molekülünün IR spektrumu, solda %T ve sağda A gösterimi.....	48
2.37 HF teorisine göre aynı olasılığa sahip olan bir atom çekirdeği etrafında elektronların ikili düzenlemeleri	60
2.38 Potansiyel enerji yüzeyi	63

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$	Birim hücre parametreleri
V	Birim hücre hacmi ($\text{\AA}^3$)
$\rho(\text{xyz})$	Birim hacimdeki elektron sayısı veya herhangi bir x, y, z noktasındaki elektron yoğunluğu
Z	Birim hücredeki asimetric birimdeki molekül sayısı
θ	X-ışınları Bragg gelme ve yansıma açısı
hkl	Miller indisleri
ϕ	Yapı faktörünün fazı
A	Soğurma faktörü
K	Skala faktörü
L	Lorentz faktörü
P	Kutuplanma faktörü
T	Sıcaklık faktörü
E	Sönüm faktörü
$T_{\min, \max}$	Minimum veya maksimum geçirgenlik
μ	Çizgisel soğurma katsayısı (mm^{-1})
F	Atomik saçılma faktörü
$F(hkl)$	Yapı faktörü
B, U	Atomik yer değiştirme (sıcaklık) parametresi
R	Güvenirlilik faktörü
W_r	Ağırlıklı güvenirlilik faktörü
S	Yerleştirme faktörü
R_{int}	Toplanan verilerin kalitesini gösteren bir indis

Ψ	Dalga fonksiyonu
$\hat{H}$	Hamiltonian işlemcisi
E	Hamiltonian işlemcisi öz değeri
HF	Hartree Fock
HF-ÖUA	Hartree Fock-Öz uyumlu alan
HOMO	En Yüksek Dolu Moleküler Orbital
KOK	Kare Ortalama Karekök
LUMO	En Düşük Boş Moleküler Orbital
MEP	Moleküler Elektrostatik Potansiyel
PEY	Potansiyel Enerji Yüzeyi
STO	Slater Tipi Yörüngemsiler
YFK	Yoğunluk Fonksiyonel Kuramı

1. GİRİŞ

X-ışını Kristalografisi, X-ışınlarının bir kristal yapıya çarptırılması ve sonrasında saçılan ışınların yönlerinin belirlenmesi ile kristal yapıyı oluşturan atom veya moleküllerin dizilişleriyle ilgili ayrıntılı bilgi sahibi olabildiğimiz en önemli yöntemdir. Kristalde saçılan X-ışınlarının açılarından ve yoğunluğundan yola çıkılarak kristal yapının üç boyutlu resmi oluşturulabilir ve elektron yoğunluğu belirlenerek atom düzenini, kimyasal bağları, düzensizlikleri hakkında bilgi sahibi olunabilir.

Tuzlar, metaller, mineraller, yarı iletkenler, organik ve inorganik maddeler gibi birçok madde kristal yapıya sahiptir ve X-ışını Kristalografisi ile incelenebilir. X-ışını Kristalografisi birçok bilim dalının gelişimine hizmet etmiştir.

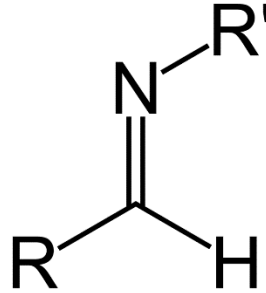
X-ışınları kırınım yöntemi ile kristal ve moleküler yapının belirlenmesi, kristal yapının bir gonyometre üzerine yerleştirilmesi ve sürekli X-ışını bombardımanına tutulması ile belli eksenlerde çevrilerek, kırınım deseninde bulunan Bragg yansımalarının açılal dağılımının ve bu yansımaların bağıl şiddetlerinin ölçülmesine dayanır. Bragg yansımaları, kristali oluşturan birim hücrenin geometrisi ve boyutları hakkında bilgi verir. Bu yansımaların açı ve şiddet değerleri, kristalin uzay grubu bilgilerini atomların birim hücredeki konumlarını ve ısıt titreşimlerin genliklerini içerir. Fourier dönüşüm denklemleri ve örneğin bilinen ana kimyasal yapısı kullanılarak, birçok ölçümden elde edilen iki boyutlu görüntüler üst üste eklenir ve maddenin üç boyutlu resmi ortaya çıkarılır.

Kristal yapı analizinde; X-ışınları en etkili ve belirleyici yöntemlerden biridir. Bu yöntemle moleküle ait geometrik parametreler belirlenebilir. Ancak, bir moleküle ait farklı özelliklerini belirleyebilmek için değişik spektroskopik yöntemlerde (IR, UV, NMR gibi) kullanılmaktadır. Kullanılan bu spektroskopik yöntemleri desteklemek ve moleküllere ait başka özelliklerin de belirlenebilmesi için kuantum mekaniksel yöntemlerden yararlanılması araştırmacıların ilgilendiği konular arasındadır. Bilindiği gibi kuantum mekaniği atom ve moleküllere uygulanabilmektedir. Son teknolojik gelişmelerin ışığında, çok elektronlu atomların ve moleküllerin enerji ve moleküler düzenlenişlerine ait hesaplamalar ile ilgili problemlerde minimuma indirilmiştir.

Bu tez çalışmasında Schiff bazı içeren $C_{17}H_{22}N_3O_2$ (I) ve $C_{21}H_{28}BrFN_3O$ (II) molekülleri olup deneysel ve teorik yöntemler yardımı ile incelenmiştir. Çalışmada ampirik yöntemler olarak tek kristal X-ışını yöntemi ve IR spektroskopisi kullanılmıştır. Tek kristal X-ışını kırınım yöntemi ile molekülleri ilgilendiren geometrik değişkenler (bağ uzunlukları, bağ ve burulma açıları), molekül içi ve moleküller arası etkileşimler tayin edilmiştir. IR spektroskopisi ile molekülleri ilgilendiren bazı tipik titreşim frekansları tayin edilmiştir. Ampirik olarak elde edilen bilgilere ilave olarak, teorik hesaplama yöntemleri kullanılarak moleküllerin moleküler enerjilerinin minimum olduğu optimize geometriler Gaussian 03 paket programı yardımıyla YFK/B3LYP ve HF yöntemleriyle elde edilmiştir. Bu yöntemler için 6-31G baz seti kullanılmıştır. Moleküllerin optimize geometrilerinden elde edilen parametreler X-ışınları kırınımından elde edilen geometrik parametrelerle karşılaştırılmıştır. Moleküllerin titreşim frekansları optimize geometri üzerinden YFK/B3LYP ve HF yöntemleriyle hesaplanmış, deneysel olarak elde edilen verilerle karşılaştırılmıştır. Hesaplanan titreşim frekansları YFK/6-31G yöntemi için 0,962 ve HF/6-31G yöntemi için 0,903 çarpanları ile skala edilmiştir. Son olarakta moleküllerin elektrostatik potansiyel haritaları ve öncü moleküler orbitalleri (HOMO-LUMO) incelenmiştir.

2. SCHIFF BAZLARININ GENEL ÖZELLİKLER

Yapılan bu tez çalışmasında moleküler yapıları incelenen (E)-N-(3-(((2-hidroksi-6-metilfenil)imino)metil)pridine-2-il)pivalamid [$C_{17}H_{22}N_3O_2$] (I) ve N-(3-(((5-brom-4-flor-2-metilfenil)imino)metil)pridine-2-il)pivalamid [$C_{18}H_{19}BrFN_3O$] (II) bileşikleri Schiff Bazı içermektedir. Bir primer amin ve bir aktif karbonil grubunun kondenzasyonundan elde edilen ve azometin grubu içeren ligandlara “*Schiff bazları*” denilmektedir ve ilk kez 1864’te Alman Kimyager Hugo Schiff tarafından sentezlenmiştir. Çok esnek ve değişken yapısal özelliklerinden dolayı çok sayıda Schiff bazı ve kompleksi sentezlenmiş ve incelenmiştir [1]. Schiff bazları koordinasyon kimya alanına 1932 yılında girmiştir. Schiff bazları iyi bir azot donör ligandı ($-C=N-$) olarak da bilinmektedir. Bu ligandlar koordinasyon bileşiğinin oluşması sırasında metal iyonuna bir veya daha fazla elektron çifti verebilmektedir [2]. Schiff bazlarının genel formülü $RCH=HR'$ biçimindedir [3].



Şekil 2. 1 Schiff bazının genel yapısı

Schiff bazları azometinler veya iminler olarakta bilinmektedir [4]. Schiff bazları çoğunlukla türetildikleri aldehit ya da ketonun adına –imin eki eklenerek veya –aldimin ve –ketimin son ekleri kullanılarak adlandırılır [5].

Schiff bazlarının ve metal komplekslerinin kullanım alanı olabildiğince yaygındır. Schiff bazları, bazı ilaçların hazırlanmasında, boya maddelerinin üretilmesinde, elektronik sanayisinde, plastik sanayisinde, kozmetik, polimer üretiminde, analitik kimyada ve sıvı kristal teknolojisi gibi çeşitli alanlar da gittikçe

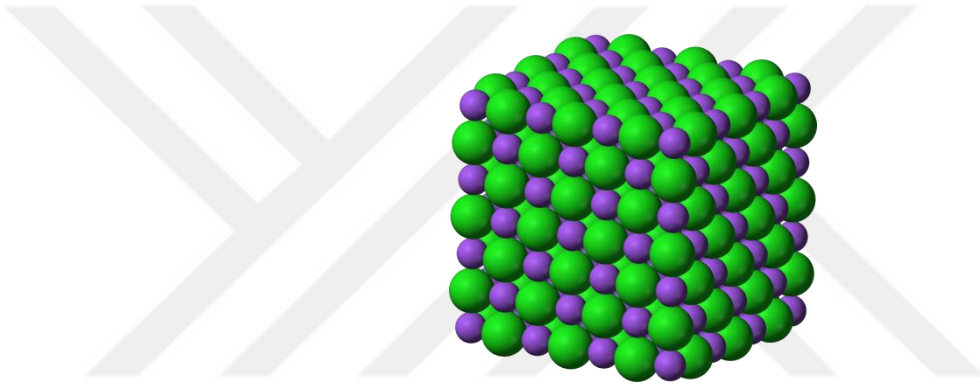
artan bir öneme sahiptir. Schiff bazları biyolojik ve yapısal önemleri yüzünden üzerinde çok fazla çalışılan bileşiklerdir [6].

Schiff bazlarının fotokromizm (ışık ile etkileşince renk değiştirme) özelliğine sahip olmaları radyasyon şiddetini kontrol etme ve ölçme, görüntü sistemleri ve optik bilgisayarlar gibi değişik alanlarda kullanılmalarına yol açmıştır [7]. Genellikle renkli olmaları nedeniyle (fenilen mavisi ve naftol mavisi gibi) boya endüstrisinde oldukça fazla kullanılmaktadır. Parfüm ve ilaç endüstrisinde de kullanım alanına sahiptir. Bu bileşiklerin sentetik oksijen taşıyıcı, enzimatik reaksiyonlarda ara ürün oluşturunu, anti tümör etkisi gibi özelliklerinin yanında bazı metal iyonlarına karşı seçici ve özellikli reaksiyon vererek spektrofotometrik reaktif olarak analitik kimya da kullanımları da önem taşımaktadır [8]. Bunların dışında elektronik gösteri sistemleri içinde sıvı kristal olarak, polimer oluşumunu hızlandırıcı ve kimyasal aracı olarak da kullanılabilirler [9]. Schiff bazları kesin erime noktasına sahip oldukları için karbonil bileşiklerinin tanınmasında ve metalle kompleks verebilme özellikleri nedeniyle metal miktarlarının tayininde kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra Schiff bazları fungusid ve böcek öldürücü ilaçların bileşiminde de bulunabilmektedir [10].

2.1 KRİSTAL YAPILAR

Bir katıya dışarıdan bakıldığı zaman düzgün bir şekle sahip ve sürekli bir cisim olarak görülür. Dış görünümünün sistemli oluşması, bunların özdeş yapı taşları olarak seçilebilecek birimlerinin sistemli tekrarlanması neticesinde oluşmasına yol açtı. Deneyler de, birtakım katı, atom veya atom gruplarının oluşturduğu temel birimlerinin sistemli tekrarlanması neticesinde bulunabileceğini sergilemektedir. Bu esas birimler kat ortamında birbirlerine nazaran olabildiğince sistemli pozisyonda bulunabilirler [11].

Atom ya da atom gruplarının üç boyutlu uzayda periyodik bir şekilde düzenlenmiş atomların oluşturduğu katı cisme **kristal** denir [11].

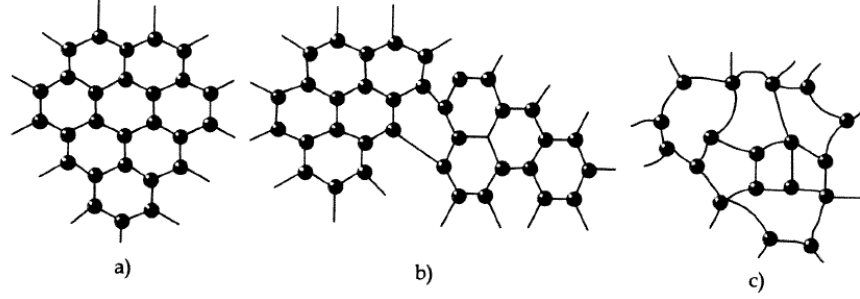


Şekil 2. 2 Üç boyutta atomların periyodik düzenlenmesi ile oluşan kristal yapı

Katıların sınıflandırılması, atomik düzene, bağlanma enerjisine, fiziksel ve kimyasal özelliklere veya kristal yapının geometrik özelliklerine dayandırılabilir. Bu sınıflandırmada, bir katıda bulunan atomların, uzun ya da kısa mesafede atomik düzene sahip olmadığı düzensiz bir yapıdadırlar. Bu sınıftaki katılar **kristal olamayan** veya **amorf** malzemeler olarak adlandırılırlar [12]. cam, mika, odun... gibi maddeler amorf maddelere örnek gösterilebilir.

Kristal katılar da tek kristal, poli- kristal ve toz kristal olarak üç ayrı kategoriye ayrılabilirler. Sınırlı bir sayıdan sonra çeşitli fiziksel etkenlerle kristalin büyümesi durur. Çok küçük (X- ışınları kırınımını aşırı etkilemeyecek kadar) deformasyonlar göz önüne alınmazsa ideal tanıma uyan sonlu büyüklükteki bir kristale “**Tek Kristal**” denir. Bütün bir tek kristal içerisinde bazların diziliş düzeni

(iç simetri) bozulmadan devam eder. Tek kristallerin düzensiz yığılması ile elde edilen katı maddeye “**Poli-Kristal**” yapıları madde denir. Bir tek kristali veya poli kristali öğütürerek elde edilen kristal ise “**Toz Kristal**” olarak adlandırılır [13].

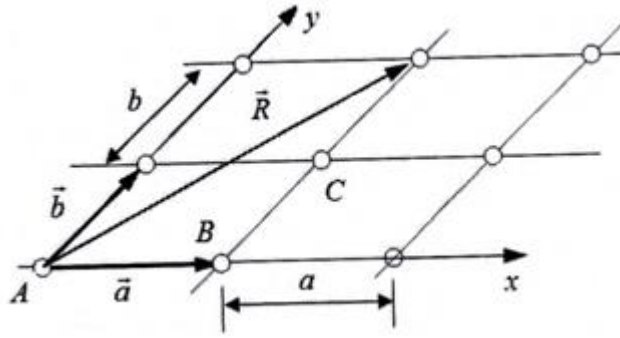


Şekil 2. 3 Katılarda atomların diziliş biçimleri a) Tek kristal b) Poli-kristal c) Amorf yapı

Amorf ve kristal katılar arasındaki ayırım x-ışınlarının kullanılması veya elektron kırınımı teknikleri ile yapılabilir. Birçok element birden fazla kristal yapısına sahip olabilir, basınç ve sıcaklığın değişimi ile bir yapıdan diğerine de geçiş yapılabilir [12].

İki-boyutlu bir kristal Şekil 2.4’ de gösterilmiştir. Şekilde verilmiş olan iki-boyutlu kristaldeki A, B, C, ... pozisyonları özdeş komşuluktadırlar. Bu pozisyonlardan rastgele birine yerleşecek bir gözlemciye nazaran kristal mutlak olarak benzer gözükmektedir. Bu halde, kristalin öteleme simetrisine sahip olduğu tahmin edilebilir. Şayet kristal rastgele iki atomu birleştiren bir $\vec{R}$ vektörü kadar ötelenirse, yine ötelenmeden önceki hali ile benzer yapıya sahip olur. Başka bir ifadeyle, kristal böyle bir öteleme altında değişmeden kalmaktadır.

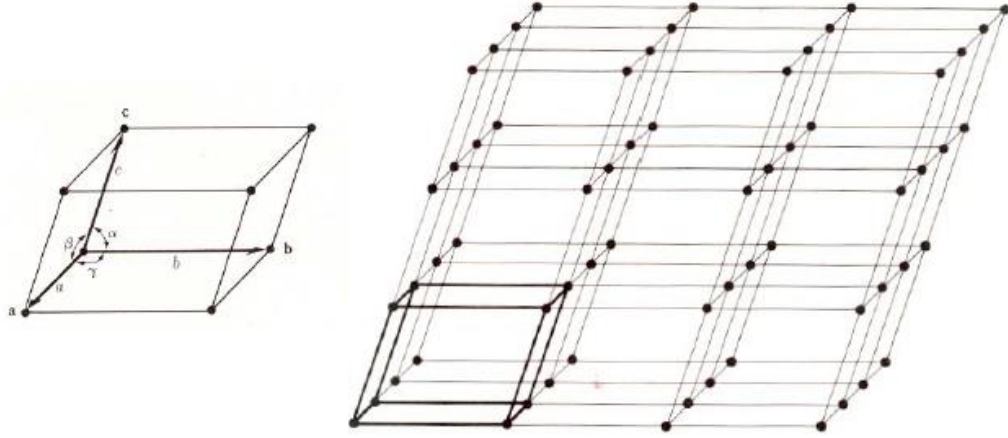
Şekil 2.4’ de verilen iki-boyutlu kristal, katmanlar halinde üst üste yerleştirilerek üç-boyutlu bir kristal yapısı oluşturulur. Şekil 2.4’ de gösterilen içi boş yuvarlaklar atomların konumlarının belirtmektedir.



Şekil 2. 4 İki-boyutlu bir kristal

Gerçek hayatta ise yukarıda anlatılan mükemmel simetriye uyan büyük ve kusursuz bir kristale ulaşmak neredeyse imkânsızdır, yani, ideal –kusursuz- kristal bulunamaz.

Kristaller hakkında düşünürken çoğunlukla kristali oluşturan gerçek atomları ve onların periyodik düzenlenmesini düşünmekten ziyade; bir tür iskelet veya çatı üzerine kurulu sanal noktalar takımı tarafından gerçek kristali temsil ettiği söylenebilir. Her noktalar takımındaki düzlemler birbirine paralel ve eşit komşulukta olmak üzere, uzayı üç takım düzleme bölündüğü düşünülür. Uzayın bu şekilde bölünmesi ile noktalar büyüklük, şekil ve kendi komşusuna yönelme bakımından takımındaki bütün noktalar uzayda özdeş komşuluğa sahiptir. Her bir noktanın özdeş komşuluğuna sahip olduğu noktalar ile düzenlenmesiyle *örgü noktası* oluşur (şekil 2.5). Şekil 2.5’ de gösterilen örgüdeki tüm hücreler özdeş olduğu için simetrik, fiziksel ve kimyasal özelliklerini taşıyacak şekilde bölünmesiyle kristali oluşturan en küçük yapı taşına *birim hücre* denir [13]. Bir birim hücrenin büyüklüğü ve biçimi orijin olarak alınan köşeden itibaren çizilen $\vec{a}$, $\vec{b}$ ve $\vec{c}$ vektörleriyle ve aralarındaki açı (α , β , γ) ile de ifade edilebilir [13].



Şekil 2. 5 Nokta örgü ve birim hücre

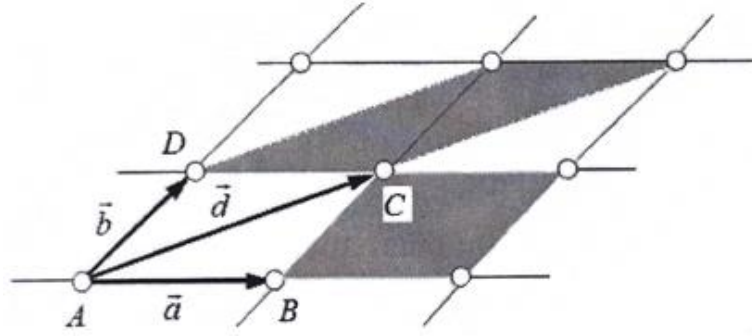
2.1.1. Kristal Sistemleri ve Bravais Örgüleri

Kristal örgüdeki atomların konumlarını belirlemek için, özdeş örgü noktalarından biri başlangıç noktası olarak belirlenir. Daha sonra, seçilen başlangıç noktasından çıkan, üçü de farklı düzlem içinde ve farklı doğrultular üzerinde bulunan ve başlangıç noktasına komşu olan üç örgü noktasına giden $\vec{a}$, $\vec{b}$ ve $\vec{c}$ örgü öteleme vektörleri seçilir. Seçilen bu birim hücre parametrelerinin farklı birleşimleri ile çeşitli biçimlerde birim hücreler elde edilir. Bütün olası örgü noktalarını kapsayan yalnızca yedi farklı birim hücre ortaya çıkar ve bunlardan başka birim hücre elde edilemez. Bunlara **kristal sistemler** denir [14].

Kristal örgü noktalarına, basit yapıdaki kristalden farklı olarak, tek atom yerine atom grubu yerleştirilebilir. Örgü noktasına yerleştirilen atom grubuna *temel birim* veya *baz* denir. Her kristal örgü noktasına yerleştirilen bu temel birimler; yerleşme, yönelme ve ağırlık oranları bakımından özdeşirler.

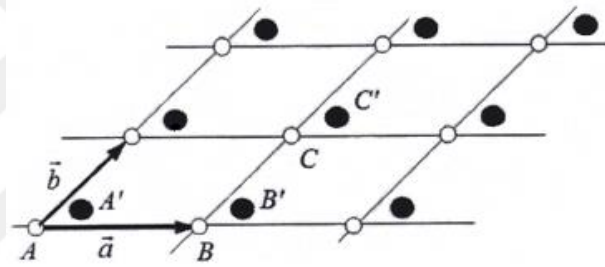
Kristal sistemler Bravais ve Bravais olamayan örgüler olmak üzere iki sınıfa ayrılmaktadır.

1. Bravais örgüde bütün örgü noktaları özdeşir (şekil 2.6) ve kristalde bulunan bütün atomlar aynı cins olmalıdır [11].



Şekil 2. 6 Birim hücreler

2. Bravais olmayan örgüde ise örgü noktalarından bazıları kendi aralarında özdeşken, bazıları da yine kendi aralarında özdeştir (şekil 2.7). Buna göre örgüdeki tüm örgü noktaları birbiriyle özdeş değildir [11].



Şekil 2. 7 Eşdeğer olan ve eşdeğer olmayan örgü noktaları

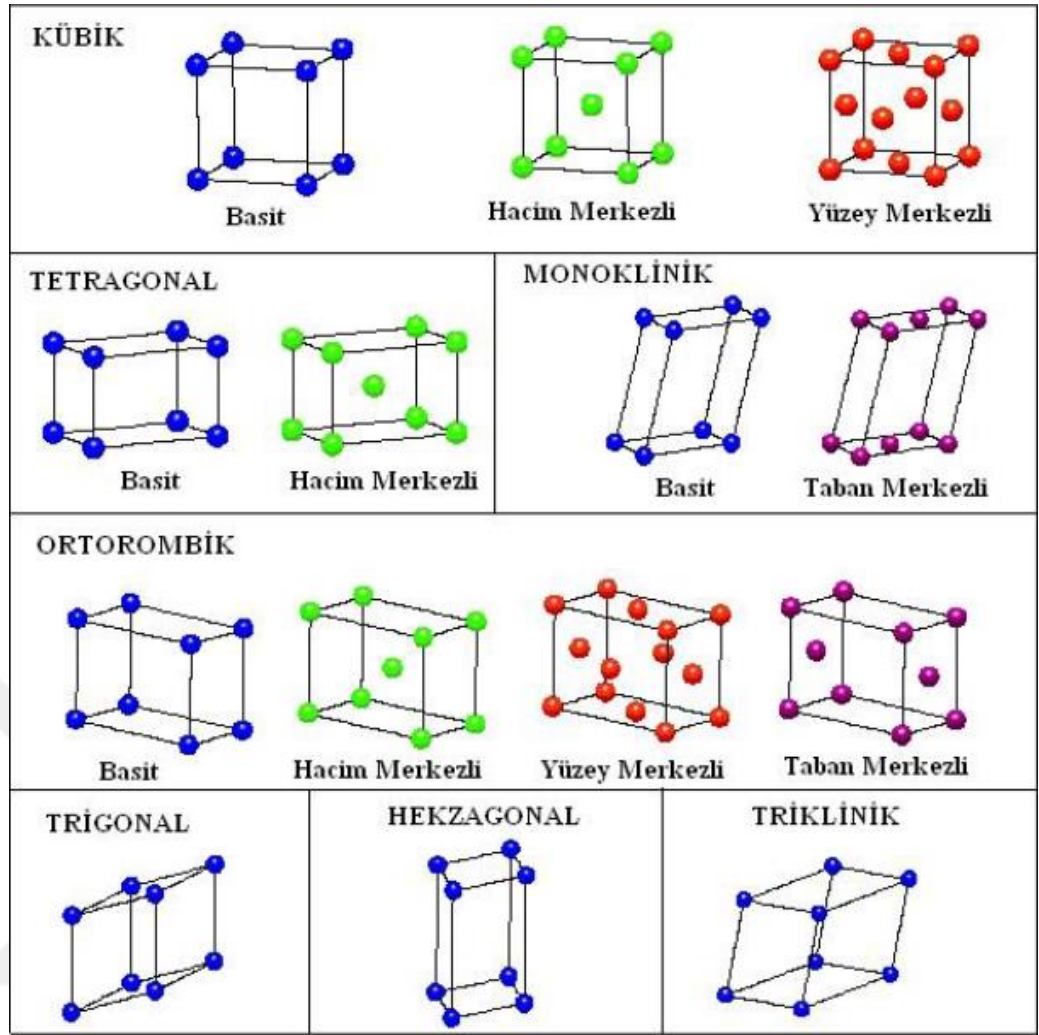
$\vec{a}$, $\vec{b}$ ve $\vec{c}$ örgü öteleme vektörlerinin sahip olduğu öteleme simetrileri ve kristal örgünün sahip olduğu dönme simetrileriyle birlikte değerlendirilerek, üç-boyutlu uzayda yalnızca yedi kristal sistemi ortaya çıkar. Bu kristal sistemlerin her birinde yalnızca birim hücrelerinin köşelerinde örgü noktaları bulunduğu kabul edilir ve bu örgüye *basit örgü* denir.

Basit örgülere ek olarak, yedi kristal sisteminin birim hücrelerinin bazıları cisim merkezli, bazıları yüzey merkezli veya taban merkezli de olabilmektedir. Bu durum kristal sistemin sahip olduğu simetri özelliklerini değiştirmez. Sonuç olarak on dört Bravais örgü elde edilir [11].

Yedi kristal sistemin birim hücrelerine farklı simetri işlemleri uygulanarak kendisini tekrar etmesiyle elde ettiği örgülerin, Fransız Kristalograf Bravais 1848’ de on dört nokta örgünün mümkün olacağını ve daha fazla olmayacağını kanıtlamıştır [13].

Tablo 2.1 Üç Boyutta Yedi Kristal Sistemi ve Bravais Örgüleri

Kristal Sistem	Bravais Örgü	Eksen Uzunlukları ve Açılar
Triklirik	Basit (P)	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$
Monoklinik	Basit (P) Taban merkezli(C)	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Ortorombik	Basit (P) Taban merkezli (C) Cisim merkezli(I) Yüz merkezli (F)	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Trigonal (Rombohedral)	Basit (R)	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Hekzagonal	Basit (P)	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Tetragonal	Basit (P) Cisim merkezli (I)	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Kübik	Basit(P) Cisim merkezli (I) Yüz merkezli (F)	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



Şekil 2. 8 14 Bravais Örgünün temsili gösterimi

2.1.2. Kristallerde Simetri

Bravais örgüleri ve örgünün her noktasının özdeş komşuluğa sahip olması, örgünün çeşitli simetri tiplerine sahip olduğunu gösterir. Bir yapı, belirli işlemlerle kendisiyle çakışacak şekilde üst üste geliyorsa yapının simetrik olduğu söylenir. Bu işlemlere de **simetri işlemi** denir [15,16].

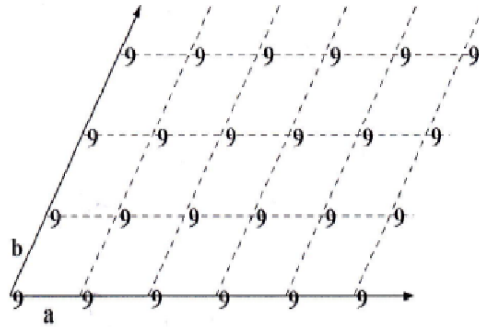
Bir atoma veya moleküle, nokta grubu simetri işlemleri uygulanması ile 32 kristal sistemi oluşur. Ötelemeyi içeren simetri elemanlarıyla birleştirilmesiyle 230 farklı düzlem oluşur. Bu düzlemler *uzay grubu* olarak adlandırılır [11].

Tabiatta var olan bütün kristal yapıya sahip maddeler, kesinlikle bu 230 uzay grubundan birinde kristalleşmektedirler. 230 uzay grubunun oluşturulmasında

kullanılan 7 adet simetri operatörü vardır. Bu simetri operatörlerinin 5 tanesi temel, 2 tanesi temel olmayan karışık simetri işlemleridir.

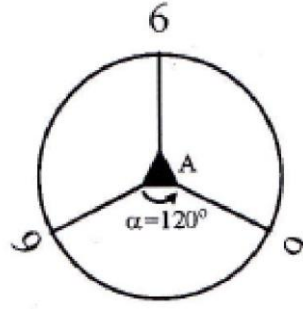
1. Öteleme simetrisi (translation)
2. Dönme simetrisi (rotation)
3. Yansıma simetrisi (mirror)
4. Noktaya göre simetri (inversiyon)
5. Dönme + noktaya göre simetri (rotoinversiyon)
6. Yansıma + öteleme/kayma simetrisi (glide)
7. Dönme + öteleme/vida simetrisi (screw)

- **Öteleme Simetrisi:** Kristali oluşturan örgüdeki atom ya da atom gruplarına bir vektörün tamsayı katlarıncı öteleme uygulanırsa örgü değişmeden kalabilir. Bu durum öteleme simetrisi ile tanımlanır. Bir yapının kristal olması için öteleme simetrisine sahip olması gerekir.



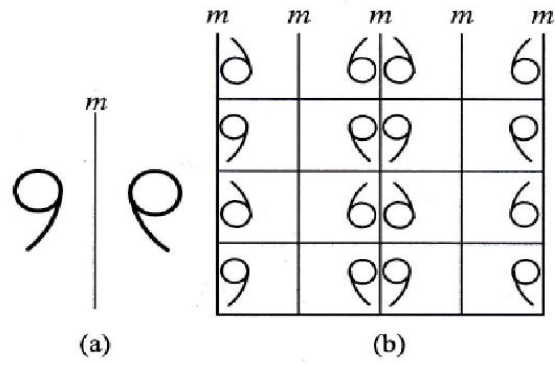
Şekil 2. 9 Öteleme simetrisi

- **Dönme Simetrisi:** Bir kristale ait örgüde, örgüyü oluşturan atom yada moleküller bir eksen etrafında $360/n$ kadar döndürüldüğünde yine o atom yada molekül ile çakışıyorsa, kristal yapı n-katlı dönme simetrisine sahiptir. Kristal yapılarda simetri gereği $n=1, 2, 3, 4$ veya 6 katlı dönme eksenleri vardır (şekil 2.12).



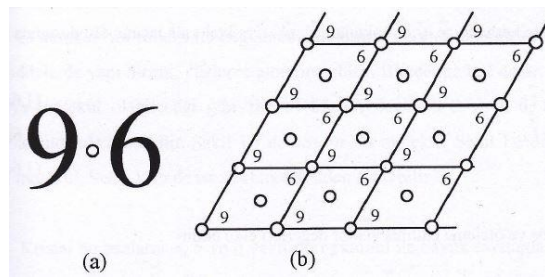
Şekil 2. 10 Üçlü eksen etrafında dönme simetrisi

- **Yansıma Simetrisi:** Kristal yapı içerisinde bir örgü noktası yapı içerisindeki bir düzleme göre simetrik ise ve bu düzleme göre örgü noktasının görüntüsü elde ediliyor ise o kristal yapıda ayna (yansıma) simetrisi vardır. Ayna simetrisi m harfi ile temsil edilir.



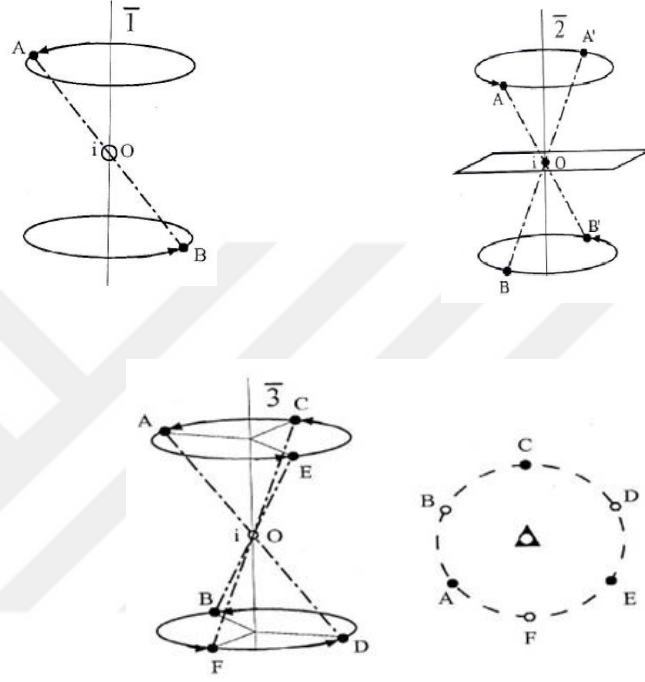
Şekil 2. 11 a) m düzleminde yansıma, b) ardı ardına yansımalar

- **Noktaya Göre Simetri:** Bir örgü noktasının bir simetri merkezine göre (noktaya göre) simetrisinin alınması işlemine denilir. i harfi ile temsil edilir.



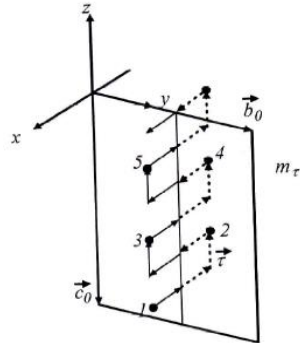
Şekil 2. 12 a) Noktaya göre simetri (o) b) Noktaya göre simetri + öteleme

- **Dönme + Noktaya Göre Simetri:** Bu simetri işlemine göre, bir örgü noktası bir eksen etrafında ilk önce döndürülür ve sonra bir noktaya göre simetrisi alınır. İşlem sonucunda yine aynı örgü noktasından elde edilir. Simetri işlemi $\bar{n}$ ile temsil edilir. Bu simetri işleminde bazı sınırlamalar vardır. $\bar{2}$, ayna (m) simetrisi ile eşdeğer olduğu için rotoinversiyon eksenini alınmaz ($\bar{2} = m$), Şekil 2. 13.

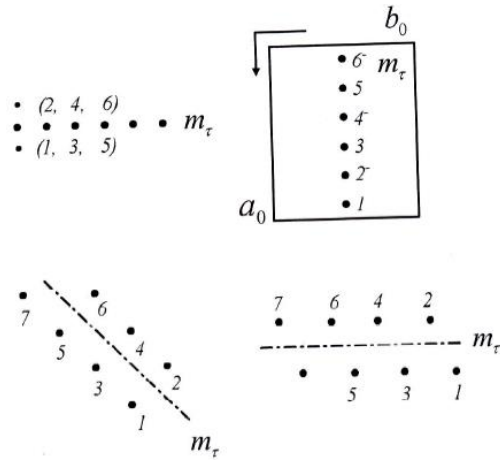


Şekil 2. 13 Birli, ikili ve üçlü noktaya göre simetri merkezleri

- **Kayma Düzlemi Simetrisi (Glide Plane):** Kayma Düzlemi simetrisi ayna yansıması ile öteleme simetrisinin birleşiminden oluşur.

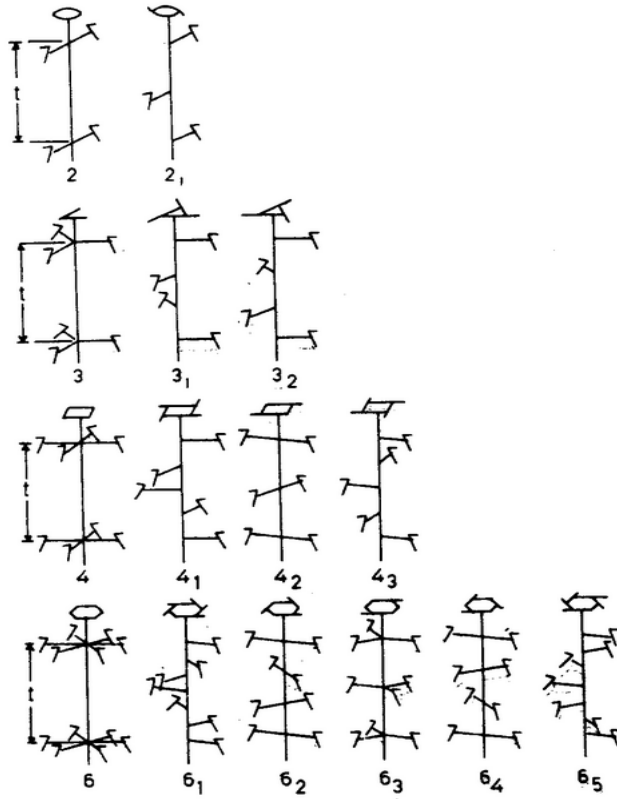


Şekil 2. 14 Bir örgü noktasının yansıması ve ötelemesi



Şekil 2.15 Kayma düzlemi

- **Vida Eksenî Simetrisi:** Bir örgü noktasının bir eksen etrafında dönmesi ve sonra bu eksen boyunca ötelenmesi sonucu oluşan simetri işlemine denir [13, 17, 18, 19].

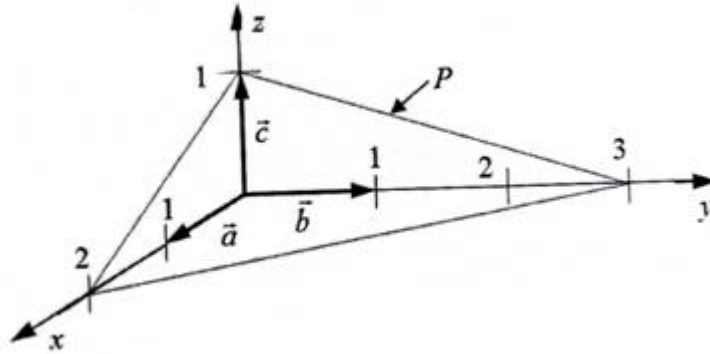


Şekil 2.16 Vida eksenlerinin gösterimi

2.1.3. Kristal Düzlemleri ve Miller İndisleri

Bir kristal yapı içerisinde işlem yaparken kolaylık olması açısından bazı doğrultuların ve düzlemlerin bilinmesi gerekir. Kristal düzlemlerini tanımlamak için, işlem yapılan kristal düzlemin kristalin eksenlerini kestiği noktaların koordinat başlangıcına olan uzaklıkları cinsinden ifade edilebilir. Fakat bu durumda, kristalin eksenlerine paralel önemli bazı düzlemlerin kristalin eksenlerini sonsuzda kesmesinden dolayı bazı güçlüklerle karşılaşılabilir. Düzlem yönlenmesinin tasvirine sonsuzu sokmamak için eksenleri kesiş mesafelerinin kesirsel değerlerinin tersi kullanılabilir. Bu büyüklükler Miller indisleri olarak adlandırılır [11].

Miller indisleri her zaman kesirden kurtarılmalıdır. Düzlemle eksen paralel olunca bu ters değer sıfır olur. Bundan dolayı bir latis içindeki düzlemin yönlenmesinin tarifi için de Miller indisleri ile pratik olarak sembolize edilebilir. Miller indisleri, düzlemin eksenleri kestiği noktaların orijine olan kesirsel mesafelerinin tersidir. Miller indislerinde $(\bar{h} \ k \ l)$ gösterimi orijinin negatif tarafındaki a-eksenini kesmiş olan düzlemi göstermek için bir negatif işaret kullanır [11, 19, 20].

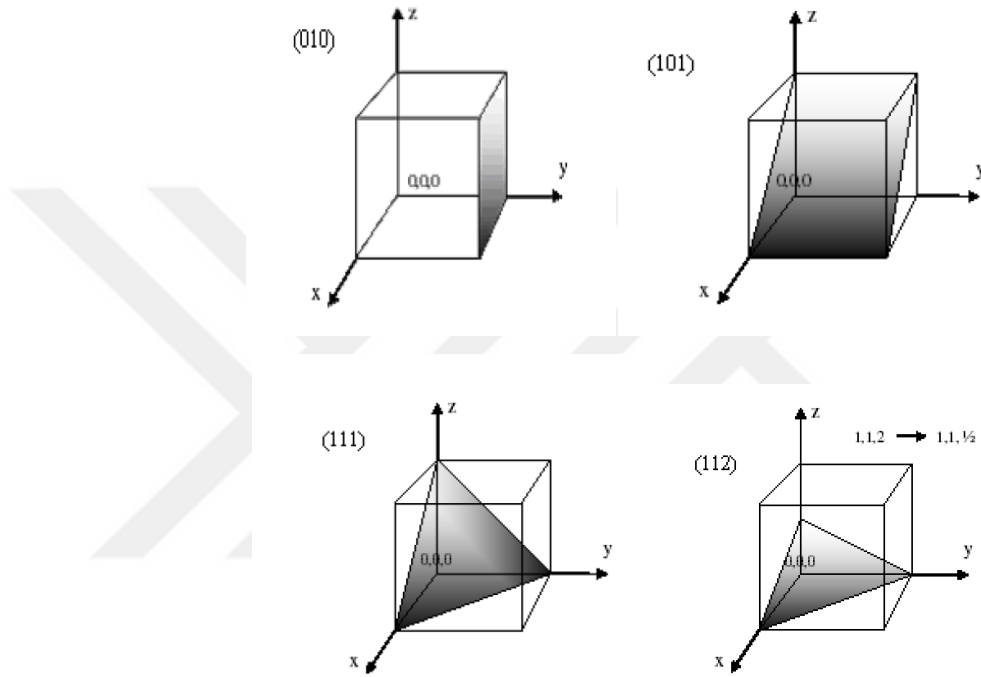


Şekil 2. 17 P düzleminin Miller indisleri (326)

Şekil 2.17’de gösterilen P düzleminin Miller indislerini tayin etmek için aşağıdaki sıralanan işlemler sırasıyla takip edilerek bulunur.

- P düzleminin a, b ve c eksenlerini kestiği noktaların yerleri, sırasıyla; a, b ve c örgü sabitleri cinsinden bulunur. Bu kesim noktalarına sırasıyla x, y ve z denir. Bu durumda x, y ve z sırasıyla a, b ve c’nin bir katıdır.

- x/a , y/b ve z/c oranları teşkil edilir.
- Yukarıdaki oranların tersleri alınarak, yeni; a/x , b/y ve c/z oranları elde edilir.
- Yeni elde edilen oranlar ortak bir oranla çarpılması sonucu en küçük tam sayılar elde edilir. Bu tamsayılar, P düzleminin Miller indisleridir ve P düzlemi (hkl) şeklinde gösterilir [11].



Şekil 2.18 Kristal Düzlem Örnekleri

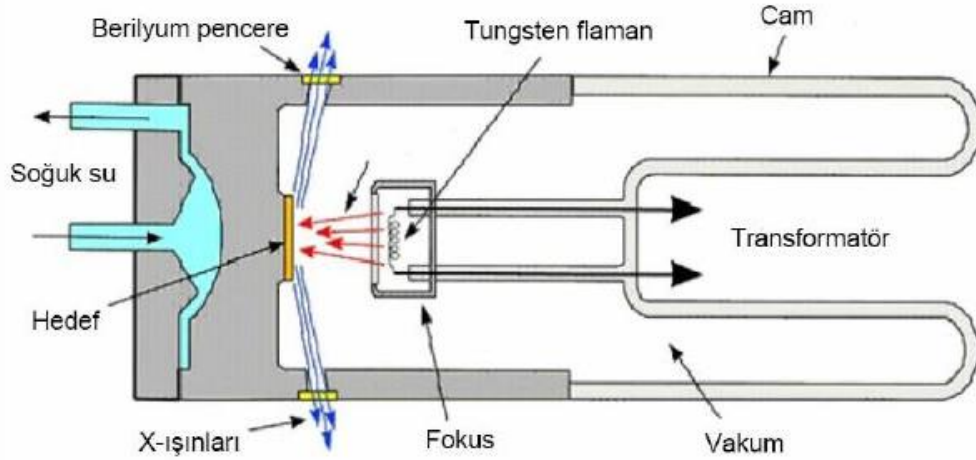
2.2. X-Işınları ve X-Işınları Kırınımı

2.2.1. X-Işınlarının Oluşumu ve Özellikleri

Günümüzde görüntüleme yöntemlerinin temelini oluşturan ve tıp biliminde yeni bir çağ açan x-ışınları 1895 yılında Alman Fizik Profesörü Wilhelm Conrad Röntgen tarafından keşfedilmiştir [21]. Görünür ışıktan farklı olarak, bu ışınlar aşırı nüfuz edicidir, kalın metal parçaların ve diğer saydam olmayan bütün maddelerin içinden kolaylıkla geçebilir. X-ışını kaynağı tarafından yayınlanan elektromanyetik dalga boylarının, gözün duyarlı olduğu dalga boylarından farkı, dalga boylarının daha kısa, dolayısıyla frekanslarının ve enerjilerinin yüksek olmasıdır [19,22].

X-ışını tüpü: Tüp yüksek vakumda havası boşaltılmış cam bir kılıftan oluşmuştur. Bir ucunda anot diğer ucunda da katot bulunur. Katot, ısıtıldığında elektron bırakan tungstenden yapılan bir flamandır. Anot, kalın bir çubuk ve metal bir hedeften oluşur. Anot ve katot arasına yüksek gerilim uygulandığında katottaki flamandan elektronlar salınır. Bu elektronlar yüksek voltajın etkisiyle anoda doğru hızlanarak hareket ederken, hedefe çarpmadan en yüksek hızlarına ulaşırlar. Yüksek hıza ulaşan elektronlar metal hedefe çarptıklarında enerjilerinin bir kısmını aktararak bir foton salınır. Oluşan x-ışını demeti cam zarfın içindeki ince cam pencereden geçer. Hareketli bir elektron kinetik enerjiye sahiptir. Yüksek hıza sahip bir elektron metal hedefe çarpınca bir tungsten atomuyla çarpışır. Elektron durmak için birden fazla atomla çarpışır. Elektronun durdurulması esnasında sahip olduğu kinetik enerjinin yüzde birini veya daha az bir kısmı x-ışını ışımasına, geri kalanı da ısı enerjisine dönüşür [21].

X-ışınlarının oluşturulmasında kullanılan x-ışını tüpü aşağıda Şekil 2.19'da gösterilmiştir.



Şekil 2. 149 X-ışını tüpü

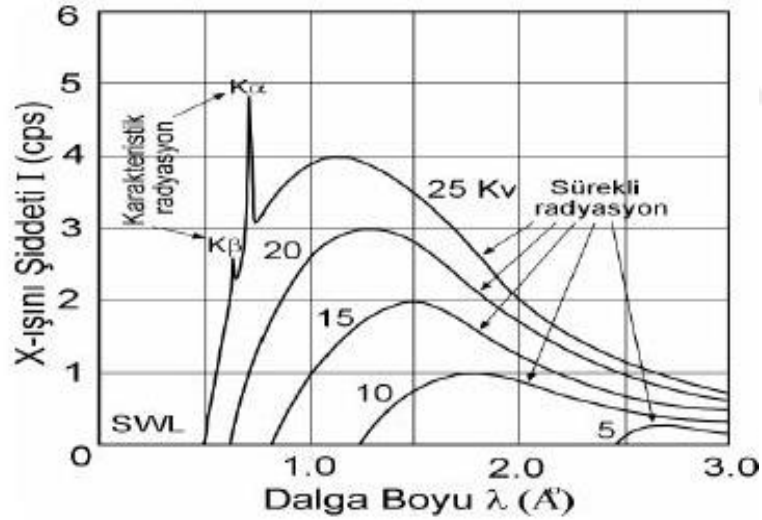
Katot ışınları tüpünde, hızlandırılmış elektronlar metal hedefe çarptıkları esnada, hedef tarafından frenlenir ve bu frenleme sırasında sürekli spektruma sahip x-ışınları yayınlanır.

X-ışını tüpü yeteri kadar yüksek voltaj altında çalıştırıldığında, hızlandırılmış elektronlar hedefteki metalin atomlarının iç yörünge elektronlarını da uyarabilirler. Uyarılmış bu elektronlar eski hallerine geri dönerken, sürekli spektruma ek olarak keskin çizgili x-ışınları da (karakteristik spektrum) yayınlanır [11].

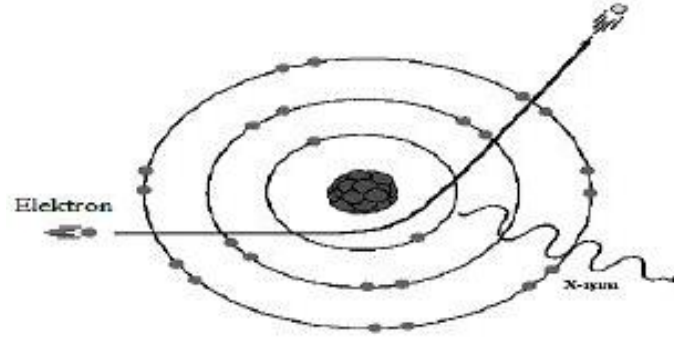
2.2.2. Sürekli ve Karakteristik Spektrum

2.2.2.1. Sürekli X-ışınları

Hedekten gelen ışınlar, analiz edildiği zaman farklı dalga boylarının bir karışımı olduğu görülür ve şiddetin dalga boyuyla değişiminin tüp voltajına bağlı olduğu tespit edilir [11]. Bu spektrumun şiddeti, en kısa dalga boyu sınırı SWL(Shortest Wawe Limit) olarak adlandırılan belirli bir minimum dalga boyuna çıkıncaya kadar sıfırdır. Sürekli spektrum, bu sınırdan itibaren keskin olarak başlar ve anında bir maksimum noktasına kadar çoğalır ve sonra dalga boyu arttığından dolayı (şekil 2.20) şiddeti yavaşça azalır [23].



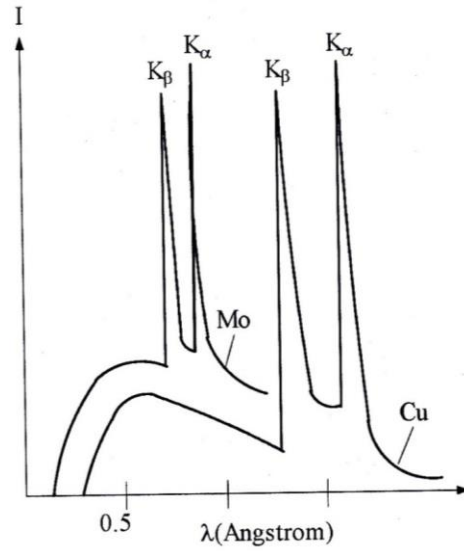
Şekil 2. 150 Hızlandırıcı gerilime bağlı olarak elde edilen sürekli x-ışını spektrumu



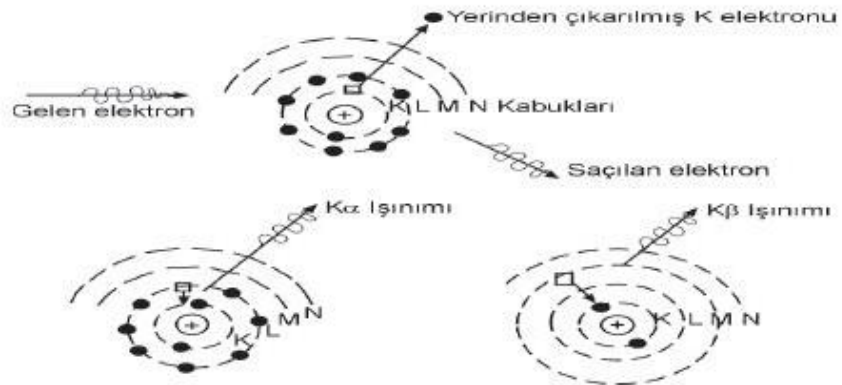
Şekil 2. 21 Sürekli X-ışını spektrumu oluşumu

2.2.2.2 Karakteristik X-ışınları

Havası vakumlanmış, katot ışınları tüpünün katodundan yayımlanan elektronlar anot ile katot arasında uygulanan yüksek voltajın etkisiyle ivmelenirler ve böylece yüksek hızlara ulaşırlar. Hızlı elektronlar hedef metale çarptıklarında sürekli spektruma ilave olarak; hedef metal üzerine gönderilen hızlanmış elektronlar, hedef metalin yörünge elektronlarını uyarırlar yani sonsuza yollarlar [11]. Kararsız durumda olamayan atomun dış elektronları bir süre sonra iç katlara doğru düşer. Yukarıda belirtilen elektronun hareketi neticesinde atom farklı dalga boylarında elektromanyetik yayım yapar. Bir atomda K, L, M, N gibi elektronik kabuklar mevcuttur. K kabuğundaki bir elektron L kabuğuna geliyorsa K_{α} , M kabuğundan geliyorsa K_{β} , N kabuğundan geliyorsa K_{γ} spektrumu yayınlanır [24].



Şekil 2. 22 Karakteristik X-ışını spektrumu



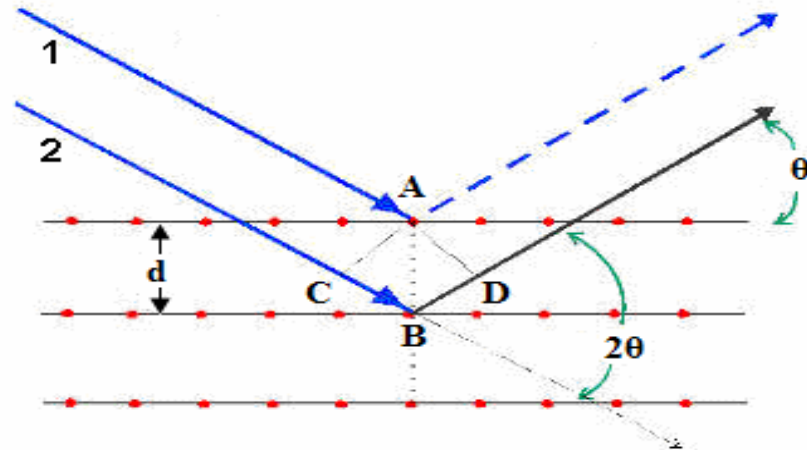
Şekil 2. 23 Karakteristik X-ışını spektrumu oluşumu

2.2.3. X-ışınlarının Kırınımı (Bragg Yasası)

X- ışınlarının keşfedilmesinden sonra, 1912 yılında Max Von Laue tarafından x- ışınlarının kristallerdeki kırınımı keşfedildi. Bu buluşla birlikte maddenin yapısı hakkında bilgi almak için bir yöntem bulunmuş oldu.

Kristaller içinde periyodik olarak yerleşmiş olan atomlar, x- ışınları için birer saçıcı merkez olarak davranmaktadırlar. Atomlar arası mesafeyle aynı mertebede

dalga boyuna sahip olan x- ışınları kristaller tarafından kırınıma uğratılırlar. Kırınım olayı aslında iki veya daha fazla dalga arasındaki faz bağıntılarında ileri gelmektedir. Kırınıma uğramış bir demet, birbirlerini kuvvetlendiren çok sayıda saçılmış ışıklardan oluşan bir demet olarak tanımlanır. İki İngiliz fizikçi W.H. Bragg ve W.L. Bragg tarafından kırınım için gerekli şartlar matematiksel olarak basit bir formda ifade edilmiştir [25]. Kırınıma uğramış bir ışın, birbirlerini kuvvetlendiren çok sayıda saçılmış ışıklardan meydana gelmiş bir demet olarak tanımlanabilir. Kırınım esas itibariyle çok sayıda atomun katıldığı bir saçılma olayıdır. Atomlar, bir örgüde periyodik olarak yerleşmiş olduğundan, bunlardan saçılan ışınlar arasında belirli bağlantıları vardır. Kristalde atomların oluşturduğu düzlemler arasındaki uzaklık(d) ile gelen x- ışınının dalga boyu (λ) ve kırılma açıları (θ) arasındaki ilişki ilk olarak Bragg tarafından ortaya konmuştur [23,26].



Şekil 2.24 Bragg kırınımı

İki ardışık düzlemden olan saçılmalarda yol farkı, dalga boyunun tam katları olduğundan kırınım maksimumu elde edilir. Düzlemler arası uzaklığı d olan paralel düzlemlerde yer alan A ve B atomları üzerine θ gelme açısıyla x- ışınları düşürüldüğünde, eğer $BC=BD$ ise yani iki dalga aynı fazdaysa yansıyan ışınlar, yapıcı girişime uğrarlar. Yansıma açısı, gelme açısına eşittir. Işınlardan aynı fazda

olması için yol farkının dalga boyunun tam katlarına eşit olması gerekmektedir. Bu eşitlik “**Bragg Yasası**” olarak adlandırılır ve

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

şeklinde ifade edilir [26, 27].

$\sin \theta \leq 1$ olacağından dolayı kırınım deneyinde kullanılan x- ışınlarının dalga boyları da $n\lambda < 2d$ ile sınırlıdır. Bu eşitlik kristale gelen ışığın kristalde kırınımına uğramasını açıklamaktadır. Burada, n bir tamsayıyı d ise düzlemler arası uzaysal mesafeyi temsil eder. İki ışının birbirini güçlendirmesinin nedeni; aşağıdaki ışının yukarıdakine göre n tam dalga boyundan daha uzun bir yol almasıdır. Bu durumda eklenen yol uzunluğu $2d \sin \theta$ olur. Bu yüzden, aşağıdaki ışının dalgaları yukarıdakilerden n tam dalga boyu gerisindedir ve pikler, bir diğerini pekiştirerek ve kırınımına uğramış güçlü bir demet oluşturarak birbirlerine eklenirler. Diğer doğrultulardaki saçılan dalgalar, çeşitli miktarlarda zıt fazlı olarak birbirlerini söndürürler. Kırınım olayında dalga boyu bilinen ışın kullanılır. Daha sonra güçlü yansımanın olduğu θ değerlerinin ölçülmesi ile d uzaklığı bulunabilir [28].

Bragg yasası, kristal yapıda ortaya çıkan periyodikliğin sonucudur. Yasa örgü noktalarını dikkate alır. Örgü noktalarına karşılık gelen atomik düzen burada önemli değildir. Bu yüzden yalnızca ortaya çıkacak yansımanın şiddeti üzerinde göreceli bir etkiye sahiptir. Aynı zamanda görülebileceği gibi Bragg yansıması $2d \geq \lambda$ olması halinde söz konusudur. Bir diğer deyişle, moleküler boyutlardaki düzenli sistemlerden, ölçülebilecek kırınım desenleri elde edebilmek için, bu boyutlardaki uyumlu dalga boylarında ışınım gerekmektedir [29].

Kristal yapının peş peşe iki (hkl) düzleminden saçılan ışınların girişimi meydana getirmesi için aşağıdaki iki şartı meydana getirmeleri gerekir:

- Sadece yansıma kanununa uyan doğrultularda girişim olayı gerçekleşebilir.
- Peş peşe iki düzlemde saçılan ışınların maksimum genliğe sahip girişimi oluşturabilmeleri için aralarındaki yol farkının demetin dalga boyunun tam katı olması gerekir.

Yukarıda belirtilen şartlardan sonra Bragg bağıntısı;

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = \lambda \quad (2.3)$$

şeklinde ifade edilebilir. Bu bağıntıyı,

$$\sin \theta_{hkl} = \frac{\lambda}{2d_{hkl}} = \frac{1/d_{hkl}}{2/\lambda} = \frac{G_{hkl}}{2\frac{1}{\lambda}} \quad (2.4)$$

şekline dönüştürülebilir. Formülde belirtilen G, ters örgüde (hkl) düzlemine ait noktanın başlangıç noktasına olan uzaklığını ifade eder. Kristalografide kristal yapıya eşlik eden iki örgüden bahsedilir. Bunlar gerçek uzay ve ters uzaydır.

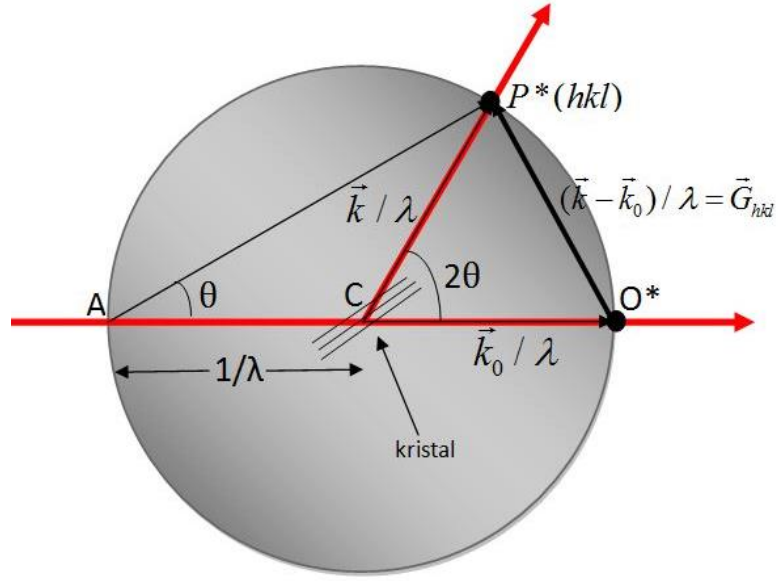
Gerçek uzay, örgü noktalarında atom ya da moleküllerin kendisinin yerleştiği uzaydır. Kristalden elde edilen kırınım deseni de ona ait ters uzay görüntüsünü verir. Gerçek uzayda, her bir kristal düzlemine ters uzayda bir ters örgü noktası karşılık gelir ve ters örgü noktaları ile düzlemler arası mesafe arasında;

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{|G|} \quad (2.5)$$

ile tanımlanan bir eşitlik vardır.

Yukarıda 2.4 ile tanımlanan eşitlik, geometrik olarak yarıçapı $1/\lambda$ olan ve Ewald küresi olarak adlandırılan bir geometrik yorum yardımı ile açıklanabilir [13].

Ewald küresi kırınımın gerçekleşip gerçekleşmeyeceğini yorumlamada yardımcı olan bir yöntemdir. k dalga vektörü bir kürenin yarıçapına ($1/\lambda$) karşılık gelecek şekilde ve uç noktası bir ters örgü noktasında bitecek şekilde ters örgüde bir küre çizilir. Şayet küre çizilirken küre yüzeyi bir örgü noktasından geçiyorsa kırınımın gerçekleşeceği sonucuna varılır. Yani Ewald küresi ters örgü yardımıyla dalga boyu bilinen bir x- ışını demetinin kırınımına sebep olup olmayacağı veya kırınım oluşuyorsa kırınımın hangi düzlemlerde gerçekleştiği konusunda bilgi verir [12].



Şekil 2. 25 Ewald küresi

Çizilen küre de AOP üçgeni denklem (2.4)'ü doğrular. Gelen x-ışınlarının dalga boyu λ , gelen ve kırınıma uğrayan demetler sırasıyla $\vec{k}_0$ ve $\vec{k}$ birim vektörleriyle temsil edilsin. $(\vec{k} - \vec{k}_0)/\lambda$ vektörünü ters örgünün bir vektörü olarak ifade edilerek kırınımın ters örgü ile olan bağıntısı bulunabilir.

$$(\vec{k} - \vec{k}_0)/\lambda = \vec{G}_{hkl} = (hb_1 + kb_2 + lb_3) \quad (2.6)$$

Kırınım olayının gerçekleşebilmesi için (2.6) denkleminin sağlanması gerekmektedir. Şekil 2.27 de gösterildiği gibi $(\vec{k} - \vec{k}_0)$ vektörü, gelen demet $\vec{k}_0$ ile kırınıma uğrayan demet $\vec{k}$ arasındaki açıyı ortalar. Bu nedenle k kırınım demeti $(\vec{k} - \vec{k}_0)$ 'a dik olan bir düzlem takımından yansımış gibi düşünülebilir. Bu düzlemlerle $\vec{k}$ (veya $\vec{k}_0$) arasındaki açı θ olsun. Bu durumda $\vec{k}$ ve $\vec{k}_0$ birim vektörler ise aşağıdaki eşitlikler elde edilebilir.

$$\vec{k} - \vec{k}_0 = 2 \sin \theta \quad (2.7)$$

$$2 \sin \theta / \lambda = (\vec{k} - \vec{k}_0) / \lambda = 1/d \quad (2.8)$$

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.9)$$

Denklem (2.9) Bragg kırınım şartının yeniden elde edilmiş halidir.

2.3. X-ışınlarının Birim Hücreden Saçılması

Bir kristalin birim hücrelerinin aracılığıyla saçılmış olan dalga, birim hücre içinde atomlardan saçılan dalgalardan oluşmaktadır. X-ışınlarının kesirsel koordinatları x_j , y_j ve z_j ($j=1,2,3,\dots,N$) olan N atomdan Bragg yansımaları gerçekleştirerek meydana getirdikleri dalgaların üst üste binmesi neticesinde elde edilen toplam dalga, denklem (2.10) gibi olacaktır. Yapı faktörü ifadesi genlik ve faz bileşenleri cinsinden ise denklem (2.11) ile verilmektedir.

$$F = f_1 e^{i\phi_1} + f_2 e^{i\phi_2} \dots f_N e^{i\phi_N} = \sum_{j=1}^N f_j e^{i\phi_j} \quad (2.10)$$

$$F = |F| e^{i\phi} \quad (2.11)$$

Burada $|F|$ dalganın genliği, A ve B sırasıyla gerçel ve sanal bileşenler olmak üzere;

$$|F| = (A^2 + B^2)^{1/2} \quad (2.12)$$

şeklinde yazılır. Burada;

$$A = \sum_{j=1}^N f_j \cos \phi_j \quad (2.13)$$

$$B = \sum_{j=1}^N f_j \sin \phi_j \quad (2.14)$$

ϕ faz açısı olup, $\tan \phi = B / A$ ya eşit olur.

Bragg yansımalarına uğrayan x_j , y_j ve z_j kesirsel koordinatlara sahip olan j . atomun saçmış olduğu dalgaların toplam yol farkı δ_j ile gösterilecek olursa;

$$\delta_j = \lambda(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (2.15)$$

şeklinde elde edilir [30]. Bu yol farkından kaynaklanan faz farkı ise;

$$\phi_j = (2\pi / \lambda)\delta_j \quad (2.16)$$

ya da,

$$\phi_j = 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (2.17)$$

şeklinde ifade edilir. Buna göre yapı faktörü;

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (2.18)$$

bağıntısı ile gösterilir [26].

Genel olarak F kompleks bir sayıdır ve bileşke dalganın hem genliğini hem de fazını ifade eder. F'nin mutlak değeri $|F|$ bir tek elektronun saçtığı dalganın genliği cinsinden bileşke dalganın şiddetini verir. Genliklerin oranı olarak $|F|$ 'nin tanımı, birim hücrenin tüm atomlarından saçılan dalga genliğinin bir atomdan saçılan dalga genliğine oranıdır [31].

Denklem (2.18)' deki f_j atomik saçılma faktörü olup birim hücredeki j. atomun saçılma gücünü belirtir. Atomik saçılma faktörü atomun çeşitlerine, ışının saçılma istikametine, atomun sıcaklık rezonansına ve x-ışının dalga boyuna bağlıdır.

N atomlu bir birim hücrede, bu atomların her biri ve çevrelerindeki elektron bulutu, birer saçıcı merkez oluşturur. $\rho(x, y, z)$; x, y, z, noktasındaki elektron yoğunluğu olmak üzere, yapı faktörü denklem (2.19) ile ifade edilir [26].

$$F(hkl) = \int_V \rho(x, y, z) e^{2\pi i(hx + ky + lz)} dV \quad (2.19)$$

2.3.1. Yansıma Şiddetini Etkileyen Faktörler

Atomların birim hücre içerisindeki konumları kırınım demetlerinin şiddetlerini etkiler, fakat doğrultularını etkilemez. Kristal sistem ve birim hücrenin büyüklüğü; kırınım demetlerinin doğrultularından elde edilir. Atomların konumları ise kırınım demetleri şiddetlerinden bulunmaktadır [32, 33].

X-ışını kırınımı ile bir yapının analizinde çok sayıdaki Bragg yansımasının şiddet ölçümleri dikkate alınır. Deney sonucunda elde edilen Bragg yansıma şiddetleri birçok parametreyi içerir. Bu şiddet verileri, kristalin boyutlarına, kristalin fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olmakla beraber, şiddet verilerinin toplandığı deneysel yöntemlerle ilgili geometrik ve fiziksel faktörlere bağlıdır [26, 27]. Bu etmenler, Lorentz(L), kutuplanma(P), sıcaklık(T), skala(K.), soğurma(A) ve sönüm(E) faktörleridir [34].

Bir kristalden saçılan dalgaların şiddeti ile kristal yapı faktörünün genliğinin karesi arasında

$$I(hkl) \approx |F(hkl)|^2 \quad (2.20)$$

biçiminde bir doğru orantı söz konusudur [26, 27].

Birim hücresinde N atom bulunan bir kristalde (hkl) indisli düzlemde yansıyan x- ışını şiddeti ile yapı faktörü arasındaki bağıntı;

$$I_{hkl} = K.L.P.T.A.E.|F(hkl)|^2 \quad (2.21)$$

I_{hkl} : Ölçülen düzeltilmemiş şiddet

K : Skala Faktörü

L : Lorentz Faktörü

P : Kutuplanma (polarizasyon) Faktörü

T : Sıcaklık Faktörü

A : Soğurma Faktörü

E : Sönüm Faktör

Ampirik olarak elde edilen I_{hkl} şiddetlerinden yararlanılarak $|F(hkl)|$ yapı faktörü genliklerini bulunurken bu faktörlerin her biri için şiddetleri üstünde oranlı düzeltmeler yapılmalıdır. Bir difraksiyon demetinin yeğinleri, atomların birim hücredeki yerlerinin varyasyonu ile değişir ancak tamamen sıfıra düşmez [32].

2.3.1.1. Skala Faktörü(K)

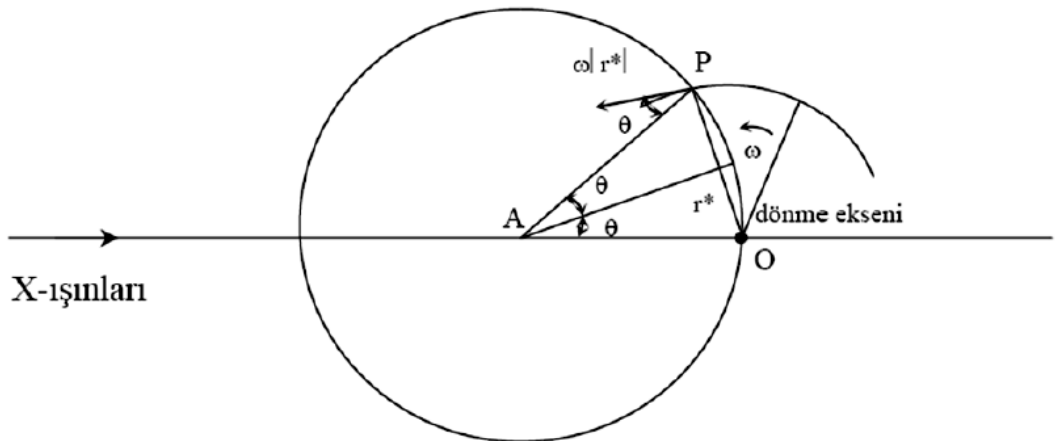
Hesaplanan mutlak şiddet ölçüm değerleriyle, kristalin (hkl) düzlemlerinden elde edilen deneysel şiddet ölçüm değerlerini aynı skalaya getirmek amacıyla kullanılır [32, 33].

Skala faktörü hesaplanan ve ölçülen yapı faktörleri kullanılarak bulunabilir [35, 36].

$$(|F_{hes}|^2 = K |F_{ölç}|^2) \quad (2.22)$$

2.3.1.2. Lorentz Faktörü (L)

Ters örgü noktalarının yansıma kürelerinden (Ewald Küresi) geçiş süreleriyle ilgili bir düzeltme faktörüdür. Herhangi bir ters örgü noktasının Bragg yansıma koşulunu sağlaması için, yansıma küresinin üzerinde olması gerekir. Bir (hkl) düzleminin yansıma konumunda kalma süresi, o düzlemin Bragg açısıyla (2θ) değişir.



Şekil 2. 26 Gelen ve saçılmış x- ışınları ile belirlenen düzleme dik bir eksen etrafında dönen bir kristal için Lorentz düzeltmesi

Bu nedenle her Bragg yansımasının şiddeti, yansımanın gerçekleştiği (hkl) düzleminin yansıma konumundan geçiş süresine bağlı olarak düzeltilir. Lorentz faktörü olarak bilinen bu düzeltme katsayısı, kullanılan şiddet ölçme tekniğine bağlı olarak değişir. Bu sebeple ölçülen şiddetlere ölçüm tekniğine bağlı olarak Lorentz düzeltmesi uygulanmalıdır. Difaktometre ile yapılan x- ışını kırınım deneylerinde Lorentz faktörü;

$$(L = \frac{1}{\sin 2\theta_{hkl}}) \quad (2.23)$$

olarak tanımlanır [27, 37].

2.3.1.3. Kutuplanma Faktörü (P)

Bir x- ışını tüpünden çıkan x- ışınları kutuplanmamış olup, ışının yayılma istikametine dik bütün yönlerde elektrik ve magnetik alan vektörüne sahiptir [27, 38].

Kutuplanmamış olan x- ışınları, kristalde kırınıma maruz kalıp Bragg saçılması yaptıklarında polarize olurlar. Kutuplanan ışınların yeğinlerinde azalışa karşılıklıdır. Bu farkın giderilmesi için kutuplanma faktörü kullanılır. Bu faktör denklem (2.24) ile ifade edilir. Yalnızca θ açısına bağlı olup şiddet ölçme yönteminden bağımsızdır [27, 39].

$$P = \left[\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right] \quad (2.24)$$

2.3.1.4. Soğurma Faktörü (A)

Soğurma faktörü, inceleme yapılan kristalin kalınlığı ile doğrudan ilgilidir. X- ışını demeti, x kalınlığındaki bir kristal üzerinden geçerken şiddetinde bir azalma oluşur. Nedeniyle kristal içinde geride bıraktığı yol arttıkça, soğurulma da artacaktır ($I = I_0 e^{-\mu x}$). I , x-ışını demetinin kristal içinden geçtikten sonraki şiddeti; I_0 , gelen demetin şiddetidir [19, 40].

2.3.1.5. Sıcaklık Faktörü (T)

Kristal yapı faktörü ifadesi türetilirken atomların birim hücrede hareketsiz bir şekilde durdukları kabul edilmektedir. Ancak gerçekte atomlar sahip oldukları termal enerji nedeniyle, denge konumu etrafında titreşim hareketi yaparlar. Bu titreşimlerin

genliği, kristalin içinde bulunduğu ortamın sıcaklığı ile doğru orantılıdır. Bu titreşimler atomların görece koordinatlarını, dolayısıyla difraksiyon desenini etkiler.

Isısal titreşim davranışları x, y, z koordinat sisteminde her doğrultuda gerçekleşmektedir. Üç doğrultuda farklı miktarda titreşim hareketi olduğuunda, atom elipsoid şeklinde gözlenir. Atomun rezonans genliği her yönde benzer büyüklükte ise izotropik, değişik genliklerde olduğuunda ise anizotropik olarak adlandırılır. Isısal titreşim hareketinin şiddet ölçümlerine tesiri sıcaklık faktörü (T) ile düzeltilir [26, 41]. İzotropik termal titreşimlerde atomik saçılma faktörü;

$$f = f_0 \exp\left(-B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) \quad (2.25)$$

şeklindedir. Burada f_0 , 0 K' deki atomik saçılma faktörü; λ , x- ışınının dalga boyu; θ , saçılma açısı ve B, izotropik sıcaklık faktörüdür.

Termal titreşimler nedeni ile gözlenen şiddet,

$$(I_{hkl})_T = I_{hkl} \exp\left(-2B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) \quad (2.26)$$

ile verilir. Bu eşitlikte şiddet azaltan $\exp\left(-2B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right)$ terimine Debye– Waller sıcaklık faktörü denir [26, 42]. ve B faktörü;

$$B = 8\pi^2 \langle u^2 \rangle \quad (2.27)$$

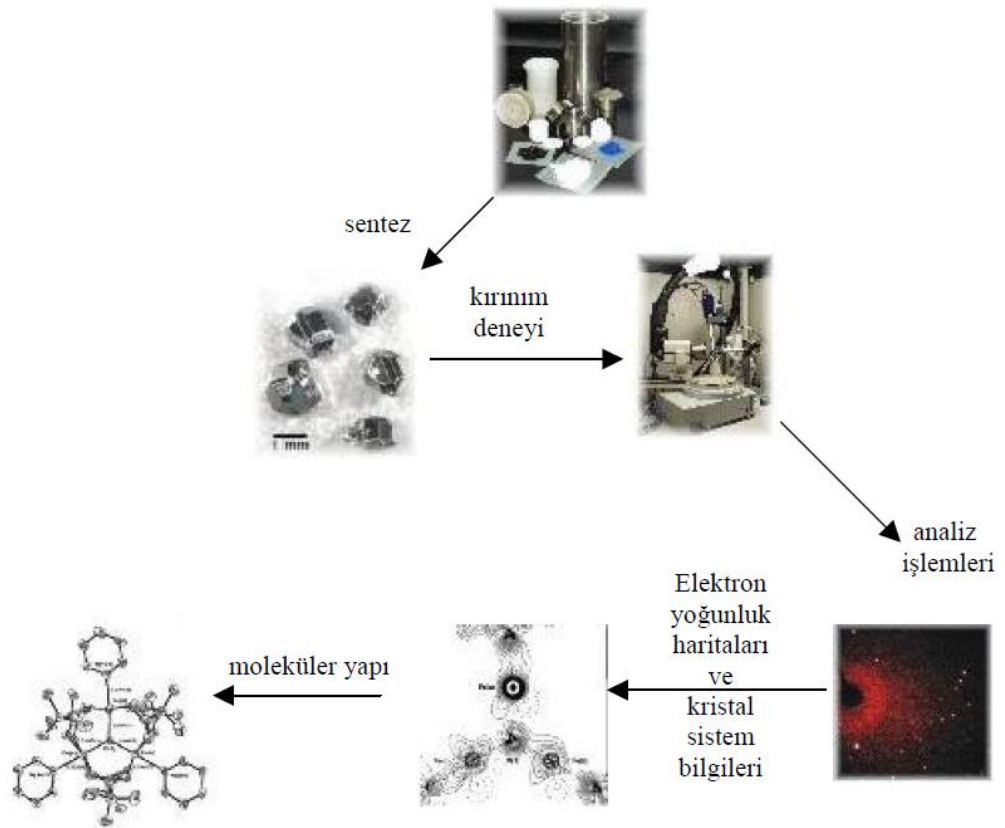
şeklinde yazılır. Burada u ; atomların denge konumlarından yansıma düzlemine dik yer değiştirmesidir. U titreşim genliği Angstrom birimi ile verilmektedir [41].

2.3.1.6. Sönüm Faktörü (E)

Kristalin altta kalan örgü düzlemlerine isabet eden ışınların şiddetinde, üst düzlemlerde gerçekleşen küçük yansılardan dolayı bir azalış meydana gelmektedir. Bu şiddetteki azalışı önleme düşüncesiyle sönüm faktörü (E) kullanılmaktadır. Şiddette oluşan bu sönüm tesiri çok duyarlı ölçümler sayılmazsa ihmal edilebilir [19].

2.4. Kristal Yapı Analizi

Bir kristali oluşturan atom ya da atom gruplarının yerlerinin bulunması, termal titreşim parametrelerinin belirlenmesi, bağ uzunlukları ve açılarının hesaplanması işlemi kristal yapı çözümünün konusudur. Kristal yapının belirlenmesi işlemi, kristal yapı çözümü ve arıtımı olmak üzere iki ana başlıkta incelenir. Kristal yapının belirlenme sürecinin şematik gösterimi şekil 2.27 ' da gösterilmiştir.



Şekil 2. 27 Kristal yapı analizinin şematik gösterimi

2.4.1. Kristal Yapı Çözümü

X-ışınları verilerine dayanarak bir kristali oluşturan atomların yerlerinin bulunması işlemi kristal yapı çözümü olarak adlandırılır. Kristal yapı çözümünde ise aşılması gereken en önemli sorun faz problemi olarak adlandırılır.

2.4.1.1. Faz Sorunu

Deneyisel olarak I_{hkl} şiddet verileri doğrudan ölçülebilir ancak, toplanan yansımalar içindeki her yansıma ait faz değerleri doğrudan belirlemez. Ölçülen bu şiddet verileri üzerinde fiziksel ve geometrik düzeltmeler yapıldıktan sonra yapı faktörleri elde edilir [29, 43, 44].

Yapı faktörleri önceden bilinirse ve fazlarda doğrudan yöntemler aracılığı ile hesaplanırsa, birim hücredeki elektron yoğunluğu, aşağıdaki eşitlik yardımı ile hesaplanabilir.

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}| \cos 2\pi(hx + ky + lz - \phi_{hkl}) \quad (2.28)$$

Bu eşitliğe göre, $\rho(x, y, z)$ elektron yoğunluğu; $|F_{hkl}|$ genliği, $(h \ k \ l)$ birim hücre içerisindeki düzlemleri belirleyen değerlerdir. Elektron yoğunluğu, belirlenen orjinde maksimum değere ulaşan, kosinüs formülü, düzlemsel dalgaların üst üste binmesi ile oluşmuş yansılardan hesaplanabilir. Bu fonksiyonun maksimum olduğu konumlar bize atomların koordinatlarını vermektedir. $\rho(x, y, z)$ elektron yoğunluğu Fourier toplamları ile gösterebilmek için, $|F_{hkl}|$ ve ϕ_{hkl} değerlerinin bilinmesi gerekir. Ancak bu verilerle, numune elektron yoğunluğu hesaplanmaktadır. Halbuki x- ışını kırınımı yöntemi ile deneyisel elde edilebilen veriler, I_{hkl} dolayısı ile $|F_{hkl}|^2$ değerleridir. Yani eşitlikten elektron yoğunluğu değerlerinin hesaplanabilmesi için, ϕ_{hkl} faz bilgisi eksik kalmaktadır. Deneyisel yöntemlerle elde edilemeyen bu faz değerlerinin, bazı yöntemlerden meydana çıkması gerekmektedir. Kristalografide bu problem ‘**faz sorunu**’ olarak bilinmektedir [29].

Bu problemin halini baz alan;

- Direkt Yöntemler
- Patterson Fonksiyonları
- Ağır Atom Modeli

gibi metotlar geliştirilmiştir. Bunların içinde en sık kullanılanı direkt yöntemlerdir [11].

2.4.1.2. Direkt Yöntemler

Direkt yöntemler, yapısında ağır atom bulundurmeyen kristallerdeki faz sorununu, matematiksel korelasyonlar ile ulaşmaya çalışan yöntemlerdir. Direkt yöntemlerde çözüm yapılırken atomların yerlerini bulmak için elektron yoğunluğu haritalarındaki piklerden yararlanılır. Bu elektron yoğunluğu fonksiyonunun aşağıdaki iki hususiyete özen gösterilmelidir.

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

Simetri merkezli olan kristal yapılarda, kristal yapı faktörlerinin faz açısı 0° veya 180° olacağından, faz açısını belirlemek daha kolaydır. Bu nedenle kristal yapı faktörü, $F_h = |F_h| \cos\phi$ ile verildiğinden, F_h ya $|F_h|$ ya da $-|F_h|$ değerine sahip olur. Yapıda N tane yansıma gözlenirse elektron yoğunluğu harita sayısı da 2N tane olacaktır. Simetri merkezi olmayan yapılar içinse durum daha da komplike bir hal almaktadır. Zira kristale ait yapı faktörlerinin faz açısında herhangi bir sınırlama yoktur. Bununla beraber faz belirlemek için, eşitsizlikler ve işaret belirleme yöntemleri olabildiğince doğru sonuçların ortaya çıkmasına katkı sağlamıştır.

Direkt yöntemlerin esas aldığı temel düşüncesi, elektron yoğunluklarının birbirlerinden farklı, küresel yapıya sahip atomlardan oluştuğu varsayımı ve birim hücredeki elektron yoğunluklarının hiçbir zaman negatif olmamasıdır. Bu gerçek duruma dayanılarak atomların sahip oldukları yerleri direkt elektron yoğunluklarından elde edilebilir.

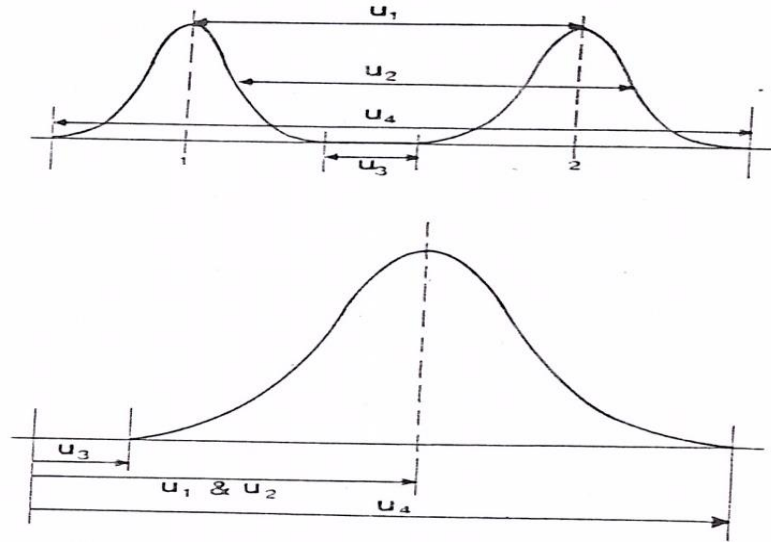
2.4.1.3. Patterson Yöntemi

Elektron yoğunluğu haritasını belirlemek için gerekli olan kristal yapı faktörü fazlarının doğrudan elde edilememesinin nedeniyle ortaya çıkan soruna çözüm bulmak için Patterson kendi adıyla ifade edilen bir yöntem geliştirmiştir. Atomların birer saçıcı olarak kabul edildiği bu yöntemde atom koordinatlarını elde edememekle birlikte, atomların arasındaki uzaklığı doğrudan hesaplayabilmektedir. Tek boyutta Patterson fonksiyonu

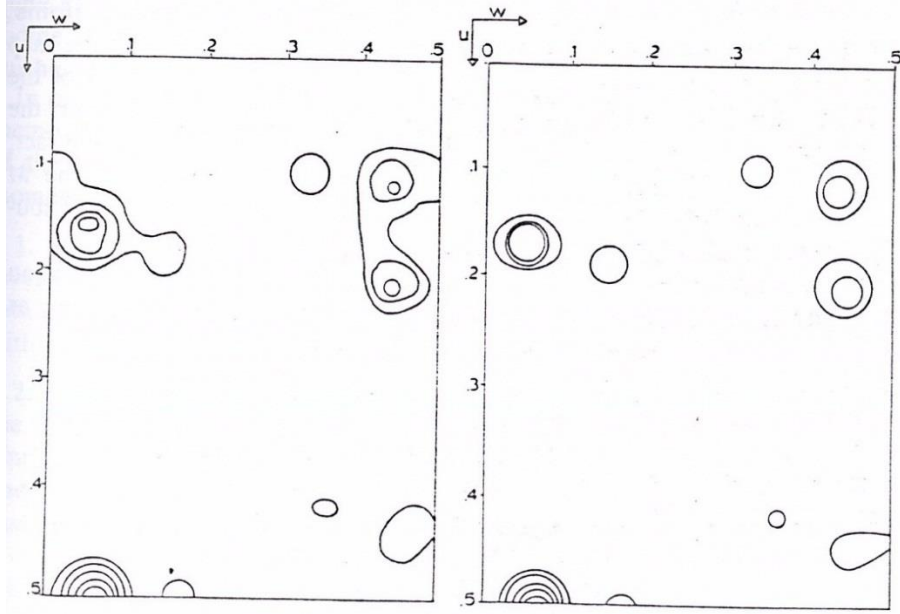
$$P(u) = \int_0^1 \rho(X)\rho(x+u)dx \quad (2.29)$$

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

Birim hücrede N tane atom içeren bir kristal için Patterson yönteminde N^2 tane vektör elde edilir. Patterson uzayında, n tane atomun kendi üzerine çizilen N tane vektörün büyüklüğü sıfır olur ve bu vektörler orjinde büyük bir tepe verirler. Sonuç olarak, bir birim hücreden $N^2 - N$ tane Patterson tepesi mevcuttur [26, 33]



Şekil 2. 28 Elektron Yoğunluğunun Maksimum Değerine göre Patterson Fonksiyonunun Genişliği



Şekil 2. 29 Normal ve Keskinleştirilmiş Patterson Fonksiyonlarının Gösterimi

Elektron yoğunluğu fonksiyonu atomların birim hücredeki koordinatlarına bağlı iken, Patterson fonksiyonu atomların koordinatlarından bağımsız olup sadece atomlar arası uzaklığa bağlıdır. Elektron yoğunluğu fonksiyonu simetrik olsun veya olmasın Patterson fonksiyonu daima simetrik bir dağılım gösterir. Elektron yoğunluğu haritasındaki pikler arasındaki uzaklık Patterson fonksiyonunda pikin ortak orijinine olan uzaklığına karşılık gelir [26, 45, 46].

2.4.1.4. Ağır Atom Modeli

Ağır atom yöntemi kullanılırken yapıda bulunan ağır atomların yerlerinin belirlenmesi amaçlanmaktadır. Bu nedenle Patterson fonksiyonu kullanılarak, elektron yoğunluğu fonksiyonundaki faz bilgisine gerek kalmadan, yapı araştırması yapılır. Bu yöntemde yapıdaki ağır atom sayısı ne kadar az ise o derece iyi sonuç vermektedir. Eğer yapıdaki ağır atom sayısı çok ise, Patterson piklerinden hangisinin hangi atoma karşılık geldiğini tespit etmek zorlaşmaktadır.

Ağır atom yönteminin uygulanabilmesi için en ideal durum, ağır atomların toplamının ve hafif atomların toplamının şiddete olan katkılarının eşit olmasıdır. Bu

ise ağır atomların atomik saçılma faktörlerinin kareleri toplamının hafif atomların atomik saçılma faktörlerinin kareleri toplamına eşit olması ile mümkündür [47].

$$\sum_{ağır\ atom} f^2 = \sum_{hafif\ atom} f^2 \quad (2.30)$$

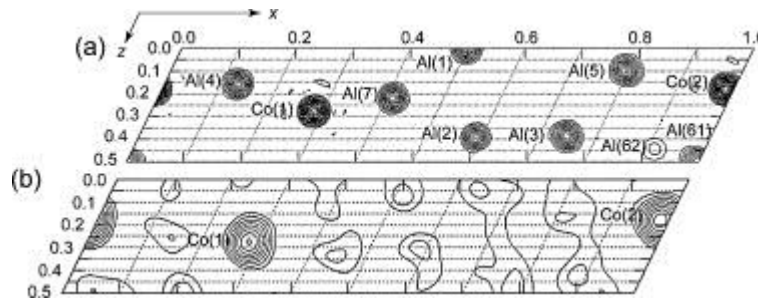
2.4.2. Kristal Yapı Arıtımı

Bir kristal yapıyı oluşturan atomların, birim hücredeki konumlarını belirleyerek yapı çözümünün tamamlanmasından sonra koordinatları ve sıcaklık faktörünün en iyi değerlerinin hesaplanarak, hataların en aza indirilmesi işlemlerine “**arıtım**” denir [14].

Faz belirleme de olduğu gibi, arıtım işleminde de pek çok farklı yöntem kullanılır. En yaygın kullanılanları ise fark Fourier sentezi ve en küçük kareler yöntemidir [48].

2.4.2.1. Fark Fourier Sentezi

Arıtım işleminde, hidrojen atomu dışında konumları belirlenemeyen atomlar varsa, öncelikle bu atomlar belirlenmeye çalışılır. Bu atomların konumları belirlendikten sonra yapı arıtılır. Daha sonra hidrojen atomlarının konumları belirlenerek tekrar arıtım işlemi uygulanır. Yapı çözümünüyle direk olarak elde edilemeyen, hidrojen atomları gibi atomların konumlarını belirlemek için ΔF “**Fark Fourier**” sentezi etkili bir metottur. Bu yöntem, gerçek yapıyla elde edilen yapıya ait elektron yoğunluğu haritalarının arasındaki farklılıkları inceler [49]. Elektron yoğunluğu haritaları, atomik konumlara karşılık gelen ve pik(peak) olarak adlandırılan şiddet izlerinden oluşur.



Şekil 2. 30 X-ışınları kırınımı deneyi ile elde edilen elektron yoğunluğu haritası (y=0 eksen). $5 \text{ e}/\text{\AA}^3$ çözünürlük ile çizilmiştir [50]

Örnek yapı, gerçek yapı ile tamamen uyum içinde ise ΔF haritasında hiçbir pik gözlenmeyecektir. Ancak, bazı pikler bulunursa yapıda bu piklere karşılık, belirlenmemiş atomların varlığından şüphe edilir. Bu pikler incelenerek, yapıda olması mümkün olan atomların konumları belirlenebilir. Ayrıca bu yöntemle yaklaşık konumları belirlenen atomlar için arıtım işlemi de yapılabilir.

Hafif atomların bulunması için, kristal yapının doğrudan elektron yoğunluğu haritasını veren üç boyutlu Fark Fourier sentezi yapılır. Simetri merkezi olmayan bir kristal için hesaplanan elektron yoğunluğu;

$$\rho_{\text{hes}}(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} |F_{\text{hes}}(x, y, z)| \exp[2\pi i(hx + ky + lz)] \quad (2.31)$$

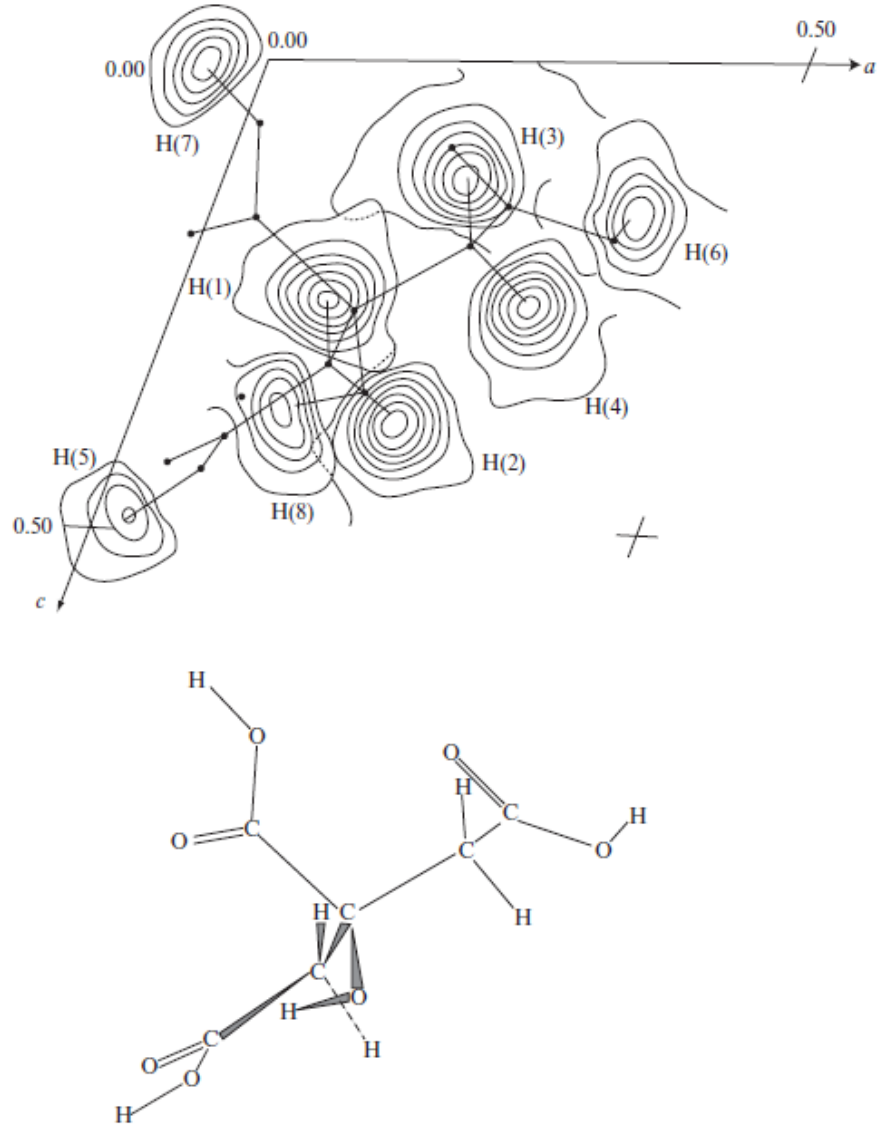
deneysel elektron yoğunluğu;

$$\rho_{\text{den}}(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} |F_{\text{den}}(x, y, z)| \exp[2\pi i(hx + ky + lz)] \quad (2.32)$$

bağıntılarıyla verilir. Burada x, y, z kesirsel koordinatları göstermektedir ve V ise birim hücrenin hacmidir. Deneysel ve hesaplanan yapı sabitleri arasındaki fark,

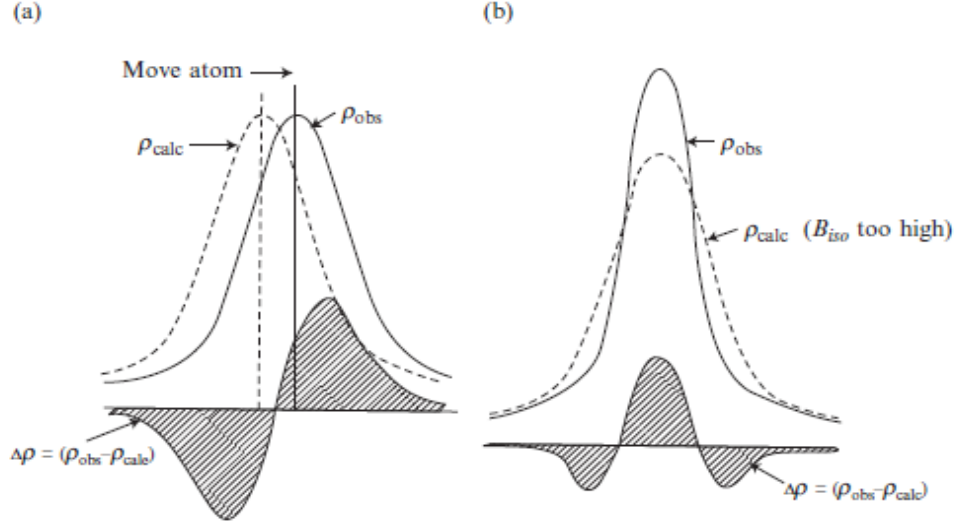
$$\Delta\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} [F_{\text{den}}(hkl) - F_{\text{hes}}(hkl)] \exp[2\pi i(hx + ky + lz)] \quad (2.33)$$

şeklinde verilir. Bu eşitlik kullanılarak oluşturulan yoğunluk dağılımı haritasına “**Fark Fourier Sentezi**” denir. F_{hes} , gerçekte atomların bulunduğu yerde değerlere sahip ve F_{den} ise tasarlanan yapı modelindeki atomların bulunduğu yerlerdeki değerlere sahiptir [49]. Eğer deneysel ve hesaplanan elektron yoğunlukları birbirine eşit ise $\Delta\rho(r)$ ’nin o konumlardaki değeri sıfırdır. Bu durumda fark Fourier haritasında herhangi bir pik gözlenmez [47].



Şekil 2. 31 Hidrojen atomları fark haritası kullanılarak bulundu

Şekilde monoklinik yapıya sahip sitrik asit (susuz) molekülünün fark Fourier haritası b ekseninden bakışla görülmektedir. Şekilde 8 farklı bölgede hidrojen atomları yer almaktadır. Siyah noktalar ise daha ağır olan ve konumları tespit edilmiş atomları temsil etmektedir. Verilen haritadan yararlanarak hidrojen atomlarının konumları da tespit edilebilmektedir [51].



Şekil 2. 32 Fark haritaları kullanılarak arıtım

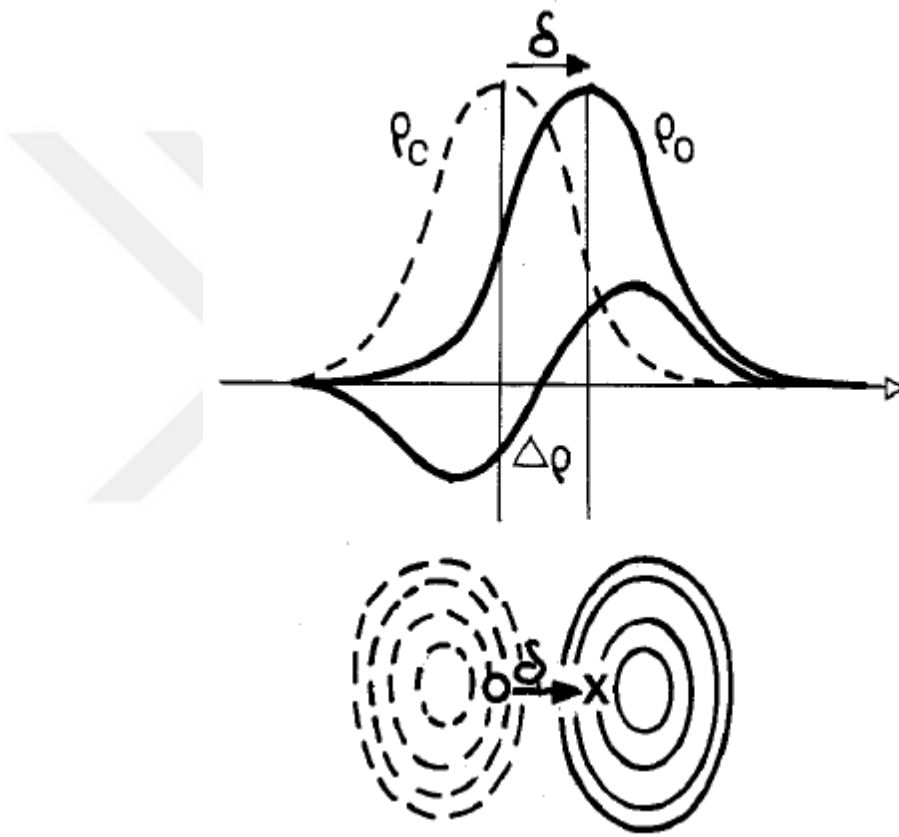
Bir fark haritası (gözlenen ve hesaplanan elektron yoğunluğu arasındaki fark) atom pozisyonları ve sıcaklık faktörlerini geliştirmek için kullanılabilir. Bir fark haritasında bir pik (pozitif elektron yoğunluklu bir bölge) yeterli değildir elektron yoğunluğu bu konumda modelin dahil olduğunu ima etmektedir ve bir çukur (negatif elektron yoğunluklu bir bölgede) karşında ifade eder.

(a) Bir atomun konumundaki hata: ρ_{calc} en tepe yapısı faktörlerin hesaplanmasında kullanılan yaklaşık konumunu gösterir. ρ_{obs} gösterilen pik doğru konuma yakındır. Bu nedenle, farz edilen atomik pozisyonu fark haritasının pozitif tepe yönünde (sağ) hareket ettirilmelidir.

(b) Hatalı atomik yer değiştirme parametresi: Yer değiştirme parametre üssü haritada faz için kullanılan modelde çok yüksek ise, atom çok büyük bir hacim boyunca titreşim almaktadır. Negatif yoğunluklu bir bölge ve çevrili bir pik ile daha yüksek ve daha dar pik vermek için azaltılması gerektiğini gösteren, atom pozisyonunda meydana gelir [51].

Bir fark haritası (deneysel ve hesaplanan elektron yoğunluğu arasındaki fark) atom pozisyonları ve sıcaklık faktörlerini geliştirmek için kullanılabilir [51]. Elde edilen haritada pozitif bölge varsa, modelde bu alana yeterli elektron konulmadığını;

negatif bölge varsa, modelde bu alana fazla elektron konulduğunu gösterir. Başka bir deyişle negatif bölge varsa buraya konulan atomun, atom numarası büyüktür. Sonuç olarak bu bölgede bir çukur belirir. Eğer atom doğru konumda ve düşük atom numarasına sahipse bu bölgede bir pik belirir. Eğer deneme yapısındaki sıcaklık faktörü düşükse, bu bölgede bir çukur belirir, çünkü atom çok fazla konsantre olmuştur, yani elektronlar olmaları gerekenden daha küçük bir hacimde sınırlandırıldıkları için çok yüksek yoğunluktadırlar. İyi bir arıtım için, arıtım sonunda düz bir fark haritasının bulunması gerekir [36].

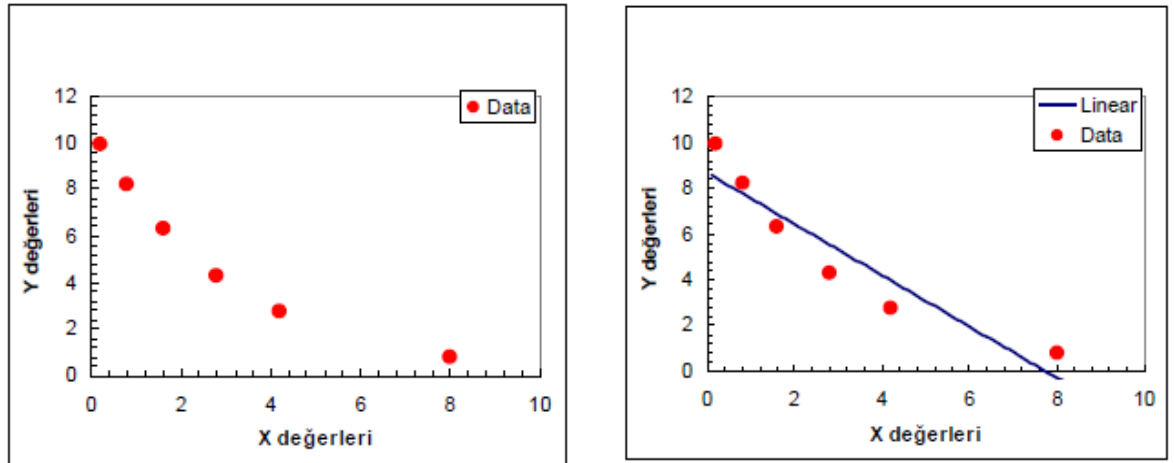


Şekil 2. 33 Model atomun konum hatası (üst) ve ilgili fark sentezi (alt)

Çözülen yapıda tespit edilemeyen herhangi bir atom ve hidrojen atomlarının yanı sıra atomik konumları ve titreşim gibi parametreler de fark fourier yöntemiyle arıtım yapılarak daha hassas hale getirilebilir [47].

2.4.2.2. En Küçük Kareler Yöntemi

İlk olarak Legendre tarafından 1805 yılında bulunan “en küçük kareler yöntemi” bir yapıya ait kabul edilebilir başlangıç modeli oluşturmada kullanılan yaygın bir tekniktir. Özellikle varsayılan modele ait değerlerin elde edilebilmesi için, deneysel olarak elde edilen parametreler ile yine deneysel verilerden hesaplanan değerler arasındaki farkın karelerinin toplamını minimum yapma çabasına dayanır. En küçük kareler yöntemi, birbirine bağlı olarak değişen iki fiziksel büyüklük arasındaki matematiksel bağlantıyı, mümkün olduğunca gerçeğe uygun bir denklem olarak yazmak için kullanılan, standart bir regresyon yöntemidir. Bir başka deyişle bu yöntem, ölçüm sonucu elde edilmiş veri notlarına “mümkün olduğu kadar yakın” geçecek bir fonksiyon eğrisi bulmaya yarar. Yöntem matematiksel olarak kısaca aşağıdaki gibi açıklanabilir.



Şekil 2. 34 Noktalar kümesinden geçen en iyi doğru parçası

Soldaki şekilde yer alan noktalar kümesi göz önüne alınsın. Bu noktalar kümesinden geçen en iyi doğruyu çizmeye çalışalım. Noktalar kümesini belirten fonksiyon $f(x_i)=y_i$ noktalar kümesinden geçen en iyi doğru ise $P(x)=ax+b$ olsun. $|P(x) - f(x)| = E'$ dir. Burada E hata vektörüdür. Hem pozitif hem de negatif değerler içermektedir. $|E|^2$ 'nin minimum olduğu yerde hata vektörü minimum değer alır ve noktalar kümesinden geçen en iyi doğru elde edilir. En iyi doğrunun kristalografik karışlığı ise gerçek yapıya en yakın olan başlangıç modelidir [47].

En düşük kareler yöntemi, hesaplanan ve gözlenen kırınım verileri arasındaki uyumu sağlama amacına sahiptir [52].

$\Delta|F(hkl)|$ gözlenen ve hesaplanan yapı faktörlerinin genlikleri arasındaki fark olarak $|F_o| - |F_c|$ şeklinde tanımlansın. $[1/w(hkl)]$ ise deneysel olarak elde edilen $F_o(hkl)^2$ 'nin standart belirsizliği yada hata payı olarak tanımlanır ise; en küçük kareler yöntemine göre deneysel ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki maksimum sapma miktarı;

$$Q = \sum w(hkl)[|\Delta F(hkl)|^2]^2 \quad (2.34)$$

şeklinde tanımlanır.

Bu yöntemin amacı Denklem (2.34)' de ifade edilen Q değerinin minimuma indirilmesidir. Bu işlemin yapılabilmesi amacı ile denklemde bir skala faktörü bulunmaktadır ($w(hkl)$). Skala faktörü gözlene saçılma genliklerine, her bir atomun x, y ve z konumlarına, termal titreşim parametrelerine bağlı bir fonksiyondur. Atomik parametrelerin üzerinde çeşitli kısıtlamalar ve sınırlamalar yapılarak ağırlık faktörü $w(hkl)$ - değiştirilebilir. Bu nedenle; kristal yapı içerisinde atomlara ait geometrik parametrelerin en uygun değerleri ile elde edilmesinde en küçük kareler yöntemi daha sık kullanılır. Örneğin, incelenen yapı bir fenil grubu bulunduruyor ise; arıtım işlemi sırasında fenil grubunu oluşturan atomlara “hemen hemen düzgün bir altıgen” şekli uygun komutlar ile verilebilir [51].

En küçük kareler arıtma yönteminde başlangıç modelinin, yani yapı çözüm işleminin mümkün olduğu kadar doğru olması gerekir. Çünkü arıtım işleminde başlangıç modelinden başlayarak gerekli düzenlemeler, eklemeler, çıkarmalar ve değişiklikler yapılacaktır. Bu şekilde gerçek yapıya ulaşılmaya çalışılacaktır. Eğer başlangıç modeli yanlış ve ya eksik ise (2.34) denklemi ile ifade edilen Q' nun değerinde anlamlı bir düşüş olmayacaktır. Örneğin yanlış bir atom (yapıda olmaması gereken) ilk deneme yapısına dâhil edilmiş olsun. Arıtım işlemi sırasında $w(hkl)$ fonksiyonu ile getirilecek sınırlamalar o atomu kimyasal olarak kabul edilemeyecek konumlara ve ısısal parametrelere ulaştırabilir. Bu durum fark edildiği anda yeni bir başlangıç modeli tekrar kurularak arıtım işlemine yeniden başlanması gerekecektir [51]. Bu durum, en küçük kareler yönteminin dezavantajı olarak görülebilir.

Bunun yanı sıra En küçük kareler yöntemiyle arıtım yapmanın birçok avantajı da vardır. Arıtım işlemi esnasında deneysel olarak elde edilen kristal yapı faktörlerinin bir kısmı ile arıtım yapmak da mümkündür. Bu işlem yine $w(hkl)$ fonksiyonu kullanılarak yapılabilir. $w(hkl)$ fonksiyonu yardımı ile şüpheli görülen yada istenmeyen herhangi bir kristal yapı faktörü değeri ihmal edilebilir. Bu işlem yapı çözümünde herhangi bir hataya yol açmayacaktır. Unutulmamalıdır-ki; elde edilen kırınım deseni, arka plân (back ground) pik olarak adlandırılan istenmeyen ve yapıda herhangi bir atoma ait olmayan izleri de içermektedir [14].

2.5. Kristal Yapının Doğruluk Derecesi

Kristal yapıdaki atomların birim hücre içindeki bulundukları konumlarını belirleme işlemi olan yapı çözümü aşamasından sonra, parametreleri sistematik biçimde değiştirilerek arıtım işlemlerine tabi tutulur [26, 53].

Arıtım sürecinden sonra gerçek yapıya yaklaşımın doğruluğu ve duyarlılığı ortaya koyan çeşitli kriterler vardır [54].

2.5.1. Güvenirlik Çarpanı

Bu kriterler arasında en önemlisi deneysel değerlerle hesaplanan değerler arasındaki uyumu gösteren ve kristalografide ‘R’ indisi olarak bilinen güvenirlik çarpanıdır.

$$R = \frac{\sum_{hkl} |F_{ölç}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)|}{\sum_{hkl} |F_{ölç}(hkl)|} \quad (2.35)$$

Bu eşitlikte deneysel ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki fark ne kadar küçükse kristal yapı çözümü o kadar doğrudur. Arıtımın başlangıcından 0,4 ve 0,5 gibi oldukça büyük değerler alan R çarpanının arıtımın sonunda 0,06’dan daha küçük değerlere düşmesi beklenir. Fakat yapıda herhangi bir uyumsuzluk bulunması veya veri kalitesinin kötü olması R değerinin biraz büyük çıkmasına neden olur [54].

2.5.2. Ağırlıklı Güvenirlik Çarpanı

Yapının doğruluğunu belirleyen bir başka kriter ise ‘Ağırlıklı Güvenirlik Çarpanı’ dır. Ağırlıklı güvenirlik çarpanı

$$R_w = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} |F_{ölç}(hkl)|^2 - |F_{hes}(hkl)|^2}{\sum_{hkl} w |F_{ölç}(hkl)|^2}} \quad (2.36)$$

şeklinde tanımlanır. w , ağırlık fonksiyonu olarak adlandırılır. Ağırlıklı güvenilirlik çarpanı ile amaçlanan, hatası fazla olan yansımaların arıtımda daha az kullanılması ve böylece gerçek yapıya daha iyi bir yakınsama sağlamasıdır. $w=1$ değeri için tüm yansımalar eşit ağırlıkta alınır. Ağırlıklı güvenilirlik çarpanı R_w , güvenilirlik çarpanı R 'den biraz daha büyük değerler alabilir. Optimum değer aralığı ise $< 0,12$ dır [54].

2.5.3. Yerleştirme Çarpanı

Yapının doğruluğu için üçüncü kriter 'Yerleştirme Çarpanı' olarak bilinen

$$Goof = S = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w |F_{ölç}(hkl)|^2 - |F_{hes}(hkl)|^2}{(n-p)}} \quad (2.37)$$

S çarpanıdır. Bu eşitlikte n , arıtımdaki bağımsız yansıma sayısı p , toplam parametre sayısını temsil etmektedir. Arıtım sonucunda S değerinin 1 civarında olması beklenir. $(0.8 < S < 1,2)$ bu değerden sapmalar yapıdaki uyumsuzluğu gösterir [54].

Elektron yoğunluğu haritalarındaki artık yük değerlerinin küçük değerlerde ($1 \text{ e}/\text{\AA}^3$ ten küçük) olması da arıtım işleminin başarılı sonuçlandığını ortaya koyan bir kriterdir.

Elektron yoğunluğu haritaları atomik konumlara karşılık gelen piklerden oluşmaktadır. Piklerin şiddetleri, pikler arasındaki uzaklıklar ve açılar; bize oluşturabileceğimiz bir molekül taslağı sunar. X- ışınlarının elektronlardan saçılmasından dolayı, yüksek şiddetli pikler elektron sayısı daha çok olan atomlara yani atom numarası daha büyük atomlara karşılık gelmektedir. Ayrıca yapı çözümü işleminden sonra atomik parametrelerin duyarlılığı incelenmektedir. Koordinatlarda 0.001 , bağ uzunluğunda $0,01 \text{ \AA}$ ve açıda da 1° den daha küçük standart sapmalar, yapının hassas bir şekilde çözüldüğünün göstermektedir [33].

Sonuç olarak tek kristal yapı analizi;

- Kristal içinde bulunan atomların koordinatlarını

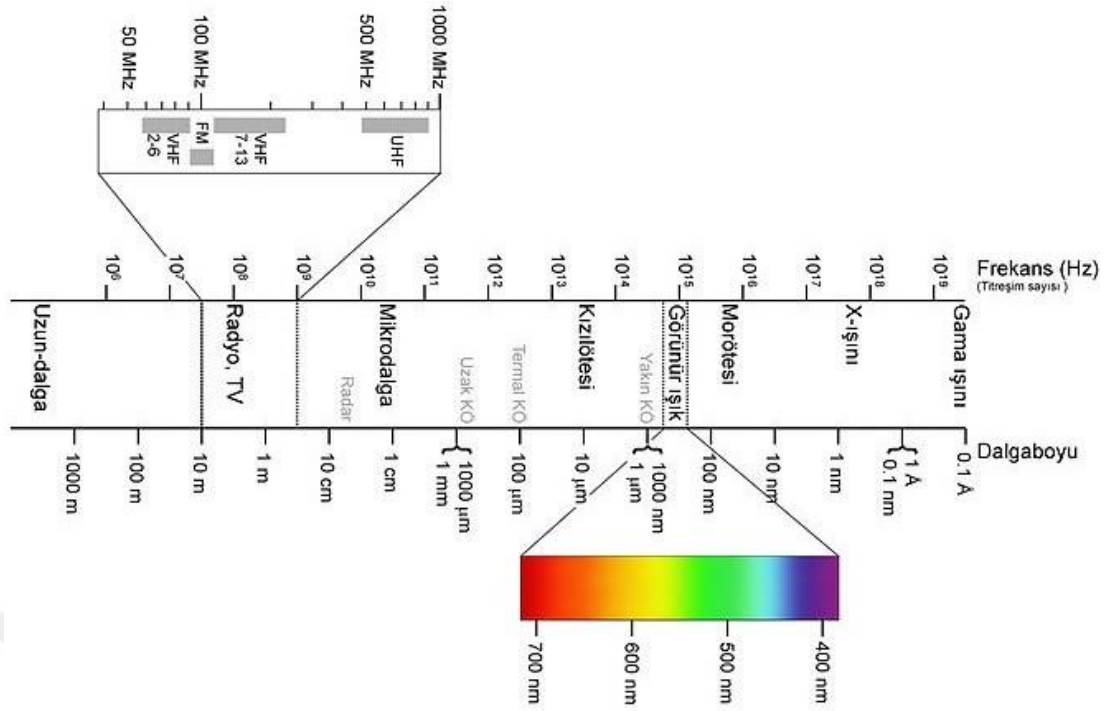
- Sıcaklığın etkisi ile oluşan örgü titreşimlerini
 - Elektron yoğunluklarının dağılımlarını
 - Örgü parametrelerini
 - Bağ uzunluklarını ve bağ açılarını
 - Atomik düzlemlerini ve atomların düzlemlere olan uzaklığını
 - Düzlemler arası açılarını ve
 - Varsa hidrojen bağlarına
- ait bazı bilgilerin bulunmasını sağlamaktadır [11].

2.6. Molekül Titreşim Spektroskopisi

Elektromanyetik ışınımın madde ile etkileşmesi sonucu moleküllerin titreşiminde bir değişiklik söz konusudur. Bu tür etkileşmeler molekül titreşim spektroskopisinin konusunu oluşturur.

2.6.1. Molekül Titreşimleri ve Kırmızı Ötesi (Infrared) Spektroskopisi

Spektroskopi; elektromanyetik ışımanın madde ile etkileşmesini konu alan bilim dalıdır. Işımanın madde tarafından (atomlar veya moleküller) tarafından soğurulması veya yayılması incelenirse sırasıyla soğurma (absorbsiyon) ve yayınma (emisyon) spektroskopileri olarak adlandırılır [55]. Spektrumun incelenmesi, moleküllerin simetriteri, elektronik yapıları, bağ uzunlukları, bağ açıları, üç boyutlu geometrik yapıları, moleküler titreşim enerjileri, moleküler dönme enerjileri, kimyasal reaksiyonları hakkında bize birçok bilgiler sunar. Bu özelliklere, elektromanyetik spektrumun farklı bölgelerindeki spektroskopik çalışmalar neticesinde ulaşılır. Görünür bölgede elektronik geçişlere ve moleküllerin elektronik yapı durumlarına ulaşılırken, mor ötesi bölgede molekülün bağ yapısı ve şekli, kızıl ötesi ve uzak kızıl ötesi bölgede moleküllerin dönme enerjileri ve bağların titreşim halleri hakkında bilgilere ulaşabiliriz.



Şekil 2. 35 Elektromanyetik spektrum

Elektromanyetik dalgaın maddeyi oluşturan molekülle de etkileşmesi, molekülün farklı enerji seviyeleri arasında geçişe neden olur. Bu geçişler, gelen elektromanyetik dalgaın enerjisine bağlı olarak farklı spektrum bölgelerine ayrılır [56,57]. Moleküler titreşim spektroskopisi olarak ta adlandırılan Kırmızı Ötesi (Infrared) spektroskopisi elektromagnetik spektrumda görünür bölge ile mikrodalgalar arasında bulunur ve dalga boyu 0,8-500 μm arasında olan ışımadır.

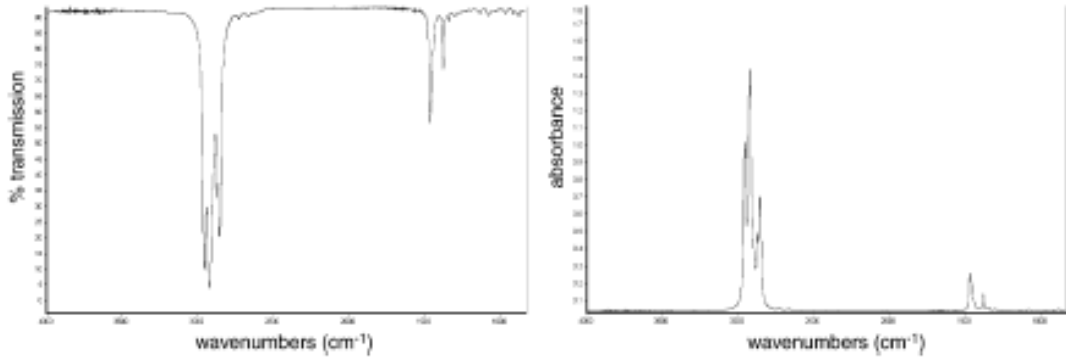
Kırmızı ötesi spektrumları iki türlü bilgi verir. Birincisi, organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonlu gruplar bulunur. İkincisi, iki organik bileşiğin aynı olup olmadığı anlaşılır. Birinci için bilinmeyen maddenin kırmızı ötesi spektrumunu değerlendirmek ve güvenilirliği fazla olan soğurma bantlarından yapıdaki fonksiyonlu grupların varlığına (veya yokluğuna) karar vermek gerekir. İkinci için bilinmeyen maddenin, bilinen bir madde ile aynı olup olmadığına karar vermek amacıyla her ikisinin kırmızı ötesi spektrumlarının tamamen üst üste çakışabilir olup olmadığını denemek gerekir. İki maddenin aynılığı için gerekli diğer iki koşul, gaz (veya sıvı) kromatografisi alıkonma zamanlarının aynı olması ve NMR

spektrumlarının üst üste çakışabilir olmasıdır. Kırmızı ötesi spektroskopisi, organik yapı analizinde en önemli yöntemlerden biridir [55].

Kırmızı ötesi (IR) radyasyon, organik moleküller tarafından emildiğinde (absorblandığında) moleküler titreşim enerjisine dönüşür. Radyasyon enerjisi, molekülün belirli bir titreşim enerjisiyle eşleştiğinde emilim gerçekleşir. Tipik bir IR spektrumu aşağıda gösterilmiştir. Tipik bir IR spektrumunda, dalga sayısı x ekseninde, yüzde geçirgenlik ise (%T) y ekseninde temsil edilir. Bir IR spektrumunda, herhangi bir dalga boyundaki ışığın %100 emilimi (absorblanması) sıfır geçirgenliğe karşılık gelmektedir (%0 T). Bu dalga boyunda ışığın %100 emilimine karşılık gelir. Bant yoğunlukları bazen emilim (A: absorbance) olarak ifade edilebilir ve grafiği %T'nin y ekseninde tersidir (şekil 2.36). Emilim (A) ile geçirgenlik (T) arasında:

$$A = \log_{10}(1/T)$$

Şeklinde bir eşitlik yazılabilir [58].



Şekil 2. 36 Oktan molekülünün IR spektrumu, solda %T ve sağda A gösterimi

IR spektrumu dalga boyuna, frekansa veya dalga sayısına göre yakın, orta ve uzak infrared bölge olmak üzere üç kısımda incelenir.

Tablo 2. 2 IR Bölgeleri

Bölge	Dalga Boyu Aralığı(μm)	Dalga Sayısı aralığı(cm ⁻¹)	Frekans Aralığı(Hz)
Yakın	0.78-2.5	12800 – 4000	$3.8 \times 10^{14} - 1.2 \times 10^{14}$
Orta	2.5-50	4000 – 200	$1.2 \times 10^{14} - 6.0 \times 10^{12}$
Uzak	50-1000	200 – 10	$6.0 \times 10^{12} - 3.0 \times 10^{11}$

(I) Yakın IR Bölgesi: Moleküler titreşim frekanslarının üst ton veya harmoniklerinin gözlemlendiği bölgedir.

(II) Orta IR Bölgesi: Moleküler temel titreşimler genellikle bu bölgeye düştüğü için spektroskopide en çok kullanılan bölgedir.

(III) Uzak IR Bölgesi: Ağır atomların titreşim frekanslarının ve örgü titreşimlerinin incelendiği bölgedir [59,60].

Çalışmalar genellikle orta infrared bölgesinde yapılmaktadır [59,61].

Kırmızı ötesi spektrum fonksiyonel gruplar hakkında çok fazla bilgi veren spektroskopi olması nedeniyle “fonksiyonel grup spektroskopisi” şeklinde de adlandırılır. Her molekülde, her bir fonksiyonel grubun belli bir titreşim değeri vardır. Kırmızı ötesi spektroskopisinde karakteristik emisyonların gözlenmiş olduğu 4000-1500 cm⁻¹ bölgesi *fonksiyonel grup bölgesi* olarak adlandırılır.

Kırmızı ötesi spektrumda 1500-400 cm⁻¹ bölgesi molekülde bulunan bütün grupların titreşimlerini bulundurur. Bu bölge *parmak izi bölgesi* olarak adlandırılır. Bu bölge her moleküle göre farklılık gösterir ve moleküllerin aynı olup olmadıkları bu bölgeye bakılarak anlaşılmaktadır. Organik bileşiklerin yapı analizinde kırmızı ötesi spektroskopisinin kullanımı oldukça yaygındır [62].

Tablo 2. 3 Grup Frekansları[56,63]

Grup	Gösterim	Dalga Sayısı (cm ⁻¹)
-O-H gerilme	$\nu(\text{OH})$	3640-3600
-N-H gerilme	$\nu(\text{NH})$	3500-3380
-C-H gerilme (Aromatik halkalarda)	$\nu(\text{CH})$	3100-3000
-C-H gerilme	$\nu(\text{CH})$	3000-2900
-CH ₃ gerilme	$\nu(\text{CH}_3)$	2962±10-2872±5
-CH ₂ gerilme	$\nu(\text{CH}_2)$	2926±10-2853±10
-C≡C gerilme	$\nu(\text{CC})$	2260-2100
-C≡N gerilme	$\nu(\text{CN})$	2200-2000
-C=O gerilme	$\nu(\text{CO})$	1800-1600
-NH ₂ bükülme	$\delta(\text{NH}_2)$	1600-1540
-CH ₂ bükülme	$\delta(\text{CH}_2)$	1465-1450
-CH ₃ bükülme	$\delta(\text{CH}_3)$	1450-1375
C-CH ₃ ükülme	$\rho_r(\text{CH}_3)$	1150-850
-C-H düzlem dışı açılı bükülme	$\gamma(\text{CH})$	650-800

2.6.2. Moleküler Titreşimler

İki ve üç atomdan oluşan moleküllerdeki titreşimlerin sayısını, çeşidini bu titreşimlerin emilime (absorblanmaya) neden olup olmayacağını önceden belirlemek çoğunlukla mümkün olabilmektedir. Atom sayısı çok daha fazla karmaşık moleküllerde çeşitli tipte bağlar ve atomlar bulunabilmektedir. Bu moleküllerde çok sayıda titreşim bulunmaktadır. Çok atomlu moleküllerin titreşim hareketi genel olarak karışıktır. Bu şekilde bir molekülün tüm atomlarının aynı frekans ve aynı fazda basit harmonik hareket yaptıkları titreşimlere temel titreşimler denilmektedir [64].

Moleküler titreşimin gerilme ve burulma olarak iki türü vardır. Atomlardaki titreşim, bağ uzunlukları ve açılar ortalama olarak atomların hangi konumda olduğunu temsil eder. Gerilme titreşimi bağ eksenini boyunca atomlar arasındaki uzaklığın uzayıp ve kısalması hareketidir. Bükülme titreşimi ise iki bağ arasındaki açının değişmesiyle tanımlanan harekettir.

Çok atomlu bir moleküldeki olası tüm titreşimlerin sayısı şu şekilde hesaplanabilir. Uzayda herhangi bir nokta belirlemek için üç koordinat gerekmektedir. N tane noktayı belirlemek için ise her biri için üç koordinatlı toplam

3N tane bir koordinat takımı gereklidir. Her bir koordinat, çok atomlu bir molekülde bulunan atomların her biri için bir serbestlik derecesine karşılık gelmektedir. Bu nedenle N atomlu bir molekülün serbestlik derecesi 3N'dir. Bir molekülün hareketi tanımlanırken; molekülün uzayda bütün bir hareketi yani kütle merkezinin ötelenmesi, kütle merkezi etrafında molekülün bir bütün olarak dönmesi, moleküldeki her bir atomun diğer atomlara göre bağıl hareketi veya başka bir deyişle moleküldeki atomların bireysel titreşimleri de göz önüne alınmaktadır. Moleküldeki bütün atomların uzayda takım halindeki hareketinden dolayı, öteleme hareketini tanımlayabilmek için üç koordinat gereklidir. Bu nedenle bu hareketin serbestlik derecesi 3N'dir [64].

N atomdan oluşan bir molekül; ötelenme, dönme ve titreşme olmak üzere 3N tane hareket yapar. N atomlu lineer moleküllerin 3N-5 (3 ötelenme, 2 dönme), lineer olmayan moleküllerin ise 3N-6 (3 ötelenme, 3 dönme) tane titreşimi vardır.

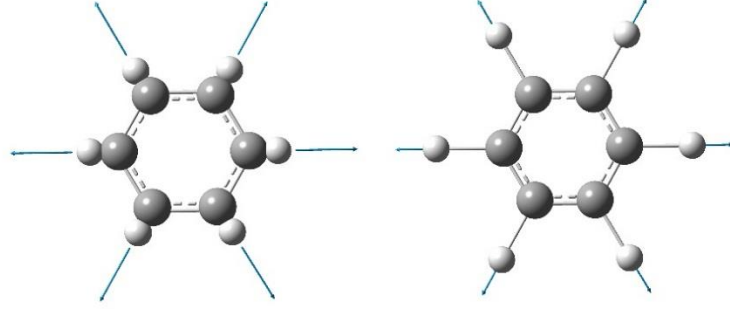
Molekül	Serbestlik Derecesi
Lineer	3n-5
Lineer Olmayan	3n-6

2.6.3. Molekül Gruplarının Titreşim Türleri

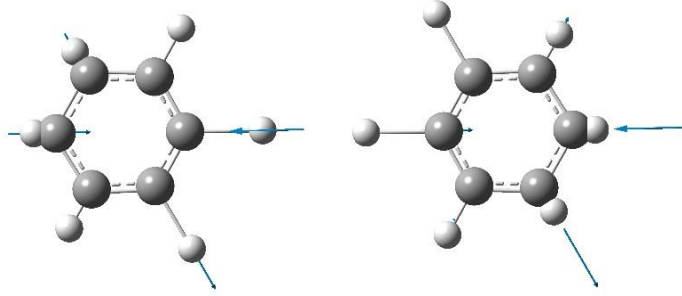
Bir molekülün herhangi bir frekansta; titreşim hareketinin belirlmesine “işaretleme” adı verilir. Titreşim hareketinin belirlenmesi çok basit olabileceği gibi, çok karmaşık da olabilir. Karmaşık olan titreşim hareketleri, temel titreşimlere ayrılarak incelenebilir [56,65]. Bir molekülün yapabileceği temel titreşim hareketleri şunlardır:

1) Gerilme Titreşimi(v): Bağın eksenî doğrultusunda periyodik uzama ve kısalma hareketine neden olan titreşimlerdir. Bu tür titreşim hareketleri bağ açısını değiştirmez [56,66].

i) *Simetrik Gerilme* (v_s): Molekölün tüm bağlarının simetrik olarak uzaması veya kısılması hareketine denir.



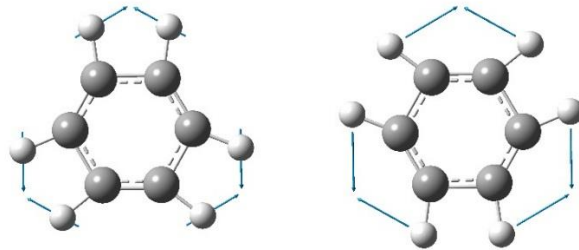
ii) *Asimetrik Gerilme* (v_{as}): Bağların biri veya birkaçı uzarken diğeri kısıalma ve ya da bağların biri veya birkaçı kısıılırken diğerrinin uzaması hareketine denir.



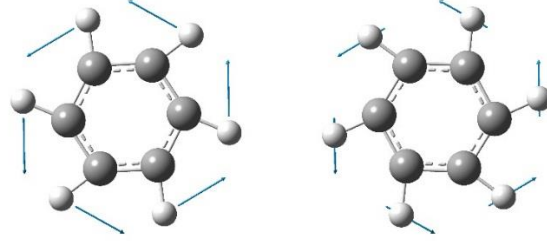
2) Burulma Titreşimleri: İki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişmesine neden olan titreşimlerdir. Burulma titreşimlerinin özel şekilleri şunlardır.

i) Düzlem İçi Burulma

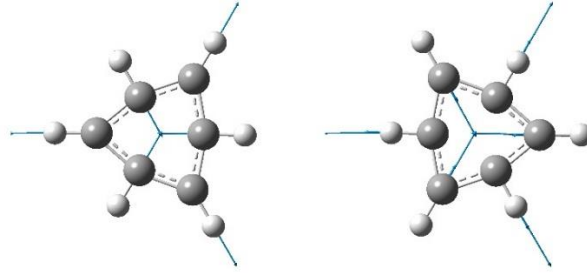
- *Makaslama(Scissoring)*: İki bağ arasındaki açının bağlar tarafından kesilmesi ile periyodik olarak değişim hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağa dik doğrultuda aynı noktaya doğrudur. δ ile gösterilir [56].



- *Sallama(Rocking)*: Yer değiştirme vektörleri birbirini takip edecek yöndedir. İki bağ arasındaki veya bir bağ ile bir grup atom arasındaki açının yer değiştirmesidir. Bu açı bükölme türünde bağ uzunluğu ve açının değeri değişmez. Bu titreşim hareketi ρ ile gösterilir [56].

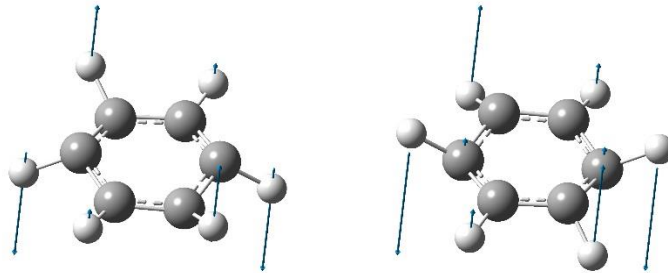


- *Burulma (Torsiyon τ)*: İki düzlem arasındaki açının bir bağ veya açığı bozarak periyodik olarak değişmesi hareketidir. Bu titreşim hareketi τ ile gösterilir [56].

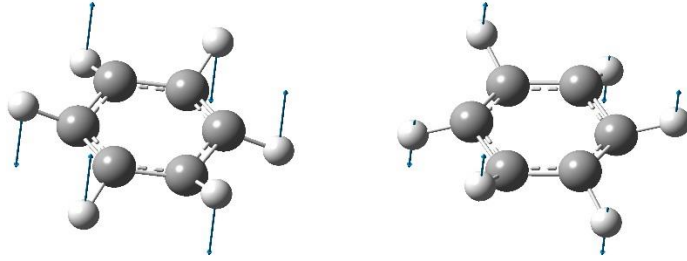


ii) Düzlem Dışı Burulma

- *Düzlem Dışı Simetrik Sallanma (Wagging w)*: Bir bağ ile iki bağ etrafından tanımlanan bir düzlem arasındaki açının değişim hareketidir. Molekülün tüm atomları denge konumunda ve düzlemde iken bir atomun bu düzleme dik hareket etmesidir. w ile gösterilir [56].



- *Düzlem Dışı Asimetrik Sallanma(Twisting γ)*: Doğrusal ve düzlemsel olmayan moleküllerde bir bağ ile düzlem arasındaki açı değişimidir. Burada yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna diktir. γ ile gösterilir [56].



2.7. Hesapsal Kimya

Hesapsal kimya, kimyasal sorunların çözümünde bilgisayarların yardımcı olarak kullanıldığı kimyanın bir dalıdır. Hesapsal kimyada yapılar, moleküler ve katı özelliklerini hesaplayabilmek için, etkili bilgisayar programları kullanılır [67].

Teorik kimya terimi, kimyanın matematiksel bir açıklaması olarak kullanılabilir. Fakat hesapsal kimya bilgisayar ile birlikte matematiksel yöntemlerin birlikte kullanılması ile oluşmuştur. Hesapsal kimyacılar bazı gelişmelerle, tam relativistik Dirac denklemi çözümünde ilerlemeler kaydetmiş olmalarına rağmen, genellikle non-relativistik Schrödinger denklemini çözmek için girişimde bulunurlar [68].

İlke olarak, Schrödinger denklemi ile zamana bağlı veya zamandan bağımsız formunda ikisini de çözmek mümkündür. Fakat pratikte bu çok küçük sistemler dışında mümkün değildir.

Hesapsal kimyada mevcut algoritmaların moleküllerin özelliklerinin düzenli hesaplaması yapılır. 40 kadar elektron bulunan moleküllerin özelliklerini hesaplamak mümkündür. Hesaplanan enerjiler için hatalar birkaç kJ/mol den daha az olabilir. Çok elektron içeren büyük moleküllerin hesapsal işlemi yaklaşık sonuç verecek şekilde gerçekleştirilir [69].

Büyük moleküllerde, yaklaşık sonuçlar veren yarı deneysel yöntemlerle de çalışılabilir. Hatta büyük moleküller klasik mekanik yöntemleriyle incelenebilir. Bu yöntemler moleküler mekanik olarak adlandırılır. Büyük komplekslerin küçük parçaları ile kuantum mekaniği (QM) ve geri kalan kısmı ile ise, moleküler mekanik (MM) yöntemleri ile ilgilenir.

Teorik kimya da kimyacılar, fizikçiler ve algoritma geliştirici matematikçiler bilgisayar programları ile atomik ve moleküler özellikleri, aynı zamanda kimyasal reaksiyonlar için reaksiyon yollarını tahmin ederler. Hesapsal kimyacılar ise, mevcut bilgisayar programları ile özel kimyasal sorunlara cevap bulabilmek için teorik yöntemleri uygulurlar.

Moleküler modelleme; fizik yasalarına dayanarak molekülün teorik moleküler şekilleniminin fiziksel özelliklerinin hesaplanmasıdır. Kullanılan yöntemler matematiksel olarak ifade edilmiştir. Fakat analitik olarak moleküle uygulamaları çok zor ve zaman alıcı olduğundan bilgisayar programı olarak kodlanmıştır. Gereken hesaplamaların yapılabilmesi sistem enerji ifadesinin bilinmesi gerekir. Serbest bir molekülün toplam enerjisi (E_T),

$$E_T = E_e + E_T + E_d$$

şeklinde tanımlanır. Burada;

E_e : molekülde bulunan elektronların hareketlerinden kaynaklı elektronik enerji

E_T : molekülde bulunan atomların titreşimlerinden kaynaklı titreşim enerjisi

E_d : molekülün dönme hareketinden kaynaklı dönü enerjisidir.

Bu enerji terimleri büyüklük olarak farklı mertebelerde olup aralarındaki ilişki kabaca

$$E_e \approx 10^3 \approx E_T \approx 10^6 \approx E_d \text{ şeklindedir.}$$

Bir molekülün yapısı ve dinamik özelliklerini belirleyen hesaplama yöntemleri moleküler mekanik ve kuantum mekaniksel yöntemler olmak üzere iki gruba ayrılır [66,70].

2.7.1. Moleküler Mekanik Yöntemle Moleküler Modelleme

Hesaplamalı moleküler spektroskopisi; moleküler yapıyı, kimyasal reaksiyonları ve spektroskopik büyüklükleri temel fizik yasalarına dayanarak hesaplamaktadır. Hesaplamalı moleküler spektroskopisi yöntemlerinden biri de moleküler mekanik yöntemidir. Moleküler mekanik yöntemi belirli bir moleküler yapının enerjisini, geometrik optimizasyon yapar ve molekülün titreşim frekanslarını hesaplar [71]. Moleküler mekanik hesaplamaları molekülün yapısının ve özelliklerinin belirlenmesinde klasik fizik yasalarını kullanmaktadır [71,72]. Ancak, bu yöntemle elektronik yapıya bağlı olan özellikler elde edilememektedir [73].

2.7.2. Kuantum Mekaniksel Yöntemlerle Moleküler Modelleme

Kuantum mekaniği, newtonyum mekaniği ve klasik elektromanyetik teorilerden temel olarak daha teoriktir. Bu açıdan atom ve atom altı seviyeden bu teorilerin açıklayamadığı tanımlardan daha tam ve kesin olarak açıklamayı sağlar.

Kuantum mekaniğine göre, elektronlar tanecik değildir. Elektronlar dalgaya benzer bir yapıya sahiptirler. Kuantum mekaniği elektronların özelliklerini tanımlamak için Schrödinger denklemini kullanır [74,75].

Kuantum mekaniğine göre bir molekülün kararlı durumda sahip olduğu birçok özeliğe ve enerjisi Schrödinger denkleminin çözülmesi ile elde edilebilir [26,76]. Ancak Schrödinger denklemi yapısındaki bazı matematiksel zorluklar nedeniyle moleküller ve çok elektronlu atomlar için tam olarak çözülememektedir. Bu zorlukları ortadan kaldırmak için yaklaşık yöntemler kullanılmaktadır. Moleküler sistemleri modellemek için kullanılan kuantum mekaniğine dayalı birçok yöntem vardır [26,77].

2.7.3. Kuantum Mekaniksel Hareket Denklemi: Schrödinger Denklemi

Enerjinin kesikli olması, parçacıkların girişimi veya tünelleme gibi konuların açıklanmasında kuantum mekaniği ve onun temel denklemi olan Schrödinger dalga denklemine ihtiyaç vardır. Schrödinger dalga denklemi, bir kuantum sistemi hakkında bize her türlü bilgiyi veren ve ikinci dereceden uzaya, birinci dereceden zamana bağlı değişimi gösteren bir denklemdir.

Schrödinger dalga denkleminin çözümü ψ dalga fonksiyonunu verir. Sistemin bütün fiziksel özelliklerini bu dalga fonksiyonundan çıkarılabilir. Schrödinger dalga denkleminin en genel formu;

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (2.38)$$

şeklindedir. Burada ψ dalga fonksiyonu, H Hamiltoniyen işlemcisi, E Hamiltoniyen işlemcisinin öz değeridir. Buradaki H , çekirdeklerin ve elektronların kinetik enerjisi operatörlerini, tüm yüklü parçacıklar arasındaki etkileşimleri ve çekirdeklerle elektronların spinlerine bağlı tüm manyetik moment etkileşimlerini içerir. Bu nedenle Schrödinger eşitliği birden fazla elektron içeren bir sistem için tam olarak çözülemez. Çözüm için bazı yaklaşımlara ihtiyaç duyulur. Hamiltonyen işlemcisi;

$$H = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right] \quad (2.39)$$

olarak tanımlanır. Burada $\hbar$, h Planck sabitinin 2π ye bölümü; m , elektronun kütlesi; ∇^2 , Laplace işlemcisi ve V , potansiyel enerji işlemcisi olarak tanımlanır. ψ dalga fonksiyonuyla ifade edilen ve V potansiyelinde bulunan bir parçacığın Schrödinger dalga denklemi,

$$i\hbar \frac{\partial \psi(r,t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(r,t) + V_\psi(r,t) \quad (2.40)$$

olarak yazılır. Yukarıda verilen denklem bir parçacık için geçerlidir. Eğer birden fazla parçacık için bu denklem yazılmak isteniyorsa Hamiltonyen operatörü yeniden tanımlanmalıdır. Schrödinger dalga denklemi, tek elektronlu atomlar için çözüm verdiğinden çok elektronlu atomlar için Born-Oppenheimer yaklaşıklığı, Ab-initio metodu, Hartree –Fock öz uyumlu alan teorisi gibi çeşitli yöntemler kullanılarak çözüme ulaşılmaktadır [56,78].

2.7.4. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Tek elektronlu sistemden daha büyük sistemler için Schrödinger denkleminin çözülebilmesi için çeşitli yaklaşımların yapılmasına gerek duyulur. Bu yaklaşımların her birinde hesaplanması gereken sonuçlarda hataların olduğunu kabullenir. Born-Oppenheimer olarak bilinen yaklaşım, bu yaklaşımların içerisinde önemli olanlardan bir tanesidir [79].

Born-Oppenheimer yaklaşımı, iki yada daha büyük elektronlu sistemler için Schrödinger denklemini daha kompleks eşitlikler halinde çözmeye çalışan önemli Birkaç yaklaşımdan bir tanesidir. Bu yaklaşım çekirdeğin kütlesinin elektronun kütlesinden çok daha büyük olduğunu ve bundan dolayı çekirdek ile elektronun devinimlerini farklı kabul eder. Bir başka ifadeyle, Çekirdeğin kütlesi elektronların kütlesinden birçok kez büyüktür. Çekirdeğin büyük kütleye sahip olmasından dolayı devinimi çok küçük periyoda sahip ve dolayısıyla çekirdeğin bu hareketi ihmale dileyebilir. Çekirdeğin anlık hal değişimlerini ihmal eder. Bu eşitlik bir moleküler sistem için Hamiltonian ifadesini direkt olarak gösterir.

$$H = (\text{kinetik enerji})N + (\text{kinetik enerji})E + (\text{itme})EE + (\text{itme})NN + (\text{çekme})NE$$

Burada H ; çekirdeğin kinetik enerjisi (N), elektronların kinetik enerjisi (E), çekirdek-çekirdek (NN) ve çekirdek elektron itmesi ve elektron-çekirdek etkileşimi (NE) operatörlerini içerir. Elektronların hareketi ise oldukça düzgün ve hızlıdır. Bu da “elektron dağılımının çekirdeğin hızına değil, yalnızca pozisyonuna bağlı olduğu” yaklaşımına yol açmaktadır. Bu yaklaşım Hamilton ifadesinde iki önemli basitleştirmeyi yapmaya izin verir. Böylece çekirdeğin kinetik enerjisini bu ifadeden düşürdüğümüzde, aşağıdaki eşitlik elde edilmiş olur.

$$H = (\text{kinetik enerji})E + (\text{itme})EE + (\text{itme})NN + (\text{çekme})NE$$

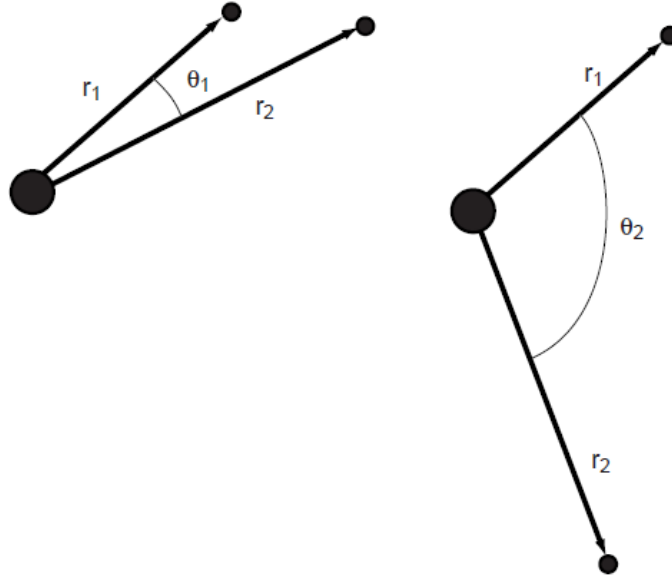
Atomların sabit konfigürasyonları için çekirdek-çekirdek itmesi de sabittir. Bu terim de, ifadeden düşürülürse saf Hamilton ifadesi;

$$H = (\text{kinetik enerji}) E + (\text{itme}) EE + (\text{çekme}) NE \text{ 'şeklinde olur [80].}$$

2.7.5. Dalga Fonksiyonu Yaklaşımları

2.7.5.1. Hartree- Fock Yaklaşımı

Hesapsal fizikte ve kimyada Hartree-Fock (HF) taban durumundaki dalga fonksiyonunun ve çoklu kuantum sistemlerinin enerjisini hesaplamaya yarayan bir yaklaşıklık metodudur [81]. Hartree-Fock (HF) yöntemi, çok elektronlu atomların ve iyonların sahip oldukları özelliklerinin büyük bir kısmını duyarı bir şekilde tanımlamaktadır. 1928 yılında Hartree tarafından formülize edilen bu yöntemin çıkış noktası zamandan bağımsız parçacık modeli olmuştur. Bu model gereğince her bir elektron, çekirdeğin çekim alanı ve diğer elektronların itme etkileşimlerinin ortalama etkisini de hesaba alan bir etkin potansiyel değerinde hareket etmektedir. Bundan dolayı, çok elektronlu sistemde bulunan her elektron, kendi dalga fonksiyonuyla tanımlanmaktadır. Hartree, bireysel elektron dalga fonksiyonlarının denklemlerini yazabilmiştir. Hartree ayrıca, denklemleri çözmek amacı ile orijinal bir tekraralama süreci önermiştir. Atom (iyon) için Hartree dalga fonksiyonu, elektron koordinatlarına anti simetrik değildir. Pauli ‘nin dışlama ilkesiyle getirilen bu anti simetri gereğini dikkate alan genelleştirme 1930’lu yıllarda, Fock ve Slater tarafından yapıldı. HF yönteminde, bağımsız parçacık yaklaşıklığı ve Pauli ‘nin dışlama ilkesine uygun olarak, N elektronlu dalga fonksiyonunun bir ϕ Slater determinantı veya başka bir deyişle bireysel elektron-spin yörüngemsilerinin anti simetrik bir çarpımı olduğu varsayılır. Sonra “en iyi” elektron-spin yörüngemsileri bulmak için, Slater determinantının en iyi şekli değişimsel yöntem kullanılarak elde edilir. N elektronlu atomun, Schrödinger denkleminin çözümü olan $\psi(q_1, q_2, \dots, q_N)$ dalga fonksiyonunun Slater determinantının sadece bir sonsuz toplamı ile temsil edilebilir. Buna göre HF yöntemi atomsal dalga fonksiyonları ve enerjilerinin bulunmasında bir ilk adım gibidir. HF yönteminin uygulanması atomlarla (iyonlarla) sınırlı olmayıp bir molekül veya katıdaki elektronlar gibi başka sistemlere de uygulanabilir [82,83].



Şekil 2. 37 HF teorisine göre aynı olasılığa sahip olan bir atom çekirdeği etrafında elektronların ikili düzenlemeleri

2.7.5.2. Öz Uyumlu Alan Yöntemi

Öz Uyumlu Alan Yöntemi (ÖUAY), atom ve molekülerin elektron yapısının belirlenmesinde temel yöntemlerden biridir. Daha sonra bu yöntem, elektron değiş-tokuşunun etkisini de kapsamak üzere Fock ve Slater tarafından geliştirilmiştir. Fock ve Slater'ın yöntemi ile elde edilen yörüngemsiler, Hartree-Fock öz uyumlu alan atom yörüngemsileri olarak adlandırılır [84].

Bu yaklaşım diğer tüm elektronların ortalama potansiyellerinin hesaplanabilmesi için baz fonksiyonlarının bilindiği kabul edilir. Daha sonra ilgilenilen elektron için Schrödinger denklemi çözülür ve bulunan dalga fonksiyonu diğer elektronlardan biri tarafından görülen potansiyelin hesaplanmasında kullanılır. Bu işlem atomdaki tüm elektronlar için tekrar edilir ve ilk elektron tarafından görülen potansiyel yeniden hesaplanabilir. Genellikle bu potansiyel gerçek alan ifadesinden farklı olabilir. İşlemin her aşamasında sistemin enerjisi hesaplanır ve enerjiyi minimum yapacak şekilde hareket edilir. Yani ÖUAY parametreleri değiştirilen bir baz setine varyasyon yaklaşıklık yöntemi uygulayarak, sistemin enerjisi minimum değeri alıncaya kadar tekrarlama ve karşılaştırma işlemini devam ettirmek ve parametrelerin uyumunu aramak anlamına gelmektedir [84].

2.7.5.3. Ab-initio Yöntemi

Hesaplamalı kimya alanında deneysel veriler kullanmaksızın atomik ve moleküler sistemlere ait fiziksel ve kimyasal özelliklerin teorik olarak incelenmesinde ab-initio yöntemleri kullanılmaktadır. Ab-initio hesaplamalarında pek çok matematiksel dönüşüm ve yaklaşım yöntemleri kullanılmaktadır.

Bütün ab-initio hesaplamaları temelde zamana bağlı veya bağımsız olarak Schrödinger denklemini yaklaşık yöntemlerle çözmeyi amaçlamaktadır. Ab-initio teorisinde birçok basitleştirici yaklaşım ve ön kabuller vardır. Hesaplamalar daha doğrudur ve komplikedir. Bu nedenle, yarı deneysel yöntemlere göre daha fazla bilgisayar zamanı gerekmektedir. Bu yöntemle yapılan hesaplamaların, kimyasal doğruluk değeri daha fazla olmasına karşın, bilgisayar zamanı çok pahalı olduğundan ancak küçük moleküller ile çalışabilmektedir. Çok atomlu sistemlerde atomlar arası etkileşimlerin tanımlanması zor olduğundan dolayı Schrödinger denkleminin çözümü oldukça zor hale gelmektedir [85,86].

Bundan dolayı Ab-initio yöntemi, Born-Oppenheimer yaklaşımı ve Öz Uyumlu Alan (SCF) yaklaşımını baz olarak çözer [87].

2.7.5.4. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT)

Hartree-Fock metodunun alternatifi, Yoğunluk Fonksiyonu Teorisidir. HF metodlarından daha az sürede çok sayıdaki atomlu molekülerde hesaplama yapmak için kullanılır. Walter Kohn, 1964 yılında P. Hohenberg ile yapmış oldukları bir çalışmayla, çok cisimli dalga fonksiyonunun, varyasyonel bir yaklaşıklık içerisinde, temel bir değişken olarak alınmasının, problemin çözümünü zorlaştırdığını öne sürerek, onun yerine; yer ve zamanın bir fonksiyonu olan elektron yoğunluğunu, temel bir değişken olarak almışlardır. Hohenberg ve Kohn, homojen olmayan elektron gazının denge durumunu bulmak için Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi'ni geliştirmişlerdir. Elektron sisteminin, taban durum elektronik enerjiyi elektron yoğunluğunun (ρ) bir fonksiyoneli olarak yazılması ile sistemin taban durum özellikleri; taban durum yoğunluk ve enerji fonksiyoneli bilgisiyle tanımlanabilir [56,88]. Burada molekülü, çevresini elektron bulutunu saran sabitleştirilmiş bir çekirdek kümesi olarak düşünebiliriz. Çekirdeğin, elektron bulutu üzerine etkisi bir dış potansiyel olarak bilinir.

Enerjinin açık ifadesi moleküler dalga fonksiyonu Ψ ’ ye bağımlı ise bu Hartree-Fock metodu olarak bilinir. Eğer enerji ifadesi elektron yoğunluğu ρ ’ ya bağılı ise bu yoğunluk fonksiyonu modeli YFT olarak bilinir. Yani yoğunluk teorisi (YFT)’ nin temel dayanak noktası; elektronik sistemin enerjisini elektron yoğunluğuna bağılı olarak ifade etmesidir.

Yoğunluk fonksiyonu teorisinde sıkça kullanılan üç temel kavramın tanımı aşağıdaki gibi verilmektedir;

- *Elektron yoğunluğu $\rho = \rho(\vec{r})$:* Herhangi bir noktadaki elektron yoğunluğuna denir.
- *Tek düze elektron gazı modeli:* Bir bölgedeki yük dağılımının, sisteme düzgün dağılmış n tane elektron ve sistemi nötralize edecek kadar pozitif yükten oluştuğu varsayımına dayalı idealize edilmiş bir modeldir. Klasik DFT modelinde enerji ifadeleri elde edilirken elektron dağılımının V hacimli bir küp içinde olduğu ve elektron yoğunluğunun $\rho=n/V$ ile verildiği ve sistemde $n, V \rightarrow \infty$ olduğu varsayımı yapılmıştır, yani sabit kabul edilmiştir.
- *Fonksiyonel:* Bağımsız x değişkeni bağımlı değişkene fonksiyon denilir ve $F[f]$ ile gösterilir [56, 89, 90].

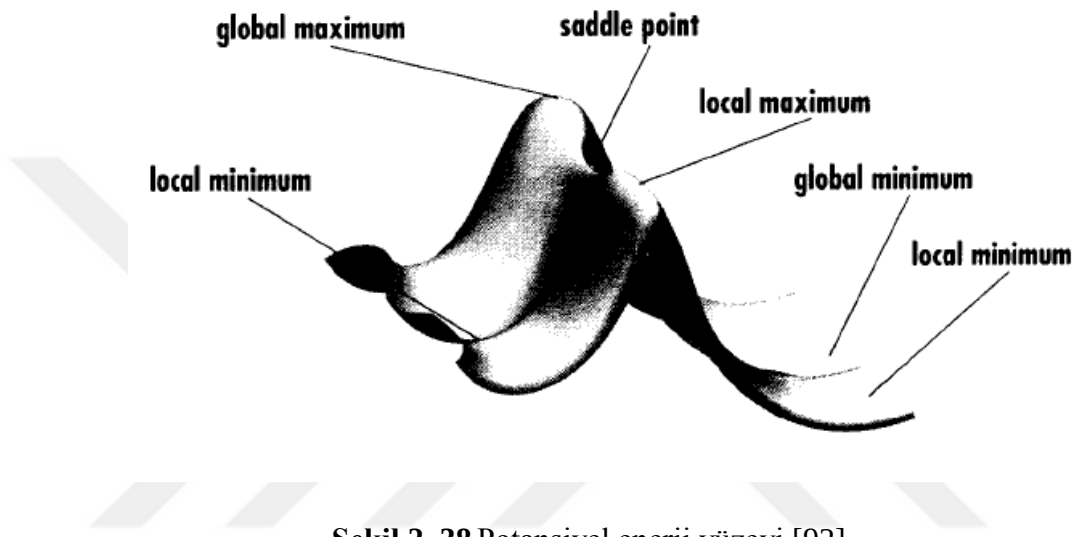
2.7.6. Enerjiden Hesaplanan Özellikler

2.7.6.1. Potansiyel Enerji Yüzeyi

Bir molekül yapının sahip olduğu enerji, atomların koordinatlarına, bağ uzunlukları ve açlarına, dihedral açıları gibi değerlere bağılıdır. Molekül yapıdaki bu değerlerin değişimi sistemin potansiyel enerjisinin de değişmesine neden olur. Molekülün geometrisinin bir fonksiyonu olarak molekülün enerjisini veren matematiksel fonksiyon Potansiyel Enerji Yüzeyi (PEY) olarak adlandırılır. Bir molekül için PEY’ in bilinmesi çok önemlidir [91].

Geometri optimizasyonu işlemi, molekül için hesaplanan enerji fonksiyonundaki minimumları araştırmaktır. Tekli bağlar etrafındaki dönmelerin farklı kombinasyonları için çok sayıda minimum noktası olabilir. Bu minimumlardan

(yerel minimumlar) her biri molekülün kararlı bir konformasyonunu belirtir, ancak sadece bir tanesi diğerlerinden daha düşük enerji değerine sahiptir ki buna *global minimum* denir. Potansiyel enerji yüzeyi grafiği üzerinde, iki minimum arasındaki en yüksek enerji bölgesi *eyer noktası* olarak isimlendirilir ve bu nokta dengedeki iki yapıyı birleştiren geçiş yapısını ifade eder [26,91].



Şekil 2. 38 Potansiyel enerji yüzeyi [92]

Konformerlerin karşılık geldiği minimumlar arasındaki enerji değerleri farkı az ise, bu durum konformerlerin oda sıcaklığında birbirlerine kolaylıkla dönüşebileceğini gösterir [26,91].

2.7.6.2. Geometri Optimizasyonu

Optimizasyon, bir fonksiyonun kararlı noktalarını bulmak için yapılan işlemlere verilen genel bir isimdir. Bir fonksiyonun kararlı noktaları fonksiyonun birinci türevinin sıfır olduğu noktalardır. Genellikle bu kararlı noktalar minimumlardır ve fonksiyonun ikinci türevi bu noktalarda pozitif olmalıdır.

Geometri optimizasyonu, molekülün minimum enerji konformasyonunu bulma sürecine verilen isimdir. Süreç, bir başlangıç geometrisinde enerjiyi hesaplar ve en düşük enerjili yeni bir geometri bulana kadar iterasyon sürer. Sonunda

minimum enerjili geometride her atoma etkiyen kuvvet sıfırdır. Kullanılan yöntemler en düşük enerjili geometriye hızlı bir yakınsamayı amaçlar [26,91].

2.7.6.3. Temel Baz Setleri

Baz setleri, teorik hesaplamayı gerçekleştirebilmek için kullanılan orbitallerin bir sistem içindeki matematik açıklamasıdır. (toplam birlikte dönen elektron dalga fonksiyonu) Çok daha doğru orbitaller tarafından uzaydaki elektronların yerleriyle ilgili daha az kısıtlama getiren büyük temel setleri yaklaşmaktadır. Gerçek kuantum mekanik resminde, elektronlar uzayın herhangi bir yerinde mevcut bir sınır ihtimaline sahiptir [92].

Elektronik yapı hesaplamaları için standart baz setleri orbitalleri için Gauss fonksiyonları doğrusal kombinasyonları kullanılır. Gauss sayısı içerdikleri temel işlevlerin türlerine göre sınıflandırılmış olabilir ve önceden tanımlanmış baz setleri, geniş bir yelpazede sunuyor [92].

Baz setleri kendi orbitalleri yaklaştığı bir molekül içinde her atoma bir baz fonksiyonları grubu atanır. Kendilerini Gauss fonksiyonları doğrusal kombinasyonundan oluşan bu baz fonksiyonları; bu tür baz fonksiyonları olarak sözleşme işlevler de ifade edilir ve birleşen Gauss fonksiyonu temel öğeleri olarak adlandırılır.

Tek bir Gauss fonksiyonlarından oluşan bir baz fonksiyonlarına ”büzülmemiş” denir.

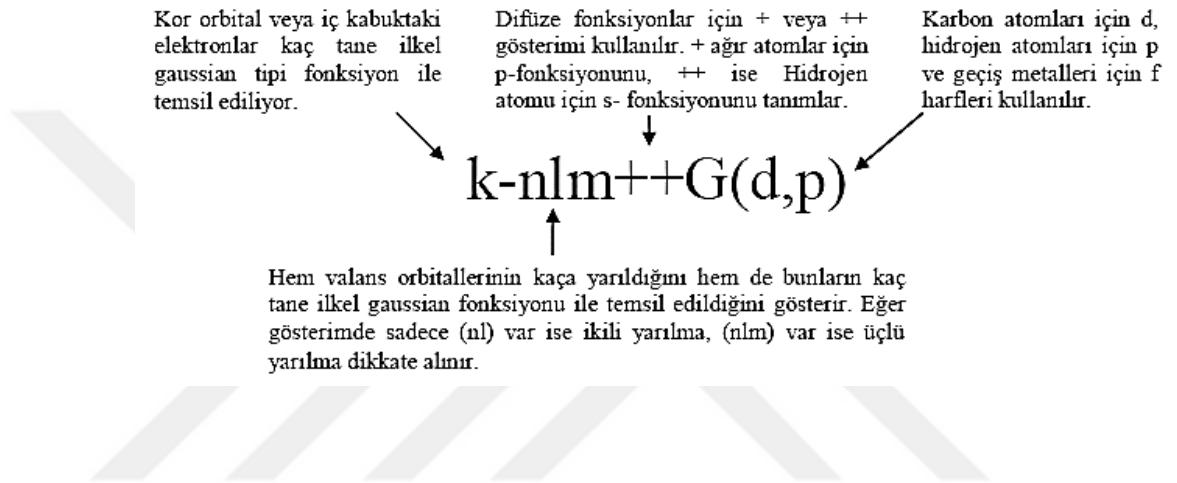
Genelde baz setleri üç grupta toplanabilir.

1. En küçük (Minimal) Baz Setleri
2. Genişletilmiş Baz Setleri
3. Polarize Baz Setleri

Minimal Baz Setleri; Her atomik orbital için bir baz fonksiyonu seçmeyi ve onu serbest atomda tanımlamayı ister. Hidrojen için minimal baz seti sadece bir 1s orbitalidir. Karbon için, minimal baz seti 1s, 2s ve tam dolu üç 2p orbitalinden oluşur [86].

En çok kullanılan minimal baz seti; STO-nG baz setidir. STO, Slater tipi yörüngelere dayanır. STO-nG baz seti periyodik tablodaki hemen hemen bütün elementler için elde edilebilir. En çok bilineni STO-3G'dir [86].

Genişletilmiş baz setleri; En önemli eklemi polarizasyon fonksiyonlar ve diffuse fonksiyonlarıdır. Bu baz setleri bütün fonksiyonlarda kullanılır ve çoğu atom için oldukça pratiktir. Öyle ki baz seti birçok polarizasyon fonksiyonlarında atom başına genişletilmiş baz seti ekler. Örneğin, 6-31G(d) baz seti ağır atomların başına d fonksiyonu ekler [86].



Polarize Temel Setleri; Split valans baz seti orbitallerin büyüklüğünü değiştirmeye izin verir, ama şekil değişikliğine izin vermez. Polarize baz seti orbitale eklenen sınırları atomun taban hali için gerekli olan açısal momentum ile yörünge ekleyerek kaldırır. Örnek olarak, polarize baz seti karbon atomuna d fonksiyonlarıyla, geçiş metallerine f fonksiyonlarıyla ve bazıları hidrojen atomuna p fonksiyonlarıyla eklenir [86].

Polarize baz seti olarak çok 6-31G(d) kullanılır. Bunu anlamı 6-31G baz setiyle d fonksiyonlarına ağır atomları ekler. Bu baz seti çok genel hesaplar için büyük ölçü sistemlerini gerektirmektedir. Bu baz seti 6-31G* olarak bilinmektedir. Bir diğer en çok kullanılan baz seti 6-31G(d,p) olup, hidrojen atomları için p fonksiyonları, ağır atomlar için d fonksiyonları ekler. Bu baz seti de 6-31G** olarak bilinmektedir [86].

2.7.7. Moleküler Elektrostatik Potansiyel

Atomik yükleri hesaplamak için, tahmini atomik yükler tanımlanır. En küçük kareler yönteminden türetilen atomik yükler elektrostatik potansiyele uygun olduğunda ise, incelenen molekül çevresinde çok sayıda noktalar tanımlayarak moleküler elektrostatik potansiyeli (MEP) hesaplanır. Moleküler elektrostatik potansiyelin hesaplandığı uzaysal noktaların yerleşimini genelleştirmeye dayandığından dolayı bu yükler bazı farklılıklar gösterebilirler. MEP kısmi yükler ve elektronegatiflik ile ilişkilidir.

Moleküler elektrostatik potansiyeli üç boyutta haritalamak karşılaştırmalı moleküler alan analizinde kullanılır ve bu süreç moleküler etkileşimler, kimyasal reaksiyonlar gibi konularda bilgi elde edilmesini sağlar. MEP özellikle büyük biyomoleküller için kolayca çizilebilir ve sterik etkileşimleri ifade etmekte kullanılabilir [93].

Kuantum kimyasal hesaplamalar sonucunda moleküle ait elektrostatik potansiyel haritasını elde ederiz. Bu harita molekülün yüzeyine dağılmış ve renklerle kodlanmıştır. Haritada elektron yoğunluğunun en fazla olduğu bölge kırmızı ile elektron yoğunluğunu en az olduğu bölge mavi renk ile temsil edilir.

3. MATERYALLER VE YÖNTEMLER

3.1. Kristallerin Sentezlenmesi

Bu tez çalışmasında incelenen $C_{17}H_{21}N_3O_2$ (I), $C_{18}H_{19}BrFN_3O$ (II) Schiff bazı kristalleri Samsun On dokuz Mayıs Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Laboratuvarlarında sentezlenmiştir.

3. 2. Ölçüm Sistemleri

3. 2. 1. Bruker Smart Brezee Difraktometresi

Bruker Smart Brezee Difraktometresi, rutin ve araştırma çalışmalarında sentezlenen veya doğal tek kristal yapısındaki maddelerin yapı aydınlatılmasında kullanılmaktadır. 3 çember difraktometresidir. ϕ eksenini 360° , gonyometresi xyz yönlerinde hareket edebilmektedir. 16 Megapixellik CCD dedektörle kristale ait yansıma verileri toplanmaktadır. Renkli video CCD mikroskop ile kristalin canlı video görüntüsü izlenebilmekte ve kaydedilebilmektedir. Kullanılan x-ışını kaynağı MoK_α ($\lambda=0,71073 \text{ \AA}$) kaynaktır [94].

3. 3. X-ışını Kırınımı Sistemleri ve Yapı Çözümleme Yöntemleri

Bu yüksek lisans tez çalışmasında incelenen schiff bazı moleküllerinin x ışını kırınımı verileri Aksaray Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Uygulama ve Araştırma Merkezinde bulunan Bruker AXS Difraktometresi ile MoK_α ışını kullanılarak toplanmıştır. Birim hücre parametreleri APEX 2 [94] yazılımı kullanılarak belirlenmiştir. Toplanan şiddetlere, SADAPS V2012/1 [94] yazılımıyla multi-scan yöntemi kullanılarak soğurma düzeltmesi yapılmıştır. Kristal yapının çözümü ve arıtımı işlemleri için Olex 1.2 [95] paket programının içerisinde bulunan SHELXS 97 [96] programı ile SHELXL 97 [96] programları kullanılmıştır. Yapı arıtım işlemi bittikten sonra, moleküler çizimler ve analizler için OLEX 2 [95], PLATON [97] ve WinGX [98] programları kullanılmıştır.

3. 4. IR Ölçümleri

Kristallerin IR ölçümleri Samsun Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan Perkin-Elmer FFT-IR spektrometresi kullanılarak yapılmıştır. Sentezlenmiş olan katı haldeki kristaller ezilerek toz haline

getirilerek, KBr ile disk şekline getirilmiş olup 400-4000 cm^{-1} aralığında FT-IR spektrumları kaydedilmiştir.

3. 5. Teorik Hesaplamalarda Kullanılan Yöntemler

3. 5. 1. Gaussian 03W Programı

Gaussian 03W [99] paket programı, bir molekül ile alakalı olan moleküler geometri, kuvvet alanları, IR şiddetleri gibi verileri kuantum mekaniksel olarak hesaplamayı sağlayan bir programdır. Gaussian 03W programı ile yarı-ampirik ve ab initio hesaplamaları yapılmaktadır.

Gaussian 03W programına dahil edilmiş olan GaussView 4.1.2 [100] programı ise, bir molekülün üç-boyutlu çizimini yaparak moleküle ait özellikleri görsel olarak tanımlanmasını ve bu değerler üzerinden değişiklikler yapılabilmesini sağlayan bir grafik ara yüzüdür. GaussView 4.1.2, hesaplaması yapılacak olan molekül için giriş dosyası oluşturmaktadır. Moleküle ait hesaplamalarının yapılması için Gaussian 03W programına gönderir ve çıkış verilerini grafiksel olarak vermektedir. Moleküler yörüngemsilerin şeklini, elektron yoğunluk yüzeylerini, elektrostatik potansiyel yüzeylerini ve titreşim frekanslarına karşılık gelen infrared spektrumlarını vermektedir [92].

3. 6. Çalışılan Moleküllerin Teorik Hesaplamaları

Bu yüksek lisans tez çalışmasında incelenmiş olan kristallerin teorik hesaplamaları, HF ve YFK yöntemleri ile yapıldı. Yapılmış olan YFK hesaplamaları için Becke'nin üç-parametrelili değiş-tokuş fonksiyoneli ve Lee, Yang ve Parr'ın korelasyon fonksiyonelinin birleşimi olan ve genellikle en çok kullanılan B3LYP [101] karma fonksiyoneli kullanıldı. Hesaplamalara başlandığında bazı baz setleri kullanılarak sisteme ait geometrik değişkenler ve enerji değerleri elde edildi.

$\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_2$ (I) ve $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{BrFN}_3\text{O}$ (II) molekülleri için YFK ve HF için 6-31G baz setinden elde edilen geometrinin ampirik geometriyle iyi bir intibaka sahip olması nedeniyle bu baz setinin kullanımına karar verilmiştir.

Teorik hesaplamalar için, başlangıç olarak X-ışını kırınımından elde edilmiş olan kesirsel koordinatlar kullanıldı. Moleküllerin sahip olduğu geometri optimizasyonları ve IR spektrumları HF ve YFK yöntemleri ile elde edildi.

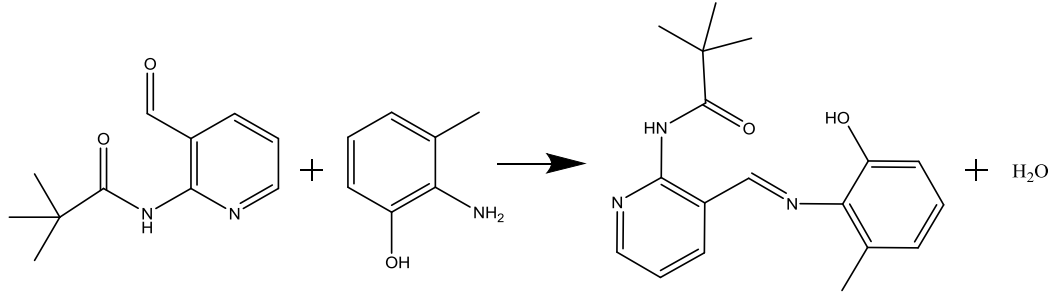
Moleküllerin sahip olduğu moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyleri ve öncü orbitalleri (HOMO ve LUMO) ise YFK yöntemi kullanılarak elde edildi.

Teorik yöntemlerle hesaplanmış olan titreşim frekansları genellikle bir skala faktörüyle çarpılmaktadır. Bu işlem, hesaplanmış değerleri deneysel değerlere daha çok yaklaştırılması sağlar. Bu tez çalışmasında hesaplanmış titreşim frekansları için kullanılmış olan skala değerleri HF/6-31G için 0,903, B3LYP/6-31G için 0,962 kullanılmıştır [102].



4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. (E)-N-(3-(((2-hidroksi-6-metilfenil)imino)metil)pridine-2-il)pivalamid $C_{17}H_{22}N_3O_2$ (I) Kristalinin sentezi



(E)-N-(3-(((2-hidroksi-6-metilfenil)imino)metil)pridine-2-il)pivalamid

Şekil 4. 1(E)-N-(3-(((2-hidroksi-6-metilfenil)imino)metil)pridine-2-il)pivalamid kristalinin sentezi ve şematik gösterimi

0,02 gr, 0,096 mmol N-(3-formilpyridin-2-il) pivalamid bileşiği 20 ml etil alkol içerisinde çözülmüştür. Üzerine 0,0119 gr 0,071 mmol 20 ml etil alkolde çözülmüş olan 2-amino-3-metilfenol bileşiği ilave edilmiştir. Karışım 18 saat geri soğutucu altında karıştırılmıştır. X-ışını analizi için (E)-N-(3-(((2-hidroksi-6-metilfenil)imino)metil)pridine-2-il)pivalamid bileşiğinin tek kristalleri bir etil alkol çözeltisinde yavaş buharlaştırma yöntemiyle elde edilmiştir. (Verim:%70, e. n. : 135-137°C

4.1.1. (E)-N-(3-(((2-hidroksi-6-metilfenil)imino)metil)pridine-2-il)pivalamid $C_{17}H_{22}N_3O_2$ (I) Kristalinin X- ışını kırınımı Çalışmaları

0,848 mm x 0,195 mm x 0,057 mm boyutlu $C_{17}H_{22}N_3O_2$ (I) bileşiğinin X-ışını kırınımı Aksaray Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Uygulama ve Araştırma Merkezinde bulunan Bruker AXS Difraktometresi ile MoK_{α} ışını kullanılarak oda sıcaklığında toplanmıştır. Ölçülen şiddet verilerine göre, $C_{17}H_{22}N_3O_2$ (I) kristalinin kristal sisteminin Ortorombik, $Pna2_1$ uzay grubunda olduğu belirlendi. 3,28°-58,62° aralığında 9125 yansıma toplandı ve bunların 3762 tanesinin bağımsız yansıma olduğu gözlemlendi. $I > 2\sigma(I)$ şartını sağlayan 1492 yansıma gözlemlendi. Birim hücre değişkenleri APEX 2 yazılımı kullanılarak belirlendi. Toplanan şiddetlere, SADAPS

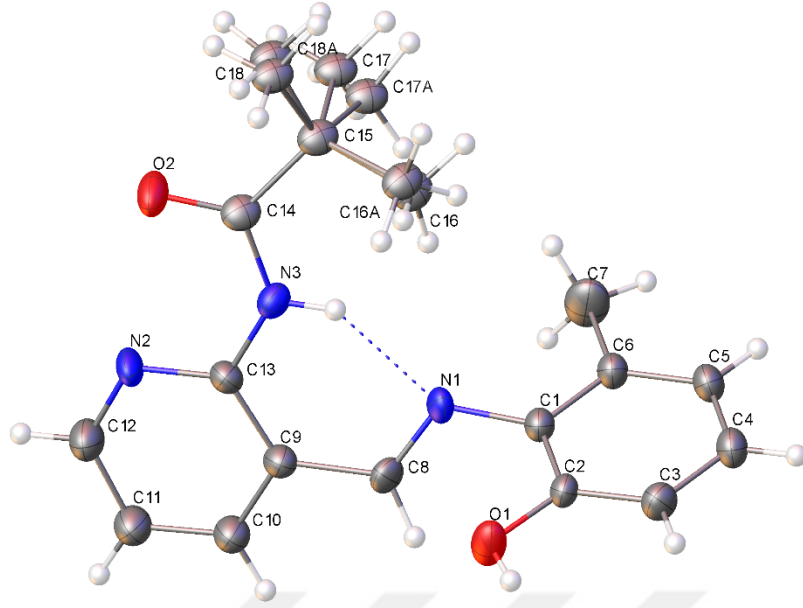
V2012/1 yazılımı ile multi - scan metodu kullanılarak soğurma düzeltmesi yapıldı. SHELXS-97 programı ile direkt yöntemler kullanılarak, hidrojen atomları dışındaki atomların yerleri belirlenip, yapının kabaca çözümü sağlanmış oldu. Daha sonra SHELXL-97 programı ile yapının arıtımı yapılmıştır. Atomların yerlerinin gerçek yapı modeline yakınlştırılması ve eksik atom varsa yerlerinin belirlenmesi için arıtımın ilk adımı olan izotropik arıtım yapıldı. Arıtım sonucunda hidrojen atomları dışında eksik atom olmadığı görüldü ve arıtımın ikinci adımı olan anizotropik arıtım yapıldı. Yapı çözümü sırasında elde edilemeyen hidrojen atomları fark Fourier sentezinden elde edilmiş olup, izotropik olarak arıtıldı. Arıtım sırasında kullanılan 1492 yansımaya karşılık tespit edilen değişken sayısı 249'dur. Arıtım neticesinde $R=0,1362$ olarak bulundu.

Hidrojen atomları geometrik olarak konumlandırılırken C-H bağ uzunlukları 0.93Å, metil C-H₃ bağ uzunlukları 0.96Å olarak sabitlendi. İncelenen molekülün karbon atomuna bağlı olan metil grupları yerleşimsel olarak disorder özelliği göstermiştir. Arıtım sırasında bu gruplara disorder işlemi uygulanmıştır ve yerleşim oranları %60-%40' dır.

C₁₇H₂₂N₃O₂(I) kristalinin %50 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş Olex 2 görüntüsü şekil 5.2' de, moleküller arası bağlanma şekillerini gösteren paketlenme çizimi şekil 5.3' de, kırınım ve yapı arıtım bilgileri Tablo 4.1' de, hidrojen bağlarına ait geometrik değişkenleri de Tablo 4.2' de verilmiştir.

Tablo 4. 1 C₁₅H₁₃BrFNO₂(I) bileşiğine ait kırınım ve yapı arıtım verileri

Kristal Data	
Kimyasal Formül	C ₁₇ H ₂₂ N ₃ O ₂
Formül Ağırlığı (akb)	311.57
Kristal sistemi	Ortorombik
Uzay Grubu	Pna2 ₁
Birim hücre parametreleri [a, b, c (Å); α, β, (°)]	a= 20.302(8), b= 15.637(6), c= 5.580(2) ; α=90.00, β=90.00, γ=90.00
Birim hücrenin hacmi (Å ³)	V=1771,4 (12)
Birim hücredeki molekül sayısı	Z=4
Hesaplanan yoğunluk (mgmm ⁻³)	D _x =1.168
F ₀₀₀	667,0
Soğurma Katsayısı (mm ⁻¹)	μ=0.078
Kristal boyutları (mm ³)	0.848x0.195x0.057
Data Toplama	
Kırınım metre	Bruker APEX 2 CCD
Soğurma düzeltmesi	Multi – scan
Kırınım toplama yöntemi	w ve f taraması
Toplam yansıma sayısı	9125
Bağımsız yansıma sayısı	3762
Gözlenen yansıma sayısı (I>2σ)	1492
θ _{min} – θ _{maks} aralığı (°)	3.28 - 58.62 °
T _{min} / T _{maks}	0.937/0.996
R _{int}	0.1505
Arıtım	249
W _r ([I]≥2σ (I))	0.1273
S	1.13
R([I]≥2σ (I))	0.1362
Flack Parametresi	-4(5)

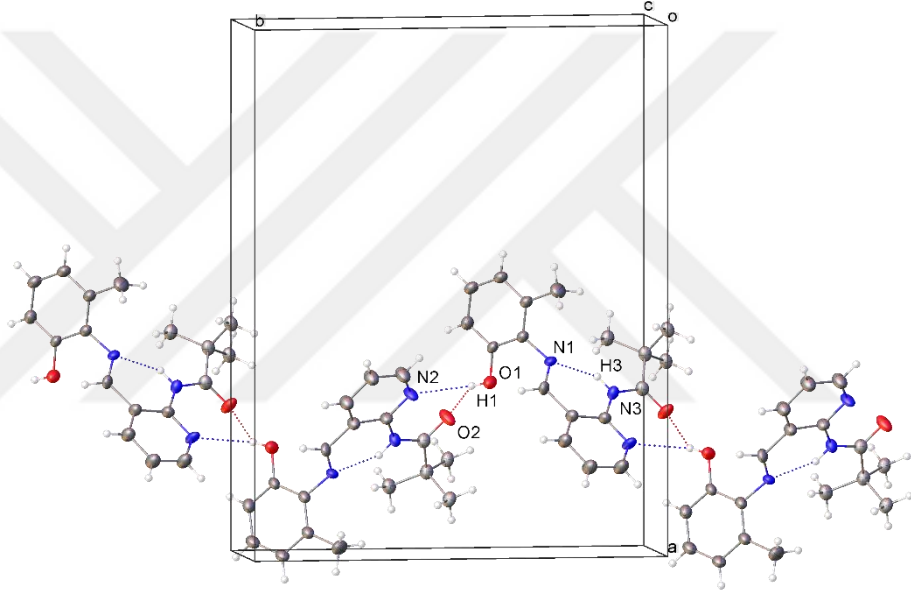


Şekil 4. 2 $C_{17}H_{22}N_3O_2$ (I) kristalinin %50 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş Olex 2 diyagramı (Kesikli çizgiler molekül içi hidrojen bağıni temsil etmektedir)

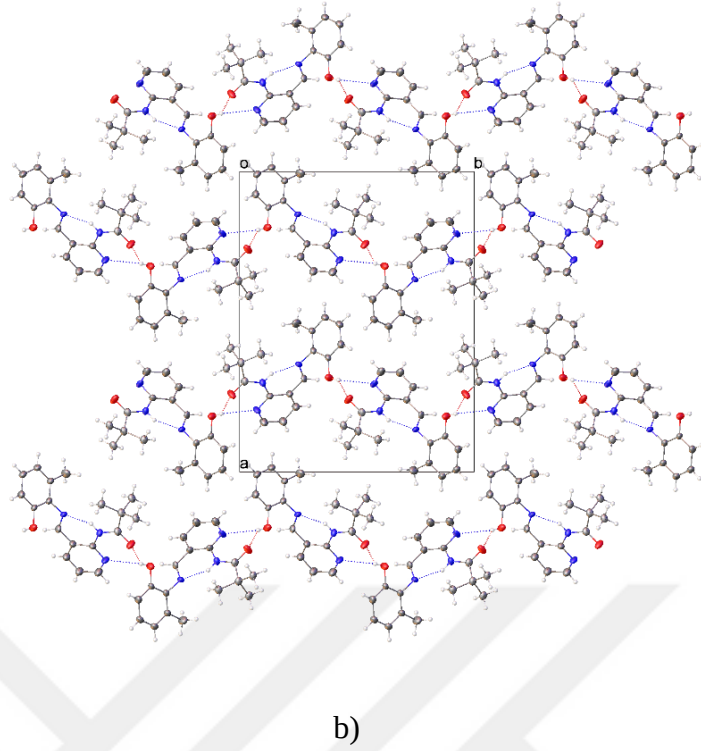
$C_{17}H_{22}N_3O_2$ (I) molekülü $Pna2_1$ uzay grubunda Ortorombik sistemde kristalleşmiştir. Kristal yapının asimetrik birimi tek molekül içermektedir. İncelenen moleküldeki iki halka düzlemi arasındaki (C13-N2-C12-C11-C10-C9) ve (C1-C2-C3-C4-C5-C6) dihedral açı $75,6(3)^\circ$ olup molekülün düzlemsel olmadığı görülmüştür. Molekülün sahip olduğu bazı bağ uzunlukları Tablo 4.3' de verilmiştir. Tabloya bakıldığında C13-N3, C14-N3 ve C8=N1 bağ uzunluklarının sırasıyla $1,39(1)\text{\AA}$, $1,38(1)\text{\AA}$ ve $1,27(1)\text{\AA}$ olduğu görülmektedir. Bu bağlar molekül içi proton transferinde en çok etkilenen bağlardır. X- ışını sonuçlarına bakıldığında, C13-N3 ve C14-N3 tek bağ, C8=N1 çift bağ karakterine sahip olduğu gözlenmiştir. Bu değerlere bakıldığında molekül yapının Schiff bazına sahip olduğunu açıklamaktadır. Bu bileşikteki C=N bağ uzunluğu literatürde benzer Schiff bazı olarak belirtilen bileşiklerle karşılaştırıldığında, C=N bağ uzunluğu literatür ile $[1.293 (17) \text{\AA} [103]; 1.2757 (15) \text{\AA} [104]]$ intibak içerisinde olduğu görülmektedir.

Kristal yapı incelendiğinde, molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarının paketlenmeye katkısının oldukça fazla olduğu görülmektedir. Kristal paketlenme içerisinde N-H...N tipi güçlü molekül içi hidrojen bağının (şekil 4.3 (a))

yanı sıra moleküller arası zayıf O-H...N ve O-H...O tipinde hidrojen bağları ve zayıf C-H...N tipi molekül içi hidrojen bağı bulunmaktadır (Tablo 4.2, şekil 4.3 (b)). Tablo 5.2 ve şekil 4.3 (b)' den de görüleceği gibi, moleküller arası O1-H1...O2 ve O1-H1...N2 hidrojen bağı verici O1 atomu üzerinden çatallanarak ve iki dişli olarak simetri ilişkili diğer molekülün alıcı O2 ve N2 atomlarına hidrojen bağı yapacak ve şelat oluşturacak şekilde gerçekleşmektedir. Bu hidrojen bağı etkisi ile moleküller [011] doğrultusunda polimerik zincir şeklinde bağlanarak kristal paketlenmeyi oluşturmaktadır.



a)



Şekil 4. 3 (a) $C_{17}H_{22}N_3O_2$ (I) kristalinin [011] doğrultusunda polimerik zincir şeklinde bağlanarak oluşturduğu hidrojen bağı geometrisi, (b) Kristal yapıda paketlenme

Tablo 4. 2 $C_{17}H_{22}N_3O_2$ (I) bileşiğinin hidrojen bağı geometrisine ait ayrıntıları (Å, °)

D-H...A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A °
O1-H1...O2 ⁱ	0.82	2.05	2.758(9)	144
O1-H1...N2 ⁱ	0.82	2.46	3.0321(8)	128
N3-H3...N1	0.86	1.99	2.781(8)	142
C16-H16...N3	0.96	2.41	2.82(2)	105

Simetri kodu i: -1/2-x, 1/2+y, 1/2+z

4.1.2. (E)-N-(3-(((2-hidroksi-6-metilfenil)imino)metil)pridine-2-il)pivalamid

$C_{17}H_{22}N_3O_2$ (I) Kristalinin YFK ve HF Çalışmaları

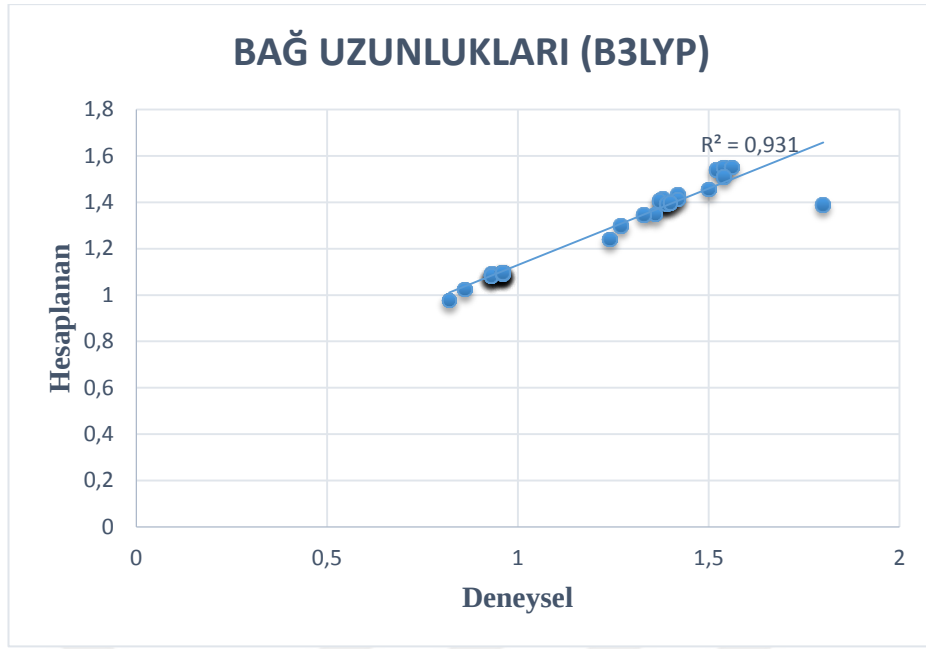
$C_{17}H_{22}N_3O_2$ (I) bileşiği için kuramsal hesaplamalar yapmak için başlangıç olarak x-ışınlarından elde edilmiş olan koordinatlar kullanıldı. Molekülün sahip olduğu geometri optimizasyonları YFK\B3LYP ve HF yöntemi için 6-31G baz

setleri kullanılarak yapılmıştır. Molekül ait hesaplanmış olan bağ uzunlukları, bağ ve burulma açıları sırasıyla deneysel değerleri ile birlikte karşılaştırmalı olarak Tablo 4.3 ve Tablo 4.4’ de verilmiştir. Hesaplanmış olan bu değişkenlerin X-ışını sonuçlarıyla intibakını karşılaştırabilmek için korelasyon (R^2) grafiği şekil 4.4’de H ile yaptıkları bağlarda göz önüne alınarak hesaplanmıştır. Bu değerler göz önüne alındığında, bağ uzunlukları için en düşük R^2 değeri 0.93Å HF yöntemiyle hesaplanmıştır. Tablo 4.3 ve Tablo 4.4’ den de görüleceği gibi ampirik ve kuramsal değerler arasında küçük sapmalar bulunmaktadır. Bu sapmalara, kuramsal hesaplamalar bir tek molekül üzerinde ve gaz fazında hesaplanırken, deneysel sonuçlarda da katı fazda ve moleküller arası etkileşimlerinin de dikkate alınması sebep olmaktadır.

Hesaplamalı yöntemle elde edilen bazı bağ uzunlukları, deneysel bağ uzunluklarıyla karşılaştırıldığında; [C1-N1(XRD-DFT-HF) = 1.42(1)-1.41865-1.41535Å; N1-C8(XRD-DFT-HF) = 1.27(1)-1.29905-1.27033Å; C8-C9(XRD-DFT-HF) = 1.50(1)-1.45637-1.46379Å] sonuçların birbirleriyle uyumlu olduğu ve schiff bazının oluşumu açıkça görülmektedir.

Tablo 4. 3 C₁₇H₂₁N₃O (I) bileşiğinin deneysel ve hesaplanan seçilmiş bazı bağ uzunlukları (Å)

Bağ Uzunlukları	X-Işını (Å)	YFK (Å)\6-31G	HF (Å)\6-31G
O1 – H1	0.820	0.97601	0.94980
O1 – C2	1.38(1)	1.39632	1.38040
C14 – O2	1.24(1)	1.24029	1.21804
N1 – C8	1.27(1)	1.29905	1.27033
N1 – C1	1.42(1)	1.41865	1.41535
C13 – N2	1.36(1)	1.34861	1.32606
N2 – C12	1.32(1)	1.34526	1.32847
C8 – C9	1.50(1)	1.45637	1.46379
N3 – C13	1.39(1)	1.39005	1.38163
N3 – C14	1.38(1)	1.40090	1.38372
C5 – C6	1.38(1)	1.40247	1.39071
C4 – C5	1.40(1)	1.39742	1.38510
R^2		0.931	0.93



a)



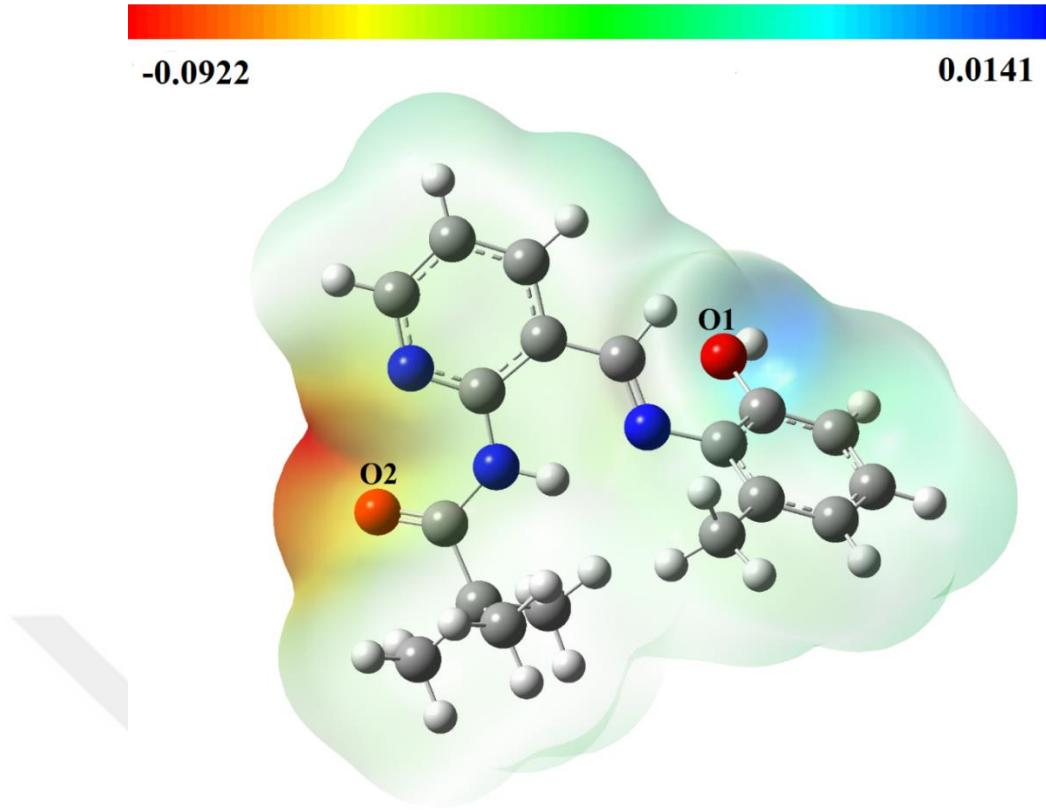
b)

Şekil 4.4 $C_{17}H_{22}N_3O_2(I)$ Kristalinin deneysel ve hesaplanan bağ uzunlukları uyum grafiği a) YFK (6-31G) b) HF (6-31G)

Tablo 4. 4 C₁₇H₂₁N₃O (I) bileşiğinin deneysel ve hesaplanan seçilmiş bağ ve burulma açıları (°)

Bağ ve Burulma Açıları	X- ışını(°)	YFK (°)\6-31G	HF(°)\6-31G
H1 – O1 – C2	109.4	111.327	114.454
C8 – N1 – C1	119.1(7)	121.978	122.760
C13 – N2 – C12	116.9(7)	119.237	120.492
O2 – C14 – N3	121.3(7)	123.910	123.741
N1 – C8 – C9	122.4(7)	124.264	124.536
C6 – C5 – C4	119.6(7)	121.106	120.973
N3 – C13 – N2	118.0(7)	119.073	118.758
O1 – C2 – C1	116.8(7)	117.487	117.697
C8 – N1 – C1 – C6	122.8(9)	136.134	137.189
C1 – N1 – C8 – H8	-2	-4.140	-2.428
C1 – N1 – C8 – C9	178.2(7)	176.367	178.805
C13 – N3 – C14 – O2	7(1)	6.063	9.192
C12 – N2 – C13 – N3	177.9(7)	-178.921	-178.760
C14 – N3 – C13 – N2	3(1)	17.715	24.596
C7 – C6 – C5 – C4	-177.8(7)	-179.843	179.632

C₁₇H₂₁N₃O (I) molekülünde YFK hesaplamalarından elde edilmiş olan optimize geometri üzerinden çizilen MEP haritası şekil 4.5’ de verilmiştir. Bir molekülün sahip olduğu moleküler elektrostatik potansiyel haritası, molekülde bulunan atomların üzerine dağılan yüklerin, pozitif tek nokta yük ile etkileşmesini tanımlamaktadır. Molekülde elektron yoğunluğunun fazla olduğu bölgeyi çekme etkisi, az olduğu bölgeyi ise itme etkisi ise ifade eder. Şekil 4.5’ de incelendiği gibi moleküldeki en negatif bölge O2 atomunun bulunduğu yerdir. Elde edilen verilere göre en negatif bölge olan O2 atomu, reaksiyon verme açısından en elverişli bölgedir.



Şekil 4. 5 $C_{17}H_{21}N_3O$ (I) molekülünün MEP haritası

Moleküller bir araya gelirken atomlar gerekli bağ mesafesinde birbirlerine yaklaşırlar ve molekülü oluşturan atomik orbitaller karışarak moleküle ait orbitalleri oluşturur. Bu orbitaller moleküldeki elektronların bulunma olasılığının yüksek olduğu yerler olarak [105,106]. Kimyasal reaksiyona katılan temel orbitaller HOMO (en yüksek dolu moleküler orbital) ve LUMO (en düşük boş moleküler orbital) orbitalleridir. Moleküler orbitaller, bir atomdan elektron eksiltmek (E_{HOMO}) veya atoma elektron eklemek (E_{LUMO}) için gerekli enerjiyi belirlemede oldukça önemlidir [105]. HOMO-LUMO enerjileri arasındaki fark moleküllerin kimyasal farklılıklarını ve moleküllerin elektriksel özelliklerini tanımlar [107]. HOMO-LUMO enerjileri arasındaki fark düşükse molekülde kutuplaşma yüksek olur [108]. Şekillerdeki kırmızı renk pozitif bölgeyi, yeşil renk ise negatif bölgeyi temsil etmektedir [109]. Moleküle ait öncü orbitaller YFK\6-31G yöntemi ile elde edilen optimize geometri üzerinden hesaplanmış olup şekil 4.6’ de görüldüğü gibi HOMO genel olarak metil

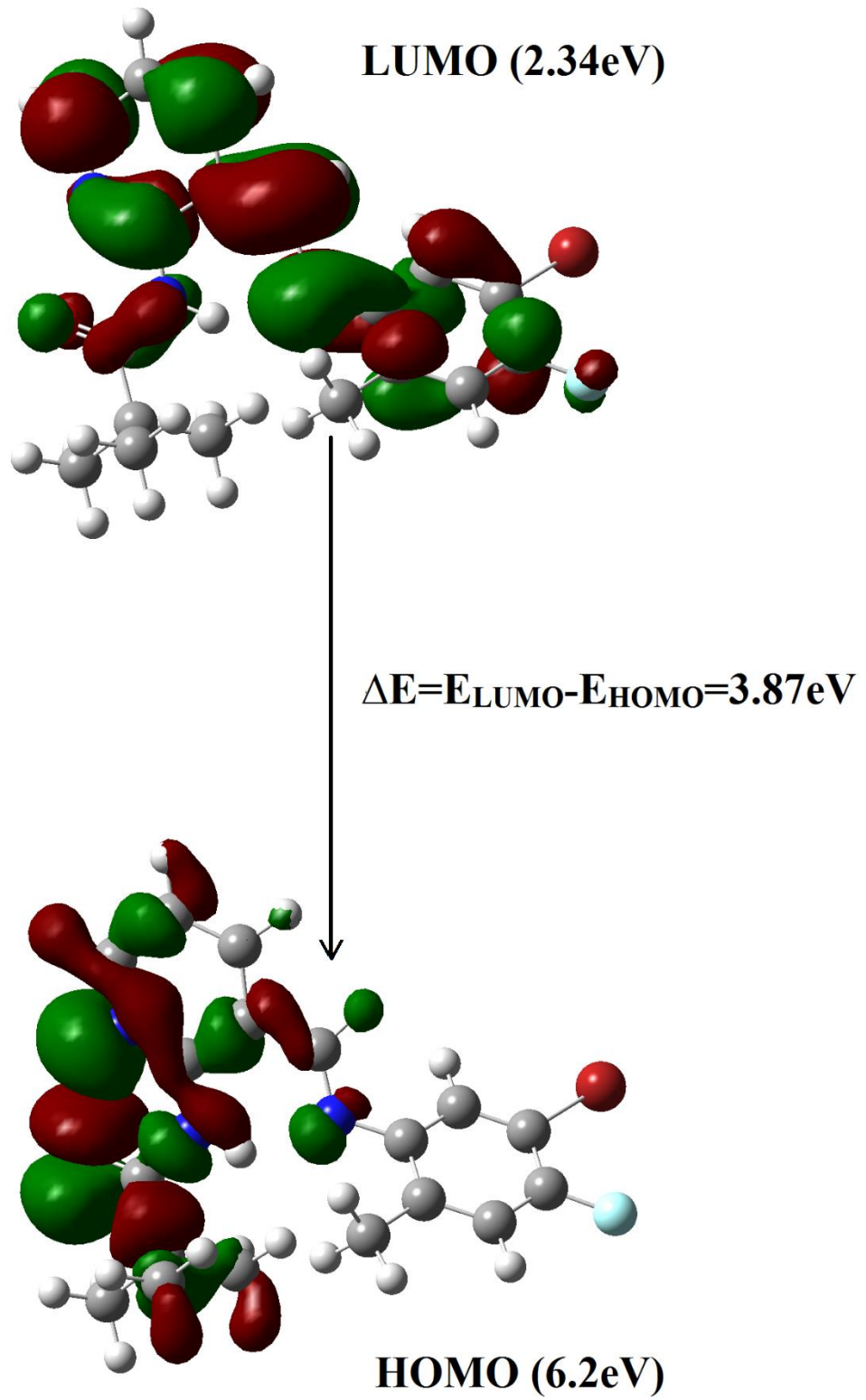
grupları ve bazı karbon atomları hariç bütün molekül üzerinde yoğunlaşmıştır. LUMO ise metil grupları, bazı hidrojen ve karbon atomları hariç molekül üzerinde yerleşmiş bulunmaktadır.

Tablo 4. 5 (I) molekülün HOMO-LUMO enerjileri

Molekül	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	$\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$ (eV)	$\eta = \frac{\Delta E}{2}$ (eV)
I	5.86	1.85	4.01	2.005

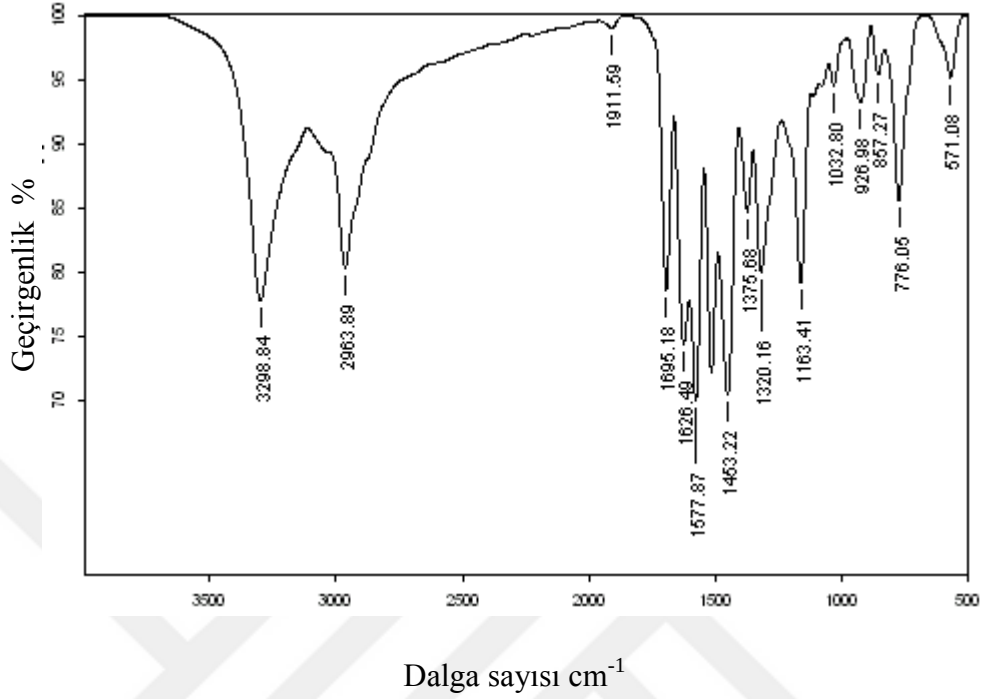
Molekülün öncü moleküler orbitalleri arasındaki enerji farkları incelendiğinde değeri 4.01eV sertlik derecesi ise 2.005eV'dur. Mutlak sertlik derecesi ise çeşitli elementlerin birbirleri ile yaptıkları bağların uygunluğunu tanımlar [110].

Bir atomun sertliği, komşu atomlardan kaynaklanan alanlara karşı nasıl davranacağını belirler. Sert atomlar zor, yumuşak atomlar ise kolay kutuplanır. Molekülün sertlik değeri 2.005eV olup yumuşak molekül olduğu söylenebilir.



Şekil 4. 6 $C_{17}H_{22}N_3O_2$ (I) molekülünün HOMO – LUMO diyagramı

**4.1.3. (E)-N-(3-(((2-hidroksi-6-metilfenil)imino)metil)pridine-2-il)pivalamid
C₁₇H₂₂N₃O₂ (I) Kristalinin IR çalışmaları**



Şekil 4. 7 C₁₇H₂₂N₃O₂ (I) kristalinin IR Spektrumu

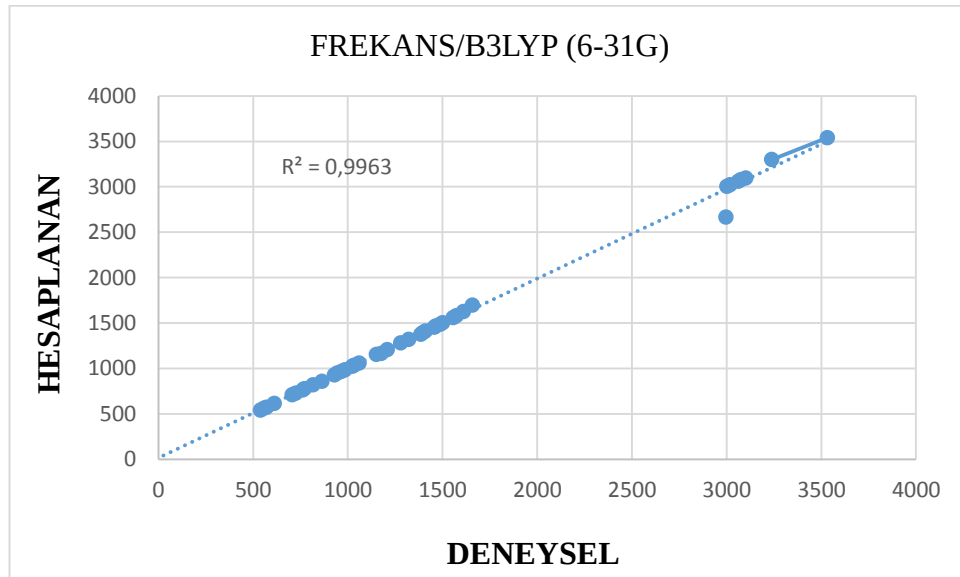
C₁₇H₂₂N₃O₂ (I) kristalinin IR spektrumu şekil 4.7’ de görülmektedir. Seçilen bazı titreşim frekans değerleri kuramsal değerleri ile birlikte karşılaştırmalı olarak Tablo 4.6’ de verilmiştir. Molekülün IR spektrumu incelendiğinde, O – H titreşimi 3400 – 3660 cm⁻¹ aralığında geniş bir bant olarak deneysel olarak gözlenmektedir. Bu titreşim YFK yöntemiyle 3532 cm⁻¹ HF yöntemiyle 3653 cm⁻¹ olarak elde edilmiştir. Yapıdaki N – H simetrik gerilme titreşimi YFK yöntemiyle 3237 cm⁻¹ HF yöntemiyle 3416 cm⁻¹ olarak gözlenmiştir. Bu titreşimin sahip olduğu IR değeri 3298 cm⁻¹ olarak gözlenmiştir. Aromatik halkalardaki C – H simetrik gerilme titreşimi YFK yöntemiyle 3114 cm⁻¹ HF yöntemiyle 3082 cm⁻¹ de kuramsal olarak hesaplandı. Bu titreşimin sahip olduğu IR verisi 3113 cm⁻¹ olarak gözlenmiştir. CH₃ simetrik gerilme titreşimi deneysel olarak 2873 cm⁻¹ olarak gözlenmiştir. Bu titreşime ait kuramsal değerler YFK yöntemiyle 2939cm⁻¹ HF yöntemiyle 2884 cm⁻¹ de hesaplandı. C=O simetrik gerilme titreşimine ait IR verisi 1695 cm⁻¹ olarak gözlendi.

Bu titreşim YFK yöntemiyle 1658 cm^{-1} HF yöntemi ile 1710 cm^{-1} de teorik olarak hesaplandı. C=N simetrik gerilme titreşimi YFK yöntemiyle 1610 cm^{-1} HF yöntemiyle de 1692 cm^{-1} de teorik olarak hesaplandı. Bu titreşimin sahip olduğu IR verisi 1626 cm^{-1} olarak gözlenmiştir.

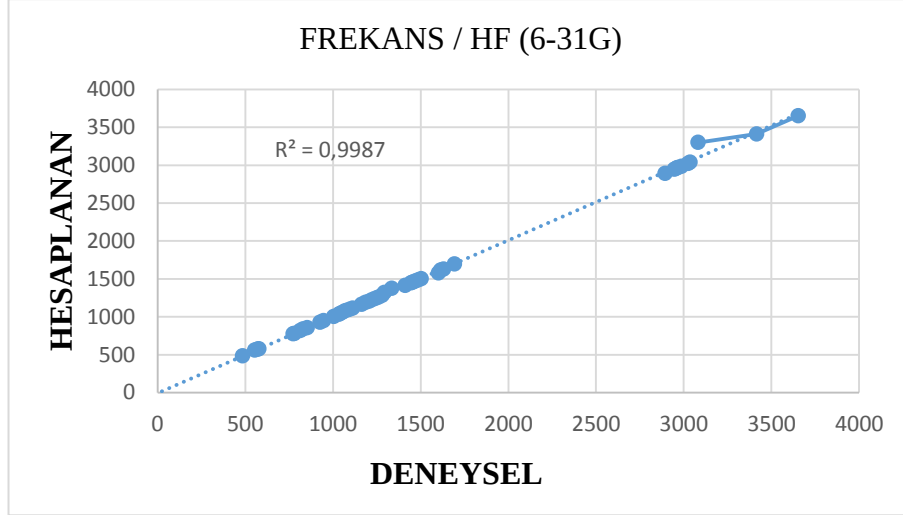
Literatürde Schiff bazı bileşikleri için titreşim modları C-H= $2900\text{--}3150\text{ cm}^{-1}$ [111], C=O= 1618 cm^{-1} [112], C=N= 1589 cm^{-1} [113], C-N (aromatik halka)= $1382\text{--}1307\text{ cm}^{-1}$ [116] olarak belirtilmiştir. Bu yapıdaki C=N titreşimi literatür değeriyle uyumlu olması yapının Schiff bazı olduğunu göstermektedir.

Deneyisel sonuçlar ile teorik hesaplamalardan elde edilen sonuçların karşılaştırılması amacıyla şekil 4.8’ de gösterildiği gibi korelasyon grafiği çizilmiştir.

Deneyisel sonuçlar ile teorik hesaplamalardan elde edilen sonuçlar karşılaştırılırken deneyisel sonuçların katı faz için, teorik hesaplamaların ise gaz fazındaki yalıtılmış bir molekül için yapıldığına dikkat edilmelidir. Başta hidrojen bağı olmak üzere katı fazda moleküller arasında var olan diğer etkileşmelerinde IR spektrum üzerine etkisi oldukça fazladır. Bununla birlikte şekil 4.7’de verilen uyum grafiklerinde korelasyon katsayısı (R^2 dikkate alındığında B3LYP ile elde edilen frekansların deneyisel değerlerle daha uyumlu olduğu gözlenmiştir.



a)



b)

Şekil 4. 8 $C_{17}H_{22}N_3O_2$ (I) kristalinin deneysel ve hesaplanan titreşim frekanslarının uyum grafiği a) YFK (6-31G) b) HF (6-31G)

Sonuç olarak şekil 4.8’ de görüldüğü gibi **HF** yöntemi ile hesaplanan frekans değerleri, **B3LYP** ile hesaplanan değerlere göre deneysel değerler ile daha uyumludur.

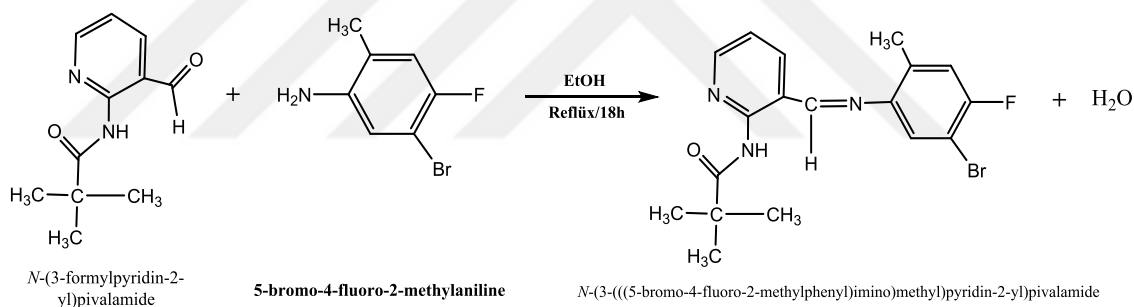
Tablo 4. 6 C₁₇H₂₂N₃O₂ (I) kristalinin bazı teorik ve deneysel titreşim frekansları

Titreşimler	Deneysel (cm ⁻¹)	YFK (cm ⁻¹)*	HF (cm ⁻¹)**
v(OH)	3484	3532	3653
v(NH)	3298	3237	3416
v _s (CH) _{ar}	3113	3114	3082
v _{as} (CH) _{ar}	3095	3082	3062
v _{as} (CH) _{ar}	3095	3080	3040
v _{as} (CH ₃)	2984	3013	2965
v(CH)	2963	2997	2987
v _s (CH ₃)	2873	2939	2884
v(C=O), δ(CNH)	1695	1658	1710
v(C=N), δ(CH)	1626	1610	1692
δ(NH)	1596	1600	1645
v(CC), v(CN), v(C=O), δ(NH), δ(CH)	1577	1556	1601
δ(CH), δ(NH), v _s (CC) _{ar} , δ(CH ₃)	1559	1508	1548
δ(CH ₃)	1540	1500	1511
γ(CH ₃), δ(CH), v _{as} (CC) _{ar} , δ(OH)	1520	1491	1509
δ(CH ₃), δ(CH), δ(NH)	1503	1486	1503
δ(CH ₃)	1485	1483	1498
δ(CH ₃)	1466	1468	1483
δ(CH ₃)	1453	1464	1480
ρ(CH), δ(CH ₃), δ(OH), τ(CCC)	1448	1455	1476
δ(CH ₃), δ(CH), δ(OH), v _a (CNC), v(C=N)	1429	1439	1467
δ(CH), δ(NH), v _s (CN), v(CC)	1411	1422	1454
δ(CH ₃)	1392	1419	1445
δ(CH), δ(CCN)	1375	1385	1412
τ(CCC), v _s (CN)	1320	1328	1335
τ(CCC), δ(CH), δ(OH), ρ(CH), ρ(OH), v _s (C-CH ₃)	1281	1266	1280
ρ(CH), δ(CH),	1262	1257	1262
v(C-N)	1244	1256	1293
γ(C-CH ₃)	1225	1218	1225
τ(CCC), v(CN) _{ar} , δ(CH), ρ(NH), δ(OH),	1207	1207	1223
τ(CCC), ρ(OH), δ(CH)	1188	1175	1180
δ(OH)	1163	1150	1140
δ(CH), v(CC), v(CN)	1114	1105	1112
δ(CH), δ(OH), τ(CCC), γ(CH ₃)	1096	1088	1091
δ(CH ₃), τ(CCC), δ(CH), v(CO), ρ(OH)	1032	931	946

Tablo 4.6 (devamı)

$\gamma(\text{C-CH}_3)$	926	928	927
$w(\text{CH}), \tau(\text{CNCC}), \delta(\text{CH})$	892	887	921
$w(\text{NH}), \gamma(\text{CC})_{\text{ar}}$	857	868	864
$\gamma(\text{C=N}), \tau(\text{CCC}), \gamma(\text{C-CH}_3), \tau(\text{CNCC})$	837	840	853
$w(\text{CH})$	818	790	830
$\delta(\text{CH}_3), w(\text{CH})$	776	762	813
$\gamma(\text{CH}), \gamma(\text{CC}), \gamma(\text{CN}), \tau(\text{CNCC})$	744	728	754
$\tau(\text{CNCC}), \tau(\text{CCC})$	707	705	713
v: gerilme, as: asimetrik, s: simetrik, δ : Makaslama, ρ : Sallanma, τ : Torsiyon, w: Düzlem dışı simetrik sallanma, γ : Düzlem dışı asimetrik sallanma, skala faktörü*: 0,962, **: 0,903 [102]			

4.2. N-(3-(((5-brom-4-flor-2-metilfenil)imino)metil)pridine-2-il)pivalamid $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{BrFN}_3\text{O}$ (II) Kristalinin Sentezi



Şekil 4. 9 N-(3-(((5-brom-4-flor-2-metilfenil)imino)metil)pridine-2-il)pivalamid kristalinin sentezi ve şematik gösterimi

0,02 gr 0,096 mmol N-(3-formylpyridin-2-il) pivalamid bileşiği 20 ml etil alkol içerisinde çözülmüştür. Üzerine 0,0198 gr 0,097 mmol 20 ml etil alkolde çözülmüş olan (5-brom-4-flor-2-metilfenil)imino bileşiği ilave edilmiştir. Karışım 18 saat geri soğutucu altında karıştırılmıştır. X-ışını analizi için N-(3-(((5-brom-4-flor-2-metilfenil)imino)metil)pridine-2-il)pivalamid bileşiğinin tek kristalleri bir etanol çözeltisinde yavaş buharlaştırma yöntemiyle elde edilmiştir. (Verim:%73, e. n. : 102-104°C)

4.2.1. N-(3-(((5-brom-4-flor-2-metilfenil)imino)metil)pridin-2-il)pivalamid C₂₁H₂₈BrFN₃O (II) Kristalinin X-Işını Kırınımı Çalışmaları

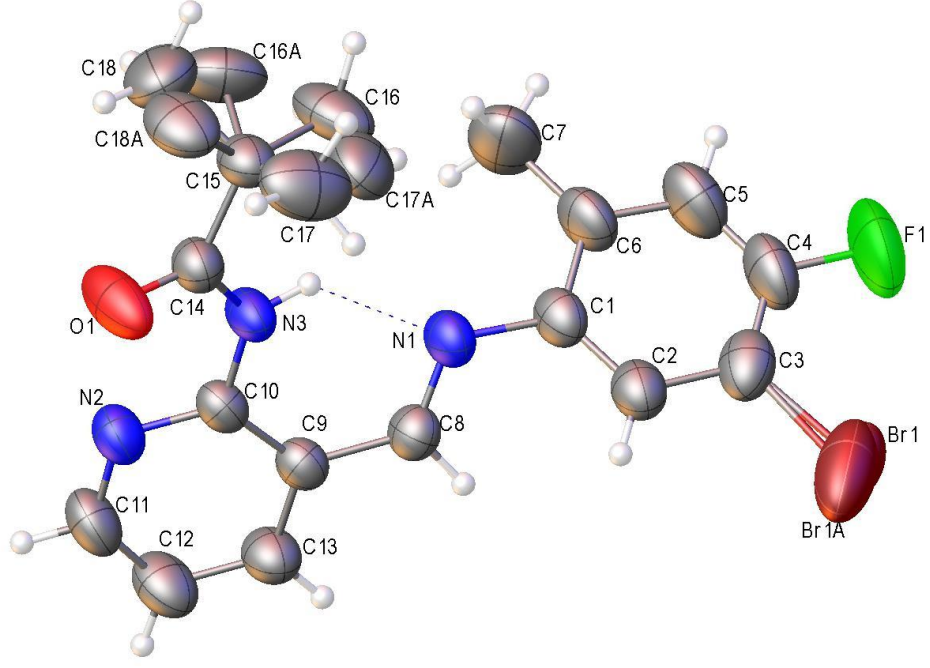
2,085 mm x 0,27 mm x 0,116 mm boyutlu C₂₁H₂₈BrFN₃O (II) bileşiğinin x ışını kırınımı verileri Aksaray Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Uygulama ve Araştırma Merkezinde bulunan Bruker AXS Difraktometresi ile MoK α ışını kullanılarak oda sıcaklığında toplanmıştır. Ölçülen şiddet verilerine göre, C₂₁H₂₈BrFN₃O (II) kristalinin, kristal sisteminin monoklinik, P2₁/c uzay grubunda olduğu belirlendi. 4.04°-57.4° aralığında 36797 yansıma toplandı ve bunların 4690 tanesinin bağımsız yansıma olduğu gözlemlendi. $I > 2\sigma$ şartını sağlayan 2112 yansıma gözlemlendi. Birim hücre değişkenleri APEX 2 yazılımı kullanılarak belirlendi. Toplanan şiddetlere, SADAPS V2012/1 yazılımı ile multi - scan metodu kullanılarak soğurma düzeltmesi yapıldı. SHELXS 97 programı ile direkt yöntemler kullanılarak, hidrojen atomları dışındaki atomların yerleri belirlenip, yapının kabaca çözümü sağlanmış oldu. Daha sonra SHELXL-97 programı ile yapının arıtımı yapılmıştır. Atomların yerlerinin gerçek yapı modeline yakınlaştırılması ve eksik atom varsa yerlerinin belirlenmesi için arıtımın ilk adımı olan izotropik arıtım yapıldı. Arıtım sonucunda hidrojen atomları dışında eksik atom olmadığı görüldü ve arıtımın ikinci adımı olan anizotropik arıtım yapılmıştır. Yapı çözümü sırasında elde edilemeyen hidrojen atomları fark Fourier sentezinden elde edilmiş olup, izotropik olarak artıldı. Arıtım sırasında kullanılan 2112 yansımaya karşılık tespit edilen değişken sayısı 262'dir. Arıtım neticesinde R=0,1594 olarak bulundu.

Hidrojen atomları geometrik olarak konumlandırılırken C-H bağ uzunlukları 0.93Å, metil C-H₃ bağ uzunlukları 0.96Å olarak sabitlendi. İncelenen molekülün karbon atomuna bağlı olan metil gruplarında ve brom atomunda yerleşimsel olarak disorder özelliği göstermiştir. Arıtım işlemi sırasında bu gruplara ve atoma disorder işlemi uygulanmıştır ve yerleşim oranları %59-%41'dir.

C₂₁H₂₈BrFN₃O (II) kristalinin %50 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş Olex 2 görüntüsü şekil 4.10' da, moleküller arası bağlanma şekillerini gösteren paketlenme çizimi şekil 4. 11'da, kırınım ve yapı arıtım bilgileri Tablo 4.7' de de hidrojen bağlarına ait geometrik değişkenleri de Tablo 4.8' da verilmiştir.

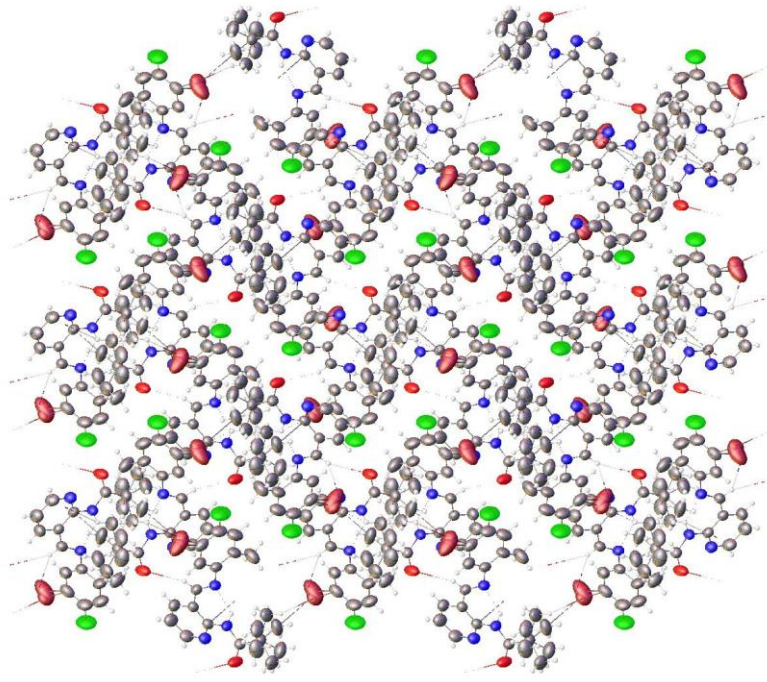
Tablo 4. 7 C₂₁H₂₈BrFN₃O (II) bileşğine ait kırınım ve yapı arıtım verileri

Kristal Data	
Kimyasal Formül	C ₂₁ H ₂₈ BrFN ₃ O
Formül Ağırlığı (akb)	437.37
Kristal sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	P2 ₁ /c
Birim hücre parametreleri [<i>a, b, c</i> (Å) ; <i>α, β, γ</i> (°)]	<i>a</i> = 10.2676(8), <i>b</i> = 16.3393(13), <i>c</i> =11.2841(9) ; <i>α</i> = 90.00 , <i>β</i> =100.201(5), <i>γ</i> = 90.00
Birim hücrenin hacmi (Å ³)	<i>V</i> =1863,2(3)
Birim hücredeki molekül sayısı	<i>Z</i> =4
Hesaplanan yoğunluk (mgmm ⁻³)	<i>D_x</i> =1.559
<i>F</i> ₀₀₀	908,0
Soğurma Katsayısı (mm ⁻¹)	<i>μ</i> =2.233
Kristal boyutları (mm ³)	2.085×0.27×0.116
Data Toplama	
Kırınım metre	Bruker APEX 2 CCD
Soğurma düzeltmesi	Multi-scan
Kırınım toplama yöntemi	w ve f taraması
Toplam yansıma sayısı	36797
Bağımsız yansıma sayısı	4690
Gözlenen yansıma sayısı (<i>I</i> >2σ (<i>I</i>))	2112
<i>θ</i> _{min} – <i>θ</i> _{maks} aralığı (°)	4,04 - 57,4 °
<i>T</i> _{min} / <i>T</i> _{maks}	0.741/0.828
<i>R</i> _{int}	0.0734
Arıtım	262
<i>W_r</i> ([<i>I</i> ≥2σ (<i>I</i>)])	0.4196
<i>S</i>	1.02
<i>R</i> ([<i>I</i> ≥2σ (<i>I</i>)])	0.1594



Şekil 4.10 $C_{21}H_{28}BrFN_3O$ (II) kristalinin %50 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş Olex 2 diyagramı (Kesikli çizgiler molekül içi hidrojen bağı temsil etmektedir)

$C_{21}H_{28}BrFN_3O$ (II) molekülü $P2_1/c$ uzay grubunda monoklinik sistemde kristallenmiştir. İncelenen molekülde iki halka düzlemi arasındaki $(C9-C10-N12-C11-C12-C13)$ ve $(C1-C2-C3-C4-C5-C6)$ dihedral açı $60,14(17)^\circ$ olduğu ve molekülün düzlemsel yapıya sahip olmadığı görüldü. Molekül $N-H \dots N$ tipi güçlü molekül içi hidrojen bağının yanı sıra zayıf $C-H \dots O^i$ (şekil 4.11) tipi moleküller arası hidrojen bağı bulunmaktadır.



Şekil 4.11 $C_{21}H_{28}BrFN_3O$ (II) kristalinin [100] doğrultusunda polimerik zincir şeklinde bağlanarak oluşturduğu hidrojen bağı geometrisi

Molekülün sahip olduğu seçilmiş bağ uzunlukları Tablo 4.9’ da verilmiştir. Tabloya bakıldığında C8=N1, C14-O1 ve C3.Br bağ uzunlukları sırasıyla 1,283(6)Å, 1,214(6)Å ve 1,864Å olduğu görülmektedir. C8-N1 molekül içi, C14-O1 ve C3.Br moleküller arası proton transferini sağlayan bağlardır. X- ışını sonuçlarına bakıldığında, C8-N1 ve C14-O1 çift bağ, C3.Br ise tek bağ karakterine sahip olduğu gözlenmektedir. C8=N1 bağının çift bağ olması molekülün Schiff bazı olduğunu açıklamaktadır. Bu yapıda bulunan C=O bağ uzunluğu literatürde benzer Schiff bazı olarak belirtilen bileşiklerle karşılaştırıldığında [1.2213Å [115]1.292(7)Å [116]], C=N bağ uzunluğu literatür ile karşılaştırıldığında ise [1.293 (17) Å [103]; 1.2757 (15) Å [104]] intibak içerisinde olduğu görülür.

Tablo 4.8 C₂₁H₂₈BrFN₃O (II) bileşiğinin hidrojen bağı geometrisine ait ayrıntıları (Å, °)

D-H...A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A °
N3-H3...N1	0.86	2.11	2.775(5)	134
C8-H8...O1 ⁱ	0.93	2.60	3.463(6)	155
C16-H16A...Br1 ^s	0.96	2.88	3.794(12)	160

Simetri kodu i: x, 1/2-y, -1/2+z \$: 1-x, 1/2 +y, 1/2-z

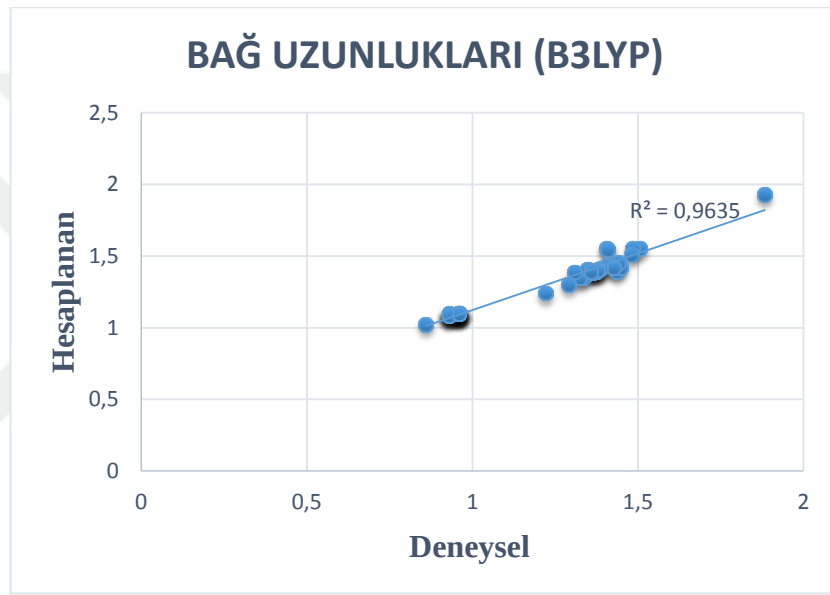
4.2.2. N-(3-(((5-brom-4-flor-2-metilfenil)imino)metil)pridin-2-il)pivalamid C₂₁H₂₈BrFN₃O (II) Kristalinin YFK ve HF Çalışmaları

C₂₁H₂₈BrFN₃O (II) bileşiği için kuramsal hesaplamalar yapmak için X-ışınlarından elde edilen koordinatlar kullanıldı. Molekülün sahip olduğu geometri optimizasyonları YFK\B3LYP ve HF yöntemi için 6-31G baz setleri kullanılarak yapıldı. Molekül ait hesaplanmış olan bağ uzunlukları, bağ ve burulma açıları sırasıyla deneysel değerleriyle birlikte karşılaştırmalı olarak Tablo 4.9 ve Tablo 4.10’ da verilmiştir. Hesaplanmış olan bu değişkenlerin X-ışını sonuçlarıyla intibakını karşılaştırmak için korelasyon (R²) grafiği şekil 4.12’ de H ile yaptıkları bağlarda göz önüne alınarak hesaplanmıştır. Bu değerler göz önüne alındığında, bağ uzunlukları için en düşük R² değeri 0.961 Å HF yöntemiyle hesaplanmıştır. Tablo 4.9 ve Tablo 4.10’ de görüleceği gibi ampirik ve kuramsal değerler arasında küçük sapmalar bulunmaktadır. Bu sapmalara, kuramsal hesaplamalar bir tek molekül üzerinde ve gaz fazında hesaplanırken, deneysel sonuçlarda da katı fazda ve moleküller arası etkileşimlerinin de dikkate alınması sebep olmaktadır.

Hesaplamalı yöntemle elde edilen bazı bağ uzunlukları, deneysel bağ uzunluklarıyla karşılaştırıldığında; [C1-N1(XRD-DFT-HF) = 1.425(6)-1.41920-1.41557Å; N1-C8(XRD-DFT-HF) =1.28(6)-1.30008-1.27111Å; C8-C9(XRD-DFT-HF) = 1.455(6)-1.45271-1.46014Å] sonuçların birbirleriyle uyumlu olduğu ve schiff bazının oluşumu açıkça görülmektedir.

Tablo 4.9 $C_{21}H_{28}BrFN_3O$ (II) bileşiğinin deneysel ve hesaplanan seçilmiş bazı bağ uzunlukları (Å)

Bağ Uzunlukları	X-ışını (Å)	YFK (Å)\6-31G	HF (Å)\6-31G
BR1 – C3	1.864(1)	1.92808	1.91130
F1 -C4	1.366(7)	1.38406	1.36639
N2– C10	1.340(6)	1.34893	1.32648
C14 - O1	1.214(6)	1.23900	1.21682
N1 – C8	1.283(6)	1.30008	1.27111
N1– C1	1.425(6)	1.41920	1.41557
C8 – C9	1.455(6)	1.45271	1.46014
C6– C7	1.492(9)	1.50786	1.50581
KOK		0.9635	0.961



a)



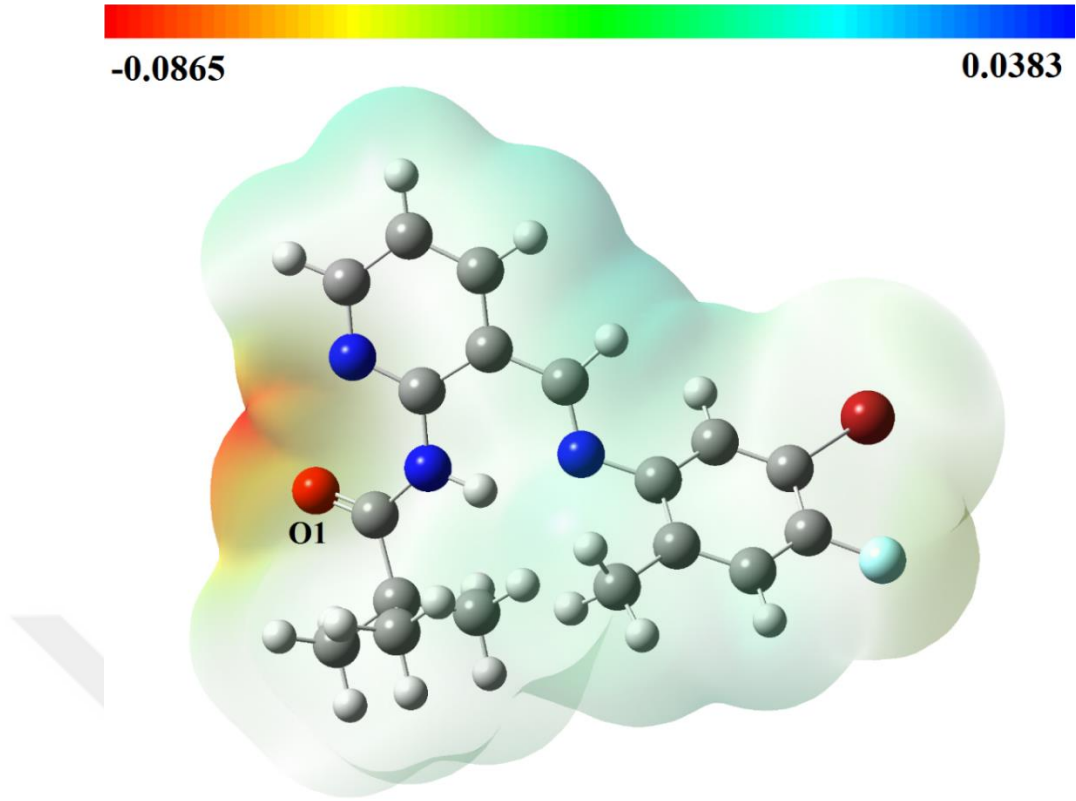
b)

Şekil 4.12 $C_{21}H_{28}BrFN_3O$ (II) kristalinin deneysel ve hesaplanan bağ uzunlukları uyum grafiği a) YFK (6-31G) b) HF(6-31G)

Tablo 4.10 C₂₁H₂₈BrFN₃O (II) bileşiğinin deneysel ve hesaplanan seçilmiş bağ ve burulma açıları (°)

Bağ ve Burulma Açıları	X-ışını (°)	YFK (°)\6-31G	HF (°)\6-31G
C10 – N2 – C11	116.7(4)	119.277	120.552
C8 – N1 – C1	117.7(4)	120.565	121.587
N2 – C10 – C9	122.8(4)	121.657	121.052
C11 – C12 – C13	118.0(5)	117.577	117.252
F1 – C4 – C3	118.4(5)	120.384	120.370
F1 – C4 – C5	119.4(5)	118.598	118.198
C2 - C3 - BR1	121.6(4)	120.544	120.333
C4 – C3 – BR1	119.1(4)	120.152	120.800
O1 – C14 – C15	121.4(4)	122.043	121.699
N2 – C10 – N3	118.2(4)	119.084	118.747
N3 – C14 – O1	122.5(4)	123.779	123.576
C11 – N2 – C10 – N3	178.7(4)	-179.053	-179.083
C10 – N2 – C11 – C12	-0.2(7)	-0.185	-0.658
C10 – N2 – C11 – H11	179.6(5)	-179.770	179.755
C1 – N1 – C8 – C9	-175.5(4)	175.457	177.769
H2 – C2 – C3 – BR1	2.5(8)	1.553	1.628
C1 – C2 – C3 – BR1	-177.5(4)	179.225	-0.346
C2 – C1 – C6 – C5	0.9(8)	0.740	1.027
C10 – N3 – C14 – O1	3.7(8)	6.802	10.125
H3 – N3 – C14 – O1	-176.3(5)	-167.107	-163.285
F1 – C4 – C5 – H5	1(1)	0.566	0.272
F1 – C4 – C3 – BR1	-3.2(8)	0.467	0.449

C₂₁H₂₈BrFN₃O (II) molekülünde YFK hesaplamalarından elde edilmiş olan optimize geometri üzerinden çizilen MEP haritası şekil 4.13’ de verilmiştir. Bir molekülün sahip olduğu moleküler elektrostatik potansiyel haritası, molekülde bulunan atomların üzerine dağılan yüklerin, pozitif tek nokta yük ile etkileşmesini tanımlamaktadır. Molekülde elektron yoğunluğunun yoğun olduğu bölgeyi çekme etkisi, az olduğu bölgeyi ise itme etkisi ifade eder. Şekil 4.13’ de incelendiği gibi moleküldeki negatif bölge O atomunun bulunduğu yerdir. Bu sonuçlara göre en negatif bölge olan O atomu reaksiyon verme açısından en elverişli bölgedir.



Şekil 4. 13 $C_{21}H_{28}BrFN_3O$ (II) molekülünün MEP haritası

Moleküller bir araya gelirken atomlar gerekli bağ mesafesinde birbirlerine yaklaşırlar ve molekülü oluşturan atomik orbitaller karışarak moleküle ait orbitalleri oluşturur. Bu orbitaller moleküldeki elektronların bulunma olasılığının yüksek olduğu yerler olarak düşünülebilir [105,106]. Kimyasal reaksiyona katılan temel orbitaller HOMO (en yüksek dolu moleküler orbital) ve LUMO (en düşük boş moleküler orbital) orbitalleridir. Moleküler orbitaller, bir atomdan elektron eksiltmek (E_{HOMO}) veya atoma elektron eklemek (E_{LUMO}) için gerekli enerjiyi belirlemede oldukça önemlidir [105]. HOMO-LUMO enerjileri arasındaki fark moleküllerin kimyasal farklılıklarını ve moleküllerin elektriksel özelliklerini tanımlar [107]. HOMO-LUMO enerjileri arasındaki fark düşükse molekülde kutuplaşma yüksek olur [108]. Şekillerdeki kırmızı renk pozitif bölgeyi, yeşil renk ise negatif bölgeyi temsil etmektedir [109]. Moleküle ait öncü orbitaller YFK\6-31G yöntemi ile elde edilen optimize geometri üzerinden hesaplanmış olup şekil 4.14 de görüldüğü gibi HOMO genel olarak metil grupları, Br1, F9 ve benzen halkası hariç molekül üzerine

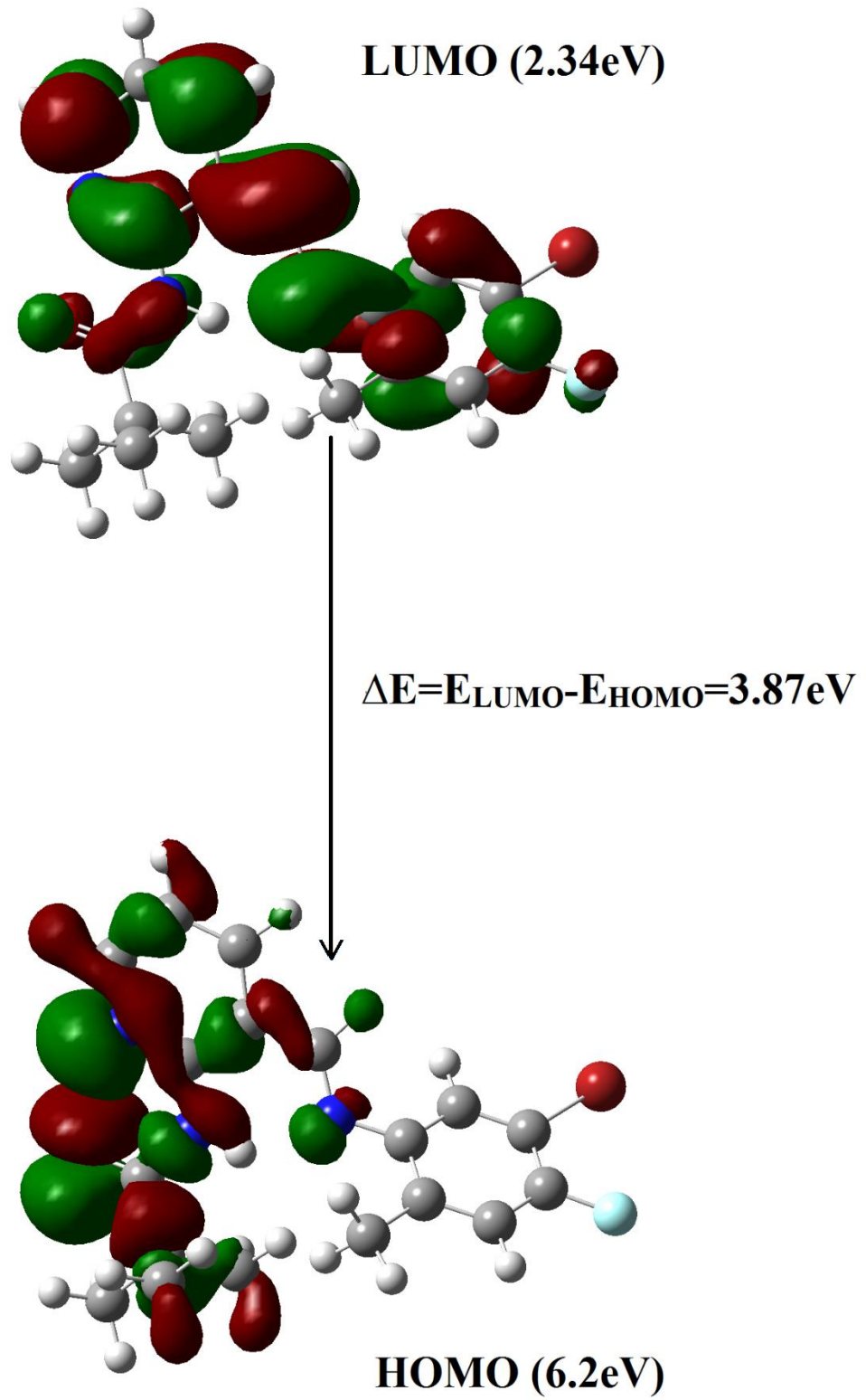
yerleşmiştir. LUMO ise Br1 ve metil grupları hariç bütün molekül üzerinde yoğunlaşmıştır.

Tablo 4. 11 (II) molekülünün HOMO-LUMO enerjileri

Molekül	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	$\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$ (eV)	$\eta = \frac{\Delta E}{2}$ (eV)
II	6.02	2.34	3.87	1.935

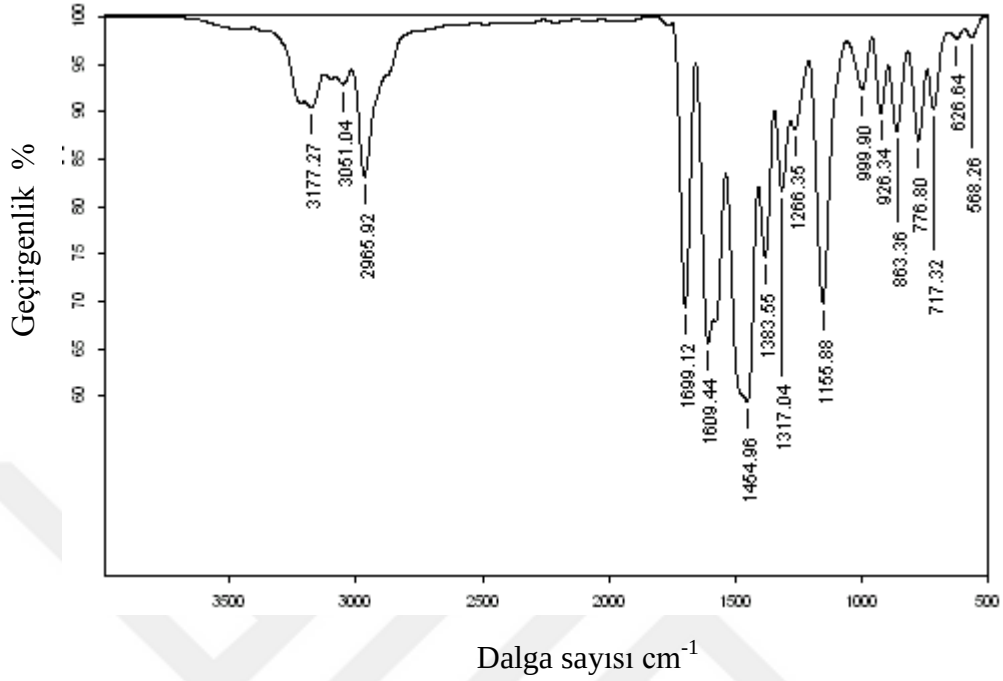
Molekülün öncü moleküler orbitalleri arasındaki enerji farkları incelendiğinde değeri 3.87eV sertlik derecesi ise 1.935eV'dur. Mutlak sertlik derecesi ise çeşitli elementlerin birbirleri ile yaptıkları bağların uygunluğunu tanımlar [110].

Bir atomun sertliği, komşu atomlardan kaynaklanan alanlara karşı nasıl davranacağını belirler. Sert atomlar zor, yumuşak atomlar ise kolay kutuplanır. Molekülün sertlik değeri 1.935eV olup yumuşak molekül olduğu söylenebilir.



Şekil 4. 14 $C_{21}H_{28}BrFN_3O$ (II) molekülünün HOMO – LUMO diyagramı

4.2.3 N-(3-(((5-brom-4flor-2-metilfenil)imino)metil)pridin-2-il)pivalamid $C_{21}H_{28}BrFN_3O$ (II) Kristalinin IR Çalışmaları



Şekil 4. 15 $C_{21}H_{28}BrFN_3O$ (II) kristalinin IR Spektrumu

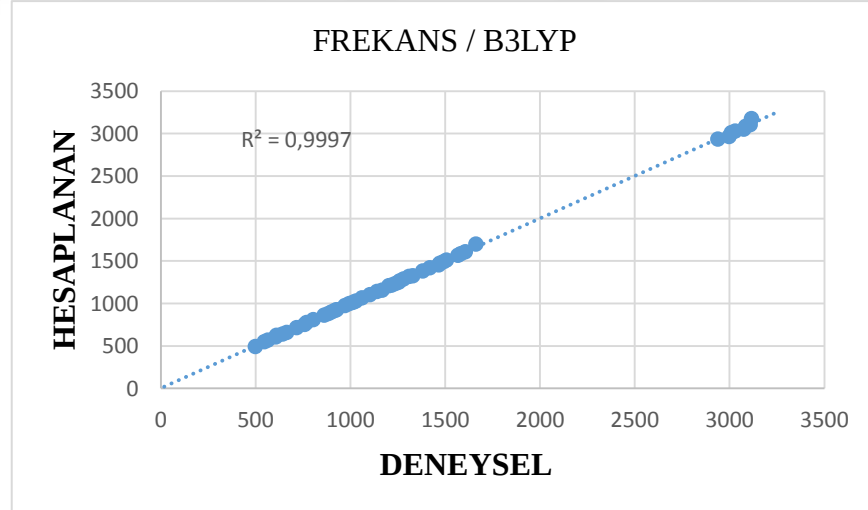
$C_{21}H_{28}BrFN_3O$ (II) kristalinin IR spektrumu şekil 4.15’ de görülmektedir. Seçilen bazı titreşim frekans değerleri kuramsal değerleri ile birlikte karşılaştırmalı olarak Tablo 4.11’ de verilmiştir. Molekülün IR spektrumu incelendiğinde N-H titreşimi 3177 cm^{-1} olarak gözlenmiştir. Bu titreşim YFK yöntemiyle 3267 cm^{-1} HF yöntemi ile 3433 cm^{-1} olarak elde edildi. Aromatik halkalardaki C-H simetrik gerilme titreşimi YFK yöntemiyle $3117\text{--}3113\text{ cm}^{-1}$ aralığında, HF yöntemiyle de $3085\text{--}3073\text{ cm}^{-1}$ aralığında kuramsal olarak hesaplandı. Bu titreşime ait IR verisi $3122\text{--}3103\text{ cm}^{-1}$ aralığında deneysel olarak gözlenmiştir. CH_3 asimetrik titreşimi deneysel olarak $3029\text{--}2965\text{ cm}^{-1}$ olarak geniş bir bant aralığında gözlenmiştir. Bu titreşim YFK yöntemiyle $3030\text{--}2941\text{ cm}^{-1}$ aralığında HF yöntemiyle de $2979\text{--}2961\text{ cm}^{-1}$ aralığında kuramsal olarak hesaplandı. C=O simetrik gerilme titreşimi YFK yöntemiyle 1662 cm^{-1} HF yöntemiyle de 1714 cm^{-1} ‘de kuramsal olarak hesaplandı. Bu titreşime ait IR verisi 1699 cm^{-1} olarak deneysel olarak gözlenmiştir. C=N simetrik

gerilme titreşimi YFK yöntemiyle 1607cm^{-1} HF yöntemiyle de 1668cm^{-1} 'de kuramsal olarak hesaplandı. Bu titreşime ait IR verisi 1622cm^{-1} deneysel olarak gözlenmiştir.

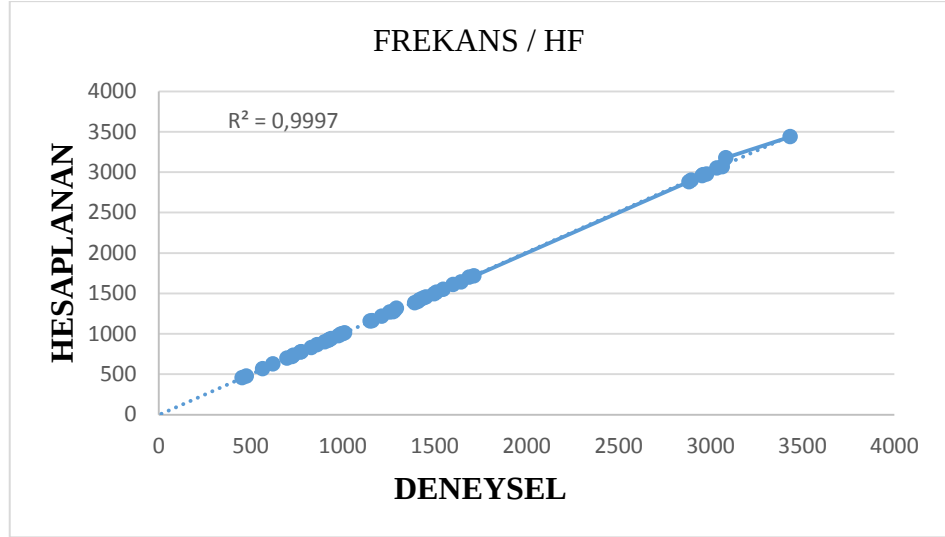
Literatürde Schiff bazı bileşikleri için titreşim modları C-H= $2900\text{-}3150\text{cm}^{-1}$ [111], C=O= 1618cm^{-1} [112], C=N= 1589cm^{-1} [113], C-N (aromatik halka)= $1382\text{-}1307\text{cm}^{-1}$ [114] olarak belirtilmiştir. Bu yapıdaki C=N titreşiminin literatür değeriyle uyumlu olması Schiff bazı olduğunu göstermektedir.

Deneysel sonuçlar ile teorik hesaplamalardan elde edilen sonuçların karşılaştırılması amacıyla şekil 4.16' de gösterildiği gibi korelasyon grafiği çizilmiştir.

Deneysel sonuçlar ile teorik hesaplamalardan elde edilen sonuçlar karşılaştırılırken deneysel sonuçların katı faz için, teorik hesaplamaların ise gaz fazındaki yalıtılmış bir molekül için yapıldığına dikkat edilmelidir. Bütün bu etkiler göz önüne alındığında sonuçların uyumlu olduğu görülmektedir.



a)



b)

Şekil 4. 16 C₂₁H₂₈BrFN₃O (II) kristalinin deneysel ve hesaplanan titreşim frekanslarının uyum grafikleri a) YFK(6-31G) b) HF(6-31G)

Sonuç olarak şekil 4.14’ de görüleceği gibi **B3LYP** ve **HF** yöntemleriyle hesaplanan frekans değerleri her iki yöntemde de deneyselle uygun sonuç vermiştir.

Tablo 4.12 C₂₁H₂₈BrFN₃O (II) kristalinin bazı teorik ve deneysel titreşim frekansları

Titreşimler	Deneysel (cm ⁻¹)	YFK (cm ⁻¹)*	HF (cm ⁻¹)**
v(NH)	3177	3267	3433
v _s (CH) _{ar}	3122	3117	3085
v _s (CH) _{ar}	3103	3113	3073
v _{as} (CH) _{ar}	3084	3109	3071
v _{as} (CH) _{ar}	3051	3085	3065
v _{as} (CH ₃)	3029	3030	2979
v _{as} (CH ₃)	3010	3022	2969
v _{as} (CH ₃)	2965	3015	2961
v _s (CH ₃)	2955	2941	-
v(CH)	2918	-	2929
v(CH)	2936	2939	-
v _s (CH ₃)	2899	-	2894
v(C=O), δ(CNH)	1699	1662	1714
v(C=N), δ(CH), v _{as} (CC) _{ar} , v _s (CC) _{ar}	1622	1607	1688
v _s (CN) _{ar} , δ(NH), δ(CH), v _s (CC) _{ar}	1609	1599	1644
v _s (CC) _{ar} , ρ(CH), ρ(NH)	1585	1582	1634
ρ(CH), ρ(NH), v _s (CN) _{ar} , v(C=O), v(C=N)	1567	1555	1600
δ(CH ₃)	1511	1500	1510
ρ(CH), v _{as} (CC) _{ar} , v(CN), v(C=N)	1454	1440	1468
δ(CH), v _s (CC) _{ar} , ρ(CH), ρ(NH)	1437	1421	1453
δ(CH ₃)	1419	1419	1446
v(CN), v(C=N), ρ(CH)	1383	1382	1409
v _{as} (CC) _{ar} , δ(CH ₃)	1363	1372	1391
ρ(CH), v(CN)	1317	1329	1335
ρ(CH), τ(CCC)	1266	1261	1274
γ(C-CH ₃)	1215	1218	1225
v(C-CH ₃), ρ(CH), τ(CCC)	1155	1167	1185
ρ(CH), v _s (CC) _{ar} , v(CN)	1104	1104	1113
γ(CH ₃), w(CH)	1067	1061	1091
τ(CCC), ρ(CH)	1048	1059	1071
δ(CH ₃)	1030	1030	1052
τ(CCC)	999	976	1026
w(CH)	914	971	1010
γ(C-CH ₃)	956	928	977
w(CH)	926	919	946
w(NH)	863	862	860
v: gerilme, as: asimetrik, s: simetrik, δ: Makaslama, ρ: Sallanma, τ: Torsiyon, w: Düzlem dışı simetrik sallanma, γ:Düzlem dışı asimetrik sallanma, skala faktörü*: 0,962 ,**: 0,903 [102]			

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez çalışmasında Schiff bazı içeren (E)-N-(3-(((2-hidroksi-6-metilfenil)imino)metil)pridine-2-il)pivalamid [$C_{17}H_{22}N_3O_2$] (I) ve N-(3-(((5-brom-4flor-2-metilfenil)imino)metil)pridine-2-il)pivalamid [$C_{18}H_{19}BrFN_3O$] (II) moleküllerinin, molekül yapıları X-ışınları kırınımı kırmızı ötesi spektroskopisi yöntemleri ile incelenmiştir. Moleküllere ait deneysel olarak elde edilen bağ uzunlukları bağ ve burulma açıları gibi parametreleri ile titreşim frekansları teorik olarak hesaplanmış değerler ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Son olarakta moleküllere ait MEP haritaları ve öncü moleküler orbitalleri (HOMO-LUMO) incelenmiştir.

Bu çalışmada incelenen iki bileşikten (I) $Pna2_1$ uzay grubunda Ortorombik sistemde, (II) $P2_1/c$ uzay grubunda monoklinik sistemde kristallenmiştir.

Molekül (I) ve molekül (II) tek kristallerinin X-ışını verileri Bruker Smart Brezee Difraktometresi ile toplandı. Toplanan verilere gerekli düzenlemeler yapıldıktan sonra, SHELXS-97 [96] programı ile direkt yöntemler kullanılarak çözülmüş, atomik parametreler de SHELXL-97 [96] programı ile en küçük kareler yöntemi uygulanarak artırıldı. Moleküler çizim ve analizler için OLEX-2 [95] programı kullanıldı. Moleküllere schiff bazı özelliğini veren iki aromatik halkayı birbirine bağlayan, C-N bağının çift bağ olmasıdır. İki molekül için bu bağ uzunluğu Tablo 5.1' de verilmiştir.

Tablo 5. 1 (I) ve (II) moleküllerine ait bazı bağ uzunluğu

Bağ Uzunluğu (Å)	Molekül (I)	Molekül (II)
C=N	1.42(1)	1.425(6)
C-N	1.27(1)	1.28(6)

İncelenen iki kristalin düzlemselliğine bakıldığında ise (I) ve (II) kristallerinin aromatik halkaları arasındaki dihedral açı sırasıyla $75.6(3)^\circ$ ve $60.14(17)^\circ$ olarak belirlenmiş olup düzlemsel olmadıkları anlaşılmıştır.

Kristal yapıları incelenen schiff bazı moleküllerine ait IR spektrumları deneysel ve teorik yöntemler kullanılarak elde edilmiştir ve veriler karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Moleküllerin IR spektrumları kullanılarak moleküller yapılarında bulunan fonksiyonel grupları analiz edilerek, X-ışını kırınımından elde edilmiş kristal yapılar ile karşılaştırıldı.

Moleküllere ait IR spektrumları incelendiğinde dört karakteristik pik (O-H, N-H, C=O, C=N) göze önüne çıkmaktadır. Her bir molekül için bu frekans değerleri Tablo 5.2’ de verilmiştir.

Tablo 5.2 Moleküllerin bazı titreşim frekansları

Molekül	O – H (cm ⁻¹)	N – H (cm ⁻¹)	C = O (cm ⁻¹)	C =N (cm ⁻¹)
I	3484	3298	1695	1626
II	-	3177	1699	1622

Moleküllerin kuramsal hesaplamaları yapılırken, X-ışını sonuçları yardımıyla çalışılmıştır. Çalışılan moleküllerin geometri optimizasyonları Gaussian 03 [99] paket programı kullanılarak yapılmış, minimum enerjilerde bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açıları belirlendi. Baz seti seçilirken birkaç baz setiyle hesaplamalar yapıldı ve en fazla uyum gösteren baz setinin 6-31G olduğu görülmüştür. Hesaplamalar yapılırken bu baz seti kullanılmıştır. Moleküller için YFK/B3LYP ve HF yöntemleri ve 6-31G baz seti kullanılarak geometri optimizasyonu yapılmıştır.

Deneysel frekanslar ile teorik frekanslar arasındaki en iyi uyumun hangi metot ile yapılan hesaplamalarda olduğu bulundu. Yapılan bu hesaplamalarda (I) molekülü için HF, (II) molekülü için ise her iki yönteminde deneysel sonuçlarla uyum gösterdiği gözlenmiştir.

Moleküllerin tepkime mekanizmalarının daha anlaşılır olması için moleküllerin sahip olduğu yük dağılımını açıklayan MEP haritalarına bakılmıştır. Bir moleküle ait moleküler elektrostatik potansiyel haritası, molekülde bulunan atomların üzerine dağılmış olan yüklerin, pozitif bir nokta yük ile etkileşimini tanımlamaktadır. Molekülde elektron yoğunluğunun yoğun olduğu bölgeyi çekme

etkisi, az olduğu bölgeyi ise itme etkisi ifade eder. MEP haritası molekülün molekül içi ve moleküler arası etkileşimlerini iyi bir şekilde tanımlamaktadır [117]. İncelenen kristallerin MEP haritalarında en negatif bölge oksijen atomunda ve en pozitif bölgeler de hidrojen atomlarının bulunduğu bölgelerde yoğunlaştığı görülmüştür.

Bu tez çalışmasında son olarak, bileşiklerin öncü moleküler orbitalleri incelenmiştir. Elde edilen HOMO-LUMO enerjileri, HOMO-LUMO orbitalleri arasındaki enerji farkları ve moleküllerin mutlak sertlik değerleri Tablo 5.3’ de karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Enerji diyagramında HOMO ve LUMO arasındaki bölge bant aralığı olarak bilinir ve bu aralıktaki enerji farkı, molekülün uyarılabilirliğinin bir ölçüsüdür. Moleküllerin öncü moleküler orbitalleri arasındaki enerji farkları incelendiğinde değerlerin 3.87 eV ile 4.01 eV olduğu gözlenmiştir.

Tablo 5.3 Moleküllerin moleküler öncü orbital enerji ve sertlik değerleri (eV)

Molekül	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	$\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$ (eV)	$\eta = \frac{\Delta E}{2}$ (eV)
I	5.86	1.85	4.01	2.005
II	6.02	2.34	3.87	1.935

Mutlak sertlik derecesi ise, çeşitli elementlerin birbirleri ile yaptıkları bağların uygunluğunu tanımlar [110]. Bir atomun sertliği, komşu atomlardan kaynaklanan alanlara karşı nasıl davranacağını belirler. Sert atomlar zor, yumuşak atomlar ise kolay kutuplanır. Moleküllerimizin sertlik değerleri 2.005 eV ve 1.935 eV olup yumuşak molekül oldukları söylenebilir.

KAYNAKLAR

- [1]. Raman, N., Muthuraj, V., Ravichandran, S. And Kulandaisamy, A., Synthesis, Characterisation and Electrochemical behaviour of Cu(II), Co(II), Ni(II) and Zn(II) complexes derived from acetylacetone and p-anisidine and their antimicrobial activity, Proc. Indian Acad, Sci., (2003), 115-161.
- [2]. Patai S., Chemistry of the carbon- Nitrogen Double Bond, Wiley, New York, s.238-247, 1970.
- [3]. Park, S., Mathur, V. K., Planalp, R. P, Synthesis, Solubilities and Oxygen Absorption Properties of New Cobalt(II) Schiff Base Complexes, Polyhedron, 17(2-3), (1998), 325-330.
- [4]. Calligaris, M., Randaccio, L., 1987. Comprehensive Coordination Chemistry 2. Cilt, (Editör: G. Wilkinson), 715-738s, Pergamon London.
- [5]. Slyvan E. Forman., 1964. Sythesis of Oximes: Journal of Organic Chemistry. 29(11), 3323-3327.
- [6]. Birbiçer, N.,1998. Doktora Tezi, Ç. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Şubat, Adana, s. 13.
- [7]. Yeap, G. Y. Vd., Synthesis, Crystal Structure and Spectroscopic Study of Para Substitued 2-hydroxy-3-methoxybenzalideneanilines, Journal of Molecular Structure, 658(2003), 87-89.
- [8]. Erturan, S., Yalçın, M., Cankurtaran, H., Kunt, G., XI. Kimya Kongresi, Kongre Özetleri Kitabı, (1997), 494.
- [9]. C. Ferri., Reaktionen der Ofganischen Synthese, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, s900. 1978.
- [10]. Yazıcı, A., ve Karadağ, E. T., 1988, Aminoasitlerden Türeyen Schiff Bazlarının Metal Komplekslerinin Araştırılması. İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Bitirme Projesi.
- [11]. Dikici, M. 2012. Katıhal Fiziği, Seçkin Yayıncılık, Ankara.
- [12]. Aydoğan, Ş., 2011. Katıhal Fiziği, Nobel Yayın Dağıtım, Ankara.
- [13]. Kabak, M., 2004. X-ışınları Kristalografisi, Bıçaklar Kitapevi, Ankara.
- [14]. Dilek, N.2006. 2-Fenil-2H-Fitalazin-1-ON,6-[3-Fenil-5-Triflorometil)Pirazol-1-il]-Piridazin-3(2H)-ON ve Krom (III) Asetilasetonat Kristallerinin X-ışınları Kırınım Yöntemi ile Yapı Çözümü ve Teorik İncelenmesi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktor Tezi, Ankara.
- [15]. Woolfson, M. M., 1979, X- Ray Crystallography, Cambridge University Press, Cambridge, London, New York, Melbourne.

- [16]. Dilek, N. 2000. 2,4 Dimethoxybenzylidene-2- Hydroxyoniline Kristalinin X- Işınları Kırınımı Yöntemi İle Yapı Çözümü, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara.
- [17]. Giacovazzo, C., Monaco, H. L., Viterbo, D., Scordari, F., Gilli, G., Zanotti, G., Catti, M., 2002. Fundamentals of Crystallography Oxford University Press, Great Britain.
- [18]. Structure and Bonding in Cristalline Metarials (Gregory S. Rohrer).
- [19]. Emiroğlu, Ç. 2013. 4 Metoksifenol Grubu İçeren Bazı Schiff Bazı Bileşiklerinin Kristal Yapı ve Moleküler Özelliklerinin Belirlenmesi, Giresun Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisan Tezi, Giresun.
- [20]. Gezici, S., Katıhal Fiziği, s.3-18 İstanbul Üniversitesi Yayınları, Gümüşsuyu, 1992.
- [21]. Arslan, T., 2010 X-ışınları ve Kullanım Alanları, Ders Notu, Gazi Üniversitesi.
- [22]. Roentgen W. C., 1898. On a New of Rays, Ann. Phys. Chem 64, 1-11.
- [23]. Barret, C. S., 1984. X-ışınları Spektrometresi ve Difraksiyonu.
- [24]. Cullity, B. D., 1966. X-ışınlarının Difraksiyonu, İstanbul Teknik Üniversitesi Yayınları, İstanbul.
- [25]. Omar, M. A.,1975. Elementary Solid State Physics: Principles and Applications, Adison & Wesley, Lowell.
- [26]. Kılıç, I. 2009.X-Işını ile Schiff Bazlı Bileşiklerin Yapı Analizleri, On Dokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Samsun.
- [27]. Stout, G. D. & Jensen, L. H., 1989. X-Ray Determination, John Wiley & Sons. New York, Chischester, Brisbono, Toronto, Singapare, 453.
- [28]. Ataman, G., 1971. X-ışınlarının Kristallerdeki Kırınıma Giriş Ders Notları, Hacettepe Üniversitesi.
- [29]. Erek, Ö. 2010. Metal İçerikli Yeni Tek Kristal Sentezi, Kristal Yapısının Analizi ve Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi, Kırıkkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kırıkkale.
- [30]. Ladd, M. F. C., Palmer, R. A., 1985. Structure Determination by X-Ray Crystallography. Plenum Press, 586s, New York.
- [31]. Cullity, B. D., çeviren: Sürmeli, A., X-ışınlarının Difraksiyonu, İstanbul Teknik Üniversitesi Yayını, İstanbul, 1986.
- [32]. Azaroff, L.V., 1968. Elements of X-Ray Crystallography, Mc Graw-Hill-Book Company Inc., New York.
- [33]. Tüfekçi, M. 2010. Tek Kristal X-Işınları Yöntemi ile $C_{21}H_{12}ClN_3O$, $C_{16}H_{17}N_3O_5S$, $C_{14}H_9ClF_3NO_2$ Kristallerinin Yapı Analizleri, On dokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans Tezi, Samsun.
- [34]. Bunn, C.W., 1961. Chemical Crystallography: An Introduction to Optical and X- Ray Methods, Clarendon Press, 509p., Oxford.

- [35]. Glusker, J. P., Lewis, M., Rossi, M., 1994. Crystal Structure Analysis for Chemists and Biologists, Wiley-VCH, New York.
- [36].Safran, S. 2005. X-Işını Kırınımı Yöntemi ile Bazı Fosfaza-Lariat Eterlerin Kristal Yapı Analizi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara.
- [37]. Giacovazzo, C., Monaco, H. L., Viterbo, D., Scordari, F., Gilli, G., Zanotti, G. & Catti, M., 1992."Fundamentals of Crystallography, International Union of Crystallography" Oxford University Press,301-305.
- [38]. Buerger, M. J., 1960. Crystal Structure Analysis, John Wiley and Sons, Inc. New York, London.
- [39]. Lipson, H., Langford, J. I. & Hu, H. C., 2006. International Tables for Crystallography, Vol. C, 596.
- [40]. North, A. C. T., Phillips, D. C. And Mathews, 1938. F. S. Acta Cryst., A24, 351-359.
- [41]. Jeffery, J. W., 1971. Methods in X-Ray Crystallography, Academic Pres, London.
- [42]. Waller, I., 1927. Ann Physik, 83, 153-183
- [43]. Instruction Manual for Sealed X-Ray Tubes, Manual No: ME910BE8, Rıgaku Corporation, Teksas, USA, 2000.
- [44]. Çakmak, E. 2013. Kristal Yapı Çözüm Yöntemleri, Giresun Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Seminer Dersi Notları, Giresun.
- [45]. Germain, G., Main, P. and Woolfson M. M., (1970). Acta Cryst. B26, 274-285.
- [46]. Güngör, E. 2011. Geçiş metali komplekslerinde manyeto-yapısal ilişki, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Balıkesir.
- [47]. Gökteş, S. 2009.Bazı Organik Bileşiklerin Kristalografik ve Biçimlenimsel incelenmesi. Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, İzmir.
- [48]. Zengin, İ. 2007. X-ışınları Tek Kristal Difraktometresi ile Kırınım Şiddeti Verilerinin Toplanması ve Kristal Yapı Analizi, Kırıkkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kırıkkale.
- [49]. Kazumasa Sugiyamaa, Michiyo Genba, Kenji Hiraga, Yoshio Waseda 2 April 2010. Journal of Alloys and Compounds, Volume 494, Issues 1-2, Pages 98-101.
- [50]. Pick Worth Glusker, J, 2010 Crystal Structure Analysis A Primer, Third Edition, Oxford University.
- [51]. Glusker, J. P., Treublood, K. N., 1972, Crystal Structure Analysis: A Primer, Oxford University Pres, London.
- [52]. Wilson, A. J. C., 1964. The Probabilty Distribution of X- Ray Intensities,VIII. A Note On The Compensation For Excess Average Intensity, Acta Cryst., 17, 1591-1592.

- [53]. Tefil, Çiğdem, 2010. Kristal Yapı Analizinde Gaussian Programı ile Hesaplama Yöntemleri, Giresun Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Seminer Dersi Notları, Giresun.
- [54]. Okusal, Ertas, H. 2013. 2- , 3- , ve 4- Nitrobenzoik asit Moleküllerinin Yapılarının Titreşim Spektroskopisi Yöntemiyle Deneysel ve Teorik olarak İncelenmesi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri.
- [55]. Erdik, E. 2007. *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*, Gazi Kitap Evi, Ankara.
- [56]. Balci, K. 2003. Primidin ve Aminopridin Moleküllerinin Serbest Halde ve Kompleks Yapıdaki Titreşim Frekanslarının Hesaplanması, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İstanbul.
- [57]. Yılmaz, B., 2012. Siklobütil ve Hidrazon İçeren Kristallerin Yapılarının X-ışını Kırınımı ve Hesaplamalı Yöntemlerle Aydınlatılması, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Samsun.
- [58]. Online edition for students of organic chemistry lab courses at the University of Colorado, Boulder, Dept. of Chem. and Biochem., Chapter 15, Infrared Spectroscopy: Theory (2002).
- [59]. Türker, R., Hasdemir, E. & Yıldırım, Y., 1994."Enstrümantal Analiz Laboratuvarı", Gazi Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Ankara, 163.
- [60]. Bransden, B. H., Joachim, C. J., 1983."Physics of Atom and Molecules", Longman, London, 453-600.
- [61]. Tanak, H., Schiff bazı ve nitril içeren bazı moleküllerin enerjilerinin, yapılarının ve elektriksel özelliklerinin deneysel ve kuramsal yöntemlerle incelenmesi, Doktora Tezi, 19 Mayıs Üniversitesi, Samsun, 2010.
- [62]. Rao, C., "Chemical Application of Infrared Spectroscopy." Academic Press Inc, New York, 50-83 (1963).
- [63]. Gans, P., "Vibrating Molecules", Chapman and Hall, London, 18-59 (1971).
- [64]. COTTON, F. A. Chemical Applications of Group Theory. 2nd ed Wiley, London, 1971.
- [65]. Nakamoto, K., 1970. IR spectra of inorganic and Coordination Compounds, Wiley, London.
- [66]. Dadakdeniz, F., 2007. Halotiyofen Moleküllerinin Elektronik ve Çizgisel Olmayan Optik Özelliklerinin Teorik İncelenmesi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara.
- [67]. Allinger, N., "Conformational analysis. 130. MM2. A hydrocarbon force field utilizing V1 and V2 torsional terms". Journal of the American Chemical Society (1977), 99: 8127–8134.
- [68]. Szabo, A., Ostlund, N.S., *Modern Quantum Chemistry*, McGraw-Hill, (1982), 128-146.
- [69]. Young, D., Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying

Techniques to Real World Problems, John Wiley & Sons, (2001), 24-25.

[70]. Alaşalvar, C., 2013. Brom İçeren Bazı Schiff Bazı Moleküllerinin Kristal ve Moleküler Yapılarının Deneysel ve Kuramsal Yöntemlerle incelenmesi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Trabzon.

[71]. Özhamam, Z. 2007. 1,2-bis(2-pridil)etilen ve trans 1,2-bis(4-pridil)etilen moleküllerinin serbest halde ve kompleks yapıdaki titreşim frekanslarının hesaplanması, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Ankara.

[72]. Jensen, F. (1999). Introduction to Computational Chemistry. New York: Jhon Wiley and Sons.

[73]. Akgün, M. 2013. Aminoprimidin Moleküllerinin Dimerik Yapılarının AB İnitio DFT Yöntemi ile İncelenerek Titreşim Frekanslarının Hesaplanması, İstanbul Kültür Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.

[74]. Lewars, E., 2003. Computational Chemistry. Kluwer Academic Publishers, 471s, Dordrecht.

[75]. Hehre, W. J., Radom, L., Schleyer, P. V. R. & Pople. J. A., 1985. Ab initio Molecular Orbital Theory, Wiley Interscience Pub., New York.

[76]. Leach, R., 2004. 'Molecular Modelling Principles and Applications', Pearson Education Limited, Second Ed., Edinburg Gate, England.

[77]. Slater, J. C., "The Theory of Complex Spectra", Phys. Rev., 34, 1293-1305 (1929).

[78]. Levine, I. N., 1991. Quantum Chemistry. Allyn and Bacon, 739s, Boston, MA.

[79]. a. <http://www.shodor.org/chemviz/overview/boa.html>
b. Kolos, W., Wolniewicz, L., *J. Chem. Phys.*, (1964), 41, 3663
c. Suttcliffe, B.T., *Adv. Quantum. Chem.*, (1997), 28, 65.

[80]. Çelik, M. S. 2007. Bazı Gerilimli Halkalı Allenlerin Titreşim Frekanslarının Hesapsal Yöntemler ile İncelenmesi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir.

[81]. Slater, J. C., Note on Hartree's Methods. Physical Review, 35 (1930) 210-211.

[82]. Badoğlu, S., 2008. Serbest İmidazol (1,2-a) piridin Titreşimlerinin Deneysel ve Teorik Olarak İncelenmesi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara.

[83]. Slater, J. C., Molecular Energy Levels and Valance Bords. Physical Review, 38(6) (1931) 1109-1144.

[84]. Messiah, A., 1968. *Quantum Mechanics*. (Editör: G.M. Temmer), North-Holland Pub., 1136s, Amsterdam.

[85]. [http:// www.shodor.org/chemviz/overview/ccbasics.html](http://www.shodor.org/chemviz/overview/ccbasics.html).

- [86]. Karabıyık, E. 2005. 3,9 – dimetil-1,11-Difenil-4,8-Diaza-Undekan 1,11-Dion Dihidrat Schiff Baz Ligandının Kristal Yapısının ve Moleküler Şekillenim Özelliklerinin AB-İnitio Yöntemiyle İncelenmesi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir.
- [87]. Stewart, J., In “Quantum Chemistry program Exchange catalog” , India University: Blumington, 14: 455-488 (1983).
- [88]. Gill, P. M. W., “DFT, HF and self consistent field”, Enc. Of Comp. Chemistry, John Wiley & Sons Ltd, 65-87 (1996).
- [89]. Becke A. D., “ Density Functional Thermochemistry. III. The role of exact Exchange”, J. Chem. Phys., 98, 5648-5660 (1993).
- [90]. Cramer, C. J., 2004. Essentials of Computational Chemistry. John Wiley and Sons, 2. Baskı, 596s, London.
- [91]. Jensen, F., 1999. Introduction to Computational Chemistry. John Wiley & Sons., Chichester.
- [92]. Foresman, J. B., Frisch, E., 1996. Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 305 s, USA.
- [93]. Cramer C.J., 2004. Essentials of Computational Chemistry, 2th Edition, *John Wiley & Sons Ltd.*, England.
- [94]. Bruker, APEX2, SAINT, SADABS and SHELXTL Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2012.
- [95]. Dolomanov, O. V., Bourhis, L. J., Gildea, R. J., Howard, J. A. K. And Puschmann H., “OLEX2: a complete Structure solution, refinement and analysis program.” J. Appl. Cryst. 2009, 42, 339-341.
- [96]. Sheldrick, G. M., 1997. SHELXS 97 and SHELXL 97, Program for Crystal Structure Solution and Refinement, University of Göttingen: Germany.
- [97]. Spek, A. L., Single- Crystal Structure validation with the program platon, Journal of Applied Crystallography, 36(1) (2003) 7-13.
- [98]. Farrugia, L. J., 1999. WinGX for Windows. Journal of Applied Crystallography, 32(4), 837-838.
- [99]. Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., 1998. Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheesemann: “Revision A.9 ed.”; Gaussian, Inc: Pittsburgh, PA, 356-362.
- [100]. Dennington II, R., Keith, T., Millam, J., 2007. Gauss View, Version 4.1.2, Semichem, Inc., Shawnee Mission, KS.
- [101]. Stephens, P.J., Devlin, F.J., Chabalowski, C.F., Frisch, M.J., Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields. Journal of Physical Chemistry, 98(45) (1994) 11623-11627.
- [102]. cccbdb.nist.gov/vibcalejust.asp. Web adresinden 23.02.2016 tarihinde edinilmiştir.
- [103]. Albayrak, Ç. ve Frank, R., Spectroscopic, molecular structure characterizations and quantum chemical computational studies of (E)-5-

(diethylamino)-2-[(2- fluorophenylimino)methyl]phenol, Journal of Molecular Structure, 984 (2010) 214-220

[104]. Kosar, B. ve Albayrak, Ç., Spectroscopic investigations and quantum chemical computational study of (E)-4-methoxy-2-[(p-tolylimino)methyl]phenol, Spectrochimia Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 78 (2011) 160-167

[105]. Günay, N., Pir, H., Atalay, Y. 2011. L-Asparaginyum pikrat molekülünün spektroskopik özelliklerinin teorik olarak incelenmesi. *SAÜ Fen Edebiyat Dergisi*, 2011-1,15-32.

[106]. Avcı, D. 2009. Heteroatom içeren bazı aromatik moleküllerin lineer olmayan optik ve spektroskopik özelliklerinin teorik olarak incelenmesi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Sakarya.

[107]. Fukui, K. (1982).Role of frontier orbitals in chemical reactions. *Science*, 218, 747.

[108]. Gece, G. (2008).The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitor studies. *Corrossien Science*, 50, 2981.

[109]. Arıcan, İ. 2015. 1- Metilisatin ve 7-Fluoroisatin'in Karakteristik Özelliklerinin Teorik ve Deneysel Yöntemlerle İncelenmesi. Kastamonu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kastamonu.

[110]. Pearson, R. G., Absolute electronegativity and hardness correlated with Molecular orbital theory. Priceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 83(22) (1986) 8440-8441.

[111]. Ç. Albayrak, G. Kaştaş, M. Odabaşoğlu, R. Frank, Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc. 81(2011) 72-78.

[112]. A. Teimouri, A. N. Chermahini, K. Taban, H. A. Dabbag, Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc. 72(2009) 72-78.

[113]. Y. Köysal, H. Tanak, Spectrochimia. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc. 93(2012) 106-115.

[114]. M. Ramalingam, V. Sethuraman, N. Sundaraganesan, Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc. 78(2011) 660-669.

[115]. Y. Sheena Mary, C. Yohannan, Panicker, M. Sappakumari, B. Narayana, B. K. Sarojini, Abdulaziz A. Al-Saadi, Christian Van Alsenoy, Javeed Ahmad War, Molecular structure, FT-IR, vibrational assignments, HOMO–LUMO, MEP, NBO analysis and molecular docking study of ethyl-6-(4-chlorophenyl)- 4-(4-fluorophenyl)-2-oxocyclohex-3-ene-1-carboxylate, Spectrochimia Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc. 138(2015) 73-84.

[116]. Şahin, O., Albayrak, Ç., Odabaşoğlu, M. & Büyükgüngör, O., 2005 (a). (Z)-6- {[1,3-Dihidroksi-2-(hidroksimetil)propan-2-ilimino]metilen}-4-[(E)-(4-etilfenil) diazenil] siklohekza-2,4-dienon, Acta Cryst.E61, o2076-o2078.

[117]. Politzer, P., Murray, J. S., Concha, M. C., The complementary roles of Molecular surface electrostatic potentials and Average local ionization energies with respect to electrophilic processes. *International Journal of Quantum Chemistry*, 88(1), (2002), 19-27.



ÖZGEÇMİŞ

1991 yılında Giresun'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Giresun'da tamamladı. 2008 yılında girdiği Giresun Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünden 2012 yılında mezun oldu. Aynı yıl girdiği Giresun Üniversitesi Fen-Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans programına başladı.

