

T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



BAZI TUZ VE KO-KRİSTAL YAPISINDAKİ FUMARİK ASİT BİLEŞİKLERİNİN
DENEYSEL VE HESAPLAMALI YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ

SUNAY SELYANI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BAZI TUZ VE KO-KRİSTAL YAPISINDAKİ FUMARİK ASİT BİLEŞİKLERİNİN
DENEYSEL VE HESAPLAMALI YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ



SUNAY SELYANI

FİZİK ANABİLİM DALI

SAMSUN
2019

Her hakkı saklıdır.

TEZ ONAYI

Sunay SELYANI tarafından hazırlanan “Bazı tuz ve ko-kristal yapısındaki fumarik asit bileşiklerinin deneysel ve hesaplamalı yöntemlerle incelenmesi” adlı tez çalışması 08/07/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı’nda **Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

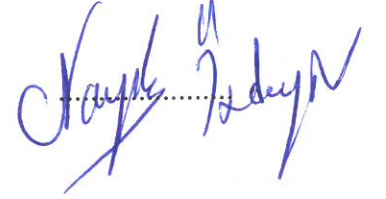
Danışman Prof. Dr. Muharrem DİNÇER
Fizik Anabilim Dalı

Jüri Üyeleri

Başkan Prof. Dr. Muharrem DİNÇER
Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Fizik Anabilim Dalı



Üye Doç. Dr. Namık ÖZDEMİR
Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Fizik Eğitimi Anabilim Dalı



Üye Dr. Öğr. Üyesi İlkay YILDIRIM
Biruni Üniversitesi
Radyoterapi Programı



Yukarıdaki sonucu onaylarım. .../.../2019

.....

Prof. Dr. Bahtiyar ÖZTÜRK
Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN SAYFASI

Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez içindeki bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, bilgilerin üretilmesi aşamasında bilimsel etiğe uygun davrandığımı, yararlandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim.

.../.../2019

.....

Sunay SELYANİ

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BAZI TUZ VE KO-KRİSTAL YAPISINDAKİ FUMARİK ASİT BİLEŞİKLERİNİN DENEYSEL VE HESAPLAMALI YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ

Sunay Selyani

Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Muharrem Dinçer

Bu çalışmada farklı azotlu setlerine sahip dört yeni fumarik asit tuzları I (II), (III), (IV) ve (V) bileşikleri sentezlendi. Moleküllerin titreşim frekansları ve kimyasal kaymaları IR ve ¹H-NMR spektroskopik teknikleri ile elde edildi ve optimizasyon için seçilen aynı yöntem ve baz setleri ile bu değerler teorik olarak hesaplandı. Ligand ve komplekslerin IR ve ¹H-NMR spektrumları karşılaştırıldı. UV-Vis spektroskopisi ile moleküllerin elektronik soğurma spektrumları elde edildi ve sonuçlar tartışıldı. İlk olarak tek kristal x-ışını kırınımı yöntemi kullanılarak, moleküllerin geometrileri, bağ uzunlukları ve açıları, molekül içi ve moleküller arası etkileşimleri belirlendi. Moleküllerin kristal yapıları aydınlatıldıktan sonra 6-311G(d,p) temel seti ile yoğunluk fonksiyon teorisi (DFT/B3LYP) yöntemi kullanılarak kuantum kimyasal hesaplamalar yapıldı ve sonuçlar deneysel bulgular ile karşılaştırıldı. X-ışını analizi O—H···O, N—H···O, O—H···N ve C—H···O hidrojen bağları ve $\pi \cdots \pi$ etkileşimleriyle kararlı hale gelmektedir. Deneysel ve teorik verilerle uyum içinde olduğu kabul edilmektedir.

Temmuz 2019, 87 sayfa

Anahtar Kelimeler: Fumarik asit, X-ışını kırınımı, Yoğunluk fonksiyonel teorisi, IR, ¹H-NMR, UV

ABSTRACT

Master's Thesis

INVESTIGATION OF SOME FUMARIC ACID DERIVATIVES IN SALT AND CO-CRYSTAL FORMS BY EXPERIMENTAL AND COMPUTATIONAL METHODS

Sunay Selyani

Ondokuz Mayıs University
Graduate School of Sciences
Department of Physics

Supervisor: Prof. Dr. Muharrem Dinçer

In this work, four fumaric acid adducts with different nitrogenous bases were synthesized and characterized with FT-IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR and UV-Vis spectroscopies. The solid-state structures of the compounds were determined by X-ray diffraction analysis. In addition, quantum chemical calculations employing density functional theory (DFT/B3LYP) method with the 6-311++G(d,p) basis set were performed to study the structural and spectroscopic properties of the compounds, and the results were compared with the experimental findings. X-ray analysis displayed that the crystal structures is stabilized by O—H \cdots O, N—H \cdots O, O—H \cdots N and C—H \cdots O type hydrogen bonds and also $\pi\cdots\pi$ stacking interactions. The harmony between the experimental and theoretical structural and spectroscopic data is acceptable in general.

July, 2019, 87 pages

KeyWords: Fumaric acid, X-ray diffraction, Density functional theory, IR, ^1H -NMR, UV-Vis

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmalarında engin tecrübelerini ve bilgilerini benimle paylaşan ve her konuda bana yardımcı ve destek olan çok kıymetli hocam Sayın Prof. Dr. Muharrem DİNÇER'e,

Tez çalışmalarım süresince beni yönlendiren ve değerli bilgilerinden faydalandığım ve gösterdiği destek, sabrı için saygıdeğer hocam Sayın Doç. Dr. Namık ÖZDEMİR'e,

Teorik hesaplamalarda Gaussian 09W ve GaussWiev 5 programlarını kullanmama olanak sağladıkları için Amasya Üniversitesi'ne,

Her zaman her koşulda yanımda olan sevgili aileme, yoğun ve yorucu çalışmalarım boyunca gösterdiği sonsuz sabır ve özveri için yanımda olan tüm arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

Temmuz 2019, Samsun

Sunay SELYANİ

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
1.1. Karboksilik Asitler	2
1.1.1. Dikarboksilik asitler.....	3
1.1.2. Karboksilik asit tuzları.....	3
1.2. Fumarik Asit.....	3
1.2.1. Fumarik asidin sentezlenmesi	4
1.2.2. Fumarik asidin kullanım alanları.....	7
2. KURAMSAL TEMELLER	8
2.1. Elektromanyetik Dalgalar	8
2.2. X-ışınları	10
2.2.1. Sürekli (Frenleme) X-ışınları	11
2.2.2. Karakteristik X-ışınları	12
2.2.3. X-ışınları kırınımı	12
2.2.4. Patterson yöntemi (Ağır atom modeli)	14
2.2.5. Direkt yöntemleri.....	15
2.2.6. Kristal yapı arıtımı.....	15
2.2.7. Fark-Fourier yöntemi.....	16
2.2.8. En küçük kareler yöntemi	16
2.2.9. Doğruluk Kriterleri	17
2.3. Kırmızı-altı (IR) Spektroskopisi.....	18
2.3.1. IR ışınlarının soğurulması	19
2.3.2. Seçim kuralları	22
2.4. Mor-ötesi (UV) Spektroskopisi.....	22
2.4.1. UV ışınlarının soğurulması	23
2.4.2. Koordinasyon bileşiklerin elektronik geçişler.....	23
2.5. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektroskopisi.....	25
2.6. Moleküler Spektroskopide Kuramsal Hesaplamalar	26
2.6.1. Ab initio yöntemler.....	27
2.6.2. Hartree-Fock öz uyumlu alan (HF-SCF) yöntemi.....	27
2.6.3. Yoğunluk fonksiyonel teorisi (Density Functional Theory, DFT)	28
2.6.4. B3LYP karma yoğunluk fonksiyonel teorisi.....	29
2.7. Temel Serilerin Seçimi ve Adlandırılması.....	29
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	32
3.1. Kullanılan Kimyasallar.....	32
3.2. Sentez.....	32
3.2.1. Piridin 4-metanol ve fumarik asit sentezlenmesi (I ve II).....	32
3.2.2. 2-Etilmidazol ve fumarik asit sentezlenmesi (III).....	32
3.2.3. 2-Amino-6-metil piridin ve fumarik asit sentezlenmesi (IV)	32

3.2.4. Etil 2-pikolinat ve fumarik asit sentezlenmesi	33
3.3. Ölçüm Sistemleri.....	33
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	35
4.1. X-Işını Kırınımı İle Yapı Analizi Çalışmaları	35
4.2. IR Çalışmaları	51
4.3. ¹ H ve ¹³ C-NMR Çalışmaları	54
4.4. UV-Vis. Çalışmaları	61
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	65
KAYNAKLAR.....	66
ÖZGEÇMİŞ	



SİMGELER VE KISALTMALAR

SİMGELER

Å	Angstrom
C	Karbon
cm	santimetre
H	Hidrojen
N	Azot
nm	nanometre
O	Oksijen
ppm	parts permilion (milyonda bir)

KISALTMALAR

B3LYP	Becke'nin üç parametre formülasyonu
DFT	Yoğunluk fonksiyonel teorisi (Density Functional Theory)
DMS	Dimetilsülfoksit
GIAO	Gauge Independent Atomic Orbital (Bağımlı Atomik Orbital Ölçer)
HF-SCF	Hartree-Fock Öz Uyumlu Alan
IR	Kırmızı-altı (Infrared)
KBr	Potasyum Bromür
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
RMSE	Root Mean Square Error (Kök Ortalama Kare Hatası)
TMS	Tetrametilsilan
UV	Mor-ötesi (Ultraviyole)
(I) ve (II)	Piridin 4-metanol-fumarik asit bileşiği
(III)	2-etilimidozal-fumarik asit bileşiği
(IV)	2-amino 6-metil piridin- fumarik asit bileşiği
(V)	Etil-pikolimat-fumarik asit bileşiği

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. İki kovalent molekülün non-kovalent etkileşimlerle biraraya gelerek oluşturduğu supramolekül.....	1
Şekil 1.2. Karboksilik asit yapısı	2
Şekil 1.3. Fumarik asit yapısı	4
Şekil 1.4. Maleik asit fumarik asite izomerleşmesi	5
Şekil 1.5. Süksinik asitten fumarik asite dönüşümü	6
Şekil 1.6. Furfural bileşiğinden fumarik asit eldesi.	6
Şekil 2.1. Elektromanyetik dalga.....	8
Şekil 2.2. Sinüs dalga fonksiyonu.....	9
Şekil 2.3. Elektromanyetik spektrum bölgeleri	9
Şekil 2.4. X-ışını tüpü	10
Şekil 2.5. Sürekli X-ışını spektrumu.....	12
Şekil 2.6. Karakteristik X-ışını spektrumu.....	12
Şekil 2.7. Bragg saçılması.....	13
Şekil 2.8. (a) Simetrik gerilme (b) Asimetrik gerilme	19
Şekil 2.9. (a) Makaslama (b) Sallanma (c) Dalgalanma (d) Kıvrırma	20
Şekil 2.10. (a) Burulma (b) Düzlem dışı açılı bükülme	21
Şekil 2.11. Titreşme düzeyleri için molekülün potansiyel enerji eğrisi.....	22
Şekil 2.12. Ligant molekül orbitalleri arasındaki elektronik geçişler.....	24
Şekil 3.1. Kullanılan kimyasallar.....	33
Şekil 4.1. %50 olasılıkla çizilmiş a) (I) molekülünün b) (II) molekülünün <i>ORTEP-3</i> çizimi (Kesikli çizgiler hidrojen bağlarını temsil etmektedir.)	35
Şekil 4.2. (I) molekülünün kristal yapısı. Kesikli çizgiler O—H···O, N—H···O, C—H···O ve $\pi\cdots\pi$ etkileşimlerini gösterir. Basitlik için etkileşmelerde aktif olarak içerilmeyen hidrojen atomları ihmal edilmiştir	38

Şekil 4.3. (II) molekülünün kristal yapısı. Kesikli çizgiler O—H···O, N—H···O, C—H···O ve $\pi\cdots\pi$ etkileşimlerini gösterir. Basitlik için etkileşmelerde aktif olarak içerilmeyen hidrojen atomları ihmal edilmiştir	39
Şekil 4.4. (III) molekülünün %40 olasılıkla çizilmiş <i>ORTEP-3</i> çizimi (Kesikli çizgiler Hidrojen bağlarını temsil etmektedir.)	40
Şekil 4.5. (III) molekülünün kristal yapısı. Kesikli çizgiler O—H···O, N—H···O C—H···O bağlarını gösterir. Basitlik için etkileşmelerde aktif olarak içerilmeyen hidrojen atomları ihmal edilmiştir (Simetri kodları: ⁱ x+1, y, z; ⁱⁱ -x+1/2, y+1/2, z+1/2; ⁱⁱⁱ -x, -y+1, z+1/2; ^{iv} x-1/2, -y+3/2, z; ^v x-1, y, z).....	42
Şekil 4.6. (IV) molekülünün %40 olasılıkla çizilmiş <i>ORTEP-3</i> çizimi. Hidrojen bağlarını temsil etmektedir (Simetri kodu: ⁱ -x + 1, -y + 2, -z + 1).....	43
Şekil 4.7. (IV) molekülünün kristal yapısı. Kesikli çizgiler O—H···O, N—H···O ve C—H···O bağlarını gösterir. Basitlik için etkileşmelerde aktif olarak içerilmeyen hidrojen atomları ihmal edilmiştir	46
Şekil 4.8. (V) molekülünün %40 olasılıkla çizilmiş <i>ORTEP-3</i> çizimi (Kesikli çizgiler. Hidrojen bağlarını temsil etmektedir. Simetri kodu: ⁱ -x + 2, -y, -z).....	47
Şekil 4.9. (V) molekülünün kristal yapısı. Kesikli çizgiler O—H···N ve C—H···O bağlarını gösterir. Basitlik için etkileşmelerde aktif olarak içerilmeyen hidrojen atomları ihmal edilmiştir.....	50
Şekil 4.10. I (II) molekülüne ait teorik (kırmızı) ve deneysel (mavi) FT-IR spektrumları.....	51
Şekil 4.11. (III) molekülüne ait teorik (kırmızı) ve deneysel (mavi) FT-IR spektrumları.....	51
Şekil 4.12. (IV) molekülüne ait teorik (kırmızı) ve deneysel (mavi) FT-IR spektrumları.....	53
Şekil 4.13. (V) molekülüne ait teorik (kırmızı) ve deneysel (mavi) FT-IR spektrumları.....	54
Şekil 4.14. I (II) molekülünün ¹ H-NMR spekturmu.....	55
Şekil 4.15. I (II) molekülünün ¹³ C-NMR spekturmu.....	55
Şekil 4.16. (III) molekülünün ¹ H-NMR spekturmu.....	57
Şekil 4.17. (III) molekülünün ¹³ C-NMR spekturmu.....	57
Şekil 4.18. (IV) molekülünün ¹ H-NMR spekturmu.....	58
Şekil 4.19. (IV) molekülünün ¹³ C-NMR spekturmu.....	59
Şekil 4.20. (V) molekülünün ¹ H-NMR spekturmu.....	60
Şekil 4.21. (V) molekülünün ¹³ C-NMR spekturmu.....	60

Şekil 4.22. I (II) molekülünün DMSO içinde alınan UV-Vis. spektrumu.....	61
Şekil 4.23. (III) molekülünün DMSO içinde alınan UV-Vis. spektrumu.....	62
Şekil 4.24. (IV) molekülünün DMSO içinde alınan UV-Vis. spektrumu.....	62
Şekil 4.25. (V) molekülünün DMSO içinde alınan UV-Vis. spektrumu.....	63



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Fumarik asidin yapısal özellikleri.....	4
Çizelge 2.1. Infrared spektral bölge.....	18
Çizelge 4.1. I (II) moleküllerini kristal parametreleri ile veri toplama ve arıtım bilgileri.....	36
Çizelge 4.2. I (II) molekülünün deneysel ve teorik bazı geometrik parametreleri.....	37
Çizelge 4.3. I (II) molekülünün hidrojen bağı ve moleküller arası etkileşme geometrileri (Simetri kodları: ⁱ -x+2, y+1/2, -z+1/2; ⁱⁱ x-1, -y+1/2, z+1/2; ⁱⁱⁱ -x+1, -y+1, -z+1; ^v -x+3, -y+1, -z; ^v x-1, y-1, z+1; ^{vi} x, y+1, z; ^{vii} x+1, y+1, z; ^{viii} x, y-1, z)	39
Çizelge 4.4. (III) molekülünün kristal parametreleri ile veri toplama ve arıtım bilgileri.....	40
Çizelge 4.5. (III) molekülünün deneysel ve teorik bazı geometrik parametreleri.....	41
Çizelge 4.6. (III) moleküllerinin hidrojen bağı ve moleküller arası etkileşme geometrileri	43
Çizelge 4.7. (IV) molekülünün kristal parametreleri ile veri toplama ve arıtım bilgileri.....	44
Çizelge 4.8. (IV) molekülünün deneysel ve teorik bazı geometrik parametreler.....	45
Çizelge 4.9. (IV) moleküllerinin hidrojen bağı ve moleküller arası etkileşme geometrileri (Simetri kodları: ⁱⁱ -x+1, y-1/2, -z+1/2; ⁱⁱⁱ x-1, -y+3/2, z-1/2; ^{iv} x, -y+3/2, z-1/2; ^v -x, y-1/2, -z+1/2).....	46
Çizelge 4.10. (V) molekülünün kristal parametreleri ile veri toplama ve arıtım bilgileri.....	48
Çizelge 4.11. (V) molekülünün deneysel ve teorik bazı geometrik parametreler (Simetri kodu: ⁱ x+2, -y, -z)	49
Çizelge 4.12. (V) moleküllerinin hidrojen bağı ve moleküller arası etkileşme geometrileri (Simetri kodu: ⁱⁱ x+1, y-1/2, z+1/2).....	50
Çizelge 4.13. I (II), (III), (IV) ve (V) moleküllerinin deneysel ve teorik titreşim frekansları.....	52
Çizelge 4.14. I (II) molekülünün deneysel ve teorik ¹ H ve ¹³ C-NMR kimyasal kayma değerleri δ (ppm).....	56

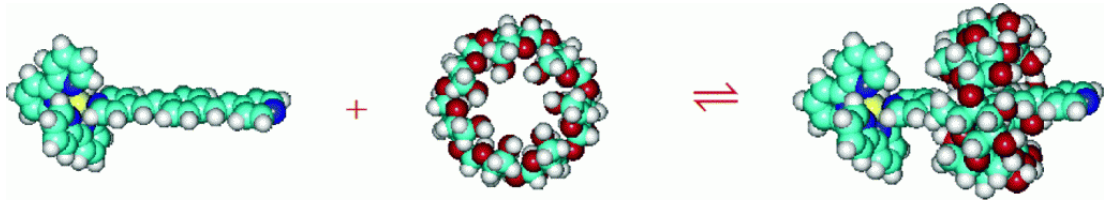
Çizelge 4.15. (III) molekülünün deneysel ve teorik ^1H ve ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri δ (ppm).....	58
Çizelge 4.16. (IV) molekülünün deneysel ve teorik ^1H ve ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri δ (ppm).....	59
Çizelge 4.17. (V) molekülünün deneysel ve teorik ^1H ve ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri δ (ppm).....	61
Çizelge 4.18. I (II), (III), (IV) ve (V) moleküllerinin deneysel ve teorik elektronik soğurma spektrumları.....	64



1. GİRİŞ

Supramoleküler kimya, moleküller arasındaki ve molekül içindeki etkileşimleri inceleyen bilim dalıdır. Özellikle moleküller arası etkileşimler ile kurulan yeni yapı ve sistemleri konu alır. Supramoleküler kimyayı oluşturan bu tür ikincil etkileşimler 1987’de Pederson ve D. J. Cram tarafından yoğun olarak çalışılmış ve bu çalışmalarından dolayı Nobel ödülü almalarına yol açmıştır. İlk önemli örnekleri 1960’ların sonlarında görülen, supramoleküler kimya, molekül içi bağlarla bir arada tutulan iki veya daha fazla kimyasal türün bir araya gelmesiyle sonuçlanan daha yüksek karmaşıklıkta düzenlenen oluşumlar içeren “molekül ötesi kimya” olarak tanımlanmaktadır (Lehn, 2007).

Başka bir ifadeyle kovalent olmayan bağlanmaların ve molekül olmayan maddelerin kimyasıdır. Çoğunlukla atomların kovalent bağlanmasına dayanan moleküler kimyanın aksine, supramoleküler kimya molekül içi bağlarla bir arada tutulan iki veya daha fazla kimyasal yapının bir araya gelmesine dayanır, yan molekül içi etkileşimlerin kimyasıdır. Ayrıca “lego kimyası” olarak da tanımlanır (Şekil 1.1). Supra kelimesi latince olarak “yukarısında, ötesinde” anlamına gelmektedir (Royvd, 2010). “Supramoleküller” ve “Supramoleküler kimya” kavramlarını anlamak için çoğunlukla günlük hayattan bir benzetme kullanarak yapılır. Bir futbol takımı, oyuncularından oluşur. Takımın gücü, her bir takım üyesinin performansları toplamından daha büyüktür. Bu örnek supramoleküller için de böyledir ve moleküller kovalent olmayan etkileşimlerle bir araya gelerek her bir molekülün özelliğinden daha büyük ve daha güçlü yeni bir molekül oluştururlar.



Şekil 1.1. İki kovalent molekülün non-kovalent etkileşimlerle biraraya gelerek oluşturduğu supramolekül (Anonim, 2019)

Moleküller arası etkileşimler, kovalent bağlara göre çok zayıf olmalarına rağmen supramoleküler özellik gösteren moleküllerin yapılmasında önemli rol oynarlar. Son 20 yıl içerisinde bu tür yapıların incelenmesi önem kazanmıştır. Bu

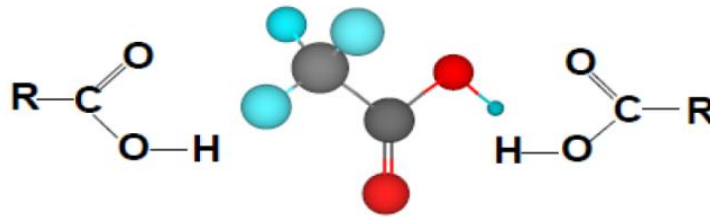
yönde yapılan çalışmalar supramoleküler kimya olarak bilinen bir dalın oluşmasına neden olmuştur.

Supramoleküler özellik gösteren organik moleküller, organik bileşikler bazı geçiş metal iyonları ile kompleksler sentezlenmiştir. Sentezlenen supramoleküler yapılar moleküler anahtar, ışığa hassas moleküler alıcılar, moleküler teller, güneş pilleri için temel malzemeler olmuşlardır (Lehn, 2007). Hidrojen bağları gibi moleküller arası etkileşmelerle yapılan supramoleküler bileşikler moleküller arası kuvvetlerin daha iyi anlaşılmasına yardımcı olmuş ve birçok araştırmacıyı bu konu üzerinde çalışmaya yönlendirmiştir. İnorganik supramoleküler yapılarda bulunan metal iyonlarının uzayda düzgün yerleşimi sayesinde manyetiksel, elektriksel ve optiksel özellikleri farklı olan moleküller elde edilmektedir (Gilli, 2000).

Tez çalışmamızın temelini teşkil eden karboksilik asitler (fumarik asit) hem hidrojen verici hemde alıcı gruplara sahip olduklarından kristal mühendisliğinde önemli bir yere sahiptirler.

1.1. Karboksilik Asitler

Karboksilik asitler, OH grubunun bağlandığı karbonil grupları ve karbon-oksijen çift bağıyla tanımlanır (Şekil 1.2). Karboksilik asitlerde karbon-oksijen tek ve çift bağı oksijen-hidrojen bağına sahip üç polar bağ bulunmaktadır. Çift bağ bir π -bağı elektronu vardır. Her bir oksijen üzerinde iki paylaşılmamış elektron çifti içerdikleri için fonsiyonel grup olarak adlandırılır. Rahatsız edici bir kokuya ve tada sahiptir.



Şekil 1.2. Karboksilik asit yapısı (Aycan, 2011)

1.1.1. Dikarboksilik asitler

$C_nH_{2n}(CO_2H)_2$ genel formülüne sahip olan dikarboksilli asitler iki karboksil grubu içerirler. Karboksil grubunun birbirine göre durumu, molekülün kimyasal ve fiziksel özelliklerini etkilemektedir.

Dikarboksilik asitleri oluşturan ikincil karboksil grubunun iyonlaşması birincisinden daha zor olur. Çünkü çift yüklü bir anyondan hidrojen iyonunun ayrışması tek yüklü anyondan ayrışmasına göre daha fazla enerjiye ihtiyaç duyar. Dikarboksilik asitlerin koordinasyon kimyası ayrıntılı çalışılmış ancak dikarboksilik asitler çoğunlukla metal tuzları ile tepkimeye girerek çözünmeyen polimerik bileşikler yapılandıkları için tek kristallerini elde etmek çok sınırlı kalmıştır.

1.1.2. Karboksilik asit tuzları

Karboksilik asitler bazlarla tepkimeye girerek tuz elde edilir. Oluşan tuzlar NaCl ve KNO_3 gibi suda çözünebilirler, erime noktaları yüksektir ve kokusuzdurlar. Örneğin;



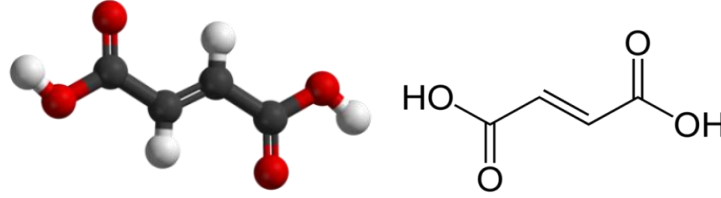
Karboksilik asitlerin tuz ve anyonlarına karboksilat denir. Karboksilat içeren ligantlar inorganik ve biyoinorganik kimyada oldukça önemlidir.

1.2. FumarikAsit

Fumarik asit, doymamış dikarboksilik asitlerin en önemlisi olup aynı zamanda “trans-1.2-etilendikarboksilik asit” de denir. E297 kodlu asit olan fumarik asit meyve ve sebzeler de bulunan doğal bir asit olup çoğunlukla mantarlarda ve ciğer otunda vardır (Şekil 1.3). Ticari alanda üretimi ise şeker fermantasyonu ya da kimyasal sentezle yapılan küçük prizmalar şeklindeki kristallerden oluşan bir elementtir.

Fumarik asit saf halde beyaz, kokusuz, granüler ve kristal yapıda bulunmaktadır (Çizelge 1.1). Fumarik asit alkolde çözünürken su ve eterde ise az çözünür. Fumarik asidin bir diğer özelliği de maleik asidin geometrik izomeridir. Fumarik asit maleik asitten daha zayıf bir asittir. Maleik asitteki cis karboksil gruplarının şelat halkası oluştururken fumarik asitin trans karboksil grupları şelat halkasını oluşturmaması fumarik asitin daha zayıf bir asit yapar.

Fumarik asit, taze bir meyvenin yapısında hemen hemen birkaç ppm (Parts Per million, milyonda bir) seviyede bulunmaktadır. Ancak meyvede meydana gelen çürümeye bağlı olarak fumarik asit seviyesinin de artış gözlenmektedir.



Şekil 1.3. Fumarik asit yapısı

Çizelge 1.1. Fumarik asidin yapısal özellikleri

Kimyasal formülü	C ₄ H ₄ O ₄
Molekül ağırlığı (g/mol)	183.12
Sistemik adlandırma	Fumarik asit
Fiziksel durumu	Beyaz mikro-kristal katı
Kaynama noktası (°C)	-
Erime noktası (°C)	287
Suda çözünürlük (g/100mL)	0.63

1.2.1. Fumarik Asidin Sentezlenmesi

a) Maleik asitin fumarik asite izomerleşmesi

Fumarik asit değişik yöntemlerle sentezlenmektedir. Bu yöntemler;

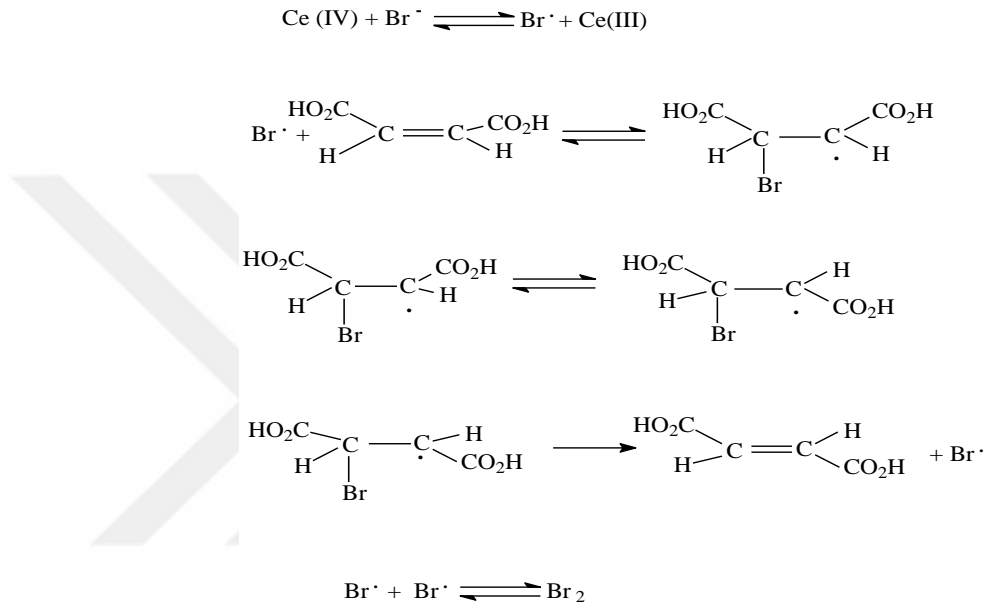
1. Sulu organik bir ortamda izomerizasyon
2. Tiyoüre [SC(NH₂)₂] ya da türevleri ile katalize edilmiş asidik sulu çözeltide izomerleşme
3. Brom ile katalize edilmiş asidik sulu çözeltide izomerleşme
4. Hassaslaştırıcı olarak bromür kullanılarak beta ışınlanması, ultrasonik dalgalar ya da gama ışınlanması ile izomerleşme

Oda sıcaklığında maleik asidin sulu sülfürik asit çözeltisindeki küçük miktarlarda seryum ve brom iyonlarının varlığı maleik asidin hızlı bir şekilde fumarikasite izomerleşmesine neden olur. Bu metot brom ile katalize edilmiş izomerleşme kategorisine dahil olmaktadır. Sülfürik asidin konsantrasyonu artarken

fumarik asidin sulu çözeltideki çözünürlüğü azaldığından, bu izomerleşmenin daha yüksek sülfürik asit konsantrasyonlarında daha hızlı görünmesi sağlanır.

Fumarik asidin verimi, orantılı olacak şekilde seryum iyonu, bromit iyonu ve maleik aside bağlıdır. Daha yüksek dereceli bir izomerleşme elde edebilmek için reaktifler şu şekilde kullanılmalıdır. [maleik asit] > [Br⁻] > [Ce⁺⁺].

Deneyisel sonuçları açıklayabilmek için bir mekanizma önerilmiştir. Önerilen mekanizma şu şekildedir (Şekil 1.4).

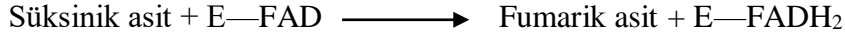


Şekil 1.4. Maleik asitin fumarik asite izomerleşmesi

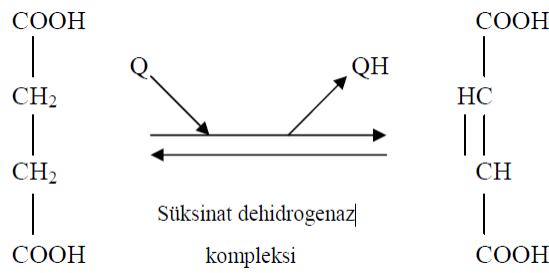
Burada Ce (IV) bromit iyonunu, bromin atomunu oluşturmak için bromit iyonu ile etkileşebilen serik iyonun reaktif türlerini temsil eder. Daha sonra bromin atomu ek bir reaksiyonla maleik asitle tepkimeye girerek bir serbest radikal (I) oluşturur. Bu radikal (I) çok hızlı bir şekilde radikal (II) ye dönüşür ve sonuç olarak bromin katalizörü sayesinde fumarik asit elde edilir. Genellikle, bileşiklerin cis ve trans formları oldukça kararlıdır ve birbirine dönüşümleri oldukça yüksek sıcaklıklarda ya da uygun dalga boylu bir ışınla radyasyonlayarak gerçekleşir. Ancak ortamda herhangi bir katalizör bulunuyorsa, izomerleşme çok hızlı bir şekilde gerçekleşebilir. Maleik asidin bromin ile katalize edilmiş izomerleşmesi buna bir örnektir (Jwo, 1981).

b) Süksinik asitin fumarik asite oksidasyonu

Süksinik asit kovalent bağlı flavin adenin dinükleotid (FAD) içeren süksinat dehidrogenaz tarafından fumarik asite oksitlenir. Bu oksitlenme aşağıdaki tepkime ile verilmiştir.

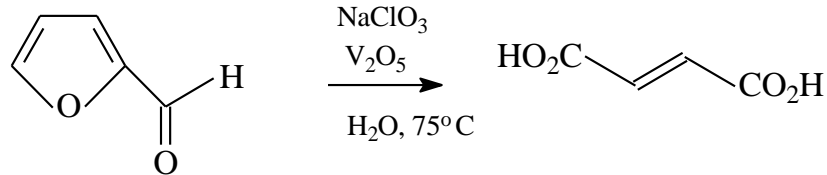


Süksinat dehidrogenaz FAD içerir. Bu dehidrojenezin sonucunda fumarik asit elde edilir. Süksinat dehidrogenaz, süksinik asitin fumarik asite oksidasyonu ile çift bağın oluşumu hızlandırıcı olarak yardımcı olur.



Şekil 1.5. Süksinik asitten fumarik asite dönüşümü

c) Furfural yardımıyla fumarik asit eldesi



Şekil 1.6. Furfural bileşiğinden fumarik asit eldesi

2 gram vanadyum pentoksit, 450 gram sodyum klorat 1 litre su ile karıştırılır. Karışım 70-75 °C ye kadar ısıtılır (sıcaklığı gözlemlemek için yoğunlaştırıcının içindeki tüpe bir termometre yerleştirilir. Karışım önce 70-75 °C kadar serbest alevin üstünde ısıtılır.) ve 2.06 mol furfural (C₅H₄O₂) çözeltisinden yaklaşık 5-10 ml eklenir.

10-11 saat boyunca karışım 70-75 °C ısıtılır, karıştırılır ve oda sıcaklığında bir gece bırakılır. Ham fumarik asit vakum ile filtelenir ve hava ile kurutulur. Daha fazla fumarik asit, su banyosunda 50 ml hidroklorik asit ile beraber ısıtılarak elde edilebilir ve çözelti genellikle reaksiyonun sonunda maviye döner. Çözelti 700 ml'ye

kadar yoğunlaştırılır ve musluk suyu ile beraber soğutulur. Ayrılan fumarik asit filtrenin üstünde toplanır ve hava ile kurutulur. Elde edilen fumarik asit 10-15 gram arasında değişir (Milas, 1931).

1.2.2. Fumarik asitin kullanım alanları

Fumarik asitin suda çözünmesi az ve nem soğurma hızı çok düşük olduğu için gıda sektöründe kullanımı oldukça fazladır. Depolama sırasında nemi emmeyen fumarik asit, asit kaplı şekerlerin raf ömrünü uzatır. Sağladığı ekşi miktarı açısından kullanım miktarı diğer asitlere göre düşüktür, bu nedenle ekonomik bir avantaj sağlar. Diğer organik asitlerle birlikte kullanıldığında fumarik asit çeşitli gıdalarda küf gelişimini engelleyici etki gösterir. Kabartma tozundaki asit kaynağı, fumarik asittir. Çavdar ve ekşi hamur ekmeklerinde, kuru karışım sırasında aroma yoğunluğu fumarik asitle ayarlanmaktadır. Meyve suları, jelatinli tatlılar, soğutulmuş bisküvi sistemleri, şaraplar, yeşil gıdalar ve balıkta koruyucu olarak sodyum benzoat kullanıldığında, fumarik asit de asitliği düzenlemek amacıyla tercih edilmektedir.

Fumarik asit, ilk defa 1950 yılında Alman kimyager Schweckendiek tarafından sedef hastalığı tedavisinde kullanılmıştır. Fumarik asidin kâğıt endüstrisinde ve yiyecek endüstrisindeki çalışmalara katkı sağlayacak şekildeki yaygın uygulamaları, polimerik materyallerin sentezinde işaretleyici olarak kullanılması ve ayrıca hücre kültür ortamının bir bileşeni olarak bulunmasından dolayı fumarik asite olan ticari talep son yıllarda artmaktadır (Wang, 1998). Fumarik asit endüstriyel kullanım alanları; alkid reçineler, baskı mürekkepleri, kâğıt boyutlandırmadır.

Fumarik asit organik bileşiklerle kristalize olduğunda nötr veya iyonik halde bulunmaktadır. Fumarik asidin nötr bileşikleri için $C_{16}H_{12}N_4^+.ClO_4^- \cdot 0.5C_4H_4O_4$ (Farnum ve LaDuca, 2009); $2C_7H_7O.C_4H_4O_4$ (Zhang ve Xu, 2009); $2C_5H_{11}NO_2 \cdot 0.5C_4H_4O_4$ (Alagar, Krishnakumar vd, 2003) örnek verilebilir. Hidrojen fumarat bileşiklerine örnek olarak $C_5H_8N_3^+ \cdot 0.5C_4H_4O_4^-$ (Büyükgüngör ve Odabaşoğlu, 2006); $C_3H_5N_3^+ \cdot C_4H_4O_4^-$ (Fuquen ve Ellena, 2009); $CH_7N_4^+ \cdot C_4H_3O_4^-$ (Murugavel vd, 2009) verilebilir. Fumarik asidin karışık yapıdaki bileşiklerine ise $C_6H_9N_2^+ \cdot 0.5C_4H_2O_4^{2-} \cdot C_4H_6O_4$ (Büyükgüngör, 2004); Tetrametilamonyum–hidrojen fumarat-fumarik asit (Bozkurt vd, 2008) $2C_{19}H_{33}N_2^+ \cdot C_4H_2O_4^{2-} \cdot 2C_4H_4O_4$ (Jones vd, 2004) örnek olarak verilebilir.

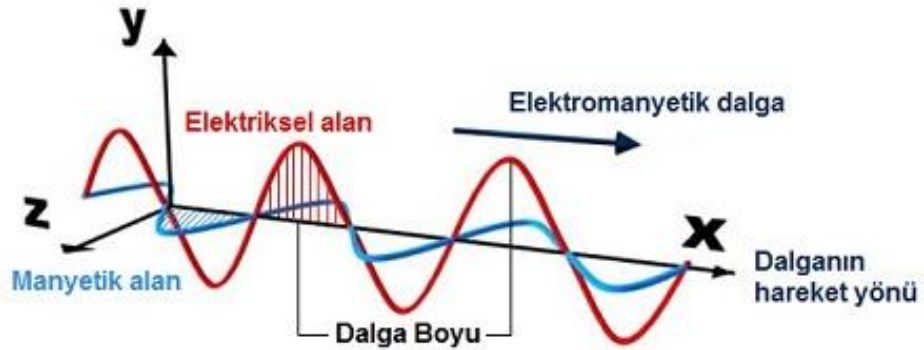
2. KURUMSAL TEMELLER

2.1. Elektromanyetik Dalga

Dalga; ortama yapılan bir uyarının ortam boyunca ilerlemesidir. Uyarı ne olursa olsun uyarılan cisim bu uyarıyı alır ve ona göre tepki verir. Dalgalar titreşim doğrultusuna ve ortam ihtiyacına göre ikiye ayrılır. Titreşim doğrultusuna göre dalgalar enine ve boyuna dalgalar olarak sınıflandırılır. Eğer dalganın titreşim doğrultusu yayılma doğrultusuna dik ise “enine dalga” titreşim doğrultusu yayılma doğrultusuna paralel ise “boyuna dalga” adını alır.

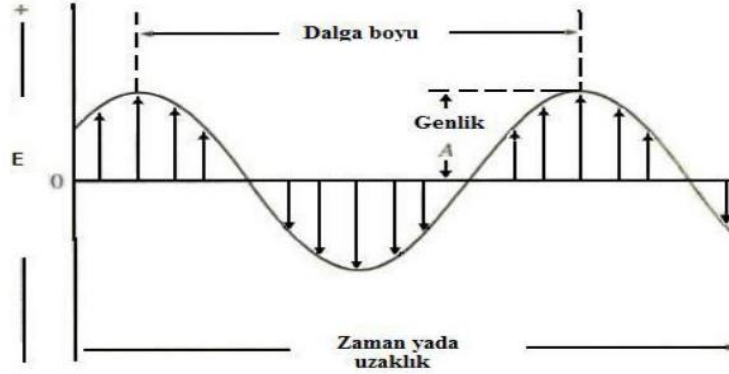
Ortam ihtiyacına göre dalgalar ise “mekanik dalga” ve “elektromanyetik dalga” olmak üzere ikiye ayrılır. Eğer dalga ilerlemek için ortama ihtiyaç duyuyorsa mekanik dalga, ortama ihtiyaç duymuyor ise elektromanyetik dalga adını alır. Elektromanyetik dalgalar; birbirlerine ve dalganın yayılma doğrultusuna dik olan ve titreşen elektrik ve manyetik alanlardan ibarettir. Bu nedenle elektromanyetik dalgalar enine dalgalardır (Şekil 2.1). Ayrıca elektromanyetik dalgalar; enerji ve momentum taşırlar ve bu nedenle bir yüzey üzerine basınç uygularlar, üstüste binme ilkesine uyup boşlukta c ışık hızı ile yayılırlar (Sakarya, 2015).

Elektromanyetik dalga ilk olarak J. C. Maxwell tarafından ortaya atılmıştır. Maxwell, ışığın hızını, elektromanyetik dalga denklemlerinden elde edilen dalga grup hızı ile eşit olmasından hareketle ışığı da bir elektromanyetik dalga olduğunu söylemiştir.



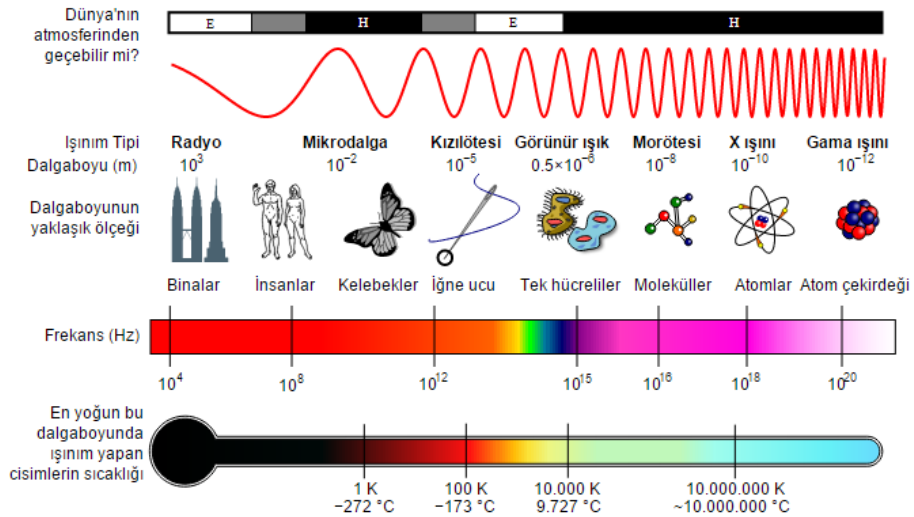
Şekil 2.1. Elektromanyetik dalga

Elektromanyetik dalgaların dalga ve tanecik olmak üzere iki özelliği vardır. Dalga boyu (λ), frekans (ν), periyot (T), elektrik alan (E) ve genlik (A) gibi özellikleri klasik sinüs dalgası modeliyle incelenebilir (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. Sinüs dalga fonksiyonu

Ancak dalga modeli ışın enerjisinin soğurulması ve yayılması ile ilgili olayların açıklanmasında başarılı olmamıştır bu yüzden tanecik modeli geliştirilmiştir. Bu modelde elektromanyetik dalga, foton adı verilen ve enerjileri frekansıyla orantılı olan parçacık paketlerinden oluşmuş olarak görülür. Işımanın, parçacıklar ve dalgalar halinde, çift özellikle algılanması, birbirini dışlayan kavramlar değil, tamamlayan kavramlar olarak düşünülmelidir. Dalga-parçacık ikililiği elektron, proton ve öteki temel parçacıkların davranışlarını açıklamada kullanılmıştır (Sakarya, 2015).



Şekil 2.3. Elektromanyetik spektrum bölgeleri

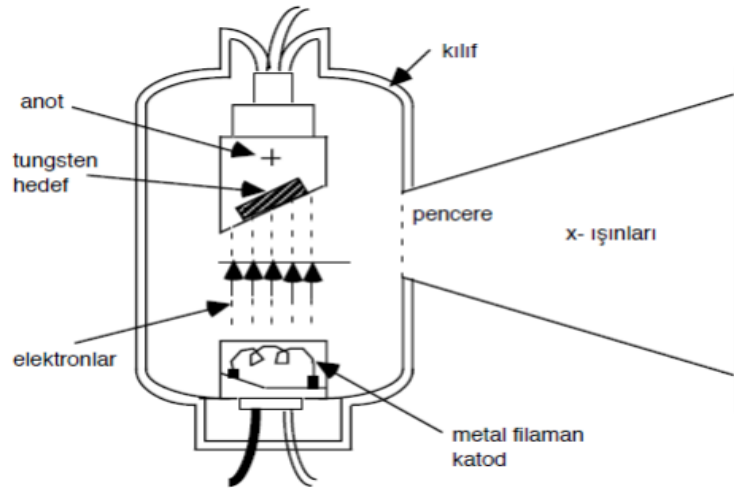
Elektromanyetik ışınımın madde ile etkileşmesi sonucu, madde tarafından soğurulan ya da yayılan ışınımın sahip olduğu enerjiye, frekansa, dalga boyuna

ve dalga sayısına göre elektromanyetik spektrum bölgeleri tanımlanmıştır. Elektromanyetik spektrum bölgeleri farklı spektroskopi dalları için çalışma alanları sağlamıştır. Bu bölgelerin isimleri ve her bölge için ortak atomik ya da moleküler geçişlere olanak sağlayan frekans ve dalga boyu değerleridir (Şekil 2.3).

Tezin bundan sonraki kısmında deneysel çalışmalarda kullandığımız X-ışınları, Kırmızı-Altı (Infrared) ve UV-Vis. spektroskopileri hakkında genel bilgiler verilecektir.

1.1. X-ışınları

X-ışınları 1895'te Alman fizikçi Wilhelim Conrad Röntgen tarafından araştırılmaya başlanmıştır. X-ışını görünür ışınımlardan daha kısa dalga boyuna sahiptir. Katot; tüpün negatif kısmı olup filament burada bulunur. Filamentin yüksek ısıya dayanıklı olması gerekir ve genellikle tungsten tercih edilir. Filamentteki ısının artmasına bağlı olarak katottaki elektronların hızı artar ve ısı yeterli bir seviyeye geldiğinde bu elektronlar kopar. Elektronlar havası boşaltılmış tüpün pozitif kısmı olan anoda doğru 10-100 kV potansiyel altında hızlandırılırlar. Anoda çarpan elektronların meydana getirmiş oldukları x-ışınlarının dışarıya aktarılabilmesi için anot diskini Şekil 2.4'deki gibi belli bir açıyla yerleştirilir. Çıkış penceresi anoda çarpan elektronların meydana getirdiği x-ışını dışarıya aktarmak için kullanılır.



Şekil 2.4. X-ışını tüpü (Bedir, 2017)

X-ışınları dalga boyları 0.1–100 Å arasında değişen elektromanyetik dalgalardır. Kristalografide 0.5–2.5 Å dalga boylarında ki X-ışınları kullanılır. Frekansı ortalama olarak görünür ışığın frekansından 1000 kat daha büyük olan

X-ışınları yüksek enerjiye sahiptir. Genel olarak bu ışınların özellikleri kısa dalga boylu ve yüksek enerjiye sahip olmalarıdır.

X-ışınları çift karakterlidir. Hem dalga hem de tanecik özelliği gösterirler. Tanecik özellikleri olarak; Compton saçılması, fotoelektrik soğrulma gibi özellikler gösterirken dalga özellikleri olarak da; Rayleigh saçılması, polarizasyon ve hız göz önüne alınır (Bedir, 2017).

X-ışınlarının genel özellikleri;

- Sürekli spektrum verir,
- Işık hızı ile yayılır,
- Elektrik ve manyetik alandan etkilenmezler,
- İnsan vücudu ve kalın metal cisimlerden (kurşun plakalar hariç) geçerler,
- Canlı metabolizmaların yapısında bozulma meydana getirirler,
- İnsan yapısında bulunan beş duyu ile algılanamazlar,
- Enerjileri yüksek fakat dalga boyları küçüktür (0.1–100 Å).

X-ışınları iki şekilde meydana gelir.

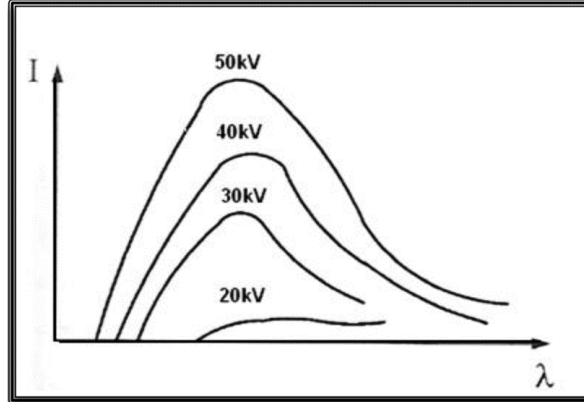
Doğal X-ışınları; Atom çekirdeğine en yakın kabuk olan K kabuğundan elektron yakalanılarak α ve β bozunum olayları ile meydana gelir.

Yapay X-ışınları; Bu durum üç şekilde gerçekleşir; Atomun ile proton, elektron veya iyonların hızlandırılarak etkileşmesi, X-ışını tüpleri, radyoaktif bir kaynaktan yayılan fotonlarla etkileşim sonucu olarak yapay X-ışınları oluşur.

Atomun fotonlar ile etkileşimi sonucu karakteristik (çizgi) X-ışınları elde edilirken, iyonlar ile etkileşmesi sonucu oluşmuş olan X-ışınları ise karakteristik ve sürekli X-ışınları ismini alır.

2.2.1. Sürekli (Frenleme) X-ışınları

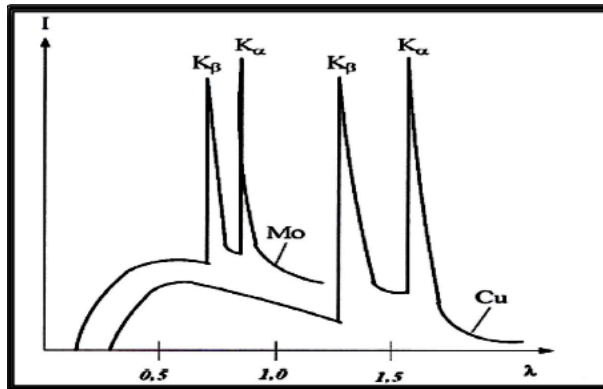
Yeterli miktarda enerjiye sahip yüklü bir tanecik ağır bir çekirdekle etkileşmesi sonucu ivmelenir ve kayıp enerji X-ışınına dönüşür veya yüklü parçacığın yüksek enerji ile bir hedefe çarpması sonucunda enerjisinin büyük bir kısmını ısıya, küçük bir bölümü de X-ışınına dönüşür. Bu tür ışınım sürekli X-ışınımı denir. Şekil 2.5’de sürekli X-ışını spektrumu görülmektedir.



Şekil 2.5. Sürekli X-ışını spektrumu

2.2.2. Karakteristik X-ışınları

X-ışınları atomun K tabakasındaki elektronların uyarılmaları ile oluşturulur, genel olarak uyarılma hızlandırılmış elektronlarla yapılır (Şekil 2.6). X-ışınları üretecek herhangi bir X-ışınları tüpünde elektron kaynağı, yüksek gerilim ve hedef olmak üzere üç eleman vardır. Bütün X-ışınları tüpünde anot ve katot olmak üzere iki elektrot bulunur. Anot toprak potansiyelinde tutulurken, katot amaca uygun şekilde 30.000 Volt'dan yüksek negatif gerilimde tutulur. Tüplerdeki katot ile anot havası boşaltılmış camla çevrelenmiştir. Katot, genellikle eşik enerjisi düşük olduğundan, tungsten flamandan oluşurken, anot istenilen hedef metali içeren su soğutmalı, bakır bloktan oluşur.



Şekil 2.6. Karakteristik X-ışını spektrumu

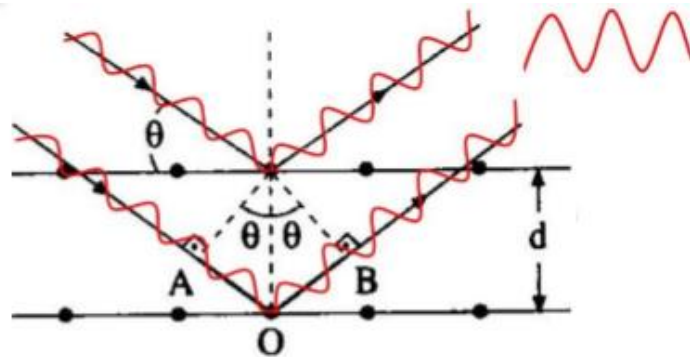
2.2.3. X-ışınımı kırınımı

X-ışınları kristalin içerisinden geçerken, onun atomlarıyla etkileşir ve onların titreşim hareketi yapmasına neden olur. Bilindiği gibi titreşen bir yük elektromanyetik bir

ışınım yayar. Ortaya çıkan bu ışınım kendisini oluşturan ışınım ile aynı frekanstadır ve uyumlu özellik gösterir. Dolayısıyla bu tür bir saçılma Compton saçılmasından farklı özellik gösterir. Daha sonra bütün elektronlardan çıkan ışınım bir araya gelir ve bir noktadan çıkıyormuş gibi kabul edilebilecek bir ışınım oluştururlar. Bu olayın pek çok atomda aynı anda olduğu düşünülürse, her bir atomdan çıkan ışınım üst üste binerek kırınım olayını gerçekleştirir. W. L. Bragg bu durumu şöyle açıklamıştır; “Tek renkli bir X-ışını demeti bir kristalin yüzeyine düştüğünde; kristaldeki atomların paralel düzlemleri tarafından saçılır.” Atomların paralel düzlemleri tarafından yansıtılan ışınlar kuvvetlendirici girişim meydana getirecek şekilde üst üste geldiklerinde ise kırınım oluşur (Kamalı, 2018).

Kristallerde örgü yapılarının incelenmesinde X-ışınlarının kullanılabileceğini ilk olarak Von Laue ortaya atmıştır. Von Laue ilk olarak asistanı Paul Knipping ile bakır sülfat kristali üzerine X-ışını göndermiş ve fotografik plaka üzerinde ana ışının doğrultusu etrafında çok sayıda kesişen çemberlerin oluşturduğu düzenli noktalar gözlemlemiştir. Von Laue kristaldeki hücre dizilimleri ve mesafelerinin yanı sıra dağılım açılarını da ilişkilendiren yasalar oluşturarak 1914 yılında Nobel Fizik ödülünü almıştır.

Kristal örgüdeki atom dağılımlarının anlaşılması 1913 yılında W. H. Bragg ve oğlu W. L. Bragg tarafından yapılan çalışmalar sayesinde gerçekleşmiştir. Bu modelde yansımalar, Şekil 2.7’de görüldüğü gibi kristal örgü üzerinde atomların merkezinden geçtiği varsayılan, birbirine eşit mesafede dikey ve yatay çizgiler üzerinden resmedilir. Bu çizgilerin oluşturduğu düzlemler üç Miller indisi (h,k,l) ile tanımlanır ve bu düzlemler arasındaki mesafe d ile ifade edilir (İnkaya, 2011).



Şekil 2.7. Bragg saçılması (Şahin, 2019)

Kristalde atomların oluşturduğu düzlemler arasındaki uzaklıklar (d) ile gelen X-ışınının dalga boyu (λ) ve kırılma açıları (θ) arasındaki ilişki, ilk olarak Bragg

tarafından ortaya konmuştur. Şekil 2.7’de görüldüğü gibi bir kristale gelen ışınlar kırınımına uğrarlar.

$$AO=dsin\theta \quad (2.1)$$

AO mesafesi OB ile aynıdır böylece toplam yol farkı:

$$OB=dsin\theta \quad (2.2)$$

$$AO+OB=2dsin\theta \quad (2.3)$$

$$n\lambda=2dsin\theta \quad (2.4)$$

(2.4) denklemi Bragg yasası olarak bilinmektedir.

Bragg yasasının olabilmesi için şart $\lambda \leq 2d$ olmalıdır. Görünür ışığın kırınım deneylerinde kullanılmamasının nedeni budur. Burada $sin\theta$, 1’den büyük değer alamadığından dolayı λ dalga boyu $2d$ mesafesinden küçük olmalıdır. Gelen X-ışını demeti doğrultusu ile saçılan X-ışını demeti doğrultusu arasındaki açı Şekil 2.7’de görüldüğü gibi 2θ ’dır. Bir yansımanın tanımlanması için Milller indislerinin (veya diğer bir deyişle ters örgü vektör bileşenlerinin) bilinen dalga boyu λ ve saçılma açısı 2θ ile hesaplanması gerekmektedir. Bu indisler birim örgü parametreleri olan uzunluklar, açılar ve uzay grubu hakkında bilgi verir.

Kristal yapı analizinin eksik kalan yanı saçılan X-ışınları arasındaki faz farkının ölçülememesidir. Genel olarak bu problemi ortadan kaldırmak için kullanılan iki önemli yöntem vardır.

2.2.4. Patterson yöntemi (Ağır atom modeli)

Patterson yöntemi, küçük ve büyük molekülü yapılarda ağır atomların yerlerini belirlemek için sıklıkla başvurulan ve yapı çözümü için gerekli ilk modeli oluşturmada kullanılan oldukça etkili bir faz belirleme yöntemidir. Kırınımına uğrayan bir ışının şiddeti birim hücredeki tüm atomların görelî konumlarına bağlıdır bu yöntem atomlar arası uzaklıkları doğrudan vermektedir. Patterson fonksiyonu, elektron yoğunluğu $\rho(\vec{r})$ ’nun serbest dağılımını temsil eden bir fonksiyon olmak üzere,

$$P(\vec{u})=\rho(\vec{r}) \rho(-\vec{r})=\int_V \rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}+\vec{u})d\vec{r} \quad (2.5)$$

şeklinde tanımlanır. Burada $P(\vec{u})$ Patterson fonksiyonunu $\rho(\vec{r})$ ve $\rho(\vec{r} + \vec{u})$ ise (r) ve (r+u) noktalarındaki elektron yoğunluğunu göstermektedir. Patterson fonksiyonunun

büyük bir değer alabilmesi için $\rho(\vec{r})$ ve $\rho(\vec{r} + \vec{u})$ değerlerinin büyük olması gerekir. Bu eşitlikten $P(\vec{u})$ 'nin Fourier dönüşümü yapı faktörünün mutlak karesidir. Bu tanımlamadan yola çıkarak;

$$P(u) = \frac{1}{V} \sum_h |F_h|^2 \cos 2\pi \vec{G} \cdot \vec{u} \quad (2.6)$$

denklem (2.6) elde edilir.

Elektron yoğunluğu simetrik olmadığı durumlarda da Patterson fonksiyonu merkezi simetriktir. Bu fonksiyon şiddet değerlerini içerdiğinden hesaplanabilmesi için faz açısı ϕ 'nin bilinmesine gerek yoktur. Patterson sentezi ile ağır atomların koordinatları bulunduktan sonra, ardışık Fark-Fourier hesapları ile diğer atomların koordinatları bulunabilir.

2.2.5. Direkt yöntemleri

“Direkt” ifadesi tek bir X-ışınları şiddetleri seti üzerinde matematiksel işlemler yapılmasıyla atomik koordinatların, elektron yoğunluklarının ve yapı faktörü fazlarının bulunduğu yöntemler için kullanılmaktadır.

Kamalı, “İçerisinde ağır atom barındırmayan kristallerde faz bağıntıları yardımı ile deneysel olarak ölçülen şiddet verilerinin matematiksel olarak analiz edilmesi direkt yöntemler olarak adlandırılır. Çok fazla sayıda faz bağıntısı elde edilerek çözüme gidilir. Çözüm için iki ölçüt dikkate alınır. Bunlar;

- i. Elektron yoğunluğu negatif olamaz, her yer de pozitifdir ($\rho \geq 0$)
- ii. Elektron yoğunluk fonksiyonu atomik konumlarda pik verirken, diğer konumlarda sıfıra çok yakındır.” tezinin bir kısmında bahsetmiştir.

Direkt yöntemlerde öncelikle güçlü yansımalar göz önüne alınarak yapı faktörlerinin yardımı ile faz farkları arasında çeşitli bağıntılar elde edilir. Bu bağıntıların sayısının çok olması sonuca gitmeyi kolaylaştırır (Kamalı, 2018).

2.2.6. Kristal yapı artıtımı

Kristal yapının atomik koordinatları belirlendikten sonra atomik parametreleri daha hassas hale getirmek gerekmektedir. Deneysel olarak elde edilen elektron yoğunlukları ile hesaplanan moleküler modele karşılık gelen elektron

yoğunluklarının en iyi uyuşumunu sağlamak amacıyla, hesaplanan yapı modeline karşılık gelen parametrelerin sistematik olarak değiştirilmesi ve daha duyarlı hale getirilmesi işlemine yapı arıtımı denir. Böylece yapı çözümünde bulunamayan hidrojen atomları da bulunur.

Kristal yapı arıtım işleminde, Fark-Fourier yöntemi ve en küçük kareler yöntemi kullanılmaktadır.

2.2.7. Fark-Fourier yöntemi

Fark-Fourier yöntemi, kristal yapı çözümünde atomların konum koordinatlarını belirlemede kullanılan yöntemlerden biridir. Bu yöntemde elektron yoğunluğu fark haritaları esas alınır. Hesaplamalar için kullanılan katsayılar $F_{ölç}(hkl)$ ve $F_{hes}(hkl)$ arasındaki farktır. O halde herhangi bir noktada gözlenen elektron yoğunluğu;

$$\rho_{ölç}(x, y, z) = \frac{1}{V_c} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{ölç}(hkl)| e^{-i2\pi(hx+ky+lz)} \quad (2.7)$$

olup, herhangi bir noktadaki hesaplanan elektron yoğunluğu;

$$\rho_{hes}(x, y, z) = \frac{1}{V_c} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hes}(hkl)| e^{-i2\pi(hx+ky+lz)} \quad (2.8)$$

şeklinde ifade ediliyorsa, bunlar arasındaki fark;

$$\Delta\rho(x, y, z) = \rho_{ölç}(x, y, z) - \rho_{hes}(x, y, z) \quad (2.9)$$

yazılır. Elde edilen haritada pozitif bölge varsa, modelimizdeki bu alana yeterli elektron konulmadığı; negatif bölge varsa, modelimizdeki bu alana fazla elektron konulduğunu gösterir. Eğer atom doğru konumda ve düşük atom numarasına sahipse bu bölgede bir pik belirir. Çünkü atom çok fazla yoğun olmuştur, yani elektronlar olmaları gerekenden daha küçük bir hacimde sınırlandırıldıkları için çok yüksek yoğunluktadır.

2.2.8. En küçük kareler yöntemi

En küçük kareler yöntemiyle, ölçülen ve hesaplanan değerlerin farkının bulunması ve bunların karelerinin toplamları minimum yapılmaya çalışılır.

$$D = \sum_{hkl}^n W_{hkl} (|F_{ölç}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)|)^2 + \sum W_l (d_s^2 - d_k^2)^2 + \sum_{\phi} W_{\phi} (\phi_s^2 - \phi_h^2)^2 + \text{diğer terimler} \quad (2.10)$$

burada W_{hkl} , $F_{ölç}(hkl)$ için ağırlık fonksiyonudur. n ise toplam gözlenen (hkl) yansıma seti sayısıdır. d_s , ϕ_s ve d_h , ϕ_h 'ler de sırasıyla bağ uzunlukları ve bağ açılarının ideal ve hesaplanan değerleridir.

2.2.9. Doğruluk kriterleri

Arıtım işlemi yapıldıktan sonra çözülen yapıların doğru olup olmadığı belirli ölçütlere bağlıdır.

R Faktörleri: Kristalografya yapı arıtım sonucunu değerlendirmek için ilk olarak R değerine bakılır. Denklem (2.12)'de gösterilmektedir.

$$\Delta F(hkl) = |F_{ölç}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)| \quad (2.11)$$

$$R = \frac{\sum_{hkl} \Delta F(hkl)}{\sum_{hkl} F_{ölç}(hkl)} \quad (2.12)$$

arıtım başlangıcında "R değeri" aralığı 0.4-0.5 iken arıtım sonucunda 0.02-0.06 değerleri arasında olması istenir.

R_w Faktörleri: Diğer R faktörü "ağırlık R değeri" olarak isimlendirilir.

$$R_w = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(\Delta F(hkl))^2}{\sum_{hkl} w|F_{ölç}(hkl)|^2}} \quad (2.13)$$

şeklinde ifade edilir. w ağırlık fonksiyonudur.

Goof Faktörü: Birim ağırlıkta gözlenen hata değeridir.

$$Goof = S = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(|F_{ölç}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)|)^2}{\text{serbestlik derecesi}}} \quad (2.14)$$

burada serbestlik derecesi=yansıma sayısı parametre sayısı şeklinde tanımlanır. Goof'un değeri 1 veya 1'e yakın en iyi değerlerdir. Denklem (2.15)'de verilen R_{int} değeri X-ışını kırınımının kalitesini göstermektedir.

$$R_{int} = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} |F(hkl)^2 - F_{ort}(hkl)^2|}{\sum_{hkl} F(hkl)^2}} \quad (2.15)$$

2.3. Kırmızı-altı (Infrared) Spektroskopisi

IR (Infrared) spektroskopisi, maddenin kırmızı-altı ışınlarını soğurması üzerine kurulmuş, organik ve inorganik kimyacılar tarafından kullanılan spektroskopiye verilen addır. IR radyasyonları elektromanyetik spektrumun dalga boyu cinsinden 0.78-1000 μm ve dalga sayısı cinsinden 13000-10 cm^{-1} olduğu bir bölgedir.

N_2 , O_2 , Cl_2 gibi homonükleer ve CCl_2 gibi simetrik moleküller dışında tüm moleküller infrared ışınımı soğururlar ve IR spektrumu verirler. Bu moleküllerin IR ışınımını soğurmamasının nedeni net elektrik dipol moment değişiminin olmamasıdır. Bu spektroskopide kullanılan birim dalga sayısıdır (cm^{-1}).

$$\hat{\nu}(\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{\lambda(\text{cm})} \quad (2.16)$$

Dalga boyunun tersi dalga sayısını verir. Titreşim frekansı kullanmak uygun olmadığından dolayı dalga sayısı kullanılmaktadır. IR bölgesini, yakın infrared bölge, orta infrared bölge, uzak infrared bölge olmak üzere üç kısımda incelenir.

Çizelge 2.1. Infrared spektral bölge

Bölge	$\lambda(\mu\text{m})$	$\hat{\nu}(\text{cm}^{-1})$	ν (Hz)	Enerji(E)
Yakın IR	0.78-2.5	12800-4000	3.8×10^{14} - 1.2×10^{14}	1037Kcal/mol
Orta IR	2.5-50	4000-200	1.2×10^{14} - 6×10^{12}	1-10Kcal/mol
Uzak IR	50-1000	200-10	6×10^{12} - 3×10^{11}	0.1-1Kcal/mol

Yakın infrared bölge; 3.8×10^{14} - 1.2×10^{14} Hz frekans aralığına, 10000 cm^{-1} ile 4000 cm^{-1} dalga sayısına, 0.7-2.5 μm arasında dalga boyuna sahip IR radyasyonlarını kapsar. Bu bölgede molekül titreşimlerinin üst ton ve harmonikleri incelenir. Yüksek hızlarda nicel analizler yapmaya olanak sağlar.

Orta infrared bölge; 1.2×10^{14} - 1.2×10^{12} Hz frekans aralığına, 4000-400 cm^{-1} dalga sayısına, 2.5-25 μm arasında dalga boyuna sahip IR radyasyonlarını kapsar. Moleküllerin hemen hemen bütün titreşimlerinin gözlemlendiği bölgedir. Molekülün temel titreşimleri incelenir. Çoğu molekülün titreşimleri orta infrared bölgeye düştüğü için bu bölge temel kırmızı-altı bölge olarak bilinir.

Uzak infrared bölge; $6 \times 10^{12} - 3 \times 10^{11}$ Hz frekans aralığına, 400 cm^{-1} ile 10 cm^{-1} dalga sayısına, 25-500 μm arasında dalga boyuna sahip IR radyasyonlarını kapsar. Bu bölgede moleküllerin torsiyon ve düzlem dışı açılı bükülmesi modlarına ait temel bantlar, moleküllerin serbest dönme geçişleri kristallerdeki örgü titreşimleri ve ağır atomların titreşimleri gözlenir. Ayrıca bu bölge mikrodalga bölgesine yakın olduğu için moleküllerin dönme hareketleri de incelenebilir (Sakarya, 2015).

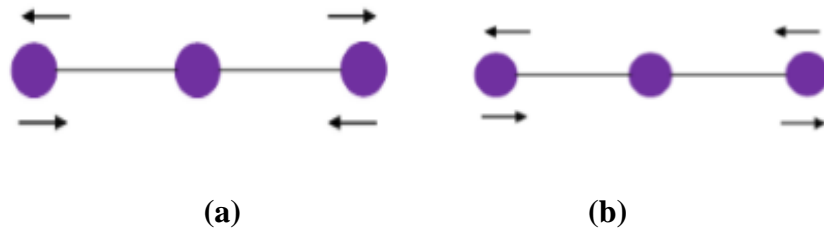
2.3.1. IR ışınlarının soğurulması

Infrared ışınları, atomlar arasında bulunan bağları kırmaya ve moleküllerde elektronik uyarılmaya yetecek enerjiye sahip olmadığından ancak moleküllerin dönme ve titreşim enerji düzeylerini uyarabilir. Moleküllerdeki bağların IR ışınlarını soğurarak titreşim ve dönme enerji düzeylerinin uyarılması, molekülün geometrisine, bağda bulunan atomların büyüklüklerine, bağların kuvvetine göre farklılık gösterir. Çok atomlu moleküllerin titreşimi dörde ayrılır.

Gerilme titreşimleri: Moleküldeki atomlar arasındaki bağın bağ eksenini doğrultusunda periyodik olarak aynı anda uzama ve kısalma hareketiyle oluşan titreşimlerdir. Bu tür titreşim hareketleri bağ açısını değiştirmez. Simetrik gerilme ve asimmetrik gerilme olarak ikiye ayrılır. Bağ gerilme titreşimleri ν ile gösterilir (Sakarya, 2015).

a) Simetrik gerilme: Moleküle ait bağların periyodik olarak aynı anda uzaması ya da kısalması hareketidir ve ν_s ile gösterilir (Şekil 2.8 a).

b) Asimetrik gerilme: Moleküle ait bağların bir veya birkaçı uzarken diğerlerinin kısalması hareketidir ve ν_a ile gösterilir (Şekil 2.8 b).



Şekil 2.8. (a) Simetrik gerilme (b) Asimetrik gerilme

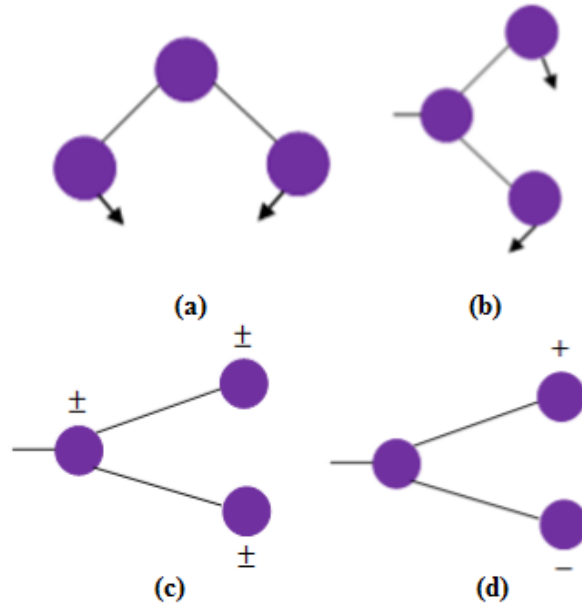
Açı Bükülme titreşimleri: Molekülün bulunduğu düzlem içerisinde, bağ uzunlukları değişmeden, arasındaki açının değişmesidir. Molekül grupları için açı bükülmesinin özel şeklidir ve δ ile gösterilir. Molekül içerisinde dört şekilde görülür.

a) Makaslama: İki bağ arasındaki açının bağlar tarafından kesilmesi ile periyodik olarak oluşan değişim hareketidir ve δ_s ile gösterilmektedir. Düzlem içi açı bükülme titreşiminin simetrik bir türüdür. Yer değiştirme vektörleri bağa dik doğrultuda ve aynı noktaya doğrudur (Şekil 2.9 a).

b) Sallanma: Düzlem içi açı bükülme titreşiminin asimetric bir türüdür. Atomlar arasındaki açı değişmeden iki bağ arasındaki ya da bir grup atomla bir bağ arasındaki açının bükülmesine neden olan titreşim hareketidir. Yer değiştirme vektörleri birbirlerini takip edecek yöndedir ve ρ_r ile gösterilir (Şekil 2.9 b).

c) Dalgalanma: Bir bağ ile iki bağ tarafından tanımlanan bir düzlem arasındaki açının değişimine sebep olan titreşim hareketidir. Bağ uzunlukları ve bağların arasındaki açı değişmeden molekül düzlem dışına hareket etmektedir. Düzlem dışı açı bükülme titreşiminin simetrik bir türüdür. w ile gösterilir. Molekülün tüm atomları denge konumunda düzlemsel iken bir atomu bu düzleme dik hareket eder (Şekil 2.9 c).

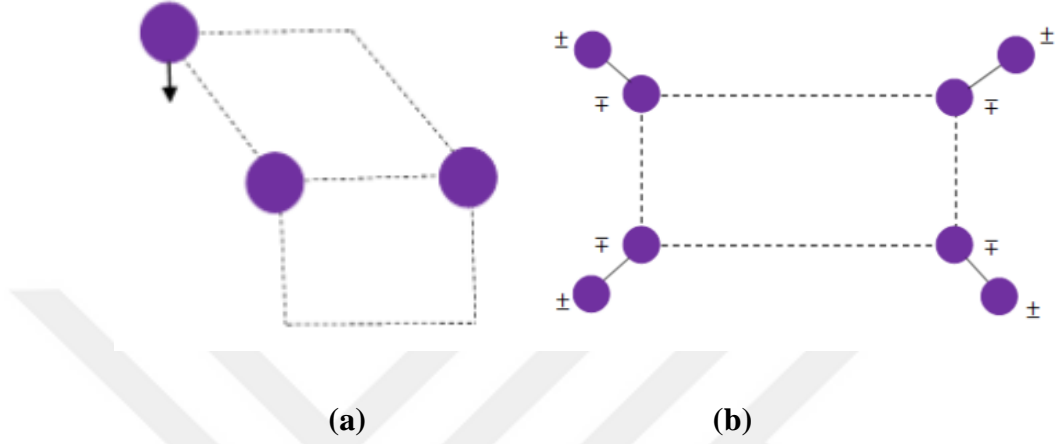
d) Kıvrırma: Lineer ve düzlemsel olmayan moleküllerde bağların atomlar tarafından bükülmesine neden olur. Bir bağ ile düzlem arasındaki açının değişimine sebep olan titreşim hareketidir. Düzlem dışı açı bükülme titreşiminin asimetric bir türüdür. t ile gösterilir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna dik ve zıt yöndedir (Şekil 2.9 d).



Şekil 2.9. (a) Makaslama (b) Sallanma (c) Dalgalanma (d) Kıvrırma

Burulma: İki düzlem arasındaki açının bir bağ veya açığı bozacak şekilde değişimine sebep olan titreşimdir ve τ ile gösterilir (Şekil 2.10 a).

Düzlem dışı açı bükülmesi: Molekülün bulunduğu düzlem sabit kalmak üzere, molekülün atomlarının birbirlerine göre zıt yönde ve düzleme dik hareketidir ve γ ile gösterilir (Şekil 2.10 b).



Şekil 2.10. (a) Burulma (b) Düzlem dışı açı bükülme

Gerilme frekansı hesaplamak istenirse, hesaplama m_A ve m_B kütlelerine sahip atomların bir bağda titreşimi Hook kanununa göre yapılabilir. Bu duruma göre frekans;

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m_{ind}}} \quad (2.17)$$

bağıntısıyla hesaplanabilir. Denklem (2.17)'de yer alan indirgenmiş kütle (m_{ind});

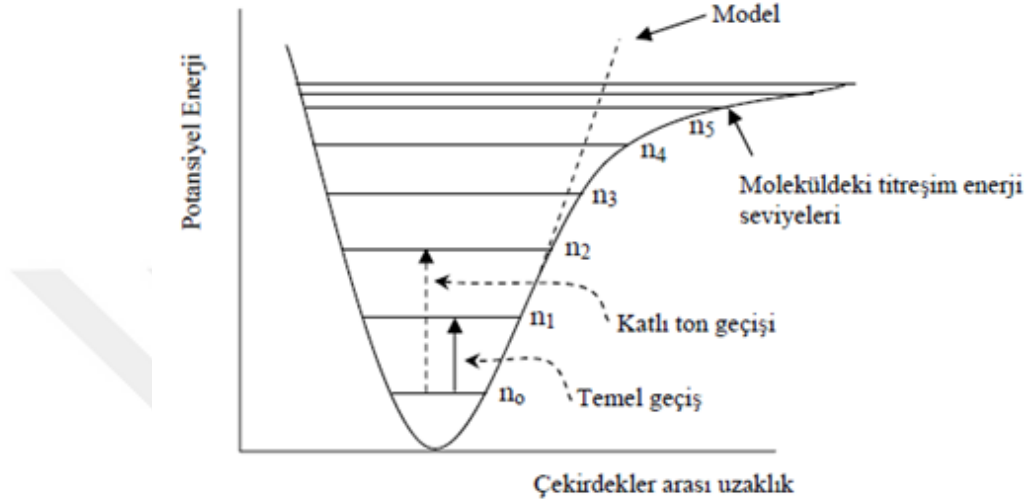
$$m_{ind} = \frac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B} \quad (2.18)$$

eşitliği ile bulunabilir. IR spektroskopisinde kullanılan birim, dalga sayısıdır. Dalga sayısını cinsinden yapılabilecek bir işlemde ise;

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{m_{ind}}} \quad (2.19)$$

eşitliğinin kullanılması uygundur.

Kuantum koşuluna göre moleküldeki titreşme düzeyleri ancak belli değerler alabilir (Şekil 2.11). Titreşme kuantum düzeylerinin enerjisi $E=h\nu(n + 1/ 2)$ ile hesaplanabilir. Burada $n=0, 1, 2, \dots$ değerlerini alır. Düzeyler arasındaki enerji farkı yine $\Delta E=h\nu$ dür; $n=0, 1, 2, \dots$ değerleri titreşme düzeylerine karşılık gelir. $n=0$ ise $E = \frac{1}{2} h\nu$ olur ki buna molekülün sıfır noktası enerjisi denir.



Şekil 2.11. Titreşme düzeyleri için molekülün potansiyel enerji eğrisi

2.3.2. Seçim Kuralları

Soğurulan ışın molekülde bir elektrik dipol moment değişikliği meydana getiriyorsa bu soğurma infrared soğurması olarak gözlenir. Bu durum için olması gereken şart,

$$\vec{\mu}_{nm} = \int \psi_n^* \vec{\mu} \psi_m d\tau \neq 0 \quad (2.20)$$

eşitliğinin sağlanmasıdır. Burada geçiş dipol moment μ_{nm} , üst titreşim dalga fonksiyonu ψ_n ve alt titreşim dalga fonksiyonu ψ_m dir.

2.4. Mor-ötesi (UV) Spektroskopisi

1801'de, Johann Ritter görünür bölgenin mor ucunun ötesindeki olası bir dalga boyunun varlığını araştırmak için bir deney yapmıştır. Fotoğraf kâğıdının mavi ışığa maruz kaldığında kırmızı ışıkta olduğundan daha hızlı bir şekilde siyahlaşacağını bilerek, kâğıdın daha da yüksek enerjili bir ışıkta, daha hızlı siyahlaştığını

gözlemlenmiştir. Böylece morötesi ışınların varlığı ispatlanmıştır. Morötesi ışınların dalga boyları 100-400 nm arasındadır.

Mor ötesi ve görünür bölge spektroskopisinde cam veya kuvars prizma bulunur ve kullanırken ışığın herhangi bir frekanslı UV veya görünür bölgesi seçilir. Işık örnekten (veya örnek çözeltilisinden) geçtikten sonraki soğurganlığı veya geçirgenliği okunur. UV bölgesinde en uygun ışık kaynağı hidrojen deşarj tüpü ve görünür bölgede tungsten lambasıdır.

2.4.1. UV ışınlarının soğurulması

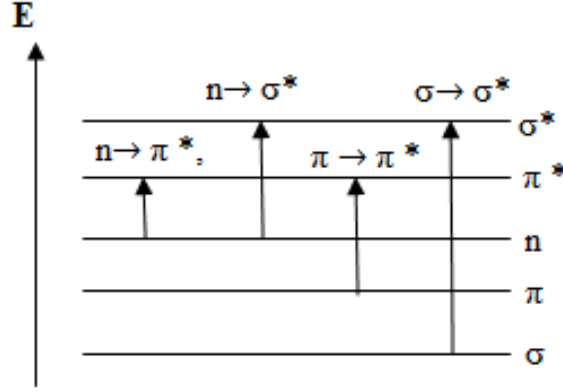
Soğurma spektroskopisi yöntemiyle incelenmek istenen malzemeye elektromanyetik dalgalar gönderilir. Yalnızca malzemedeki atom veya molekülleri uyarabilecek kadar enerjiye sahip olan fotonlar belli olasılıklarla soğurulurlar. Elektromanyetik dalgaların analizi yapıldığında, soğurulan fotonlara karşılık gelen dalga boylarında sayım değerinin azaldığı ya da bu noktalarda karanlık bölgeler meydana geldiği görülür. Gözlemlenen bu dalga boyları ya da karanlık bölgeler atomdan atoma ve molekülden moleküle farklılık gösterir. Soğurma sırasında hangi elektronik geçişlerin olduğunu belirleyebilmek için soğurmanın en yüksek değerine karşılık gelen dalga boyuna ve soğurma şiddetine bakmak gerekir. Bu elektronik geçişler UV-Vis. spektrumunda bir çizgi şeklinde değil de geniş bir soğurma bandı şeklinde görülür (Erdik. 2007).

2.4.2. Koordinasyon bileşiklerinde elektronik geçişler

UV-görünür bölge ışık soğurulması değerlik tabakasında bulunan elektronların uyarılması anlamını taşır. Bir atom veya molekül enerji soğurursa elektron temel halden uyarılmış hale geçiş yapar. Ayrıca moleküldeki atomlar birbirine göre dönme veya titreşim hareketleri de yapabilir. Bu hareketlerin de belirli enerji düzeyleri vardır. Koordinasyon bileşiklerinde ligant içi geçişler, *d-d* geçişleri ve yük aktarım geçişleri olmak üzere üç tip elektronik geçiş görülür. Bu geçişler elektromanyetik spektrumun görünür bölgesinde enerji soğurulmasıyla gerçekleşiyorsa komplekslerde renkliliğe sebep olur.

Ligant içi geçişler: Bu geçişler, bağ (σ , π), karşıt bağ (σ^* , π^*) ve bağ yapmayan (n) ligant molekül orbitalleri arasındaki elektron geçişi ile ilişkilidir.

Genel olarak, ligant içi geçişler UV bölgede ortaya çıkan yüksek enerjili geçişlerdir. $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ türlerinde olabilen bu geçişler Şekil 2.12 de gösterilmiştir.



Şekil 2.12. Ligant molekül orbitalleri arasındaki elektronik geçişler

$\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişi yüksek enerjilidir ve tipik UV görünür bölge spektrumunda (200-700 nm) gözlenmez. Eşlenmemiş elektron çiftleri bulunan atomları içeren doymuş bileşikler $n \rightarrow \sigma^*$ geçişi verebilir. $n \rightarrow \sigma^*$ geçişi, $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişinden daha düşük enerjilidir (150-250 nm). π elektronu içeren moleküller doymamış karakterlidir. Bu tip ligantlar $n \rightarrow \pi^*$ veya $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri gösterebilir. Bu geçişlere ilişkin soğurma pikleri 200-700 nm bölgesinde ortaya çıkar.

d-d veya ligant alan geçişleri; Koordinasyon bileşiklerinde gözlenen bu tip geçişler metalin d orbitalleri arasında gerçekleşen elektronik geçişlerdir. Oktahedral komplekslerde metalin t_{2g} orbitallerinden e_g orbitallerine elektron geçişleri olur. Tetrahedral komplekslerde ise metalin e orbitallerinden t_2 orbitallerine elektron geçişi olur. d-d geçişleri elektromanyetik spektrumun yakın IR, görünür bölge ve UV bölgesinde ($10000-30000 \text{ cm}^{-1}$) gerçekleşebilir.

Yük aktarım geçişleri; Yük aktarım geçişlerinde ise elektron, ağırlıkça ligant orbitali karakterinde olan bir molekül orbitalinden, ağırlıkça metal orbitali karakterinde olan diğer bir molekül orbitaline veya tersine, daha çok metal etrafında yoğunlaşan bir molekül orbitalinden, daha çok ligantta yoğunlaşan diğer bir molekül orbitaline göç eder. Bu geçişler sonucukompleksin temel ve uyarılmış hallerinin yük dağılımı arasında önemli farklılıklar ortaya çıktığından, bu ikinci tür geçişler yük aktarım geçişleri olarak adlandırılır. Bu tür geçişlerin büyük çoğunluğu izinli geçişler oldukları için yük aktarım bantları şiddetlidir (Uçar, 2007).

2.5. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektroskopisi

Manyetik alan olmadığında manyetik momentler her yönde yani gelişi güzel dağılırlar. Güçlü manyetik alanın etkileşiminde ise çekirdekler alanla aynı yönde veya alanla zıt yönde yönelirler. Bu yönelmeler sırasıyla düşük ve yüksek enerji düzeylerine karşılık gelir. Düşük enerji düzeyinde ışıma soğurulduğunda çekirdeklerden bir kısmı daha yüksek enerji düzeyine geçerler ve ardından yüksek enerjili halden ışıma yaparak düşük enerjili hale geri dönerler. NMR spektroskopisinde de kuvvetli bir manyetik alanda bulunan atom çekirdekleri radyo frekansı alanındaki elektromanyetik ışınları soğur ve bunun sonucunda soğurma pikleri gözlenir. Piklere karşılık gelen frekansların işaretlenmesi ile elde edilen grafiğe de “NMR spektrumu” denir. Piklerin sayısı molekülde kaç farklı türde çekirdek olduğunu göstermekte olup piklerin yerleri de çekirdeğin türü ve kimyasal çevresi hakkında bilgi verir. Piklerin bağlı alanları her tür çekirdeğin bağlı sayısını belirtmekte olup yarıma durumu da hangi çekirdeklerin birbirinden etkilendiğini gösterir (Erdik, 2007).

NMR spektroskopisi ile diğer spektroskopik yöntemler karşılaştırıldığında, NMR spektroskopisinin farklı olduğu görülür. Örneğin diğer spektroskopik yöntemler elektronlarla ilgiliyken NMR spektroskopisi çekirdekle ilgilidir. UV-Vis. ve IR spektroskopilerinde organik molekülün fonksiyonel grupları ve moleküldeki C, H, O, N atomlarının yüzdeleri belirlenirken, NMR Spektroskopisinde atom çekirdeğinin manyetik karakterine bağlı olarak molekülün iskeleti hakkında bilgi edinilir.

NMR spektroskopisiyle bir molekülde bulunan fonksiyonel gruplar ve bu grupların birbirleriyle nasıl bağlandığı belirlenebilir. Çekirdeklerin manyetik alanda gösterdikleri tepkide, çekirdek etrafında bulunan elektron bulutunun da payı vardır. Dışarıdan manyetik alan uygulanması durumunda çekirdeği saran elektron bulutunda bir manyetik alan oluşur ve bu alan dış manyetik alana ters yönde olup dıştan uygulanan alanın etkisini azaltır. Elektronların bu etkisine perdeleme etkisi denir. Farklı kimyasal çevreye sahip aynı çekirdeklerin farklı manyetik alanlarda rezonansa girmesi durumuna kimyasal kayma denir. Çekirdeklerin kimyasal kayma değerlerinin sayılar ile ifade edilebilmesi için ppm skalası (parts per million=milyonda bir kısım) geliştirilmiştir. NMR aktif çekirdeklerin kimyasal kayma değerleri ppm skalasında

sinyal veren bir standardın sinyaline olan uzaklık ile ifade edilir ve δ sembolü ile gösterilir. TMS (Tetrametilsilan) sinyaline göre olan kayma miktarının (Hz cinsinden) spektrometre frekansına (MHz cinsinden) oranı olarak ifade edilir. ^{13}C ve ^1H (proton) NMR’da en sık kullanılan standart madde TMS bileşimidir. TMS birbiriyle aynı dört karbon ve on iki proton içerdiğinden çok az miktarı bile sinyal verir. Organik bileşiklerin büyük kısmından daha yüksek alanda rezonans olduğundan incelenen bileşiğin sinyali ile TMS’nin sinyali birbiri ile çakışmaz (Akyıldız, 2019).

$$\text{Kimyasal kayma} = \delta = \frac{\text{Hz cinsinden TMS pozisyonuna uzaklık}}{\text{MHz cinsinden spektrometre frekansı}} \quad (2.21)$$

Kimyasal kaymayı etkileyen birçok faktör vardır. Bu faktörlerden bazıları elektron yoğunluğu, komşu atom ve atom gruplarının oluşturduğu magnetik alanlar konsantrasyonu, çözücü ve sıcaklığın etkileridir.

2.6. Moleküler Spektroskopide Kuramsal Hesaplamalar

Bilgisayar hesaplamalı moleküler spektroskopi, fizik yasalarını esas alarak; spektroskopik büyüklükleri, kimyasal reaksiyonları, moleküler yapıyı tayin etmede kullanılır. Bu yöntem elektronik yapı teorisi ve moleküler mekanik olarak ikiye ayrılır. Her ikisi de benzer tip hesaplamalar yapar. Bunlar;

i) Geometrik optimizasyonu; en kararlı duruma karşılık gelen en düşük enerjili molekülünün geometrisini bulmaktır. Geometrik optimizasyon enerjinin atomik koordinatlara göre birinci türevine dayanır.

ii) Frekans hesabı; atomların hareketinden kaynaklanıyor olup enerjinin atomik koordinatlara göre ikinci türevinden hesaplanır. Bilgisayarlı hesaplama yöntemlerinde moleküler yapı ve benzer özellikleri inceleyen iki alan vardır. Bunlar moleküler mekanik ve elektronik yapı kuramlarıdır. Elektronik yapı kuramı içerisinde yarı deneysel moleküler orbital yöntemleri ve ab-initio yöntemleri yer alır.

Moleküler mekanik hesaplamalarıyla ilgili programlar, kimyasal sistemdeki atomlar arasındaki etkileşmeleri klasik mekanik kuralları ile tanımlar. Bu programlar oldukça hızlı olup temel haldeki bir sistemin enerjisini daha kolay hesaplayabilirler. Moleküler mekanik metotlarının dezavantajlarından biri moleküler sistemin elektronik yapı hakkında bilgi verememesidir. Elektronik yapı metotlarında kuantum

mekaniksel yasalar kullanılır. Kuantum mekaniğine göre bir molekülün enerjisi Schrödinger denklemi ile hesaplanır.

2.6.1. Ab-initio yöntemi

Ab-initio terimi Latince de “başlangıçtan beri” anlamına gelmektedir. Ab-initio hesaplamalar, geniş aralıklı sistemler için kullanışlı olup deneysel verileri içermeden doğrudan teorik hesaplamalarda kullanılan kuantum mekaniksel yaklaşımlardır. Bu yaklaşımlar kullanılarak molekül yapısı ve buna bağlı olarak değişim gösteren parametreler hakkında detaylı bilgi verir.

Ab-initio hesaplamalar ile çözümlene yapılıırken sistemin potansiyel ve kinetik enerjilerini içeren bir Hamiltonien işlemcisi yazılır. Schrödinger denkleminin çözümü için elde edilen Hamiltonien işlemcisi sistemi tanımlamak için bütün verileri içeren bir dalga fonksiyonuna uygulanır. Ab-initio yöntemlerinde dalga fonksiyonu olarak Slater ve Gaussian tipi orbitaller kullanılır. Daha sonra varyasyon yönteminde enerjisinin minimum değeri elde edilir. Bu sayede üzerinde hiçbir deneysel çalışma yapmadan bir molekülün geometrik yapısı ve titreşim frekansları gibi parametreler hakkında bilgi elde edilebilir.

Ab-initio yönteminin avantajları, geniş aralıklı sistemler için kullanışlıdır, deneysel sonuçlara dayanmaz, bozulmuş ya da uyarılmış durumları hesaplar. Birçok moleküler sistem için yüksek kalitede sonuçlar verir. Moleküler sistem küçüldükçe daha doğru sonuçlar verir. Ab-initio metodunun kötü yanı çok büyük hesaplama zamanı gerektirmesi, bilgisayarda çok büyük miktarda hafıza ve hard disk kaplamasıdır (Akyıldız, 2019).

Ab initio hesaplamalarında Hartree-Fock öz uyumlu alan (Self Consistent Field), (HF-SCF) ve Yoğunluk fonksiyonel teorisi (Density Functional Theory, DFT) olmak üzere iki matematiksel yaklaşım vardır.

2.6.2. Hartree-Fock öz uyumlu alan (HF-SCF) yöntemi

Türkçe karşılığı "Öz Uyumlu Alan Teorisi"dir. Hartree-Fock yönteminde molekülün dalga fonksiyonu oluşturulurken baz fonksiyonları kullanılır. Schrödinger dalga denklemi çözümlenerek enerji özdeğeri elde edilir. Varyasyon yöntemi kullanılarak en uygun enerji özdeğerleri ve frekansları belirlenir. Bu yöntemin ardındaki varsayım,

her bir elektronun, kendisinin dışındaki tüm elektronların ve çekirdeğin oluşturacağı ortalama küresel potansiyel alanı içinde hareket edeceği şeklindedir. Bu teori ilk başta çok elektronlu atomlar için üretilmiş ve daha sonra molekülde de uygulanmıştır. Schrödinger denklemi atom içindeki bir elektron için çözülür ve ortalama küresel potansiyel bulunur. Bu yöntem atomdaki tüm elektronlar için tekrarlanır.

2.6.3. Yoğunluk fonksiyon teorisi (Density Functional Theory, DFT)

DFT moleküler sistemin temel hal özelliklerini incelemeye kullanılan geleneksel yaklaşımlardan, yarı-deneysel ve ab-initio yöntemlerine alternatif olarak ortaya çıkmıştır. 1970'lerde katı hal hesaplamaları için kullanılan önemli bir yöntemdir. Kuantum kimyasında 1990'lara kadar yeteri derecede doğru bir yöntem olarak kabul edilmedi. Bugünlerde ise DFT hem katı halde hem de kuantum kimyası alanında yaygın bir şekilde kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntem molekülün sadece temel hal özelliklerini hesaplarken uyarılmış hallerdeki özelliklerini hesaplayamamaktadır. Bununla beraber, özellikle çok atomlu moleküller üzerinde geniş temel setli kesin hesaplamaları yapma zorluğu gibi sınırlamalara sahiptir.

Yoğunluk fonksiyon teorisi yöntemleri son zamanlarda deneysel değerlere göre yüksek doğruluk derecesiyle, organik bileşenlerin yapılarını, dipol momentlerini, titreşim frekanslarını, nükleer manyetik rezonanslarını (NMR), kimyasal değişimlerini, optik özelliklerini ve moleküler elektrostatik potansiyellerini analiz etmek için kullanılmaktadır (Özdemir vd, 2011; Özdemir vd, 2016).

DFT'nin daha çok tercih edilmesinin nedenlerinden biri daha az hesaplama gerektirmesinden kaynaklanır. d-bloğu metallerini içeren sistemler için DFT hesaplamaları tercih edilir. DFT hesaplamalarının tercih edilmesi HF hesaplamalarına göre deneysel verilerle daha uyumlu sonuçlar vermesinden dolayıdır. DFT hesaplamalarında kullanılmak üzere MPWPW91, BLYP, B3LYP, MPPW1K, PBE1PBE, BP91 ve PBE gibi çok çeşitli değiş-tokuş korelasyon fonksiyonelleri geliştirilmiştir. Bu fonksiyonellerin isimleri, bir değiş-tokuş fonksiyoneli ile bir korelasyon fonksiyonelinin belirli bir birleşimini temsil etmektedir. En sık kullanılan karma fonksiyonel olan B3LYP'dir.

2.6.4. B3LYP karma yoğunluk fonksiyonel teorisi

HF teorisi değiş-tokuş korelasyon enerjisi için iyi sonuçlar vermemesine rağmen, kinetik enerji için uygun ifadeler verir. Bu yüzden bir sistemin tam enerji hesabı için, yalnızca HF ya da DFT yerine, bu yaklaşımların her ikisinin de enerji ifadeleri, toplam elektronik enerji ifadesinde kullanılarak karma modeller oluşturulmuştur. Bu modeller aracılığıyla moleküller için hesaplanan toplam enerji, bağ uzunlukları ve iyonizasyon enerjileri gibi birçok nicelik, saf HF ve DFT modellerinden daha iyi sonuçlar vermektedir.

Becke yapmış olduğu çalışmada değiş tokuş ve korelasyon enerjisi için aşağıdaki karma modeli oluşturmuştur.

$$E_{\text{karma}}^{\text{xc}} = c_{\text{H}} E_{\text{HF}}^{\text{xc}} + c_{\text{DFK}} E_{\text{DFK}}^{\text{xc}} \quad (2.22)$$

burada c'ler sabitlerdir.

Bu karma modellerden iyi bir sonuç verenlerinden biri B-LYP yöntemidir. Bu yöntem 1968'de Becke tarafından değiş-tokuş fonksiyoneli ile 1988'de Lee, Yang ve Parr tarafından korelasyon enerjisi için türetilen LYP fonksiyonellerinin birleşimidir. Bu modelde bir molekülün toplam elektronik enerjisi,

$$E_{\text{B3LYP}} = E_{\text{V}} + E_{\text{J}} + E_{\text{B3LYP}}^{\text{XC}} \quad (2.23)$$

şeklinde ifade edilir (Becke, 1993).

2.7. Temel Setlerin Seçimi ve Adlandırılması

Kuramsal hesaplamaların amacı moleküllerin özelliklerini matematiksel olarak tanımlamaktır. Temel setler, atomik orbitallerin matematiksel tanımıdır. Genel bir ifadeyle temel setler, elektronların bulunabileceği yerleri matematiksel olarak hesaplayan sayılar çizelgesidir. Bir moleküler orbital, (i) moleküllerin atomlardan oluşması, (ii) aynı cins atomların farklı cins moleküllerde benzer özellikler göstermeleri nedeni ile atomik orbitallerin çizgisel toplamları olarak yazılabilir. Ψ_i moleküler orbitali ile ϕ_{μ} atomik orbitalleri arasındaki bağıntı,

$$\Psi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \phi_{\mu} \quad (2.24)$$

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

Polarize temel fonksiyonlar: Molekül içerisinde atomlar ve atomik orbitaller birbirinden tam olarak ayırık düşünülemez. Atomlar birbirine yaklaştıkça yük dağılımları bir kutuplanma etkisine neden olur. Bu durum atomik orbitallerin şeklini bozmaktadır. Polarize fonksiyonlar bu kutuplanmayı önlemek için kullanılmaktadır. Polarizasyon fonksiyonlarını belirtmek için G harfinden sonra parantez içinde karbon atomları için “d”, hidrojen atomları için “p” ve geçiş metalleri için “f” harfleri kullanılır. Örnek olarak 6-31G(d), 6-31G(d,p) verilebilir. Baz kümesi ne kadar çok olursa, hesaplama o kadar hassaslaşmaktadır (Akyıldız, 2019).

Difüze fonksiyonlar: Ortaklaşmamış elektron çiftleri içeren moleküllerde ve anyonlarda elektronlar çekirdekten daha uzakta yer aldığından atomik orbitaller geniş bir uzay bölgesini kaplayacağı için sadece sıkıştırılmış temel setlerin kullanılması yetersiz kalır. Temel setine difüzyon özelliğe sahip primitif Gaussian fonksiyonlarının ilave edilmesiyle bu yetersizlik giderilerek hassaslık artırılır. Hidrojen atomu dışında kalan ağır atomlar için difüzyon fonksiyonları sete eklenirse temel sete “+” işareti gelir (6-31+G gibi). Hem hidrojen hem de ağır atomlar için difüzyon fonksiyonları sete eklenirse temel sete “++” işareti gelir (6-31++G gibi). Geniş temel setleri doğruluğu daha yüksek sonuçlar verirken daha çok zamana ve daha fazla disk alanına ihtiyaç duymaktadır (Akyıldız, 2019).

Program verilerinde bulundurulmuş ve literatürde değişik şekillerde gösterilen çok sayıda temel set vardır. Her bir temel setin nasıl okunacağını anlamak önemlidir. k-nlmG temel set split-valans tipi temel set olarak bilinir. Bu gösterimde k kor orbital veya iç kabuktaki elektronların kaç tane ilkel Gaussian tipi fonksiyon ile temsil

edildiğini gösterir. (nlm) ise hem valansorbitallerinin kaçta yarıldığını hem de bunların kaç tane ilkel Gaussian fonksiyonu ile temsil edildiğini gösterir. Eğer gösterimde sadece (nl) var ise ikili yarıma, (nlm) var ise üçlü yarıma dikkate alınır. (İnkaya, 2011).



3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasallar

Bu tez çalışmasında kullanılan fumarik asit, Piridin 4-metanol, 2-Etilimidazol, 2-Amino 6-metil piridin, Etil 2-pikolinat Merck ve Aldrich firmalarının ürünleridir ve saflıkları TLC (ince tabaka kromatografisi) ile kontrol edilmiştir (Şekil 3.1). Çözücü olarak deiyonize su ve Sigma–Aldrich marka metanol kullanılmıştır.

3.2. Sentez

3.2.1. Piridin 4-metanol ve fumarik asit sentezlenmesi (I ve II)

25 ml metanolde çözünen fumarik asit (0.32 g ve 0.0027 mol), 1:1 mol oranı ile piridin 4-metanol (0.30 g ve 0.0027 mol) ilave edilip doymuş bir çözelti elde edildi. Yaklaşık 350 K sıcaklığında 1 saat karıştırılarak oda sıcaklığında buharlaşmaya bırakıldı. Belli bir süre geçtikten sonra oluşan kristaller süzüldü. (II) bileşiği için mol oranını 1:2 alınarak aynı işlemler tekrarlandı.

3.2.2. 2-Etilimidazol ve fumarik asit sentezlenmesi (III)

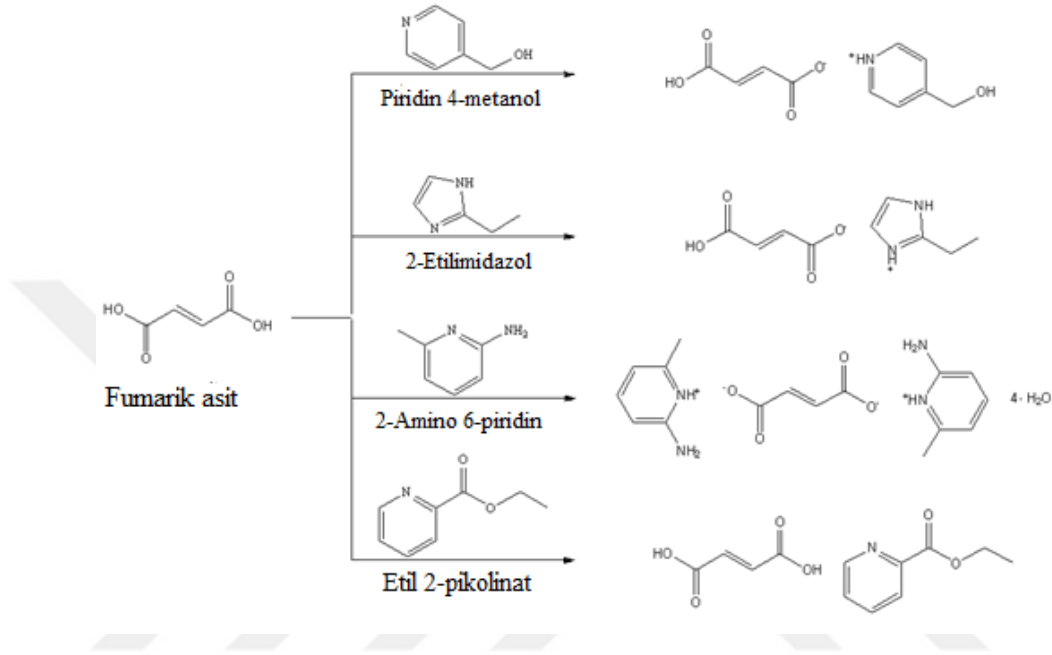
25 ml metanolde çözünen fumarik asit (0.50 g ve 0.0043 mol), 1:2 mol oranında 2-etilimidazol (0.82 g ve 0.0086 mol) ilave edilip doymuş bir çözelti elde edildi. Yaklaşık 350 K sıcaklığında 1 saat karıştırılarak oda sıcaklığında buharlaşmaya bırakıldı. Belli bir süre geçtikten sonra oluşan kristaller süzüldü.

3.2.3. 2-Amino 6-metil piridin ve fumarik asit sentezlenmesi (IV)

25 ml metanolde çözünen fumarik asit (0.28 g ve 0.0024 mol), 1:2 mol oranında 2-amino 6-metil piridin (0.52 g ve 0.0048 mol) ilave edildikten sonra doymuş bir çözelti elde edildi. Yaklaşık 350 K sıcaklığında 1 saat karıştırılarak oda sıcaklığında buharlaşmaya bırakıldı. Belli bir süre geçtikten sonra oluşan kristaller süzüldü.

3.2.4. Etil 2-pikolinat ve fumarik asit sentezlenmesi (V)

25 ml saf suda çözünen fumarik asit (0.50 g ve 0.0043 mol), 1:2 mol oranında etil 2-pikolinat (1.30 g ve 0.0086 mol) ilave edilip doygun bir çözelti elde edildi. Yaklaşık 350 K sıcaklığında 1 saat karıştırılarak oda sıcaklığında buharlaşmaya bırakıldı. Belli bir süre geçtikten sonra oluşan kristaller süzüldü.



Şekil 3.1. Kullanılan kimyasallar

Kristalleştirme, genellikle bir ayırma ve saflaştırma yöntemi olarak kullanılır fakat bir karışık çözeltinin (yani bir çözücü içinde en az iki bileşen olan çözelti) kristalleştirilmesi aynı zamanda bir tuz veya ko-kristal gibi bir heteromerik katı formun oluşmasına da neden olabilir. Böyle bir ürünün oluşması için onun, ana bileşiklerin ayrı ayrı kristalleştirilmesinden daha kinetik veya enerjisel olarak avantajlı olması gerekir. Bir tuz ya da ko-kristalin oluşumu, temel kimyasal yapısını ve farmakolojik özelliklerini değiştirmeden bir aktif farmasötik bileşenin fizikokimyasal özelliklerini (biyoyararlılık ve işleme özellikleri gibi) avantajlı bir şekilde modifiye etmek için yararlı bir araç sunmaktadır (Stahl ve Wermuth, 2002; Callear vd, 2009).

3.3. Ölçüm Sistemleri

(I), (III) ve (V) molekülleri için yoğunluk verileri bir Stoe IPDS 2 difraktometresinde (Stoe ve Cie, 2002), (II) ve (IV) kristalografik ölçümleri ise Agilent SuperNova

difraktometresi (Agilent Technologies, 2011) üzerinde toplandı. Bu yapılar SHELXT-2014 kullanılarak (Sheldrick, 2015) çözüldü ve WinGX (Farrugia, 2012) programında uygulanan SHELXL-2016 (Sheldrick, 2015) kullanılarak F² üzerinde en küçük kareler hesaplamaları ile arıtılmıştır. Moleküler grafikler ORTEP-3 (Farrugia, 2012) ve Mercury (Macrae, 2006) kullanılarak çizilmiştir.

Bütün reaktifler, analitik dereceli ticari ürünlerdir ve ileri arıtım yapılmaksızın alınır alınmaz kullanılmıştır. Elde edilen bileşiklerin FT-IR spektrumları, oda sıcaklığında ve atmosferik basınç altında KBr paletleri (%99 saflıkta) kullanılarak bir Shimadzu FT-IR-8900 spektrometresi ile 4000-400 cm⁻¹ aralığında kaydedilmiştir. Numuneler daha önceden toplanmış ve KBr ile iyice karıştırılmış ve diskler tozun sıkıştırılmasıyla hazırlanmıştır. ¹H ve ¹³C NMR spektrumları, bir iç standart olarak TMS ve çözücü olarak DMSO-d₆ kullanılarak bir Bruker AVANCE III 400 MHz NMR spektrometresinde kaydedilmiştir. Elektronik soğurma spektrumları oda sıcaklığında ve atmosferik basınç altında EtOH (%99 saflıkta) çözücü (1×10⁻⁵ M) içindeki bir Unicam UV-Vis spektrometresi üzerinde ölçülmüştür.

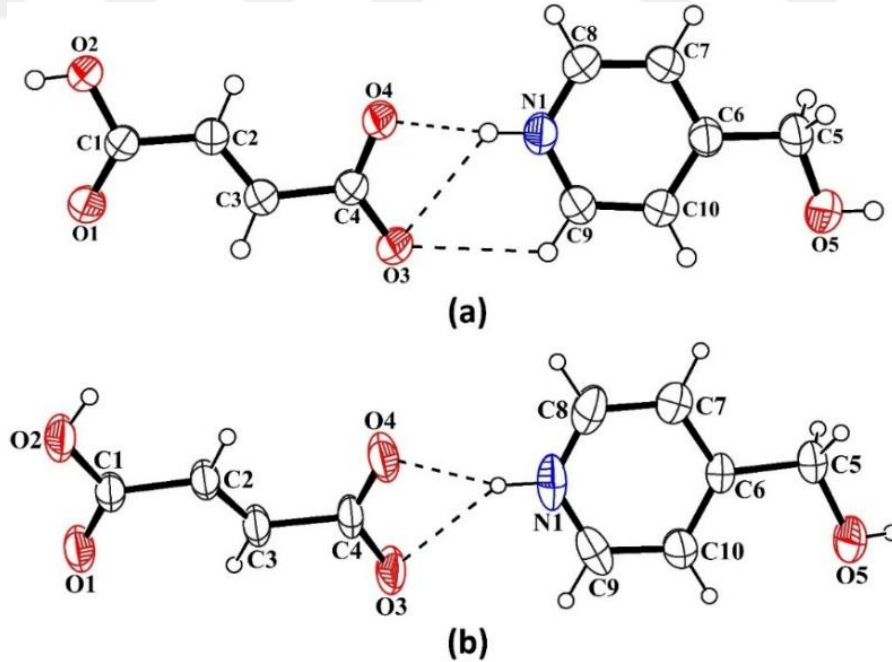
Bu tez çalışmasında incelenen bileşiklerin teorik hesaplamaları Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT) ile Gaussian 09W (Frisch vd, 2009) ve GaussView 5 (Dennington vd, 2009) programları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yapılan tüm DFT hesaplamalarında üç-parametrelili Değiş-tokuş fonksiyoneli (Becke, 1993) ve Lee, Yang ve Parr'ın korelasyon fonksiyoneli (Lee vd,1988) içeren ve en yaygın kullanıma sahip değiş-tokuş-korelasyon fonksiyonellerinden biri olan B3LYP karma fonksiyoneli kullanılmıştır. Baz seti olarak ise 6-311++G(d,p) (Krishnan vd, 1980; Frisch vd,1984) seçilmiştir. Geometri optimizasyonu sonrasında hesaplanan titreşim frekanslarını skala çarpanı 0.9679 kullanılarak düzenlendi (Andersson ve Uvdal, 2005). Bileşiklerin NMR kimyasal kayma değerlerini hesaplamak için GIAO (Gauge-Independent Atomic Orbital) (Ditchfield, 1972; Wolinski vd, 1990) yöntemi kullanılmış ve çözücü olarak ise dimetilsülfoksit (DMSO) seçilmiştir. Daha sonra aynı yöntem ve baz seti kullanmak şartıyla optimize edilmiş referans molekülün (TMS) kimyasal kayma değerleri belirlenir. TMS molekülü için hesaplanan ¹H-NMR ve ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri sırasıyla 31.96 ve 184.72 ppm'dir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. X-ışını Kırınımı ile Yapı Analiz Çalışmaları

Bu bölümde, beş adet fumarik asit moleküllerin kristal yapı analizi yapılmıştır. DFT yöntemleri kullanılarak bileşiklerin teorik geometrileri belirlenmeye çalışılmıştır. Bu kristallerle ilgili daha detaylı yapı analizi sonuçları ve teorik hesaplamalarla elde edilen moleküler geometrilerle olan karşılaştırmaları verilmiştir.

I (II) molekülü polimorf formda olup (I) numaralı molekül monoklinik yapıda, (II) numaralı molekül ise triklinik yapıdadır.(II) molekülüne ait geometrik parametreler köşeli parantez içinde verilmiştir. Her iki moleküldeki geometrik parametreler benzer olup küçük farklılıklar moleküller arası etkileşimlerden kaynaklanmaktadır. Polimorf moleküllerin yapıları Şekil 4.1’de görülen I(II) kompleksinin kristal verileri, veri toplama ve arıtım bilgileri Çizelge 4.1’de, moleküllere ait seçilmiş bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları ise, teorik verilerle karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.2’de verilmiştir (Selyani ve Dinçer, 2018).



Şekil 4.1. %50 olasılıkla çizilmiş a) (I) molekülünün b) (II) molekülünün *ORTEP-3* çizimi (Kesikli çizgiler hidrojen bağlarını temsil etmektedir.)

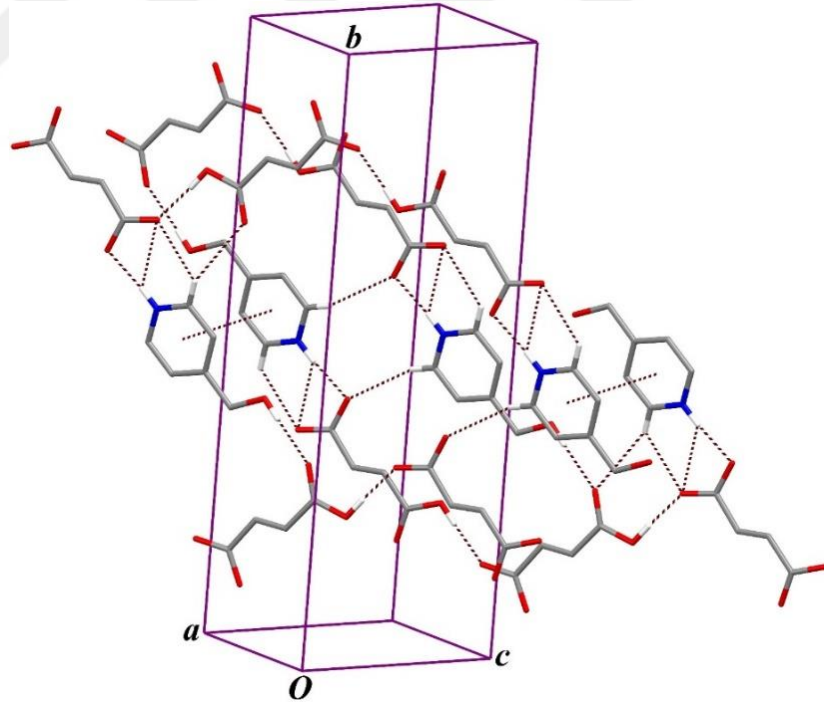
Çizelge 4.1. I (II) moleküllerini kristal parametreleri ile veri toplama ve arıtım bilgileri

	(I)	(II)
Kimyasal Formül	C ₄ H ₃ O ₄ ·C ₆ H ₈ NO	C ₄ H ₃ O ₄ ·C ₆ H ₈ NO
Formül Ağırlığı (a.k.b.)	225.20	225.20
Kristal Boyutları (mm)	0.61; 0.49; 0.32	0.20; 0.2 0; 0.10
X-ışını ve Dalga Boyu (Å)	MoK α .; 0.71073	MoK α .; 0.71073
Veri Toplama Sıcaklığı (°K)	296	296
Kristal Sistemi	Monoklinik	Triklinik
Uzay Grubu	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 1
a; b; c (Å)	6.0837(3); 21.5997(10); 7.7200(4)	3.8312(7); 6.3677(10); 11.0085(12)
α; β; γ (°)	90; 90.006(4); 90	104.973(12);99.814(12); 90.863(14)
Birim Hücre Hacmi (Å³)	1014.46(9)	255.15(7)
Birim Hücredeki Molekül Sayısı	1	1
Hesaplanan Yoğunluk (g cm⁻³)	1.474	1.466
F₀₀₀	472	118
Ölçülen Yansıma Sayısı	10967	2561
Bağımsız/Gözlenen [I>2σ(I)]Yansıma Say.	2683/2171	2683/2171
Çizgisel Soğurma Katsayısı (mm⁻¹)	0.250	0.12
İndeks aralığı	-7 ≤ h ≤ 8, -29 ≤ k ≤ 29, -10 ≤ l ≤ 10	-4 ≤ h ≤ 5, -8 ≤ k ≤ 9, -15 ≤ l ≤ 15
Veri toplama aralığı (°)	1.9 ≤ θ ≤ 29.4	3.3 ≤ θ ≤ 31.5
T_{min}; T_{mak}.	0.941; 0.968	0.947; 1.000
R_{int}	0.038	0.014
Veri/ Sınırlama/ Parametre	2683/0/147	2228/3/147
S	1.041	1.139
R; R_w	0.0516; 0.1250	0.0657; 0.1371
$\Delta\rho_{max}$; $\Delta\rho_{min}$ (e Å⁻³)	0.226; -0.214	0.258; -0.286

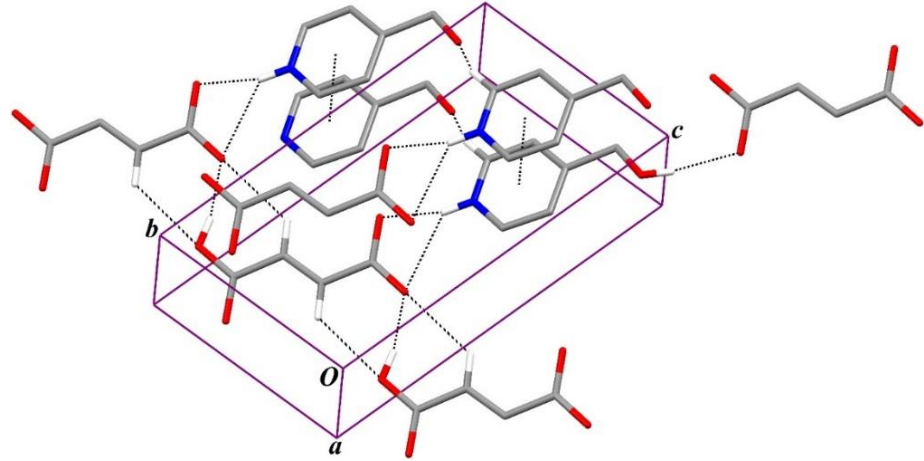
Çizelge 4.2. I (II) molekülünün deneysel ve teorik bazı geometrik parametreleri

Parametre	X-ışını kırınımı		DFT
	(I)	(II)	
Bağ uzunlukları (Å)			
O1–C1	1.2090(15)	1.224(5)	1.203
O2–C1	1.3091(15)	1.298(4)	1.370
O3–C4	1.2482(15)	1.257(5)	1.269
O4–C4	1.2499(16)	1.234(5)	1.252
O5–C5	1.3902(19)	1.399(5)	1.402
N1–C8	1.3315(18)	1.305(6)	1.349
N1–C9	1.3330(18)	1.333(6)	1.351
C2–C3	1.3015(19)	1.303(4)	1.335
Bağ açıları (°)			
O1–C1–O2	123.82(12)	120.5 (3)	119.32
O1–C1–C2	124.39(12)	122.2 (3)	125.87
O2–C1–C2	111.78(11)	117.2 (3)	114.81
O3–C4–O4	123.03(12)	123.2 (3)	126.72
O3–C4–C3	118.48(11)	117.2 (4)	114.78
O4–C4–C3	118.49(11)	119.6 (4)	118.50
O5–C5–C6	110.36(12)	110.2 (3)	112.09
C8–N1–C9	121.52(12)	121.7 (4)	122.17
Torsiyon açıları (°)			
O1–C1–C2–C3	–14.9(2)	4.5(5)	0.45
O2–C1–C2–C3	164.14(15)	–176.2(5)	–179.54
O3–C4–C3–C2	–163.60(15)	170.2(4)	–178.90
O4–C4–C3–C2	17.1(2)	–8.4(6)	0.69
O5–C5–C6–C7	–173.20(14)	172.3(4)	–146.79
O5–C5–C6–C10	5.5(2)	–8.1(5)	33.53
C1–C2–C3–C4	–178.28(13)	–178.4(4)	179.71

Polimorfların asimetrik birimi bir 4-hidroksimetil piridinyum kationu ile fumarat anyonundan oluşmaktadır. Kristal yapı analizi bu bileşenlerin 1:1'lik oranda bir tuz olarak kristalleştiğini ve tekli proton transferinin de karboksilik asitten piridin 4-metanolün azot atomunda gerçekleşmektedir. Hidrojen fumarat iyonunun protonlanmış C1 ucundaki C—OH ve C—O bağ uzunlukları arasında net bir ayrım vardır, fakat karboksilat C4 ucunda bu ayrım yoktur. Protonlanmış karboksil grubu için beklenildiği gibi 1.2090(15) Å [1.224(5) Å] uzunluğa sahip C1—O1 bağı, 1.3091(15) Å [1.298(4) Å] uzunluğa sahip C1—O2 bağından çok daha kısadır. Öte yandan, fumarat anyonundaki C4—O3 ve C4—O4 sırasıyla 1.2482(15) Å ve 1.2499(16) Å [1.257(5) Å ve 1.234(5) Å]'lük bağ uzunluklarına sahiptir. Bu bağ uzunlukları birbirine yakın değerlerdedir. Bu bağların teorik değerleri sırasıyla 1.269 ve 1.252 Å'dur (Li ve Mak, 1997). Tüm bağ uzunlukları ve açıları normal değerler aralığında bulunmaktadır (Allen vd, 1987). Piridinyum halkası düzlemi ile ortalama fumarat anyonu düzlemi arasındaki dihedral açı 10.55(6)° [24.05(18)°] dir (Selyani ve Dinçer, 2018).



Şekil 4.2. (I) molekülünün kristal yapısı. Kesikli çizgiler O—H...O, N—H...O, C—H...O ve $\pi \cdots \pi$ etkileşimlerini gösterir. Basitlik için etkileşimlerde aktif olarak içerilmeyen hidrojen atomları ihmal edilmiştir

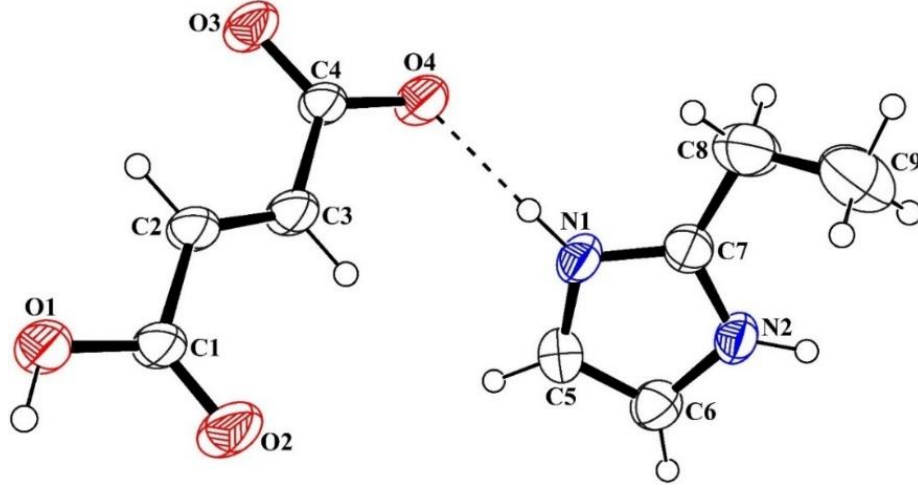


Şekil 4.3. (II) molekülünün kristal yapısı. Kesikli çizgiler O—H···O, N—H···O, C—H···O ve π···π etkileşimlerini gösterir. Basitlik için etkileşimlerde aktif olarak içerilmeyen hidrojen atomları ihmal edilmiştir

Çizelge 4.3. I (II) moleküllerinin hidrojen bağı ve moleküller arası etkileşme geometrileri (Simetri kodları: ⁱ $-x+2, y+1/2, -z+1/2$; ⁱⁱ $x-1, -y+1/2, z+1/2$; ⁱⁱⁱ $-x+1, -y+1, -z+1$; ^v $-x+3, -y+1, -z$; ^v $x-1, y-1, z+1$; ^{vi} $x, y+1, z$; ^{vii} $x+1, y+1, z$; ^{viii} $x, y-1, z$.)

D—H···A	D—H (Å)	H···A (Å)	D···A (Å)	D—H···A (°)
(I)				
O5—H5···O1 ⁱ	0.82	1.95	2.7701(15)	178
O2—H2···O3 ⁱⁱ	0.82	1.71	2.5308(14)	177
N1—H1···O4	0.86	1.79	2.6501(14)	175
C8—H8···O4 ⁱⁱⁱ	0.93	2.53	3.3836(17)	154
C10—H10···O5 ^{iv}	0.93	2.49	3.290(2)	144
N1—H1···O3	0.86	2.50	3.0898(16)	126
C9—H9···O3	0.93	2.56	3.1341(17)	120
(II)				
O5—H5···O1 ^v	0.82	1.97	2.768(4)	165
O2—H2A···O3 ^{vi}	0.82	1.67	2.473(4)	165
N1—H1···O4	0.86	1.88	2.716(4)	163
C8—H8···O5 ^{vii}	0.93	2.39	3.201(6)	146
N1—H1···O3	0.86	2.42	3.094(5)	136
C2—H2···O3 ^{vi}	0.93	2.57	3.207(5)	126
C3—H3···O2 ^{viii}	0.93	2.59	3.215(5)	125

Moleküler yapıları Şekil 4.4'te görülen (III) molekülünün verileri, veri toplama ve arıtım bilgileri Çizelge 4.4'te, moleküllere ait seçilmiş bazı bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları ise, teorik verilerle karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.5'te verilmiştir.



Şekil 4.4. (III) molekülünün %40 olasılıkla çizilmiş *ORTEP-3* çizimi (Kesikli çizgiler hidrojen bağlarını temsil etmektedir.)

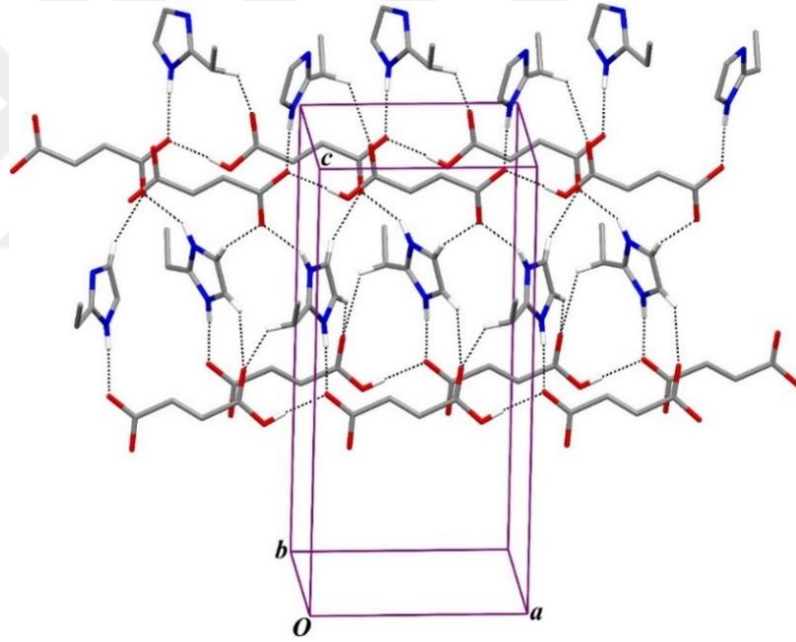
Çizelge 4.4. (III) molekülünün kristal parametreleri ile veri toplama ve arıtım bilgileri

(III)	
Kimyasal Formül	C ₄ H ₃ O ₄ ·C ₅ H ₉ N ₂
Formül Ağırlığı (a.k.b.)	212.21
Kristal Boyutları (mm)	0.41; 0.34; 0.13
X-ışını ve Dalga Boyu (Å)	MoK α ; 0,71073
Veri Toplama Sıcaklığı (°K)	296
Kristal Sistemi	Ortorombik
Uzay Grubu	<i>Pna</i> 2 ₁
a; b; c (Å)	8.0428(7); 7.5244(12); 17.3328(15)
α; β; γ (°)	90; 90; 90
Birim Hücre Hacmi (Å³)	1048.9(2)
Birim Hücredeki Molekül Sayısı	4
Hesaplanan Yoğunluk (g cm⁻³)	1.344
F₀₀₀	448
Ölçülen Yansımaya Sayısı	13298
Bağımsız/Gözlenen [I>2σ(I)]Yansımaya Say.	2473/2082
Çizgisel Soğurma Katsayısı (mm⁻¹)	0.11
İndeks aralığı	-10 ≤ h ≤ 10, -9 ≤ k ≤ 9, -22 ≤ l ≤ 22
Veri toplama aralığı (°)	2.350 ≤ θ ≤ 27.837
T_{min}; T_{mak}.	0.959; 0.987
R_{int}	0.014
Veri/ Sınırlama/ Parametre	2473/1/137
S	1.052
R; R_w	0.0516; 0.1250
$\Delta\rho_{max}$; $\Delta\rho_{min}$ (e Å⁻³)	0.18; -0.14

Çizelge 4.5. (III) molekülünün deneysel ve teorik bazı geometrik parametreleri

Parametre	X-ışını kırınımı	DFT
Bağ uzunlukları (Å)		
O1–C1	1.298(4)	1.347
O2–C1	1.195(4)	1.237
O3–C4	1.232(4)	1.230
O4–C4	1.259(3)	1.270
N1–C5	1.363(4)	1.383
N1–C7	1.324(4)	1.338
N2–C6	1.375(4)	1.387
N2–C7	1.319(4)	1.346
C2–C3	1.283(4)	1.346
Bağ açıları (°)		
O1–C1–O2	123.9(3)	119.78
O1–C1–C2	112.7(3)	114.22
O2–C1–C2	123.3(3)	125.98
O3–C4–O4	124.7(2)	130.96
O3–C4–C3	119.3(3)	120.34
O4–C4–C3	116.0(2)	108.66
N1–C7–N2	107.6(2)	106.27
N1–C5–C6	107.5(2)	107.27
N1–C7–C8	125.5(3)	127.51
N2–C6–C5	106.5(2)	105.97
N2–C7–C8	126.9(3)	126.14
C5–N1–C7	109.1(2)	110.05
C6–N2–C7	109.2(2)	110.44
Torsiyon açıları (°)		
O1–C1–C2–C3	–174.7(3)	–160.68
O2–C1–C2–C3	6.6(5)	20.92
O3–C4–C3–C2	–6.5(4)	–51.99
O4–C4–C3–C2	172.9(3)	125.85
N1–C5–C6–N2	–0.5(3)	0.06
N1–C7–C8–C9	148.0(4)	–163.03
N2–C7–C8–C9	–30.9(5)	20.88
C1–C2–C3–C4	180.0(3)	–167.16

(III) molekülünün asimetrik birim bir 2-etilimidazol katyonu ve bir fumarat anyonu içermektedir. Kristal yapı, bileşenlerin, 1:1 oranında bir tuz olarak kristalize olduğunu ve karboksilik asitten 2-etilimidazol parçasının nitrojen atomuna tek bir proton aktarımının oluşturduğunu göstermektedir. 1.195(4) Å C1-O2 bağ mesafesi, 1.298(4) Å C1-O1 bağ mesafesinden çok daha kısadır o, bu nedenle bu grubun kristal yapıda protonlandığını düşündürmektedir. Hesaplama sonuçlarına göre, bu mesafeler sırasıyla 1.237 ve 1.347 Å olarak belirlenmiştir. Bununla birlikte, 1.230 ve 1.270 Å karşılık gelen teorik değerleri ile çakışan 1.232(4) ve 1.259(3) Å C4-O3 ve C4-O4 bağ mesafeleri, bu grubun deprotonlanmış formda bulunduğunu açık bir şekilde belirtmektedir. Fumarat anyonun geometrisi, literatüre sunulanlarla karşılaştırılabilir (Li ve Mak, 1997), tüm bağ uzunlukları ve açıları normal aralıklardadır (Allen vd, 1987). İmidazolyum halka düzlemi, fumarat anyonunun ortalama düzlemine 60.77(14)°'lık bir açıda eğimlidir (Selyani ve Dinçer, 2018).

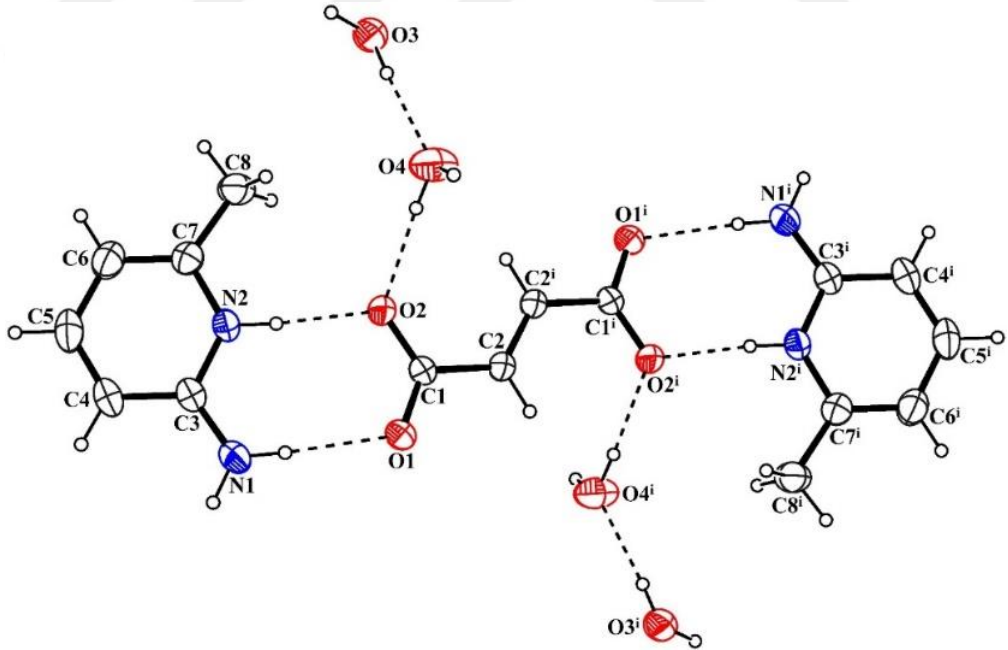


Şekil 4.5. (III) molekülünün kristal yapısı. Kesikli çizgiler O—H···O, N—H···O C—H···O bağlarını gösterir. Basitlik için etkileşmelerde aktif olarak içerilmeyen hidrojen atomları ihmal edilmiştir (Simetri kodları: ⁱx+1, y, z; ⁱⁱ-x+1/2, y+1/2, z+1/2; ⁱⁱⁱ-x, -y+1, z+1/2; ^{iv}x-1/2, -y+3/2, z; ^vx-1, y, z)

Çizelge 4.6. (III) moleküllerinin hidrojen bağı ve moleküller arası etkileşme geometrileri

D—H···A	D—H (Å)	H···A (Å)	D···A (Å)	D—H···A (°)
N1—H1···O4	0.86	1.84	2.695(3)	175
O1—H1A···O4 ⁱ	0.82	1.74	2.556(3)	173
C6—H6···O3 ⁱⁱ	0.93	2.42	3.321(4)	163
N2—H2A···O3 ⁱⁱⁱ	0.86	1.94	2.713(3)	149
C5—H5···O2 ^{iv}	0.93	2.36	3.156(4)	143
C8—H8A···O2 ^v	0.97	2.58	3.237(5)	125

Moleküler yapıları Şekil 4.6’da görülen (IV) molekülünün kristal verileri, veri toplama ve arıtım bilgileri Çizelge 4.7’de, moleküllere ait seçilmiş bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları ise, teorik verilerle karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.8’de verilmiştir.



Şekil 4.6. (IV) molekülünün %40 olasılıkla çizilmiş ORTEP-3 çizimi (Kesikli çizgiler hidrojen bağlarını temsil etmektedir. Simetri kodu: $i-x + 1, -y + 2, -z + 1$)

Çizelge 4.7. (IV) molekülünün kristal parametreleri ile veri toplama ve arıtım bilgileri

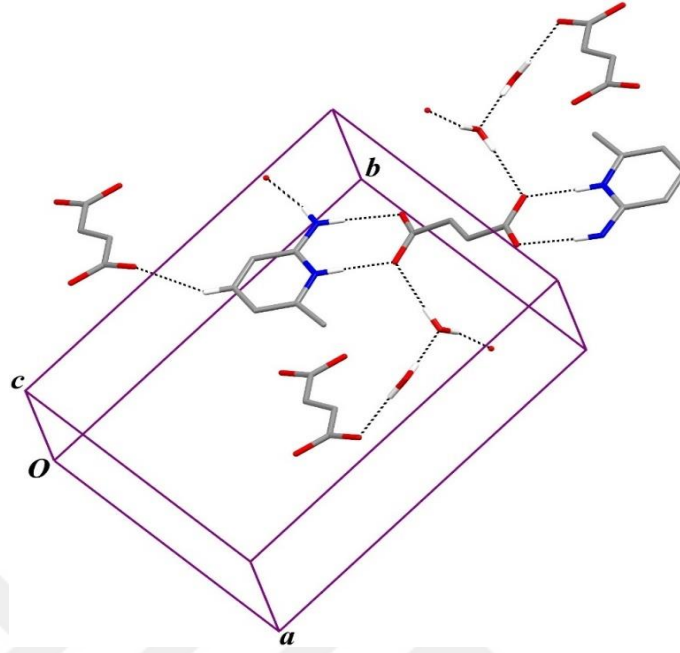
(IV)	
Kimyasal Formül	$C_4H_2O_4 \cdot 2(C_6H_9N_2) \cdot 4(H_2O)$
Formül Ağırlığı (a.k.b.)	404.42
Kristal Boyutları (mm)	0.30; 0.30; 0.30
X-ışını ve Dalga Boyu (Å)	MoK α ; 0.71073
Veri Toplama Sıcaklığı (°K)	296
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	$P2_1/c$
a; b; c (Å)	9.7260(4); 14.4355(6); 7.4679(4)
α; β; γ (°)	90; 96.691(4); 90
Birim Hücre Hacmi (Å³)	1041.35(8)
Birim Hücredeki Molekül Sayısı	2
Hesaplanan Yoğunluk (g cm⁻³)	1.290
F₀₀₀	432
Ölçülen Yansıma Sayısı	6542
Bağımsız/Gözlenen [$I > 2\sigma(I)$] Yansıma Say.	3391/2422
Çizgisel Soğurma Katsayısı (mm⁻¹)	0.104
İndeks aralığı	$-10 \leq h \leq 14, -21 \leq k \leq 21, -9 \leq l \leq 11$
Veri toplama aralığı (°)	$3.5 \leq \theta \leq 32.3$
T_{min}; T_{mak}.	0.769; 1.000
R_{int}	0.020
Veri/ Sınırlama/ Parametre	3391/0/144
S	1.062
R; R_{ω}	0.0516; 0.1250
$\Delta\rho_{max}$; $\Delta\rho_{min}$ (e Å⁻³)	0.18; -0.27

Çizelge 4.8. (IV) molekülünün deneysel ve teorik bazı geometrik parametreler

Parametre	X-ışını kırınımı	DFT
Bağ uzunlukları (Å)		
O1—C1	1.2543(15)	1.252
O2—C1	1.2620(15)	1.280
N1—C3	1.3220(18)	1.338
N2—C3	1.3506(17)	1.363
N2—C7	1.3659(17)	1.362
C2—C2 ⁱ	1.317(2)	1.335
Bağ açıları (°)		
O1—C1—O2	124.28(11)	124.76
O1—C1—C2	117.21(11)	116.75
O2—C1—C2	118.52(11)	118.49
N1—C3—N2	119.02(11)	118.04
N1—C3—C4	123.40(13)	123.97
C3—N2—C7	124.24(11)	123.69
N2—C7—C6	118.41(14)	119.03
N2—C7—C8	116.05(12)	117.19
Torsiyon açıları (°)		
O1—C1—C2—C2 ⁱ	-174.60(17)	158.80
O2—C1—C2—C2 ⁱ	5.1(2)	-20.34
N1—C3—N2—C7	179.74(12)	179.32
C3—N2—C7—C8	-179.24(12)	178.91
C1—C2—C2 ⁱ —C1 ⁱ	180.00	180.00

(IV) molekülününasimetrik biriminde, bir fumarat anyonun yarım molekülü ve iki su molekülü olmak üzere bir 2-amino-6-metilpiridin-1-ium katyonu vardır. Fumarat anyonu, bir inversiyon merkezinde yer alan C=C çift bağının orta noktası ile sentrosimetriktir. Bu yapı, karboksilik asitten 2-amino-6-metilpiridin parçasının piridin azot atomuna doğru meydana gelen çift proton transferi ile 2:1 oranında bir tuza karşılık gelmektedir. C-O bağ uzunlukları [C1-O1=1.2543(15) Å ve C1-O2=1.2620(15) Å], karboksil gruplarının asidik protonlarını koruduğu görülmektedir. Fumarat dianyonun geometrisi, literatürde sunulmuş olanla karşılaştırılabilir (Li ve Mak, 1997) ve tüm bağ uzunlukları ve açıları normal

aralıktadır (Allen vd, 1987). Fumarat anyonunun ortalama düzlemi 19.16(6)° bir dihedral açısı ile piridinyum halkasına bükülmektedir (Selyani ve Dinçer, 2018).



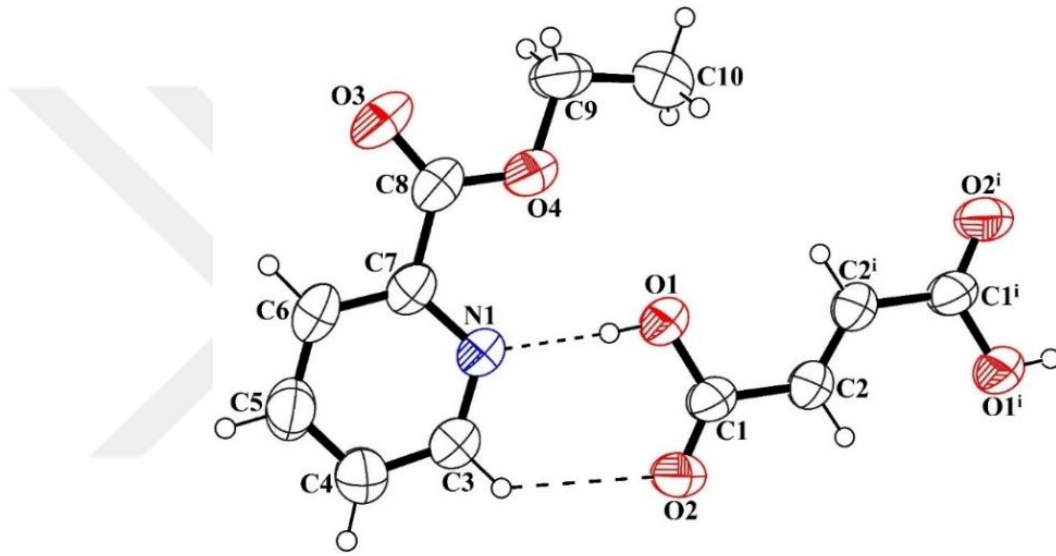
Şekil 4.7. (IV) molekülünün kristal yapısı. Kesikli çizgiler O—H···O, N—H···O ve C—H···O bağlarını gösterir. Basitlik için etkileşmelerde aktif olarak içerilmeyen hidrojen atomları ihmal edilmiştir

Çizelge 4.9. (IV) moleküllerinin hidrojen bağı ve moleküller arası etkileşme geometrileri (Simetri kodları: ⁱⁱ $-x+1, y-1/2, -z+1/2$; ⁱⁱⁱ $x-1, -y+3/2, z-1/2$; ^{iv} $x, -y+3/2, z-1/2$; ^v $-x, y-1/2, -z+1/2$)

D—H···A	D—H (Å)	H···A (Å)	D···A (Å)	D—H···A (°)
O4—H4A···O2	0.85(3)	2.02(3)	2.8725(18)	177(2)
N1—H1A···O1	0.86	2.00	2.8615(16)	176
O3—H3A···O1 ⁱⁱ	0.88(2)	1.93(2)	2.8010(15)	173.0(18)
N2—H2···O2	0.86	1.85	2.7020(14)	172
N1—H1B···O3 ⁱⁱⁱ	0.86	2.10	2.9565(16)	171
O3—H3B···O4	0.87(2)	1.91(2)	2.7722(18)	169(2)
O4—H4B···O3 ^{iv}	0.95(3)	1.95(3)	2.8826(19)	167(2)
C5—H5···O1 ^v	0.93	2.56	3.3106(19)	138

(IV) molekülündeki su H atomları bir diferans Fourier haritasına yerleştirilmiş ve U_{iso} parametreleri ile arıtılmıştır. OH, NH, NH₂, CH, CH₂ ve CH₃ atomlarının bağ uzunlukları sırasıyla için 0.82, 0.86, 0.93, 0.97 ve 0.96 Å'dur. H atomlarının yer değiştirme parametreleri, ana atomlarının $U_{iso}=1.2 U_{eq}$ (OH ve CH₃ için 1.5 U_{eq})'de sabitlenmiştir.

Moleküler yapıları Şekil 4.8'de görülen (V) molekülünün kristal verileri, veri toplama ve arıtım bilgileri Çizelge 4.10'da, moleküllere ait seçilmiş bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları ise, teorik verilerle karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.11'de verilmiştir.



Şekil 4.8. (V) molekülünün %40 olasılıkla çizilmiş ORTEP-3 çizimi (Kesikli çizgiler hidrojen bağlarını temsil etmektedir. Simetri kodu: $1-x + 2, -y, -z$)

(V) molekülünün yapısı, bir etil 2-pikolinat molekülü ve C=C çift bağının orta noktasında inversion merkezi ile sentrosimetrik olan bir fumarik asit molekülünden oluşur. X-ışını çalışması, karboksilik asit grubundan etil 2-pikolinatın nitrojen atomuna proton transferinin meydana geldiğini ve dolayısıyla bileşiğin ko-kristal olduğunu göstermez. C1-O1 ve C1-O2 bağ uzunluklarının [1308(3) ve 1.191(3) Å] eşitsizliği, tek-iyonize formda mevcut dikarboksilik asit molekülünün bir göstergesidir. Teorik yapıdaki bu uzunlukların karşılık gelen değerleri sırasıyla 1.328 ve 1.217 Å'dur. Fumarik asidin geometrisi, literatürde sunulmuş olanla karıştırılabilir (Brown, 1966), tüm bağ uzunlukları ve açıları normal aralıklardadır (Allen vd, 1987). Fumarik asit molekülü, merkezi C-C bağı hakkında bir trans konfigürasyonuna

sahiptir ve ortalama düzlemi, etil-2-pikolinilin piridin halkası ile 8.35(14)° 'lik bir dihedral açı yapmadır (Selyani ve Dinçer, 2018).

Çizelge 4.10. (V) molekülünün kristal parametreleri ile veri toplama ve arıtım bilgileri

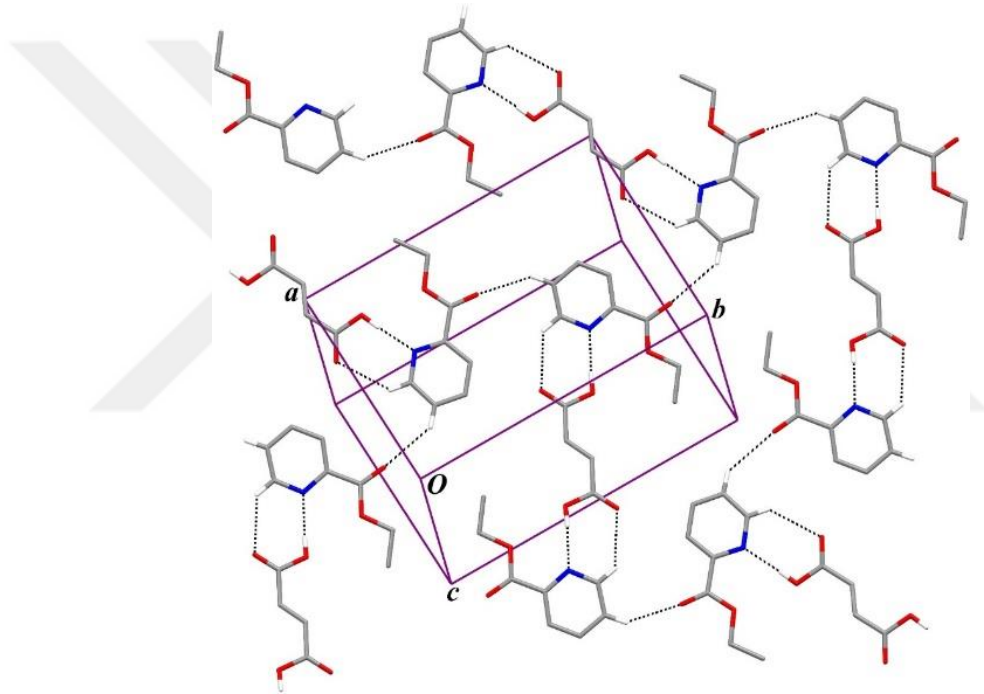
	(V)
Kimyasal Formül	C ₈ H ₉ NO ₂ ·0.5(C ₄ H ₄ O ₄)
Formül Ağırlığı (a.k.b.)	209.20
Kristal Boyutları (mm)	0.670; 0.620 ; 0.440
X-ışını ve Dalga Boyu (Å)	MoK α ; 0.71073
Veri Toplama Sıcaklığı (°K)	296
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
a; b; c (Å)	9.4090(16); 13.9343(15); 8.2977(16)
α; β; γ (°)	90; 103.633(15); 90
Birim Hücre Hacmi (Å³)	1057.2(3)
Birim Hücredeki Molekül Sayısı	4
Hesaplanan Yoğunluk (g cm⁻³)	1.314
F₀₀₀	440
Ölçülen Yansıma Sayısı	4959
Bağımsız/Gözlenen [I>2σ(I)]Yansıma Say.	1847/656
Çizgisel Soğurma Katsayısı (mm⁻¹)	0.103
İndeks aralığı	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -8 ≤ <i>l</i> ≤ 9
Veri toplam1a aralığı (°)	2.227 ≤ θ ≤ 25.026
T_{min};T_{mak}.	0.944; 0.969
R_{int}	0.098
Veri/ Sınırlama/ Parametre	1847/0/137
S	0.877
R; R_{ω}	0.0516; 0.1250
$\Delta\rho_{max}$; $\Delta\rho_{min}$ (e Å⁻³)	0.143;-0.15

Çizelge 4.11. (V) molekülünün deneysel ve teorik bazı geometrik parametreler
(Simetrikodu: $1-x+2, -y, -z$)

Parametre	X-ışını kırınımı	DFT
Bağ uzunlukları (Å)		
O1–C1	1.308(3)	1.328
O2–C1	1.191(3)	1.217
O3–C8	1.195(3)	1.211
O4–C8	1.326(3)	1.334
O4–C9	1.442(3)	1.454
N1–C3	1.328(3)	1.338
N1–C7	1.339(3)	1.342
C2–C2 ⁱ	1.293(5)	1.336
Bağ açıları (°)		
O1–C1–O2	123.8(3)	124.94
O1–C1–C2	113.6(3)	113.98
O2–C1–C2	122.6(3)	121.08
O3–C8–O4	123.4(3)	124.55
O3–C8–C7	124.1(3)	122.58
C8–O4–C9	116.2(2)	116.38
O4–C9–C10	107.5(2)	107.74
C3–N1–C7	116.0(2)	118.28
Torsiyon açıları (°)		
O1–C1–C2–C2 ⁱ	9.5 (6)	–0.06
O2–C1–C2–C2 ⁱ	–168.1 (5)	179.94
O3–C8–C7–N1	179.3 (3)	179.85
O3–C8–O4–C9	–1.1 (5)	–0.01
O3–C8–C7–C6	–1.2 (5)	–0.15
O4–C8–C7–N1	0.5 (4)	–0.16
O4–C8–C7–C6	180.0 (3)	179.84
C7–C8–O4–C9	177.8 (3)	180.00
C8–O4–C9–C10	–178.2 (3)	179.88
C1–C2–C2 ⁱ –C1 ⁱ	180.00	–179.98

Çizelge 4.12. (V) moleküllerinin hidrojen bağı ve moleküller arası etkileşme geometrileri (Simetri kodu: $^i-x+1, y-1/2, z+1/2$)

D—H···A	D—H (Å)	H···A (Å)	D···A (Å)	D—H···A (°)
O1—H1···N1	0.82	1.88	2.703(3)	176
C4—H4···O3 ⁱⁱ	0.93	2.60	3.374(4)	142
C3—H3···O2	0.93	2.54	3.240(4)	132

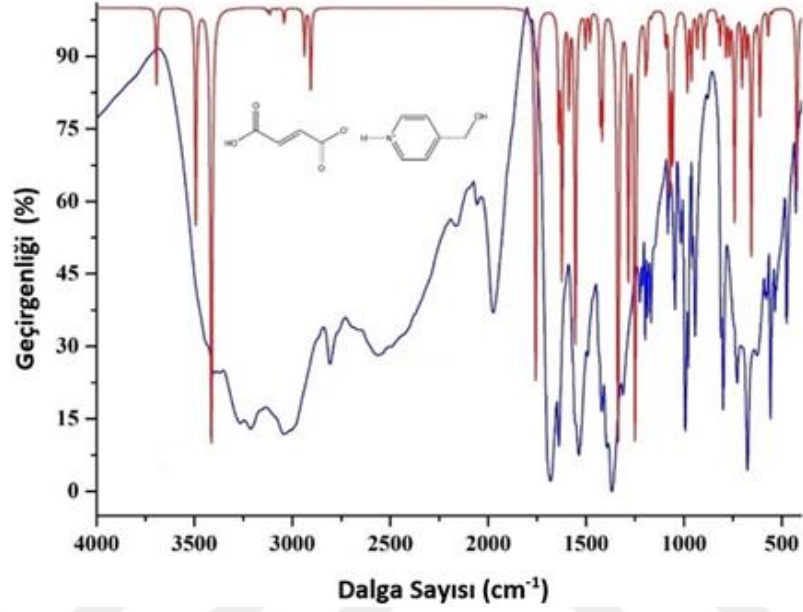


Şekil 4.9. (V) molekülünün kristal yapısı. Kesikli çizgiler O—H···N ve C—H···O bağlarını gösterir. Basitlik için etkileşmelerde aktif olarak içerilmeyen hidrojen atomları ihmal edilmiştir

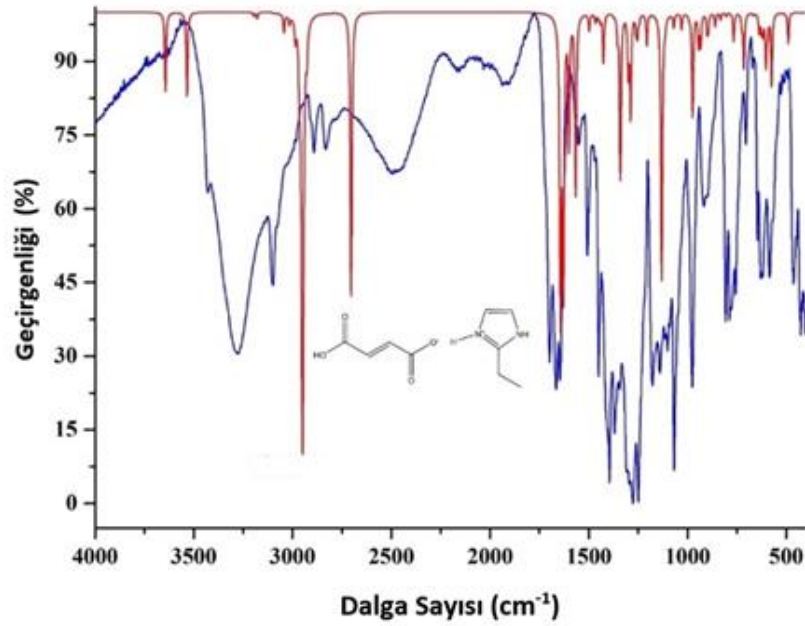
İncelediğimiz moleküllerin, moleküler yapılarında, moleküller arası etkileşimler gözlemlenmez. Kristal yapılarında, bileşenlerinde, üç boyutlu bir ağ oluşturmak için O—H···O, N—H···N ve C—H···O etkileşimleriyle birbirine bağlanmıştır. Polimorf I (II) moleküllerinin kristal yapısı piridinyum halkaları arasındaki $\pi \cdots \pi$ etkileşimleriyle dengelenmiştir (Selyani ve Dinçer, 2018).

4.2 IR Çalışmaları

I (II), (III), (IV) ve (V) moleküllerinin gözlemlenen ve hesaplanan frekanslarının bazıları Çizelge 4.9 ve FT-IR spektrumları ise Şekil 4.10-4.14 gösterilmiştir. Titreşim bantları atamaları GaussView moleküler görselleştirme programı kullanılarak yapılmıştır.



Şekil 4.10. I (II) molekülüne ait teorik (kırmızı) ve deneysel (mavi) FT-IR spektrumları



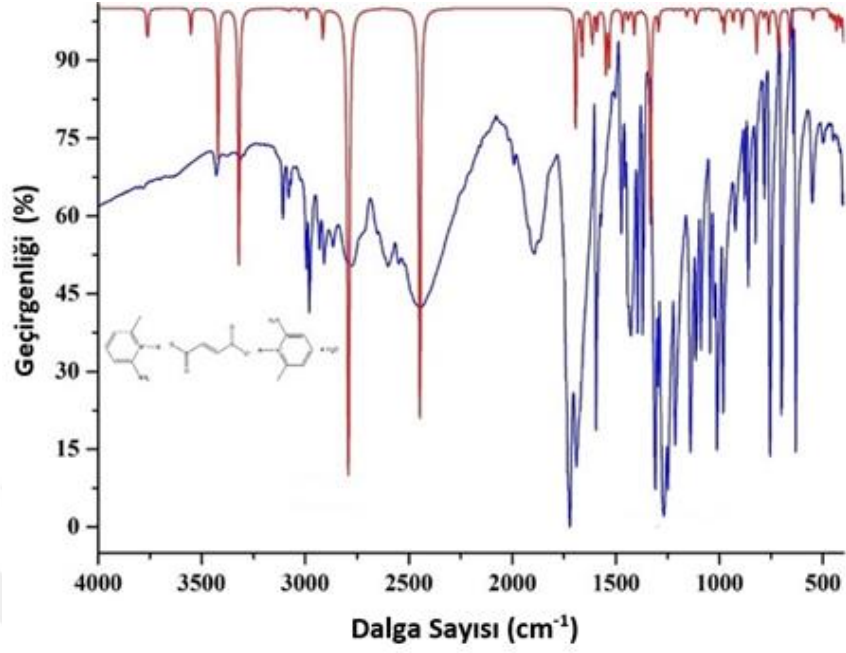
Şekil 4.11. (III) molekülüne ait teorik (kırmızı) ve deneysel (mavi) FT-IR spektrumları

Çizelge 4.13. I (II), (III), (IV) ve (V) moleküllerinin deneysel ve teorik titreşim frekansları

Titreşim Türü	I (II)		(III)		(IV)		(V)	
	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik
ν (N–H ₂)	-	-	-	-	3627	3552	-	-
ν (O–H ₂)	-	-	-	-	3429	3421	-	-
ν (N–H)	3447	3493	-	-	-	-	-	-
ν (O–H)	3403	3413	3434	3644	-	-	3429	3650
ν (O–H)	-	-	-	-	-	-	2415	2985
ν (N–H)	1976	-	1923	-	1897	-	-	-
ν (C=O)	1681	1758	1664	1643	-	-	1721	1695
ν (C=C)	1637	1623	1554	1566	1690	1643	1568	1579
ν C=O)	-	-	-	-	1568	1532	-	-
ν (C–O)	1079	1072	1137	1131	-	-	1286	1253

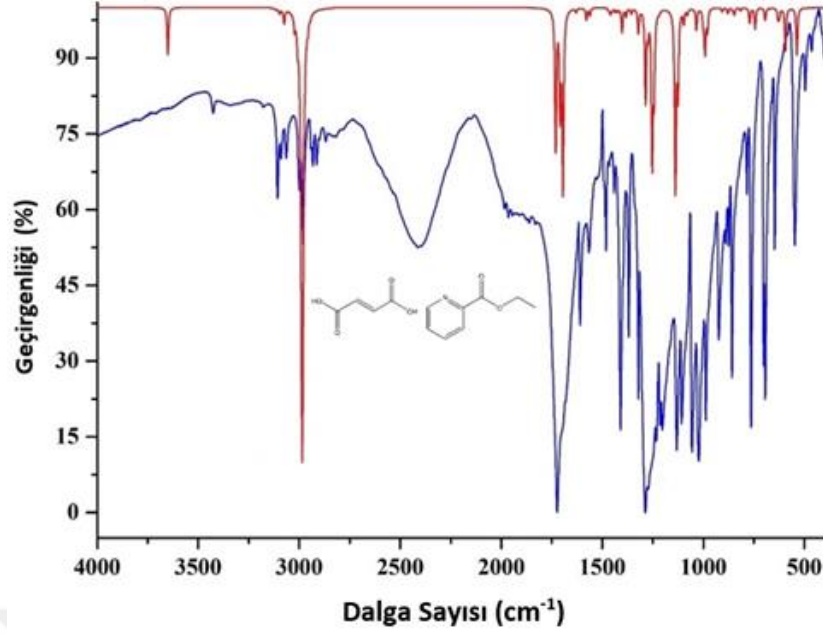
Moleküllerin kızıl-altı spektrumları, element analizi ile belirlenen ve X-ışını analizi ile elde edilen verilere uyum sağlamaktadır. 3700-3300 cm⁻¹'deki çok güçlü ve geniş özellikler O–H veya N–H gerilme frekanslarından kaynaklanmaktadır (Jin vd, 2012). Genel olarak, N–H···O hidrojen bağı germe titreşimleri 1900 cm⁻¹'de (Kanagathara, 2018) meydana gelirken, 2450 cm⁻¹ yakınındaki uzanımları O–H···N hidrojen bağlarının göstergesidir (Aakeröy vd, 2010). (I) ve (II) molekülleri için 1976 cm⁻¹'de, (III) molekülü 1923 cm⁻¹'de ve (IV) molekülü ise 1879 cm⁻¹'de deneysel FT-IR bantları, N–H···O gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. (V) molekülünde 2415 cm⁻¹'de gözlemlenen bant, teorik olarak yüksek bir dalga boyunda 2985 cm⁻¹ de tesbit edilen O–H···N gerilme titreşimine bağlanır. Tuz ve ko-kristalin IR spektrumlarındaki ana karakteristik fark, C–O gerilmesinin pozisyonundan

kaynaklanmaktadır. Ko-kristaller, 1700 cm^{-1} civarında güçlü bir bant ve 1275 cm^{-1} civarında zayıf bir C—O gerilmesini göstermektedir. (Aakeröy vd, 2010).



Şekil 4.12. (IV) molekülüne ait teorik (kırmızı) ve deneysel (mavi) FT-IR spektrumları

I (II) molekülünün 1681 cm^{-1} , (III) molekülünün 1664 cm^{-1} , (IV) molekülünün ise 1568 cm^{-1} deneysel IR spektrumu verileri incelendiğinde değerinde hesaplanan C=O gerilme titreşim bandları sırasıyla 1758 cm^{-1} , 1643 cm^{-1} ve 1532 cm^{-1} değerinde gözlenmiştir. (V) molekülünün C=O IR spektrumlarında, yaklaşık 1721 cm^{-1} 'deki pik, asit molekülünün nötr formda olduğunu göstermektedir. N—H₂ gerilme frekansı (IV) molekülü için deneysel 3627 cm^{-1} olup hesaplanmış değeri (3552 cm^{-1}) ile karşılaştırıldığında yaklaşık aynı değerdedir. Aromatik C=C gerilme titreşimleri genellikle $1645\text{-}1430\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde meydana gelmektedir (Silverstein vd, 2014). (I) ve (II) molekülleri için 1637 cm^{-1} , (III) molekülünde 1554 cm^{-1} , (IV) molekülünde 1690 cm^{-1} , (V) molekülünde ise 1568 cm^{-1} C=C gerilme titreşimleri görülmektedir (Selyani ve Dinçer, 2018).

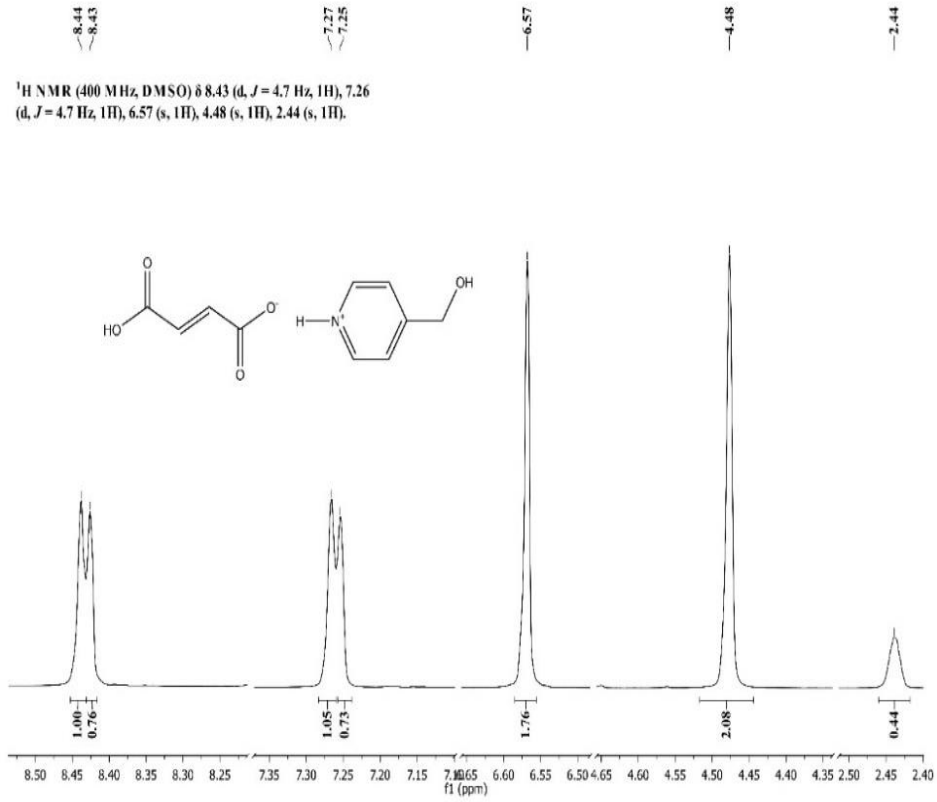


Şekil 4.13. (V) molekülüne ait teorik (kırmızı) ve deneysel (mavi) FT-IR spektrumları

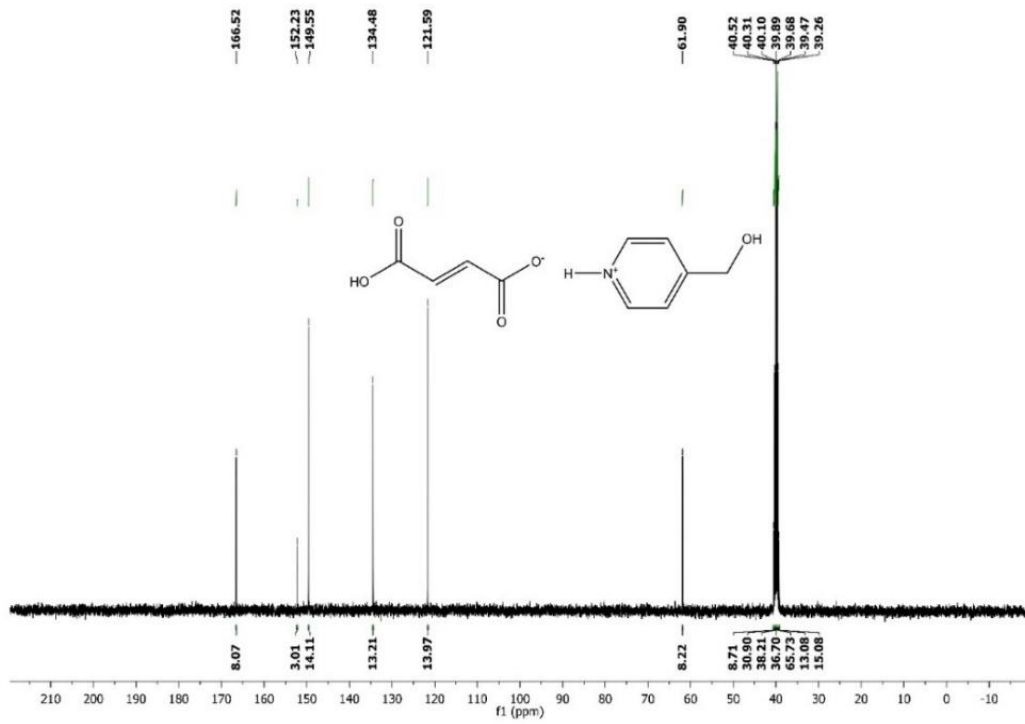
4.3. ^1H ve ^{13}C -NMR Çalışmaları

I (II), (III), (IV) ve (V) moleküllerinin karakterizasyonu için aynı zamanda ^1H ve ^{13}C -NMR spektroskopisi kullanılmıştır. Bileşiklerin ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları Şekil 4.14-4.21 de sunulmuştur. Deneysel ve teorik kimyasal kayma değerleri ise Çizelge 4.14-4.17 de listelenmiştir. Birden fazla hidrojen atomu içeren OH_2 , NH_2 , CH_2 ve CH_3 gibi grupların her bir hidrojen atomuna deneysel ^1H kimyasal kayma değeri atfedilemediği için bu gruplara karşılık gelen teorik değerler ortalama olarak verilmiştir.

Bileşiklerde, fumarik asit/fumarat moleküllerinin olefinik protonları yaklaşık 6.57-6.64 ppm civarında singlet şeklinde sinyaller verirken teorik olarak 6.13-7.96 ppm aralığında gözlenmektedir. Öte yandan, olefinik karbonlar deneysel spektrumda 134.42-135.45 ppm civarında gözlenirken teorik spektrumda 117.23-167.45 ppm aralığında görünmektedirler. İlave olarak, karboksil/karboksilat karbonları yaklaşık olarak 166.52-168.92 ppm bölgesinde izlenmiştir. Bu sinyaller teorik spektrumda 173.13-184.29 ppm bölgesinde tespit edilmiştir. Bu sonuçlar, tüm bileşiklerin çözelti ortamında simetrik olduğunu göstermektedir (Selyani ve Dinçer, 2018).



Şekil 4.14. I (II) molekülünün ^1H -NMR spekturmu



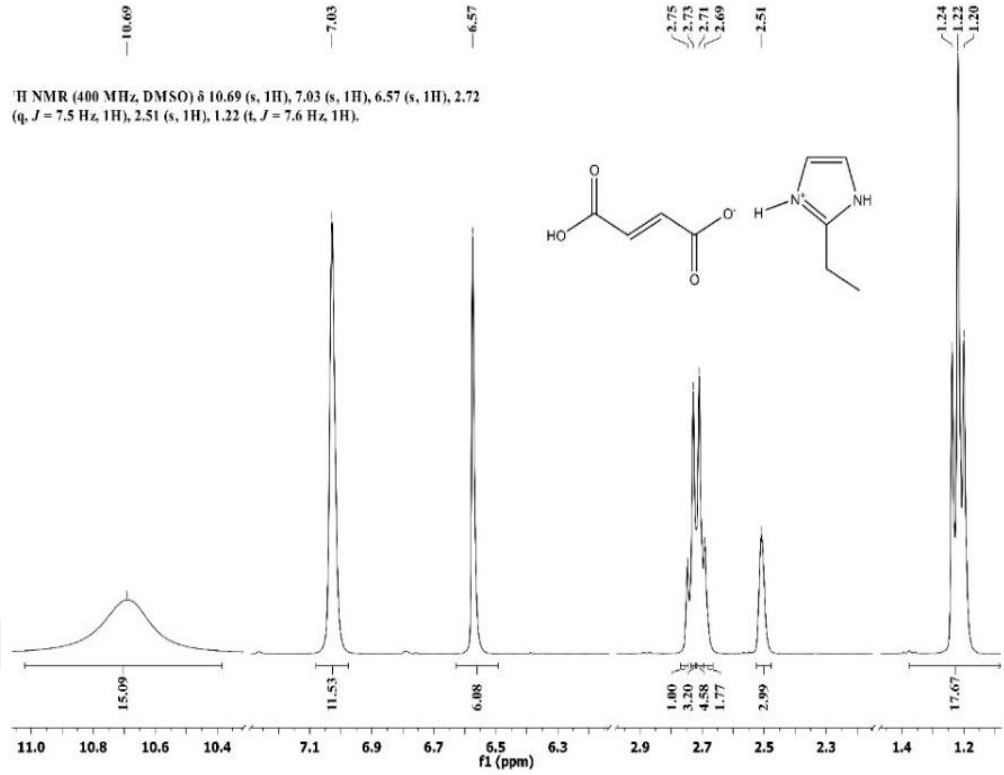
Şekil 4.15. I (II) molekülünün ^{13}C -NMR spekturmu

Çizelge 4.14. I (II) molekülünün deneysel ve teorik ^1H ve ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri δ (ppm)

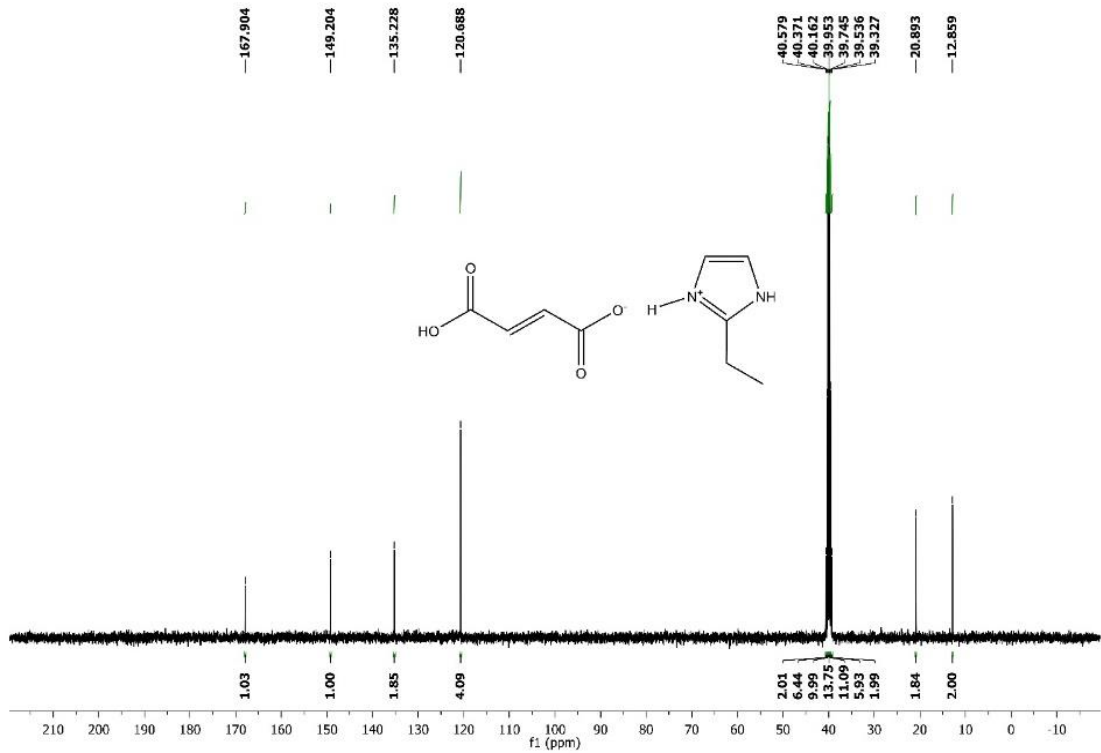
Atom	Deneysel	Teorik	Atom	Deneysel	Teorik
H1N	-	10.21	C1	166.52	174.92
H2	6.57	6.38	C2	134.48	130.89
H2O	-	6.47	C3	134.48	159.60
H3	6.57	6.84	C4	166.52	175.70
H5O	-	5.52	C5	61.90	70.84
H5	4.48	5.03	C6	152.23	184.53
H7	7.27	7.73	C7	121.59	131.80
H8	8.43	8.27	C8	149.55	148.46
H9	8.43	8.36	C9	149.55	148.46
H10	7.27	8.36	C10	121.59	130.62

I (II) molekülünde 4.48 ppm'de, (III) molekülünde 2.71 ppm'de ve (V) molekülünde 4.34 ppm'de gözlenen sinyaller metilen protonlarına atfedilebilir. Bu sinyaller teorik olarak sırasıyla 5.03, 5.09 ve 4.46 ppm'de hesaplanmıştır. Deneysel olarak 1.22-2.28 ppm bölgesinde rezonansa gelen metil gruplarına ait protonlar teorik spektrumlarında 1.42-3.06 ppm bölgesinde bulunmuştur. Piridin karbon atomlarına bağlı protonlar 6.41-8.79 ppm bölgesinde gözlenirken teorik olarak 6.59-9.95 ppm aralığında izlenmektedirler.

Metilen ve metil gruplarına ait karbon pikleri deneysel olarak sırasıyla 62.01 ve 12.86-22.16 ppm aralığında izlenirken, bu gruplara karşılık gelen teorik kimyasal kayma değerleri sırasıyla 24.99-70.84 ve 9.97-21.95 ppm aralığındadır. I (II) molekülünde 121.59-152.23 ppm aralığında, (IV) molekülünde 107.20-158.37 ppm aralığında ve (V) molekülünde 122.92-151.15 ppm aralığında gözlenen sinyaller piridin karbonlarına atfedilirken teorik olarak sırasıyla 130.62-184.53, 114.70-163.54 ve 133.70-156.84 ppm aralığında hesaplanmışlardır (Selyani ve Dinçer, 2018).



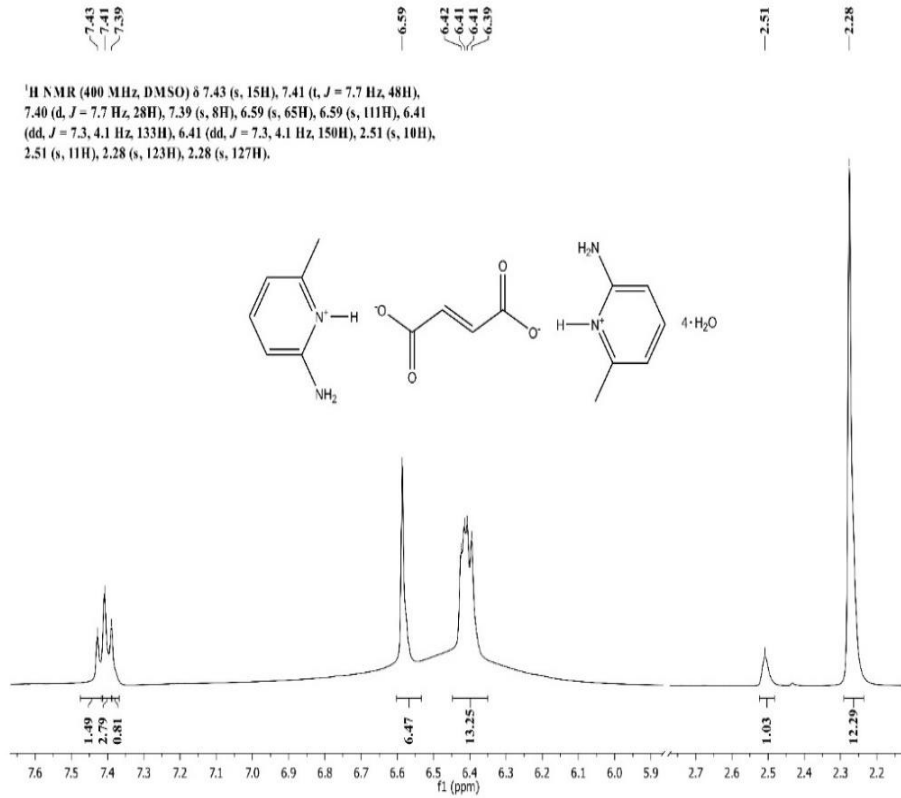
Şekil 4.16. (III) molekülünün ¹H-NMR spektrumu



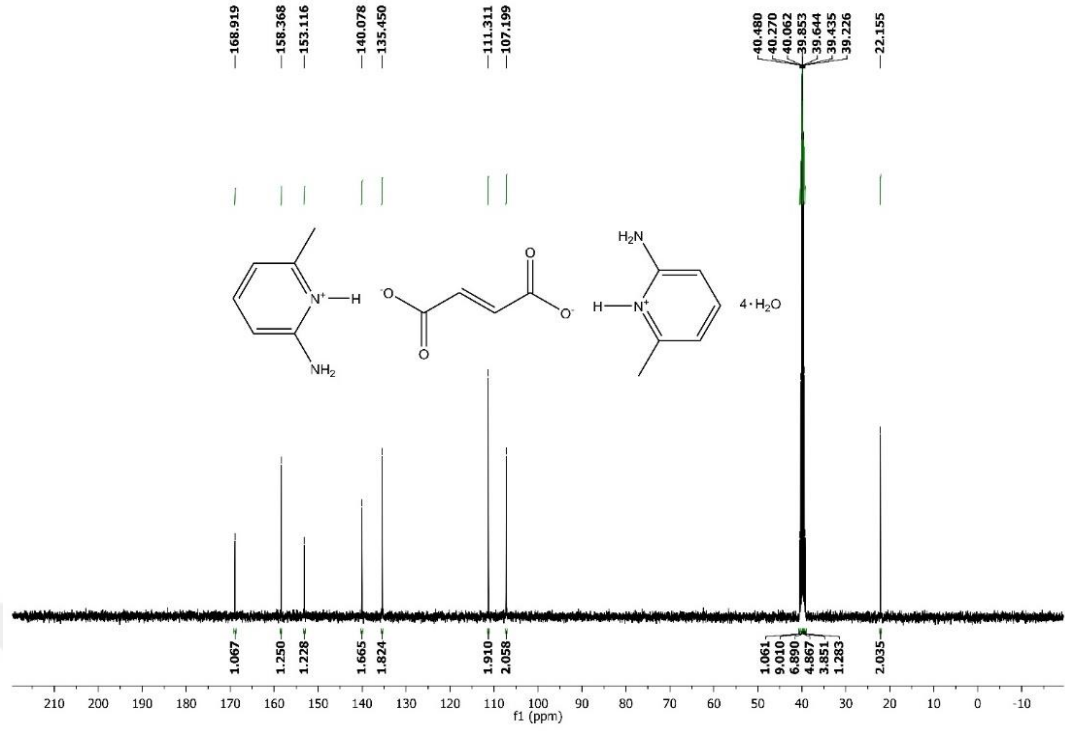
Şekil 4.17. (III) molekülünün ¹³C-NMR spektrumu

Çizelge 4.15. (III) molekülünün deneysel ve teorik ^1H ve ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri δ (ppm)

Atom	Deneysel	Teorik	Atom	Deneysel	Teorik
H1N	10.69	13.95	C1	167.90	183.86
H1O	10.69	6.75	C2	135.23	117.23
H2	6.57	6.13	C3	135.23	167.45
H2N	-	9.01	C4	167.90	173.13
H3	6.57	7.96	C5	120.69	126.57
H5	7.03	7.11	C6	120.69	125.17
H6	7.03	7.27	C7	149.20	161.63
H8	2.71	5.09	C8	20.89	24.99
H9	1.22	1.42	C9	12.86	9.97



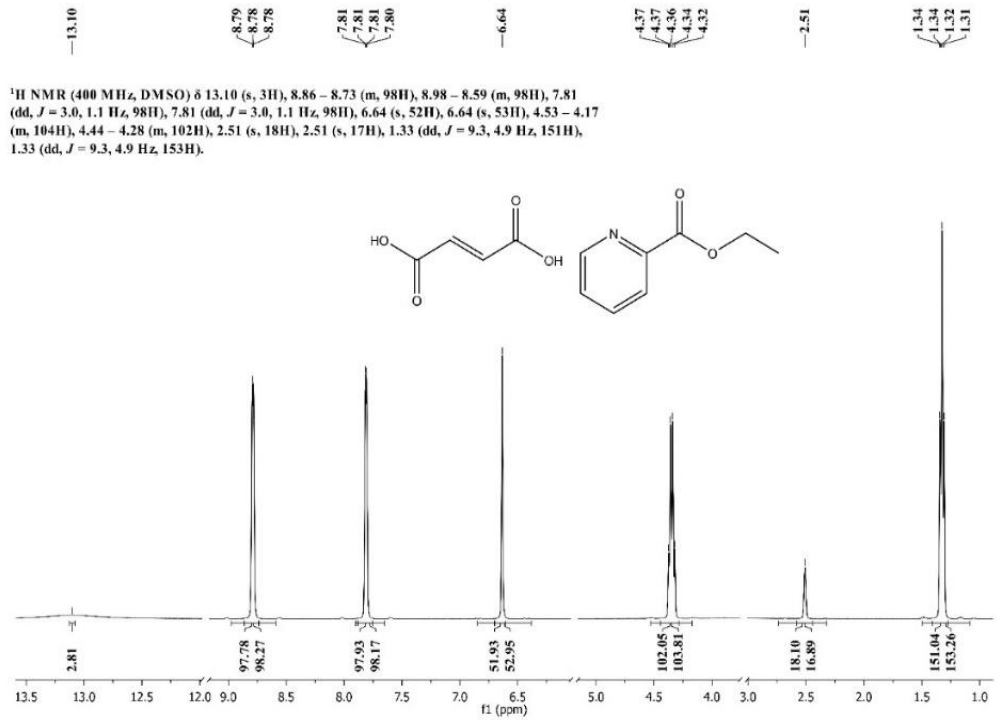
Şekil 4.18. (IV) molekülünün ^1H -NMR spektrumu



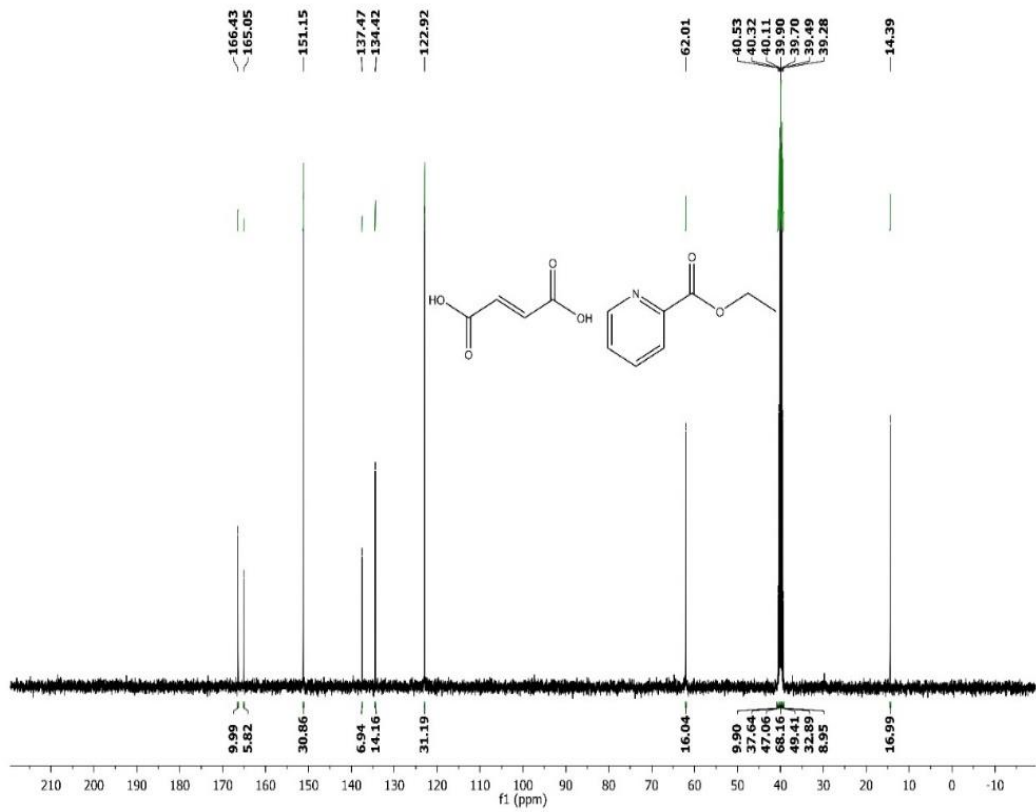
Şekil 4.19. (IV) molekülünün ^{13}C -NMR spektrumu

Çizelge 4.16. (IV) molekülünün deneysel ve teorik ^1H ve ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri δ (ppm)

Atom	Deneysel	Teorik	Atom	Deneysel	Teorik
H1N	-	9.03	C1	168.92	184.29
H2N	-	17.75	C2	135.45	145.70
H2	6.59	6.78	C3	158.37	163.54
H3O	-	3.27	C4	107.20	114.70
H4	6.41	6.5	C5	140.09	150.62
H4O	-	4.07	C6	111.31	117.10
H5	7.41	7.71	C7	153.12	162.06
H6	6.41	6.59	C8	22.16	21.95
H8	2.28	3.06			



Şekil 4.20. (V) molekülünün ^1H -NMR spektrumu



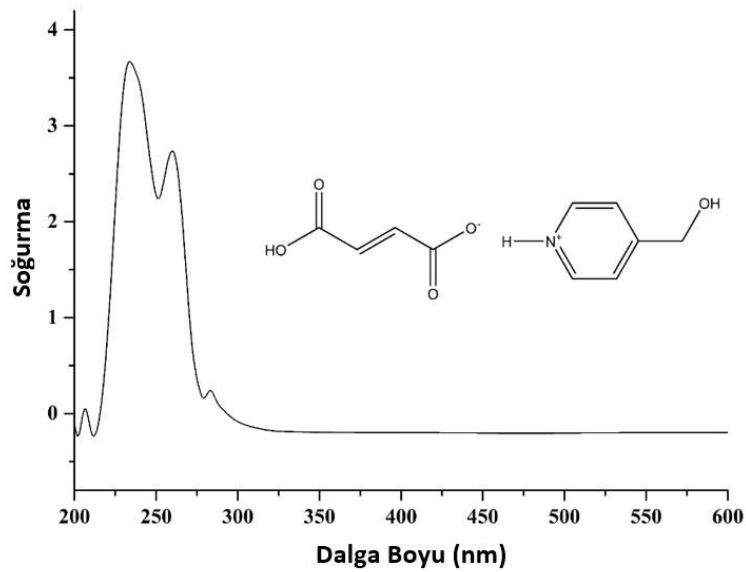
Şekil 4.21. (V) molekülünün ^{13}C -NMR spektrumu

Çizelge 4.17. (V) molekülünün deneysel ve teorik ^1H ve ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri δ (ppm)

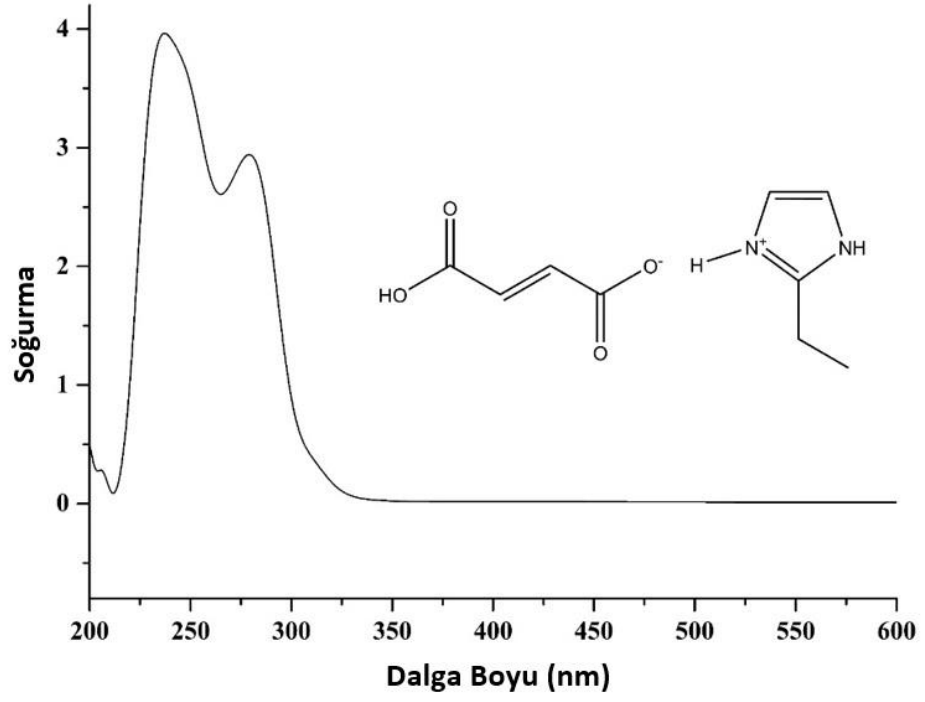
Atom	Deneysel	Teorik	Atom	Deneysel	Teorik
H10	13.10	14.04	C2	134.42	146.98
H2	6.64	7.07	C3	151.15	156.84
H3	8.79	9.95	C4	122.92	136.23
H4	7.81	8.01	C5	122.92	146.55
H5	7.81	8.32	C6	151.15	133.70
H6	8.79	8.68	C7	137.47	154.10
H9	4.34	4.46	C8	165.05	174.14
H10	1.32	1.68	C9	62.01	69.18
C1	166.43	175.65	C10	14.39	16.35

4.4. UV-Vis Çalışmaları

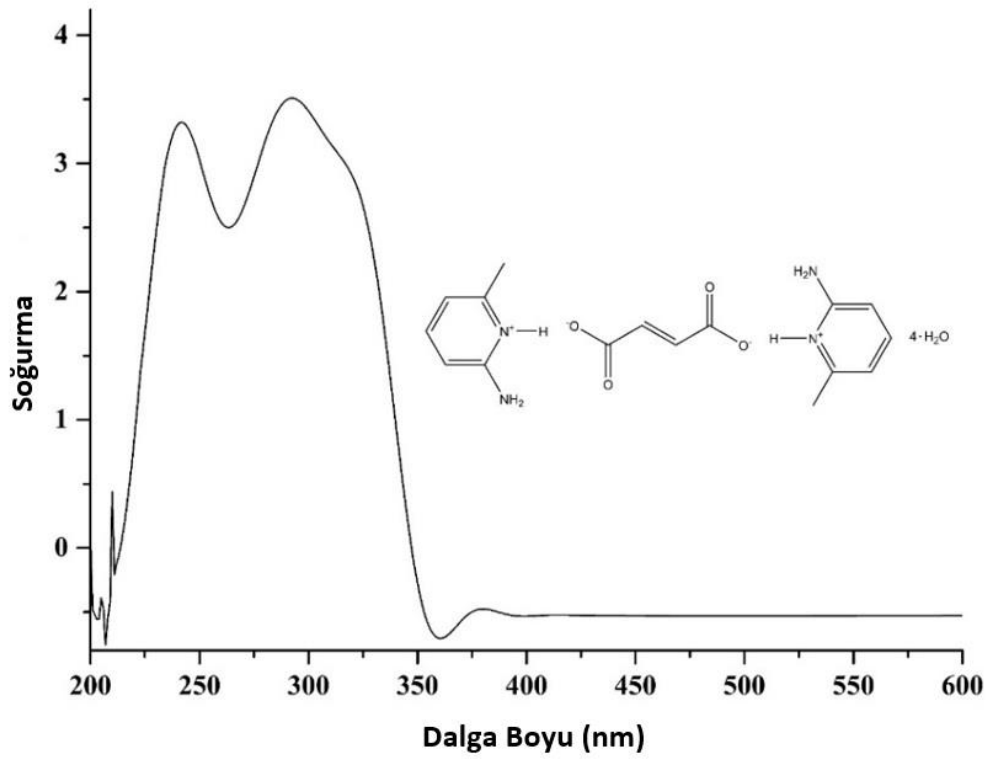
I (II), (III), (IV) ve (V) molekülleri için UV-Vis. spektrumları, Şekil 4.22-4.25 sunulmuştur. Ayrıca bileşiklerin elektronik soğurma spektrumları teorik ve deneysel sonuçlar verileri birlikte Çizelge 4.18 listelenmiştir.



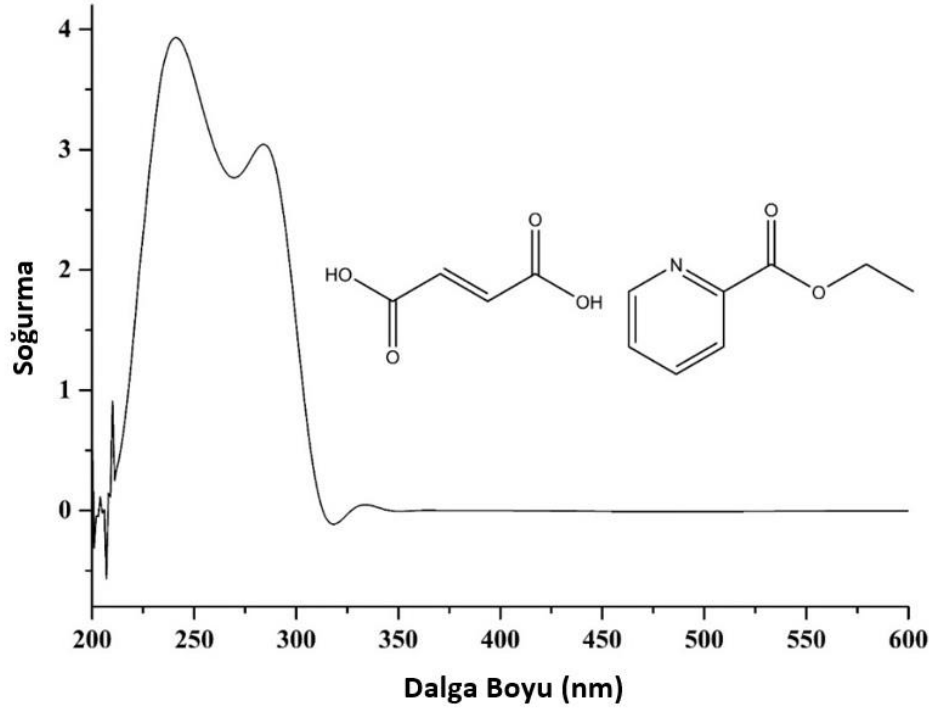
Şekil 4.22. I (II) molekülünün DMSO içinde alınan UV-Vis. spektrumu



Şekil 4.23. (III) molekülünün DMSO içinde alınan UV-Vis. spektrumu



Şekil 4.24. (IV) molekülünün DMSO içinde alınan UV-Vis. spektrumu



Şekil 4.25. (V) molekülünün DMSO içinde alınan UV-Vis. spektrumu

I (II) moleküllerinin UV-Vis. spektrumunda, dört soğurma bandı 207, 234, 260 ve 283 nm'de izlenirken, TD-DFT hesaplamaları 262 ve 281 nm'de sadece iki soğurma bandları görülmektedir. Deneysel geçişler, oksokrom karboksilik asidin karbonil grubuna ait olan $n \rightarrow \pi^*$ geçişi ile ilişkili E2 soğurma bandına, konjuge karboksil bileşiklerine ait $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi ile ilişkili K bandına ve fumarik asit ve piridin-4-metanol'ün $n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine atfedilebilir (Oguravd, 2013).

(III) molekülünün UV-Vis spektrumunda üç soğurma bandı 206, 237, 279 nm'de izlenirken, TD-DFT hesaplamalarında 217, 234, 279 nm'de soğurma bandları görülmektedir. Karbonil grubuna ait $n \rightarrow \pi^*$ geçişine ve fumarik asit ve imidazol halkasının $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi gözlenmiştir. Karboksil grubuna bağlı R bandı, yüksek enerji bandı imidazol ile örtüştüğü için net olarak izlenememiştir (Panniellovd, 2013; Ghorbanivd, 2015).

(IV) molekülünün UV-Vis spektrumunda, teorik olarak 249 ve 286 nm'de sadece iki soğurma bandı var iken deneysel olarak 210, 242 ve 293 nm'deki soğurma bandları açıkça görülmektedir. Bunlar, karbonil grubuyla ilgili $n \rightarrow \pi^*$ geçişine, fumarik asit kanjuge edilmiş karboksil bileşiği ile ilgili $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişine (K absorpsiyonu) ve 2-amino-6-metil piridine ait $n \rightarrow \pi^*$ geçişine atfedimiştir. Ayrıca

270-350 nm aralığında geniş ve güçlü soğurma bandı, iki protonlu 2-amino-6-metilpiridin halka ile ilişkili $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklanmıştır (Trivedi vd, 2015).

(V) molekülünün UV-Vis. Spektrumunda üç soğurma bandı 210, 241 ve 284 nm'de izlenirken, TD-DFT hesaplamalarında iki tane 244 ve 274 nm'de soğurma bandları görülmektedir. Bu bandlar karboksilli grubuna ait $n \rightarrow \pi^*$ geçişine, $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi (K bandı) fumarik asidin geçişine ve pikolinik asit $n \rightarrow \pi^*$ etkileşimi gönderilmiştir. Pikolinik asitle ilgili beklenen $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri 260 nm'de net bir şekilde gözlemlenmedi. Çünkü diğer güçlü bandlarla çakışma gözlenmiştir (Swiderski vd, 2016).

Çizelge 4.18. I (II), (III), (IV) ve (V) moleküllerinin deneysel ve teorik elektronik

Bileşikler	Deneysel		Teorik	
	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	Soğurma	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	Osilatör gücü
I (II)	207	0.06	-	-
	234	3.68	-	-
	260	2.74	262	0.03
	283	0.25	281	0.01
(III)	206	0.29	217	0.24
	237	3.97	234	0.03
	279	2.95	279	0.03
(IV)	210	0.45	-	-
	242	3.33	249	0.01
	293	3.52	286	0.23
(V)	210	0.90	-	-
	241	3.94	244	0.18
	284	3.05	274	0.01

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada dört fumarik asit türevi elde edilmiştir ve bunların yapıları tek kristal X-ışını kırınım tekniği tanımlanmıştır, FT-IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopileri ile spektroskopileri doğrulanmıştır. Deneysel olarak elde edilen yapısal ve spektral özellikler ayrıca B3LYP/6-311++G(d,p) seviyesinde kuantum mekaniksel hesaplamalar ile incelenmiştir. Olası elektronik geçişler belirlemek için aynı seviyede DFT hesaplamaları da yapılmıştır. FT-IR ve NMR spektroskopik verileri açık bir şekilde moleküler yapıları doğrulamaktadır. Yapısal sonuçlara göre, hidrojen bağları $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri önemli rol oynamış ve I (II), (III), (IV) ve (V) molekülleri supramoleküler yapılara genişletmiştir. Kuramsal bakış açısına göre, küçük farklılıklara rağmen, deneysel ve teorik sonuçlar arasında iyi bir korelasyon bulunmuş ve teorik hesaplamalar katı hal yapılarını desteklemiştir.

Hazırlanan bileşiklerin farklı metallerle tepkiye girdirerek EPR, NMR, UV gibi spektroskopik yöntemler kullanılarak bileşiklerin manyetik özelliklerinin incelenmesi önerilmektedir. Ayrıca hesaplamalı yöntemler kullanılarak, deneysel yöntemlerle karşılaştırma yapılabilir.

KAYNAKLAR

- Aakeröy, C. B., Rajbanshi, A., Lib, Z. J., Desper, J. 2010. Mopping out the synthetic landscape for crystallization, co-crystallization and salt formation. *CrystEngComm*, 12, 4231–4239.
- Agilent Technologies, CrysAlis PRO, 2011. (Version 1.171.35.21).
- Akyıldız, F. 2019. P-toluenesülfonamid, N,N'-1,3-propandiyol bileşiğinin yapısının spektroskopik yöntemlerle (XRD, FT-IR, NMR) belirlenerek elektronik ve optik özelliklerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı, 71, Çankırı.
- Alagar, M., Krishnakumar, R. V., Nandhini, M. S. and Natarajan, S. 2003. DL-Valine-fumaric acid (2/1). *Acta Crystallogr*, E59, o857–o859.
- Alagar, M., Krishnakumar, R. V., Rajagopal, K., Nandhini, M. S. and Natarajan, S. 2003. L-Phenylalanine fumaric acid. *Acta Crystallogr*, E59, o952–o954.
- Allen, F. H., Kennard, O., Watson, D. G., Brammer, L., Orpen, A. G., Taylor, R. 1987. Tables of bond lengths determined by X-ray and neutron diffraction. Part 1. Bond lengths in organic compounds. *J. Chem. Soc.*, 2, S1–S19.
- Anderson, R. J., Bendell, D. J., Groundwater, P. W. 2004. Organic Spectroscopic Analysis. The Royal Society of Chemistry, 176p, United Kingdom.
- Anonim, 2019. Supramoleküler yapı. <http://k.ogren-sen.com/kimya/2266/index.html> (19.07.2019)
- Aycan, T. 2011. Geçiş Metal İyonları ile Hazırlanan Piromellitik Asit Bileşiklerinin Spektroskopik ve Kristalografik Yöntemlerle İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı, 118, Samsun.
- Azarof, L. V. 1968. *Elements of X-Ray Crystallography*, McGraw-Hill Book Company Inc., New York.
- Batchelor, E., Klinowski, J., Jones, W. 2000. Crystal engineering using co-crystallisation of phenazine with dicarboxylic acids. *J. Mater. Chem.* 10. 839–848.
- Becke, A. D. 1993. Density functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, 98, 5648. doi: 10.1063/1.464913
- Bedir, T. 2018. $\text{CoCl}_2[\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2]$ tek kristalinin sentezlenmesi ve X-ışınları kırınımı yöntemi ile kristal yapısının analizi. Yüksek Lisans Tezi, Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı, 79, Kırıkkale.

- Bozkurt, E., Uçar, İ., Kartal, İ., Bulut A., Büyükgüngör, O. 2008. Structural, spectroscopic characterization and EPR studies of tetramethyl ammonium-hydrogen fumarate- fumaric acid complex. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69, 2109-2115.
- Bowes, K. F., Ferguson, G., Lough, A. J., Glidewell, C. 2003. Salts of maleic and fumaric acids with organic polyamines: comparison of isomeric acids as building blocks in supramolecular chemistry. *Acta Crystallogr*, B59, 100–117.
- Buerger M. J. 1960. *Crystal Structure Analysis*, John Wiley and Sons, Inc., New York.
- Büyükgüngör, O., Odabaşoğlu, M., Albayrak, Ç. ve Lönnecke, P. 2004. 2-Amino pyridinium-fumarate-fumaric acid (2/1/1). *Acta Crystallogr*, C60, o470-o472.
- Büyükgüngör, O. ve Odabaşoğlu, M. (2006). 2,6-Diamino pyridinium hydrogen fumarate. *Acta Crystallogr*, E62, o3816-o3818.
- Brown, C. J. 1966. The crystal structure of fumaric acid, *Acta Crystallogr*, 21, 1–5.
- Callear, S. K., Hursthouse, M. B., Threlfall, T. L. 2009. Co-crystallisation of organic α,ω -dicarboxylic acids with the cyclic amides 2-pyrrolidinone and 2-imidazolidinone. *CrystEngComm*, 11, 1609–1614.
- Cook, R. J., Rowlands, J. R. and Whiffen, D. H. 1963. The Electron Spin Resonance Spectra of γ -Irradiated Fumaric acid. *J. Chem. Soc.*, 3520-3523.
- Dennington, R., Keith T., Millam J., GaussView, Version 5.0, Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, 2009.
- Ditchfield, R., Hehre, W. J., Pople, J. A. 1971. Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. IX. An Extended Gaussian-Type Basis for Molecular-Orbital Studies of Organic Molecules. *J. Chem. Phys.*, 54, 724-728.
- Erdik, E. 2007. *Organik kimyada spektroskopik yöntemler* (4. Baskı). Gazi Kitabevi, 214, Ankara.
- Farnum, G. A. ve Laduca R. L. 2009. 1,4-bis (4-pyridyl methyl) piperazin-1-ium perchlorate fumaric acid hemisolvate. *Acta Crystallogr*, E65, o1817-o1826.
- Farrugia, L. J., 1999. WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography, *Journal of Applied Crystallography*, 32, 837-838.
- Farrugia, L. J. 1997. ORTEP-3 for Windows-a version of ORTEP-III with a Graphical User Interface (GUI). *Journal of Applied Crystallography*, 30, 565.
- Ferenczy, G. G., Parkanyi, L., Angyan, J. G., Kalman A. and Hegedüs, B. 2000. Crystal and electronic structure of two polymorphic modifications of famotidine. An experimental and theoretical study. *Journal of Molecular Structure (Theochem)*. 73-79.

- Franklin, S., Balasubramanian, T. 2009. Salts of maleic and fumaric acids with oxine the role of isomeric acids in hydrogen-bonding patterns. *Acta Crystallogr.* C65, o58–o61.
- Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Li, X., Caricato, M., Marenich, A., Bloino, J., Janesko, B. G., Gomperts, R., Mennucci, B., Hratchian, H. P., Ortiz, J. V., Izmaylov, A.F., Sonnenberg, J. L., Williams-Young, D., Ding, F., Lipparini, F., Egidi, F., Goings, J., Peng, B., Petrone, A., Henderson, T., Ranasinghe, D., Zakrzewski, V. G., Gao, J., Rega, N., Zheng, G., Liang, W., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Throssell, K., Montgomery, J. A., Jr., Peralta, J. E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J. J., Brothers, E., Kudin, K. N., Staroverov, V. N., Keith, T., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J. C., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Cossi, M., Millam, J. M., Klene, M., Adamo, C., Cammi, R., Ochterski, J. W., Martin, R. L., Morokuma, K., Farkas, O., Foresman, J. B., Fox, D. J., Gaussian 09, Revision C.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- Fuquen, R. M., Ellena, J. and Theodoro, J. E. 2009. Imidazolium fumarate. *Acta Crystallogr.* E65, o2717–2725.
- Ghorbani, M., Noura, S., Oftadeha, M., Zolfigol, M. A., Soleimani, M. H., Behbodi, V. 2015. Preparation of neutral ionic liquid [2-Eim] OAc with dual catalytic-solvent system roles for the synthesis of 2-amino-3-cyano-7-hydroxy-4-(aryl)-4H-chromene derivatives. *J. Mol. Liq.*, 212, 291–300.
- Gilli G., Bertolasi V., Gilli P., Ferretti V. 2001. Associations of squaric acid and its anions as multiform building blocks of hydrogen-bonded molecular crystals. *Acta. Cryst.*, B57, 859–865.
- Gilli G., Gilli P., 2000. Towards a unified hydrogen-bond theory. *Journal of Molecular Structure*, 552, 1–15.
- Glusker J. P., Trueblood K. N., 1985. *Crystal Structure Analysis, A Primer*, Second Edition, Oxford University Press, Oxford.
- Hamley, P. A., Ilkenhans, T., Webster, J. M., Garcia- Verdugo, E., Venardou, E., Clarke, M. J., Auerbach, R., Thomas, W. B., Whiston, K., Poliakov, M. 2002. Selective partial oxidation in supercritical water the continuous generation of terephthalic acid from para-xylene in high yield. *Green Chem.* 4, 235–238.
- Hemamalini, M. ve Fun, H. K. 2010. bis (2-amino-5-methyl pyridinium) fumarate-fumaric acid (1/1). *Acta Crystallogr.* E66, o2093–o2094.
- Holliday, R. L., Jong, B. Y. M., Kolis, J. W. 1998. Organic synthesis in subcritical water oxidation of alkyl aromatics. *J. Supercrit. Fluids*, 12, 255–260.
- Hosomi, H., Ito, Y. ve Ohba, S. 1998. Ammonium and Isopropylammonium Salts of the Fumaric Acid Dianion. *Acta Crystallogr.* C54, 142–145.

- İnkaya E. 2011. Bazı siklobütanlı bileşiklerin deneysel ve teorik yöntemlerle incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı, 51, Samsun.
- Jeffrey J. W. 1971. *Methods in X-Ray Crystallography*, Academic Press, London and New York.
- Jin, S., Yan, P., Wang, D., Xu, Y., Jiang, Y., Hub, L. 2012. Salt and co-crystal formation from 6-bromobenzol [d] thiazol-2-amine and different carboxylic acid derivatives. *J. Mol. Struct.*, 1016, 55–63.
- Jones, P. G., Schön, U. ve Finner, E. (2004). Tedisamilsesqui fumarate. *Acta Crystallogr*, E60, o1285–o1287.
- Jwo, J. J. 1981. Bromine Catalyzed Isomeriation of Maleic Acid to Fumaric Acid. *Journal Chinese Chem. Soc.*, 28, 35–41.
- Kalita, D., Baruah, J. B. 2010. Visual distinction of dicarboxylic acids and their salts by 1-phenyl-3-(quinolin-5-yl) urea. *J. Mol. Struct.*, 969, 75–82.
- Kamalı, V. 2018. $[\text{Mn}(\text{TPTZ})\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ tek kristalinin sentezlenmesi ve X-ışınları kırınım yöntemi ile Kristal yapısının analizi. Yüksek Lisans Tezi, Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı, 94, Kırıkkale.
- Kanagathara, N., Pawlus, K., Marchewka, M. K. 2018. Vibrational Spectroscopic and Computational Studies on bis (2-amino pyridinium) fumarate–Fumaric Acid (1:1) Complex. *Acta Phys. Pol.*, A133, 45–56.
- Kittel, C. 1986. *Introduction to solid state physics* (6th ed). John Wiley & Sons, 4, New York.
- Ladd M. F. & Palmer, R. A., 1985. *Structures Determination By X-Ray Crystallography*, Plenum Press, New York.
- Lehn, J. M. 2007. From supramolecular chemistry towards constitutional dynamic chemistry and adaptive chemistry. *Chem. Soc. Rev.*, 36, 151–160.
- Li, S. and Mak, T. C. W. 1997. Compounds for Including Thiourea and Peralkylated Ammonium Salts IV. Hydrogen Dependent Host Gels Created From Thiourea and Oxalic Acid and Fumaric Acid Anions. *Acta Crystallogr*, B53, 252–261.
- Milas, A. 1931. Fumaric Acid. *Organic Syntheses*, 11, 46–78
- Murugavel, S., Ganesh, G., Pandi, A. S., Govindarajan, S. and Selvakumar, R. 2009. Aminoguanidinium hydrogen fumarate. *Acta Crystallogr*, E65, o548–o553.
- Ogura, T., Akai, N., Kawai, A., Shibuya, K. 2013. Gas phase electronic absorption spectroscopy of room temperature ionic liquids: N-Ethyl-3-methyl pyridinium or 1-butyl-3-methyl imidazolium cation with bis (trifluoro methyl sulfonyl) amido anion. *Chem. Phys. Lett*, 555, 110–114.

- Ölmez, H., Yılmaz V. T. 2004. Anorganik Kimya, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, 519s., Samsun.
- Özdemir, N. 2005. Geometrik İzomerler. Doktora Semineri. Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 51, Samsun.
- Özdemir, N. 2010. Bazı piridin-2,6-diimin metal komplekslerinin kristal ve moleküler yapılarının deneysel ve teorik yöntemlerle incelenmesi. Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı, 238, Samsun.
- Özdemir, N., Eren, B., Dinçer, M., Bekdemir, Y. 2011. Quantum-chemical, IR, NMR, and X-ray diffraction studies on 2-(4-chlorophenyl)-1-methyl-1H-benzo [d]imidazole, *Int. J. Quantum Chem.*, 111, 3112–3124.
- Özdemir, N., Kağıt, R. and Dayan O. 2015. Investigation of enol-imine/keto-amine tautomerism in (E)-4-[(2-hydroxybenzylidene)amino] phenyl benzenesulphonate by experimental and molecular modelling methods. *Molecular Physics*, Vol. 114, No. 6, 757–768.
- Panina, N. S., Belyaev, A. N., Simanova, S. A. 2002. Carboxylic Acids and Their Anions. Acid and Ligand Properties. *Russian Journal of General Chemistry*, 72, 71–74.
- Panniello, A., Binetti, E., Ingrosso, C., Curri, M. L., Agostiano, A., Tommasi, R., Striccoli, M. 2013. Semiconductor nanocrystals dispersed in imidazolium-based ionic liquids: a spectroscopic and morphological investigation. *J. Nanopart. Res.*, 15, 1567–1580.
- Rohrscheid, F., 1995. Carboxylic acids, aromatic, in: B. Elvers, S. Hawkins, W. Russey (Eds.), *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, vol. A26, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 249p. Germany.
- Roy, D., Cambre, J. N. and Sumerlin, B. S. (2010). Future perspectives and recent advances in stimuli-responsive materials. *Progress in Polymer Science*. 35, 278–301.
- Ruzsinszky, A., Perdew, J. P., 2011. Two and Outstanding Problems in Ground-State Density Functional Theory: A Bouquet of Puzzles. *Computational and Theoretical Chemistry*, 963, 2–6.
- Ryu, H. W. Wee, and Y. J. 2001. Characterization of Bioconversion of Fumarate to Succinate by Alginate Immobilized *Enterococcus faecalis* RKY1. *Appl. Biochem. Biotech.* 91. 525–535.
- Sakarya, H. 2015. Yoğunluk teorisi yardımı ile 2,2' ethylenedianiline molekülünün FT-IR, FT-Raman ve NMR hesaplamalarının deneysel ve teorik çalışmaları. Yüksek Lisans Tezi, Ahi Evran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı, 100, Kırşehir.

- Selyani, S. ve Dinçer, M. 2018. Salt and co-crystal formation from the action of fumaric acid with different N-heterocyclic compounds: Experimental and DFT study. *Molecular Crystals and Liquid Crystal*, VOL. 666, NO. 1, 85–98.
- Sheldrick, G. M. 2015. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr. C* 71, 3–8.
- Sheldrick, G. M. 2015. SHELXT-Integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Crystallogr. A* 71, 3–8.
- Silverstein, R. M., Webster, F. X., Kiemle, D. J., Bryce, D. L. 2014. Spectrometric Identification of Organic Compounds, John Wiley and Sons, New York.
- Smith, P. A. S. 1966. The chemistry of open-chain organic nitrogen compounds, Benjamin, vol. II, Second Edition, 29–68. New York.
- Stout, G. H., Jensen, L. H. 1989. X-Ray Structure Determination. John Wiley and Sons Inc., 453p, New York.
- Stoe & Cie. 2002. X-Area Version 1.18 and X-RED 32 Version 1.04, Stoe & Cie, Darmstadt, Germany.
- Swiderski, G., Kalinowska, M., Malejko, J., Lewandowski, W. 2016. Spectroscopic (IR, Raman, UV and fluorescence) study on lanthanide complexes of picolinic acid. *Vib. Spectrosc.*, 87, 81–87.
- Şahin, E. N. 2019. Bazı element ve organik moleküllerin x-ışınları kırınımı yöntemiyle tek kristal yapı analizi ve hirshfeld yüzey analizi. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kriminalistik Anabilim Dalı, 168, Erzurum.
- Tamer, Ö. 2005. Bazı dipikolinik asit komplekslerinin deneysel ve hesaplamalı yöntemlerle incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı, 100, Samsun.
- Trivedi, M. K., Branton, A., Trivedi, D., Nayak, G., Mishra, R. K., Jana, S. Sci. 2015. Characterization of Physical, Thermal and Spectral Properties of Biofield Treated 2-Amino pyridine. *J. Anal. Chem.*, 3, 127–134.
- Uçar İ. 2007. Bazı sukuarat komplekslerinin sentezlenmesi, yapılarının analizi, spektroskopik ve voltametrik özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı, 206, Samsun.
- Wang, X., Gong, C. S., Tsao, G. T. 1998. Bioconversion of Fumaric Acid to Succinic Acid by Recombinant E. coli. *Appl. Biochem. Biotech.*, 70, 919–928.
- Xie, Z. 2009. Bis (2-methylimidazolium) fumarate dihydrate. *Acta Crystallogr.*, E65, o2632–o2638.
- Xu, K., Zang, B. Y., Nie, J. J. ve Xu, D. J. 2009. 4-Acetylpyridine-fumaric acid (2/1). *Acta Crystallogr.*, E65, o1467–o1473.

ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : Sunay SELYANI
Doğum Yeri : Zonguldak
Doğum Tarihi : 16/08/1989
Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu

Lise : Devrek Düz Lise (2006)

Lisans : Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü (2011)

Yüksek Lisans : Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı (07/09/2011-
Mezuniyet ay ve yıl)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl

Çözüm Temel Lisesi Fizik Öğretmeni 2016-2019

Yayımlar

Selyani, S. ve Dinçer, M. 2018. Salt and co-crystal formation from the action of fumaric acid with different N-heterocyclic compounds: Experimental and DFT study. *Molecular Crystals and Liquid Crystal*, VOL. 666, NO. 1, 85–98.