

**T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SKUARİK ASİT BAZLI TUZLARIN YAPISAL VE OPTİKSEL
ÖZELLİKLERİNİN DENEYSEL VE HESAPLAMALI YÖNTEMLERLE
İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Ufuk KORKMAZ

Fizik Anabilim Dalı

**EKİM 2014
SAMSUN**



T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



FİZİK ANABİLİM DALI

**SKUARİK ASİT BAZLI TUZLARIN YAPISAL VE OPTİKSEL
ÖZELLİKLERİNİN DENEYSEL VE HESAPLAMALI YÖNTEMLERLE
İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

**Ufuk KORKMAZ
(09210542)**

Tezin Savuma Tarihi : 23 Ekim 2014

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ahmet BULUT

Bu Doktora Tez Çalışması Ondokuz Mayıs Üniversitesi
PYO.FEN.1904.12.020'nolu Proje ile Desteklenmiştir.

Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalında

Ufuk Korkmaz Tarafından Hazırlanan

**SKUARİK ASİT BAZLI TUZLARIN YAPISAL VE OPTİKSEL
ÖZELLİKLERİNİN DENEYSEL VE HESAPLAMALI
YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ**

**başlıklı bu çalışma jürimiz tarafından 23/10/2014 tarihinde yapılan sınav ile
DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.**

Başkan : Prof. Dr. Orhan BÜYÜKGÜNGÖR
Ondokuz Mayıs Üniversitesi

Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Ahmet BULUT
Ondokuz Mayıs Üniversitesi

Prof. Dr. Ömer ANDAÇ
Ondokuz Mayıs Üniversitesi

Prof. Dr. Ahmet ERDİNÇ
Erciyes Üniversitesi

Doç. Dr. İbrahim UÇAR
Ondokuz Mayıs Üniversitesi

.../.../2014

Prof. Dr. Hüseyin DEMİR

Enstitü Müdürü

Aileme,

ÖNSÖZ

Doktora öğrenimim boyunca yapıcı ve öğretici kişiliğiyle desteğini ve yardımlarını esirgemeyen ve birlikte çalışmaktan onur duyduğum kıymetli hocam Prof. Dr. Ahmet BULUT'a sonsuz saygı ve şükranlarımı sunuyorum.

X-ışınları verilerinin toplanmasında Prof. Dr. Orhan BÜYÜKGÜNGÖR, Doç. Dr. Murat TAŞ ve Yrd. Doç. Dr. Necmi DEGE'ye, IR spektrumlarının alınmasında Araş. Gör. Filiz ÖZTÜRK'e, ve UV-Vis ile birlikte termik analiz spektrumlarının alınmasında Doç. Dr. Yıldırım TOPÇU'ya yardımlarından dolayı teşekkürlerimi sunuyorum.

Tez izlemelerinde değerli yönlendirmeleri ve önerileriyle katkılarından dolayı izleme komitesi üyeleri sayın Prof. Dr. Ömer ANDAÇ ve Doç. Dr. İbrahim UÇAR'a teşekkürlerimi sunuyorum.

Ayrıca üzüntülerimi-sevinçlerimi dinlemekten bıkmayan, hem akademik hemde anaç kişiliğiyle her an desteğini hissettiğim değerli hocam Prof. Dr. Hümeysra PAŞAOĞLU'na en içten duygularıyla teşekkür ediyorum.

Hayatım boyunca desteklerini benden esirgemeyen sevgili annem, babam, abilerime ve yengeme sonsuz saygı ve şükranlarımı sunuyorum.

Ekim 2014

Ufuk Korkmaz
(Öğrenci)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
ÇİZELGELER LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xv
KISALTMALAR	xxi
ÖZET.....	xxiii
SUMMARY	xxv
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Skuarik Asit.....	3
1.2 Literatür Araştırması	5
1.2.1 Skuarat Ligantı	5
1.2.2 Skuarik Asit Kompleksleri	5
1.2.3 Skuarik Asit için Hidrojen Bağı Etkileşmeleri.....	5
2. GENEL BİLGİLER	7
2.1 Kimyasal Bağlar	7
2.2 Hidrojen Bağları	7
2.2.1 Kuvvetli, Orta ve Zayıf Hidrojen Bağları	10
2.3 Çok Kuvvetli Hidrojen Bağları	12
2.3.1 Pozitif ve Negatif Yük Destekli Hidrojen Bağları	13
2.3.2 Pozitif/Negatif Yük Destekli Hidrojen Bağı ((+/-) YDHB).....	14
2.3.3 Polarizasyon Destekli Hidrojen Bağı (PDHB) ya da σ -Bağı Destekli Hidrojen Bağı	15
2.3.4 Rezonans Destekli Hidrojen Bağı ya da π -Bağı Destekli Hidrojen Bağı	16
2.4 Doğrusal Olmayan Optik Özellik (NLO).....	19
2.4.1 Doğrusal ve Doğrusal Olmayan Optik Özellikler	19
2.4.2 Yüksek Mertebeli Kutuplanabilirlik.....	20
2.4.3 Doğrusal Olmayan Optiksel Süreçler.....	21
2.5 X-Işınları	22
2.5.1 X-Işınlının Oluşumu.....	23
2.5.2 X-Işını Kaynakları	24
2.5.3 X-Işınlının Madde İle Etkileşmesi ve Kırınım.....	25
2.5.4 Yapı Faktörü.....	26
2.5.5 Yansıma Şiddetlerinin Düzeltilmesi.....	28
2.5.5.1 Skala Faktörü.....	29
2.5.5.2 Lorentz Faktörü	29
2.5.5.3 Kutuplanma Faktörü Düzeltmesi	29
2.5.5.4 Soğurma Faktörü Düzeltmesi.....	30
2.5.5.5 Sıcaklık Faktörü Düzeltmesi	30
2.5.6 Kristal Yapı Analizi	30
2.5.6.1 Ağır Atom Modeli (Patterson Yöntemi)	30

2.5.6.2 Direkt Yöntemler.....	31
2.5.7 Kristal Yapı Arıtımı.....	31
2.5.8 Doğruluk Kriterleri.....	32
2.6 İnfrared (IR) Spektroskopisi.....	33
2.7 Çok Atomlu Moleküllerin Yapabileceği Temel Titreşim Hareketleri	35
2.7.1 Gerilme titreşimleri	35
2.7.2 Açık Bükülme Titreşimleri.....	35
2.7.3 Burulma (Torsiyon).....	36
2.7.4 Düzlem Dışı Açık Bükülme	36
2.8 Grup Frekansları.....	36
2.8.1 Grup Frekanslarına Etkiyen Faktörler	37
2.9 Mor Ötesi (UV) Spektroskopisi	38
2.9.1 Elektronik Geçişler	39
2.10 Termal Analiz Metotları.....	40
2.10.1 Termogravimetrik Analiz (TG).....	40
2.10.2 Türevsel Termogravimetri (DTG).....	41
2.10.3 Diferansiyel Termal Analiz (DTA)	41
2.11 Moleküler Kuramsal Hesaplamalar.....	41
2.11.1 <i>Ab-Initio</i> Moleküler Orbital Yöntemleri	41
2.11.2 Hartree Fock Öz Uyumlu Alan Teorisi (HF-SCF).....	42
2.11.3 Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (Density Functional Theory, DFT)	43
2.11.4 B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi.....	43
2.11.5 Yarı-Deneysel (Semi-Emprical) Moleküler Yöntemler	44
2.11.6 LCAO/MO Metodu	45
2.12 Temel Setlerin Seçimi ve Adlandırılması	45
2.13 Geometrik Optimizasyon ve Potansiyel Enerji Yüzeyi (PES).....	47
3. MATERYAL VE HESAPLAMALI YÖNTEMLER	51
3.1 Kullanılan Kimyasallar.....	51
3.2 Ölçüm Sistemleri	52
3.2.1 X-ışını Kırınım Sistemi	52
3.2.2 FT-IR Ölçümleri.....	53
3.2.3 UV-Vis Ölçümleri	53
3.2.4 Hesaplamalı Yöntemler.....	53
3.2.5 Termal Analiz Cihazı	54
3.3 Bileşiklerin Sentezlenmesi	54
3.3.1 2-(amonyummetil) pridinyum dihidrojen skuarat hidrat Bileşiğinin Sentezlenmesi.....	54
3.3.2 2-pikolinyum hidrojen skuarat Bileşiğinin Sentezlenmesi.....	55
3.3.3 4-morfolinyum bis(hidrojen skuarat) Bileşiğinin Sentezlenmesi.....	55
3.3.4 3-fenilpridinyum hidrojen skuarat Bileşiğinin Sentezlenmesi	55
3.3.5 2-pridinyum propanol hidrojen skuarat Bileşiğinin Sentezlenmesi ..	55
3.3.6 2-etil-4-metil imidazolonyum betain skuarik asit Bileşiğinin Sentezlenmesi.....	56
3.3.7 Etil isonikotinat betain skuarik asit Bileşiğinin Sentezlenmesi.....	56
4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR.....	57
4.1 X-Işını Kırınım Çalışmaları.....	57
4.1.1 2-(amonyummetil) pridinyum dihidrojen skuarat hidrat (1) bileşiğinin yapı tayini ve tartışma	57

4.1.2 2-pikolinyum hidrojen skuarat (2) bileşiminin yapı tayini ve tartışma	64
4.1.3 4-morfolinyum bis(hidrojen skuarat) (3) bileşiminin yapı tayini ve tartışma	72
4.1.4 3-fenilpridinyum hidrojen skuarat (4) bileşiminin yapı tayini ve tartışma	80
4.1.5 2-pridinyum propanol hidrojen skuarat (5) bileşiminin yapı tayini ve tartışma	87
4.1.6 2-etil-4-metil imidazolonyum betain skuarik asit (6) molekülünün yapı tayini ve tartışma	93
4.1.7 Etil isonikotinat betain skuarik asit (7) molekülünün yapı tayini ve tartışma	100
4.2 Optimizasyon Geometrisi	105
4.2.1 (1) Bileşiminin Optimizasyon Geometrisi	105
4.2.2 (2) Bileşiminin Optimizasyon Geometrisi	107
4.2.3 (3) Bileşiminin Optimizasyon Geometrisi	109
4.2.4 (4) Bileşiminin Optimizasyon Geometrisi	110
4.2.5 (5) Bileşiminin Optimizasyon Geometrisi	112
4.2.6 (6) Molekülünün Optimizasyon Geometrisi	113
4.2.7 (7) Molekülünün Optimizasyon Geometrisi	115
4.3 IR Çalışmaları	116
4.4 UV-Vis Çalışmaları	132
4.5 Moleküler Elektrostatik Potansiyel	140
4.6 Doğrusal Olmayan Optik Özellikler (NLO)	145
4.7 Termal Analiz	146
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	153
5.1 Sonuçlar	153
5.2 Öneriler	155
KAYNAKLAR	157
ÖZGEÇMİŞ	169
TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR	169
TEZDEN TÜRETİLEN POSTER SUNUMLARI	169
HAKKEMLERDE İNCELEMEDE OLAN YAYINLAR	170

ÇİZELGELER LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1. Molekül içi ve moleküller arası etkileşmelerin karşılaştırılması.	10
Çizelge 2.2. Hidrojen bağlarının sınıflandırılması ve etkileşme tipleri [5].	11
Çizelge 2.3. İnfrared spektral bölge.	34
Çizelge 3.1. Bileşiklerde kullanılan moleküller ve özellikleri.	51
Çizelge 4.1. (1) bileşiğinin kristal verileri.	59
Çizelge 4.2. Deneysel X-ışını kırınımı (1), hesaplamalı yöntemler DFT (1a) ve HF (1b) kullanılarak bulunan seçilmiş geometrik parametreler. (Hesaplamalı yöntemlerde 6-31++G(d,p) baz seti kullanılmıştır.).....	60
Çizelge 4.3. (1) bileşiği için hidrojen bağı etkileşmeleri (Å, °).	63
Çizelge 4.4. C=O···π ave π···π moleküller arası etkileşimlerin geometrik detayları (Å, °).	64
Çizelge 4.5. (2) bileşiğinin kristal verileri.	65
Çizelge 4.6. Deneysel X-ışını kırınımı (2), hesaplamalı yöntemler DFT (2a) ve HF (2b) kullanılarak bulunan seçilmiş geometrik parametreler. (Hesaplamalı yöntemlerde 6-31++G(d,p) baz seti kullanılmıştır.).....	68
Çizelge 4.7. (2) bileşiği için hidrojen bağı etkileşmeleri (Å, °).	70
Çizelge 4.8. C=O···π ave π···π moleküller arası etkileşimlerin geometrik detayları (Å, °).	71
Çizelge 4.9. (3) bileşiğinin kristal verileri.	73
Çizelge 4.10. Deneysel X-ışını kırınımı (3), hesaplamalı yöntemler DFT (3a) ve HF (3b) kullanılarak bulunan seçilmiş geometrik parametreler. (Hesaplamalı yöntemlerde 6-31++G(d,p) baz seti kullanılmıştır.).....	77
Çizelge 4.11. (3) bileşiği için hidrojen bağı etkileşmeleri (Å, °).	79
Çizelge 4.12. C=O···π ave π···π moleküller arası etkileşimlerin geometrik detayları (Å, °).	79
Çizelge 4.13. (4) bileşiğinin kristal verileri.	81
Çizelge 4.14. Deneysel X-ışını kırınımı (4), hesaplamalı yöntemler DFT (4a) ve HF (4b) kullanılarak bulunan seçilmiş geometrik parametreler. (Hesaplamalı yöntemlerde 6-31++G(d,p) baz seti kullanılmıştır.).....	82
Çizelge 4.15. (4) bileşiği için hidrojen bağı etkileşmeleri (Å, °).	85
Çizelge 4.16. C=O···π ave π···π moleküller arası etkileşimlerin geometrik detayları (Å, °).	86
Çizelge 4.17. (5) bileşiğinin kristal verileri.	88
Çizelge 4.18. Deneysel X-ışını kırınımı (5), hesaplamalı yöntemler DFT (5a) ve HF (5b) kullanılarak bulunan seçilmiş geometrik parametreler. (Hesaplamalı yöntemlerde 6-31++G(d,p) baz seti kullanılmıştır.).....	90
Çizelge 4.19. (5) bileşiği için hidrojen bağı etkileşmeleri (Å, °).	92
Çizelge 4.20. C=O···π ave π···π moleküller arası etkileşimlerin geometrik detayları (Å, °).	93
Çizelge 4.21. (6) molekülünün kristal verileri.	95

Çizelge 4.22. Deneysel X-ışını kırınımı (5), hesaplamalı yöntemler DFT (5a) ve HF (5b) kullanılarak bulunan seçilmiş geometrik parametreler. (Hesaplamalı yöntemlerde 6-31++G(d,p) baz seti kullanılmıştır.).....	96
Çizelge 4.23. (6) molekülü için hidrojen bağı etkileşimleri (Å, °).....	99
Çizelge 4.24. C=O···π moleküller arası etkileşimlerin geometrik detayları (Å, °)....	99
Çizelge 4.25. (7) molekülünün kristal verileri.	101
Çizelge 4.26. Deneysel X-ışını kırınımı (7), hesaplamalı yöntemler DFT (7a) ve HF (7b) kullanılarak bulunan seçilmiş geometrik parametreler. (Hesaplamalı yöntemlerde 6-31++G(d,p) baz seti kullanılmıştır.).....	102
Çizelge 4.27. (7) molekülü için zayıf hidrojen bağı etkileşimleri (Å, °).....	104
Çizelge 4.28. C=O···π moleküller arası etkileşimlerin geometrik detayları (Å, °)..	105
Çizelge 4.29. Skuarik asit ve (1-7) bileşiklerine ait deneysel titreşim frekansları (cm ⁻¹).....	119
Çizelge 4.30. (1) bileşiğinin deneysel (v _{de}), hesaplamalı (v _{hes}), uyum faktörü (v _{uf}) titreşim frekansları (cm ⁻¹) ve şiddetleri (km/mol).....	126
Çizelge 4.31. (2) bileşiğinin deneysel (v _{de}), hesaplamalı (v _{hes}), uyum faktörü (v _{uf}) titreşim frekansları (cm ⁻¹) ve şiddetleri (km/mol).....	127
Çizelge 4.32. (3) bileşiğinin deneysel (v _{de}), hesaplamalı (v _{hes}), uyum faktörü (v _{uf}) titreşim frekansları (cm ⁻¹) ve şiddetleri (km/mol).....	127
Çizelge 4.33. (4) bileşiğinin deneysel (v _{de}), hesaplamalı (v _{hes}), uyum faktörü (v _{uf}) titreşim frekansları (cm ⁻¹) ve şiddetleri (km/mol).....	128
Çizelge 4.34. (5) bileşiğinin deneysel (v _{de}), hesaplamalı (v _{hes}), uyum faktörü (v _{uf}) titreşim frekansları (cm ⁻¹) ve şiddetleri (km/mol).....	129
Çizelge 4.35. (6) bileşiğinin deneysel (v _{de}), hesaplamalı (v _{hes}), uyum faktörü (v _{uf}) titreşim frekansları (cm ⁻¹) ve şiddetleri (km/mol).....	130
Çizelge 4.36. (7) bileşiğinin deneysel (v _{de}), hesaplamalı (v _{hes}), uyum faktörü (v _{uf}) titreşim frekansları (cm ⁻¹) ve şiddetleri (km/mol).....	131
Çizelge 4.37. (1-7) moleküllerin ve ürenin B3LYP/6-31++G(d,p) seviyesinde hesaplanan μ _{top} , α _{top} ve β _{top} değerleri.....	146

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1. Tek halkalı dianyonlar, $C_nO_n^{2-}$ ($3 \leq n \leq 6$).....	3
Şekil 1.2. Skuarit asit (a) ve NLO özelliği gösteren türevlerinin bağlanma biçimleri.	4
Şekil 1.3. Skuarik asit ve anyonları.	4
Şekil 1.4. Skuarik asitin iyonlaşması.	5
Şekil 1.5. Monohidrojen skuarat anyonunun oluşturduğu supramoleküler motifler.	6
Şekil 2.1. a) Bir alıcılı hidrojen bağı, b) çatallanmış hidrojen bağı, c) üç kola ayrılmış hidrojen bağı [2, 5].	8
Şekil 2.2. Homonükleer hidrojen bağı.	9
Şekil 2.3. Heteronükleer hidrojen bağı.	9
Şekil 2.4. Molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağı.	9
Şekil 2.5. DNA baz çiftleri ve protein zincirinde hidrojen bağı.	10
Şekil 2.6. Pentaklorofenol-amin kristalinin IR titreşim frekansının ΔpK_a bağıli değişim grafiği [2].	12
Şekil 2.7. e1, e2 moleküller arası (+) YDHB ve e3 ise moleküler içi (+) YDHB $[\equiv N \cdots H \cdots N \equiv]^+$	13
Şekil 2.8. f1-f3 moleküller arası ve moleküler içi (-) YDHB $[-O \cdots H \cdots O -]^-$	14
Şekil 2.9. (+-) YDHB ya da DBHB.	14
Şekil 2.10. Tipik olarak buz alkol, sakarit ve pek çok hidroksileşmiş bileşikleri bulunan σ -bağı yardımcılı hidrojen bağı [90].	15
Şekil 2.11. Çok kısa hidrojen bağı, $C \equiv C - H \cdots O$. σ -bağı destekli hidrojen bağı, su molekülündeki çekim gücünü artırıl ($C \cdots O = 3,02 \text{ \AA}$).	15
Şekil 2.12. Amid, thioamid ve selenoamid rezonans formları.	16
Şekil 2.13. π -bağı destekli hidrojen bağları aracılığıyla amid, thioamid ve selenoamid tarafından oluşturulan zincirler ve çemberler.	16
Şekil 2.14. β -diketonenollerdeki RDHB.	16
Şekil 2.15. Enollerdeki RDHB.	17
Şekil 2.16. Karboksilik asit dimerinin kristal içindeki ana geometrisi. Ortalama $O \cdots O$ mesafesi 2,644 \AA dir.	17
Şekil 2.17. $O - H \cdots O$ 'dan başka π -bağı destekli hidrojen bağlarına örnekler [2, 96].	18
Şekil 2.18. R_n 'nin moleküller arası ve molekül içinde gösterimi.	18
Şekil 2.19. n=1 için karboksilik (h1,h2) ve fosforik (h3) asitler, n=3 için β -diketonenoller (k1,k2) ve β -enaminonller (l1-l3), ve n=5 ve 7 için sırasıyla δ -diketon (i1) ve ξ -diketon (i2) enoller [96].	19
Şekil 2.20. Havası boşaltılmış tüp içerisinde X-ışınlarının oluşumu [106].	23
Şekil 2.21. X-ışınlarının madde ile etkileşmesi.	25
Şekil 2.22. Bragg saçılması.	26
Şekil 2.23. Orjine göre her bir atomun faz değeri.	27
Şekil 2.24. Molekül titreşim türleri (a) Simetrik gerilme, (b) Asimetrik gerilme, (c) Açık bükülmesi, (d) Makaslama, (e) Sallanma, (f) Dalgalanma, (g) Kıvrılma, (h) Burulma, (i) Düzlem dışı açı bükülmesi [121].	36

Şekil 2.25. Elektronik geçişler.	39
Şekil 2.26. Temel setlerin adlandırılması.....	47
Şekil 2.27. a) Potansiyel enerji yüzeyi b) Potansiyel enerji yüzeyindeki eyer noktası [134].....	48
Şekil 2.28. İki atomlu bir molekülde elektronik enerjinin atomlar arası mesafeye bağımlılığı.	48
Şekil 4.1. (1) molekülünün atom isimleriyle birlikte moleküler yapısı. H atomları ise keyfi yarıçaplı küçük kürelerle temsil edilmektedir. Hidrojen bağları kesikli çizgilerle göstermiştir.	58
Şekil 4.2. a) (1) için kristarografik bc doğrultusundaki istiflenmeye katkı gösteren N—H···O ve O—H···O hidrojen bağları ve b) Aynı doğrultudaki istiflenmeye katkı gösteren kuvvetli hidrojen bağlarıyla birlikte C—H···O zayıf hidrojen bağları.	62
Şekil 4.3. (2) molekülünün atom isimleriyle birlikte moleküler yapısı. Yerleşim parametreleri % 40 olasılıkla çizilmiştir. H atomları ise keyfi yarıçaplı küçük kürelerle temsil edilmektedir. Hidrojen bağları kesikli çizgilerle göstermiştir.	64
Şekil 4.4. (2) kristalinin z-ekseni boyunca iki-boyutlu paketlenmesinde etkin olan hidrojen bağı etkileşmeleri.	67
Şekil 4.5. (2) için N1—H1···O1 moleküller arası etkileşim ile ilgili elektron yoğunluğunun fark Fourier haritası. Elektron yoğunluğunun dağılımı N1 atomuna O1 atomundan daha yakındır.	67
Şekil 4.6. (2) için kristarografik b doğrultusu boyunca C=O···π ve π···π zayıf etkileşimleri aracılığıyla istiflenmeye katkı gösteren iki-boyutlu tabakalar.	71
Şekil 4.7. (3) molekülünün atom isimleriyle birlikte moleküler yapısı. Yerleşim parametreleri % 40 olasılıkla çizilmiştir. H atomları ise keyfi yarıçaplı küçük kürelerle temsil edilmektedir. Hidrojen bağları kesikli çizgilerle göstermiştir.	72
Şekil 4.8. (3) kristalinin hidrojen bağları aracılığıyla iki-boyutlu tabaka oluşumu. .74	
Şekil 4.9. O8···H2···O2 moleküller arası etkileşim ile ilgili elektron yoğunluğunun fark Fourier haritası. Elektron yoğunluğunun dağılımı O atomları arasında eşit dağılmıştır.	75
Şekil 4.10. (3) kristalinin hidrojen bağları ve zayıf etkileşimler aracılığıyla üç- boyutlu istiflenmesi.	76
Şekil 4.11. (4) molekülünün atom isimleriyle birlikte moleküler yapısı. Yerleşim parametreleri % 40 olasılıkla çizilmiştir. H atomları ise keyfi yarıçaplı küçük kürelerle temsil edilmektedir. Hidrojen bağları kesikli çizgilerle göstermiştir.	80
Şekil 4.12. (4) kristalinin kristarografik b-doğrultusu boyunca iki-boyutlu paketlenmesinde etkin olan hidrojen bağı etkileşmeleri.....	84
Şekil 4.13. (4) için N1—H1···O2 moleküller arası etkileşim ile ilgili elektron yoğunluğunun fark Fourier haritası. Elektron yoğunluğunun dağılımı N1 atomuna O2 atomundan daha yakındır.	85
Şekil 4.14. (4) molekülünün y-ekseni boyunca C=O···π ve π···π zayıf etkileşimleri aracılığıyla istiflenmeye katkı gösteren iki-boyutlu tabakalar.....	86
Şekil 4.15. (5) molekülünün atom isimleriyle birlikte moleküler yapısı. Yerleşim parametreleri % 40 olasılıkla çizilmiştir. H atomları ise keyfi yarıçaplı küçük kürelerle temsil edilmektedir. Hidrojen bağları kesikli çizgilerle göstermiştir.	87

Şekil 4.16. (5) kristalinin iki-boyutlu paketlenmesinde etkin olan hidrojen bağı etkileşimleri.....	92
Şekil 4.17. (6) molekülünün atom isimleriyle birlikte moleküler yapısı. Yerleşim parametreleri % 40 olasılıkla çizilmiştir. H atomları ise keyfi yarıçaplı küçük kürelerle temsil edilmektedir.	94
Şekil 4.18. (6) kristalinin iki-boyutlu paketlenmesinde etkin olan hidrojen bağı etkileşimleri.....	98
Şekil 4.19. (7) molekülünün atom isimleriyle birlikte moleküler yapısı. Yerleşim parametreleri % 40 olasılıkla çizilmiştir. H atomları ise keyfi yarıçaplı küçük kürelerle temsil edilmektedir. Molekül içi hidrojen bağları kesikli çizgilerle gösterirmiştir.	100
Şekil 4.20. (7) kristalinin iki-boyutlu paketlenmesinde etkin olan hidrojen bağı etkileşimleri.....	104
Şekil 4.21. X-ışını (1); Ab-initio hesaplamaları DFT/B3LYP/6-31++G(d,p) (1a) ve HF/6-31++G(d,p) (1b).....	106
Şekil 4.22. (1) molekülünün X-ışını yapısı (siyah) üzerine hesaplamalı yöntemle elde edilen yapının (a= DFT/B3LYP/6-31++G(d,p) ; b= HF/6-31++G(d,p)) atom atoma eşleştirmeleri.	106
Şekil 4.23. (a): DFT/B3LYP/6-31++G(d,p) (2a) ve (b): HF/6-31++G(d,p) (2b)....	107
Şekil 4.24. (2) molekülünün X-ışını yapısı (siyah) üzerine hesaplamalı yöntemle elde edilen yapının (a= DFT/B3LYP/6-31++G(d,p) ; b= HF/6-31++G(d,p)) atom atoma eşleştirmeleri.	108
Şekil 4.25. (a): DFT/B3LYP/6-31++G(d,p) (3a) ve (b): HF/6-31++G(d,p) (3b)....	109
Şekil 4.26. (3) molekülünün X-ışını yapısı (siyah) üzerine hesaplamalı yöntemle elde edilen yapının (a= DFT/B3LYP/6-31++G(d,p) ; b= HF/6-31++G(d,p)) atom atoma eşleştirmeleri.....	109
Şekil 4.27. (a): DFT/B3LYP/6-31++G(d,p) (4a) ve (b): HF/6-31++G(d,p) (4b)....	111
Şekil 4.28. (4) molekülünün X-ışını yapısı (siyah) üzerine hesaplamalı yöntemle elde edilen yapının (a= DFT/B3LYP/6-31++G(d,p) ; b= HF/6-31++G(d,p)) atom atoma eşleştirmeleri.....	111
Şekil 4.29. (a): DFT/B3LYP/6-31++G(d,p) (5a) ve (b): HF/6-31++G(d,p) (5b)....	112
Şekil 4.30. (5) molekülünün X-ışını yapısı (siyah) üzerine hesaplamalı yöntemle elde edilen yapının (a= DFT/B3LYP/6-31++G(d,p) ; b= HF/6-31++G(d,p)) atom atoma eşleştirmeleri.....	113
Şekil 4.31. (a): DFT/B3LYP/6-31++G(d,p) (6a) ve (b): HF/6-31++G(d,p) (6b)....	114
Şekil 4.32. (6) molekülünün X-ışını yapısı (siyah) üzerine hesaplamalı yöntemle elde edilen yapının (a= DFT/B3LYP/6-31++G(d,p) ; b= HF/6-31++G(d,p)) atom atoma eşleştirmeleri.....	114
Şekil 4.33. (a): DFT/B3LYP/6-31++G(d,p) (7a) ve (b): HF/6-31++G(d,p) (7b)....	115
Şekil 4.34. (7) molekülünün X-ışını yapısı (siyah) üzerine hesaplamalı yöntemle elde edilen yapının (a= DFT/B3LYP/6-31++G(d,p) ; b= HF/6-31++G(d,p)) atom atoma eşleştirmeleri.....	115
Şekil 4.35. Skuarik asitin IR spektrumu.	117
Şekil 4.36. (1) bileşiğinin: (a) (1) bileşiğinin katı faz; (b) (1a) ve (c) (1b) yöntemiyle hesaplanmış gaz fazı IR spektrumları.....	118
Şekil 4.37. (2) bileşiğinin: (a) (2) bileşiğinin katı faz; (b) (2b) ve (c) (2c) yöntemiyle hesaplanmış gaz fazı IR spektrumları.....	118
Şekil 4.38. (3) bileşiğinin: (a) (3) bileşiğinin katı faz; (b) (3a) ve (c) (3b) yöntemiyle hesaplanmış gaz fazı IR spektrumları.....	121

Şekil 4.39. (4) bileşiğinin: (a) (4) bileşiğinin katı faz; (b) (4a) ve (c) (4b) yöntemiyle hesaplanmış gaz fazı IR spektrumları.....	121
Şekil 4.40. (5) bileşiğinin: (a) (5) bileşiğinin katı faz; (b) (5a) ve (c) (5b) yöntemiyle hesaplanmış gaz fazı IR spektrumları.....	122
Şekil 4.41. (6) bileşiğinin: (a) (6) bileşiğinin katı faz; (b) (6a) ve (c) (6b) yöntemiyle hesaplanmış gaz fazı IR spektrumları.....	122
Şekil 4.42. (7) bileşiğinin: (a) (7) bileşiğinin katı faz; (b) (7a) ve (c) (7b) yöntemiyle hesaplanmış gaz fazı IR spektrumları.....	123
Şekil 4.43. (1) bileşiğinin titreşim frekansları için deneysel ve hesaplamalı yöntemler ile elde edilmiş korelasyon grafikleri.....	125
Şekil 4.44. (2) bileşiğinin titreşim frekansları için deneysel ve hesaplamalı yöntemler ile elde edilmiş korelasyon grafikleri.....	125
Şekil 4.45. (3) bileşiğinin titreşim frekansları için deneysel ve hesaplamalı yöntemler ile elde edilmiş korelasyon grafikleri.....	125
Şekil 4.46. (4) bileşiğinin titreşim frekansları için deneysel ve hesaplamalı yöntemler ile elde edilmiş korelasyon grafikleri.....	125
Şekil 4.47. (5) bileşiğinin titreşim frekansları için deneysel ve hesaplamalı yöntemler ile elde edilmiş korelasyon grafikleri.....	126
Şekil 4.48. (1) bileşiğinin 320-550 nm aralığındaki UV-Vis grafiği.....	132
Şekil 4.49. (2) bileşiğinin 295-495 nm aralığındaki UV-Vis grafiği.....	133
Şekil 4.50. (3) bileşiğinin 295-495 nm aralığındaki UV-Vis grafiği.....	133
Şekil 4.51. (4) bileşiğinin 295-495 nm aralığındaki UV-Vis grafiği.....	134
Şekil 4.52. (5) bileşiğinin 275-535 nm aralığındaki UV-Vis grafiği.....	135
Şekil 4.53. (6) bileşiğinin 200-450 nm aralığındaki UV-Vis grafiği.....	135
Şekil 4.54. (7) bileşiğinin 200-450 nm aralığındaki UV-Vis grafiği.....	136
Şekil 4.55. Molekülün (1) HOMO, HOMO-1, LUMO ve LUMO+1 değerleri için DFT/B3LYP yöntemi kullanılarak elde edilen enerji seviyeleri ve moleküler yörünge yüzeyleri.....	137
Şekil 4.56. Molekülün (2) HOMO, HOMO-1, LUMO ve LUMO+1 değerleri için DFT/B3LYP yöntemi kullanılarak elde edilen enerji seviyeleri ve moleküler yörünge yüzeyleri.....	137
Şekil 4.57. Molekülün (3) HOMO, HOMO-1, LUMO ve LUMO+1 değerleri için DFT/B3LYP yöntemi kullanılarak elde edilen enerji seviyeleri ve moleküler yörünge yüzeyleri.....	138
Şekil 4.58. Molekülün (4) HOMO, HOMO-1, LUMO ve LUMO+1 değerleri için DFT/B3LYP yöntemi kullanılarak elde edilen enerji seviyeleri ve moleküler yörünge yüzeyleri.....	138
Şekil 4.59. Molekülün (5) HOMO, HOMO-1, LUMO ve LUMO+1 değerleri için DFT/B3LYP yöntemi kullanılarak elde edilen enerji seviyeleri ve moleküler yörünge yüzeyleri.....	139
Şekil 4.60. Molekülün (6) HOMO, HOMO-1, LUMO ve LUMO+1 değerleri için DFT/B3LYP yöntemi kullanılarak elde edilen enerji seviyeleri ve moleküler yörünge yüzeyleri.....	139
Şekil 4.61. Molekülün (7) HOMO, HOMO-1, LUMO ve LUMO+1 değerleri için DFT/B3LYP yöntemi kullanılarak elde edilen enerji seviyeleri ve moleküler yörünge yüzeyleri.....	140
Şekil 4.62. (1a) seviyesinde hesaplanmış MEP.....	141
Şekil 4.63. (2a) seviyesinde hesaplanmış MEP.....	141
Şekil 4.64. (3a) seviyesinde hesaplanmış MEP.....	142
Şekil 4.65. (4a) seviyesinde hesaplanmış MEP.....	143

Şekil 4.66. (5a) seviyesinde hesaplanmış MEP	143
Şekil 4.67. (6a) seviyesinde hesaplanmış MEP	144
Şekil 4.68. (7a) seviyesinde hesaplanmış MEP	145
Şekil 4.69. (1) bileşiğinin TG/DTA ve DrTGA spektrumu	148
Şekil 4.70. (2) bileşiğinin TG/DTA ve DrTGA spektrumu	149
Şekil 4.71. (3) bileşiğinin TG/DTA ve DrTGA spektrumu	149
Şekil 4.72. (4) bileşiğinin TG/DTA ve DrTGA spektrumu	150
Şekil 4.73. (5) bileşiğinin TG/DTA ve DrTGA spektrumu	150
Şekil 4.74. (6) bileşiğinin TG/DTA ve DrTGA spektrumu	151
Şekil 4.75. (7) bileşiğinin TG/DTA ve DrTGA spektrumu	151

KISALTMALAR

AO	: Atomik Orbitaller
BLYP	: Lee, Yang ve Parr'ın Becke Karma Metodu
B3LYP	: Lee, Yang ve Parr'ın Üç Parametrelili Becke Karma Metodu
DBHB	: Düşük Bariyerli Hidrojen Bağı
DFT	: Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (Density Functional Theory)
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
DTG	: Diferansiyel Termogravimetri
EPR	: Elektron Paramanyetik Rezonans
GIAO	: Ayar İçeren Atomik Orbital (Gauge Including Atomic Orbital)
GTO	: Gaussian Tipi Atomik Orbital (Gaussian-type orbitals)
HF	: Hartree-Fock
HF-SCF	: Hartree-Fock Öz Uyumlu Alan Teorisi (Hartree-Fock Self Consistent Field)
HOMO	: En Yüksek Enerjili Dolu Orbital. (Highest Occupied Molecular Orbital)
IR	: İnfrared
KBr	: Potasyum Bromür
LCAO	: Atomik Orbitallerin Doğrusal Kombinasyonu (Linear Combination of Atomic Orbitals)
LUMO	: En Düşük Enerjili Boş Orbital. (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)
MO	: Moleküler Orbitaller
MEP	: Molecular Electrostatic Potential
NLO	: Nonlinear Optical
PDHB	: Polarizasyon Destekli Hidrojen Bağı
PES	: Potansiyel Enerji Yüzeyi
RDHB	: Rezonans Destekli Hidrojen Bağı
Sq	: Skuarik Asit
STO	: Slater Tipi Atomik Orbital
TG	: Termogravimetrik Analiz
UV-Vis	: Ultraviyole Görünür Bölge
XRD	: X-Işını Kırınımı
YDHB	: Yük Destekli Hidrojen Bağı
(1)	: 2-(Amonyummetil) Pridinyum Dihidrojen Skuarat Hidrat
(2)	: 2-Pikolinyum Hidrojen Skuarat
(3)	: 4-Morfolinyum Bis(Hidrojen Skuarat)
(4)	: 3-Fenilpridinyum Hidrojen Skuarat
(5)	: 2-Pridinyum Propanol Hidrojen Skuarat
(6)	: 2-Etil-4-Metil İmidazolonyum Betain Skuarik Asit
(7)	: Etil İsonikotinat Betain Skuarik Asit

SKUARİK ASİT BAZLI TUZLARIN YAPISAL VE OPTİKSEL ÖZELLİKLERİNİN DENEYSSEL VE HESAPLAMALI YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ

ÖZET

Bu çalışmada, 2-(amonyummetil) pridinyum dihidrojen skuarat hidrat (1), $2(C_4HO_4) \cdot C_6H_{10}N_2 \cdot H_2O$, 2-pikolinyum hidrojen skuarat (2), $C_6H_8N^+ \cdot C_4HO_4^-$, 4-morfolinyum bis(hidrojen skuarat) (3), $C_6H_{14}ON^+ \cdot C_8H_3O_8^-$, 3-fenilpridinyum hidrojen skuarat (4), $C_{11}H_{10}N^+ \cdot C_4HO_4^-$, 2-pridinyum propanol hidrojen skuarat (5), $C_8H_{12}ON^+ \cdot C_4HO_4^-$, 2-etil-4-metil imidazolonyum betain skuarik asit (6), $C_{10}H_{10}N_2O_3$, ve etil isonikotinat betain skuarik asit (7), $C_{12}H_9NO_5$, bileşikleri sentezlendi. Bu bileşiklerin kristal yapıları, spektroskopik ve termal özellikleri sırasıyla X-ışınları kırınım tekniği, FT-IR, UV-Vis, elementel ve termal analiz teknikleri kullanılarak aydınlatıldı. Bileşiklerin deneysel olarak elde edilen yapısal ve titreşim parametreleri *ab-initio* tabanlı moleküler hesaplama tekniği *B3LYP/6-31++G(d,p)* (1a-7a) ve *HF/6-31++G(d,p)* (1b-7b) kullanılarak elde edilen sonuçlarla karşılaştırıldı. Sentezlenen moleküllerin (1a-7a) HOMO-LUMO moleküler orbitalleri, moleküler elektrostatik potansiyel ve doğrusal olmayan optiksel (NLO) özellikleri (μ_{top} , α_{top} ve β_{top}) *B3LYP/6-31++G(d,p)* seviyesi için hesaplandı.

X-ışını kırınım çalışmalarında elde edilen verilerden skuarat bazlı bileşiklerde (1-7) paketlenmenin hidrojen bağlarının geniş örgüsü aracılığıyla gerçekleştiği görüldü. Yapılardaki hidrojen bağlarının alıcı-verici mesafeleri incelendiğinde YDHB etkileşimlerinin kristal paketlemede baskın olduğu belirlendi. Deneysel ve hesaplamalı tekniklerle yapılan çalışmalarda, kuvvetli hidrojen bağları ile ilişkili O-H ve N-H titreşim bandlarındaki kaymalar ortaya konmuştur. UV-Vis tekniği çalışmalarında, bileşiklerde (1-7) elektronik geçişlerin $n \rightarrow \pi^*$ ve/veya $\pi \rightarrow \pi^*$ olduğu gözlemlenmiştir.

Skuarik asitin beta karbonuna bağlanmış alt grupları ile meydana gelen molekülleri, skuarik asit bazlı tuzlarına göre çok daha kuvvetli NLO özellik göstermektedir. (1-7) molekülleri için hesaplanan β_{top} değerleri üre için hesaplanmış β_{top} değerine göre sırasıyla 13,0383, 7,3490, 3,6682, 5,2226, 4,7458, 21,0387 ve 117,0910 kat daha büyük olarak bulunmuştur. Bu bulgular skuarik asit bazlı bileşiklerin NLO uygulamalarına çok ciddi potansiyel oluşturduğunu göstermektedir. Ayrıca bu bileşiklerin NLO uygulamaları için kararlı oldukları sıcaklık değerleri TG, DTA ve DTG eğrileri kullanılarak belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Skuarik asit, X-ışını kırınımı, Kuvvetli Hidrojen Bağları, IR, Kuantum Kimyasal Hesaplamalar, UV-Vis, NLO.

SYNTHESIZING OF SQUARIC ACID BASED SALTS AND INVESTIGATION OF THEIR STRUCTURAL, OPTICAL PROPERTIES BY EXPERIMENTAL AND CALCULATION METHODS

ABSTRACT

This study reports the investigation results of 2-(ammoniummethyl) pyridinium dihydrogen squarate hydrate (**1**), $2(\text{C}_4\text{HO}_4)\cdot\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, 2-picolinium hydrogensquarate (**2**), $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}^+\cdot\text{C}_4\text{HO}_4^-$, 4-morpholinium bis(hydrogen squarate) (**3**), $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{ON}^+\cdot\text{C}_8\text{H}_3\text{O}_8^-$, 3-phenylpyridinium hydrogen squarate (**4**), $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}^+\cdot\text{C}_4\text{HO}_4^-$, 2-pyridinium propanol hydrogen squarate (**5**), $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{ON}^+\cdot\text{C}_4\text{HO}_4^-$, 2-ethyl-4-methylimidazolium betaine of squaric acid (**6**), $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$, and ethyl isonicotinate betaine of squaric acid (**7**), $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{NO}_5$, amine containing squaric acid based salts together with the compounds through beta carbon having strong NLO properties. The study covers the synthesis and determination of the structural, spectroscopic, thermal properties of above mentioned compounds. The properties were determined by X-ray Diffraction (XRD), FT-IR, UV-Vis, elemental and thermal analysis techniques. The structural and vibrational properties of the compounds were also studied by computational methods of *ab-initio* performed on the compounds at DFT/B3LYP/6-31++G(d,p) (**1a-7a**) and HF/ 6-31++G(d,p) (**1b-7b**) level of theory. The calculation results on the basis of two models for both the optimized molecular structure and vibrational properties for the (**1-7**) are presented and compared with the X-ray analysis result. The frontier molecular orbitals (FMOs), molecular electrostatic potential (MEP), electronic absorption spectra, and nonlinear optical properties (NLO) (μ_{tot} , α_{tot} and β_{tot}) of the compounds were all studied at the (**1a-7a**) level.

The single X-ray diffraction study clearly indicated that the packing is formed by the wide variety of hydrogen bonding interactions. Inspection of the acceptor-donor distances in hydrogen bonding in the all compounds, one can conclude that Charge Assisted Hydrogen Bonding interactions are dominant in the crystal packing. Evaluating the experimental and calculated results of IR vibrations, it can be seen that O-H or N-H vibrations involved in strong hydrogen bonding show a bit of differences from the calculated ones due to the shifts in these interactions. In UV-Vis studies, the electronic transitions are $n\rightarrow\pi^*$ and/or $\pi\rightarrow\pi^*$ transitions.

The study has shown that the compounds exhibit strong NLO properties when it is formed in betains form of squaric acid. The calculated NLO value for (**1-7**) are 13.0383, 7.3490, 3.6682, 5.2226, 4.7458, 21.0387 and 117.0910, respectively, where the values are compared with the urea as a reference molecule. The final part of the thesis is devoted to thermal properties (TG, DTA and DTG) of the compounds (**1-7**) in order to evaluate the suitability for NLO applications.

Key Words: Squaric Acid; X-ray Diffraction; Strong Hydrogen Bonding, IR, Quantum chemical calculations, UV-Vis, NLO.

1. GİRİŞ

Kristal mühendisliği, son dönemlerde akıllı malzemelerin sentezlenmesi ve geliştirilmesi konularında ilgi çeken alanların başında gelmektedir. Yapıyı oluşturan moleküllerin özelliklerinin belirlenmesi, yapının kimyasal reaksiyon yeteneği ve oluşturduğu maddenin özellikleri hakkında bilgi elde edilmesini sağlar. Moleküler kristal mühendisliğinin en çok ilgilendiği konu; molekülleri ve iyonları içeren temel yapı taşlarının düzenlenmesidir. [1-2]. Çözelti fazından yüksek kalite ve saflıkta kristal üretmek için süreçlerin iyi belirlenmesi gerekmektedir. Çözelti içinde safsızlıklar nedeniyle iyonlaşma ve kristal büyüme meydana gelmektedir. Kararlı kristaller üretebilmenin en temel şartlarından birisi de bu kristal yapıyı bir arada tutacak kuvvetlerle ilgili ayrıntılı bilgi sahibi olmaktır. Birbirleriyle etkileşim içerisindeki molekülleri bir arada tutan en önemli kuvvetlerden birisi de hem enerjisi hem de kristalin yönelimini belirlemesi açısından hidrojen bağlarıdır [2-5, 6].

Kristal yapıda hidrojen bağ motiflerinin belirlenmesi, supramoleküler yapılanmanın belirlenmesi bakımından kristal mühendisliğinde çok önemli bir yer tutar [7-8]. Son on yılda özellikle etkin ilaç hammaddeleri için yapılan çalışmalarda hidrojen bağı önemli rol almaktadır. Uygun H-atomu, alıcılar ve vericiler seçilerek kararlı moleküller arası hidrojen bağları oluşturulabilir. Böylece benzersiz kimyasal ve fiziksel (optik, manyetik ve elektronik) özelliklere sahip yeni organik sistemler elde etmek mümkün olur [9-11]. Hidrojen bağları bir, iki ve üç boyutlu supramoleküler yapılanmaların belirlenmesi ve tasarlanmasında etkin bir rol oynamaktadır [12-14]. Organik anyon ve katyonlardan oluşan hidrojen bağı sistemlerinin yüksüz moleküllerce oluşturulan hidrojen bağı sistemlerinden daha kuvvetli bir yapı göstermesi beklenir [15-20]. Ayrıca çok sayıda araştırmacı proton transferinin, tuzların kristal yapılarındaki hidrojen bağı özellikleri için çok önemli bir rol oynadığını vurgulamışlardır [21-23].

Hidrojen bağ etkileşimleriyle meydana gelen kristaller; son yıllarda, organik bileşikler üzerine kurulu doğrusal olmayan optik bileşiklerin sentezi, özellikle iletişim, optik bilgi işlenmesi, optik bilgi depolama, optik anahtarlama, optik

bilgisayarlar, optik algılayıcılar, optik sınırlayıcılar ve elektro-optik gibi çok önemli teknolojik uygulamaların yanında, tıp alanında da foto dinamik terapide kullanılmaktadır. Bu amaçla yeni organik NLO özellikli malzemelerin sentezi ve özelliklerinin belirlenmesi çok yaygın uygulama alanına sahip olması bakımından önemlidir.

Organik maddeler, sahip oldukları kimyasal esneklik ve çok hızlı elektronik tepki mekanizmaları nedeniyle NLO malzemelerin sentezini mümkün kılmaktadırlar [24-25]. Bunların doğrusal olmayan optik özellik göstermeleri çok güçlü bir şekilde yerel olmayan π -elektron sistemlerine sahip olmalarından kaynaklanmaktadır. Yerel olmayan π -elektron sistemleri çok güçlü bir biçimde verici ve alıcı grupları olarak molekülde karşıt taraflarda yer almaktadırlar [26-28]. Bu maddeler arasında skuarik asitin beta karbonuna bağlanmış alt grupları özelde çok önemli bir rol oynamaktadır [28-36].

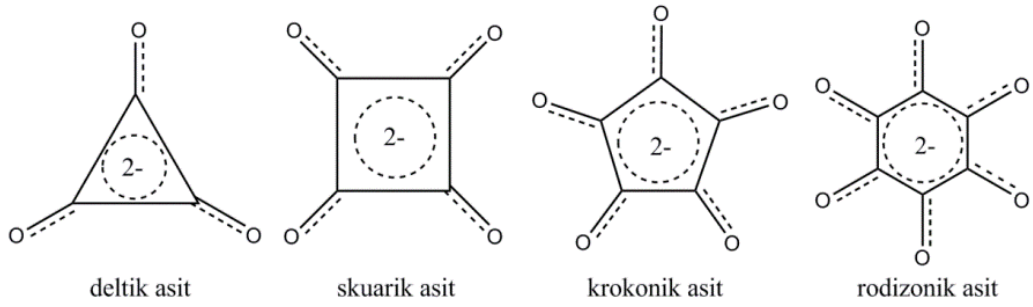
Bu tez çalışmasında kullandığımız skuarik asidin küçük hacimli, düzlemsel, mükemmel simetrik ve fazla sayıda alıcı-verici atomlara sahip olması supramoleküler yapılanma için oldukça cazip bir molekül olduğunu göstermektedir. Ayrıca skuarik asit türevlerinin doğrusal olmayan optiksel özelliklere sahip olması teknolojik önemini artırmaktadır [37]. Skuarik asit molekülü değişik amin içerikli nötral moleküllerle tepkimeye sokularak, skuarik asit tuzları ve beta karbonuna bağlanmış alt gruplar kullanılarak da doğrusal olmayan optiksel özellikli yeni malzemeler sentezlendi. Sentezlenen kristallerin yapısal, spektroskopik ve termal özellikleri X-ışınları kırınım tekniği, FT-IR, UV, elementel ve termal analiz teknikleri kullanılarak belirlendi.

Tezde sunulan deneysel çalışmaların yanında hesaplamalı yöntemlerle yapılmış sonuçlarda sunulmuştur. Bunun amacı hesaplamalı yöntemlerin deneysel verilere gereksinim duymadan ilgilenilen bileşiklerin çeşitli fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında bilgi vermesidir. Ayrıca deneysel çalışmalardan önce yapılar hakkında hesaplamalı yöntemlerle bilgi elde edilmesi hem ekonomik hem de zaman açısından araştırmacıya destek sağlamaktadır.

Elde edilen deneysel sonuçların teorik sonuçlarla karşılaştırılması için *ab-initio* temelli moleküler hesaplama teknikleri kullanıldı. Ayrıca bu hesaplama teknikleri kullanılarak sentezlenen moleküllerin doğrusal olmayan optiksel özellikleri de teorik olarak hesaplandı.

1.1 Skuarik Asit

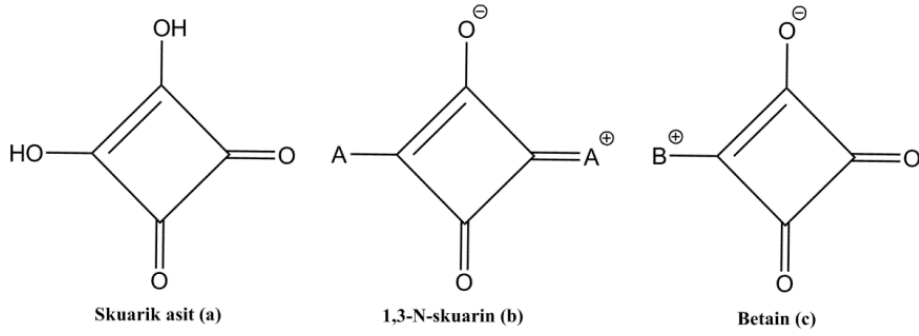
Skuarik asit (3,4-dihidroksi-3-siklobüten-1,2-dion; $H_2C_4O_4$, H_2Sq), oksokarbonlar sınıfının bir üyesidir ve ilk olarak 1959 yılında Sidney Cohen ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir [38]. Oksokarbonlar, karbon atomlarına bağlı karbonil grupları veya enolik oksijen bulunduran organik bileşikler olup ilginç elektronik ve titreşim özelliklerine sahiptirler [39-43]. Şekil 1.1’de görülen tek halkalı dianyonlar, $C_nO_n^{2-}$ ($3 \leq n \leq 6$) ve bunların protonlanmış halleri en önemli oksokarbon ailesi üyeleridir [44-47].



Şekil 1.1. Tek halkalı dianyonlar, $C_nO_n^{2-}$ ($3 \leq n \leq 6$).

Bu bileşikler yüksek simetrik halkalı yapıya ve önemli derecede elektron delokalizasyonuna sahiptir. Elektron delokalizasyonu, kristal paketlemede önemli rol oynayan halkalar arası (π - π etkileşmesi) etkileşmeleri mümkün kılar. Son yıllarda oksokarbonlar, özellikle zengin hidrojen alıcı ve verici atomlara sahip olmaları nedeniyle supramoleküler yapılar oluşturmada kristal mühendisliğinin de cazibe merkezi olmuşlardır [40, 41, 43, 46, 48-49].

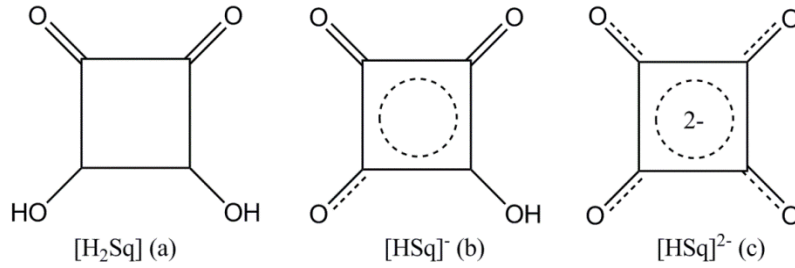
Yerel olmayan π -elektron sistemleri güçlü verici ve alıcı grupları olan molekülde karşıt taraflarda yer almaktadırlar [26-29]. Bu moleküller arasında skuarik asitin beta karbonuna bağlanmış alt grupları çok daha etkin bir rol oynamaktadır [30, 36]. Şekil 1.2’de gösterildiği gibi skuarik asite (a), N-skuarin (b) ($A=NR_2$) ve betain (c) (örneğin pridinyum skuarat gibi ($B=Pr$)) türevleri katılarak skuarik asitin daha yüksek NLO özellikli yeni yapılar elde edilir [28-34].



Şekil 1.2. Skuarit asit (a) ve NLO özelliği gösteren türevlerinin bağlanma biçimleri.

Skuarik asit hidrojen bağ oluşumunda etkili olan eşit sayıda alıcı ve verici atoma sahip olduğundan bir, iki ve üç boyutlu supramoleküler yapılanmada çok önemli bir rol oynar [4, 17-20, 22, 23]. Skuarik asidin dört üyeli halkaya sahip olması, bağ açılarının (C-C-C açısı 90° iken C-C-O açısı 135°) simetrik ve kararlı olması supramoleküler yapı için ayrıca önemli bir faktördür.

Skuarik asit nötral, mono ve dianyon biçiminde olabildiğinden tuzlarında üç farklı şekilde kristallenebilmektedir (Şekil 1.3) [17-23, 50].



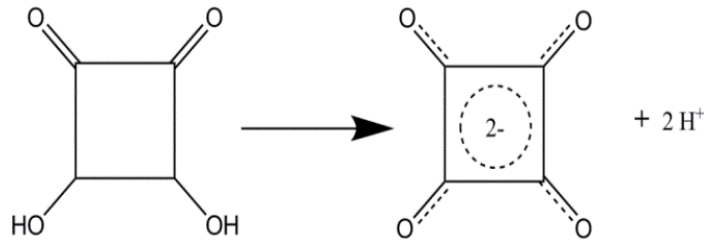
Şekil 1.3. Skuarik asit ve anyonları.

Skuarik asit türevlerinin NLO özelliklere sahip olması teknolojik önemini artırmaktadır [33, 37]. Skuaramid [51], skuarilyum boya [52] ve skuarinler [53, 54] gibi skuarik asit türevleri önemli derecede NLO özelliklere sahiptir. Bu organik moleküller fiziksel özelliklerinden dolayı frekans çiftlenmesi, holografik depolama ve optiksel düğmeleme için oldukça çekici malzemelerdir [55]. Skuarik asit ile yapılmış boyar maddelerin foto-kimyasal ve foto-iletken özelliklerinden dolayı NLO malzemeler ve fotona duyarlı aletler için elektron alıcısı olarak da kullanılabilirler mümkündür [51-56]. Bunlardan başka skuarik asit bazlı bazı bileşikler boya, farmakoloji, fotoğrafı ve polimerizasyon süreçlerinde de temel madde olarak kabul edilmiştir. Fareler üzerinde yapılan bir araştırmaya göre, skuarik asit ve skuarik asit dibütül esterinin tıpta Alopecia Areata olarak bilindiği ve saç dökülmesine karşı etkili olduğu belirlenmiştir [57].

1.2 Literatür Araştırması

1.2.1 Skuarat Ligantı

Skuarik asit (3,4-dihidroksi-3-siklobüten-1,2-dion, H₂Sq) pK₁=1,2-1,7 ve pK₂=3,2-3,5 iki çözünme sabitleri ile karakterize edilen diprotik asittir [34, 38, 58-59] (Şekil 1.4).



Şekil 1.4. Skuarik asitin iyonlaşması.

Skuarik asit ilk defa 1959 yılında sentezlenmiş olmasına karşın, skuarat ligantının koordinasyon kimyası tüm ayrıntıları ile son dönemlerde incelenmeye başlanmıştır. Skuarik asidin tamamlayıcı iyon olarak davrandığı karışık ligantlı kompleksler de literatürde oldukça fazladır [60-65].

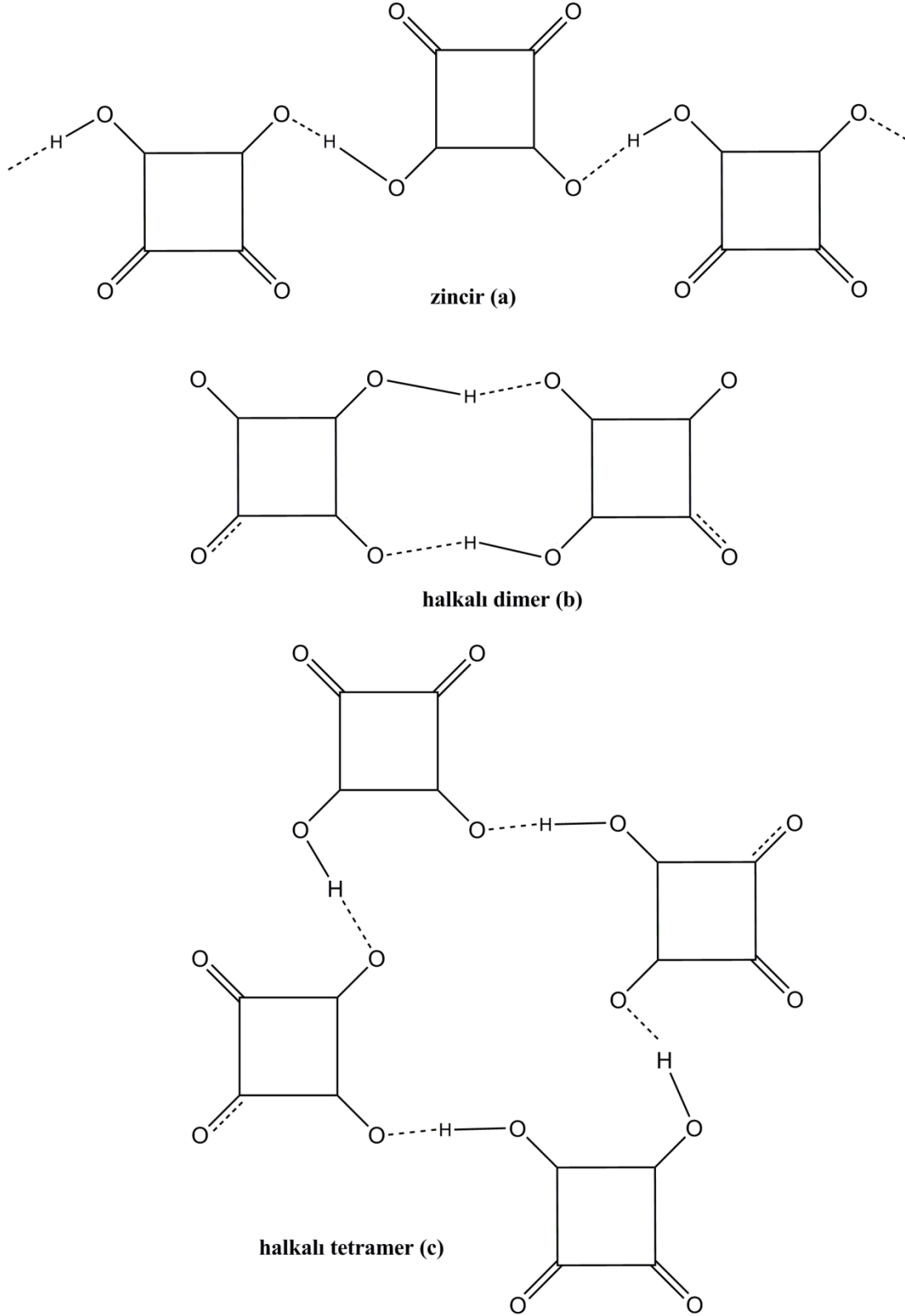
1.2.2 Skuarik Asit Kompleksleri

Literatürde skuarik asitin nötral, mono HSq^- ve dianyon HSq^{2-} biçimini içeren metal kompleksleri bulunmaktadır [65-68]. Skuarik asit pridin, primidin ve amin içeren organik tuzlarda nötral, mono ve dianyon biçiminde kristalleşebilmektedir [17-23, 34-35, 37, 50, 70-87].

1.2.3 Skuarik Asit için Hidrojen Bağı Etkileşmeleri

Skuarik asitte iki verici O-H grupla birlikte iki karbonil alıcısı bulunurken, monoanyon yapıda bir verici ve üç proton alıcısı vardır. Üç farklı durumda da yapı belli bir derecede delokalizasyona sahip iken, dianyon biçimi en fazla elektron delokalizasyonuna sahiptir [17-21]. Tek hidrojenli skuarat anyonu HSq^- supramoleküler yapılanmalar için çok ilginç bir moleküldür. Braga ve arkadaşları (2002), lityum, sodyum, potasyum ve sezyum hidrojen skuarat moleküllerinde anyonlar arasında oluşan kuvvetli negatif yük destekli hidrojen bağlarını ve π - π etkileşmelerini sistematik incelemişlerdir [84]. HSq^- kuvvetli hidrojen bağları ile zincir (kafa kuyruk), halkalı dimer (kafa kafaya) veya halkalı tetramer (kafa kafaya) şeklinde supramoleküler motifler oluşturabilmektedir (Şekil 1.5). H₂Sq ve HSq^-

içeren plianyonik yapılar oluşan hidrojen bağlarının çeşidine ve kuvvetine göre α -zincir, β -zincir, α -dimer, halkalı dimer ve α -tetramer olarak supramoleküler yapılanmaya katkı sağlarlar [18, 19, 23, 34, 79, 81, 84, 85, 87].



Şekil 1.5. Monohidrojen skuarat anyonun oluşturduğu supramoleküler motifler.

2. GENEL BİLGİLER

Sentezlenen skuarik asit bileşiklerinin yapısal ve fiziksel özellikleri incelenmiştir. Bileşiklerin supramoleküler yapılanması hidrojen bağlarının geniş örgüsü aracılığıyla meydana gelmiştir. Bu nedenle hidrojen bağlarına geçmeden önce kimyasal bağların genel özetinden bahsedilecektir. Daha sonraki bölümde son yıllarda, birçok teknolojik alanda yaygın bir çalışma alanı bulması nedeniyle organik bileşikler üzerine kurulu doğrusal olmayan optik (NLO) bileşiklerin sentezi ve optik özellikleri incelenecektir. Sentezlenen kristallerin yapısal, spektroskopik ve termal özelliklerinin incelendiği X-ışınları kırınım tekniği, FT-IR, UV-Vis, ve termal analiz tekniklerinden sonra hesaplamalı yöntemlerden bahsedilecektir.

2.1 Kimyasal Bağlar

Moleküler yapıda atomlar birbirlerine kimyasal bağ ile bağlanmışlardır. Atom veya atom gruplarını belirli bir uzaklıkta ve bir arada tutan kimyasal bağ; atomların uzayda diziliş şekillerini, bileşiklerin kimyasal ve fiziksel özelliklerini belirler [89].

Kimyasal bağlar molekül içi bağlar ve moleküller arası etkileşmeler olarak iki gruba ayrılır. Molekül içi bağlar iyonik, kovalent ve metalik bağ olmak üzere üç gruba ayrılır. Moleküller arası etkileşmeleri ise etkileşme türü ve kuvvetini dikkate alarak dipol-dipol, van der Waals ve hidrojen bağları olmak üzere üç gruba indirgeyebiliriz.

Bu tez çalışmasında sentezlenen skuarik asit bileşiklerinin supramoleküler davranışında etkin rol oynadığı için hidrojen bağları ayrıntılı olarak incelenecektir.

2.2 Hidrojen Bağları

Elektronegatif atoma bağlı bir hidrojen atomu ile paylaşılmamış elektron çifti içeren bir başka elektronegatif atom arasında oluşan etkileşime **hidrojen bağı** denir. Hidrojen bağları genellikle F, O, N, Cl ve S gibi elektronegatif atomlar arasında oluşur.

Hidrojen bağı bir asır önce keşfedilmesine rağmen hala önemli bilimsel araştırmaların odak noktası olmaya devam etmektedir. Geçmişten günümüze kadar devam eden bu ilginin nedeni biyo ve inorganik kimyaya uzanan çok çeşitli kimyasal sistemlerin oluşmasında temel teşkil etmesidir. Ayrıca, malzeme bilimi, moleküler tıp, supramoleküler kimya ve ilaç sanayisi gibi çok çeşitli bilim dallarındaki çalışmalarda da öne çıkmaktadır [2, 5, 90-92].

Hidrojen bağı genel olarak $D-H\cdots A$ şeklinde tanımlanır. Bu gösterimde:

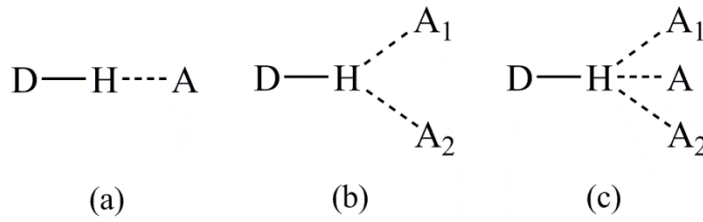
D:Donör (verici)

A:Akseptör (alıcı)

şeklinde ifade edilir.

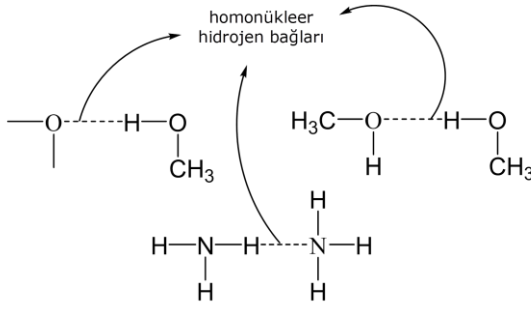
Hidrojen bağının oluşabilmesi için $H\cdots A$ mesafesinin, H ve A atomlarının van der Waals yarıçapının toplamından daha büyük olması gerekir [93]. Eğer mesafe limiti kullanılacaksa $H\cdots A$ mesafesi $1,2 \leq d(H\cdots A) \leq 3,2$ Å aralığında olmalıdır [5]. Bağlanma enerjisi $\approx 0,2 \leq E_{HB} \leq 45$ kcal mol⁻¹ ve açıl sınırlama ise $(D-H\cdots A) > 90^\circ$ veya daha katı olarak $>110^\circ$ olmalıdır [5].

Basit bir hidrojen bağında verici atom bir alıcı atom ile etkileşir. Hidrojen bağı uzun mesafeli olduğunda, bir verici aynı anda iki veya üç alıcı ile etkileşebilir. Teorik olarak üçten fazla alıcılı hidrojen bağı olabilir, ancak bunlara çok nadiren rastlanır. Çünkü alıcı atomların büyük uzaysal sıklıkta bulunmalarına ihtiyaç vardır. İki kola ayrılmış veya çatallanmış (bifurcated) ve üç kola ayrılmış (trifurcated) terimleri bu tür hidrojen bağları için sıkça kullanılmaktadır (Şekil 2.1). Kural olarak çatallanmış veya üç kola ayrılmış hidrojen bağı olarak ifade edebilmek için bağ açıları toplamı 360° olmalıdır.

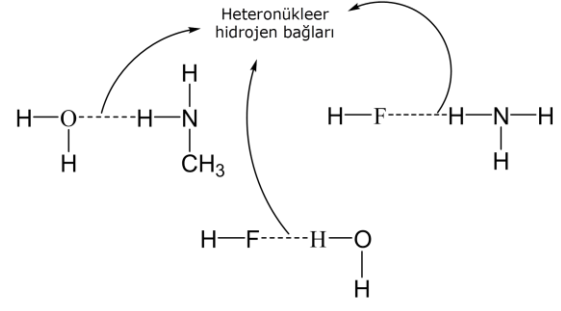


Şekil 2.1. a) Bir alıcılı hidrojen bağı, b) çatallanmış hidrojen bağı, c) üç kola ayrılmış hidrojen bağı [2, 5].

Hidrojen bağı oluşumunda verici ve alıcı atomlar aynı atomlar ise oluşan bağ **homonükleer hidrojen bağı**, farklı ise **heteronükleer hidrojen bağı** olarak adlandırılır (Şekil 2.2 ve Şekil 2.3).



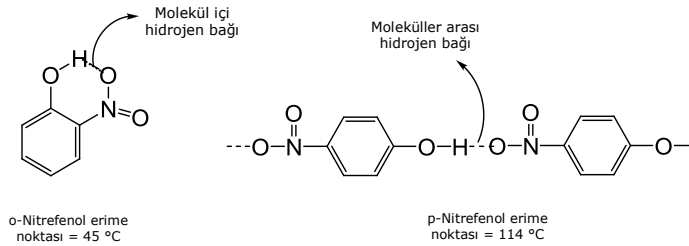
Şekil 2.2. Homonükleer hidrojen bağı.



Şekil 2.3. Heteronükleer hidrojen bağı

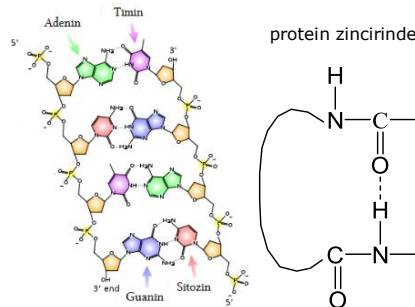
Hidrojen Bağının Bazı Özellikleri:

- Hidrojen bağları bir bileşiğin kaynama noktasının yükselmesine neden olur.
- Hidrojen bağları yalnız moleküller arasında meydana gelmezler, molekül içi hidrojen bağları da oluşabilir. Molekülde hidrojen bağlarını oluşturacak atomlar mevcut ve uygun geometride bulunuyorlarsa molekül içi hidrojen bağları meydana gelebilir. Bu tür moleküller, moleküller arası hidrojen bağları yapan izomerlerine göre daha düşük kaynama ve erime noktasına sahiptirler (Şekil 2.4).



Şekil 2.4. Molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağı.




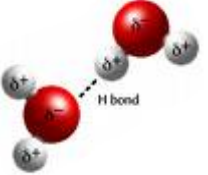


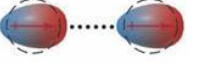
- Hidrojen bağları bileşiklerin suda çözünürlüğünü artırır.
- Büyük moleküllerin kendilerine özgü düzenli biçimlerde tutulmalarını sağlar. Örneğin bitkisel ve hayvansal hücrelerin genetik materyali olan DNA molekülündeki baz çiftlerini hidrojen bağları bir arada tutar. Proteinlerin yapısındaki hidrojen bağları da molekülü düzenli bir şekilde tutar (Şekil 2.5).



Şekil 2.5. DNA baz çiftleri ve protein zincirinde hidrojen bağı.

Molekül içi ve moleküller arası etkileşmelerin karşılaştırılması Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Molekül içi ve moleküller arası etkileşmelerin karşılaştırılması.

Etkileşme	Modelleme	Etkileşen fiziksel Nicelikler	Enerji (kcal.mol ⁻¹)	Örnek
Molekül içi				
İyonik		Kasyon-Anyon	95-955	NaCl
Kovalent		Çekirdek-paylaşılmış elektron çifti	35-262	H-H
Metalik		Kasyonlar-delokalize olmuş elektronlar	17-238	Au
Moleküller arası				
H-Bağı		Polar hidrojen-Yüklü dipol	2,4-40	OH₂... OH₂
Dipol-Dipol		Yüklü dipoller	1,2-6	I - Cl ... I - Cl
Dispersiyon (Van der Waals)				
a)Dipol-İndüklenmiş dipol		Yüklü dipol-polarize olmuş elektron bulutu	0,7-3,6	H - Cl ... H - Cl
b) İndüklenmiş Dipol-İndüklenmiş Dipol		Polarize olmuş elektron bulutları	0,01-0,5	F - F ... F - F

2.2.1 Kuvvetli, Orta ve Zayıf Hidrojen Bağları

Hidrojen bağı çok kuvvetli durumda kovalent karakterde olurken, çok zayıf olduğunda van der Waals etkileşmesi karakterinde özellik gösterir. Gerçekte hidrojen

bağı sürekli kovalent, saf iyonik, katyon- π ve van der Waals gibi etkileşme türlerine geçiş özelliği gösterir. Elektrostatik doğası bazı durumlarda baskın iken bazılarında baskın değildir. $\mathbf{H}\cdots\mathbf{A}$ mesafesi, tüm hidrojen bağlarında atomların van der Waals yarıçapları toplamından daha büyüktür.

Hidrojen bağı sınıflandırılırken, homonükleer ($\mathbf{X}-\mathbf{H}\cdots\mathbf{X}$) ya da heteronükleer ($\mathbf{X}-\mathbf{H}\cdots\mathbf{Y}$) olduğu, hidrojenin kaç tane atomla bağ yaptığı, proton durumlarının simetrik ya da asimetric olduğu, molekül içi veya moleküller arası bağ yaptığı durumlar dikkate alınır. Bununla birlikte bağ enerjisi, uzunluğu ve açısının durumuna göre zayıf, orta ve kuvvetli hidrojen bağı olarak sınıflandırma yapılır. Kural olarak homonükleer hidrojen bağları heteronükleer bağlardan, iki kola ayrılmış bağlar çok kollu bağlardan, doğrusal bağlar da eğrisel bağlardan daha kuvvetli davranma eğilimindedir [5].

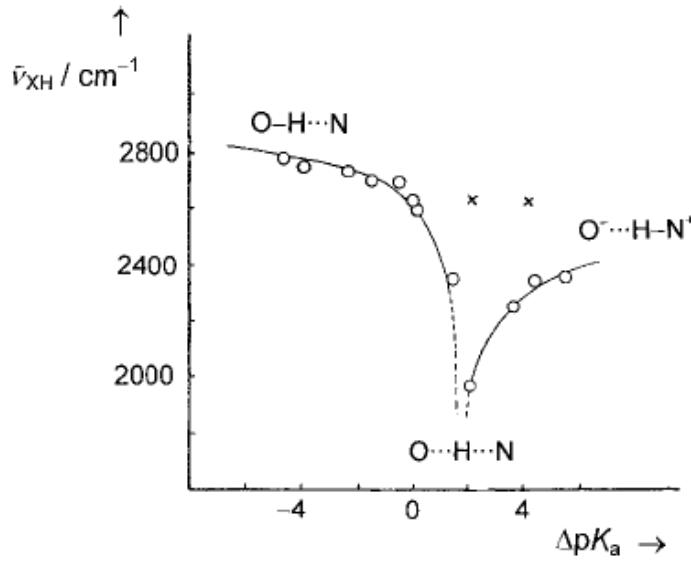
G.A. Jeffrey'in yaptığı bir sınıflandırmaya göre 4-15 kcal mol⁻¹ enerji aralığında su veya karbonhidrat molekülleri arasındaki hidrojen bağı etkileşmesine benzeyenler orta derecede kuvvetli hidrojen bağları, bu bağ enerjisinden yüksek ve düşük olan hidrojen bağları ise sırasıyla kuvvetli ve zayıf olarak adlandırılmıştır. Bu sınıflandırma ile ilgili bilgiler Çizelge 2.2'de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Hidrojen bağlarının sınıflandırılması ve etkileşme tipleri [5].

	Kuvvetli	Orta	Zayıf
Etkileşme tipi	Çoğunlukla Kovalent	Çoğunlukla Elektrostatik	Elektrostatik/ Dispersiyon
Bağ uzunluğu (Å)	D-H \approx H \cdots A	D-H < H \cdots A	D-H \ll H \cdots A
H \cdots A (Å)	1,2-1,5	1,5-2,2	2,2-3,2
D \cdots A (Å)	2,2-2,5	2,5-3,2	3,2-4,0
Bağ açısı(°)	165-180	130-180	90-150
Bağ enerjisi(kcal mol ⁻¹)	14-40	4-15	<4
IR kayması $\Delta\nu_{\text{DH}}$ (cm ⁻¹)	%25	% 10-25	<%10
¹ H-NMR'da gözlenen aşağı alana kayma (ppm)	14-22	<14	-
Örnekler	1.Kuvvetli asitler veya bazların gaz Fazı dimerleri 2.HF kompleksleri	1.Asitler 2.Fenoller 3.Alkoller 4.Hidratlar 5.Bütün biyolojik Moleküller	1.Zayıf asit veya Bazların gaz fazı Dimerleri 2. C-H \cdots O/N Bağları C-H \cdots π

2.3 Çok Kuvvetli Hidrojen Bağları

Kuvvetli hidrojen bağı ile ilgili çalışmaları incelediğimizde; çok kuvvetli hidrojen bağları ilk olarak titreşim spektroskopisinde, çözelti ortamında titreşim çalışmalarını içeren araştırmalarda kullanılmıştır. Son zamanlarda yapısal kimyacılar da bu çalışmalarda yerlerini almışlardır. Çünkü uygun H-atomu, alıcılar ve vericiler seçilerek kararlı moleküller arası hidrojen bağları oluşturulabilir. Böylece benzersiz kimyasal ve fiziksel (optik, manyetik ve elektronik) özelliklere sahip yeni organik sistemler elde edilebilir. Kuvvetli hidrojen bağları, ancak alıcı ve verici gruplara ait pK_a (asitlik sabiti) değerleri birbirine yakın olan yapılarda oluşmaktadır. Asitlik sabiti değerleri çok farklı ise orta derecede kuvvetli $X-H\cdots Y$ ya da iyonik karakterli $X\cdots H-Y^+$ hidrojen bağı oluşur. Şekil 2.6'da pentaklorofenol-amin kristalinin IR titreşim frekansının ΔpK_a bağılı değişim grafiği görülmektedir. X sembolü; dağılımın ortalamasına çok uzak değerleri alan verileri temsil eder. Çok kuvvetli hidrojen bağları sadece ΔpK_a 'nın kritik bölge değerinde oluşabilir ve kovalent karakteri gösterir. [2, 4, 94].



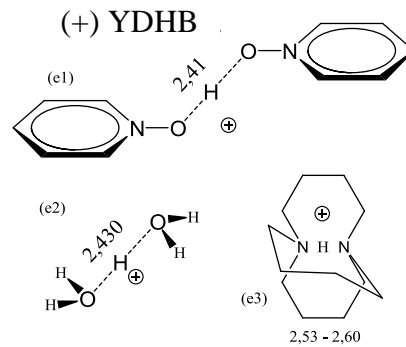
Şekil 2.6. Pentaklorofenol-amin kristalinin IR titreşim frekansının ΔpK_a bağılı değişim grafiği [2].

Kuvvetli hidrojen bağları değişik sınıflarda gruplandırılmıştır. Bu kısımda bu gruplandırmalarla ilgili ayrıntılı bilgi verilecektir.

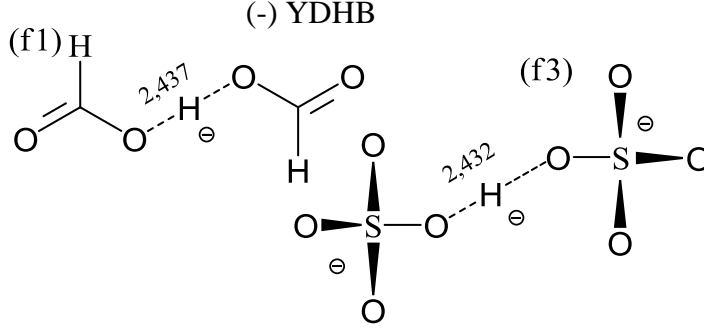
2.3.1 Pozitif ve Negatif Yük Destekli Hidrojen Bağları

Asit-baz kombinasyonları pozitif ve negatif yük destekli hidrojen bağlarının en başında gelmektedir. Tam bir ΔpK_a [$\Delta pK_a = pK_a(A) - pK_a(D)$] eşleşmesi söz konusudur ve proton transferi kimyasal olarak özdeş durumlar oluşturur ($X-H \cdots X^- \leftrightarrow X^- \cdots H-X$ veya $X^+ - H \cdots X \leftrightarrow X \cdots H - X^+$). Gilli ve arkadaşları bu kategorileri negatif (-) YDHB ve pozitif yük destekli hidrojen bağları (+) YDHB olarak adlandırdılar ve sentezledikleri değişik bileşiklerde bu konu üzerinde deneysel ve teorik araştırmalar yaptılar. Kuvvetli hidrojen bağları hem moleküller arası hem de molekül içinde yapılanabilirler. Şekil 2.7'de e1 ve e2 moleküller arası (+) YDHB [$\equiv O \cdots H \cdots O \equiv$]⁺ görülmektedir. Bağ enerjisi 31-32 kcal mol⁻¹ civarında ve $d(O \cdots O) = 2,36-2,43$ Å olup; doğrusal, proton merkezli ve çok kuvvetli H-bağı sınıfındadır. Çoğunlukla bir proton tarafından köprü vazifesi üstlenilmiş 2 oksijenli moleküllerce (H₂O, R₂O, Me₂SO, pridin-N-oksit vb.) oluşmaktadır. e3 ise moleküler içi (+) YDHB [$\equiv N \cdots H \cdots N \equiv$]⁺ görülmektedir. Bağ enerjisi 25 kcal mol⁻¹ civarında ve $d(N \cdots N) = 2,47-2,74$ Å olup; doğrusal, neredeyse proton merkezli ve kuvvetli H-bağıdır [18-20].

Molekül içi kuvvetli hidrojen bağları hidrojenmaleat ve hidrojenpetalat anyonlarda ayrıca proton tamponlu kationlarda gözlenmiştir. Şekil 2.8'de f1-f3 moleküller arası ve moleküler içi (-) YDHB [$-O \cdots H \cdots O-$]⁻ görülmektedir. Bağ enerjisi 30-31 kcal mol⁻¹ civarında ve $d(O \cdots O) = 2,38-2,50$ Å olup; çok kuvvetli, doğrusal ve proton merkezli H-bağıdır. Moleküller arası [$RCOO \cdots H \cdots OOCR$]⁻ ve [$O_n XO \cdots H \cdots OXO_n$]⁻ asit karboksilatlar ve inorganik asit tuzlarındaki bağları tarafından ya da hidrojenmaleat içinde çok kısa moleküler içi [$-O \cdots H \cdots O-$]⁻ bağı tarafından oluşur [18-20, 95].



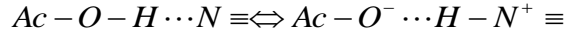
Şekil 2.7. e1, e2 moleküller arası (+) YDHB ve e3 ise moleküler içi (+) YDHB [$\equiv N \cdots H \cdots N \equiv$]⁺.



Şekil 2.8. f1-f3 moleküller arası ve moleküler içi (-) YDHB $[-O \cdots H \cdots O^-]$.

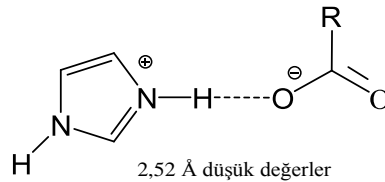
2.3.2 Pozitif/Negatif Yük Destekli Hidrojen Bağı ((+/-) YDHB)

Şekil 2.9'da $d(N \cdots O) \leq 2,66 \text{ \AA}$ olan $N-H \cdots O/O-H \cdots N$ yük destekli hidrojen bağları üzerine yapılan CSD (Cambridge Structure Database) araştırmasına göre yaklaşık 300 H-bağının büyük çoğunluğunun ne (+) YDHB ne de (-) YDHB sınıfına girmediği; sadece çok küçük bir bölümün kuvvetli hidrojen bağı yapmış (+) YDHB ya da (-) YDHB olarak sınıflandırılabilceği görülmüştür. Bu H-bağlarının çok büyük çoğunluğunun asit-baz dengesi ile yakından ilişkili olduğu anlaşılmıştır.



Burada $N \equiv$ organik (sık sık aromatik) baz ve $AcOH$ grubu ise organik (karboksil, fenol, skuarik vb.) ya da inorganik (çoğunlukla fosforlu) bir asittir. Bu bağ türünde, protonun konumu ($O-H \cdots N$ ya da $O^- \cdots H-N^+$) yapıya katılan asit ve bazların pK_a değerleri ile yakından ilgilidir. Çok kuvvetli H-bağları sadece ΔpK_a 'nın sifıra yaklaştığı değerlerde oluşmaktadır. Bu durumda $N \cdots O$ mesafesi $O^- \cdots H-N^+$ ve $O-H \cdots N$ H-bağları için sırasıyla 2,532 ve 2,540 Å kadar kısa mesafelerde sınıflandırılır. Bu sınıfa ait olan asit-baz H-bağına (+/-) YDHB denir. Ancak literatürde temel olarak tuz köprüsü ya da düşük bariyerli hidrojen bağı (DBHB) denir [96].

(+/-) YDHB veya DBHB

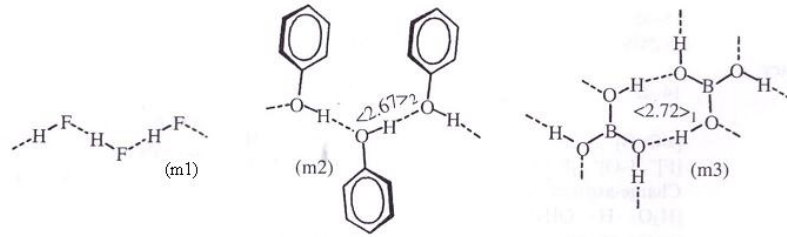


Şekil 2.9. (+/-) YDHB ya da DBHB.

2.3.3 Polarizasyon Destekli Hidrojen Bağı (PDHB) ya da σ -Bağı Destekli Hidrojen Bağı

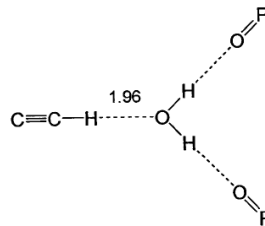
$X^{\delta-} - H^{\delta+}$ şeklindeki bir grup $X^{\delta-} - H^{\delta+} \dots A^{\delta-}$ hidrojen bağı oluşturursa, polar grubun polaritesi daha da artar. Benzer şekilde iki polar grubun hidrojen bağı yapması durumunda da bu iki polar grubun polaritesi artar, $Y^{\delta-} - H^{\delta+} \dots X^{\delta-} - H^{\delta+}$. Bu nedenle en az iki hidrojen bağı yapmış bir zincirde, $Y - H \dots X - H \dots A$, her iki grup da daha güçlü polar olurlar. Bu etki “ σ -bağı destekli hidrojen bağı” olarak adlandırılır, çünkü yükler $X - H$ σ -bağına doğru akar. Aynı zamanda bu etki “polarizasyon destekli hidrojen bağı (PDHB)” olarak da ifade edilebilir [2].

σ -bağı destekli hidrojen bağı polar grupları yönlendirir. Bu yönlendirici etki $X - H \dots X - H \dots X - H$ zincirlerin ve halkaların, özellikle $X=O$ için ve aynı zamanda $X=N$ ya da S için oluşmasına neden olur. Şekil 2.10’da tipik olarak buz alkol, sakarit ve pek çok hidroksileşmiş bileşikleri bulunan σ -bağı destekli hidrojen bağı $\dots O - H \dots O - H \dots O - H \dots$ zincirleri tarafından temsil edilmektedir. $O \dots O$ kontak mesafesi 2,65 - 2,75 Å civarındadır [96].



Şekil 2.10. Tipik olarak buz alkol, sakarit ve pek çok hidroksileşmiş bileşikleri bulunan σ -bağı yardımcı hidrojen bağı [90].

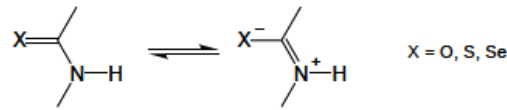
Su molekülünün polaritesi, $O = P$ grupları tarafından artırılır. Polaritesi artmış olan su molekülleri, kendisiyle hidrojen bağı yapmış $C - H$ grubundaki hidrojenle daha kuvvetli bir dipolar etkileşmeye girerek kuvvetli hidrojen bağı etkileşmesine sebep olur (Şekil 2.11). Bu kısa hidrojen bağı asetilen tipi vericilerde bulunmuş en kısa mesafedir [2].



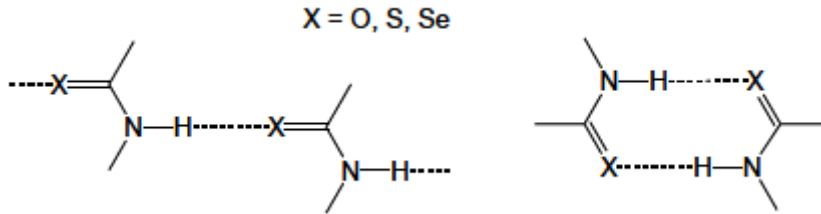
Şekil 2.11. Çok kısa hidrojen bağı, $C \equiv C - H \dots O$. σ -bağı destekli hidrojen bağı, su molekülündeki çekim gücünü artırır ($C \dots O = 3,02 \text{ Å}$).

2.3.4 Rezonans Destekli Hidrojen Bağı ya da π -Bağı Destekli Hidrojen Bağı

X-H grupları π -bağları boyunca akan yük tarafından polarize edilebilirler. Örneğin, $X-H \cdots O=C-N-H$ hidrojen bağında, O atomu alıcı olarak yer aldığı anda, meydana gelebilecek yeni H-bağında N-H grubu daha güçlü bir verici olur [97]. Polarizasyon, π -bağları boyunca olduğu için bu etkiye π -bağı destekli hidrojen bağı denir (Şekil 2.12). Şekil 2.13'te π -bağı destekli hidrojen bağları aracılığıyla amid, thioamid ve selenoamid tarafından oluşturulan zincirler ve çemberler gösterilmektedir.

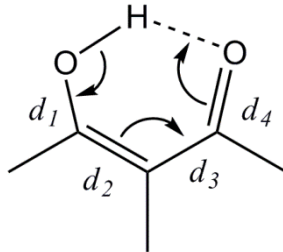


Şekil 2.12. Amid, thioamid ve selenoamid rezonans formları.



Şekil 2.13. π -bağı destekli hidrojen bağları aracılığıyla amid, thioamid ve selenoamid tarafından oluşturulan zincirler ve çemberler.

β -diketonenollerdeki molekül içi hidrojen bağları üzerine yapılan temel çalışmalarda, Bertolasi ve arkadaşları (2006), bu etkiyi “rezonans destekli hidrojen bağı (RDHB)” olarak adlandırır. Konjuge olmuş çift bağlar üzerindeki yük akışı, β -diketonenoldeki kısa hidrojen bağı oluşumuna neden olur (Şekil 2.14).

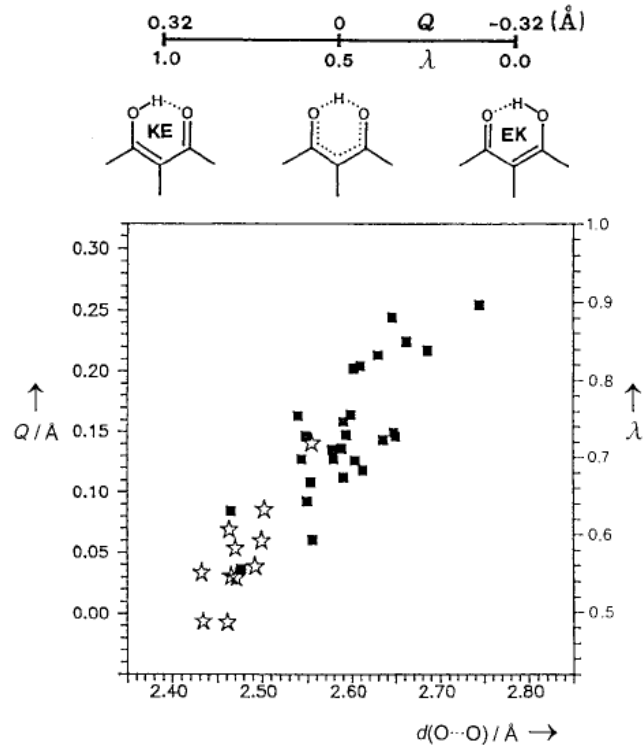


Şekil 2.14. β -diketonenollerdeki RDHB.

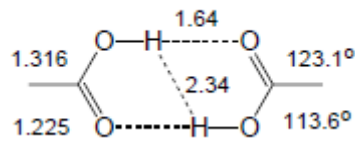
C-O ve C-C bağları kısalarak, kısmen çift bağ özelliği kazanırlar. Diğer taraftan C=O ve C=C bağları eşdeğer şekilde zayıflarlar. Delokalizasyon parametresinin $Q = (d_1 - d_4) + (d_3 - d_2)$, $O \cdots O$ uzunluğuna bağlı değişimi incelenirse

delokalizasyonun, sistematik olarak hidrojen bağ uzunluğunun kısalmasıyla arttığı görülür. H atomunun simetrik olduğu durumlarda, Q sıfırdır ve tüm yapı simetrik hale gelir. Şekil 2.15'te Gilli ve arkadaşlarına göre enollerdeki RDHB $O\cdots O$ mesafesini azaltarak π delokalizasyon azalmalarının derecesini ölçen Q parametresi ($Q=0$ tam delokalize olmuş π sistemini gösterir) gösterilmiştir. Yıldızlar moleküller içi, kareler ise moleküller arası hidrojen bağlarını ifade eder [2].

Benzer etkiler hidrojen bağı (moleküller arası ve molekül içi) yapan konjuge olmuş uzun zincirlerde de işler. Bilinen en iyi örneği karboksilik asit dimeridir (Şekil 2.16).



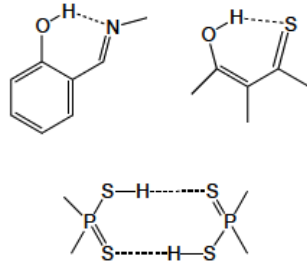
Şekil 2.15. Enollerdeki RDHB.



Şekil 2.16. Karboksilik asit dimerinin kristal içindeki ana geometrisi. Ortalama $O\cdots O$ mesafesi 2,644 Å dir.

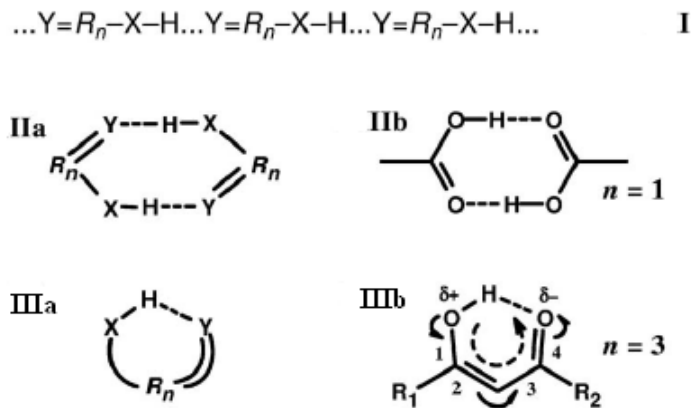
Rezonans π sistemi tarafından bağlanan herhangi bir başka alıcı-verici ikilisi de aynı etkiyi gösterecektir. $N-H\cdots O$ ve $O-H\cdots N$ dışında $N-H\cdots S/Se$,

$O-H\cdots S$ ve $S-H\cdots S$ durumları π -bağı destekli hidrojen bağı çeşitliliğini artırır (Şekil 2.13 ve 2.17).

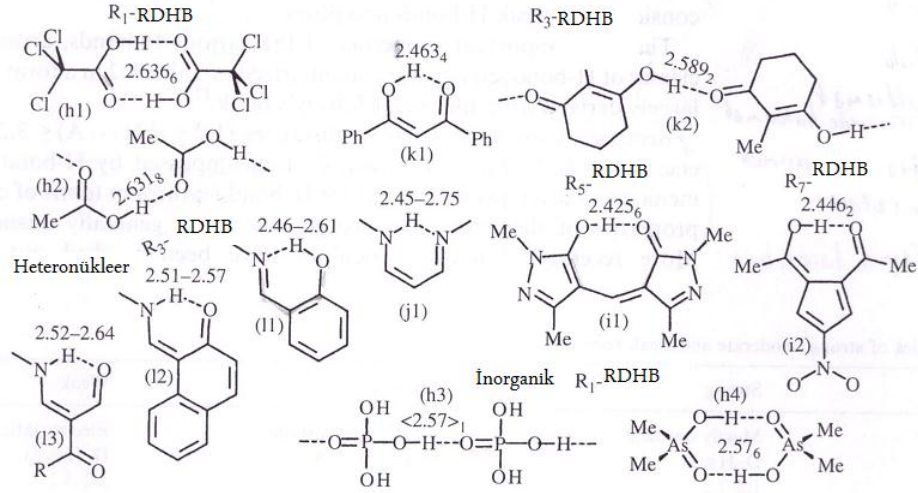


Şekil 2.17. $O-H\cdots O$ 'dan başka π -bağı destekli hidrojen bağlarına örnekler [2, 96].

Hidrojen bağlarında verici ve alıcı atomlar π -konjuge olmuş zincir tarafından birbirlerine bağlanırlarsa, π -delokalizasyonun artmasıyla hidrojen bağı güçlenir. Bütün π destekli hidrojen bağları $\cdots Y = R_n XH \cdots$ formülüne indirgenebilir. Burada ki X ve Y; sırasıyla hidrojen bağındaki verici ve alıcı atomları, R_n ise n atomlarının rezonans parametresini, tek ve çift bağların birbirini takip ederek kısa bir zincir oluşturmasını ifade eder [96]. Moleküller arası RDHB'de zincirlerin artması Şekil 2.18 I'de, dimerler için ise RDHB Şekil 2.18 II a, ve b'de gösterilmiştir. Molekül içi RDHB ile hidrojen bağı halkaları oluşumu Şekil 2.18 III a'da gösterilmiştir. Şekil 2.18 III b'de $n=3$ için, β -diketonenollerin tipik altı üyeli hidrojen bağı halkasının yapısı verilir [97]. Rezonans parametresi için $n=1$ 'den $n=7$ 'ye kadar yapılar Şekil 2.19'de verilmiştir.



Şekil 2.18. R_n 'nin moleküller arası ve molekül içinde gösterimi.



Şekil 2.19. n=1 için karboksilik (h1,h2) ve fosforik (h3) asitler, n=3 için β-diketonenoller (k1,k2) ve β-enaminonller (11-13), ve n=5 ve 7 için sırasıyla δ-diketon (i1) ve ξ-diketon (i2) enoller [96].

2.4 Doğrusal Olmayan Optik Özellik (NLO)

Son yıllarda, organik bileşikler üzerine kurulu NLO materyallerin sentezi, özellikle telekomünikasyon, optik veri depolanması ve optik bilgi işlenmesi sürecindeki uygulama alanlarının çeşitliliğinden dolayı oldukça yaygın bir çalışma alanı bulmuştur. Optik ve optik elektronik alanında yapılan birçok yeni çalışma büyük miktarda veriyi yüksek hızda işleme olanağı sunmaktadır [98-100].

Yapılan çalışmalarda çıkan sonuçlar göstermiştir ki akım şiddeti 10^8 W/cm^2 ve bundan daha büyük olan ışın demetleri, ortamın optik karakterini değiştirir. Bu durumda doğrusal optik ile ifade edilen yapılar, sistemlerin tanımlanmasında yetersiz kalır. Bu nedenle ışın sistemleriyle ilgili olaylar NLO adı verilen yapılarla ifade edilir. Organik materyaller, kimyasal esneklik ve çok hızlı elektronik tepki mekanizmasına sahip olmalarından dolayı, NLO özellik gösteren materyallerin sentezlenmesine olanak sağlarlar [24-28].

2.4.1 Doğrusal ve Doğrusal Olmayan Optik Özellikler

Nötr bir atom için pozitif ve negatif yük merkezleri üst üste geleceğinden atomik dipol moment sıfır olur. Moleküler sistemlerde ise dipol moment, elektronların ve çekirdeklerin molekül içinde dağılımına göre yük dağılımını iki gruba ayrılabilir. Bunlardan apolar moleküllerde negatif ve pozitif yük dağılımları tam simetrik olursa her iki cins yükün çekim merkezleri üst üste gelir ve dipol moment sıfır olur. Polar moleküllerde negatif ve pozitif yüklerin çekim merkezleri ise farklı noktalardadır. Bu

durumda molekül sürekli dipol momente sahip olur. Yani moleküler dipol moment moleküllerin asimetriklerinin bir ölçüsüdür. Moleküler sistemlere bir dış elektrik alan uygulandığı zaman moleküldeki yük dağılımı bozulduğu gibi, sürekli dipol moment belirli doğrultuda yönelebilir. Eğer molekül sürekli bir dipol momente sahip ise, dipol momentindeki değişim denklem (2.1) ile verilir.

$$\mu^* = \mu_0 + \alpha E + \frac{1}{2} \beta E^2 + \dots \quad (2.1)$$

Denklem (2.1)'de μ^* indüklenmiş dipol momenti, μ_0 ise sürekli dipol momenti, sağdaki ikinci terim doğrusal polarizasyonu, sonraki terimler ise doğrusal olmayan polarizasyonları gösterir. Bu eşitlik NLO etkinin temelini oluşturur.

Moleküler sistemin elektrik alan ile etkileşim enerjisinin elektrik alana bağımlılığı Taylor Seri açılımı (Denklem 2.2) ile verilir [101].

$$U(E) = U(0) + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial E_i} \right)_0 E_i + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \left(\frac{\partial^2 U}{\partial E_i \partial E_j} \right) E_i E_j + \frac{1}{6} \sum_i \sum_j \sum_k \left(\frac{\partial^3 U}{\partial E_i \partial E_j \partial E_k} \right) E_i E_j E_k \quad (2.2)$$

Denklem 2.2'de enerjinin birinci türevi sürekli dipol moment (Denklem. (2.3)), ikinci türevi kutuplanabilirlik (Denklem. (2.4)) üçüncü türevi ise yüksek mertebeli kutuplanabilirlik (Denklem. (2.5)) olarak tanımlanır.

$$\mu_i = - \left(\frac{\partial U}{\partial E_i} \right)_0 \quad (2.3)$$

$$\alpha_{ij} = - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial E_i \partial E_j} \right)_0 \quad (2.4)$$

$$\beta_{ijk} = - \left(\frac{\partial^3 U}{\partial E_i \partial E_j \partial E_k} \right)_0 \quad (2.5)$$

2.4.2 Yüksek Mertebeli Kutuplanabilirlik

Bir molekülün yüksek mertebeli kutuplanabilirliği, molekülün dipol momentinin uygulanan bir dış elektrik alana karşı gösterdiği doğrusal olmayan tepkinin bir ölçüsüdür. Yüksek mertebeli kutuplanabilirlik, genellikle moleküller üzerinde farklı elektron sağlayıcı ve çekici grupların bağlanmasıyla oluşturulmuş π -sistemli

yapılarda, π -elektron yoğunluğunun moleküler yapı üzerindeki yerel yük dağılımını bozması sonucunda oluşturulmuş doğrusal olmayan optiksel bir davranıştır. Buradan yola çıkarak, yük dağılımının yerelliğinin bozulmasını gösteren bir özellik olan yüksek mertebeli kutuplanabilirliği hesaplamak için geniş kutuplu ve dağılık temel setler kullanmak oluşan durumu açık bir şekilde yorumlama imkânı verir [24-31, 101].

2.4.3 Doğrusal Olmayan Optiksel Süreçler

Doğrusal olmayan optikte temel olarak ışığın etkisiyle malzemenin optiksel özelliklerinin değişmesi sonucunda ortaya çıkan olguyla ilgilenilir. Sadece lazer ışığı bir malzemenin optik özelliklerini önemli ölçüde değiştirebilir. NLO kavramı, uygulanan alan kuvvetine malzeme tepkisinin doğrusal olmayan biçimde bağlı olmasından ortaya çıkmıştır.

Doğrusal olmayan optiksel özellikleri tam olarak tanımlayabilmek için bir malzemeye düşen elektromanyetik dalganın elektrik alan bileşeni $E(t)$ ile malzemede oluşan $P(t)$ kutuplanması arasındaki ilişkiden faydalanılır. Doğrusal optikte bu ilişki,

$$P(t) = \chi^{(1)}E(t) \quad (2.6)$$

şeklinde tanımlanır. Bu ifadedeki $\chi^{(1)}$ sabiti, doğrusal alınganlık olarak adlandırılır. Optik süreçlerde ise bu ilişki genel olarak,

$$\begin{aligned} P(t) &= \chi^{(1)}E(t) + \chi^{(2)}E^2(t) + \chi^{(3)}E^3(t) + \dots \\ &\cong P^{(1)}(t) + P^{(2)}(t) + P^{(3)}(t) + \dots \end{aligned} \quad (2.7)$$

şeklinde verilir. Bu ifadede, $\chi^{(2)}$ ve $\chi^{(3)}$ sırasıyla ikinci ve üçüncü mertebeli doğrusal olmayan alınganlıkları gösterir. Burada dikkat edilmesi gereken önemli bir nokta denklem 2.6 ve 2.7'yi yazarken bazı kabullerin yapılmış olmasıdır [24-28, 102-104].

Bunlar:

- $P(t)$ ve $E(t)$, skaler nicelikler olarak kabul edilmiştir. Bu durumda alınganlıklar birer sabite dönüşür.
- Herhangi bir t anındaki kutuplanma, elektrik alan bileşeninin sadece o andaki değerine bağlıdır.
- Anlık tepki yaklaşımı, ortamın kayıpsız ve dispersiyonsuz olduğu anlamına gelir.

- Genellikle doğrusal olmayan alınganlıklar, uygulanan alan frekansına bağlı olmakla birlikte anlık tepki yaklaşımı göz önüne alındığında alınganlıklar frekanstan bağımsız hale gelirler.

Uygulanan alanın monokromatik olması yani,

$$E(t) = E \cos \omega t \quad (2.8)$$

ile verildiği bir durum için, kutuplanma ifadesi,

$$P(t) = \frac{1}{2} \chi^{(2)} E^2(t) + \left(\chi^{(1)} E + \frac{2}{3} \chi^{(3)} E^3 \right) \cos \omega t + \frac{1}{2} \chi^{(2)} E^2 \cos 2\omega t + \frac{1}{4} \chi^{(3)} E^3 \cos 3\omega t \quad (2.9)$$

şeklinde yazılır. Denklem (2.9)'daki ilk terim frekanstan bağımsız olup malzeme içerisinde statik bir alan oluşturur. Bu süreç, *optiksel doğrultma* (Optical Rectification-OR) olarak adlandırılır. Denklem (2.9)'daki parantez içerisindeki terim, uygulanan alanın frekans değerine eşit frekansta bir katkıyı gösterir. Bu terim, kırılma indisine doğrusal olmayan bir katkı verir. Denklem (2.9)'daki üçüncü terim uygulanan alanın frekans değerinin iki katı büyüklüğünde frekansa sahip bir radyasyon üretimine neden olur. Bu süreç ise *ikinci harmonik üretimi* (Second Harmonic Generation-SHG) olarak adlandırılır. Denklem (2.9)'daki son terim ise uygulanan alan frekansının üç katı büyüklüğünde frekansa sahip bir radyasyonu tanımlar ve bu süreç, *üçüncü harmonik üretimi* (Third Harmonic Generation-THG) olarak adlandırılır [24-28, 102-104].

2.5 X-Işınları

X-ışınları 1985 yılında Alman Fizikçi Wilhelm Röntgen tarafından rastlantı sonucu keşfedilen elektromanyetik dalgalardır. Görünür ışıktan farklı olarak, bu ışınlar gözle görülmezler ve fotoğraf filmine etki ederler. Ayrıca normal ışıktan daha çok giricilik özelliğine sahiptirler. Ancak o yıllardaki aletlerin yetersizliğinden dolayı bu ışınların girişim, yansıma ve kırınım etkileri ölçülememiştir. Birkaç yıl sonra Sommerfeld X-ışınlarının dalga boyunu yaklaşık 0,4 Å olarak ölçmüştür. 1912 yılında Sommerfeld'in öğrencisi olan M. Von Laue, Ewald tarafından yayınlanan bir makaleden hareketle kırınım olayı için kristallerin doğal örgüler olarak kullanılabileceğini önerdi. Bu öneri sayesinde Röntgen'in öğrencileri olan Friedrich ve Knipping tarafından kırınım olayı için kristallerin doğal örgüler olarak kullanılabileceği deneysel olarak başarıyla gösterildi. 1913 yılında W. L. Bragg ve

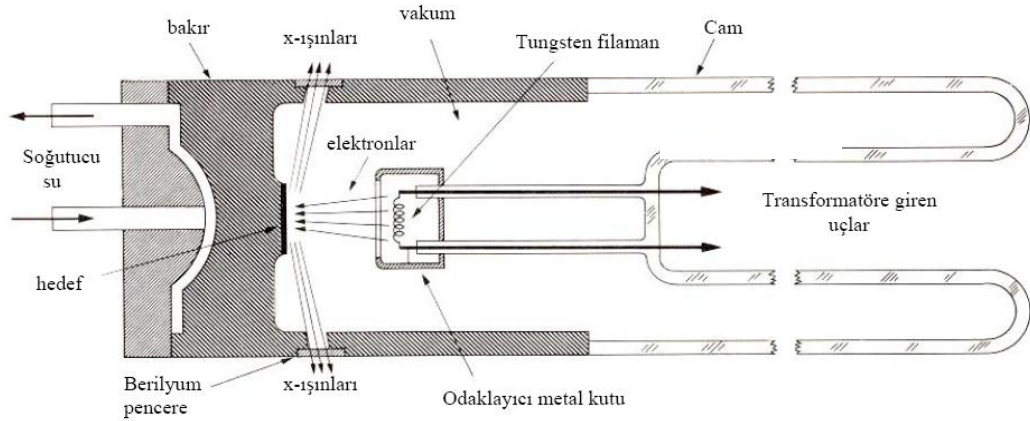
M. Von Laue moleküllerin yapılarının tahmininde X-ışını kırınım verilerini kullandılar. X-ışınları kırınımında kristallerin kullanımı W. L. Bragg tarafından matematiksel olarak geliştirilmiştir. Bunu takip eden birkaç yıl içinde X-ışınlarının elektromanyetik doğası ve kristal yapı tanımlamasında kullanılması şüphe götürmez şekilde açıklandı.

2.5.1 X-ışınlarının Oluşumu

X-ışınları üç farklı yöntemle elde edilir. Bunlar frenleme etkisiyle oluşan beyaz X-ışını (Bremsstrahlung), iç kabuk elektronların uyarılması sonucu oluşan karakteristik X-ışınları ve ışık hızına yakın hızlarda manyetik saptırıcılarda yönleri değiştirilerek elde edilen sinkrotron kaynaklı sürekli X-ışınlarıdır.

Bunların elde edilmesiyle ilgili ayrıntılar bu tez konusunun dışında olduğundan burada sadece bir tüp içinde X-ışınları oluşturmayı örnek olarak vereceğiz.

X-ışınları, vakum içerisindeki flamanın ısıtılması ile serbest hale geçen elektronların hızlandırılması ile elde edilen yüksek enerjili elektron demetinin metal hedefe (veya anot) bombardımanı ile elde edilir (Şekil 2.20).



Şekil 2.20. Havası boşaltılmış tüp içerisinde X-ışınlarının oluşumu [106].

10-100 kV potansiyel altında hızlandırılarak metal hedefe gönderilen elektron demeti metale çarptığı anda büyük bir ivmelenme ile yavaşlar. Çoklu şekilde meydana gelen bu çarpışmalarda elektronların çoğu tek bir çarpışmada enerjilerini kaybetmezler. Hedef metale ulaşan elektronlar, hedef atomların Coulomb alanının etkisiyle sürekli hız kaybederler. Sonuç olarak beyaz radyasyon olarak isimlendirilen (Bremsstrahlung) ve dalga boyu sürekli bir dağılıma sahip olan X-ışınları oluşur. Bu

ışınlar, tüp üzerindeki genellikle berilyumdan yapılmış pencerelerden dışarı çıkarlar [105].

Bir X-ışını tüpünde voltaj; kullanılan hedef metal için karakteristik olan belirli bir değerin üstüne yükseltirse, belirli bazı dalgalarda sürekli spektruma ilave olarak keskin şiddet çizgileri görülür. Buna karakteristik spektrum adı verilir.

Karakteristik spektrum; yeterli derecede kinetik enerjiye sahip elektronların, hedef atomun iç yörünge elektronlarını uyarılmasıyla oluşur. Hedef, elektronlarla bombardıman edildiğinde K kabuğundan dışarıya bir elektron fırlatılır ve atomu uyarılmış hale getirir. Daha dıştaki elektronlardan biri hemen K kabuğundaki boşluğa düşer. Bu durumda enerji yayınlanır. K kabuğundaki boşluğun L'deki elektronlarla doldurulmasıyla K_{α} , M'deki elektronlarla doldurulmasıyla K_{β} çizgisi oluşur. Karakteristik radyasyonu elde etmek için, iç yörünge elektronlarını uyaracak kritik bir uyarma potansiyeline ihtiyaç duyulur. K_{α} çizgisi K_{β} çizgisine göre daha şiddetlidir ve K_{α} 'nın dalgalı boyunun maksimum şiddetinin yarısındaki genişliği 0,001 Å'dan daha azdır. X-ışını kırınımında istenmeyen X-ışınları yani K_{α} çizgisi dışındakiler için bir filtre ya da monokromatör kullanılır. Örneğin bakır hedefle birlikte, tüpten çıkan K_{β} radyasyonunu engellemek için nikel filtre, molibden hedef için çinko filtre kullanılır. Ama filtreler K_{β} radyasyonunu tamamen yok edemez, sadece çok büyük oranda azaltırlar.

Monokromatör'de ise bir tek kristal bulunur. K_{β} çizgisindeki radyasyonun hemen hemen hepsi monokromatör kristali tarafından soğrulur. Monokromatör kristallerinden bazıları Grafit ve Silisyum'dur.

2.5.2 X-Işını Kaynakları

Elektromanyetik spektrumda γ -ışınları ile mor ötesi bölgeleri arasında kalan X-ışınlarının dalga boyu 0,1-100 Å aralığındadır. Yansıma, kırılma, kırınım, kutuplanma (polarizasyon), Rayleigh saçılması (koherent saçılma) gibi olaylar X-ışınının dalga özelliğini (davranışını) gösterirken fotoelektrik soğurulma, Compton saçılması (inkoherent saçılma) ve sintilasyon meydana getirme de parçacık özelliğini ortaya koymaktadır. Bu nedenle X-ışınları ikili (dualite) özelliğe sahiptir [107].

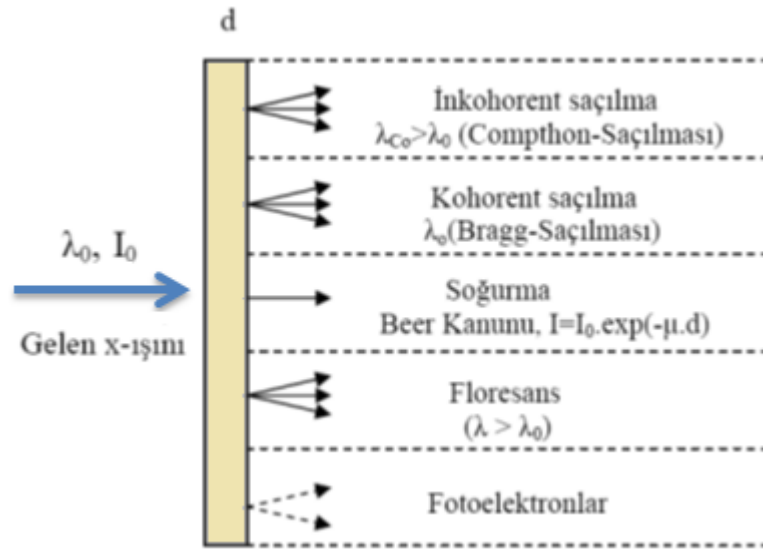
Kırınım deneylerinde dalgalı boyu 0,5-1,8 Å aralığında değişen X-ışınları kullanılmaktadır. Günümüz teknolojisinde X-ışınları;

- a) Geleneksel Jeneratörler,
- b) Sinkrotron Radyasyon

ile üretilmektedir. Çekirdek reaksiyonlarından elde edilen ve γ radyasyonu olarak isimlendirilen elektromanyetik radyasyon da X-ışınları ile aynı enerji mertebesinde olabilmektedir.

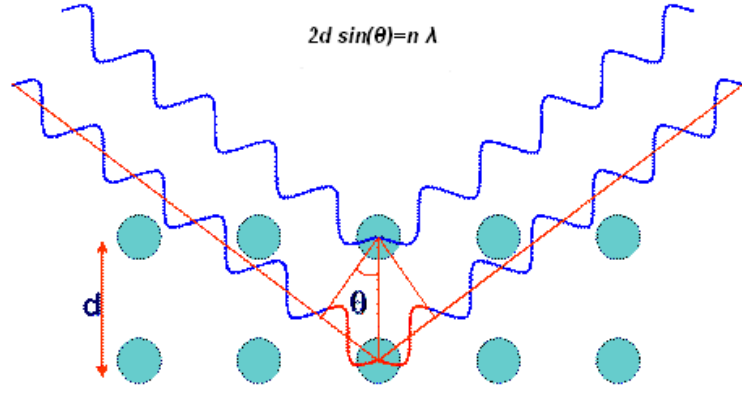
2.5.3 X-Işınlarının Madde İle Etkileşmesi ve Kırınım

Şekil 2.21’de gösterildiği gibi X-ışını fotonları bir madde üzerine düşürüldüğünde çeşitli etkileşmelere uğrar. Bu etkileşmelerden X-ışınlarının dalga boyu değişmeden maddeden saçılması (kohorent, elastik veya Bragg saçılması) X-ışını kırınımının açıklanmasına imkân verir. Kristal yapı aydınlatma çalışmalarında madde üzerine tek renkli karakteristik X-ışını düşürülür, bu ışınların dalga boyu kristal örgü parametreleri ile kıyaslanabilir aralıktadır [57].



Şekil 2.21. X-ışınlarının madde ile etkileşmesi.

X-ışınlarının bulunmasından sonra, 1912 yılında Max Von Laue tarafından X-ışınlarının kristallerden kırınımı keşfedilmiştir. Bu keşifle birlikte maddenin yapısını belirlemek için yeni bir yöntem bulunmuş oldu. X-ışını kristal örgü aralıkları ile aynı mertebede dalga boyuna sahip elektromanyetik radyasyon olduğundan kristaller X-ışını için kırınım şebekesi olarak davranır. Kırınıma uğramış X-ışınlarının açı ve şiddetlerinin incelenmesi birim hücre boyutları ve birim hücre içindeki atomların konumlarını açıklayabilir (Şekil 2.22).



Şekil 2.22. Bragg saçılması.

Paralel atom düzlemleri arasındaki uzaklığın d olduğunu varsayalım. X-ışınının dalga boyu (λ) olmak üzere, her tabaka gelen ışının bir kısmını yansıtacaktır. Kırınım olayı bu farklı tabakalardan yansıyan X-ışınlarının girişimleri sonucu oluşur. Gelen ışın kâğıt düzleminindedir. Komşu iki düzlemden yansıyan ışınlar arasındaki yol farkı $2d\sin\theta$ olur ve θ düzlemle olan açıdır. Yapıcı bir girişim için ardışık düzlemlerden yansıyan ışınlar arasındaki yol farkının dalga boyunun tam katları olması gerekmektedir.

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad n=1, 2, 3, \dots \quad (2.10)$$

Bu denklem Bragg yasası olarak bilinmektedir. Bragg yansımasının olabilmesi için $\lambda \leq 2d$ olmalıdır. Görünür bölge ışığının kırınım deneylerinde kullanılamamasının nedeni de budur.

Gelen dalganın kristalden saçılması önce bir elektrondan, sonra atomun bütün elektronlarından ve belirli geometriye sahip atomlardan saçılma şeklinde olacaktır.

Kristal yapılarının çözümlenmesi, yani birim hücre içindeki atomların koordinatlarının bulunması önce örgü sabitlerinin bulunmasını sonra da X-ışınlarının bütün rasyonel düzlemlerden yansıyan şiddetlerinin ölçülmesini gerektirir.

2.5.4 Yapı Faktörü

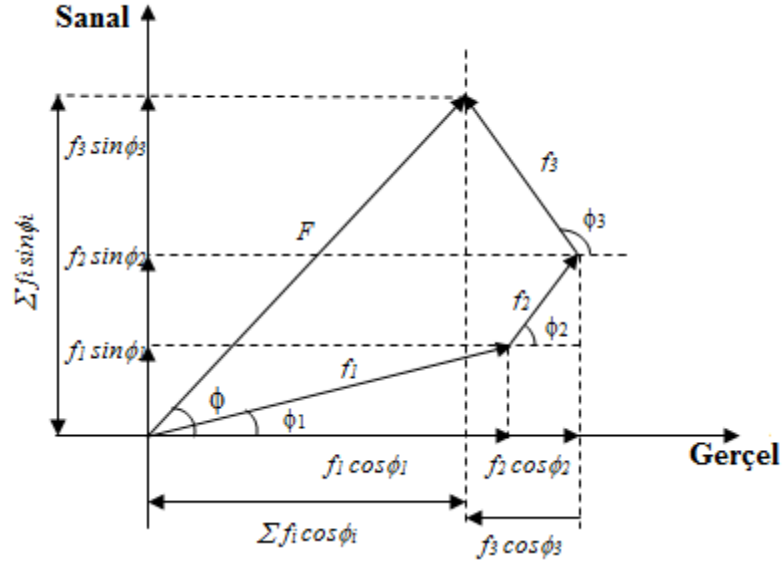
Bir kristal üzerine gelen X-ışınları, kristaldeki atomların elektronları tarafından saçılır. Bir atomun, X-ışınını belli bir yönde saçma yeteneği atomik saçılma faktörü olarak bilinir ve bir atomun saçtığı dalga genliğinin, bir elektronun saçtığı dalga genliğine oranına eşittir.

N atomlu yapıdan kırınımına uğrayan X-ışınlarını dikkate aldığımızda, saçılan dalgaların toplamı,

$$F = \sum_{j=1}^N f_j e^{i\phi_j} \quad (2.11)$$

şeklinde olacaktır. Şekil 2.23' teki vektörel faz diyagramından toplam dalga;

$$F = |F| e^{i\phi} \quad (2.12)$$



Şekil 2.23. Orjine göre her bir atomun faz değeri.

Olarak yazılabilir. Bu ifadede dalganın genliği, A gerçel ve B sanal bileşenler olmak üzere;

$$|F| = (A^2 + B^2)^{1/2} \quad (2.13)$$

şeklinde yazılabilir. Burada,

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

ϕ faz açısı,

$$\tan \phi = \frac{B}{A} \quad (2.15)$$

ile verilir.

Birim hücre içinde, kesirsel koordinatlar x_j, y_j, z_j ($j=1, 2, 3, \dots, N$) olan genel bir yapı göz önüne alındığında, j. atomdan saçılan dalgaların toplam yol farkı,

$$\delta_j = \lambda (hx_j + ky_j + lz_j) \quad (2.16)$$

olur. Bu yol farkından kaynaklanan faz farkı ise

$$\phi_j = \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right) \delta_j \quad (2.17)$$

veya

$$\phi_j = 2\pi (hx_j + ky_j + lz_j) \quad (2.18)$$

şeklinde verilir [108].

Bu duruma göre denklem (2.14) düzenlenirse;

$$\begin{aligned} A_{hkl} &= \sum_{j=1}^N f_j \cos 2\pi (hx_j + ky_j + lz_j) \\ B_{hkl} &= \sum_{j=1}^N f_j \sin 2\pi (hx_j + ky_j + lz_j) \end{aligned} \quad (2.19)$$

elde edilir. Denklem (2.19) birim hücredeki tüm atomlar üzerinden yazılırsa; yapı faktörü,

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (2.20)$$

ifadesi bulunur. Buradaki f_j çarpanı, birim hücredeki j . atomun atomik saçılma gücünün bir ölçüsüdür. f_j 'nin değeri, atomik elektronların sayısına ve dağılımına, gelen ışınımın dalga boyuna ve saçılma açısına bağlıdır. Atomik saçılma faktörü, bir atomun saçtığı toplam dalga genliğinin, noktasal bir elektrondan saçılan genliğine oranı olarak tanımlanır [109].

2.5.5 Yansıma Şiddetlerinin Düzeltilmesi

Birim hücrenin hkl düzlemlerinden kırınıma uğrayan ışınların şiddeti $|F|^2$ ile orantılıdır. Bu orantıyı eşitlik halinde yazabilmek için, deneysel koşullara bağlı olan bir takım geometrik ve fiziksel faktörleri dikkate almak gerekir. Genel olarak şiddet ifadesi:

$$I_{hkl} = K \cdot L \cdot P \cdot A \cdot T \cdot |F_{hkl}|^2 \quad (2.21)$$

Burada:

K: Skala Faktörü

L: Lorentz Faktörü

P: Kutuplanma Faktörü

A: Sogurma Faktörü

T: Debye-Waller Sıcaklık Faktörü

2.5.5.1 Skala Faktörü

Deneysel olarak ölçülen bağıl şiddet ile hesaplanan mutlak şiddetin karşılaştırılabilmesi için bir skala faktörü ile ikisinin aynı skalaya getirilmesi gerekir. Deneysel olarak elde edilen şiddet; I_{den} , hesaplanan şiddet; I_{hes} ve skala faktörü; K ile gösterilirse,

$$I_{den} = K \times I_{hes} \quad (2.22)$$

veya

$$|F_{den}|^2 = K \times |F_{hes}|^2 \quad (2.23)$$

şeklinde ifade edilebilir [110].

2.5.5.2 Lorentz Faktörü

Lorentz faktörü, şiddet ölçümlerinin yapıldığı yönteme bağlı olarak ortaya çıkan geometrik bir faktördür. Bragg yansıması koşulunu sağlamak için ters örgü noktalarının yansıma küresinin üzerinde olma zorunlulukları vardır. Bir (hkl) düzleminin yani ters örgüdeki tanımı ile bir ters örgü noktasının yansıma konumunda kalma süresi o düzleme ait Bragg açısı (2θ) ile değişecektir. Bu sebeple de ölçülen her yansımanın şiddeti, yansımanın gerçekleştiği (hkl) düzleminin yansıma konumundan geçiş süresine bağlı olarak düzeltilir. Bir (hkl) düzleminden yansıyan X-ışını için Lorentz düzeltme terimi

$$L = \frac{1}{\sin 2\theta_{hkl}} \quad (2.24)$$

olarak verilir [111].

2.5.5.3 Kutuplanma Faktörü Düzeltmesi

X-ışını tüpünden çıkan X-ışınları kutuplanmamıştır ve kutuplanmamış X-ışınları kırınımına uğrayıp Bragg saçılmasını yaptıklarında kutuplanırlar. Kutuplanan ışınların şiddetlerinde bir azalma görülür. Bu farkın giderilmesi için kutuplanma faktörü kullanılır. Bu faktör:

$$P = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \quad (2.25)$$

sadece θ açısına bağlı olup şiddet ölçme yönteminden bağımsızdır [112].

2.5.5.4 Soğurma Faktörü Düzeltmesi

I_0 şiddetindeki X-ışını demeti b kalınlığındaki bir kristali geçtiğinde şiddetinde azalma olur. Soğurma durumunda elektromanyetik enerji termal enerjiye dönüşür. X-ışınının kristali geçtikten sonraki şiddeti:

$$I = I_0 e^{-\mu b} \quad (2.26)$$

ifadesi ile bulunur [113].

Çizgisel soğurma katsayılarına bakılarak, yansıma şiddetlerine soğurma düzeltmesi uygulanıp uygulanmayacağı kararına varılabilir. Küçük organik kristallerde soğurma katsayısı oldukça küçüktür. Fakat plaka, iğne gibi şekle sahip olan kristallerde veya ağır atom içeren kristallerde soğurma, veriler üzerinde önemli etkiye sahiptir.

2.5.5.5 Sıcaklık Faktörü Düzeltmesi

Termal hareket, X-ışını şiddetlerini etkiler. Atomlar sıcaklık nedeniyle titreşim hareketi yapar. Termal titreşim hareketleri kartezyen koordinat sisteminden her doğrultuda olmaktadır. Üç doğrultuda farklı miktarlarda titreşim hareketi olduğunda atom elipsoid şeklinde gözlenir. Her atom için elipsoidler termal titreşimlerden dolayı farklıdır. Ayrıca atomlar arası bağlar da atomun elipsoid şeklini belirler. Şiddet ölçümlerine, termal titreşiminin etkisi sıcaklık faktörü ile düzeltilir [114].

2.5.6 Kristal Yapı Analizi

Kristal yapı analizlerinde temel sorun deneysel olarak saçılan X-ışınları arasındaki faz farkının ölçülememesidir.

Genel olarak bu problemi ortadan kaldırmak için kullanılan iki önemli yöntem vardır.

2.5.6.1 Ağır Atom Modeli (Patterson Yöntemi)

Patterson fonksiyonu, elektron yoğunluğu $\rho(\vec{r})$ 'nin serbest dağılımını temsil eden bir fonksiyon olmak üzere,

$$P(\vec{u}) = \rho(\vec{r})^* \rho(-\vec{r}) = \int_V \rho(\vec{r}) \rho(\vec{r} + \vec{u}) d\vec{r} \quad (2.27)$$

şeklinde tanımlanır. Bu eşitlikten $P(\vec{u})$ 'nin Fourier dönüşümü $|F(r^*)|^2$ yapı faktörünün mutlak karesidir. Bu tanımlamadan yola çıkarak;

$$P(u) = \frac{1}{V} \sum_h |F_h|^2 \cos 2\pi \cdot \vec{G} \cdot \vec{u} \quad (2.28)$$

Denklem (2.28) 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.

2.5.6.2 Direkt Yöntemler

Atomların konumları bulunurken elektron yoğunluğu haritalarındaki piklerden faydalanılır. Ölçülen kırınım şiddetlerinden sadece yapı çarpanlarının genlikleri hesaplanabildiğinden üç boyutlu elektron yoğunluğu haritasını elde etmek için fazların da bilinmesi gerekmektedir. Faz probleminin çözümünde, matematiksel bağıntılar yardımıyla gözlenen genliklerden yapı çarpanı fazlarının doğrudan türetilmesi işlemine direkt yöntemler denir.

2.5.7 Kristal Yapı Arıtımı

Kristal yapının atomik koordinatları kabaca belirlendikten sonra atomik parametrelerin daha duyarlı hale getirilmesi gerekmektedir. Deneysel olarak elde edilen elektron yoğunlukları (yapı çarpanlarından elde edilen) ile hesaplanan moleküler modele karşılık gelen elektron yoğunlukları arasındaki en iyi uyumu sağlamak amacıyla, hesaplanan yapı modeline karşılık gelen parametrelerin sistematik olarak değiştirilmesi ve daha duyarlı hale getirilmesi işlemine yapı arıtımı denir. Böylece yapı çözümünde bulunamayan H atomları da bulunur.

Genel olarak yapı arıtım işleminde en küçük kareler yöntemi ve Fourier sentezi kullanılır. En küçük kareler yönteminde örnek yapının F_{hes} değerleri ile gerçek yapının $F_{ölç}$ değerleri arasındaki farkın belirlenmesinde bir fonksiyon tanımlanır. Daha duyarlı atomik parametreler elde etmek için deneysel ve hesaplanan

yapı çarpanları arasındaki farkın minimum olması gerekir. Moleküldeki tüm atomların konumları belirlendikten sonra

$$D = \sum_{hkl} \left[\left| F_{ölç}(hkl) \right| - \left| F_{hes}(hkl) \right| \right]^2 \quad (2.29)$$

fonksiyonu minimize edilerek yapı parametrelerinin en iyi değerleri bulunur. Saçılma şiddet verilerinin tümü aynı duyarlılıkta toplanamadığı için ölçülen şiddetler, ölçümdeki duyarlılık derecesine göre belirli bir ağırlık çarpanı ile çarpılır. $w(hkl)$ her yansıma için belirlenerek toplama işlemi tüm yansımalar üzerinden yapılır.

$$D = \sum_{hkl} w(hkl) \left[\left| F_{ölç}(hkl) \right| - \left| F_{hes}(hkl) \right| \right] \quad (2.30)$$

Fark Fourier yönteminde ise ölçülen ve hesaplanan elektron yoğunlukları arasındaki fark incelenir. Elektron yoğunluğunu (hesaplanan) toplam yapı çarpanına bağlayan ifade kullanılarak ($\vec{h} = \vec{g}$),

$$\rho_{hes}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} \left| F_{hes}(hkl) \right| e^{-i2\pi(\vec{h}\cdot\vec{r})} \quad (2.31)$$

ve ölçülen elektron yoğunluğu,

$$\rho_{ölç}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} \left| F_{hes}(hkl) \right| e^{-i2\pi(\vec{h}\cdot\vec{r})} \quad (2.32)$$

yazılabilir. Başlangıçta kurulmuş olan modele ne kadar yaklaşıldığını saptamak için bu iki değer arasındaki farka bakılır. Fark ne kadar az ise oluşturulan modele o kadar yaklaşılmıştır.

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \rho_{ölç}(\vec{r}) - \rho_{hes}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} \left| F_{ölç}(hkl) - F_{hes}(hkl) \right| e^{-i2\pi(\vec{h}\cdot\vec{r})} \quad (2.33)$$

ölçülen ve hesaplanan elektron yoğunlukları yaklaşık birbirine eşit olduğunda Fark-Fourier haritasında şiddetli pik gözlenmez.

2.5.8 Doğruluk Kriterleri

Arıtım işlemleri tamamlandıktan sonra çözülen yapıların doğruluğu belirli kriterlere bağlıdır.

R Faktörleri: Kristalograflar yapı arıtım sonucunu değerlendirirken ilk olarak “R değeri” adı verilen ve denklem (2.34)’te ifade edilen değere bakmaktadırlar.

$$R = \frac{\sum_{hkl} \Delta F(hkl)}{\sum_{hkl} F_{ölç}(hkl)} \quad \text{burada} \quad \Delta F(hkl) = |F_{ölç}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)| \quad (2.34)$$

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 ve aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$R_w = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(\Delta F(hkl))^2}{\sum_{hkl} w|F_{ölç}(hkl)|^2}} \quad (2.35)$$

Burada w ağırlık fonksiyonudur.

Goof Faktörü: Goodnees of fit türkçede birim ağırlıkta gözlenen hata değeri olarak ifade edilir.

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

Burada serbestlik derecesi= yansıma sayısı-parametre sayısı şeklinde tanımlanır. En iyi durumda Goof’un değeri 1 veya 1’e yakın değerlerdir.

Denklem (2.37)’de verilen R_{int} değeri X-ışını kırınım şiddet verilerinin iyi kalitede olup olmadığının bir göstergesidir.

$$R_{int} = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} |F(hkl)^2 - F_{ort}(hkl)^2|}{\sum_{hkl} F(hkl)^2}} \quad (2.37)$$

2.6 İnfrared (IR) Spektroskopisi

Kırmızı-altı (infrared) spektroskopisi, maddenin infrared ışınlarının soğrulması üzerine kurulmuş bir spektroskopi dalıdır. Kırmızı-altı spektroskopisine *titreşim*

spektroskopisi de denir. Titreşim spektroskopisi denmesinin nedeni, kırmızı-altı ışınların molekülün titreşim hareketleri tarafından soğurulmasıdır. Bir sistem yayınladığı frekansa eşdeğerde, başka bir frekansı soğurabilir. N₂, O₂, Cl₂ gibi homonükleer ve CCl₄ gibi simetrik moleküller hariç tüm moleküller infrared ışını soğururlar ve kırmızı-altı spekturumu verirler. Homonükleer ve CCl₄ gibi simetrik moleküller kırmızı-altı ışını soğuramazlar; çünkü bunlarda dipol moment değişimi olmamaktadır. Kırmızı-altı ışınlarını soğuran maddelere “Infrared Aktif Maddeler” denir.

Molekül ν frekanslı bir ışın soğurduğunda, molekülün $\bar{\mu}$ elektriksel dipol momentinin bileşenlerinden en az biri bu frekansta titreşecektir. Bu titreşim spekturumu infrared bölgede gözlenebilir. Bir titreşimin infrared aktif olabilmesi için o molekülün elektriksel dipol momentindeki veya bileşenlerinden en az birindeki değişimin sıfırdan farklı olması gerekir. Titreşimle ilgili olan bu soğurma klasik teori ve kuantum mekaniksel teori olmak üzere ayrıntısıyla incelenmiştir [115-117].

Elektromanyetik spekturumun görünür bölgesi ile mikrodalga bölgesi (12800 cm⁻¹ – 10 cm⁻¹) arasında yer alan infrared bölgesi; yakın, orta ve uzak kırmızı-altı olmak üzere üç bölgeye ayrılır. Bu kısımlar Çizelge 2.3’de verilmiştir.

Çizelge 2.3. Infrared spektral bölge.

Bölge	λ (μm)	$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	ν (Hz)	Enerji (E)
Yakın IR	0,78-2,5	12800-4000	$3,8 \cdot 10^{14}$ - $1,2 \cdot 10^{14}$	10-37 Kcal/mol
Orta IR	2,5-50	4000-200	$1,2 \cdot 10^{14}$ - $6 \cdot 10^{12}$	1-10 Kcal/mol
Uzak IR	50-1000	200-10	$6 \cdot 10^{12}$ - $3 \cdot 10^{11}$	0.1-1 Kcal/mol

Yakın İnfrared Bölge (Near Infrared): 12800 cm⁻¹ ile 4000 cm⁻¹ dalga sayısı aralığındadır. Molekülün titreşim frekanslarının üstton ve harmoniklerinin gözleendiği bölgedir.

Orta İnfrared Bölge (Infrared): 4000 cm⁻¹ ile 200 cm⁻¹ dalga sayısı aralığındadır. Moleküllerin hemen hemen bütün titreşimleri bu bölgede gözlenmektedir. Bu bölge grup frekansı bölgesi ve parmak izi bölgesi olmak üzere ikiye ayrılmıştır.

Uzak İnfrared Bölge (Far Infrared): 200 cm⁻¹ ile 10 cm⁻¹ dalga sayısı aralığındadır. Moleküllerin iskeletlerini oluşturan ağır atomların titreşimleri ile çoğunlukla da örgü titreşimlerinin gözleendiği bölgedir [118-120].

2.7 Çok Atomlu Moleküllerin Yapabileceği Temel Titreşim Hareketleri

N atomlu bir molekülün her atomunun uzaysal konumu x, y, z yer değiştirme koordinatları ile belirlenir. Çok atomlu moleküllerin titreşim hareketi karışık olmakla beraber hesaplanabilmektedir. Bir molekülün temel titreşim kipleri (normal mod), bütün atomların aynı fazda ve aynı frekansta yaptıkları titreşim hareketleridir. Fakat genlikler (kütlelerle ters orantılı) farklıdır.

N atomlu bir molekülün $3N$ tane serbestlik derecesi vardır. Doğrusal olmayan bir molekül için 3 eksen boyunca öteleme ve 3 eksen etrafında dönme titreşimleri serbestlik derecesinden çıkarılırsa, $3N - 6$ tane (molekül doğrusal ise $3N - 5$) temel titreşim elde edilir. Kapalı halka oluşturmeyen N atomlu bir molekülün $N - 1$ bağ gerilmesi, $2N - 5$ açı bükülme (doğrusal ise $2N - 4$) titreşimi vardır. Çok atomlu bir molekülün herhangi bir gözlenen bandına karşılık gelen titreşim hareketi $3N - 6$ temel titreşimden bir veya birkaçının üst üste binmesi şeklinde açıklanabilir. Çok atomlu moleküllerin titreşimini “grup frekansı” kavramı bakımından gerilme, açı burulma, düzlem dışı açı bükülme ve normal titreşim modları olarak inceleyebiliriz [115].

2.7.1 Gerilme titreşimleri

Bağ eksenini doğrultusunda periyodik olarak uzama kısalma hareketi şeklinde ifade edilmektedir. Yer değiştirme vektörü bağ uzunluğundaki değişmeyi vermektedir. Molekülün tüm bağlarının uzaması veya kısalması hareketi simetrik gerilme, bağların biri veya birkaçı uzarken diğerinin kısalması asimetric gerilme hareketi olarak bilinmektedir. Gerilme titreşimleri v ile verilir. Şekil 2.24a ve 24b’de gerilme titreşimleri gösterilmektedir.

2.7.2 Açı Bükülme Titreşimleri

Açı bükülme titreşimleri, iki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişim hareketi şeklinde ifade edilmektedir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna diktir. Açı bükülme titreşimleri δ ile gösterilmektedir. Şekil 2.24c de açı bükülme titreşimleri verilmektedir.

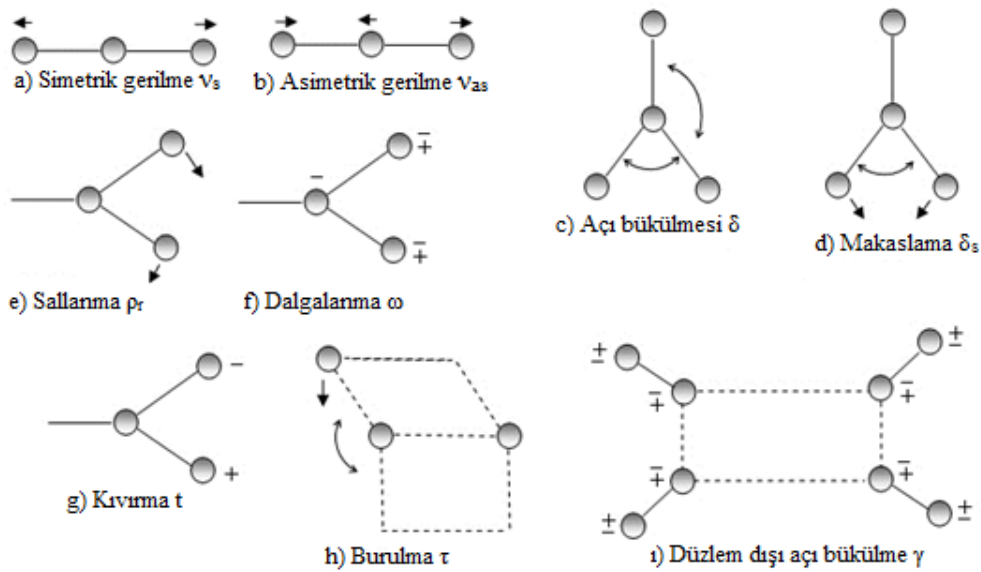
Açı bükülmesinin özel şekilleri makaslama (Şekil 2.24d), sallanma (Şekil 2.24e), dalgalanma (Şekil 2.24f), kıvrıma (Şekil 2.24g) ve burulma (Şekil 2.24h).

2.7.3 Burulma (Torsiyon)

İki düzlem arasındaki açının bir bağ veya açığı bozarak (deforme ederek) periyodik olarak değişim hareketidir (Şekil 2.24h). “ τ ” ile gösterilir.

2.7.4 Düzlem Dışı Açık Bükülme

H atomlarının hareketi ile bir düzlemin yok edilmesi hareketi olarak ifade edilmektedir. Genelde kapalı bir halka oluşturan moleküllerde görülmekte ve hareketin biçiminden dolayı şemsiye titreşimi denilmektedir. γ ile gösterilmektedir (Şekil 2.24i).



Şekil 2.24. Molekül titreşim türleri (a) Simetrik gerilme, (b) Asimetrik gerilme, (c) Açık bükülmesi, (d) Makaslama, (e) Sallanma, (f) Dalgalanma, (g) Kıvrıma, (h) Burulma, (i) Düzlem dışı açık bükülmesi [121].

Moleküllerin spektrumu çekildiğinde titreşim, frekans ve kip tayininde en çok yararlanılan grup frekanslarıdır. İzotopik yer değiştirmeden de yararlanılmaktadır.

2.8 Grup Frekansları

Moleküllerin titreşimsel spektrumlarının yorumlanmasında grup frekanslarının önemli bir yeri vardır. Infrared ve Raman spektrumları incelenirken aynı grubun bulunduğu değişik moleküllerde grubun karakteristik infrared bandının, moleküle ait geri kalan kısmı ne olursa olsun, yaklaşık olarak aynı frekansta soğurma verdikleri gözlenmiştir. Moleküllerin temel titreşimleri aynı, genlikleri farklı ise; bu fark bazı

grupların molekülün geri kalan kısmından bağımsız olarak hareket etmesine sebep olur [122].

Bağ kuvveti sabitlerinin molekülden moleküle değişmemesi sonucu grup frekansı sabit kalmaktadır. Karışık bir molekülün karakteristik grup frekanslarından oluşan infrared spektrumunun incelenmesi, infrared spektroskopisinin yapı analizinde önemli bir yöntem olduğunu ortaya koyar.

Gerilme (stretching) ve bükülme (bending) hareket şekillerinde, bükülme kuvvet sabiti gerilme kuvvet sabitinden daha küçüktür. Bu nedenle gerilme titreşiminin neden olduğu frekans bölgesi bükülme titreşiminin neden olduğundan daha yüksek bölgededir. Aynı atoma bağlı bağların aynı anda gerildiği ve büküldüğü titreşim kipleri de mümkündür. Aynı grubun bulunduğu çeşitli moleküllerde çevre düzeni farklı olduğundan dolayı grup frekanslarında da küçük değişimler söz konusudur. Çizelge 2.4'te bazı grupların grup frekansları verilmiştir.

Moleküllerin normal titreşimlerini iskelet ve karakteristik grup titreşimleri olarak iki gruba ayırabiliriz. İskelet titreşimleri genellikle $1400-700\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında gözlenir. Grup titreşim frekansları iskelet titreşim frekanslarından daha yüksek veya daha düşük frekanslardır.

2.8.1 Grup Frekanslarına Etkiyen Faktörler

Grup Frekanslarına etkiyen faktörler molekül içi ve molekül dışı olmak üzere iki kısımda incelenir [124].

Molekül içi etkiler, titreşimsel çiftlenim (coupling), komşu bağ etkisi ve elektronik etki olmak üzere üç kısma ayrılır [125].

Maddenin spektrumu en iyi gaz fazında iken alınır. Bunun nedeni madde gaz halinde iken moleküller arası uzaklık fazla olduğundan, molekül normal titreşimini yapar. Ancak madde sıvı halde iken molekül yakınında bulunan başka moleküllerden etkilenebilir. Molekül dışı etkiler de dipolar etkilenme ve hidrojen bağı ile etkilenme olmak üzere iki çeşittir [124, 126].

Çizelge 2.4. Bazı grup frekansları [123].

Grup	Gösterim	Titreşim Aralığı (cm ⁻¹)	Dalga Sayısı
-O-H gerilme	ν (OH)	3640-3600	
-N-H gerilme	ν (NH)	3500-3380	
-C-H gerilme(aromatik alkalarda)	ν (CH)	3100-3000	
-C-H gerilme	ν (CH)	3000-2900	
-CH ₃ gerilme	ν (CH ₃)	2962±10 ve 2872±5	
-CH ₂ gerilme	ν (CH ₂)	2926±10 ve 2853±10	
-C≡C gerilme	ν (CC)	2260-2100	
-C≡N gerilme	ν (CN)	2200-2000	
-C=O gerilme	ν (CO)	1800-1600	
-NH ₂ bükülme	δ (NH ₂)	1600-1540	
-CH ₂ bükülme	δ (CH ₂)	1465-1450	
-CH ₃ bükülme	δ (CH ₃)	1450-1375	
C-CH ₃ bükülme	ρ_r (CH ₃)	1150-850	
-S=O gerilme	ν (SO)	1080-1000	
-C=S gerilme	ν (CS)	1200-1050	
-C-H düzlem dışı açı bükülme	γ (CH)	650-800	

2.9 Mor Ötesi (UV) Spektroskopisi

UV-görünür bölge spektroskopisi Lambert-Beer eşitliğine göre moleküllerin monokromatik ışınları soğurmasına dayanır. Bir spektrometrenin küvetinde bulunan çözeltiliye I_0 şiddetinde ışık gönderilirse, çözeltilinin soğurması sonucu ışık çözeltiliyi I şiddetinde terk eder. Soğurulan ışık miktarı birkaç şekilde ifade edilebilir. Bunlardan biri geçirgenlik ($T=I/I_0$) ve yüzde geçirgenliktir ($\%T=100T$). Diğeri ise absorbanstır ($A=\ln I/I_0=\ln I/T=\ln 100/\%T=2-\ln \%T$). $A=2-\ln \%T$ eşitliği, yüzde geçirgenlik değerlerinden absorbanstın hesaplanmasına imkân verir.

Lambert-Beer yasasına göre,

$$A = \ln \frac{I_0}{I} = \varepsilon bc \text{ ve } \varepsilon = \frac{A}{cb} \quad (2.34)$$

yazılabilir. Burada ε , molar soğurma katsayısı (Lmol⁻¹cm⁻¹), c , molar derişim (molL⁻¹) ve b , küvetin kalınlığı veya ışığın çözeltili içinde kat ettiği yoldur (genellikle 1 cm). Farklı moleküller farklı dalga boylu ışığı soğururlar. UV-görünür bölge spektrometresi kullanılarak kolaylıkla elde edilebilecek bir soğurma spektrumunun

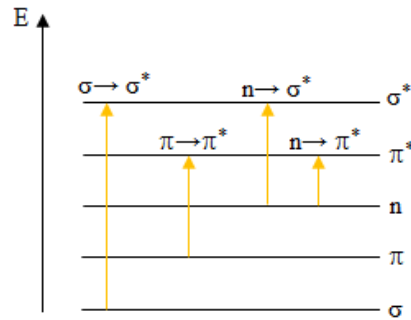
dikey ekseninde A veya ϵ değerleri, yatay ekseninde ise ışığın dalga boyu (λ), dalga sayısı ($1/\lambda$) veya frekansı (ν) yer alır.

UV bölgesi elektromanyetik spektrumda X-ışınları ve görünür bölge arasında dalga boyu 10 – 400 nm olan ışımadır. 10 – 200 nm bölgesinde uzak mor ötesi ve 200 – 400 nm bölgesinde mor ötesi (veya yakın mor ötesi) denir; 400 – 800 nm bölgesi görünür bölgedir. Mor ötesi ve görünür bölge spektroskopisi, elektronik spektroskopisi olarak adlandırılır. Bütün organik bileşikler mor ötesi ışımasını soğururlar, bununla beraber bir kısmı çok kısa dalga boylarında ışımaya yaptıklarından sadece 200 nm den yukarıda soğurma yapan organik bileşiklerin mor ötesi analizinin pratik değeri vardır.

2.9.1 Elektronik Geçişler

UV-görünür bölge radyasyonun soğurulması değerlik tabakasında bulunan elektronların uyarılması anlamını taşır. Bir atom veya molekül enerji soğurursa elektronlar temel halden uyarılmış hale geçiş yapar. Ayrıca moleküldeki atomlar birbirlerine göre dönme veya titreşim hareketleri de yapabilir. Bu hareketlerinde belirli enerji düzeyleri vardır. Spektrumlarda moleküllerdeki yapısal gruplara karşılık gelen çeşitli soğurma bantları gözlenir [127].

Bu geçişler, bağ (σ, π), karşıt bağ (σ^*, π^*) ve bağ yapmayan (n) ligant molekül orbitalleri arasındaki elektron geçişi ile ilişkilidir. Genel olarak UV bölgede ortaya çıkan yüksek enerjili geçişlerdir. $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ türlerinde olabilen bu geçişler aşağıda gösterilmiştir (Şekil 2.25).



Şekil 2.25. Elektronik geçişler.

- $\sigma \rightarrow \sigma^*$: Diğer geçişlere oranla bu geçişler için daha büyük enerji gereklidir. Örnek; CH_4 de sadece C-H bağları vardır ve bu bağlar 125 nm'de soğurma yaparlar. C_2H_5 'te C-C bağı, CH'tan daha zayıf olduğundan, bu bağın uyarılması daha az enerji gerektirir. Bu nedenle bu bağlar 135 nm'de

soğurma yaparlar. 200 nm'nin altında havadaki N₂ ve O₂ de soğurma yaptığından vakumda çalışmak gerekir. Bu da kullanışlı değildir.

- $n \rightarrow \sigma^*$: Hidrojence doymuş bileşikler fonksiyonel grup taşıyorlarsa bu grupta ortaklanmamış e⁻ çifti bulunabilir. Bunlar 150 – 250 nm arasında $n \rightarrow \sigma^*$ geçişi yaparlar. Bu gruplar fazla olmadığından kullanışlı değildirler.
- $n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$: 200 – 700 nm arası ışınları soğurur. $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin ϵ 'ları 10 –100 nm; $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinde ise $\epsilon = 1000 – 10000 \text{ Lcm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ arasındadır.
- $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerindeki pikler çözücünün polarlığı arttıkça kısa λ 'na kayarlar (maviye kayma ya da hipsokromik kayma). $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinde ise ters bir eğilim yani kırmızıya kayma (batokromik kayma) meydana gelir.

2.10 Termal Analiz Metotları

Termal analiz yöntemi, önceden belirlenen bir programa göre, sıcaklık değişimine tabii tutulan maddede meydana gelen fiziksel (ağırlık, enerji, boyut iletkenlik, manyetik özellik, v.s.) özelliklerinin değişiminin gözlemlenmesinde kullanılır. Isıtma ya da soğutma şeklinde kontrollü bir sıcaklık programı altında, bir maddenin veya bu maddeden türeyen ürünlerin fiziksel özelliklerinde meydana gelen değişimleri incelemeye kullanılan metotlar topluluğuna, termal analiz metotları (TA) denir. Bu metotların bir kısmında sıcaklık uygulamaları, bir kısmında ise ölçülen özellikler farklıdır. Isıtma sonucu numunede meydana gelen faz geçişi, erime, süblimleşme, termik bozunma, camsı geçiş, oksitlenme, buharlaşma, heterojen kataliz, katılma, çift bozunma olayları bu teknikle incelenebilir. Termogravimetrik analiz (TG), diferansiyel termogravimetri (DTG) ve diferansiyel termal analiz (DTA) en çok kullanılan termik analiz yöntemleridir.

2.10.1 Termogravimetrik Analiz (TG)

Numune sabit bir ısıtma hızında ısıtılırken (bazen de soğutulurken) numunede meydana gelen kütle kaybının sıcaklık veya zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedildiği yöntem Termogravimetrik analiz (TGA veya TG) adı verilir.

Isıtma ile ayrılan bir maddenin uçucu ürünlerini kaybetmesi sonucu ağırlığında bir azalma meydana gelir. Uçucu reaksiyon ürünlerinin uzaklaşmasıyla meydana gelen numune ağırlığındaki azalma bir maddedeki kimyasal değişikliklerin belirlenmesinde önemli bir değişken olarak kullanılmaktadır. Bir TG eğrisi, farklı

sıcaklık aralıklarında meydana gelen ve birbirini izleyen reaksiyonlarla oluşan, bir seri ağırlık kaybı basamağı içerir.

2.10.2 Türevsel Termogravimetri (DTG)

Bu yöntemde numunenin ağırlık kaybetme hızı, numune sıcaklığının fonksiyonu olarak kaydedilir. DTG eğrisi yakın sıcaklıklarda meydana gelen iki veya daha fazla olayın çözümünü, TG eğrisine göre daha iyi gösterir. Aynı zamanda DTG eğrilerinden elde edilen sonuçların diğer termik analiz teknikleriyle elde edilen sonuçlarla karşılaştırılması daha kolaydır. DTG eğrisinde pik maksimumları TG eğrisindeki kütle değişiminin dönüm noktasına eşittir.

2.10.3 Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

Numune ve referans maddeler birlikte kontrollü bir şekilde ısıtılırken (veya soğutulurken) ikisi arasındaki sıcaklık farkını ölçen tekniğe diferansiyel termal analiz denir. Numune sıcaklığının referans maddenin sıcaklığından düşük olması durumunda DTA eğrisinde endotermik bir pik gözlemlenirken, numune ile referans arasındaki pozitif sıcaklık fark ekzotermik bir pik olarak karşımıza çıkar. DTA eğrilerinde görülen geniş ve yayvan pikler numunede kimyasal bir olay gerçekleştiğini, keskin pikler ise erime ve faz dönüşümü gibi fiziksel olayları temsil eder.

2.11 Moleküler Kuramsal Hesaplamalar

Kuantum mekaniğine göre çok küçük sistemler için bir molekülün enerjisini veren Schrödinger denkleminin tam çözümü mümkün değildir. Bu nedenle yaklaşık çözümler yapılır. Elektronik yapı yöntemleri, *ab-initio* ve yarı deneysel yöntemleri olarak ikiye ayrılır.

2.11.1 Ab-Initio Moleküler Orbital Yöntemleri

Ab-initio Latince kökenli bir kelime olup “başlangıçtan itibaren” anlamına gelir. *Ab-initio* moleküler orbital yöntemleri kuantum mekaniksel temellere dayanır. Bu yöntemler ile yapı ve buna bağlı özellikler hesaplanabilir. *Ab-initio* metodları, Schrödinger dalga denkleminin ışık hızı, Planck sabiti, elektronların kütlesi gibi temel fiziksel sabitler haricinde deneysel değerler kullanmadan yaklaşık bir çözüme dayanır [128]. Tek elektronlu hidrojen atomu için bu denklemi çözmek

mümkün olsa da çok elektronlu sistemlerde çözüm çok zor olduğundan, Hartree-Fock Self Consistent Field (HF-SCF) ve Density Functional Theory (DFT) gibi farklı matematiksel yaklaşımlar kullanılır.

Ab-initio hesaplamalarının avantajı, geniş aralıklı sistemler için kullanışlı olması, deneysel sonuçlara dayanmaması ve bozulmuş ya da uyarılmış durumları hesaplayabilmesidir. Birçok sistem için yüksek kalitede sonuçlar sağlar ve kullanılan molekül küçüldükçe doğruluk oranı artar. Dezavantajları ise pahalı bir yöntem olması ve bilgisayarda çok büyük miktarda hafıza ve sabit disk kaplamasıdır. Ayrıca hesaplama süresi de moleküler mekanik yöntemlere göre çok daha fazladır. Hesaplama süresini azaltmak için geometrilerde ve kullanılan parametrelerde bazı basitleştirmeler yapılabilir. Ancak bu basitleştirmeler kesin olmayan sonuçların elde edilmesine neden olur. Hesaplama süresi, moleküle veya moleküler sistemi içeren elektron sayısına bağlıdır.

Ab-initio metotları olan Hartree-Fock ve yoğunluk fonksiyoneli teorisi metotları moleküllerin yapılarının tayin edilmesi, spektroskopik, elektronik ve doğrusal olmayan optik özellikler gibi moleküler özellikleri araştırmak için ideal metotlardır. Bu metotların son yıllarda oldukça popüler olmalarının nedeni, hiçbir deneysel veriye ihtiyaç duymadan kullanılabilmesidir.

2.11.2 Hartree Fock Öz Uyumlu Alan Teorisi (HF-SCF)

Hartree-Fock hesaplamalarında molekülün dalga fonksiyonu, baz fonksiyonlarından yararlanarak oluşturulur, Schrödinger dalga denklemi çözülür ve enerji özdeğeri bulunur. Varyasyon yöntemi kullanılarak enerji minimize edilir ve en uygun enerji özdeğerleri ve frekansları saptanır. Bu hesaplamaları Hartree-Fock SCF (Self Consistent Field) teorisi yardımıyla gerçekleştirebiliriz. Türkçe karşılığı “Öz Uyumlu Alan Teorisi”dir. Hartree-Fock hesaplamalarında merkezi alan yaklaşıklığı kullanılır. Merkezi alan yaklaşıklığında Coulomb elektron-elektron itmesi ilk başta hesaplara dâhil edilmez ve bu itmenin net etkisi daha sonra düzeltme olarak hesaba katılır. Bu metodun ardındaki varsayım, her bir elektronun, kendisinin dışındaki tüm elektronların ve çekirdeğin oluşturacağı ortalama küresel potansiyel alanı içinde hareket edeceği şeklindedir [129].

2.11.3 Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (Density Functional Theory, DFT)

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

Karşılıklı elektron etkileşimini hesaba katan DFT'nin araştırmacılar tarafından daha çok tercih edilmesinin sebeplerinden biri daha az hesaplama gerektirmesidir. Ayrıca, *d*-bloğu metallerini içeren sistemler için DFT hesaplamaları HF hesaplamalarına göre deneysel verilerle daha uyumlu sonuçlar verir [130].

2.11.4 B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi

Dalga mekaniğine dayanan HF teorisi kinetik enerji için uygun bir ifade verir fakat değiş tokuş enerjisi için iyi sonuç vermez. Bu metotla korelasyon enerjileri hesaplanamaz. DFT modelleri ise değiş tokuş ve korelasyon enerjilerini daha iyi hesaplar. Bu nedenle daha iyi yakınsama elde etmek amacıyla her iki yöntemin enerji ifadelerinin, toplam elektronik enerji ifadesinde kullanılmaları sonucu, karma modeller üretilmiştir. Bu modeller toplam enerji, bağ uzunlukları, iyonizasyon enerjileri gibi birçok büyüklükleri saf modellerden daha iyi hesaplamaktadır.

Bir karma modelde bu enerji ifadeleri birleştirilerek yeni bir enerji ifadesi elde edilebilir. Becke, değiş tokuş ve korelasyon enerjisi XC için aşağıdaki karma modeli ortaya çıkarmıştır.

$$E_{karma}^{XC} = c_{HF} E_{HF}^X + c_{DFT} E_{DFT}^{XC} \quad (2.35)$$

Burada c 'ler sabitlerdir. Becke'nin önerdiği karma modeller BLYP ve B3LYP'dir. Bu karma modellerin en iyi sonuç verenlerinden biri; LYP korelasyon enerjili üç parametrelili Becke karma metodu B3LYP'dir. Bu modelde değiş tokuş ve korelasyon enerjisi;

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^X + c_0 (E_{HF}^X - E_{LDA}^X) + c_1 \Delta E_{B88}^X + E_{VWN3}^C + c_2 (E_{LYP}^C - E_{VWN3}^C) \quad (2.36)$$

ifadesi ile verilmektedir. Burada c_0 , c_1 ve c_2 katsayıları deneysel değerlerden türetilmiş sabitler olup değerleri sırası ile 0,2, 0,7 ve 0,8'dir. Dolayısı ile B3LYP modelinde bir molekülün toplam elektronik enerji ifadesi;

$$E_{B3LYP} = E_V + E_J + E_{B3LYP}^{XC} \quad (2.37)$$

olarak elde edilir [130-131].

2.11.5 Yarı-Deneysel (Semi-Emprical) Moleküler Yöntemler

Yarı-deneysel metotlar, deneysel sonuçların yanı sıra *Ab-initio* moleküler orbital yöntemleri gibi kuantum mekaniksel esaslara ve çok sayıda yaklaşıklığa dayanmaktadır. Yarı-deneysel yöntemlerde elektron-elektron etkileşmelerine ait iki elektron integrali göz ardı edilir. Bu integral ifadeleri için inceleme konusu olan moleküle benzer elektronik yapıdaki moleküllerden, deneysel olarak elde edilen bilgilerden oluşturulmuş parametreleri kullanırlar. Bir başka deyişle yarı-deneysel metotlar Schrödinger dalga denklemini deney verilerinden türetilen parametreleri içeren ve çözümü daha kolay olan bir forma dönüştürerek çözerler.

Etkileşim integralleri için yaklaşık fonksiyonların kullanılmasıyla hesaplama süresi *ab-initio* yöntemlerin hesaplama süresi ile karşılaştırılmayacak kadar azdır. *Ab-initio* hesaplama metotlarının yetersiz kaldığı biyolojik makro moleküller üzerinde yapılacak hesaplamalarda deney verileri ile uyumlu ve oldukça hızlı hesaplamalar gerçekleştirebilmesi açısından avantajlıdır. Çok küçük sistemler için kullanılabilen gibi büyük kimyasal sistemler için de kullanılabilir.

Ab-initio ve yarı-deneysel moleküler orbital yöntemlerin her ikisi de orbitalleri hidrojen benzeri orbitaller olarak tanımlar. Dalga fonksiyonlarında Slater ve Gaussian tipi orbitaller kullanılır. *Ab-initio* ve yarı-deneysel moleküler orbital yöntemlerinde kullanılan değişim (variation) yöntemi ile bir sistemin hesaplanması şu basamakları içerir: i) Sistem için bir hamiltoniyen (H) yazılır, ii) Değişken parametreler içeren bir dalga fonksiyonu (ψ) seçilir, iii) Enerji minimumlaştırılır.

Bu metodlarda *Ab-initio* metodlarına göre daha az veriye ihtiyaç duyulur; ancak deneysel verilere veya *Ab-initio* verilerine ihtiyaç duyarlar ve *Ab-initio* metodları kadar kesin sonuçlar vermezler. Yarı-deneysel metodlardan en çok kullanılanları AM1, MNDO, MNDO/3, INDO, PM3, ZDO, CNDO vb...

2.11.6 LCAO/MO Metodu

Molekül sistemini tanımlayan toplam dalga fonksiyonu ψ anti simetrik olmalıdır. Bir elektronik dalga fonksiyonu için, elektronların fermiyon olmasından kaynaklanan dalga fonksiyonunun anti simetrik olması fiziksel bir gerekliliktir. Moleküldeki her bir elektron için tek elektron dalga fonksiyonunu tanımlamalıyız. Molekül içindeki her elektron (x_i, y_i, z_i) koordinatlarının bir fonksiyonu olan $\Phi_i(x_i, y_i, z_i)$ tek elektron moleküler orbital dalga fonksiyonuyla tanımlanır. Bu moleküler orbitallerden toplam dalga fonksiyonu ψ 'yi oluşturmanın en basit yolu, n elektronlu sistem için tek elektron moleküler orbital dalga fonksiyonlarının Hartree çarpımı ile birbirleriyle çarpılarak bir kombinasyon oluşturulmasıdır [132-133].

$$\psi(\vec{r}) = \phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2)\dots\dots\dots\phi_n(\vec{r}_n) \quad (2.38)$$

2.12 Temel Setlerin Seçimi ve Adlandırılması

Kuramsal hesaplamaların amacı moleküllerin özelliklerini matematiksel olarak açıklamaktır. Bu özelliklerin en önemlilerinden bir tanesi moleküler orbitallerdir. Bu orbitallere yaklaşımlar için temel setler kullanılır. 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,

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \phi_\mu \quad (2.39)$$

ifadesi ile verilir. Burada $c_{\mu i}$ 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 orbitallerin en temel durumlarını tanımlarlar, herhangi bir atom için gerektiği sayıda temel fonksiyon içerirler. Fakat molekülleri oluşturan atomların atomik orbitallerinde büyüklük, şekil veya yük bakımından önemli değişiklikler olması da özel tanımlamalar gerektirir. Bunun için temel sete polarize ve difüz fonksiyonlar 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 içindeki çekirdekler, diğer çekirdeklerin etrafındaki polarize elektron yoğunluğunu bozduğundan, serbest atomların s,p,d,f... gibi orbitallerinden daha esnek olan moleküler orbitallerin oluşturulması gerekir. Bunu sağlamanın en iyi yolu baz fonksiyonlarına daha yüksek açısız momentum kuantum sayısı eklemektir. Eklenen bu temel fonksiyonlara polarize fonksiyonlar denir. Bunlara örnek olarak 6-31G(d) ve 6-31G(d,p) baz fonksiyonları verilebilir. Polarizasyon fonksiyonları karbon atomları için 'd', hidrojen atomları için 'p' ve geçiş metalleri için 'f' isimlerini alırlar.

Difüze fonksiyonlar: Elektron yoğunluğu çekirdekten uzak sistemler, yalnız çifti moleküller, eksi yüklü sistemler (anyonlar), düşük iyonlaşma enerjili sistemler, uyarılmış haller için atomik orbitaller daha geniş bir uzay bölgesini kaplayacaklarından, yalnızca sıkıştırılmış baz setlerin kullanılması yetersiz kalmaktadır. Yetersizliklerin giderilebilmesi için dağınık fonksiyonlar (difüze) kullanılır. Difüze fonksiyonlu temel setler orbitallerin uzayda daha geniş yer işgal etmesine izin verir. Difüze fonksiyonlarının dahil edilmesi '+' veya '++' işaretleriyle olur. Hidrojen dışındaki ağır atomlar için '+' işareti, hem ağır atomlar hem de hidrojen atomları için '++' işareti ile gösterilir. 6-31+G(d) temel seti, 6-31G(d) temel setinde ağır atomlara difüze fonksiyonu ilave edilmiş şeklindedir. 6-31++G(d) temel seti ise hidrojen atomuna da difüzyon fonksiyonu ilave eder. Eğer anyonlar ile ilgileniliyorsa difüze fonksiyonunun kullanılması tavsiye edilir. Çift difüze fonksiyonlu temel setler (++) özellikle hidrürler ile çalışılıyorsa kullanışlıdır.

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 valans orbitallerinin kaç 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. Daha önce belirtildiği gibi temel set gösteriminde G den önce difüze fonksiyonlar için + veya

++ gösterimi kullanılır. Polarize fonksiyonları belirtmek için G den sonra parantez içinde d , df , p , pd harfleri kullanılır (Şekil 2.26).

Kor orbital veya iç kabuktaki elektronların kaç tane ilkel Gaussian tipi fonksiyon ile temsilinde kullanılır.

Difüze fonksiyonlar için + veya ++ gösterimi kullanılır. + ağı atomlar için p-fonksiyonunu, ++ ise hidrojen atomu için s-fonksiyonunu tanımlar.

k-nlm++G(d,p)

Hem valans orbitallerin kaç 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.

Karbon atomları için d, hidrojen atomları için p ve geçiş metalleri için f harfleri kullanılır.

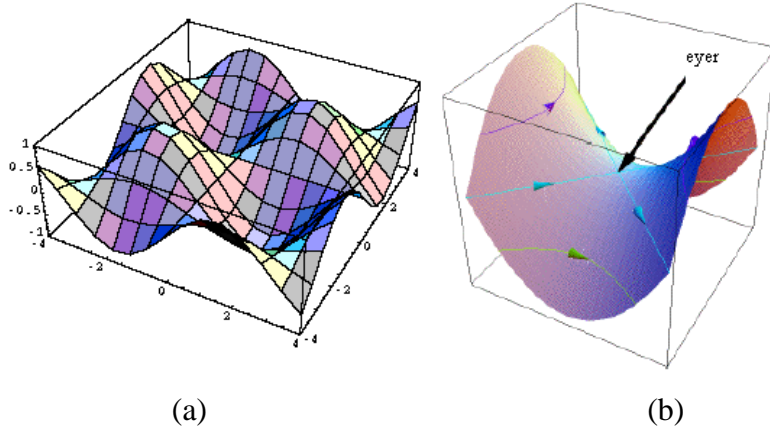
Şekil 2.26. Temel setlerin adlandırılması.

Genelde atomik orbitali daha iyi tanımlamak için çok sayıda temel fonksiyona ihtiyaç duyulur. Örneğin, bir molekül sistemin elektriksel özellikleri (dipol moment, polarizebilite, vb.) hesaplanırken temel setlere difüze ve polarize fonksiyonlar eklenerek (6-31+G(d), 6-31++G(d), 6-31++G(d, p) ve 6-311++G(d, p) vb) doğruluğu artırılır. Ancak, kullanılan temel fonksiyon sayısı fazlalaştıkça daha fazla hesaplama süresi ve daha fazla bilgisayar hafızası gerekir, bu nedenle yapılacak bir hesaplamada amaçlanan sonuca en uygun temel set seçilmelidir.

2.13 Geometrik Optimizasyon ve Potansiyel Enerji Yüzeyi (PES)

Bilgisayarlı hesaplama tekniğinde hesaplamalar moleküle ait belirli bir geometri oluşturularak başlar. Bir koordinat sistemindeki atomlar arasındaki yer değiştirmeler, molekülün enerjisiyle birlikte diğer birçok özelliklerinde kayda değer değişimlere neden olur. Molekülün yapısındaki değişiklikler sonucunda enerjinin koordinata bağımlılığı "Potansiyel Enerji Yüzeyi (PES)" olarak tanımlanır (Şekil 2.27a). Bu bağımlılık moleküler yapı ile molekülün enerjisi arasındaki ilişkidir. Bir molekül için potansiyel enerji eğrileri veya yüzeyi bilinirse denge durumundaki geometriye karşılık gelen minimum enerjili noktaları bulunabilir. Bir molekülün potansiyel enerji yüzeyi $3N-6$ boyuta sahiptir (doğrusal moleküllerde $3N-5$). Bir molekülün potansiyel enerji yüzeyi çok sayıda minimum ve maksimum içerir. Tek

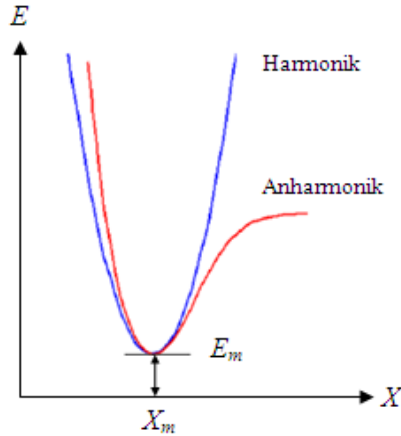
bir molekül için farklı minimumlar farklı konformasyonlara veya izomerlere karşılık gelir.



Şekil 2.27. a) Potansiyel enerji yüzeyi b) Potansiyel enerji yüzeyindeki eyer noktası [134].

Potansiyel enerji yüzeyinde, bir yönde yerel minimum diğer yönde ise yerel maksimum olan noktalar vardır, bunlara eyer noktaları (saddle point) denir (Şekil 2.27b). Eyer noktaları iki kararlı yapı arasındaki geçiş haline karşılık gelir.

İki atomlu bir molekülde bağ gerilmesine karşılık gelen elektronik enerji grafiği Şekil 2.28’de verilmiştir. Burada minimum enerjili nokta E_m ve minimum enerjiye karşılık gelen koordinat nokta X_m ile gösterilmektedir.



Şekil 2.28. İki atomlu bir molekülde elektronik enerjinin atomlar arası mesafeye bağlılığı.

Burada potansiyelin Harmonik kısmı Hooke yasası ile verilir;

$$E = E_m + \frac{1}{2}G(x - x_m)^2 \quad (2.40)$$

Burada G enerjinin koordinatlara göre ikinci türevidir ve kuvvet sabiti olarak adlandırılır. Çok boyutlu problemlerde genelleştirilmiş Hooke yasası şöyle yazılabilir;

$$E = E_m + \frac{1}{2} \left([x_1 - x_1^m] [x_2 - x_2^m] \dots [x_n - x_n^m] \right) \begin{bmatrix} G_{11} & G_{12} & \dots & G_{1n} \\ \dots & G_{22} & \dots & G_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ G_{1n} & \dots & \dots & G_{nn} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 - x_1^m \\ x_2 - x_2^m \\ \vdots \\ x_n - x_n^m \end{bmatrix} \quad (2.41)$$

Burada $(x - x^m)$ yer değiştirme vektörü, G elemanlarını köşegen ve köşegen dışı etkileşen kuvvet sabitlerinin oluşturduğu Hessian matrisi adını alır. Moleküler geometri optimizasyonu x_1^m, x_2^m, \dots konumlarına karşılık gelen minimum enerjili noktaları bulmak demektir. Sistemin dengede olduğu yerler potansiyel enerji yüzeyindeki minimumlardır. Bu da ilk aşamada gradyent vektörünü bulmaya, daha sonrada bu vektörü sıfır vektör yapan noktaları bulmaya karşılık gelir.

$$\langle g | \equiv g = \left(\frac{\partial E}{\partial x_1}, \frac{\partial E}{\partial x_2}, \dots \right) \quad \langle g | = (0, 0, \dots) \quad (2.42)$$

Potansiyel enerjinin koordinatlara göre birinci türevi yani gradyentin sıfır olduğu noktalar; minimumlar, eyer noktaları ve maksimumlardır. Kuvvet gradyentin negatifidir o nedenle bu noktalarda kuvvet de sıfırdır.

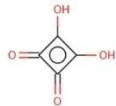
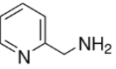
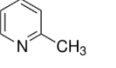
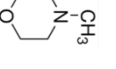
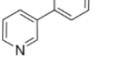
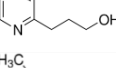
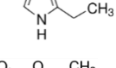
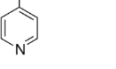
Paket programlarda geometrik optimizasyon için molekülün başlangıç geometrisi kartezyen koordinat veya iç koordinat (z -matrisi) cinsinden girilir, hesaplama için temel set seçilir ve optimizasyon başlatılır. Optimizasyon algoritmalarının çoğu kuvvet sabitleri matrisi olarak bilinen Hessian matrisini de hesaplar veya tahmin eder. Program potansiyel enerji yüzeyini dolaşır, enerji ve gradiyenti hesaplayarak hangi yöne ne kadar gidileceğine karar verir. Kuvvet sabitleri bu noktadaki yüzeyin eğriliğini tanımlayarak bir sonraki aşamanın belirlenmesini sağlar. Gradyent yüzey boyunca mevcut noktaların eğimini belirler. Her bir çevrimde gradiyentin büyüklüğüne bağlı olarak geometri değişir ve bu hesaplamalar minimum bir değere ulaşıncaya kadar tekrarlanır. Yani hesaplanan geometride g vektörü sıfır ve bir sonraki aşamada hesaplanan geometrik parametrelerin değerleri ile hesaplanan değerler arasındaki fark ihmal edilebilir bir değer ise optimizasyon tamamlanmış olur [134-135].

3. MATERYAL VE HESAPLAMALI YÖNTEMLER

3.1 Kullanılan Kimyasallar

Tez konumuz olan skuarik asit % 98 saflıkta olup ALFA AESAR markadır. Tezde kullanılan nötral ligantlardan % 97 saflıkta MERCK marka 2-(aminometil) pridin, % 98 saflıkta ACROS ORGANİCS marka 2-pikolin, % 97 saflıkta MERCK marka 4-metilmorfolin, % 97 saflıkta MERCK marka 3-fenilpridin, % 97 saflıkta MERCK marka 2-pridin propanol, % 99 saflıkta ACROS ORGANİCS marka 2-etil-4-metilimidazol ve % 99 saflıkta ACROS ORGANİCS marka etil isonikotinat kullanılmıştır (Çizelge 3.1). Bileşiklerin sentezlenmesinde deiyonize edilmiş su, % 99 saflıkta SIGMA-ALDRICH marka etanol, metanol, asetik anhidrit ve aseton çözücüleri kullanılmıştır.

Çizelge 3.1. Bileşiklerde kullanılan moleküller ve özellikleri.

Ligantlar	M _A (gmol ⁻¹)	Kapalı Formül	Kimyasal Formül	Kaynama Noktası (°C)	Erime Noktası (°C)
Skuarik asit (H ₂ Sq)	114,06	C ₄ H ₂ O ₄		-	>300
2-(aminometil) pridin	108,14	C ₆ H ₈ N ₂		82-85	-
2-pikolin	93,13	C ₆ H ₇ N		128-129	-
4-metilmorfolin	101,15	C ₅ H ₁₁ NO		115-116	-
3-fenilpridin	155,20	C ₁₁ H ₉ N		269-270	-
2-pridin propanol	137,18	C ₈ H ₁₁ NO		100-102	-
2-etil-4- metilimidazol	110,16	C ₆ H ₁₀ N ₂		292-295	47-54
etil isonikotinat	151,16	C ₆ H ₉ NO ₂		92	

3.2 Ölçüm Sistemleri

3.2.1 X-ışını Kırınım Sistemi

X-ışını kırınım çalışmalarında kullanılan *STOE II (Stoe Imaging Diffraction System II)* katı örneklerin hızla tanımlanması için geliştirilmiş bir difraktometredir. 34 cm'lik görüntü tabakası ve iki-eksenli gonyometreye sahiptir. IPDS II çoğu durumda tek kristal analizi için kullanılır. Bu cihazda bulunan X-ışını kaynağından çıkan ışınlar, monokromator ve kollektörlerden çıkarak numuneye ulaşır ve Bragg saçılmasına uğrayan yansımalar görüntü tabakası üzerine düşer. Oluşan bu yansımaların görüntü plakasında görüntülenmesini sağlayan madde fosfordur. BaBrF, Eu⁺² parçacıklarından oluşan fosfor tabaka, X-ışınına maruz kaldığında soğurulan X-ışını enerjisinin bir kısmı geçici olarak depolar. Böylece görüntü tabakasında kırınım deseni oluşmuş olur. Bu verilerin okunması için görüntü tabakası iyi odaklanmış He-Ne lazeriyle hassas bir şekilde taranır. Lazer tarama başındaki optik sistem yayılan floresansın analizini yapmak için foto çoğaltıcı ile toplar. Toplanan bu veriler sayısallaştırılarak bilgisayar sistemine aktarılır. Tarama sistemi basamaklı motor ile çalışır. Motor, sistemle eş zamanlı çalışarak okuma işlemi boyunca her bir pikselin konumunu kontrol eder. Sayısallaştırılan görüntü 200 saniyede okunur. Okunan değerler anlık olarak kartezyen koordinatlara çevrilir. Bu işlem sonunda görüntü tabakasındaki izler beyaz ışık ile silinerek görüntü tabakası yeni poz için hazır hale getirilir.

X-ışını kırınım çalışmalarında kullanılan diğer difraktometre ise Giresun Üniversitesinde bulunan Aglient Diffraction SuperNova difraktometresidir.

Yapı Çözümleme Tekniği

Skuarit asit bileşiklerinin kristal yapıları WinGX programında [136] direkt metotlar [137] kullanılarak çözüldü [137]. Fourier haritasında bulunan ağır atomlara ait şiddet pikleri isimlendirilerek (hidrojenler hariç) bütün atomların konumları bulunmuş ve başlangıç fazı oluşturulmuştur. Yapının çözüm işlemi tamamlandıktan sonra, en küçük kareler yöntemi ile arıtım işlemi yapılmıştır. İlk arıtım işleminde sıcaklık titreşim parametreleri izotropik alınmış, daha sonraki adımda çözüm esnasında bulunmayan karbon atomlarına ait hidrojen atomları geometrik konumlarından, oksijen atomuna ait hidrojen atomları ise Fourier elektron yoğunluk haritasından bulunmuştur. H atomları bağlanmadan önce sıcaklık titreşim parametrelerini optimize etmek için H dışı atomlara anizotropik arıtım işlemi uygulanmış,

daha sonra H atomları ise izotropik arıtım işlemine maruz bırakılmıştır. Yapı ağırlık fonksiyonu beklenen değerine eşitleninceye kadar arıtım işlemine devam edilmiştir. Çözömlenen yapıların moleküler grafiklerinin elde edilmesinde DIAMOND 3.0 (sınırlı sürüm) [138] ve MERCURY [139] programları kullanıldı.

3.2.2 FT-IR Ölçümleri

Bu tezde incelenen moleküllerin IR spektrumları KBr ile disk yapılarak 4000-400 cm^{-1} aralığında Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesinde bulunan Vertex 80v Bruker FT-IR spektrometresinde kaydedildi.

3.2.3 UV-Vis Ölçümleri

Sentezlenen bileşiklerin elektronik soğurma spektrumu; ethanol, methanol ve su ortamında (10^{-3} M) hazırlanan sıvı çözeltileri kullanılarak 800-200 nm aralığında Agilent Technologies Cary 60 UV-Vis spektrometresiyle kaydedilmiştir.

3.2.4 Hesaplamalı Yöntemler

Sentezlediğimiz bileşiklerin geometrik optimizasyonunda başlangıç geometrisi olarak X-ışını kırınımından elde edilen atomik koordinatlar kullanıldı. Kuantum kimyasal hesaplamalar Gaussian 03W [140] paket programı kullanılarak yapıldı. Giriş dosyaları Gaussian View 4.1 [141] programı vasıtasıyla oluşturuldu.

Gaussian 03W programı ile atom ve moleküllerin enerjileri, geometrik optimizasyonları ve enerjiye bağlı olan titreşim frekansları, kuvvet sabitleri ve dipol momentleri hesaplanabilir. Program potansiyel enerji yüzeyinde dolaşarak minimumlar, geçiş halleri ve tepkime yönelimini tarayabilir. Molekül dalga fonksiyonunun kararlılığını test edebilir. Ayrıca IR ve Raman spektrumları, termokimyasal özellikleri, bağ ve tepkime enerjileri, molekül orbitalleri, atom yükleri, çok kutuplu momentler, NMR, EPR parametreleri ve manyetik duyarlılık titreşimsel şiddetleri, elektron ilgisi ve iyonlaşma enerjileri, kutuplanabilirlik ve elektron yoğunluğu gibi pek çok özelliğin hesaplanmasına imkân verir. Tüm bu özellikler gaz fazında, çözelti içinde ve kristal yapılarından hesaplanabilir. Hesaplamalarda atom veya molekülün temel ya da uyarılmış hali kullanılabilir.

Gauss View 4.1 [141], Gaussian 03W paket programı için giriş dosyalarının hazırlanmasına ve Gaussian 03W tarafından hesaplanan sonuçların grafiksel olarak

incelenmesine olanak sağlar. Optimize edilmiş moleküler yapılar, moleküler orbitaller, elektrostatik potansiyel yüzeyi, atomik yükler, IR, Raman ve NMR spektrumları Gauss View 4.1'in görselleştirdiği sonuçlarından birkaçıdır.

Sentezlediğimiz bileşiklerin nötral hallerinin geometrik optimizasyonları Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (Density Functional Theory (DFT)) ve Hartree-Fock (HF) kullanılarak, her bir teori için 6-31++G(d,p) [142-143] bas satinde hesaplanmıştır. Hesaplamalarda değiş-dokuş ve korelasyon enerjisi için Lee, Yang ve Parr'ın [131, 144] üç parametrelili Becke karma metodu B3LYP hibrit DFT fonksiyoneli kullanıldı. Bileşiklerin elektronik spektrumları gaz fazında optimize edilen yapı üzerinden TD-DFT ve TD-HF kullanılarak hesaplandı. Titreşim frekanslarının hesaplanmasında ise DFT/B3LYP fonksiyonları kullanılmıştır. Teorik IR hesaplamalarında sanal değerlerin olmaması optimize geometrilerin doğruluğunu ispatlanmaktadır [145]. Bu durum bize potansiyel enerji yüzeylerinde minimum noktaların doğru şekilde bulunduğunu göstermektedir.

3.2.5 Termal Analiz Cihazı

Termik analiz çalışmalarında, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Mühendislik Fakültesinde bulunan Shimadzu DTG-60 TG/DTA Analizörlü Termik Analiz Cihazı kullanıldı. Sentezlenen bileşiklerin TG, DTG ve DTA eğrileri aşağıda belirtilen şartlarda eşzamanlı olarak kaydedildi. Sinterleşmiş α -alumina (α -Al₂O₃) referans malzemesi olarak kullanıldı. Numune miktarı 5–10 mg kullanılmıştır. Isıtma hızı 10 °C dak⁻¹ dir. Malzemelerin 20-1000 °C aralığında hareketli hava veya azot atmosferinde (20 mL min⁻¹) platin potalar kullanılarak sıcaklık değişimleri incelenmiştir.

3.3 Bileşiklerin Sentezlenmesi

3.3.1 2-(amonyummetil) pridinyum dihidrojen skuarat hidrat Bileşiğinin Sentezlenmesi

25 ml suda çözünen skuarik asite, (H₂Sq; 0,46 g, 4mmol), 2:1mol oranında 2-(aminometil)pridin (0,24 g; 2 mmol) ilave edilip doygun çözelti oluşturdu ve 350 K sıcaklığında 1 saat karıştırılarak oda sıcaklığında buharlaşmaya bırakıldı. Oluşan kristaller süzüldü, alkol ve asetonla yıkanarak havada kurutuldu. (Kahverengi, Verim % 46.) E.N.: 184

°C Elementer Anal., C₁₄H₁₄N₂O₉: hesaplanan: C, % 47,65; H, % 3,99; N, % 7,91%, bulunan: C, % 49,27; H, % 3,71; N, % 8,20.

3.3.2 2-pikolinyum hidrojen skuarat Bileşiminin Sentezlenmesi

25 ml metanolde çözünen skuarik asite, (H₂Sq; 0,23 g, 2 mmol), 1:1 mol oranında 2-pikolin (0,19 g; 2 mmol) ilave edilip doygun çözelti oluşturdu ve 350 K sıcaklığında 1 saat karıştırılarak oda sıcaklığında buharlaşmaya bırakıldı. Oluşan kristaller süzüldü, alkol ve asetonla yıkanarak havada kurutuldu. (Renksiz, Verim: % 43) E.N.: 214 °C. Elementer Anal., C₁₀H₉NO₄: hesaplanan: C, % 57,97; H, % 4,38; N, % 6,76. bulunan: C, % 57,83; H, % 4,32; N, % 6,38.

3.3.3 4-morfolinyum bis(hidrojen skuarat) Bileşiminin Sentezlenmesi

25 ml suda çözünen skuarik asite, (H₂Sq; 0,46 g, 4 mmol), 2:1 mol oranında 4-metilmorfolin (0,23 g; 2 mmol) ilave edilip doygun çözelti oluşturdu ve 350 K sıcaklığında 1 saat karıştırılarak oda sıcaklığında buharlaşmaya bırakıldı. Oluşan kristaller süzüldü, alkol ve asetonla yıkanarak havada kurutuldu. (Renksiz, Verim: % 35.) E.N.: 176 °C. Elementer Anal., C₁₄H₁₇NO₉: hesaplanan: C, % 48,98; H, % 4,99; N, % 4,08. bulunan: C, % 49,20; H, % 5,34; N, % 4,34.

3.3.4 3-fenilpridinyum hidrojen skuarat Bileşiminin Sentezlenmesi

25 ml suda çözünen skuarik asite, (H₂Sq; 0,23 g, 2 mmol), 1:1 mol oranında 3-fenilpridin (0,36 g; 2 mmol) ilave edilip doygun çözelti oluşturdu ve 350 K sıcaklığında 1 saat karıştırılarak oda sıcaklığında buharlaşmaya bırakıldı. Oluşan kristaller süzüldü, alkol ve asetonla yıkanarak havada kurutuldu. (Beyaz, Verim: % 61.) E.N.: 194 °C. Elementer Anal., C₁₅H₁₁NO₄: hesaplanan: C, % 66,49; H, % 4,29; N, % 5,13. bulunan: C, % 66,91; H, % 4,12; N, % 5,20.

3.3.5 2-pridinyum propanol hidrojen skuarat Bileşiminin Sentezlenmesi

25 ml suda çözünen skuarik asite, (H₂Sq; 0,46 g, 4 mmol), 1:1 mol oranında 2-pridin propanol (0,56 g; 4 mmol) ilave edilip doygun çözelti oluşturdu ve 350 K sıcaklığında 1 saat karıştırılarak oda sıcaklığında buharlaşmaya bırakıldı. Oluşan kristaller süzüldü, alkol ve asetonla yıkanarak havada kurutuldu. (Beyaz, Verim: % 61.) E.N.: 115 °C. Elementer Anal.,

$C_{12}H_{13}NO_5$: hesaplanan: C, % 57,39; H, % 5,45; N, % 5,63. bulunan: C, % 57,37; H, % 5,22; N, % 5,58.

3.3.6 2-etil-4-metil imidazolonyum betain skuarik asit Bileşiminin Sentezlenmesi

Molekülün sentezi Schmidt ve arkadaşları (1984) tarafından belirlenen prosedüre göre yapılmıştır. Skuarik asit, (H_2Sq ; 1 g, 8,7 mmol) 30 ml asetik anhidrit reflaks sistemiyle 350 K sıcaklığında 1 saat karıştırıldıktan sonra çözeltiliye 1:1 mol oranında 2-eti-4-metil imidazol (0,96g, 8,7 mmol) ilave edildi. Birkaç dakika sonra çözeltinin rengi yeşile döndü. Yaklaşık 1 saat sonra çözeltinin rengi koyu yeşile döndü. Elde edilen ürün süzülerek çökelek kurumaya bırakıldı. Çökelek kuruduktan sonra etanol, metanol vb. çözücüler kullanılarak çözüldü ve yaklaşık iki hafta sonra oluşan kristaller süzüldü, alkol ve asetonla yıkanarak vakumda kurutuldu. (Yeşil, Verim: % 48.) E.N.: 271 °C. Elementer Anal., $C_{10}H_{10}N_2O_3$: hesaplanan: C, % 58,00; H, % 5,11; N, % 13,56. bulunan: C, % 58,25; H, % 4,89; N, % 13,59.

3.3.7 Etil isonikotinat betain skuarik asit Bileşiminin Sentezlenmesi

Molekülün sentezi Schmidt ve arkadaşları (1984) tarafından belirlenen prosedüre göre yapılmıştır. Skuarik asit, (H_2Sq ; 1 g, 8,7 mmol) 30 ml asetik anhidrit reflaks sistemiyle 350 K sıcaklığında 1 saat karıştırıldıktan sonra çözeltiliye 1:1 mol oranında etil isonikotinat (1,33 g, 8,7 mmol) ilave edildi. Birkaç dakika sonra çözeltinin rengi kırmızıya döndü. Yaklaşık 1 saat sonra çözeltinin rengi koyu kırmızıya döndü. Elde edilen ürün süzülerek çökelek kurumaya bırakıldı. Çökelek kuruduktan sonra etanol, metanol vb. çözücüler kullanılarak çözüldü ve yaklaşık iki hafta sonra oluşan kristaller süzüldü, alkol ve asetonla yıkanarak vakumda kurutuldu. (Kırmızı, Verim: % 79.) E.N.: 215 °C. Elementer Anal., $C_{12}H_{13}NO_5$: hesaplanan: C, % 58,76; H, % 3,94; N, % 5,48. bulunan: C, % 58,30; H, % 3,76; N, % 5,66.

4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR

4.1 X-Işını Kırınım Çalışmaları

Bu bölümde yedi adet skuarik asit bileşiğinin kristal yapı analizi yapılmıştır. Sentezlenen 2-(amonyummetil) pridinyum dihidrojen skuarat hidrat (**1**), $2(C_4HO_4) \cdot C_6H_{10}N_2 \cdot H_2O$, 2-pikolinyum hidrojen skuarat (**2**), $C_6H_8N^+ \cdot C_4HO_4^-$, 4-morfolinyum bis(hidrojen skuarat) (**3**), $C_6H_{14}ON^+ \cdot C_8H_3O_8^-$, 3-fenilpridinyum hidrojen skuarat (**4**), $C_{11}H_{10}N^+ \cdot C_4HO_4^-$, ve 2-pridinyum propanol hidrojen skuarat (**5**), $C_8H_{12}ON^+ \cdot C_4HO_4^-$, bileşiklerinde skuarik asidin hidrojen bağları ile bağlandığı tespit edilmiştir. 2-etil-4-metil imidazolonyum betain skuarik asit (**6**), $C_{10}H_{10}N_2O_3$, ve etil isonikotinat betain skuarik asit (**7**), $C_{12}H_9NO_5$, moleküllerinde ise betainle ilişkili amin grubundaki N atomu molekülün yük transferi değişiminin artmasına olanak sağlar. Böylece skuarat N atomu ile kovalent bağı ile bağlanarak yeni molekül meydana gelir. Aşağıda bu kristallerle ilgili ayrıntılı yapı analizi sonuçları verilmiştir.

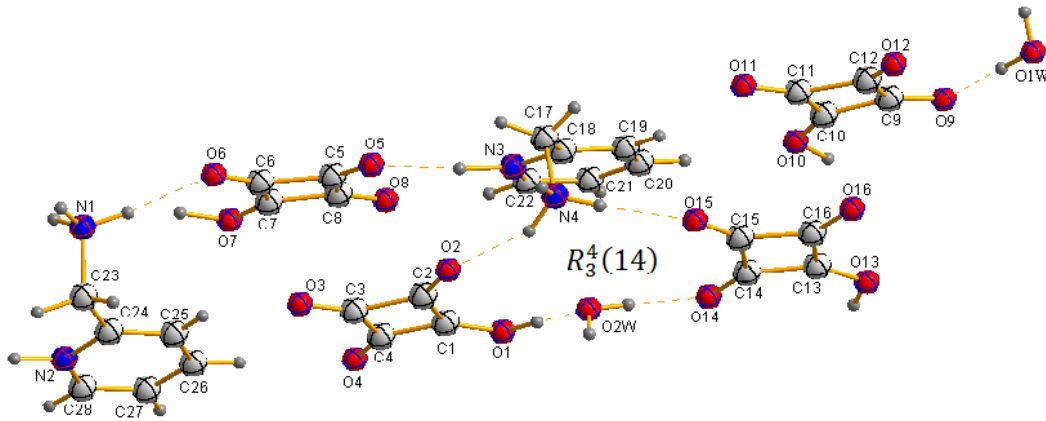
4.1.1 2-(amonyummetil) pridinyum dihidrojen skuarat hidrat (**1**) bileşiğinin yapı tayini ve tartışma

Bileşik *P-1* uzay grubunda Triklirik kristal sisteminde kristallenmiştir. Kristalin X-ışını kırınımı ve yapı arıtım verileri Çizelge 4.1'de gösterilmiştir. Şekil 4.1'de gösterilmiş olan asimetric ünite de iki tane su, iki tane $[2-(aminometil)pridin]^{+2}$ kationu ve 4 tane HSQ^- anyonu vardır. Asimetric ünite de ki her bir skuarik asit molekülü, 2-(aminometil)pridinlerin pridin halkasındaki N2, N3 ve metil grubundaki N1, N4 atomlarına birer H atomu vererek iki su molekülüyle birlikte (**1**) tuzunu oluşturmuştur.

Çizelge 4.2 de moleküle ait seçilmiş geometrik parametreler listelenmiştir. Skuarik asit molekülüne ait hidrojen tarafındaki C—C—C bağı açılarna baktığımızda diğ er bağı açılarna göre daha büyük değ erde olduğu Çizelge 4.2'de görölmektedir. Molekülün skuarat halkalarındaki C—C bağı uzunlukları incelendiğinde C1—C4,

C1—C2, C7—C8, C9—C10, C10—C11, C13—C16 ve C13—C14 sırasıyla 1,416 (2), 1,447 (2), 1,428 (2), 1,423 (2), 1,451 (2), 1,428 (2) ve 1,438 (2) Å olup kısmi çift-bağ karakteri yansıtırken; C2—C3, C3—C4, C5—C6, C9—C12, C11—C12, C15—C16 ve C14—C15 sırasıyla 1,502 (2), 1,481 (2), 1,482 (2), 1,477 (2), 1,1496 (2), 1,479 (2) ve 1,498 (2) Å olup kısmi tek-bağ karakteri yansıtır. HSQ⁻ (C1-C4, O1-O4) anyonunda O3—C3 bağı 1,213 (2) Å uzunluğundadır. Bu karbonil bağı birbirine benzeyen O2—C2 ve O4—C4 bağlarından (sırasıyla 1,230 (2) ve 1,263 (2) Å) kısadır ve çift-bağ karakteri gösterir. Asimetrik birimdeki diğer tüm HSQ⁻ anyonları aynı özelliği sergilemektedirler. Bu geometrik parametreler HSQ⁻ halkasındaki meydana gelen delokalizasyona işaret etmektedirler [50, 80, 146].

Kristalin yapısal özellikleri hidrojen bağlarının geniş örgüsü aracılığıyla şekillenmiştir. $R_3^4(14)$ (Şekil 4.2a) zincirinin oluşmasında N—H···O heteronükleer hidrojen bağı alıcı olarak, O—H···O homonükleer hidrojen bağı verici ve alıcı olarak istiflenmeye katkı sağlamaktadır. $R_2^4(14)$ (Şekil 4.2b) zincirinde ise HSQ⁻ anyonları alıcı olarak köprü görevinde N—H···O heteronükleer hidrojen bağı olarak istiflenmeye katkı sağlamaktadır. Simetri ilişkili HSQ⁻ anyonları arasındaki N1—H1A···O12ⁱⁱ ve N2—H2···O16ⁱⁱ hidrojen bağları sırasıyla N···O mesafesi 2,760 (2) ve 2,786 (2) Å (Çizelge 4.3) olup, Gilli ve arkadaşlarının belirttikleri (2,72-2,78 Å) aralıkta olduğundan N⁺—H2···O^{1/2-} veya N⁺—H2···O⁻ şeklinde kuvvetli (+/-) YDHB olarak isimlendirilebilir [19, 94].



Şekil 4.1. (1) molekülünün atom isimleriyle birlikte moleküler yapısı. H atomları ise keyfi yarıçaplı küçük kürelerle temsil edilmektedir. Hidrojen bağları kesikli çizgilerle gösterilmiştir.

Simetri ilişkili HSQ⁻ anyonları arasındaki O10—H10···O4^{iv} ve O13—H13···O8^{iv} hidrojen bağları, O···O mesafesi sırasıyla 2,473 (2) ve 2,480 (1) Å olup (Çizelge 4.3) belirtilen aralık içinde olduğundan O—H···O^{1/2-} şeklinde kuvvetli (-) YDHB olarak isimlendirilebilir.

Çizelge 4.1. (1) bileşiğinin kristal verileri.

Deneysel formül	2(C ₄ HO ₄)·C ₆ H ₁₀ N ₂ ·H ₂ O
Formül ağırlığı (g/mol)	354,27
Sıcaklık (K)	293
Dalga boyu (Å) (Mo Kα)	0,71073
Kristal sistemi	Triklinik
Uzay grubu	<i>P-1</i>
Birim hücre boyutları	
a, b, c (Å)	10,0617 (6); 11,2419 (7); 13,9602 (8)
α,β, γ (°)	81,513 (5); 73,473 (4); 76,602 (5)
V (Å³)	1466,98 (15)
Z	4
Soğurma katsayısı (mm⁻¹)	0,14
D_{hes} (g cm⁻³)	1,604
Kristal boyutu (mm)	0,63 × 0,49 × 0,27
F(000)	736
Veri toplanmasında θ aralığı (°)	1,9-27,6
İndeks aralığı	-13 ≤ h ≤ 13; -14 ≤ k ≤ 14; -18 ≤ l ≤ 18
Ölçülen yansıma sayısı	22339
Bağımsız yansıma sayısı	6611 [<i>R</i> _{int} = 0,024]
Gözlenen yansıma sayısı [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	4979
Soğurma düzeltmesi	MULTI-SCAN
Arıtım yöntemi	en küçük kareler metodu
Son R indisleri [<i>F</i>² > 2σ(<i>F</i>)²]	<i>R</i> ₁ =0,036 <i>wR</i> ₂ =0,098
GOOF (S) değeri	1,017
En büyük pik ve boşluk (e Å⁻³)	0,29; -0,21

Çizelge 4.2. Deneysel X-ışını kırınımı **(1)**, hesaplamalı yöntemler DFT **(1a)** ve HF **(1b)** kullanılarak bulunan seçilmiş geometrik parametreler. (Hesaplamalı yöntemlerde 6-31++G(d,p) baz seti kullanılmıştır.)

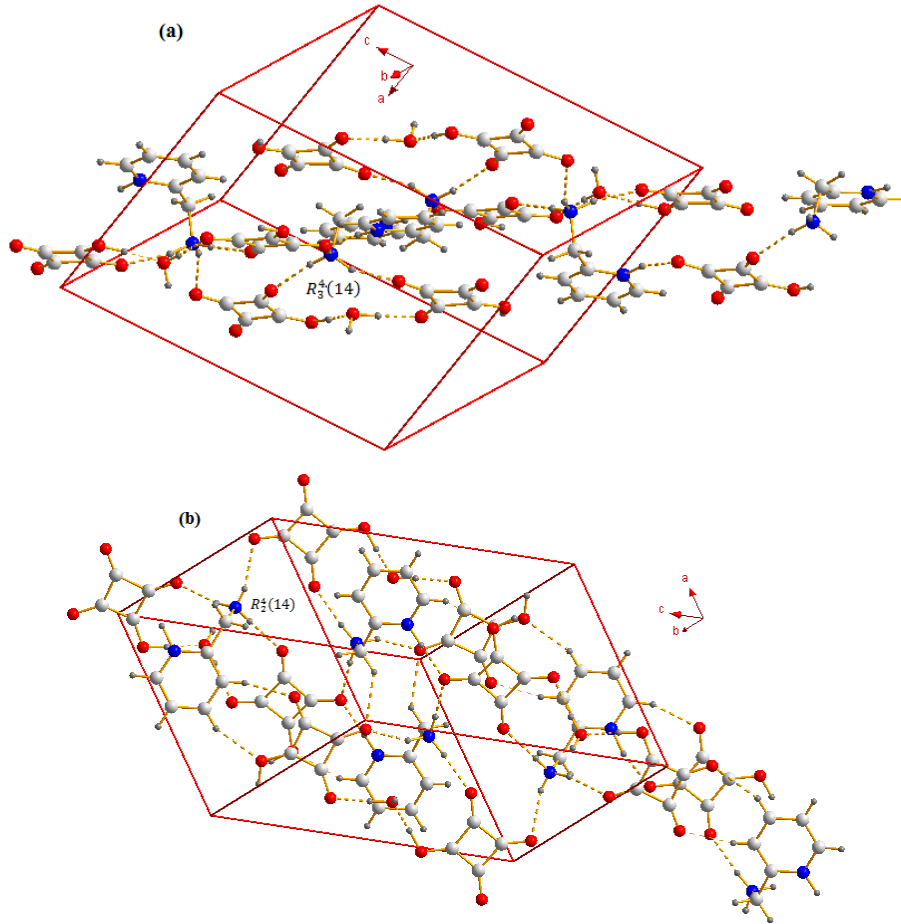
	Bağ uzunlukları (Å)			Bağ açıları (°)		
	(1)	(1a)	(1b)	(1)	(1a)	(1b)
C1—C2	1,447 (2)			N4—C17—C18	110,73 (1)	110,74 111,38
C1—C4	1,416 (2)			C9—C12—C11	88,62 (10)	
C2—C3	1,502 (2)			O6—C6—C8	136,46 (1)	134,77 135,60
C3—C4	1,481 (2)			O6—C6—C5	134,71 (1)	138,58 137,73
C5—C6	1,482 (2)	1,499	1,509	C8—C6—C5	88,83 (1)	86,64 86,67
C5—C7	1,471 (2)	1,480	1,490	C10—C11—C12	88,31 (11)	
C6—C8	1,448 (2)	1,454	1,442	C1—C2—C3	88,28 (10)	
C7—C8	1,428 (2)	1,441	1,390	C9—C12—C11	88,62 (10)	
C9—O9	1,263 (2)			O5—C5—C7	135,48 (1)	132,42 134,34
C9—C10	1,423 (2)			O5—C5—C6	135,40 (1)	136,57 137,06
C9—C12	1,477 (2)			C7—C5—C6	89,02 (1)	91,02 88,60
C10—C11	1,451 (2)			C7—C8—C5	90,05 (10)	87,274 89,590
C11—C12	1,496 (2)			N3—C18—C17	118,03 (2)	116,57 116,64
C13—C14	1,438 (2)	1,425	1,400	C19—C18—C17	122,48 (2)	124,07 123,74
C13—C16	1,428 (2)	1,464	1,442	C9—C10—C11	92,54 (11)	
C15—C14	1,498 (2)	1,489	1,478	O15—C15—C16	134,78 (1)	134,39 135,78
C15—C16	1,479 (2)	1,518	1,505	O15—C15—C14	136,56 (1)	135,39 134,72

Çizelge 4.2. (devam). Deneysel X-ışını kırınımı (1), hesaplamalı yöntemler DFT (1a) ve HF (1b) kullanılarak bulunan seçilmiş geometrik parametreler. (Hesaplamalı yöntemlerde 6-31++G(d,p) baz seti kullanılmıştır.)

C19—C20	1,360 (2)			C16—C15—C14	88,66 (1)	135,97	89,43
C1—O1	1,302 (2)			C20—C19—C18	120,23 (1)	118,93	118,75
O2—C2	1,230 (2)			C22—N3—C18	120,25 (1)	123,24	122,80
C4—O4	1,263 (2)			O16—C16—C13	135,98 (1)	137,89	138,24
O3—C3	1,213 (2)			O16—C16—C15	134,32 (1)	135,97	135,50
O6—C6	1,237 (2)	1,229	1,198	C13—C16—C15	89,69 (1)	86,13	86,26
C17—N4	1,473 (2)	1,498	1,485	C1—C2—C3	88,28 (1)		
C24—N2	1,351 (2)			O7—C7—C6	134,99 (1)	131,70	132,17
N3—C22	1,355 (2)	1,343	1,326	C8—C7—C6	92,05 (1)	95,06	95,13
N1—C23	1,484 (2)			C4—C3—C2	88,33 (11)		

O7—H7···O1Wⁱⁱ ve O1—H1O···O2W hidrojen bağları O···O mesafesi sırasıyla 2,500 (2) ve 2,538 (2) Å (Çizelge 4.3) Gilli ve arkadaşlarının belirttikleri aralığın (2,38-2,50 Å) sınır değerinde olduğundan [—O···H···O—] şeklinde kuvvetli (-) YDHB olarak sınıflandırılır [19, 20, 94].

N—H···O ve O—H···O hidrojen bağlarıyla ilişkili olmayan O atomları Şekil 4.2b'de gösterildiği gibi zayıf hidrojen bağı C—H···O (Çizelge 4.3, Şekil 4.2b) ve zayıf etkileşme C=O···π [147] (Çizelge 4.4) olarak istiflenmeye katkı sağlar. Seçilmiş C—H···O hidrojen bağları özellikleri Çizelge 4.3'te verilmektedir. PLATON [148] analizi verileri kristal paketlenmede etkili olan zayıf etkileşimlerin ayrıntılarını vermektedir. Çizelge 4.4'te 4,00 Å tan daha küçük π-π ve π-etkileşimleri detayları gösterilmektedir. Supramoleküler yapılanmaya hidrojen bağlarından bir boyutta ve π-etkileşimlerinden iki boyutta katkı gelmektedir [149].



Şekil 4.2. (1) için **a)** kristarografik bc doğrultusundaki istiflenmeye katkı gösteren N—H···O ve O—H···O hidrojen bağları ve **b)** Aynı doğrultudaki istiflenmeye katkı gösteren kuvvetli hidrojen bağlarıyla birlikte C—H···O zayıf hidrojen bağları.

Çizelge 4.3. (1) bileşiği için hidrojen bağı etkileşimleri (Å, °).

D—H...A	d(D—H)	d(H...A)	d(D...A)	D—H...A
(1) X-ışını				
N1—H1C...O16 ⁱ	0,95 (2)	1,88 (2)	2,819 (2)	173,3 (2)
N4—H4B...O5 ⁱ	0,86 (2)	2,14 (2)	2,938 (2)	153,6 (2)
N1—H1A...O12 ⁱⁱ	0,96 (2)	1,87 (2)	2,760 (2)	153,7 (2)
N2—H2...O16 ⁱⁱ	1,04 (2)	1,74 (2)	2,786 (2)	175,8 (2)
O7—H7...O1W ⁱⁱ	1,07 (3)	1,44 (3)	2,500 (2)	176 (2)
N4—H4A...O2	0,97 (2)	1,89 (2)	2,791 (2)	152,4 (2)
N3—H3...O5	1,16 (3)	1,82 (3)	2,962 (2)	166 (2)
O1W—H1WA...O9	0,95 (3)	1,65 (3)	2,593 (2)	176 (2)
O2W—H2WA...O14	0,85 (3)	1,80 (3)	2,648 (2)	175 (2)
O1—H1O...O2W	0,98 (3)	1,56 (3)	2,538 (2)	177 (2)
O2W—H2WB...O9 ⁱⁱⁱ	0,87 (3)	2,02 (3)	2,873 (2)	167 (2)
O10—H10...O4 ^{iv}	1,06 (3)	1,41 (3)	2,473 (2)	179 (2)
O13—H13...O8 ^{iv}	1,03 (3)	1,45 (3)	2,480 (1)	174 (3)
C17—H17B...O3 ⁱ	0,94(3)	2,48(2)	3,072(2)	121(2)
C19—H19...O11	0,93	2,21	3,110(2)	163
C20—H20...O10	0,96(2)	2,32(2)	3,220(2)	155,3(1)
C21—H21...O14 ^{iv}	1,01(2)	2,59(2)	3,272(2)	124,6(2)
(1a) B3LYP/6-31++(d,p)				
O2W—H2WA...O14	1,01	1,60	2,606	172,81
(1b) HF/6-31++(d,p)				
O2W—H2WA...O14	0,97	1,74	2,698	171,58

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

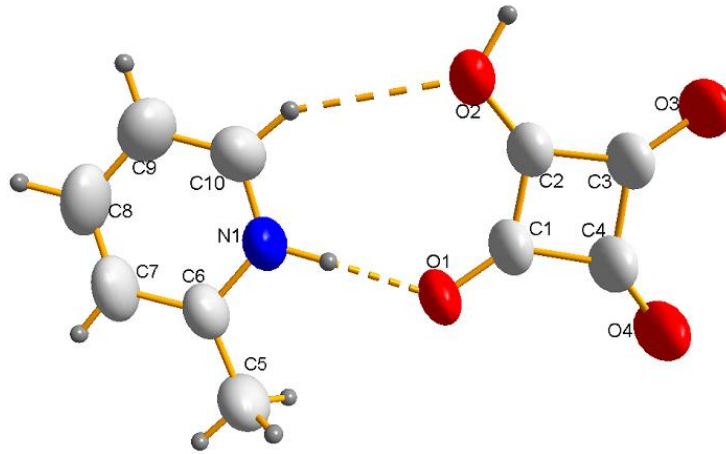
Çizelge 4.4. C=O $\cdots\pi$ ve $\pi\cdots\pi$ moleküller arası etkileşimlerin geometrik detayları (Å, °).

	$d(\text{C}, \pi \cdots \pi)$	$d(\text{O} \cdots \pi)$	C—O $\cdots\pi$
(1) X-ışını			
C5—O5 $\cdots\pi^a$	3,239	3,340	84
C8—O8 $\cdots\pi^a$	3,844	3,001	69
C4—O4 $\cdots\pi^b$	3,756	3,569	72
C3—O3 $\cdots\pi^b$	3,414	3,395	79
C16—O16 $\cdots\pi^c$	3,353	3,328	78
$\pi^a \cdots \pi^b$	3,705		
$\pi^c \cdots \pi^d$	3,641		

π^a , HSQ $^-$ (C1-C4) halka sistemi. π^b , HSQ $^-$ (C5-C8) halka sistemi.
 π^c , HSQ $^-$ (C9-C12) halka sistemi. π^d , HSQ $^-$ (C13-C16) halka sistemi.

4.1.2 2-pikolinyum hidrojen skuarat (2) bileşiğinin yapı tayini ve tartışma

Bileşik C2/c uzay grubunda Monoklinik kristal sisteminde kristallenmiştir. Kristalin X-ışını kırınımı ve yapı artım verileri çizelge 4.5'te gösterilmiştir. Şekil 4.3'te gösterilmiş olan asimetrik ünite [2-pikolinyum] $^{+1}$ katyonu ve HSQ $^-$ anyonu vardır. Asimetrik ünitedeki skuarik asit molekülü, 2-pikolin'deki N1 atomuna bir H atomu vererek (2) tuzunu oluşturmuştur.



Şekil 4.3. (2) molekülünün atom isimleriyle birlikte moleküler yapısı. Yerleşim parametreleri % 40 olasılıkla çizilmiştir. H atomları ise keyfi yarıçaplı küçük kürelerle temsil edilmektedir. Hidrojen bağları kesikli çizgilerle gösterilmiştir.

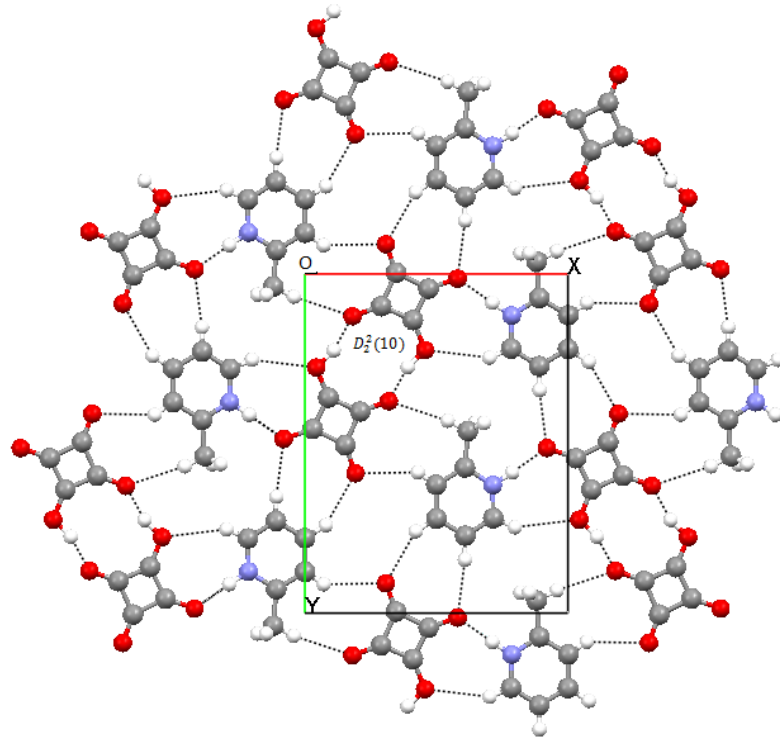
Çizelge 4.5. (2) bileşiminin kristal verileri.

Deneysel formül	$C_6H_8N^+ \cdot C_4HO_4^-$
Formül ağırlığı (g/mol)	207,18
Sıcaklık (K)	293
Dalga boyu (Å) (Mo Kα)	0,71069
Kristal sistemi	Monoklinik
Uzay grubu	$C2/c$
Birim hücre boyutları	
a, b, c (Å)	11,715 (5); 13,684 (5); 13,200 (5)
β (°)	115,061 (5)
V (Å³)	1916,9 (13)
Z	8
Soğurma katsayısı (mm⁻¹)	0,11
D_{hes} (g cm⁻³)	1,436
Kristal boyutu (mm)	0,52 × 0,36 × 0,13
F(000)	864
Veri toplanmasında θ aralığı (°)	1,7–27,2
İndeks aralığı	$-14 \leq h \leq 13$; $-17 \leq k \leq 17$; $-16 \leq l \leq 16$
Ölçülen yansıma sayısı	7461
Bağımsız yansıma sayısı	2024
Gözlenen yansıma sayısı [$I > 2\sigma(I)$]	1005
Soğurma düzeltmesi	İntegrasyon
Aritim yöntemi	en küçük kareler metodu
Son R indisleri [$F^2 > 2\sigma(F)^2$]	$R_1 = 0,039$ $wR_2 = 0,098$
GOOF (S) değeri	0,87
En büyük pik ve boşluk (e Å⁻³)	0,11; -0,12

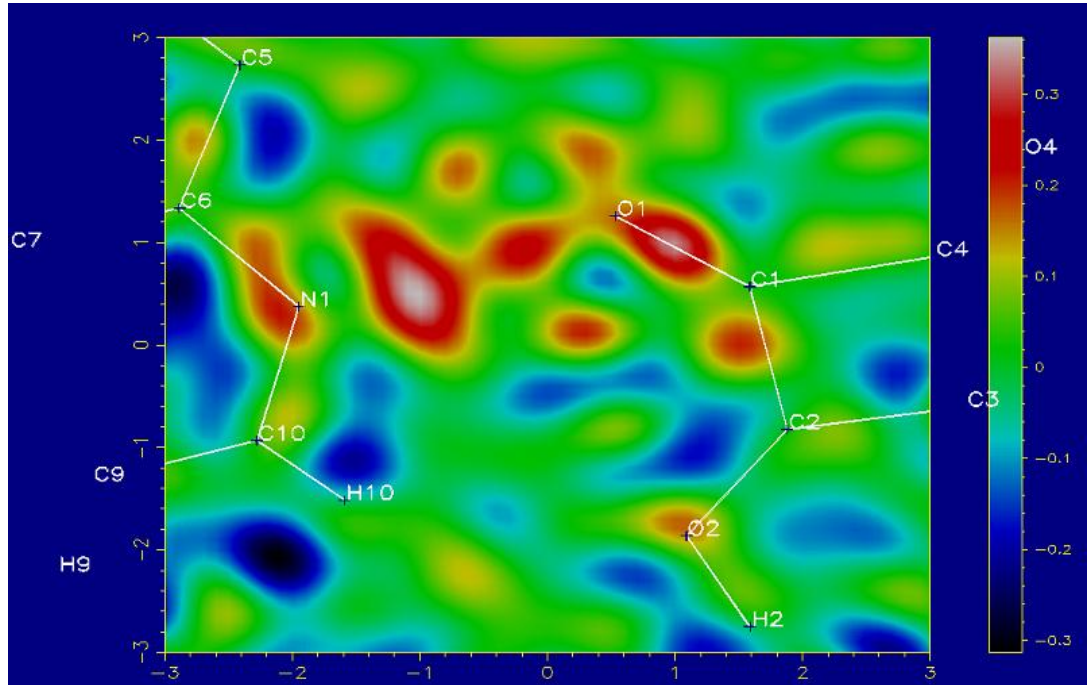
Çizelge 4.6’da moleküle ait seçilmiş geometrik parametreler listelenmiştir. Çizelgeden de görülebileceği gibi HSQ⁻ anyonundaki C—C—C bağ açıları 90° ye yakındır. Ancak C2 atomuna bağlı karbonil grubu nedeniyle C1—C2—C3 açısı 93,25° (15) olarak bulunmuştur. Molekülün skuarat halkalarındaki C—C bağ uzunlukları incelendiğinde C1—C2 ve C2—C3 sırasıyla 1,415 (3) ve 1,422 (2) Å olup kısmi çift-bağ karakteri yansıtır; C3—C4 ve C4—C1 sırasıyla 1,487 (3) ve 1,483 (3) Å olup kısmi tek-bağ karakteri yansıtır. HSQ⁻ (C1-C4, O1-O4) anyonunda da C2—O2 (1,314 (2) Å) bağı normal tekli C—O bağlarından daha uzundur. Birbirine benzeyen bağlar C3—O3 ve C4—O4 sırasıyla 1,248 (2) ve 1,217 (2) Å uzunluğunda iken C4—O4 bağı tipik bir C=O çift bağ karakterindedir (Çizelge 4.6). Bu geometrik parametreler HSQ⁻ halkasındaki meydana gelen delokalizasyona işaret etmektedirler [23, 34, 35, 50, 78-83, 146].

Kristalin yapısal özellikleri hidrojen bağlarının geniş örgüsü aracılığıyla şekillenmiştir. İstiflenmeye köprü durumunda katkı sağlayan $D_2^2(10)$ (Şekil 4.4) halkalı dimerindeki O—H \cdots O homonükleer hidrojen bağı verici ve alıcı olarak istiflenmeye katkı sağlamaktadır. Gilli ve arkadaşlarına göre kuvvetli negatif yük katkılı hidrojen bağı [(-) YDHB] standart O \cdots O mesafesi 2,38-2,50 Å aralığındadır. [19-20, 94]. Simetri ilişkili HSQ⁻ anyonları arasındaki O2—H2 \cdots O3ⁱ hidrojen bağları O \cdots O mesafeleri 2,542 (19) Å (Çizelge 4.7) olup, belirtilen aralık içinde olduğundan [O—H \cdots O]⁻ şeklinde kuvvetli (-) YDHB olarak sınıflandırılır. Daha önce yapılmış [22] skuarat bileşiklerindeki HSQ⁻ anyonu ile meydana gelen halkalı dimer α -dimer olarak isimlendirilir [19, 22, 23, 34, 70]. Gilli ve arkadaşlarına göre kuvvetli pozitif/negatif yük katkılı hidrojen bağında [(+/-) YDHB] standart N \cdots O mesafesi 2,72-2,78 Å aralığındadır [19-20, 94]. İstiflenmeye katkı sağlayan N1—H1 \cdots O1 hidrojen bağında N \cdots O mesafesi 2,659 (2) Å olup, belirtilen aralıktan kısa olmasına rağmen N⁺—H2 \cdots O^{1/2-} veya N⁺—H2 \cdots O⁻ şeklinde kuvvetli (+/-) YDHB olarak sınıflandırılır.

Şekil 4.5’de elektron yoğunluğunun N1 ve O1 atomları arasından kalan bölgedeki H atomu için fark Fourier haritası görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi H1 atomu N1 atomuna O1 atomundan daha yakındır. H1 atomunun etkileşim özelliklerine bakıldığında büyük miktarda kovalent karakterlidir [50].



Şekil 4.4. (2) kristalinin z-ekseni boyunca iki-boyutlu paketlenmesinde etkin olan hidrojen bağı etkileşimleri.



Şekil 4.5. (2) için N1–H1...O1 moleküller arası etkileşim ile ilgili elektron yoğunluğunun fark Fourier haritası. Elektron yoğunluğunun dağılımı N1 atomuna O1 atomundan daha yakındır.

Çizelge 4.6. Deneysel X-ışını kırınımı **(2)**, hesaplamalı yöntemler DFT **(2a)** ve HF **(2b)** kullanılarak bulunan seçilmiş geometrik parametreler. (Hesaplamalı yöntemlerde 6-31++G(d,p) baz seti kullanılmıştır.)

	Bağ uzunlukları (Å)			Bağ açıları (°)			
	(2)	(2a)	(2b)	(2)	(2a)	(2b)	
C1—O1	1,256 (2)	1,303	1,253	C1—C4—C3	87,98 (14)	86,79	87,190
C2—O2	1,314 (2)	1,340	1,343	C1—C2—C3	93,25 (15)	94,57	95,908
C2—C1	1,415 (3)	1,387	1,379	O1—C1—C2	135,47 (18)	137,88	136,75
C3—O3	1,246 (2)	1,215	1,198	O1—C1—C4	134,92 (17)	130,30	133,23
C3—C2	1,422 (2)	1,470	1,437	C2—C3—C4	89,16 (14)	86,815	86,885
C3—C4	1,487 (3)	1,553	1,530	C2—C1—C4	89,60 (14)	91,82	90,017
C4—O4	1,217 (2)	1,207	1,185	O2—C2—C1	130,83 (15)	133,42	131,83
C4—C1	1,483 (3)	1,504	1,504	O2—C2—C3	135,91 (17)	132,01	132,26
C6—N1	1,344 (2)	1,350	1,333	O3—C3—C2	137,64 (19)	133,73	135,25
C6—C5	1,477 (3)	1,506	1,502	O3—C3—C4	133,19 (17)	139,46	137,86
C7—C6	1,380 (3)	1,400	1,386	O4—C4—C1	136,42 (17)	135,47	135,86
C8—C7	1,362 (3)	1,394	1,384	O4—C4—C3	135,60 (17)	137,74	136,95
C9—C10	1,354 (3)	1,393	1,375	C7—C8—C9	120,2 (2)	119,08	120,16
C9—C8	1,378 (3)	1,395	1,389	C10—C9—C8	118,6 (2)	118,15	117,86
Torsiyon açıları (°)							
	(2)	(2a)	(2b)				
O3—C3—C2—O2	0,8 (5)	-0,00652	-0,00363				

C4—C3—C2—O2	-179,4 (3)	180,00000	179,99740
-------------	------------	-----------	-----------

Çizelge 4.6. (devam). Deneysel X-ışını kırınımı (**2**), hesaplamalı yöntemler DFT (**2a**) ve HF (**2b**) kullanılarak bulunan seçilmiş geometrik parametreler. (Hesaplamalı yöntemlerde 6-31++G(d,p) baz seti kullanılmıştır.)

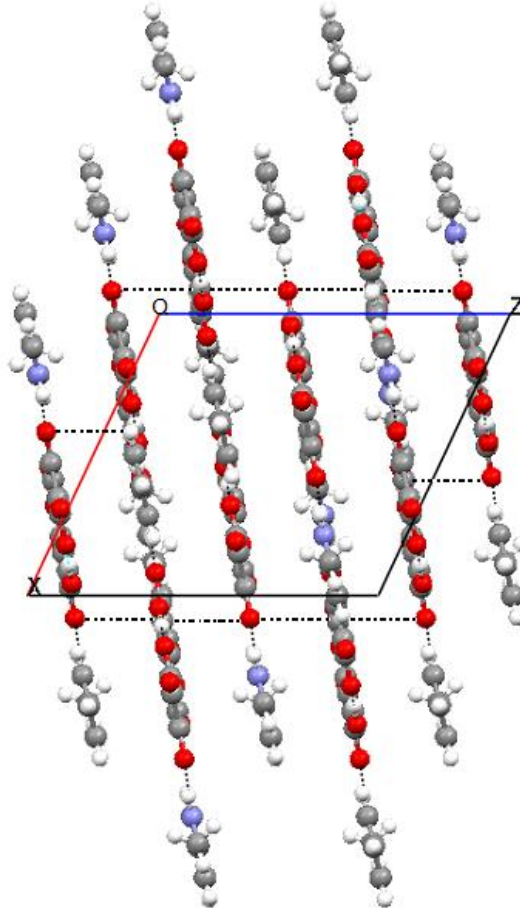
O3—C3—C2—C1	-179,4 (3)	-0,00652	-179,99741
C4—C3—C2—C1	0,44 (18)	0,00000	0,00363
C8—C9—C10—N1	-0,3 (4)	0,00000	-0,00041
O4—C4—C1—O1	2,4 (5)	0,00577	0,00000

Çizelge 4.7. (2) bileşiği için hidrojen bağı etkileşimleri (Å, °).

D—H...A	d(D—H)	d(H...A)	d(D...A)	D—H...A
(2) X-ışını				
N1—H1...O1	0,95 (2)	1,71 (2)	2,659 (2)	174,5 (2)
O2—H2...O3 ⁱ	0,99 (3)	1,58 (3)	2,542 (2)	163 (2)
C5—H5B...O3 ⁱⁱ	0,94 (3)	2,51 (3)	3,430 (3)	168 (2)
C7—H7...O4 ⁱⁱ	0,92 (2)	2,52 (2)	3,307 (3)	144,6 (2)
C8—H8...O4 ⁱⁱⁱ	1,00 (2)	2,42 (2)	3,328 (3)	151,2 (2)
C9—H9...O1 ⁱⁱⁱ	0,97 (3)	2,35 (3)	3,323 (3)	173 (2)
C5—H5C...O1	0,94 (2)	2,94 (2)	3,295 (3)	103,9 (2)
C10—H10...O2	0,96 (2)	2,63 (2)	3,495 (3)	150,1 (2)
(2a) B3LYP/6-31++(d,p)				
N1—H1...O1	1,60	1,04	2,63	171,14
C5—H5C...O1	1,09	3,01	3,30	95,60
C10—H10...O2	1,09	2,44	3,40	146,47
(2b) HF/6-31++(d,p)				
N1—H1...O1	1,10	1,40	2,50	174,72
C5—H5C...O1	1,08	2,97	3,24	94,71
C10—H10...O2	1,07	2,44	3,41	150,28

Simetri kodları: (i) $-x+3/2, -y+1/2, -z+2$; (ii) $x-1, -y, z-1/2$; (iii) $-x+1/2, y+1/2, -z+3/2$.

N—H...O ve O—H...O hidrojen bağlarıyla ilişkili olmayan O atomları Şekil 4.4'te ve 4.6'da gösterildiği gibi zayıf hidrojen bağı C—H...O (Çizelge 4.7) ve zayıf etkileşme C=O... π [147] (Çizelge 4.8) olarak istiflenmeye katkı sağlar. Seçilmiş C—H...O hidrojen bağları özellikleri Çizelge 4.7'de verilmektedir. PLATON [148] analizi verileri kristal paketlenmede etkili olan zayıf etkileşimlerin ayrıntılarını vermektedir. Çizelge 4.8'de 4,00 Å tan daha küçük π - π ve π -etkileşimleri detayları gösterilmektedir (Şekil 4.6). Hidrojen bağları istiflenmede iki boyutlu tabakalar oluştururken; π - π etkileşimleri bu tabakalar arasındaki istiflenmeye katkı sağlar [149].



Şekil 4.6. (2) için kristarografik b doğrultusu boyunca C=O... π ve π ... π zayıf etkileşimleri aracılığıyla istiflenmeye katkı gösteren iki-boyutlu tabakalar.

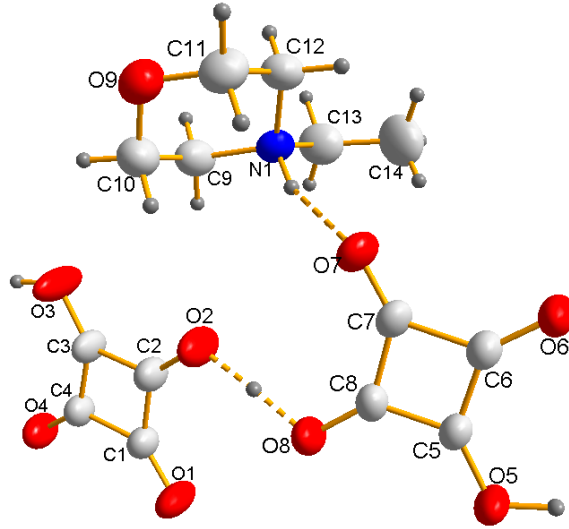
Çizelge 4.8. (2) için C=O... π ve π ... π moleküller arası etkileşimlerin geometrik detayları (Å, °).

	$d(\text{O}, \pi \cdots \pi)$	$d(\text{C} \cdots \pi)$	C—O... π
(2) X-ışını			
C3—O3... π^{a1}	3,396 (2)	3,742	96
C1—O1... π^{b1}	3,500 (2)	3,935	101
C3—O3... π^{b2}	3,417 (2)	3,742	95
$\pi^{\text{a1}} \cdots \pi^{\text{a2}}$	3,770 (2)		

π^{a1} , pridin halkasının sistemi. Simetri kodları: (a1); $-x+1/2, -y+1/2, -z+1$. (a2); $-x+1, y, -z+1/2$. π^{b} , HSQ⁻ anyonu halkasının sistemi. Simetri kodları: (b1); $-x+1, -y, -z+3/2$. (b2); $-x+1, -y, -z+1$.

4.1.3 4-morfolinyum bis(hidrojen skuarat) (3) bileşğinin yapı tayini ve tartışma

Bileşik *P-1* uzay grubunda Triklinik kristal sisteminde kristallenmiştir. Kristalin X-ışını kırınımı ve yapı arıtım verileri Çizelge 4.9'da gösterilmiştir. Şekil 4.7'de gösterilmiş olan asimetrik ünite de [4-morfolinyum]⁺¹ kasyonu ve bis(hidrojen skuarat) polianyonu vardır. Asimetrik ünitedeki skuarik asit moleküllerinin her biri bir H atomu kaybetmişlerdir. Bunlardan biri 4-etilmorfolin daki N atomuna H atomu vererek [4-morpholinyum]⁺¹ kationunu diğeri ise kısa ve simetrik O8···H2···O2 (2,444 (2)) Å hidrojen bağı aracılığıyla hidrojen squarate anyonunu oluşturmuştur. Böylece (3) tuzunu oluşturmuştur.



Şekil 4.7. (3) molekülünün atom isimleriyle birlikte moleküler yapısı. Yerleşim parametreleri % 40 olasılıkla çizilmiştir. H atomları ise keyfi yarıçaplı küçük kürelerle temsil edilmektedir. Hidrojen bağları kesikli çizgilerle gösterirmiştir.

Çizelge 4.10'da moleküle ait seçilmiş geometrik parametreler listelenmiştir. Çizelgeden de görülebileceği gibi [H₂SQ•HSQ]⁻ polianyonundaki C—C—C bağı açıları 90° ye yakındır. Ancak C atomuna bağlı karbonil grubu nedeniyle C—C—C açıları 90° den daha büyük olarak bulunmuştur. Molekülün skuarat halkalarındaki C—C bağı uzunlukları incelendiğinde C2—C3, C3—C4, C5—C8 ve C5—C6 sırasıyla 1,412 (3), 1,437 (3), 1,410 (2) ve 1,437 (3) Å, olup kısmi çift-bağı karakteri yansıtırken; C1—C2, C1—C4, C6—C7 ve C7—C8 sırasıyla 1,467 (3), 1,501 (3), 1,493 (2) ve 1,466 (3) Å olup kısmi tek-bağı karakteri yansıtır.

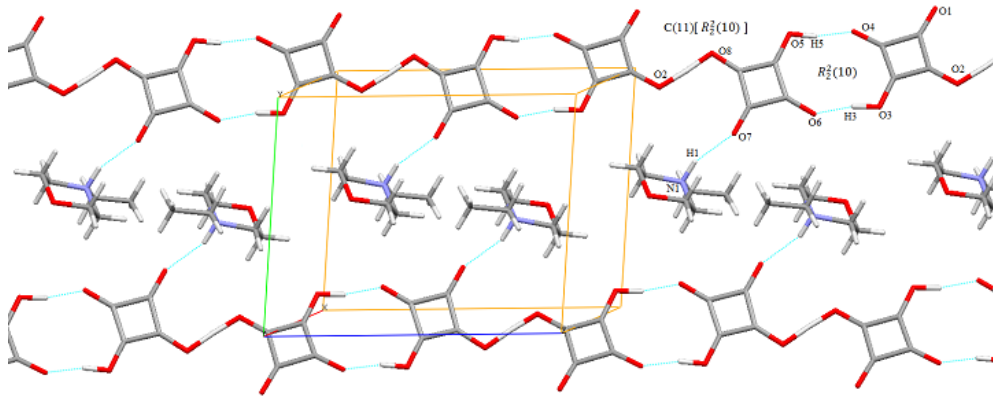
Çizelge 4.9. (3) bileşiminin kristal verileri.

Deneysel formül	$C_6H_{14}ON^+ \cdot C_8H_3O_8^-$
Formül ağırlığı (g/mol)	343,29
Sıcaklık (K)	293
Dalga boyu (Å) (Mo Kα)	0,71073
Kristal sistemi	Triklinik
Uzay grubu	<i>P</i> -1
Birim hücre boyutları	
a, b, c (Å)	8,0308 (9); 9,2156 (8); 11,4601 (11)
α, β, γ (°)	86,039 (7); 70,244 (10); 84,467 (8)
V (Å³)	793,90 (14)
Z	2
Soğurma katsayısı (mm⁻¹)	0,12
D_{hes} (g cm⁻³)	1,436
Kristal boyutu (mm)	0,30 × 0,21 × 0,19
F(000)	360
Veri toplanmasında θ aralığı (°)	3,3; 30,5
İndeks aralığı	$-11 \leq h \leq 11$; $-13 \leq k \leq 13$; $-16 \leq l \leq 16$
Ölçülen yansıma sayısı	8463
Bağımsız yansıma sayısı	4854 [$R_{int} = 0,028$]
Gözlenen yansıma sayısı [$I > 2\sigma(I)$]	2492
Soğurma düzeltmesi	MULTI-SCAN
Aritim yöntemi	en küçük kareler metodu
Son R indisleri [$F^2 > 2\sigma(F)^2$]	$R_1 = 0,057$ $wR_2 = 0,153$
GOOF (S) değeri	1,03
En büyük pik ve boşluk (e Å⁻³)	0,24; -0,16

HSQ⁻ anyonunda da C3—O3 (1.302 (2) Å) bağı normal tekli C—O bağlarından daha uzundur. Birbirine benzeyen C2—O2 ve C4—O4 bağları sırasıyla

1,270 (2) ve 1,234 (2) Å uzunluğunda iken C1–O1 (1,215 (2) Å) bağı tipik bir C=O çift bağ karakterindedir (Çizelge 4.10). Asimetrik ünitedeki diğer HSQ⁻ anyonunda da aynı özellikler vardır. Bu geometrik parametreler HSQ⁻ halkalarında meydana gelen delokalizasyona işaret etmektedir. [23, 34, 35, 50, 78-83, 146].

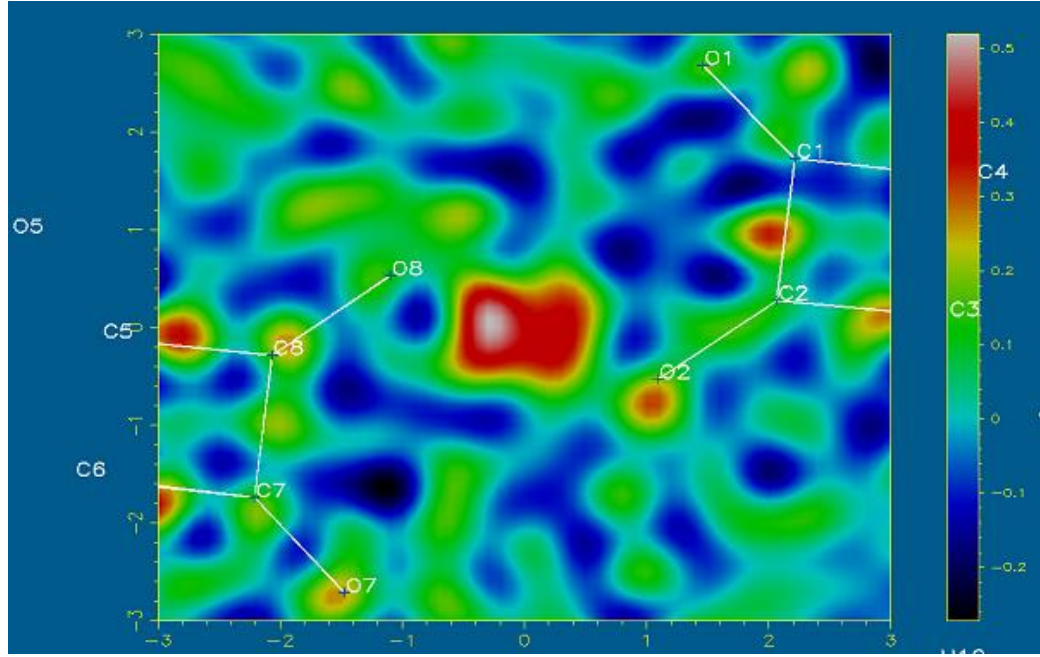
Kristalin yapısal özellikleri hidrojen bağlarının geniş örgüsü aracılığıyla şekillenmiştir. İstiflenmeye köprü durumunda katkı sağlayan $R_2^2(10)$ (Şekil 4.8) halkalı dimerindeki O—H \cdots O homonükleer hidrojen bağı verici ve alıcı olarak istiflenmeye katkı sağlar. Gilli ve arkadaşlarına göre kuvvetli negatif yük katkılı hidrojen bağı [(-) YDHB] standart O \cdots O mesafesi 2,38-2,50 Å aralığındadır. [19-20, 94]. Simetri ilişkili HSQ⁻ anyonları arasındaki O5—H5 \cdots O4ⁱ ve O3—H3 \cdots O6ⁱⁱ hidrojen bağları O \cdots O mesafeleri sırasıyla 2,537 (2) ve 2,527 Å (Çizelge 4.11) olup, belirtilen aralık içinde olduğundan [O—H \cdots O]⁻ şeklinde kuvvetli (-) YDHB olarak sınıflandırılırlar. Simetri ilişkili O5—H5 \cdots O4ⁱ (2,538 (2) Å) ve O3—H3 \cdots O6ⁱⁱ (2,527 (2) Å) hidrojen bağları vasıtasıyla meydana gelen dimer halkalı dimer olarak isimlendirilir. Halkalı dimer olarak isimlendirilebilmesi için standart O \cdots O mesafesi 2,47-2,54 Å aralığında olmalıdır [80, 84, 85].



Şekil 4.8. (3) kristalinde hidrojen bağları aracılığıyla iki-boyutlu tabaka oluşumu.

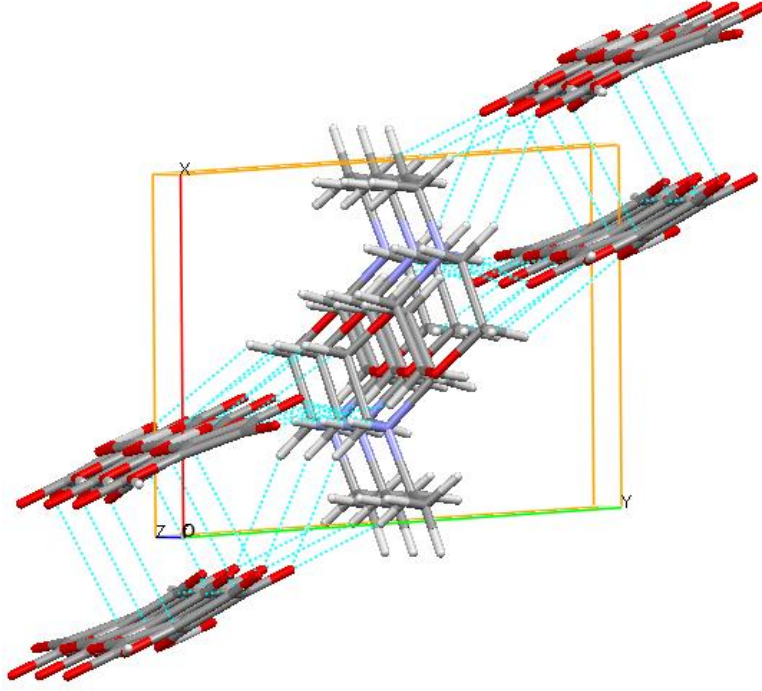
Şekil 4.9’da elektron yoğunluğunun O2 ve O8 atomları arasından kalan bölgedeki H atomu için fark Fourier haritası görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi H atomu oksijen atomları arasında paylaşılmıştır. H2 atomunun etkileşim özelliklerine bakıldığında büyük miktarda kovalent karakterlidir [50]. Proton transferiyle ilişkili olan ve bis(hidrojen skuarat) polianyonunu oluşturan O8 \cdots H2 \cdots O2 (2,444 (2) Å) hidrojen bağı Gilli’nin sınıflandırmasına göre belirtilen aralık da (2,38-2,50 Å) olduğundan [—O \cdots H \cdots O—]⁻ şeklinde kuvvetli (-) YDHB olarak ifade edilir [19,

20, 85, 94]. Şekil 4.8’de görüldüğü gibi supramoleküler yapılanma $R_2^2(10)$ halkalı dimer aracılığıyla zigzag α -zincir, $C(11)R_2^2(10)$, şeklinde meydana gelmiştir [19, 20, 84, 85, 94]. Gilli ve arkadaşlarına göre kuvvetli pozitif/negatif yük katkılı hidrojen bağında [(+/-) YDHB] standart $N\cdots O$ mesafesi 2,72-2,78 Å aralığındadır. İstiflenmeye katkı sağlayan $N1—H1\cdots O7$ hidrojen bağı $N\cdots O$ mesafesi 2,830 (2) Å olup, belirtilen aralıktan uzun olmasına rağmen $N^+—H2\cdots O^{12-}$ veya $N^+—H2\cdots O^-$ şeklinde kuvvetli (+/-) YDHB şeklinde ifade edilir [19-20, 85, 94].



Şekil 4.9. (3) için $O8\cdots H2\cdots O2$ moleküller arası etkileşim ile ilgili elektron yoğunluğunun fark Fourier haritası. Elektron yoğunluğunun dağılımı O atomları arasında eşit dağılmıştır.

$N—H\cdots O$ ve $O—H\cdots O$ hidrojen bağlarıyla ilişkili olmayan O atomları Şekil 4.10’da gösterildiği gibi zayıf hidrojen bağı $C—H\cdots O$ (Çizelge 4.11) ve zayıf etkileşme $C=O\cdots\pi$ [147] (Çizelge 4.12) olarak istiflenmeye katkı sağlar. Seçilmiş $C—H\cdots O$ hidrojen bağları özellikleri Çizelge 4.11’de verilmektedir. PLATON [148] analizi verileri kristal paketlenmede etkili olan zayıf etkileşimlerin ayrıntılarını vermektedir. Çizelge 4.12’de 4,00 Å tan daha küçük $\pi-\pi$ ve π -etkileşimleri detayları gösterilmektedir (Şekil 4.10). Supramoleküler yapılanmaya hidrojen bağlarından iki boyutta ve $\pi-\pi$ ve $C—H\cdots O$ zayıf etkileşmeleri üç boyutta katkı gelmektedir [149].



Şekil 4.10. (3) kristalinin hidrojen bağları ve zayıf etkileşimler aracılığıyla üç-boyutlu istiflenmesi.

Çizelge 4.10. Deneysel X-ışını kırınımı **(3)**, hesaplamalı yöntemler DFT **(3a)** ve HF **(3b)** kullanılarak bulunan seçilmiş geometrik parametreler. (Hesaplamalı yöntemlerde 6-31++G(d,p) baz seti kullanılmıştır.)

	Bağ uzunlukları (Å)			Bağ açıları (°)			
	(3)	(3a)	(3b)	(3)	(3a)	(3b)	
C1—O1	1,215 (2)	1,201	1,185	O1—C1—C2	135,71 (2)	135,16	135,33
C2—O2	1,270 (2)	1,280	1,260	O2—C2—C3	133,4 (2)	135,81	136,50
C3—O3	1,301 (2)	1,349	1,340	O3—C3—C2	130,59 (2)	132,55	132,14
C4—O4	1,234 (2)	1,212	1,195	O4—C4—C1	134,32 (2)	139,07	138,08
C5—O5	1,306 (2)	1,322	1,312	O4—C4—C3	137,36 (1)	134,09	135,15
C6—O6	1,234 (2)	1,208	1,187	O5—C5—C8	131,62 (1)	132,89	133,27
C7—O7	1,222 (2)	1,212	1,191	O5—C5—C6	136,04 (1)	132,99	132,75
C8—O8	1,271 (2)	1,296	1,294	O8—C8—C5	133,03 (2)	132,97	133,58
C1—C2	1,467 (3)	1,520	1,503	C2—C1—C4	88,18 (2)	87,12	87,22
C1—C4	1,501 (3)	1,550	1,529	C2—C3—C4	92,87 (2)	95,76	95,74
C2—C3	1,412 (3)	1,395	1,377	C3—C4—C1	88,33 (1)	86,83	86,76
C3—C4	1,437 (3)	1,457	1,443	C3—C2—C1	90,62 (2)	90,29	90,25
C5—C6	1,437 (3)	1,472	1,463	C5—C6—C7	88,82 (1)	86,67	86,47
C6—C7	1,493 (2)	1,540	1,524	C5—C8—C7	90,95 (1)	91,70	92,25
C8—C7	1,466 (3)	1,490	1,475	C8—C5—C6	92,34 (2)	94,11	93,97
Torsiyon açıları (°)							
	(3)	(3a)	(3b)		(3)	(3a)	(3b)

Çizelge 4.10. (devam). Deneysel X-ışını kırınımı **(3)**, hesaplamalı yöntemler DFT **(3a)** ve HF **(3b)** kullanılarak bulunan seçilmiş geometrik parametreler. (Hesaplamalı yöntemlerde 6-31++G(d,p) baz seti kullanılmıştır.)

N1—C9—C10—O9	56,5 (3)	-56,17	-56,02
N1—C12—C11—O9	-59,0 (3)	57,38	56,54
C11—C12—N1—C13	177,3 (2)	-178,40	-178,85
C11—C12—N1—C9	53,3 (2)	-52,52	-52,50
C10—C9—N1—C12	-52,4 (2)	51,78	52,06
C10—C9—N1—C13	-177,1 (2)	176,36	176,95
O4—C4—C3—C2	179,6 (3)	179,64	-178,92
O6—C6—C7—O7	-1,1 (4)	0,87	1,70
O8—C8—C7—O7	0,1 (4)	-0,7	-0,27
O8—C8—C7—C6	179,6 (2)	-179,80	179,73
C1—C4—C3—C2	-0,21 (17)	0,87	3,07
C1—C4—C3—O3	179,3 (3)	-178,40	-178,30
C5—C8—C7—O7	-179,8 (2)	178,77	177,56
C5—C6—C7—O7	179,8 (2)	179,93	-177,57
C5—C8—C7—C6	-0,27 (15)	-0,33	-1,25

Çizelge 4.11. (3) bileşiği için hidrojen bağı etkileşimleri (Å, °).

D—H...A	d(D—H)	d(H...A)	d(D...A)	D—H...A
(3) X-ışını				
N1—H1...O7	0,92 (2)	1,96 (2)	2,830 (2)	158,6 (2)
O3—H3...O6 ⁱⁱ	0,98 (3)	1,56 (3)	2,527 (2)	167 (3)
O5—H5...O4 ⁱ	0,98 (3)	1,57 (3)	2,538 (2)	167 (2)
O8...H2...O2	1,22 (3)	1,23 (3)	2,444 (2)	176 (3)
C9—H9A...O1 ^{iv}	0,98 (2)	2,44 (2)	3,372 (3)	158,9 (2)
C9—H9B...O1 ^v	0,99 (2)	2,56 (2)	3,494 (3)	157,2 (2)
C11—H11B...O6 ⁱⁱⁱ	0,98 (3)	2,51 (3)	3,292 (3)	137,2 (2)
C13—H13A...O1 ^{iv}	1,09 (3)	2,50 (3)	3,453 (3)	144 (2)
(3a) B3LYP/6-31++(d,p)				
N1—H1...O7	1,068	3,314	3,694	102,415
N1—H1...O2	1,067	1,636	2,703	174,749
O8—H2...O2	1,017	1,571	2,587	176,596
(3b) HF/6-31++(d,p)				
N1—H1...O7	1,031	3,204	3,669	108,869
N1—H1...O2	1,031	1,734	2,750	167,806
O8—H2...O2	0,974	1,682	2,655	179,061

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

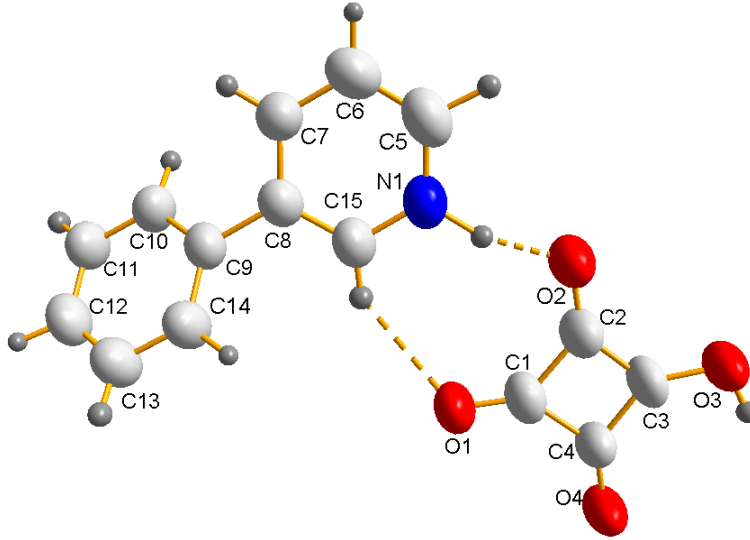
Çizelge 4.12. (3) için C=O...π ve π...π moleküller arası etkileşimlerin geometrik detayları (Å, °).

	d(O, π...π)	d(C...π)	C—O...π
(3) X-ışını			
C1—O1...π ^{a1}	3,671(2)	3,636(3)	78,77(13)
C4—O4...π ^{b1}	3,4439(18)	4,274(2)	125,05(14)
C7—O7...π ^{b2}	3,6973(19)	3,465(3)	69,55(13)
π ^a ...π ^{a1}	3,9218(18)		
π ^b ...π ^{b2}	3,5970(18)		

π^a(C1-C4) ve π^b(C5-C8) HSQ⁻ anyonları sistemi. Simetri kodları: (a1,b1): -x+2, -y, -z. (b2): -x+1, -y, -z+1.

4.1.4 3-fenilpridinyum hidrojen skuarat (4) bileşiğinin yapı tayini ve tartışma

Bileşik *P-1* uzay grubunda Triklinik kristal sisteminde kristallenmiştir. Kristalin X-ışını kırınımı ve yapı arıtım verileri Çizelge 4.13'te gösterilmiştir. Şekil 4.11'de gösterilmiş olan asimetric ünite de [3-fenilpridinyum]⁺ katyonu ve HSQ⁻ anyonu vardır. Asimetric ünite deki skuarik asit molekülü, 3-fenilpridin'deki N1 atomuna bir H atomu vererek (4) tuzunu oluşturmuştur.



Şekil 4.11. (4) molekülünün atom isimleriyle birlikte moleküler yapısı. Yerleşim parametreleri % 40 olasılıkla çizilmiştir. H atomları ise keyfi yarıçaplı küçük kürelerle temsil edilmektedir. Hidrojen bağları kesikli çizgilerle göstermiştir.

Çizelge 4.14'te moleküle ait seçilmiş geometrik parametreler listelenmiştir. Çizelgeden de görülebileceği gibi HSQ⁻ anyonundaki C—C—C bağ açıları 90° ye yakındır. Ancak C3 atomuna bağlı karbonil grubu nedeniyle C2—C3—C4 açısı 92,5° (3) olarak bulunmuştur. Molekülün skuarat halkalarındaki C—C bağ uzunlukları incelendiğinde C2—C3 ve C3—C4 sırasıyla 1,425 (3) ve 1,410 (2) Å olup kısmi çift-bağ karakteri yansıtırken; C1—C2 ve C1—C4 sırasıyla 1,468 (3) ve 1,492 (3) Å olup kısmi tek-bağ karakteri yansıtır. HSQ⁻ anyonunda C3—O3 (1,299 (4) Å) bağı normal tekli C—O bağlarından daha uzundur. Birbirine benzeyen bağlar C2—O2 ve C4—O4 sırasıyla 1,257 (5) ve 1,252 (5) Å uzunluğunda iken C1—O1 (1,219 (4) Å) bağı tipik bir C=O çift bağ karakterindedir (Çizelge 4.14). Bu geometrik parametreler HSQ⁻ halkasındaki meydana gelen delokalizasyona işaret etmektedir. [23, 34, 35, 50, 78-83, 146, 150-154].

Çizelge 4.13. (4) bileşiminin kristal verileri.

Deneysel formül	$C_{11}H_{10}N^+ \cdot C_4HO_4^-$
Formül ağırlığı (g/mol)	269,25
Sıcaklık (K)	293
Dalga boyu (Å) (Mo Kα)	0,71073
Kristal sistemi	Triklinik
Uzay grubu	<i>P</i> -1
Birim hücre boyutları	
a, b, c (Å)	6,4685 (9); 7,5554 (10); 13,2823 (17)
α, β, γ (°)	89,002 (11); 87,748 (11); 78,258 (11)
V (Å³)	635,03 (15)
Z	2
Soğurma katsayısı (mm⁻¹)	0,10
D_{hes} (g cm⁻³)	1,408
Kristal boyutu (mm)	0,60 × 0,32 × 0,09
F(000)	280
Veri toplanmasında θ aralığı (°)	1,5–25,8
İndeks aralığı	$-7 \leq h \leq 7$ $-9 \leq k \leq 9$; $-16 \leq l \leq 16$
Ölçülen yansıma sayısı	4493
Bağımsız yansıma sayısı	2279
Gözlenen yansıma sayısı [$I > 2\sigma(I)$]	864
Soğurma düzeltmesi	İntegrasyon
Arıtım yöntemi	en küçük kareler metodu
Son R indisleri [$F^2 > 2\sigma(F)^2$]	$R_1 = 0,071$ $wR_2 = 0,183$
GOOF (S) değeri	0,80
En büyük pik ve boşluk (e Å⁻³)	0,25; -0,27

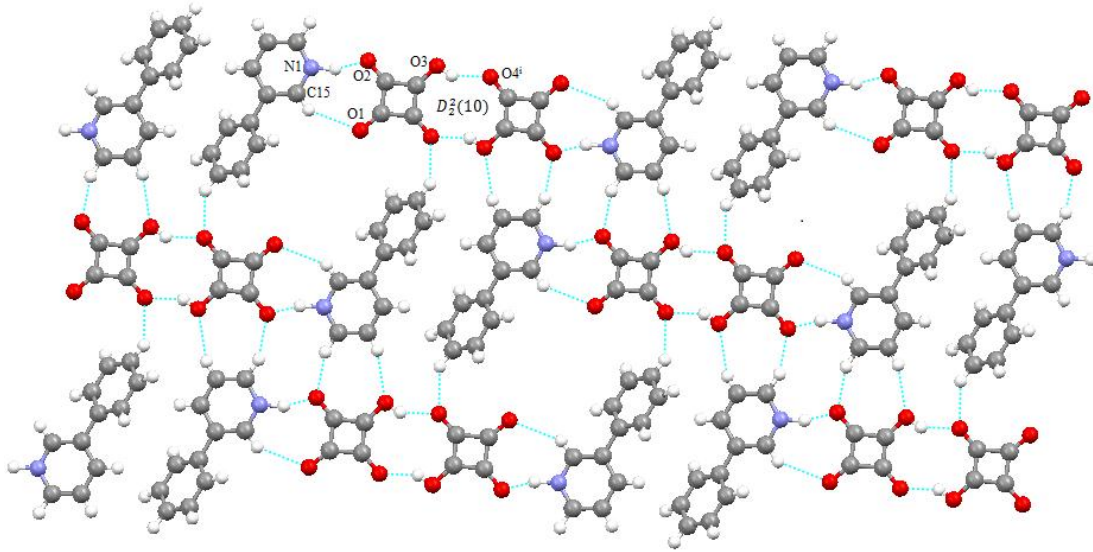
Çizelge 4.14. Deneysel X-ışını kırınımı **(4)**, hesaplamalı yöntemler DFT **(4a)** ve HF **(4b)** kullanılarak bulunan seçilmiş geometrik parametreler. (Hesaplamalı yöntemlerde 6-31++G(d,p) baz seti kullanılmıştır.)

	Bağ uzunlukları (Å)			Bağ açıları (°)			
	(4)	(4a)	(4b)	(4)	(4a)	(4b)	
C1—O1	1,219 (4)	1,216	1,199	O1—C1—C2	136,3 (4)	135,08	133,98
C1—C2	1,468 (6)	1,499	1,488	O1—C1—C4	136,1 (4)	137,68	137,89
C1—C4	1,492 (6)	1,543	1,514	C2—C3—C4	92,5 (3)	94,274	95,161
C2—O2	1,257 (5)	1,301	1,251	C2—C1—C4	87,5 (3)	87,245	88,127
C2—C3	1,425 (6)	1,391	1,324	O2—C2—C3	136,8 (4)	133,32	137,84
C3—O3	1,299 (4)	1,330	1,387	O2—C2—C1	133,0 (4)	135,04	132,28
C4—O4	1,252 (5)	1,216	1,199	C3—C2—C1	90,2 (3)	91,636	89,866
C4—C3	1,410 (6)	1,471	1,441	C3—C4—C1	89,8 (4)	86,844	86,821
C5—N1	1,355 (6)	1,343	1,328	O3—C3—C2	129,7 (4)	133,03	133,00
C5—C6	1,356 (6)	1,392	1,374	O4—C4—C3	135,6 (4)	134,32	135,36
C7—C6	1,383 (6)	1,394	1,390	O4—C4—C1	134,6 (4)	138,83	137,82
C7—C8	1,401 (6)	1,404	1,392	C6—C7—C8	119,7 (4)	120,05	120,94
C9—C8	1,492 (5)	1,484	1,489	N1—C5—C6	119,7 (5)	121,88	120,07
C15—N1	1,342 (5)	1,341	1,326	C15—N1—C5	121,5 (4)	119,36	122,55
Torsiyon açıları (°)							
	(4)	(4a)	(4b)				
C1—C4—C3—O3	179,6 (6)	-179,89	179,98				

Çizelge 4.14. (devam). Deneysel X-ışını kırınımı (4), hesaplamalı yöntemler DFT (4a) ve HF (4b) kullanılarak bulunan seçilmiş geometrik parametreler. (Hesaplamalı yöntemlerde 6-31++G(d,p) baz seti kullanılmıştır.)

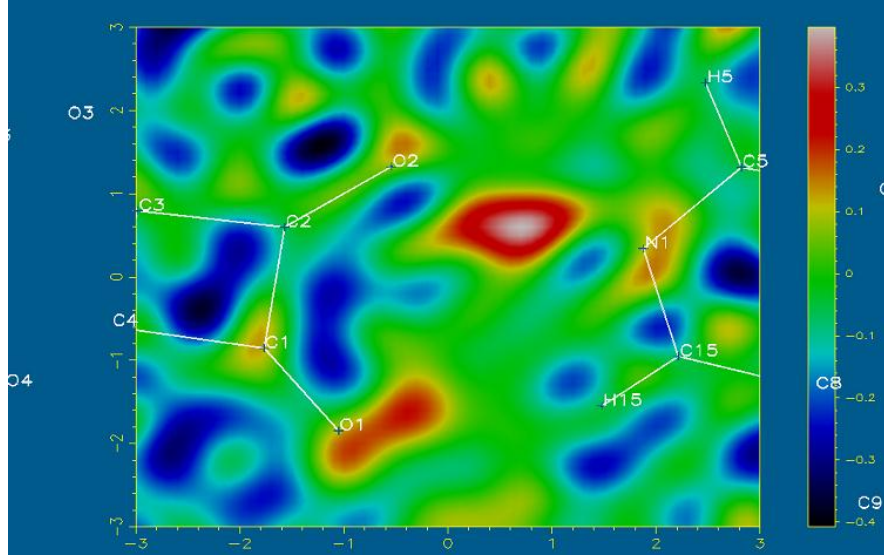
C1—C4—C3—C2	0,4 (4)	0,21	1,24
O1—C1—C2—O2	-0,8 (10)	0,15	0,07
O1—C1—C2—C3	178,8 (6)	-179,62	-179,03
C3—C4—C1—O1	-178,8 (6)	179,62	179,01
O3—C3—C2—O2	-0,1 (10)	0,10	1,01
C4—C3—C2—O2	179,2 (6)	-179,99	179,72
O4—C4—C1—C2	179,5 (6)	179,86	179,35

Kristalin yapısal özellikleri hidrojen bağlarının geniş örgüsü aracılığıyla şekillenmiştir. İstiflenmeye köprü durumunda katkı sağlayan $D_2^2(10)$ (Şekil 4.12) halkalı dimerindeki $O—H\cdots O$ homonükleer hidrojen bağı verici ve alıcı olarak istiflenmeye katkı sağlamaktadır. Gilli ve arkadaşlarına göre kuvvetli negatif yük katkılı hidrojen bağı [(-) YDHB] standart $O\cdots O$ mesafesi 2,38-2,50 Å aralığındadır [19, 20, 85, 94]. Simetri ilişkili HSQ^- anyonları arasındaki $O3—H3\cdots O4^i$ hidrojen bağları $O\cdots O$ mesafeleri 2,511 (5) Å (Çizelge 4.15) olup, nerdeyse belirtilen aralık içinde olduğundan $[O—H\cdots O]^-$ şeklinde kuvvetli (-) YDHB olarak sınıflandırılır. Daha önce yapılmış skuarat bileşiklerindeki HSQ^- anyonu ile meydana gelen halkalı dimer α -dimer olarak isimlendirilmiştir [19, 22, 23, 34, 70]. Gilli ve arkadaşlarına göre kuvvetli pozitif/negatif yük katkılı hidrojen bağı [(+/-) YDHB] standart $N\cdots O$ mesafesi 2,72-2,78 Å aralığındadır [19, 20, 85, 94]. İstiflenmeye katkı sağlayan $N1—H1\cdots O2$ hidrojen bağı $N\cdots O$ mesafesi 2,617 (2) Å olup, belirtilen aralıktan kısa olmasına rağmen $N^+—H2\cdots O^{1/2-}$ veya $N^+—H2\cdots O^-$ şeklinde kuvvetli (+/-) YDHB olarak sınıflandırılır.



Şekil 4.12. (4) kristalinin kristarografik b-doğrultusu boyunca iki-boyutlu paketlenmesinde etkin olan hidrojen bağı etkileşimleri.

Şekil 4.13'te elektron yoğunluğunun N1 ve O2 atomları arasından kalan bölgedeki H atomu için fark Fourier haritası görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi H1 atomu N1 atomuna O2 atomundan daha yakındır. H1 atomunun etkileşim özelliklerine bakıldığında büyük miktarda kovalent karakterlidir [50].



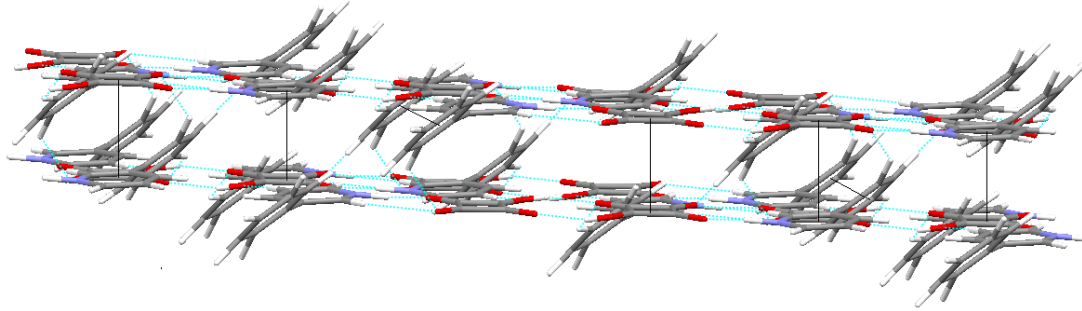
Şekil 4.13. (4) için N1–H1...O2 moleküller arası etkileşim ile ilgili elektron yoğunluğunun fark Fourier haritası. Elektron yoğunluğunun dağılımı N1 atomuna O2 atomundan daha yakındır.

Çizelge 4.15. (4) bileşiği için hidrojen bağı etkileşimleri (Å, °).

D–H...A	<i>d</i> (D–H)	<i>d</i> (H...A)	<i>d</i> (D...A)	D–H...A
(4) X-ışını				
N1—H1...O2	1,10 (5)	1,54 (5)	2,617 (4)	164 (4)
O3—H3...O4 ⁱ	0,86 (5)	1,76 (5)	2,511 (5)	144 (4)
C5—H5...O2 ⁱⁱ	1,07 (4)	2,21 (5)	3,199 (6)	153 (3)
C10—H10...O1 ⁱⁱⁱ	1,14 (4)	2,44 (4)	3,353 (6)	135 (3)
C11—H11...O1 ^{iv}	1,13 (5)	2,44 (5)	3,225 (5)	125 (3)
C15—H15...O1	0,95 (5)	2,55 (5)	3,388 (6)	148 (4)
(4a) B3LYP/6-31++(d,p)				
N1—H1...O2	1,56	1,05	2,603	172,72
C15—H15...O1	1,09	2,28	3,240	146,57
(4b) HF/6-31++(d,p)				
N1—H1...O2	1,09	1,44	2,529	174,78
C15—H15...O1	1,07	2,22	3,176	147,04

Simetri kodları: (i) $-x, -y+1, -z$; (ii) $-x+2, -y, -z$; (iii) $x+1, y, z$; (iv) $-x+2, -y+1, -z+1$.

N—H···O ve O—H···O hidrojen bağlarıyla ilişkili olmayan O atomları Şekil 4.12 ve 4.14'te gösterildiği gibi zayıf hidrojen bağı C—H···O (Çizelge 4.15) ve zayıf etkileşme C=O··· π [147] (Çizelge 4.16) olarak istiflenmeye katkı sağlar. Seçilmiş C—H···O hidrojen bağları özellikleri Çizelge 4.15'te verilmektedir. PLATON [148] analizi verileri kristal paketlenmede etkili olan zayıf etkileşimlerin ayrıntılarını vermektedir. Çizelge 4.16'da 4,00 Å tan daha küçük π - π ve π -etkileşimleri detayları gösterilmektedir (Şekil 4.14). Hidrojen bağları istiflenmede iki boyutlu tabakalar oluştururken; π - π etkileşimleri bu tabakalar arasındaki istiflenmeye katkı sağlar [149].



Şekil 4.14. (4) molekülünün y-ekseni boyunca C=O··· π ve π ··· π zayıf etkileşimleri aracılığıyla istiflenmeye katkı gösteren iki-boyutlu tabakalar

Çizelge 4.16. (4) için C=O··· π ve π ··· π moleküller arası etkileşimlerin geometrik detayları (Å, °).

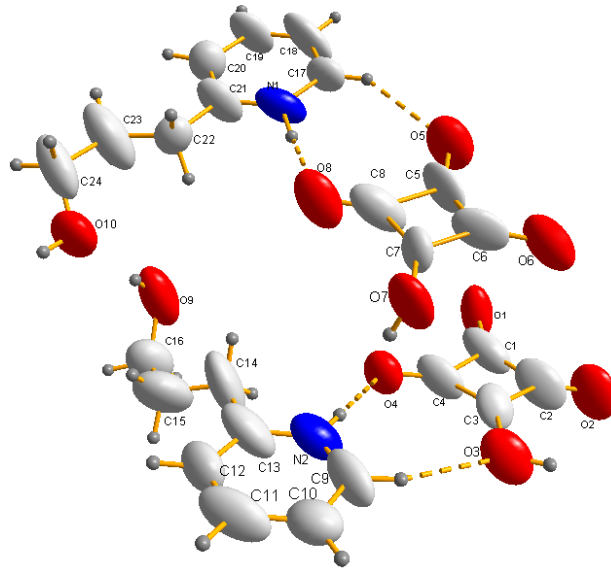
	$d(\text{O,H}, \pi \cdots \pi)$	$d(\text{C} \cdots \pi)$	C—O··· π
(4) X-ışını			
C1—O1··· π^{a1}	3,804	3,487	66
C4—O4··· π^{a1}	3,987	3,567	62
C13—H13··· π^{a2}	2,990	3,635	127
$\pi^{\text{a1}} \cdots \pi^{\text{c1}}$	3,524		
$\pi^{\text{b}} \cdots \pi^{\text{b}}$	3,738		
$\pi^{\text{c2}} \cdots \pi^{\text{c2}}$	3,671		

π^{a} pridin halkasının sistemi. Simetri kodları: (a1); x, y, z . (a2); $-x, -y, -z+1$. π^{b} fenil halkasının sistemi. Simetri kodları: (b); $-x, -y, -z+1$. π^{c} anyonu halkasının sistemi. Simetri kodları: (c1); x, y, z . (c2); $-x+1, -y+1, -z$.

4.1.5 2-pridinyum propanol hidrojen skuarat (5) bileşiminin yapı tayini ve tartışma

Bileşik *P-I* uzay grubunda Triklirik kristal sisteminde kristallenmiştir. Kristalin X-ışını kırınımı ve yapı arıtım verileri Çizelge 4.17’de gösterilmiştir. Bu kristal yapının çözümünde *R* ve *wR* değerleri sırasıyla 0,170 ve 0,590 değerlerinden aşağıya inmedi (Çizelge 4.17). Ancak kristal yapının parametrelerinin ve moleküler yapının kimyasal konfigrasyonu açısından şeklinin doğru olduğu konusunda hiçbir şüphe yoktur. Bu durumda X-ışını verilerinin kalitesinin sorgulanması gerekir ve bu sorgulama sonucunda kristalin morehedral olmayan twin yapıda olduğu ve X-ışını kırınım integrasyonu esnasında bu twin yapının dikkate alınmaması sonucu bazı yansımaların değişik oranlarda kısmen çakışması nedeniyle veri kalitesinin düşük olduğu sonucuna varılmıştır. Ancak geriye dönerek X-ışını ham verileri üzerinde herhangi bir iyileştirme olanağı olmadığından ve yapının da doğru olarak yerine oturmuş olduğu görüldüğünden teze bu şekilliyle konulmuştur.

Şekil 4.15’te gösterilmiş olan asimetric ünite de iki [2-pridinyum propanol]⁺¹ katyonu ve iki HSQ⁻ anyonu vardır. Asimetric ünite de ki her bir skuarik asit molekülleri, 2-pridin propanal’lerde ki pridin halkasındaki N1 ve N2 atomlarına birer H atomu vererek (5) tuzunu oluşturmuştur.



Şekil 4.15. (5) molekülünün atom isimleriyle birlikte moleküler yapısı. Yerleşim parametreleri % 40 olasılıkla çizilmiştir. H atomları ise keyfi yarıçaplı küçük kürelerle temsil edilmektedir. Hidrojen bağları kesikli çizgilerle gösterilmiştir.

Çizelge 4.17. (5) bileşiğinin kristal verileri.

Deneyisel formül	$C_8H_{12}ON^+ \cdot C_4HO_4^-$
Formül ağırlığı (g/mol)	251,23
Sıcaklık (K)	293
Dalga boyu (Å) (Mo Kα)	0,71073
Kristal sistemi	Triklinik
Uzay grubu	<i>P</i> -1
Birim hücre boyutları	
a, b, c (Å)	8,4560 (6); 10,7270 (6); 15,1970 (7)
α, β, γ (°)	93,910 (4); 106,040 (5); 112,640 (6)
V (Å³)	1198,82 (12)
Z	4
Soğurma katsayısı (mm⁻¹)	0,11
D_{hes} (g cm⁻³)	1,392
Kristal boyutu (mm)	0,30 × 0,20 × 0,20
F(000)	528
Veri toplanmasında θ aralığı (°)	3,2-30,6
İndeks aralığı	$-9 \leq h \leq 12$; $-14 \leq k \leq 8$; $-21 \leq l \leq 19$
Ölçülen yansıma sayısı	7116
Bağımsız yansıma sayısı	5335
Gözlenen yansıma sayısı [$I > 2\sigma(I)$]	769
Soğurma düzeltmesi	İntegrasyon
Arıtım yöntemi	en küçük kareler metodu
Son R indisleri [$F^2 > 2\sigma(F)^2$]	$R_1=0,170$ $wR_2=0,590$
GOOF (S) değeri	0,94
En büyük pik ve boşluk (e Å⁻³)	0,46; -0,41

Çizelge 4.18’de moleküle ait seçilmiş geometrik parametreler listelenmiştir. Çizelgeden de görülebileceği gibi HSQ⁻ anyonundaki C—C—C bağ açıları 90° ye yakındır. Ancak C3 ve C4 atomlarına bağlı karbonil grupları nedeniyle C2—C3—C4 ve C6—C7—C8 açıları sırasıyla 97,6° (1) ve 93,1° (1) olarak bulunmuştur.

Molekülün skuarat halkalarındaki C—C bağ uzunlukları incelendiğinde C1—C2, C3—C4, C5—C6 ve C7—C8 sırasıyla 1,44 (3), 1,37 (2), 1,35 (2) ve 1,38 (2) Å olup kısmi çift-bağ karakteri yansıtırken; C1—C4, C2—C3, C5—C8 ve C6—C7 sırasıyla 1,530 (17), 1,478 (19), 1,52 (2) ve 1,44 (2) Å olup kısmi tek-bağ karakteri yansıtır. HSQ⁻ anyonunda C3—O3 (1,373 (2) Å) bağı normal tekli C—O bağlarından daha uzundur. Birbirine benzeyen bağlar C1—O1 ve C4—O4 sırasıyla 1,267 (2) ve 1,223 (2) Å uzunluğunda iken C2—O2 (1,200 (2) Å) bağı tipik bir C=O çift bağ karakterindedir (Çizelge 4.18). Bu geometrik parametreler HSQ⁻ halkasındaki meydana gelen delokalizasyona işaret etmektedir. [23, 34, 35, 50, 78-83, 146, 150-154].

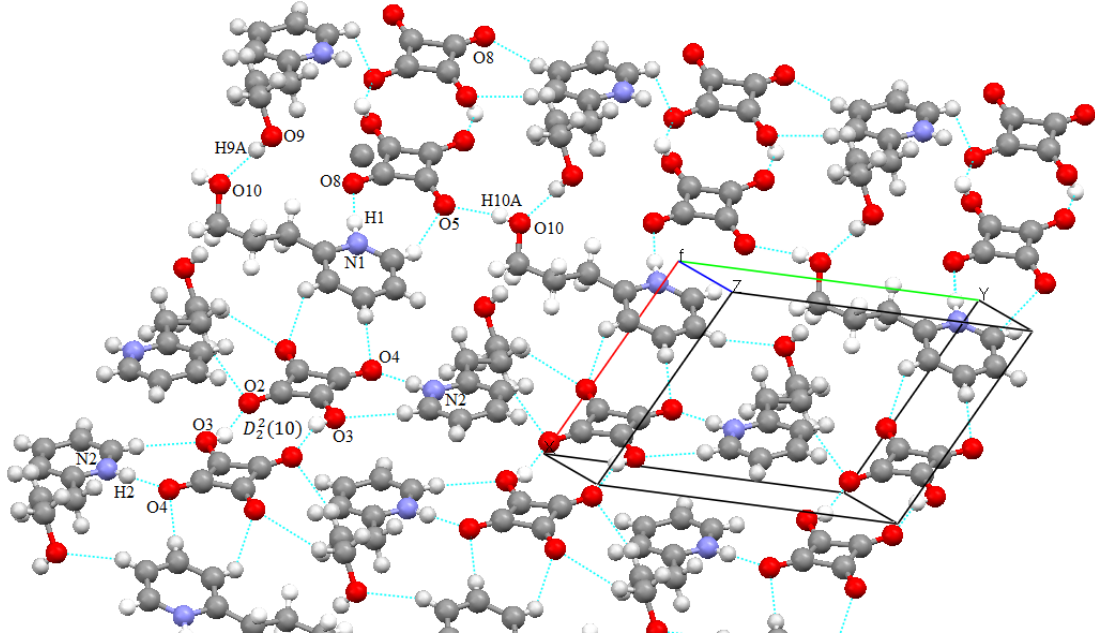
Kristalin yapısal özellikleri hidrojen bağlarının geniş örgüsü aracılığıyla şekillenmiştir. İstiflenmeye köprü durumunda katkı sağlayan $D_2^2(10)$ (Şekil 4.16) halkalı dimerindeki O—H \cdots O homonükleer hidrojen bağı verici ve alıcı olarak istiflenmeye katkı sağlamaktadır. Gilli ve arkadaşlarına göre kuvvetli negatif yük katkılı hidrojen bağı [(-) YDHB] standart O \cdots O mesafesi 2,38-2,50 Å aralığındadır [19, 20, 85, 94]. Şekil 4.16’da simetri ilişkili HSQ⁻ anyonları arasındaki O3—H3 \cdots O2ⁱ hidrojen bağları O \cdots O mesafeleri 2,497 (2) Å (Çizelge 4.19) olup, aralık içinde olduğundan [O—H \cdots O]⁻ şeklinde kuvvetli (-) YDHB olarak sınıflandırılır. Daha önce yapılmış skuarat bileşiklerindeki HSQ⁻ anyonu ile meydana gelen halkalı dimer α -dimer olarak isimlendirilmiştir [19, 22, 23, 34, 70]. Simetri ilişkili O9—H9A \cdots O10ⁱⁱ ve O10—H10A \cdots O5ⁱⁱⁱ hidrojen bağları O \cdots O mesafesi sırasıyla 2,760 (2) ve 2,720 (14) Å (Çizelge 4.19) olup, bu değerler G.A. Jeffrey’in yaptığı bir sınıflandırmaya göre orta kuvvette ve çoğunlukla elektrostatik karakterlidir [5]. Gilli ve arkadaşlarına göre kuvvetli pozitif/negatif yük katkılı hidrojen bağı [(+/-) YDHB] standart N \cdots O mesafesi 2,72-2,78 Å aralığındadır [19, 20, 85, 94]. İstiflenmeye katkı sağlayan N2—H2 \cdots O4 ve simetri ilişkili N1—H1 \cdots O8^{iv} hidrojen bağları N \cdots O mesafesi sırasıyla 2,642 (14) Å belirtilen aralıktan kısa olmasına rağmen ve 2,760 (2) Å (Çizelge 4.19) belirtilen aralıkta olduğundan N⁺—H2 \cdots O^{1/2-} veya N⁺—H2 \cdots O⁻ şeklinde kuvvetli (+/-) YDHB olarak sınıflandırılırlar.

Çizelge 4.18. Deneysel X-ışını kırınımı **(5)**, hesaplamalı yöntemler DFT **(5a)** ve HF **(5b)** kullanılarak bulunan seçilmiş geometrik parametreler. (Hesaplamalı yöntemlerde 6-31++G(d,p) baz seti kullanılmıştır.)

	Bağ uzunluğu (Å)			Bağ açıları (°)			
	(5)	(5a)	(5b)	(5)	(5a)	(5b)	
C1—O1	1,267 (2)	1,219	1,193	O1—C1—C2	138,0 (2)	136,84	136,69
C2—O2	1,200 (2)	1,225	1,201	O2—C2—C1	132,5 (2)	138,67	137,44
C3—O3	1,373 (2)	1,348	1,338	O3—C3—C2	126,7 (2)	132,03	132,48
C4—O4	1,223 (2)	1,265	1,241	O4—C4—C3	136,2 (1)	137,06	137,14
C5—O5	1,287 (2)	1,226	1,200	O5—C5—C6	142,8 (1)	136,56	136,77
C6—O6	1,305 (15)	1,228	1,206	O6—C6—C7	142,7 (1)	137,47	138,22
C7—O7	1,35 (2)	1,337	1,327	O7—C7—C8	140,7 (1)	133,04	133,21
C8—O8	1,21 (2)	1,269	1,243	O8—C8—C7	130,7 (2)	134,93	136,61
C1—C2	1,44 (3)	1,539	1,521	C1—C2—C3	84,7 (2)	86,93	86,88
C1—C4	1,530 (2)	1,517	1,502	C2—C1—C4	92,4 (1)	88,08	87,91
C2—C3	1,478 (2)	1,451	1,432	C3—C4—C1	85,1 (1)	89,19	89,14
C3—C4	1,37 (2)	1,412	1,391	C4—C3—C2	97,6 (1)	95,79	95,99
C5—C6	1,35 (2)	1,531	1,510	C5—C6—C7	90,2 (2)	86,91	86,93
C6—C7	1,44 (2)	1,456	1,435	C6—C5—C8	91,1 (1)	88,45	88,24
C7—C8	1,38 (3)	1,415	1,395	C7—C8—C5	85,6 (2)	89,71	89,41
C9—C10	1,358 (2)	1,383	1,366	C8—C7—C6	93,1 (1)	94,74	94,95
C13—N2	1,33 (2)	1,353	1,333	N1—C21—C20	113,9 (1)	118,16	118,22

Çizelge 4.18. (devam). Deneysel X-ışını kırınımı **(5)**, hesaplamalı yöntemler DFT **(5a)** ve HF **(5b)** kullanılarak bulunan seçilmiş geometrik parametreler. (Hesaplamalı yöntemlerde 6-31++G(d,p) baz seti kullanılmıştır.)

C17—C18	1,35 (2)	1,384	1,370	N1—C21—C22	118,8 (2)	116,45	116,20
C17—N1	1,352 (2)	1,347	1,335	N2—C13—C12	120 (2)	118,16	118,20
Torsiyon açıları (°)							
	(5)	(5a)	(5b)				
N1—C21—C22—C23	-169,4 (2)	-159,82	-160,09				
N2—C13—C14—C15	162,7 (2)	145,55	143,91				
O1—C1—C2—C3	170 (2)	176,84	175,61				
O2—C2—C3—C4	-169 (2)	179,62	-179,11				
O3—C3—C4—C1	-171,4 (2)	178,05	177,95				
O6—C6—C7—O7	-2 (3)	2,97	1,29				
O7—C7—C8—O8	7 (4)	-2,07	-0,028				
C1—C2—C3—C4	4,0 (1)	0,72	2,26				
C1—C2—C3—O3	173,0 (1)	-178,06	-177,98				
C2—C3—C4—C1	-3,7 (1)	-0,73	-2,28				
C2—C3—C4—O4	-178,7 (2)	-179,35	-179,93				
C5—C6—C7—O7	175,0 (1)	179,61	179,59				
C6—C7—C8—O8	178,6 (2)	174,12	174,11				



Şekil 4.16. (5) kristalinin iki-boyutlu paketlenmesinde etkin olan hidrojen bağı etkileşimleri.

Çizelge 4.19. (5) bileşiği için hidrojen bağı etkileşimleri (Å, °).

	D—H...A	<i>d</i> (D—H)	<i>d</i> (H...A)	<i>d</i> (D...A)	D—H...A
(5)	X-ışını				
	N2—H2...O4	0,86	1,78	2,642 (1)	179
	O3—H3...O2 ⁱ	0,82	1,74	2,496 (2)	152
	O7—H7...N2	0,82	2,53	3,331 (2)	166
	O9—H9A...O10 ⁱⁱ	0,82	1,94	2,760 (2)	176
	O10—H10A...O5 ⁱⁱⁱ	0,82	2,06	2,720 (1)	137
	N1—H1...O8 ^{iv}	0,97 (1)	1,78 (1)	2,740 (2)	176 (9)
	C9—H9...O3	0,93	2,47	3,316 (17)	151
	C11—H11...O8 ^v	0,93	2,58	3,495 (16)	169
	C12—H12...O7 ^v	0,93	2,55	3,216 (15)	129
	C15—H15B...O2 ^{vi}	0,97	2,35	3,29 (2)	162
	C17—H17...O5 ^{iv}	0,93	2,38	3,21 (2)	149
	C18—H18...O9 ^{vii}	0,93	2,34	3,220 (17)	158
(5a)	B3LYP/6-31++(d,p)				
	N2—H2...O4	1,094	1,493	2,581	171,218
	N1—H1...O8 ^{iv}	1,090	1,522	2,609	173,907
	O9—H9A...O10 ⁱⁱ	0,972	1,938	2,895	167,633
	C9—H9...O3	1,085	2,417	3,417	152,669
	C17—H17...O5 ^{iv}	1,082	2,612	3,131	108,619
(5b)	HF/6-31++(d,p)				
	N2—H2...O4	1,038	1,625	2,655	171,094
	N1—H1...O8 ^{iv}	1,035	1,677	2,707	172,897
	O9—H9A...O10 ⁱⁱ	0,947	2,070	2,999	101,460
	C9—H9...O3	1,074	2,577	3,563	152,360
	C17—H17...O5 ^{iv}	1,071	2,626	3,169	110,780

Simetri kodları: (i) $-x, -y+2, -z+1$; (ii) $x+1, y, z$; (iii) $x-1, y-1, z$; (iv) $x-1, y, z$; (v) $-x+1, -y+1, -z+1$; (vi) $x, y-1, z$; (vii) $-x+1, -y+2, -z+2$.

N—H···O ve O—H···O hidrojen bağlarıyla ilişkili olmayan O atomları zayıf hidrojen bağı C—H···O (Çizelge 4.19) ve zayıf etkileşme C=O··· π [147] (Çizelge 4.20) olarak istiflenmeye katkı sağlar. Seçilmiş C—H···O hidrojen bağları özellikleri Çizelge 4.19’da verilmektedir. PLATON [148] analizi verileri kristal paketlenmede etkili olan zayıf etkileşimlerin ayrıntılarını vermektedir. Çizelge 4.20’de 4,00 Å tan daha küçük π - π ve π -etkileşimleri detayları gösterilmektedir. Hidrojen bağları istiflenmede iki boyutlu tabakalar oluştururken; π -etkileşimleri bu tabakalar arasındaki istiflenmeye katkı sağlar [149].

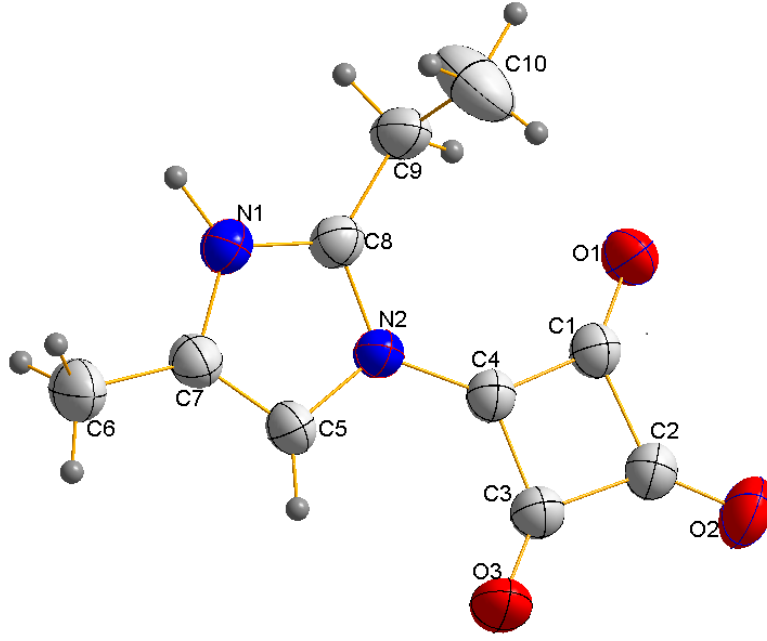
Çizelge 4.20. (5) için C=O··· π ve π ··· π moleküller arası etkileşimlerin geometrik detayları (Å, °).

	$d(O, \pi \cdots \pi)$	$d(C \cdots \pi)$	C—O··· π
(5) X-ışını			
C2—O2··· π^{a1}	3,26(2)	3,95(3)	117,0(1)
C4—O4··· π^{a2}	3,605(1)	3,67(2)	83,3(9)
C8—O8··· π^{b1}	3,61(2)	4,06(3)	103,5(1)
C6—O6··· π^{b2}	3,504(2)	3,62(3)	84,1(1)
$\pi^c \cdots \pi^{c1}$	3,810(1)		
$\pi^d \cdots \pi^{d1}$	3,843(1)		

π^a (C5-C8) ve π^b (C1-C4) HSQ halka sistemleri. Simetri kodları: (a1,b1): $-x+2, -y, -z+1$. (a2,b2): $-x+1, -y, -z+1$.
 π^c (N1-C21) and π^d (N2-C13) piridin halka sistemleri. Simetri kodları: (c1): $-x+2, -y, -z$. (d1): $-x, y+1, -z+1$.

4.1.6 2-etil-4-metil imidazolonyum betain skuarik asit (6) molekülünün yapı tayini ve tartışma

Bileşik $P21/n$ uzay grubunda monoklinik kristal sisteminde kristallenmiştir. Kristalin X-ışını kırınımı ve yapı arıtım verileri Çizelge 4.21’de gösterilmiştir. Şekil 4.17’de gösterilmiş olan asimetric ünite de betainle ilişkili olan imidazol halkasındaki N atomu molekülün yük transferi değişiminin artmasına olanak sağlar. Bu sayede skuarat halkasındaki karbonil gruplarından birinin yerine kovalent bağ yaparak (6) molekülünü oluşturmuştur. Bu da 2. ve 3. nesil düzgün olmayan optik materyaller oluşturmadaki ilk koşulunu gerçekleştirmiş olur [28-33, 150-153].



Şekil 4.17. (6) molekülünün atom isimleriyle birlikte moleküler yapısı. Yerleşim parametreleri % 40 olasılıkla çizilmiştir. H atomları ise keyfi yarıçaplı küçük kürelerle temsil edilmektedir.

Çizelge 4.22’de moleküle ait seçilmiş geometrik parametreler listelenmiştir. Çizelgeden de görülebileceği gibi HSQ⁻ anyonundaki C—C—C bağ açıları 90° ye yakındır. Ancak C4 atomu N2 atomuna kovalent bağlı olması nedeniyle C1—C4—C3 açısı 95,0 (2)° olarak bulunmuştur. Molekülün skuarat halkalarındaki C—C bağ uzunlukları incelendiğinde C1—C4 ve C3—C4 bağ uzunlukları sırasıyla 1,427(3) Å ve 1,438(3) Å olup çift bağ karakteri yansıtırken; C1—C2 ve C2—C3 her ikisinin bağ uzunlukları 1,515(4) Å olup tek bağ karakteri yansıtırlar. HSQ⁻ anyonunda yarı-karbonil C1—O1 ve C3—O3 bağ uzunlukları sırasıyla 1,233(3) Å ve 1,222(3) Å dır. C2=O2 karbonil grubunun bağ uzunluğu 1,205(3) Å dır (Çizelge 4.22). 2-etil-4-metilimidazol grubu için güçlü verici etkisi gözlenmiştir. Pozitif yüklü güçlü alıcı N2 atomunun skuarat halkası üzerinde uyguladığı kuvvetli çekim gücü sonucu C2—O2 karbonil bağının kışalmasına neden olur. İmidazol ve skuarat halka sistemlerinin düzlemleri arasında ki açı 7,04° bulunmuştur. Bu geometrik parametreler HSQ⁻ halkasındaki meydana gelen delokalizasyona işaret etmektedir [28-33, 150-153].

Çizelge 4.21. (6) molekülünün kristal verileri.

Deneysel formül	C ₁₀ H ₁₀ N ₂ O ₃
Formül ağırlığı (g/mol)	206,20
Sıcaklık (K)	293
Dalga boyu (Å) (Mo Kα)	0,71073
Kristal sistemi	Monoklinik
Uzay grubu	<i>P 21/n</i>
Birim hücre boyutları	
a, b, c (Å)	4,7940 (4); 14,4120 (9); 14,5360 (9)
α,β, γ (°)	93,848 (6)
V (Å³)	1002,04 (4)
Z	4
Soğurma katsayısı (mm⁻¹)	0,103
D_{hes} (g cm⁻³)	1, 529
Kristal boyutu (mm)	0,34 × 0,22 × 0,22
F(000)	432
Veri toplanmasında θ aralığı (°)	4,0-30,5
İndeks aralığı	-6 ≤ h ≤ 6; -16 ≤ k ≤ 20; -20 ≤ l ≤ 11
Ölçülen yansıma sayısı	5496
Bağımsız yansıma sayısı	3048 [<i>R</i> _{int} = 0,048]
Gözlenen yansıma sayısı [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	574
Soğurma düzeltmesi	İntegrasyon
Aritım yöntemi	en küçük kareler metodu
Son R indisleri [F² > 2σ(F)²]	<i>R</i> ₁ =0,072 <i>wR</i> ₂ =0,189
GOOF (S) değeri	1,07
En büyük pik ve boşluk (e Å⁻³)	0,20; -0,25

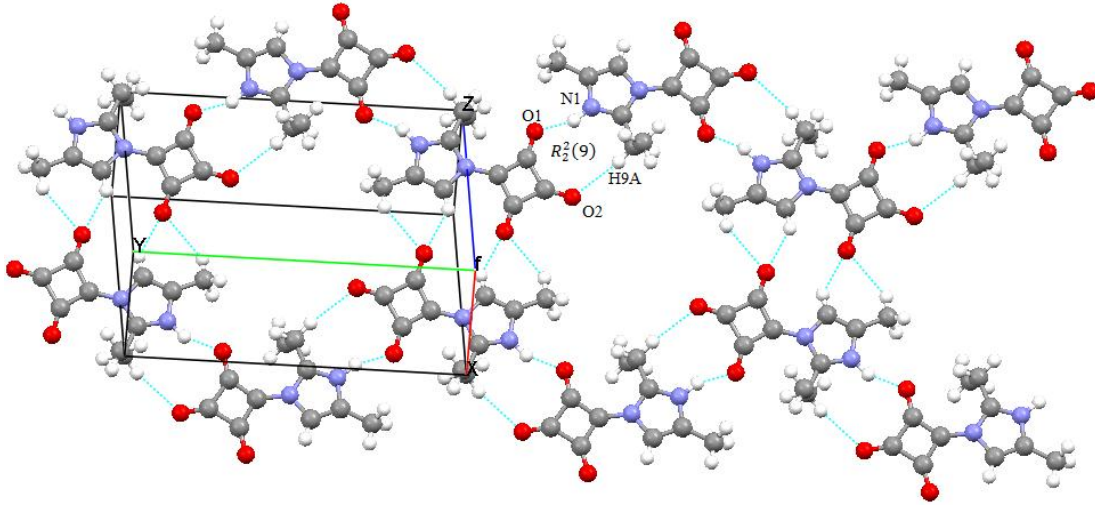
Çizelge 4.22. Deneysel X-ışını kırınımı **(6)**, hesaplamalı yöntemler DFT **(6a)** ve HF **(6b)** kullanılarak bulunan seçilmiş geometrik parametreler. (Hesaplamalı yöntemlerde 6-31++G(d,p) baz seti kullanılmıştır.)

	Bağ uzunlukları (Å)			Bağ açıları (°)			
	(6)	(6a)	(6b)	(6)	(6a)	(6b)	
C1—O1	1,233 (3)	1,228	1,206	C1—C4—C3	95,0 (2)	96,83	97,22
C1—C4	1,427 (3)	1,442	1,420	C2—C3—C4	88,1 (2)	87,84	87,55
C1—C2	1,515 (4)	1,560	1,541	C2—C1—C4	88,5 (2)	87,57	87,52
C2—O2	1,205 (3)	1,204	1,180	C1—C2—C3	88,4 (2)	87,71	87,58
C2—C3	1,515 (4)	1,553	1,540	O1—C1—C2	133,6 (2)	135,07	134,85
C3—O3	1,222 (3)	1,228	1,203	O1—C1—C4	137,9 (3)	137,35	137,63
C3—C4	1,438 (4)	1,441	1,421	O2—C2—C1	134,2 (3)	135,54	135,84
C4—N2	1,399 (3)	1,401	1,412	O2—C2—C3	137,5 (3)	136,74	136,57
C5—C7	1,341 (3)	1,361	1,337	O3—C3—C2	135,8 (3)	137,04	136,17
C5—N2	1,396 (3)	1,402	1,394	O3—C3—C4	136,0 (3)	135,11	136,27
C6—C7	1,485 (4)	1,492	1,493	N1—C7—C5	106,2 (2)	105,47	105,40
C8—N1	1,330 (3)	1,354	1,332	N2—C5—C7	107,6 (2)	107,84	107,73
C8—N2	1,353 (3)	1,349	1,316	N2—C4—C1	137,3 (2)	136,19	134,39
C9—C10	1,514 (5)	1,545	1,536	N2—C4—C3	127,7 (2)	126,89	128,02
Torsiyon açıları (°)							
	(6)	(6a)	(6b)				
C1—C2—C3—C4	-0,01 (2)	-1,41	-2,55				

Çizelge 4.22. (devam). Deneysel X-ışını kırınımı (6), hesaplamalı yöntemler DFT (6a) ve HF (6b) kullanılarak bulunan seçilmiş geometrik parametreler. (Hesaplamalı yöntemlerde 6-31++G(d,p) baz seti kullanılmıştır.)

C1—C2—C3—O3	179,2 (3)	177,81	176,42
C2—C3—C4—C1	0,0 (2)	1,54	2,79
C2—C3—C4—N2	179,9 (2)	178,62	176,54
O1—C1—C4—N2	-0,4 (6)	0,73	4,14
N1—C8—C9—C10	94,0 (4)	85,20	97,86
N2—C8—N1—C7	0,5 (3)	0,36	0,72

Kristalin yapısal özellikleri hidrojen bağlarının geniş örgüsü aracılığıyla şekillenmiştir. İstiflenmeye köprü durumunda katkı sağlayan $R_2^2(9)$ (Şekil 4.18) halkalı dimerindeki N—H···O ve C—H···O heteronükleer hidrojen bağları verici ve alıcı olarak istiflenmeye katkı sağlarlar. Gilli ve arkadaşlarına göre kuvvetli pozitif/negatif yük katkılı hidrojen bağı [(+/-) YDHB] standart N···O mesafesi 2,72-2,78 Å aralığındadır [19, 20, 85, 94]. İstiflenmeye katkı sağlayan simetri ilişkili ve N1—H1···O^{iv} hidrojen bağı N···O mesafesi 2,679 (3) Å (Çizelge 4.23) olup, belirtilen aralıktan biraz daha kısa olduğundan N⁺—H2··· O¹²⁻ veya N⁺—H2··· O⁻ şeklinde kuvvetli (+/-) YDHB olarak sınıflandırılır. Şekil 4.18'deki C—H···O hidrojen bağları, G.A. Jeffrey'in yaptığı bir sınıflandırmaya göre zayıf ve elektrostatik veya dispersiyon karakterlidirler [5].



Şekil 4.18. (6) kristalinin iki-boyutlu paketlenmesinde etkin olan hidrojen bağı etkileşimleri.

N—H···O hidrojen bağlarıyla ilişkili olmayan O atomları zayıf hidrojen bağı C—H···O (Çizelge 4.23) ve C=O··· π [147] (Çizelge 4.24) olarak istiflenmeye katkı sağlar. PLATON [148] analizi verileri kristal paketlenmede etkili olan zayıf etkileşimlerin ayrıntılarını vermektedir. Çizelge 4.24'te 4,00 Å tan daha küçük π - π ve π -etkileşimleri detayları gösterilmektedir. Hidrojen bağları istiflenmede iki boyutlu tabakalar oluştururken; π -etkileşimleri bu tabakalar arasındaki istiflenmeye katkı sağlar [149].

Çizelge 4.23. (6) molekülü için hidrojen bağı etkileşmeleri (Å, °).

D-H...A	$d(D-H)$	$d(H...A)$	$d(D...A)$	D-H...A
(6) X-ışını				
N1—H1...O1 ⁱⁱ	0,98 (3)	1,74 (3)	2,679 (3)	159 (3)
C5—H5...O3	0,93	2,57	3,118 (3)	118
C5—H5...O3 ⁱ	0,93	2,30	3,084 (3)	142
C9—H9B...O1	0,97	2,35	3,113 (3)	135
C9—H9A...O2 ⁱⁱ	0,97	2,51	3,429 (4)	157
C10—H10B...O2 ⁱⁱⁱ	0,98 (4)	2,59 (4)	3,448 (5)	146 (3)
(6a) B3LYP/6-31++(d,p)				
C5—H5...O3	1,081	2,343	3,077	123,701
C9—H9B...O1	1,096	2,119	3,103	147,928
(6b) HF/6-31++(d,p)				
C5—H5...O3	1,068	2,542	3,180	117,544
C9—H9B...O1	1,082	2,218	3,141	141,919

Simetri kodları: (i) $-x+1, -y, -z+1$; (ii) $-x+5/2, y-1/2, -z+1/2$; (iii) $-x+3/2, y-1/2, -z+1/2$.

Çizelge 4.24. (6) için C=O... π moleküller arası etkileşimlerin geometrik detayları (Å, °).

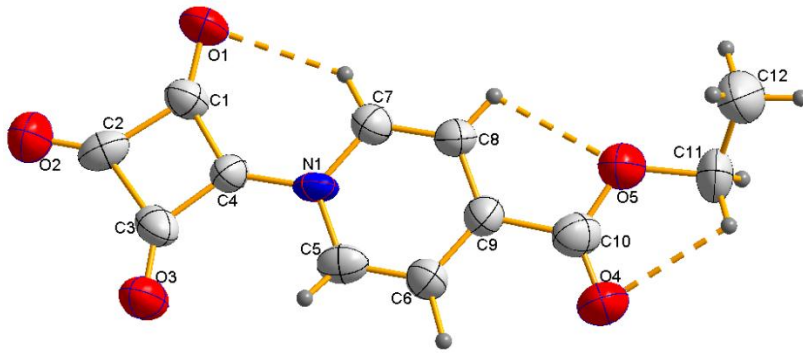
	$d(O \cdots \pi)$	$d(C \cdots \pi)$	C—O... π
(6) X-ışını			
C1—O1... π^a	3,414(2)	4,054(3)	112,77(2)
C3—O3... π^b	3,595(2)	3,973(7)	98,92(2)

π^a (C1-C4) HSQ⁻ halka sistemi. Simetri kodları: (a): $+x-I, y, z$.

π^b imidazol halka sistemi. Simetri kodları: (a): $-x+I, -y+1, -z$.

4.1.7 Etil isonikotinat betain skuarik asit (7) molekülünün yapı tayini ve tartışma

Bileşik *P-1* uzay grubunda Triklinik kristal sisteminde kristallenmiştir. Kristalin X-ışını kırınımı ve yapı arıtım verileri Çizelge 4.25’te gösterilmiştir. Şekil 4.19’da gösterilmiş olan asimetrik üniteye betainle ilişkili olan pridin halkasındaki N atomu molekülün yük transferi değişiminin artmasına olanak sağlar. Bu sayede skuarat halkasındaki karbonil gruplarından birinin yerine kovalent bağ yaparak (7) molekülünü oluşturmuştur. Bu da 2. ve 3. nesil düzgün olmayan optik materyaller oluşturmadaki ilk koşulunu gerçekleştirmiş olur [28-33, 150-153].



Şekil 4.19. (7) molekülünün atom isimleriyle birlikte moleküler yapısı. Yerleşim parametreleri % 40 olasılıkla çizilmiştir. H atomları ise keyfi yarıçaplı küçük kürelerle temsil edilmektedir. Molekül içi hidrojen bağları kesikli çizgilerle göstermiştir.

Çizelge 4.26’da moleküle ait seçilmiş geometrik parametreler listelenmiştir. Çizelgeden de görülebileceği gibi HSQ⁻ anyonundaki C—C—C bağ açıları 90° ye yakındır. Ancak C4 atomu N1 atomuna kovalent bağlı olması nedeniyle C1—C4—C3 açısı 97,0 (5)° olarak bulunmuştur. Molekülün skuarat halkalarındaki C—C bağ uzunlukları incelendiğinde C1—C4 ve C3—C4 bağ uzunlukları sırasıyla 1,419 (7) ve 1,438 (3) Å olup çift bağ karakteri yansıtırken; C1—C2 ve C2—C3 bağ uzunlukları sırasıyla 1,553 (7) ve 1,533 (8) Å olup tek bağ karakteri yansıtırlar. HSQ⁻ anyonunda yarı-karbonil C1—O1 ve C3—O3 bağ uzunlukları sırasıyla 1,226 (6) ve 1,220 (6) Å tur. C2=O2 karbonil grubunun bağ uzunluğu 1,199 (6) Å tur (Çizelge 4.26). Etil isonikotinat grubu için güçlü verici etkisi gözlenmiştir. Pozitif yüklü güçlü alıcı N1 atomunun skuarat halkası üzerinde uyguladığı kuvvetli çekim gücü sonucu C2—O2 karbonil bağının kışalmasına neden olur. Pridinyum ve skuarat halka sistemlerinin düzlemleri arasında ki açı 1,25° bulunmuştur. Bu geometrik

parametreler HSQ⁻ halkasındaki meydana gelen delokalizasyona işaret etmektedir [28-33, 150-153].

Çizelge 4.25. (7) molekülünün kristal verileri.

Deneysel formül	C ₁₂ H ₉ NO ₅
Formül ağırlığı (g/mol)	247,20
Sıcaklık (K)	293
Dalga boyu (Å) (Mo Kα)	0,71073
Kristal sistemi	Triklinik
Uzay grubu	<i>P</i> -1
Birim hücre boyutları	
a, b, c (Å)	5,0595 (1); 9,4800 (4); 12,2622 (4)
α,β, γ (°)	75,902 (3); 75,902 (3); 83,390 (3)
V (Å³)	563,43 (2)
Z	2
Soğurma katsayısı (mm⁻¹)	0,12
D_{hes} (g cm⁻³)	1,457
Kristal boyutu (mm)	0,32 × 0,21 × 0,21
F(000)	256
Veri toplanmasında θ aralığı (°)	3,5-30,5
İndeks aralığı	-7 ≤ h ≤ 7; -13 ≤ k ≤ 13; -17 ≤ l ≤ 16
Ölçülen yansıma sayısı	5862
Bağımsız yansıma sayısı	3445 [<i>R</i> _{int} = 0,144]
Gözlenen yansıma sayısı [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	574
Soğurma düzeltmesi	İntegrasyon
Arıtım yöntemi	en küçük kareler metodu
Son R indisleri [<i>F</i>² > 2σ(<i>F</i>)²]	<i>R</i> ₁ =0,086 <i>wR</i> ₂ =0,276
GOOF (S) değeri	0,888
En büyük pik ve boşluk (e Å⁻³)	0,27; -0,21

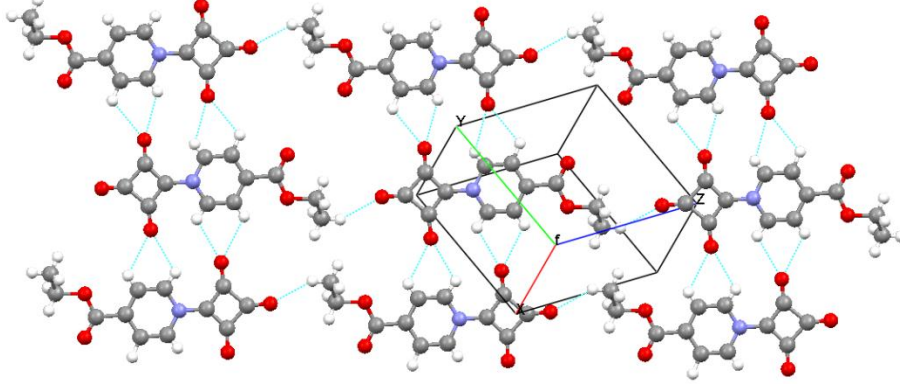
Çizelge 4.26. Deneysel X-ışını kırınımı **(7)**, hesaplamalı yöntemler DFT **(7a)** ve HF **(7b)** kullanılarak bulunan seçilmiş geometrik parametreler. (Hesaplamalı yöntemlerde 6-31++G(d,p) baz seti kullanılmıştır.)

	Bağ uzunlukları(Å)			Bağ açıları (°)			
	(7)	(7a)	(7b)	(7)	(7a)	(7b)	
C1—C2	1,553 (7)	1,568	1,547	O1—C1—C4	138,0 (6)	135,41	136,41
C1—C4	1,419 (7)	1,444	1,422	O1—C1—C2	134,4 (5)	136,77	136,12
C2—C3	1,533 (8)	1,569	1,547	O2—C2—C3	136,0 (6)	136,36	136,24
C3—C4	1,428 (7)	1,444	1,423	O3—C3—C4	135,4 (6)	135,48	136,47
C1—O1	1,226 (6)	1,216	1,196	O5—C10—C9	110,8 (6)	112,01	112,47
C2—O2	1,199 (6)	1,192	1,170	O5—C11—C12	103,9 (5)	107,65	107,61
C3—O3	1,220 (6)	1,216	1,195	C1—C2—C3	87,4 (4)	87,78	87,53
C4—N1	1,410 (6)	1,383	1,404	C1—C4—C3	97,0 (5)	97,10	97,56
C5—N1	1,367 (7)	1,372	1,343	C2—C1—C4	87,6 (4)	87,819	87,475
C5—C6	1,376 (8)	1,375	1,371	C2—C3—C4	88,0 (5)	87,78	87,44
C7—C8	1,357 (7)	1,376	1,373	N1—C4—C1	130,1 (5)	131,36	131,14
C7—N1	1,358 (6)	1,371	1,342	N1—C4—C3	132,9 (5)	131,54	131,30
C9—C10	1,513 (8)	1,497	1,505	C5—C6—C9	118,9 (6)	120,30	119,42
C10—O4	1,193 (7)	1,208	1,182	C6—C9—C10	118,2 (6)	118,46	118,41
C10—O5	1,319 (7)	1,339	1,307	C8—C7—N1	120,4 (6)	120,32	120,52
Torsyon açıları (°)							
	(7)	(7a)	(7b)		(7)	(7a)	(7b)

Çizelge 4.26. (devam). Deneysel X-ışını kırınımı (7), hesaplamalı yöntemler DFT (7a) ve HF (7b) kullanılarak bulunan seçilmiş geometrik parametreler. (Hesaplamalı yöntemlerde 6-31++G(d,p) baz seti kullanılmıştır.)

O1—C1—C2—C3	-177,9 (8)	-179,99	-179,99
O1—C1—C4—C3	177,7 (8)	179,99	179,99
O2—C2—C3—C4	-179,5 (9)	-179,99	-180,00
C1—C4—N1—C5	177,4 (6)	180,00	180,00
C1—C2—C3—O3	177,5 (8)	-179,99	-179,99
C2—C1—C4—N1	-179,6 (7)	-179,99	179,99
C4—C1—C2—O2	179,5 (9)	179,99	180,00
C5—C6—C9—C10	-176,9 (6)	179,99	-179,99

Kristalin yapısal özellikleri zayıf moleküller arası C—H···O hidrojen bağları aracılığıyla şekillenmiştir (Çizelge 4.27, Şekil 4.20). C—H···O hidrojen bağları, G.A. Jeffrey'in yaptığı bir sınıflandırmaya göre zayıf ve elektrostatik veya dispersiyon karakterlidirler [5].



Şekil 4.20. (7) kristalinin iki-boyutlu paketlenmesinde etkin olan hidrojen bağı etkileşimleri.

Çizelge 4.27. (7) molekülü için zayıf hidrojen bağı etkileşimleri (Å, °).

	D—H···A	<i>d</i> (D—H)	<i>d</i> (H···A)	<i>d</i> (D···A)	D—H···A
(7)	X-ışını				
	C5—H5···O3 ⁱ	0,84 (6)	2,55 (6)	3,126 (8)	126(5)
	C7—H7···O1	0,96 (5)	2,40 (5)	3,177 (8)	138 (4)
	C7—H7···O1 ⁱⁱ	0,96 (5)	2,52 (5)	3,051 (7)	115 (4)
	C8—H8···O5	0,91 (5)	2,37 (5)	3,722 (7)	103 (4)
	C11—H11B···O4	0,97 (5)	2,37	2,716 (8)	100
(7a)	B3LYP/6-31++(d,p)				
	C7—H7···O1	1,083	2,333	3,149	130,702
	C8—H8···O5	1,081	2,454	2,762	94,772
	C11—H11B···O4	1,092	2,649	2,699	80,788
(7b)	HF/6-31++(d,p)				
	C7—H7···O1	1,073	2,342	3,143	130,151
	C8—H8···O5	1,071	2,455	2,749	94,179
	C11—H11B···O4	1,082	2,654	2,683	79,843

Simetri kodları: (i) $-x+2, -y+1, -z$; (ii) $-x, -y+2, -z$.

C—H \cdots O zayıf hidrojen bağları aracılığıyla meydana gelen tabakalar zayıf etkileşme C=O \cdots π [147] (Çizelge 4.28) etkileşimleri aracılığıyla birbirine bağlanmışlardır. PLATON [148] analizi verileri kristal paketlenmede etkili olan zayıf etkileşimlerin ayrıntılarını vermektedir. Çizelge 4.28’de 4,00 Å tan daha küçük π -etkileşimleri detayları gösterilmektedir. Hidrojen bağları istiflenmede iki boyutlu tabakalar oluştururken; π -etkileşimleri bu tabakalar arasındaki istiflenmeye katkı sağlar [149].

Çizelge 4.28. (7) için C=O \cdots π moleküller arası etkileşimlerin geometrik detayları (Å, °).

	$d(\text{O} \cdots \pi)$	$d(\text{C} \cdots \pi)$	C—O \cdots π
(7) X-ışını			
C1—O1 \cdots π^a	3,414(2)	4,054(3)	112,77(2)
C3—O3 \cdots π^b	3,595(2)	3,973(7)	98,92(2)

π^a pridin halka sistemi. Simetri kodları: (a): $-x+1, -y+2, -z$.
 π^b HSQ halka sistemi. Simetri kodları: (b): $-x+1, -y+1, -z$.

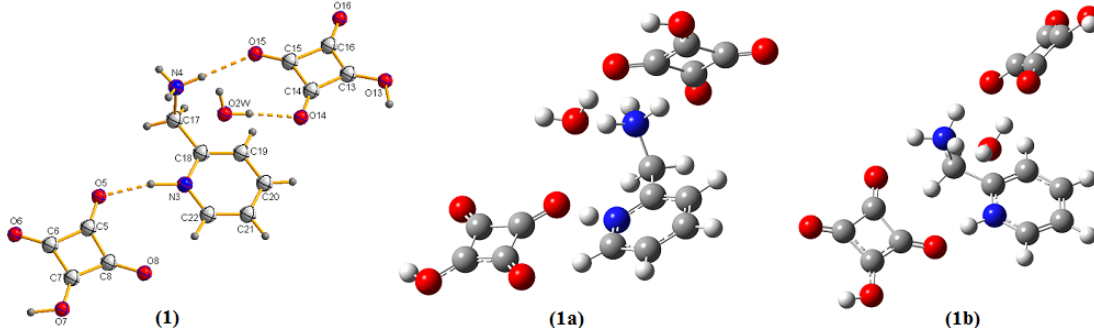
4.2 Optimizasyon Geometrisi

Tezin bu bölümünde sentezlenen yedi molekül için Ab-initio hesaplamaları DFT/B3LYP/6-31++G(d,p) (**1a-7a**) ve HF/6-31++G(d,p) (**1b-7b**) baz seti kullanılarak yapılmıştır. Optimizasyon hesaplamaları için başlangıç değeri olarak moleküllerin X-ışını (**1-7**) verileri kullanılmıştır. Deneysel verilerle hesaplamalı verilerin karşılaştırılması sonucunda optimize olmuş bağ uzunlukları ve açılarının deneysel değerlerine göre biraz farklı olduğu görülmüştür. Bunun nedeni deneysel verilerin katı fazda elde edilirken teorik hesaplamaların izole edilmiş gaz fazına göre elde edilmesidir. Bu katı fazdaki yapının geometrisi, molekül içi ve moleküller arası etkileşmelerin yanında hidrojen bağı ve van der Waals etkileşimleriyle oluşur. Aşağıda bu kristaller ile ilgili hesaplamalı yöntemlerle elde edilmiş sonuçlar verilmiştir.

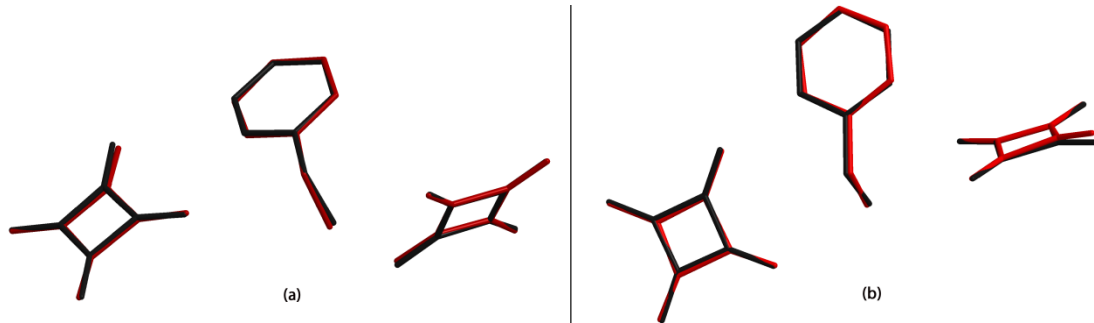
4.2.1 (1) Bileşiğinin Optimizasyon Geometrisi

Şekil 4.21’de X-ışını verilerinden elde edilen yapı (**1**) *ab-initio* hesaplamaları DFT/B3LYP/6-31++G(d,p) (**1a**) ve HF/6-31++G(d,p) (**1b**) teori seviyelerinde elde

edilen yapılar gösterilmiştir. Optimizasyon hesaplamaları için başlangıç değeri olarak molekülün X-ışını verileri kullanılmıştır. Bu teori seviyelerinde enerji değerleri sırasıyla -1328,448562 ve -1321,242244 a.u. ayrıca dipol moment değerleri sırasıyla 3,4216 ve 11,5749 D (D=Debye (1 Debye=0,393456 a.u.)) olarak hesaplanmıştır. Çizelge 4.1’de bazı optimize edilmiş geometrik parametreler verilmiştir. Şekil 4.22’de kuantum mekaniksel ve X-ışını verilerinden elde edilen moleküler yapıların atom-atoma eşleştirmeleri gösterilmiştir.



Şekil 4.21. X-ışını (1); Ab-initio hesaplamaları DFT/B3LYP/6-31++G(d,p) (1a) ve HF/6-31++G(d,p) (1b).



Şekil 4.22. (1) molekülünün X-ışını yapısı (siyah) üzerine hesaplamalı yöntemle elde edilen yapının (a= DFT/B3LYP/6-31++G(d,p) ; b= HF/6-31++G(d,p)) atom atoma eşleştirmeleri.

Çizelge 4.2’de görüldüğü gibi deneysel ve hesaplamalı geometrik parametreler arasında gözlenmiş en büyük farklar N—H, O—H ve özellikle C—H bağ uzunluklarında görülmektedir. Bu büyük sapmaların nedeni N—H, O—H ve C—H deneysel bağ uzunluklarının X-ışını difraksiyonunda hidrojen atomlarının düşük saçılma faktörlerinden ortaya çıkabilir. Birçok araştırmacı, özellikle C—H bağ uzunlukları için, (1a) yöntemiyle hesaplanmış bağ uzunluklarının (1b) yöntemiyle hesaplanmış bağ uzunluklarına göre daha uzun olduğunu ifade etmişlerdir [154-156].

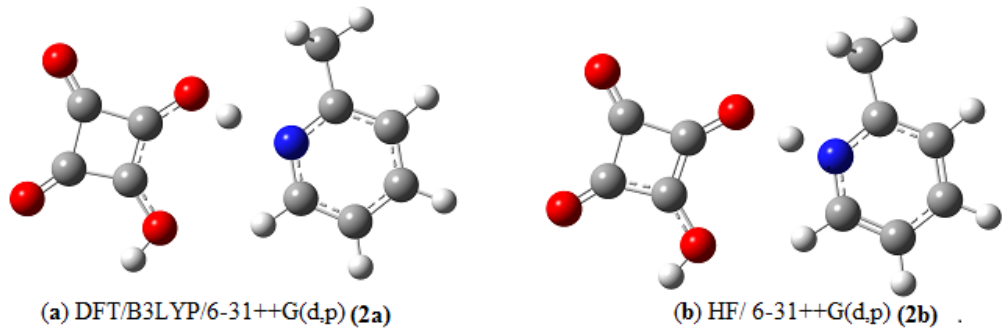
Deneysel ve hesaplamalı yöntem (**1b**) bağ uzunlukları arasında en büyük fark 0,06 Å (O16—C16) dur. Deneysel ve hesaplamalı yöntem DFT/B3LYP bağ uzunlukları arasında en büyük fark 0,04 Å (O16—C16, O13—C13, C15—C16 ve C11—C10) dur. (**1a**) yöntemi ile hesaplanan geometrik parametreler deneysel geometrik parametrelere çok daha yakındır. Ancak bu durum bağ açıları için gözlenmedi. Deneysel ve hesaplamalı yöntemlerin sonuçlarındaki bu uyum hesaplamaların hassas yapıldığını göstermektedir [157].

Hidrojenler için polarizasyon fonksiyonları içeren temel baz seti (**1a**) teorisi özellikle köprü durumundaki hidrojen atomları için kullanışlıdır. Bu teori düzeyinde gaz fazında yapılan hesaplamalarda incelenen bileşik için protonlaşma O-bölgesi etrafında N-bölgesine göre daha güçlüdür. Bu nedenle skuarik asit molekülünde OH grupları yeniden oluşmuştur [158].

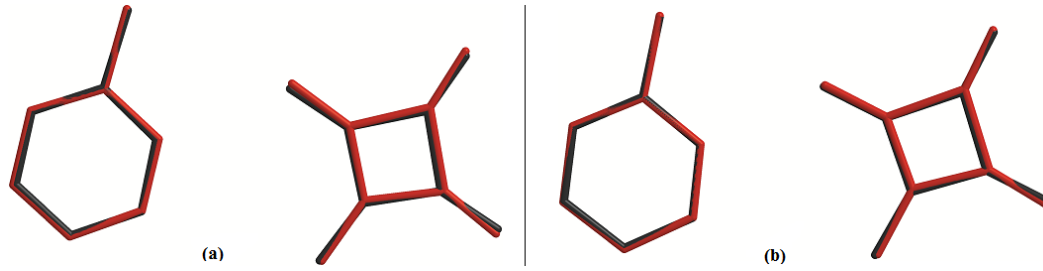
(**1a**) yöntemi ile hesaplanan hidrojen bağı parametreleri deneysel verilere daha yakındır. (**1a**) ve (**1b**) yöntemleri ile O2W—H2WA···O14 hesaplanan hidrojen bağının O···O mesafesi sırasıyla 2,61 ve 2,70 Å (Çizelge 4.3) dur.

4.2.2 (2) Bileşiğinin Optimizasyon Geometrisi

Şekil 4.3'te X-ışını verilerinden elde edilen yapı (**2**) optimizasyon hesaplamaları için başlangıç değeri olarak kullanılmıştır. Şekil 4.23'te *ab-initio* hesaplamaları DFT/B3LYP/6-31++G(d,p) (**2a**) ve HF/6-31++G(d,p) (**2b**) teori seviyelerinde elde edilen yapılar gösterilmiştir. Bu teori seviyelerinde enerji değerleri sırasıyla -742,13878407 ve -737,80592741 a.u. ayrıca dipol moment değerleri sırasıyla 11,0516 ve 16,6375 D olarak hesaplanmıştır. Çizelge 4.6'de bazı optimize edilmiş geometrik parametreler verilmiştir. Şekil 4.24'te kuantum mekaniksel ve X-ışını verilerinden elde edilen moleküler yapıların atom-atoma eşleştirmeleri gösterilmiştir.



Şekil 4.23. (a): DFT/B3LYP/6-31++G(d,p) (**2a**) ve (b): HF/6-31++G(d,p) (**2b**).



Şekil 4.24. (2) molekülünün X-ışını yapısı (siyah) üzerine hesaplamalı yöntemle elde edilen yapının (a= DFT/B3LYP/6-31++G(d,p) ; b= HF/6-31++G(d,p)) atom atoma eşleştirmeleri.

Çizelge 4.6’da görüldüğü gibi deneysel ve hesaplamalı geometrik parametreler arasında gözlenmiş en büyük farklar N—H, O—H ve özellikle C—H bağ uzunluklarında görülmektedir. Bu büyük sapmaların nedeni N—H, O—H ve C—H deneysel bağ uzunluklarının X-ışını difraksiyonunda hidrojen atomlarının düşük saçılma faktörlerinden ortaya çıkabilir. Birçok araştırmacı, özellikle C—H bağ uzunlukları için, (2a) yöntemiyle hesaplanmış bağ uzunluklarının (2b) yöntemiyle hesaplanmış bağ uzunluklarına göre daha uzun olduğunu ifade etmişlerdir [154-156].

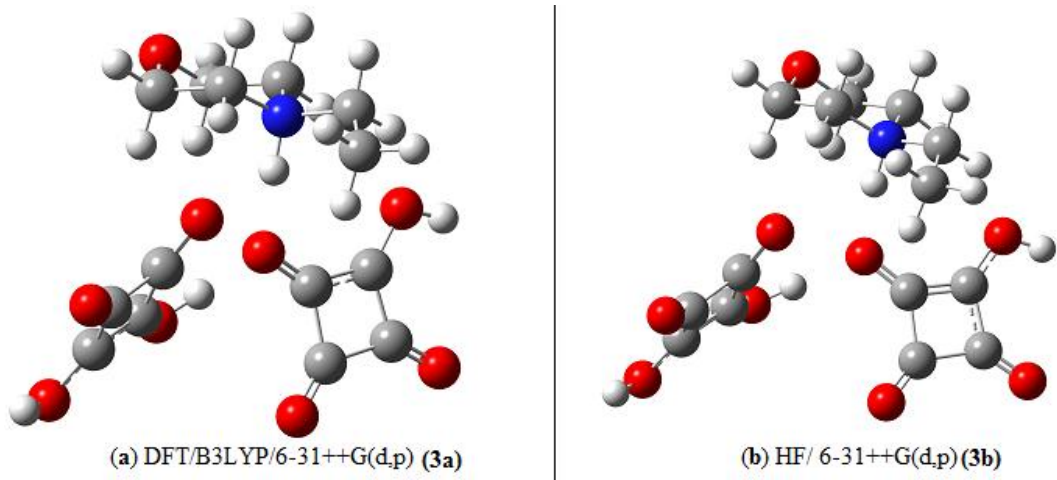
Deneysel ve hesaplamalı yöntem (2a) bağ uzunlukları arasında en büyük fark 0,066 Å (C3—C4) tur. Deneysel ve hesaplamalı yöntem (2b) bağ uzunlukları arasında en büyük fark 0,049 Å (C3—O3) olarak bulunmuştur. (2b) yöntemi ile hesaplanan geometrik parametreler deneysel geometrik parametrelere biraz daha yakındır. Bu durum bağ açıları içinde bulunmuştur. Deneysel ve hesaplamalı yöntemlerin sonuçlarındaki bu uyum hesaplamaların hassas yapıldığını göstermektedir [157].

Hidrojenler için polarizasyon fonksiyonları içeren temel baz seti (2a) teorisi özellikle köprü durumundaki hidrojen atomları için kullanışlıdır. Bu teori düzeyinde gaz fazında yapılan hesaplamalarda incelenen bileşik için protonlaşma O-bölgesi etrafında N-bölgesine göre daha güçlüdür. Bu nedenle skuarik asit molekülünde OH grupları yeniden oluşmuştur [158].

(2a) yöntemi ile hesaplanan hidrojen bağı parametreleri deneysel verilere daha yakındır. (2a) ve (2b) yöntemleri ile hesaplanan hidrojen bağı parametreleri Çizelge 4.6’da verilmiştir.

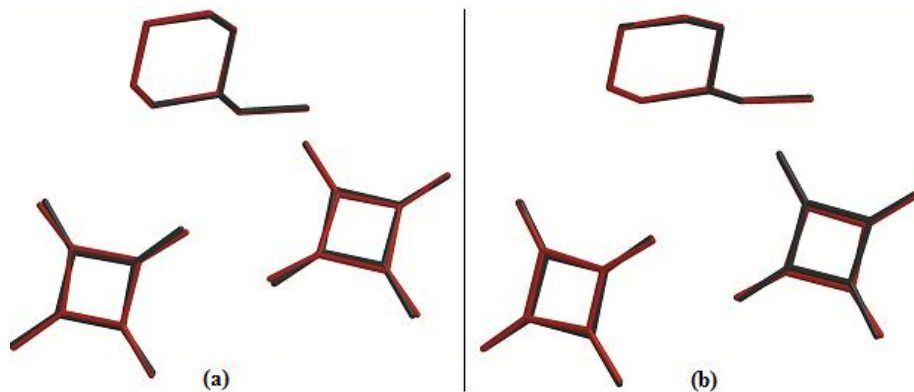
4.2.3 (3) Bileşiminin Optimizasyon Geometrisi

Şekil 4.7’de X-ışını verilerinden elde edilen yapı (3) optimizasyon hesaplamaları için başlangıç değeri olarak kullanılmıştır. Şekil 4.25’te *ab-initio* hesaplamaları DFT/B3LYP/6-31++G(d,p) (3a) ve HF/6-31++G(d,p) (3b) teori seviyelerinde elde edilen yapılar gösterilmiştir. Bu teori seviyelerinde enerji değerleri sırasıyla -1275,78542157 ve -1268,22163499 a.u. ayrıca dipol moment değerleri sırasıyla 11,0135 ve 11,7103 D olarak hesaplanmıştır. Çizelge 4.10’da bazı optimize edilmiş geometrik parametreler verilmiştir.



Şekil 4.25. (a): DFT/B3LYP/6-31++G(d,p) (3a) ve (b): HF/6-31++G(d,p) (3b).

Şekil 4.26’da kuantum mekaniksel ve X-ışını verilerinden elde edilen moleküler yapıların atom-atoma eşleştirmeleri gösterilmiştir.



Şekil 4.26. (3) molekülünün X-ışını yapısı (siyah) üzerine hesaplamalı yöntemle elde edilen yapının (a= DFT/B3LYP/6-31++G(d,p) ; b= HF/6-31++G(d,p)) atom atoma eşleştirmeleri.

Çizelge 4.10’da görüldüğü gibi deneysel ve hesaplamalı geometrik parametreler arasında gözlenmiş en büyük farklar N—H, O—H ve özellikle C—H bağ uzunluklarında görülmektedir. Bu büyük sapmaların nedeni N—H, O—H ve C—H deneysel bağ uzunluklarının X-ışını difraksiyonunda hidrojen atomlarının düşük saçılma faktörlerinden ortaya çıkabilir. Birçok araştırmacı, özellikle C—H bağ uzunlukları için, (3a) yöntemiyle hesaplanmış bağ uzunluklarının (3b) yöntemiyle hesaplanmış bağ uzunluklarına göre daha uzun olduğunu ifade etmişlerdir [154-156].

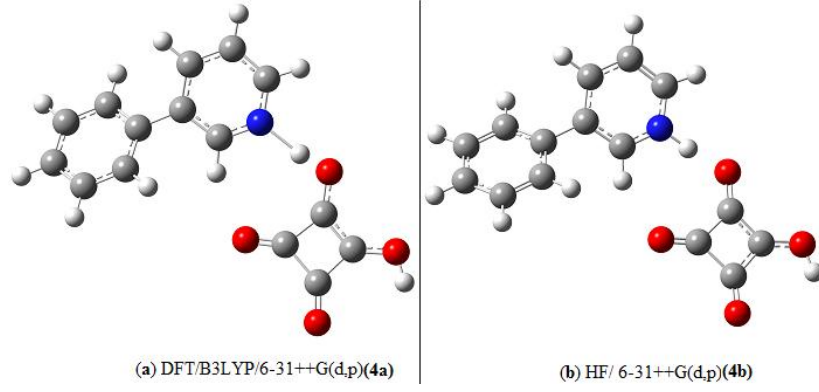
Deneysel ve hesaplamalı yöntem (3a) bağ uzunlukları arasında en büyük fark 0,050 Å (C1—C4) tur. Deneysel ve hesaplamalı yöntem (3b) bağ uzunlukları arasında en büyük fark 0,047 Å (C5—C8) olarak bulunmuştur. (3b) yöntemi ile hesaplanan geometrik parametreler deneysel geometrik parametrelere biraz daha yakındır. Ancak bu durum bağ açıları için bulunamamıştır. Deneysel ve hesaplamalı yöntemlerin sonuçlarındaki bu uyum hesaplamaların hassas yapıldığını göstermektedir [157].

Hidrojenler için polarizasyon fonksiyonları içeren temel baz seti (3a) teorisi özellikle köprü durumundaki hidrojen atomları için kullanışlıdır. Bu teori düzeyinde gaz fazında yapılan hesaplamalarda incelenen bileşik için protonlaşma O-bölgesi etrafında N-bölgesine göre daha güçlüdür. Bu nedenle skuarik asit molekülünde OH grupları yeniden oluşmuştur [158].

(3a) ve (3b) yöntemleri ile hesaplanan hidrojen bağı parametreleri Çizelge 4.11’de verilmiştir.

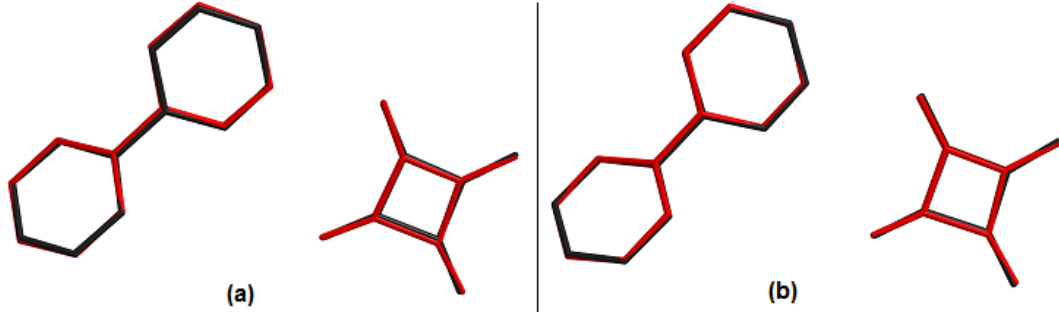
4.2.4 (4) Bileşiğinin Optimizasyon Geometrisi

Şekil 4.11’de X-ışını verilerinden elde edilen yapı (4) optimizasyon hesaplamaları için başlangıç değeri olarak kullanılmıştır. Şekil 4.27’de *ab-initio* hesaplamaları DFT/B3LYP/6-31++G(d,p) (4a) ve HF/6-31++G(d,p) (4b) teori seviyelerinde elde edilen yapılar gösterilmiştir. Bu teori seviyelerinde enerji değerleri sırasıyla -933,89117437 ve -928,33063152 a.u. ayrıca dipol moment değerleri sırasıyla 6,4680 ve 12,3793 D olarak hesaplanmıştır. Çizelge 4.14’te bazı optimize edilmiş geometrik parametreler verilmiştir.



Şekil 4.27. (a): DFT/B3LYP/6-31++G(d,p) (**4a**) ve (b): HF/6-31++G(d,p) (**4b**).

Şekil 4.28’de kuantum mekaniksel ve X-ışını verilerinden elde edilen moleküler yapıların atom-atoma eşleştirmeleri gösterilmiştir.



Şekil 4.28. (**4**) molekülünün X-ışını yapısı (siyah) üzerine hesaplamalı yöntemle elde edilen yapının (a= DFT/B3LYP/6-31++G(d,p) ; b= HF/6-31++G(d,p)) atom atoma eşleştirmeleri.

Çizelge 4.14’te görüldüğü gibi deneysel ve hesaplamalı geometrik parametreler arasında gözlenmiş en büyük farklar N—H, O—H ve özellikle C—H bağ uzunluklarında görülmektedir. Bu büyük sapmaların nedeni N—H, O—H ve C—H deneysel bağ uzunluklarının X-ışını difraksiyonunda hidrojen atomlarının düşük saçılma faktörlerinden ortaya çıkabilir. Birçok araştırmacı, özellikle C—H bağ uzunlukları için, (**4a**) yöntemiyle hesaplanmış bağ uzunluklarının (**4b**) yöntemiyle hesaplanmış bağ uzunluklarına göre daha uzun olduğunu ifade etmişlerdir [154-156].

Deneysel ve hesaplamalı yöntem (**4a**) bağ uzunlukları arasında en büyük fark 0,061 Å (C3—C4) dur. Deneysel ve hesaplamalı yöntem (**4b**) bağ uzunlukları arasında en büyük fark 0,053 Å (C4—O4) olarak bulunmuştur. (**4b**) yöntemi ile hesaplanan geometrik parametreler deneysel geometrik parametrelere biraz daha yakındır. Ancak bu durum bağ açıları için bulunamamıştır. Deneysel ve hesaplamalı

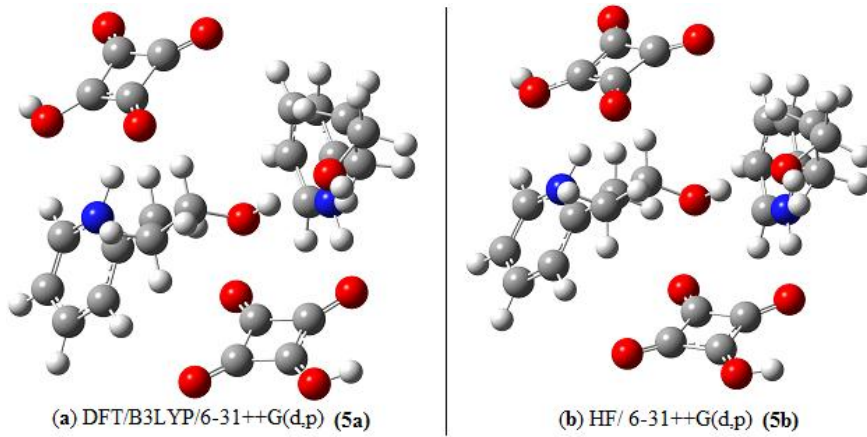
yöntemlerin sonuçlarındaki bu uyum hesaplamaların hassas yapıldığını göstermektedir [157].

DeneySEL ve hesaplamalı yöntemlerle elde edilen sonuçların biraz farklı çıkması deneySEL ve hesaplamalı yöntemlerle elde edilen yapıların yönelimsel farklılıklarından kaynaklanmaktadır. (4a) ve (4b) yöntemleri ile hesaplanan hidrojen bağı parametreleri Çizelge 4.15'te verilmiştir.

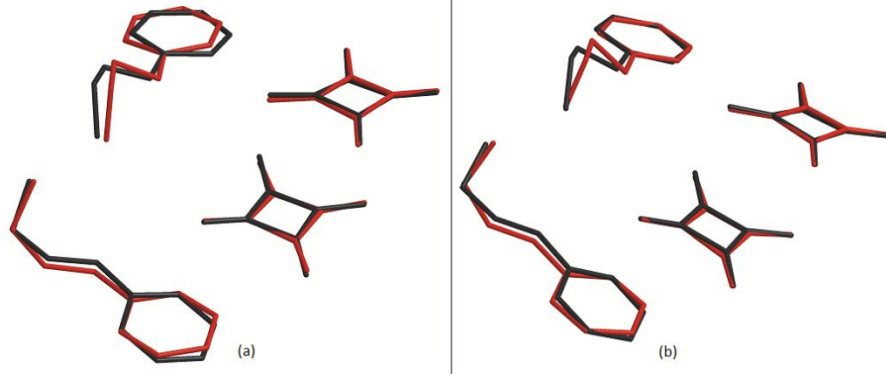
4.2.5 (5) Bileşiğinin Optimizasyon Geometrisi

Şekil 4.15'de X-ışını verilerinden elde edilen yapı (5) optimizasyon hesaplamaları için başlangıç değeri olarak kullanılmıştır. Şekil 4.29'de *ab-initio* hesaplamaları DFT/B3LYP/6-31++G(d,p) (5a) ve HF/6-31++G(d,p) (5b) teori seviyelerinde elde edilen yapılar gösterilmiştir. Bu teori seviyelerinde enerji değerleri sırasıyla -1791,99875587 ve -1781,51181999 a.u. ayrıca dipol moment değerleri sırasıyla 8,0451 ve 7,8558 D olarak hesaplanmıştır. Çizelge 4.18'de bazı optimize edilmiş geometrik parametreler verilmiştir.

Şekil 4.30'da kuantum mekaniksel ve X-ışını verilerinden elde edilen moleküler yapıların atom-atoma eşleştirmeleri gösterilmiştir.



Şekil 4.29. (a): DFT/B3LYP/6-31++G(d,p) (5a) ve (b): HF/6-31++G(d,p) (5b).



Şekil 4.30. (5) molekülünün X-ışını yapısı (siyah) üzerine hesaplamalı yöntemle elde edilen yapının (a= DFT/B3LYP/6-31++G(d,p) ; b= HF/6-31++G(d,p)) atom atoma eşleştirmeleri.

Çizelge 4.18’de görüldüğü gibi deneysel ve hesaplamalı geometrik parametreler arasında gözlenmiş en büyük farklar N—H, O—H ve özellikle C—H bağ uzunluklarında görülmektedir. Bu büyük sapmaların nedeni N—H, O—H ve C—H deneysel bağ uzunluklarının X-ışını difraksiyonunda hidrojen atomlarının düşük saçılma faktörlerinden ortaya çıkabilir. Birçok araştırmacı, özellikle C—H bağ uzunlukları için, (5a) yöntemiyle hesaplanmış bağ uzunluklarının (5b) yöntemiyle hesaplanmış bağ uzunluklarına göre daha uzun olduğunu ifade etmişlerdir [154-156].

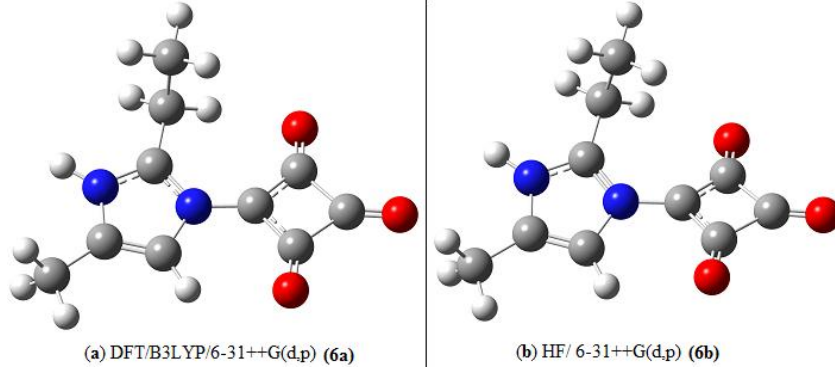
Deneysel ve hesaplamalı yöntem (5a) bağ uzunlukları arasında en büyük fark 0,181 Å (C5—C6) dur. Deneysel ve hesaplamalı yöntem (5b) bağ uzunlukları arasında en büyük fark 0,162 Å (C14—C15) olarak bulunmuştur. Ancak (5a) yöntemi ile hesaplanan geometrik parametreler deneysel geometrik parametrelere daha yakındır. Ancak bu durum bağ açıları için bulunamamıştır. Deneysel ve hesaplamalı yöntemlerin sonuçlarındaki bu uyum hesaplamaların hassas yapıldığını göstermektedir [157].

(5a) yöntemi ile hesaplanan hidrojen bağı parametreleri (5b) yöntemine göre deneysel değerlere daha yakındır. (5a) ve (5b) yöntemleri ile hesaplanan hidrojen bağı parametreleri Çizelge 4.19’da verilmiştir.

4.2.6 (6) Molekülünün Optimizasyon Geometrisi

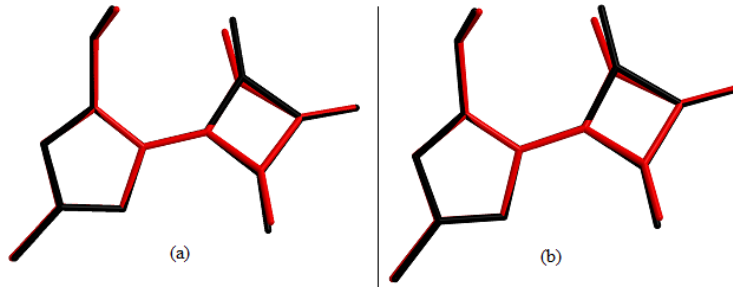
Şekil 4.17’de X-ışını verilerinden elde edilen yapı (6) optimizasyon hesaplamaları için başlangıç değeri olarak kullanılmıştır. Şekil 4.31’de *ab-initio* hesaplamaları DFT/B3LYP/6-31++G(d,p) (6a) ve HF/6-31++G(d,p) (6b) teori seviyelerinde elde edilen yapılar gösterilmiştir. Bu teori seviyelerinde enerji değerleri sırasıyla -

722,25986421 ve -717,97408798 a.u. ayrıca dipol moment değerleri sırasıyla 14,7802 ve 15,3208 D olarak hesaplanmıştır. Çizelge 4.22’de bazı optimize edilmiş geometrik parametreler verilmiştir.



Şekil 4.31. (a): DFT/B3LYP/6-31++G(d,p) (**6a**) ve (b): HF/6-31++G(d,p) (**6b**).

Şekil 4.32’de kuantum mekaniksel ve X-ışını verilerinden elde edilen moleküler yapıların atom-atoma eşleştirmeleri gösterilmiştir.



Şekil 4.32. (**6**) molekülünün X-ışını yapısı (siyah) üzerine hesaplamalı yöntemle elde edilen yapının (a= DFT/B3LYP/6-31++G(d,p) ; b= HF/6-31++G(d,p)) atom atoma eşleştirmeleri.

Çizelge 4.22’de görüldüğü gibi deneysel ve hesaplamalı geometrik parametreler arasında gözlenmiş en büyük farklar C—H bağ uzunluklarında görülmektedir. Bu büyük sapmaların nedeni C—H deneysel bağ uzunluklarının X-ışını difraksiyonunda hidrojen atomlarının düşük saçılma faktörlerinden ortaya çıkabilir. Birçok araştırmacı, özellikle C-H bağ uzunlukları için, (**6a**) yöntemiyle hesaplanmış bağ uzunluklarının (**6b**) yöntemiyle hesaplanmış bağ uzunluklarına göre daha uzun olduğunu ifade etmişlerdir [154-156].

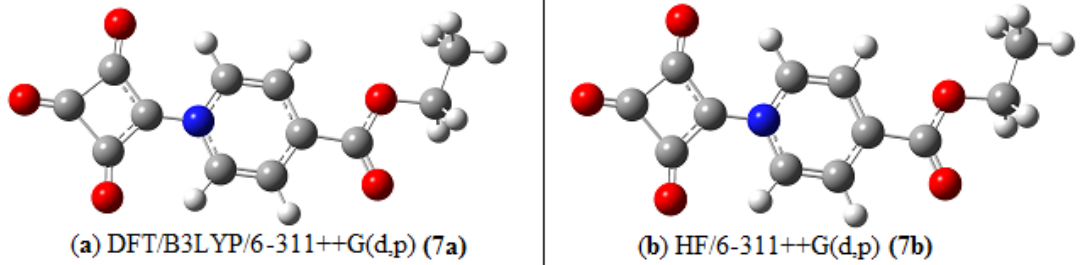
Deneysel ve hesaplamalı yöntem (**6a**) bağ uzunlukları arasında en büyük fark 0.045 Å (C1—C2) dur. Deneysel ve hesaplamalı yöntem (**6b**) bağ uzunlukları arasında en büyük fark 0,037 Å (N2—C8) olarak bulunmuştur. Ancak (**6a**) yöntemi

ile hesaplanan geometrik parametreler deneysel geometrik parametrelere daha yakındır. Bu durum bağ açıları için de bulunmuştur. Deneysel ve hesaplamalı yöntemlerin sonuçlarındaki bu uyum hesaplamaların hassas yapıldığını göstermektedir [157].

(6a) yöntemi ile hesaplanan hidrojen bağı parametreleri (6b) yöntemine göre deneysel değerlere daha yakındır. (6a) ve (6b) yöntemleri ile hesaplanan hidrojen bağı parametreleri Çizelge 4.23'te verilmiştir.

4.2.7 (7) Molekülünün Optimizasyon Geometrisi

Şekil 4.19'da X-ışını verilerinden elde edilen yapı (7) optimizasyon hesaplamaları için başlangıç değeri olarak kullanılmıştır. Şekil 4.33'de *ab-initio* hesaplamaları DFT/B3LYP/6-31++G(d,p) (7a) ve HF/6-31++G(d,p) (7b) teori seviyelerinde elde edilen yapılar gösterilmiştir. Bu teori seviyelerinde enerji değerleri sırasıyla -893,77237442 ve -888,59689588 a.u. ayrıca dipol moment değerleri sırasıyla 11,5750 and 13,4064 D olarak hesaplanmıştır. Çizelge 4.26'da bazı optimize edilmiş geometrik parametreler verilmiştir.



Şekil 4.33. (a): DFT/B3LYP/6-31++G(d,p) (7a) ve (b): HF/6-31++G(d,p) (7b).

Şekil 4.34'te kuantum mekaniksel ve X-ışını verilerinden elde edilen moleküler yapıların atom-atoma eşleştirmeleri gösterilmiştir.



Şekil 4.34. (7) molekülünün X-ışını yapısı (siyah) üzerine hesaplamalı yöntemle elde edilen yapının (a= DFT/B3LYP/6-31++G(d,p) ; b= HF/6-31++G(d,p)) atom atoma eşleştirmeleri.

Çizelge 4.26'da görüldüğü gibi deneysel ve hesaplamalı geometrik parametreler arasında gözlenmiş en büyük farklar C—H bağ uzunluklarında görülmektedir. Bu büyük sapmaların nedeni C—H deneysel bağ uzunluklarının X-ışını difraksiyonunda hidrojen atomlarının düşük saçılma faktörlerinden ortaya çıkabilir. Birçok araştırmacı, özellikle C-H bağ uzunlukları için, (7a) yöntemiyle hesaplanmış bağ uzunluklarının 7b yöntemiyle hesaplanmış bağ uzunluklarına göre daha uzun olduğunu ifade etmişlerdir [154-156].

Deneysel ve hesaplamalı yöntem (7a) bağ uzunlukları arasında en büyük fark 0,036 Å (C2—C3) tur. Deneysel ve hesaplamalı yöntem (7b) bağ uzunlukları arasında en büyük fark 0,052 Å (C11—O5) olarak bulunmuştur. (7a) yöntemi ile hesaplanan geometrik parametreler deneysel geometrik parametrelere daha yakındır. Bu durum bağ açıları için de bulunmuştur. Deneysel ve hesaplamalı yöntemlerin sonuçlarındaki bu uyum hesaplamaların hassas yapıldığını göstermektedir [157].

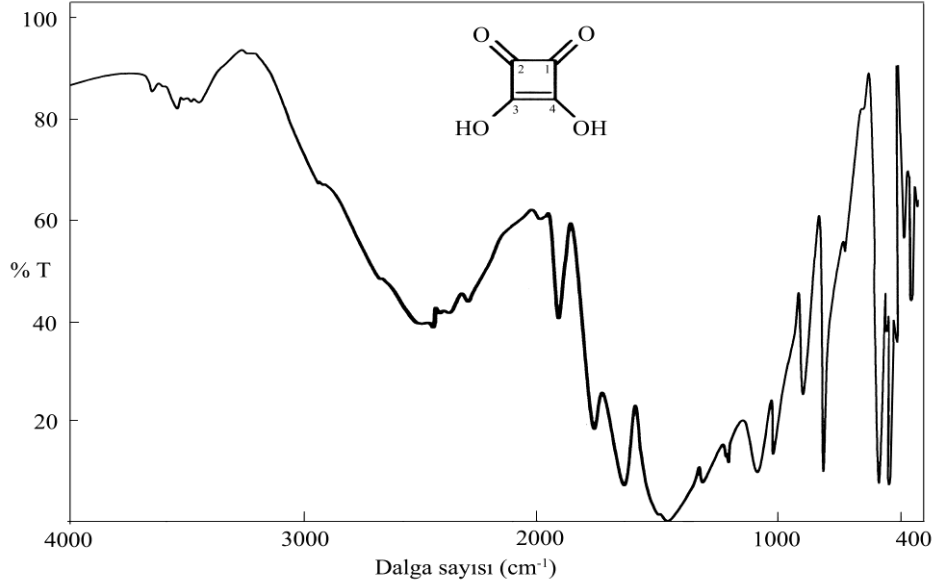
(7a) yöntemi ile hesaplanan hidrojen bağı parametreleri (7b) yöntemine göre deneysel değerlere daha yakındır. (7a) ve (7b) yöntemleri ile hesaplanan hidrojen bağı parametreleri Çizelge 4.27'de verilmiştir.

4.3 IR Çalışmaları

Tezin bu bölümünde sentezlenen skuarik asit bazlı bileşiklerin katı fazda FTIR (1-7), (1a-7a) ve (1b-7b) hesaplamalı yöntemler ile gaz fazında titreşim frekansları çalışması yapılmıştır. Optimumlaştırılan moleküllerin titreşim frekanslarının tümü (1a-7a) ve (1b-7b) teori seviyeleri için sırasıyla 0,96 ve 0,89 uyum faktörleri ile ölçeklendirilmiştir [156].

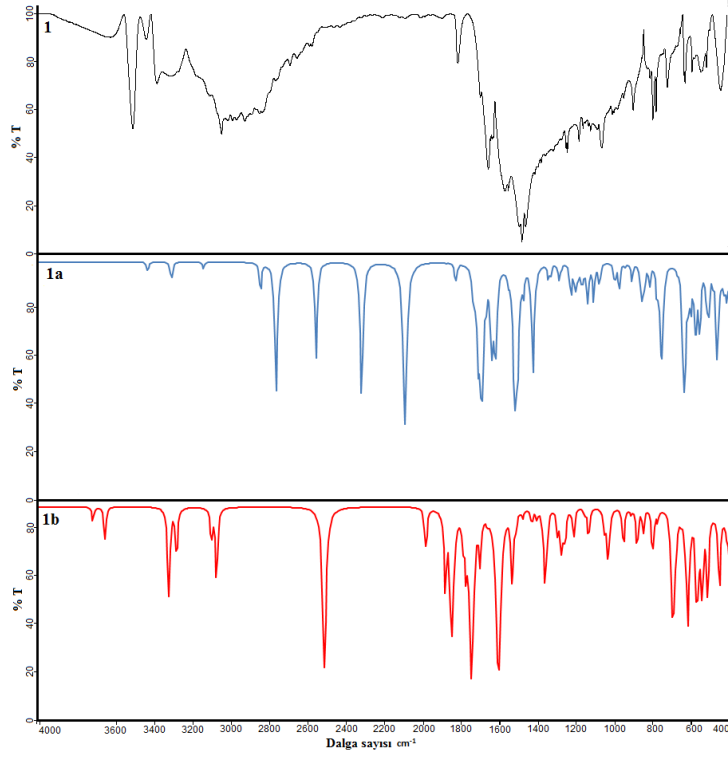
IR spektrumlarından skuarik asit molekülünün davranışını analiz etmek oldukça güçtür. Genellikle skuarik asit tamamlayıcı iyon olarak davrandığında C-C ve C-O gerilme titreşimlerinin örtüşmesi 1500 cm⁻¹ de geniş ve şiddetli olurken, iki iyon arasında köprü oluşturan skuarik asite ait C-C ve C-O gerilme pikleri 1520-1550 cm⁻¹ aralığında gözlenmektedir.

Skuarik asitin IR spektrumları incelendiğinde (Şekil 4.35) 4000-400 cm⁻¹ aralığında karakteristik ve şiddetli pikler gözlenir. C_nO_n²⁻ (n=4-6) iyonu içeren tuzlar için, 1500 cm⁻¹ de karakteristik C-C ve C-O gerilme titreşimlerinin karışımı olan çok şiddetli ve geniş pik gözlenmektedir [159].

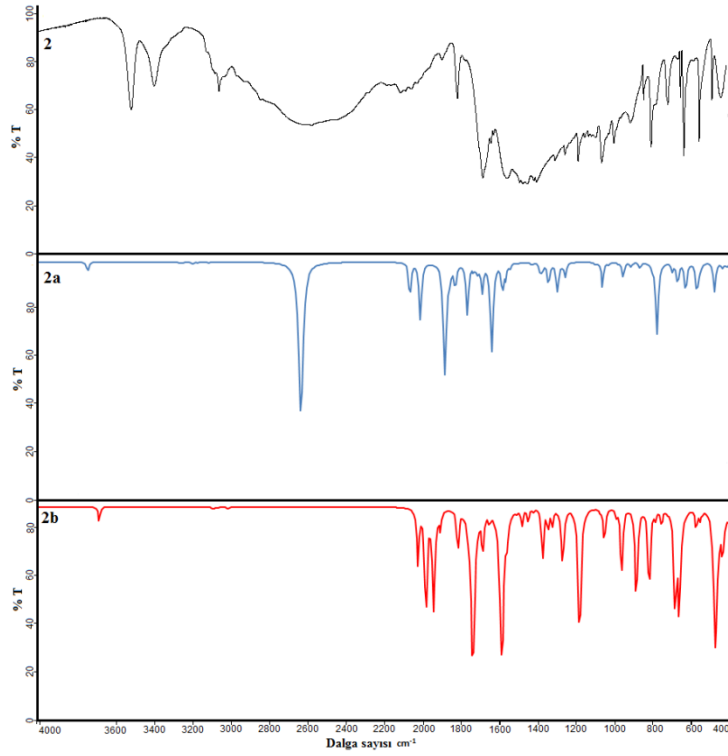


Şekil 4.35. Skuarik asitin IR spektrumu.

Hem deneysel hemde hesaplamalı yöntemler ile elde edilen titreşim frekansları sonuçlarını daha iyi gözlemleyebilmek için spektrumlar aynı ölçekte alt alta verilmiştir. Bu spektrumlar sırasıyla Şekil 4.36, 4.37, 4.38, 4.39, 4.40, 4.41 ve 4.42’de verilmiştir. Tezde incelenen (1-5) skuarik asit bileşiklerinde (Şekil 4.36a-Şekil 4.40a) C-C ve C-O gerilme titreşimlerin karışımı olan pik, spektrumlardaki $\nu(\text{N-H})$ gerilme titreşimi ile kısmi olarak örtüşmektedir [22, 23, 34, 35, 50, 70-72, 78-84, 150-153]. Skuarik asidin IR spektrumunda gözlenen C=C (1640 cm^{-1}) ve lokalize C=O (1777 cm^{-1}) gerilme titreşimlerine ait pikler sentezlenen (1-5) bileşiklerde de benzer frekanslarda görülmüştür (Çizelge 4.29). IR spektrumundaki kaymalar ise oluşan kuvvetli hidrojen bağlarından ve ayrıca bu durum bileşiklerdeki HSQ^- anyonun D_{4h} simetrisinden daha düşük simetriye bozulmasından kaynaklanmaktadır. Bileşiklerdeki HSQ^- anyonu serbest halde D_{4h} simetrisine sahiptir, ancak bileşiklerde bu simetride hafif bozulmalar olmaktadır. Simetrideki bu küçük değişim X-ışınları kırınım çalışmalarında da gözlenmiştir [22, 23, 34, 35, 50, 70-72, 78-84, 150-153]. Betainle ilişkili moleküllerde (6-7) skuarat halkasına ait belirleyici karbonil grubuna ait olan şiddetli pik $\nu(\text{C=O})$ $1750\text{-}1800 \text{ cm}^{-1}$ aralığında işaretlenmiştir [28-34] (Şekil 4.41a, Şekil 4.42a). Çizelge 4.29’da (1-7) bileşiklerine ait deneysel olarak elde edilen bazı titreşim frekansları birlikte verilmiştir.



Şekil 4.36. (1) bileşiğinin: (a) (1) bileşiğinin katı faz; (b) (1a) ve (c) (1b) yöntemiyle hesaplanmış gaz fazı IR spektrumları.



Şekil 4.37. (2) bileşiğinin: (a) (2) bileşiğinin katı faz; (b) (2b) ve (c) (2c) yöntemiyle hesaplanmış gaz fazı IR spektrumları.

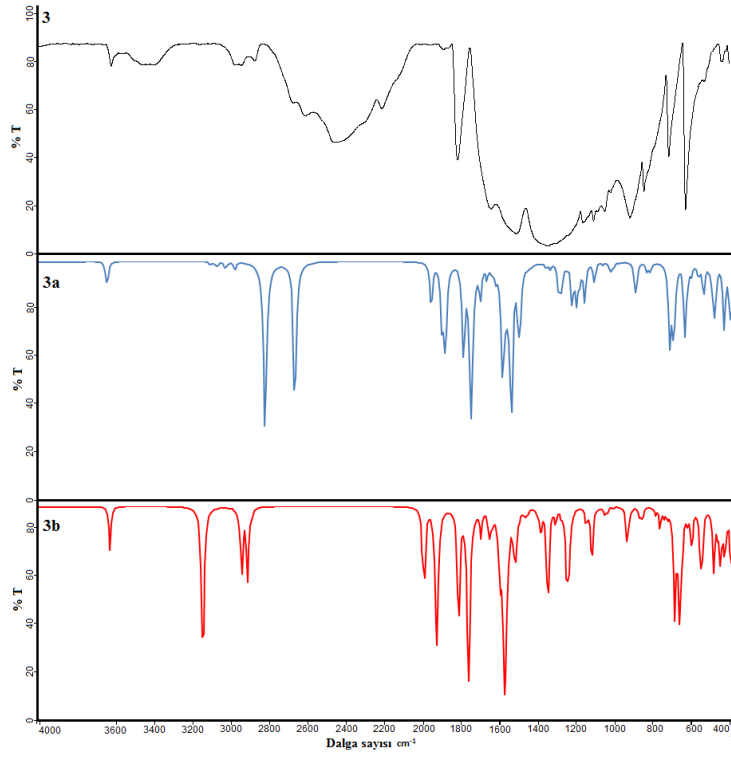
Çizelge 4.29. Skuarik asit ve (1-7) bileşiklerine ait deneysel titreşim frekansları (cm⁻¹).

Titreşimler	Skuarik asit	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
$\nu_{as}(\text{O-H})_{su}$	-	3616z	-	-	-	-	-	-
$\nu(\text{O-H})$	-	-	-	-	-	3618	-	-
$\nu(\text{O-H})_{sq}$	-	3511ş	3511z	3596z	3511o	3550om	-	-
$\nu(\text{O-H})_{sq}$	3462ş	3440z	-	3456z	-	30505	-	-
$\nu(\text{N-H})$	-	-	-	-	-	-	3448z	-
$\nu(\text{O-H})$	-	-	-	-	-	3395çş	-	-
$\nu(\text{NH}_3)$	-	3386o	-	-	-	-	-	-
$\nu(\text{NH}_3) + \nu_{sym}(\text{O-H})_{su}$	-	3313o	-	-	-	-	-	-
$\nu(\text{NH}_3) + \nu_{sym}(\text{O-H})_{au}$	-	3269sh	-	-	-	-	-	-
$\nu(\text{NH}_3) + \nu_{sym}(\text{O-H})_{su}$	-	3180z	-	-	-	-	-	-
$\nu_s(\text{C-H})_{halka}$	-	3111om	3114z	-	3088o	3122çz	3135	3113z
$\nu_{as}(\text{C-H})_{halka}$	-	3044z	3053z	-	3063om	3060z	-	3101om
$\nu_{as}(\text{CH}_2)$	-	3033z	-	2988z	-	2943çz	-	-
$\nu_{as}(\text{CH}_3)$	-	-	3028om	-	-	-	3071çz	2996çz
$\nu_s(\text{CH}_2)$	-	2951om	-	-	-	2877z	2936z	2985çz
$\nu_s(\text{CH}_3)$	-	-	2959z	-	-	-	2869z	2906çz
$\nu(\text{O-H})_{su} + \nu(\text{NH}_3)$	-	2929o	-	-	-	-	-	-
$\nu(\text{O-H})_{su} + \nu(\text{NH}_3)$	-	2688çz	-	-	-	-	-	-
$\nu(\text{N-H})$	-	2544çz	-	2729om	-	2635o	-	-
$(\nu_s(\text{C-C}) + \nu_s(\text{C-O}))_{sq}$	1818z	-	-	1818ş	-	1815o	-	-

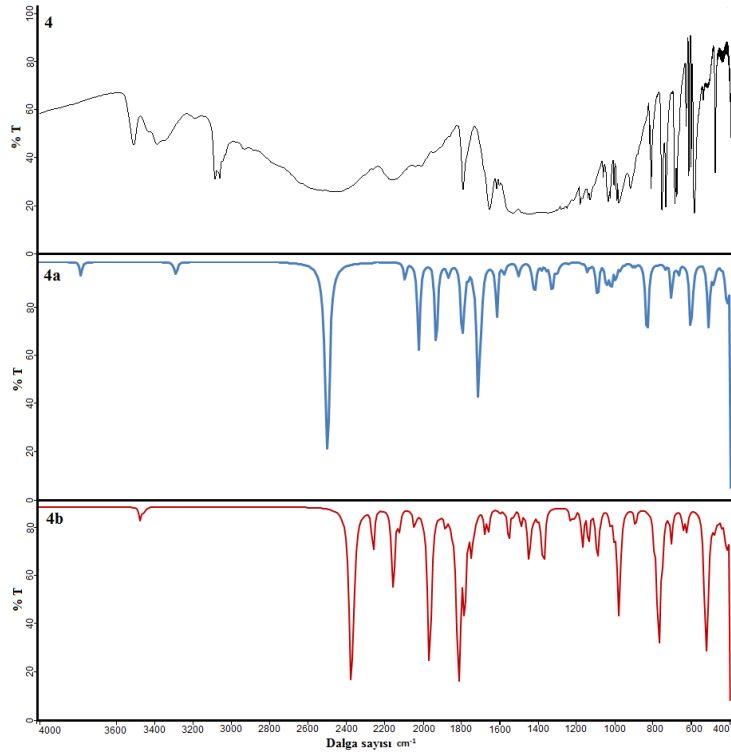
Çizelge 4.29. (devam). Skuarik asit ve (1-7) bileşiklerine ait deneysel titreşim frekansları (cm⁻¹).

$\alpha(\text{CH}_2)$	-	1474çş	-	1424çş	-	1428ş	1442o	1424om
$(\nu_s(\text{C-C}) + \nu_s(\text{C-O}))_{\text{sq}} + \nu(\text{N-H})$	-	1809o	1809o	-	1802ş	-	-	-
$\nu_s(\text{C-O})$	-	-	-	-	-	-	1795ş	1788ş
$(\nu_s(\text{C-C}) + \nu_s(\text{C-O}))_{\text{sq}}$	1618o	-	-	-	-	-	1728ş	1747om
$(\nu_{\text{as}}(\text{C-C}) + \nu_{\text{as}}(\text{C-O}))_{\text{sq}} + \nu(\text{N-H})$	-	1694o	1671ş	1649k	1664ş	1673ş	-	-
$(\nu_{\text{as}}(\text{C-C}) + \nu_{\text{as}}(\text{C-O}))_{\text{sq}}$	-	1488çş	1439ş	1587om	1384ş	1475ş	-	-
$\nu(\text{C-C})$	1057	1056om	-	-	1140o	1248om	1012z	998o
t(sq)	-	788o	790z	798om	771çş	777ş	-	-
ω	-	-	-	-	-	-	602om	650z
θ_{sq}	-	-	624ş	632o	690çş	623o	-	-

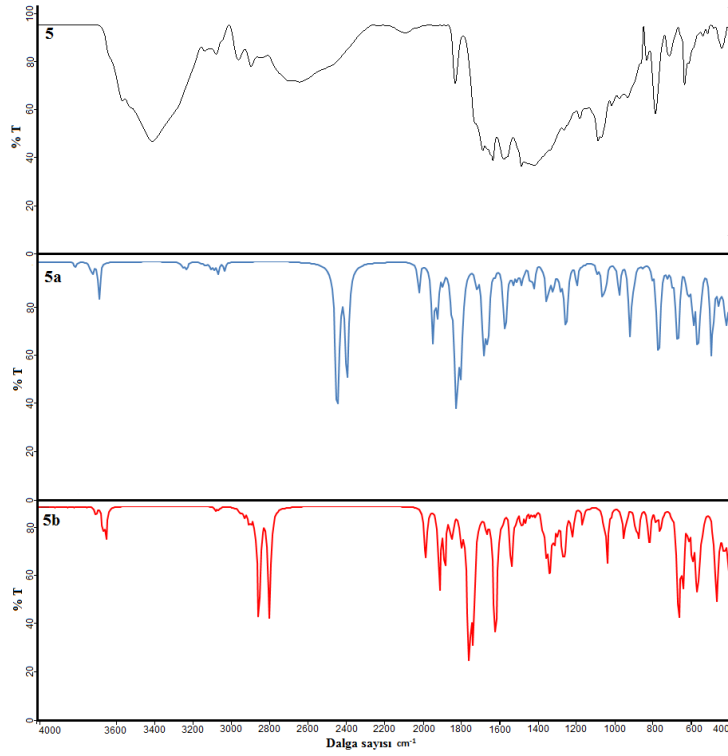
s: simetrik; as: asimetrik; çz: çok zayıf; z:zayıf; o:orta; çş: çok şiddetli; ş:şiddetli; om: omuz; ν : gerilme; α : makaslama; ω : dalgalanma; θ : halka soluklanması; t: kıvrırma titreşimlerinin temsilidir.



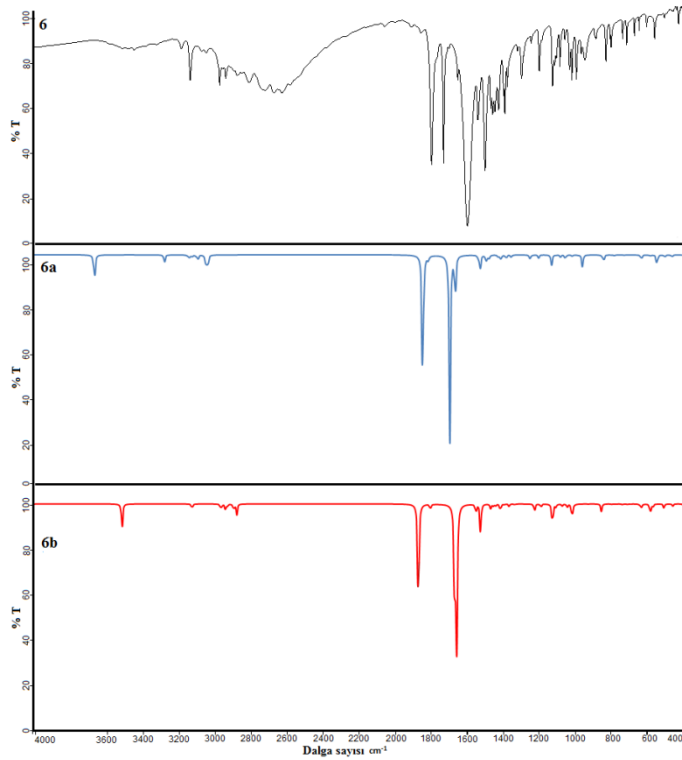
Şekil 4.38. (3) bileşiğinin: (a) (3) bileşiğinin katı faz; (b) (3a) ve (c) (3b) yöntemiyle hesaplanmış gaz fazı IR spektrumları.



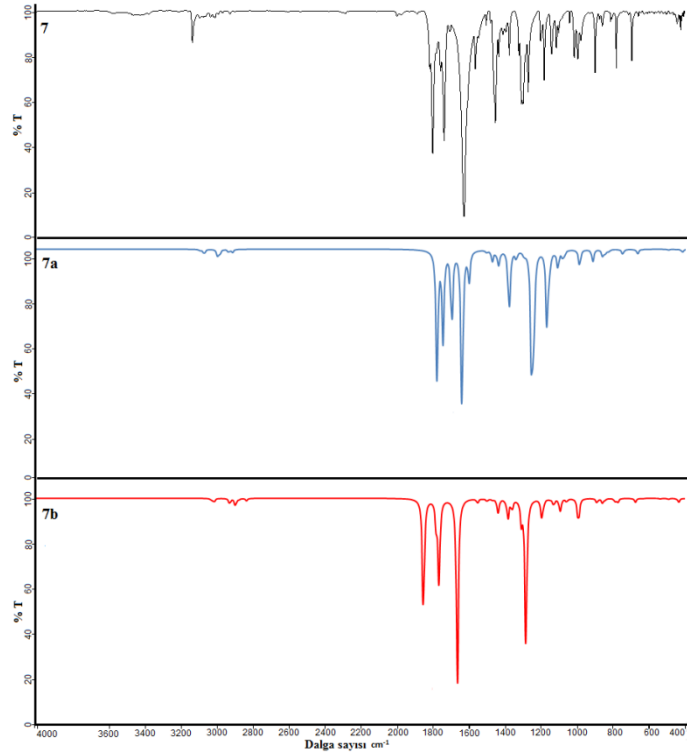
Şekil 4.39. (4) bileşiğinin: (a) (4) bileşiğinin katı faz; (b) (4a) ve (c) (4b) yöntemiyle hesaplanmış gaz fazı IR spektrumları.



Şekil 4.40. (5) bileşiğinin: (a) (5) bileşiğinin katı faz; (b) (5a) ve (c) (5b) yöntemiyle hesaplanmış gaz fazı IR spektrumları.



Şekil 4.41. (6) bileşiğinin: (a) (6) bileşiğinin katı faz; (b) (6a) ve (c) (6b) yöntemiyle hesaplanmış gaz fazı IR spektrumları.



Şekil 4.42. (7) bileşiğinin: (a) (7) bileşiğinin katı faz; (b) (7a) ve (c) (7b) yöntemiyle hesaplanmış gaz fazı IR spektrumları.

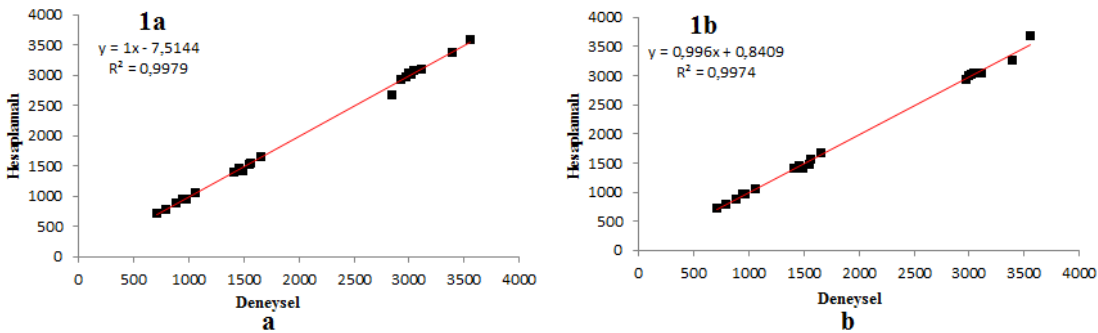
Skuarat bileşiklerinde $3300-3650\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde ortaya çıkan titreşim bantları kristal örgü sularına ait $\nu(\text{OH})$ gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır [71,73, 79, 83, 152]. Literatürde karboksil grubu için O-H gerilme titreşimleri asitlerin farklı fazları için geniş bir biçimde araştırılmış ve gaz fazı için 3550 cm^{-1} yakınlarında geniş bir pik olduğu görülmüştür [160]. Çizelge 4.30, 4.31, 4.32, 4.33 ve 4.34'te görüldüğü üzere (1-5) ait H bağına katılan O-H grubunun deneysel IR spektrumundaki $\nu(\text{OH})$ gerilme titreşimleri $3440-3600\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenirken, hesaplamalı yöntemlerle $\nu(\text{OH})$ gerilme titreşimleri için sapmalar gözlenmektedir. Bu sapmaların nedeni teorik hesaplamada 3100 cm^{-1} 'in üzerinde hidrojen bağlarının frekans değerlerine etkisi büyüktür. Hesaplamalı yöntemlerle elde edilmiş dalga sayıları 3100 cm^{-1} in altına düştüğünde gözlenen titreşim frekansları deneysel değerlerle son derece uyumlu sonuçlar vermektedir. Spektrumlardan da görüldüğü gibi (1-5) bileşiklerinde $2900-2100\text{ cm}^{-1}$ aralığında geniş bandaki maksimum pikler kuvvetli $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ hidrojen bağlarıyla ilişkili $\nu(\text{O}-\text{H})$ titreşimleri olarak işaretlenmişlerdir (Şekil 4.36-4.40). Bu tip kuvvetli $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ hidrojen bağları literatürde skuarik asitin amin içeren komplekslerinde de gözlenmiştir [50, 70-84]. $1700-400\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki geniş banttaki OHO titreşimleri C-C, C-N gerilme ve bükülme, C-H, O-H, C-O, halka ve iskelet titreşimleri ile üst üste gelmektedir.

Şekil 4.36-4.40'daki grafikleri incelediğimizde 1800-600 cm^{-1} geniş banttaki maksimumlar kuvvetli N—H \cdots O hidrojen bağlarıyla ilişkili N-H gerilme ve bükülme titreşimleri olarak işaretlenmiştir [50, 70-84].

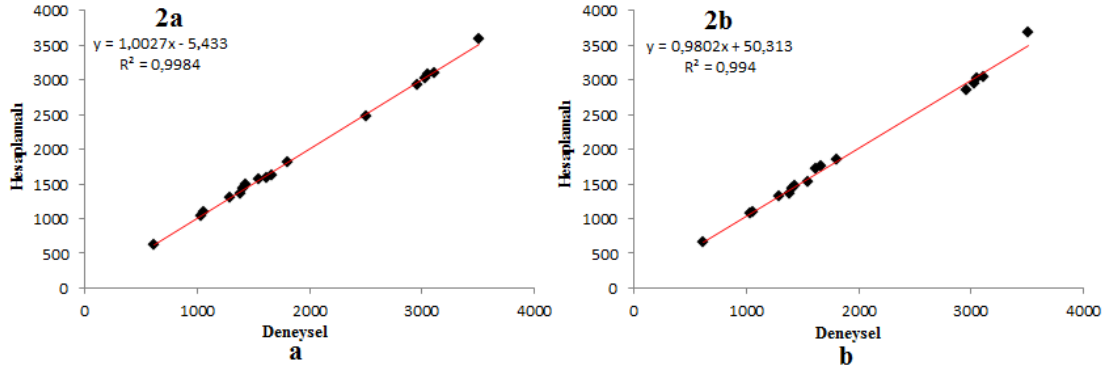
(6) molekülünde 2-etil-4-metil imidazolun belirleyici pikleri $\nu(\text{CH})_{\text{halka}}$, $\nu(\text{C6H}_3)$, $\nu(\text{C6H}_3)+\nu(\text{CH}_2)$, $\nu(\text{C6H}_3)$ ve $\nu(\text{C6H}_3)+\nu(\text{CH}_2)$ sırasıyla 3183 cm^{-1} , 3135 cm^{-1} , 3071 cm^{-1} , 3046 cm^{-1} , 2972 cm^{-1} ve 2937 cm^{-1} olarak işaretlenmiştir (Şekil 4.41, Çizelge 4.35). (6a) yönteminde bu pikler sırasıyla 3511 cm^{-1} , 3142 cm^{-1} 3022 cm^{-1} , 3012 cm^{-1} , 2997 cm^{-1} , 2975 cm^{-1} , 2975 cm^{-1} ve 2964 cm^{-1} dir. (6b) yönteminde ise bu pikler sırasıyla 3094 cm^{-1} , 2941 cm^{-1} , 2938 cm^{-1} , 2932 cm^{-1} , 2091 cm^{-1} ve 2911 cm^{-1} dir (Çizelge 4.31). Skuarat halkasına ait belirleyici karbonil grubuna ait olan şiddetli pik $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1794 cm^{-1} de (6a) ve (6b) yöntemleriyle sırasıyla 1778 ve 1853 cm^{-1} olarak işaretlenmiştir. C1-O1 ve C3-O3 'yarı karbonil' grupların simetrik ve asimetrik titreşim pikleri sırasıyla 1727 cm^{-1} ve 1648 cm^{-1} , (6a) yöntemiyle sırasıyla 1749 ve 1635 cm^{-1} , (6b) yöntemiyle sırasıyla 1787 ve 1653 cm^{-1} olarak işaretlenmiştir. Skuarat halkasına ait pikler literatürle uyum halindedir [28-34].

(7) molekülünde skuarat halkasına ait belirleyici karbonil grubuna ait olan şiddetli pik $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1788 cm^{-1} de (7a) ve (7b) yöntemleriyle sırasıyla 1782 ve 1852 cm^{-1} olarak işaretlenmiştir (Çizelge 4.36, Şekil 4.42). C1-O1 ve C3-O3 'yarı karbonil' grupların simetrik ve asimetrik titreşim pikleri sırasıyla 1744 cm^{-1} ve 1693 cm^{-1} , (7a) yöntemiyle sırasıyla 1747 ve 1639 cm^{-1} , (7b) yöntemiyle sırasıyla 1780 ve 1663 cm^{-1} olarak işaretlenmiştir. Moleküldeki bu pikler literatür ile uyum halindedir [28-34]. Klasik hidrojen bağı etkileşmeleri olmadığından dolayı grup frekanslarında kaymalar gözlenmemiştir.

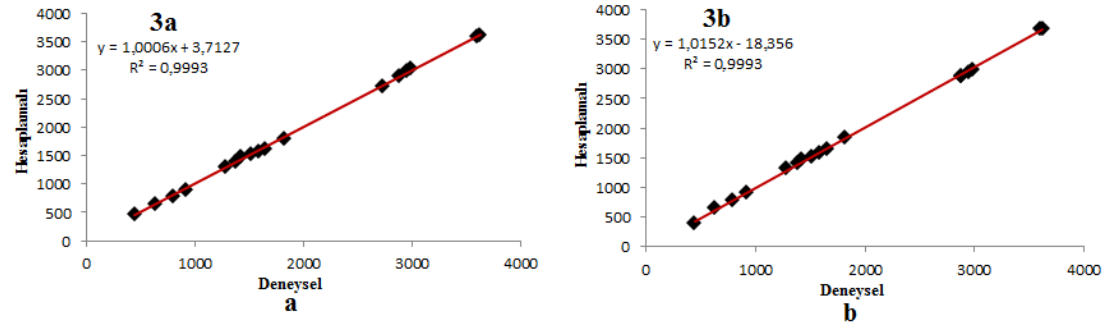
(1-5) bileşiklerinin titreşim frekansları için deneysel ve hesaplamalı yöntemler ile elde edilmiş korelasyon grafikleri Şekil 4.43, 4.44, 4.45, 4.46 ve 4.47'de verilmiştir.



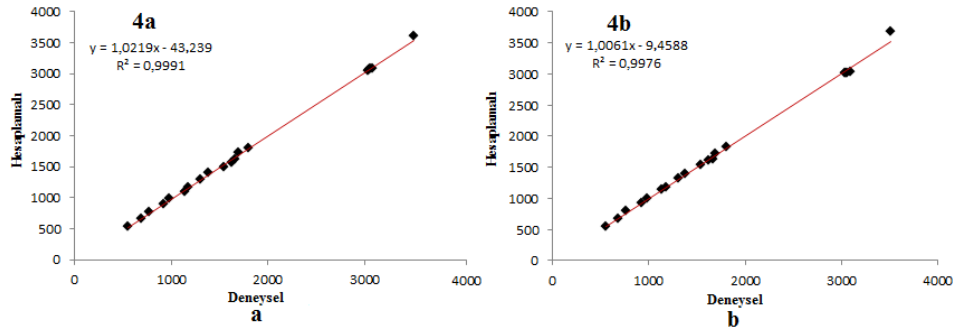
Şekil 4.43. (1) bileşiğinin titreşim frekansları için deneysel ve hesaplamalı yöntemler ile elde edilmiş korelasyon grafikleri.



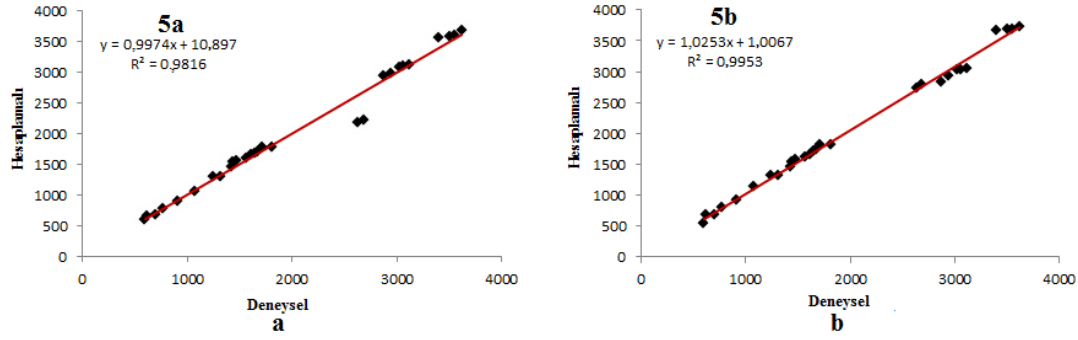
Şekil 4.44. (2) bileşiğinin titreşim frekansları için deneysel ve hesaplamalı yöntemler ile elde edilmiş korelasyon grafikleri.



Şekil 4.45. (3) bileşiğinin titreşim frekansları için deneysel ve hesaplamalı yöntemler ile elde edilmiş korelasyon grafikleri.



Şekil 4.46. (4) bileşiğinin titreşim frekansları için deneysel ve hesaplamalı yöntemler ile elde edilmiş korelasyon grafikleri.



Şekil 4.47. (5) bileşiğinin titreşim frekansları için deneysel ve hesaplamalı yöntemler ile elde edilmiş korelasyon grafikleri.

Çizelge 4.30. (1) bileşiğinin deneysel (v_{de}), hesaplamalı (v_{hes}), uyum faktörü (v_{uf}) titreşim frekansları (cm^{-1}) ve şiddetleri (km/mol).

Titreşimler	(1)				(1b)		
	v_{de}	v_{hes}	v_{uf}	şiddet	v_{hes}	v_{uf}	şiddet
$v_{as}(O-H)_{su}$	3616z	3884	3729	90,879	4209	3746	141,969
$v(O-H)_{sq}$	3511ş	3732	3583	78,051	4132	3678	144,425
$v(O-H)_{sq}$	3440z	3724	3575	100,167	4131	3677	191,006
$v(NH_3)$	3386o	3519	3378	56,367			
$v(NH_3) + v_s(O-H)_{su}$	3313o				3717	3309	1207,994
$v(NH_3) + v_s(O-H)_{su}$	3269om				3667	3273	545,332
$v(NH_3) + v_s(O-H)_{su}$	3180z				3441	3063	304,248
$v(C-H)_{pr}$	3111om	3234	3105	0,507	3417	3041	2,216
$v(C-H)_{pr} + v(NH_3)$	3044ş	3210	3042	0,757	3408	3033	696,360
$v_{as}(CH_2)$	3033ş	3162	3035	4,851	3349	2981	1,621
$v_s(CH_2)$	2951o	3102	2977	7,006	3285	2923	6,077
$v(O-H)_{su} + v(NH_3)$	2929o	3042	2920	2137,677			
$v(O-H)_{su} + v(NH_3)$	2688çz	2780	2668	1076,565			
$v(N-H)$	2544çz	2198	2110	3463,199	2708	2410	3620,744
θ_{sq}	1809o	1866	1792	79,543	2054	1828	131,776
$(v_{as}(C-C) + v_{as}(C-O))_{sq} + r(N-H) + \delta(NH_3)$	1694o	1750	1680	160,739	1924	1712	571,416
$r(N-H) + \delta(NH_3)$	1650ş	1697	1629	1337,419	1895	1687	132,540
$(v_{as}(C-C) + v_{as}(C-O))_{sq}$	1488çş	1473	1421	1260,911	1578	1419	2600,917
$\delta(CH_2) + v(\text{halka})_{pr}$	1486çş	1521	1460	43,095	1651	1469	29,630
$\alpha(CH_2) + v(\text{halka})_{pr}$	1474çş	1506	1445	6,062	1631	1451	20,270
$\omega(CH_2) + v(\text{halka})$	1406om	1459	1400	567,170	1582	1408	12,266
$v(C-C) + r(O-H)_{sq}$	1056om	1109	1064	90,053	1176	1043	91,739
$v(C-N) + v(\text{halka})$	974z	1003	962	70,045	1091	971	30,110
$v(C-N) + v(\text{halka})$	941o	998	958	60,391	1090	970	49,369
$r(CH_2) + r(O-H)_{su}$	891o	923	886	51,564	994	885	82,008

Çizelge 4.30. (devam). (1) bileşiğinin deneysel (v_{de}), hesaplamalı (v_{hes}), uyum faktörü (v_{uf}) titreşim frekansları (cm^{-1}) ve şiddetleri (km/mol).

$r(O-H)_{sq} + t_{sq}$	788o	822	789	12,825	898	799	16,391
$\gamma(\text{halka})$	713o	754	723	5,614	824	733	1,198

s:simetrik; as: asimetrik; çz: çok zayıf; z:zayıf; o:orta; çş: çok şiddetli; ş:şiddetli; om: omuz; v:gerilme; ω : dalgalanma; δ :düzlem içi açılı bükülme; γ : düzlem dışı bükülme; r:sallanma; t:kıvrıma; sq: skuarat, pr: pridin

Çizelge 4.31. (2) bileşiğinin deneysel (v_{de}), hesaplamalı (v_{hes}), uyum faktörü (v_{uf}) titreşim frekansları (cm^{-1}) ve şiddetleri (km/mol).

Titreşimler	(2)				(2b)		
	v_{de}	v_{hes}	v_{uf}	şiddet	v_{hes}	v_{uf}	şiddet
$v(O-H)_{sq}$	3511z	3747	3587	96,56	4138	3682	150,99
$v_s(C-H)_{pr}$	3114	3222	3093	7,54	3407	3032	9,68
$v_{as}(C-H)_{pr}$	3053	3212	3083	7,23	3393	3019	11,40
$v_{as}(CH_3)$	3028om	3142	3016	14,94	3303	2940	14,87
$v_s(CH_3)$	2959	3053	2931	6,40	3212	2859	4,37
$v(OI-HI)$	2511o	2571	2468	4249,22	-	-	-
$(v_s(C-C) + v_{as}(C-O))_{sq} + v(N-H)$	1809o	1885	1810	207,47	2071	1843	377,02
$(v_{as}(C-C) + v_{as}(C-O))_{sq} + v(N-H)$	-	1826	1753	367,26	2019	1797	1040,89
$(v_{as}(C-C) + v_{as}(C-O))_{sq} + v(N-H)$	1671ş	1683	1616	1076,38	1969	1752	1056,87
$v(\text{halka})_{pr} + r(N-H)$	1625ş	1654	1588	49,36	1926	1714	89,83
$(v_{as}(C-C) + v_{as}(C-O))_{sq} + v(\text{halka})_{pr} + v(N-H) + \gamma(CH_3)$	1554ş	1624	1559	114,83	1714	1525	3120,66
$(v_{as}(C-C) + v_{as}(C-O))_{sq} + r(N-H) + v(\text{halka})_{pr}$	1439ş	1556	1494	272,41	1650	1469	205,54
$r(N-H) + v v(\text{halka})_{pr} + \gamma(CH_3)$	1410ş	1496	1436	36,51	1608	1431	35,14
$\gamma(CH_3)$	-	1484	1424	9,12	1599	1423	7,25
$(v_{as}(C-C) + v_{as}(C-O))_{sq} + v(\text{halka})_{pr} + v(N-H) + \gamma(CH_3)$	1385	1413	1356	556,71	1527	1359	2385,26
$r(O-H)_{sq}$	1293	1353	1298	117,57	1490	1326	118,07
$\delta(\text{halka})_{pr} + \delta(CH_3)$	1058o	1133	1087	23,94	1226	1091	67,15
$v(C-N) + v(\text{halka})$	1041o	1077	1033	13,35	1199	1067	55,89
$\theta_{sq} + \delta(\text{halka})_{pr}$	624ş	654	628	27,08	749	666	180,46

s:simetrik; as: asimetrik; z:zayıf; o:orta; ş:şiddetli; om: omuz; v:gerilme; ω : dalgalanma; δ :düzlem içi açılı bükülme; γ : düzlem dışı bükülme; r:sallanma; θ : halka soluklanması; sq: skuarat; pr: pridin

Çizelge 4.32. (3) bileşiğinin deneysel (v_{de}), hesaplamalı (v_{hes}), uyum faktörü (v_{uf}) titreşim frekansları (cm^{-1}) ve şiddetleri (km/mol).

Titreşimler	(3a)				(3b)		
	v_{de}	v_{hes}	v_{uf}	şiddet	v_{hes}	v_{uf}	şiddet
$v(O-H)_{sq}$	3623z	3755	3605	134,60	4133	3678	115,44

Çizelge 4.32. (devam). (3) bileşiğinin deneysel (v_{de}), hesaplamalı (v_{hes}), uyum faktörü (v_{uf}) titreşim frekansları (cm^{-1}) ve şiddetleri (km/mol).

$v(O-H)_{sq}$	3596om	3745	3595	96,72	4132	3677	272,44
$v(O-H)_{sq}$	3456z	-	-	-	3524	3136	2242,73
$v_{as}(CH_2)$	2988z	3155	3029	19,74	3357	2987	3,92
$v_{as}(CH_2) + v_{as}(CH_3)$	-	3138	3012	9,22	3317	2952	0,52
$v_{as}(CH_2) + v_{as}(CH_3)$	2945z	3109	2984	13,43	3308	2944	9,99
$v_s(CH_2)$	-	3066	2943	35,86	-	-	-
$v_s(CH_2) + v_s(CH_3) + v(NH)$	-	3011	2890	38,61	3268	2908	503,45
$v_s(CH_2) + v_s(CH_3) + v(N-H)$	2875om	3007	2886	18,98	3233	2877	294,86
$v_s(CH_2) + v(N-H)$	2877z	-	-	-	3229	2873	340,47
$v(N-H) + v(O-H)_{sq}$	2729om	2834	2720	3064,55	-	-	-
$(v_s(C-C) + v_s(C-O))_{sq}$		1875	1800	89,23	2083	1853	213,45
$(v_s(C-C) + v_s(C-O))_{sq}$	1818ş	1866	1791	166,37	2071	1843	303,36
$(v_s(C-C) + v_s(C-O))_{sq}$		1806	1733	378,76	1994	1774	697,19
$(v_{as}(C-C) + v_{as}(C-O))_{sq} + r(N-H)$		1788	1716	558,00	1990	1771	566,39
$(v_{as}(C-C) + v_{as}(C-O))_{sq} + r(O-H)$	1649ş	1681	1613	556,34	1848	1644	699,00
$(v_{as}(C-C) + v_{as}(C-O))_{sq} + r(N-H)$	1587om	1638	1572	1472,55	1783	1586	1687,40
$r(N-H)$	1513çş	1586	1523	128,80	1703	1515	93,72
$r(N-H) + \alpha(CH_2)$	1424çş	1546	1484	44,97	1651	1469	45,59
$\alpha(CH_2) + \delta(CH_3)$		1496	1436	30,09	1642	1461	35,9335
$(r(O-H) + \delta(C-C-O))_{sq} + r(N-H)$	1381çş	1456	1398	547,88	1575	1401	212,72
$v(C-O) + r(O-H)_{sq}$	-	1451	1392	141,96	1550	1379	251,27
$(r(O-H) + \delta(C-C-O))_{sq}$	1286om	1354	1299	218,12	1472	1310	109,56
$r(CH_2)$	922ş	927	890	35,56	1013	902	31,87
$r(O-H)_{sq} + t(sq)$	798om	819	786	5,57	886	788	5,36
θ_{sq}	632	680	653	46,34	743	661	40,92
$\gamma(O-H)_{sq}$	445z	485	466	122,97	433	385	149,39

s:simetrik; as: asimetrik; z:zayıf; o:orta; ş:şiddetli; çş: çok şiddetli; om: omuz; v:gerilme; ω: dalgalanma; δ:düzlem içi açı bükülme; γ: düzlem dışı bükülme; r:sallanma; θ: halka soluklanması; sq: skuarat

Çizelge 4.33. (4) bileşiğinin deneysel (v_{de}), hesaplamalı (v_{hes}), uyum faktörü (v_{uf}) titreşim frekansları (cm^{-1}) ve şiddetleri (km/mol).

Titreşimler	(4)			(4a)		(4b)	
	v_{de}	v_{hes}	v_{uf}	şiddet		v_{hes}	v_{uf}
$v(O-H)_{sq}$	3511z	3751	3600	120,65		4137	3681
$v_s(C-H)_{pr}$	3088z	3218	3089	10,59		3412	3036
$v_{as}(C-H)_{pr}$	3063z	3205	3076	5,52		3394	3020

Çizelge 4.33. (devam). (4) bileşiğinin deneysel (v_{de}), hesaplamalı (v_{hes}), uyum faktörü (v_{uf}) titreşim frekansları (cm^{-1}) ve şiddetleri (km/mol).

v(C-H)	3049om	3201	3072	66,89	3391	3017	91,45
v(C-H)	3035om	3181	3053	3,33	3380	3008	11,82
v(O3-H3)	2468o	-	-	-	-	-	-
v(O-H)	-	2329	2235	5231,71			
($v_s(C-C) + v_{as}(C-O)_{sq} + v(N-H)$)	1802ş	1878	1799	77,32	2052	1826	266,50
($v_{as}(C-C) + v_{as}(C-O)_{sq} + v(N-H)$)	1696om	1800	1728	538,69	1936	1723	571,39
($v_{as}(C-C) + v_{as}(C-O)_{sq} + r(N-H)$)	1664ş	1697	1629	528,50	1902	1629	98,01
v(C-C) + r(N-H)	1625o	1631	1565	44,43	1799	1601	15,53
($v_{as}(C-C) + v_{as}(C-O)_{sq} + v(C-C)_{halka} + v(N-H) + v_{as}(C-C) + v_{as}(C-O)_{sq} + r(N-H) + v(C-C)_{halka}$)	1384ş	1456	1397	1019,24	1560	1388	2300,67
$r(O-H)_{sq} + \delta(C-H)$	1310	1351	1296	204,43	1489	1325	71,91
v(C-N) + $\delta(C-H)$	1179om	1225	1176	36,56	1325	1179	12,25
($v_{as}(C-C) + v(halka)_{pr} + \delta(N-H) + r(O-H)_{sq}$)	1140o	1136	1090	44,52	1274	1133	119,12
$\theta_{pr} + \delta(halka)$	988ş	1029	988	32,71	1112	989	16,28
$\gamma(C-H)$	927o	934	896	2,35	1045	930	1,74
t_{sq}	771çş	808	775	4,64	895	796	19,65
$\theta_{sq} + \delta(halka)$	690çş	688	660	44,70	759	675	57,46
$\gamma(C-H)$	555z	568	545	4,24	617	549	2,36

s:simetrik; as: asimetrik; z:zayıf; o:orta; ş:şiddetli; çş: çok şiddetli; om: omuz; v:gerilme; ω: dalgalanma; δ:düzlem içi aç bükülme; γ: düzlem dışı bükülme; r:sallanma; θ: halka soluklanması; sq: skuarat; pr: pridin

Çizelge 4.34. (5) bileşiğinin deneysel (v_{de}), hesaplamalı (v_{hes}), uyum faktörü (v_{uf}) titreşim frekansları (cm^{-1}) ve şiddetleri (km/mol).

Titreşimler	(5)		(5a)		(5b)		
	v_{de}	v_{hes}	v_{uf}	şiddet	v_{hes}	v_{uf}	şiddet
v(O10-H10A)	3618om	3846	3691	54,107	4190	3729	91,638
v(O-H) _{sq}	3550om	3757	3607	65,936	4147	3691	137,681
v(O-H) _{sq}	3505om	3744	3594	88,714	4138	3682	170,196
v(O9-H9A)	3395çş	3709	3560	422,308	4123	3669	328,059
v(C-H) _{pr}	3122çz	3254	3124	3,256	3434	3056	3,218
v(C-H) _{pr}	3060z	3237	3107	3,904	3415	3039	6,614
v(C-H) _{pr}	3028om	3256	3089	10,510	3408	3032	2,684
$v_{as}(CH_2)$	2943çz	3113	2988	2,914	3290	2928	1,806
$v_{as}(CH_2)$	2877z	3061	2938	48,052	3178	2828	59,786
v(N-H)	2683o	2326	2233	3873,604	3129	2784	2066,573
v(N-H)	2635o	2271	2180	1844,787	3062	2725	1949,966

Çizelge 4.34. (devam). (5) bileşiğinin deneysel (v_{de}), hesaplamalı (v_{hes}), uyum faktörü (v_{uf}) titreşim frekansları (cm^{-1}) ve şiddetleri (km/mol).

$(v_s(C-C)+v_s(C-O))_{sq}$	1815o	1858	1783	56,670	2050	1824	207,259
$(v_s(C-C)+v_s(C-O))_{sq}$	1714om	1855	1780	114,463	2042	1817	212,584
$(v_{as}(C-C)+v_{as}(C-O))_{sq} + r(N-H)$	1673ş	1773	1702	574,811	1954	1739	649,154
$(v_{as}(C-C)+v_{as}(C-O))_{sq} + r(N-H)$	1649çş	1749	1679	254,399	1920	1708	423,003
$r(N-H)$	1616ş	1743	1673	85,796	1870	1664	120,245
$\delta(CH_2)+v(halka)_{pr}$	1568ş	1667	1600	109,161	1819	1619	53,915
$(v_{as}(C-C)+v_{as}(C-O))_{sq} + r(N-H)$	1475çş	1635	1569	2459,978	1763	1569	2861,178
$(v_{as}(C-C)+v_{as}(C-O))_{sq} + r(N-H)$	1443çş	1613	1548	1019,809	1738	1546	1584,359
$r(N-H) + \alpha(CH_2) + v(halka)_{pr}$	-	1599	1535	48,793	1729	1538	125,037
$r(N-H) + \alpha(CH_2) + v(halka)_{pr}$	1428ş	1520	1459	19,545	1643	1462	38,865
$\delta(CH_2)+v(halka)_{pr} + v(O-H)$		1464	1405	166,408	1593	1417	14,304
$v(C-C) + r(O-H)_{sq}$	1318om	1361	1306	99,490	1491	1326	136,491
$v(C-C) + r(O-H)_{sq}$	1248çş	1353	1298	285,456	1485	1321	203,791
$r(CH_2) + r(O-H)_{sq}$	1074om	1114	1069	36,056	1277	1136	43,590
$\gamma(halka)$	917o	940	902	13,714	1025	912	16,776
$r(O-H)_{sq} + t(sq)$	777ş	820	787	7,760	897	798	12,566
$\omega(halka)_{pr}$	704z	719	690	3,312	775	689	7,975
θ_{sq}	623o	694	666	50,076	764	679	10,288
$\omega(halka)_{sq}$	602om	626	600	3,226	600	534	14,340

s:simetrik; as: asimetrik; çz: çok zayıf; z:zayıf; o:orta; ş:şiddetli; çş: çok şiddetli; om: omuz; v:gerilme; ω : dalgalanma; δ :düzlem içi açı bükülme; γ : düzlem dışı bükülme; r:sallanma; θ : halka soluklanması; sq: skuarat; pr: pridin

Çizelge 4.35. (6) bileşiğinin deneysel (v_{de}), hesaplamalı (v_{hes}), uyum faktörü (v_{uf}) titreşim frekansları (cm^{-1}) ve şiddetleri (km/mol).

Titreşimler	(6)		(6a)		(6b)		
	v_{de}	v_{hes}	v_{uf}	şiddet	v_{hes}	v_{uf}	şiddet
$v(N1-H1)$	3448z	3659	3513	133,5977	3898	3416	154,0203
$v(C-H)_{halka}$	3135z	3273	3143	36,5191	3468	3088	27,5199
$v_{as}(CH_3)$	3071çz	3148	3022	2,6792	3295	2933	6,7088
$v_{as}(CH_3) + v_{as}(CH_2)$	3044z	3139	3013	15,2307	3292	2930	6,8938
$v_{as}(CH_3) + v_s(CH_2)$	2936z	3048	2926	22,6797	3212	2858	34,7701
$v_s(CH_3) + v_s(CH_2)$	2869z	3036	2915	58,4504	3192	2841	25,8629
$v(C=O_2)$	1795s	1853	1779	686,2951	2077	1848	720,5555
$v_s(C=O)_{sq} + v(C=O)$	1728ş	1822	1749	19,3512	2003	1783	30,5828
$v_s(C=O)_{sq} + v(C=C) + \delta(N1-H1) + \delta(C-H)$	1650om	1704	1635	846,7417	1852	1648	833,6421

Çizelge 4.35. (devam). (6) bileşiğinin deneysel (v_{de}), hesaplamalı (v_{hes}), uyum faktörü (v_{uf}) titreşim frekansları (cm^{-1}) ve şiddetleri (km/mol).

$v_s(C=O)_{sq} + v(C=C) + \delta(N1-H1) + \delta(C-H)$	1595çş	1674	1607	224,1251	1838	1635	762,8246
$v(C=C) + v(C-N) + \delta(C-H)$	1537o	1546	1484	22,1124	1723	1533	50,1972
$\alpha(CH_2) + \gamma(CH_3)$	1442o	1508	1447	11,6678	1633	1453	24,8340
$v(C-N) + \delta(CH_3)$	1387o	1436	1378	13,4666	1572	1399	39,1057
$\gamma(C-H)$	826z	859	824	32,4404	950	845	32,8669
ω	650z	650	624	11,7799	703	625	16,6795

s:simetrik; as: asimetrik; çz: çok zayıf; z:zayıf; o:orta; ş:şiddetli; çş: çok şiddetli; om: omuz; v:gerilme; ω : dalgalanma; δ :düzlem içi açı bükülme; γ : düzlem dışı bükülme; α : Makaslama sq: skuarat

Çizelge 4.36. (7) bileşiğinin deneysel (v_{de}), hesaplamalı (v_{hes}), uyum faktörü (v_{uf}) titreşim frekansları (cm^{-1}) ve şiddetleri (km/mol).

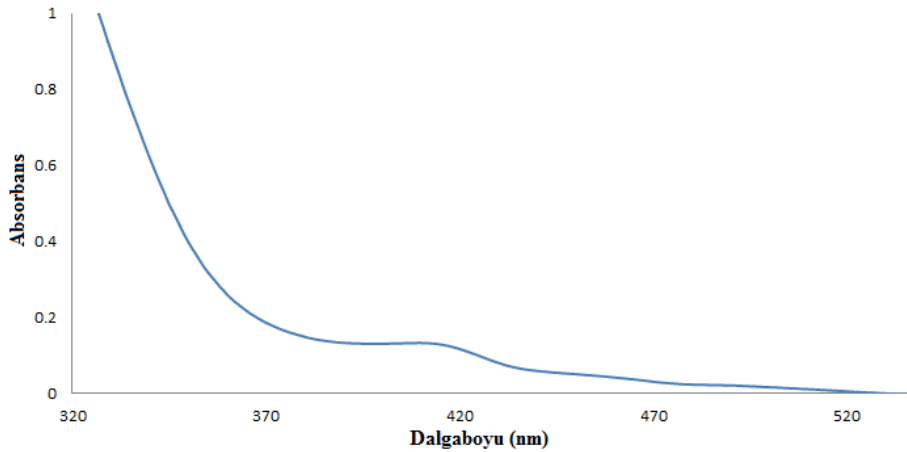
Titreşimler	(7)				(7b)		
	v_{de}	v_{hes}	v_{uf}	şiddet	v_{hes}	v_{uf}	şiddet
$v_s(C-H)_{halka}$	3113z	3228	3099	1,7768	3402	3027	2,916
$v_s(C-H)_{halka}$	3101om	3218	3089	4,969	3394	3020	8,283
$v_{as}(C-H)_{halka}$	3072çz	3201	3072	8,567	3379	3007	15,225
$v_{as}(CH_3) + v_{as}(CH_2)$	2996çz	3121	2996	31,124	3281	2920	38,003
$v_{as}(CH_3) + v_s(CH_2)$	2985çz	3107	2983	21,130	3246	2888	44,342
$v_s(CH_3)$	2906çz	3040	2918	13,290	3177	2826	16,984
$v(C2=O2)$	1788ş	1858	1783	639,019	2076	1847	883,777
$v_s(C=O)_{sq} + v(C=O)$	1747om	1820	1748	453,596	1996	1776	187,937
$v_s(C=O)_{sq} + v(C=O)$	1725ş	1771	1699	388,647	1978	1760	607,354
$v_{as}(C=O)_{sq}$	1616çş	1709	1641	807,817	1864	1659	1370,237
$v(C=C) + v(C-N) + \delta(C-H)$	1554om	1668	1600	144,425	1831	1630	4,416
$v(C=C) + \delta(C-N) + \delta(C-H)$	1494z	1564	1501	10,439	1739	1548	29,337
$\alpha(CH_2) + \gamma(CH_3)$	1424om	1499	1438	9,734	1645	1417	8,032
$\delta(C-H) + \delta(CH_2)$	1299o	1352	1298	15,254	1466	1304	159,299
$v(C-C)$	988o	1028	986	87,449	1115	992	92,513
$\omega(halka)_{pr}$	869z	897	861	32,348	997	886	30,415
ω	776o	785	753	22,924	884	788	20,395

s:simetrik; as: asimetrik; çz: çok zayıf; z: zayıf; o: orta; ş: şiddetli; çş: çok şiddetli; om: omuz; v: gerilme; ω : dalgalanma; δ :düzlem içi açı bükülme; γ : düzlem dışı bükülme; α : makaslama sq: skuarat

4.4 UV-Vis Çalışmaları

Bileşiklerin elektronik soğurma enerjileri, osilatör şiddeti ve ilk 10 izinli spin geçişi için gaz fazında optimize edilen yapı üzerinden TD-DFT ve TD-HF kullanılarak hesaplandı.

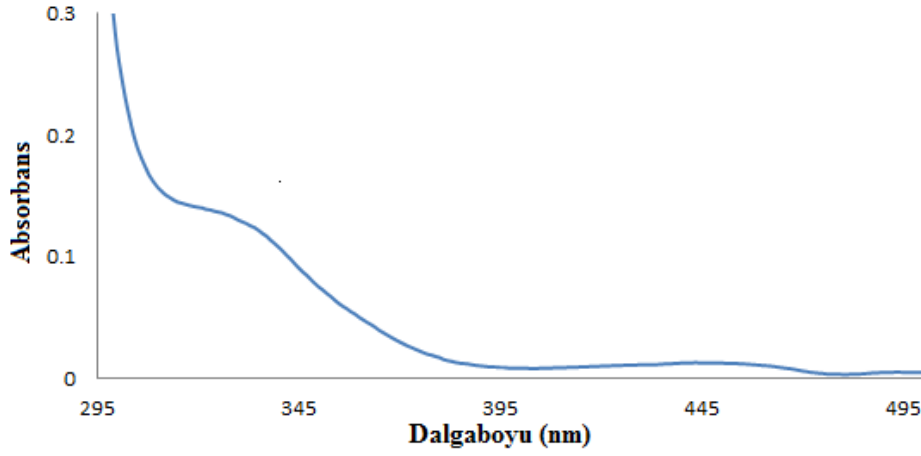
(1) bileşiğine ait deneysel elektronik soğurma spektrumu saf su çözeltisi kullanarak 800-200 nm aralığında kaydedilmiştir. Bu bileşiğe ait UV-Vis spektrumları Şekil 4.48’de verilmiştir. (1) bileşiğinin görünür bölgede 421 ve 489 nm dalga boylarında olmak üzere iki zayıf pik gözlenmiştir. TD-HF yöntemi için elde edilen soğurma dalgaboyları 250 nm dalgaboyunun altında elde edilmiştir. Bu sonuçlar gösteriyor ki TD-HF yöntemi ile elde edilen elektronik soğurma spektrumu, deneysel verilerden çok büyük miktarda sapma gösterdiğinden kullanılması uygun değildir. TD-DFT yöntemi için elde edilen soğurma bantları 573-369 nm de aralığında elde edilmiştir ve 421 ve 497 nm dalgaboyları deneysel değerlerle uyumlu olduğu aşikârdır. Bu pikler $n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4.48. (1) bileşiğinin 320-550 nm aralığındaki UV-Vis grafiği.

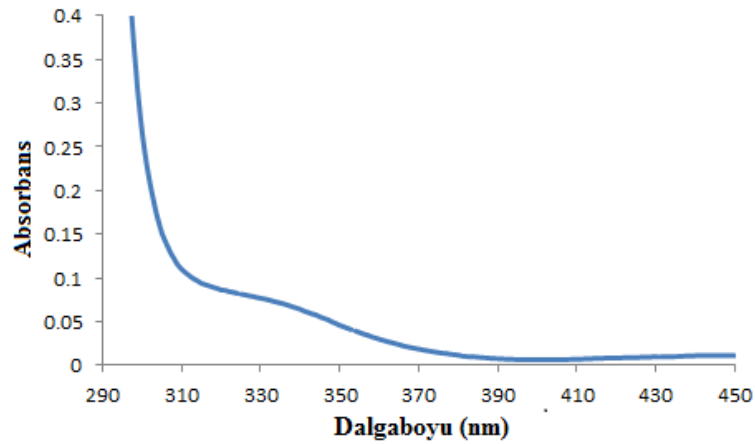
(2) bileşiğine ait deneysel elektronik soğurma spektrumu metanol çözeltisi kullanarak 800-200 nm aralığında kaydedilmiştir. Bu bileşiğe ait UV-Vis spektrumları Şekil 4.49’da verilmiştir. (2) bileşiğinin görünür bölgede 335 nm dalga boyunda karbonil grubuna ait zayıf pik gözlenmiştir [22, 23]. TD-HF yöntemi için elde edilen soğurma dalgaboyları 265 nm dalgaboyunun altında elde edilmiştir. Bu sonuçlar gösteriyor ki TD-HF yöntemi ile elde edilen elektronik soğurma spektrumu, deneysel verilerden çok büyük miktarda sapma gösterdiğinden kullanılması uygun değildir. TD-DFT yöntemi için elde edilen soğurma bantı 332 nm de elde edilmiştir

ve bu geçiş deneysel değerle uyumlu olduğu aşıkârdır. Bu pik $n \rightarrow \pi^*$ geçişi olarak tespit edilmiştir.



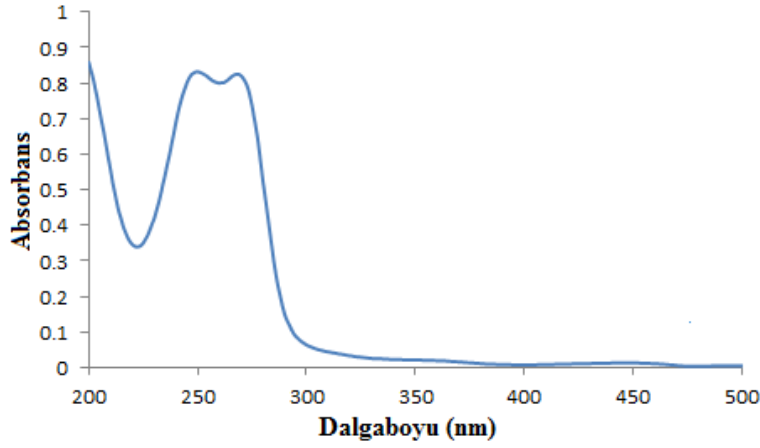
şekil 4.49. (2) bileşiğinin 295-495 nm aralığındaki UV-Vis grafiği.

(3) bileşiğine ait deneysel elektronik soğurma spektrumu saf su çözeltisi kullanarak 800-200 nm aralığında kaydedilmiştir. Bu bileşiğe ait UV-Vis spektrumları şekil 4.50'de verilmiştir. (3) bileşiğinin görüner bölgede 338 nm dalga boyunda karbonil grubuna ait zayıf pik gözlenmiştir [22, 23]. TD-HF yöntemi için elde edilen soğurma dalgaboyları 253 nm dalgaboyunun altında elde edilmiştir. Bu sonuçlar gösteriyor ki TD-HF yöntemi ile elde edilen elektronik soğurma spektrumu, deneysel verilerden çok büyük miktarda sapma gösterdiğinden kullanılması uygun değildir. TD-DFT yöntemi için elde edilen soğurma bantı 333 nm de elde edilmiştir ve bu geçiş deneysel değerle uyumlu olduğu aşıkârdır. Bu pikler $n \rightarrow \pi^*$ geçişi olarak tespit edilmiştir.



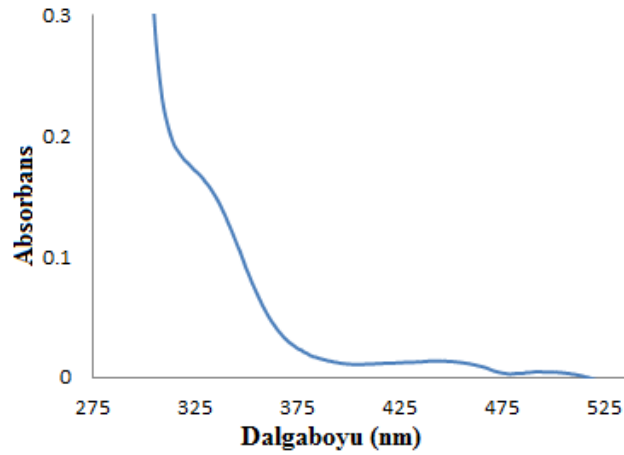
şekil 4.50. (3) bileşiğinin 295-495 nm aralığındaki UV-Vis grafiği.

(4) bileşiğine ait deneysel elektronik soğurma spektrumu saf su çözeltisi kullanarak 800-200 nm aralığında kaydedilmiştir. Bu bileşiğe ait UV-Vis spektrumları Şekil 4.51’de verilmiştir. (4) bileşiğinin görünür bölgede 272 nm dalga boyunda geniş ve şiddetli, 362 nm dalga boylarında çok zayıf olmak üzere iki soğurma bandı gözlenmiştir [22, 23, 37]. TD-HF yöntemi için elde edilen soğurma dalgaboyları 253 nm dalgaboyunun altında elde edilmiştir. Bu sonuçlar gösteriyor ki TD-HF yöntemi ile elde edilen elektronik soğurma spektrumu, deneysel verilerden çok büyük miktarda sapma gösterdiğinden kullanılması uygun değildir. TD-DFT yöntemi için elde edilen soğurma bantı 333 nm de elde edilmiştir ve bu geçiş deneysel değerle uyumlu olduğu aşikârdır. Bu pikler $n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi olarak tespit edilmiştir.



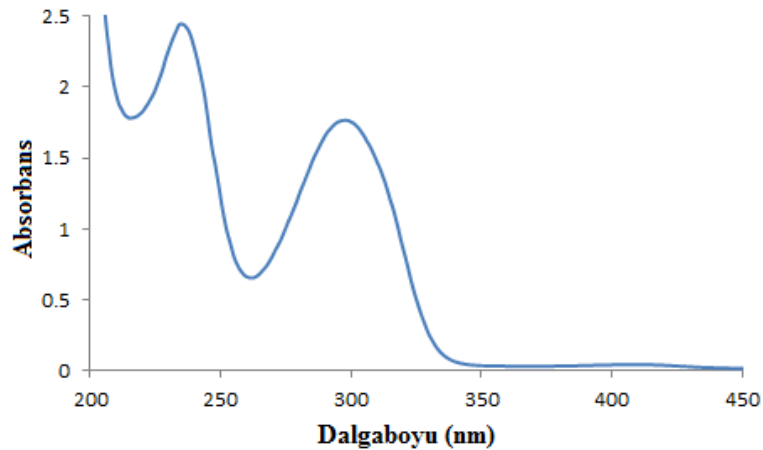
Şekil 4.51. (4) bileşiğinin 295-495 nm aralığındaki UV-Vis grafiği.

(5) bileşiğine ait deneysel elektronik soğurma spektrumu saf su çözeltisi kullanarak 800-200 nm aralığında kaydedilmiştir. Bu bileşiğe ait UV-Vis spektrumları Şekil 4.52’de verilmiştir. (5) bileşiğinin görünür bölgede 327 ve 447 nm zayıf olmak üzere iki soğurma bandı gözlenmiştir [22, 23, 37]. TD-HF yöntemi için elde edilen soğurma dalgaboyları 264 nm dalgaboyunun altında elde edilmiştir. Bu sonuçlar gösteriyor ki TD-HF yöntemi ile elde edilen elektronik soğurma spektrumu, deneysel verilerden çok büyük miktarda sapma gösterdiğinden kullanılması uygun değildir. TD-DFT yöntemi için elde edilen soğurma bantları 460-353 nm de aralığında elde edilmiştir ve 353 ve 446 nm dalgaboyları deneysel değerlerle uyumlu olduğu aşikârdır. Bu pikler $n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4.52. (5) bileşiğinin 275-535 nm aralığındaki UV-Vis grafiği.

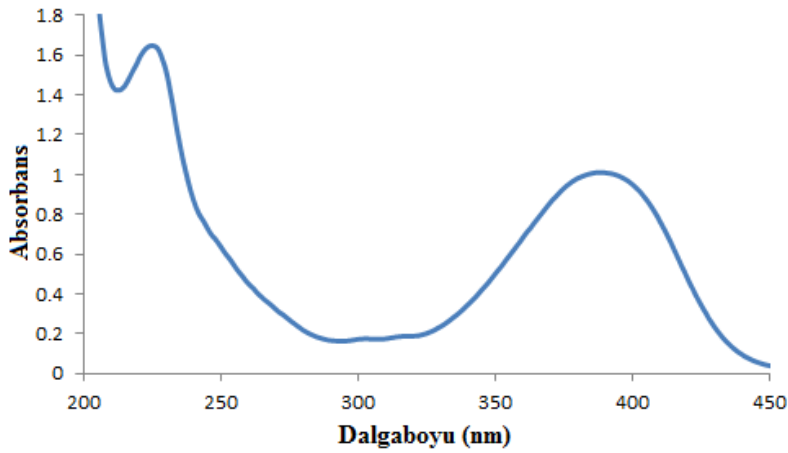
(6) molekülüne ait deneysel elektronik soğurma spektrumu metanol çözeltisi kullanarak 800-200 nm aralığında kaydedilmiştir. Bu bileşiğe ait UV-Vis spektrumları Şekil 4.53’de verilmiştir. (6) molekülünün görünür bölgede 327 ve 447 nm çok şiddetli iki soğurma bandı gözlenmiştir [28-33]. TD-HF yöntemi için elde edilen soğurma dalgalı boyları 183-244 nm de elde edilmiştir. Bu sonuçlar gösteriyor ki TD-HF yöntemi ile elde edilen elektronik soğurma spektrumu, deneysel verilerden büyük miktarda sapma gösterdiğinden kullanılması uygun değildir. TD-DFT yöntemi için elde edilen soğurma bantları 266-333 nm de elde edilmiştir. Bu değerlerin deneysel değerlerle uyumludur. Bu pikler $n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4.53. (6) bileşiğinin 200-450 nm aralığındaki UV-Vis grafiği.

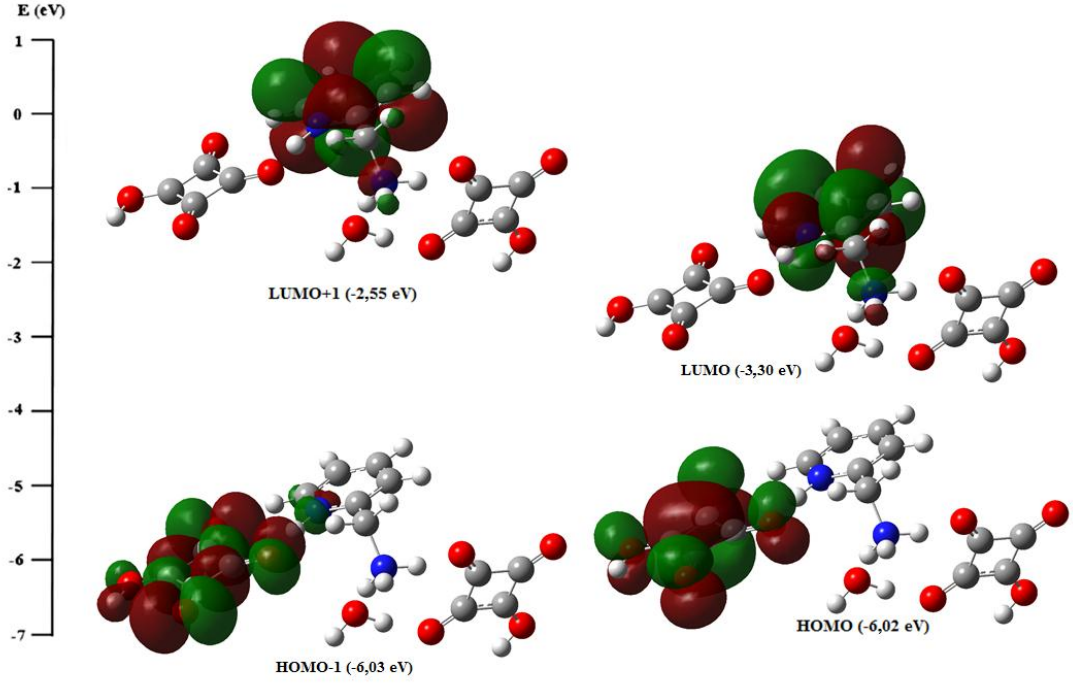
(7) molekülüne ait deneysel elektronik soğurma spektrumu saf su çözeltisi kullanarak 800-200 nm aralığında kaydedilmiştir. Bu bileşiğe ait UV-Vis spektrumları Şekil 4.54’de verilmiştir. (7) molekülünün görünür bölgede 227 ve 393

nm’de çok şiddetli iki soğurma bandı gözlenmiştir [28-33]. TD-HF yöntemi için elde edilen soğurma dalgaboyları 340 nm dalgaboyunun altında elde edilmiştir. Bu sonuçlar gösteriyor ki TD-HF yöntemi ile elde edilen elektronik soğurma spektrumu, deneysel verilerden büyük miktarda sapma gösterdiğinden kullanılması uygun değildir. TD-DFT yöntemi için elde edilen soğurma bantları 260-986 nm de elde edilmiştir. Bu değerlerin deneysel değerlerle uyumludur. Bu pikler $n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi olarak tespit edilmiştir.

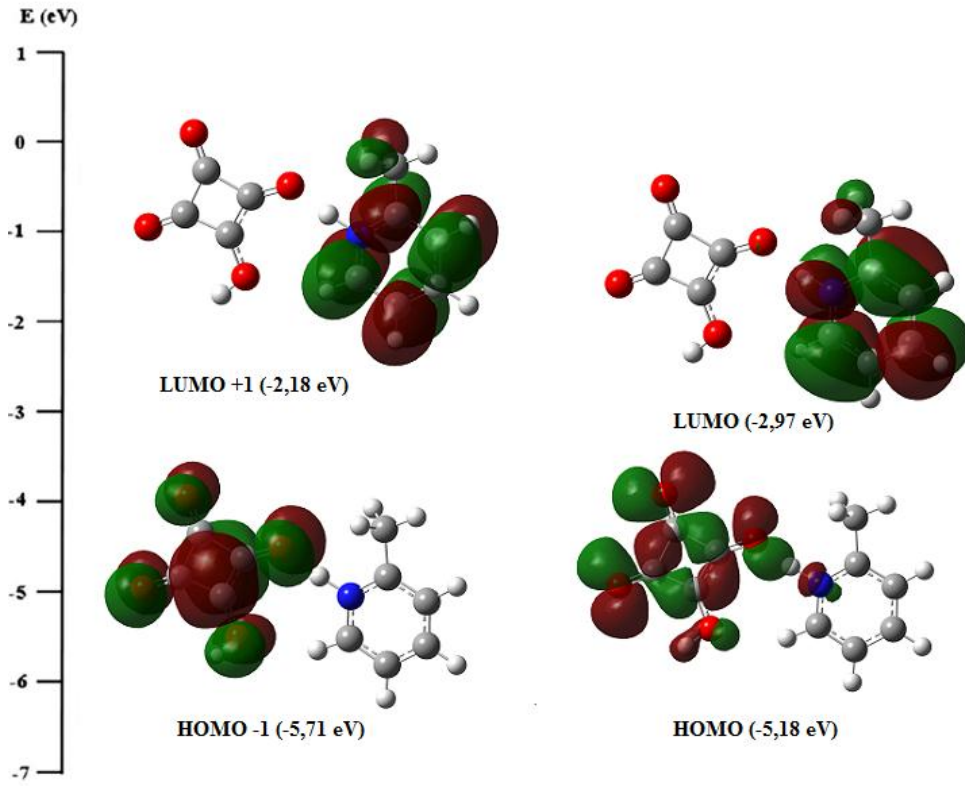


Şekil 4.54. (7) bileşiğinin 200-450 nm aralığındaki UV-Vis grafiği.

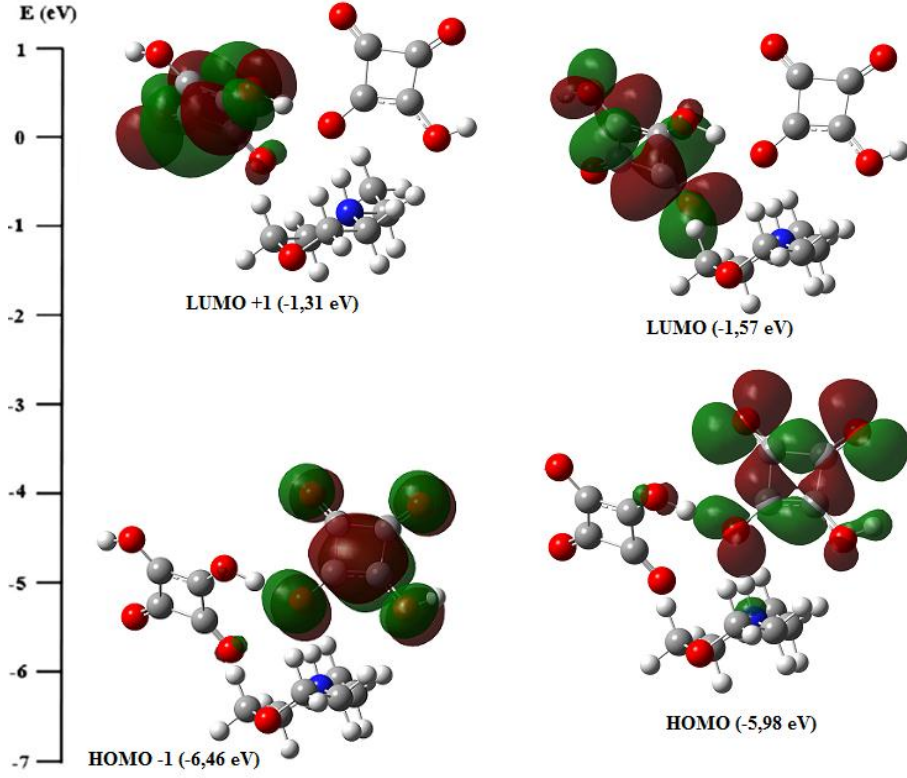
Moleküler orbitaller, elektriksel ve optiksel özelliklerde önemli rol oynadıkları gibi kimyasal reaksiyonlarda ve UV-Vis spektroskopisinde de önemli rol alırlar [161]. Şekil 4.55, 4.56, 4.57, 4.58, 4.59, 4.60 ve 4.61 de moleküllerin HOMO, HOMO-1, LUMO ve LUMO+1 değerleri için DFT/B3LYP yöntemi kullanılarak optimize edilmiş yapıdan elde edilen enerji seviyeleri ve moleküler yörünge yüzeyleri göstermiştir. Moleküler orbitallerin büyük bir kısmı p atomik orbitallerinden oluşur. Böylece elektronik geçişler HOMO-1 den LUMO ya ve HOMO dan LUMO ya olarak $n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$ şeklinde ortaya çıkmıştır. (1-7) molekülleri için HOMO ve LUMO arasındaki enerji farkları sırasıyla 2,72, 2,21, 4,41, 2,54, 3,22, 3,40 ve 2,08 eV olarak bulunmuştur. Bu değerde molekülün yapısının kararlı olduğunu gösterir.



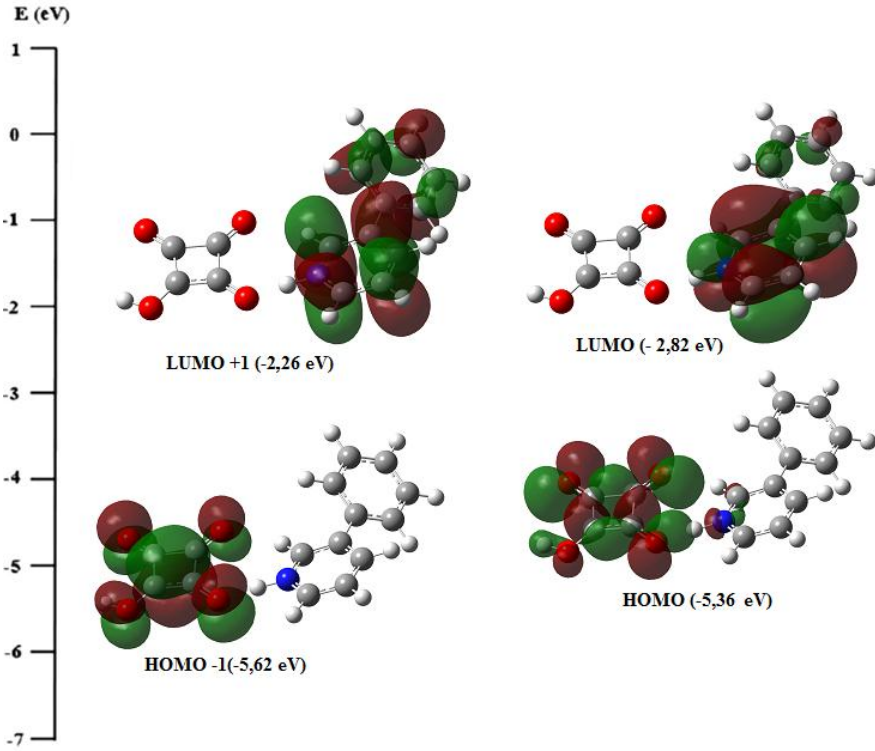
Şekil 4.55. Molekülün (1) HOMO, HOMO-1, LUMO ve LUMO+1 değerleri için DFT/B3LYP yöntemi kullanılarak elde edilen enerji seviyeleri ve moleküler yörünge yüzeyleri.



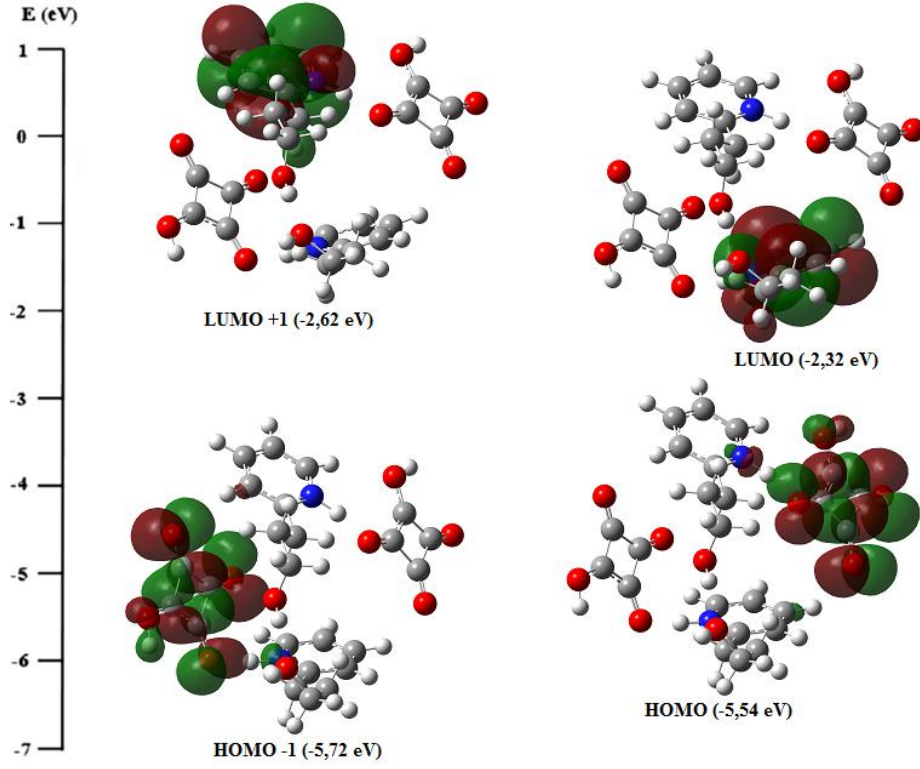
Şekil 4.56. Molekülün (2) HOMO, HOMO-1, LUMO ve LUMO+1 değerleri için DFT/B3LYP yöntemi kullanılarak elde edilen enerji seviyeleri ve moleküler yörünge yüzeyleri.



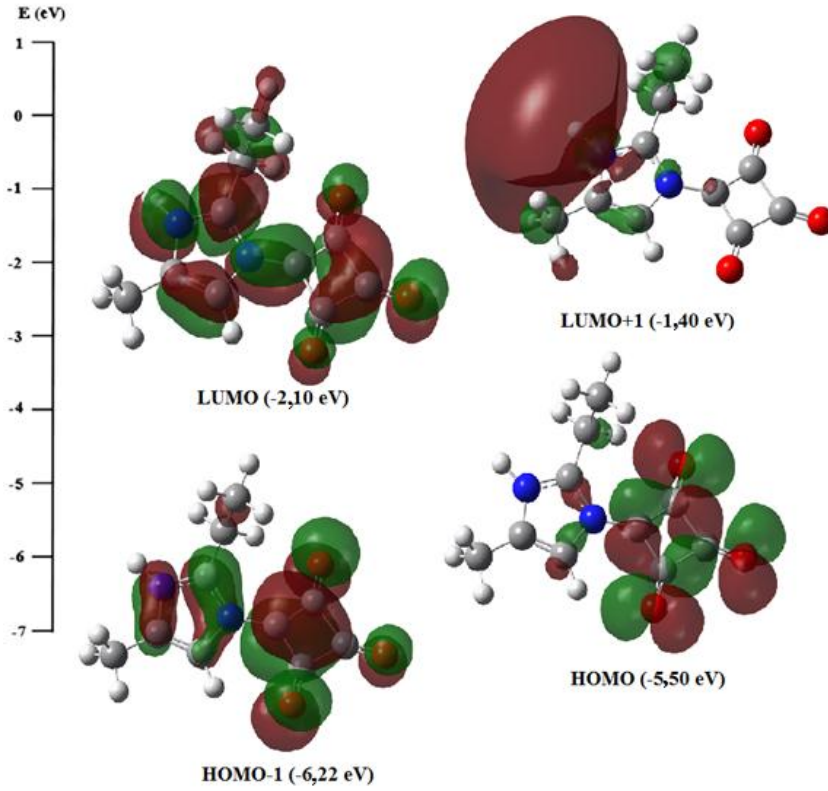
Şekil 4.57. Molekülün (3) HOMO, HOMO-1, LUMO ve LUMO+1 değerleri için DFT/B3LYP yöntemi kullanılarak elde edilen enerji seviyeleri ve moleküler yörünge yüzeyleri.



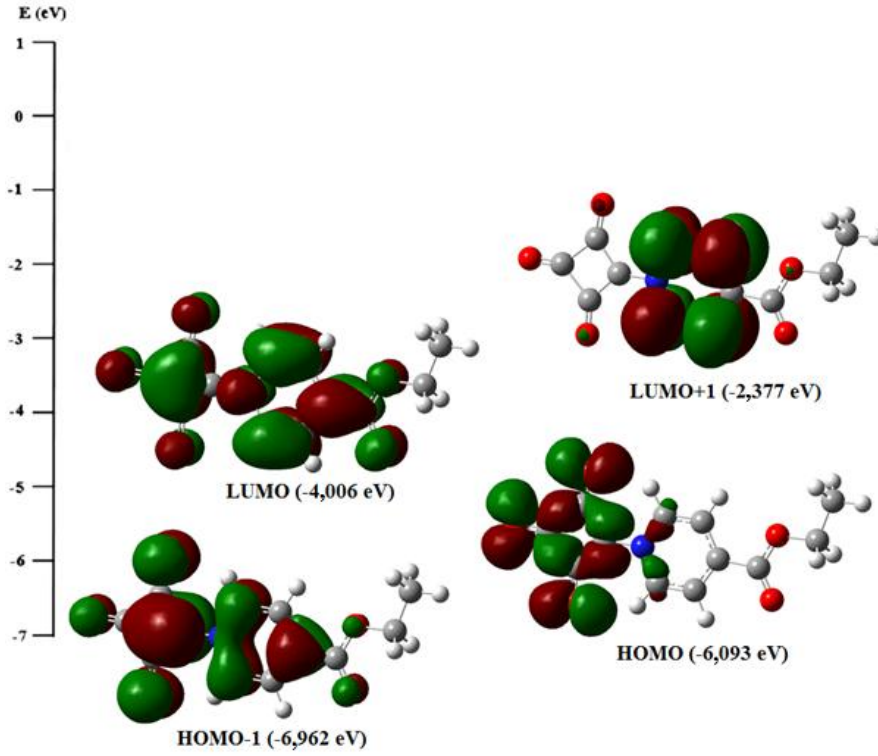
Şekil 4.58. Molekülün (4) HOMO, HOMO-1, LUMO ve LUMO+1 değerleri için DFT/B3LYP yöntemi kullanılarak elde edilen enerji seviyeleri ve moleküler yörünge yüzeyleri.



Şekil 4.59. Molekülün (5) HOMO, HOMO-1, LUMO ve LUMO+1 değerleri için DFT/B3LYP yöntemi kullanılarak elde edilen enerji seviyeleri ve moleküler yörünge yüzeyleri.



Şekil 4.60. Molekülün (6) HOMO, HOMO-1, LUMO ve LUMO+1 değerleri için DFT/B3LYP yöntemi kullanılarak elde edilen enerji seviyeleri ve moleküler yörünge yüzeyleri.

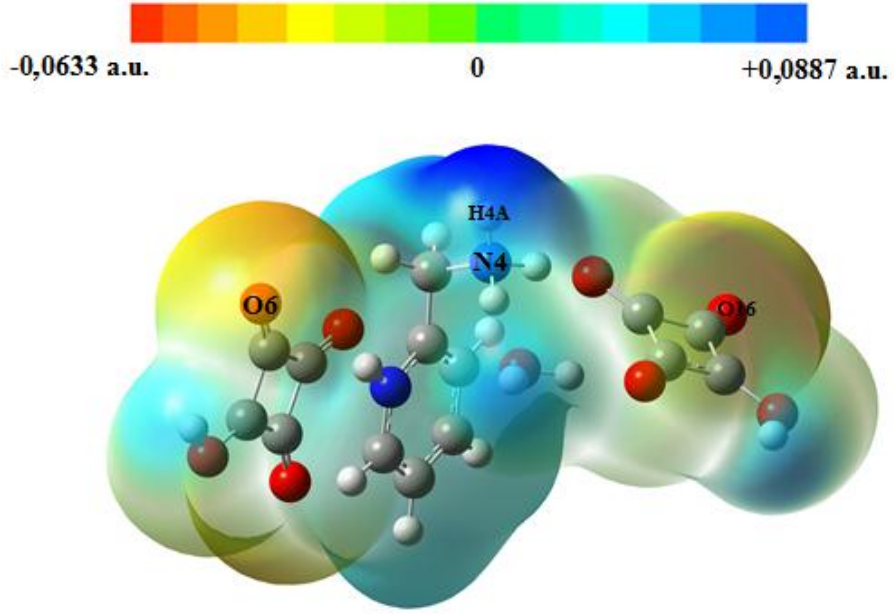


Şekil 4.61. Molekülün (7) HOMO, HOMO-1, LUMO ve LUMO+1 değerleri için DFT/B3LYP yöntemi kullanılarak elde edilen enerji seviyeleri ve moleküler yörünge yüzeyleri.

4.5 Moleküler Elektrostatik Potansiyel

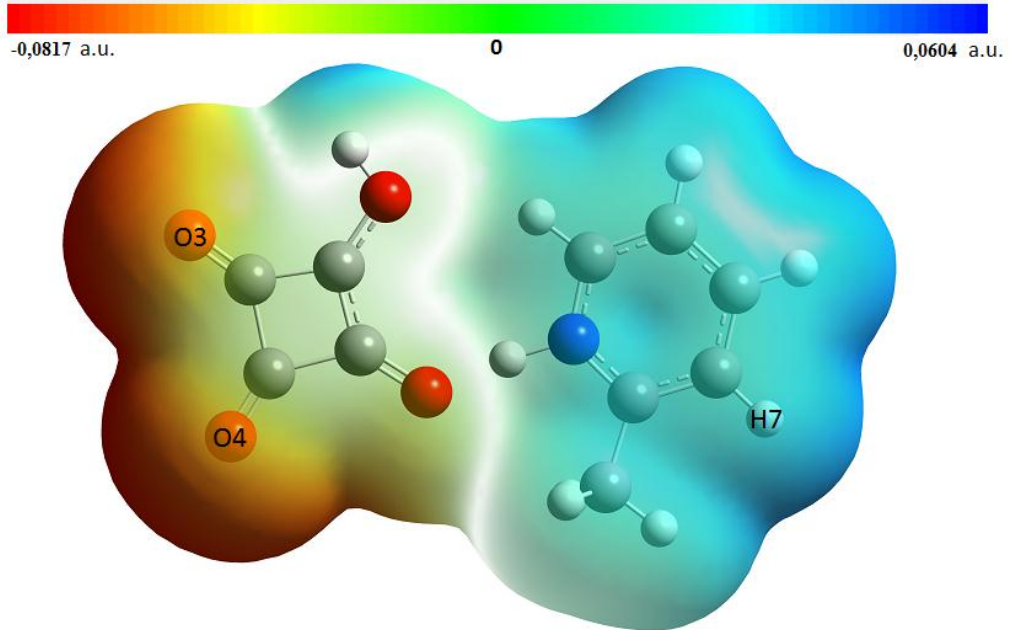
Elektronik yoğunlukla ilgili olan moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) molekülün elektrofil ve nükleofil bölümlerini belirlemede olduğu kadar molekülün yaptığı hidrojen bağı etkileşimlerini belirlemede de çok kullanışlıdır [162-163]. Elektrostatik potansiyel enerji $V(r)$ önemli bir fiziksel özellik olması nedeniyle deneysel olarak kırınım veya hesaplamalı yöntemlerle belirlenebilir [164]. MEP B3LYP/6-31++G(d,p) seviyesinde hesaplanarak, molekül için en olası elektrofil ve nükleofil arasındaki etkileşim Şekil 4.62, 4.63, 4.64, 4.65, 4.66, 4.67 ve 4.68'de gösterilmiştir.

Şekil 4.62'de (**1a**) molekülünün elektrofil özelliği (negatif bölgeler) turuncu ve nükleofil (pozitif bölgeler) mavi renk olarak gösterilmiştir. Molekülün skuarata ait oksijenleri negatif bölgeler olup elektrofil özellik gösterdiği yerlerdir. $V(r)$ 'nin en negatif olan bölgesi O6 ve O16 atomları etrafında -0,0633 a.u. olarak bu oksijenler için elde edilmiştir. H4A atomu etrafı en pozitif bölge olarak 0,0887 a.u. değerinde nükleofil özelliği göstermektedir. Çizelge 4.3'te görüldüğü gibi molekül bu bölgeler etrafında hidrojen bağı yapmaktadır.



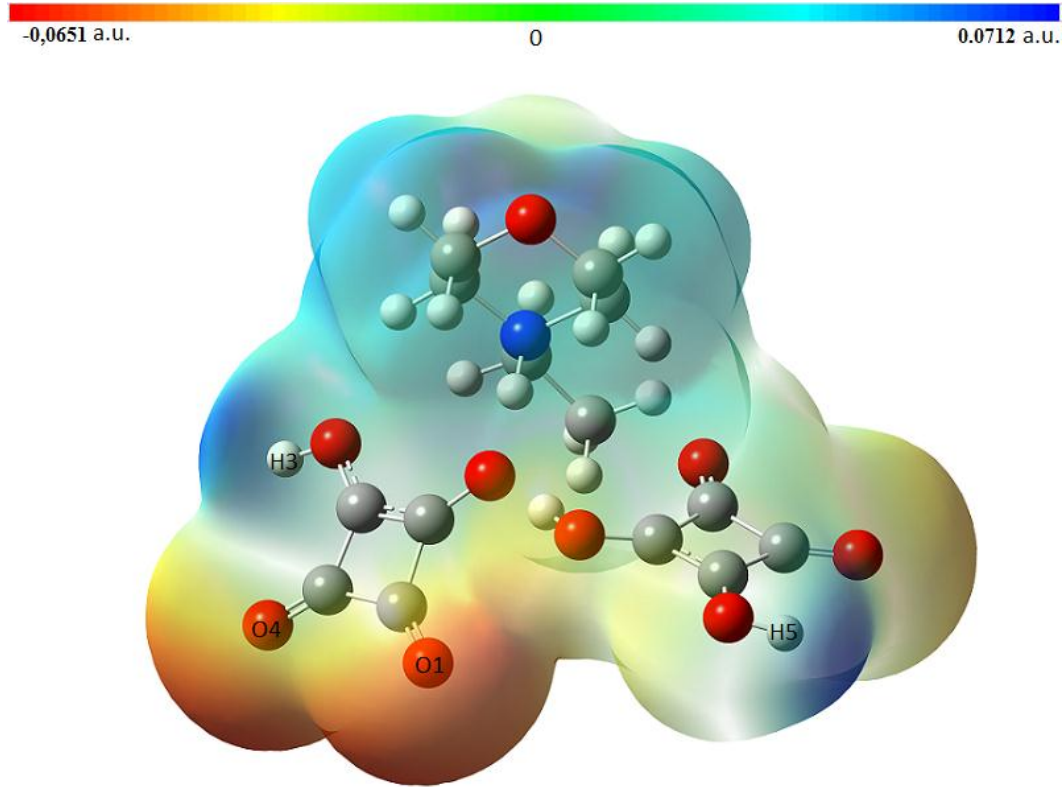
Şekil 4.62. (1a) seviyesinde hesaplanmış MEP.

Şekil 4.63'te (2a) molekülünün elektrofil özelliği (negatif bölgeler) turuncu ve nükleofil (pozitif bölgeler) mavi renk olarak gösterilmiştir. Molekülün skuarata ait oksijenleri negatif bölgeler olup elektrofil özellik gösterdiği yerlerdir. $V(r)$ 'nin en negatif olan bölgesi O3 ve O4 atomları etrafında -0,0817 a.u. olarak bu oksijenler için elde edilmiştir. H7 atomu etrafı en pozitif bölge olarak 0,0604 a.u. değerinde nükleofil özelliği göstermektedir. Çizelge 4.7'de görüldüğü gibi molekül bu bölgeler etrafında molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağı yapmaktadır.



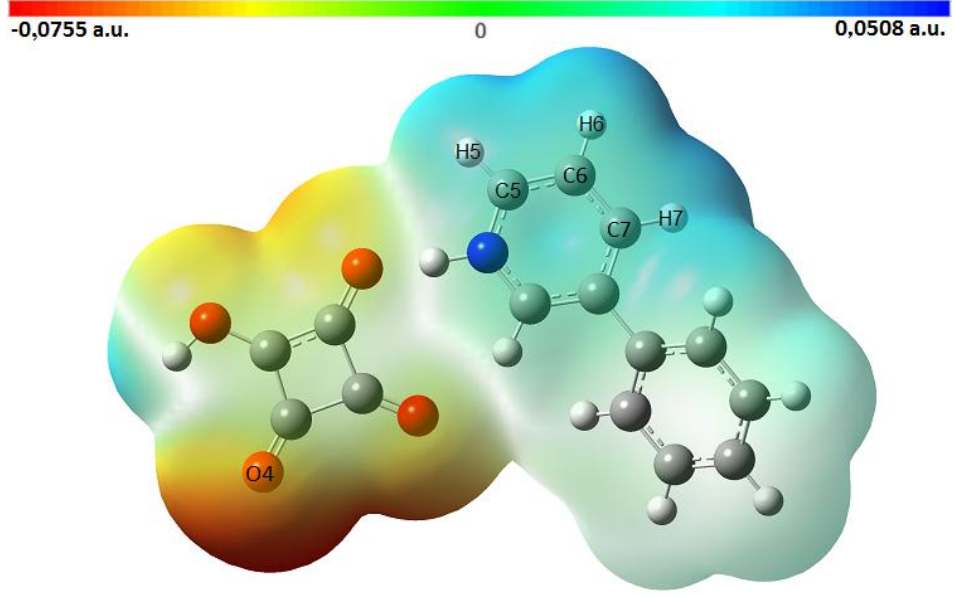
Şekil 4.63. (2a) seviyesinde hesaplanmış MEP.

Şekil 4.64'te (**3a**) molekülünün elektrofil özelliği (negatif bölgeler) kırmızı ve nükleofil (pozitif bölgeler) mavi renk olarak gösterilmiştir. Molekülün skuarata ait oksijenleri negatif bölgeler olup elektrofil özellik gösterdiği yerlerdir. $V(r)$ 'nin en negatif olan bölgesi O1 ve O4 atomları etrafında -0,0651 a.u. olarak bu oksijenler için elde edilmiştir. H3 atomu etrafı en pozitif bölge olarak 0,0712 a.u. değerinde nükleofil özelliği göstermektedir. Çizelge 4.11'de görüldüğü gibi molekül bu bölgeler etrafında molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağı yapmaktadır.



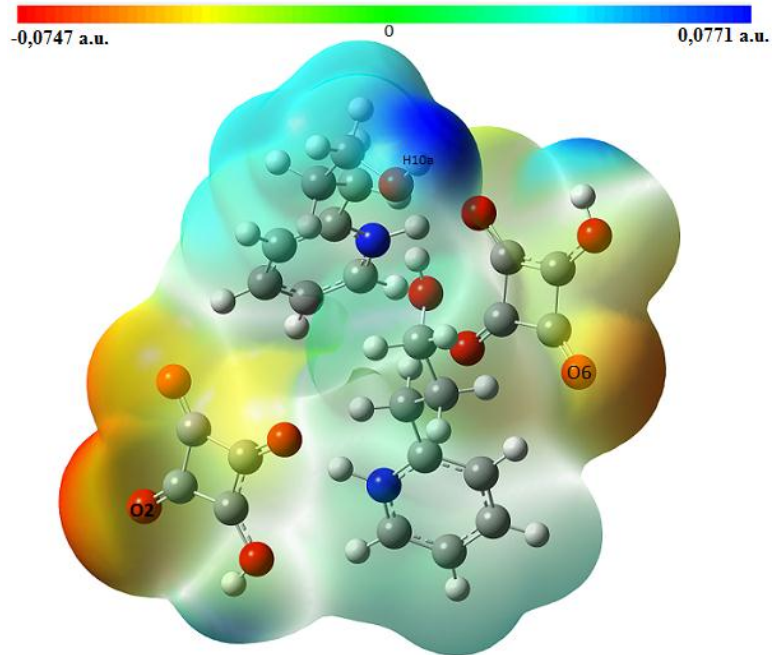
Şekil 4.64. (**3a**) seviyesinde hesaplanmış MEP.

Şekil 4.65'te (**4a**) molekülünün elektrofil özelliği (negatif bölgeler) turuncu ve nükleofil (pozitif bölgeler) mavi renk olarak gösterilmiştir. Molekülün skuarata ait oksijenleri negatif bölgeler olup elektrofil özellik gösterdiği yerlerdir. $V(r)$ 'nin en negatif olan bölgesi O1 ve O4 atomları etrafında -0,0755 a.u. olarak bu oksijenler için elde edilmiştir. H5, H6 ve H7 atomları etrafı en pozitif bölgeler olarak 0,0508 a.u. değerinde nükleofil özelliği göstermektedir. Çizelge 4.15'te görüldüğü gibi molekül bu bölgeler etrafında molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağı yapmaktadır.



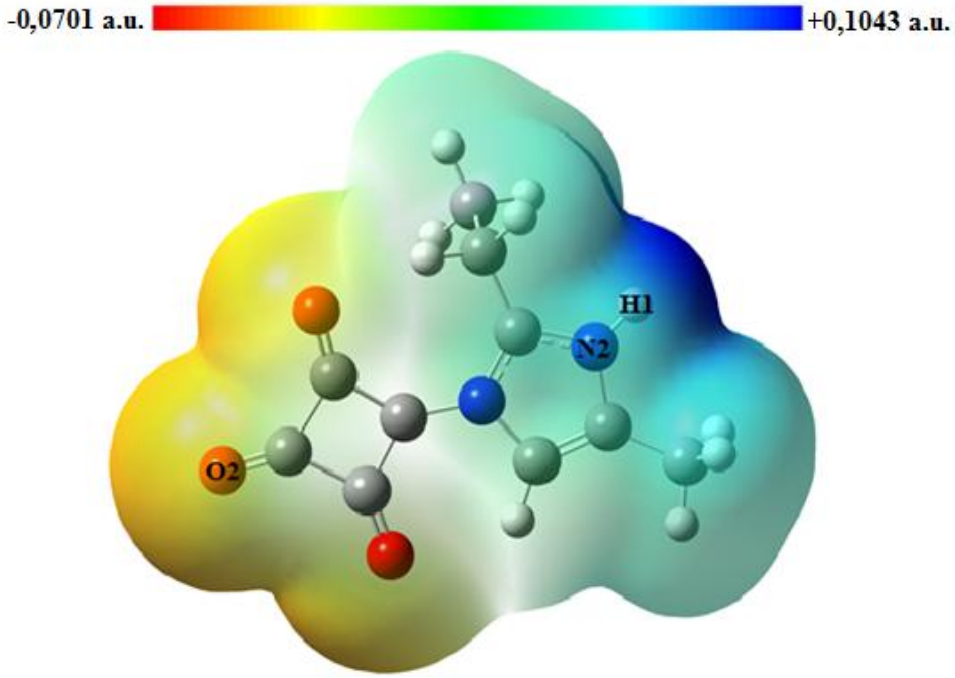
Şekil 4.65. (4a) seviyesinde hesaplanmış MEP.

Şekil 4.66'da (5a) molekülünün elektrofil özelliği (negatif bölgeler) turuncu ve nükleofil (pozitif bölgeler) mavi renk olarak gösterilmiştir. Molekülün skuarata ait oksijenleri negatif bölgeler olup elektrofil özellik gösterdiği yerlerdir. $V(r)$ 'nin en negatif olan bölgesi O2 ve O6 atomları etrafında -0,0747 a.u. olarak bu oksijenler için elde edilmiştir. H10A atomu etrafı en pozitif bölge olarak 0,0770 a.u. değerinde nükleofil özelliği göstermektedir. Çizelge 4.19'da görüldüğü gibi molekül bu bölgeler etrafında molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağı yapmaktadır.



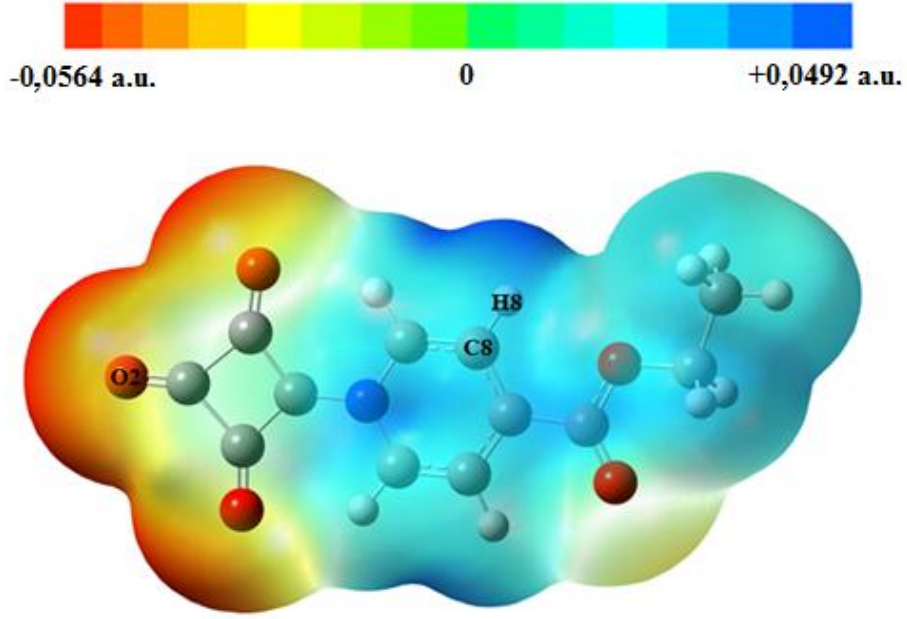
Şekil 4.66. (5a) seviyesinde hesaplanmış MEP.

Şekil 4.67'de (6a) molekülünün elektrofil özelliği (negatif bölgeler) kırmızı ve nükleofil (pozitif bölgeler) mavi renk olarak gösterilmiştir. Molekülün skuarata ait oksijenleri negatif bölgeler olup elektrofil özellik gösterdiği yerlerdir. $V(r)$ 'nin en negatif olan bölgesi O2 atomu etrafında -0,0701 a.u. olarak bu oksijenler için elde edilmiştir. H1 atomu etrafı en pozitif bölge olarak 0,1043 a.u. değerinde nükleofil özelliği göstermektedir. Çizelge 4.23'te görüldüğü gibi molekül bu bölgeler etrafında molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağı yapmaktadır.



Şekil 4.67. (6a) seviyesinde hesaplanmış MEP.

Şekil 4.68'de (7a) molekülünün elektrofil özelliği (negatif bölgeler) kırmızı ve nükleofil (pozitif bölgeler) mavi renk olarak gösterilmiştir. Molekülün skuarata ait oksijenleri negatif bölgeler olup elektrofil özellik gösterdiği yerlerdir. $V(r)$ 'nin en negatif olan bölgesi O2 atomu etrafında -0,0564 a.u. olarak bu oksijenler için elde edilmiştir. H8 atomu etrafı en pozitif bölge olarak 0,0492 a.u. değerinde nükleofil özelliği göstermektedir. Çizelge 4.27'de görüldüğü gibi molekül bu bölgeler etrafında molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağı yapmaktadır.



Şekil 4.68. (7a) seviyesinde hesaplanmış MEP.

4.6 Doğrusal Olmayan Optik Özellikler (NLO)

Toplam moleküler dipol momentini (μ_{top}), doğrusal kutuplanabilirlik (α_{top}) ve yüksek mertebeden kutuplanabilirlik (β_{top}) kavramlarının Gaussian çıkış dosyasından hesaplanması daha önce ayrıntılı olarak anlatılmıştır [165]. DFT organik malzemelerin doğrusal olmayan optik özelliklerinin incelenmesinde son derece etkili bir yöntemdir [166-170]. Molekülün μ_{top} , α_{top} ve β_{top} değerleri *B3LYP/6-31++G(d,p)* seviyesinde Gaussian 03W paket programı kullanılarak hesaplanmıştır. Bu değerler (1-7) molekülleri için Çizelge 4.37’de verilmiştir.

Üre doğrusal olmayan optik özellikleri için bir referans molekül ve sınır değerlerine sahip olması nedeniyle çalışmalarda elde edilen bulgular ürenin değerleriyle karşılaştırılır [171]. Üre için aynı baz setinde μ_{top} , α_{top} ve β_{top} sırasıyla 3,8583 D, 4,9991 Å³ ve 3,2637x10⁻³¹cm⁵/esu olarak hesaplanmıştır. Bu doğrultuda (1-7) molekülleri için teorik olarak hesaplanan β_{top} değerleri üreye göre sırasıyla 13,0383, 7,3490, 3,6682, 5,2226, 4,7458, 21,0387 ve 117,0910 kat daha büyük olarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.37). Bu verilerin ışığında moleküllerin doğrusal olmayan optik materyalleri geliştirmek için yeni adaylar oldukları görülmüştür. Beta karbonuna bağlı skuarik asit moleküllerinin, skuarik asit bazlı tuzlarına göre doğrusal olmayan optik materyalleri geliştirmek için çok daha kuvvetli adaylar oldukları gözlenmiştir.

Çizelge 4.37. (1-7) moleküllerin ve ürenin B3LYP/6-31++G(d,p) seviyesinde hesaplanan μ_{top} , α_{top} ve β_{top} değerleri.

Molekül	B3LYP/6-31++G(d,p)			<i>Molekül β_{top}</i> <i>Üre β_{top}</i>
	μ_{top} (D)	α_{top} (Å ³)	β_{top} (cm ⁵ /esu)	
1	3,9909	34,6958	4,2553x10 ⁻³⁰	13,0383
2	10,9319	20,9656	2,3985x10 ⁻³⁰	7,3490
3	10,5507	31,8861	1,1972x10 ⁻³⁰	3,6682
4	6,9100	30,6351	1,7045x10 ⁻³⁰	5,2226
5	8,3570	51,1399	1,5489x10 ⁻³⁰	4,7458
6	14,8448	22,2315	6,8664x10 ⁻³⁰	21,0387
7	11,5753	29,6496	3,8215x10 ⁻²⁹	117,0910
üre	3,8583	4,9991	3,2637x10 ⁻³¹	

4.7 Termal Analiz

Bu bölümde (1-5) tuzları ile (6-7) moleküllerinin sıcaklığa bağlı fiziksel ve kimyasal değişimleri incelenmiştir. DTA analizi, (2) bileşiği için azot atmosferi altında, (1) ve (3-7) yapıları için hava atmosferinde 50°C ile 1000°C arasında gerçekleştirildi.

(1) bileşiği üç basamakta bozunmaktadır. Bileşiğin ilk bozunma basamağı dehidrasyondur. 162–212 °C sıcaklık aralığına karşılık gelen endotermik basamakta kristal su uzaklaşmaktadır (DTA_{maks.} = 192 °C; hesaplanan = %5,01, deneysel = %6,27). Takip eden ikinci basamakta 216-361 °C sıcaklık aralığındaki keskin ekzotermik pik 2-(aminometil)pridin ligantının bozunmasına aittir (DTA_{maks.} = 333 °C; hesaplanan = % 32,09, deneysel = % 33,46). 361-747 °C sıcaklık aralığındaki son basamakta skuarat ekzotermik olarak yanmaktadır (Şekil 4.69). 192 °C civarındaki keskin endotermik pik (1) bileşiğinin erime noktası olarak işaretlenebilir. Elde edilen bulgular sonucunda 192 °C altında (1) bileşiği NLO özelliklikli malzeme olarak kullanılabilir olduğu belirlenmiştir.

(2) bileşiği iki basamakta bozunmaktadır. Şekil 4.70'te görüldüğü gibi 200 °C ve 300 °C arasında yoğun bir kütle kaybı vardır. Bu nedenle, bu çalışma molekülün herhangi bir kristal suyu içermediğini ve 200 °C kadar molekülün kararlı olduğunu ortaya koymaktadır. 126–226 °C sıcaklık aralığına karşılık gelen endotermik

basamakta 2-pikolin ligantı endotermik olarak bozunmaktadır. Takip eden basamakta skuarat ve organik kalıntı aşırı ekzotermik olarak yanmaktadır. 200 °C civarındaki keskin endotermik pik (2) bileşiğinin erime noktası olarak işaretlenebilir. Elde edilen bulgular sonucunda 200 °C altında (2) bileşiği NLO özelliklikli malzeme olarak kullanılabilir olduğu belirlenmiştir.

Şekil 4.71’de (3) bileşiği 176 °C kadar kararlı olduğu görülmesi nedeni ile bileşiğin herhangi bir kristal suyu içermediğini ortaya koymaktadır. Tanjant analizi ile belirlenen 176,26 °C erime noktasından sonra bileşik iki ekzotermik basamakta bozunur. 176–297 °C aralığındaki keskin ekzotermik pik skuarat polianyonuna ait ilk bozunma basamağı ($DTA_{maks.} = 294$ °C; hesaplanan = %66,45, deneysel = %67,49). Takip eden son basamakta 216-361 °C aralığındaki ekzotermik pikler 4-etilmorfolin ligantının bozunmasına aittir. Elde edilen bulgular sonucunda 176 °C altında (3) bileşiği NLO özelliklikli malzeme olarak kullanılabilir olduğu belirlenmiştir.

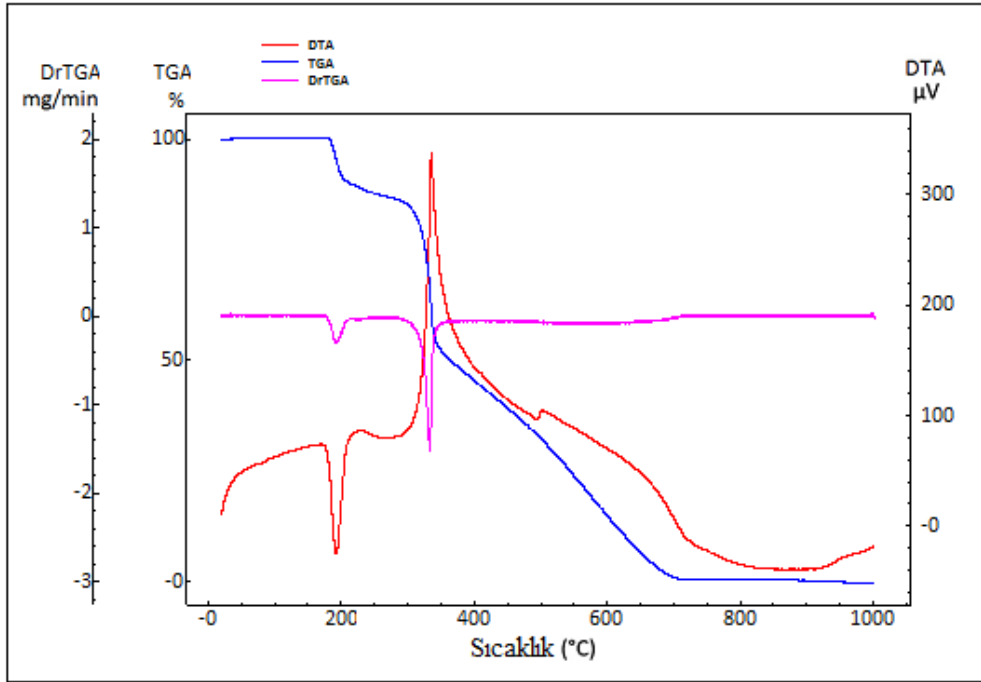
Şekil 4.72’de görüldüğü gibi (4) bileşiği üç basamakta bozunmaktadır. Bileşiğin ilk bozunma basamağı dehidrasyondur. 140–210 °C sıcaklık aralığına karşılık gelen endotermik basamakta sular uzaklaşmaktadır ($DTA_{maks.} = 193$ °C). Bu nedenle 193 °C civarındaki keskin endotermik pik (4) bileşiğinin erime noktası olarak işaretlenebilir. 210–271 °C aralığındaki ikinci basamakta, 3-fenilpridin ligantı endotermik ve ekzotermik olarak bozunmaktadır. Takip eden basamaklarda diğer skuarat ve organik kalıntı aşırı ekzotermik olarak yanmaktadır. Elde edilen bulgular sonucunda 193 °C altında (4) bileşiği NLO özelliklikli malzeme olarak kullanılabilir olduğu belirlenmiştir.

Şekil 4.73’te (5) bileşiği 115 °C kadar kararlı olduğu görülmesi nedeni ile bileşiğin herhangi bir kristal suyu içermediğini ortaya koymaktadır. Tanjant analizi ile belirlenen 115,72 °C erime noktasından sonra bileşik üç basamakta bozunur. 115–205 °C aralığındaki endotermik pik 2-pridine propanol ligantının bir kısmına ait ilk bozunma basamağı, 205-300 °C aralığındaki ekzotermik pik ise geri kalan kısmının ikinci bozunma basamağıdır. Takip eden basamaklarda diğer skuarat ve organik kalıntı aşırı ekzotermik olarak yanmaktadır. Elde edilen bulgular sonucunda 115 °C altında (5) bileşiği NLO özelliklikli malzeme olarak kullanılabilir olduğu belirlenmiştir.

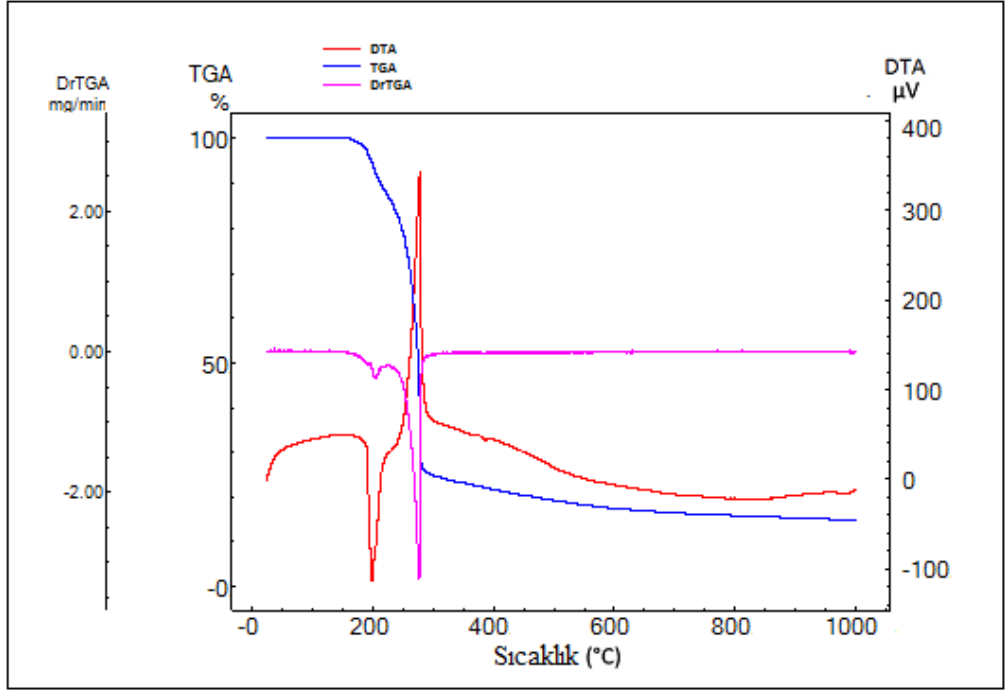
Şekil 4.74’te TG/DTA ve DrTGA spektrumunda görüldüğü gibi (6) molekülü iki basamakta bozunmaktadır. Şekil 4.74’te spektrumdaki 250-306 °C aralığındaki 286 °C’deki keskin ekzotermik pikte molekülün 2-etil-4-metilimidazol bölümünün

kütle kaybı gözlenmesi nedeni ile molekül erimeyle birlikte bozunmuştur. Bu neden ile 286 °C pik erime noktası olarak işaretlenebilir. Ancak fiziksel ölçümlerde erime noktası 271 °C’de bulunmuştur. Takip eden basamaklarda diğer skuarat ve organik kalıntı ekzotermik olarak yanmaktadır. Elde edilen bulgular sonucunda 271 °C altında (6) bileşiği NLO özellikli malzeme olarak kullanılabilir olduğu belirlenmiştir.

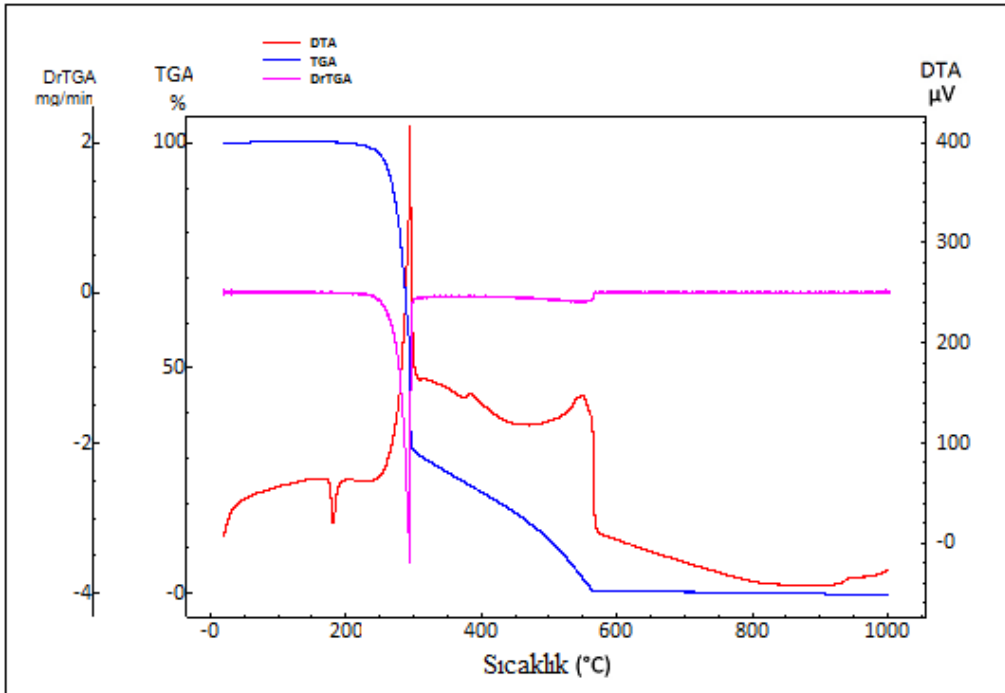
Şekil 4.75’te TG/DTA ve DrTGA spektrumunda görüldüğü gibi (7) molekülü üç basamakta bozunmaktadır. Şekil 4.74’te spektrumdaki 153-325 °C aralığındaki 215 °C’deki endotermik pikte kütle kaybı gözlenmesi nedeni ile molekül erimeyle birlikte bozunmuştur. Bu neden ile 215 °C pik erime noktası olarak işaretlenebilir. Ancak fiziksel ölçümlerde erime noktası 208 °C’de bulunmuştur. 153-325 °C aralığındaki ekzotermik pik molekülün etil isonikotinat bölümüne ait bozunma basamığıdır. Takip eden basamaklarda diğer skuarat ve organik kalıntı aşırı ekzotermik olarak yanmaktadır. Elde edilen bulgular sonucunda 208 °C altında (7) bileşiği NLO özellikli malzeme olarak kullanılabilir olduğu belirlenmiştir.



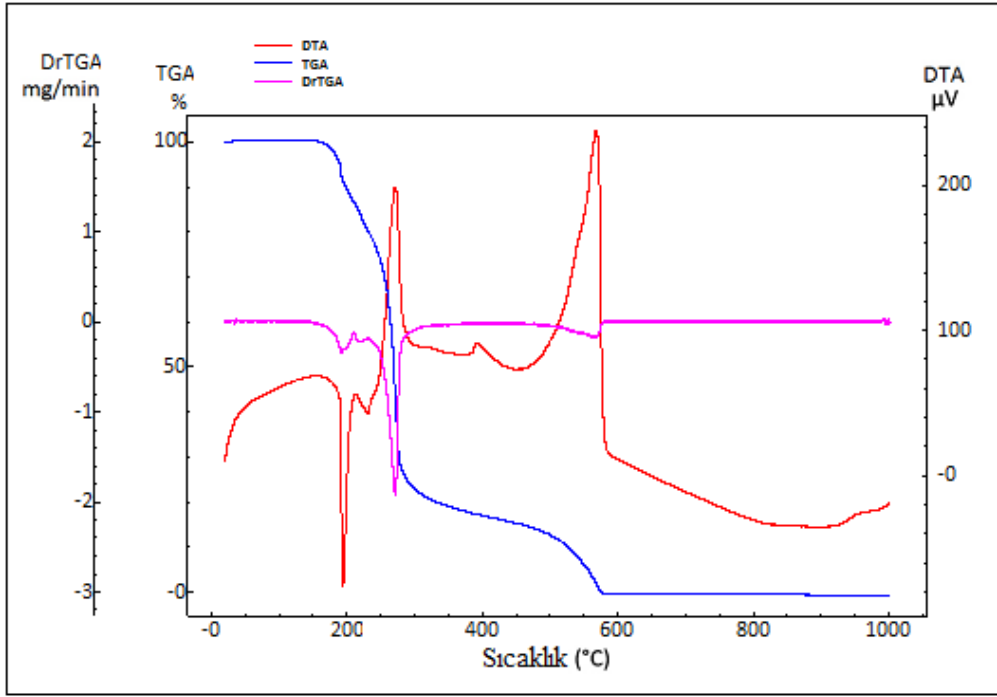
Şekil 4.69. (1) bileşiğinin TG/DTA ve DrTGA spektrumu.



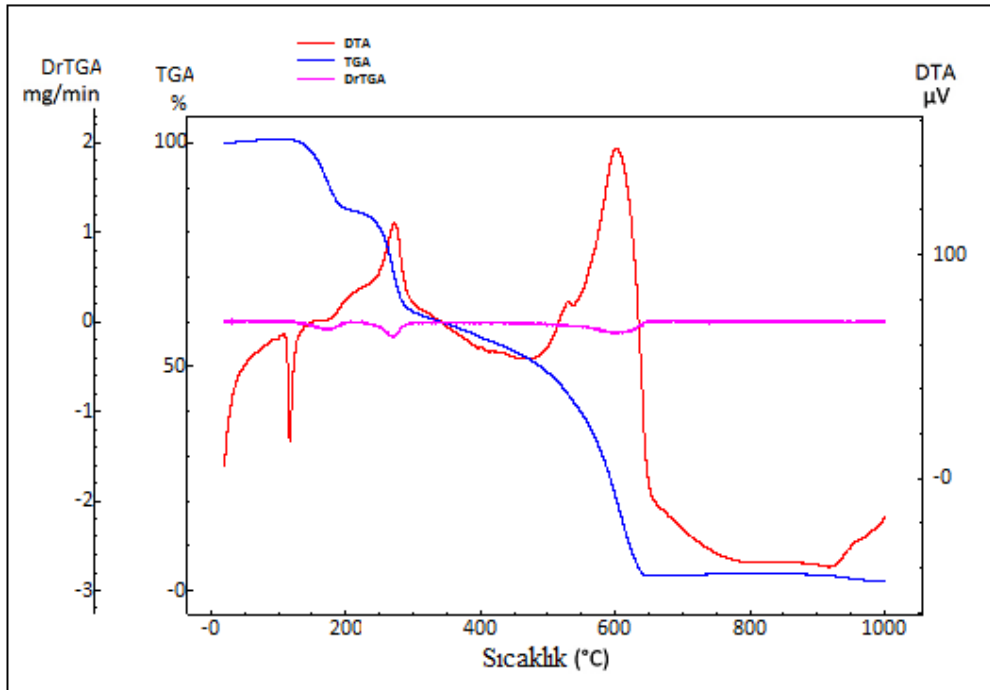
Şekil 4.70. (2) bileşiğinin TG/DTA ve DrTGA spektrumu.



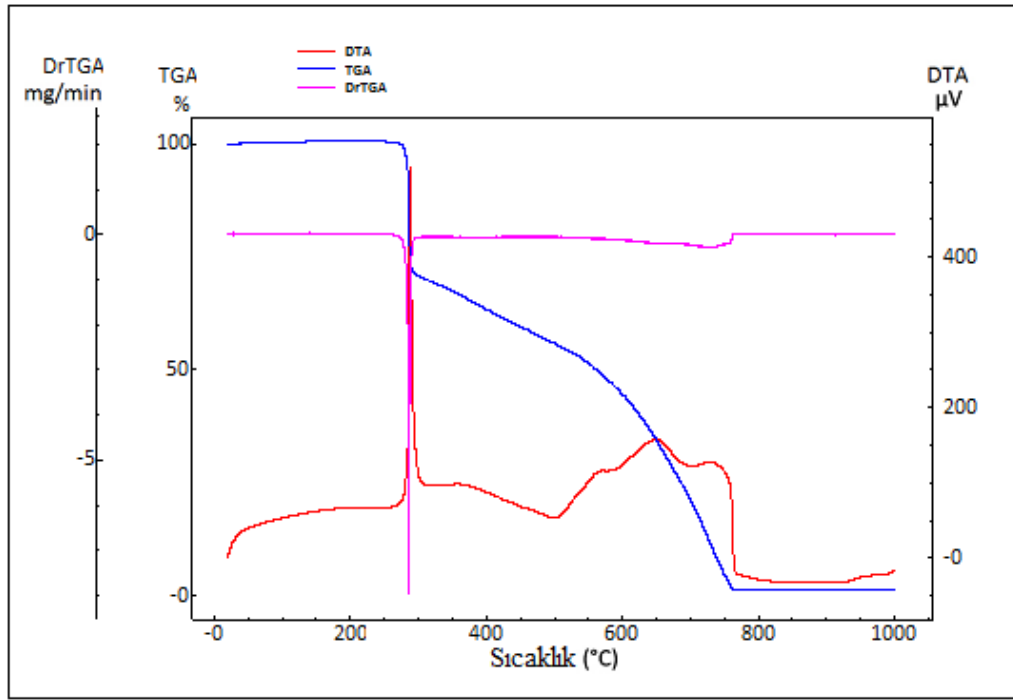
Şekil 4.71. (3) bileşiğinin TG/DTA ve DrTGA spektrumu.



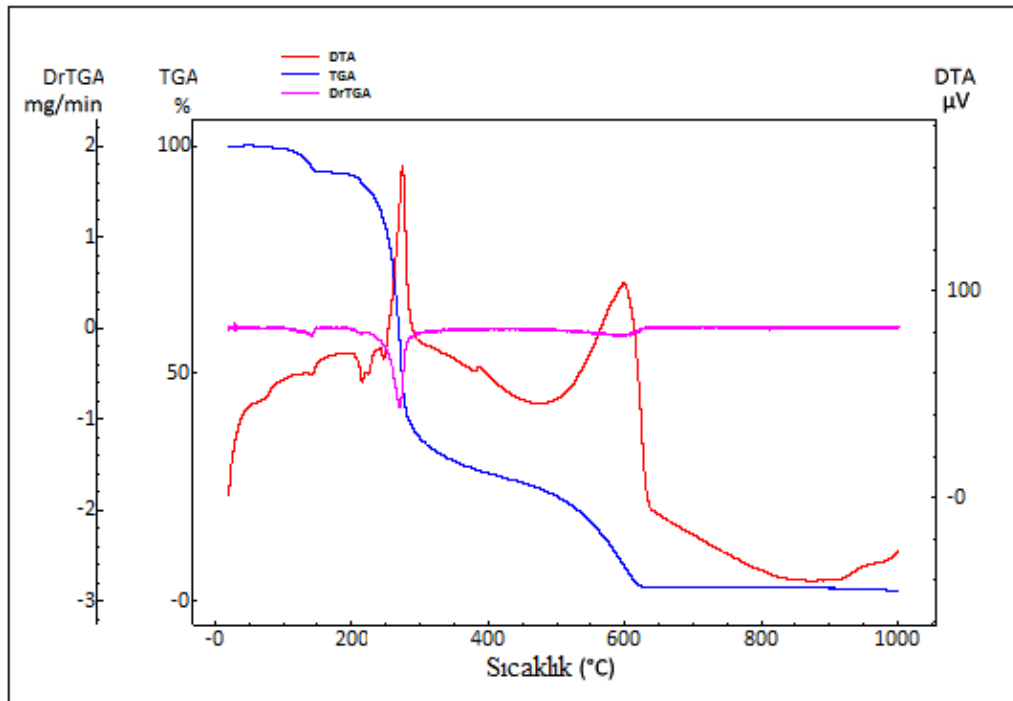
Şekil 4.72. (4) bileşiğinin TG/DTA ve DrTGA spektrumu.



Şekil 4.73. (5) bileşiğinin TG/DTA ve DrTGA spektrumu.



Şekil 4.74. (6) bileşiğinin TG/DTA ve DrTGA spektrumu.



Şekil 4.75. (7) bileşiğinin TG/DTA ve DrTGA spektrumu.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

5.1 Sonuçlar

Bu tez çalışmasında, NLO özellikli yeni ürünlerin oluşması için skuarik asit molükülünün çeşitli nötral amin içerikli organik ligantlar ile tuzları ve beta karbonuna bağlı molekülleri sentezlendi. Senetzlenen 2-(amonyummetil) pridinyum dihidrojen skuarat hidrat (**1**), $2(\text{C}_4\text{HO}_4) \cdot \text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 2-pikolinyum hidrojen skuarat (**2**), $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}^+ \cdot \text{C}_4\text{HO}_4^-$, 4-morfolinyum bis(hidrojen skuarat) (**3**), $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{ON}^+ \cdot \text{C}_8\text{H}_3\text{O}_8^-$, 3-fenilpridinyum hidrojen skuarat (**4**), $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}^+ \cdot \text{C}_4\text{HO}_4^-$, ve 2-pridinyum propanol hidrojen skuarat (**5**), $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{ON}^+ \cdot \text{C}_4\text{HO}_4^-$, bileşiklerinde skuarik asidin hidrojen bağları ile bağlandığı tespit edilmiştir. 2-etil-4-metil imidazolonyum betain skuarik asit (**6**), $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$, ve etil isonikotinat betain skuarik asit (**7**), $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{NO}_5$, moleküllerinde ise betainle ilişkili amin grubundaki N atomu molekülün yük transferi değişiminin artmasına olanak sağlar. Böylece skuarat N atomu ile kovalent bağı ile bağlanarak yeni molekül meydana gelmiştir. Sentezlenen kristallerin yapısal ve spektroskopik özellikleri X-ışınları kırınım tekniği, UV, FT-IR, elementel ve termal analiz teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır. Elde edilen deneysel sonuçların teorik sonuçlarla karşılaştırılması için *ab-initio* bazlı moleküler hesaplama teknikleri kullanılmıştır. Ayrıca sentezlenen moleküllerin HOMO-LUMO moleküler orbitalleri, moleküler elektrostatik potansiyel ve doğrusal olmayan optiksel özellikleri μ_{top} , α_{top} ve β_{top} değerleri *B3LYP/6-31++G(d,p)* seviyesinde Gaussian 03W [140] paket programı kullanılarak hesaplanmıştır.

X-ışını kırınım çalışmalarında elde edilen veriler sonucunda proton transferinin, skuarik asitle meydana gelen tuzların kristal yapısında; hidrojen bağları özellikleri için merkezi bir rol oynadığı görülmüştür. (**1-5**) bileşikleri için proton transferi sonucunda meydana gelen HSQ^- anyonu α -dimer, halkalı dimer ve α -zincir şekillerinde kuvvetli hidrojen bağları aracılığıyla supramoleküler yapılanmaya bir veya iki boyutta katkı sağlar. Gilli ve arkadaşlarının belirledikleri ölçütlere göre istiflenmeye katkı sağlayan bu kuvvetli hidrojen bağları $[\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}]^-$ şeklinde kuvvetli (-) YDHB ve $\text{N}^+-\text{H}_2 \cdots \text{O}^{1/2-}$ veya $\text{N}^+-\text{H}_2 \cdots \text{O}^-$ şeklinde kuvvetli (+/-)

YDHB olarak sınıflandırılmıştır [19, 20, 85, 94]. N—H···O ve O—H···O hidrojen bağlarıyla ilişkili olmayan O atomları, zayıf hidrojen bağı C—H···O ve C=O··· π zayıf etkileşme olarak istiflenmeye katkı sağlarlar. Bu zayıf etkileşmeler tabakalar arasındaki etkileşime destek vererek iki veya üç boyutlu supramoleküler yapılanmaya katkı sağlarlar. (7) kristalinin yapısal özellikleri zayıf moleküller arası C—H···O hidrojen bağları aracılığıyla şekillenmiştir. C—H···O hidrojen bağları, G.A. Jeffrey'in yaptığı bir sınıflandırmaya göre zayıf ve elektrostatik veya dispersiyon karakterlidirler [5].

Optimizasyon hesaplamaları için başlangıç değeri olarak molekülün X-ışını verileri kullanılmıştır. Moleküller için Ab-initio hesaplamaları DFT/B3LYP/6-31++G(d,p) ve HF/6-31++G(d,p) teori seviyelerinde yapılarak deneysel değerlerle karşılaştırılmıştır. (1-6) bileşikleri için O—H···O ve/veya N—H···O kuvvetli hidrojen bağlarından dolayı hesaplanmış titreşim frekansları ile deneysel titreşim frekansları biraz farklılık göstermiştir ve titreşim frekanslarında kaymalar gözlenmiştir. (7) molekülü için klasik hidrojen bağı etkileşmeleri olmadığından dolayı grup frekanslarında kaymalar gözlenmemiştir. Elektronik soğurma spektroskopisi hesaplamalarında TD-HF yönteminin çalışmalarda kullanılmak için uygun olmadığını; TD-DFT yönteminin ise çok iyi bir yaklaşıklık gösterdiği görülmüştür. Moleküler orbital katsayılarının incelenmesinde elektronik geçişlerin $n \rightarrow \pi^*$ ve/veya $\pi \rightarrow \pi^*$ olduğu bulunmuştur. MEP haritası, negatif potansiyel taraftaki elektronegatif oksijen atomlarını ve pozitif potansiyel tarafındaki H atomu etrafındaki pozitif atomları belirleyerek molekülün hangi bölgelerde moleküller arası etkileşmeler yapabileceği hakkında bilgiler vermiştir.

Skuarik asitin beta karbonuna bağlanmış alt grupları ile meydana gelen (6-7) molekülleri, skuarik asit bazlı tuzlarına (1-5) göre çok daha kuvvetli NLO özellik göstermektedir. (6) ve (7) moleküllerinin β_{top} değerleri aynı baz setinde hesaplanan ürenin β_{top} değerine göre sırasıyla 21,0387 ve 117,0910 kat daha büyüktür. Termik analiz verilerinden elde edilen bulgular sonucunda (6) ve (7) moleküllerinin erime noktaları 286 ve 215 °C olarak bulunmuştur. Bu moleküller için sırasıyla 271 ve 208 °C altında NLO özellikli cihazlar yapmak daha kullanışlıdır.

5.2 Öneriler

Sentezlenen skuarat ve skuarik asit türevlerinin kompleksleri özellikle iletişim, optik bilgi işlenmesi, optik bilgi depolama, optik anahtarlama, optik bilgisayarlar, optik algılayıcılar, optik sınırlayıcılar ve elektro-optik gibi çok önemli teknolojik uygulamaların yanında, tıp alanında foto dinamik terapide de kullanılmaktadır. Bu amaç için teknolojik değerlere sahip farklı skuarat kompleksleri sentezlenip optik özellikleri deneysel yöntemlerle de çalışılabilir. Ayrıca skuarik asit oksokarbonlar sınıfının bir üyesidir ve oksokarbonlar (rodizonik asit, krokonik asit, skuarik asit ve deltik asit), özellikle zengin hidrojen alıcı ve verici atomlara sahip olmaları nedeniyle supramoleküler yapılar oluşturmada kristal mühendisliğinin de cazibe merkezi olmuşlardır. Oksokarbonlar için hidrojen bağlarının sınıflandırılması ve sentezlenecek moleküllerin doğrusal olmayan optiksel özelliklerinin incelenmesi yüksek lisans veya doktora ayrıntılı şekilde yapılabilir.

Şimdiye kadar oksokarbonlar ailesinden (rodizonik asit, krokonik asit, skuarik asit ve deltik asit) sadece skuarik asit ile yoğun olarak NLO malzeme yapılmış ancak diğer oksokarbon üyeleri ile ilgili çok çalışma yapılmamıştır. Bütün oksokarbon ailesi için çeşitli amin bileşikleri sentezlenebilir ve bu bileşiklerin NLO özellikleri belirlenerek bunların NLO malzeme olarak kullanılma potansiyeli incelenebilir. Böylece telekomünikasyon, optik veri depolanması ve optik bilgi işlenmesi sürecindeki uygulama alanlarının yanında boyar maddelerin de foto-kimyasal ve foto-iletken özelliklerinden dolayı teknolojide kullanılacak yeni özgün malzemeler elde edilebilir. Ayrıca elde edilecek yeni malzemelerin elektro-optik özellikleri sayesinde malzemeler ince film haline getirilerek optik anahtar yapımında da kullanılabilirler.

Hesaplamalı yöntemlerle hesaplanmış optik özellikler bu çalışmada deneysel olarak elipsometrik yöntemlerle incelenemedi. Sentezlenecek yeni malzemelerin NLO özelliklerinin hesaplamalı yöntemlerle karşılaştırılabilmesi açısından elipsometrik yöntemlerle de belirlenip sınıflandırarak bunların NLO malzeme olarak kullanılma potansiyeli daha ayrıntılı bir şekilde incelenebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Desiraju G. R., 1989. *Crystal Engineering: The Design of Organic Solids*. Elsevier, Amsterdam.
- [2] Steiner T., 2002. The Hydrogen Bond in the Solid State, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41, 48-76.
- [3] Etter M.C., 1990. Encoding and decoding hydrogen-bond patterns of organic compounds, *Acc. Chem. Res.*, 23,120-126.
- [4] Bertolasi V., Gilli P., Ferletti V., Gilli G., 1995. Intermolecular N-H...O hydrogen bonds assisted by resonance. Heteroconjugated systems as hydrogen-bond-strengthening functional groups, *Acta Cryst.*, B51, 1004-1015.
- [5] Jeffrey G. A., 1997. *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, New York.
- [6] Desiraju G. R., Sharma C. V. K., 1995. *The Crystal as a Supramolecular Entity*, edited by G. R. Desiraju, Chichester: J. Wiley and Sons, 31-61.
- [7] Desiraju G. R., 2001. Chemistry beyond the molecule, *Nature*, 412, 397-400.
- [8] Aakeröy C. B., 1997. Crystal Engineering: Strategies and Architectures, *Acta Crystallogr.*, B53, 569-586.
- [9] Lehn J. M., 1990. Perspectives in supramolecular chemistry - from molecular recognition towards molecular information-processing and self-organization, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 29,1304-1311.
- [10] Desiraju G. R., 1995. Supramolecular Synthons in Crystal Engineering—A New Organic Synthesis *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 34, 2311±2327.
- [11] MacDonald J. C., Whitesides G. M., 1994. Solid-State Structures of Hydrogen-Bonded Tapes Based on Cyclic Secondary Diamides, *Chem. Rev.*, 94, 2383±2420.
- [12] Konar S., Zangrando E., Chaudhuri N. R., 2003. Combination of covalent and hydrogen bonding in the formation of 3D Co(II)-fumarate networks, *Inorg. Chim. Acta.*, 355, 264-271.
- [13] Tao R. J., Zang S. Q., Hu N. H., Wang Q. L., Cheng Y. X., Niu J. Y., Liaou D. Z., 2003. Monolithically integrated CMOS current-mode transimpedance preamplifier, *Inorg. Chim. Acta.*, 353,325-331.
- [14] Felloni M., Blake A.J., Champness N. R., Hubberstey P., Wilson C., Schröder M., 2002. Supramolecular interactions in 4,4'-Bipyridine cobalt(II) nitrate networks, *J. Supramol. Chem.*, 2, 163-174.
- [15] Reetz M. T., Hooger S., Harms K., 1994. Proton-transfer-dependent reversible phase-changes in the 4,4'-bipyridinium salt of squaric acid, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 33:181-183.

- [16] Bulut A., Yesilel O. Z., Dege N., Icbudak H., Olmez H., Buyukgungor O., 2003. Dinicotinamidium squarate, *Acta. Cryst.*, C59, o727±o729.
- [17] Mathew, S., Pul, G., Shivasankar, K., Choudhury, A., Rao, C.N.R., 2002. Supramolecular hydrogen-bonded structures in organic amine squarates, *Journal of Molecular Structure*, 641, 263-279.
- [18] Bertolasi V., Gilli P., Ferretti V., Gilli G., 2001. General rules for the packing of hydrogen-bonded crystals as derived from the analysis of squaric acid anions: aminoaromatic nitrogen base co-crystals, *Acta. Cryst.*, B57, 591-598.
- [19] 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.
- [20] Gilli G., Gilli P., 2000. Towards an unified hydrogen-bond theory, *Journal of Molecular Structure*, 552, 1-15.
- [21] Martins D. M. S., Middlemiss D. S., Pulham C. R., Wilson C. C., Weller M. T., Henry P. F., Shankland N., Shankland K., Marshall W. G., Ibberson R. M., Knight K., Moggach S., Brunelli M., Morrison C. A., 2009. Temperature- and pressure-induced proton transfer in the 1: 1 adduct formed between squaric acid and 4, 4'-bipyridine, *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 3884-3393.
- [22] Kolev T., Seidel R. W., Koleva B. B., Mayer-Figge H., Spitteller M., Sheldrick W. S., 2009. Polymorphs of 4-(dihydroxymethyl)pyridinium hydrogensquarate – Crystal structures and spectroscopic properties, *J. Mol. Struct.*, 931, 45-49.
- [23] Koleva B. B., Kolev T., Seidel R. W., Spitteller M., Mayer-Figge H., Sheldrick W. S., 2009. Self_assembly of Hydrogensquaretes: Crystal structures and properties, *J. Phys. Chem. A*, 113, 3088-3095.
- [24] Chemla D. S., and Zyss J., 1987. *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, Vol. 1, edited by D. Chemla and J. Zyss, Academic Pres, New York, 23-184.
- [25] Prasad P. N., Williams D. J., 1991. *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*, Wiley, New York, 283-307.
- [26] Nalwa H. S., Watanable T., Miyata S. 1997. *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers*, edited by H. S. Nalwa and S. Miyata, CRC Pres Inc, Boca Raton, 89-329.
- [27] Wolf J., Wortmann R., 1999. Organic materials for second-order non-linear optics, *Adv. Phys. Org. Chem.*, 32, 121-127.
- [28] Stamboliysaka B. A., Yancheva D. Y., Kolev T. M. 2008. A theoretical investigation on the structure, electronic spectra and nonlinear optical properties of pyridinium-betaines of squaric acid”, *Bulgarian Chemical Communications*, Volume 40, 4, 498-504.
- [29] Kolev T., Stoyanov S. I., Yancheva D. Y., Enchev V., 2004. Experimental and computational studies of the structure and vibrational spectra of 4-dimethylamino pyridinium-betaine of squaric acid , *J. Mol. Struct.*, 691, 241-248.

- [30] Kolev T. M., Yancheva D. Y., Stoyanov S. I., 2004. Synthesis and spectral and structural elucidation of some pyridinium betaines of squaric acid: Potential materials for nonlinear optical applications, *Adv. Funct. Mater.*, 14, 799-805.
- [31] Kolev T., Wortmann R., Spitteller M, Sheldrick W. S., Mayer-Figge H., 2004. 4-Methoxypyridinium betaine of squaric acid, *Acta Crystallogr.*, E60, o1449-o1450.
- [32] Kolev T., Wortmann R., Spitteller M., Sheldrick W. S., Mayer-Figge H., 2005. 4-phenylpyridinium betaine of squaric acid. *Acta Crystallogr.*, E61, o1090-o1092.
- [33] Kolev T. M., Yancheva D. Y., Stamboliyka B. S., Dimitrov D., Wortmann R., 2008. Nonlinear optical properties of pyridinium-betaines of squaric acid: Experimental and theoretical study, *Chemical Physics*, 348, 45-52.
- [34] Dega-Szafran Z., Dutkiewicz G., Kosturkiewicz Z., 2012. The 2:2 complex of pyridine betaine with squaric acid studied by X-ray diffraction, FTIR, NMR and DTG methods, *J. Mol. Struct.*, 1029, 28-34.
- [35] Dega-Szafran Z., Dutkiewicz G., Kosturkiewicz Z., 2012. Structural, spectroscopic and theoretical studies of the 1:1 complex of *N*-methylpiperidine betaine with squaric acid, *J. Mol. Struct.*, 1015, 86-93.
- [36] Schmidt A. H., Becker U., Aimene A., 1984. Oxocarbons And Related-Compounds .7. A New, Simple Method For The Synthesis Of Ammonium And Phosphonium Betains Of Quadratic Acids, *Tetrahedron Lett*, 25, 4475-4478.
- [37] Raja C. R., Paramasivam P., Vijayan N., 2008. Synthesis, growth and characterization of a new nonlinear optical material: 4-Phenylpyridinium hydrogen squarate (4PHS), *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 69, 1146-1149.
- [38] Cohen S., Lacher J. R., Park J. D., 1959. Diketocyclobutenediol, *Journal of American Chemical Society*, 81, 3480.
- [39] Lopes J. G. S., Oliveira L. F. C., Santos P. S. 2001. The squaric acid aggregate in mordenite investigated by Raman spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 57, (3), 399-404.
- [40] Lam C. K., Mak, T. C. W., 2000. Novel Anionic Host Lattices Built of Squarate and Thiourea Molecules, *Tetrahedron*, 56, (36), 6657-6665.
- [41] Stéfanos L. G., Renata D., Bernardo L. R., Maria, I. Y., Luiz, F. C. O., 2005. Intermolecular interaction studies in ammonium squarate: crystal structure and vibrational spectra, *Journal of Molecular Structure*, 753, (1-3), 147-153.
- [42] Seitz G., Imming P., 1992. Oxocarbons and Pseudooxocarbons, *Chem. Rev.*, 92, 1227-1260.
- [43] Zhao B., Back M. H., 1991. The photochemistry of the rhodizonate dianion in aqueous solution, *Can. J. Chem.*, 69, 528-532.
- [44] Blades T. A., Peschke M., Kebarle P., 2003. Hydration of cyclic oxocarbon dianions, such as $C_5O_5^{2-}$, in the gas phase. Charge reduction of hydrates by electron detachment or proton transfer: Energy barriers for electron

- detachment and electron transfer, *International Journal of Mass Spectrometry*, 228, (2-3), 1017-1034.
- [45] Martins L. R., Vazquez P. A. M., Skaf M. S., 2000. Hydration structures of the squarate dianion $C_4O_4^{2-}$. A combined molecular Dynamics simulation and quantum ab initio study, *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, 580, 137-145.
- [46] Junqueira G. M. A., Rocha W. R., De Almeida W. B., Dos Santos H. F., 2001. Theoretical analysis of the oxocarbons: structure and spectroscopic properties of croconate ion and its coordination compound with lithium, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3, 3499-3505.
- [47] Cortadellas O., Galibert A. M., Soula B., Donnadiu B., Fabre P. L., 2006. X-ray structures of dinuclear copper(I) and polynuclear copper(II) complexes with the 2,4-bis(cyanamido)cyclobutane-1,3-dione dianion, *Inorganica Chimica Acta*, 359, (5), 1573-1581.
- [48] Braga D., Cojazzi G., Maini L, Grepioni F. 2001. Reversible solid-state interconversion of rhodizonic acid $H_2C_6O_6$ into $H_2C_6O_8$ and the solid-state structure of the rhodizonate dianion, *New J. Chem.*, 25, 1221-1223.
- [49] Braga D., Maini L, Grepioni F. 2002. Croconic acid and alkali metal croconate salts: Some new insights into an old story”, *Chemistry-A European Journal*, 8, 1804-1812.
- [50] Korkmaz U., Uçar İ., Bulut A., Büyükgüngör O., 2011. Three forms of squaric acid with pyrazine and pyridine derivatives: an experimental and theoretical study, *Struct. Chem.*, 22, 1249–1259.
- [51] Japanese Patent JP02259735A 1990.
- [52] Dirk C.W., Herndon W. C., Cervanteslee F., Selnau H., Martinez S., Kalamegham P., Tan A., Campos G., Velez M., Zyss J., Ledoux I., Cheng L. T., 1995. *J. Am. Chem. Soc.* 117, 2214-2225.
- [53] Karna S. P., Yeates A. T. (Eds, 1996. *Nonlinear Optical Materials, Theory and Experiment ACS Symposium Series 628.*
- [54] Gsänger M., Kirchner E., Stolte M., Burschka C., Stepanenko V., Pflaum J., Würthner F. 2014. High-Performance Organic Thin-Film Transistors Of J-Stacked Squaraine Dyes, *Journal of The American Society*, 136, 2351-2362.
- [55] Lindsay G. A., Singer K. D., (Eds.) (1995) *Polymers for Second-Order Nonlinear Optics ACS Symposium Series 601.*
- [56] Halton B., 2008. From small ring to big things: Xerography, Sensors, and the Squaraines, *Chemistry in New Zealand*, 57-62.
- [57] Uçar, İ., 2007. Bazı Skuarat Komplekslerinin Sentezlenmesi, Yapılarının Analizi, Spektroskopik Ve Voltametik Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 206 S.
- [58] McDonald D. J., 1968. Ionization constants of squaric acid, *J. Org. Chem.*, 33, 4559-4650.
- [59] Ireland D.T., Walton H. F., 1967. Ionization of diketocyclobutenediol and its metal complexes, *J. Phys. Chem.*, 71, 751-754.

- [60] Reinprecht J. T., Miller J. G., Vogel G. C., Haddad M. S., Hendrickson D. N., 1980. Synthesis and characterization of copper(II) squarate complexes, *Inorg. Chem.*, 19, 927-931.
- [61] Solans X., Aguiló M., Gleizes A., Faus J., Julve M., Verdagué, M. (1990). Coordination Modes of Squarate Ligand: Syntheses and Crystal Structures of Six Copper(II) Squarate Complexes. *Inorganic Chemistry*, 29, 775-784.
- [62] Corrêa C. C., Diniz R., Luciano H. C., Rodrigues B. L., Yoshida M. I., Teles W. M., Machado F. C., Edwards H. G. M., De Oliveira L. F. C., 2007. Synthesis, vibrational spectroscopy and crystal structures of polymers involving transition metals with squarate ions and 1,3-bis(4-pyridyl) propane, *Vib. Spect.*, 45, 82-88.
- [63] Uçar I., Bulut A., Yeşilel O. Z., Ölmez H., Büyükgüngör O., 2004. Diaquabis(pyridine-2-carboxamide-kappa N-2(1),O-2)copper(II) squarate, *Acta Cryst. Sec. E*, 60, m1945-m1948.
- [64] Yeşilel O. Z., Bulut A., Uçar I., İçbudak H., Ölmez H., Büyükgüngör O., 2004. Bis(triethanolamine-kappa N-3,O,O')nickel(II) squarate, *Acta Cryst. Sec. E*, 60, m228-m230.
- [65] Uçar I., Yeşilel O. Z., Bulut A., İçbudak H., Ölmez H., Kazak C., 2004. A capped trigonal prismatic cadmium complex with tetra- and tridentate ligands: bis(triethanolamine)-kappa N-3,O,O';kappa N-4,O,O',O"-cadmium(II) squarate monohydrate, *Acta Cryst. Sec. E*, 60, m392-m394.
- [66] Michelsen K., Nielsen K. M. and Pedersen E., 1988. Synthesis and Magnetic Characterization of Two Air-Stable Complexes of Chromium(II) with the Squarate Ion, *Acta Chemica Scandinavica*, A42, 724-726.
- [67] Frankenbach G. M., Beno, M. A., Kini A. M., Williams J. M., Welp U., Thompson J. E. and Whangbo M. H., 1992. Structural, Electronic and Magnetic Properties of The Metal Squarate Tetrahydrate Polymers $\text{Fe}(\text{C}_4\text{O}_4)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Cu}(\text{C}_4\text{O}_4)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, *Inorganica Chimica Acta*, 192, 195-200.
- [68] Lee C. R., Wang C. C. and Wang Y., 1996. Structural Relationship of Various Squarates, *Acta Crystallography*, B52, 966-975.
- [69] Maji T. K., Das D. and Chaudhuri N. R., 2001. Preparation, Characterization, and Solid State Thermal Studies of Cadmium(II) Squarate Complexes of Ethane-1,2-Diamine and Its Derivatives, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 63, 617-625.
- [70] Koleva B. B., Kolev T., Seidel R. W., Tsanev T., Mayer-Figge H., Spittler M., Sheldrick W. S., 2008. Spectroscopic and structural elucidation of 4-dimethylaminopyridine and its hydrogensquarate, *Spectrochimica Acta Part A-Molecular And Biomolecular Spectroscopy*, 71, 695-702.
- [71] Koleva B. B., Kolev T., Seidel R. W., Mayer-Figge H., Spittler M., Sheldrick W. S., 2008. On the origin of the color in the solid state. Crystal structure and optical and magnetic properties of 4-cyanopyridinium hydrogensquarate monohydrate, *Spectrochimica Acta Part A-Molecular And Biomolecular Spectroscopy*, 112, 2899-2905.

- [72] Kolev T., Mayer-Figge H., Seidel R. W., Sheldrick W. S., Spitteller M., Koleva B. B., 2009. New structural motifs and properties of squaric acid anions in the presence of the L-lysinium counterion, *J. Mol. Struct.*, 919, 246-254.
- [73] Uçar I., Bulut A., Yeşilel O. Z., Büyükgüngör O., 2004. Picolinamidium squarate and di-p-toluidinium squarate dihydrate, *Acta Cryst. Sec. C*, 60, o585-m588.
- [74] Köroğlu A., Bulut A., Uçar I., Nichol G. S., Harrington R. W., Clegg W., 2005. Proton sharing in bis(4-carbamoyl-pyridinium) squarate, *Acta Cryst. Sec. C*, 61, o678-o680.
- [75] Bulut A., Yeşilel O. Z., Necmi D., İçbudak H., Olmez H., Büyükgüngör O., 2003. Dinicotinamidium squarate, *Acta Cryst. Sec. C*, 59, o727-o729.
- [76] Yeşilel O. Z., Odabaşoğlu M., Büyükgüngör O., 2008. Supramolecular squarate and hydrogensquarate compounds with 4-amino-1,2,4-triazole, 2-aminothiazole and 2-aminobenzimidazole, *J. Mol. Struct.*, 874, 151-158.
- [77] Uçar I., Bulut A., Büyükgüngör O., 2007. Picolinamidium squarate and di-p-toluidinium squarate dihydrate, *Acta Cryst. Sec. E* 63, o3377.
- [78] Barczyński P., Dega-Szafran Z., Katrusiak A., Szafran M., 2012. Interactions of squaric acid with DABCO mono-betaine: Structural, spectroscopic and calculation studies, *J. Mol. Struct.*, 1013, 95-101.
- [79] Barczyński P., Dega-Szafran Z., Katrusiak A., Szafran M., 2011. The 1:2:1 adduct of DABCO dication, hydrogen squarate and water molecules studied by X-ray diffraction and FTIR spectroscopy, *J. Mol. Struct.*, 998, 240-245.
- [80] Barczyński P., Dega-Szafran Z., Katrusiak A., Szafran M., 2012. Hydrogen bonds and electrostatic interactions in the 1:1 complex of DABCO di-betaine with squaric acid: Crystallographic, theoretical and spectroscopic studies, *J. Mol. Struct.*, 1018, 28-34.
- [81] Dega-Szafran Z., Dutkiewicz G., Kosturkiewicz Z., Szafran M., 2012. Three hydrogen-bonded complexes of trigonelline with squaric acid: Crystallographic, spectroscopic and theoretical studies, *J. Mol. Struct.* 1007, 113-121.
- [82] Dega-Szafran Z., Katrusiak A., Komasa A., Szafran M., 2013. Supramolecular structure of the 1:2 complex of 1,4-dimethylpiperazine mono-betaine with squaric acid *Supramolecular Chemistry*, 25, 432-440.
- [83] Dega-Szafran Z., Dutkiewicz G., Kosturkiewicz Z., Szafran M., 2013. Molecular structures of N-ethylpiperidine betaine hydrate and its 1:1 complex with squaric acid, *J. Mol. Struct.*, 1054, 170-178.
- [84] Dega-Szafran Z., Katrusiak A., Szafran M., 2012. Centrosymmetric dimer of quinuclidine betaine and squaric acid complex, *J. Mol. Struct.*, 1030, 184-190.
- [85] Gilli G., Gilli P., 2009. *The Nature of the Hydrogen Bond, Outline of a Comprehensive Hydrogen Bond Theory*, Oxford University Press, sayfa. 251.

- [86] Braga D., Maini, L., Grepioni F., 2002. Croconic acid and alkali metal croconate salts: Some new insights into an old story, *Chemistry-A European Journal*, 8, (8), 1804-1812.
- [87] Allen F. A., Cruz-Cabeza A. J., Wood P. A., Bardwell D. A., 2013. Hydrogen-bond landscapes, geometry and energetics of squaric acid and its mono- and dianions: a Cambridge Structural Database, Isostar and computational study, *Acta Cryst.*, B69, 514-523.
- [88] Kittel, C., 1986. Introduction to Solid State Physics, 6th edition, John Wiley & Sons. Inc.
- [89] Korkmaz U., 2009. Bazı skuarik asit bileşiklerinde hidrojen bağlarının incelenmesi ve [(C₅H₅N₃O)(H₂C₄O₄)] bileşiğinin özelliklerinin hesaplamalı yöntemlerle incelenmesi Yüksek Lisans Tezi Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 100 S.
- [90] Pauling, L., 1963. *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd ed., Cornell University Press, Ithaca.
- [91] Scheiner, S., 1997. *Hydrogen Bonding. A Theoretical Perspective*, Oxford University Press, Oxford.
- [92] Desiraju, G.R., Steiner, T., 1999. *The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology*, Oxford University Press, Oxford.
- [93] Bondi A., 1964. van der Waals Volumes and Radii, *Journal of Physical Chemistry*, 68, 441-451.
- [94] Gilli P., Bertolasi V., Ferretti V., Gilli G., 1994. Covalent nature of the strong homonuclear hydrogen bond. Study of the O–H···O system by crystal structure correlation methods, *Journal of American Chemical Society*, 116(3), 909-915.
- [95] Llamas A. L., Foces C. F., Elguero J., 1994. Proton sponges, *Journal of Molecular Structure*, 328, 297-323.
- [96] Giacobozzo C., Monaco H. L., Artioli G., Viterbo D., Ferrariz G., Gilli G., Zanotti G., Gatti M., and edited by C. Giacobozzo, 2002. *Fundamentals Of Crystallography*, Second Edition, Oxford University Press, Oxford.
- [97] Bertolasi V., Pretto L., Gilli G., and Gilli P., 2006. π -Bond cooperativity and anticooperativity effects in resonance-assisted hydrogen bond (RAHBs), *Acta Cryst.*, B62, 850-863.
- [98] Koçak G., Büyüksalih G., Oruç M., 2005. Accuracy assessment of interferometric digital elevation models derived from the Shuttle Radar Topography Mission X- and C-band data in a test area with rolling topography and moderate forest cover, *Optical Engineering* 44(3), 036201.
- [99] Büyüksalih G., Koçak G., Oruç M., Akçın H., Jacobsen K., 2004. Accuracy Analysis, DEM Generation and Validation Using Russian TK-350 Stereo-Images, *The Photogrammetric Record*, 19(107), 200–218.
- [100] Clifton S. F., 1993. *The Infrared and Electro-Optical System Handbook*, Volume 6 Active Electro-Optical Systems, USA.
- [101] Koch W., Holthousen M. C., 2001. *A Chemist Guide to Density Functional Theory*, Wiley-VCH, Weinheim.

- [102] Bloembergen, N. 1996 Nonlinear Optics. World Scientific, Singapore.
- [103] Boyd, R. W. 2003 Nonlinear Optics. Academic Press, San Diego.
- [104] Shen, Y. R. 2003 The Principles of Nonlinear Optics. John Wiley & Sons, USA.
- [105] Cullity B. D., 1978. *Elements of X-Ray Diffraction*, 2nd ed., Adision Wesley, Pub.Comp., U. S. A.
- [106] Dilek N., Doktora Tezi, 2006. 2-Fenil-2h-Fitalazin-1-On, 6-[3-Fenil-5-(Triflorometil)Pirazol-1-İl]-Piridazin-3(2h) On Ve Krom (Iı) Asetilasetonat Kristallerinin X-Işınları Kırınım Yöntemi İle Yapı Çözümü Ve Teorik İncelenmesi, Doktora Tezi Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 191 S.
- [107] Şahin Y., Kurucu Y., 2005. Atom Fiziği, Pegem A Yayıncılık, Ankara, 376s.
- [108] Ladd M. F. & Palmer, R. A., 1985. *Structures Determination By X-Ray Crystallography*, Planum Press, New York.
- [109] Kittel,C., 1986. *Introduction to Solid State Physics*, 6th Edition, John Willey & Sons,Inc., New York.
- [110] Stout, G. H. & Jensen, L. H. 1989. *X-Ray Structure Determination*, John Wiley and Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore.
- [111] Azarof L. V., 1968. *Elements of X-Ray Crystallography*, McGraw-Hill Book Company Inc., New York.
- [112] Buerger M. J., 1960. *Crystal Structure Analysis*, John Wiley and Sons, Inc. New York, London.
- [113] Glusker J.P., Trueblood K. N., 1985. *Crystal Structure Analysis*, A Primer, Second Edition, Oxford University Press, Oxford.
- [114] Jeffrey J. W., 1971. *Methods in X-Ray Crystallography*, Academic Press, London and New York.
- [115] Gans P., 1971. Vibrating Molecules, *Chapman and Hall*, 18-59.
- [116] Gündüz T., 2002. *İnstrumental Analiz*, Gazi Kitapevi Tic. Ltd. Şti., 749-769.
- [117] Bransden B. H., Joachain, C. J., 1983. Physics of Atoms Molecules, *Longman*, 505, 386-387.
- [118] Banwell C., N., 1983. Fundamentals of Molecular Spektroskopy, *Mc Graw-Hill Berkshire*, 16:11, 72, 124-128.
- [119] Cotton F., A., 1970. Chemical Applications of Group Theory, *Wiley-Interscience*, 18, 297-332.
- [120] Erdik E., 1998. *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*, Gazi Kitapevi Tic. Ltd. Şti., Ankara.
- [121] Alpert N. L., Keiser W. E., Szymanski H. A., 1964 . IR Theory and Practice of Infrared Spectroscopy, *Plenum Press*, 379.
- [122] Herzberg G., 1945. Molecular Spectra and Molecular Structure, II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, *VRN Company*, 35, 190-241.

- [123] Rao C., 1963. Chemical Application of Infrared Spectroscopy, *Academic Press Inc.*, 50-85.
- [124] Colthup N. B., Daly L. H., Wiberley S. E., 1964. *Introduction to Infrared and Raman*, Academic Press Inc., New York-London.
- [125] Davies M., 1963. *Infrared Spectroscopy and Molecular Structure*, Elsevier, Amsterdam.
- [126] Alpert N. L., Keiser. W. E., Szymanski. H. A., 1970. *IR theory and practica of infrared spectroscopy*, Second edition, *Plenum press.*, New York-London.
- [127] Ölmez H., Yılmaz V. T., 2004. Anorganik Kimya: Temel Kavramlar, 3. Genişletilmiş Baskı, Otak Form-Ofset Basım San., Samsun.
- [128] Jensen F., 1999. *Introduction to Computational Chemistry*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester.
- [129] Haken H., Wolf H. C., 2000. Atom ve Kuantum Fiziği, çeviri: Okur İ., *Değişim yayınları*, 345-350.
- [130] Hohenberg P., Kohn W., 1964 .Inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev.B*, 136, 864.871.
- [131] Becke A. D., 1993. Density functional thermochemistry. III. The role of exact Exchange, *J. Chem. Phys.*, 98, 5648-5652.
- [132] Frisch A., Frisch, M. J., 1998. Gaussian 98 User's Reference, *Gaussian Inc.*
- [133] Frisch E., Nielsen A. B., Holdre A. J., 2000. "Gauss View User's Reference, Version 2.0, *Gaussian Inc.*
- [134] Özdemir M., 2007. Benzosülfonikasit hidrazit'in konformasyon analizi, titreşim ve kimyasal kayma değerlerinin DFT metodu ile hesaplanması, Yüksek lisans tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 30-32.
- [135] Csizmadia G. L., 1981. Computational Adv. In organic chem., Molecular str. And reactivity. Ed. by Öğretir, C., Csizmadia, G., L., NATO ASI series, *Kluwer Academic Publishers*, 15-74.
- [136] Farrugia L. J., WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography, *Journal of Applied Crystallography*, 1999, 32, 837-838.
- [137] Sheldrick G. M., SHLEXS-97 and SHELXL-97. Programs for Crystal Structure Analysis, University of Göttingen, Germany, 1997.
- [138] Brandenburg, K., DIAMOND, Demonstrated Version (Crystal Impact GbR, Bonn, Germany), 2005.
- [139] Macrae C. F., Bruno I. J., Chisholm J. A., Edgington P. R., McCabe P., Pidcock E., Rodriguez-Monge L., Taylor R., van de Streek J., Wood P. A., 2008. *Mercury CSD 2.0* - new features for the visualization and investigation of crystal structures, *J. Appl. Cryst.*, 41, 466-470.
- [140] Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Montgomery J. A. Jr., Vreven T., Kudin K. N., Burant J. C., Millam J. M., Iyengar S. S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G. A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J. E., Hratchian H. P., Cross J. B.,

- Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Ayala P. Y., Morokuma K., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J., Zakrzewski V. G., Dapprich S., Daniels A. D., Strain M. C., Farkas O., Malick D. K., Rabuck A. D., Raghavachari K., Foresman J. B., Ortiz J. V., Cui Q., Baboul A. G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R. L., Fox D. J., Keith T., Al-Laham M. A., Peng C. Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P. M. W., Johnson B., Chen W., Wong M. W., Gonzalez C., Pople J. A., *Gaussian 03W*, Revision E.01. Gaussian, Inc, Wallingford CT, 2004.
- [141] Dennington II R., Keith T., Millam J., *Gauss View*, Version 4.1.2, Semichem, Inc. Shawnee Mission, KS, 2007.
- [142] Schlegel H. B., 1982. Optimization of equilibrium geometries and transition structures, *J. Comput. Chem.*, 3, 214–218.
- [143] 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.
- [144] Lee C., Yang W., Parr R. G., 1988. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*, 37, 785–789.
- [145] Foresman J. B. Frisch \AA ., *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, Second Edition, Gaussian, Inc, Pittsburgh, PA, 1996.
- [146] Uçar İ., Bulut A., Büyükgüngör O., 2005. Bis(2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline- π^2N,N')copper(I) hydrogen squarate hemihydrate, *Acta Cryst.*, C61, m266-m268.
- [147] Silva J. A., Santos A. C., Marques A. T., Silva M. R., Beja A. M., Sobral A. J. F. N., 2008. C–H $\cdots\pi$ and C=O $\cdots\pi$ Intermolecular Interactions in Dibenzyl-3, 6-dimethylpyrazine-2, 5-dicarboxylate, *J. Chem. Cryst.*, 38, 301-303.
- [148] Spek A. L., 2009. Structure validation in chemical crystallography, *Acta Cryst.*, D65, 148-155.
- [149] Silva C. E., Dos Santos H. F., Speziali N. L., Diniz R., de Oliveira L. F. C., 2010. Role of the substituent effect over the squarate oxocarbonic ring: Spectroscopy, crystal structure, and density functional theory calculations of 1,2-dianilinosquairane, *J.Phys. Chem.*, A114,10097-10109.
- [150] Kolev T., Wortmann R, Spiteller M., Sheldrick W. S., Heller M., 2004. 4-Phenylpyridinium hydrogensquarate, *Acta Cryst.*, E60, o956-o957.
- [151] Kolev T., Fiser S. S., M. Spiteller, Spiteller M., Sheldrick W. S., 2005. Bis(8-hydroxyquinolinium) squarate, *Acta Cryst.*, E61, o1469-o1471.
- [152] Kolev T., Spiteller M., Sheldrick W. S., Mayer-Figge H., 2005. 1-(Aminocarbonyl)ethylammonium hydrogensquarate monohydrate, *Acta Cryst.*, E61, o4292-o4294.
- [153] Kolev T., Yancheva D., Spiteller M., Sheldrick W. S., Mayer-Figge H., 2006. L-Prolinamidium hydrogensquarate, *Acta Cryst.*, E62, o463-o465.

- [153] Kolev T., Spittler M., Sheldrick W. S., Mayer-Figge H., 2006. L-Argininamidium bis(hydrogensquarate), *Acta Cryst.*, C62, o299-o300.
- [154] Lee S. Y., 1998. Molecular structure and vibrational spectra of biphenyl in the ground and the lowest triplet states. Density functional theory study, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 19, 93-98.
- [155] (a) Lee S. Y., Boo B. H., 1996. Molecular structures and vibrational spectra of pyrrole and carbazole by density functional theory and conventional ab initio calculations, *J. Phys. Chem.*, 100, 15073-15078. (b) Lee S. Y., Boo B. H., 1996. Density functional theory study of vibrational spectra of fluorene, *J. Phys. Chem.*, 100, 8782-8785.
- [156] Kurt M., Yurdakul S., 2003. Molecular structure and vibrational spectra of 1, 2-bis (4-pyridyl) ethane by density functional theory and ab initio Hartree-Fock calculations, *J. Mol. Struct.* 654 (2003) 1-9.
- [157] Jian F. F., Zhaou P. S., Yu Q., Wang Q. X., Jiao K., 2004. Density functional calculations, synthesis, and characterization on two novel quadruple hydrogen-bonded supramolecular complexes, *J. Phys. Chem. A*, 108, 5258-5267.
- [158] Elroby S. A. K., Ewais H. A., Aziz S. G., 2012. Effects of protonation and deprotonation on the reactivity of quinolone: a theoretical study, *Chin. Sci. Bull.*, 57, 1665-1671.
- [159] Ito M., West R., 1963. New Aromatic Anions. IV. Vibrational Spectra and Force Constants for $C_4O_4^{-2}$ and $C_5O_5^{-2}$, *Journal of American Chemical Society*, 85, (17), 2580-2584.
- [160] Fuson N., Josien M. L., Jones E. A., Lawson, J. R., 1952. Infrared and Raman Spectroscopy Studies of Light and Heavy Trifluoroacetic Acids, *J. Chem. Phys.*, 20, 1627.
- [161] Fleming I., 1976. *Frontier orbitals and organic chemical reactions*, Wiley, London.
- [162] Scrocco E., Tomasi J., 1978. Electronic molecular structure, reactivity and intermolecular forces: an euristic interpretation by means of electrostatic molecular potentials, *Adv. Quantum. Chem.*, 11, 115-193.
- [163] Luque F. J., Lopez J. M., Orozco M., 2000. Perspective on “electrostatic interactions of a solute with a continuum. A direct utilization of ab initio molecular potentials for the prevision of solvent effects” *Theor. Chem. Acc.* 103, 343-345.
- [164] Politzer P., Laurence P. R., Jayasuriya K., 1985. Molecular electrostatic potentials: an effective tool for the elucidation of biochemical phenomena, *Environ. Health Perspect.* 61, 191-202.
- [165] Thanthiriwatte K.S., de Silva K. M. N., 2002. Non-linear optical properties of novel fluorenyl derivatives—ab initio quantum chemical calculations, *J. Mol. Struct: THEOCHEM*, 617, 169-175.
- [166] Sun Y. X., Hao Q. L., Yu Z. X., Wei W. X., Lu L. D., Wang X., 2009. Experimental and density functional studies on 4-(4-cyanobenzylideneamino)antipyrine, *Mol. Phys.*, 107, 223-235.

- [167] Abraham J. P., Sajan D., Shettigar V., Dharmaprakash S. M., Nemeč I., Joe I. H., Jayakumar V. S., 2009. Efficient π -electron conjugated push-pull nonlinear optical chromophore 1-(4-methoxyphenyl)-3-(3,4-dimethoxyphenyl)-2-propen-1-one: A vibrational spectral study, *J Mol Struct* 917, 27-36.
- [168] Ahmed A. B., Feki H., Abid Y., Boughzala H., Minot C., 2010. Crystal studies, vibrational spectra and non-linear optical properties of *L*-histidine chloride monohydrate, *Spectrochim Acta Part A*, 75, 293-298.
- [169] Ahmed A. B., Feki H., Abid Y., Boughzala H., Minot C., Mlayah A., 2009. Crystal structure, vibrational spectra and theoretical studies of *L*-histidinium dihydrogen phosphate-phosphoric acid, *J. Mol. Struct.*, 920, 1-7.
- [170] Sagdinc S. G., Esme A., 2010. Theoretical and vibrational studies of 4, 5-diphenyl-2-oxazole propionic acid (oxaprozin), *Spectrochim Acta Part A*, 75, 1370-1376.
- [171] Pu L. S., 1991. Observing high second harmonic generation and control of molecular in one dimension, *Alignment Acs Symposium Series* 455, 331-342.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Ufuk KORKMAZ

Doğum Yeri ve Tarihi : Antakya / 17.04.1983

Adres : Mimar Sinan Mh. 169. Sk. No:34/1 Atakum/SAMSUN

E-Posta : ukkorkmaz@gmail.com; ukkorkmaz@hotmail.com

Lisans : Ondokuz Mayıs Üniversitesi

Yüksek Lisans : Ondokuz Mayıs Üniversitesi

Mesleki Deneyim ve Ödüller : Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fizik Bölümü birinciliği ve Fakülte ikinciliği.

Yayın Listesi :

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR

- **Korkmaz U.,** Bulut A., 2014. 2-pyridinium propanol hydrogen squarate: experimental and computational study of a nonlinear optical material, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2014.09.130>
- **Korkmaz U.,** Topçu Y., Taş M., Bulut A., 2015. Synthesis, an experimental and quantum chemical computational study: Proton sharing in 4-Morpholinium bis(hydrogen squarate), *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 134, 233–243.
- **Korkmaz U.,** Topçu Y., Taş M., Bulut A., 2014. Synthesis, an experimental and quantum chemical computational study of a new nonlinear optical material: 2-Picolinium hydrogensquarate, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 130, 376–385.
- **Korkmaz U.,** Bulut A., 2013. 2-(Ammoniummethyl) pyridinium dihydrogen squarate hydrate: An experimental and theoretical study, *J. Mol. Struc.*, 130, 61–68.

TEZDEN TÜRETİLEN POSTER SUNUMLARI

- **Korkmaz U.,** Bulut A., 2014. Strong organic NLO material: 2-ethyl-4-methylimidazolium betaine of squaric acid. *International Congress – Nanoscience&Nanotechnology For Next Generation*, August 22-24, 2014 Elazığ, Turkey.
- Bulut A., **Korkmaz U.,** 2014. Synthesis, an experimental and quantum

chemical computational study of a new nonlinear optical material: 2-Picolinium hydrogensquarate. *International Congress – Nanoscience&Nanotechnology For Next Generation*, August 22-24, 2014 Elazığ, Turkey.

▪ Ketenci E., Bulut A., **Korkmaz U.**, 2014. A novel organic NLO material: Ethyl isonicotinate pyridinium betaines of squaric acid. *International Congress – Nanoscience&Nanotechnology For Next Generation*, August 22-24, 2014 Elazığ, Turkey.

HAKEMLERDE İNCELEMEDE OLAN YAYINLAR

▪ **Korkmaz U.**, Bulut A., Bulut I., 2014. 3-Phenylpyridinium hydrogen squarate: experimental and computational study of a nonlinear optical material, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Ms. Ref. No.: SAA-D-14-01555.

▪ **Korkmaz U.**, Bulut A., 2014. Strong organic NLO material: 2-ethyl-4-methylimidazolonium betaine of squaric acid, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Ms. Ref. No.: SAA-D-14-01920.