

**SCHIFF BAZI VE NİTRİL İÇEREN BAZI  
MOLEKÜLLERİN ENERJİLERİNİN,  
YAPILARININ VE ELEKTRİKSEL  
ÖZELLİKLERİNİN DENEYSEL VE  
KURAMSAL YÖNTEMLERLE  
İNCELENMESİ**

**HASAN TANAK**

**DOKTORA TEZİ  
FİZİK ANABİLİM DALI**

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

**SCHIFF BAZI VE NİTRİL İÇEREN BAZI MOLEKÜLLERİN  
ENERJİLERİNİN, YAPILARININ VE ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİNİN  
DENEYSEL VE KURAMSAL YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ**

**HASAN TANAK**

**DOKTORA TEZİ  
FİZİK ANABİLİM DALI**

**AKADEMİK DANIŞMAN  
Prof. Dr. Metin YAVUZ**

**SAMSUN-2010**

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

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

**Başkan :**

**Üye :**

**Üye :**

**Üye :**

**Üye :**

**ONAY :**

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

.../.../2010

Prof. Dr. Hasan GÜMÜŞ  
**Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü**

**SCHIFF BAZI VE NİTRİL İÇEREN BAZI MOLEKÜLLERİN  
ENERJİLERİNİN, YAPILARININ VE ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİNİN  
DENEYSEL VE KURAMSAL YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ**

**ÖZ**

Bu çalışmada, altı adet Schiff baz ve bir adet ftalonitril bileşiği sentezlenerek kristal yapıları X-ışınları kırınım tekniği ile spektroskopik özellikleri ise IR ve UV-VIS yöntemleri kullanılarak incelenmiştir.

İncelenen  $C_{15}H_{12}F_3NO$  (I),  $C_{19}H_{19}N_3O_2$  (II),  $C_{16}H_{17}NO$  (III),  $C_{15}H_{14}FNO_3$  (IV),  $C_{17}H_{26}N_2O_3$  (V),  $C_{14}H_{12}N_2O_4$  (VI) Schiff baz kristalleri Ondokuz Mayıs Üniversitesi Kimya Bölümü laboratuvarında sentezlenmiştir.  $C_{13}H_7N_3S$  (VII) Ftalonitril kristali ise Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimya Bölümü laboratuvarında sentezlenmiştir.

Kristallerin kırınım verileri Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fizik Bölümü Kristalografi Laboratuvarındaki STOE IPDS-II difraktometresinden elde edilmiştir. Moleküllerin kristal yapıları direkt yöntemler ile *SHELXS-97* programı kullanılarak belirlenmiştir. Atomik parametrelerin artırılması, tam-matris en küçük kareler ile *SHELXL-97* programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Moleküllere ait IR ve UV-VIS spektrumları Ondokuz Mayıs Üniversitesi Kimya Bölümünde bulunan Bruker Vertex 80V FT-IR, Schmadzu 8900 FT-IR ve Unicam 100 UV spektrometreleri ile Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimya Bölümünde bulunan Bio-Rad FTS 175C FT-IR ve Shimadzu 2001 UV spektrometreleri kullanılarak elde edilmiştir.

Kuramsal çalışmalarda *Gaussian 03W* ve *GausView 4.1.2* paket programları kullanılmıştır. Kristallerin moleküller geometrisi ve IR spektrumlarını kuramsal olarak elde etmek için AM1, PM3, Hartree-Fock ve Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı yöntemleri kullanılmıştır. Moleküllerin enerjileri, yük dağılımları, dipol momentleri, moleküler elektrostatik potansiyelleri ve sınır orbitalleri (HOMO ve LUMO) hesaplama yoluyla ayrıca elde edilmiştir. Kuramsal hesaplamalar için baz seti olarak 6-31G (d) seçilmiştir. Kuramsal ve deneysel sonuçlar karşılaştırıldığında, aralarında iyi bir uyum olduğu görülmüştür.

**Anahtar Kelimeler:** X-Işını Kırınımı, Kristal Yapı, IR, UV-VIS, Moleküler Modelleme, Hartree-Fock, Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı, Zamana Bağlı Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı

**INVESTIGATION OF ENERGIES, STRUCTURES AND ELECTRICAL  
PROPERTIES OF SOME MOLECULES INCLUDING SCHIFF BASE AND  
NITRILE BY EXPERIMENTAL AND THEORETICAL METHODS**

**ABSTRACT**

In this study, six Schiff bases and a ftalonitril compound have been synthesized, their crystal structures have been determined by X-ray diffraction technique and the spectroscopic properties have been investigated by IR and UV-VIS techniques.

Investigated  $C_{15}H_{12}F_3NO$  (I),  $C_{19}H_{19}N_3O_2$  (II),  $C_{16}H_{17}NO$  (III),  $C_{15}H_{14}FNO_3$  (IV),  $C_{17}H_{26}N_2O_3$  (V),  $C_{14}H_{12}N_2O_4$  (VI) Schiff base crystals have been synthesized in the Chemistry Laboratory of the Chemistry Department at Ondokuz Mayıs University.  $C_{13}H_7N_3S$  (VII) ftalonitril compound have been synthesized in the Chemistry Laboratory of the Gebze Institute of Technology.

Diffraction data of the crystals have been collected on a STOE IPDS-II diffractometer in the Crystallography Laboratory of Physics Department at Ondokuz Mayıs University. The crystal structures of the molecules were solved by *SHELXS-97* software using direct methods and the atomic parameters were refined by *SHELXL-97* software using full-matrix least-squares method.

The IR and UV-VIS spectrums of the molecules have been recorded by using Bruker Vertex 80V FT-IR, Schmadzu 8900 FT-IR and Unicam 100 UV spectrophotometers in the Chemistry Department at Ondokuz Mayıs University and Bio-Rad FTS 175C FT-IR and Shimadzu 2001 UV spectrophotometers in Chemistry Department of the Gebze Institute of Technology.

In the theoretical studies *Gaussian 03W* and *GausView 4.1.2* program package were used. To calculate the theoretical geometry and IR spectra of the compounds, the AM1, PM3, Hartree-Fock and Density Functional Theory methods were applied in gas phase. The molecular energies, charge distributions, dipole moments, molecular electrostatic potentials and frontier orbitals (HOMO and LUMO) have also been obtained computationally. The 6-31G(d) was chosen as basis set for the theoretical calculations. Comparison of the experimental and theoretical results show that there is a good agreement between them.

**Keywords:** X-Ray Diffraction, Crystal Structure, IR, UV-VIS, Molecular Modeling, Hartree-Fock, Density Functional Theory, Time Dependent Density Functional Theory

## TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans ve Doktora çalışmalarım süresince her türlü yardım ve desteğini benden esirgemeyen, her an bilgi ve tecrübelerinden yararlanabildiğim, öğrencisi olmaktan her zaman gurur duyduğum ve duyacağım çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. Metin YAVUZ'a sonsuz saygı ve şükranlarımı sunuyorum.

Çalışmalarım süresince fikir ve önerileri ile yol gösteren, bilgi ve tecrübeleriyle bana her zaman yardımcı olan çok değerli hocam Sayın Doç. Dr. Emin ÖZTEKİN'e, tez izleme jürisinde bulunan öneri ve yorumlarıyla tezime yön veren Sayın Yrd. Doç. Dr. Erbil AĞAR'a teşekkür ederim.

X-ışınları tek kristal verilerinin toplanmasındaki emeklerinden dolayı değerli hocalarım Sayın Prof. Dr. Orhan BÜYÜKGÜNGÖR ve Sayın Doç. Dr. Şamil IŞIK'a teşekkür ederim.

Kristallerin IR ve UV-VIS verilerinin toplanmasında tecrübe ve mesaisini harcayan arkadaşlarım Öğr. Gör. Ferda ERŞAHİN ve Arş. Gör. Gökhan KAŞTAŞ'a teşekkür ederim.

Desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, sonsuz sabır ve özveri ile her zaman yanımda olan sevgili eşim Aytül GÜNEŞ TANAK'a çok teşekkür ederim.

Hayatım boyunca her türlü maddi ve manevi desteği benden esirgemeyen, varlıklarından mutluluk duyduğum aileme yürekten teşekkürlerimi sunarım.



## İÇİNDEKİLER

	<b>Sayfa</b>
<b>ÖZ</b>	i
<b>ABSTRACT</b>	iii
<b>TEŞEKKÜR</b>	v
<b>İÇİNDEKİLER</b>	vi
<b>SİMGE VE KISALTMALAR LİSTESİ</b>	xi
<b>ŞEKİLLER LİSTESİ</b>	xii
<b>ÇİZELGELER LİSTESİ</b>	xvii
<b>1. GİRİŞ</b>	1
<b>2. GENEL BİLGİLER</b>	4
2.1. X-Işını Kırınımı ve Kristal Yapı Analizi	4
2.1.1. X-Işınlarnın Birim Hücreden Saçılması ve Yapı Faktörü	5
2.1.2. Kristal Yapı Çözümü ve Arıtımı	7
2.2. Kırmızı Ötesi Spektroskopisi (IR)	10
2.2.1. Kırmızı Ötesi Işınlarnın Soğurulması	11
2.3. Mor Ötesi-Görünür Bölge (UV-VIS) Spektroskopisi	14
2.3.1. UV-VIS Işınlarnın Soğurulması	15
2.3.2. UV-VIS Spektroskopisinde Elektronik Geçiş Türleri	16
2.4. Moleküler Modelleme	17
2.4.1. Schrödinger Denklemi	17
2.4.2. Born-Oppenheimer Yaklaşımı	18
2.4.3. Slater Determinantı	19
2.4.4. Varyasyon Yöntemi	20
2.4.5. Hartree-Fock Yöntemi	21
2.4.6. Hartree-Fock-Roothaan Yöntemi	23
2.4.7. Öz Uyumlu Alan Yöntemi (SCF)	24
2.5. Yarı-deneysel Yöntemler	24
2.6. Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı (YFK)	27
2.6.1. Thomas-Fermi Modeli	27
2.6.2. Hohenberg-Kohn Kuramları	28
2.6.3. Kohn-Sham Enerjisi ve Eşitlikleri	29
2.7. Değiş-Tokuş Korelasyon Enerji Fonksiyonelleri	35

	<b>Sayfa</b>
2.7.1. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı	35
2.7.2. Yerel Spin Yoğunluğu Yaklaşımı	36
2.7.3. Gradyent Düzeltmeli ve Karma Fonksiyoneller	36
2.8. Zamana Bağlı Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı	38
2.8.1. Runge-Gross Kuramı	38
2.8.2. Zamana Bağlı Kohn-Sham Denklemleri	40
2.8.3. Zamana Bağlı Yoğunluk Fonksiyonu Kuramında Doğrusal Yanıt	41
2.9. Baz Setleri	42
2.9.1. Slater Tip Orbitaller	42
2.9.2. Gaussian Tip Orbitaller	43
2.9.3. Minimal Baz Setleri	44
2.9.4. Bölünmüş Değerlik Baz Setleri	45
2.9.5. Kutuplanmış Baz Setleri	45
2.9.6. Yaygın Baz Seti	46
2.10. Enerjiden Hesaplanan Özellikler	47
2.10.1. Potansiyel Enerji Yüzeyi	47
2.10.2. Geometri Optimizasyonu	48
2.10.3. Tek Nokta Enerjisi	49
2.11. Yük Dağılım Hesaplamaları	50
2.11.1. Elektron Yoğunluğu	50
2.11.2. Mulliken Popülasyon Analizi	50
2.11.3. Dipol Moment	52
2.11.4. Moleküler Elektrostatik Potansiyel	53
2.11.5. Sınır Orbitalleri	53
2.12. Termodinamik Özellikler	54
<b>3. MATERYAL VE YÖNTEMLER</b>	<b>56</b>
3.1. Kristallerin Sentezlenmesi	56
3.2. Schiff Bazı Bileşiklerinin Genel Özellikleri	56
3.3. Ftalonitril Bileşiklerinin Genel Özellikleri	57
3.4. Ölçüm Sistemleri	58
3.4.1. X-Işını Kırınım Sistemi ve Yapı Çözümleme Yöntemi	58
3.4.2. IR Ölçümleri	58

	<b>Sayfa</b>
3.4.3. UV-VIS Ölçümleri	59
3.5. Kuramsal Hesaplamalar	59
3.5.1. Gaussian 03W	59
3.5.2. GaussView 4.1.2	60
3.5.3. Kuramsal Hesaplama Yöntemleri	60
<b>4. BULGULAR VE TARTIŞMA</b>	<b>62</b>
4.1. 2-[(2-Triflormetilfenilimino)metil]-6-metilfenol (I) Molekülü	62
4.1.1. C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> F <sub>3</sub> NO (I) Kristalinin Elde Edilişi	62
4.1.2. C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> F <sub>3</sub> NO (I) Molekülünün X-Işını Kırınımı Çalışmaları	62
4.1.3. C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> F <sub>3</sub> NO (I) Molekülünün IR Çalışmaları	70
4.1.4. C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> F <sub>3</sub> NO (I) Molekülünün UV-VIS Spektrumu ve Sınır Orbitaleri	73
4.1.5. C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> F <sub>3</sub> NO (I) Molekülünün Yük Dağılım Çalışmaları	74
4.1.6. C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> F <sub>3</sub> NO (I) Molekülünün Termodinamik Özellikleri	78
4.2. 4-[(2-hidroksi-3-metilbenziliden)amino]-1,5-dimetil-2-fenil- 1,2-dihidro-3H-pirazol-3-on (II) Molekülü	79
4.2.1. C <sub>19</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (II) Kristalinin Elde Edilişi	79
4.2.2. C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> F <sub>3</sub> NO (I) Molekülünün X-Işını Kırınımı Çalışmaları	79
4.2.3. C <sub>19</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (II) Molekülünün IR Çalışmaları	88
4.2.4. C <sub>19</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (II) Molekülünün UV-VIS Spektrumu ve Sınır Orbitaleri	91
4.2.5. C <sub>19</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (II) Molekülünün Yük Dağılım Çalışmaları	92
4.2.6. C <sub>19</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (II) Molekülünün Termodinamik Özellikleri	94
4.3. 2-[(2,4-Dimetilfenilimino)metil]-6-metilfenol (III) Molekülü	96
4.3.1. C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> NO (III) Kristalinin Elde Edilişi	96
4.3.2. C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> NO (III) Molekülünün X-Işını Kırınımı Çalışmaları	96
4.3.3. C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> NO (III) Molekülünün IR Çalışmaları	104
4.3.4. C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> NO (III) Molekülünün UV-VIS Spektrumu ve Sınır Orbitaleri	106
4.3.5. C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> NO (III) Molekülünün Yük Dağılım Çalışmaları	108
4.3.6. C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> NO (III) Molekülünün Termodinamik Özellikleri	110
4.4. 2-[(4-Florofenilimino)metil]-3,5-dimetoksifenol (IV) Molekülü	112

	<b>Sayfa</b>
4.4.1. C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> FNO <sub>3</sub> (IV) Kristalinin Elde Edilişi	112
4.4.2. C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> FNO <sub>3</sub> (IV) Molekülünün X-Işını Kırınımı Çalışmaları	112
4.4.3. C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> FNO <sub>3</sub> (IV) Molekülünün IR Çalışmaları	120
4.4.4. C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> FNO <sub>3</sub> (IV) Molekülünün UV-VIS Spektrumu ve Sınır Orbitalleri	122
4.4.5. C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> FNO <sub>3</sub> (IV) Molekülünün Yük Dağılım Çalışmaları	124
4.4.6. C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> FNO <sub>3</sub> (IV) Molekülünün Termodinamik Özellikleri	126
4.5. N-n-Desil-2-okso-5-nitro-1-benzilidien-metilamin (V) Molekölü	128
4.5.1. C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (V) Kristalinin Elde Edilişi	128
4.5.2. C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (V) Molekülünün X-Işını Kırınımı Çalışmaları	128
4.5.3. C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (V) Molekülünün IR Çalışmaları	137
4.5.4. C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (V) Molekülünün UV-VIS Spektrumu ve Sınır Orbitalleri	138
4.5.5. C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (V) Molekülünün Yük Dağılım Çalışmaları	139
4.5.6. C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (V) Molekülünün Termodinamik Özellikleri	142
4.6. N-2-Metoksifenil-2-okso-5-nitro-1-benziliden-metilamin (VI) Molekölü	144
4.6.1. C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (VI) Kristalinin Elde Edilişi	144
4.6.2. C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (VI) Molekülünün X-Işını Kırınımı Çalışmaları	144
4.6.3. C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (VI) Molekülünün IR Çalışmaları	153
4.6.4. C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (VI) Molekülünün UV-VIS Spektrumu ve Sınır Orbitalleri	155
4.6.5. C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (VI) Molekülünün Yük Dağılım Çalışmaları	156
4.6.6. C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (VI) Molekülünün Termodinamik Özellikleri	158
4.7. 3-(2-Merkaptopiridin)ftalonitril (VII) Molekölü	160
4.7.1. C <sub>13</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> S (VII) Kristalinin Elde Edilişi	160
4.7.2. C <sub>13</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> S (VII) Molekülünün X-Işını Kırınımı Çalışmaları	160
4.7.3. C <sub>13</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> S (VII) Molekülünün IR Çalışmaları	168
4.7.4. C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (VII) Molekülünün UV-VIS Spektrumu ve Sınır Orbitalleri	170
4.7.5. C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (VII) Molekülünün Yük Dağılım Çalışmaları	171
4.7.6. C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (VII) Molekülünün Termodinamik Özellikleri	174

	<b>Sayfa</b>
<b>5. SONUÇ VE ÖNERİLER</b>	175
5.1. Sonuçlar	175
5.1.1. X-Işını Kırınım Çalışmaları	175
5.1.2. IR Çalışmaları	179
5.1.3. UV-VIS Çalışmaları	180
5.1.4. Yük Dağılımı Çalışmaları	182
5.1.5. Termodinamik Özellikler	183
5.2. Öneriler	184
<b>6. KAYNAKLAR</b>	185
<b>7. ÖZGEÇMİŞ</b>	195

**SİMGE VE KISALTMALAR LİSTESİ**

Bu tez çalışmasında kullanılan bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

<b>B3LYP</b>	LYP korelasyon enerjili üç parametrelili Becke karma modeli
<b>GTO</b>	Gaussian tip orbitaller
<b>HF</b>	Hartree-Fock
<b>HOMO</b>	Dolu olan en yüksek enerjili moleküler orbital
<b>IR</b>	Kırmızı ötesi spektroskopisi
<b>KM</b>	Kuantum mekanik
<b>KOK</b>	Kareleri ortalamasının karakökü
<b>KS</b>	Kohn-Sham
<b>LUMO</b>	Boş olan en düşük enerjili moleküler orbital
<b>LYP</b>	Lee, Yang ve Parr
<b>MEP</b>	Moleküler elektrostatik potansiyel
<b>MM</b>	Moleküler mekanik
<b>PEY</b>	Potansiyel enerji yüzeyi
<b>SCF</b>	Öz uyumlu alan
<b>SÖ</b>	Sıfır örtüşme
<b>STO</b>	Slater tip orbitaller
<b>UV-VIS</b>	Mor ötesi-görünür bölge spektroskopisi
<b>YFK</b>	Yoğunluk fonksiyoneli kuramı
<b>YSYY</b>	Yerel spin yoğunluğu yaklaşımı
<b>YYY</b>	Yerel yoğunluk yaklaşımı
<b>ZB-YFK</b>	Zamana bağlı yoğunluk fonksiyoneli kuramı
<b>ZB</b>	Zamana bağlı

## ŞEKİLLER LİSTESİ

	<b>Sayfa</b>
<b>Şekil 2.1.</b> Bragg saçılması	4
<b>Şekil 2.2.</b> Temel titreşim türleri	13
<b>Şekil 2.3.</b> $H_2$ molekülünün orbitalleri	15
<b>Şekil 2.4.</b> Elektronik geçiş türleri	17
<b>Şekil 2.5.</b> GTO'ların doğrusal bileşimleri kullanılarak elde edilen minimal baz setleri	44
<b>Şekil 2.6.</b> 6-31G baz setinin orbitallerine karşılık gelen GTO'lar	45
<b>Şekil 2.7.</b> 6-31G fonksiyonunun kutuplanma etkisi	46
<b>Şekil 2.8.</b> STO'ya yaygın baz setinin eklenmesi	47
<b>Şekil 2.9.</b> Potansiyel enerji yüzeyi	47
<b>Şekil 2.10.</b> Sınır orbitalleri	54
<b>Şekil 3.1.</b> Schiff bazı için enol-imin (a) ve keto-amin (b) formları	56
<b>Şekil 4.1.</b> $C_{15}H_{12}F_3NO$ (I) molekülünün kimyasal diyagramı	62
<b>Şekil 4.2.</b> $C_{15}H_{12}F_3NO$ (I) molekülünün %50 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş bir <i>ORTEP-3</i> diyagramı. Kesikli çizgiler molekül içi hidrojen bağıını temsil etmektedir	62
<b>Şekil 4.3.</b> $C_{15}H_{12}F_3NO$ (I) molekülünün paket diyagramı	63
<b>Şekil 4.4.</b> $C_{15}H_{12}F_3NO$ (I) molekülünün X-ışınları kırınımından elde edilen geometrisi (siyah) ile AM1, PM3, HF ve YFK yöntemleri kullanılarak belirlenen optimize geometrilerin üst üste örtüşmesi	68
<b>Şekil 4.5.</b> $C_{15}H_{12}F_3NO$ (I) molekülünün T(C8-N1-C9-C14) burulma açısına bağlı enerji değişim grafiği	69
<b>Şekil 4.6.</b> $C_{15}H_{12}F_3NO$ (I) molekülünün IR spektrumu	70
<b>Şekil 4.7.</b> $C_{15}H_{12}F_3NO$ (I) molekülünün IR titreşim bandları için deneysel ve kuramsal değerler arasındaki korelasyon grafikleri	72
<b>Şekil 4.8.</b> $C_{15}H_{12}F_3NO$ (I) molekülünün HOMO ve LUMO şekillenimi	74
<b>Şekil 4.9.</b> $C_{15}H_{12}F_3NO$ (I) molekülüne ait MEP haritası	77
<b>Şekil 4.10.</b> $C_{15}H_{12}F_3NO$ (I) molekülünün dipol moment vektörü (mavi)	77
<b>Şekil 4.11.</b> $C_{19}H_{19}N_3O_2$ (II) molekülünün kimyasal diyagramı	79

	<b>Sayfa</b>
<b>Şekil 4.12.</b> $C_{19}H_{19}N_3O_2$ (II) molekülünün %50 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş bir <i>ORTEP-3</i> diyagramı. Kesikli çizgiler molekül içi hidrojen bağıını temsil etmektedir	79
<b>Şekil 4.13.</b> $C_{19}H_{19}N_3O_2$ (II) kristalinin paket diyagramı	80
<b>Şekil 4.14.</b> $C_{19}H_{19}N_3O_2$ (II) molekülünün X-ışınları kırınımından elde edilen geometrisi (siyah) ile AM1, PM3, HF ve YFK yöntemleri kullanılarak belirlenen optimize geometrilerin üst üste örtüşmesi	85
<b>Şekil 4.15.</b> $C_{19}H_{19}N_3O_2$ (II) molekülünün T(C8-N1-C9-C11) burulma açısına bağlı enerji değişim grafiği	86
<b>Şekil 4.16.</b> $C_{19}H_{19}N_3O_2$ (II) molekülünün T(N3-N2-C14-C15) burulma açısına bağlı enerji değişim grafiği	87
<b>Şekil 4.17.</b> $C_{19}H_{19}N_3O_2$ (II) molekülünün IR spektrumu	88
<b>Şekil 4.18.</b> $C_{19}H_{19}N_3O_2$ (II) molekülünün IR titreşim bandları için deneysel ve kuramsal değerler arasındaki korelasyon grafikleri	90
<b>Şekil 4.19.</b> $C_{19}H_{19}N_3O_2$ (II) molekülünün HOMO ve LUMO şekillenimi	91
<b>Şekil 4.20.</b> $C_{19}H_{19}N_3O_2$ (II) molekülüne ait MEP haritası	93
<b>Şekil 4.21.</b> $C_{19}H_{19}N_3O_2$ (II) molekülünün dipol moment vektörü (mavi)	94
<b>Şekil 4.22.</b> $C_{16}H_{17}NO$ (III) molekülünün kimyasal diyagramı	96
<b>Şekil 4.23.</b> $C_{16}H_{17}NO$ (III) molekülünün %30 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş bir <i>ORTEP-3</i> diyagramı. Kesikli çizgiler molekül içi hidrojen bağıını temsil etmektedir	96
<b>Şekil 4.24.</b> $C_{16}H_{17}NO$ (III) kristalinin paket diyagramı	97
<b>Şekil 4.25.</b> $C_{16}H_{17}NO$ (III) molekülünün X-ışınları kırınımından elde edilen geometrisi (siyah) ile AM1, PM3, HF ve YFK yöntemleri kullanılarak belirlenen optimize geometrilerin üst üste örtüşmesi	102
<b>Şekil 4.26.</b> $C_{16}H_{17}NO$ (III) molekülünün T(C8-N1-C9-C14) burulma açısına bağlı enerji değişim grafiği	103
<b>Şekil 4.27.</b> $C_{16}H_{17}NO$ (III) molekülüne ait IR spektrumu	104
<b>Şekil 4.28.</b> $C_{16}H_{17}NO$ (III) molekülünün IR titreşim bandları için deneysel ve kuramsal değerler arasındaki korelasyon grafikleri	106



	<b>Sayfa</b>
<b>Şekil 4.29.</b> C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> NO (III) molekülünün HOMO ve LUMO şekillenimi	107
<b>Şekil 4.30.</b> C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> NO (III) molekülüne ait MEP haritası	109
<b>Şekil 4.31.</b> C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> NO (III) molekülünün dipol moment vektörü (mavi)	110
<b>Şekil 4.32.</b> C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> FNO <sub>3</sub> (IV) molekülünün kimyasal diyagramı	112
<b>Şekil 4.33.</b> C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> FNO <sub>3</sub> (IV) molekülünün %50 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş bir <i>ORTEP-3</i> diyagramı. Kesikli çizgiler molekül içi hidrojen bağıını temsil etmektedir	112
<b>Şekil 4.34.</b> C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> FNO <sub>3</sub> (IV) kristalinin paket diyagramı	113
<b>Şekil 4.35.</b> C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> FNO <sub>3</sub> (IV) molekülünün X-ışınları kırınımından elde edilen geometrisi (siyah) ile AM1, PM3, HF ve YFK yöntemleri kullanılarak belirlenen optimize geometrilerin üst üste örtüşmesi	118
<b>Şekil 4.36.</b> C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> FNO <sub>3</sub> (IV) molekülünün T(C7-N1-C8-C9) burulma açısına bağlı enerji değişim grafiği	119
<b>Şekil 4.37.</b> C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> FNO <sub>3</sub> (IV) molekülünün IR spektrumu	120
<b>Şekil 4.38.</b> C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> FNO <sub>3</sub> (IV) molekülünün IR titreşim bandları için deneysel ve kuramsal değerler arasındaki korelasyon grafikleri	122
<b>Şekil 4.39.</b> C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> FNO <sub>3</sub> (IV) molekülünün HOMO ve LUMO şekillenimi	123
<b>Şekil 4.40.</b> C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> FNO <sub>3</sub> (IV) molekülüne ait MEP haritası	125
<b>Şekil 4.41.</b> C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> FNO <sub>3</sub> (IV) molekülünün dipol moment vektörü (mavi)	126
<b>Şekil 4.42.</b> C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (V) molekülünün kimyasal diyagramı	128
<b>Şekil 4.43.</b> C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (V) molekülünün %50 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş bir <i>ORTEP-3</i> diyagramı. Kesikli çizgiler molekül içi hidrojen bağıını temsil etmektedir	128
<b>Şekil 4.44.</b> C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (V) kristalinin paket diyagramı	129
<b>Şekil 4.45.</b> C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (V) molekülünün X-ışınları kırınımından elde edilen geometrisi (mavi) ile AM1, PM3, HF ve YFK yöntemleri kullanılarak belirlenen optimize (kırmızı) geometrilerin üst üste örtüşmesi. Hidrojen atomları ihmal edilmiştir	134
<b>Şekil 4.46.</b> C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (V) molekülünün T(C9-C8-N2-C7) burulma açısına bağlı enerji değişim grafiği	135

	<b>Sayfa</b>
<b>Şekil 4.47.</b> C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (V) molekülün şekillenimleri (A= 0°, B= 110°)	136
<b>Şekil 4.48.</b> C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (V) molekülünün IR titreşimleri için deneysel ve kuramsal değerler arasındaki korelasyon grafikleri	138
<b>Şekil 4.49.</b> C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (V) molekülünün HOMO ve LUMO şekillenimi	139
<b>Şekil 4.50.</b> C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (V) molekülüne ait MEP haritası	141
<b>Şekil 4.51.</b> C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (V) molekülünün dipol moment vektörü (mavi)	142
<b>Şekil 4.52.</b> C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O (VI) molekülünün kimyasal diyagramı	144
<b>Şekil 4.53.</b> C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (VI) molekülünün %50 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş bir <i>ORTEP-3</i> diyagramı. Kesikli çizgiler molekül içi hidrojen bağına temsil etmektedir	144
<b>Şekil 4.54.</b> C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (VI) kristalinin paket diyagramı	146
<b>Şekil 4.55.</b> C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (VI) molekülünün X-ışınları kırınımından elde edilen geometrisi (A=mavi, B=siyah) ile AM1, PM3, HF ve YFK yöntemleri kullanılarak belirlenen optimize (kırmızı) geometrilerin üst üste örtüşmesi	152
<b>Şekil 4.56.</b> C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (VI) molekülünün T(C14-N1-C5-C4) burulma açısına bağlı enerji değişim grafiği	151
<b>Şekil 4.57.</b> C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (VI) molekülünün IR titreşimleri için deneysel ve kuramsal değerler arasındaki korelasyon grafikleri	154
<b>Şekil 4.58.</b> C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (VI) molekülünün HOMO ve LUMO şekillenimi	155
<b>Şekil 4.59.</b> C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (VI) molekülüne ait MEP haritası	157
<b>Şekil 4.60.</b> C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (VI) molekülünün dipol moment vektörü (mavi)	158
<b>Şekil 4.61.</b> C <sub>13</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> S (VII) molekülünün kimyasal diyagramı	160
<b>Şekil 4.62.</b> C <sub>13</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> S (VII) molekülünün %50 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş bir <i>ORTEP-3</i> diyagramı	160
<b>Şekil 4.63.</b> C <sub>13</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> S (VII) kristalinin paket diyagramı	161
<b>Şekil 4.64.</b> C <sub>13</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> S (VII) molekülünün X-ışınları kırınımından elde edilen geometrisi (siyah) ile AM1, PM3, HF ve YFK yöntemleri kullanılarak elde edilen geometrilerin üst üste örtüşmesi	166

	<b>Sayfa</b>
<b>Şekil 4.65.</b> C <sub>13</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> S (VII) molekülünün T(N11-C1-S1-C7) burulma açısına bağlı enerji değişim grafiği	167
<b>Şekil 4.66.</b> C <sub>13</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> S (VII) molekülünün IR spektrumu	168
<b>Şekil 4.67.</b> C <sub>13</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> S (VII) molekülünün IR titreşimleri için deneysel ve kuramsal değerler arasındaki korelasyon grafikleri	170
<b>Şekil 4.68.</b> C <sub>13</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> S (VII) molekülünün HOMO ve LUMO şekillenimi	171
<b>Şekil 4.69.</b> C <sub>13</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> S (VII) molekülüne ait MEP haritası	173
<b>Şekil 4.70.</b> C <sub>13</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> S (VII) molekülünün dipol moment vektörü (mavi)	173

## ÇİZELGELER LİSTESİ

	<b>Sayfa</b>
<b>Çizelge 2.1.</b> Hidrojen ve Lityum'dan Flor'a kadar atomlarda kutuplanmış fonksiyon etkisi	46
<b>Çizelge 2.2.</b> Enerjinin birinci ve ikinci türevinin karakterizasyonu	49
<b>Çizelge 4.1.</b> C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> F <sub>3</sub> NO (I) molekülüne ait hidrojen bağı geometrisi	64
<b>Çizelge 4.2.</b> C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> F <sub>3</sub> NO (I) kristalinin parametreleri, veri toplama ve arıtım bilgileri	64
<b>Çizelge 4.3.</b> C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> F <sub>3</sub> NO (I) kristalindeki bazı atomların kesirsel koordinatları ve $U_{iso}^*$ , $U_{eş}$ değerleri	64
<b>Çizelge 4.4.</b> C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> F <sub>3</sub> NO (I) molekülüne ait bazı geometrik parametreler	66
<b>Çizelge 4.5.</b> C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> F <sub>3</sub> NO (I) molekülünün deneysel ve kuramsal titreşim bandları	71
<b>Çizelge 4.6.</b> C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> F <sub>3</sub> NO (I) molekülünün Mulliken yük dağılımı	75
<b>Çizelge 4.7.</b> C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> F <sub>3</sub> NO (I) molekülünün farklı sıcaklıklardaki termodinamik özellikleri	78
<b>Çizelge 4.8.</b> C <sub>19</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (II) molekülüne ait hidrojen bağı geometrisi ayrıntıları	81
<b>Çizelge 4.9.</b> C <sub>19</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (II) kristalinin parametreleri, veri toplama ve arıtım bilgileri	81
<b>Çizelge 4.10.</b> C <sub>19</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (II) kristalindeki bazı atomların kesirsel koordinatları ve $U_{iso}^*$ , $U_{eş}$ değerleri	81
<b>Çizelge 4.11.</b> C <sub>19</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (II) molekülüne ait bazı geometrik parametreler	83
<b>Çizelge 4.12.</b> C <sub>19</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (II) molekülünün deneysel ve kuramsal titreşim bandları	89
<b>Çizelge 4.13.</b> C <sub>19</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (II) molekülünün Mulliken yük dağılımı	92
<b>Çizelge 4.14.</b> C <sub>19</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (II) molekülünün farklı sıcaklıklardaki termodinamik özellikleri	94
<b>Çizelge 4.15.</b> C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> NO (III) molekülüne ait hidrojen bağı geometrisi ayrıntıları	98

	<b>Sayfa</b>
<b>Çizelge 4.16.</b> C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> NO (III) kristalinin parametreleri, veri toplama ve arıtım bilgileri	98
<b>Çizelge 4.17.</b> C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> NO (III) kristalindeki bazı atomların kesirsel koordinatları ve $U_{iso}^*$ , $U_{eş}$ değerleri	98
<b>Çizelge 4.18.</b> C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> NO (III) molekülüne ait bazı geometrik parametreler	100
<b>Çizelge 4.19.</b> C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> NO (III) molekülünün deneysel ve kuramsal titreşim bandları	105
<b>Çizelge 4.20.</b> C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> NO (III) molekülünün Mulliken yük dağılımı	108
<b>Çizelge 4.21.</b> C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> NO (III) molekülünün farklı sıcaklıklardaki termodinamik özellikleri	111
<b>Çizelge 4.22.</b> C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> FNO <sub>3</sub> (IV) molekülüne ait hidrojen bağı geometrisi ayrıntıları	114
<b>Çizelge 4.23.</b> C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> FNO <sub>3</sub> (IV) kristalinin parametreleri, veri toplama ve arıtım bilgileri	114
<b>Çizelge 4.24.</b> C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> FNO <sub>3</sub> (IV) kristalindeki bazı atomların kesirsel koordinatları ve $U_{iso}^*$ , $U_{eş}$ değerleri	115
<b>Çizelge 4.25.</b> C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> FNO <sub>3</sub> (IV) molekülüne ait bazı geometrik parametreler	116
<b>Çizelge 4.26.</b> C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> FNO <sub>3</sub> (IV) molekülüne ait deneysel ve kuramsal titreşimler	121
<b>Çizelge 4.27.</b> C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> FNO <sub>3</sub> (IV) molekülünün Mulliken yük dağılımı	124
<b>Çizelge 4.28.</b> C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> FNO <sub>3</sub> (IV) molekülünün farklı sıcaklıklardaki termodinamik özellikleri	126
<b>Çizelge 4.29.</b> C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (V) molekülüne ait hidrojen bağı geometrisi ayrıntıları	130
<b>Çizelge 4.30.</b> C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (V) kristalinin parametreleri, veri toplama ve arıtım bilgileri	130
<b>Çizelge 4.31.</b> C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (V) kristalindeki bazı atomların kesirsel koordinatları ve $U_{iso}^*$ , $U_{eş}$ değerleri	131
<b>Çizelge 4.32.</b> C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (V) molekülüne ait bazı geometrik parametreler	132

	<b>Sayfa</b>
<b>Çizelge 4.33.</b> C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (V) molekülünün bazı deneysel ve kuramsal titreşimleri	137
<b>Çizelge 4.34.</b> C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (V) molekülünün Mulliken yük dağılımı	140
<b>Çizelge 4.35.</b> C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (V) molekülünün farklı sıcaklıklarda termodinamik özellikleri	142
<b>Çizelge 4.36.</b> C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (VI) molekülüne ait hidrojen bağı geometrisi ayrıntıları	145
<b>Çizelge 4.37.</b> C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (VI) kristalinin parametreleri, veri toplama ve arıtım bilgileri	146
<b>Çizelge 4.38.</b> C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (VI) kristalindeki bazı atomların kesirsel koordinatları ve $U_{iso}^*$ , $U_{eş}$ değerleri	147
<b>Çizelge 4.39.</b> C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (VI) molekülüne ait bazı geometrik parametreler	149
<b>Çizelge 4.40.</b> C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (VI) molekülünün bazı deneysel ve kuramsal titreşimleri	153
<b>Çizelge 4.41.</b> C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (VI) molekülünün Mulliken yük dağılımı	156
<b>Çizelge 4.42.</b> C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (VI) molekülünün farklı sıcaklıklarda termodinamik özellikleri	158
<b>Çizelge 4.43.</b> C <sub>13</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> S (VII) molekülüne ait hidrojen bağı geometrisi ayrıntıları	162
<b>Çizelge 4.44.</b> C <sub>13</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> S (VII) kristalinin parametreleri, veri toplama ve arıtım bilgileri	162
<b>Çizelge 4.45.</b> C <sub>13</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> S (VII) kristalindeki bazı atomların kesirsel koordinatları ve $U_{iso}^*$ , $U_{eş}$ değerleri	163
<b>Çizelge 4.46.</b> C <sub>13</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> S (VII) molekülüne ait bazı geometrik parametreler	164
<b>Çizelge 4.47.</b> C <sub>13</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> S (VII) molekülünün bazı deneysel ve hesaplanan titreşimleri	169
<b>Çizelge 4.48.</b> C <sub>13</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> S (VII) molekülünün Mulliken yük dağılımı	172
<b>Çizelge 4.49.</b> C <sub>13</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> S (VII) molekülünün farklı sıcaklıklarda termodinamik özellikleri	174

	<b>Sayfa</b>
<b>Çizelge 5.1.</b> (I), (II), (III) ve (IV) moleküllerine ait bazı bağ uzunlukları	175
<b>Çizelge 5.2.</b> Schiff baz ve ftalonitril moleküllerinin seçilen burulma açılarına göre global minimum, X-ışını ve optimize açı değerleri	177
<b>Çizelge 5.3.</b> Schiff baz bileşiklerinin deneysel ve kuramsal olarak elde edilen UV-VIS dalga boyu ve molar soğurma katsayısının logaritma değerleri	181
<b>Çizelge 5.4.</b> Schiff baz ve ftalonitril bileşiklerinin HOMO ve LUMO enerjileri (eV)	182
<b>Çizelge 5.5.</b> Schiff baz ve ftalonitril bileşiklerinin dipol moment değerleri (Debye)	183

## 1. GİRİŞ

Atom ve moleküllerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirlemek bu alanda çalışan bilim adamlarının ortak problemidir. Bir molekülün yapı ve özelliklerini belirlemede birçok deneysel yöntem kullanılır. Bu yöntemlerden biri de X-ışınları kristalografisidir. Kristalografi, maddelerin atomik düzeyde yapısının araştırılmasıyla ilgilenen bir bilim dalıdır. Belli bir yapı ve düzene sahip her madde kristalografinin ilgi alanına girer. X-ışınları kristalografisi kullanılarak bir molekülün geometrisi, bağ uzunlukları ve bağ açıları yüksek doğrulukta elde edilebilir. Fakat bir moleküle ait başka özelliklerin belirlenebilmesi için, aynı molekül başka bir deneysel yöntem ile incelenmelidir. Bilim adamlarının çabaları ve bilgisayar sistemlerinin hızla gelişimi, atom ve moleküllerin deneysel ve kuramsal çalışmalarının bilgisayar ekranına taşınmasını sağlamıştır. Bu şekilde deneysel veriler kullanılarak ya da deney yapmadan model oluşturularak moleküler sistemlerin özellikleri matematiksel hesaplamalar yoluyla belirlenebilmiştir.

Moleküler modelleme, bir molekülün bilgisayar ekranına taşınarak fiziksel ve kimyasal özelliklerinin kuramsal yöntemlerle belirlenmesi sürecidir. Moleküler modelleme çalışmaları ile bir molekülün özellikleri önceden tahmin edilip yüksek maliyet ve zaman kayıplarına neden olan deneysel çalışmalar önlenir. Günümüzde, moleküler modelleme çalışmaları için birçok yazılım geliştirilmiştir. Bu yazılımlar kullanılarak biyolojik araştırmalar, protein, DNA ve virütik parçacıkların analizi, ilaç dizaynı ve hatta birçok fonksiyonel materyal dizaynı yapılabilmektedir.

Bir molekülün geometrisini oluşturan parametreler (bağ uzunlukları, bağ açıları, burulma açıları), enerjisi, dipol momenti, atomik yükleri, IR, UV, NMR spektrumları, moleküler orbitalleri, moleküler elektrostatik potansiyel haritaları, tepkime yolları ve mekanizmaları gibi birçok özelliği moleküler modelleme yoluyla hesaplanabilen niceliklerdir (Foresman ve Frisch, 1996).

Bir molekülün fiziksel ve kimyasal özelliklerini hesap yoluyla belirleyebilmek için temeli fizik yasalarına dayanan birçok yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemler genel olarak iki ana başlık altında toplanabilir. Bunlar Moleküler mekanik (MM) ve Kuantum mekaniksel (KM) yöntemler olarak isimlendirilir.

Moleküler mekanik veya kuvvet alanı yöntemi, moleküllerin yapı ve özelliklerini belirleyebilmek için klasik fizik yasalarını kullanır. Bu yöntem ile molekül



incelenirken elektronlar ihmal edilir ve atomlar birbirlerine yaylarla bağı küreler şeklinde düşünülür. Bu nedenle moleküler mekanik yöntemi kullanılarak elektronik yapıya bağı olan özellikler ya da elektronik yapı hakkında bilgi elde edilemez (Lewars, 2003).

Kuantum mekaniksel yöntemler, kendi aralarında yarı-deneysel ve *ab-initio* yöntemler olarak iki başlık altında incelenir. *ab-initio* yöntemler, bir sistemin özelliklerini belirleyebilmek için kuantum mekaniğini kullanır. Bu yöntemler sisteme ait tüm elektronları dikkate alarak Schrödinger denklemini çözmek için standart matematiksel yaklaşımlara güvenir. Bu yöntemler de kullandıkları yaklaşımlara göre kendi içinde ikiye ayrılır. Bunlar; Yoğunluk fonksiyoneli kuramı (YFK) ve Hartree-Fock (HF) öz uyumlu alan yöntemleridir. Her iki yöntemin de karşılaştığı temel zorluk, Schrödinger denkleminin çözümünde ortaya çıkan moleküler integrallerdir. Bu integrallerin çözümü oldukça güç ve zaman alıcı olması nedeniyle maliyeti yüksektir. HF yönteminde, elektron-elektron etkileşimleri için ortalama bir potansiyel temel alınır. Bu yöntem, titreşim frekanslarının hesaplanması ve molekül geometrisinin tayini için iyi sonuçlar verir. HF yöntemi korelasyon yani etkileşim enerjisini dikkate almaz. YFK yöntemi, moleküler sistemlerin enerjisini elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak hesaplar. Elektron korelasyonlarını dikkate alması nedeniyle de moleküler özellikleri elde etmede oldukça iyi sonuçlar verir (Lewars, 2003).

Yarı-deneysel yöntemler, *ab-initio* ve MM yöntemleri arasında bir yere sahiptir. Bu yöntemler, temelde KM bir karaktere sahip olup aynı zamanda MM yöntemlerde olduğu gibi deneysel olarak belirlenen parametre setlerini kullanırlar (Young, 2001). Yarı-deneysel yöntemlerin temeli HF yöntemine dayanır ve bu yöntem, karşılaşılan matematiksel zorlukların üstesinden gelebilmek için birçok yaklaşım içerir. Yarı-deneysel yöntemler kullandıkları yaklaşım ve parametrelere göre sınıflandırılırlar. Yarı-deneysel yöntemler zaman ve maliyet açısından kolaylık sağlaması nedeniyle oldukça büyük moleküler sistemlerin özelliklerini belirlemede yaygın olarak kullanılırlar (Young, 2001).

Schiff baz bileşikleri ilk olarak 1864 yılında Hugo Schiff tarafından bir aldehit ve bir aminin reaksiyonu ile elde edilmiş ve adını kendisini sentezleyen bilim adamından almıştır. Schiff bazlarının yapısını ayrıntılı bir şekilde açıklamak için çok sayıda spektroskopik ve kristalografik çalışma yapılmıştır. Özellikle molekül içi hidrojen bağı meydana getiren ve farklı tautomerik yapılaraya sahip olabilen *o*-hidroksi

Schiff bazları ilgi çekmektedir. Schiff baz bileşikleri bir çok önemli ilaç maddesinin sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanılmıştır (Layer, 1963). Schiff bazları ve kompleksleri metalik bağlanma yetenekleri sayesinde kimya ve biyokimya alanlarında önemli bir yere sahiptir. Ayrıca bu bileşikler antibakteriyel, antioksidan ve antikanser aktiviteleri nedeniyle de biyolojik bir öneme sahiptir (Williams, 1972).

Ftalonitril bileşikleri ilk olarak 1986 yılında tesadüfen Johannes Pinnow tarafından keşfedilmiştir ve ftalosiyanın bileşiklerinin sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanılırlar. Ftalosiyanın bileşikleri 20. yüzyılda ortaya çıkan ilk mavi renkli boyama maddesi olma özelliğine sahiptir. Yıllardır ftalosiyanın kimyasal sensörler, kataliz, piller, fotodinamik terapi, yarı iletken malzemeler gibi çeşitli araştırma alanlarında kullanılmaktadır (Leznoff ve Lever, 1993).

Bu tez çalışmasında altı adet Schiff baz ve bir adet ftalonitril bileşiğinin X-ışını kırınım çalışmaları yapılarak her birinin molekül yapısı belirlenmiş ve literatürde var olan benzer moleküllerle karşılaştırmaları yapılmıştır. Aynı zamanda moleküllerin IR ve UV-VIS spektroskopik çalışmaları da yapılarak, X-ışını yapı analizi sonuçlarının desteklenmesi sağlanmıştır.

DeneySEL olarak elde edilen moleküler geometrileri, IR ve UV-VIS spektrumlarını kuramsal yöntemlerle karşılaştırmak için *Gaussian 03W* (Frisch ve ark., 2004) paket programı kullanılmıştır. Moleküllere ait özellikleri belirlemek için hem yarı-deneySEL AM1 ve PM3 hem de HF ve YFK hesaplamaları yapılmıştır. HF ve YFK hesaplamalarının tümü 6-31G(d) baz seti kullanılarak elde edilmiştir. Ayrıca moleküllerin toplam enerjileri, şekillenim analizleri, dipol momentleri, Mulliken yükleri, moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyleri, sınır orbitalleri ve termodinamik özellikleri kuramsal olarak elde edilmiştir.

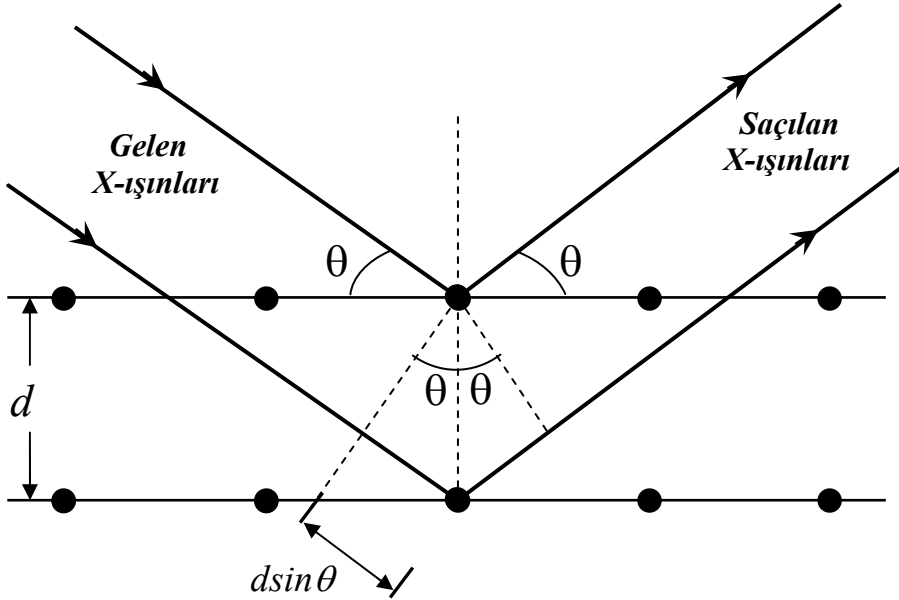
Bu tez çalışmasından sekiz adet makale yapılmıştır (Tanak ve ark., 2008; Tanak ve ark., 2009a; Tanak ve ark., 2009b; Tanak ve ark., 2009c; Tanak, 2010a; Tanak ve ark., 2010b; Tanak ve ark., 2010c; Yavuz ve Tanak, 2010d).

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. X-Işını Kırınımı ve Kristal Yapı Analizi

X-ışınları ilk olarak 1895 yılında Alman fizikçi Wilhelm Conrad Roentgen tarafından keşfedilmiştir. Elektromanyetik spektrumda gama ve mor ötesi bölgeleri arasında yer alıp dalga boyları 0.1-100 Å arasındadır. X-ışını kırınımında kullanılan ışınların dalga boyu aralığı 0.5-2.5 Å'dur.

X-ışınları kullanılarak kristallerin incelenebilmesi ilk olarak 1912 yılında Alman fizikçi Max von Laue tarafından gerçekleştirilmiştir. Laue bir kristal üzerine X-ışını demetini düşürerek kırınıma uğrayan ışınların bir film tabakası üzerinde karanlık noktalar oluşturduğunu farketmiştir. Fakat bu karanlık noktaların hangi atoma ait olduğunu anlayamamıştır. X-ışını kırınımı deneyleri sürerken, iki İngiliz fizikçi W. H. Bragg ve oğlu W. L. Bragg, kırınım olayının gerçekleşebilmesi için gerekli koşulları sağlayan matematiksel bir ifade türetmişlerdir.



Şekil 2.1. Bragg saçılması

Şekil 2.1.'de görüleceği gibi bir X-ışını demeti bir kristal yüzeyine düştüğünde; kristaldeki atomların paralel düzlemleri tarafından saçılır. Her düzlem, X-ışının sadece

küçük bir oranını yansıtır ve yansıma sadece gelme açısı uygun değerler aldığıında gerçekleşir. Bu açı değerleri, X-ışınının dalga boyuna ve kristalin örgü sabitine bağlıdır. Atomların paralel düzlemleri tarafından yansıtılan ışınlar kuvvetlendirici girişim meydana getirecek şekilde üst üste geldiklerinde ise kırınım olayı gözlenir (Omar, 1975). Yapıcı girişim, düzlemlerden yansıyan ışınlar arasındaki yol farkının dalga boyunun tam katları olması halinde gerçekleşir.

Şekil 2.1.'de görüleceği üzere, paralel örgü düzlemleri arasındaki uzaklığın  $d$  olduğu ve bu düzlemler üzerine düşen dalga demetinin düzlemler ile  $\theta$  açısı yaptığı düşünülürse, her düzlem gelen ışının bir kısmını yansıtacaktır. Kırınım olayı bu farklı düzlemlerden yansıyan X-ışınlarının girişimleri sonucunda oluşur. Gelen ışın sayfa düzleminde. Bu durumda komşu iki düzlemden yansıyan ışınlar arasındaki yol farkı  $2d\sin\theta$  olur. Yapıcı bir girişim için ardışık düzlemlerden yansıyan ışınlar arasındaki yol farkının dalga boyunun tam katları olması gerektiğinden  $n\lambda=2d\sin\theta$  olur. Bu denklem *Bragg yasası* olarak bilinir ve Bragg yansımasının gerçekleşebilmesi için  $\lambda \leq 2d$  şartı sağlanmalıdır. Görünür bölge ışığının kırınım deneylerinde kullanılamamasının nedeni de budur (Kittel, 2004).

### 2.1.1. X-Işınlarının Birim Hücreden Saçılması ve Yapı Faktörü ( $F_{hkl}$ )

Kristaller, atomların üç boyutlu periyodik düzenlenmesinden oluşmuşlardır. Bu periyodik düzen, X-ışınlarının kristal tarafından belirli doğrultularda saçılmasına neden olur. Kristal örgünün en küçük yapı taşına *birim hücre* denir. Birim hücre, kristali tanımladığından birim hücreden saçılma tüm kristal için saçılmayı temsil edecektir. Kristallerden saçılan X-ışını şiddetlerinin değerlendirilmesi ile kristal yapı çözülebilmektedir.

Bragg yansımasına uğrayan ışının şiddeti, paralel düzlemlerden yansımaya maruz kalmış tüm yansımaların şiddetleri toplamı olarak düşünülür. Kristal yapı analizinin başlangıç noktası deneysel olarak elde edilen yansıma şiddetleri  $I(hkl)$  ile yapı faktörü  $F(hkl)$  arasındaki ilişkinin belirlenmesidir (Cullity ve Stock, 2001). Yapı faktörü tanım olarak birim hücredeki tüm atomlardan saçılan toplam dalga genliğinin, bir elektrondan saçılan dalga genliğine oranıdır.

X-ışını kırınım yöntemiyle birim hücreden saçılan dalganın şiddeti yapı faktörleri genliğinin karesi ile doğru orantılıdır;

$$I(hkl) \propto |F(hkl)|^2 \quad (2.1)$$

Yapı faktörü ifadesi doğrudan elektron yoğunluğu ile ilişkili olması nedeniyle aralarında,

$$F(hkl) = \int_V \rho(x, y, z) e^{2\pi i(hx+ky+lz)} dv \quad (2.2)$$

ile verilen bir eşitlik kurmak mümkündür. Bu durumda, (2.1) ifadesinin bir eşitlik haline dönüştürülmesi mümkündür ve bu ise ölçülen ve hesaplanan değerler arasında kurulacak ilişki ile belirlenir. Sonuç olarak, (2.1) ile verilen denklemin eşitliğe dönüştürülmesi için bazı düzeltme terimlerinin eşitliğe çarpan olarak eklenmesi gerekmektedir (Stout ve Jensen, 1989). Genel olarak şiddet ifadesi;

$$I(hkl) = K.L.P.A.T.D.|F(hkl)|^2 \quad (2.3)$$

ile verilmektedir. Burada;

- K: Skala Faktörü
- L: Lorentz Faktörü
- P: Kutuplanma Faktörü
- A: Soğurma Faktörü
- T: Sıcaklık Faktörü
- D: Anormal Saçılma Faktörü şeklindedir.

Skala faktörü, ölçülen şiddet değerlerini mutlak skalaya yaklaştırmak için kullanılır. Kristale ait veri ölçümleri alınırken, dönme hareketi süresince açısal hız sabittir. Buna karşın farklı ters örgü noktaları yansıma küresini farklı sürelerde geçerler. Bu durumda tüm ters örgü noktalarının yansıma konumunda kalma süreleri aynı olamaz. Bu nedenle Lorentz düzeltme faktörü uygulanır (Stout ve Jensen, 1989).

Kristal üzerine düşürülen ve yansıyan ışınlar arasındaki en büyük fark kutuplanmadır. Gelen ışın kutuplanmamış iken kristalden yansıyan ışın kutuplanmıştır. Işının kutuplanması şiddette bir miktar azalmaya neden olur, bu nedenle kutuplanma faktörü uygulanır (Marton ve Williams, 1962).

Soğurma olayı, incelenen kristalin doğrudan kalınlığına bağlıdır. Soğurulma miktarı gelen ışının şiddetine, kristal içinden geçen ışının şiddetine, kristale ait çizgisel soğurma katsayısına ve kristalin kalınlığına bağlı olarak değişim gösterir. Işının kristal içinde aldığı yol artıkça soğurulmada artacaktır. Şiddet verilerine bağlı olarak soğurulma etkisi, soğurma faktörü ile düzeltilir (North ve ark., 1968).

Kristal yapı içerisindeki atomlar sıcaklık nedeni ile termal titreşim hareketi yaparlar. Bu hareketler kartezyen koordinatlarda üç doğrultuda gerçekleştiğinden atom elipsoidal olarak gözlenir. Fakat bu elipsoidal hareketler tüm atomlar için aynı değildir. Farklı büyüklük ve yönlerde olabilirler. Termal titreşimin şiddet üzerine etkisi sıcaklık faktörü ile düzeltilir (Jeffrey, 1997).

Kristal üzerine gelen X-ışınlarının elektronlardan saçılması atomik saçılma faktörü ile ilişkilidir. Bu saçılma faktörü ise elektronların serbest ya da bağlı olmasına göre değişim gösterdiğinden, anormal saçılma faktörünün de şiddet üzerine etkisi ihmal edilmemelidir.

### 2.1.2. Kristal Yapı Çözümü ve Arıtımı

Kristallerde yapı çözümü, kristallerin birim hücre boyutlarının, birim hücredeki atomik konumlarının, atomlar arası bağ uzunluklarının, bağ açılarının, burulma açılarının ve titreşim parametrelerinin belirlenmesi süreçlerini kapsar. Bu parametrelerin elde edilebilmesi için kırınım verilerinden başlanarak birim hücredeki atomik elektron yoğunluğu dağılımları elde edilmelidir (Woolfson, 1997). Kristaller atomların üç boyutlu tekrarı ile meydana gelmesi nedeniyle, Fourier serilerinin periyodik olmasından faydalanılarak, kristaldeki elektron yoğunlukları Fourier serileri ile ifade edilebilir. Böylece elektron yoğunluğu,  $h, k, l$  yansımalarının yapı faktörleri cinsinden,

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F(hkl) \exp[-2\pi i (hx + ky + lz)] \quad (2.4)$$

şeklinde elde edilir. Burada  $V$ , birim hücrenin hacmidir. Kristal yapı faktörü;

$$F(hkl) = |F(hkl)| \exp(i\phi_{hkl}) \quad (2.5)$$

eşitliğiyle ifade edilir. (2.5) eşitliği görülebileceği gibi  $\phi$  faz bilgisine bağlıdır. Bir kristale ait elektron yoğunluğu haritalarını elde etmek için kristal yapı faktörü ve faz açısının belirlenmesi gerekir. Eşitlik (2.5)'de  $|F(hkl)|$  yapı faktörü genliği deneysel olarak elde edilebilmesine rağmen,  $\phi_{hkl}$  faz açısı değerleri doğrudan ölçülememektedir. Bu probleme kristalografide *faz problemi* denir (Giacovazzo ve ark., 2002).

Faz probleminin çözümü için geliştirilen en bilinen yöntemler “Direkt” ve “Patterson” yöntemleridir (Giacovazzo ve ark., 2002). Direkt yöntemler, deneysel olarak elde edilen şiddet verilerinden matematiksel yollarla faz bilgisinin elde edilmesini sağlar. Bu yöntem elektron yoğunluğu fonksiyonunun,

- Birim hücre içinde her yerde pozitif olması,  $\rho(r) \geq 0$  (pozitiflik)
- Atomik merkez civarında elektron yoğunluğunun maksimum ve yaklaşık küresel simetrik olması varsayımlarına dayanır (Giacovazzo ve ark., 2002). Bu çalışmada fazların bulunması için direkt yöntemler kullanılmıştır.

Kristal yapıda tüm atomlara ait konumlar belirlendikten sonra, yani kabaca moleküler bir yapı modeli oluşturulduktan sonra, yapının doğruluk derecesinin artırılması arıtım işlemi ile yapılır. Ölçülen şiddetlerden elde edilen yapı faktörleri ile atom koordinatlarından hesaplanan yapı faktörlerinin uyuşması, yani aradaki farkın birbirine yakın olması gerekir. Arıtım işlemiyle yapıdaki eksiklikler ortaya çıkarılabilir ve yapı çözümü sırasında bulunamayan atomlar belirlenmeye çalışılır. Arıtım işleminde yaygın olarak kullanılan iki yöntem vardır. Bunlar, “*Fark-Fourier Yöntemi*” ve “*En Küçük Kareler Yöntemi*”dir.

Fark-Fourier yöntemiyle, hesaplanan ve deneysel olarak elde edilen elektron yoğunlukları arasındaki fark incelenir. Yapısı çözülen kristalde yeri tespit edilemeyen herhangi bir atom, Fark-Fourier haritası kullanılarak gözlenebilir.

Fark Fourier sentezi,

$$\Delta\rho = \rho_{ölç} - \rho_{hes} = \frac{1}{V} \sum_{hkl} \Delta F \exp(-2\pi i(hx + ky + lz)) \quad (2.6)$$

$$\Delta F = |F_{ölç}| - |F_{hes}| \quad (2.7)$$

ile verilir (Stout ve Jensen, 1989). Model yapı ile gerçek yapı tamamen uyumlu ise, yani  $\rho_{ölç.} \approx \rho_{hes.}$  Fark-Fourier haritasında hiçbir pik gözlenmez. Fark-Fourier haritasında şiddetli bir pik olması durumunda, konumu belirlenmemiş atomların varlığından kuşkulunabilir. Fark-Fourier yöntemiyle yapıda bulunamayan atomların yanı sıra, atomik parametrelerin daha hassas arıtımı ile yapı daha duyarlı hale getirilebilir.

En küçük kareler yönteminde ise, atomik parametrelerin duyarlılığını arttırmak için ölçülen ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki farkın karesinin minimum olması sağlanır. En küçük kareler yönteminde,

$$D = \sum_{hkl} W_{hkl} \left[ |F_{ölç.}(hkl)| - |K F_{hes.}(hkl)| \right]^2 \quad (2.8)$$

fonksiyonu en küçük yapılmaya çalışılır. Burada  $W_{hkl}$ , ağırlık yapı faktörü ve  $K$  skala faktörüdür.

Yapı çözümünden sonra arıtım aşamasında önerilen modelin gerçek yapıyla uyumluluğunu belirlemek için kullanılan bazı faktörler vardır. En önemli faktörlerden biri olan güvenilirlik faktörü  $R$ , deneysel olarak elde edilen ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki uyumu gösterir.

$$R = \frac{\sum_{hkl} \left| |F_{ölç.}(hkl)| - |F_{hes.}(hkl)| \right|}{\sum_{hkl} \left( |F_{ölç.}(hkl)| \right)} \quad (2.9)$$

(2.9) ile verilen güvenilirlik faktörü ifadesinde ölçülen ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki fark ne kadar küçük ise, kristal yapı çözümü o ölçüde doğrudur ve  $R$  değerinin 0.07'den küçük olması istenir. Yapının doğruluğunu belirleyen diğer bir faktör ise ağırlıklı güvenilirlik faktörüdür. Ağırlıklı güvenilirlik faktörü,

$$wR = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w \left( |F_{ölç.}(hkl)|^2 - |F_{hes.}(hkl)|^2 \right)^2}{\sum_{hkl} w \left( |F_{ölç.}(hkl)|^2 \right)^2}} \quad (2.10)$$



şeklinde tanımlanır. Burada  $w$ , ağırlık fonksiyonudur. Ağırlıklı güvenilirlik çarpanı  $wR$ , güvenilirlik çarpanı  $R$ 'den biraz daha büyük değerler alabilir. Yapının doğruluğu için başka bir faktör de, yerleştirme faktörü olarak bilinen,

$$Goof = S = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w \left( |F_{ölç}(hkl)|^2 - |F_{hes}(hkl)|^2 \right)^2}{(n - m)}} \quad (2.11)$$

$S$  indisidir. Burada;  $n$ , arıttımdaki yansıma sayısı,  $m$  ise toplam parametre sayısıdır. Arıtım sonunda  $S$  değerinin yaklaşık 1 olması istenir.

Elektron yoğunluğu haritasındaki artık yük değerlerinin küçük değerlerde olması, arıtım işlem sonucunda çözülen yapının doğru belirlendiğini gösteren bir başka faktördür. Koordinatlarda 0.001 Å, bağ uzunluklarında 0.01 Å ve açılarda 1°'den daha küçük standart sapmalar, yapının duyarlı biçimde çözüldüğünün göstergesidir (Giacovazzo ve ark., 2002).

## 2.2. Kırmızı Ötesi Spektroskopisi (IR)

Kırmızı ötesi ışınması (IR), elektromanyetik spektrumda görünür bölge ile mikrodalga bölgeleri arasında yer alır. Bu bölgede yer alan ışınlar dalga boyu 0.8-500 µm, dalga sayısı birimiyle ifade edildiğinde ise 12500-20 cm<sup>-1</sup> aralığında bulunan ışınlardır. 0.8-2.5 µm bölgesine yakın IR, 2.5-25 µm bölgesine orta IR ve 25-500 µm bölgesine ise uzak IR bölgesi denir. Organik maddelerin IR ile yapı analizlerinde uzak ve yakın IR bölgeleri çok fazla bilgi elde edilemediğinden tercih edilmezler (Erdik, 1993). Bilimsel araştırmalarda daha çok 4000-400 cm<sup>-1</sup> aralığı kullanılır. IR spektroskopisi fonksiyonel gruplar hakkında en fazla bilgi edinilebilen spektroskopi olması nedeniyle "fonksiyonel grup spektroskopisi" olarak da isimlendirilir. Moleküllerde, her fonksiyonel grup belli bir titreşim değerine sahiptir. IR spektrumlarında karakteristik soğurulmaların gözlemlendiği 4000-1500 cm<sup>-1</sup> bölgesine *fonksiyonel grup bölgesi* denir.

IR spektrumlarında 1500-400 cm<sup>-1</sup> bölgesi molekülün tüm gruplarının (iskelet) titreşimini içerir. Bu bölgeye *parmak izi bölgesi* denir. Bu bölge her molekül için

farklıdır ve moleküllerin aynı olup olmadıkları bu bölgeye bakılarak anlaşılabilir (Gündüz, 2004).

Organik bileşiklerin yapılarının analizinde IR spektroskopisinin kullanımı oldukça yaygındır. Bu spektroskopi kullanılarak iki tür bilgi elde edilir (Erdik, 1993).

- Organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonel gruplar tayin edilebilir. Bunun için bilinmeyen maddenin kırmızı ötesi spektrumunu değerlendirmek ve güvenilirliği fazla olan soğurma bantlarından yapıdaki fonksiyonel grupların varlığına veya yokluğuna karar vermek gerekir.
- İki organik bileşiğin aynı olup olmadığı anlaşılır. Bilinmeyen bir maddenin, bilinen bir madde ile aynı olup olmadığına karar vermek için her iki maddenin de kırmızı ötesi spektrumlarının üst üste çakışabilir olup olmadıklarının denetlenmesi gerekir (parmak izi bölgesi).

### 2.2.1. Kırmızı Ötesi Işınlarnın Soğurulması

Bir molekülün  $\nu$  frekanslı bir IR ışınını soğurulabilmesi için dipol momentinin değişmesi gerekir. Bir molekül üzerine düşen ışının elektrik alan bileşeninin frekansı, molekülde var olan bir titreşim hareketinin frekansına eşit olursa ışın soğurulur. Soğurulan ışın enerjisini moleküle verir ve titreşimin genliği büyür. Bu durum, molekülün dipol momentinin değişmesini sağlar. IR ışını soğurabilen moleküllere *IR aktif moleküller* denir. Titreşim hareketi esnasında net dipol momentinde bir değişme olmayan  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $Cl_2$  gibi moleküller IR ışınlarını soğuramazlar. Bunlara *IR aktif olmayan moleküller* denir. Böyle moleküllerin sayısı sınırlıdır.

Bir molekülün IR aktif olabilmesi için gerekli şart,

$$\bar{\mu}_{mn} = \int \psi_m^* \hat{\mu} \psi_n d\tau \neq 0 \quad (2.12)$$

eşitliğinin sağlanmasıdır (Siebert ve Hildebrandt, 2008). Burada,  $\bar{\mu}_{mn}$  geçiş momenti,  $\psi_n$  ve  $\psi_m$  üst ve alt titreşim dalga fonksiyonları ve  $\hat{\mu}$  dipol moment işlemcisidir. Basit harmonik yaklaşımda, moleküllerin elektriksel dipol momentini,  $Q_i$  titreşim koordinatlarının bir fonksiyonudur.

Dipol moment, molekülün denge konumu yakınında seriye açılırsa,

$$\boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu}_0 + \left( \frac{d\boldsymbol{\mu}}{dQ_i} \right)_0 Q_i + \dots \quad (2.13)$$

şeklinde elde edilir. (2.13) eşitliği (2.12) denkleminde yazılırsa,

$$\bar{\mu}_{mn} = \boldsymbol{\mu}_0 \int \psi_m^* \psi_n d\tau + \int \psi_m^* \left( \frac{d\boldsymbol{\mu}}{dQ_i} \right)_0 Q_i \psi_n d\tau + \dots \quad (2.14)$$

şeklinde geçiş momenti ifade edilebilir. Burada ilk integral terimi,  $\psi_n$  ve  $\psi_m$  dalga fonksiyonlarının ortogonal olmaları nedeniyle sıfırdır. Diğer terimler ise sıfırdan farklıdır. Taban enerji düzeyinden uyarılmış enerji düzeyine geçiş olasılığı  $|\mu_{nm}|^2$  ile orantılıdır. Bu nedenle IR spektroskopisinde molekülün herhangi bir titreşimin gözlenebilmesi için titreşim sırasında molekülün dipol moment değişiminin sıfırdan farklı olması gerekir.

IR ışınları, molekülde bağları kırmaya ya da elektronik uyarıya yetecek kadar enerjiye sahip olmadıklarından ancak moleküllerin titreşim ve dönme enerji düzeylerini uyarabilirler (Erdik, 1993). Moleküllerde IR ışınları soğurularak titreşim ve dönme enerji düzeylerinin uyarılması, molekülün geometrisine, bağda bulunan atomların kütlelerine ve bağların kuvvetine göre farklılık gösterir.

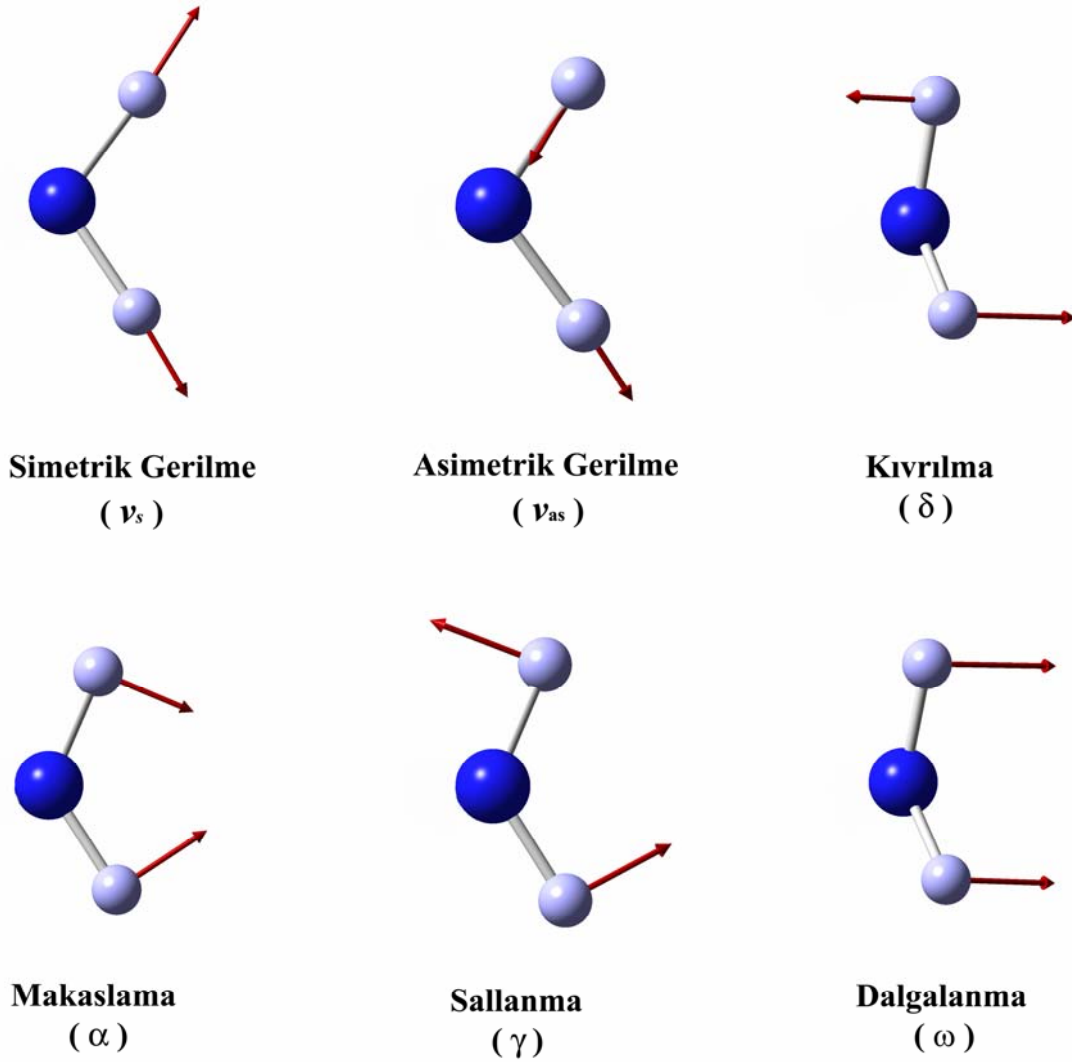
Moleküllerde titreşimi açıklamak için üç atomlu basit bir sistemi göz önüne alalım (Şekil 2.2.). Titreşme hareketi iki türdür:

- i. Gerilme titreşimi
- ii. Bükülme titreşimi

Gerilme titreşimi ile bağ eksenine doğrultusunda uzama ve kısalma hareketi anlaşılır. Eğer bağlar eş zamanlı olarak uzuyor veya kısalıyorsa simetrik gerilme, bağların bir veya bir kaç uzarken diğerleri kısalıyorsa asimetrik gerilme titreşimi olarak adlandırılır. Bükülme titreşimi ise bağ açılarındaki değişim ve atom gruplarının molekül içindeki hareketlerinden oluşur. Bükülme hareketleri,

- i. Düzlem içi bükülme
- ii. Düzlem dışı bükülme

olmak üzere iki grupta toplanabilir. Düzlem içi bükülmeleri makaslama ve sallanma, düzlem dışı bükülmeleri ise dalgalanma ve kıvrılma titreşimleridir. Üç atomlu bir molekül için titreşim türleri Şekil 2.2.'de verilmiştir.



**Şekil 2.2.** Temel titreşim türleri

Molekül titreşimlerini açıklamak için iki atomlu  $m_A$  ve  $m_B$  kütleli basit bir sistem dikkate alınarak gerilme frekansı belirlenmek istenirse, atomların bir bağdaki titreşimleri Hook kanununa göre yapılabilir. Bu kanuna göre frekans,

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu_i}} \quad (2.15)$$

formülüyle hesaplanabilir. Formülde yer alan indirgenmiş kütle  $\mu_i$ ,

$$\mu_i = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \quad (2.16)$$

eşitliği ile bulunabilir. IR spektroskopisinde kullanılan birim, dalga sayısı olduğundan frekansın bu birimden verilmesi daha uygundur. (2.15) eşitliği dalga sayısı cinsinden,

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi C} \sqrt{\frac{k}{\mu_i}} \quad (2.17)$$

ile ifade edilir.

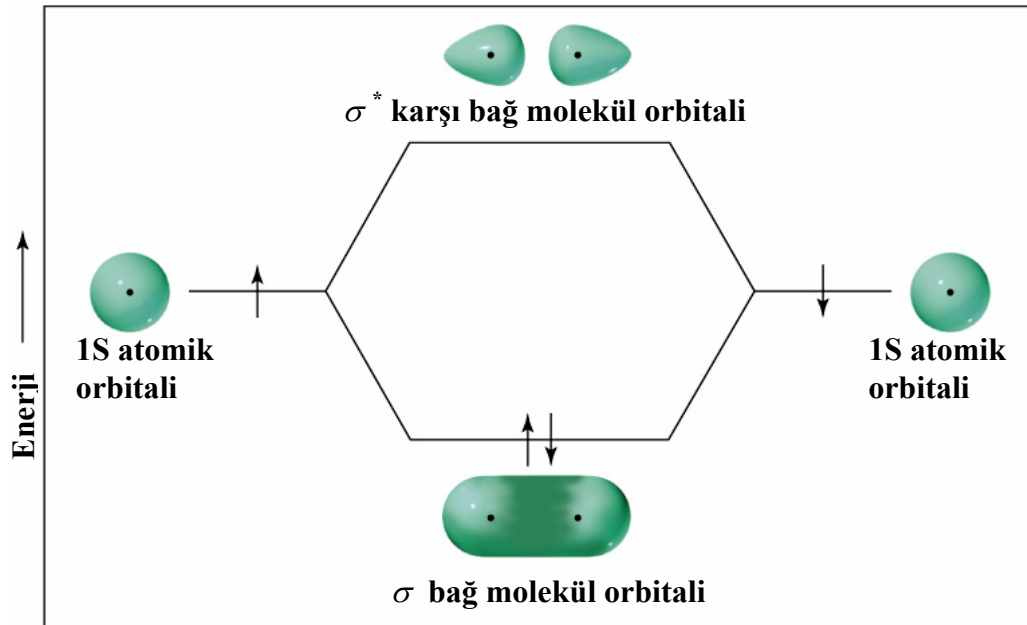
### 2.3. Mor Ötesi-Görünür Bölge (UV-VIS) Spektroskopisi

Mor ötesi ışıması, dalga boyu 10-400 nm olan ışımadır ve elektromanyetik spektrumda X-ışınları ve görünür bölge arasında yer alır. 10-200 nm bölgesine uzak mor ötesi ve 200-400 nm bölgesine mor ötesi (veya yakın mor ötesi) denir; 400-800 nm bölgesi ise görünür bölgedir. Bir madde, üzerine düşürülen ışıklardan ancak bazılarını soğurabilir. Maddenin bu özelliğinden faydalanılarak yapısı, konsantrasyonu vb. aydınlatılabilir. UV-VIS spektroskopisi, organik bileşiklerin konjugasyon derecesinin ve aromatikliğinin belirlenmesinde önemli bilgiler verir (Erdik, 2003). Bu spektroskopide maddenin soğurduğu enerji, yapısında bulunan bir elektronu bir üst enerji seviyesine çıkarır. Bu nedenle ultraviyole ve görünür bölge spektroskopisine, orbitaller arasında elektron geçişlerini inceleyen *elektronik spektroskopi* de denir.

### 2.3.1. UV-VIS Işınlarnın Soğurulması

Moleküler orbitaller, atomik orbitallerin doğrusal bileşimi ile meydana gelirler. Moleküler orbitaller bağ ve karşı bağ olmak üzere iki gruba ayrılır. Elektronların temel halde enerji almadan önce içinde buldukları orbitale bağ orbitali, enerji alarak bir an içinde bulunduğu orbitale karşı bağ orbitali denir. Bu iki moleküler orbitali Şekil 2.3. ile verilen  $H_2$  molekülü üzerinde inceleyelim.

$H_2$  molekülünde hidrojen atomlarına ait orbitaller belli bir mesafeye kadar (yaklaşık bağ uzunluğu) birbirlerine yaklaşarak Şekil 2.3.'de görüldüğü gibi daha düşük enerjili  $\sigma$  moleküler orbitalini oluştururlar. Etkileşen orbital sayısı kadar molekül orbital meydana gelmesi nedeniyle ikinci orbital daha yüksek enerjili  $\sigma^*$  karşı bağ orbitalidir. Temel halde bulunan  $H_2$  molekülü üzerine dalgaboyu 111 nm olan bir ışın demeti düşürüldüğünde ışın madde tarafından soğurulur ve bağ orbitalinde bulunan elektronlardan birinin karşı bağ orbitaline geçmesine neden olur. Bu olaya elektronik geçiş denir.



Şekil 2.3.  $H_2$  molekülünün orbitalleri

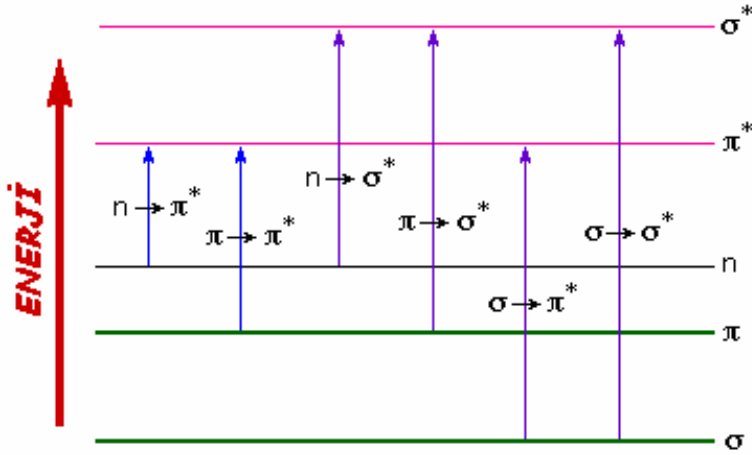
Elektronun spin değiştirmeden uyarılmasıyla oluşan uyarılmış hal singlet hali olarak isimlendirilir. Bazen elektron ters spinli olarak da uyarılabilir ve bu hale de triplet hal denir. Uyarılmış singlet halin ömrü  $10^{-8}$  sn iken uyarılmış triplet hal daha uzun ömürlüdür. Bir elektronu uyaracak enerjiye sahip UV-VIS ışını molekül tarafından soğurulduğunda UV-VIS cihazı yardımıyla bir spektrum haline dönüştürülür. Dalga boyuna karşı soğurma şiddeti olarak çeşitli birimlerle (absorbans, transmittans,...) çizilen bu spektrumlar çizgi şeklinde olmayıp geniş bir soğurma bandı olarak gözlenir. Bunun nedeni elektronik uyarılma esnasında titreşim ve dönme enerji seviyelerine de bir uyarma söz konusu olduğundan soğurma çizgisi genişleyerek soğurma bandına dönüşür (Gündüz, 2004).

### 2.3.2. UV-VIS Spektroskopisinde Elektronik Geçiş Türleri

Moleküllerde bulunan elektronlar buldukları orbitallere göre farklı çekim kuvvetleri etkisi altındadır. Bu durum elektronların uyarılma enerjilerinin de farklı olacağı anlamına gelir. Atom gruplarında soğurma yapan değerlik elektronları üç grupta toplanır:

- $\sigma$  elektronları
- $\pi$  elektronları
- bağ yapmayan  $n$  elektronları

$\sigma$  ve  $\pi$  elektronları, çeşitli atomik orbitallerin birleşerek oluşturdukları  $\sigma$  ve  $\pi$  bağlarında bulunurlar. Her  $\sigma$  ve  $\pi$  bağını oluşturan atomik orbitaller aynı zamanda  $\sigma^*$  ve  $\pi^*$  karşı bağ orbitalleri de meydana getirirler. Bir molekülde bağ yapımına katılmayan (eşlenmemiş) elektronlar  $n$  elektronu olarak isimlendirilir. Bu elektronlar bağ yapmadıkları için karşı bağ orbitaline de sahip değillerdir. Pek çok molekülde  $\sigma$ ,  $\pi$ ,  $n$ ,  $\sigma^*$  ve  $\pi^*$  orbitallerinin enerji düzeyleri ve bu orbitaller arasında gözlenebilecek elektronik geçişler şekil 2.4.'de gösterilmiştir.



Şekil 2.4. Elektronik geçiş türleri

## 2.4. Moleküler Modelleme

Atom ve moleküllerin özelliklerini belirlemenin başlangıç noktası Schrödinger denkleminin çözümüdür. Schrödinger denklemini tam olarak çözebildiğimiz tek sistem hidrojen atomudur. Çok elektronlu bir atom veya molekül için Schrödinger denklemi içerdiği matematiksel zorluklar nedeniyle tam olarak çözülememektedir. Çözüm için yaklaşık yöntemler kullanmak gerekir. Bu bölümde moleküler modellemede kullanılan kuantum mekaniksel yöntemlerin dayandığı temel ilkeler ve yaklaşım yöntemleri hakkında bilgiler verilmiştir.

### 2.4.1. Schrödinger Denklemi

Bir sistemin enerjisi ve birçok özelliği Schrödinger denkleminin çözülmesiyle bulunabilir. Schrödinger denklemi,

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.18)$$

şeklindedir. Burada  $\hat{H}$  Hamiltonian işlemcisini,  $\Psi$  dalga fonksiyonunu ve  $E$  enerji özdeğerini gösterir. Hamiltonian, kinetik ve potansiyel enerji terimlerinden oluşur:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (2.19)$$



Hidrojen ve benzeri atomlar için Hamiltonian ifadesi,

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (2.20)$$

şeklindedir. (2.20) denklemindeki ilk terim elektronun kinetik enerjisini ve ikinci terim çekirdek-elektron arasındaki etkileşimi göstermektedir. Çok elektronlu bir sistemin Hamiltonian ifadesi ise,

$$\hat{H} = \hat{T}_\zeta + \hat{T}_e + \hat{V}_{e-\zeta} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{\zeta-\zeta} \quad (2.21)$$

şeklinde ifade edilir. Burada;  $\hat{T}_\zeta$  çekirdeklerin kinetik enerjisi,  $\hat{T}_e$  elektronların kinetik enerjisi,  $\hat{V}_{e-\zeta}$  elektron-çekirdek etkileşimi,  $\hat{V}_{e-e}$  elektron-elektron etkileşimi ve  $\hat{V}_{\zeta-\zeta}$  çekirdek-çekirdek etkileşim enerjisini göstermektedir. O halde atomik birimlerde bir molekülün Hamiltonian ifadesi,

$$\hat{H} = -\sum_{I=1}^K \frac{\nabla_I^2}{2M_I} - \sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{I=1}^K \sum_{i=1}^N \frac{Z_I}{r_{iI}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{I=1}^K \sum_{J>I}^K \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} \quad (2.22)$$

şeklinde yazılabilir. Burada K çekirdek sayısı, Z çekirdek yükü ve N elektron sayısını göstermektedir.

Çok elektronlu bir sistem için Schrödinger denklemi tam olarak çözülemez. Bu denklemi çözebilmek için bazı yaklaşımlara ihtiyaç duyulur. Bu yaklaşımlardan biri, 1927 yılında yeni keşfedilmeye başlanan kuantum kimyasının ilk yıllarında Born ve Oppenheimer tarafından önerilen Born-Oppenheimer yaklaşımıdır.

#### 2.4.2. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Born-Oppenheimer yaklaşımı, Schrödinger eşitliğinin çözümünü kolaylaştırmak için kullanılan bir yaklaşımdır. Bu yaklaşıma göre, çekirdeklerin kütlesi elektronların kütlesinden çok büyüktür ve elektronlar çekirdeğe göre daha hızlı hareket ederler. Bu nedenle, çekirdeklerin hareketleri elektronların hareketi yanında ihmal edilebilir. Bu

kabul, Schrödinger denklemini elektronlar ve çekirdekler için iki bağımsız kısım halinde ele almayı sağlar (Born ve Oppenheimer, 1927). Bu durumda (2.22) ile verilen Hamiltonian ifadesinde çekirdeklerin kinetik enerji terimleri sıfıra, çekirdekler arası itici potansiyeli temsil eden terim ise çekirdekler arası mesafe değişmez kabul edildiği için bir sabite eşit olacaktır. O halde çok elektronlu bir sistemin Hamiltonian ifadesi,

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left( -\frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{I=1}^K \frac{Z_I}{r_{iI}} \right) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \hat{v}_{ij} \quad (2.23)$$

şeklinde elektronik Hamiltoniana indirgenecektir. Burada ilk toplam içerisindeki ilk terim kinetik enerji terimi, ikinci terim çekirdek-elektron arası elektrostatik etkileşmedir. İkinci toplam ise, elektronlar arası elektrostatik etkileşme terimidir.

### 2.4.3. Slater Determinantı

N elektronlu bir sistemi tanımlayan dalga fonksiyonu Slater determinantı ile verilir. Elektronlar Fermiyon olduklarından bu determinant hem Pauli prensibini hem de antisimetrik dalga fonksiyonu özelliğini sağlar.

$$\Psi(1,2,\dots,N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(1) & \Phi_2(1) & \dots & \Phi_N(1) \\ \Phi_1(2) & \Phi_2(2) & \dots & \Phi_N(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Phi_1(N) & \Phi_2(N) & \dots & \Phi_N(N) \end{vmatrix} \quad (2.24)$$

Determinantı oluşturan her bir  $\Phi_i$  elemanı spin orbitali olarak isimlendirilir. Her bir spin orbitali, uzaysal ve spin fonksiyonlarının çarpımından oluşur. İki elektronun koordinatlarının yer değiştirmesi, Slater determinantında iki satırın yer değiştirmesi anlamına gelir ve bu da determinantın işaret değiştirmesine sebep olur. Böylece Slater determinant dalga fonksiyonları antisimetrikliği sağlar. Pauli prensibine göre; bir atomda,  $n, l, m_l$  ve  $m_s$  kuantum sayıları aynı olan iki elektron olamaz. İki elektronun aynı spin orbitalini işgal etmesi determinantın iki sütununun aynı olması anlamına gelir

ve bu da determinantın değerini sıfır yapar. Bu ise Slater determinant dalga fonksiyonlarının Pauli dışarılama ilkesine uygun olduğunu gösterir.

#### 2.4.4. Varyasyon Yöntemi

Varyasyon yöntemi, karmaşık sistemlerin taban durum enerjilerinin ve dalga fonksiyonunun hesaplanması için bir yol oluşturur. Varyasyon yöntemine göre,

$$E[\Psi] = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} \quad (2.25)$$

ile verilir. Burada  $\hat{H}$ , sistemin Hamiltonian işlemcisi,  $\Psi$  ise keyfi seçilen deneme dalga fonksiyonudur. Varyasyon yöntemine göre, (2.25) eşitliğinden elde edilen enerji sistemin gerçek durumuna uygun enerjiden ( $E_0$ ) küçük olamaz. Yani;

$$E[\Psi] \geq E_0 \quad (2.26)$$

olmalıdır. Bunun için değişkenleri değiştirilebilen bir deneme fonksiyonu,

$$\Psi_i = \sum_k c_{ik} f_k \quad (2.27)$$

şeklinde seçilir. Bu değişkenler enerji minimum değerini alıncaya kadar değiştirilir. Bunun için;

$$\frac{\partial E[\Psi]}{\partial c_{ik}} = 0 \quad (2.28)$$

eşitliği kullanılır. Buradan

$$\sum_k [H_{ik} - E[\Psi] S_{ik} c_{ik}] = 0 \quad (2.29)$$

şeklinde bir denklem seti elde edilir. Bu denklem yalnızca sayısal olarak çözülebilir. Burada  $H_{ik}$  Hamiltonian matrisi ve  $S_{ik}$  örtme integralidir.

#### 2.4.5. Hartree-Fock Yöntemi

Çok elektronlu sistemlerin enerjilerini ve elektron dağılımlarını tanımlayabilmek için Schrödinger denklemini sayısal olarak çözümenin bir yolunu bulmak gerekir. Çok elektronlu sistemler için Schrödinger denklemi varyasyon yöntemi kullanılarak Hartree tarafından bulunmuş olup öz uyumlu alan yöntemi (SCF) olarak bilinmektedir. Daha sonra bu yöntem elektron değiş-tokuşunu da kapsamak üzere Fock ve Slater tarafından geliştirilmiştir.

Bu yaklaşımda, her bir elektron diğer elektronların sebep olduğu ortalama küresel potansiyel içerisinde hareket eder (Young, 2001). N elektronlu bir sistemin Hamiltonian işlemcisi (2.23) ve N elektronlu bir sistem için dalga fonksiyonu (2.24) ile verilir. Hamiltonian ve dalga fonksiyonu (2.25) ile verilen varyasyon denkleminde yerine yazılırsa,

$$E[\Psi] = \sum_{i=1}^N h_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.30)$$

enerji ifadesi elde edilir. Bu ifade üç tür integral içermektedir. Bunlardan birincisi,

$$h_{ii} = \langle \Phi_i(\mathbf{1}) | \hat{h}_i | \Phi_i(\mathbf{1}) \rangle = \int d\mathbf{r} \psi_i^*(\mathbf{1}) \left( -\frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{l=1}^K \frac{Z_l}{r_{il}} \right) \psi_i(\mathbf{1}) \int d\sigma \sigma_1^* \sigma_1 \quad (2.31)$$

bir elektron integrali olup  $\psi_i(\mathbf{1})$  dalga fonksiyonu ile temsil edilen elektronun kinetik ve çekirdekle etkileşim enerjisinin ortalama değerini verir. İkinci integral,

$$J_{ij} = (\Phi_i(\mathbf{1}) \Phi_j(\mathbf{2}) | \Phi_i(\mathbf{1}) \Phi_j(\mathbf{2})) \quad (2.32)$$

$$= \int d\mathbf{r}_1 \psi_i^*(\mathbf{1}) \left( \int d\mathbf{r}_2 \psi_j^*(\mathbf{2}) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(\mathbf{1}) \psi_j(\mathbf{2}) \right) \int d\sigma \sigma_1^* \sigma_1 \int d\sigma \sigma_2^* \sigma_2 \quad (2.33)$$

Coulomb integrali olarak adlandırılır. Bu integral iki elektronun yük dağılımlarının karşılıklı etkileşmesini ifade eder ve elektronların spin durumlarından bağımsızdır. Son integral ise,

$$K_{ij} = (\Phi_i(\mathbf{1})\Phi_j(\mathbf{2})|\Phi_j(\mathbf{1})\Phi_i(\mathbf{2})) \quad (2.34)$$

$$= \int d\mathbf{r}_1 \psi_i^*(\mathbf{1}) \left( \int d\mathbf{r}_2 \psi_j^*(\mathbf{2}) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(\mathbf{1})\psi_i(\mathbf{2}) \right) \int d\boldsymbol{\sigma}_1 \sigma_1^* \sigma_1 \int d\boldsymbol{\sigma}_2 \sigma_2^* \sigma_2 \quad (2.35)$$

değiş-tokuş integrali olarak adlandırılır. Bu integral, elektronların özdeşliği ve antisimetrik dalga fonksiyonları ile ifade edilmeleri sonucunda ortaya çıkmıştır. Değiş tokuş integralinin varlığı elektronların spin durumlarının aynı olmasına bağlıdır. (2.30) denklemi değişken parametrelere göre minimize edilebilirse sistemi temsil eden minimum enerjiye ulaşılabilir. Bunun için,

$$\delta E[\Psi] = 0 \quad (2.36)$$

denklemi kullanılır. Bu denklem değişken parametrelere göre minimum enerjinin oluşturulması anlamındadır. Buradan,

$$\hat{F}\Phi_i(\mathbf{1}) = \varepsilon_i \Phi_i(\mathbf{1}) \quad (2.37)$$

denklemi elde edilir. Elde edilen denkleme Hartree-Fock (HF) denklemi denir. Bu denklem bir özdeğer denklemdir ve her bir elektron için öz uyumlu alan yöntemiyle çözülebilir. Burada  $\hat{F}$  Fock işlemcisi,  $\varepsilon_i$   $i$ . orbital'e karşılık gelen minimum enerjidir.

Fock işlemcisi,

$$\hat{F}(\mathbf{1}) = \hat{h}(\mathbf{1}) + \sum_{j=1}^N (\hat{J}_j(\mathbf{1}) - \hat{K}_j(\mathbf{1})) \quad (2.38)$$

şeklinde ifade edilir. Burada  $\hat{J}_j(\mathbf{1})$  Coulomb ve  $\hat{K}_j(\mathbf{1})$  değiş-tokuş işlemcilerini gösterir.

#### 2.4.6. Hartree-Fock-Roothaan Yöntemi

HF yöntemi kullanılarak atomların yapılarını incelemek mümkün olmuştur. Fakat bir molekülün yapısının incelenmesinde HF metodu yetersiz kalmıştır. 1960 yılında Roothaan, HF denklemini moleküllere uygulamak için dalga fonksiyonunu atomik orbitallerin doğrusal bileşimi olan moleküler orbitallerden oluşturmuştur (Roothaan, 1951).

Moleküler orbitaller,

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

şeklinde tanımlanmaktadır. (2.39) ifadesinde,  $c_{\mu i}$  doğrusal bileşim katsayısı,  $\chi_{\mu}$  baz seti ve L atomik orbital sayısını göstermektedir. (2.38) ile verilen Fock işlemcisi (2.39) ile verilen moleküler orbitale uygulanırsa,

$$\hat{F}(\mathbf{i}) \sum_{\mu=1}^L c_{\mu i} \chi_{\mu} = \varepsilon_i \sum_{\mu=1}^L c_{\mu i} \chi_{\mu}, \quad i=1,2,\dots,L \quad v=1,2,\dots,L \quad (2.40)$$

$$\sum_{\mu=1}^L \langle \chi_v | \hat{F}(\mathbf{i}) | \chi_{\mu} \rangle c_{\mu i} = \varepsilon_i \sum_{\mu=1}^L \langle \chi_v | \chi_{\mu} \rangle c_{\mu i} \quad (2.41)$$

$$\sum_{\mu=1}^L F_{\mu v} c_{\mu i} = \varepsilon_i \sum_{\mu=1}^L S_{\mu v} c_{\mu i} \quad (2.42)$$

$$\sum_{\mu=1}^L c_{\mu i} (F_{\mu v} - \varepsilon_i S_{\mu v}) = 0 \quad (2.43)$$

(2.43) şeklinde bir seküler denklem seti elde edilir. (2.43) denklemini hem diferansiyel hem de integral terimleri içermesi nedeniyle analitik olarak çözülemez. O halde sayısal olarak çözüm aranır. Bu ise SCF yöntemiyle mümkün olabilir.

#### 2.4.7. Öz Uyumlu Alan Yöntemi (SCF)

HF yöntemi temelde varyasyon yöntemine dayanan, sistemin kararlı durum enerjilerini ve dalga fonksiyonunu elde etmeye yarayan yaklaşık bir yöntemdir. Bu yöntem çok elektronlu atom ve moleküler yapıların kararlı durum enerjilerine ulaşabilmek için sistemi tanımlayan bir baz seti seçimi ve bu baz setiyle sistemin enerjisinin hesaplanması esasına dayanır. Öz uyumlu alanın anlamı, parametreleri değiştirilebilen bir baz setine varyasyon uygulanarak sistemin enerjisi minimum değeri alınca kadar tekrarlama ve karşılaştırma işlemidir. SCF yöntemi sırasıyla aşağıda verilen adımların izlenmesiyle oluşur.

- 1) Sistemi tanımlayan bir baz seti seçilir.
- 2) Doğrusal bileşim katsayılarının başlangıç değerleri belirlenir.
- 3) Bir ve iki elektronlu integraller hesaplanır.
- 4) Fock matrisi oluşturulur.
- 5) Fock matrisi yardımıyla seküler denklem kurulur. Orbital enerjileri ve yeni doğrusal bileşim katsayıları elde edilir.
- 6) Elde edilen yeni doğrusal bileşim katsayılarıyla başlangıçta tahmin edilen doğrusal bileşim katsayıları arasında bir uyum aranır. Eğer uyum var ise elde edilen doğrusal bileşim katsayılarıyla moleküler orbitaller oluşturulur. Uyum yok ise elde edilen doğrusal bileşim katsayıları kullanılarak 4) adımına geri dönülür, uyum sağlanıncaya kadar işlem devam eder.

#### 2.5. Yarı-deneysel Yöntemler

Yarı-deneysel yöntemlerin temeli HF yöntemine dayanır. HF yönteminin moleküler sistemlere uygulanması sonucunda birçok iki elektronlu moleküler integral ile karşılaşılır. Bu integrallerin hesaplanması oldukça zor ve zaman alıcıdır. Bu durumdan kaçınmanın tek yolu hesaplamalarda bazı yaklaşımlar yapmak olacaktır.

Yarı-deneysel yöntemler, HF yönteminde kaybedilen zamanı azaltmak için iki şey yapar. Bunlardan ilki, iç kabuk elektronlarının ihmal edilmesidir. Çünkü iç kabuk elektronları molekülün çatısını oluşturmak üzere atomları bir arada tutar. Böylece hesaplama üzerine etkin olan sadece değerlik elektronlarıdır ve bilindiği gibi kimyasal özellikler bakımından iç kabuk elektronlardan daha çok belirleyicidirler. Diğer yaklaşım ise, iki elektronlu HF integrallerine Sıfır Örtüşme (SÖ) yaklaşımının uygulanmasıdır. SÖ birçok yaklaşımın genel adıdır. Bu yaklaşım, farklı atomlar üzerine yerleşen aynı elektronların koordinatlarına bağlı baz fonksiyonlarının tüm çarpımlarını ihmal eder (Jensen, 2007).

$\chi_\mu$  ve  $\chi_\nu$  iki farklı baz seti olmak üzere bu yaklaşımda örtme integrali,

$$S_{\mu\nu} = \int \chi_\mu^* \chi_\nu dr = \delta_{\mu,\nu} \quad (2.44)$$

şeklinde ifade edilir. Burada  $\delta_{\mu,\nu}$ , Kronecker delta fonksiyonudur. Ayrıca SÖ yaklaşımı,  $(\mu\nu|\lambda\sigma)$  ile tanımlı iki elektronlu itme integrallerine,

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = (\mu\mu|\lambda\lambda)\delta_{\mu,\nu}\delta_{\lambda,\sigma} \quad (2.45)$$

şeklinde bir yaklaşım uygular. Böylece geri kalan integraller deneysel parametrelere bağlı fonksiyonlara dönüştürülür (Leach, 2001). Ne kadar integralin ihmal edildiği ve parametrizasyonun nasıl yapıldığı, yarı-deneysel yöntemlerin türünü belirler. Yarı-deneysel yöntemler zaman içerisinde yapılan yaklaşımların geliştirilmesi ile yeni ve eski olmak üzere iki grupta incelenebilir.

### *Eski yaklaşımlar*

**Complete Neglect of Differential Overlap (CNDO):** Diferansiyel örtüşmenin tamamen ihmal edilmesidir. Bu yaklaşım, atomlar arasında bağların olmadığını kabul eder. CNDO, elektron etkileşimi ile ilgili integralleri hesaplarken atomik orbitallerin küresel simetriye sahip olduğunu varsayar. Sadece atomun konumuna bağlı olarak moleküler orbital hesaplaması yapar (Pople ve ark., 1967).



**Intermediate Neglect of Differential Overlap (INDO):** Diferansiyel örtüşmenin orta düzeyde ihmal edilmesidir. Farklı atomlar üzerindeki elektron-elektron itmesi ihmal edilir. INDO veri yetersizliği nedeniyle atom sayısı dokuzdan fazla olan sistemlerde kullanılmaz (Pople ve Segal, 1965).

#### *Yeni yaklaşımlar*

**Modified Neglect of the Diatomic Overlap (MNDO):** Diferansiyel örtüşmenin geliştirilmiş ihmalidir. Bu yöntem için parametreler oluşum entalpilerinin istatistiksel analizinden ve iyi bilinen molekül geometrilerinden elde edilir. MNDO atomlar arası itme kuvvetini ihmal eder. Moleküller arası hidrojen bağlarını hesaplamada başarısızdır (Dewar ve Thiel, 1977).

**Austin Model 1 (AM1):** MNDO yönteminin geliştirilmiş bir halidir. Atomlar arası mesafe arttıkça itmenin azalacağı gerçeğinden yola çıkar. Yarı-deneysel yöntemlerde organik bileşikler için en doğru ve kesinlikte belirlenebilir sonuçlar verir. Genel olarak AM1, moleküllerin enerji ve geometrilerini MNDO'dan daha iyi ifade eder. Fakat PM3 kadar iyi değildir (Dewar ve ark., 1985).

**Parametric Model 3 (PM3):** PM3, AM1'in tekrar parametreleştirilmesiyle oluşturulmuştur. PM3, parametrelerin geliştirilmiş bir setiyle beraber AM1 ile hemen hemen aynı form ve eşitlikleri kullanır. PM3 yöntemi, hidrojen bağ açıları için AM1'den daha doğru sonuçlar sunar (Leach, 2001). Fakat AM1 yönteminin, hidrojen bağ enerjileri için daha doğru ve kesin sonuçlar verdiği bilinir. MNDO ile karşılaştırıldığında parametreler oldukça farklı olmasına rağmen doğrulukları birbirine çok yakındır. Bu yöntemlerden PM3 en kullanışlı olanıdır.

Yarı-deneysel yöntemler, organik moleküllerin reaksiyon ve yapılarını açıklamada önemli bir role sahiptir. Bu yöntemler bir molekülün davranış ve yapısının incelenmesinde *ab-initio* yöntemlerine göre oldukça kullanışlıdır. Yarı-deneysel yöntemler, moleküler orbital hesaplamalarında ve görüntülemelerde iyi sonuçlar verir. Fakat bu yöntemler kullanılarak bir moleküle ait tüm özellikler analiz edilemez.

## 2.6. Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı (YFK)

Moleküler sistemlerin elektronik özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan diğer bir yaklaşık yöntem ise Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı (YFK)'dir. YFK'ya göre, bir sistemin taban durum enerjisi,  $\rho(x, y, z)$  elektron yoğunluğunun fonksiyonu olarak verilir. Sistemlerin özelliklerini belirlemede elektron yoğunluğunun kullanımı oldukça popülerdir. Elektron yoğunluğu yalnızca konumun bir fonksiyonu iken N elektronlu bir sistemin dalga fonksiyonu her bir elektron için üçü uzaysal ve biri spin koordinatı olmak üzere toplam  $4N$  tane değişkene bağlıdır. Moleküler sistemlerin büyüklüğüne bağlı olarak elektron yoğunluğu üç değişkenin fonksiyonu olarak kalmaya devam ederken dalga fonksiyonu artan elektron sayısı ile birlikte daha da karmaşık bir hal alır. YFK, moleküler sisteme ait tüm elektronların etkileşimlerini dikkate alarak değiş-tokuş ve korelasyon etkilerini hesaba katar (Baerends ve Gritsenko, 1997). Bu durum diğer hesaplama yöntemleri üzerinde bir üstünlük kurmasını sağlar.

### 2.6.1. Thomas-Fermi Modeli

Bir sistemin toplam enerjisini hesaplamak için elektron yoğunluğunu kullanma fikri ilk olarak Thomas ve Fermi tarafından 1927 yılında ortaya atılmıştır (Griffiths, 1995). Elektron yoğunluğu, N elektronlu sistemdeki herhangi bir elektronun  $d\mathbf{r}_i$  hacim elemanında bulunma olasılığı ile belirlenir ve

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int \dots \int |\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 d\sigma_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N \quad (2.46)$$

ile ifade edilir. Dalga fonksiyonu ile karşılaştırıldığında elektron yoğunluğu,  $3N$  uzaysal koordinat yerine yalnızca üç koordinata bağlı olma avantajına sahiptir. Fakat yine de Hamiltonianı belirleyebilmek için N elektron sayısı,  $R_A$  çekirdek konumları ve  $Z_A$  çekirdeğin yükü gibi tüm bilgilere ihtiyaç duyulur. N elektron sayısı basitçe,

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}_1 = N \quad (2.47)$$

ile ifade edilir. Thomas-Fermi modeli, homojen elektron gazını kinetik enerji için bir model olarak kullanıp, bir sistemin toplam enerjisini elektron yoğunlukları cinsinden ifade etmiştir.

$$E_{TF}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - Z \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{r} d\mathbf{r} + \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.48)$$

Thomas-Fermi modeli atomlar için tatmin edici sonuçlar vermez. Çünkü model ne değiş-tokuş ne de korelasyon terimlerini içerir. Model, moleküller arası bağları tanımlayamaması nedeniyle moleküller için de başarısızlığa uğramıştır. Buna rağmen denklem (2.48) dalga fonksiyonu hakkında bir bilgiye sahip olmaksızın toplam enerjinin elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak ifadesinin ilk örneğidir.

### 2.6.2. Hohenberg-Kohn Kuramları

1964’de Hohenberg ve Kohn toplam enerjiyi belirlemede temel değişken olarak elektron yoğunluğunu kullanan iki kuram geliştirerek modern YFK’nın temelini oluşturdular (Hohenberg ve Kohn, 1964). İlk teorem, bir molekülün taban durumundaki tüm özelliklerinin, taban durumu elektron yoğunluğu fonksiyonu  $\rho_0(x, y, z)$  ile belirlenebileceğini söyler. Başka bir deyişle,  $\rho_0(x, y, z)$  biliniirse herhangi bir taban durumu özelliği, mesela enerji  $E_0$  prensipte hesaplanabilir (Lewars, 2003).

$$\rho_0(x, y, z) \rightarrow E_0 \quad (2.49)$$

(2.49) eşitliğinin anlamı,  $E_0$ ’ın elektron yoğunluğu  $\rho_0(x, y, z)$ ’ın bir fonksiyoneli olduğudur.

O halde ilk Hohenberg-Kohn kuramı şunu söyler: Bir molekülün herhangi bir taban durumu özelliği taban durumu elektron yoğunluğunun bir fonksiyoneli. Bu durumda taban durumu enerjisi,

$$E_0 = F[\rho_0] = E[\rho_0] \quad (2.50)$$

olarak taban durumu yoğunluğuna bağlı ifade edilebilir. İlk kuram bir *varlık* kuramıdır. Kurama göre, bir  $F$  fonksiyoneli mevcuttur, fakat nasıl bulanacağı konusunda bir fikir vermez. Bu durum; YFK'nın temel problemidir (Lewars, 2003). Bu kurama göre, moleküler özellikleri elektron yoğunluğundan hesaplamanın bir yolu vardır ve yaklaşık fonksiyonellerin en azından yaklaşık ozumler sunacağı açıktır.

Kohn ve Hohenberg'in ikinci kuramı, elektron yoğunluğuna göre enerjinin minimizasyonunu içeren bir varyasyon yöntemi olduğunu söyler. Yani, bir deneme elektron yoğunluğuna sahip bir sistemin enerjisi, her zaman sistemin gerçek taban durumu enerjisinden buyuhtur. YFK moleküler hesaplamalarında bir deneme elektron yoğunluğundan elde edilen elektronik enerji, atomik çekirdeğin potansiyeli altında hareket eden elektronların enerjisidir. Bu ekirdek potansiyeli *dış potansiyel* olarak adlandırılır ve  $v(\mathbf{r})$  şeklinde gösterilir. Bu durumda elektronik enerji gösterimi  $E_v = E_v[\rho_0]$  olur.

$\rho(\mathbf{r})$  deneme elektron yoğunluğu ve  $E_0[\rho_0(\mathbf{r})]$  gerçek taban durumu enerjisi olmak üzere ikinci Hohenberg-Kohn kuramı,

$$E_0[\rho_0(\mathbf{r})] \leq E_v[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.51)$$

şeklinde ifade edilir (Koch ve Holthausen, 2001).

### 2.6.3. Kohn-Sham Enerjisi ve Eşitlikleri

İlk Hohenberg-Kohn kuramı moleküler özellikleri elektron yoğunluğundan hesaplamanın bir yolu olduğunu söylerken ikinci kuram, bir varyasyonel yaklaşımla enerji ve elektron yoğunluğunun hesaplanabileceğini söylüyordu. Dalga fonksiyonu teorisinde, HF varyasyonel yaklaşımı, dalga fonksiyonu ve enerji hesaplamalarında kullanılan HF eşitliklerini ortaya çıkartıyordu. Benzer bir varyasyonel yaklaşım Kohn-Sham (KS) eşitliklerini elde etmede kullanılır ve bu da güncel YFK hesaplamalarının temelini oluşturur (Lewars, 2003).

İdeal bir sistemin, gerçek dışı etkileşmeyen referans bir sistemin ideal enerjisi, elektronların etkileşmediği ve taban durumu elektron yoğunluğu  $\rho_r$ 'nin gerçek taban durumu yoğunluğu  $\rho_0$ 'a eşit olduğu durumda belirlenir. Burada bahsedilen enerji

molekülün elektronik enerjisidir. Sistemin toplam enerjisi ise daha sonra çekirdekler arası itme ve sıfır nokta enerji terimleri de eklenerek elde edilebilir.

Gerçek bir molekülün taban durumu elektronik enerjisi elektron kinetik enerjisi, elektron-çekirdek potansiyel enerjisi ve elektron-elektron itme potansiyel enerjisinin toplamıdır ve bu terimlerin her biri taban durumu elektron yoğunluğunun fonksiyoneldir ve

$$E_0 = \langle T[\rho_0] \rangle + \langle V_{\zeta-e}[\rho_0] \rangle + \langle V_{e-e}[\rho_0] \rangle \quad (2.52)$$

şeklinde ifade edilir. (2.52) eşitliğinin ortasındaki terime odaklanalım; çekirdek-elektron çekici potansiyel enerjisi A çekirdeği tarafından bir elektronun çekilmesine karşılık gelen potansiyelin N tane elektron üzerinden toplamıdır ve

$$\langle V_{\zeta-e} \rangle = \sum_{i=1}^N \sum_{\text{çek } A} \left( -\frac{Z_A}{r_{iA}} \right) = \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i) \quad (2.53)$$

ile ifade edilir. Burada  $v(\mathbf{r}_i)$ ,  $i$  elektronunu çekirdeğe çeken bir dış potansiyeldir.  $f(\mathbf{r}_i)$  sistemde N elektronun koordinatlarının bir fonksiyonu ve  $\Psi$  toplam dalga fonksiyonu olmak üzere  $\langle V_{\zeta-e} \rangle$  beklenen değerini yoğunluk cinsinden ifade etmek için (2.54) eşitliği türetilebilir.

$$\int \Psi^* \sum_{i=1}^N f(\mathbf{r}_i) \Psi dt = \int \rho(\mathbf{r}) f(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.54)$$

(2.54) eşitliğinin sol tarafı spin ve uzaysal koordinatlar üzerinden, sağ taraftaki integral ise uzaysal koordinatlar üzerindedir. Beklenen değer için  $\langle V_{\zeta-e} \rangle = \langle \Psi | \hat{V}_{\zeta-e} | \Psi \rangle$  kavramı da dikkate alındığında elektron-çekirdek çekici potansiyeli şimdi elektron yoğunluğu cinsinden yazılabilir.

$$\langle V_{\zeta-e} \rangle = \int \rho_0(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.55)$$

Bu durumda (2.52) ile verilen toplam enerji ifadesi,

$$E_0 = \int \rho_0(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \langle T[\rho_0] \rangle + \langle V_{e-e}[\rho_0] \rangle \quad (2.56)$$

Şekline dönüşür. Malesef, enerji için verilen bu ifade kullanılamaz çünkü  $\langle T[\rho_0] \rangle$  ve  $\langle V_{e-e}[\rho_0] \rangle$  fonksiyonelleri henüz bilinmemektedir. (2.56) eşitliğini kullanabilmek için Kohn ve Sham bu noktada, elektronları etkileşmeyen bir referans sistemi fikrinden yararlanmışlardır. Bu durumda, referans sistemin gerçek kinetik enerjisinden sapma miktarı olarak bir  $\Delta\langle T[\rho_0] \rangle$  niceliği tanımlanır (Lewars, 2003).

$$\Delta\langle T[\rho_0] \rangle \equiv \langle T[\rho_0] \rangle - \langle T_r[\rho_0] \rangle \quad (2.57)$$

Sonraki adımda ise klasik yük bulutu Coulomb itme enerjisi ile gerçek elektron-elektron itme enerjisinin farkı olarak  $\Delta\langle V_{e-e} \rangle$  niceliği tanımlanır. Bu klasik elektrostatik itme enerjisi, birbirlerinden  $\mathbf{r}_{12}$  mesafesi kadar uzaktaki çok küçük iki hacim elemanı içindeki negatif yük bulutu çifti  $\rho(\mathbf{r}_1)d\mathbf{r}_1$  ve  $\rho(\mathbf{r}_2)d\mathbf{r}_2$  için itme enerjilerinin toplamıdır.

$$\Delta\langle V_{e-e}[\rho_0] \rangle = \langle V_{e-e}[\rho_0] \rangle - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_0(\mathbf{r}_1)\rho_0(\mathbf{r}_2)}{\mathbf{r}_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.58)$$

(2.57) ve (2.58) eşitlikleri kullanılarak toplam elektronik enerji ifadesi,

$$E_0 = \int \rho_0(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \langle T_r[\rho_0] \rangle + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_0(\mathbf{r}_1)\rho_0(\mathbf{r}_2)}{\mathbf{r}_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \Delta\langle T[\rho_0] \rangle + \Delta\langle V_{e-e}[\rho_0] \rangle \quad (2.59)$$

şeklinde yazılır. (2.59) eşitliğindeki kinetik enerjinin referans sistemden saptasını ve elektron-elektron itmesinin klasik sistemden saptasını gösteren son iki terimin toplamı değiş tokuş korelasyon enerji fonksiyoneli olarak adlandırılır ve  $E_{XC}$  ile gösterilir.

$$E_{XC} \equiv \Delta\langle T[\rho_0] \rangle + \Delta\langle V_{e-e}[\rho_0] \rangle \quad (2.60)$$

$\Delta\langle T \rangle$  terimi elektronların kinetik korelasyon enerjisini ve  $\Delta\langle V_{e-e} \rangle$  terimi ise potansiyel korelasyon enerjisi ile değiş-tokuş enerjilerini temsil eder. O halde sistemin toplam elektronik enerjisi,

$$E_0 = \int \rho_0(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \langle T_r[\rho_0] \rangle + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_0(\mathbf{r}_1)\rho_0(\mathbf{r}_2)}{\mathbf{r}_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{xc}[\rho_0] \quad (2.61)$$

şeklinde ifade edilir. (2.61)'de moleküler  $E_0$  enerjisi için verilen her bir terim incelenecek olursa:

1. İlk terim yoğunluk kere dış potansiyelin integrali anlamına gelir. Eğer  $\rho_0$  bilinirse kolayca hesaplanabilir.

$$\int \rho_0(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \int \left[ \rho_0(\mathbf{r}_1) \sum_{\text{çek } A} \left( -\frac{Z_A}{\mathbf{r}_{1A}} \right) \right] d\mathbf{r}_1 = - \sum_{\text{çek } A} Z_A \int \frac{\rho_0(\mathbf{r}_1)}{\mathbf{r}_{1A}} d\mathbf{r}_1 \quad (2.62)$$

2. İkinci terim referans sisteminin, taban durumundaki çok elektronlu dalga fonksiyonu üzerinden tek elektron kinetik enerji işlemcileri toplamının beklenen değeridir.

$$\langle T_r[\rho_0] \rangle = \left\langle \Psi_r \left| \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right| \Psi_r \right\rangle \quad (2.63)$$

Bu yaklaşımda elektronlar referans sisteminin elektronları olduklarından kapalı kabuklu bir sistem için  $\Psi_r$  işgal edilmiş spin moleküler orbitallerinin bir tek Slater determinanı olarak yazılabilir (gerçek bir sistemde, elektronlar birbirleri ile etkileşim içindedir ve tek bir determinant kullanımı elektron korelasyonunun ihmal edilmesi nedeniyle hatalara neden olur). O halde dört elektronlu bir sistem için determinant,

$$\Psi_r = \frac{1}{\sqrt{4!}} \begin{vmatrix} \psi_1^{KS}(1)\alpha(1) & \psi_1^{KS}(1)\beta(1) & \psi_2^{KS}(1)\alpha(1) & \psi_2^{KS}(1)\beta(1) \\ \psi_1^{KS}(2)\alpha(2) & \psi_1^{KS}(2)\beta(2) & \psi_2^{KS}(2)\alpha(2) & \psi_2^{KS}(2)\beta(2) \\ \psi_1^{KS}(3)\alpha(3) & \psi_1^{KS}(3)\beta(3) & \psi_2^{KS}(3)\alpha(3) & \psi_2^{KS}(3)\beta(3) \\ \psi_1^{KS}(4)\alpha(4) & \psi_1^{KS}(4)\beta(4) & \psi_2^{KS}(4)\alpha(4) & \psi_2^{KS}(4)\beta(4) \end{vmatrix} \quad (2.64)$$

şeklindedir. Bu determinantdaki 16 spin orbitali, referans sisteminin *KS spin orbitalleri* olarak adlandırılır. Determinantın her bir elemanı  $\psi_i^{KS}$  KS uzaysal orbitali ve  $\alpha$  ya da  $\beta$  spin orbitallerinin çarpımından oluşur. Eşitlik (2.63) Slater determinantı içeren integralleri basitleştirmek için uzaysal KS orbitalleri cinsinden yazılabilir.

$$\langle T_r[\rho_0] \rangle = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \psi_i^{KS}(\mathbf{1}) | \nabla_1^2 | \psi_i^{KS}(\mathbf{1}) \rangle \quad (2.65)$$

YFK'nın temelinde dalga fonksiyonu yoktur. Fakat KS yaklaşımı ile YFK etkileşmeyen bir sistemin kinetik enerji ve elektron yoğunluğu fonksiyonunu hesaplamak için orbitalleri kullanır.

3. (2.61) eşitliğindeki üçüncü terim klasik elektrostatik itme enerjisi terimidir ve  $\rho_0$  bilindiği takdirde kolayca hesaplanabilir.

4. Son terim ise bazı hesaplama yöntemleri tasarlamak zorunda bırakan ve YFK hesaplamalarının temel problemi olan değiş-tokuş korelasyon terimidir. Bu terimin çözümüne dair yaklaşımlar ileriki bölümlerde ele alınacaktır.

O halde moleküler bir sistemin toplam enerjisinin son hali

$$E_0 = -\sum_{\text{çek } A} Z_A \int \frac{\rho_0(\mathbf{r}_1)}{\mathbf{r}_{1A}} d\mathbf{r}_1 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \psi_i^{KS}(\mathbf{1}) | \nabla_1^2 | \psi_i^{KS}(\mathbf{1}) \rangle + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_0(\mathbf{r}_1)\rho_0(\mathbf{r}_2)}{\mathbf{r}_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{XC}[\rho_0] \quad (2.66)$$

şeklindedir. Bu ifadede tam olarak bilinmeyen ve en çok hataya neden olan  $E_{XC}$  terimidir.

KS eşitlikleri, ikinci Hohenberg-Kohn kuramında bahsedilen varyasyon prensibinin kullanılması sonucunda elde edilir. Referans sisteminin elektron yoğunluğu gerçek sistemin elektron yoğunluğu olarak kabul edilirse,  $\psi_i^{KS}$  uzaysal orbitalleri cinsinden elektron yoğunluğu,

$$\rho_r = \rho_0 = \sum_{i=1}^N |\psi_i^{KS}(\mathbf{1})|^2 \quad (2.67)$$



şeklinde ifade edilir. (2.67) ifadesi (2.66) eşitliğinde kullanılarak KS eşitliği,

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{\substack{\text{çek}A \\ \mathbf{r}_{1A}}} \frac{Z_A}{r_{1A}} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 + v_{XC}(\mathbf{1}) \right] \psi_i^{KS}(\mathbf{1}) = \varepsilon_i \psi_i^{KS}(\mathbf{1}) \quad (2.68)$$

şeklinde tanımlanabilir. Burada  $\varepsilon_i^{KS}$ , KS enerji seviyeleri ve  $v_{XC}(\mathbf{1})$  değiş-tokuş korelasyon potansiyel enerjisidir. Değiş-tokuş korelasyon potansiyel enerjisi, değiş-tokuş korelasyon enerjisi  $E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$ 'nin  $\rho(\mathbf{r})$  elektron yoğunluğuna göre fonksiyonel türevi olarak,

$$v_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (2.69)$$

şeklinde tanımlanır.  $\hat{h}^{KS}$  KS işlemcisi olmak üzere, (2.68) eşitliği aşağıdaki gibi kapalı formda ifade edilebilir.

$$\hat{h}^{KS}(\mathbf{1})\psi_i^{KS}(\mathbf{1}) = \varepsilon_i^{KS}\psi_i^{KS}(\mathbf{1}) \quad (2.70)$$

Saf YFK orbital veya dalga fonksiyonlarını içermez. Buradaki orbitaller Kohn ve Sham tarafından (2.56) eşitliğini uygun bir hesapsal araca dönüştürmenin bir yolu olarak kullanılmışlardır. Eğer yoğunluk fonksiyonu  $\rho_0(\mathbf{r})$  ve değiş-tokuş korelasyon enerji fonksiyoneli  $E_{XC}[\rho_0]$  bilinirse, (2.66) ile verilen enerji ifadesi gerçek enerjiyi verir.

KS özdeğer denklemlerini çözenin standart bir yolu HF denklemlerine benzer olarak KS orbitallerini  $\chi$  baz fonksiyonları cinsinden genişletmektir.

$$\psi_i^{KS} = \sum_{s=1}^m c_{si} \chi_s, \quad (i=1,2,\dots,m) \quad (2.71)$$

Bu genişletme tamamen HF kuramındaki yaklaşımla aynıdır. (2.70) eşitliği HF kuramına benzer şekilde bir özdeğer denklemdir ve analitik bir çözüm içermez. Bu

denklem sayısal olarak çözülmelidir. Bir YFK hesaplamasında KS Fock işlemcisi  $\hat{h}^{KS}$  için açık bir ifade elde etmek için tahmini bir  $\rho(\mathbf{r})$  yoğunluğu seçilir. KS matris elemanları hesaplanır ve baz seti genişletme katsayıları  $c$  ve enerji özdeğerleri  $\varepsilon$ 'ların başlangıç tahmini değerlerini vermesi sağlanır. Bu katsayılar daha iyi bir yoğunluk hesaplamak için (2.68) eşitliğinde kullanılır ve yeni yoğunluk, yeni  $c$  katsayılarını hesaplamada kullanılır. Bu iterasyon süreci elektron yoğunluğu yakınsayana kadar devam eder. Son elde edilen yoğunluk ise (2.66) ile verilen enerjiyi hesaplamakta kullanılır (Lewars, 2003).

## 2.7. Değiş-Tokuş Korelasyon Enerji Fonksiyonelleri

Kohn-Sham formalizminde etkileşmeyen sistemin kinetik enerjisi sadece  $N$  tek-parçacık dalga fonksiyonu kullanılarak dolaylı yoldan tanımlanır. Ancak değiş-tokuş korelasyon enerjisi  $E_{XC}[\rho]$  hala bilinmeyen olarak kalır. Modern YFK'da  $E_{XC}[\rho]$  için iyi bir yaklaşım bulmak yine de gerekmektedir. Bunun için korelasyon fonksiyoneli yaklaşımları geliştirilmiştir (Lewars, 2003).

### 2.7.1. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı

Yerel yoğunluk yaklaşımı (YYY),  $E_{XC}$  değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli için kullanılan en basit yaklaşımlardan biridir. Burada yerel kelimesinin anlamı, sadece ilgilenilen noktadaki şartların göz önünde bulundurulmasıdır. YYY, değiş-tokuş enerji fonksiyoneli  $E_{XC}^{YYY}$  ve türevi  $v_{XC}^{YYY}$ 'nin tam olarak hesaplanabilmesi için uygun yaklaşımlar sunar. Slater'in  $X_\alpha$  yöntemi (Slater, 1975), YYY'nın özel bir durumudur. Bu yaklaşıma göre, değiş-tokuş korelasyon fonksiyonlarının oldukça küçük olan korelasyon kısmı ihmal edilir. Değiş-tokuş fonksiyoneli,

$$E_{XC}^{X\alpha} = E_X^{X\alpha} = -\frac{9}{8} \left( \frac{3}{\pi} \right) \alpha \int [\rho(\mathbf{r})]^{4/3} d\mathbf{r} \quad (2.72)$$

şeklinde ifade edilir. Burada  $\alpha$ , deneysel bir parametredir ve 1 ile 2/3 arasında değerler alır (Lewars, 2003).

### 2.7.2. Yerel Spin Yoğunluğu Yaklaşımı

1972 yılında Barth ve Hedin tarafından geliştirilen Yerel Spin Yoğunluğu Yaklaşımı (YSYY), homojen elektron gazının  $\alpha$  ve  $\beta$  spinli elektronlarına farklı uzaysal KS  $\Psi_{\alpha}^{KS}$  ve  $\Psi_{\beta}^{KS}$  orbitalleri atanarak elde edilir. Böylelikle  $E_{XC}^{YSYY}$  ve  $E_C^{YSYY}$  enerjileri  $\rho_{\alpha}$  ve  $\rho_{\beta}$  şeklinde iki tür elektron yoğunluğu içerir ve YYY'den daha iyi sonuçlar elde edilmesini sağlar. YSYY, radikaller gibi bir ya da daha çok eklenmemiş elektrona sahip sistemlerde diğer yöntemlere göre önemli bir avantaja sahiptir. Tüm elektronları eşlenmiş sistemler için YSYY ve YYY aynı anlama gelmektedir (Lewars, 2003).

### 2.7.3. Gradyent Düzeltmeli ve Karma Fonksiyoneller

Bir atom veya molekülde elektron yoğunluğu farklı noktalar için önemli oranda değişim gösterir. Dolayısıyla homojen elektron gazı modelinin bu konuda ciddi eksiklikleri ortaya çıkar. Bu nedenle son zamanlarda YFK hesaplamaları sadece YSYY'yi değil aynı zamanda elektron yoğunluğu ve onun gradyanını içeren değiş-tokuş korelasyon enerji fonksiyoneli  $E_{XC}$ 'yi kullanır. Bu fonksiyoneller gradyent düzeltmeli veya genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı olarak adlandırılır. Bu fonksiyoneller YYY ve YSYY fonksiyonellerinin aksine, yerel olmayan fonksiyoneller olarak adlandırılır. Değiş-tokuş korelasyon enerji fonksiyoneli, bir değiş-tokuş enerji fonksiyoneli ve bir korelasyon enerji fonksiyonelinin toplamı ( $E_{XC} = E_X + E_C$ ) olarak yazılabilir. Çok bilinen bir düzeltilmiş-gradyent değiş-tokuş fonksiyoneli 1988 yılında Becke tarafından geliştirilmiştir (Becke, 1988). Yaygın olarak kullanılan diğer bir düzeltilmiş-gradyent fonksiyoneli de Lee-Yang-Parr (LYP)'dir. İki fonksiyonelin bileşimi B-LYP yöntemi olarak adlandırılır.

Karma fonksiyoneller, HF metodu ile hesaplanan bir terim ve YFK değiş-tokuş korelasyon enerjisinin birleştirilmesi esasına dayanır. Bilindiği gibi HF yönteminde elektronik enerji ifadesi,

$$E = 2 \sum_{i=1}^{N/2} h_{ii} + \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{j=1}^{N/2} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.73)$$

ile verilir. Bu ifadeden bir elektron integrali olan ilk terim ve Coulomb integrali terimi çıkarıldığında yalnızca değiş-tokuş terimine bağlı enerji ifadesi,

$$E_X = - \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{j=1}^{N/2} K_{ij} \quad (2.74)$$

şeklinde yazılabilir. (2.74) ile verilen enerji denklemi KS orbitalleri cinsinden ifade edildiğinde,

$$E_X^{HF} = - \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{j=1}^{N/2} \left\langle \psi_i^{KS}(\mathbf{1}) \psi_j^{KS}(\mathbf{2}) \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \psi_i^{KS}(\mathbf{2}) \psi_j^{KS}(\mathbf{1}) \right\rangle \quad (2.75)$$

şeklinde HF değiş-tokuş enerji ifadesi elde edilmiş olur. KS Slater determinantı etkileşmeyen elektronlu referans sisteminin tam bir göstergesi olması nedeniyle  $E_X^{HF}$ , elektron yoğunluğu gerçek sisteme eşit olan elektronları etkileşmeyen gerçek sistemin değiş-tokuş enerjisine eşit olur. Bir sistemin değiş-tokuş enerjisini, HF yöntemi ve YSYI yöntemini kullanarak birleştiren fonksiyonellere karma (hibrit) fonksiyoneller adı verilir.

Son zamanlarda en sık kullanılan karma fonksiyonel; 1993 yılında Becke tarafından geliştirilen değiş-tokuş kısmını ve 1994'de Stevens ve arkadaşlarının LYP (1988)'in giriş kısmında yaptığı değişiklikleri içeren B3LYP karma fonksiyoneldir ve

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_X) E_X^{YSYI} + a_0 E_X^{HF} + a_X E_X^{B88} + (1 - a_C) E_C^{VWN} + a_C E_C^{LYP} \quad (2.76)$$

şeklinde tanımlanır (Lee ve ark., 1988; Becke, 1993a; Becke, 1993b; Stevens ve ark., 1994). Burada  $E_X^{YSYI}$  tam bir gradyent düzeltmeli olmayan YFK değiş-tokuş fonksiyoneli,  $E_X^{HF}$  KS orbitallerine dayanan HF değiş-tokuş enerji fonksiyoneli,  $E_X^{B88}$  Becke88 değiş-tokuş enerji fonksiyoneli,  $E_C^{VWN}$  Vosco, Wilk ve Nusair fonksiyoneli,  $E_C^{LYP}$  Lee, Yang ve Parr korelasyon fonksiyoneldir. Son üç terimdeki  $E_X$  ve  $E_C$  ise gradyent- düzeltmeli fonksiyoneldir.  $a_0$ ,  $a_X$  ve  $a_C$  hesaplanan moleküler atomizasyon

enerjilerine en yakın değerleri veren parametrelerdir. Dolayısıyla  $E_{XC}^{B3LYP}$  gradyent-düzeltilmeli bir karma fonksiyoneldir (Lewars, 2003).

## 2.8. Zamana Bağlı Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı

Zamana bağlı yoğunluk fonksiyoneli kuramı (ZB-YFK), zamana bağlı potansiyel içeren çok parçacıklı sistemlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini araştırmak için kullanılan kuantum mekaniksel bir yöntemdir. Zamanla değişen potansiyel etkisindeki moleküler sistemlerin elektronik geçiş enerjilerini hesaplamada son zamanlarda ZB-YFK yöntemi yaygın olarak kullanılmaktadır.

### 2.8.1. Runge-Gross Kuramı

Runge-Gross kuramı bir başlangıç durumu için zamana bağlı bir dış potansiyel ile zamana bağlı yoğunluk arasında birebir eşleşme sağlar. Bu kurama göre, bir sistemin yoğunluğu bilinirse, bir dış potansiyel bu yoğunluk cinsinden ifade edilebilir. Bu şekilde bir dış potansiyel altında zamana bağlı Schrödinger denklemi çözülebilir ve sisteme ait tüm özellikler yoğunluğun bir fonksiyonu olarak bulunabilir (Runge ve Gross, 1984).

Zamana bağlı Schrödinger denklemi,

$$\hat{H}(t)\Psi(t) = i \frac{\partial}{\partial t} \Psi(t) \quad (2.77)$$

ile verilir. Burada  $\Psi(t)$  çok parçacıklı bir sistemin dalga fonksiyonu ve  $\hat{H}$ , sistemin Hamiltonian işlemcisidir ve

$$\hat{H}(t) = \hat{T} + V(t) + W \quad (2.78)$$

şeklinde tanımlanır. Burada  $\hat{T}$  kinetik enerji işlemcisi,

$$\hat{T} = \sum_{i=1}^N \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) \quad (2.79)$$

$V(t)$ , zamana bağlı dış potansiyel (genelde çekirdekler tarafından oluşturulan potansiyel),

$$V(t) = \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i, t) \quad (2.80)$$

$W$ , ise elektron-elektron etkileşim enerjisi olarak tanımlanır.

$$W = \sum_{i < j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2.81)$$

Schrödinger denklemi farklı dış potansiyeller ve sabit bir başlangıç durumu  $\Psi^0$  için çözüldüğünde,  $G : v(\mathbf{r}, t) \rightarrow \rho(\mathbf{r}, t)$  dış potansiyelden yük yoğunluğuna bağlı bir eşleştirme oluşturulur. Zamana bağlı yoğunluk,

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \int d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N |\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t)|^2 \quad (2.82)$$

şeklinde tanımlanır. Runge-Gross kuramı, eğer tek parçacık fonksiyonu  $v(\mathbf{r}, t)$ ,  $t=t_0$  etrafında Taylor serisine açılabilirse bu G genelleştirmesinin ZB bir  $C(t)$  fonksiyonuna bağlı olarak tersinir bir  $G^{-1} : \rho(\mathbf{r}, t) \rightarrow v(\mathbf{r}, t) + C(t)$  eşleştirme olduğunu ifade eder. ZB  $C(t)$  fonksiyonu, elektronik dalga fonksiyonunu sadece ZB bir faz faktörü  $\tilde{\Psi}(t) = e^{-i\alpha(t)}\Psi(t)$  ve  $\dot{\alpha}(t) = C(t)$  olarak etkileyebilir. Fakat faz faktörü zamana göre türev içermeyen işlemcilerin beklenen değerlerine  $\langle \tilde{\Psi}(t) | \hat{O} | \tilde{\Psi}(t) \rangle = \langle \Psi(t) | \hat{O} | \Psi(t) \rangle$  katkıda bulunmaz. Yani ZB bir sistemin yoğunluğu, ZB potansiyeli ve dolayısıyla dalga fonksiyonunu belirler ve beklenen değer yoğunluğun bir fonksiyoneli olarak düşünülebilir.

### 2.8.2. Zamana Bağlı Kohn-Sham Denklemleri

Elektronları etkileşmeyen bir sistem için ZB Kohn-Sham denklemleri, tek-parçacık dalga fonksiyonları (orbital) yardımıyla tanımlanır. Toplam elektronik dalga fonksiyonu tek-parçacık orbitallerinin bir Slater determinantı olarak,

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(\mathbf{r}_1, t) & \Phi_2(\mathbf{r}_1, t) & \dots & \dots & \Phi_N(\mathbf{r}_1, t) \\ \Phi_1(\mathbf{r}_2, t) & \Phi_2(\mathbf{r}_2, t) & \dots & \dots & \Phi_N(\mathbf{r}_2, t) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Phi_1(\mathbf{r}_N, t) & \Phi_2(\mathbf{r}_N, t) & \dots & \dots & \Phi_N(\mathbf{r}_N, t) \end{vmatrix} \quad (2.83)$$

ile ifade edilir. O halde (2.82) ile verilen ZB yoğunluk,

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_{i=1}^N |\Phi_i(\mathbf{r}, t)|^2 \quad (2.84)$$

olarak ifade edilebilir. ZB Kohn-Sham denklemi,

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_s[\rho](\mathbf{r}, t) \right] \Phi_i(t) = i \frac{\partial}{\partial t} \Phi_i(t) \quad (2.85)$$

şeklindedir. Burada etkin potansiyel  $v_s$ , sistemin yoğunluğuna bağlıdır ve

$$v_s[\rho](\mathbf{r}, t) = \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + v(\mathbf{r}, t) + V_{xc}[\rho] \quad (2.86)$$

ile verilir. Kohn-Sham orbitallerinin  $\Phi_i(\mathbf{r}, t_0)$  bir başlangıç seti verildiğinde ZB Kohn-Sham denklemi, yoğunluğun zamanla değişimini ve dolayısıyla bütün fiziksel gözlenebilirleri belirler.

### 2.8.3. Zamana Bağlı Yoğunluk Fonksiyonu Kuramında Doğrusal Yanıt

ZB Kohn-Sham eşitlikleri kullanılarak bir sistemin zamana bağlı pertürbasyona yanıtı hesaplanabilir. Taban durumundaki bir sistem için  $t_0$  başlangıç zamanında taban durumu Kohn-Sham orbitali  $\Phi_i^0(\mathbf{r})$  ve taban durumu yoğunluk fonksiyonu  $\rho^{(0)}(\mathbf{r})$  olmak üzere, herhangi bir  $t$  anında yoğunluğun ( $\rho^{(1)}(\mathbf{r}, t)$ ) pertürbasyona yanıtı,  $\chi_s(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t')$  yanıt fonksiyonuna bağlı olarak,

$$\rho^{(1)}(\mathbf{r}, t) = \int d\mathbf{r}' \int_{t_0}^{\infty} dt' \chi_s(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') v_s^{(1)}(\mathbf{r}', t') \quad (2.87)$$

ile ifade edilir. Zamana bağlı  $v_s^{(1)}(\mathbf{r}, t)$  potansiyel terimi, yoğunluğun yanıtı nedeniyle (2.86) denklemi ile verilen etkin potansiyeli içerir ve

$$v_s^{(1)}(\mathbf{r}, t) = v^{(1)}(\mathbf{r}, t) + \int d\mathbf{r}' \frac{\rho^{(1)}(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \int d\mathbf{r}' \int dt' f^{XC}(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') \rho^{(1)}(\mathbf{r}', t') \quad (2.88)$$

ile verilir. Burada  $f^{XC}(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t')$  değiş-tokuş yanıt çekirdek fonksiyonudur ve zamana bağlı değiş-tokuş korelasyon potansiyeline bağlıdır.

$$f^{XC}(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') = \left. \frac{\delta V_{XC}[\rho](\mathbf{r}, t)}{\delta \rho(\mathbf{r}', t')} \right|_{\rho(r,t)=\rho^{(0)}(r)} \quad (2.89)$$

(2.87) ve (2.88) denklemlerine zamana bağlı doğrusal yanıt denklemleri denir ve bu denklemler öz-uyumlu olarak çözülebilir. Bu iki denklem birleştirilip Fourier dönüşümleri alındığında frekansa bağlı doğrusal yanıt yoğunluğu,

$$\rho^{(1)}(\mathbf{r}, \omega) = \int d\mathbf{r}' \chi_s(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) v^{(1)}(\mathbf{r}', \omega) + \int d\mathbf{r}' \int d\mathbf{r}'' \chi_s(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) \left\{ \frac{1}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}''|} + f^{xc}(\mathbf{r}', \mathbf{r}''; \omega) \right\} \rho^{(1)}(\mathbf{r}'', \omega) \quad (2.90)$$



şeklinde elde edilir. Frekansa bağlı yanıt fonksiyonu ise,

$$\chi_s(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) = \sum_{j,k} (f_k - f_j) \frac{\overline{\Phi}_k^{(0)}(\mathbf{r}) \Phi_j^{(0)}(\mathbf{r}) \overline{\Phi}_j^{(0)}(\mathbf{r}') \Phi_k^{(0)}(\mathbf{r}')}{\omega - (\varepsilon_j - \varepsilon_i) + i\eta} \quad (2.91)$$

ile tanımlanır. Burada  $\phi_j^{(0)}(\mathbf{r})$  ve  $\varepsilon_j$  taban durumu Kohn-Sham orbitali ve özdeğeri,  $f_j$ , j. orbitalin işgal edilme sayısı ve  $\eta$  reel bir sayı olarak tanımlanır. (2.90) ve (2.91) eşitlikleri taban durumundaki bir sistemin uyarılmış durum enerjilerini hesaplamada kullanılan temel denklem setleri olarak tanımlanır.

## 2.9. Baz Setleri

Baz setleri, bir atomun orbital şekillerini tanımlamada kullanılan fonksiyonlar topluluğudur. Moleküler orbitaller baz fonksiyonlarının doğrusal bileşimi alınarak oluşturulur. Yarı-deneysel yöntemlerin çoğu sabit baz seti kullanır. HF ya da YFK hesaplamaları ise baz seti seçimine dayalı yöntemlerdir. Kuantum mekaniksel yöntemler kullanılarak yapılan hesaplamalarda seçilen yöntem ne kadar önemli ise kullanılan baz seti de o kadar önemlidir.

Çok elektronlu bir sistemin özelliklerini belirleyebilmek için yapılan hesaplamalarda birçok moleküler integral ile karşılaşılır. Bu integrallerin çözümü zor ve zaman alıcıdır. Bu nedenle moleküler hesaplamalarının başarısı, doğru baz seti seçimine bağlıdır. İyi bir baz seti moleküle ait orbitalleri iyi bir şekilde tanımlamalı ve matematiksel işlemlerde kolaylık sağlamalıdır. Atom ve küçük yapıdaki moleküler sistemler için en yaygın kullanılan baz setleri Slater tip orbitaller ve Gaussian tip orbitallerdir.

### 2.9.1. Slater Tip Orbitaller

Hartree-Fock hesaplamalarında bilinen en iyi tür orbitaller, Slater tip orbitallerdir (STO). Slater tip orbitaller,

$$\chi(r, \theta, \phi; \zeta, n, l, m) = \frac{(2\zeta)^{n+1/2}}{[(2n)!]^{1/2}} r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_l^m(\theta, \phi) \quad (2.92)$$

şeklinde tanımlanır. Burada  $n$ , baş kuantum sayısı,  $l$  orbital açısal momentum kuantum sayısı,  $m$  orbital manyetik kuantum sayısı, ve  $\zeta$ , atom numarasına bağlı Slater tarafından verilen perdeleme sabitidir.  $Y_l^m(\theta, \phi)$ , küresel harmonik fonksiyonlarıdır ve orbitallerin şeklini belirler.

STO'lar atom ve küçük moleküler yapı hesaplamalarında yaygın olarak kullanılırlar (Hinchliffe, 1987). Fakat küçük molekülden orta büyüklükteki bir moleküle doğru gidildikçe, hesaplamalarda kullanılan baz seti sayısı  $N$  olmak üzere, hesaplanacak integrallerin sayısı  $N^4$  olarak artar. STO kullanılarak yapılan hesaplamalar çok iyi sonuç vermesine rağmen karşılaşılan integraller zor ve zaman alıcıdır. Bu problemin üstesinden gelebilmek için 1950 yılında S. F. Boys tarafından Gauss tipi orbitaller geliştirilmiştir (Boys, 1950).

### 2.9.2. Gaussian Tip Orbitaller

Moleküler integral hesaplamalarında karşılaşılan temel problem çok merkezli integrallerin çözümüdür. GTO'lar,

$$\chi(x, y, z; \zeta, i, j, k) = \left(\frac{2\zeta}{\pi}\right)^{3/4} \left[ \frac{(8\zeta)^{i+j+k} i! j! k!}{(2i)! (2j)! (2k)!} \right]^{1/2} x^i y^j z^k e^{-\zeta(x^2+y^2+z^2)} \quad (2.93)$$

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2 \quad (2.94)$$

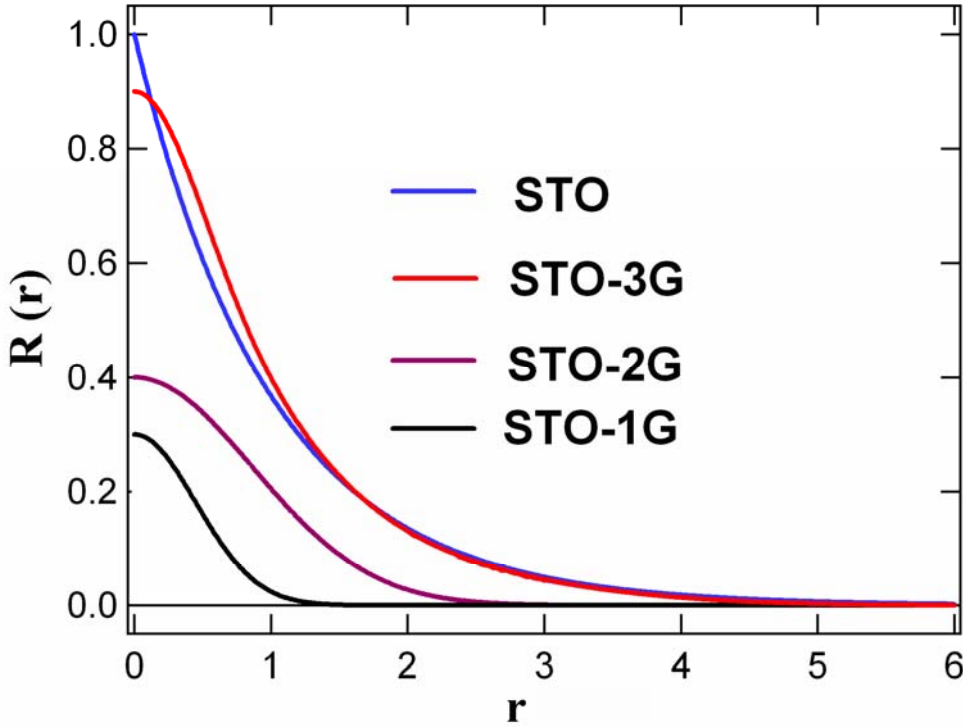
şeklinde tanımlanır. Burada  $r$ , kartezyen koordinatları gösterir. Eğer  $i+j+k = 0$  ise kullanılan Gauss fonksiyonu s-tipi,  $i+j+k = 1$  ise p-tipi,  $i+j+k = 2$  ise d-tipi ve  $i+j+k = 3$  ise f-tipi Gauss orbitali olarak adlandırılır. GTO'lar,  $\exp(-\zeta r^2)$  ile karakterize edildiklerinden elektron itme integrallerinin kolay hesaplanmasını sağlarlar. Buna ek olarak, farklı noktalarda merkezlenmiş herhangi iki Gauss integralinin çarpımı, üçüncü bir noktada merkezlenmiş tek bir Gauss integrali ile ifade edilebilir. Bunun anlamı, dört-merkezli integrallerin her zaman iki merkezli integraller olarak ifade

edilebileceğidir (Hinchliffe, 1987). GTO'lar her ne kadar integral hesaplamalarında başarılı olsa da orbitalleri iyi ifade edemezler. Bu nedenle moleküler integral hesaplamalarında STO kadar doğru ve GTO kadar kolay sonuçlar verebilen baz setlerine ihtiyaç duyulmuştur.

Günümüzde, bu problemlerin üstesinden gelebilecek birçok baz seti geliştirilmiştir. Bu baz setlerinin dayandığı temel prensip GTO'nun doğrusal bileşimlerini kullanarak STO'lar kadar doğru sonuçlar verebilen fonksiyonlar elde etmektir. Bu çalışmada, yaygın olarak kullanılan bazı baz setleri incelenmiştir.

### 2.9.3. Minimal Baz Setleri

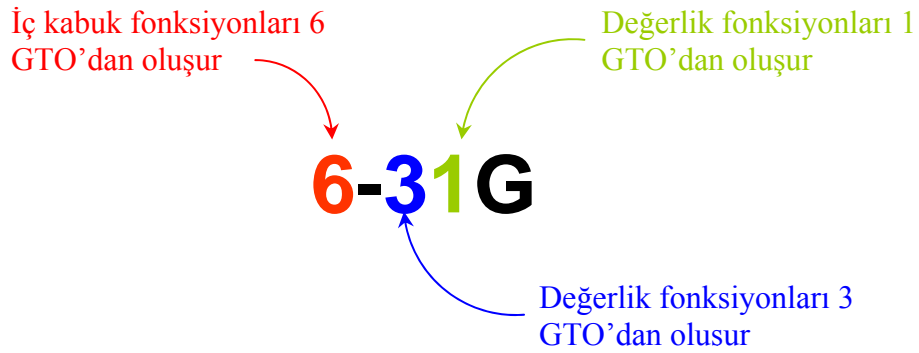
GTO'ların doğrusal bileşimleri kullanılarak elde edilen en basit fonksiyonlar minimal baz setleridir ve STO-NG ile gösterilirler. Burada N doğrusal bileşimde kullanılacak olan GTO sayısını temsil eder. Şekil 2.5.'de GTO kullanılarak elde edilen STO fonksiyonları görülebilir. İçerdiği GTO'lar nedeniyle büyük yapıdaki moleküllere rahatlıkla uygulanırlar. En yaygın kullanılanları STO-3G ve STO-6G'dir.



Şekil 2.5. GTO'ların doğrusal bileşimleri kullanılarak elde edilen minimal baz setleri

#### 2.9.4. Bölünmüş Değerlik Baz Setleri

Bir molekül oluşurken atomların değerlik orbitalleri, bağ yapımına alt kabuk orbitallerinden daha fazla katkıda bulunur. Bu durumda atomun değerlik orbitalleri daha esnek yapıya sahip olmalıdır. Bu baz seti için K-K'K''G sembolü değerlik orbitallerinin farklı üstel parametrelili iki fonksiyon ile ifade edildiği anlamına gelir. Burada K, doğrusal bileşimleri alınan GTO sayısını gösterir. En yaygın kullanılanları 3-21G ve 6-31G dir. Şekil 2.6.'da 6-31G baz setinin her bir orbitaline karşılık gelen GTO'lar verilmiştir.



Şekil 2.6. 6-31G baz setinin orbitallerine karşılık gelen GTO'lar

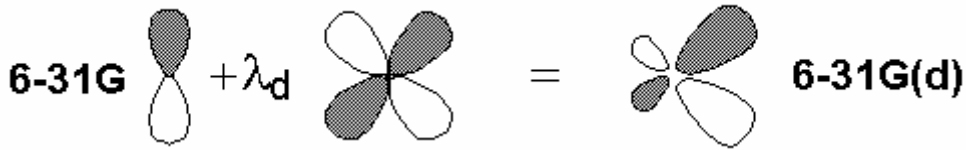
#### 2.9.5. Kutuplanmış Baz Setleri

Bir atomdaki elektronlar, diğer atom ve elektronların yük dağılımlarından etkilenir ve elektron bulutu kutuplanır. Kutuplanmış baz setleri, kutuplanma etkilerini tanımlamak için bölünmüş orbitallere açısall momentum kuantum sayısı yüksek Gaussian fonksiyonları ilave edilerek oluşturulur. Bazı atomlara ait kutuplanmış baz seti etkisi Çizelge 2.1.'de verilmiştir.

**Çizelge 2.1.** Hidrojen ve Lityum'dan Flor'a kadar atomlarda kutuplanmış fonksiyon etkisi

Element	Düzenlenim	Kutuplanmış Fonksiyon
H	1s (L=0)	p (L=1)
Li-F	1s,2s,2p <sub>x</sub> ,2p <sub>y</sub> ,2p <sub>z</sub> (L=1)	d (L=2)

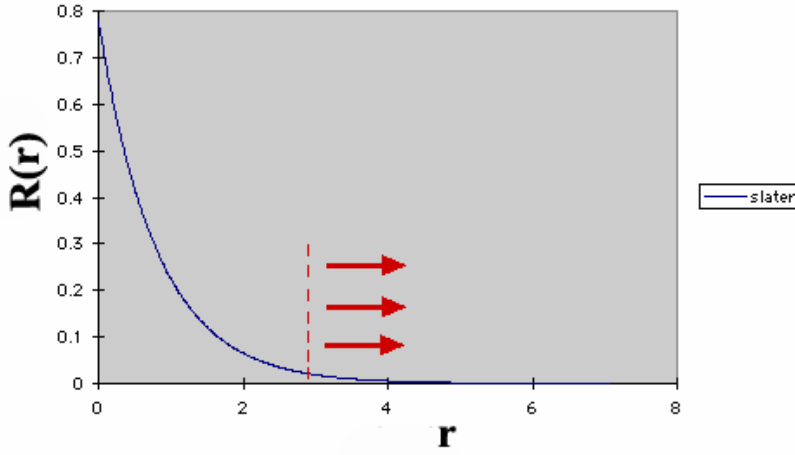
En yaygın kullanılanları 6-31G(d) ve 6-31G(d,p)'dir. Bu baz setleri aynı zamanda sırasıyla, 6-31G\* ve 6-31G\*\* şeklinde de gösterilir. 6-31G(d) baz setinde, d fonksiyonu tüm ağır atomlara eklenmiştir. 6-31G(d,p)'de ise d fonksiyonu ağır atomlara ve p fonksiyonu da tüm hidrojen atomlara eklenmiştir. 6-31G(d) baz seti orta büyüklükteki sistemlerin hesaplamalarında hızlı ve güvenilir sonuçlar vermesi nedeniyle yaygın olarak kullanılırlar (Peterson ve Al-Laham, 1991). 6-31G baz fonksiyonunun kutuplanma etkisi Şekil 2.7.'de verilmiştir.



**Şekil 2.7.** 6-31G fonksiyonunun kutuplanma etkisi

### 2.9.6. Yaygın Baz Setleri

S ve P tipi fonksiyonların daha büyük boyutlu türleridir. Yaygın baz setlerine sahip sistemler, elektronları çekirdekten çok uzak olan sistemler, elektronları çiftlenmemiş moleküller ve eksi yüke sahip diğer sistemlerdir. Yaygın baz setleri bu şekildeki yapıların çekirdekten uzak elektronlarını tanımlayarak doğru sonuçlar elde edilmesini sağlar. Şekil 2.8.'de bir STO'ya yaygın baz setinin eklenmesi görülebilir. En yaygın kullanılanları 6-31+G ve 6-31++G dir. Baz setinin sonuna (+) eklenmiş ise bütün ağır atomlara, (++) var ise hidrojen atomlarına da bu fonksiyonun eklendiği anlaşılmaktadır.

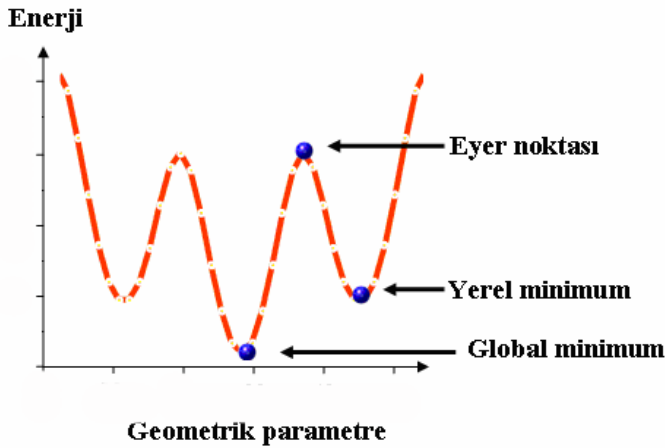


Şekil 2.8. STO'ya yaygın baz setinin eklenmesi

## 2.10. Enerjiden Hesaplanan Özellikler

### 2.10.1. Potansiyel Enerji Yüzeyi

Potansiyel enerji yüzeyi (PEY), molekülün enerjisini atomik koordinatların bir fonksiyonu olarak tanımlayan çok boyutlu yüzeydir (Leach, 2001). Bir molekülün şeklini veya üç boyutlu yapısını tanımlamak için genellikle 'şekillenim' sözcüğü kullanılır. Yüzey üzerindeki her bir nokta molekülün farklı bir şekillenimine karşılık gelir. Moleküle ait farklı şekillenimler, moleküle ait parametreler (bağ uzunluğu, bağ açısı, burulma açısı) değiştirilerek elde edilebilir.



Şekil 2.9. Potansiyel enerji yüzeyi

Kararlı bir moleküler şekillenim, enerjinin moleküler parametrelere karşı çizilen potansiyel enerji grafiğinde bir minimuma karşılık gelir. Parametre olarak tekli bağlar etrafında dönüler ele alınırsa potansiyel enerji yüzeyinde birden fazla minimum ve maksimum noktalar söz konusu olabilir (Şekil 2.9.). Potansiyel enerji yüzeyi üzerinde belirli bir bölge için en düşük enerjili durum *yerel minimum*, tüm potansiyel enerji yüzeyi üzerinde en düşük enerjili bölge ise *global minimum* olarak isimlendirilir. İki minimum arasındaki yol üzerindeki en yüksek enerji bölgesi *eyer noktası* olarak isimlendirilir ve bu nokta dengedeki iki yapıyı birleştiren geçiş yapısını ifade eder (Leach, 2001).

Eğer söz konusu şekillenimlerin karşılık geldiği minimumlar arasındaki enerji değerleri çok yüksek değerlerde değil ise, oda sıcaklığında kolaylıkla birbirlerine dönüşebilirler.

### 2.10.2. Geometri Optimizasyonu

Moleküler sistemin yapısındaki küçük değişiklikler sonucunda enerjideki değişim, PEY hesaplamalarından kolayca görülebilir. Geometri optimizasyonu, potansiyel enerji yüzeyi üzerinde minimum noktayı karakterize etmek ve moleküle ait koordinatları belirleyebilmek amacıyla yapılır. Potansiyel enerji yüzeyinden elde edilen minimumlar molekülün kararlı olduğu yerleri gösterir. Geometri optimizasyonu, sistemin enerjisini koordinatlara bağlı olarak azaltarak potansiyel enerji yüzeyini dolaşır ve bir minimum bulmaya çalışır. Bunun için her bir noktada,

$$\mathbf{g} = \left( \frac{\partial E}{\partial x_1}, \frac{\partial E}{\partial x_2}, \dots, \frac{\partial E}{\partial x_n} \right) \quad (2.95)$$

ile verilen gradyent vektörü hesaplanır ve gradyent vektörünü sıfır yapan noktalar tespit edilir. Burada  $E$ , sistemin başlangıç enerjisi ve  $(x_1, x_2, \dots, x_n)$  atomik koordinatlardır. Potansiyel enerji yüzeyinde gradyent vektörünün sıfır olduğu noktaya kararlı noktalar denir. Gradyent vektörü yani enerjinin birinci türevi bir minimum ya da eyer noktasında sıfır olur (Foresman ve Frisch, 1996; Leach, 2001).

$$\mathbf{g} = (0,0,\dots,0) \quad (2.96)$$

Enerjinin atomik koordinatlara göre ikinci türevi ise kuvvet sabitlerini verir. Kuvvet sabitleri bir noktadaki yüzeyin eğriliğini tanımlayarak bir sonraki adımın belirlenmesine yardımcı olur. Doğru bir geometri optimizasyonu sonucunda enerjinin ikinci türevi daima sıfırdan büyük olmalıdır. Enerjinin birinci ve ikinci türevlerine göre noktaların karakterizasyonu Çizelge 2.2.'de verilmektedir.

**Çizelge 2.2.** Enerjinin birinci ve ikinci türevinin karakterizasyonu

<b>Noktalar</b>	<b>1.Türev</b>	<b>2. Türev</b>
<b>Minimum</b>	Sıfır	Pozitif
<b>Maksimum</b>	Sıfır	Negatif
<b>Eyer noktası</b>	Sıfır	Negatif

Moleküler modelleme programlarında yapılan geometri optimizasyonu, bazen daha düşük enerjiye gitmek için enerji engelini aşamaz. Bu durumda başlangıçtaki enerji değeri küçültülmüş olur. Kısacası geometri optimizasyonları sonucunda elde edilen geometrinin en kararlı şekillenim olduğuna dair bir garanti yoktur. Bunun için potansiyel enerji yüzeyinin incelenmesi gerekir.

### 2.10.3. Tek Nokta Enerjisi

Bir molekülün herhangi bir şekillenimdeki enerjisine tek nokta enerjisi denir. Bu enerji moleküler yapının elektronik ve nükleer itme enerjisinin toplamlarından oluşur. Tek nokta enerjisi bir molekül hakkında temel bilgi toplamak ve optimize bir geometride molekülün diğer özelliklerini (dipol moment, elektrostatik potansiyel, yük dağılımı, sınır orbitalleri, vb.) hesaplamak için kullanılır (Foresman ve Frisch, 1996).



## 2.11. Yük Dağılım Hesaplamaları

### 2.11.1. Elektron Yoğunluğu

Bir atom veya molekülde elektronların davranışları, o sistemi temsil eden  $\Psi$  dalga fonksiyonu ile tanımlanır. Herhangi bir  $\mathbf{r}$  noktasında bir elektronun bulunma olasılığı dalga fonksiyonunun mutlak karesi  $|\Psi|^2$  ile tanımlanır. N elektronlu bir moleküler sistemde moleküler orbitaller  $\psi_i$  olmak üzere, herhangi bir  $\mathbf{r}$  noktasında toplam elektron yoğunluğu,

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.97)$$

ile verilir. Burada N/2 işgal edilmiş orbitallerin sayısını ifade eder. Bu fonksiyon, elektronların molekül içinde bulunma olasılığının en fazla olduğu bölgeyi ve bağlanma reaktivitelerini ortaya çıkarır.

### 2.11.2. Mulliken Popülasyon Analizi

Popülasyon analiz metotları sisteme ait elektron yoğunluğunun çekirdekler arasında paylaşımını ifade eder. Bu işlem her bir çekirdek üzerindeki atom yükünü hesaplamayı sağlar. Atomik yük için kuantum mekaniksel bir işlemci bulunmadığından yük dağılım işlemi keyfidir (Leach, 2001). Bu yüzden birçok yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemlerden en yaygın kullanılanı Mulliken yük analizidir (Mulliken, 1955). (2.97) denklemi ile verilen yük yoğunluğu ifadesi baz fonksiyonların doğrusal bileşimi cinsinden,

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} \left( \sum_{\mu=1}^K c_{\mu i} \chi_{\mu}(\mathbf{r}) \sum_{v=1}^K c_{v i} \chi_v(\mathbf{r}) \right) \quad (2.98)$$

şekline ifade edilebilir. Burada K baz fonksiyon sayısı,  $\chi_{\mu}$  baz fonksiyonu ve  $c_{\mu i}$  doğrusal bileşim katsayısıdır. (2.98) denklemi yoğunluk matrisi  $P_{\mu\nu}$  cinsinden,

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mu=1}^K \sum_{\nu=1}^K P_{\mu\nu} \chi_{\mu}(\mathbf{r}) \chi_{\nu}(\mathbf{r}) \quad (2.99)$$

ile verilir. Yük yoğunluğunun tüm uzay üzerinden integrali alındığında, sistemdeki N elektron sayısı,

$$N = \sum_{\mu=1}^K P_{\mu\mu} S_{\mu\mu} + 2 \sum_{\mu=1}^K \sum_{\nu=\mu+1}^K P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} \quad (2.100)$$

şeklinde elde edilir. Burada  $S_{\mu\nu}$  örtüşme matrisidir. Bir moleküler sistemin elektron sayısı yoğunluk ve örtüşme matrislerinin çarpımının PS toplamlarıyla ifade edilmektedir. Mulliken popülasyon analizi elektronların atomlara dağıtılmasında PS matrisini kullanır. Matrisin köşegen elemanları  $P_{\mu\mu} S_{\mu\mu}$ ,  $\mu$  atomik orbitalindeki elektron sayısını,  $P_{\mu\nu} S_{\mu\nu}$  matris elemanları ise  $\mu$  ve  $\nu$  atomik orbitalleri arasında paylaşılan toplam elektron sayısını ifade eder.

Verilen bir A atomunda yerleşmiş tüm atomik orbitallerden gelen katkıların toplamı ilgili atomdaki elektron sayısını verir. Bu durumda, farklı atomlar üzerindeki baz fonksiyonlarını içeren bir katkının nasıl paylaşılacağını belirleyen bir yaklaşımın bulunması gerekmektedir. Mulliken analizinde kullanılan ve bilinen en basit yol, katkıyı iki atom arasında eşit olarak paylaşmaktır (Mulliken, 1955; Jensen, 2007). Başka bir deyişle, köşegen olmayan elemanların, katkıda bulunan atomik merkezler arasında eşit olarak dağıtılması Mulliken popülasyon analizinin temel kabulüdür (Jensen, 2007). O halde bir A atomu için Mulliken elektron popülasyon katkısı,

$$N_A = \sum_{\mu=1}^K P_{\mu\mu} + \sum_{\mu=1}^K \sum_{\nu=\mu+1}^K P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} \quad (2.101)$$

şeklinindedir. A atomundaki toplam yük ise nükleer ve elektronik katkıların toplamına eşittir ve

$$Q_A = Z_A - N_A \quad (2.102)$$

ile verilir. Burada  $Z_A$ , A çekirdeğinin yükünü temsil etmektedir.

### 2.11.3. Dipol Moment

Kuantum mekaniksel hesaplamaların sağladığı en önemli moleküler özelliklerden birisi de çok kutuplu elektrik momentleridir. Çok kutuplu elektrik momentleri bir moleküldeki yük dağılımını ifade eder (Fessenden ve Fessenden, 1990; Leach, 2001). En basit elektrik momenti dipol momenttir. Birbirinden  $\mathbf{r}$  kadar uzakta bulunan  $+q$  ve  $-q$  gibi iki yükün oluşturduğu dipol moment  $q\mathbf{r}$  ile verilir ve yönü  $-q$ 'dan  $+q$ 'ya doğrudur.  $\mathbf{r}_i$  konumundaki  $q_i$  yük dağılımının dipol momentini ise  $\sum q_i \mathbf{r}_i$  ile verilir. Bir molekülün dipol momentini çekirdek ve elektronların katkısına sahiptir.

Çekirdeklerin katkısı,

$$\boldsymbol{\mu}_{\text{çek}} = \sum_{A=1}^M Z_A \mathbf{R}_A \quad (2.103)$$

ile verilir. Elektronik katkı, elektron yoğunluğunun sürekli fonksiyonu ile verilir ve uygun işlemci kullanılarak,

$$\boldsymbol{\mu}_{\text{elektronik}} = \int d\mathbf{r} \psi \left( \sum_{i=1}^N (-\mathbf{r}_i) \right) \psi \quad (2.104)$$

şeklinde ifade edilir. Burada  $\psi$ , moleküler orbital ve N elektron sayısıdır. Elektronik dipol moment, baz fonksiyonları ve yoğunluk matrisi cinsinden,

$$\boldsymbol{\mu}_{\text{elektronik}} = \sum_{\mu=1}^K \sum_{\nu=1}^K P_{\mu\nu} \int d\mathbf{r} \chi_{\mu}(-\mathbf{r}) \chi_{\nu} \quad (2.105)$$

ile ifade edilebilir. Bir molekülün toplam dipol momentini, çekirdek ve elektronik katkıların vektörel toplamı olarak ifade edilir.

$$\boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu}_{\text{çekirdek}} + \boldsymbol{\mu}_{\text{elektronik}} \quad (2.106)$$

#### 2.11.4. Moleküler Elektrostatik Potansiyel

Moleküler bir sistemin elektrostatik potansiyeli,  $V(\mathbf{r})$ , yalnızca elektron dağılımını yansıtan elektron yoğunluğunun aksine çekirdek ve elektronların katkıları toplamından oluşur ve

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} - \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (2.107)$$

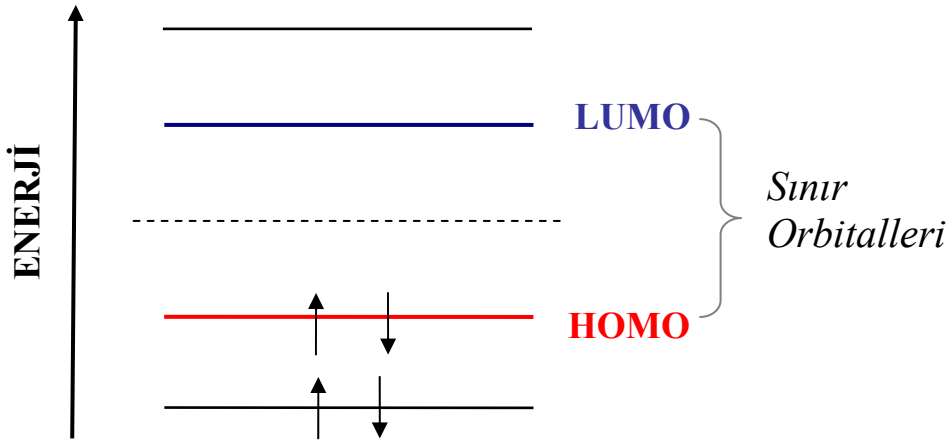
şeklinde ifade edilir. Burada  $\mathbf{R}_A$ , çekirdek konumu,  $Z_A$  çekirdek yükü olmak üzere ilk terim çekirdeklerin katkısını ve ikinci terim elektronlardan gelen katkıyı ifade eder. Bir molekülün elektrostatik potansiyeli, moleküller arası etkileşimler ve kimyasal reaksiyonların belirlenmesinde önemli bir etkiye sahiptir (Scrocco ve Tomasi, 1973, 1979; Politzer ve ark., 1985; Hussein ve ark., 2001).

Moleküler modelleme çalışmaları, bir molekülde atom konumları ve elektron dağılımlarını tanımlayarak moleküle ait elektrostatik potansiyel yüzeyini belirleyebilmektedir. Bunun için bilgisayar programları hayali pozitif nokta yük kullanarak molekül üzerinde tipik itme ve çekmeler sonucunda elektrostatik potansiyel yüzeyi haritası elde ederler. Bu harita molekül yüzeyi üzerinde renkler ile kodlanır. Kırmızı bölgeler elektron yoğunluğunun yüksek olduğu bölgeleri temsil eder. Mavi bölgeler ise elektron yoğunluğunun düşük olduğu bölgeleri tanımlar.

#### 2.11.5. Sınır Orbitalleri

Moleküler özelliklerin anlaşılabilmesinin başlangıç noktası atomdur. Atomun iki kısmı önemlidir. Bunlar; elektron sayısı ve bu elektronların uzaysal dağılımlarıdır. Hidrojen atomu için Schrödinger denkleminin çözümü elektronların uzaysal dağılımını tanımlayan atomik orbitallerin şeklini verir. Atomlar moleküler sistemleri oluştururken bir araya gelirler ve atomik orbitallerin doğrusal bileşimiyle moleküler orbitaller elde edilir (Leach, 2001). Moleküler bir sistemde işgal edilmiş en yüksek enerjili moleküler orbitale HOMO ve işgal edilmemiş en düşük enerjili moleküler orbitale LUMO denir. Bu iki orbital aynı zamanda sınır orbitalleri olarak da bilinir (Şekil 2.10.).

Bir molekülden elektron sökmek ya da eklemek için gerekli enerji miktarının belirlenmesi nedeniyle sınır orbitalleri önemlidir. Ayrıca molekülün ışığı soğurması ve moleküler reaktivitenin belirlenmesinde sınır orbitalleri önemli bir yere sahiptir (Fleming, 1976).



Şekil 2.10. Sınır orbitalleri

## 2.12. Termodinamik Özellikler

Termodinamik, maddenin kimyasal ve fiziksel değişimleri sırasında oluşan enerji değişimini inceleyen bilim dalıdır. Kimyacılar, kimyasal bir reaksiyonun kendiliğinden gerçekleşip gerçekleşmeyeceği, reaksiyonun endotermik ya da ekzotermik olacağı gibi soruların cevaplarını maddelerin termodinamik özelliklerine bakarak cevaplayabilmişlerdir. Bir maddenin termodinamik özellikleri; enerji (E), entalpi (H), entropi (S) ve Gibbs-serbest enerjisidir (G).

Bir molekülün toplam enerjisi genel olarak; elektronik, titreşim, dönme ve ötelenme terimlerinden oluşur. Kuantum mekanik hesaplamalar sonucunda bir molekülün enerjisi elektronik katkıları içerir. Fakat bir moleküle ait atomlar, sürekli titreşim halindedir. Termodinamik hesaplamalar ile molekülün dönme, titreşim ve ötelenmelerinden kaynaklı enerji katkıları belirlenebilir.

Kimyasal reaksiyonlarda üretilen veya harcanan ısıyı hesaplamada kullanılan termodinamik özelliklerden biri de entalpidir. Entalpi, enerji ile ilişkili bir durum

fonksiyonudur. Kimyasal bir reaksiyonda entalpi değişimi pozitif ise reaksiyon ısı alan (endotermik), entalpi değişimi negatif ise ısı veren (egzotermik) bir reaksiyondur.

Entropi ise bir sistemin düzensizliğinin ölçüsüdür. Entropi, bir reaksiyonun kendiliğinden olup olmadığı hakkında bilgi verebilir. Kendiliğinden olan reaksiyonlarda entropi değerinde bir artış söz konusudur.

Gibbs-serbest enerjisi, entalpi ve entropiyi sıcaklığa bağlı olarak tanımlayan bir fonksiyondur ve  $G = H - TS$  ile verilir. Burada T (°K), sıcaklıktır.

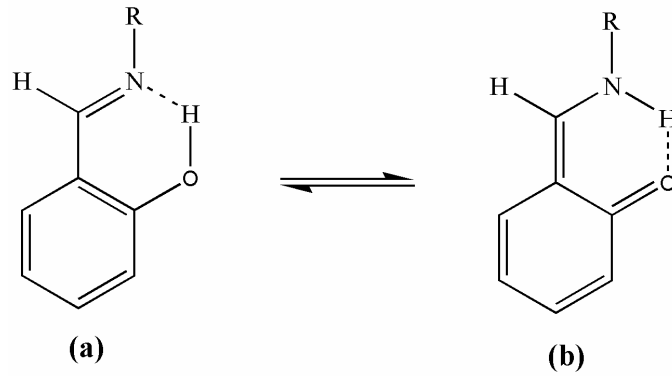
### 3. MATERYAL VE YÖNTEMLER

#### 3.1. Kristallerin Sentezlenmesi

Bu tez çalışmasında incelenen  $C_{15}H_{12}F_3NO$  (I),  $C_{19}H_{19}N_3O_2$  (II),  $C_{16}H_{17}NO$  (III),  $C_{15}H_{14}FNO_3$  (IV),  $C_{17}H_{26}N_2O_3$  (V),  $C_{14}H_{12}N_2O_4$  (VI) Schiff baz kristalleri Yrd. Doç. Dr. Erbil AĞAR ve Yrd. Doç. Dr. Ayşen AĞAR tarafından Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü laboratuvarında sentezlenmiştir.  $C_{13}H_7N_3S$  (VII) Ftalonitril türevi kristal ise Doç. Dr. Mahmut DURMUŞ tarafından Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü laboratuvarında sentezlenmiştir.

#### 3.2. Schiff Bazı Bileşiklerinin Genel Özellikleri

İmin ( $>C=N-$ ) grubu taşıyan bileşikler olan Schiff bazlarının genel formülü  $RCH=NR$  şeklinde olup aldehit ve ketonların primer aminler ( $R-NH_2$ ) ile kondenzasyonları sonucunda oluşmaktadır (Park ve ark., 1998). Schiff bazlarının yapısını ayrıntılı bir şekilde açıklamak için çok sayıda spektroskopik ve kristalografik çalışma yapılmıştır (Kownacki ve ark., 1994; Nagy ve Herzfeld, 1998; Kamounah ve ark., 1998; Ogawa ve Harada, 2003; Bayrakçeken ve Sevinç, 2006; Arod ve ark., 2007). Özellikle molekül içi hidrojen bağı meydana getiren ve farklı tautomerik yapılaraya sahip olabilen *o*-Hidroksi Schiff bazları oldukça ilgi çekmektedir. *o*-Hidroksi Schiff bazları genellikle iki mümkün tautomerik formda bulunurlar (Şekil 3.1.).



**Şekil 3.1.** Schiff bazı için enol-imin (a) ve keto-amin (b) formları

Şekil 3.1.'de görülen bu iki tautomerik form, O ve N atomları arasında görülen molekül içi hidrojen bağının şekline göre belirlenir. Enol-imin formu molekül içi O-H...N hidrojen bağına, keto-amin formu ise N-H...O tipi molekül içi hidrojen bağına sahiptir. Bu iki formun birbirlerine göre farkı, molekül içi hidrojen bağında görev alan hidrojen atomunun yeri ve hidrojen bağında görev alan atomların komşu atomlarla yaptıkları C-N ve C-O bağ uzunluklarıdır. Enol-imin formuna sahip bir molekül için oksijen ve karbon atomları arasındaki bağ tek bağ (C-O; 1.362 Å) iken imin grubuna ait azot ve karbon arasındaki bağ çift bağdır (C=N; 1.279 Å). Keto-amin formuna sahip bir molekülde ise azot ve karbon arasındaki bağ tek bağ (C-N; 1.339 Å), oksijen ve karbon arasındaki bağ ise çift bağ (C=O; 1.222 Å) karakterine sahiptir (Allen ve ark., 2004).

Schiff baz bileşikler hidrokşi O atomundan imin N atomuna hidrojen aktarımı fotokromik ve termokromik karakteristikleriyle de sınıflandırılabilir (Cohen ve Schmidt, 1962). Fotokromizm, bir molekülün ışıkla renkli başka bir moleküle dönüşmesidir. Termokromizm de bir bileşiğin ısı etkisinde renkli başka bir moleküle dönüşmesidir. Her iki özellik de tersinirdir. Bazı termokromik ve fotokromik Schiff baz bileşiklerinden, molekülün geometrik yapısına bakılarak molekül düzlemsel ise termokromik, düzlemsel değilse fotokromik özellik gösterebileceği de söylenebilir (Moustakali-Mavridis ve ark., 1978). Fotokromik maddeler, optik veri depolama aletleri ve görüntü sistemlerinde kullanılabilirler için son yıllarda bu tür maddeler üzerine çok sayıda çalışma yapılmaktadır.

### 3.3. Ftalonitril Bileşiklerinin Genel Özellikleri

Ftalonitril bileşikler, ftalosiyanın bileşiklerinin sentezinde kullanılan başlangıç maddeleridir. Ftalosiyanın bileşikler 20. yüz yılda ortaya çıkan ilk mavi renkli boyama maddesi olma özelliğine sahiptir. Ftalosiyanınlar mavi ve yeşil boyar maddelerin üretiminde teknolojik bir öneme sahiptir. Ftalosiyanınlar'den elde edilen boyar maddeler yüksek UV korumasına sahip oluşu nedeniyle büyük ilgi görmektedir (Moser ve Thomas, 1983). Ftalosiyanınların geleceğe yönelik umut vaat eden kullanım alanlarından birkaçı sedef hastalığı, kanser, retina ve HIV hastalıklarını önlemeye yönelik kullanımıdır (Vzorov ve ark., 2003).



### 3.4. Ölçüm Sistemleri

#### 3.4.1. X-Işını Kırınım Sistemi ve Yapı Çözümleme Yöntemi

Bu tez çalışmasında incelenen kristallerin X-ışını kırınım verileri Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fizik Bölümü X-ışınları laboratuvarında bulunan STOE IPDS-II difraktometresi ile  $\text{MoK}_\alpha$  ışını kullanılarak toplanmıştır. Kristallerin yapı çözümü *SHELXS-97* (Sheldrick, 1997a) programıyla direkt yöntemler kullanılarak elde edildi. Çözüm aşamasında hidrojen dışındaki atomların konumlarını tayin etmek için tam matris en küçük kareler yöntemini kullanan *SHELXL-97* (Sheldrick, 1997b) programı ile arıtım işlemi yapıldı. Arıtımın ilk safhasında atom konumlarının daha duyarlı hale gelmesi ve eksik atomların belirlenmesi için izotropik arıtım yapılmıştır. Arıtım sonucunda hidrojen dışındaki eksik atomların olmadığı görülmüş ve anizotropik arıtım yapılmıştır. Arıtımın bundan sonraki aşamasında hidrojen atomları belirlenmiştir. Hidrojen atomlarının konumları birim hücredeki elektron yoğunluğunun Fark-Fourier haritasından veya bindirme yöntemine göre geometrik olarak elde edildi. Hidrojen atomları geometrik olarak yerleştirilirken aromatik C-H bağ uzunlukları 0.93 Å, metilen C-H<sub>2</sub> bağ uzunlukları 0.97 Å ve metil C-H<sub>3</sub> bağ uzunlukları 0.96 Å olarak sabitlenmiştir.

Yapı çözümü ve arıtım işlemi bittikten sonra moleküler çizimler için *ORTEP-3* (Farrugia, 1997) programı, hesaplamalar için ise *PLATON* (Spek, 2008), *WinGX* (Farrugia, 1999) ve *PARST* (Nardelli, 1995) programları kullanılmıştır.

#### 3.4.2. IR Ölçümleri

Kristallerin IR çalışmaları için Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümünde bulunan Bruker Vertex 80V FT-IR ve Schmadzu 8900 FT-IR spektrometreleri ile Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Fen Fakültesi, Kimya Bölümünde bulunan Bio-Rad FTS 175C FT-IR spektrometresi kullanıldı. Sentezlenen katı formdaki kristaller ezilerek toz haline getirildi ve KBr ile disk haline getirilerek 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  aralığında FT-IR spektrumları kaydedildi.

### 3.4.3. UV-VIS Ölçümleri

Bu tez çalışmasında incelenen Schiff baz bileşiklerinin UV-VIS spektrumları Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümünde bulunan Unicam 100 spektrometresi ile alınmıştır. Ftalonitril bileşiğine ait UV-VIS spektrumu ise Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Fen Fakültesi, Kimya Bölümünde bulunan Shimadzu 2001 UV spektrometresi kullanılarak elde edilmiştir.

## 3.5. Kuramsal Hesaplamalar

### 3.5.1. Gaussian 03W

Tez çalışmasının kuramsal hesaplamaları *Gaussian 03W* paket programı kullanılarak elde edilmiştir (Frisch ve ark., 2004). *Gaussian 03W* programı, moleküler sistemlerin yapı ve özelliklerini kuramsal hesap yoluyla elde edebilen geniş kapsamlı bir moleküler modelleme programıdır. Bu programda var olan moleküler mekanik, yarı-deneysel ve *ab-initio* yöntemleri ile moleküle ait birçok fiziksel ve kimyasal özelliği belirleyebilmektedir. Bu program kullanılarak elde edilebilecek bazı özellikler arasında şunları sıralayabiliriz:

- Moleküler enerjiler ve yapılar
- Bağ ve reaksiyon enerjileri
- Moleküler orbitaller ve enerjileri
- Çok kutuplu momentler
- Moleküler elektrostatik potansiyeller
- Atomik yük dağılımları
- Termokimyasal özellikler
- IR ve Raman spektrumları
- NMR ve manyetik duyarlılık şiddetleri
- UV-VIS spektrumları

Tüm bu özellikler gaz ve çözelti fazında hesap yoluyla elde edilebilmektedir (Foresman ve Frisch, 1996).

### 3.5.2. GaussView 4.1.2

Bu çalışmada *Gaussian 03W* paket programında yapılacak hesaplamalar için giriş dosyalarını hazırlamak ve hesaplamalardan elde edilen sonuçları görselleştirmek için *GaussView 4.1.2* (Dennington II ve ark., 2007) grafik ara yüz programı kullanılmıştır. *GaussView* programı, *Gaussian 03W* programında hesaplama yapılacak molekülleri görsel hale getirebilen ya da yeni bir molekül modellemek için kullanılan bir grafik ara yüz programıdır. Bu nedenle *Gaussian 03W* programı tarafından hesaplanan sonuçları da görüntüleyebilme özelliğine sahiptir. Bu sonuçlar, optimize edilmiş moleküler yapılar, moleküler orbitaller, elektrostatik potansiyel yüzeyi, atomik yükler, IR, Raman, UV-VIS, NMR spektrumları, titreşim frekanslarına bağlı animasyonlar olarak sıralanabilir.

### 3.5.3. Kuramsal Hesaplama Yöntemleri

Bu tez çalışmasında incelenen moleküllerin kuramsal hesaplamaları, AM1, PM3, HF ve YFK yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yapılan YFK hesaplamalarında Becke'nin üç-parametrelili değiş-tokuş fonksiyoneli ve Lee, Yang ve Parr'ın korelasyon fonksiyonelinin bileşimi olan ve yaygın olarak kullanılan B3LYP karma fonksiyoneli kullanılmıştır. Hesaplamaların başlangıcında baz setleri olarak 6-31G(d), 6-31G(d,p), 6-311G(d), 6-311G(d,p) baz setleri kullanılarak sisteme ait geometrik parametreler ve enerji değerleri elde edildi. 6-31G(d) baz setinden elde edilen geometrinin deneysel geometriyle iyi bir uyum içinde olması ve diğer baz setleriyle karşılaştırıldığında molekülün enerji değerlerinde çok büyük bir fark yaratmaması nedeniyle hesaplamalarda 6-31G(d) baz setinin kullanılmasına karar verildi. Ayrıca literatürde var olan çalışmalarda 6-31G(d) baz setinin hızlı ve güvenilir sonuçlar verdiği de bilinmektedir (Johnson ve ark., 1992).

Kuramsal hesaplamalarda başlangıç geometrisi olarak X-ışını kırınım verilerinden elde edilen geometri kullanıldı. Moleküllere ait geometri optimizasyonları, Mulliken yükleri, dipol momentler ve IR spektrumları hem yarı-deneysel AM1 ve PM3 hem de HF ve YFK yöntemleri kullanılarak elde edildi.

Moleküllere ait minimum enerjili şekillenim araştırması, moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyleri, sınır orbitalleri ve termodinamik özellikler ise YFK yöntemi

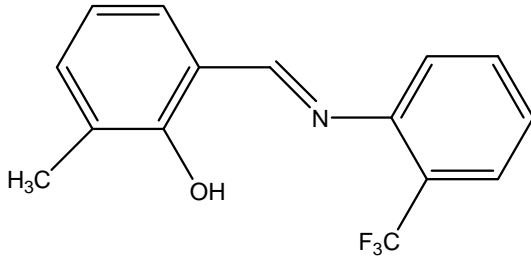
kullanılarak elde edilmiştir. Ayrıca moleküllere ait kuramsal UV-VIS spektrumları için ZB-YFK (Casida ve ark., 1998) yöntemi ve B3LYP karma fonksiyoneli kullanılmıştır.

Kuramsal yöntemler kullanılarak hesaplanan titreşim frekansları çoğu kez bir skala değeri ile çarpılır ve böylelikle kuramsal değerlerin deneysel değerlere daha fazla yaklaştırılması sağlanır. Bu tez çalışmasında hesaplanan titreşim frekansları için kullanılan skala değerleri AM1 yöntemi için 0.9532, PM3 için 0.9761, HF/6-31G(d) için 0.8929 ve B3LYP/6-31G(d) için 0.9613 olarak alınmıştır (Merrick ve ark., 2007).

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1. 2-[(2-Triflormetilfenilimino)metil]-6-metilfenol (I) Molekülü

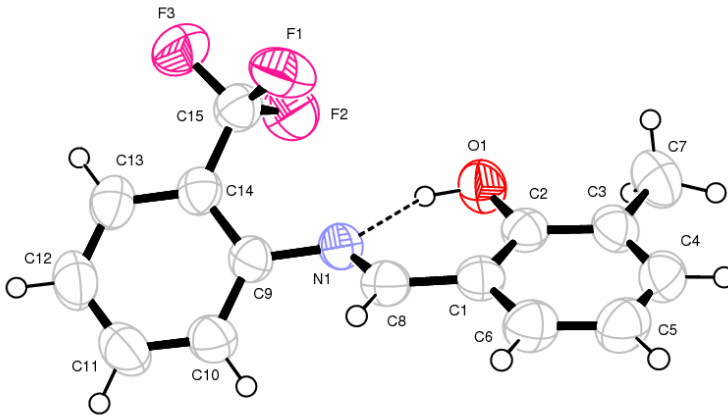
#### 4.1.1. C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>F<sub>3</sub>NO (I) Kristalinin Elde Edilişi



Şekil 4.1. C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>F<sub>3</sub>NO (I) molekülünün kimyasal diyagramı

0.0233 g (0.1711 mmol) 3-metilsalisilaldehit 10 ml etanolde çözüldü. Üzerine 20 ml etanolde çözülmüş 0.0275 g (0.1711 mmol) 2-Triflormetil anilin ilave edilerek geri soğutucu altında iki saat kaynatıldı. Reaksiyon sonunda çözelti soğumaya bırakıldı. Çöken kısım alındı. X-ışınları için uygun tek kristaller etil alkol çözeltisinin oda sıcaklığında yavaş bir şekilde uçurulmasıyla elde edildi. (Verim = %69, Erime Noktası (EN) = 408-410 °K). (I) kristalinin kimyasal diyagramı Şekil 4.1.'de verilmiştir.

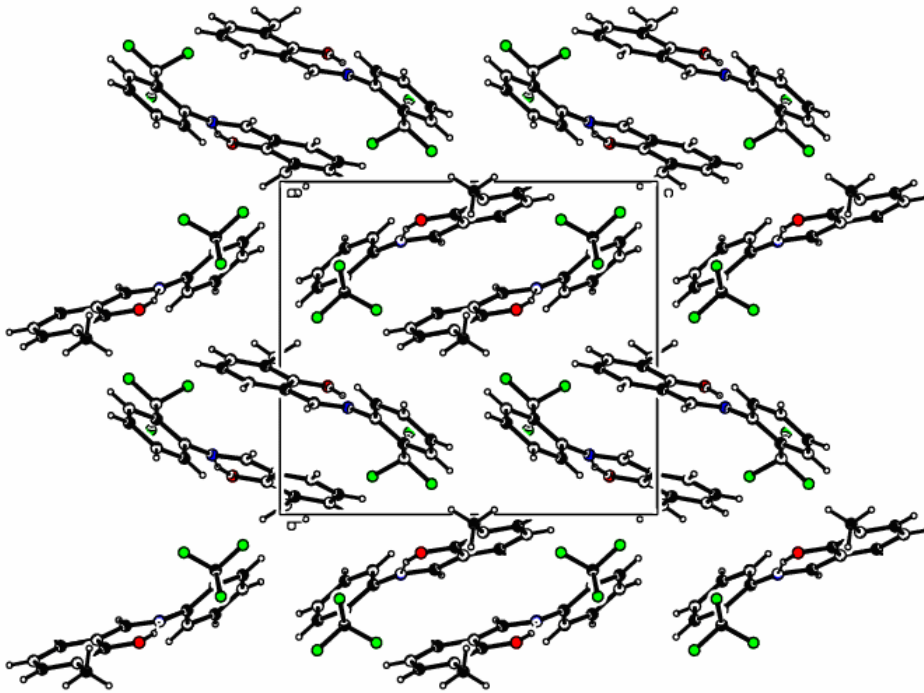
#### 4.1.2. C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>F<sub>3</sub>NO (I) Molekülünün X-Işını Kırınımı Çalışmaları



Şekil 4.2. C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>F<sub>3</sub>NO (I) molekülünün %50 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş bir ORTEP-3 diyagramı. Kesikli çizgiler molekül içi hidrojen bağımlı temsil etmektedir

$C_{15}H_{12}F_3NO$  (I) molekülünün %50 olasılıklı elipsoitlerle çizilmiş bir diyagramı Şekil 4.2.'de, moleküller arası bağlanma şekillerini gösteren paketlenme çizimi Şekil 4.3.'de, hidrojen bağlarına ait geometrik parametreler Çizelge 4.1.'de, kristal parametreleri, veri toplama ve arıtım bilgileri Çizelge 4.2.'de ve bazı atomlara ait konum ve izotropik titreşim parametreleri Çizelge 4.3.'de verilmiştir.

$C_{15}H_{12}F_3NO$  (I) molekülü  $P2_12_12_1$  uzay grubunda kristallenmiştir. Molekül düzlemsel olmayıp, C1/C6 ve C9/C14 aromatik halkaları arasındaki dihedral açı  $38.79(5)^\circ$  olarak belirlenmiştir. Moleküler yapı, enol-imin formunu benimsemiş olup, O-H...N tipi molekül içi hidrojen bağı ile kararlı hale gelmiştir (Şekil 4.2). Moleküle ait hidrojen bağı geometrisi ayrıntılı olarak Çizelge 4.2.'de verilmektedir. Tek bağı karakteri gösteren C2-O1 [ $1.351(2)\text{\AA}$ ] ve çift bağı karakteri gösteren C8=N1 [ $1.284(3)\text{\AA}$ ] bağı uzunlukları molekülün enol-imin formunu benimsediğini desteklemektedir. Bu bağı uzunlukları benzer enol-imin formdaki (*E*)-3-[2-(Triflorometil)feniliminometil]-benzen-1,2-diol molekülüne ait bağı uzunlukları ile uyum içersindedir (Temel ve ark., 2007). Moleküle ait diğer seçilmiş bağı uzunlukları, bağı açıları ve burulma açıları Çizelge 4.4.'de listelenmiştir.



Şekil 4.3.  $C_{15}H_{12}F_3NO$  (I) molekülünün paket diyagramı

**Çizelge 4.1.** C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>F<sub>3</sub>NO (I) molekülüne ait hidrojen bağı geometrisi (Å,°)

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
O1-H1...N1	0.93(2)	1.76(3)	2.6187(16)	151(2)

**Çizelge 4.2.** C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>F<sub>3</sub>NO (I) kristalinin parametreleri, veri toplama ve arıtım bilgileri

<b>Moleküler Formül</b>	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> F <sub>3</sub> NO
<b>Formül Ağırlığı</b>	279.26 akb
<b>Sıcaklık</b>	296 °K
<b>Kristal Sistemi</b>	Ortorombik
<b>Uzay Grubu</b>	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
<b><i>a, b, c</i></b>	8.1634(3), 11.8810(6), 13.4469(7) Å
<b><i>α, β, γ</i></b>	90.00, 90.00, 90.00°
<b>V</b>	1304.21(11) Å <sup>3</sup>
<b>Z</b>	4
<b>Yoğunluk (D<sub>x</sub>)</b>	1.422 g cm <sup>-3</sup>
<b>Soğurma Katsayısı (μ)</b>	0.119 mm <sup>-1</sup>
<b>θ<sub>min</sub>, θ<sub>max</sub></b>	1.51, 28.02°
<b>Ölçülen Yansıma</b>	14752
<b>Bağımsız Yansıma</b>	2697
<b>Gözlenen Yansıma [I &gt; 2σ(I)]</b>	2335
<b>Parametre Sayısı</b>	187
<b>R</b>	0.0288
<b>wR</b>	0.0768
<b>S</b>	1.04

**Çizelge 4.3.** C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>F<sub>3</sub>NO (I) kristalindeki bazı atomların kesirsel koordinatları ve  $U_{iso}^*, U_{eş}$  (Å<sup>2</sup>) değerleri

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{iso}^*, U_{eş}$
C1	0.59507(17)	0.12361(10)	0.48590(10)	0.0523(3)
C2	0.76035(19)	0.09831(10)	0.46505(10)	0.0524(3)

**Çizelge 4.3.** (devamı) C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>F<sub>3</sub>NO (I) kristalindeki bazı atomların kesirsel koordinatları ve  $U_{iso}^*$ ,  $U_{eş}$  (Å<sup>2</sup>) değerleri

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{iso}^*$ , $U_{eş}$
<b>C3</b>	0.86335(19)	0.05377(11)	0.53826(11)	0.0592(4)
<b>C4</b>	0.7965(2)	0.03492(12)	0.63128(12)	0.0670(4)
<b>C5</b>	0.6364(2)	0.06004(14)	0.65393(12)	0.0729(4)
<b>C6</b>	0.5365(2)	0.10423(12)	0.58222(12)	0.0656(4)
<b>C7</b>	1.0381(2)	0.02852(16)	0.51458(14)	0.0807(5)
<b>C8</b>	0.48547(18)	0.16514(10)	0.41033(11)	0.0539(3)
<b>C9</b>	0.41436(17)	0.21162(10)	0.24727(11)	0.0526(3)
<b>C10</b>	0.25602(19)	0.16863(11)	0.24562(13)	0.0642(4)
<b>C11</b>	0.1480(2)	0.20020(13)	0.17242(15)	0.0759(5)
<b>C12</b>	0.1947(2)	0.27546(13)	0.09998(14)	0.0748(5)
<b>C13</b>	0.3509(2)	0.31793(13)	0.09962(12)	0.0664(4)
<b>C14</b>	0.46198(18)	0.28638(10)	0.17246(10)	0.0543(3)
<b>C15</b>	0.6308(2)	0.33229(12)	0.17118(11)	0.0629(4)
<b>N1</b>	0.53019(14)	0.17899(8)	0.31976(9)	0.0534(3)
<b>O1</b>	0.82426(14)	0.11544(10)	0.37363(8)	0.0671(3)
<b>F1</b>	0.67176(13)	0.38545(9)	0.25514(9)	0.0890(3)
<b>F2</b>	0.74435(13)	0.25364(9)	0.15743(9)	0.0874(3)
<b>F3</b>	0.65382(13)	0.40799(9)	0.09849(9)	0.0931(3)
<b>H1</b>	0.738(3)	0.1425(16)	0.3347(16)	0.095(6)*

$$U_{eş} = \left(\frac{1}{3}\right) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i a_j a_i^* a_j^*, \quad a: \text{ anizotropik titreşim matris elemanı}$$

C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>F<sub>3</sub>NO (I) molekülüne ait kuramsal çalışmalarda başlangıç geometrisi olarak X-ışınları verilerinden elde edilen koordinatlar kullanıldı. Sisteme ait geometri optimizasyonları hem yarı-deneysel AM1 ve PM3 hem de HF ve YFK/B3LYP yöntemleri 6-31G(d) baz seti kullanılarak elde edildi. Deneysel ve kuramsal çalışmalardan elde edilen bağ uzunlukları, bağ açıları ve burulma açıları karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.4.'de listelenmiştir. Hesaplanan geometrik parametrelerin deneysel verilerle uyum karşılaştırması için Kare Ortalama Karekökü (KOK) yöntemi kullanıldı.



Çizelge 4.4. C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>F<sub>3</sub>NO (I) molekülüne ait bazı geometrik parametreler

Parametre	DeneySEL	AM1	PM3	HF	YFK
<b>Bağ uzunlukları (Å)</b>					
C1-C6	1.400(3)	1.410	1.405	1.400	1.411
C1-C2	1.412(3)	1.408	1.411	1.401	1.422
C1-C8	1.440(3)	1.462	1.457	1.461	1.446
C2-O1	1.351(2)	1.364	1.351	1.331	1.341
C2-C3	1.397(3)	1.424	1.418	1.402	1.412
C3-C4	1.385(3)	1.387	1.386	1.378	1.391
C3-C7	1.491(3)	1.480	1.485	1.508	1.506
C4-C5	1.376(3)	1.400	1.397	1.395	1.404
C5-C6	1.366(3)	1.383	1.380	1.370	1.382
C8-N1	1.284(3)	1.292	1.302	1.262	1.293
C9-C10	1.392(3)	1.412	1.401	1.388	1.404
C9-C14	1.397(3)	1.417	1.404	1.399	1.413
C9-N1	1.412(2)	1.404	1.430	1.403	1.401
C10-C11	1.371(3)	1.390	1.388	1.385	1.393
C11-C12	1.377(3)	1.393	1.390	1.381	1.394
C12-C13	1.372(3)	1.393	1.390	1.386	1.395
C13-C14	1.385(3)	1.393	1.393	1.383	1.394
C14-C15	1.484(3)	1.526	1.530	1.507	1.508
C15-F2	1.329(2)	1.373	1.352	1.324	1.354
C15-F1	1.336(2)	1.373	1.353	1.323	1.351
C15-F3	1.343(2)	1.375	1.354	1.325	1.352
KOK		0.022	0.017	0.013	0.016
<b>Bağ açıları (°)</b>					
C6-C1-C2	118.33(18)	118.56	118.96	119.08	119.10
C6-C1-C8	119.80(18)	116.38	117.80	118.29	119.41
C2-C1-C8	121.83(17)	125.04	123.23	122.61	121.47
O1-C2-C3	117.72(19)	113.94	116.31	116.62	117.32
O1-C2-C1	121.16(18)	125.74	123.50	122.99	122.33
C3-C2-C1	121.12(18)	120.31	120.18	120.37	120.34

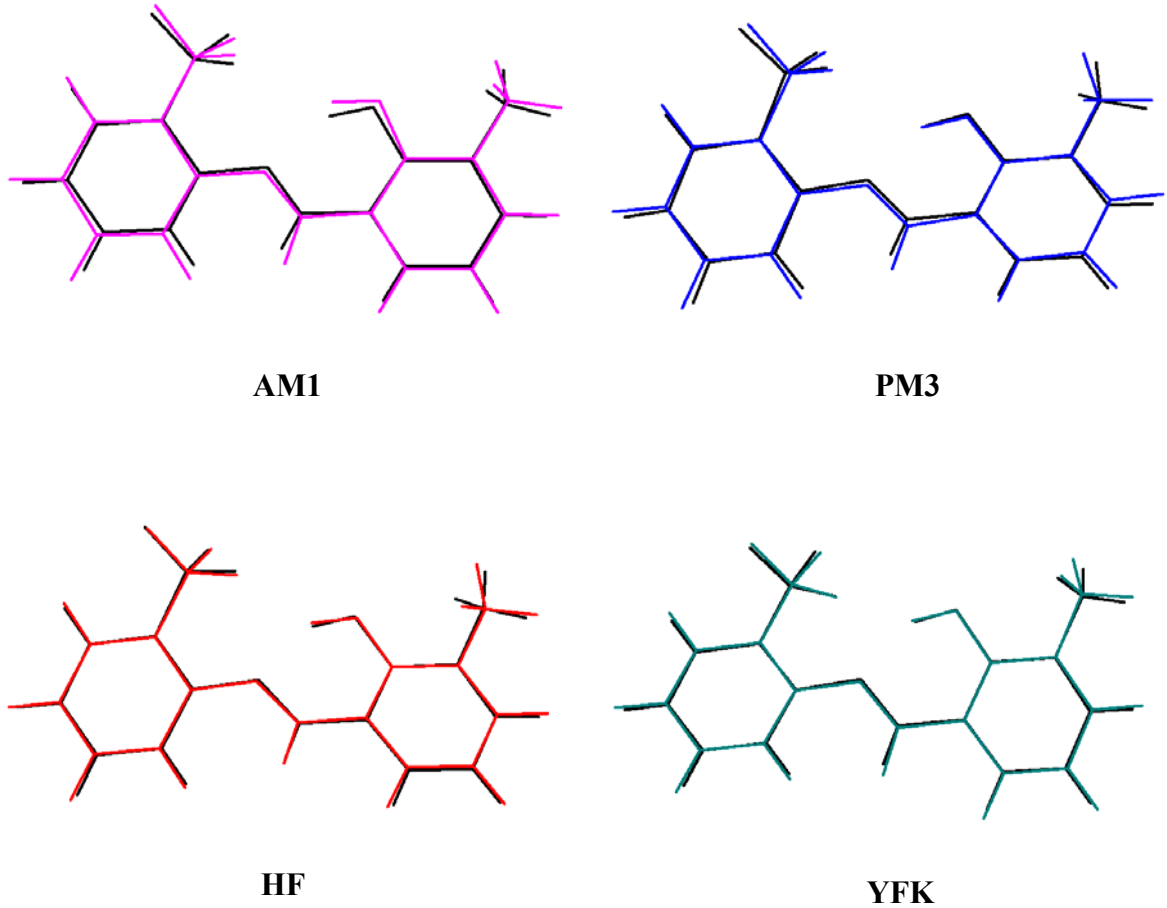
**Çizelge 4.4.** (devamı) C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>F<sub>3</sub>NO (I) molekülüne ait bazı geometrik parametreler

Parametre	Deneyssel	AM1	PM3	HF	YFK
<b>Bağ açıları (°)</b>					
N1-C8-C1	122.48(18)	123.31	119.84	123.71	122.56
C10-C9-C14	118.69(18)	118.07	119.67	118.84	118.54
C10-C9-N1	122.18(17)	123.78	121.52	121.99	122.44
C14-C9-N1	119.09(17)	118.05	118.70	119.09	118.93
C12-C13-C14	120.4(2)	120.45	120.23	120.71	120.69
F2-C15-F1	106.01(19)	104.24	104.72	107.07	106.96
F2-C15-F3	105.78(17)	103.61	103.89	106.63	106.66
F1-C15-F3	105.28(16)	103.64	103.79	106.75	106.97
F2-C15-C14	113.09(15)	114.94	114.02	112.28	112.04
F1-C15-C14	113.41(17)	114.50	113.97	112.25	112.13
F3-C15-C14	112.58(18)	114.48	115.17	111.48	111.71
C8-N1-C9	120.05(17)	123.10	122.61	120.52	121.29
KOK		1.82	1.35	0.83	0.71
<b>Burulma açıları (°)</b>					
C6-C1-C2-O1	-179.80(16)	-179.7	179.9	-179.7	-179.5
C8-C1-C2-O1	2.2(3)	0.1	0	0.2	0.3
C2-C1-C8-N1	1.6(3)	4.7	-0.7	0.6	0.2
N1-C9-C10-C11	-178.39(17)	-176.5	-176.5	-178.6	-178.4
N1-C9-C14-C13	178.90(16)	176.9	176.8	178.9	178.8
N1-C9-C14-C15	-1.3(2)	-3.3	-3.1	-1.7	-2.2
C9-C14-C15-F2	64.0(2)	60.3	62.6	61.4	61.1
C1-C8-N1-C9	175.09(14)	179.3	178.7	178.2	176.7
C10-C9-N1-C8	-39.7(3)	-31.1	-42.3	-46.1	-38.4

Bağ uzunluğu ve bağ açıları için hesaplanan KOK değerleri sırasıyla, AM1 için 0.022 Å ve 1.82°, PM3 için 0.017 Å ve 1.35°, HF için 0.013 Å ve 0.83° ve YFK için 0.016 Å ve 0.71° olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre, bağ uzunlukları için en düşük KOK değeri HF yöntemiyle elde edilmiştir. Bağ açıları için ise en düşük KOK

değeri YFK yöntemiyle elde edildi. Yarı-deneysel yöntemlerden ise PM3 yöntemi bağ uzunluk ve açılarını hesaplamada AM1 yöntemine göre daha iyi sonuçlar vermiştir.

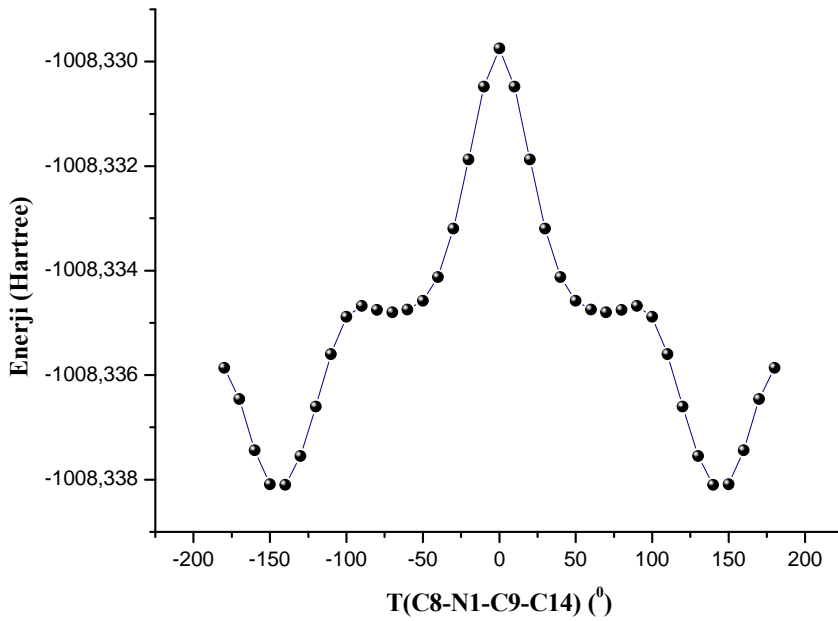
Deneysel ve kuramsal yöntemlerle elde edilen geometrileri karşılaştırmada kullanılacak diğer bir yol ise yapıları üst üste bindirmektir. Şekil 4.4.'de X-ışınları geometrisi ve hesaplanan geometrilerin örtüşmeleri görülmektedir. Deneysel ve kuramsal olarak elde edilen geometrilerin örtüşmelerinden ortaya çıkan KOK değerleri ise sırasıyla, AM1 için 0.27 Å, PM3 için 0.18 Å, HF için 0.16 Å ve YFK için 0.14 Å olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre, YFK yöntemi daha az hata payına sahiptir ve moleküler geometriyi diğer yöntemlerden daha iyi karakterize etmektedir.



**Şekil 4.4.**  $C_{15}H_{12}F_3NO$  (I) molekülünün X-ışınları kırınımından elde edilen geometrisi (siyah) ile AM1, PM3, HF ve YFK yöntemleri kullanılarak belirlenen optimize geometrilerin üst üste örtüşmesi

Sonuç olarak, HF yöntemi bağ uzunluklarını hesaplamada iyi sonuç verirken YFK yöntemi bağ açıları ve molekülün geometrisini hesaplamada daha iyi sonuç vermiştir. Deneysel ve kuramsal çalışmalar arasında bazı farklılıklar olmasına rağmen  $C_{15}H_{12}F_3NO$  (I) molekülüne ait fiziksel ve kimyasal özelliklerin belirlenmesinde YFK yöntemi oldukça yeterli olacaktır.

Geometri optimizasyonu ile elde edilen geometrilerin minimum enerjili şekillenim olup olmadıklarını anlamak ve  $C_{15}H_{12}F_3NO$  (I) molekülünün minimum enerjili şekillenim araştırmasını yapmak için YFK yöntemi kullanılarak PEY analizi yapıldı. PEY analizi için, aromatik halkaları birbirine bağlayan T(C8-N1-C9-C14) burulma açısı  $-180^\circ/+180^\circ$  aralığında  $10^\circ$  adımlarla değiştirilerek her bir adımda tek nokta enerjisi hesaplandı ve Şekil 4.5’de verildi.

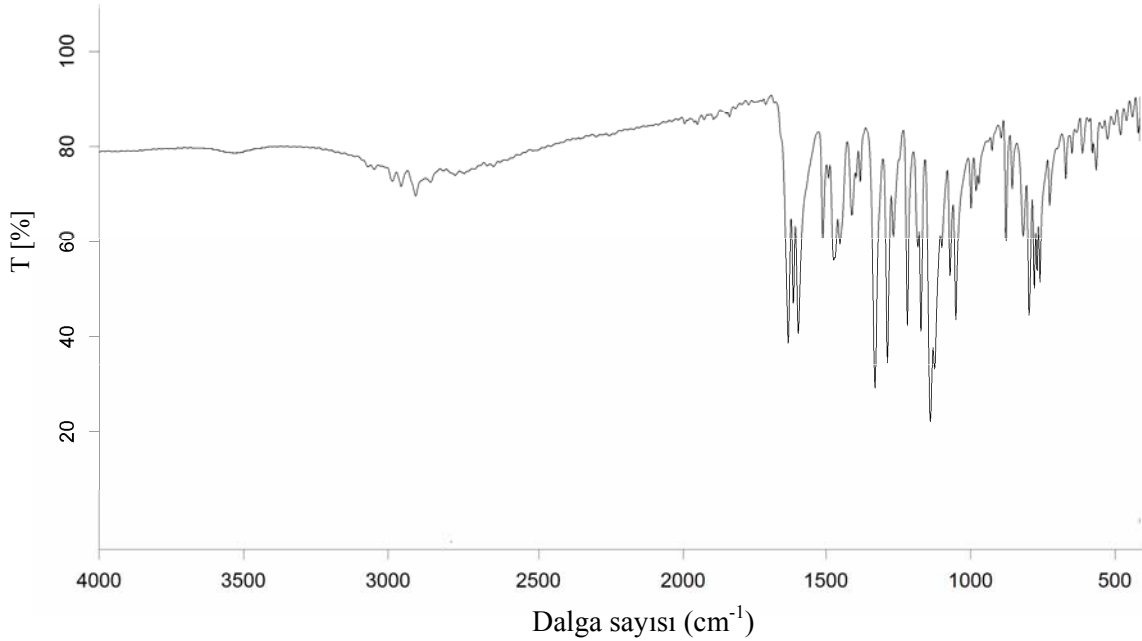


**Şekil 4.5.**  $C_{15}H_{12}F_3NO$  (I) molekülünün T(C8-N1-C9-C14) burulma açısına bağlı enerji değişim grafiği

Şekil 4.5.’de hesaplanan potansiyel enerji yüzeyi incelendiğinde,  $0^\circ$ ’de bir potansiyel engeli gözlenmiştir. Bu açı değerlerinde metil grubu ve  $CF_3$  grubu zıt pozisyonundadır ve molekülün sahip olduğu enerji değeri -1008.32974 Hartree olarak elde edilmiştir. Potansiyel enerji yüzeyi üzerinde  $-140^\circ$ ,  $-70^\circ$ ,  $+70^\circ$  ve  $+140^\circ$  açı değerlerinde dört minimum enerji bölgesi gözlenmektedir. Global enerji minimumu

+140°'de gözlenmiş olup, bu açı değerinde molekülün enerjisi -1008.33810 Hartree'dir. T(C8-N1-C9-C14) burulma açısının X-ışını kırınımından elde edilen değeri 142.68(13)° ve hesaplanan değerleri sırasıyla, AM1 için 152.4°, PM3 için 141.1°, HF için 136.8° ve YFK için 144.7°'dir. Bu açı değerleri incelendiğinde, hem X-ışını hem de hesaplanan açı değerlerinin global enerji minimumuna karşılık geldiği kolayca görülebilir. Bu durum geometri optimizasyonu ile elde edilen geometrilerin en düşük enerjili şekillenime sahip olduklarını göstermektedir.

#### 4.1.3. C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>F<sub>3</sub>NO (I) Molekülünün IR Çalışmaları



Şekil 4.6. C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>F<sub>3</sub>NO (I) molekülünün IR spektrumu

C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>F<sub>3</sub>NO (I) molekülüne ait IR spektrumu Şekil 4.6.'da verilmiştir. Molekülde aromatik halkalara ait C-H simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri sırasıyla 3075 ve 3048 cm<sup>-1</sup>'de gözlendi. Metil grubuna ait C-H<sub>3</sub> simetrik gerilme titreşimi 2985 cm<sup>-1</sup>'de gözlenirken asimetrik gerilme titreşimi 2955 cm<sup>-1</sup> olarak belirlenmiştir. Şekil 4.6.'da verilen IR spektrumu incelendiğinde O-H gerilme titreşimi 3549 cm<sup>-1</sup>'de zayıf ve yayvan bir titreşim vermiştir. İmin grubuna ait C=N gerilme titreşimi 1615 cm<sup>-1</sup>'de gözlenirken aromatik halkalara ait C=C gerilme titreşimleri 1598 cm<sup>-1</sup> ve 1580 cm<sup>-1</sup> olarak belirlenmiştir. Fenol grubuna ait C-O gerilme titreşimi 1272

$\text{cm}^{-1}$  ve C-F titreşimi  $1167 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir. (I) molekülünün IR spektrumunda O-H, C=N ve C-O titreşimlerinin varlığı (I) molekülünün enol-imin tautomerik formda olduğunu desteklemektedir. Elde edilen bu titreşim değerleri benzer enol-imin formda olan moleküldeki titreşim değerleri ile de uyum içersindedir (Ünver ve ark., 2005).

Deneysel ve kuramsal AM1, PM3, HF ve YFK yöntemleriyle elde edilen bazı titreşim bandları ve önerilen işaretlemeler Çizelge 4.5.'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Kuramsal olarak elde edilen değerlerin deneysel değerlerle ne kadar uyum içersinde olduğunu anlamak ve kullanılan AM1, PM3, HF ve YFK yöntemlerini kendi aralarında karşılaştırmak amacıyla, kuramsal ve deneysel değerler arasında korelasyon grafikleri oluşturulmuştur. Korelasyon grafiği hesaplamalarında çizgisel korelasyon uyum değeri ( $R^2$ ), 1 değerine ne kadar yaklaşırsa grafikte karşılaştırılan parametreler o ölçüde birbiriyle uyum içersindedir (Bolboaca ve Jantschi, 2008). Şekil 4.7.'de verilen korelasyon grafikleri incelendiğinde korelasyon değerleri sırasıyla AM1 için 0.98542, PM3 için 0.9943, HF için 0.99907 ve YFK/B3LYP için 0.98698 olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre, HF yönteminin diğer yöntemlere göre IR spektrumunu belirlemede daha başarılı olduğu anlaşılmaktadır. Fakat B3LYP yöntemi için O-H gerilme titreşimi dikkate alınmadığında korelasyon uyum değeri 0.99985 olmaktadır. Bu yüzden O-H gerilme titreşimi hariç sistemin titreşim değerlerini elde etmede B3LYP yöntemi de oldukça iyi sonuçlar vermektedir.

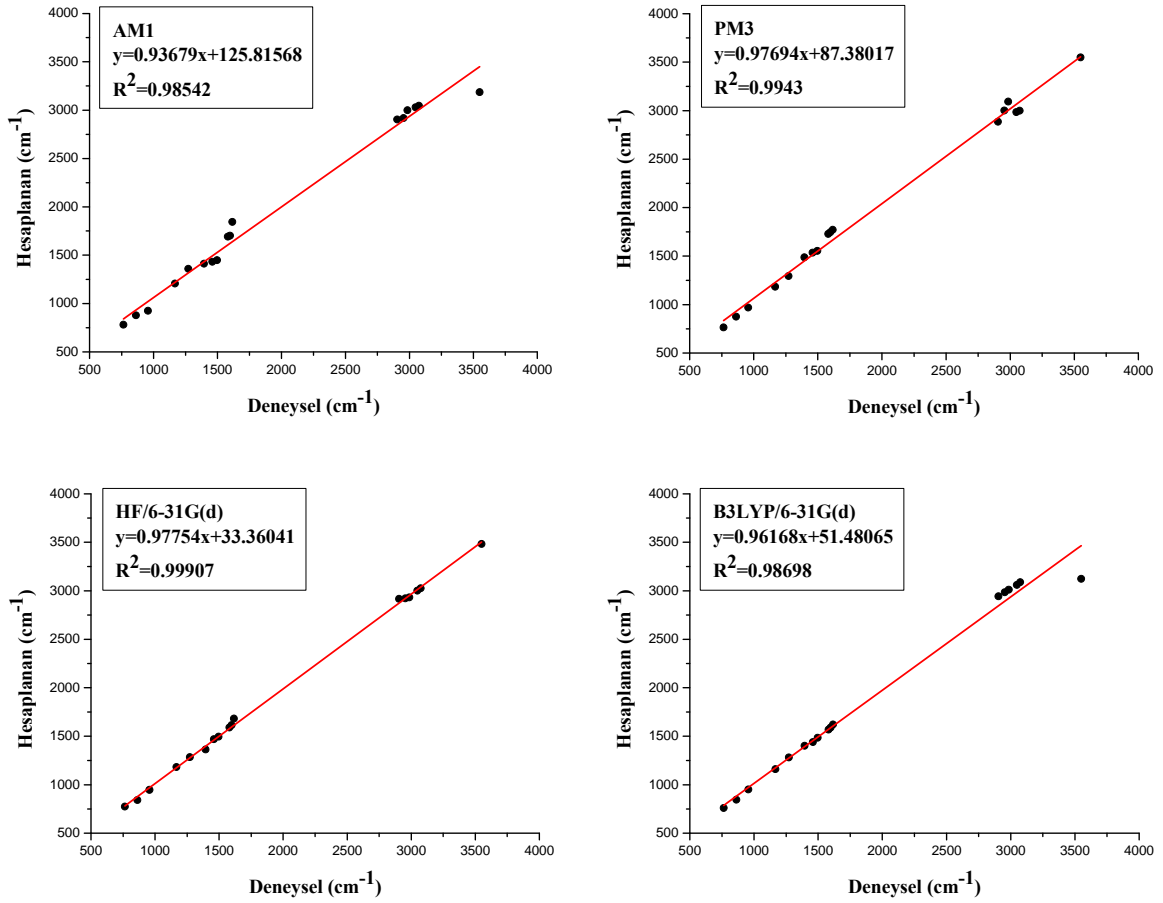
**Çizelge 4.5.**  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{F}_3\text{NO}$  (I) molekülünün deneysel ve kuramsal titreşim bandları ( $\text{cm}^{-1}$ )

Titreşimler	Deneysel	AM1	PM3	HF	YFK
$\nu(\text{O-H})$	3549	3186	3549	3481	3122
$\nu_{\text{arom}}(\text{C-H}) \text{ s}$	3075	3045	2999	3026	3087
$\nu_{\text{arom}}(\text{C-H}) \text{ as}$	3048	3030	2985	3001	3060
$\nu(\text{C-H}_3) \text{ s}$	2985	2999	3092	2932	3010
$\nu(\text{C-H}_3) \text{ as}$	2955	2918	3001	2922	2984
$\nu(\text{C-H})$	2905	2904	2885	2915	2941
$\nu(\text{C=N})$	1616	1843	1769	1682	1620
$\nu_{\text{arom}}(\text{C=C})$	1598	1702	1746	1615	1590
$\nu_{\text{arom}}(\text{C=C}) + \gamma(\text{O-H})$	1580	1692	1728	1589	1567

**Çizelge 4.5.** (devamı)  $C_{15}H_{12}F_3NO$  (I) molekülünün deneysel ve kuramsal titreşim bandları ( $cm^{-1}$ )

Titreşimler	Deneysel	AM1	PM3	HF	YFK
$\gamma(O-H)+\gamma_{arom}(C-H)+\alpha(C-H_3)$	1496	1447	1553	1494	1484
$\gamma(O-H)$	1395	1411	1485	1362	1401
$\nu(C-O)+\gamma_{arom}(C-H)+\omega(C-H_3)$	1273	1358	1292	1282	1281
$\nu(C-F)+\gamma_{arom}(C-H)$	1167	1205	1183	1182	1159
$\delta_{arom}(C-H)+\omega(C-H_3)$	956	924	968	946	951
$\delta_{arom}(C-H)+\omega(C-H_3)$	862	877	874	840	845
$\omega_{arom}(C-H)$	764	779	764	773	760

*Açıklama:* Çizelge 4.5.'de verilen titreşimlere ait kısaltmalar ( $\nu$ , gerilme;  $\alpha$ , makaslama;  $\gamma$ , sallanma;  $\omega$ , dalgalanma;  $\delta$ , kıvrılma; s, simetrik; as, asimetrik)



**Şekil 4.7.**  $C_{15}H_{12}F_3NO$  (I) molekülünün IR titreşim bandları için deneysel ve kuramsal değerler arasındaki korelasyon grafikleri

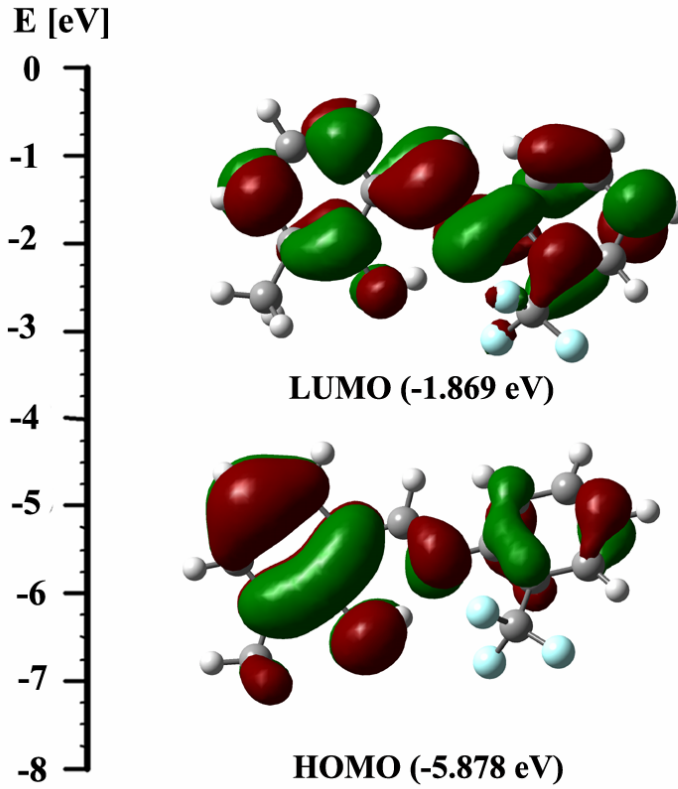
#### 4.1.4. C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>F<sub>3</sub>NO (I) Molekülünün UV-VIS Spektrumu ve Sınır Orbitalleri

*o*-Hidroksi grubu içeren aldehitlerden elde edilen Schiff bazlarında enol-imin ve keto-amin olmak üzere iki tip tautomerik yapı mevcuttur. Bu iki tip tautomerik yapının varlığı UV-VIS yöntemi ile de belirlenmiştir. *o*-Hidroksi schiff bazlarında 400 nm değerinin altında meydana gelen elektronik geçişlerin enol-imin ve 400 nm'nin üzerinde meydana gelen elektronik geçişlerin ise keto-amin formuna ait geçişler olduğu bilinmektedir (Dudek ve Dudek, 1966; Ledbetter, 1968).

C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>F<sub>3</sub>NO (I) molekülünün UV-VIS spektrumu etanol çözelti kullanılarak elde edilmiştir. C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>F<sub>3</sub>NO (I) molekülüne ait spektrumda, imin grubuna ait elektronik geçişler 337 ve 424 nm dalga boylarında gözlenmiştir. Bu geçişler sırasıyla enol-imin ve keto-amin tautomerik formlarına karşılık gelmektedir. UV-VIS spektrumunda enol imin formunun keto-amin formuna göre daha baskın olduğu gözlenmiş olup, enol-formuna ait maksimum dalga boyu 337 nm ve molar soğurma katsayısının logaritması (log $\epsilon$ ) 3.911 olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlar C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>F<sub>3</sub>NO (I) molekülünün enol-imin formda kristallendiğini desteklemektedir. Elde edilen spektrum değerleri benzer formdaki moleküle ait değerlerle uyum içindedir (Ünver, 2001a).

C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>F<sub>3</sub>NO (I) molekülüne ait kuramsal UV-VIS hesaplamaları ise ZB-YFK yöntemi, B3LYP hibrit fonksiyoneli ve 6-31G(d) baz seti kullanılarak elde edilmiştir. ZB-YFK yöntemi kullanılarak hesaplanan maksimum geçiş dalga boyu 352 nm ve log $\epsilon$ =4.011 olarak elde edilmiştir. Hesaplanan UV-VIS spektrumuna göre elektronik geçiş, en yüksek enerjili dolu moleküler orbital HOMO'dan en düşük enerjili boş moleküler orbital LUMO'ya  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişi olarak belirlenmiştir. Hem HOMO hem de LUMO, *p* tipi atomik orbitallerden şekillenmiştir. C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>F<sub>3</sub>NO (I) molekülünün HOMO-LUMO şekillenimi ve enerji değerleri Şekil 4.8'de verilmiştir.





**Şekil 4.8.**  $C_{15}H_{12}F_3NO$  (I) molekülünün HOMO ve LUMO şekillenimi

#### 4.1.5. $C_{15}H_{12}F_3NO$ (I) Molekülünün Yük Dağılım Çalışmaları

Bu bölümde  $C_{15}H_{12}F_3NO$  (I) molekülünün Mulliken yük dağılımı, moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyi ve dipol momentini araştırılmıştır.  $C_{15}H_{12}F_3NO$  (I) molekülüne ait Mulliken yük dağılımları AM1, PM3, HF ve YFK yöntemleri kullanılarak hesaplandı ve Çizelge 4.6.'da verildi. Çizelge 4.6. incelendiğinde elde edilen yük dağılımları hesaplama yöntemlerine göre farklılıklar göstermektedir. Bir molekülü atomlarına ayırarak, her bir atom üzerindeki yük dağılımlarını belirlemek kullanılan baz setine bağlıdır (Lewars, 2003). Bu nedenle kullanılan baz setleri farklı sonuçlar elde edilmesine yol açabilir.

Genel olarak yük dağılımları incelendiğinde, negatif yüklerin elektronegatif oksijen, azot ve flor atomları üzerinde toplandığı görülmektedir. N1 atomu, O1 ve Flor atomlarına göre daha fazla negatif yüke sahiptir. Bunun nedeni, N1 atomunun kuvvetli bir molekül içi O1-H1...N1 hidrojen bağında görev alması olarak düşünülebilir. Ayrıca elektronegatifliği yüksek olan flor atomları negatif yüklerin büyük bir bölümünü

üzerlerinde toplayarak kutuplanmaya neden olmuşlardır. Bu sonuçlar doğrultusunda elektronegatif N, O ve F atomlarının eşlenmemiş elektron çifti içerdiği ve reaksiyon mekanizmasının bu atomlar üzerinden işleyebileceği düşünülebilir. Reaksiyon mekanizmasının daha iyi anlaşılabilmesi için moleküle ait yük dağılımını tanımlayan moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritası incelenmiştir.

**Çizelge 4.6.** C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>F<sub>3</sub>NO (I) molekülünün Mulliken yük dağılımı (e)

Atom	AM1	PM3	HF	YFK
C1	-0.177929	-0.223586	-0.116580	0.095183
C2	0.159907	0.201224	0.410786	0.252409
C3	-0.111536	-0.137805	-0.032286	0.136923
C4	0.062354	0.067331	0.005847	-0.055522
C5	-0.039076	-0.053892	-0.024431	-0.006721
C6	0.056325	0.066857	0.007930	-0.070218
C7	0.098100	0.094672	0.059027	-0.020674
C8	0.159429	0.149877	0.394569	0.237813
C9	0.057538	0.024192	0.314451	0.282777
C10	-0.025574	-0.021635	-0.017959	-0.019855
C11	0.050539	0.054570	0.033452	0.010180
C12	0.003212	-0.003356	0.000161	0.014202
C13	0.078732	0.084840	0.049563	-0.026166
C14	-0.145655	-0.172287	-0.262581	-0.059727
C15	0.476129	0.414584	1.234044	0.833972
N1	-0.222606	-0.131532	-0.696256	-0.599133
O1	0.015841	0.000966	-0.248392	-0.195816
F1	-0.163456	-0.139456	-0.368264	-0.267388
F2	-0.159065	-0.134613	-0.367741	-0.267833
F3	-0.173209	-0.140950	-0.375353	-0.274407

Bir moleküle ait MEP haritası, moleküldeki atomlar üzerine dağılmış olan yüklerin pozitif bir nokta yüküyle etkileşimini tanımlamaktadır. Bilgisayar programları

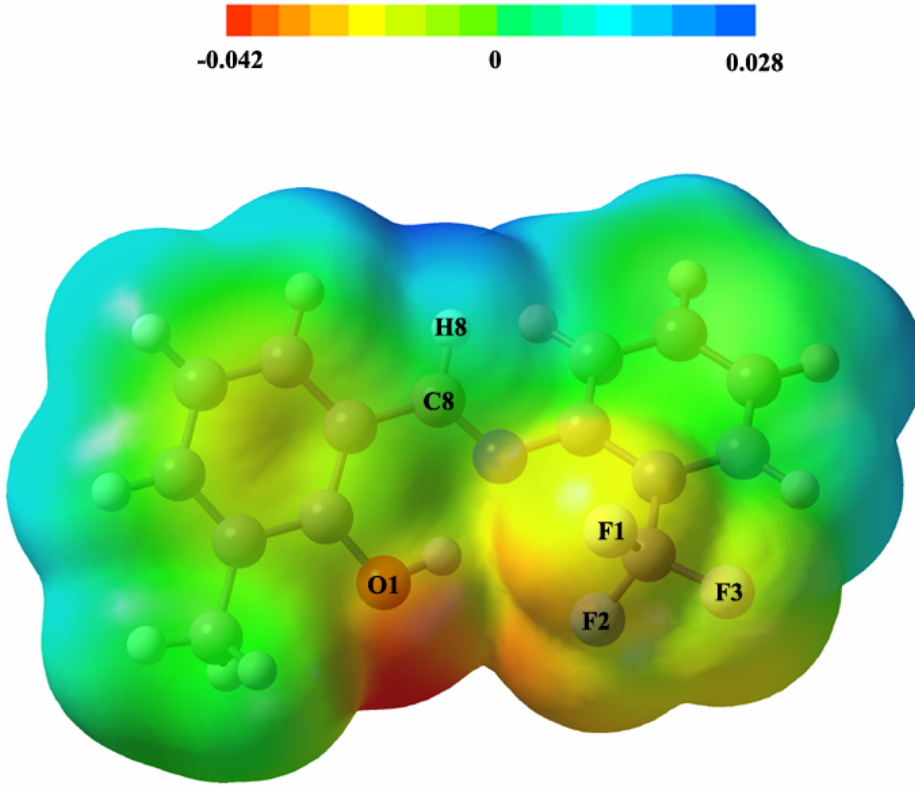
MEP haritalarını oluştururken hayali bir pozitif test yükünü molekül etrafında hareket ettirir. Molekül üzerinde itme ve çekmeleri tahmin ederek bölgeleri renklerle kodlarlar. Çekme etkisi moleküldeki elektron yoğunluğunun fazla olduğu bölgeyi (kısmi negatif) ve itme etkisi elektron yoğunluğunun az olduğu bölgeyi (kısmi pozitif) belirlemeye yardımcı olur.

Bu haritalarda kırmızı ve sarı ile belirtilen bölgeler elektrostatik potansiyele ait negatif bölgeyi temsil ederken aynı zamanda molekülün tamamı üzerinden çekirdeğe göre elektron yoğunluğunun fazla olduğu bölgeyi de temsil eder. Potansiyel yüzeyi üzerindeki mavi bölgeler ise kısmi pozitif yüklerin bulunduğu bölgelerdir.

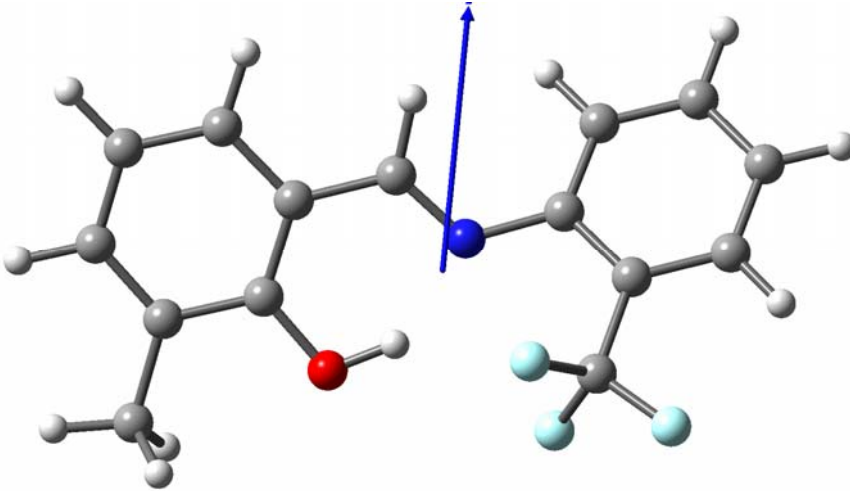
$C_{15}H_{12}F_3NO$  (I) kristalinin MEP haritası YFK/B3LYP/6-31G(d) yönteminden elde edilen optimize geometri kullanılarak elde edildi ve Şekil 4.9.'da verildi. Şekil 4.9. ile verilen MEP haritası incelenecek olursa özellikle kırmızı ve sarı bölgeler oksijen ve flor atomları üzerinde yoğunlaşmıştır. Mavi ile gösterilen kısımlar ise hidrojen atomları üzerinde bulunmaktadır.

MEP haritası üzerinde en negatif bölge O1 atomu üzerindedir ve MEP değeri (atomik birimler cinsinden)  $-0.042$  a.b.'dir. F1, F2 ve F3 atomlarının MEP değerleri ise sırasıyla  $-0.028$ ,  $-0.029$  ve  $-0.021$  a.b. olarak elde edildi. Bu sonuca göre, O1 ve flor atomları elektrofilik reaksiyona girme açısından en uygun bölgelerdir. Bu olayı açıklamak gerekirse, elektrofiller artı yük içeren ya da elektronegatif atomların elektron sömürmesinden dolayı elektronca fakirleşip kısmi artı yüklü hale gelen moleküllerdir.  $C_{15}H_{12}F_3NO$  (I) molekülünde bulunan O ve F atomları negatif yük açısından zengin atomlar olup metal atomları gibi yüksek derecede elektrofil özelliği gösteren atomlarla elektrofilik reaksiyona girebilir. MEP haritası üzerinde en pozitif bölge ise C8 atomuna bağlı H8 atomu üzerinde görülmüş ve MEP değeri  $0.028$  a.b. olarak elde edilmiştir.

Moleküle ait diğer önemli özelliklerden biri de dipol momentlerdir. Molekül içerisinde elektronegatiflikleri farklı olan atomlardan daha elektronegatif olan atomlar elektronları kendilerine çekerek molekül içerisinde kutuplanmaya neden olurlar. Dipol moment, bir molekülün kutupluluğunun ölçüsüdür.  $C_{15}H_{12}F_3NO$  (I) molekülünün AM1, PM3, HF ve YFK yöntemleri kullanılarak hesaplanan toplam dipol moment büyüklüğünün değerleri sırasıyla  $4.62$ ,  $4.58$ ,  $4.43$  ve  $3.73$  Debye olarak elde edilmiştir ve Şekil 4.10.'da dipol moment vektörü verilmiştir.



Şekil 4.9. C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>F<sub>3</sub>NO (I) molekülüne ait MEP haritası



Şekil 4.10. C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>F<sub>3</sub>NO (I) molekülünün dipol moment vektörü (mavi)

#### 4.1.6. C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>F<sub>3</sub>NO (I) Molekülünün Termodinamik Özellikleri

C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>F<sub>3</sub>NO (I) molekülüne ait termodinamik fonksiyonlar; ısı kapasitesi (C), entropi (S) ve entalpi (H) değerleri YFK/B3LYP/6-31G(d) yöntemi kullanılarak hesaplandı. Kuramsal olarak sıcaklık değerleri 200°K'den 400°K'e kadar değiştirildi ve termodinamik fonksiyonların sıcaklığa bağlı değişim değerleri Çizelge 4.7.'de listelendi.

**Çizelge 4.7.** C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>F<sub>3</sub>NO (I) molekülünün farklı sıcaklıklardaki termodinamik özellikleri

T (°K)	H (kcal/mol)	C (cal/mol. °K)	S (cal/mol. °K)
200	5.69	47.08	112.65
225	6.99	52.35	118.74
250	8.41	57.64	124.74
275	9.97	62.89	130.67
298.15	11.53	67.68	136.10
300	11.66	68.06	136.53
325	13.47	73.10	142.34
350	15.41	77.98	148.09
375	17.47	82.67	153.76
400	19.64	87.16	159.37

Çizelge 4.7. incelendiğinde, sıcaklık değeri arttıkça ısı kapasitesi, entropi ve entalpi değerlerinin arttığı görülmektedir. Termodinamik özellikler ile sıcaklık arasındaki korelasyon denklemleri,

$$C = -0.82735 + 0.25776 T - 9.38304 T^2 \times 10^{-5} ; (R^2 = 0.99995) \quad (4.1)$$

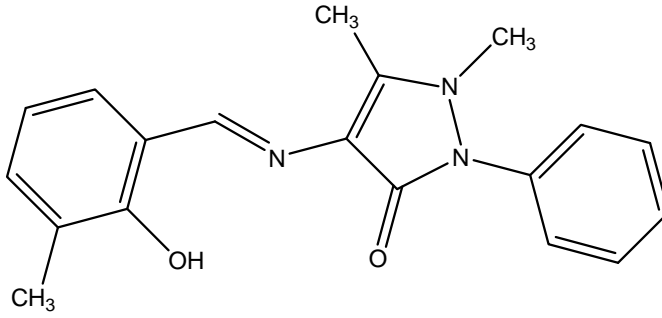
$$S = 61.78222 + 0.26484 T - 5.21316 T^2 \times 10^{-5} ; (R^2 = 1) \quad (4.2)$$

$$H = -0.17707 + 0.00911T + 1.01173T^2 \times 10^{-4} ; (R^2 = 1) \quad (4.3)$$

şeklinde elde edilmiştir.

## 4.2. 4-[(2-hidroksi-3-metilbenziliden)amino]-1,5-dimetil-2-fenil-1,2-dihidro-3H-pirazol-3-on (II) Molekülü

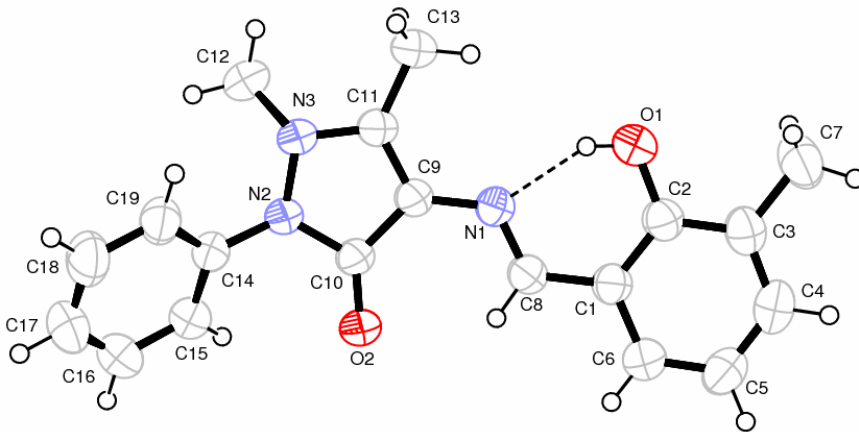
### 4.2.1. $C_{19}H_{19}N_3O_2$ (II) Kristalinin Elde Edilişi



Şekil 4.11.  $C_{19}H_{19}N_3O_2$  (II) molekülünün kimyasal diyagramı

0.0233 g (0.1711 mmol) 3-metilsalisilaldehit 10 ml etanolde çözüldü. Üzerine 20 ml etanolde çözülmüş 0.0348 g (0.1711 mmol) 4-aminoantipirin ilave edilerek geri soğutucu altında iki saat kaynatıldı. Reaksiyon sonunda çözelti soğumaya bırakıldı. Çöken kısım alındı. X-ışınları için uygun tek kristaller etil alkol çözeltisinin oda sıcaklığında yavaş bir şekilde uçurulmasıyla elde edildi. (Verim = %71, EN = 452 - 454 °K).  $C_{19}H_{19}N_3O_2$  (I) kristalinin kimyasal diyagramı Şekil 4.11.'de verilmiştir.

### 4.2.2. $C_{15}H_{12}F_3NO$ (II) Molekülünün X-İşını Kırınımı Çalışmaları

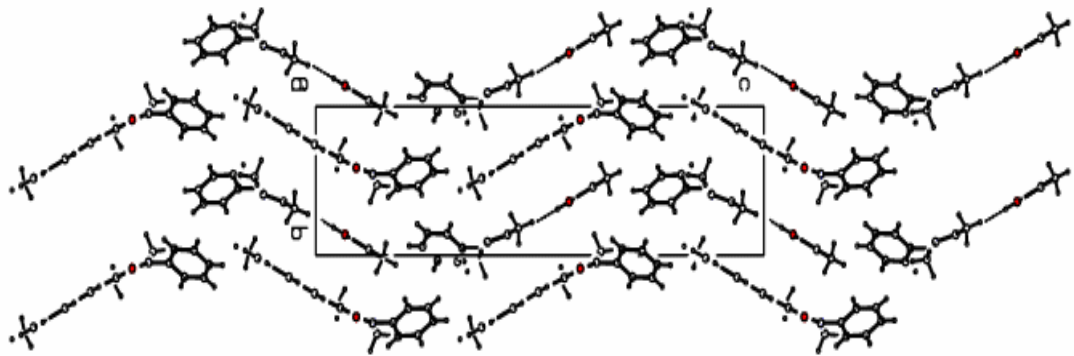


Şekil 4.12.  $C_{19}H_{19}N_3O_2$  (II) molekülünün %50 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş bir ORTEP-3 diyagramı. Kesikli çizgiler molekül içi hidrojen bağımlı temsil etmektedir

$C_{19}H_{19}N_3O_2$  (II) molekülün %50 olasılıklı elipsoitlerle çizilmiş bir diyagramı Şekil 4.12.'de, moleküller arası bağlanma şekillerini gösteren paketlenme çizimi Şekil 4.13.'de, hidrojen bağlarına ait geometrik parametreler Çizelge 4.8.'de, kristal parametreleri, veri toplama ve arıtım bilgileri Çizelge 4.9.'da ve bazı atomlara ait konum ve izotropik titreşim parametreleri Çizelge 4.10.'da verilmiştir.

$C_{19}H_{19}N_3O_2$  bileşiği  $P2_1/c$  uzay grubunda kristallenmiştir. Molekül düzlemsel özellik taşımayıp, N2/N3/C9/C10/C11 priazolin ve C14-C19 benzen halkaları arasındaki dihedral açı  $41.84(5)^\circ$ 'dir. O2, C12 ve C13 atomlarının priazolin halkasından maksimum sapma miktarları sırasıyla  $0.006(1) \text{ \AA}$ ,  $0.384(1) \text{ \AA}$  ve  $-0.047(2) \text{ \AA}$ 'dur. Fakat C1-C6 benzen halkası ve priazolin halkaları arasındaki dihedral açı  $9.47(5)^\circ$ 'dir ve hemen hemen düzlemsel özellik taşımaktadır.

Moleküler yapı, enol-imin formunu benimsemiş olup O-H...N ve C-H...O tipi molekül içi hidrojen bağları ile kararlı hale gelmiştir (Şekil 4.12.). Moleküle ait hidrojen bağları ayrıntılı olarak Çizelge 4.8.'de verilmektedir. Tek bağ karakteri gösteren C2-O1 [ $1.3516(16) \text{ \AA}$ ] ve çift bağ karakteri gösteren C8=N1 [ $1.2816(16) \text{ \AA}$ ] bağ uzunlukları molekülün enol-imin formunu benimsediğini desteklemektedir. Bu bağ uzunlukları benzer enol-imin formdaki yapılarda elde edilen bağ uzunlukları ile uyum içersindedir (Sun, 2006a; Sun ve ark., 2006b). Moleküle ait diğer seçilmiş bağ uzunlukları, bağ açıları ve burulma açıları Çizelge 4.11.'de listelenmiştir.



**Şekil 4.13.**  $C_{19}H_{19}N_3O_2$  (II) kristalinin paket diyagramı

**Çizelge 4.8.** C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (II) molekülüne ait hidrojen bağı geometrisi ayrıntıları (Å,°)

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
O1-H1...N1	0.82	1.87	2.6024(15)	147.8
C8-H8A...O2	0.93	2.35	3.0280(15)	129.6

**Çizelge 4.9.** C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (II) kristalinin parametreleri, veri toplama ve arıtım bilgileri

<b>Moleküler Formül</b>	C <sub>19</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>
<b>Formül Ağırlığı</b>	321.37 akb
<b>Sıcaklık</b>	296 °K
<b>Kristal Sistemi</b>	Monoklinik
<b>Uzay Grubu</b>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<b><i>a</i>, <i>b</i>, <i>c</i></b>	7.5588(2), 7.5753(3), 29.8586(11) Å
<b><i>α</i>, <i>β</i>, <i>γ</i></b>	90.00, 102.643(3), 90.00°
<b>V</b>	1668.25(10) Å <sup>3</sup>
<b>Z</b>	4
<b>Yoğunluk (D<sub>x</sub>)</b>	1.280 g cm <sup>-3</sup>
<b>Soğurma Katsayısı (μ)</b>	0.085 mm <sup>-1</sup>
<b>θ<sub>min</sub>, θ<sub>max</sub></b>	1.40, 26.72°
<b>Ölçülen Yansımalar</b>	26025
<b>Bağımsız Yansımalar</b>	3347
<b>Gözlenen Yansımalar [<i>I</i> &gt; 2σ(<i>I</i>)]</b>	2772
<b>Parametre Sayısı</b>	233
<b>R</b>	0.0386
<b>wR</b>	0.1102
<b>S</b>	1.046

**Çizelge 4.10.** C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (II) kristalindeki bazı atomların kesirsel koordinatları ve *U*<sub>iso</sub><sup>\*</sup>, *U*<sub>eş</sub> (Å<sup>2</sup>) değerleri

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>iso</sub> <sup>*</sup> , <i>U</i> <sub>eş</sub>
<b>C1</b>	0.50203(17)	0.32558(17)	0.45336(4)	0.0500(3)
<b>C2</b>	0.34133(18)	0.38131(18)	0.42366(4)	0.0537(3)



**Çizelge 4.10.** (devamı) C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (II) kristalindeki bazı atomların kesirsel koordinatları ve  $U_{\text{iso}}^*$ ,  $U_{\text{es}}$  (Å<sup>2</sup>) değerleri

Atom	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*$ , $U_{\text{es}}$
C3	0.3456(2)	0.46028(19)	0.38162(5)	0.0607(4)
C4	0.5112(2)	0.4821(2)	0.37025(5)	0.0664(4)
C5	0.6715(2)	0.4311(2)	0.39916(5)	0.0674(4)
C6	0.66608(19)	0.3537(2)	0.44036(5)	0.0611(4)
C7	0.1729(3)	0.5186(3)	0.35004(6)	0.0871(5)
C8	0.50195(17)	0.24454(17)	0.49738(4)	0.0512(3)
C9	0.35536(16)	0.14976(17)	0.55447(4)	0.0487(3)
C10	0.50780(16)	0.09324(17)	0.58950(4)	0.0473(3)
C11	0.20410(17)	0.14040(19)	0.57179(4)	0.0537(3)
C12	0.1273(2)	-0.0260(2)	0.63622(6)	0.0699(4)
C13	0.01478(18)	0.1824(3)	0.54824(5)	0.0760(5)
C14	0.53201(17)	0.04949(17)	0.67301(4)	0.0503(3)
C15	0.69372(19)	-0.0415(2)	0.68401(5)	0.0614(4)
C16	0.7960(2)	-0.0337(3)	0.72860(6)	0.0797(5)
C17	0.7356(2)	0.0606(3)	0.76179(6)	0.0844(5)
C18	0.5736(2)	0.1478(2)	0.75076(5)	0.0754(5)
C19	0.4710(2)	0.14460(19)	0.70647(4)	0.0601(4)
N1	0.35484(14)	0.21930(15)	0.51116(3)	0.0509(3)
N2	0.43245(13)	0.04638(15)	0.62683(3)	0.0510(3)
N3	0.24671(14)	0.09013(16)	0.61691(4)	0.0547(3)
O1	0.17879(13)	0.36016(16)	0.43486(4)	0.0731(3)
O2	0.67047(11)	0.08791(14)	0.59022(3)	0.0592(3)
H1	0.205(3)	0.302(3)	0.4655(8)	0.114(7)*

$$U_{\text{es}} = \left(\frac{1}{3}\right) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i a_j a_i^* a_j^*, \quad a: \text{ anizotropik titreşim matris elemanları}$$

C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (II) molekülüne ait kuramsal hesaplamalarda başlangıç geometrisi olarak X-ışınları verilerinden elde edilen koordinatlar kullanıldı. Sisteme ait geometri optimizasyonları hem yarı-deneysel AM1 ve PM3 yöntemleri, hem de HF ve YFK/B3LYP yöntemleri 6-31G(d) baz seti kullanılarak elde edildi. Deneysel ve

kuramsal çalışmalardan elde edilen bağ uzunlukları, bağ açıları ve burulma açıları karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.11.'de verildi. Hesaplanan geometrik parametrelerin deneysel verilerle uyum karşılaştırması için KOK yöntemi kullanıldı.

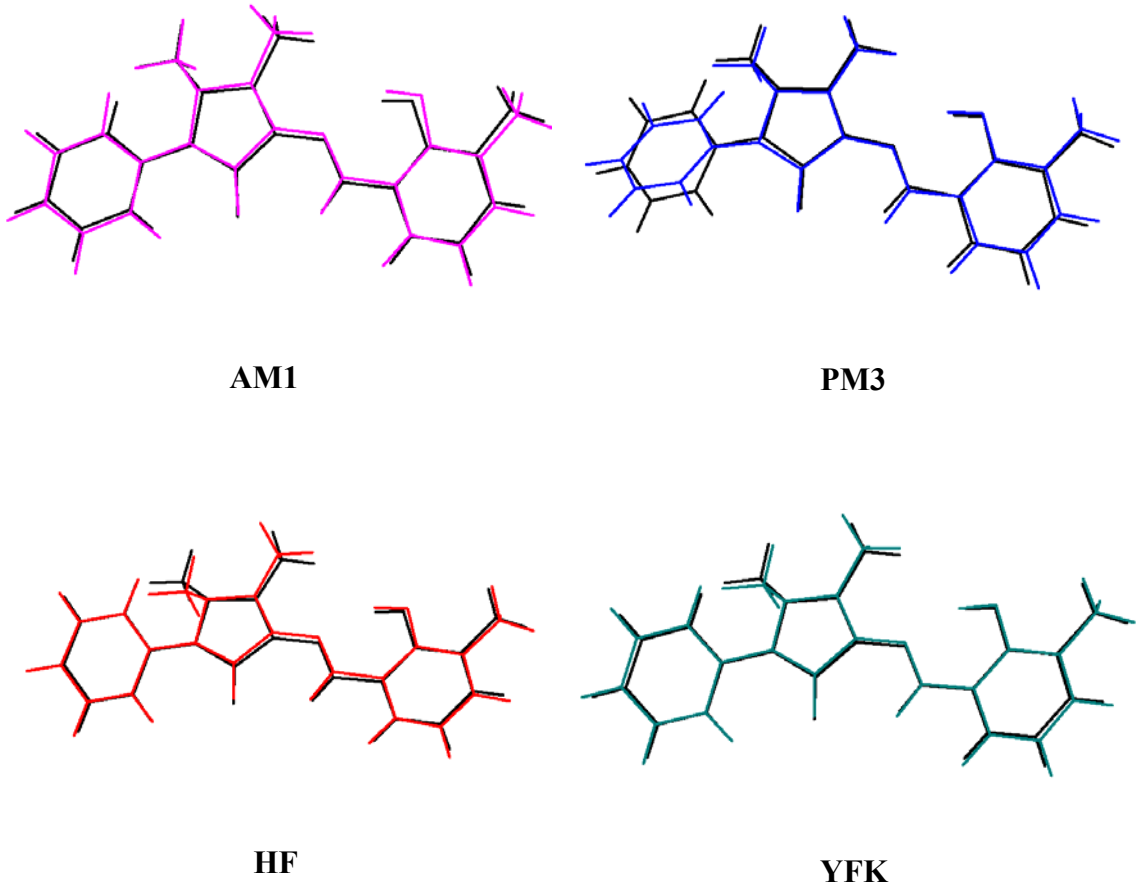
**Çizelge 4.11.** C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (II) molekülüne ait bazı geometrik parametreler

Parametre	Deneysel	AM1	PM3	HF	YFK
<b>Bağ uzunlukları (Å)</b>					
C1-C6	1.3944(18)	1.409	1.402	1.398	1.410
C1-C2	1.4031(18)	1.407	1.411	1.399	1.420
C1-C8	1.4507(17)	1.464	1.461	1.466	1.450
C2-O1	1.3516(16)	1.368	1.356	1.336	1.347
C2-C3	1.3974(19)	1.420	1.415	1.399	1.409
C3-C4	1.377(2)	1.389	1.388	1.380	1.393
C3-C7	1.500(2)	1.480	1.485	1.508	1.507
C4-C5	1.380(2)	1.398	1.395	1.392	1.402
C5-C6	1.372(2)	1.385	1.382	1.373	1.384
C8-N1	1.2816(16)	1.296	1.303	1.268	1.301
C9-N1	1.3956(16)	1.382	1.412	1.391	1.385
C10-O2	1.2258(14)	1.234	1.214	1.201	1.226
C10-N2	1.4037(16)	1.454	1.462	1.380	1.413
C11-N3	1.3690(17)	1.441	1.442	1.390	1.390
C11-C13	1.4843(18)	1.474	1.476	1.494	1.492
C12-N3	1.4658(18)	1.461	1.476	1.460	1.469
C14-C19	1.3898(19)	1.409	1.398	1.387	1.401
C14-N2	1.4193(16)	1.433	1.456	1.421	1.420
C15-C16	1.387(2)	1.391	1.390	1.383	1.393
N2-N3	1.4095(14)	1.416	1.499	1.402	1.413
KOK		0.026	0.030	0.012	0.015
<b>Bağ-açıları (°)</b>					
C6-C1-C2	118.53(12)	118.36	118.86	118.77	118.78
C6-C1-C8	119.58(12)	116.22	117.67	118.03	119.15
C2-C1-C8	121.87(12)	125.40	123.46	123.19	122.05

Çizelge 4.11. (devamı) C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (II) molekülüne ait bazı geometrik parametreler

Parametre	Deneysel	AM1	PM3	HF	YFK
<b>Bağ-açıları (°)</b>					
O1-C2-C3	118.28(12)	114.21	116.37	117.00	117.74
O1-C2-C1	121.07(12)	125.13	123.26	122.19	121.52
N1-C8-C1	121.76(12)	123.36	119.03	122.92	121.78
C11-C9-N1	122.78(11)	125.54	122.58	124.45	124.20
N1-C9-C10	128.63(11)	128.00	128.08	128.32	127.95
O2-C10-N2	123.89(11)	124.62	122.57	124.97	124.52
O2-C10-C9	131.45(11)	129.23	131.38	130.00	130.80
C9-C11-N3	110.70(11)	110.64	110.51	111.41	110.73
N3-C11-C13	121.37(12)	121.57	120.96	119.97	120.76
C15-C14-N2	118.50(12)	117.73	117.05	118.94	118.88
C19-C14-N2	121.22(12)	123.19	122.45	120.86	120.94
C8-N1-C9	121.81(11)	122.50	124.35	121.56	121.58
C10-N2-N3	109.41(10)	108.31	106.29	110.38	109.96
C10-N2-C14	123.11(10)	118.74	119.94	123.09	124.12
N3-N2-C14	119.49(10)	118.12	115.28	118.41	119.17
C11-N3-N2	106.33(10)	107.13	105.89	105.57	106.46
C11-N3-C12	121.44(12)	114.95	118.12	116.95	118.83
N2-N3-C12	116.54(11)	115.10	114.21	112.16	113.88
KOK		2.06	1.62	1.29	0.78
<b>Burulma-açıları (°)</b>					
C8-C1-C2-O1	-0.5(2)	0	0	-0.06	-0.09
N1-C9-C10-O2	-1.7(2)	-1.8	1.4	1.62	0.85
N1-C9-C11-C13	6.3(2)	2.9	2.9	3.03	4.84
C1-C8-N1-C9	-176.63(12)	179.8	179.9	179.8	-179.9
C11-C9-N1-C8	172.36(13)	-179.9	-175.5	179.8	-178.6
C10-C9-N1-C8	-1.3(2)	1.7	5.8	2.2	3.3
C15-C14-N2-N3	160.95(12)	170.2	138.4	152.9	158.4
C19-C14-N2-N3	-20.37(18)	-6.9	-41.2	-26.6	-21.6
C14-N2-N3-C12	-63.21(16)	-79.7	-78.5	-75.1	-68.4

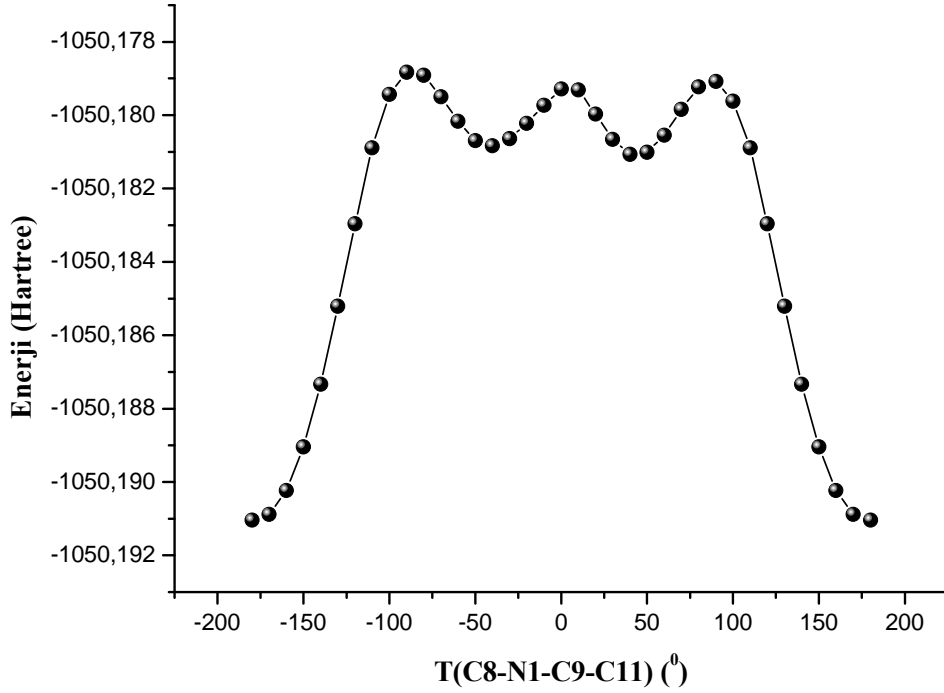
Bağ uzunluğu ve bağ açıları için hesaplanan KOK değerleri sırasıyla, AM1 için 0.026 Å ve 2.06°, PM3 için 0.030 Å, HF için 0.012 Å ve 1.29° ve 1.62° YFK için 0.015 Å ve 0.78°, olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre, HF yöntemi bağ uzunluklarını hesaplamada en iyi sonucu vermesine rağmen, bağ açılarını hesaplamada YFK yöntemi daha iyi sonuç vermiştir. Daha iyi bir karşılaştırma için geometri optimizasyonu sonuçlarından elde edilen geometriler ile X-ışınları geometrisinin üst üste örtüşmelerine bakmak mantıklı olacaktır. Geometri optimizasyonları sonucunda elde edilen geometrilerle deneysel geometrilerin üst üste örtüşmeleri Şekil 4.14.'de verildi. Şekil 4.14.'e bakıldığında en iyi örtüşme YFK yöntemiyle elde edilen geometride gözlenmektedir. Hesaplanan KOK değerleri sırasıyla, YFK için 0.206 Å, HF için 0.223 Å, AM1 için 0.251 Å ve PM3 için 0.401 Å olarak elde edilmiştir.



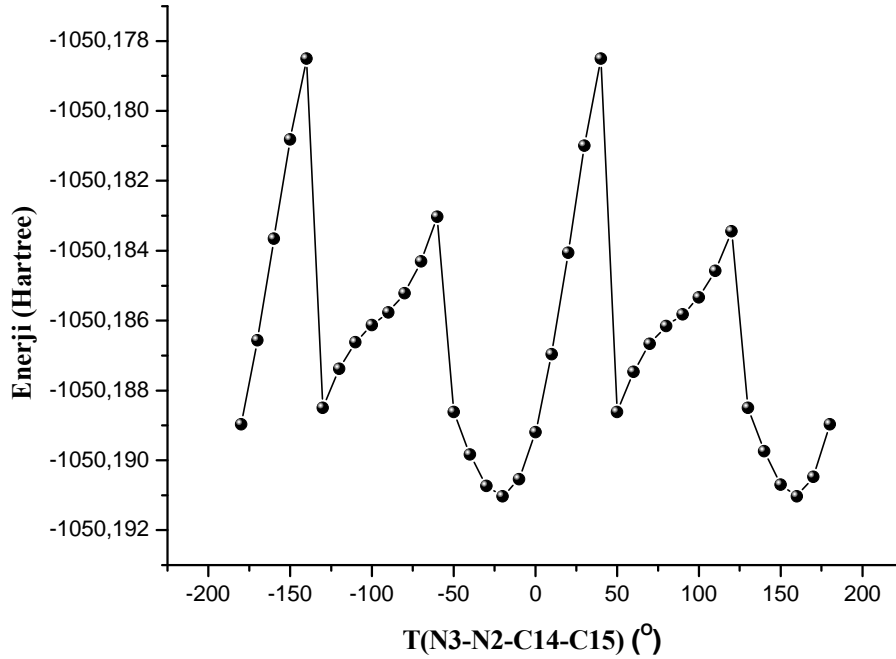
**Şekil 4.14.** C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (II) molekülünün X-ışınları kırımından elde edilen geometrisi (siyah) ile AM1, PM3, HF ve YFK yöntemleri kullanılarak belirlenen optimize geometrilerin üst üste örtüşmesi

Bağ uzunluklarını elde etmede en iyi sonuç HF yöntemi ile elde edilmiştir. Bağ açılarında ise YFK yöntemi en az hata payına sahiptir. Çizelge 4.11.'de bulunan KOK değerleri incelendiğinde HF ile YFK yöntemlerinin bağ parametrelerini hesaplamada oldukça başarılı olduğu görülmektedir. Benzer durum moleküllerin üst üste örtüşmeleri için de geçerlidir. En iyi örtüşmeler HF ve YFK yöntemlerinden elde edilen geometrilere gözlenmiştir. Deneysel ve kuramsal çalışmalar arasında bazı farklılıklar olmasına rağmen  $C_{19}H_{19}N_3O_2$  (II) molekülüne ait fiziksel ve kimyasal özelliklerin belirlenmesinde HF ve YFK yöntemleri oldukça yeterli olacaktır.

$C_{19}H_{19}N_3O_2$  (II) molekülünün minimum enerjili şekillenim araştırması için YFK yöntemi kullanılarak PEY analizi yapıldı. PEY hesaplamaları için T(C8-N1-C9-C11) ve T(N3-N2-C14-C15) burulma açıları  $-180^{\circ}/+180^{\circ}$  aralığında  $10^{\circ}$  adımlarla değiştirilerek her bir adımda tek nokta enerjisi hesaplandı ve Şekil 4.15. ve Şekil 4.16.'da verildi.



**Şekil 4.15.**  $C_{19}H_{19}N_3O_2$  (II) molekülünün T(C8-N1-C9-C11) burulma açısına bağlı enerji değişim grafiği



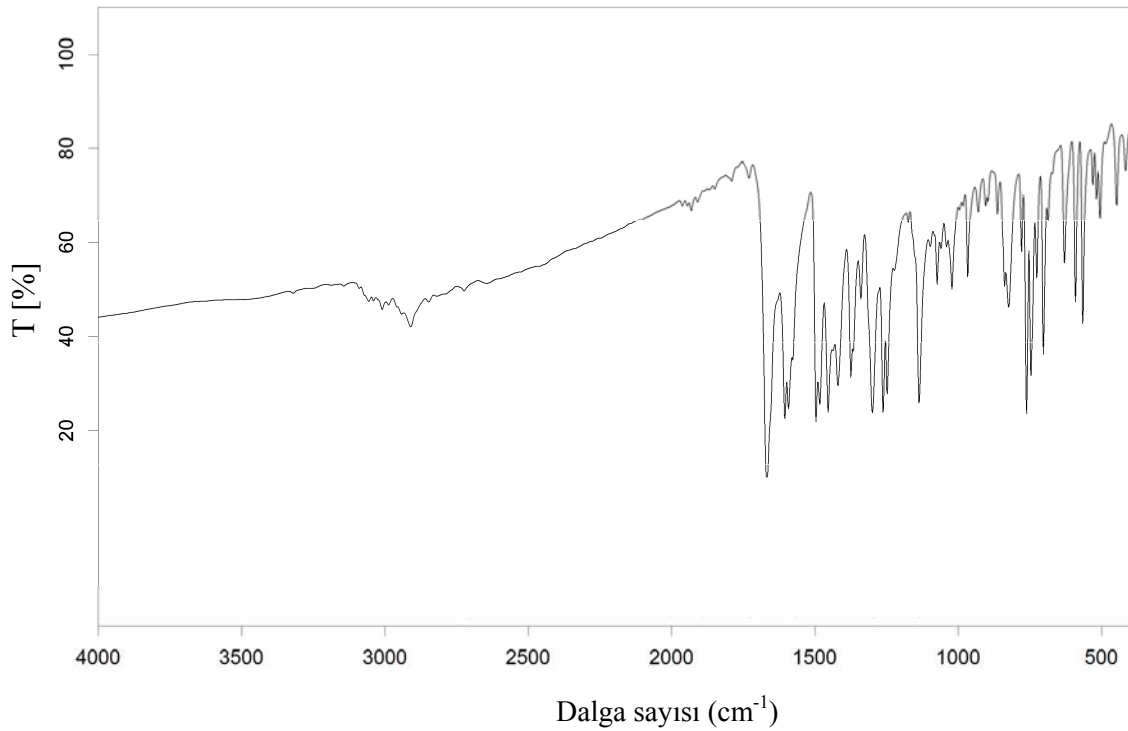
**Şekil 4.16.**  $C_{19}H_{19}N_3O_2$  (II) molekülünün  $T(N3-N2-C14-C15)$  burulma açısına bağlı enerji değişim grafiği

Şekil 4.15.'de  $T(C8-N1-C9-C11)$  burulma açısı için hesaplanan potansiyel enerji yüzeyi incelenecek olursa,  $-90^\circ$  ve  $+90^\circ$ 'de simetrik iki potansiyel engeli gözlenmektedir. Bu açı değerlerinde halkalar birbirine dik konumda ve molekülün en yüksek enerjili (en kararsız) şekillenimine karşılık gelmektedir. Potansiyel enerji yüzeyi üzerinde  $\pm 180^\circ$  ve  $\pm 40^\circ$  civarında dört minimum gözlenmektedir. Global enerji minimumu,  $+180^\circ$  civarında olup sistemin en kararlı şekillenimine karşılık gelir. Bu açı değerinde sistemin toplam enerjisi  $-1050.19103$  Hartree olarak elde edilmiştir.  $T(C8-N1-C9-C11)$  açısının X-ışınlarından elde edilen değeri  $172.36(13)^\circ$  dir. Bu açı değeri HF için  $179.8^\circ$ , YFK için  $-178.6^\circ$ , PM3 için  $-175.5^\circ$  ve AM1 için  $-179.9^\circ$  olarak elde edilmiştir.

Şekil 4.16. ile verilen  $T(N3-N2-C14-C15)$  burulma açısının PEY yüzeyi incelendiğinde ise  $-140^\circ$  ve  $+40^\circ$ 'de iki maksimum potansiyel engeli görülür. Bu maksimumlarda molekül en kararsız şekillenime sahiptir. Bu açı değerlerinde maksimumların gözlenmesinin nedeni priazol halkasına ait metil grubu hidrojen atomları ile benzen halkasına ait hidrojen atomlarının sterik etkileşmesidir.  $-20^\circ$  ve

+160° açı değerlerinde iki minimum gözlemlendi. Global enerji minimumu +160°'de ve bu açı değerinde molekülün enerjisi -1050.19103 Hartree olarak elde edildi. T(N3-N2-C14-C15) açısının X-ışınlarından elde edilen değeri 160.95(12)° dir. Bu açı değeri HF için 152.9°, YFK için 158.4°, PM3 için 138.4° ve AM1 için 170.2° olarak elde edilmiştir. T(C8-N1-C9-C11) ve T(N3-N2-C14-C15) açıları için elde edilen PEY analizine göre, geometri optimizasyonları için bu açı değerleri molekülün en kararlı şekillenim açılarıdır. Bu durum ise geometri optimizasyonu ile elde edilen geometrilerin en düşük enerjili şekillenime sahip olduklarını göstermektedir.

#### 4.2.3. C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (II) Molekülünün IR Çalışmaları



**Şekil 4.17.** C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (II) molekülünün IR spektrumu

C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (II) molekülüne ait IR spektrumu Şekil 4.17.'de verilmiştir. C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (II) molekülünün IR spektrumu incelendiğinde O-H gerilme titreşimi 3010 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmiştir. Bileşikte aromatik halkalara ait C-H simetrik gerilme titreşimi 3056 cm<sup>-1</sup>'de gözlenirken C-H<sub>3</sub> simetrik gerilme titreşimi 2910 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmiştir. Piazol halkasına ait C=O gerime titreşimi 1668 cm<sup>-1</sup> olarak belirlenmiştir. İmin grubuna ait C=N gerilme titreşimi 1605 cm<sup>-1</sup>'de aromatik C=C gerilme titreşimiyle

çakışırken, C=C gerilmesine ait net titreşim  $1592\text{ cm}^{-1}$ 'de elde edilmiştir. Priazol halkasında N-N gerilme titreşimi  $1175\text{ cm}^{-1}$  olarak ve fenolik C-O gerilme titreşimi ise  $1262\text{ cm}^{-1}$  olarak elde edilmiştir. Moleküle ait C-N titreşimleri sırasıyla 1454, 1374, 1262, 1137,  $1097\text{ cm}^{-1}$  değerlerinde gözlenmiştir. Molekülde O-H ve C=N titreşimleri enol-imin tautomerik formunun varlığını desteklemektedir. Elde edilen bu titreşim değerleri benzer enol-imin formda olan moleküllerdeki titreşim değerleri ile uyum içersindedir (Sun ve ark., 2006c; Sun ve ark., 2009a).

Deneysel ve kuramsal AM1, PM3, HF ve YFK yöntemleriyle elde edilen bazı titreşim bandları Çizelge 4.12.'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Kuramsal olarak elde edilen değerlerin deneysel değerlerle ne kadar uyum içersinde olduğunu anlamak ve kullanılan AM1, PM3, HF ve YFK yöntemlerini kendi aralarında karşılaştırmak amacıyla, kuramsal ve deneysel değerler arasında korelasyon grafikleri oluşturulmuştur. Şekil 4.18.'de verilen korelasyon grafikleri incelendiğinde korelasyon değerleri sırasıyla AM1 için 0.99002, PM3 için 0.97787, HF için 0.98613 ve YFK/B3LYP için 0.9996 olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre YFK yönteminin IR spektrumunu belirlemede diğer yöntemlerden daha iyi sonuçlar verdiği anlaşılmaktadır. Fakat  $1700\text{ cm}^{-1}$  değerinin altındaki titreşim değerleri incelenecek olursa tüm yöntemlerin deneysel değerlerle oldukça uyumlu olduğu görülebilir.

**Çizelge 4.12.**  $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2$  (II) molekülünün deneysel ve kuramsal titreşim bandları ( $\text{cm}^{-1}$ )

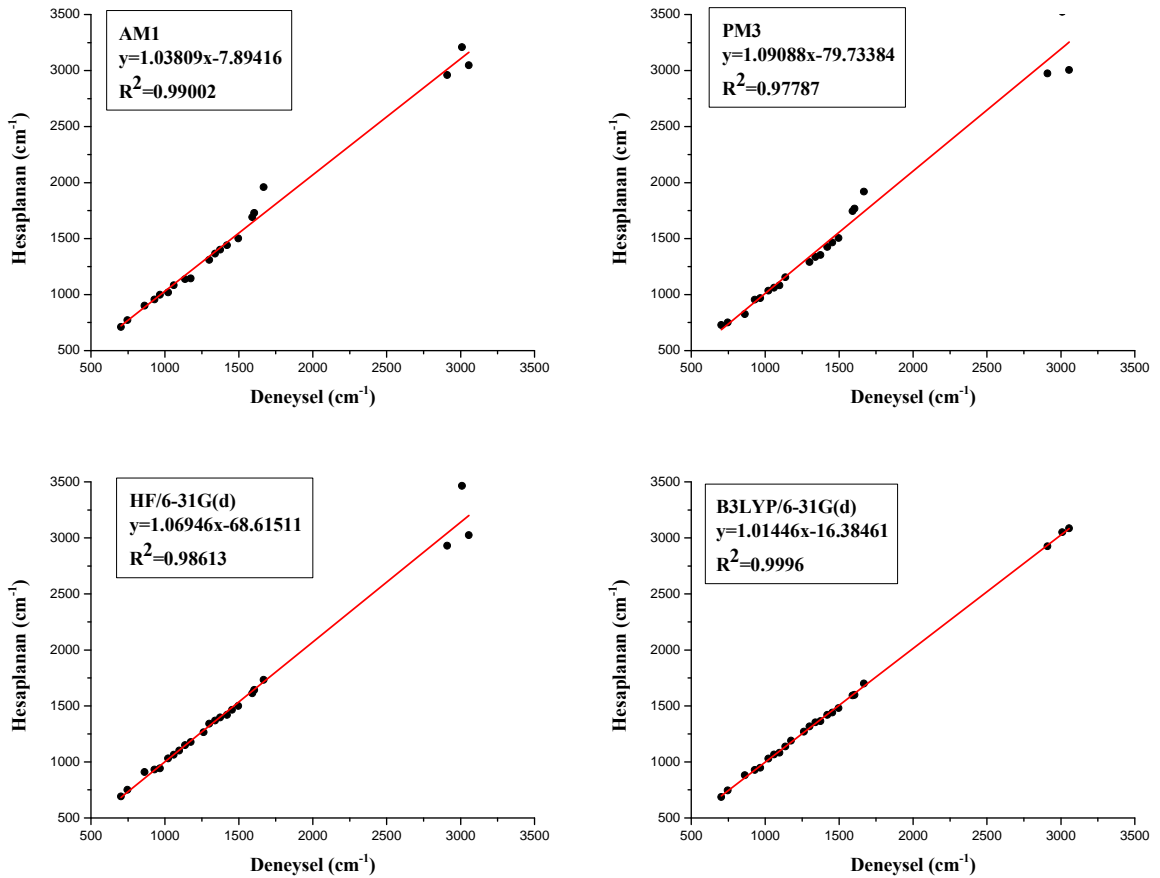
Titreşimler	Deneysel	AM1	PM3	HF	YFK
$\nu_{\text{arom}}(\text{C-H})$ s	3056	3047	3005	3025	3085
$\nu(\text{O-H})$	3010	3210	3525	3466	3051
$\nu(\text{C-H}_3)$ s	2910	2960	2974	2930	2926
$\nu(\text{C=O})$	1668	1959	1919	1733	1699
$\nu_{\text{arom}}(\text{C=C}) + \nu(\text{C=N})$	1605	1730	1768	1642	1598
$\nu_{\text{arom}}(\text{C=C})$	1592	1691	1745	1613	1594
$\gamma_{\text{arom}}(\text{C-H}) + \nu_{\text{arom}}(\text{C=C})$	1496	1501	1505	1500	1480
$\alpha(\text{CH}_3) + \nu(\text{C-N})$	1454	–	1464	1464	1441
$\gamma(\text{O-H}) + \gamma(\text{C-H}) + \omega(\text{C-H}_3)$	1420	1440	1425	1419	1420
$\nu(\text{C-N}) + \omega(\text{C-H}_3) + \gamma(\text{C-H})$	1374	1401	1354	1396	1363
$\gamma_{\text{arom}}(\text{C-H}) + \omega(\text{C-H}_3) + \nu(\text{C-N})$	1300	1310	1291	1341	1316



**Çizelge 4.12.** (devamı)  $C_{19}H_{19}N_3O_2$  (II) molekülünün deneysel ve kuramsal titreşim bandları ( $cm^{-1}$ )

Titreşimler	Deneysel	AM1	PM3	HF	YFK
$\nu(C-O) + \nu(C-N) + \nu(C-C)$	1262	–	–	1265	1269
$\nu(C-N) + \nu(N-N) + \omega(C-H_3)$	1175	1144	–	1178	1189
$\nu(C-N) + \omega(C-H_3) + \gamma_{arom}(C-H)$	1137	1138	1154	1150	1137
$\nu(C-N) + \omega(C-H_3) + \gamma_{arom}(C-H)$	1097	–	1081	1101	1082
$\omega(C-H_3) + \gamma_{arom}(C-H)$	1060	1084	1061	1065	1066
$\omega(C-H_3) + \gamma_{arom}(C-H)$	967	998	968	942	948
$\delta_{arom}(C-H) + \omega(C-H_3)$	863	900	826	909	882
$\omega_{arom}(C-H)$	746	772	751	751	746

*Açıklama:* Çizelge 4.12.'de verilen titreşimlere ait kısaltmalar ( $\nu$ , gerilme;  $\alpha$ , makaslama;  $\gamma$ , sallanma;  $\omega$ , dalgalanma;  $\delta$ , kıvrılma; s, simetrik; as, asimetrik)

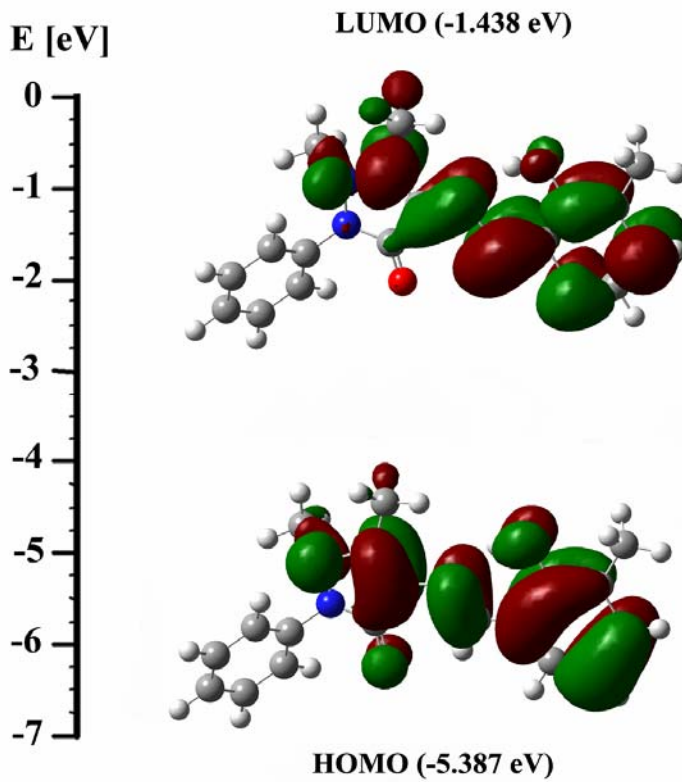


**Şekil 4.18.**  $C_{19}H_{19}N_3O_2$  (II) molekülünün IR titreşim bandları için deneysel ve kuramsal değerler arasındaki korelasyon grafikleri

#### 4.2.4. C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (II) Molekülünün UV-VIS Spektrumu ve Sınır Orbitalleri

C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (II) molekülünün UV-VIS spektrumunda çözücü olarak etanol kullanıldı. C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (II) molekülünün UV-VIS spektrumunda imin grubuna ait 350 nm ve 458 nm dalga boylarında iki geçiş gözlenmiştir. Bu geçişler sırasıyla enol-imin ve keto-amin tautomerik formlarına karşılık gelmektedir. UV-VIS spektrumunda enol-imin formu keto-amin formuna göre daha baskın olarak belirlenmiş olup, maksimum dalga boyu 350 nm ve log $\epsilon$ =4.680 olarak elde edilmiştir. Bu sonuç C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (II) molekülünün enol-imin formda kristallendiğini desteklemektedir.

ZB-YFK yöntemi kullanılarak hesaplanan elektronik geçiş ise dalga boyu 348 nm ve log $\epsilon$ =4.346 olarak elde edilmiştir. Hesaplanan UV-VIS spektrumuna göre elektronik geçiş HOMO'dan LUMO'ya  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişi olarak gerçekleşmiştir. C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (II) molekülünün HOMO-LUMO şekillenimi ve enerji değerleri Şekil 4.19'da verilmiştir.



Şekil 4.19. C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (II) molekülünün HOMO ve LUMO şekillenimi

#### 4.2.5. C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (II) Molekülünün Yük Dağılım Çalışmaları

C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (II) molekülüne ait Mulliken yük dağılımları AM1, PM3, HF ve YFK yöntemleri kullanılarak hesaplandı ve Çizelge 4.13.'de verildi. Çizelge 4.13.'de verilen yük dağılımları incelendiğinde negatif yüklerin elektronegatif O ve N atomları üzerinde toplandığı görülmektedir. En fazla negatif yük N1 atomu üzerinde bulunmaktadır. Bunun nedeni, N1 atomunun molekül içi hidrojen bağında görev alması olarak düşünülebilir. Molekül üzerinde diğer fazla negatif yükler ise O2 ve O1 atomlarına yerleşmiştir. Oksijen atomlarının negatif yük karakteri moleküller arası hidrojen bağlarının ve oluşabilecek bir metal kompleksi bileşiğinin bu atomlar üzerinden olabileceğini gösterir (Jian ve ark., 2005).

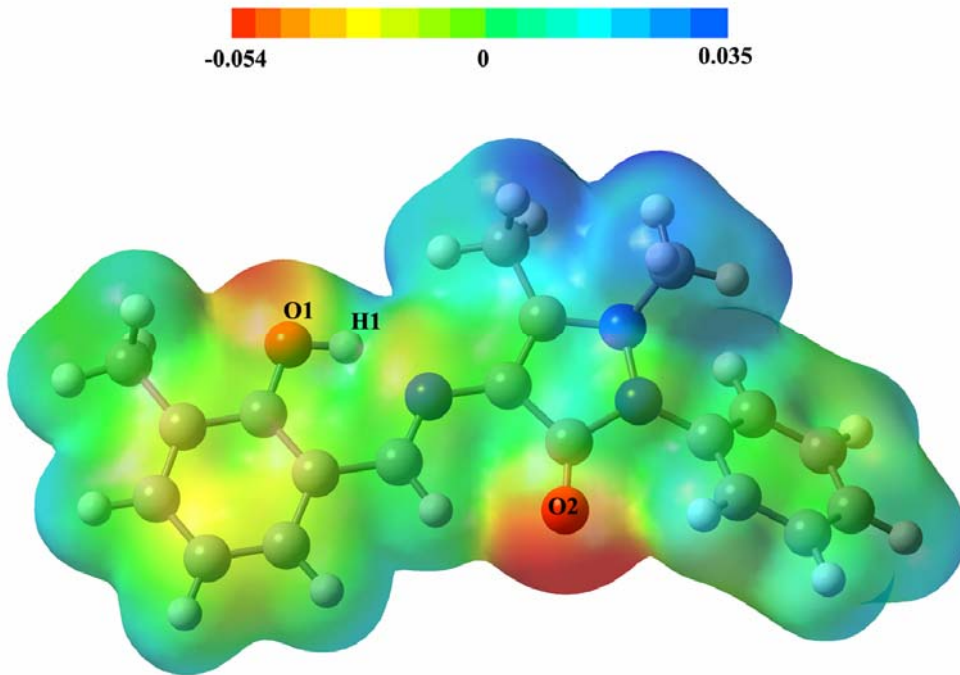
**Çizelge 4.13.** C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (II) molekülünün Mulliken yük dağılımı (e)

Atom	AM1	PM3	HF	YFK
C1	-0.157375	-0.200401	-0.145976	0.048863
C2	0.140168	0.183506	0.414593	0.261287
C3	-0.111729	-0.139099	-0.066024	0.093630
C4	0.054491	0.057256	0.014067	-0.046371
C5	-0.037602	-0.053164	-0.028606	-0.015063
C6	0.064456	0.068876	0.028770	-0.048282
C7	0.092335	0.089363	0.069016	-0.009436
C8	0.155872	0.129478	0.459491	0.296971
C9	-0.147434	-0.225558	0.061249	0.138784
C10	0.303063	0.309322	0.848946	0.620226
C11	0.038562	-0.022180	0.336910	0.322674
C12	0.171900	0.089360	0.279160	0.225279
C13	0.141627	0.127328	0.104068	0.041594
C14	0.041072	-0.056414	0.236463	0.250881
C15	0.039798	0.048044	0.062239	0.041386
C16	0.018297	0.006061	0.001774	-0.008806
C17	-0.005743	0.010499	0.000635	0.008188
C18	0.011353	0.007209	0.002469	-0.010744

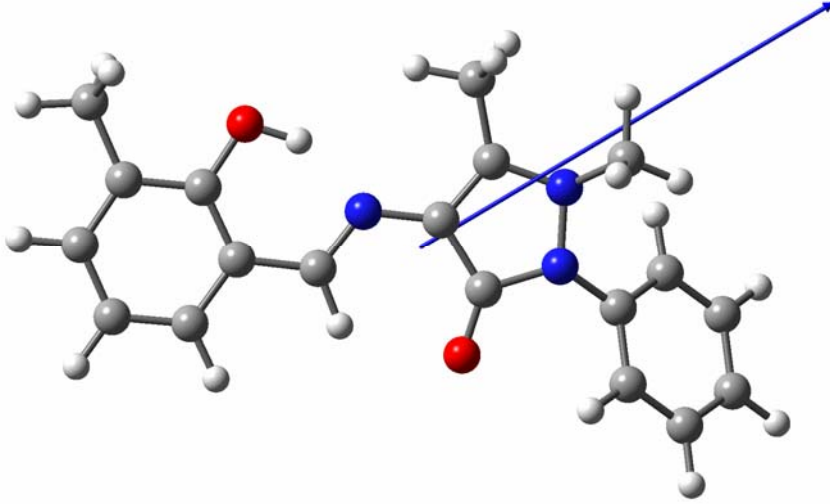
**Çizelge 4.13.** (devamı)  $C_{19}H_{19}N_3O_2$  (II) molekülünün Mulliken yük dağılımı ( $e$ )

Atom	AM1	PM3	HF	YFK
<b>C19</b>	-0.004588	0.017933	0.029028	0.003838
<b>N1</b>	-0.184493	-0.072952	-0.753992	-0.656153
<b>N2</b>	-0.186835	-0.033123	-0.593165	-0.440754
<b>N3</b>	-0.112251	0.015356	-0.439896	-0.346414
<b>O1</b>	-0.005504	-0.023178	-0.282280	-0.229274
<b>O2</b>	-0.319440	-0.333519	-0.638938	-0.542304

$C_{19}H_{19}N_3O_2$  (II) molekülünün MEP haritası YFK/B3LYP/631G(d) yönteminden elde edilen optimize geometri kullanılarak hesaplandı ve Şekil 4.20.'de verildi. Şekil 4.20. ile verilen MEP haritasına bakıldığında negatif bölgeler O1 atomu ve O2 atomu üzerinde konumlanırken pozitif bölgeler hidrojen atomları üzerinde konumlanmıştır. MEP haritası üzerinde en negatif bölge O2 atomu üzerindedir ve MEP değeri -0.054 a.b.'dir. Diğer negatif bölge O1 atomu üzerinde olup MEP değeri -0.039 a.b.'dir. Bu sonuca göre, O2 atomu elektrofilik reaksiyona girme açısından en uygun bölgedir. MEP haritası üzerindeki en pozitif bölge ise priazol halkasına ait metil grupları arasındaki bölge üzerinde yoğunlaşmaktadır ve MEP değeri 0.035 a.b. olarak belirlenmiştir.

**Şekil 4.20.**  $C_{19}H_{19}N_3O_2$  (II) molekülüne ait MEP haritası

$C_{19}H_{19}N_3O_2$  (II) molekülünün AM1, PM3, HF ve YFK yöntemleri kullanılarak hesaplanan toplam dipol moment büyüklüğünün değerleri sırasıyla 2.94, 3.41, 3.85 ve 4.54 Debye olarak elde edilmiştir ve Şekil 4.21.'de dipol moment vektörü verilmiştir.



Şekil 4.21.  $C_{19}H_{19}N_3O_2$  (II) molekülünün dipol moment vektörü (mavi)

#### 4.2.6. $C_{19}H_{19}N_3O_2$ (II) Molekülünün Termodinamik Özellikleri

$C_{19}H_{19}N_3O_2$  (II) molekülüne ait termodinamik fonksiyonlar; C, S ve H değerleri YFK/B3LYP/6-31G(d) yöntemi kullanılarak hesaplandı. Kuramsal olarak sıcaklık değerleri 200°K'den 400°K'e kadar değiştirildi ve termodinamik fonksiyonların sıcaklığa bağlı değişim değerleri Çizelge 4.14.'de listelendi.

Çizelge 4.14.  $C_{19}H_{19}N_3O_2$  (II) molekülünün farklı sıcaklıklardaki termodinamik özellikleri

T (°K)	H (kcal/mol)	C (cal/mol. °K)	S (cal/mol. °K)
200	7.18	60.27	129.70
225	8.81	66.80	137.41
250	10.62	73.39	144.99
275	12.58	80.00	152.49
298.15	14.55	86.09	159.36
300	14.72	86.57	159.91

**Çizelge 4.14.** (devamı)  $C_{19}H_{19}N_3O_2$  (II) molekülünün farklı sıcaklıklardaki termodinamik özellikleri

<b>T (°K)</b>	<b>H (kcal/mol)</b>	<b>C (cal/mol. °K)</b>	<b>S (cal/mol. °K)</b>
<b>325</b>	17.01	93.05	167.25
<b>350</b>	19.47	99.38	174.53
<b>375</b>	22.08	105.51	181.73
<b>400</b>	24.84	111.42	188.86

Çizelge 4.14.'e bakıldığında, sıcaklık değeri arttıkça C, S ve H değerlerinin arttığı görülmektedir. Termodinamik özellikler ile sıcaklık arasındaki korelasyon denklemleri,

$$C = 2.90248 + 0.30061 T - 7.23825 T^2 \times 10^{-5} ; (R^2 = 0.99995) \quad (4.4)$$

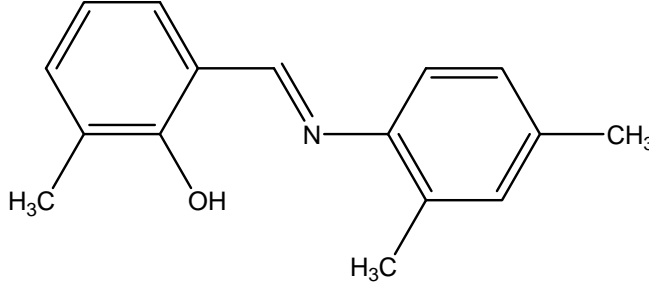
$$S = 65.57824 + 0.33329 T - 6.27489 T^2 \times 10^{-5} ; (R^2 = 1) \quad (4.5)$$

$$H = -0.15557 + 0.0108 T + 1.29309 T^2 \times 10^{-4} ; (R^2 = 1) \quad (4.6)$$

olarak elde edilmiştir.

### 4.3. 2-[(2,4-Dimetilfenilimino)metil]-6-metilfenol (III) Molekülü

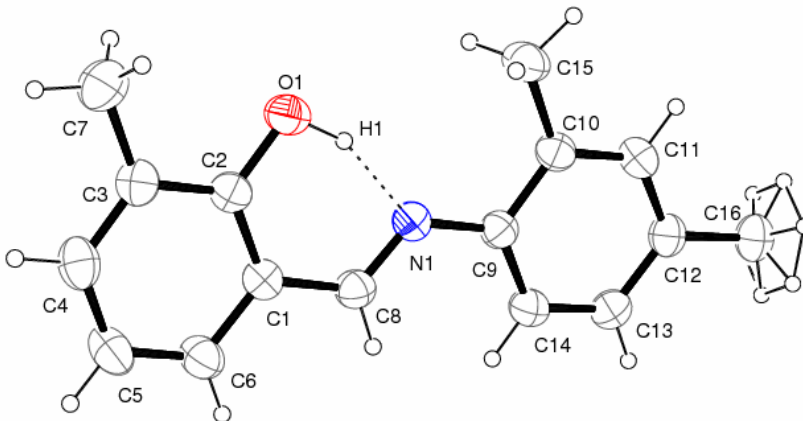
#### 4.3.1. C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>NO (III) Kristalinin Elde Edilişi



Şekil 4.22. C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>NO (III) molekülünün kimyasal diyagramı

0.0239 g (0.1755 mmol) 3-metilsalisilaldehit 10 ml etanolde çözüldü. Üzerine 20 ml etanolde çözülmüş 0.02127 g (0.1755 mmol) 2,4-Dimetil anilin ilave edilerek geri soğutucu altında iki saat kaynatıldı. Reaksiyon sonunda çözelti soğumaya bırakıldı. Çöken kısım alındı. X-ışınları için uygun tek kristaller etil alkol çözeltisinin oda sıcaklığında yavaş bir şekilde uçurulmasıyla elde edildi. (Verim = %74, EN = 352 - 355 °K ). C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>NO (III) kristalinin kimyasal diyagramı Şekil 4.22.'de verilmiştir.

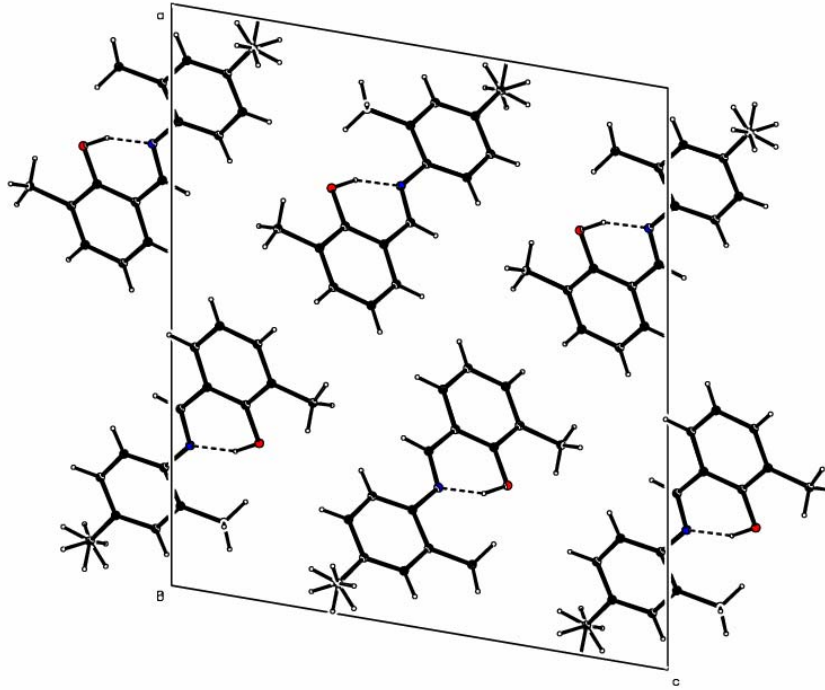
#### 4.3.2. C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>NO (III) Molekülünün X-Işını Kırınımı Çalışmaları



Şekil 4.23. C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>NO (III) molekülünün %30 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş bir ORTEP-3 diyagramı. Kesikli çizgiler molekül içi hidrojen bağıını temsil etmektedir

$C_{16}H_{17}NO$  (III) molekülünün %30 olasılıklı elipsoidlerle çizilmiş bir diyagramı Şekil 4.23.'de, moleküller arası bağlanma şekillerini gösteren paketlenme çizimi Şekil 4.24.'de, hidrojen bağlarına ait geometrik parametreler Çizelge 4.15.'de, kristal parametreleri, veri toplama ve arıtım bilgileri Çizelge 4.16.'da ve bazı atomlara ait konum ve izotropik titreşim parametreleri Çizelge 4.17.'de verilmiştir.

$C_{16}H_{17}NO$  (III) molekülü  $P2_1/c$  uzay grubunda kristallenmiştir. Moleküle ait C1/C6 ve C9/C14 aromatik halkaları arasındaki dihedral açı  $4.61(4)^\circ$  olup molekül hemen hemen düzlemsel özellik göstermektedir. İmin grubu, hidroksifenil halkası ile aynı düzlemde olup C2-C1-C8-N1 burulma açısı  $-0.9(2)^\circ$  olarak elde edilmiştir.  $C_{16}H_{17}NO$  (III) molekülü enol-imin formunu benimsemiş olup, O-H...N tipi molekül içi hidrojen bağı ile kararlı hale gelmiştir. Moleküle ait hidrojen bağı geometrisi ayrıntılı olarak Çizelge 4.15.'de verilmektedir. Tek bağ karakteri gösteren C2-O1 [ $1.3452(17)$  Å] ve çift bağ karakteri gösteren C8=N1 [ $1.272(17)$  Å] bağ uzunlukları molekülün enol-imin formda bulunduğunu desteklemektedir. Bu bağ uzunlukları benzer enol-imin formdaki moleküllerin bağ uzunlukları ile uyum içersindedir (Köysal ve ark., 2007; Özek ve ark., 2009). Moleküle ait diğer seçilmiş bağ uzunlukları, bağ açıları ve burulma açıları Çizelge 4.18.'de listelenmiştir.



**Şekil 4.24.**  $C_{16}H_{17}NO$  (III) kristalinin paket diyagramı



**Çizelge 4.15.** C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>NO (III) molekülüne ait hidrojen bağı geometrisi ayrıntıları (Å,°)

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
O1-H1...N1	0.98(2)	1.65(2)	2.5883(16)	157.3(18)

**Çizelge 4.16.** C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>NO (III) kristalinin parametreleri, veri toplama ve arıtım bilgileri

<b>Moleküler Formül</b>	C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> NO
<b>Formül Ağırlığı</b>	239.31 akb
<b>Sıcaklık</b>	296 °K
<b>Kristal Sistemi</b>	Monoklinik
<b>Uzay Grubu</b>	P2 <sub>1</sub> /c
<b><i>a, b, c</i></b>	18.1448(11), 4.7141(3), 15.7151(8) Å
<b><i>α, β, γ</i></b>	90.00, 99.646(4), 90.00°
<b>V</b>	1325.21(13) Å <sup>3</sup>
<b>Z</b>	4
<b>Yoğunluk (D<sub>x</sub>)</b>	1.119 g cm <sup>-3</sup>
<b>Soğurma Katsayısı (μ)</b>	0.074 mm <sup>-1</sup>
<b>θ<sub>min</sub>, θ<sub>max</sub></b>	1.59, 28.04°
<b>Ölçülen Yansıma</b>	18038
<b>Bağımsız Yansıma</b>	2732
<b>Gözlenen Yansıma [<i>I</i> &gt; 2σ(<i>I</i>)]</b>	1808
<b>Parametre Sayısı</b>	169
<b>R</b>	0.044
<b>wR</b>	0.12
<b>S</b>	1.01

**Çizelge 4.17.** C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>NO (III) kristalindeki bazı atomların kesirsel koordinatları ve  $U_{iso}^*$ ,  $U_{eş}$  (Å<sup>2</sup>) değerleri

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{iso}^*$ , $U_{eş}$
C1	0.35139(7)	0.4131(3)	0.57205(9)	0.0555(3)
C2	0.33187(7)	0.3180(3)	0.64973(9)	0.0568(4)

**Çizelge 4.17.** (devamı) C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>NO (III) kristalindeki bazı atomların kesirsel koordinatları ve  $U_{iso}^*$ ,  $U_{eş}$  (Å<sup>2</sup>) değerleri

Atom	x	y	z	$U_{iso}^*$ , $U_{eş}$
C3	0.37660(8)	0.1210(3)	0.70152(10)	0.0639(4)
C4	0.43983(8)	0.0228(4)	0.67355(10)	0.0716(5)
C5	0.46019(9)	0.1133(4)	0.59720(11)	0.0766(5)
C6	0.41638(8)	0.3062(4)	0.54709(10)	0.0704(4)
C7	0.35539(10)	0.0258(5)	0.78536(11)	0.0943(6)
C8	0.30616(8)	0.6172(3)	0.51840(9)	0.0588(4)
C9	0.20053(7)	0.9169(3)	0.48548(8)	0.0538(3)
C10	0.13929(8)	1.0247(3)	0.51850(9)	0.0573(4)
C11	0.09298(8)	1.2164(3)	0.46860(9)	0.0614(4)
C12	0.10427(8)	1.3069(3)	0.38793(9)	0.0602(4)
C13	0.16527(8)	1.1959(3)	0.35699(10)	0.0662(4)
C14	0.21240(8)	1.0049(4)	0.40465(9)	0.0659(4)
C15	0.12371(9)	0.9339(4)	0.60573(10)	0.0764(5)
C16	0.05261(9)	1.5162(4)	0.33607(10)	0.0731(4)
N1	0.24618(6)	0.7186(3)	0.53786(7)	0.0577(3)
O1	0.27017(6)	0.4153(3)	0.67706(8)	0.0781(4)
H1	0.2494(11)	0.542(5)	0.6293(15)	0.128(8)*

$$U_{eş} = \left(\frac{1}{3}\right) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i a_j a_i^* a_j^*, a: \text{anizotropik titreşim matris elemanları}$$

C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>NO (III) molekülüne ait kuramsal çalışmalar için başlangıç geometrisi olarak X-ışınları verilerinden elde edilen koordinatlar kullanıldı. Sisteme ait geometri optimizasyonları hem yarı-deneysel AM1 ve PM3 hem de HF ve YFK/B3LYP yöntemleri 6-31G(d) baz seti kullanılarak elde edildi. Deneysel ve kuramsal çalışmalardan elde edilen bazı bağ uzunlukları, bağ açıları ve burulma açıları karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.18.'de verilmiştir. Hesaplanan geometrik parametrelerin deneysel verilerle uyum karşılaştırması için KOK yöntemi kullanıldı.

Çizelge 4.18. C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>NO (III) molekülüne ait bazı geometrik parametreler

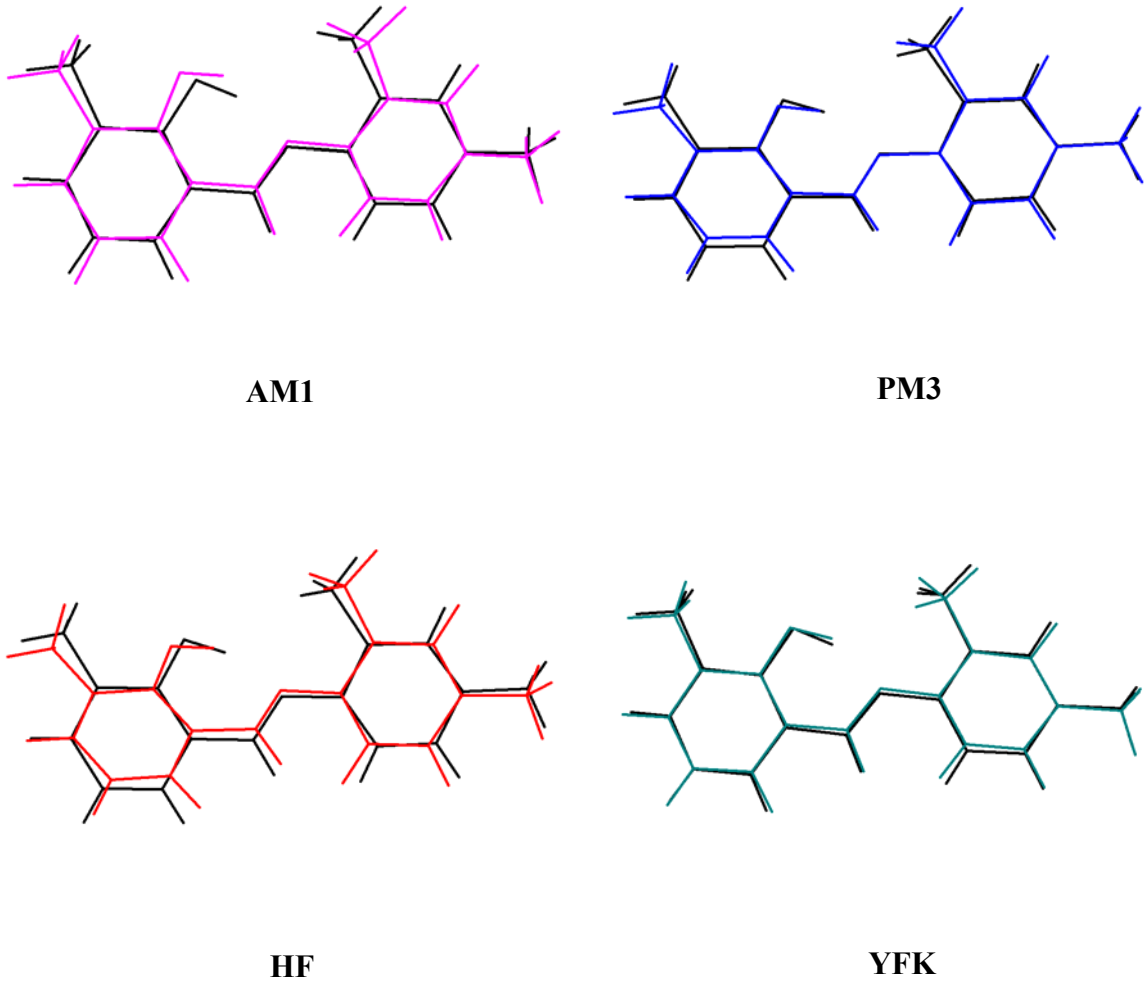
Parametre	Deneysel	AM1	PM3	HF	YFK
<b>Bağ uzunlukları (Å)</b>					
C1-C6	1.3975(19)	1.409	1.402	1.398	1.409
C1-C2	1.4005(19)	1.407	1.411	1.399	1.421
C1-C8	1.442(2)	1.465	1.461	1.466	1.450
C2-O1	1.3452(17)	1.367	1.354	1.334	1.344
C2-C3	1.401(2)	1.421	1.416	1.400	1.411
C3-C4	1.376(2)	1.389	1.387	1.379	1.392
C3-C7	1.502(2)	1.480	1.485	1.508	1.506
C4-C5	1.381(2)	1.399	1.396	1.393	1.403
C5-C6	1.367(2)	1.384	1.382	1.372	1.384
C8-N1	1.272(17)	1.291	1.300	1.261	1.292
C9-C14	1.3872(18)	1.411	1.400	1.384	1.402
C9-C10	1.3985(18)	1.419	1.406	1.401	1.413
C9-N1	1.4172(17)	1.409	1.431	1.411	1.408
C10-C11	1.385(2)	1.396	1.395	1.382	1.395
C10-C15	1.5073(19)	1.482	1.486	1.509	1.509
C11-C12	1.385(2)	1.397	1.394	1.394	1.402
C12-C13	1.384(2)	1.398	1.395	1.382	1.398
C12-C16	1.503(2)	1.480	1.485	1.510	1.510
C13-C14	1.374(2)	1.389	1.387	1.388	1.392
KOK		0.018	0.014	0.008	0.014
<b>Bağ açıları (°)</b>					
C6-C1-C2	118.54(13)	118.43	118.97	118.96	119.00
C6-C1-C8	120.06(13)	116.52	117.94	118.49	119.63
C2-C1-C8	121.40(12)	125.03	123.07	122.53	121.36
O1-C2-C1	120.98(13)	125.23	123.38	122.46	121.74
O1-C2-C3	118.21(13)	114.21	116.37	116.93	117.71
C1-C2-C3	120.80(13)	120.55	120.23	120.59	120.53
C4-C3-C2	118.06(14)	119.12	118.96	118.35	118.23
C4-C3-C7	121.98(15)	121.54	120.32	122.26	122.47

Çizelge 4.18. (devamı) C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>NO (III) molekülüne ait bazı geometrik parametreler

Parametre	Deneysel	AM1	PM3	HF	YFK
<b>Bağ açıları (°)</b>					
C2-C3-C7	119.96(14)	119.33	120.70	119.38	119.28
C3-C4-C5	122.17(15)	120.72	120.95	122.09	122.17
C6-C5-C4	119.45(14)	120.01	120.18	118.89	119.24
C5-C6-C1	120.98(15)	121.13	120.68	121.10	120.80
N1-C8-C1	122.44(13)	123.71	119.43	123.89	122.75
C14-C9-C10	119.08(13)	118.60	120.15	119.61	119.46
C14-C9-N1	124.33(12)	122.82	121.42	121.90	122.29
C10-C9-N1	116.59(12)	118.49	118.34	118.43	118.19
C8-N1-C9	123.26(12)	122.09	123.03	120.27	121.22
KOK		1.81	1.57	1.12	0.77
<b>Burulma açıları (°)</b>					
N1-C9-C10-C15	0.4(2)	3.22	3.04	1.39	1.62
C14-C9-N1-C8	5.4(2)	33.54	40.31	46.45	37.66
C8-C1-C2-O1	-0.3(2)	-0.17	-0.05	-0.13	-0.09
N1-C9-C10-C11	-179.26(13)	-177.19	-177.36	-179.34	-179.48
C7-C3-C4-C5	-178.92(17)	-179.96	-179.98	-179.99	-179.88
C1-C8-N1-C9	-179.25(13)	-179.10	-179.68	-177.99	-176.79

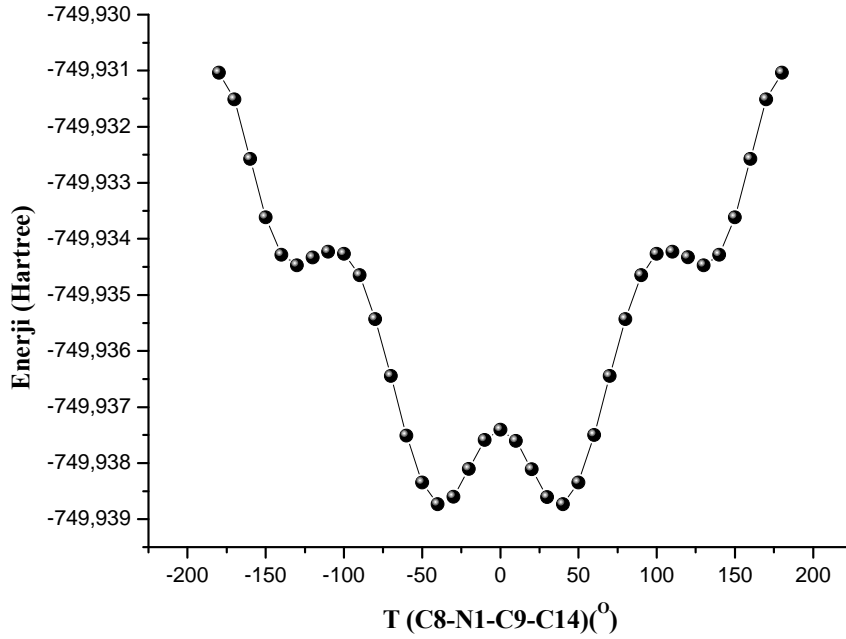
Bağ uzunlukları için hesaplanan KOK değerleri sırasıyla, AM1 için 0.018 Å, PM3 için 0.014 Å, HF için 0.008 Å ve YFK için 0.014 Å olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre, HF ve YFK yöntemleri bağ uzunluklarını hesaplamada AM1 ve PM3 yöntemlerinden daha iyi sonuçlar vermiştir. Bağ açıları için ise en küçük KOK değerleri, Çizelge 4.18.'den görülebileceği gibi, HF ve YFK yöntemi hesaplamalarıyla elde edilmiştir. Burulma açıları incelendiğinde ise deneysel ve kuramsal değerler arasındaki en büyük fark, T(C9-C8-N2-C7) burulma açısında gözlenmiş olup, en yakın değerler AM1 ve YFK hesaplamalarından elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre, YFK yönteminin diğer yöntemlere göre bağ parametrelerini hesaplamada oldukça güvenilir sonuçlar verdiği söylenebilir.

Deneysel ve kuramsal olarak elde edilen geometrik yapıları bir bütün olarak karşılaştırmak için yapıların üst üste örtüşmeleri incelendi. Şekil 4.25.'de X-ışınları geometrisi ve hesaplanan geometrilerin üst üste örtüşmeleri verildi. Deneysel ve kuramsal olarak elde edilen geometrik yapıların örtüşmelerinden ortaya çıkan KOK değerleri sırasıyla, AM1 için 0.468 Å, PM3 için 0.723 Å, HF için 0.769 Å ve YFK için 0.515 Å olarak elde edildi. Bu sonuçlara göre, AM1 yöntemi daha az hata payına sahiptir ve moleküler geometrinin üç boyutlu yapısını YFK yönteminden biraz daha iyi karakterize etmektedir.



**Şekil 4.25.**  $C_{16}H_{17}NO$  (III) molekülünün X-ışınları kırımından elde edilen geometrisi (siyah) ile AM1, PM3, HF ve YFK yöntemleri kullanılarak belirlenen optimize geometrilerin üst üste örtüşmesi

$C_{16}H_{17}NO$  (III) molekülünün minimum enerjili şekillenim araştırması için YFK yöntemi kullanılarak PEY analizi yapıldı. PEY analizi için, aromatik halkaları birbirine bağlayan T(C8-N1-C9-C14) burulma açısı  $-180^{\circ}/+180^{\circ}$  aralığında  $10^{\circ}$  adımlarla değiştirilerek her bir adımda tek nokta enerjisi hesaplandı ve Şekil 4.26'da verildi.

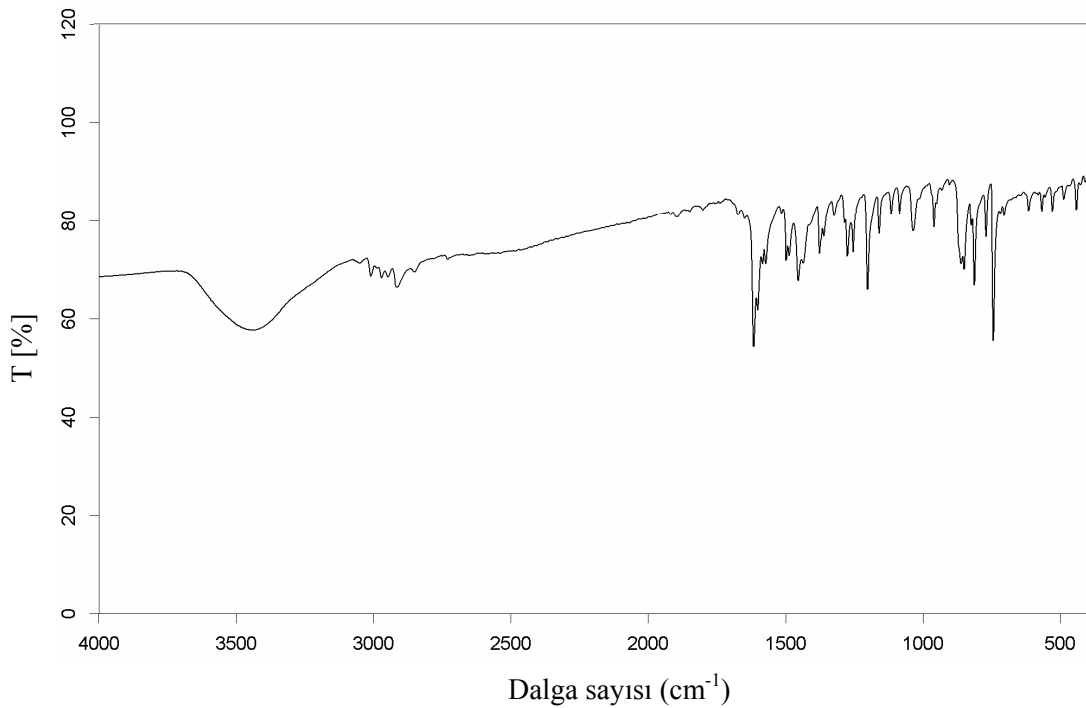


**Şekil 4.26.**  $C_{16}H_{17}NO$  (III) molekülünün T(C8-N1-C9-C14) burulma açısına bağlı enerji değişim grafiği

Şekil 4.26.'da hesaplanan potansiyel enerji yüzeyi incelendiğinde,  $-130^{\circ}$ ,  $-40^{\circ}$ ,  $+40^{\circ}$ ,  $+130^{\circ}$  açı değerlerinde dört minimum gözlemlenmiştir. Global enerji minimumu  $+40^{\circ}$ 'de elde edilmiş olup bu açı değerinde molekülün enerjisi  $-749.93873$  Hartree'dir. Molekülün en kararsız şekillenimi  $+180^{\circ}$ 'de gözlemlenmiş olup, enerjisi  $-749.93103$  Hartree olarak belirlenmiştir. T(C8-N1-C9-C14) burulma açısının X-ışınları kırınımından elde edilen değeri  $5.4(2)^{\circ}$ 'dir. Buna rağmen optimize geometrilerde bu açı değerleri YFK için  $37.66^{\circ}$ , HF için  $46.45^{\circ}$ , AM1 için  $33.54^{\circ}$  ve PM3 için  $40.31^{\circ}$  olarak elde edilmiştir. Seçilen burulma açısı için elde edilen optimize geometriler potansiyel enerji yüzeyi üzerinde global enerji minimumuna karşılık gelmektedir. X-ışınları ve kuramsal yöntemlerle elde edilen açı değerleri karşılaştırıldığında ise optimize açı değerlerinin deneysel değerden bir miktar farklı olduğu görülmektedir. Bunun nedeni kuramsal sonuçların gaz fazında, deneysel sonuçların ise katı fazda yapılan

hesaplamalara dayanmasıdır. Gaz fazında moleküller arası etkileşimler ve kuvvetler göz ardı edildiğinden katı fazdaki geometriden farklı bir geometri elde edilmesine olanak sağlar (Tanak ve ark., 2010e; Jian ve ark., 2005). Bu nedenle deney yoluyla elde edilen moleküler şekillenim ile kuramsal şekillenim arasında bir ilişki kurulmak istenirse, deneysel geometrinin en düşük enerjili şekillenime sahip olmadığı fakat en düşük enerjili şekillenime yakın olduğu söylenebilir.

### 4.3.3. C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>NO (III) Molekülünün IR Çalışmaları



**Şekil 4.27.** C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>NO (III) molekülüne ait IR spektrumu

C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>NO (III) molekülüne ait IR spektrumu Şekil 4.27.'de verilmiştir. Şekil 4.27. ile verilen IR spektrumu incelendiğinde O-H gerilme titreşimine ait band 3440 cm<sup>-1</sup> olarak belirlenmiştir. Molekülde metil gruplarına ait C-H<sub>3</sub> simetrik ve asimetric gerilme titreşimleri sırasıyla 3010 ve 2970 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmiştir. İmin grubuna ait C=N gerilme titreşimi 1617 ve 1572 cm<sup>-1</sup>'de elde edilirken aromatik C=C gerilme titreşimlerine ait bandlar 1602 ve 1572 cm<sup>-1</sup> olarak belirlenmiştir. Fenil halkasına bağlı C-O gerilme titreşimi 1276 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmiştir. C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>NO (III) molekülünün IR spektrumunda gözlenen O-H, C=N ve C-O titreşimlerinin varlığı molekülün enol-imin

tautomerik formunda bulunduğunu desteklemektedir. Elde edilen bu titreşim değerleri benzer enol-imin yapılarının titreşim değerleri ile uyum içindedir (Nazır ve ark., 2000; Subashini ve ark., 2009).

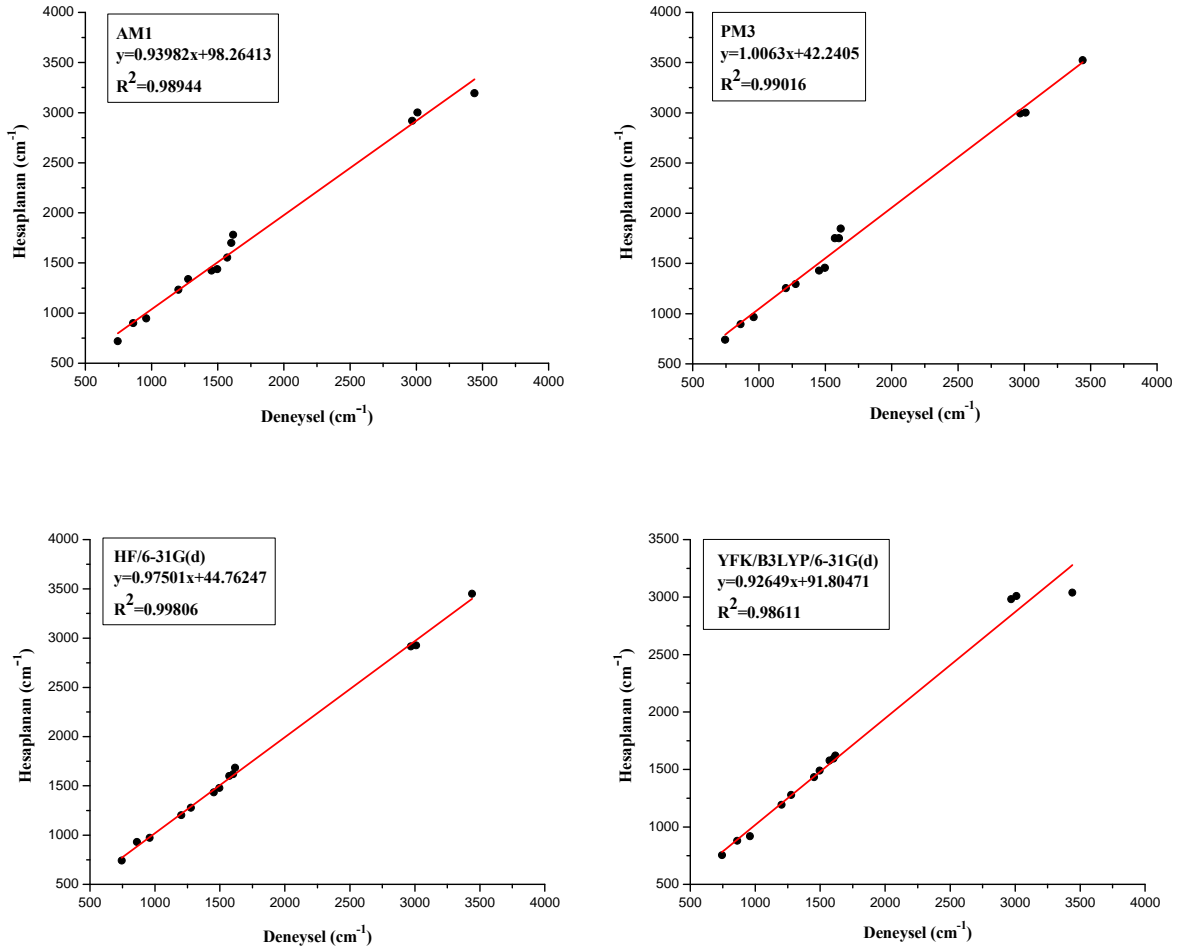
Deneysel ve kuramsal AM1, PM3, HF ve YFK yöntemleriyle elde edilen bazı titreşim bandları ve önerilen işaretlemeler Çizelge 4.19.'da karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Kuramsal değerlerin deneysel değerlerle ne kadar uyum içerisinde olduğunu anlamak ve kullanılan yöntemleri kendi aralarında karşılaştırmak için korelasyon grafikleri kullanıldı. Şekil 4.28.'de verilen korelasyon grafikleri incelendiğinde korelasyon değerleri sırasıyla AM1 için 0.98944, PM3 için 0.99016, HF için 0.99806 ve YFK için 0.98611 olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre, HF yöntemi  $C_{16}H_{17}NO$  (III) molekülünün IR spektrumunu diğer yöntemlerden daha iyi belirlemiştir. Fakat YFK yöntemi için, O-H gerilme titreşimi dikkate alınmadığında, korelasyon uyum değeri 0.9995 olmaktadır. Bu nedenle O-H gerilme titreşimi hariç sistemin titreşim değerlerini elde etmede YFK yöntemi diğer yöntemlere göre daha iyi sonuçlar vermektedir.

**Çizelge 4.19.**  $C_{16}H_{17}NO$  (III) molekülünün deneysel ve kuramsal titreşim bandları ( $cm^{-1}$ )

Titreşimler	Deneysel	AM1	PM3	HF	YFK
$\nu(O-H)$	3440	3194	3523	3450	3038
$\nu(C-H_3)$ s	3010	3001	3002	2927	3009
$\nu(C-H_3)$ as	2970	2918	2993	2916	2981
$\nu(C=N)$	1617	1781	1846	1684	1620
$\nu_{arom}(C=C)$	1602	1700	1751	1619	1595
$\nu_{arom}(C=C) + \gamma(O-H) + \nu(C=N)$	1572	1554	1751	1601	1578
$\gamma(O-H) + \gamma_{arom}(C-H) + \alpha(C-H_3)$	1497	1438	1456	1478	1490
$\gamma(O-H) + \gamma_{arom}(C-H) + \nu(C-O)$	1454	1424	1428	1434	1432
$\nu(C-O) + \gamma_{arom}(C-H) + \omega(C-H_3)$	1276	1339	1294	1277	1278
$\gamma_{arom}(CH) + \nu(C-N)$	1202	1233	1254	1203	1192
$\delta_{arom}(C-H) + \omega(C-H_3)$	960	947	964	973	920
$\delta_{arom}(C-H) + \omega(C-H_3)$	862	899	894	930	880
$\omega_{arom}(C-H)$	744	719	739	741	754

*Açıklama:* Çizelge 4.19.'da verilen titreşimlere ait kısaltmalar ( $\nu$ , gerilme;  $\alpha$ , makaslama;  $\gamma$ , sallanma;  $\omega$ , dalgalanma;  $\delta$ , kıvrılma; s, simetrik; as, asimetrik)





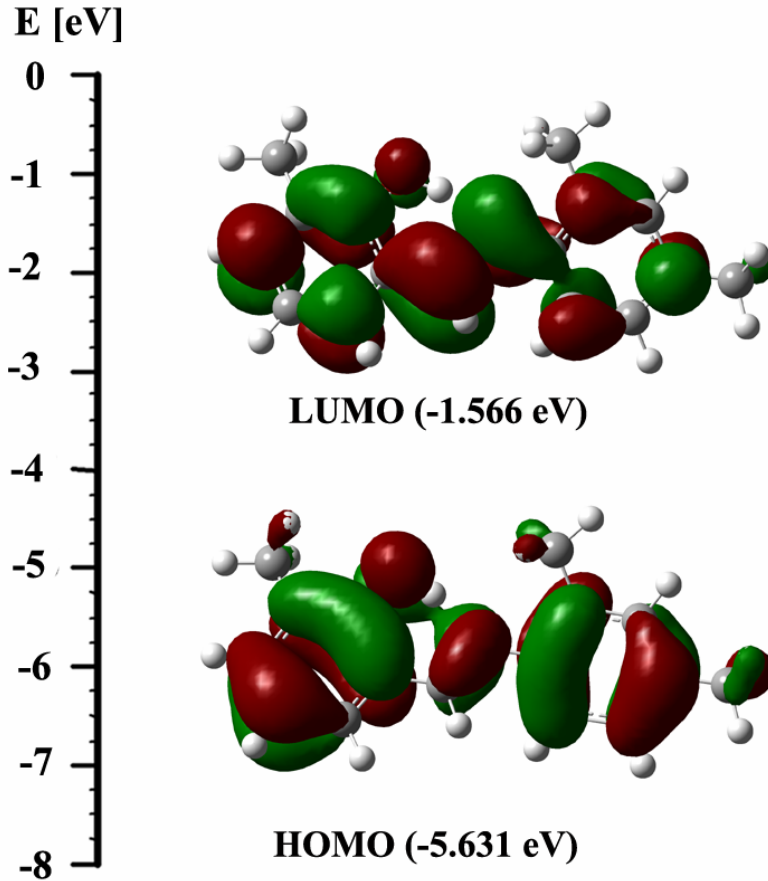
**Şekil 4.28.** C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>NO (III) molekülünün IR titreşim bandları için deneysel ve kuramsal değerler arasındaki korelasyon grafikleri

#### 4.3.4. C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>NO (III) Molekülünün UV-VIS Spektrumu ve Sınır Orbitalleri

C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>NO (III) molekülünün UV-VIS spektrumunda çözücü olarak etanol kullanıldı. C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>NO (III) molekülü için imin grubuna ait elektronik geçişler 329 ve 442 nm dalga boylarında elde edilmiştir. Bu geçişler sırasıyla enol-imin ve keto-amin tautomerik formlarına karşılık gelmektedir. UV-VIS spektrumunda enol-imin formu keto-amin formuna göre daha baskın olarak belirlenmiş olup, maksimum dalga boyu 329 nm ve log $\epsilon=3.911$  olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlar C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>NO (III) molekülünün enol-imin formunda kristallendiğini desteklemektedir. Elde edilen spektrum değerleri

benzer formdaki moleküle ait değerlerle uyum içindedir (Yıldız ve ark., 1998: Tunç ve ark., 2009).

$C_{16}H_{17}NO$  (III) molekülüne ait kuramsal hesaplamalar için ZB-YFK yöntemi, B3LYP hibrit fonksiyoneli ve 6-31G(d) baz seti kullanıldı. ZB-YFK yöntemi kullanılarak hesaplanan maksimum geçiş dalga boyu 345 nm ve  $\log\epsilon=4.267$  olarak elde edilmiştir. Hesaplanan UV-VIS spektrumuna göre elektronik geçiş HOMO'dan LUMO'ya  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişi olarak gerçekleşmiştir. Hem HOMO hem de LUMO,  $p$  tipi atomik orbitallerden şekillenmiştir.  $C_{16}H_{17}NO$  (III) molekülünün HOMO-LUMO şekillenimi ve enerji değerleri Şekil 4.29'da verilmiştir.



Şekil 4.29.  $C_{16}H_{17}NO$  (III) molekülünün HOMO ve LUMO şekillenimi

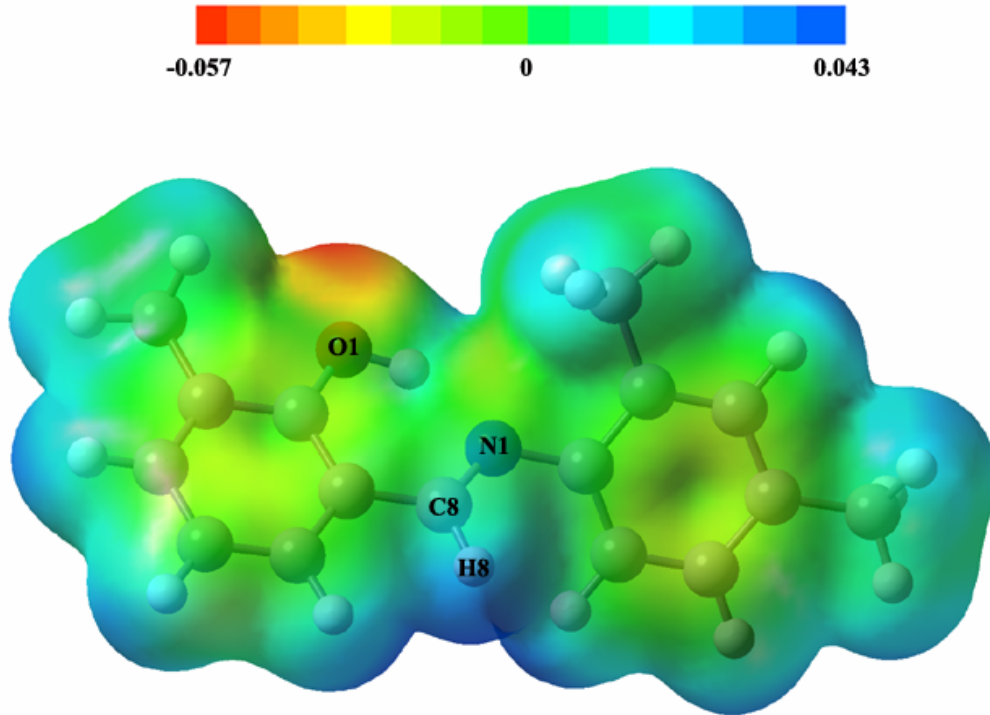
#### 4.3.5. C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>NO (III) Molekülünün Yük Dağılım Çalışmaları

C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>NO (III) molekülüne ait Mulliken yük dağılımları AM1, PM3, HF ve YFK yöntemleri kullanılarak hesaplandı ve Çizelge 4.20.'de verildi. Çizelge 4.20.'de verilen yük dağılımları incelendiğinde negatif yüklerin elektronegatif O1 ve N1 atomları üzerinde toplandığı görülmektedir. En fazla negatif yük N1 atomu üzerinde bulunmaktadır. Negatif yüklerin N1 ve O1 atomlarında yerleşmesinin nedeni, molekül içi O-H...N hidrojen bağında görev almaları olarak düşünülebilir. Hem N1 atomu hem de O1 atomu C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>NO (III) molekülü kullanılarak metal kompleksi oluşturulmak istenildiğinde reaktif taraflar olarak düşünülebilir.

**Çizelge 4.20.** C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>NO (III) molekülünün Mulliken yük dağılımı (*e*)

Atom	AM1	PM3	HF	YFK
C1	-0.162053	-0.205962	-0.111369	0.096885
C2	0.144926	0.188804	0.401650	0.246650
C3	-0.110422	-0.137794	-0.030237	0.138237
C4	0.054789	0.058710	0.000341	-0.060799
C5	-0.038248	-0.053600	-0.024829	-0.009064
C6	0.053623	0.061518	0.003711	-0.074665
C7	0.094097	0.091088	0.054225	-0.027280
C8	0.121370	0.109260	0.381427	0.235237
C9	-0.014376	-0.057544	0.229629	0.228465
C10	-0.036517	-0.044443	0.036789	0.164071
C11	0.003371	0.007735	-0.064931	-0.142179
C12	-0.064351	-0.069248	0.049698	0.196878
C13	0.004819	0.007195	-0.042847	-0.079698
C14	-0.014075	-0.005519	-0.008875	-0.022875
C15	0.086687	0.086418	0.041829	-0.037182
C16	0.074437	0.075173	0.021254	-0.051527
N1	-0.199162	-0.096338	-0.677224	-0.590697
O1	0.001083	-0.015454	-0.260242	-0.210456

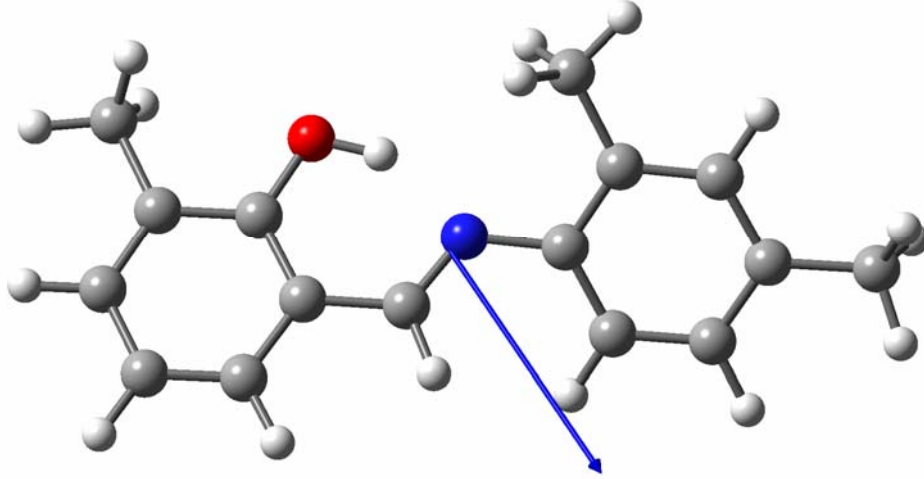
$C_{16}H_{17}NO$  (III) molekülüne ait MEP haritası YFK/B3LYP/631G(d) yönteminden elde edilen optimize geometri kullanılarak hesaplandı ve Şekil 4.30.'da verildi. Şekil 4.30. ile verilen MEP haritası incelendiğinde en negatif (kırmızı) bölge O1 atomu üzerinde belirlendi. Diğer negatif bir bölge ise N1 atomu etrafındaki bölge üzerinde gözlenmiştir. O1 ve N1 atomları üzerindeki MEP değerleri sırasıyla -0.057 ve -0.016 a.b. olarak elde edilmiştir. Bu sonuca göre, O1 atomu elektrofilik reaksiyona girme açısından en uygun bölgedir. Pozitif bölgeler ise hidrojen atomları üzerine yerleşmiştir. MEP haritası üzerinde en pozitif bölge ise C8 atomuna bağlı H8 atomu üzerinde görülmüştür ve MEP değeri 0.043 a.b. olarak elde edilmiştir. Elektrostatik potansiyel haritasından elde edilen bilgiler Mulliken analizinden elde edilen bilgilerle uyum içersindedir.



**Şekil 4.30.**  $C_{16}H_{17}NO$  (III) molekülüne ait MEP haritası

$C_{16}H_{17}NO$  (III) molekülünün AM1, PM3, HF ve YFK yöntemleri kullanılarak hesaplanan toplam dipol moment büyüklüğünün değerleri sırasıyla 1.76, 2.15, 2.16 ve

1.73 Debye olarak elde edilmiştir ve Şekil 4.31.'de dipol moment vektörü verilmiştir. Şekil 4.31. ile verilen dipol moment vektörü incelendiğinde yönünün elektronegatif O ve N atomlarından elektropozitif H8 atomuna doğru olduğu görülebilir.



**Şekil 4.31.** C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>NO (III) molekülünün dipol moment vektörü (mavi)

#### 4.3.6. C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>NO (III) Molekülünün Termodinamik Özellikleri

C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>NO (III) molekülüne ait termodinamik fonksiyonlar; C, S ve H değerleri YFK/B3LYP/6-31G(d) yöntemine ait optimize geometri kullanılarak hesaplandı. Kuramsal olarak sıcaklık değerleri 200°K'den 350°K'e kadar değiştirildi ve termodinamik fonksiyonların sıcaklığa bağlı değişim değerleri elde edilerek Çizelge 4.21.'de verildi.

**Çizelge 4.21.** C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>NO (III) molekülünün farklı sıcaklıklardaki termodinamik özellikleri

T (°K)	H (kcal/mol)	C (cal/mol. °K)	S (cal/mol. °K)
200	5.78	46.80	113.95
225	7.06	51.86	119.99
250	8.47	57.01	125.93
275	10.01	62.19	131.80

**Çizelge 4.21.** (devamı) C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>NO (III) molekülünün farklı sıcaklıklardaki termodinamik özellikleri

<b>T (°K)</b>	<b>H (kcal/mol)</b>	<b>C (cal/mol. °K)</b>	<b>S (cal/mol. °K)</b>
<b>298.15</b>	11.55	66.98	137.17
<b>300</b>	11.68	67.36	137.60
<b>325</b>	13.48	72.48	143.36
<b>350</b>	15.40	77.50	149.06

Çizelge 4.21. incelenecek olursa, sıcaklık değeri arttıkça C, H ve S değerlerinin arttığı görülmektedir. Termodinamik özellikler ile sıcaklık arasındaki korelasyon denklemleri,

$$H = 0.16576 + 0.00744T + 1.03113 \times 10^{-4} T^2; (R^2=1) \quad (4.7)$$

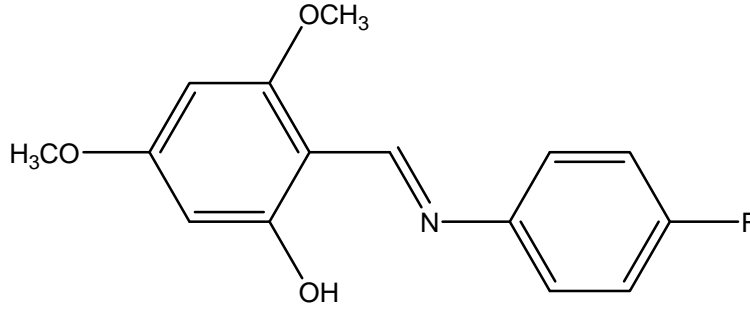
$$C = 5.03913 + 0.21043T - 9.29603 \times 10^{-6} T^2; (R^2=0.99997) \quad (4.8)$$

$$S = 63.59429 + 0.26216T - 5.14006 \times 10^{-5} T^2; (R^2=1) \quad (4.9)$$

şeklinde elde edilmiştir.

#### 4.4. 2-[(4-Florofenilimino)metil]-3,5-dimetoksifenol (IV) Molekülü

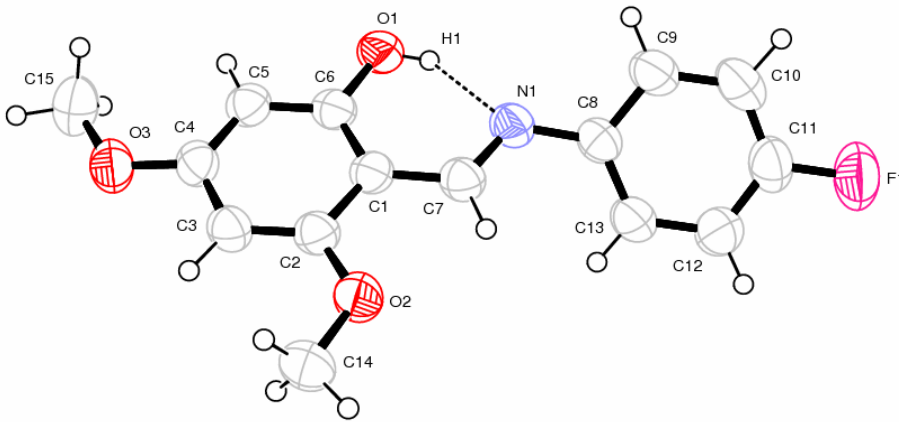
##### 4.4.1. C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>FNO<sub>3</sub> (IV) Kristalinin Elde Edilişi



**Şekil 4.32.** C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>FNO<sub>3</sub> (IV) molekülünün kimyasal diyagramı

0.0431 g (0.237 mmol) 2-Hidroksi-4,6-dimetoksi-benzaldehit 20 ml etanolde çözüldü. Üzerine 20 ml etanolde çözülmüş 0.0263 g (0.237 mmol) 2,4-Dimetil anilin ilave edilerek geri soğutucu altında iki saat kaynatıldı. Reaksiyon sonunda çözelti soğumaya bırakıldı. Çöken kısım alındı. X-ışınları için uygun tek kristaller etil alkol çözeltisinin oda sıcaklığında yavaş bir şekilde uçurulmasıyla elde edildi. (Verim = %51, EN = 380-382 °K). C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>FNO<sub>3</sub> (IV) kristalinin kimyasal diyagramı Şekil 4.32.'de verildi.

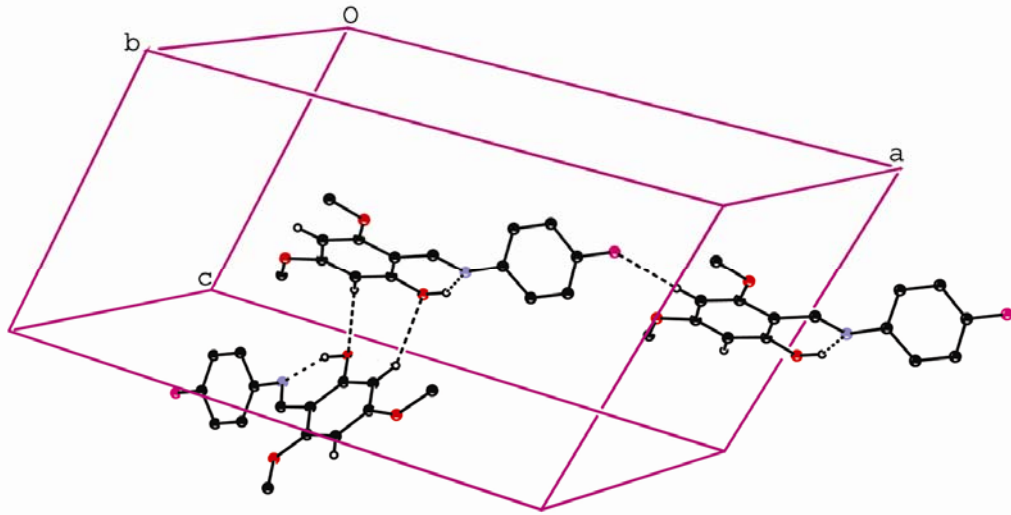
##### 4.4.2. C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>FNO<sub>3</sub> (IV) Molekülünün X-İşını Kırınımı Çalışmaları



**Şekil 4.33.** C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>FNO<sub>3</sub> (IV) molekülünün %50 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş bir ORTEP-3 diyagramı. Kesikli çizgiler molekül içi hidrojen bağımlı temsil etmektedir

$C_{15}H_{14}FNO_3$  (IV) molekülün %50 olasılıklı elipsoitlerle çizilmiş bir diyagramı Şekil 4.33.'de, moleküller arası bağlanma şekillerini gösteren paketlenme çizimi Şekil 4.34.'de, hidrojen bağlarına ait geometrik parametreler Çizelge 4.22.'de, kristal parametreleri, veri toplama ve arıtım bilgileri Çizelge 4.23.'de ve bazı atomlara ait konum ve izotropik titreşim parametreleri Çizelge 4.24.'de verilmiştir.

$C_{15}H_{14}FNO_3$  (IV) bileşiği  $C2/c$  uzay grubunda kristallenmiştir. Molekül düzlemsel özellik taşımayıp, C1/C6 ve C8/C13 aromatik halkaları arasındaki dihedral açı  $42.45(5)^\circ$  olarak belirlenmiştir. Moleküler yapı, enol-imin formunu benimsemiş olup, O-H...N tipi molekül içi hidrojen bağı ile kararlı hale gelmiştir (Şekil 4.33). Tek bağ karakteri gösteren C6-O1 [ $1.3463(18)$  Å] ve çift bağ karakteri gösteren C7=N1 [ $1.288(2)$  Å] bağ uzunlukları molekülün enol-imin formunu benimsediğini desteklemektedir. Bu bağ uzunlukları benzer enol-imin formdaki yapılardan elde edilen bağ uzunlukları ile uyum içersindedir (Özek ve ark., 2008a; Özek ve ark., 2008b). Moleküle ait bazı bağ uzunlukları, bağ açıları ve burulma açıları Çizelge 4.25.'de listelenmiştir.



**Şekil 4.34.**  $C_{15}H_{14}FNO_3$  (IV) kristalinin paket diyagramı

$C_{15}H_{14}FNO_3$  (IV) molekülünün kristal yapısında, O1 ve N1 atomları arasında güçlü bir molekül içi hidrojen bağı vardır ve O1...H1-N1 hidrojen bağıyla S(6) halka motifi oluşturmaktadır. Yapıda molekül içi O-H...N hidrojen bağına ek olarak zayıf moleküller arası C-H...O ve C-H...F hidrojen bağları da belirlenmiştir. Bunlara ek olarak



C-H... $\pi$  etkileşimi C15-H15B...Cg(2) [Cg(2) düzlemi C8/C9/C10/C11/C12/C13 olmak üzere bağına ait simetri kodu: -x, -y, 1-z] ile meydana gelmektedir. Moleküle ait hidrojen bağları ayrıntılı olarak Çizelge 4.22'de verilmiştir.

**Çizelge 4.22.** C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>FNO<sub>3</sub> (IV) molekülüne ait hidrojen bağı geometrisi ayrıntıları (Å, °)

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
C3-H3...F1 <sup>i</sup>	0.972(17)	2.522(18)	3.492(2)	176.5(13)
C5-H5...O1 <sup>ii</sup>	0.951(19)	2.592(19)	3.419(3)	145.5(14)
O1-H1...N1	0.98(3)	1.74(2)	2.609(2)	146(2)
C15-H15B...Cg(2) <sup>iii</sup>	0.99(3)	2.69(2)	3.660(3)	166(2)

Simetri kodları: i) x-1/2, y-1/2, z ii) -x, y, -z+1/2 iii) -x, -y, 1-z

**Çizelge 4.23.** C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>FNO<sub>3</sub> (IV) kristalinin parametreleri, veri toplama ve arıtım bilgileri

<b>Moleküler Formül</b>	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> FNO <sub>3</sub>
<b>Formül Ağırlığı</b>	275.27 akb
<b>Sıcaklık</b>	296 °K
<b>Kristal Sistemi</b>	Monoklinik
<b>Uzay Grubu</b>	C2/c
<b>a, b, c</b>	22.654(11), 10.928(6), 12.014(6) Å
<b><math>\alpha, \beta, \gamma</math></b>	90.00, 114.082(4), 90.00°
<b>V</b>	2715(2) Å <sup>3</sup>
<b>Z</b>	8
<b>Yoğunluk (D<sub>x</sub>)</b>	1.346 g cm <sup>-3</sup>
<b>Soğurma Katsayısı (<math>\mu</math>)</b>	0.103 mm <sup>-1</sup>
<b><math>\theta_{\min}, \theta_{\max}</math></b>	1.86, 28.1°
<b>Ölçülen Yansıma</b>	72588
<b>Bağımsız Yansıma</b>	14012
<b>Gözlenen Yansıma [I &gt; 2<math>\sigma</math>(I)]</b>	2037
<b>Parametre Sayısı</b>	233
<b>R</b>	0.0396
<b>wR</b>	0.1235
<b>S</b>	0.930

**Çizelge 4.24.** C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>FNO<sub>3</sub> (IV) kristalindeki bazı atomların kesirsel koordinatları ve  $U_{iso}^*, U_{eş}$  (Å<sup>2</sup>) değerleri

Atom	x	y	z	$U_{iso}^*, U_{eş}$
C1	0.00170(7)	0.75858(13)	-0.01933(13)	0.0508(4)
C2	-0.04355(8)	0.66314(14)	-0.07120(13)	0.0538(4)
C3	-0.09502(8)	0.64614(15)	-0.04096(14)	0.0572(4)
C4	-0.10331(7)	0.72584(14)	0.04246(14)	0.0540(4)
C5	-0.06068(8)	0.82009(15)	0.09579(14)	0.0547(4)
C6	-0.00845(7)	0.83555(13)	0.06525(12)	0.0511(4)
C7	0.05443(8)	0.77600(14)	-0.05448(14)	0.0545(4)
C8	0.14534(7)	0.87438(14)	-0.05303(14)	0.0542(4)
C9	0.20805(9)	0.90432(17)	0.02733(17)	0.0663(4)
C10	0.25582(9)	0.91948(19)	-0.0142(2)	0.0750(5)
C11	0.24058(9)	0.90625(17)	-0.1357(2)	0.0718(5)
C12	0.17965(10)	0.88044(19)	-0.2178(2)	0.0739(5)
C13	0.13200(9)	0.86529(18)	-0.17622(16)	0.0649(4)
C14	-0.07455(12)	0.4959(2)	-0.2117(2)	0.0786(6)
C15	-0.17018(12)	0.7784(2)	0.1458(2)	0.0788(6)
N1	0.09782(6)	0.85900(12)	-0.00665(12)	0.0567(3)
O1	0.03324(6)	0.92691(10)	0.11973(10)	0.0616(3)
O2	-0.03145(6)	0.59272(11)	-0.15311(12)	0.0725(4)
O3	-0.15642(6)	0.70102(11)	0.06467(12)	0.0689(3)
F1	0.28792(6)	0.92152(13)	-0.17687(14)	0.1084(5)
H1	0.0687(12)	0.924(2)	0.093(2)	0.095(7)*

$$U_{eş} = \left(\frac{1}{3}\right) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i a_j a_i^* a_j^*, a: \text{ anizotropik titreşim matris elemanları}$$

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>FNO<sub>3</sub> (IV) molekülüne ait kuramsal çalışmalar için başlangıç geometrisi olarak X-ışınları verilerinden elde edilen koordinatlar kullanıldı. Sisteme ait geometri optimizasyonları hem yarı-deneysel AM1 ve PM3 hem de HF ve YFK/B3LYP yöntemleri 6-31G(d) baz seti kullanılarak elde edildi. Deneysel ve kuramsal çalışmalardan elde edilen bazı bağ uzunlukları, bağ açıları ve burulma açıları

karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.25.'de verilmiştir. Hesaplanan geometrik parametrelerin deneysel verilerle uyum karşılaştırması için KOK yöntemi kullanıldı.

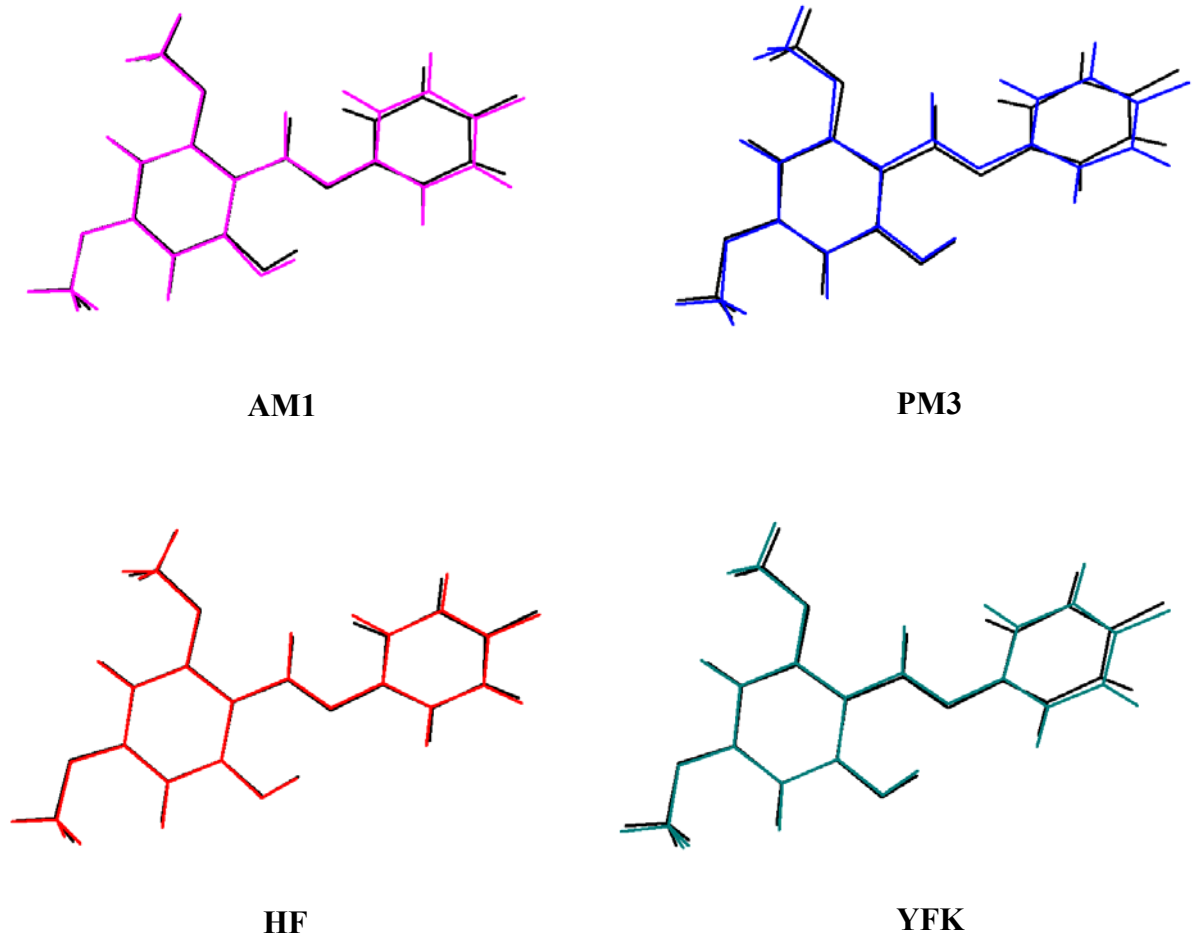
**Çizelge 4.25.** C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>FNO<sub>3</sub> (IV) molekülüne ait bazı geometrik parametreler

Parametre	Deneyisel	AM1	PM3	HF	YFK
<b>Bağ uzunlukları (Å)</b>					
O1-C6	1.3463(18)	1.363	1.350	1.324	1.338
C6-C5	1.385(2)	1.411	1.407	1.395	1.402
C6-C1	1.408(2)	1.410	1.416	1.401	1.423
C1-C2	1.416(2)	1.424	1.420	1.415	1.426
C1-C7	1.433(2)	1.459	1.456	1.457	1.440
O3-C4	1.3619(19)	1.376	1.375	1.336	1.358
O3-C15	1.418(3)	1.425	1.407	1.403	1.422
N1-C7	1.288(2)	1.295	1.303	1.267	1.298
N1-C8	1.410(2)	1.408	1.431	1.408	1.406
C5-C4	1.378(2)	1.391	1.390	1.377	1.391
C4-C3	1.397(2)	1.409	1.407	1.402	1.410
O2-C2	1.362(2)	1.379	1.377	1.342	1.362
O2-C14	1.417(2)	1.425	1.407	1.403	1.420
C2-C3	1.368(2)	1.391	1.391	1.373	1.384
C8-C13	1.388(2)	1.412	1.399	1.390	1.406
C8-C9	1.392(2)	1.414	1.401	1.392	1.405
C13-C12	1.372(3)	1.388	1.388	1.386	1.393
F1-C11	1.362(2)	1.354	1.343	1.332	1.351
C9-C10	1.374(3)	1.387	1.387	1.381	1.391
C11-C12	1.359(3)	1.405	1.400	1.375	1.389
C11-C10	1.364(3)	1.406	1.401	1.379	1.390
KOK		0.020	0.018	0.015	0.014
<b>Bağ açıları (°)</b>					
O1-C6-C5	117.86(14)	113.45	114.61	116.38	117.57
O1-C6-C1	120.34(14)	124.95	123.83	122.11	121.24
C5-C6-C1	121.81(14)	121.59	121.54	121.49	121.18
C6-C1-C2	117.09(14)	117.14	117.43	117.54	117.69

Çizelge 4.25. (devamı) C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>FNO<sub>3</sub> (IV) molekülüne ait bazı geometrik parametreler

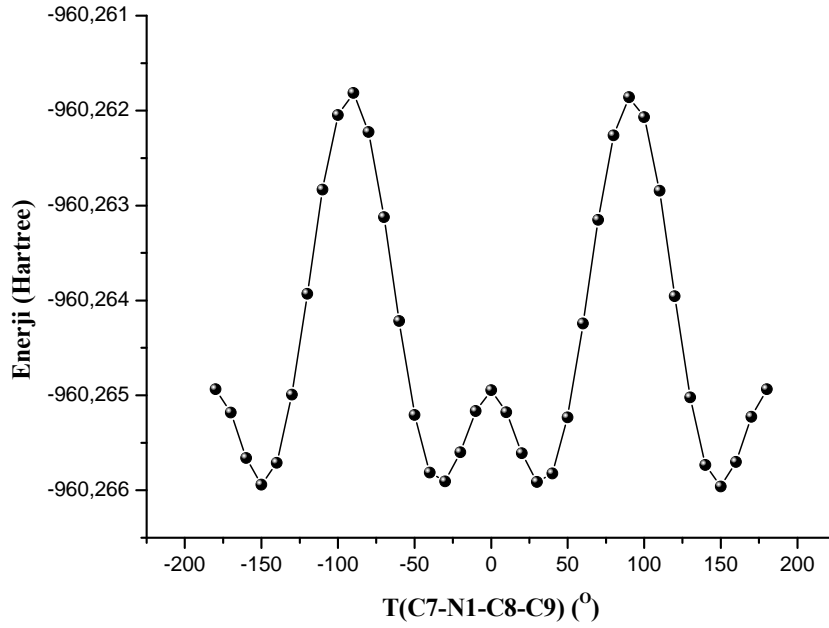
Parametre	DeneySEL	AM1	PM3	HF	YFK
<b>Bağ açıları (°)</b>					
C6-C1-C7	122.31(13)	124.88	122.22	122.39	121.49
C2-C1-C7	120.59(14)	117.97	120.34	120.05	120.81
C4-O3-C15	118.38(15)	116.32	117.72	120.06	118.46
C4-C5-C6	118.71(15)	119.07	118.91	118.97	119.09
N1-C7-C1	122.57(15)	123.50	119.24	123.10	122.08
O3-C4-C5	124.43(15)	124.22	125.15	124.00	124.12
O3-C4-C3	113.85(14)	114.43	113.46	114.64	114.42
C5-C4-C3	121.72(15)	121.33	121.37	121.35	121.44
C2-O2-C14	118.68(15)	116.67	118.08	120.24	118.62
O2-C2-C3	124.02(14)	122.65	123.47	123.08	123.47
O2-C2-C1	114.28(14)	115.12	114.85	115.34	115.15
C3-C2-C1	121.69(15)	122.22	121.67	121.56	121.37
C13-C8-C9	118.23(16)	118.42	120.41	118.77	118.65
C13-C8-N1	122.94(14)	123.58	122.81	123.10	123.49
C9-C8-N1	118.79(15)	117.91	116.71	118.07	117.81
C12-C11-F1	118.61(19)	120.02	119.37	119.17	119.10
F1-C11-C10	118.86(17)	119.99	119.37	119.06	119.13
KOK		1.81	1.58	0.84	0.72
<b>Burulma açıları (°)</b>					
O1-C6-C1-C2	178.88(13)	179.98	179.95	-179.88	-179.61
O1-C6-C1-C7	-2.4(2)	-0.07	-0.22	0.08	0.36
C8-N1-C7-C1	-175.81(14)	179.03	179.93	178.36	176.96
C15-O3-C4-C5	1.6(2)	0.04	-0.02	-0.10	-0.14
C6-C5-C4-O3	-179.96(14)	-179.97	179.98	-179.98	179.95
C14-O2-C2-C1	-179.00(17)	-179.24	-179.16	-179.54	-179.74
C6-C1-C2-O2	179.39(13)	-179.82	-179.72	-179.96	179.83
C7-N1-C8-C13	38.4(2)	32.25	37.04	42.60	33.55
C7-N1-C8-C9	143.94(16)	150.84	145.91	139.73	148.67
N1-C8-C13-C12	-179.77(17)	-176.95	-177.32	-179.30	-179.39

Bağ uzunluğu ve bağ açıları için hesaplanan KOK değerleri sırasıyla, AM1 için 0.020 Å ve 1.81°, PM3 için 0.018 Å ve 1.58°, HF için 0.015 Å ve 0.84° ve YFK için 0.014 Å ve 0.72° şeklindedir. Bu sonuçlara göre, YFK yöntemi diğer yöntemlere göre bağ parametrelerini hesaplamada daha iyi sonuçlar vermiştir. Geometri optimizasyonları sonucunda elde edilen geometrilerle deneysel geometri karşılaştırmaları için moleküllerin üst üste örtüşmeleri incelendi ve Şekil 4.35.'de verildi. Şekil 4.35. incelenecek olursa en iyi örtüşmenin HF yöntemiyle elde edilen geometride olduğu görülebilir. Hesaplanan KOK değerleri sırasıyla, AM1 için 0.210 Å, PM3 için 0.258 Å, HF için 0.111Å ve YFK için 0.183 Å, olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre, HF yöntemi daha az hata payına sahiptir ve moleküler geometrinin üç boyutlu yapısını YFK yönteminden biraz daha iyi karakterize etmektedir.



**Şekil 4.35.** C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>FNO<sub>3</sub> (IV) molekülünün X-ışınları kırınımından elde edilen geometrisi (siyah) ile AM1, PM3, HF ve YFK yöntemleri kullanılarak belirlenen optimize geometrilerin üst üste örtüşmesi

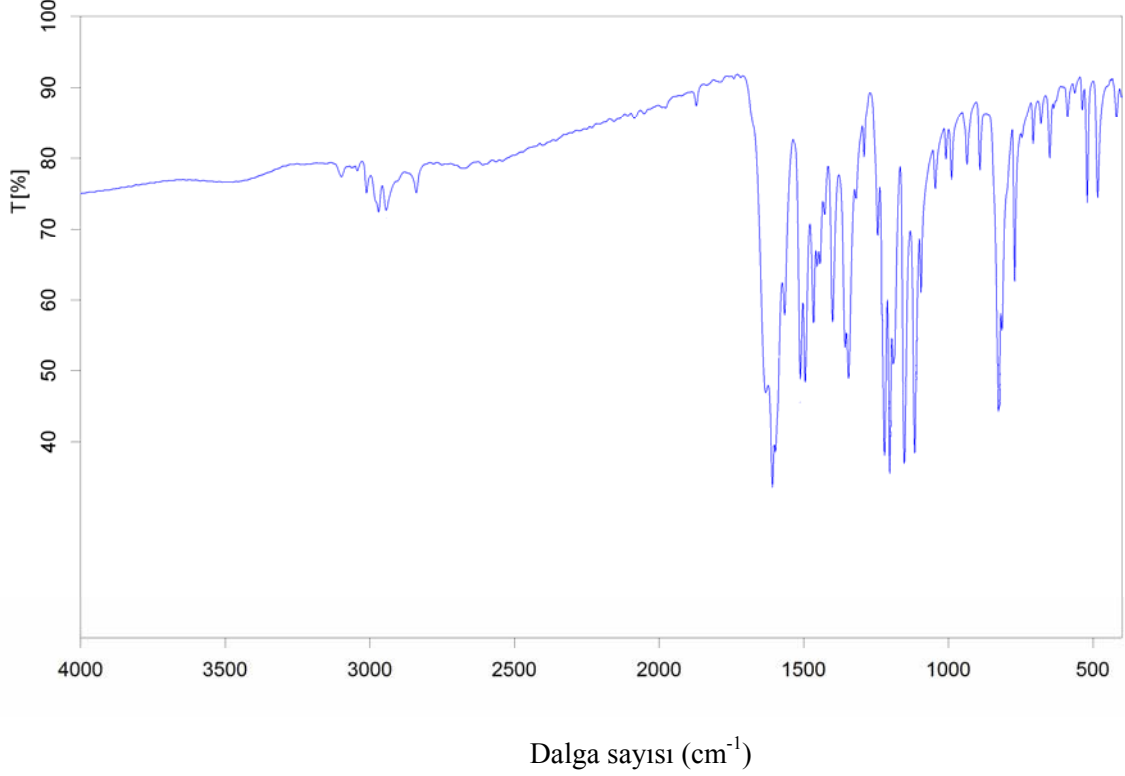
Moleküler yapının minimum enerjili şekillenim araştırması için YFK yöntemi kullanılarak PEY analizi yapıldı. PEY analizi için, aromatik halkaları birbirine bağlayan T(C7-N1-C8-C9) burulma açısı  $-180^{\circ}/+180^{\circ}$  aralığında  $10^{\circ}$  adımlarla değiştirilerek her bir adımda tek nokta enerjisi hesaplandı ve Şekil 4.36'da verildi.



**Şekil 4.36.**  $C_{15}H_{14}FNO_3$  (IV) molekülünün T(C7-N1-C8-C9) burulma açısına bağlı enerji değişim grafiği

Şekil 4.36.'da hesaplanan potansiyel enerji yüzeyi incelendiğinde,  $-90^{\circ}$  ve  $+90^{\circ}$ 'de simetrik iki potansiyel engeli gözlenmektedir. Bu açı değerlerinde halkalar birbirine dik olup molekülün en yüksek enerjili şekillenimine karşılık gelmektedir. Potansiyel enerji yüzeyi üzerinde  $\pm 150^{\circ}$  ve  $\pm 30^{\circ}$  civarında dört minimum gözlenmektedir. Bunlardan en düşük enerjili olanı (global enerji minimumu),  $+150^{\circ}$  civarında olup sistemin en kararlı şekillenimine karşılık gelir. Bu açı değerinde sistemin toplam enerjisi  $-960.26595$  Hartree olarak elde edilmiştir. Çizelge 4.25. incelenecek olursa, T(C7-N1-C8-C9) burulma açısının hem X-ışını hem de hesaplanan değerlerinin global enerji minimumuna karşılık geldiği kolayca görülebilir. Bu durum geometri optimizasyonu ile elde edilen geometrinin en düşük enerjili şekillenime sahip olduğunu göstermektedir.

#### 4.4.3. C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>FNO<sub>3</sub> (IV) Molekülünün IR Çalışmaları



**Şekil 4.37.** C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>FNO<sub>3</sub> (IV) molekülünün IR spektrumu

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>FNO<sub>3</sub> (IV) molekülüne ait IR spektrumu Şekil 4.37.'de verilmiştir. C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>FNO<sub>3</sub> (IV) molekülünün IR spektrumu incelendiğinde O-H gerilme titreşimi 3470 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmiştir. Molekülde aromatik halkalara ait simetrik C-H gerilme titreşimi 3108 cm<sup>-1</sup>'de gözlenirken C-H<sub>3</sub> simetrik gerilme titreşimi 2985 cm<sup>-1</sup> ve C-H<sub>3</sub> asimetrik gerilme titreşimi 2954 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmiştir. İmin grubuna ait C=N gerilme titreşimine ait band 1572 cm<sup>-1</sup>'de aromatik C=C gerilme titreşimiyle çakışırken, C=N gerilmesine ait net titreşim 1617cm<sup>-1</sup> olarak elde edilmiştir. Fenol grubuna ait C-O gerilme titreşimi 1116 cm<sup>-1</sup> ve C-O-C gerilme titreşimi 1344 cm<sup>-1</sup> olarak elde edilmiştir. Moleküle ait C-F titreşimi 1221 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmiştir. C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>FNO<sub>3</sub> (IV) molekülünde O-H, C=N ve C-O titreşimleri enol-imin tautomerik formunun varlığını desteklemektedir. Elde edilen bu titreşim değerleri benzer enol-imin yapıdaki titreşim değerleri ile uyum içindedir (Ünver ve ark., 2001b).

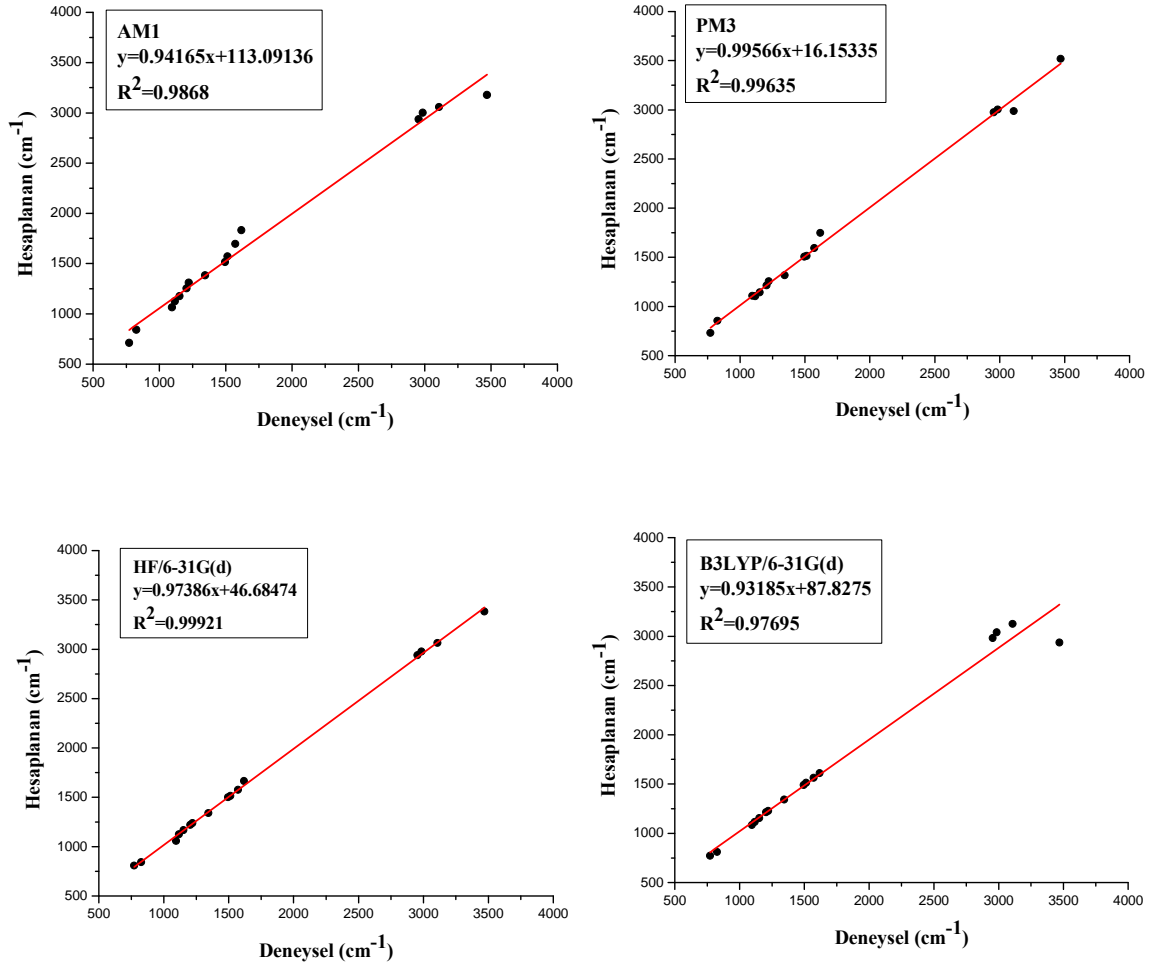
Deneysel ve kuramsal olarak elde edilen bazı titreşim değerleri Çizelge 4.26.'da karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Kuramsal değerlerin deneysel değerlerle ne kadar uyum içerisinde olduğunu anlamak ve kullanılan yöntemleri kendi aralarında karşılaştırmak için korelasyon grafikleri kullanıldı. Şekil 4.38.'de verilen korelasyon grafikleri incelendiğinde korelasyon değerleri sırasıyla, AM1 için 0.9868, PM3 için 0.99635, HF için 0.99921 ve YFK için 0.97695 olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre, HF yöntemi IR spektrumunu belirlemede diğer yöntemlerden daha iyi sonuçlar vermiştir. Fakat YFK yönteminin O-H gerilme titreşimi dikkate alınmadığında korelasyon uyum değeri 0.9998 olmaktadır. Bu yüzden O-H gerilme titreşimi hariç sistemin titreşim değerlerini elde etmede YFK yöntemi de oldukça iyi sonuçlar vermektedir.

**Çizelge 4.26.** C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>FNO<sub>3</sub> (IV) molekülüne ait deneysel ve kuramsal titreşimler (cm<sup>-1</sup>)

Titreşimler	Deneysel	AM1	PM3	HF	YFK
$\nu$ (O-H)	3470	3177	3519	3383	2935
$\nu_{\text{arom}}(\text{C-H})$ s	3108	3058	2986	3063	3125
$\nu(\text{C-H}_3)$ s	2985	3000	3003	2977	3040
$\nu(\text{C-H}_3)$ as	2954	2935	2975	2940	2980
$\nu(\text{C=N})$	1617	1832	1748	1666	1610
$\nu(\text{C=C})+\nu(\text{C=N})$	1572	1696	1593	1576	1564
$\gamma(\text{O-H})+\omega(\text{C-H}_3)+\gamma_{\text{arom}}(\text{C-H})$	1512	1572	1514	1515	1512
$\gamma(\text{O-H})+\gamma_{\text{arom}}(\text{C-H})+\nu(\text{C=C})$	1495	1514	1507	1500	1491
$\nu(\text{C-O})+\gamma(\text{O-H})+\nu(\text{C=N})$	1344	1383	1318	1340	1342
$\nu(\text{C-F})+\gamma(\text{C-H})+\nu(\text{C-C})$	1221	1309	1258	1238	1227
$\omega(\text{C-H}_3)+\gamma_{\text{arom}}(\text{C-H})+\nu(\text{C-O})$	1203	1253	1214	1220	1214
$\omega(\text{C-H}_3)+\nu(\text{C-O})$	1152	1176	1143	1168	1153
$\gamma_{\text{arom}}(\text{C-H})+\gamma(\text{C-H})+\omega(\text{C-H}_3)$	1116	1125	1105	1125	1114
$\gamma_{\text{arom}}(\text{C-H})$	1094	1065	1109	1058	1084
$\omega_{\text{arom}}(\text{C-H})+\delta(\text{O-H})$	826	841	855	844	811
$\delta_{\text{arom}}(\text{C-H})$	771	710	730	807	771

*Açıklama:* Çizelge 4.26.'da verilen titreşimlere ait kısaltmalar ( $\nu$ , gerilme;  $\alpha$ , makaslama;  $\gamma$ , sallanma;  $\omega$ , dalgalanma;  $\delta$ , kıvrılma; s, simetrik; as, asimetrik)





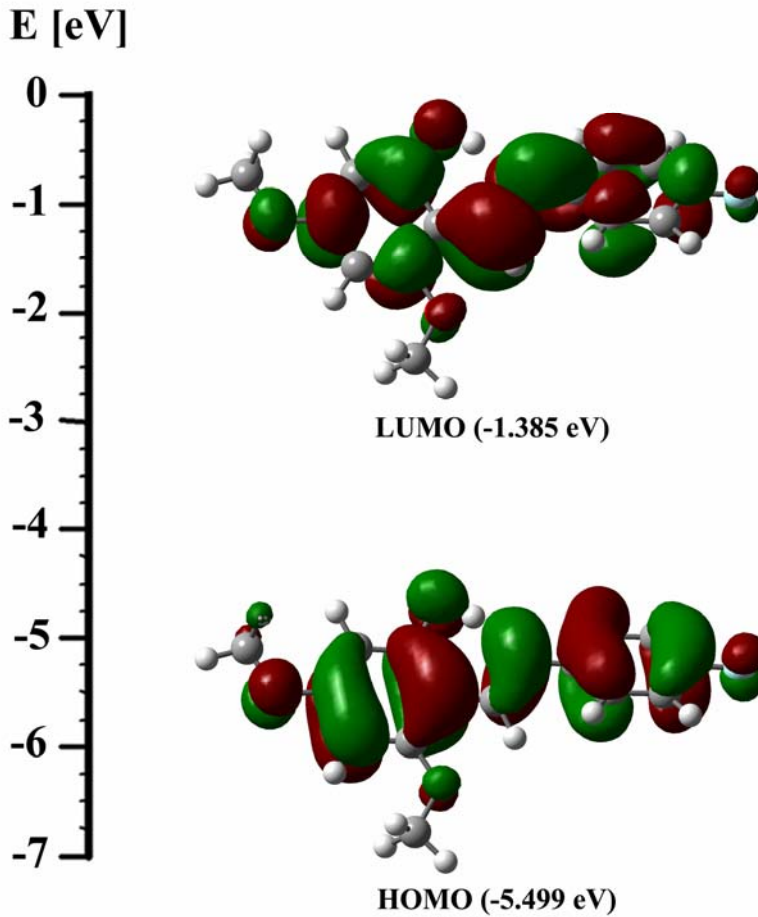
**Şekil 4.38.** C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>FNO<sub>3</sub> (IV) molekülünün IR titreşim bandları için deneysel ve kuramsal değerler arasındaki korelasyon grafikleri

#### 4.4.4. C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>FNO<sub>3</sub> (IV) Molekülünün UV-VIS Spektrumu ve Sınır Orbitalleri

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>FNO<sub>3</sub> (IV) molekülüne ait UV-VIS spektrumu etanol çözücü kullanılarak elde edildi. C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>FNO<sub>3</sub> (IV) molekülünün UV-VIS spektrumunda 332 nm ve 499 nm dalga boylarında iki geçiş gözlenmiştir. Bu geçişler sırasıyla enol-imin ve keto-amin tautomerik formlarına karşılık gelmektedir. UV-VIS spektrumunda enol-imin formu keto-amin formuna göre daha baskın olarak belirlenmiş olup, maksimum dalga boyu 332 nm ve log $\epsilon$ =4.629 olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlar C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>FNO<sub>3</sub> (IV)

molekülünün enol-imin formda kristallendiğini desteklemektedir. Elde edilen spektrum değerleri benzer formdaki moleküle ait değerlerle uyum içindedir (Dizembowska ve ark., 2001; Joshi ve ark., 2002).

$C_{15}H_{14}FNO_3$  (IV) molekülüne ait kuramsal UV-VIS hesaplamaları için ZB-YFK, B3LYP hibrit fonksiyoneli ve 6-31G(d) baz seti kullanıldı. ZB-YFK yöntemi kullanılarak hesaplanan maksimum geçiş dalga boyu 329 nm ve  $\log\epsilon=4.507$  olarak elde edilmiştir. Hesaplanan UV-VIS spektrumuna göre elektronik geçiş HOMO'dan LUMO'ya  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişi olarak gerçekleşmiştir. Hem HOMO hem de LUMO, *p* tipi atomik orbitallerden şekillenmiştir.  $C_{15}H_{14}FNO_3$  (IV) molekülünün HOMO-LUMO şekillenimi ve enerji değerleri Şekil 4.39'da verilmiştir.



Şekil 4.39.  $C_{15}H_{14}FNO_3$  (IV) molekülünün HOMO ve LUMO şekillenimi

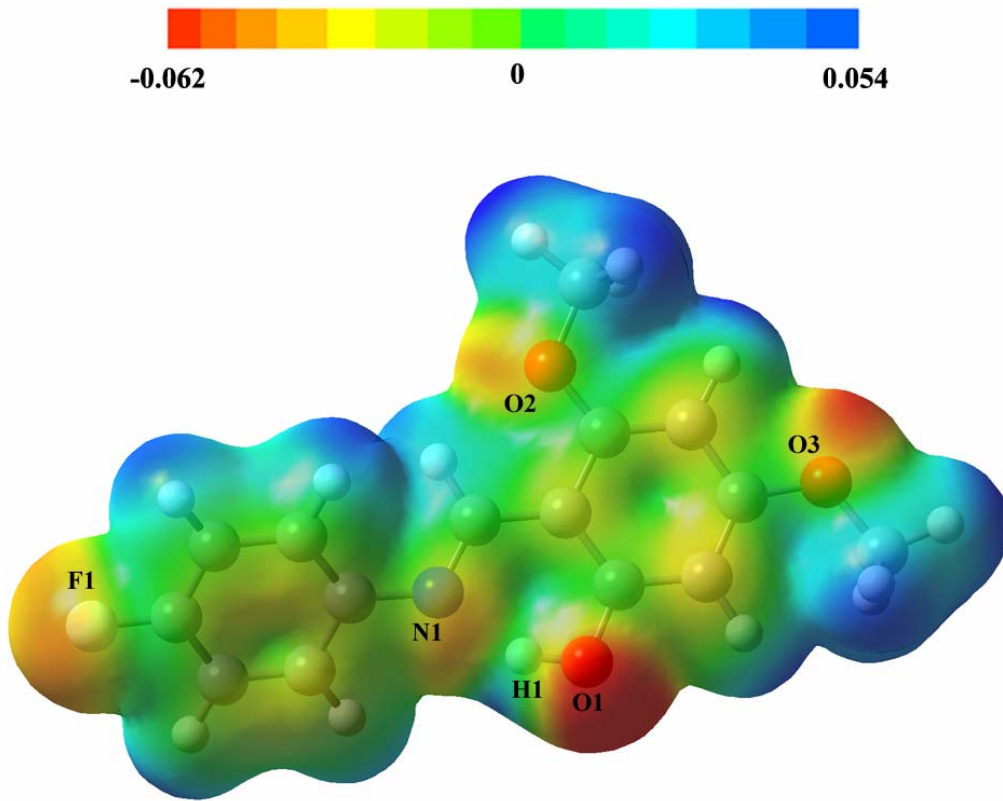
#### 4.4.5. C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>FNO<sub>3</sub> (IV) Molekülünün Yük Dağılım Çalışmaları

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>FNO<sub>3</sub> (IV) molekülüne ait Mulliken yük dağılımları AM1, PM3, HF ve YFK yöntemleri kullanılarak hesaplandı ve Çizelge 4.27.'de verildi. Çizelge 4.27.'de verilen yük dağılımları incelendiğinde negatif yüklerin elektronegatif O, N ve F atomları üzerinde toplandığı görülmektedir. En fazla negatif yük N1 atomu üzerinde bulunmaktadır. N1 atomunun kuvvetli bir molekül içi hidrojen bağında yer alması yük yoğunluğunun artmasına neden olmuştur. Molekül üzerinde diğer negatif yükler ise metoksi grubu oksijen atomları ve elektronegatif flor atomu arasında paylaşılmıştır. Bu sonuçlardan hareketle hem reaksiyon mekanizmasının elektronegatif atomlar üzerinden olacağını hem de molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarında bu atomların önemli bir rol oynadığını söylemek mümkündür.

**Çizelge 4.27.** C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>FNO<sub>3</sub> (IV) molekülünün Mulliken yük dağılımı (e)

Atom	AM1	PM3	HF	YFK
O1	0.011993	-0.011324	-0.249239	-0.213671
C6	0.210920	0.256805	0.473756	0.319877
C1	-0.227166	-0.282051	-0.262377	-0.007043
O3	-0.205672	-0.188866	-0.650441	-0.507583
N1	-0.224249	-0.133925	-0.703998	-0.610826
C5	-0.132497	-0.159948	-0.158320	-0.117129
C7	0.168855	0.158154	0.447698	0.278287
C4	0.169481	0.193663	0.500961	0.397747
O2	-0.216516	-0.198693	-0.670329	-0.519018
C2	0.171423	0.200658	0.505472	0.338601
C8	-0.008357	-0.049140	0.260852	0.298360
C3	-0.127551	-0.157658	-0.166856	-0.134850
C13	0.006051	0.013014	-0.004305	-0.020268
F1	-0.105925	-0.091816	-0.392598	-0.299854
C9	0.060952	0.054777	0.021765	-0.012606
C11	0.083236	0.058208	0.461387	0.380061
C10	-0.011073	-0.002015	-0.054918	-0.057023
C12	-0.007125	0.001409	-0.056897	-0.063539
C14	0.193531	0.171955	0.351695	0.275669
C15	0.189688	0.166795	0.346693	0.274806

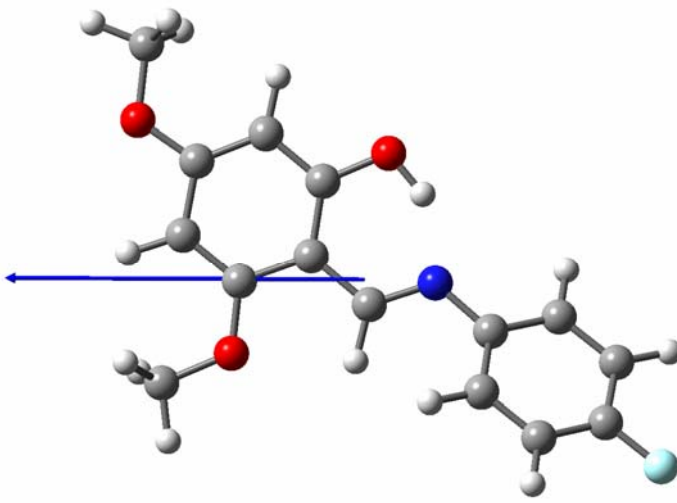
$C_{15}H_{14}FNO_3$  (IV) molekülüne ait MEP haritası YFK yönteminden elde edilen optimize geometri kullanılarak hesaplandı ve Şekil 4.40.'da verildi. Şekil 4.40. ile verilen MEP haritası incelendiğinde negatif bölgeler O1, O2, O3 atomları ve F1 atomu üzerinde konumlanırken pozitif bölgeler hidrojen atomları üzerinde konumlanmıştır. MEP haritası üzerinde en negatif bölge O1 atomu üzerindedir ve MEP değeri -0.062 a.b.'dir. O2, O3 ve F1 atomları için MEP değerleri ise sırasıyla -0.031, -0.041 ve -0.030 a.b. olarak elde edilmiştir. Diğer bir negatif bölge ise N1 atomu üzerinde gözlenmiş olup, MEP değeri -0.027 a.b.'dir. Bu sonuca göre, O1 atomu elektrofilik reaksiyona girme açısından en uygun bölgedir. MEP haritası üzerindeki pozitif bölgeler ise hidrojen atomları üzerinde konumlanmıştır. Moleküle ait en pozitif MEP değeri metoksi grubu hidrojen atomları üzerinde yoğunlaşmıştır ve MEP değeri 0.054 a.b.'dir.



**Şekil 4.40.**  $C_{15}H_{14}FNO_3$  (IV) molekülüne ait MEP haritası

$C_{15}H_{14}FNO_3$  (IV) molekülünün AM1, PM3, HF ve YFK yöntemleri kullanılarak hesaplanan toplam dipol moment büyüklüğünün değerleri sırasıyla 3.39, 2.82, 4.15 ve 3.81 Debye olarak elde edilmiştir ve Şekil 4.41.'de dipol moment vektörü verilmiştir.

Şekil 4.41. ile verilen dipol moment vektörü incelendiğinde yönünün elektronegatif F ve N atomlarından elektropozitif metoksi gruplarına doğru olduğu görülebilir.



Şekil 4.41.  $C_{15}H_{14}FNO_3$  (IV) molekülünün dipol moment vektörü (mavi)

#### 4.4.6. $C_{15}H_{14}FNO_3$ (IV) Molekülünün Termodinamik Özellikleri

$C_{15}H_{14}FNO_3$  (IV) molekülüne ait termodinamik fonksiyonlar; C, S ve H değerleri YFK/B3LYP/6-31G(d) yöntemi kullanılarak hesaplandı. Kuramsal olarak sıcaklık değerleri  $200^\circ K$ 'den  $375^\circ K$ 'e kadar değiştirildi ve termodinamik fonksiyonların sıcaklığa bağlı değişim değerleri elde edilerek Çizelge 4.28.'de verildi.

Çizelge 4.28.  $C_{15}H_{14}FNO_3$  (IV) molekülünün farklı sıcaklıklardaki termodinamik özellikleri

T ( $^\circ K$ )	H (kcal/mol)	C (cal/mol. $^\circ K$ )	S (cal/mol. $^\circ K$ )
200	5.98	49.75	115.34
225	7.34	55.03	121.71
250	8.83	60.31	128.02
275	10.45	65.55	134.17
298.15	12.07	70.35	139.86
300	12.20	70.73	140.31

**Çizelge 4.28.** (devamı)  $C_{15}H_{14}FNO_3$  (IV) molekülünün farklı sıcaklıklardaki termodinamik özellikleri

<b>T (°K)</b>	<b>H (kcal/mol)</b>	<b>C (cal/mol. °K)</b>	<b>S (cal/mol. °K)</b>
<b>325</b>	14.09	75.81	146.30
<b>350</b>	16.09	80.76	152.28
<b>375</b>	18.22	85.55	158.12

Çizelge 4.28. incelenecek olursa, sıcaklık değeri arttıkça ısı kapasitesi, entropi ve entalpi değerlerinin arttığı görülmektedir. Termodinamik özellikler ile sıcaklık arasındaki korelasyon denklemleri,

$$C = 3.64989 + 0.24359T - 6.67692 \times 10^{-5} T^2 ; (R^2 = 0.99998) \quad (4.10)$$

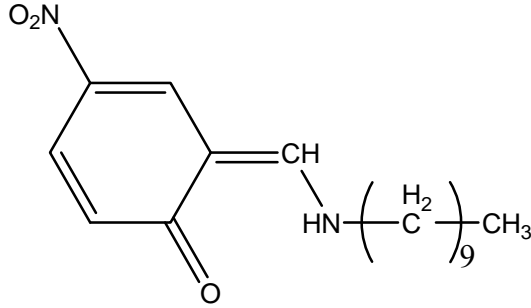
$$S = 61.3296 + 0.28381T - 6.85419 T^2 \times 10^{-5} ; (R^2 = 1) \quad (4.11)$$

$$H = -0.31641 + 0.01091T + 1.02797 T^2 \times 10^{-4} ; (R^2 = 1) \quad (4.12)$$

şeklinde elde edilmiştir.

#### 4.5. N-n-Desil-2-okso-5-nitro-1-benzilidien-metilamin (V) Molekülü

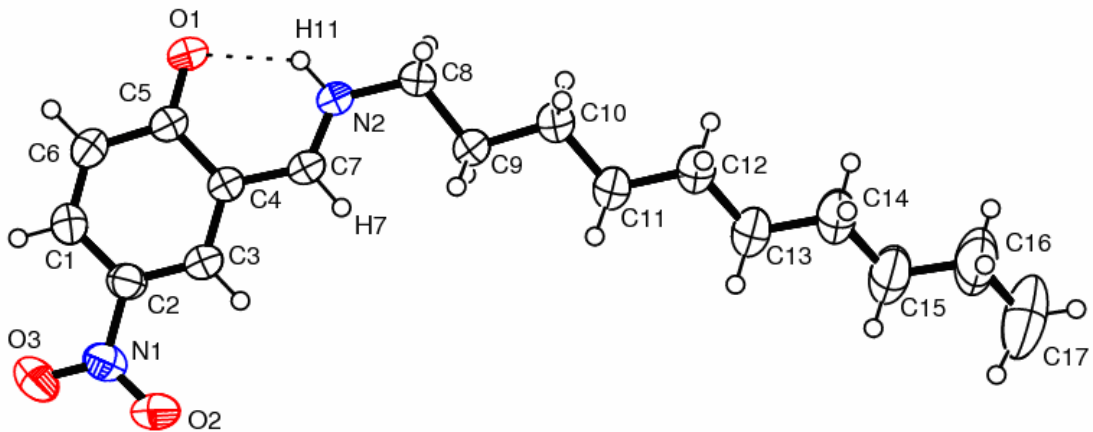
##### 4.5.1. $C_{17}H_{26}N_2O_3$ (V) Kristalinin Elde Edilişi



Şekil 4.42.  $C_{17}H_{26}N_2O_3$  (V) molekülünün kimyasal diyagramı

0.05 g (0.299 mmol) 5-nitrosalisaldehit 20 ml etanolde çözüldü. Üzerine 20 ml etanolde çözülmüş 0.046 g (0.299 mmol) 2-Hidroksi-5-nitroanilin ilave edilerek geri soğutucu altında bir saat kaynatıldı. Reaksiyon sonunda çözelti soğumaya bırakıldı. Çöken kısım alındı. X-ışınları için uygun tek kristaller etil alkol çözeltisinin oda sıcaklığında yavaş bir şekilde uçurulmasıyla elde edildi. (Verim = %46, EN = 508 °K).  $C_{17}H_{26}N_2O_3$  (V) kristalinin kimyasal diyagramı Şekil 4.42.'de verildi.

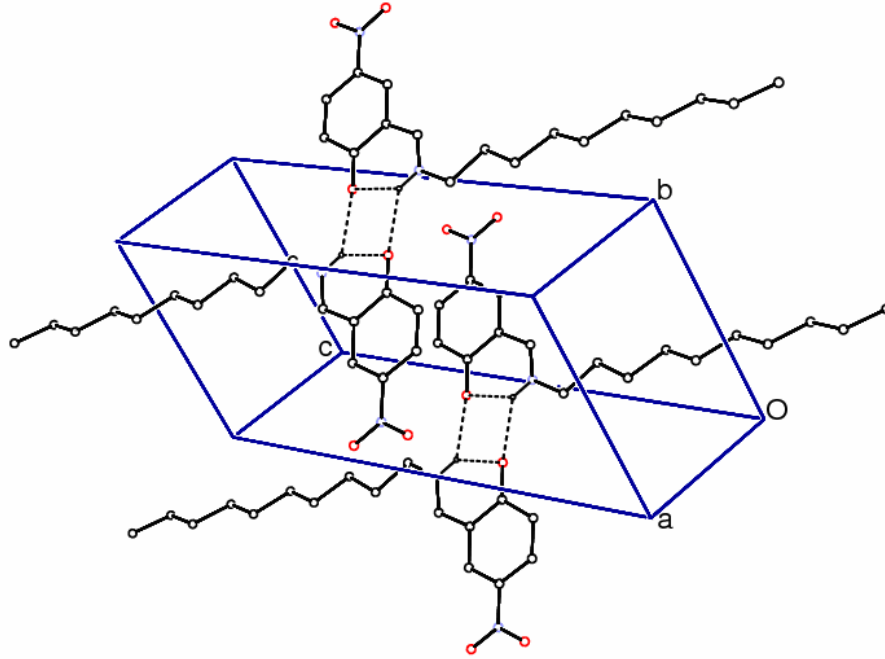
##### 4.5.2. $C_{17}H_{26}N_2O_3$ (V) Molekülünün X-İşını Kırınımı Çalışmaları



Şekil 4.43.  $C_{17}H_{26}N_2O_3$  (V) molekülünün %50 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş bir ORTEP-3 diyagramı. Kesikli çizgiler molekül içi hidrojen bağımlı temsil etmektedir

$C_{17}H_{26}N_2O_3$  (V) molekülün %50 olasılıklı elipsoitlerle çizilmiş bir diyagramı Şekil 4.43.'de, moleküller arası bağlanma şekillerini gösteren paketlenme çizimi Şekil 4.44.'de, hidrojen bağlarına ait geometrik parametreler Çizelge 4.29.'da, kristal parametreleri, veri toplama ve arıtım bilgileri Çizelge 4.30.'da ve bazı atomlara ait konum ve izotropik titreşim parametreleri Çizelge 4.31.'de verilmiştir.

$C_{17}H_{26}N_2O_3$  (V) molekülü P-1 uzay grubunda kristallenmiştir. Kristal yapının 4-nitrosiklohekza-2,4-dienon kısmı düzlemsel özellik göstermekte olup, C17 atomunun düzlemsellikten sapma miktarı 0.61(5) Å'dur. Moleküler yapı, keto-amin formunu benimsemiş olup, N-H...O tipi molekül içi hidrojen bağı ile kararlı hale gelmiştir (Şekil 4.43). Tek bağı karakteri gösteren C5-C6 [1.4335(19) Å] ve C4-C5 [1.4434(16) Å] bağlarının varlığı ve O1=C5 [1.2571(15) Å] bağı uzunluğunun çift bağı karakteri göstermesi moleküler yapının keto-amin formunu benimsediğini desteklemektedir. Bu bağı uzunlukları benzer keto-amin formdaki yapıdan elde edilen bağı uzunlukları ile uyum içersindedir (Böhme ve Fels, 2008). Molekülde var olan nitro grubunun aromatik halkaya bağlandığı C2-N1 bağı uzunluğu, benzer moleküllerdeki uzunluklarla uyum içersindedir (Glidewell ve ark., 2004; Zeller ve Hunter, 2004). Moleküle ait diğer seçilmiş bağı uzunlukları, bağı açıları ve burulma açıları Çizelge 4.32.'de listelenmiştir.



**Şekil 4.44.**  $C_{17}H_{26}N_2O_3$  (V) kristalinin paket diyagramı



$C_{17}H_{26}N_2O_3$  (V) molekülünün kristal yapısında, O1 ve N2 atomları arasında güçlü bir molekül içi hidrojen bağı vardır ve N2-H1...O1 hidrojen bağıyla S(6) halka motifi oluşturmaktadır (Şekil 4.43). Molekülde N-H...O molekül içi hidrojen bağına ek olarak moleküller arası N-H...O hidrojen bağı Şekil 4.44'den de görüldüğü gibi  $R_2^2(4)$  halka motifi (Bernstein, 1995) oluşturmaktadır. Bunlara ek olarak N-O... $\pi$  etkileşimi N1-O2...Cg(1) [Cg(1) düzlemi C1/C2/C3/C4/C5/C6 olmak üzere bağına ait simetri kodu:  $-1+x, y, z$ ] ile meydana gelmektedir. Moleküle ait hidrojen bağları ayrıntılı olarak Çizelge 4.29'da verilmektedir.

**Çizelge 4.29.**  $C_{17}H_{26}N_2O_3$  (V) molekülüne ait hidrojen bağı geometrisi ayrıntıları ( $\text{\AA},^\circ$ )

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
N2-H11...O1	0.896(17)	1.960(17)	2.6762(14)	135.8(14)
N2-H11...O1 <sup>i</sup>	0.896(17)	2.204(16)	2.8843(13)	132.3(14)
N1-O2...Cg(1) <sup>ii</sup>	4.55	3.5295(12)	4.010(13)	104.04(8)

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

**Çizelge 4.30.**  $C_{17}H_{26}N_2O_3$  (V) kristalinin parametreleri, veri toplama ve arıtım bilgileri

<b>Moleküler Formül</b>	$C_{17}H_{26}N_2O_3$
<b>Formül Ağırlığı</b>	306.40 akb
<b>Sıcaklık</b>	296 °K
<b>Kristal Sistemi</b>	Triklinik
<b>Uzay Grubu</b>	P-1
<b><i>a, b, c</i></b>	5.4032(3), 8.3939(5), 19.2767(11) Å
<b><i><math>\alpha, \beta, \gamma</math></i></b>	83.817(5), 84.576(5), 86.194(5)°
<b>V</b>	863.90(9) Å <sup>3</sup>
<b>Z</b>	2
<b>Yoğunluk (<math>D_x</math>)</b>	1.178 g cm <sup>-3</sup>
<b>Soğurma Katsayısı (<math>\mu</math>)</b>	0.081 mm <sup>-1</sup>
<b><math>\theta_{\min}, \theta_{\max}</math></b>	2.13, 26.77°
<b>Ölçülen Yansıma</b>	13438
<b>Bağımsız Yansıma</b>	3661
<b>Gözlenen Yansıma [<math>I &gt; 2\sigma(I)</math>]</b>	2467
<b>R</b>	0.0425
<b>wR</b>	0.1253
<b>S</b>	0.993

**Çizelge 4.31.** C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (V) kristalindeki bazı atomların kesirsel koordinatları ve  $U_{iso}^*$ ,  $U_{eş}$  (Å<sup>2</sup>) değerleri

Atom	x	y	z	$U_{iso}^*$ , $U_{eş}$
C1	1.0396(3)	0.67440(17)	0.33126(8)	0.0513(3)
C2	1.2116(2)	0.61002(15)	0.37862(7)	0.0462(3)
C3	1.1885(2)	0.64692(15)	0.44637(7)	0.0449(3)
C4	0.9921(2)	0.75018(15)	0.46971(6)	0.0424(3)
C5	0.8130(2)	0.82033(16)	0.42262(7)	0.0456(3)
C6	0.8481(3)	0.77520(18)	0.35257(7)	0.0536(4)
C7	0.9728(2)	0.78056(16)	0.54128(7)	0.0438(3)
C8	0.7603(2)	0.89179(19)	0.64521(7)	0.0467(3)
C9	0.9693(3)	0.82136(19)	0.68764(7)	0.0494(3)
C10	0.9097(3)	0.8431(3)	0.76489(7)	0.0613(4)
C11	1.1296(3)	0.7932(3)	0.80743(8)	0.0715(5)
C12	1.0732(4)	0.7938(3)	0.88545(8)	0.0763(5)
C13	1.2993(4)	0.7626(4)	0.92618(9)	0.0859(6)
C14	1.2484(4)	0.7573(4)	1.00431(10)	0.0916(7)
C15	1.4771(5)	0.7428(4)	1.04399(10)	0.0966(7)
C16	1.4312(6)	0.7345(5)	1.12229(12)	0.1154(9)
C17	1.6619(8)	0.7304(6)	1.15890(17)	0.1383(14)
N1	1.4132(2)	0.50136(14)	0.35608(6)	0.0536(3)
N2	0.79579(19)	0.86685(13)	0.57068(6)	0.0439(3)
O1	0.63780(17)	0.91599(13)	0.44224(5)	0.0613(3)
O2	1.55082(19)	0.43679(14)	0.39952(6)	0.0699(4)
O3	1.4416(2)	0.47581(15)	0.29441(6)	0.0756(4)
H11	0.683(3)	0.912(2)	0.5421(9)	0.066(5)*

$$U_{eş} = \left(\frac{1}{3}\right) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i a_j a_i^* a_j^*, a: \text{anizotropik titreşim matris elemanları}$$

C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (V) molekülüne ait kuramsal hesaplamalarda başlangıç geometrisi olarak X-ışınları verilerinden elde edilen koordinatlar kullanıldı. Sisteme ait geometri optimizasyonu hem yarı-deneysel AM1 ve PM3 hem de HF ve YFK/B3LYP yöntemleri

6-31G(d) baz seti kullanılarak elde edildi. Geometri optimizasyonu sonucunda elde edilen bazı bağ uzunlukları, bağ açıları ve burulma açıları X-ışınlarından elde edilen sonuçlar ile karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.32.'de verilmiştir. Hesaplanan geometrik parametrelerin deneysel verilerle ne kadar uyum içerisinde olduğunu ve doğruluk derecesini anlayabilmek için KOK yöntemi kullanıldı.

**Çizelge 4.32.** C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (V) molekülüne ait bazı geometrik parametreler

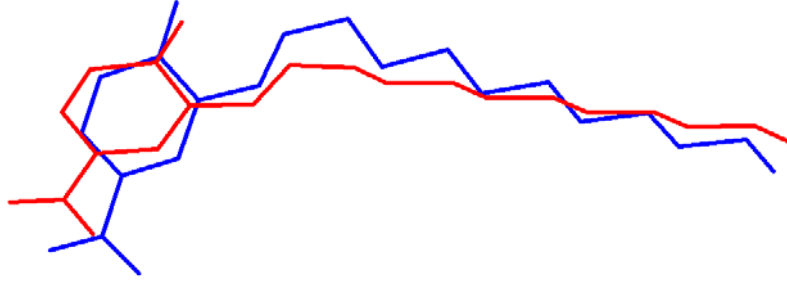
Parametre	Deneysel	AM1	PM3	HF	YFK
<b>Bağ uzunlukları (Å)</b>					
C1-C6	1.3543(19)	1.350	1.349	1.343	1.365
C1-C2	1.4057(19)	1.443	1.441	1.433	1.425
C2-C3	1.3669(18)	1.373	1.372	1.355	1.375
C2-N1	1.4391(16)	1.476	1.481	1.435	1.450
C3-C4	1.3967(17)	1.424	1.418	1.411	1.411
C4-C7	1.4228(18)	1.400	1.398	1.400	1.411
C4-C5	1.4434(16)	1.462	1.464	1.460	1.470
C5-O1	1.2571(15)	1.250	1.241	1.224	1.260
C5-C6	1.4335(19)	1.463	1.461	1.455	1.448
C7-N2	1.2863(16)	1.337	1.348	1.299	1.315
C8-N2	1.4669(16)	1.443	1.480	1.460	1.463
N1-O3	1.2244(15)	1.202	1.216	1.196	1.235
N1-O2	1.2307(15)	1.205	1.219	1.200	1.236
KOK		0.0225	0.0235	0.0223	0.0217
<b>Bağ açıları (°)</b>					
C3-C2-N1	119.18(11)	120.39	120.82	119.55	119.38
C1-C2-N1	119.77(12)	118.90	119.35	119.71	119.53
C7-C4-C5	121.61(11)	122.81	121.40	120.80	119.97
O1-C5-C6	122.38(11)	120.95	121.92	122.21	122.20
O1-C5-C4	121.54(12)	122.63	121.37	122.21	121.94
N2-C7-C4	124.56(11)	126.11	121.59	125.10	122.70
N2-C8-C9	114.66(10)	113.77	113.33	115.24	115.41
O3-N1-O2	122.17(11)	121.63	120.39	123.91	124.00

**Çizelge 4.32.** (devamı) C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (V) molekülüne ait bazı geometrik parametreler

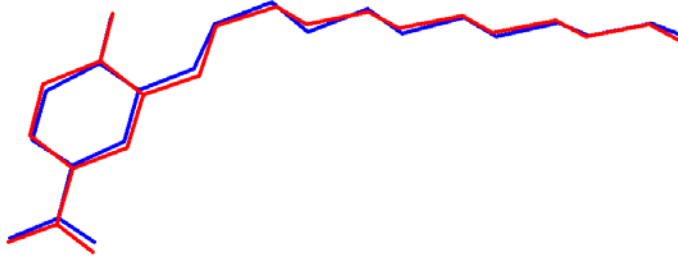
Parametre	Deneysel	AM1	PM3	HF	YFK
<b>Bağ açıları (°)</b>					
O2-N1-C2	118.88(11)	118.95	119.33	118.27	118.20
C7-N2-C8	126.09(10)	123.20	122.23	128.19	127.87
KOK		1.96	2.12	1.08	1.11
<b>Burulma açıları (°)</b>					
C1-C2-N1-O3	5.2(2)	-0.04	-0.02	0	0
C7-C4-C5-O1	2.7(2)	-0.35	0.58	0	0.08
C9-C8-N2-C7	6.6(2)	113.23	38.09	-0.02	3.68
N2-C8-C9-C10	-176.29(14)	177.56	-171.21	180.0	179.62
C4-C7-N2-C8	175.50(13)	-177.67	176.01	180.0	179.42

Bağ uzunlukları için hesaplanan KOK değerleri karşılaştırıldığında sırasıyla, AM1 için 0.0225 Å, PM3 için 0.0235 Å, HF için 0.0223 Å ve YFK için 0.0217 Å olarak elde edildi. Bu sonuçlara göre, YFK yönteminin en küçük hata payı ile bağ uzunluklarını diğer yöntemlere göre daha iyi elde ettiği sonucuna varıldı. Bağ açılarına bakıldığında ise en küçük hata payının 1.08° ile HF yöntemine ait olduğu Çizelge 4.32.'den görülebilir. Burulma açıları incelendiğinde ise deneysel ve kuramsal değerler arasındaki en büyük fark, T (C9-C8-N2-C7) burulma açısında gözlenmiş olup, X-ışınları kırınımından elde edilen açı değeri 6.6(2)° iken, AM1 için 113.23°, PM3 için 38.09°, HF için -0.02° ve YFK için 3.68° olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre, YFK yönteminin diğer yöntemlere göre bağ parametrelerini hesaplamada daha başarılı olduğu anlaşılmaktadır.

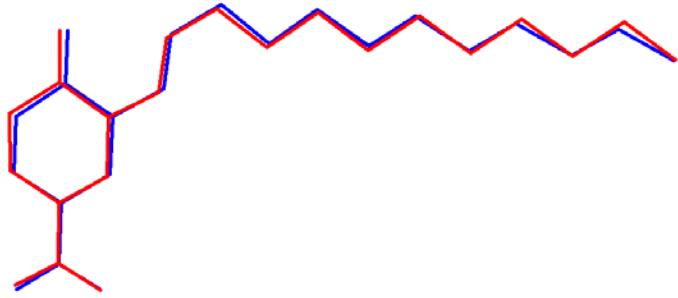
Geometri optimizasyonları sonucunda elde edilen geometrilerle deneysel geometri karşılaştırmaları için moleküllerin üst üste örtüşmeleri incelendi ve Şekil 4.45.'de verildi. Deneysel ve kuramsal olarak elde edilen geometrik yapıların örtüşmelerinden ortaya çıkan KOK değerleri sırasıyla, AM1 için 1.271 Å, PM3 için 0.286 Å, HF için 0.426 Å ve YFK için 0.408 Å olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre PM3 yöntemi daha az hata payına sahiptir ve moleküler geometrinin üç boyutlu yapısını YFK yönteminden biraz daha iyi karakterize etmektedir.



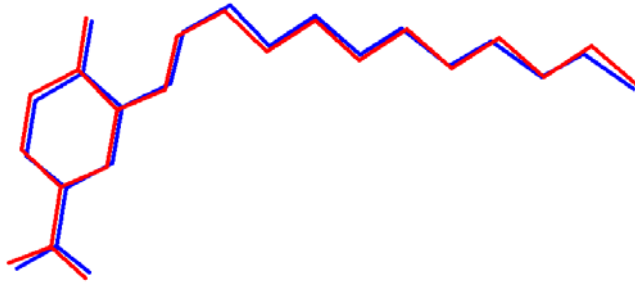
AM1



PM3



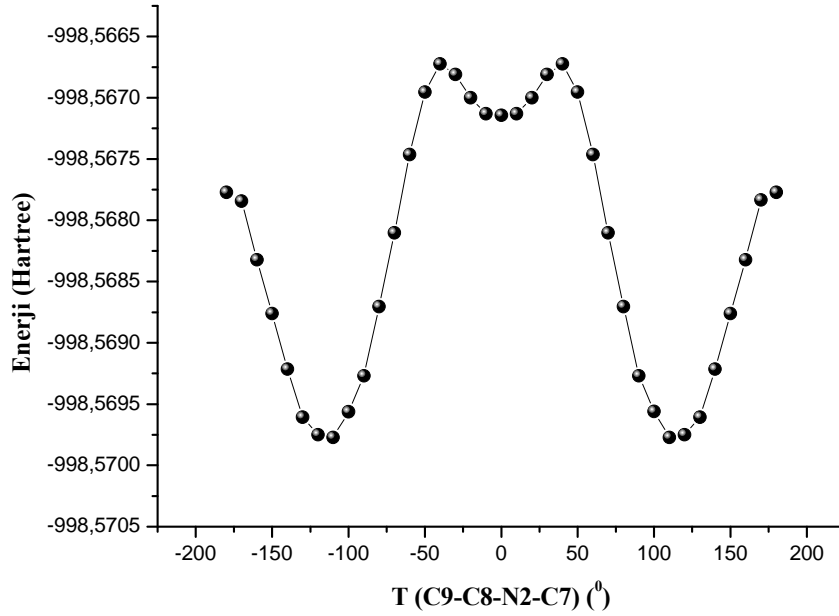
HF



YFK

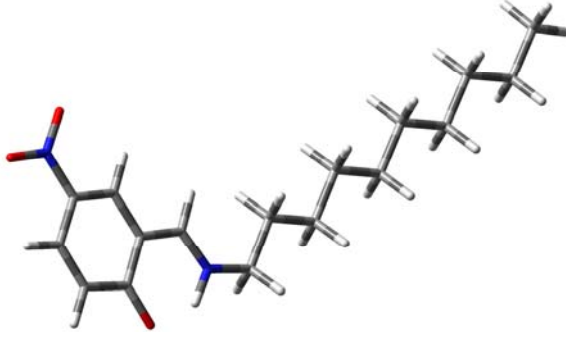
**Şekil 4.45.**  $C_{17}H_{26}N_2O_3$  (V) molekülünün X-ışınları kırınımından elde edilen geometrisi (mavi) ile AM1, PM3, HF ve YFK yöntemleri kullanılarak belirlenen optimize (kırmızı) geometrilerin üst üste örtüşmesi. Hidrojen atomları ihmal edilmiştir

$C_{17}H_{26}N_2O_3$  (V) molekülünün minimum enerjili şekillenim araştırması için YFK yöntemi kullanılarak PEY analizi yapıldı. PEY analizi için, T(C9-C8-N2-C7) burulma açısı  $-180^\circ/+180^\circ$  aralığında  $10^\circ$  adımlarla değiştirilerek her bir adımda tek nokta enerjisi hesaplandı ve Şekil 4.46'da verildi.

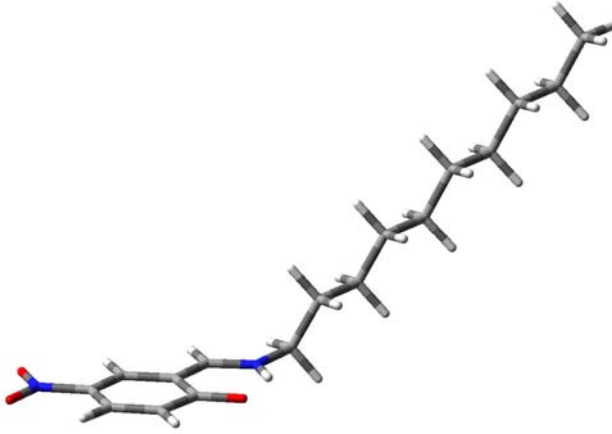


**Şekil 4.46.**  $C_{17}H_{26}N_2O_3$  (V) molekülünün T(C9-C8-N2-C7) burulma açısına bağlı enerji değişim grafiği

Şekil 4.46.'da hesaplanan potansiyel enerji yüzeyi incelendiğinde,  $-40^\circ$  ve  $+40^\circ$ 'de simetrik iki potansiyel engeli ve  $-110^\circ$ ,  $0^\circ$  ve  $+110^\circ$ 'de üç minimum enerji bölgesi gözlenmektedir. T(C9-C8-N2-C7) burulma açısının X-ışınlarından elde edilen değeri  $6.6(2)^\circ$ 'dir. Bu değer PEY üzerinde  $0^\circ$ 'de bir yerel minimum noktasına karşılık gelmektedir. Şekil 4.46.'ya bakıldığında  $-110^\circ$  ve  $+110^\circ$ 'de molekülün daha düşük enerjili bir şekillenime sahip olabileceği görülmektedir. Moleküler yapının daha karalı bir şekillenime geçebilmesi için  $\pm 40^\circ$ 'de gözlenen  $0.25$  kcal/mol kadarlık bir potansiyel engelini aşması gerekir.  $C_{17}H_{26}N_2O_3$  (V) molekülün  $0^\circ$  ve  $+110^\circ$ 'de sahip olduğu şekillenimleri Şekil 4.47.'de verilmiştir.



(A)



(B)

**Şekil 4.47.**  $C_{17}H_{26}N_2O_3$  (V) molekülün şekillenimleri ( $A=0^\circ$ ,  $B=110^\circ$ )

#### 4.5.3. $C_{17}H_{26}N_2O_3$ (V) Molekülünün IR Çalışmaları

$C_{17}H_{26}N_2O_3$  (V) molekülüne ait bazı IR spektrum değerleri Çizelge 4.33.'de verilmiştir. Molekülde N-H gerilmesine ait titreşim orta şiddette  $3352\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir.  $C_{17}H_{26}N_2O_3$  (V) molekülünde aromatik halkaya ait C-H simetrik gerilme titreşimi  $3085\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenirken desil zincirine ait C-H<sub>3</sub> ve C-H<sub>2</sub> simetrik gerilme titreşimleri sırasıyla  $2920$  ve  $2856\text{ cm}^{-1}$  olarak belirlenmiştir. Aromatik halkaya bağlı C=O gerilme titreşimi  $1672\text{ cm}^{-1}$  ve nitro grubuna ait asimetrik gerilme titreşimi  $1545$

$\text{cm}^{-1}$  olarak elde edilmiştir.  $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_3$  (V) molekülünün IR spektrumunda, N-H ve C=O titreşimlerinin varlığı, molekülün keto-amin tautomerik forma sahip olduğunu desteklemektedir. Elde edilen bu titreşim değerleri benzer moleküllerdeki titreşim değerleri ile uyum içindedir (Salman ve Saleh, 1997; Yeap ve ark., 2003).

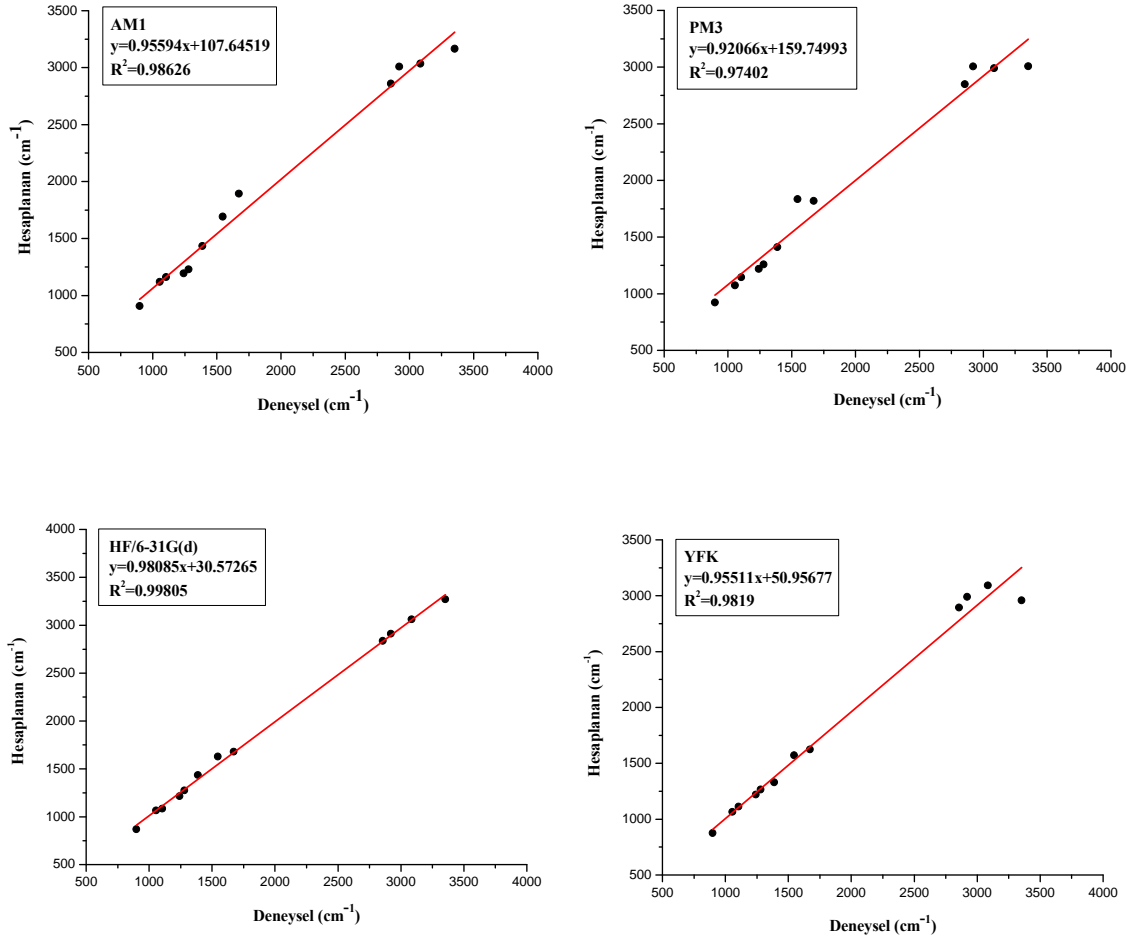
Deneysel ve kuramsal AM1, PM3, HF ve YFK yöntemleriyle elde edilen bazı titreşim bandları Çizelge 4.33.'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Kuramsal olarak elde edilen değerlerin deneysel değerlerle ne kadar uyum içersinde olduğunu anlamak ve kullanılan yöntemleri kendi aralarında karşılaştırmak için kuramsal ve deneysel değerler arasında korelasyon grafikleri oluşturulmuştur. Şekil 4.48.'de hesaplanan korelasyon grafikleri incelendiğinde korelasyon uyum değerleri, AM1 için 0.98626, PM3 için 0.97402, HF için 0.99805 ve YFK için 0.9819 olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre HF yöntemi, IR spektrumunu belirlemede diğer yöntemlerden daha iyi sonuçlar vermiştir. Fakat YFK/B3LYP yöntemi için N-H gerilme titreşimi dikkate alınmadığında korelasyon uyum değeri 0.9985 olmaktadır. Bu nedenle N-H gerilme titreşimi hariç sistemin titreşim değerlerini elde etmede YFK yöntemi de oldukça iyi sonuçlar vermektedir.

**Çizelge 4.33.**  $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_3$  (V) molekülünün bazı deneysel ve kuramsal titreşimleri ( $\text{cm}^{-1}$ )

Titreşimler	Deneysel	AM1	PM3	HF	YFK
$\nu(\text{N-H})$	3352	3166	3008	3271	2958
$\nu_{\text{arom}}(\text{C-H})$ s	3085	3035	2990	3062	3093
$\nu(\text{C-H}_3)$ as	2920	3009	3005	2912	2991
$\alpha(\text{C-H}_2)$	2856	2859	2850	2836	2894
$\nu(\text{C=O})$	1672	1893	1819	1680	1624
$\nu(\text{N-O}_2)$	1545	1692	1835	1629	1572
$\nu(\text{C-N})$	1388	1435	1411	1436	1330
$\omega(\text{C-H}_2)$	1280	1229	1259	1276	1266
$\gamma_{\text{arom}}(\text{C-H}) + \gamma(\text{C-H})$	1241	1195	1218	1214	1221
$\gamma_{\text{arom}}(\text{C-H})$	1104	1162	1146	1084	1112
$\nu(\text{CH}_2 - \text{CH}_2)$	1055	1120	1074	1066	1066

*Açıklama:* Çizelge 4.33.'de verilen titreşimlere ait kısaltmalar (  $\nu$ , gerilme;  $\alpha$ , makaslama;  $\gamma$ , sallanma;  $\omega$ , dalgalanma; s, simetrik; as, asimetrik)





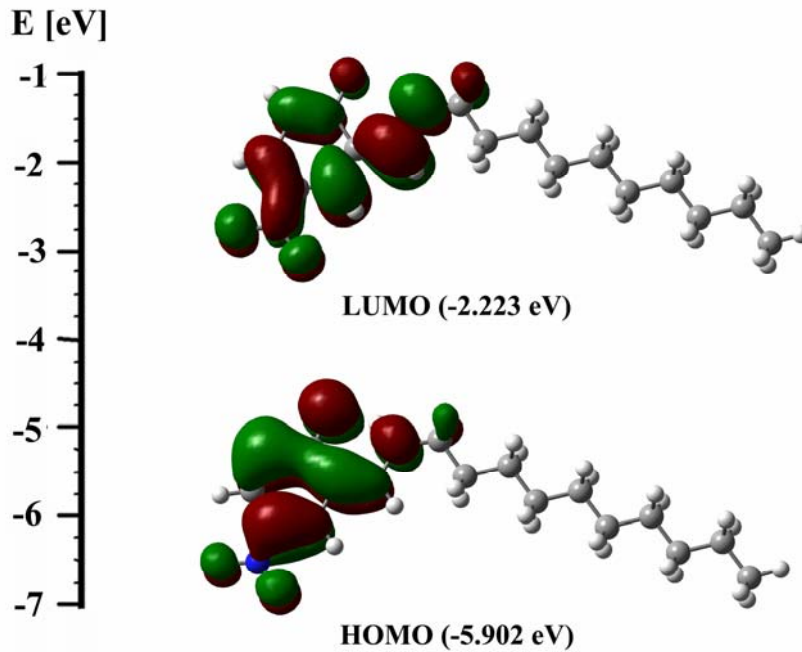
**Şekil 4.48.** C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (V) molekülünün IR titreşimleri için deneysel ve kuramsal değerler arasındaki korelasyon grafikleri

#### 4.5.4. C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (V) Molekülünün UV-VIS Spektrumu ve Sınır Orbitalleri

C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (V) molekülünün UV-VIS spektrumu DMF çözücü kullanılarak elde edilmiştir. C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (V) molekülünün UV-VIS spektrumunda imin grubuna ait elektronik geçişler 360 nm ve 406 nm dalga boylarında gözlenmiştir. Bu geçişler sırasıyla enol-imin ve keto-amin tautomerik formlarına karşılık gelmektedir. UV-VIS spektrumunda keto-amin formu enol-imin formuna göre daha baskın olarak gözlenmiş olup, maksimum dalga boyu 406 nm ve log $\epsilon=4.704$  olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlar C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (V) molekülünün keto-amin formda kristallendiğini desteklemektedir. Elde

edilen spektrum değerleri benzer formdaki moleküllere ait değerlerle uyum içindedir (Alarcon ve ark., 1999).

$C_{17}H_{26}N_2O_3$  (V) molekülüne ait kuramsal UV-VIS hesaplamaları için ZB-YFK, B3LYP hibrit fonksiyoneli ve 6-31G(d) baz seti kullanıldı. ZB-YFK yöntemi kullanılarak hesaplanan maksimum geçiş dalga boyu 374 nm  $\log\epsilon = 3.912$  olarak elde edilmiştir. Hesaplanan UV-VIS spektrumuna göre elektronik geçiş HOMO'dan LUMO'ya  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişi olarak gerçekleşmiştir. Moleküle ait sınır orbitalleri YFK yönteminden elde edilen optimize geometri kullanılarak hesaplandı ve Şekil 4.49.'da verildi. Şekil 4.49. incelendiğinde, HOMO ve LUMO sınır orbitallerinin, *p* tipi atomik orbitallerden şekillendiği görülebilir.  $C_{17}H_{26}N_2O_3$  (V) molekülünün HOMO-LUMO şekillenimi ve enerji değerleri Şekil 4.48.'de verilmiştir.



Şekil 4.49.  $C_{17}H_{26}N_2O_3$  (V) molekülünün HOMO ve LUMO şekillenimi

#### 4.5.5. $C_{17}H_{26}N_2O_3$ (V) Molekülünün Yük Dağılım Çalışmaları

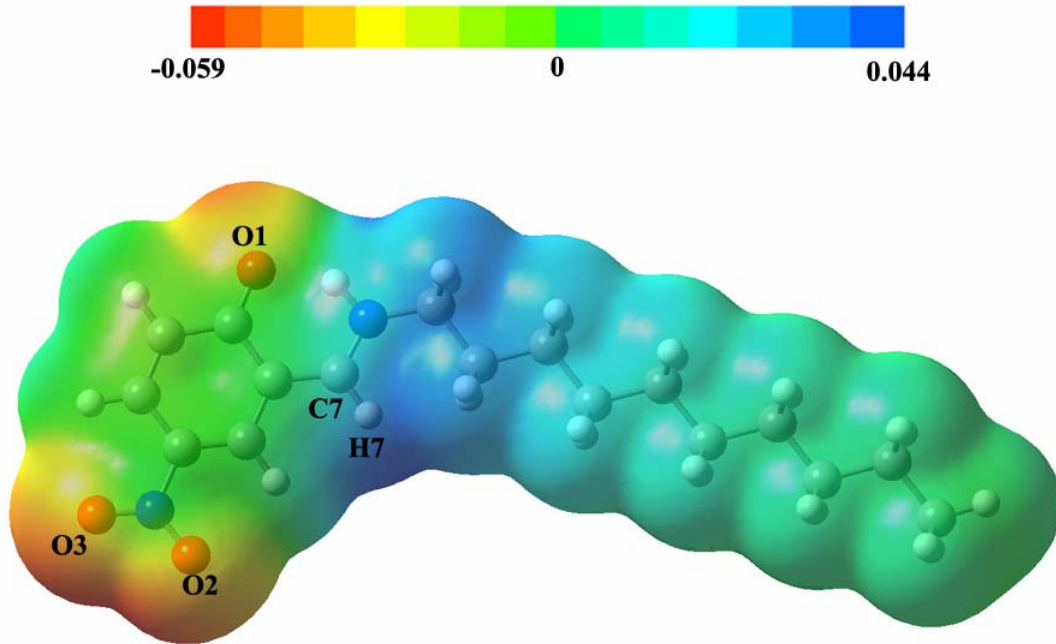
$C_{17}H_{26}N_2O_3$  (V) molekülüne ait Mulliken yük dağılımları AM1, PM3, HF ve YFK yöntemleri kullanılarak hesaplandı ve Çizelge 4.34.'de verildi. Çizelge 4.34.'de verilen yük dağılımları incelendiğinde en fazla negatif yük O1 atomu ve nitro grubu

oksijen atomları üzerinde görülmüştür. Bunun nedeni molekül içerisinde bulunan nitro gruplarının elektron çekici özelliği ve C5=O1 bağının çift bağ karakterinde olmasıdır. Bu sonuçlardan hareketle hem reaksiyon mekanizmasının bu atomlar üzerinden olacağını hem de molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarında bu atomların önemli bir rol oynadığını söylemek mümkündür.

**Çizelge 4.34.** C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (V) molekülünün Mulliken yük dağılımı (*e*)

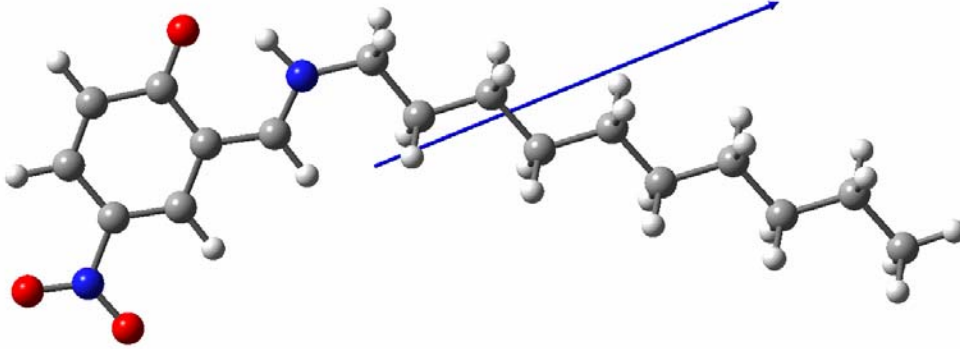
Atom	AM1	PM3	HF	YFK
C1	0.132918	0.156304	0.139581	0.042200
C2	-0.211409	-0.517937	0.075751	0.252783
C3	0.198010	0.255973	0.148289	-0.036292
C4	-0.338166	-0.391372	-0.238609	0.025937
C5	0.311323	0.392839	0.589348	0.426098
C6	-0.071003	-0.104358	-0.086876	-0.048019
C7	0.306756	0.155488	0.474885	0.278395
C8	0.160346	0.041000	0.324245	0.234248
C9	0.011834	0.006684	-0.017892	0.012821
C10	0.008797	0.014872	0.018506	0.017258
C11	0.009556	0.006007	0.010977	0.010357
C12	0.002686	0.003436	0.005864	0.005767
C13	0.003327	0.002697	0.004556	0.004472
C14	0.000703	0.000891	0.002256	0.002443
C15	0.001029	0.000040	0.003637	0.008478
C16	-0.002793	-0.000304	0.005017	0.013591
C17	0.006877	0.005013	-0.002171	-0.015004
N1	0.578328	1.324830	0.519860	0.367563
N2	0.027572	0.317720	-0.286297	-0.159891
O1	-0.386946	-0.432617	-0.704510	-0.609200
O2	-0.385486	-0.628667	-0.505018	-0.423234
O3	-0.364260	-0.608540	-0.481399	-0.410771

$C_{17}H_{26}N_2O_3$  (V) molekülünün MEP haritası YFK/B3LYP/631G(d) yönteminden elde edilen optimize geometri kullanılarak hesaplandı ve Şekil 4.50.'de verildi. Şekil 4.50. ile verilen MEP haritası incelendiğinde negatif bölgeler (kırmızı) nitro grubu oksijen atomları ve karboksilik O1 atomu üzerinde bulunmaktadır. MEP haritası üzerinde en negatif bölge O2 ve O3 atomları arasındaki bölge üzerinde ve MEP değeri -0.059 a.b.'dir. O1 atomu için MEP değeri ise -0.05 a.b.'dir. Bu sonuca göre, O2 ve O3 atomları arasındaki bölge ve O1 atomu elektrofilik reaksiyona girme açısından en uygun bölgelerdir. MEP haritası üzerindeki en pozitif bölge ise C7-H7 bağı üzerinde görüldü ve maksimum MEP değeri +0.044 a.b. olarak elde edildi.



**Şekil 4.50.**  $C_{17}H_{26}N_2O_3$  (V) molekülüne ait MEP haritası

$C_{17}H_{26}N_2O_3$  (V) molekülünün AM1, PM3, HF ve YFK yöntemleri kullanılarak hesaplanan toplam dipol moment büyüklüğünün değerleri sırasıyla 8.96, 9.11, 9.28 ve 8.91 Debye olarak elde edilmiştir ve Şekil 4.51.'de dipol moment vektörü verilmiştir. Şekil 4.51. ile verilen dipol moment vektörü incelendiğinde yönünün elektronegatif nitro grubundan elektropozitif desil zincirine doğru olduğu görülebilir.



Şekil 4.51.  $C_{17}H_{26}N_2O_3$  (V) molekülünün dipol moment vektörü (mavi)

#### 4.5.6. $C_{17}H_{26}N_2O_3$ (V) Molekülünün Termodinamik Özellikleri

$C_{17}H_{26}N_2O_3$  (V) molekülüne ait termodinamik fonksiyonlar; H, C ve S YFK yöntemi kullanılarak hesaplandı. Kuramsal olarak sıcaklık değerleri  $200^\circ K$ 'den  $500^\circ K$ 'e kadar değiştirildi ve termodinamik fonksiyonların sıcaklığa bağlı değişim değerleri Çizelge 4.35.'de verildi.

Çizelge 4.35.  $C_{17}H_{26}N_2O_3$  (V) molekülünün farklı sıcaklıklarda termodinamik özellikleri

T ( $^\circ K$ )	H (kcal/mol)	C (cal/mol. $^\circ K$ )	S (cal/mol. $^\circ K$ )
200	3.16	63.52	145.58
250	6.74	75.77	161.50
298.15	10.78	88.37	176.26
300	10.95	88.87	176.83
350	15.83	102.18	191.83
400	21.36	115.11	206.59
450	27.52	127.26	221.10
500	34.27	138.48	235.30

Çizelge 4.35. incelenecek olursa, sıcaklık 200°K'den 500°K'e kadar değiştirildiğinde ısı kapasitesi, entropi ve entalpi değerlerinin sıcaklık arttıkça arttığı görülmektedir. Termodinamik özellikler ile sıcaklık arasındaki korelasyon denklemleri,

$$C = 7.79777 + 0.28511T - 4.55787 \times 10^{-5} T^2 ; (R^2 = 0.99955) \quad (4.13)$$

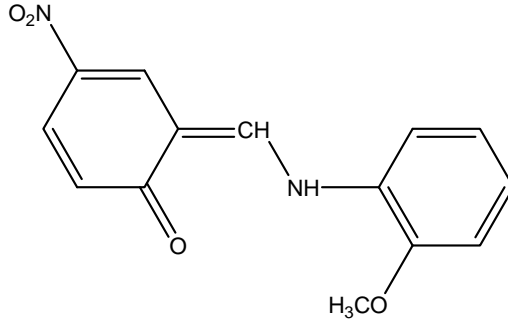
$$S = 79.64065 + 0.34278T - 6.30643 \times 10^{-5} T^2 ; (R^2 = 0.99999) \quad (4.14)$$

$$H = -4.77016 + 0.01395T + 1.28357 \times 10^{-4} T^2 ; (R^2 = 1) \quad (4.15)$$

şeklinde elde edilmiştir.

#### 4.6. N-2-Metoksifenil-2-okso-5-nitro-1-benziliden-metilamin (VI) Molekülü

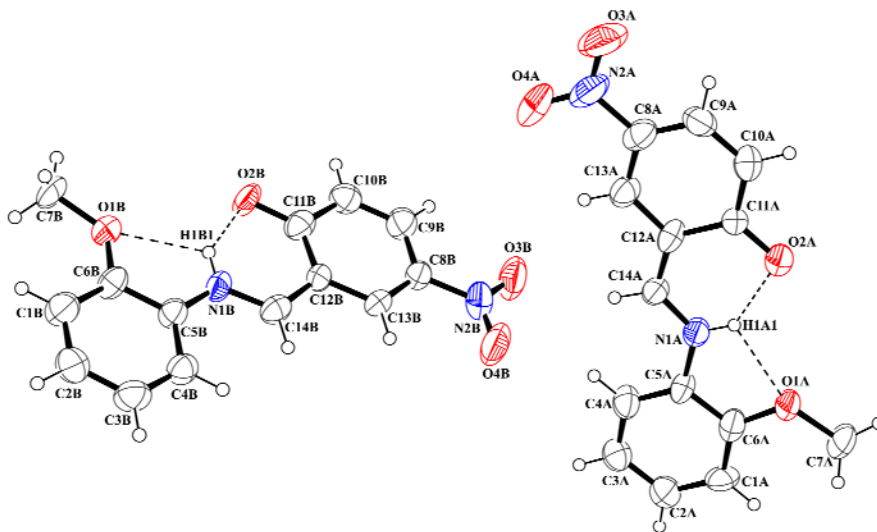
##### 4.6.1. C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (VI) Kristalinin Elde Edilişi



Şekil 4.52. C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O (VI) molekülünün kimyasal diyagramı

0.034g (0.20 mmol) 5-nitrosalisaldehit 20 ml etanolde çözüldü. Üzerine 20 ml etanolde çözülmüş 0.025 g (0.20 mmol) *o*-anisidin ilave edilerek geri soğutucu altında bir saat kaynatıldı. Reaksiyon sonunda çözelti soğumaya bırakıldı. Çöken kısım alındı. X-ışınları için uygun tek kristaller etil asetatın yavaş bir şekilde uçurulmasıyla elde edildi. (Verim = %71, EN = 461-465°K). C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O (VI) kristalinin kimyasal diyagramı Şekil 4.52.'de verildi.

##### 4.6.2. C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (VI) Molekülünün X-Işını Kırınımı Çalışmaları



Şekil 4.53. C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (VI) molekülünün %50 olasılıklı ısısal elipsoidlerle çizilmiş bir ORTEP-3 diyagramı. Kesikli çizgiler molekül içi hidrojen bağımlı temsil etmektedir

$C_{14}H_{12}N_2O_4$  (VI) molekülün %50 olasılıklı elipsoitlerle çizilmiş bir diyagramı Şekil 4.53.'de, moleküller arası bağlanma şekillerini gösteren paketlenme çizimi Şekil 4.54.'de, hidrojen bağlarına ait geometrik parametreler Çizelge 4.36.'da, kristal parametreleri, veri toplama ve arıtım bilgileri Çizelge 4.37.'de ve bazı atomlara ait konum ve izotropik titreşim parametreleri Çizelge 4.38.'de verilmiştir.

$C_{14}H_{12}N_2O_4$  (VI) molekülü asimetrik birimde özdeş iki molekül olacak şekilde kristallenmiştir. Bu moleküller A ve B olarak isimlendirildi. A ve B moleküllerinin halkaları arasındaki dihedral açıları sırasıyla  $1.90(3)^\circ$  ve  $1.51(3)^\circ$  olarak elde edilmiştir. Buna karşın A ve B moleküllerinin buldukları düzlemler arasındaki açı  $70.85(2)^\circ$  olarak elde edilmiştir. Moleküler yapı, keto-amin formunu benimsemiş olup, N-H...O tipi molekül içi hidrojen bağları ile kararlı hale gelmiştir (Şekil 4.53.). Tek bağ karakteri gösteren N1-C14 ve çift bağ karakteri gösteren C11=O2 bağ uzunlukları molekülün keto-amin formunu benimsediğini desteklemektedir. Bu bağ uzunlukları benzer keto-amin formdaki yapılardan elde edilen bağ uzunlukları ile uyum içersindedir (Koşar ve ark., 2004; Şahin ve ark., 2005; Odabaşoğlu ve ark., 2006). Moleküle ait diğer seçilmiş bağ uzunlukları, bağ açıları ve burulma açıları Çizelge 4.39.'da verilmiştir.

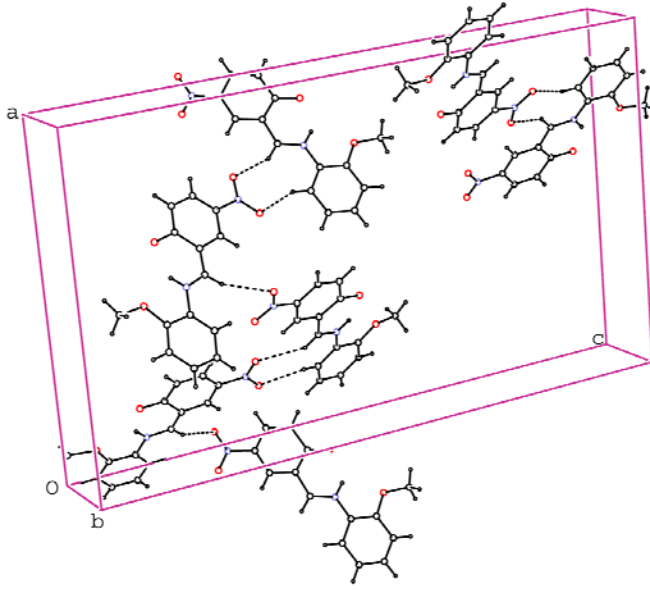
$C_{14}H_{12}N_2O_4$  (VI) molekülünün kristal yapısında, N1...O1 ve N1...O2 atomları arasında molekül içi hidrojen bağları vardır. N1-H1...O1 ve N1-H1...O2 hidrojen bağları sırasıyla kristalde S(5) ve S(6) halka motifi (Bernstein ve ark., 1995) oluşturmaktadır (Şekil 4.53.). N-H...O tipi molekül içi hidrojen bağlarına ek olarak zayıf moleküler arası C-H...O hidrojen bağları belirlenmiş olup hidrojen bağ geometrileri ayrıntılı olarak Çizelge 4.36.'da verilmiştir.

**Çizelge 4.36.**  $C_{14}H_{12}N_2O_4$  (VI) molekülüne ait hidrojen bağı geometrisi ayrıntıları ( $\text{\AA}$ , $^\circ$ )

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
C4B-H4B...O4A <sup>i</sup>	0.93	2.42	3.242(9)	146.5
C14B-H14B...O3A <sup>i</sup>	0.93	2.56	3.397(11)	149.5
C14A-H14A...O3B <sup>ii</sup>	0.93	2.51	3.397(11)	159.2
N1A-H1A1...O1A	0.86	2.21	2.600(8)	107.3
N1A-H1A1...O2A	0.86	1.92	2.604(9)	135.3
N1B-H1B1...O1B	0.86	2.25	2.633(7)	106.9
N1B-H1B1...O2B	0.86	1.89	2.585(9)	136.4

Simetri kodları: i) x-1/2, -y+1, z ii) x-1/2, -y+1, z





Şekil 4.54.  $C_{14}H_{12}N_2O_4$  (VI) kristalinin paket diyagramı

Çizelge 4.37.  $C_{14}H_{12}N_2O_4$  (VI) kristalinin parametreleri, veri toplama ve arıtım bilgileri

<b>Moleküler Formül</b>	$C_{14}H_{12}N_2O_4$
<b>Formül Ağırlığı</b>	272.26 akb
<b>Sıcaklık</b>	296 °K
<b>Kristal Sistemi</b>	Ortorombik
<b>Uzay Grubu</b>	$Pca2_1$
<b><i>a, b, c</i></b>	18.4391(15), 4.2710(2), 32.2187(16) Å
<b><i>α, β, γ</i></b>	90.00, 90.00, 90.00°
<b>V</b>	2539.2(3) Å <sup>3</sup>
<b>Z</b>	8
<b>Yoğunluk (<math>D_x</math>)</b>	1.425 g cm <sup>-3</sup>
<b>Soğurma Katsayısı (<math>\mu</math>)</b>	0.106 mm <sup>-1</sup>
<b><math>\theta_{min}, \theta_{max}</math></b>	1.26, 26.03°
<b>Ölçülen Yansıma</b>	9972
<b>Bağımsız Yansıma</b>	2394
<b>Gözlenen Yansıma [<math>I &gt; 2\sigma(I)</math>]</b>	2467
<b>R</b>	0.062
<b>wR</b>	0.121
<b>S</b>	0.88

**Çizelge 4.38.** C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (VI) kristalindeki bazı atomların kesirsel koordinatları ve  $U_{\text{iso}}^*$ ,  $U_{\text{eş}}$  (Å<sup>2</sup>) değerleri

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*$ , $U_{\text{eş}}$
C1A	0.4296(5)	1.7795(16)	0.0902(2)	0.066(2)
C2A	0.3829(5)	1.904(2)	0.1193(3)	0.072(3)
C3A	0.3897(5)	1.8307(16)	0.1611(2)	0.063(2)
C4A	0.4455(5)	1.6344(18)	0.1734(2)	0.064(2)
C5A	0.4914(7)	1.5095(14)	0.1448(3)	0.053(3)
C6A	0.4854(6)	1.5850(19)	0.1027(2)	0.060(2)
C7A	0.5352(7)	1.547(2)	0.0333(3)	0.084(4)
C8A	0.6936(6)	0.7131(18)	0.2514(2)	0.067(2)
C9A	0.7373(5)	0.610(2)	0.2212(3)	0.067(2)
C10A	0.7277(5)	0.6914(17)	0.1806(2)	0.065(2)
C11A	0.6708(4)	0.8963(17)	0.1694(2)	0.0480(17)
C12A	0.6216(6)	0.9963(13)	0.2012(3)	0.052(3)
C13A	0.6357(6)	0.9063(19)	0.2422(2)	0.061(2)
C14A	0.5641(5)	1.2019(16)	0.1928(2)	0.054(2)
N1A	0.5504(4)	1.3050(12)	0.15537(16)	0.0516(16)
N2A	0.7042(6)	0.630(2)	0.2943(2)	0.092(3)
O1A	0.5363(4)	1.4490(11)	0.07738(17)	0.0623(17)
O2A	0.6612(4)	0.9731(11)	0.13143(19)	0.0652(19)
O3A	0.7542(7)	0.4421(19)	0.3015(3)	0.122(4)
O4A	0.6626(6)	0.736(2)	0.3213(2)	0.137(3)
H1A1	0.5787(4)	1.2461(11)	0.1357(3)	0.062(3)*
C1B	0.1712(6)	0.2563(16)	0.5029(2)	0.069(2)
C2B	0.1228(5)	0.142(2)	0.4749(3)	0.070(2)
C3B	0.1285(5)	0.2024(17)	0.4333(2)	0.069(2)
C4B	0.1851(5)	0.3891(17)	0.4197(2)	0.057(2)
C5B	0.2354(6)	0.5135(14)	0.4473(3)	0.051(3)
C6B	0.2285(6)	0.4545(15)	0.4899(3)	0.054(2)
C7B	0.2813(7)	0.498(2)	0.5571(3)	0.095(4)
C8B	0.4372(5)	1.2509(15)	0.3361(2)	0.054(2)

**Çizelge 4.38.** (devamı)  $C_{17}H_{26}N_2O_3$  (VI) kristalindeki bazı atomların kesirsel koordinatları ve  $U_{iso}^*, U_{eş}$  ( $\text{Å}^2$ ) değerleri

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{iso}^*, U_{eş}$
<b>C9B</b>	0.4838(5)	1.3677(19)	0.3666(3)	0.068(2)
<b>C10B</b>	0.4728(5)	1.2997(16)	0.4073(2)	0.062(2)
<b>C11B</b>	0.4120(5)	1.1077(17)	0.4203(2)	0.059(2)
<b>C12B</b>	0.3676(6)	0.9958(16)	0.3880(3)	0.052(3)
<b>C13B</b>	0.3794(5)	1.0649(17)	0.3463(2)	0.053(2)
<b>C14B</b>	0.3053(5)	0.8033(15)	0.3974(2)	0.055(2)
<b>N1B</b>	0.2922(4)	0.7064(12)	0.43560(15)	0.0500(16)
<b>N2B</b>	0.4504(5)	1.3196(19)	0.2926(2)	0.081(2)
<b>O1B</b>	0.2780(4)	0.5801(13)	0.51518(17)	0.0649(16)
<b>O2B</b>	0.4032(4)	1.0340(12)	0.45827(17)	0.0652(19)
<b>O3B</b>	0.4996(7)	1.4967(16)	0.2835(3)	0.101(3)
<b>O4B</b>	0.4123(5)	1.2059(17)	0.26632(19)	0.107(2)
<b>H1B1</b>	0.3213(4)	0.7683	0.4548(3)	0.060(2)*

$$U_{eş} = \left(\frac{1}{3}\right) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i a_j a_i^* a_j^*, a: \text{ anizotropik titreşim matris elemanları}$$

$C_{14}H_{12}N_2O_4$  (VI) molekülüne ait kuramsal hesaplamalarda başlangıç geometrisi olarak X-ışınları kırınımdan elde edilen atomik koordinatlar kullanıldı. Asimetrik birimde özdeş iki molekül olması nedeniyle moleküllerden bir tanesi üzerinden hesaplamalara devam edildi. Geometri optimizasyonu yarı-deneysel yöntemler AM1 ve PM3, hem de HF/6-31G(d) ve YFK/B3LYP/6-31G(d) yöntemleri kullanılarak yapıldı. Geometri optimizasyonu sonucunda elde edilen bağ uzunlukları, bağ açıları ve burulma açıları X-ışınlarından elde edilen verilerle karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.39.'da verilmiştir. Hesaplanan geometrik parametrelerin deneysel verilerle ne kadar uyum içerisinde olduğunu ve doğruluk derecesini anlayabilmek için KOK yöntemi kullanıldı. ve hata değerleri Çizelge 4.39.'da verildi.

Çizelge 4.39.'da verilen hata değerlerine bakıldığında, bağ uzunlukları için en küçük hata değeri hem A hem de B molekülü için YFK yöntemi hesaplamalarından elde edilmiştir. Bağ açıları için ise en küçük hata değeri molekül A için YFK ve molekül B için PM3 yöntemleri tarafından elde edilmiştir.

Çizelge 4.39. C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (VI) molekülüne ait bazı geometrik parametreler

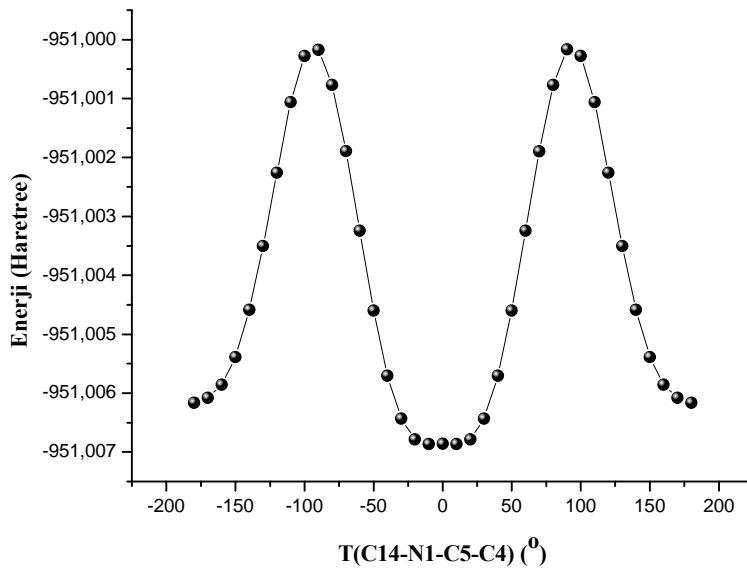
Deneyssel		AM1	PM3	HF	YFK
<b>Bağ uzunlukları (Å)</b>					
C1A-C2A	1.380(11)	1.359(12)	1.388	1.390	1.397
C1A-C6A	1.382(12)	1.417(12)	1.399	1.382	1.395
C2A-C3A	1.387(11)	1.370(10)	1.390	1.378	1.393
C3A-C4A	1.384(11)	1.384(11)	1.387	1.388	1.394
C4A-C5A	1.359(12)	1.389(12)	1.400	1.380	1.396
C5A-C6A	1.399(11)	1.401(12)	1.416	1.400	1.416
C5A-N1A	1.435(12)	1.384(11)	1.440	1.412	1.406
C6A-O1A	1.374(11)	1.337(11)	1.377	1.343	1.358
C7A-O1A	1.481(11)	1.398(11)	1.406	1.403	1.422
C8A-N2A	1.439(10)	1.452(9)	1.481	1.437	1.452
C11A-O2A	1.280(9)	1.274(9)	1.249	1.220	1.255
C14A-N1A	1.307(8)	1.321(8)	1.342	1.308	1.325
N2A-O3A	1.244(13)	1.204(9)	1.216	1.196	1.235
N2A-O4A	1.247(12)	1.217(11)	1.220	1.199	1.236
KOK A			0.0378	0.038	0.030
KOK B			0.0317	0.0314	0.0283

Çizelge 4.39. (devamı) C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (VI) molekülüne ait bazı geometrik parametreler

Deneysel		AM1	PM3	HF	YFK		
<b>Bağ açıları (°)</b>							
C4A-C5A-N1A	123.5(8)	N1B-C5B-C6B	116.2(8)	121.83	120.74	122.69	124.10
C6A-C5A-N1A	115.4(9)	C4B-C5B-C6B	119.7(9)	119.96	120.32	117.32	116.38
O1A-C6A-C1A	126.1(7)	O1B-C6B-C5B	117.6(8)	123.78	124.67	125.27	125.32
O1A-C6A-C5A	115.2(8)	O1B-C6B-C1B	124.6(8)	115.88	115.47	115.28	114.91
C9A-C8A-N2A	122.3(9)	C13B-C8B-N2B	118.6(7)	118.86	119.35	119.56	119.40
C13A-C8A-N2A	117.3(9)	C9B-C8B-N2B	120.3(8)	120.40	120.82	119.52	119.34
O3A-N2A-O4A	124.1(8)	O4B-N2B-O3B	120.9(8)	121.63	120.35	123.99	124.05
O3A-N2A-C8A	116.0(11)	O4B-N2B-C8B	120.0(8)	119.39	120.27	117.73	117.73
O4A-N2A-C8A	119.8(10)	O3B-N2B-C8B	119.0(9)	118.96	119.36	118.27	118.21
KOK A				2.103	2.039	1.677	1.591
KOK B				3.349	3.028	3.288	3.439
<b>Burulma açıları (°)</b>							
N1A-C5A-C6A-O1A	0.8(12)	N1B-C5B-C6B-O1B	-2.0(12)	1.32	1.22	-0.29	0.06
N2A-C8A-C13A-C12A	-179.7(8)	N2B-C8B-C13B-C12B	179.1(7)	179.93	-179.99	179.86	179.95
C11A-C12A-C14A-N1A	2.6(12)	C11B-C12B-C14B-N1B	-5.8(12)	-0.73	0.01	0.08	0.05
C14A-N1A-C5A-C4A	4.1(13)	C14B-N1B-C5B-C4B	1.5(13)	31.17	0.008	32.10	3.92
C6A-C5A-N1A-C14A	-178.4(7)	C6B-C5B-N1B-C14B	-176.1(7)	-150.37	-179.99	-149.22	-176.34

Şekil 4.55.'de X-ışınları geometrisi ve hesaplanan geometrilerin üst üste örtüşmeleri verilmiştir. Deneysel ve kuramsal olarak elde edilen geometrik yapıların örtüşmelerinden ortaya çıkan KOK değerleri molekül A ve molekül B için sırasıyla, AM1 için 0.541 ve 0.503 Å, PM3 için 0.204 ve 0.184 Å, HF için 0.549 ve 0.514 Å ve YFK için 0.176 ve 0.161 Å şeklindedir. Bu sonuçlara göre, YFK yöntemi her iki geometriyi de en iyi şekilde temsil etmektedir.

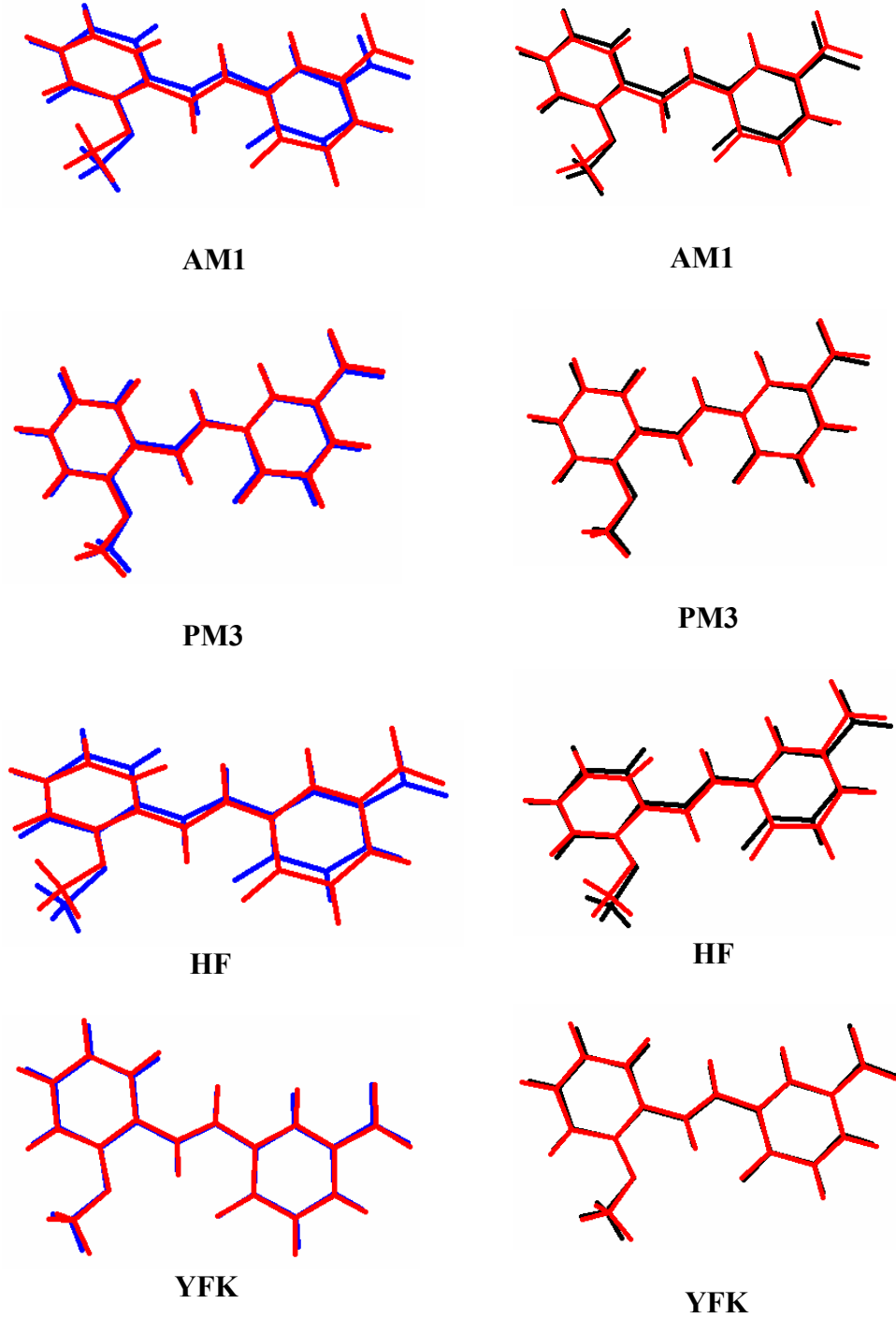
$C_{14}H_{12}N_2O_4$  (VI) molekülünün minimum enerjili şekillenim araştırması için YFK yöntemi kullanılarak PEY analizi yapıldı. PEY analizi için, aromatik halkaları birbirine bağlayan T(C14-N1-C5-C4) burulma açısı  $-180^\circ/+180^\circ$  aralığında  $10^\circ$  adımlarla değiştirilerek her bir adımda tek nokta enerjisi hesaplandı ve Şekil 4.56'da verildi.



**Şekil 4.56.**  $C_{14}H_{12}N_2O_4$  (VI) molekülünün T(C14-N1-C5-C4) burulma açısına bağlı enerji değişim grafiği

Şekil 4.56.'da hesaplanan PEY yüzeyi incelendiğinde,  $-90^\circ$  ve  $+90^\circ$  'de simetrik iki potansiyel engeli gözlenmiştir. Bu açı değerlerinde halkalar birbirine dik konumda olup molekülün en yüksek enerjili şekillenimine karşılık gelmektedir. Bu açı değerinde molekülün enerjisi -951.00017 Hartree olarak elde edilmiştir. PEY üzerinde  $\pm 180^\circ$  ve  $\pm 10^\circ$  civarında dört minimum gözlenmektedir. Bunlardan en düşük enerjili olanı (global enerji minimumu),  $+10^\circ$ 'de olup molekülün en kararlı şekillenimine karşılık

gelmektedir. Molekülün bu açı değerinde toplam enerjisi -951.00686 Hartree olarak elde edilmiştir.



**Şekil 4.55.**  $C_{14}H_{12}N_2O_4$  (VI) molekülünün X-ışınları kırınımından elde edilen geometrisi (A=mavi, B=siyah) ile AM1, PM3, HF ve YFK yöntemleri kullanılarak belirlenen optimize geometrilerin üst üste örtüşmesi

#### 4.6.3. C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (VI) Molekülünün IR Çalışmaları

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (VI) molekülüne ait bazı titreşim değerleri Çizelge 4.40.'da verilmiştir. Çizelge 4.40.'da verilen değerler incelendiğinde, N-H gerilmesine ait titreşim bandı 3327 cm<sup>-1</sup>'de elde edilmiştir. Molekülde aromatik halkalara ait C-H simetrik gerilme titreşimi 3070 cm<sup>-1</sup>'de gözlenirken C-H<sub>3</sub> simetrik ve asimetrik gerilmelere ait titreşimler sırasıyla 2987 ve 2937 cm<sup>-1</sup> olarak belirlenmiştir. Aromatik halkaya bağlı C=O gerilme titreşimi 1668 cm<sup>-1</sup> ve nitro grubuna ait asimetrik gerilme titreşimi 1551 cm<sup>-1</sup> olarak elde edilmiştir. C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (VI) molekülünün IR spektrumunda, N-H ve C=O titreşimlerinin varlığı, kristal yapının keto-amin tautomerik formunu benimsediğini kanıtlamaktadır. Elde edilen bu titreşim değerleri benzer keto-amin moleküllere ait değerlerle uyum içersindedir (Alarcon ve ark., 1999).

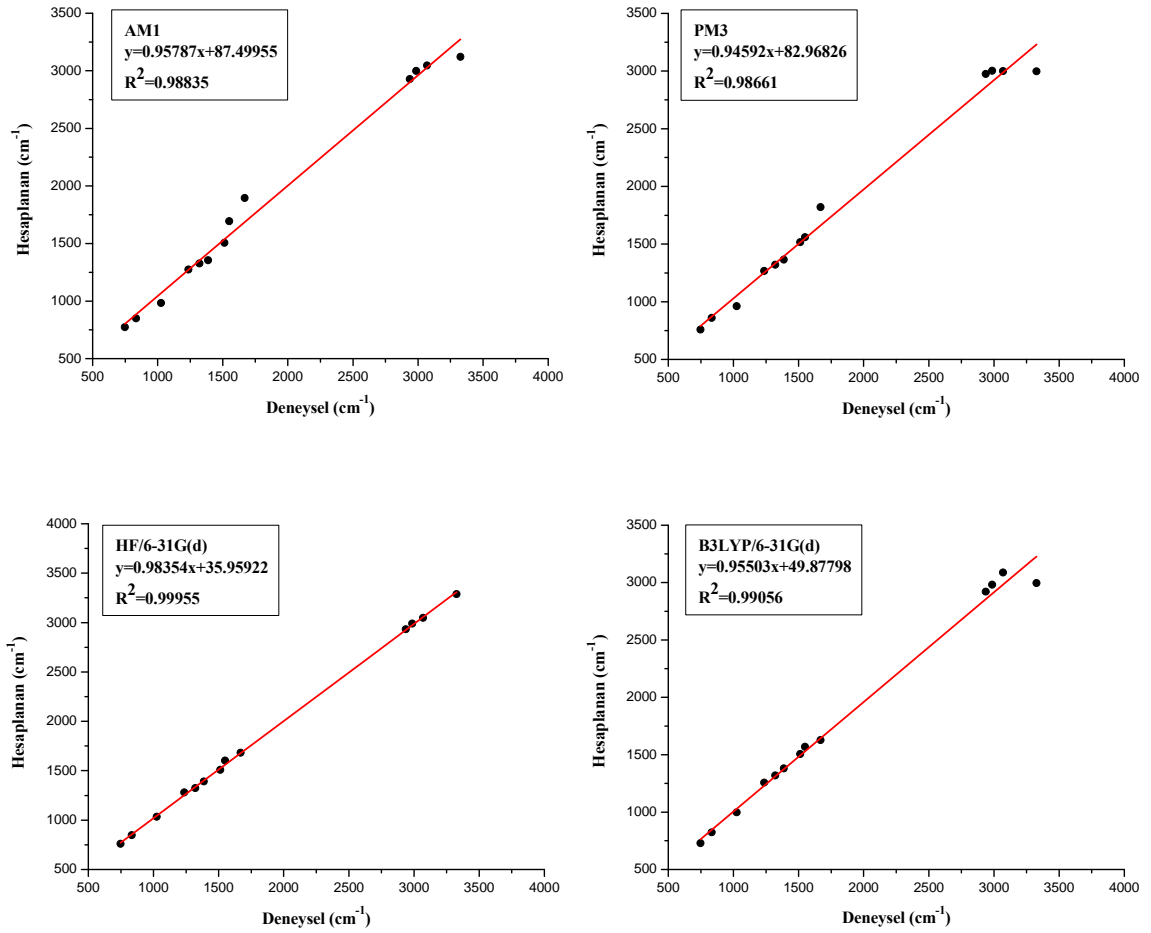
**Çizelge 4.40.** C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (VI) molekülünün bazı deneysel ve kuramsal titreşimleri (cm<sup>-1</sup>)

Titreşimler	Deneysel	AM1	PM3	HF	YFK
v(N-H)	3327	3121	2997	3287	2995
v <sub>arom</sub> (C-H) s	3070	3046	2999	3047	3087
v(C-H <sub>3</sub> ) s	2987	2999	3003	2988	2982
v(C-H <sub>3</sub> ) as	2937	2927	2975	2933	2920
v(C=O)	1668	1895	1821	1681	1628
v(N-O <sub>2</sub> )	1551	1693	1559	1603	1569
v(C=C)	1514	1505	1517	1510	1506
γ <sub>arom</sub> (C-H)	1387	1355	1365	1392	1380
v(C-N)	1321	1326	1322	1325	1319
v(C-O)	1236	1274	1268	1279	1257
δ(N-H)+ δ(C-H)	1026	984	961	1033	997
δ(C-H)	834	849	861	847	823
δ(C-H)	747	774	759	759	729

*Açıklama:* Çizelge 4.40.'da verilen titreşimlere ait kısaltmalar ( v, gerilme; γ, sallanma; δ, kıvrılma; s, simetrik; as, asimetrik)



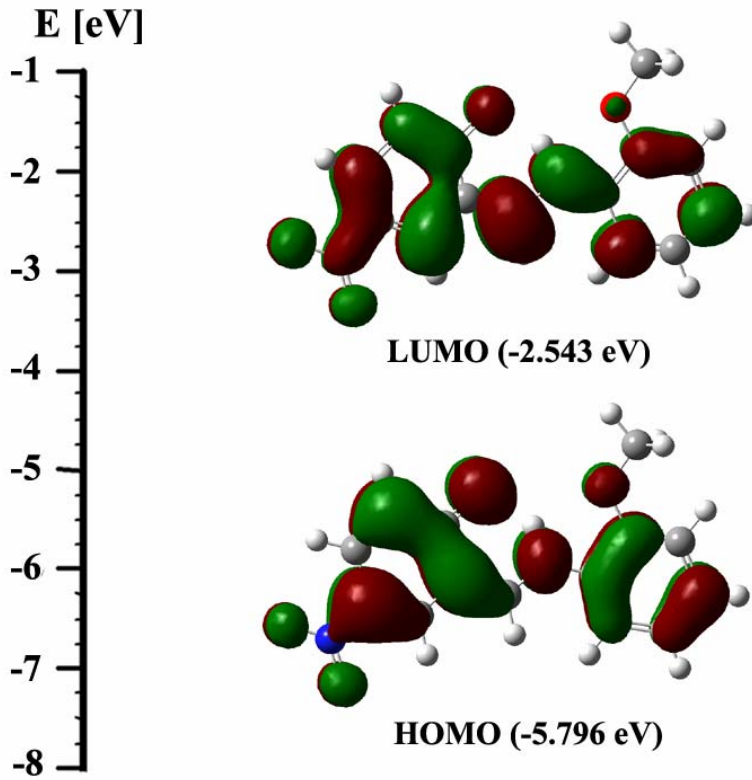
Deneysel ve kuramsal olarak elde edilen bazı titreşim değerleri Çizelge 4.40.'da karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Kuramsal olarak elde edilen değerlerin deneysel değerlerle ne kadar uyum içerisinde olduğunu anlamak ve kullanılan yöntemleri kendi aralarında karşılaştırmak için kuramsal ve deneysel değerler arasında korelasyon grafikleri oluşturulmuştur. Şekil 4.57.'de korelasyon grafikleri incelendiğinde korelasyon uyum değerleri sırasıyla, AM1 için 0.98835, PM3 için 0.98661, HF için 0.99955 ve YFK için 0.99056 olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre, HF yöntemi IR spektrumunu belirlemede diğer yöntemlere göre daha başarılıdır. Fakat YFK yöntemi için N-H gerilme titreşimi dikkate alınmadığında korelasyon uyum değeri 0.99945 olmaktadır. Bu yüzden N-H gerilme titreşimi hariç sistemin titreşim değerlerini elde etmede YFK yöntemi de oldukça başarılıdır.



**Şekil 4.57.** C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (VI) molekülünün IR titreşimleri için deneysel ve kuramsal değerler arasındaki korelasyon grafikleri

#### 4.6.4. C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (VI) Molekülünün UV-VIS Spektrumu ve Sınır Orbitalleri

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (VI) molekülünün UV-VIS spektrumu etanol çözücü kullanılarak elde edilmiştir. C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (VI) molekülünün UV-VIS spektrumunda imin grubuna ait elektronik geçiş 410 nm ve log $\epsilon$ =3.875 olarak elde edilmiştir. Bu geçiş keto-amin tautomerik formuna karşılık gelmekte olup, X-ışınları kırınımından elde edilen moleküler geometriyi desteklemektedir. C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (VI) molekülünün kuramsal UV-VIS hesaplamaları için ZB-YFK, B3LYP hibrit fonksiyoneli ve 6-31G(d) baz seti kullanıldı. ZB-YFK yöntemi kullanılarak hesaplanan maksimum geçiş dalga boyu 421 nm ve log $\epsilon$ =4.276 olarak elde edilmiştir. Hesaplanan UV-VIS spektrumuna göre elektronik geçiş HOMO'dan LUMO'ya  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişi olarak gerçekleşmiştir. C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (VI) molekülünün HOMO-LUMO şekillenimi ve enerji değerleri Şekil 4.58.'de verilmiştir.



Şekil 4.58. C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (VI) molekülünün HOMO ve LUMO şekillenimi

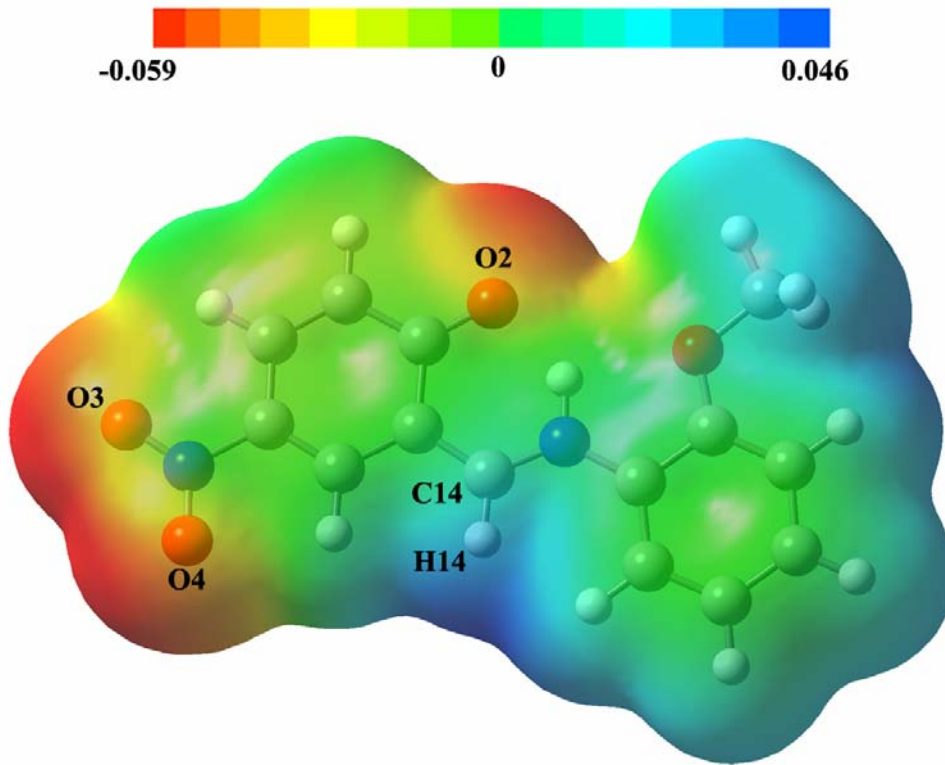
#### 4.6.5. C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (VI) Molekülünün Yük Dağılım Çalışmaları

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (VI) molekülüne ait Mulliken yük dağılımları AM1, PM3, HF ve YFK yöntemleri kullanılarak hesaplandı ve Çizelge 4.41.'de verildi. Çizelge 4.41. ile verilen yük dağılımları incelendiğinde negatif yüklerin oksijen atomları üzerinde toplandığı görülmektedir. En fazla negatif yük O2 atomu üzerinde bulunmaktadır. Bunun nedeni, O2 atomunun molekül içi hidrojen bağı yapması olarak düşünülebilir. Molekül üzerinde diğer fazla negatif yükler ise metoksi grubu O1 atomu ve nitro grubu oksijen atomları üzerinde bulunmaktadır. Molekülün tamamı ele alındığında nitro grubun bulunduğu halka negatif yük açısından oldukça zengindir. Bu sonuçlar doğrultusunda oksijen atomlarının eşlenmemiş elektron çifti içerdiği ve reaksiyon mekanizmasının bu atomlar üzerinden işleyebileceği düşünülebilir.

**Çizelge 4.41.** C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (VI) molekülünün Mulliken yük dağılımı (*e*)

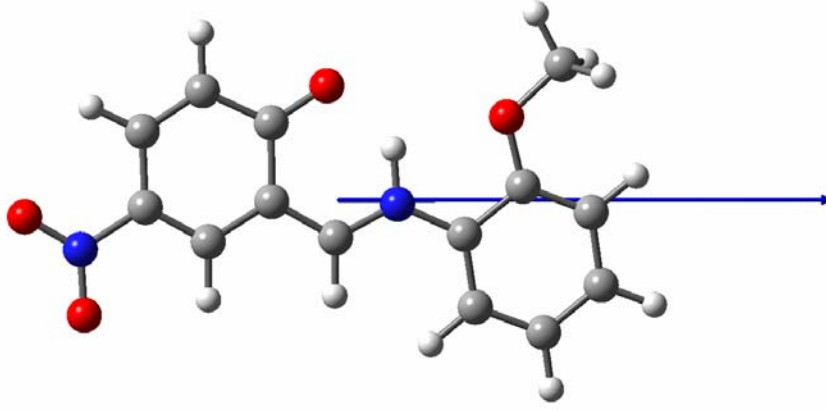
Atom	AM1	PM3	HF	YFK
C1	-0.035296	-0.042161	-0.052452	-0.051576
C2	0.051371	0.057138	0.030746	0.014041
C3	0.004709	0.000857	-0.003088	-0.001929
C4	0.021056	0.026268	0.006171	-0.023750
C5	-0.006033	-0.177124	0.262393	0.319431
C6	0.077063	0.104957	0.436254	0.351910
C7	0.201124	0.185438	0.355859	0.290503
C8	-0.208653	-0.517171	0.077309	0.252693
C9	0.130581	0.153684	0.139607	0.043316
C10	-0.069403	-0.103925	-0.083526	-0.047406
C11	0.308728	0.388094	0.587935	0.425951
C12	-0.327805	-0.380684	-0.242110	0.022009
C13	0.196058	0.252995	0.153101	-0.034127
C14	0.304305	0.123251	0.473200	0.281639
N1	0.112289	0.454491	-0.327352	-0.269909
N2	0.577993	1.324813	0.520934	0.368756
O1	-0.212074	-0.188230	-0.666340	-0.516181
O2	-0.376606	-0.424162	-0.686191	-0.594458
O3	-0.364324	-0.609392	-0.479858	-0.409530
O4	-0.385083	-0.629140	-0.502592	-0.421383

$C_{14}H_{12}N_2O_4$  (VI) molekülüne ait MEP haritası YFKyönteminden elde edilen optimize geometri kullanılarak elde edildi ve Şekil 4.59.'da verildi. Şekil 4.59. ile verilen MEP haritası incelendiğinde negatif kısımlar (kırmızı) nitro grubu oksijen atomları (O3 ve O4) ve karboksil O2 atomu üzerinde yoğunlaşmıştır. En negatif MEP, O3 ve O4 atomları arasındaki bölge üzerindedir ve MEP değeri -0.059 a.b.'dir. O2 atomu için MEP değeri ise -0.048 a.b. olarak elde edilmiştir.  $C_{14}H_{12}N_2O_4$  (VI) molekülü için nitro grubu oksijen atomları ve O2 atomu elektrofilik reaksiyona girme açısından en uygun bölgelerdir. MEP haritası üzerinde en pozitif bölge ise C14-H14 bağı üzerinde belirlenmiş olup elektrostatik potansiyel değeri 0.046 a.b.'dir.



**Şekil 4.59.**  $C_{14}H_{12}N_2O_4$  (VI) molekülüne ait MEP haritası

$C_{14}H_{12}N_2O_4$  (VI) molekülünün AM1, PM3, HF ve YFK yöntemleri kullanılarak hesaplanan toplam dipol moment büyüklüğünün değerleri sırasıyla 10.13, 10.53, 9.67 ve 9.39 Debye olarak elde edilmiştir ve Şekil 4.60.'da dipol moment vektörü verilmiştir. Şekil 4.60. ile verilen dipol moment vektörü incelendiğinde yönünün elektronegatif nitro grubundan elektropozitif metoksi grubuna doğru olduğu görülebilir.



**Şekil 4.60.**  $C_{14}H_{12}N_2O_4$  (VI) molekülünün dipol moment vektörü (mavi)

#### 4.6.6. $C_{14}H_{12}N_2O_4$ (VI) Molekülünün Termodinamik Özellikleri

$C_{14}H_{12}N_2O_4$  (VI) molekülüne ait termodinamik fonksiyonlar; C, S ve H değerleri YFK/B3LYP/6-31G(d) yöntemi kullanılarak hesaplandı. Kuramsal olarak sıcaklık değerleri  $200^{\circ}K$ 'den  $450^{\circ}K$ 'e kadar değiştirildi ve termodinamik fonksiyonların sıcaklığa bağlı değişim değerleri Çizelge 4.42.'de verildi.

**Çizelge 4.42.**  $C_{14}H_{12}N_2O_4$  (VI) molekülünün farklı sıcaklıklarda termodinamik özellikleri

T ( $^{\circ}K$ )	H (kcal/mol)	C (cal/mol. $^{\circ}K$ )	S (cal/mol. $^{\circ}K$ )
200	2.56	44.88	108.53
250	5.16	55.09	120.08
298.15	8.14	64.85	130.97
300	8.26	65.22	131.39
350	11.87	74.94	142.48
400	15.95	84.00	153.36
450	20.46	92.27	163.97

Çizelge 4.42.'de sıcaklık  $200^{\circ}K$ 'den  $450^{\circ}K$ 'e kadar değiştirildiğinde ısı kapasitesi, entropi ve entalpi değerlerinin sıcaklıkla arttığı görülmektedir. Termodinamik özellikler ile sıcaklık arasındaki korelasyon denklemleri,

$$C = -2.17167 + 0.25423T - 9.79721 \times 10^{-5} T^2; (R^2 = 1) \quad (4.16)$$

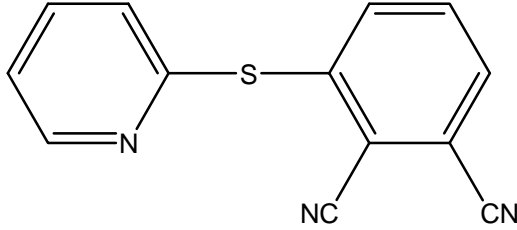
$$S = 60.05104 + 0.25156T - 4.57841 \times 10^{-5} T^2; (R^2 = 0.9999) \quad (4.17)$$

$$H = -3.13756 + 0.00921T + 9.614 \times 10^{-5} T^2; (R^2 = 0.9999) \quad (4.18)$$

şeklinde elde edilmiştir.

#### 4.7. 3-(2-Merkaptopiridin)ftalonitril (VII) Molekülü

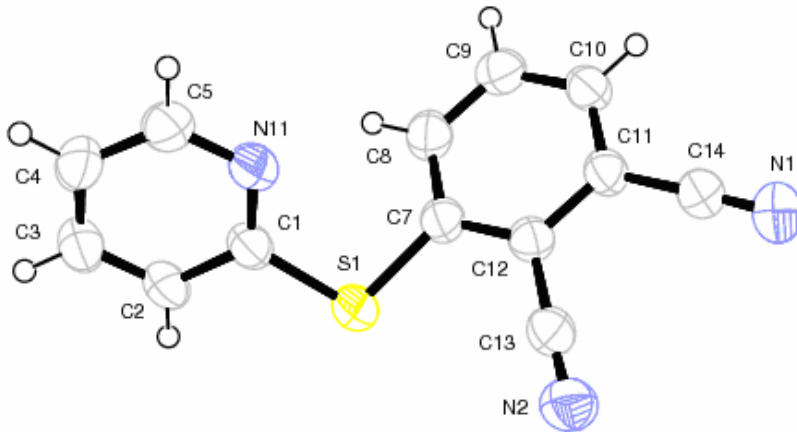
##### 4.7.1. $C_{13}H_7N_3S$ (VII) Kristalinin Elde Edilişi



**Şekil 4.61.**  $C_{13}H_7N_3S$  (VII) molekülünün kimyasal diyagramı

4.66 g (42 mmol) 2-merkaptopiridin ve 7.27 g (42 mmol) 3-nitroftalonitril  $N_2$  atmosferinde 60 ml DMF içinde çözüldü ve oluşan karışım onbeş dakika oda sıcaklığında karıştırıldı. Sonra karışım üzerine 15 g (108 mmol) inceltilmiş  $K_2CO_3$  dört saat sürede belli oranlarda eklenmiş ve oluşan karışım oda sıcaklığında on iki saat bekletilerek reaksiyona girmesi sağlandı. Karışım üzerine 100 ml su eklenerek otuz dakika kaynatıldı. Reaksiyon sonunda çözelti soğumaya bırakıldı. Çöken kısım alındı. X-ışınları için uygun tek kristaller etilalkolün yavaş bir şekilde uçurulmasıyla elde edildi. (Verim = %48, EN = 402-405°K).  $C_{13}H_7N_3S$  (VII) kristalinin kimyasal diyagramı Şekil 4.61.'de verildi.

##### 4.7.2. $C_{13}H_7N_3S$ (VII) Molekülünün X-Işını Kırınımı Çalışmaları

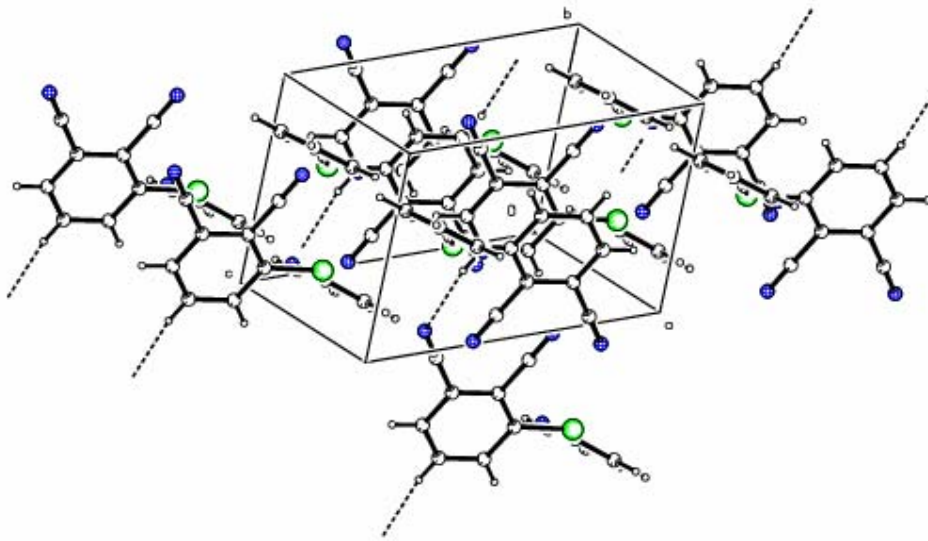


**Şekil 4.62.**  $C_{13}H_7N_3S$  (VII) molekülünün %50 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş bir ORTEP-3 diyagramı

$C_{13}H_7N_3S$  (VII) molekülün %50 olasılıklı elipsoitlerle çizilmiş bir diyagramı Şekil 4.62.'de, moleküller arası bağlanma şekillerini gösteren paketlenme çizimi Şekil 4.63.'de, hidrojen bağlarına ait geometrik parametreler Çizelge 4.43.'de, kristal parametreleri, veri toplama ve arıtım bilgileri Çizelge 4.44.'de ve bazı atomlara ait konum ve izotropik titreşim parametreleri Çizelge 4.45.'de verilmiştir.

$C_{13}H_7N_3S$  (VII) molekülü P-1 uzay grubunda kristallenmiş olup moleküler yapı 2-Merkaptopiridin ve ftalonitril grupları S atomu boyunca birbirine bağlanmıştır. Molekül düzlemsel özellik taşımayıp, C1/N1 ve C7/C12 aromatik halkalar arasındaki dihedral açı  $62.11(1)^\circ$  olarak belirlenmiştir. Siyano grubuna ait üçlü bağlar sırasıyla  $C13\equiv N2$  [1.131(4) Å] ve  $C14\equiv N1$  [1.130(3) Å] olarak elde edilmiştir ve benzer moleküllerdeki değerler ile uyumludur (Ağar, 2007; Ocak ve ark., 2005; Işık ve ark., 2003). Moleküle ait diğer bazı bağ uzunlukları, bağ açıları ve burulma açıları Çizelge 4.46.'da listelenmiştir.

$C_{13}H_7N_3S$  (VII) molekülü bir C-H...N tipi moleküller arası hidrojen bağı ile kararlı hale gelmiştir. Moleküle ait hidrojen bağı geometrisi ayrıntılı olarak Çizelge 4.43'de verilmiştir. Kristal paketlenmesinde ftalonitril grupları birbirlerine antiparalel olacak şekilde birim hücrenin a eksenin boyunca istiflenerek zayıf bir  $\pi-\pi$  etkileşimi meydana getirmişlerdir (Şekil 4.63.).



**Şekil 4.63.**  $C_{13}H_7N_3S$  (VII) kristalinin paket diyagramı



**Çizelge 4.43.** C<sub>13</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>S (VII) molekülüne ait hidrojen bağı geometrisi ayrıntıları (Å,°)

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
C9-H9...N1 <sup>i</sup>	0.93	2.59	3.495(5)	163.4

Simetri kodu: i) x, y+1, z

**Çizelge 4.44.** C<sub>13</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>S (VII) kristalinin parametreleri, veri toplama ve arıtım bilgileri

<b>Moleküler Formül</b>	C <sub>13</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> S
<b>Formül Ağırlığı</b>	237.28 akb
<b>Sıcaklık</b>	296 °K
<b>Kristal Sistemi</b>	Triklinik
<b>Uzay Grubu</b>	P-1
<b>a, b, c</b>	7.444(2), 7.930(3), 10.057(3) Å
<b>α, β, γ</b>	87.78(3), 89.49(2), 70.56(3)°
<b>V</b>	559.4(3) Å <sup>3</sup>
<b>Z</b>	2
<b>Yoğunluk (D<sub>x</sub>)</b>	1.409 g cm <sup>-1</sup>
<b>Soğurma Katsayısı (μ)</b>	0.27 mm <sup>-1</sup>
<b>θ<sub>min</sub>, θ<sub>max</sub></b>	2.03, 27.98°
<b>Ölçülen Yansıma</b>	8578
<b>Bağımsız Yansıma</b>	2205
<b>Gözlenen Yansıma [I &gt; 2σ(I)]</b>	1143
<b>Parametre Sayısı</b>	155
<b>R</b>	0.05
<b>wR</b>	0.1158
<b>S</b>	0.844

**Çizelge 4.45.** C<sub>13</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>S (VII) kristalindeki bazı atomların kesirsel koordinatları ve  $U_{eş}$  (Å<sup>2</sup>) değerleri

Atom	x	y	z	$U_{eş}$
C1	0.2241(4)	0.6684(4)	0.9082(3)	0.0475(7)
C2	0.1390(5)	0.7643(4)	1.0181(3)	0.0558(8)
C3	0.2427(5)	0.8403(4)	1.0921(3)	0.0618(9)
C4	0.4255(5)	0.8230(5)	1.0541(3)	0.0631(9)
C5	0.4954(5)	0.7301(4)	0.9412(3)	0.0586(9)
C7	0.1827(4)	0.5358(4)	0.6640(3)	0.0457(7)
C8	0.2039(4)	0.6823(4)	0.5916(3)	0.0530(8)
C9	0.2620(4)	0.6670(4)	0.4600(3)	0.0514(8)
C10	0.2985(4)	0.5083(4)	0.3969(3)	0.0505(8)
C11	0.2771(4)	0.3612(4)	0.4664(3)	0.0457(7)
C12	0.2190(4)	0.3755(4)	0.6011(3)	0.0435(7)
C13	0.1939(4)	0.2223(4)	0.6710(3)	0.0501(8)
C14	0.3128(4)	0.1942(4)	0.4027(3)	0.0537(8)
N1	0.3375(5)	0.0627(4)	0.3534(3)	0.0736(9)
N2	0.1735(4)	0.1011(4)	0.7233(3)	0.0672(8)
N11	0.4001(3)	0.6515(3)	0.8685(2)	0.0516(6)
S1	0.09304(12)	0.55373(12)	0.82703(8)	0.0580(3)

$$U_{eş} = \left(\frac{1}{3}\right) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i a_j a_i^* a_j^*, \text{ a: anizotropik titreşim matris elemanları.}$$

C<sub>13</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>S (VII) molekülüne ait kuramsal hesaplamalarda başlangıç geometrisi olarak X-ışınları kırınım deneyinden elde edilen koordinatlar kullanılmıştır. Sisteme ait geometri optimizasyonları hem AM1 ve PM3 hem de HF ve YFK/B3LYP yöntemleri 6-31G(d) baz seti kullanılarak elde edildi. Geometri optimizasyonu sonucunda elde edilen bazı bağ uzunlukları, bağ açıları ve burulma açıları X-ışınlarından elde edilen sonuçlar ile karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.46.'da verilmiştir. Hesaplanan geometrik parametrelerin deneysel verilerle ne kadar uyum içerisinde olduğunu ve doğruluk derecesini anlayabilmek için KOK yöntemi kullanıldı.

Çizelge 4.46. C<sub>13</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>S (VII) molekülüne ait bazı geometrik parametreler

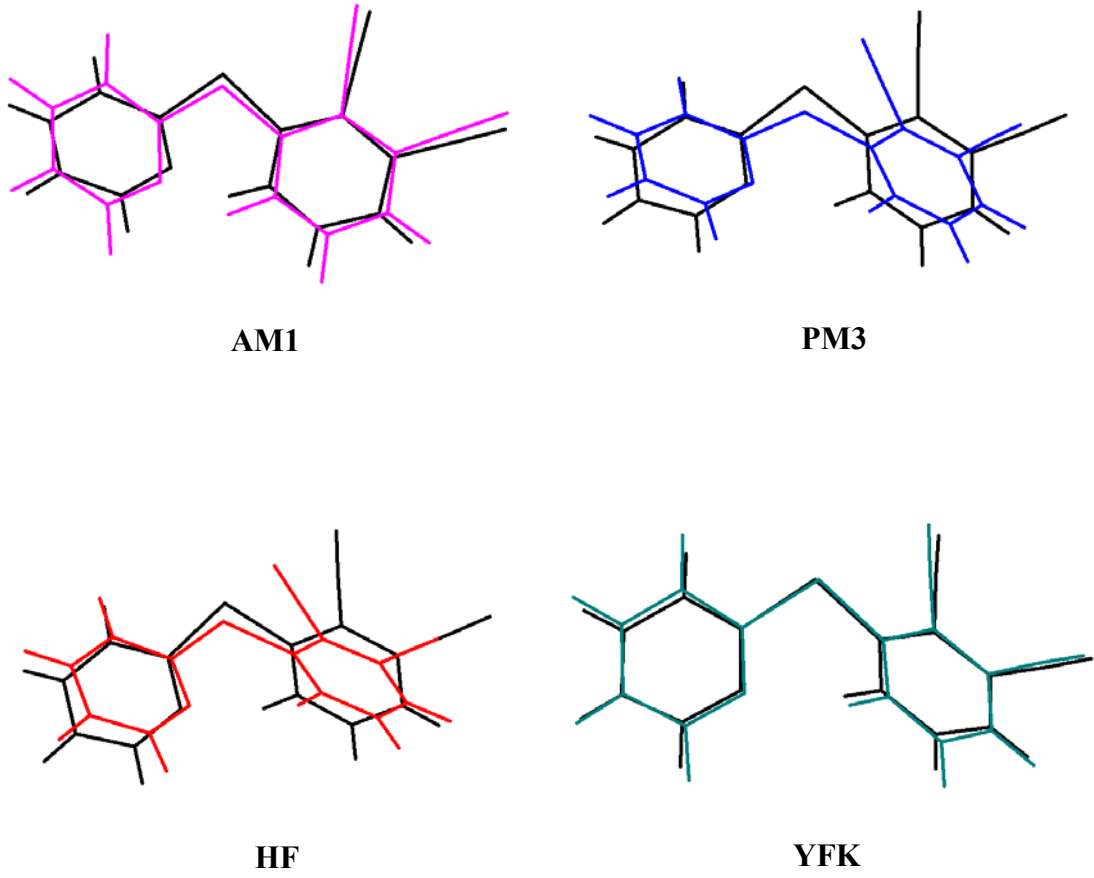
Parametreler	Deneyssel	AM1	PM3	HF	YFK
<b>Bağ uzunlukları (Å)</b>					
C1-C2	1.391(4)	1.415	1.401	1.391	1.401
C1-N11	1.331(4)	1.352	1.357	1.309	1.334
C1-S1	1.763(3)	1.704	1.771	1.789	1.861
C2-C3	1.367(4)	1.392	1.390	1.378	1.396
C3-C4	1.374(5)	1.397	1.392	1.388	1.402
C4-C5	1.379(4)	1.405	1.395	1.378	1.395
C5-N11	1.329(4)	1.345	1.351	1.326	1.354
C7-C8	1.399(4)	1.398	1.396	1.386	1.398
C7-C12	1.386(4)	1.409	1.404	1.395	1.410
C7-S1	1.758(3)	1.700	1.775	1.789	1.843
C8-C9	1.386(4)	1.393	1.390	1.385	1.398
C13-N2	1.131(4)	1.163	1.159	1.134	1.173
C14-N1	1.130(3)	1.163	1.159	1.135	1.173
KOK		0.027	0.017	0.013	0.037
<b>Bağ açıları (°)</b>					
C2-C1-N11	123.3(3)	122.69	121.02	123.74	123.49
C2-C1-S1	116.6(2)	113.66	116.98	117.09	116.89
N11-C1-S1	120.0(2)	123.61	121.98	119.15	119.57
C1-C2-C3	118.6(3)	118.63	118.99	117.64	117.77
C2-C3-C4	119.2(3)	119.16	119.59	119.24	119.39
C3-C4-C5	117.9(3)	118.21	118.93	117.84	118.45
C4-C5-N11	124.6(3)	123.66	121.53	123.50	122.45
C8-C7-C12	118.7(3)	119.01	119.13	119.14	120.32
C8-C7-S1	122.1(2)	124.12	117.23	118.68	120.42
C12-C7-S1	118.9(2)	116.68	123.52	122.08	119.19
C7-C12-C13	120.5(3)	120.03	120.80	120.78	121.44
C11-C12-C13	119.2(3)	119.84	119.44	119.46	119.48
C5-N11-C1	116.4(2)	117.61	119.90	118.01	118.41
C1-S1-C7	103.65(13)	109.53	105.91	102.75	102.68

**Çizelge 4.46.** (devamı)  $C_{13}H_7N_3S$  (VII) molekülüne ait bazı geometrik parametreler

Parametreler	Deneyssel	AM1	PM3	HF	YFK
<b>Bağ açıları (°)</b>					
<b>C12-C13-N2</b>	178.5(3)	179.36	179.53	179.14	178.14
<b>C11-C14-N1</b>	178.6(3)	179.37	178.86	177.96	178.58
<b>KOK</b>		1.78	1.99	1.28	0.99
<b>Burulma açıları (°)</b>					
<b>N11-C1-S1-C7</b>	-29.1(3)	-2.3	5.0	11.1	-7.7
<b>C8-C7-S1-C1</b>	-48.1(3)	-47.3	-104.0	-108.1	-59.9
<b>C12-C7-S1-C1</b>	137.3(2)	137.5	79.7	75.2	123.8
<b>C7-C12-C13-N2</b>	152(13)	-159.1	178.3	174.2	179.2
<b>C2-C1-S1-C7</b>	155.0(2)	178.9	-175.5	-169.7	-172.7

Bağ uzunluğu ve bağ açıları için hesaplanan KOK değerleri sırasıyla, AM1 için 0.27 Å ve 1.78°, PM3 için 0.17 Å ve 1.99°, HF için 0.13 Å ve 1.28° ve YFK için 0.37 Å ve 0.99° olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre, bağ uzunlukları için en düşük KOK değeri HF yönteminden elde edildi. Bağ açıları için ise en düşük KOK değeri YFK yöntemiyle elde edilmiştir. Yarı-deneyssel yöntemlerden ise PM3 yöntemi bağ uzunluklarını hesaplamada AM1 yöntemine göre daha iyi sonuçlar vermiştir. Çizelge 4.46. incelendiğinde burulma açıları için en iyi uyum AM1 ve YFK yöntemleri hesaplamalarından elde edilmiştir. Kuramsal geometriler ile deneyssel geometriyi karşılaştırmak için atomların üst üste örtüşmeleri incelendi ve Şekil 4.64.'de verildi. Hesaplanan KOK değerleri sırasıyla, AM1 için 0.408 Å, PM3 için 0.831 Å, HF için 0.934 Å ve YFK için 0.412 Å olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre AM1 yöntemi daha az hata payına sahiptir ve moleküler geometrinin üç boyutlu yapısını YFK yönteminden biraz daha iyi karakterize etmektedir.

Sonuç olarak, HF yöntemi bağ uzunluklarını hesaplamada en iyi sonucu vermesine rağmen YFK yöntemi bağ açılarını hesaplamada daha iyi sonuçlar vermiştir. Moleküler geometrilerin örtüşmeleri incelendiğinde ise AM1 ve YFK yöntemlerinin diğer yöntemlere göre daha başarılı olduğu söylenebilir.

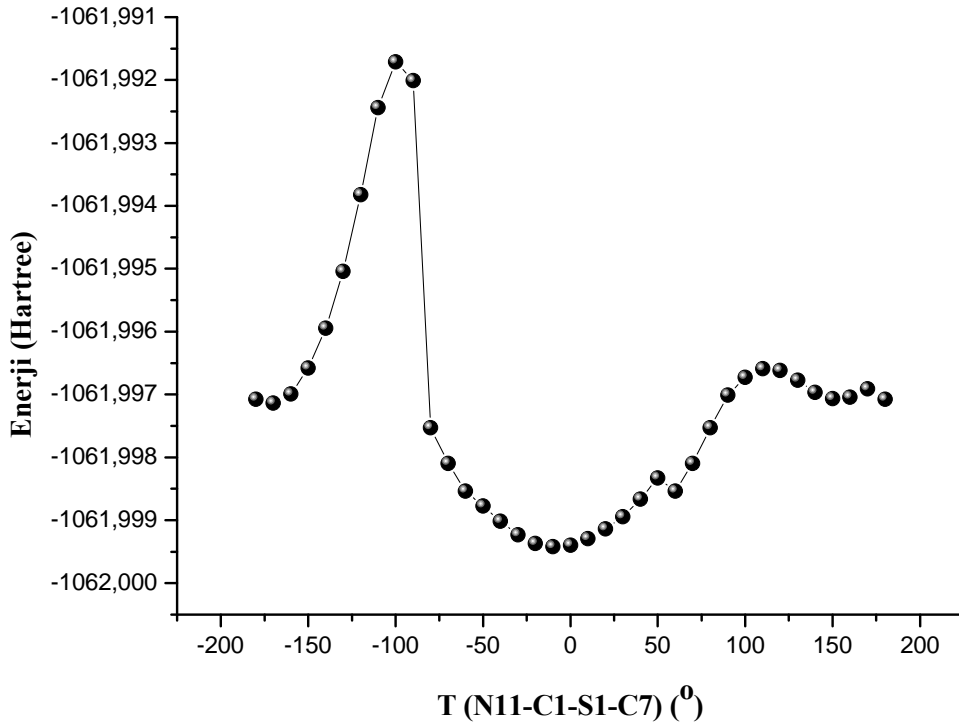


**Şekil 4.64.**  $C_{13}H_7N_3S$  (VII) molekülünün X-ışınları kırınımından elde edilen geometrisi (siyah) ile AM1, PM3, HF ve YFK yöntemleri kullanılarak elde edilen geometrilerin üst üste örtüşmesi

Bu hesaplamalar doğrultusunda moleküler yapının en kararlı şekillenim araştırması için YFK yöntemi kullanılarak PEY taraması yapıldı. PEY analizi için, aromatik halkaları birbirine bağlayan T(N11-C1-S1-C7) burulma açısı  $-180^{\circ}/+180^{\circ}$  aralığında  $10^{\circ}$  aralıklarla değiştirilerek her bir adımda tek nokta enerjisi hesaplandı ve Şekil 4.65.'de verildi.

Şekil 4.65.'de hesaplanan potansiyel enerji yüzeyi incelendiğinde,  $-100^{\circ}$ 'de bir potansiyel engeli gözlenmiştir. Bu açı değerlerinde N11 atomu ve siyano grupları cis pozisyonundadır ve molekülün sahip olduğu enerji değeri  $-1061.9917$  Hartree'dir. Bu açı değerinde N11 ve N2 atomları arasında bir sterik etkileşim söz konusudur. Potansiyel enerji yüzeyi üzerinde  $-170^{\circ}$ ,  $-10^{\circ}$ ,  $+60^{\circ}$  ve  $+150^{\circ}$  civarında dört minimum

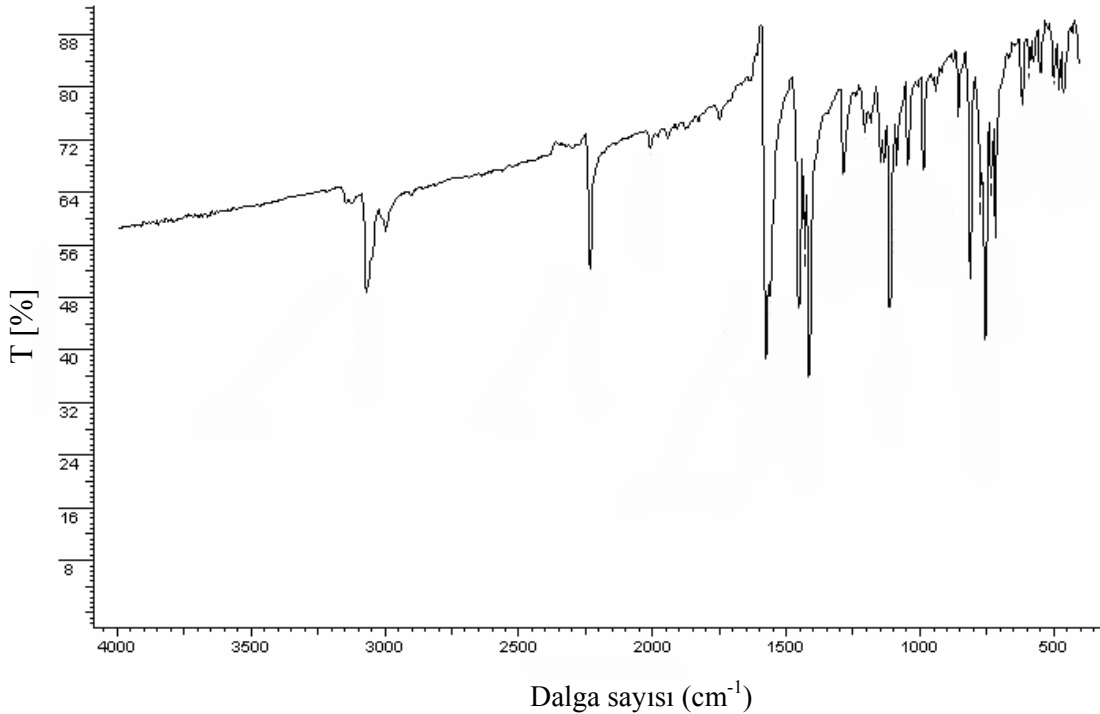
gözlenmiştir. Bunlardan en düşük enerjili olanı (global enerji minimumu),  $-10^\circ$  civarında olup sistemin en kararlı şekillenimine karşılık gelir. Bu açı değerinde sistemin toplam enerjisi  $-1061.9994$  Hartree olarak elde edilmiştir. Çizelge 4.46. incelenecek olursa, T(N11-C1-S1-C7) seçilen burulma açısı için elde edilen optimize geometriler potansiyel enerji yüzeyi üzerinde global enerji minimumuna karşılık gelmekte iken X-ışını geometrisi optimize geometrilerden biraz farklılık göstermektedir. Bunun nedeni kuramsal sonuçların gaz fazında, deneysel sonuçların ise katı fazda yapılan hesaplamalara dayanmasıdır. Gaz fazında moleküller arası etkileşimler ve kuvvetler göz ardı edildiğinden katı fazdaki geometriden farklı bir geometri elde edilmesine olanak sağlar (Jian ve ark., 2005). Bu nedenle deney yoluyla elde edilen moleküler şekillenim ile kuramsal şekillenim arasında bir ilişki kurulmak istenirse, deneysel geometrinin en düşük enerjili şekillenime sahip olmadığı fakat en düşük enerjili şekillenime yakın olduğu söylenebilir.



**Şekil 4.65.**  $C_{13}H_7N_3S$  (VII) molekülünün T(N11-C1-S1-C7) burulma açısına bağlı enerji değişim grafiği

### 4.7.3. C<sub>13</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>S (VII) Molekülünün IR Çalışmaları

C<sub>13</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>S (VII) molekülüne ait IR spektrumu Şekil 4.66.'da verilmiştir. C<sub>13</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>S (VII) molekülüne ait bazı deneysel ve hesaplanan titreşim değerleri Çizelge 4.47.'de verilmiştir. Çizelge 4.47. incelendiğinde aromatik halkalara ait simetrik ve asimetrik C-H gerilme titreşimleri sırasıyla 3068 ve 3015 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmiştir. Piridin halkasına ait C=N gerilme titreşimi ve aromatik C=C gerilme titreşimi 1578 cm<sup>-1</sup>'de üst üste gelmişlerdir. Siyano gruplarına ait C≡N gerilme titreşimi ise 2234 cm<sup>-1</sup> olarak elde edilmiştir. Aromatik halkaları birbirine bağlayan C-S bağına ait net bir titreşim 717 cm<sup>-1</sup> olarak elde edilmiştir. Elde edilen bu titreşim değerleri benzer moleküllere ait değerlerle uyum içersindedir (Köysal ve ark., 2003; Tuttolomondo ve ark., 2007; Zhang ve ark., 2008). C<sub>13</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>S (VII) molekülünün IR spektrumunda C≡N titreşimlerinin varlığı, X-ışınları kırınımından elde edilen moleküler yapıyı desteklemektedir.



Şekil 4.66. C<sub>13</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>S (VII) molekülünün IR spektrumu

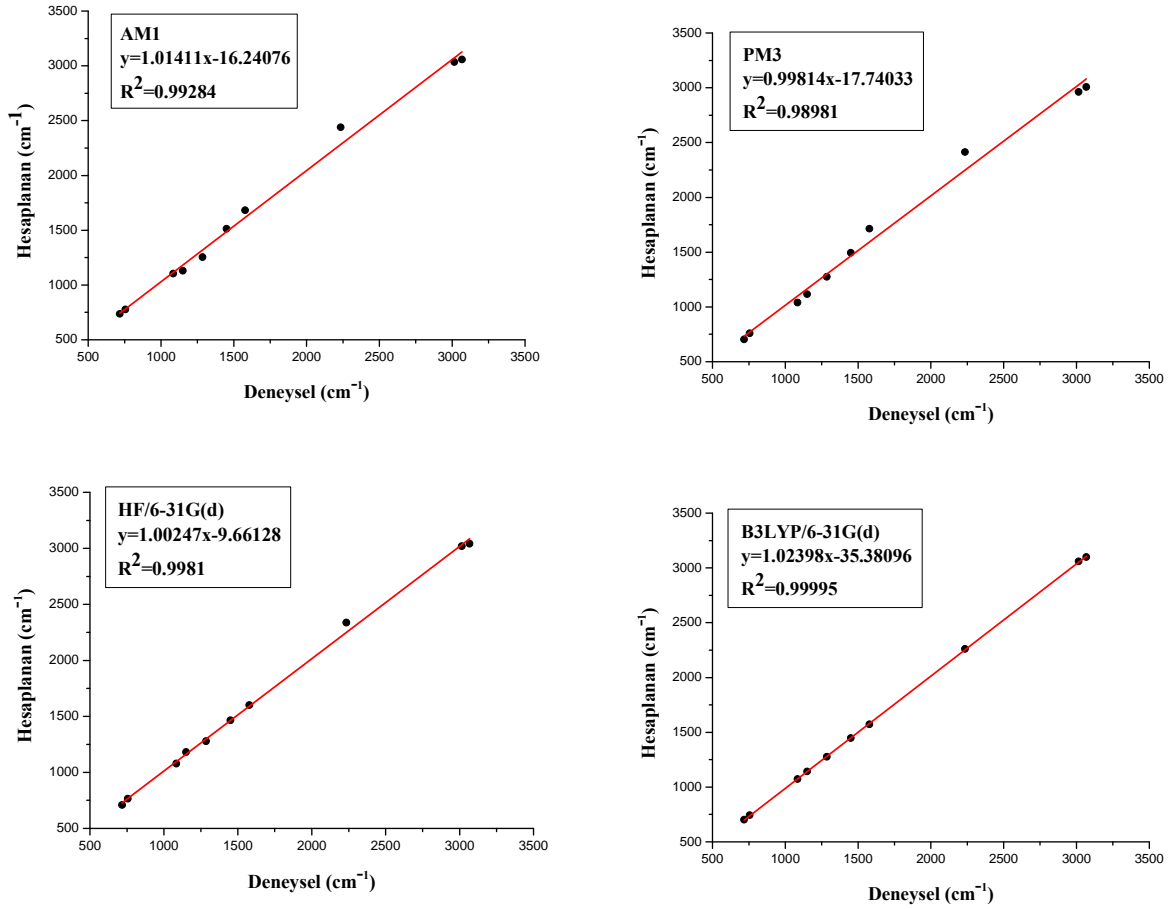
Deneysel ve kuramsal yöntemlerle elde edilen titreşim değerlerinin uyumunu karşılaştırmak için korelasyon grafikleri oluşturulmuştur. Şekil 4.67.'de verilen korelasyon grafikleri incelendiğinde korelasyon uyum değerleri sırasıyla AM1 için 0.99284, PM3 için 0.98981, HF için 0.9981 ve YFK/B3LYP için 0.99995 olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre YFK yönteminin IR spektrumunu belirlemede diğer yöntemlerden daha iyi sonuçlar verdiği anlaşılmaktadır. Elde edilen bu sonuçlara göre, hem HF hem de YFK yöntemlerinin  $C_{13}H_7N_3S$  (VII) molekülünün IR spektrumunu elde etmede oldukça başarılı olduğu sonucuna varıldı.

**Çizelge 4.47.**  $C_{13}H_7N_3S$  (VII) molekülünün bazı deneysel ve hesaplanan titreşimleri ( $cm^{-1}$ )

Titreşimler	Deneysel	AM1	PM3	HF	YFK
$\nu_{arom}(C-H)$ s	3068	3058	3008	3042	3099
$\nu_{arom}(C-H)$ as	3015	3035	2962	3019	3059
$\nu(C\equiv N)$	2234	2440	2414	2337	2260
$\nu(C=C)+\nu(C=N)$	1578	1683	1714	1601	1573
$\nu_{arom}(C-N)+\gamma(C-H)$	1451	1514	1494	1465	1448
$\nu_{arom}(C-C)+\gamma(C-H)$	1285	1254	1275	1278	1276
$\alpha(C-H)$	1150	1131	1116	1181	1142
$\gamma(C-H)$	1084	1104	1040	1078	1073
$\omega(C-H)$	756	776	759	765	744
$\nu(C-S)$	717	736	703	709	702

*Açıklama:* Çizelge 4.47.'de verilen titreşimlere ait kısaltmalar (  $\nu$ , gerilme;  $\alpha$ , makaslama;  $\gamma$ , sallanma;  $\omega$ , dalgalanma; s, simetrik; as, asimetric)

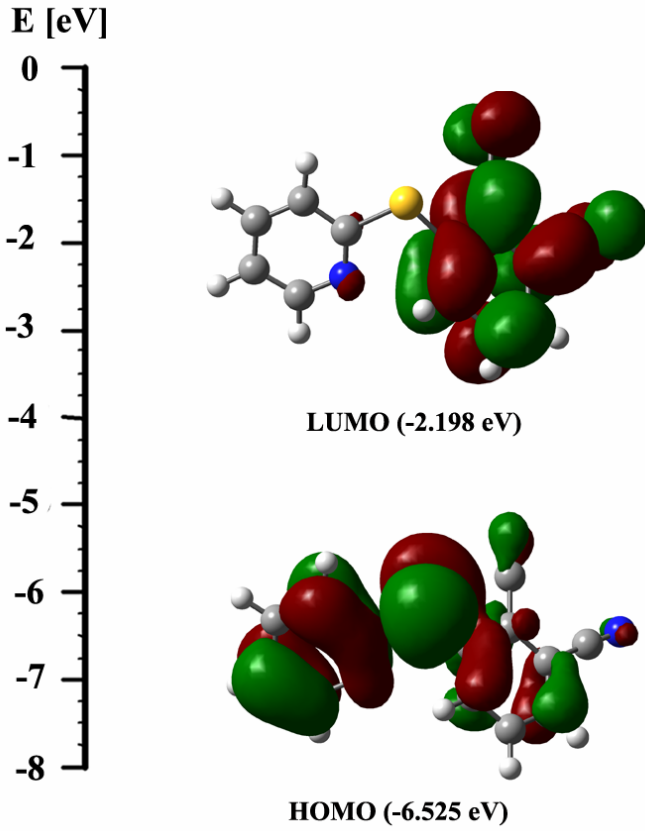




**Şekil 4.67.** C<sub>13</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>S (VII) molekülünün IR titreşimleri için deneysel ve kuramsal değerler arasındaki korelasyon grafikleri

#### 4.7.4. C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (VII) Molekülünün UV-VIS Spektrumu ve Sınır Orbitalleri

C<sub>13</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>S (VII) molekülünün UV-VIS spektrumu kloroform çözücü kullanılarak elde edilmiştir. C<sub>13</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>S (VII) molekülünün UV-VIS spektrumunda maksimum dalga boylu elektronik geçiş 332 nm ve log $\epsilon$ =4.244 olarak elde edilmiştir. C<sub>13</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>S (VII) molekülünün kuramsal UV-VIS hesaplaması ise ZB-YFK, B3LYP hibrit fonksiyoneli ve 6-31G(d) baz seti kullanılarak elde edilmiştir. ZB-YFK yöntemi kullanılarak hesaplanan maksimum geçiş dalga boyu 340 nm ve log $\epsilon$ =3.367 olarak elde edilmiştir. Hesaplanan UV-VIS spektrumuna göre, elektronik geçiş HOMO'dan LUMO'ya  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişi olarak gerçekleşmiştir. C<sub>13</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>S (VII) molekülünün HOMO-LUMO şekillenimi ve enerji değerleri Şekil 4.68.'de verilmiştir.



Şekil 4.68.  $C_{13}H_7N_3S$  (VII) molekülünün HOMO ve LUMO şekillenimi

#### 4.7.5. $C_{14}H_{12}N_2O_4$ (VII) Molekülünün Yük Dağılım Çalışmaları

$C_{13}H_7N_3S$  (VII) molekülüne ait Mulliken yük dağılımları AM1, PM3, HF/6-31G(d) ve YFK/B3LYP/6-31G(d) yöntemleri kullanılarak hesaplandı ve Çizelge 4.48.'de verildi. Çizelge 4.48. ile verilen yük dağılımları incelendiğinde negatif yüklerin elektronegatif azot atomları üzerinde toplandığı görülmektedir. En fazla negatif yük üç bağ karakterine sahip  $C\equiv N$  bağı azot atomları üzerindedir. Bu durum ise  $C_{13}H_7N_3S$  (VII) molekülünün kutuplanmasına yol açmaktadır. Bu sonuçlar doğrultusunda azot atomlarının eşlenmemiş elektron çifti içerdiği ve reaksiyon mekanizmasının bu atomlar üzerinden işleyebileceği düşünülebilir.

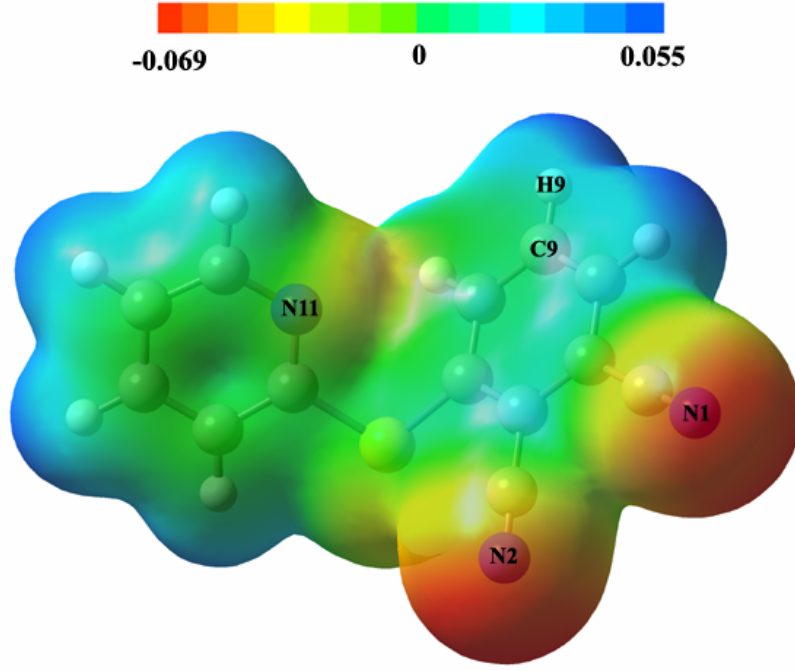
**Çizelge 4.48.** C<sub>13</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>S (VII) molekülünün Mulliken yük dağılımı (e)

Atom	AM1	PM3	HF	YFK
C1	-0.189890	-0.134551	0.116946	0.097268
C2	-0.011371	0.011043	-0.020553	0.010954
C3	0.067565	0.058022	0.095072	0.060391
C4	-0.037094	-0.028788	-0.045168	0.004235
C5	0.108006	0.076141	0.296414	0.195608
C7	-0.234871	-0.169393	-0.177688	-0.116355
C8	0.096473	0.099548	0.072836	0.070665
C9	0.028354	0.014498	0.045511	0.040193
C10	0.068700	0.073361	0.085615	0.027283
C11	0.022313	0.046165	0.036320	0.171479
C12	0.058292	0.133209	0.075168	0.134969
C13	-0.108660	-0.114898	0.291633	0.248908
C14	-0.107280	-0.113821	0.276561	0.235831
N1	-0.053397	-0.040365	-0.430986	-0.465225
N2	-0.042668	-0.028236	-0.437281	-0.470895
N11	-0.213147	-0.105638	-0.346472	-0.443555
S1	0.436861	0.164879	0.266071	0.198245

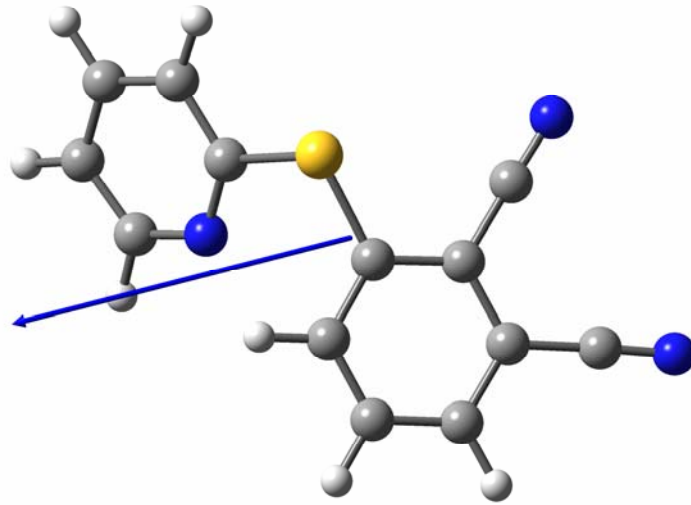
C<sub>13</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>S (VII) molekülüne ait MEP haritası YFK/B3LYP/631G(d) yönteminden elde edilen optimize geometri kullanılarak elde edildi ve Şekil 4.69.'da verildi. Şekil 4.69. ile verilen MEP haritasına bakıldığında negatif bölgeler (kırmızı) N1, N2 ve N11 azot atomları üzerinde iken pozitif bölgeler (mavi) hidrojen atomları üzerindedir. MEP haritası üzerinde en negatif bölge N1 atomu üzerinde ve MEP değeri -0,069 a.b.'dir. N2 ve N11 atomları için MEP değerleri ise sırasıyla 0.067 ve 0.037 a.b.'dir. Bu sonuca göre, N1 ve N2 atomları elektrofilik reaksiyona girme açısından en uygun bölgelerdir.

C<sub>13</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>S (VII) molekülünün AM1, PM3, HF ve YFK yöntemleri kullanılarak hesaplanan toplam dipol moment büyüklüğünün değerleri sırasıyla 6.23, 5.55, 7.16 ve 8.49 Debye olarak elde edilmiştir ve Şekil 4.70.'de dipol moment vektörünün yönü

verilmiştir. Şekil 4.70. ile verilen dipol moment vektörü incelendiğinde yönünün elektronegatif siyano gruplarından piridin halkasına doğru olduğu görülebilir.



Şekil 4.69.  $C_{13}H_7N_3S$  (VII) molekülüne ait MEP haritası



Şekil 4.70.  $C_{13}H_7N_3S$  (VII) molekülünün dipol moment vektörü (mavi)

#### 4.7.6. C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (VII) Molekülünün Termodinamik Özellikleri

C<sub>13</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>S (VII) molekülüne ait termodinamik fonksiyonlar; C, S ve H değerleri YFK/B3LYP/6-31G(d) yöntemi kullanılarak hesaplandı. Kuramsal olarak sıcaklık değerleri 200°K'den 400°K'e kadar değiştirildi ve termodinamik fonksiyonların sıcaklığa bağlı değişim değerleri Çizelge 4.49.'da verildi.

**Çizelge 4.49.** C<sub>13</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>S (VII) molekülünün farklı sıcaklıklarda termodinamik özellikleri

T (°K)	H (kcal/mol)	C (cal/mol. °K)	S (cal/mol. °K)
200	5.01	39.20	107.41
250	7.28	47.35	117.48
298.15	9.84	54.92	126.83
300	9.94	55.20	127.18
350	12.99	62.52	136.55
400	16.38	69.18	145.61

Çizelge 4.49.'da sıcaklık 200°K'den 400°K'e kadar değiştirildiğinde ısı kapasitesi, entropi ve entalpi değerlerinin sıcaklık arttıkça arttığı görülmektedir. Termodinamik özellikler ile sıcaklık arasındaki korelasyon denklemleri;

$$H = -0.36511 + 0.01183T + 7.51151 \times 10^{-5} T^2; (R^2=0.99999) \quad (4.19)$$

$$C = 1.06621 + 0.21059T - 1.00551 \times 10^{-4} T^2; (R^2=0.99996) \quad (4.20)$$

$$S = 63.85139 + 0.23127T - 6.72103 \times 10^{-5} T^2; (R^2=1) \quad (4.21)$$

şeklinde elde edilmiştir.

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

### 5.1. Sonuçlar

Bu tez çalışmasında yedi adet molekülün yapısı ve özellikleri X-ışınları kırınımı, IR ve UV-VIS yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır. Ayrıca bu moleküllere ait kuramsal hesaplamalar yapılarak moleküler geometri, IR ve UV-VIS spektrum değerleri deneysel verilerle karşılaştırılmıştır. Son olarak moleküllere ait en düşük enerjili şekillenim araştırması, Mulliken yük dağılımları, moleküler elektrostatik potansiyeller, sınır orbitalleri, dipol momentler ve termodinamik özellikler kuramsal yöntemlerle incelenmiştir.

#### 5.1.1. X-Işını Kırınım Çalışmaları

Bu tez çalışmasında incelenen altı adet Schiff baz bileşiğinden ilk dördü (I), (II), (III) ve (IV) *o*-hidroksi Schiff bazlarında gözlenen tautomerik formlardan enol-imin tautomerik formuna, son ikisi (V) ve (VI) ise keto-amin tautomerik formuna sahip olduğu X-ışını kırınım çalışmaları ile belirlenmiştir. Kristalografik çalışmalar sonucunda moleküllerin hangi tautomerik forma sahip olduğu, imin N atomu ve fenolik oksijen atomu arasında meydana gelen molekül içi hidrojen bağındaki hidrojen atomunun konumu ve bu atomları içeren bağ uzunluklarının incelenmesiyle belirlenmiştir.

(I), (II), (III) ve (IV) molekülleri enol-imin formunu benimsemiş olup, moleküllerde molekül içi hidrojen bağında yer alan H atomu oksijen atomuna bağlanarak molekül içi O-H...N hidrojen bağını meydana getirmiştir. Enol-imin formu gösteren bu yapılarda fenolik C-O bağ uzunlukları tek bağ karakteri gösterirken imin C=N bağ uzunlukları çift bağ karakteri göstermektedir. (I), (II), (III) ve (IV) molekülleri için bu bağ uzunluklarının karşılaştırmaları Çizelge 5.1.'de verilmiştir.

**Çizelge 5.1.** (I), (II), (III) ve (IV) moleküllerine ait bazı bağ uzunlukları

Bağ uzunluğu (Å)	Molekül (I)	Molekül (II)	Molekül (III)	Molekül(IV)
C-O	1.351(2)	1.3516(16)	1.3452(17)	1.3463(18)
C=N	1.284(3)	1.2816(16)	1.272(17)	1.288(2)

Çizelge 5.1. incelendiğinde bu dört moleküle ait bağ uzunluklarının birbirleriyle ve literatürde var olan benzer enol-imin yapılarının bağ uzunlukları (Temel ve ark., 2007; Sun, 2006a; Özek ve ark., 2009) ile uyum içindedir.

Molekül (V) ve (VI), incelenen ilk dört molekülden farklı olarak keto-amin tautomerik formunu benimsemiş olup N-H...O tipi molekül içi hidrojen bağı ile kararlı hale gelmiştir. Molekül (V)'de tek bağ karakteri gösteren C4-C5 [1.4434(16) Å], C5-C6 [1.4335(19) Å] ve C7-N2 [1.2863(16) Å] bağlarının varlığı ve O1=C5 [1.2571(15) Å] bağ uzunluğunun çift bağ karakteri göstermesi moleküler yapının keto-amin formunu benimsediğini desteklemektedir. Benzer şekilde molekül (VI) için bu bağ uzunluklarına karşılık gelen bağ uzunluk değerleri C11A-C12A [1.433(12) Å] ve C11B-C12B [1.407(12) Å], C12A-C13A [1.399(11) Å] ve C12B-C13B [1.392(11) Å], C14A-N1A [1.307(8) Å] ve C14B-N1B [1.321(8) Å], C11A=O2A [1.280(9) Å] ve C11B=O2B [1.274(9) Å] şeklindedir. Keto-amin formunu benimsemiş (V) ve (VI) moleküllerinin sahip oldukları C-N ve C-O bağ uzunlukları enol-imin formunu benimseyen (I), (II), (III) ve (IV) molekülleri ile karşılaştırıldığında keto-amin formunu benimseyen moleküllerde C-O bağ uzunluklarının daha kısa ve C-N bağ uzunluklarının ise daha uzun olduğu görülmüştür.

Schiff baz bileşikleri ısı ve ışık etkisinde tautomerizmde yer alan O ve N atomları arasında hidrojen aktarımı ile de sınıflandırılırlar (Cohen ve Schmidt, 1962). Bu bileşikler ısı veya ışık ile etkileştiklerinde, molekül içersinde  $\pi$  elektron düzenlenimi değişerek fenolik oksijene bağlı hidrojen atomu, imin grubuna ait azot atomuna aktarılır. Bu olay tersinir olup aynı zamanda bileşiğin renginin de değişmesine neden olur. Hidrojen aktarımı ısı ile gerçekleşirse termokromik, ışık ile gerçekleşirse fotokromik olarak adlandırılır. Fotokromik ve termokromik bileşiklerin bu özellikleri, teknolojiye radyasyon şiddeti ölçümünde, optik bilgisayarlar ve görüntü sistemlerinin geliştirilmesinde oldukça önemli bir yere sahiptir (Dürr ve Bouas-Laurent, 2003). Bunlara ek olarak termokromik ve fotokromik Schiff bazları üzerine yapılan bazı araştırmalar; termokromik özellik gösteren moleküllerin düzlemsel, fotokromik özellik gösterenlerin ise düzlemsel olmadıklarını göstermiştir (Hadjoudis ve ark., 1987).

Molekül (III)'de aromatik halkalar arasındaki dihedral açı değeri  $4.61(4)^\circ$  ve Molekül (VI)'da A ve B moleküllerinin halkaları arasındaki dihedral açı değerleri sırasıyla  $1.90(3)^\circ$  ve  $1.51(3)^\circ$ 'dir. Bu açı değerlerinden moleküllerin yaklaşık düzlemsel

oldukları ve termokromik özellik gösterdikleri söylenebilir. Diğer Schiff baz bileşikleri ise düzlemsel olmayıp fotokromik özellik gösterdikleri söylenebilir.

Molekül (VII) düzlemsel özellik taşımayıp, C1/N1 ve C7/C12 aromatik halkaları arasındaki dihedral açı  $62.11(1)^\circ$  olarak belirlenmiştir. Siyano grubuna ait üçlü bağlar sırasıyla C13 $\equiv$ N2 [1.131(4) Å] ve C14 $\equiv$ N1 [1.130(3) Å] olarak elde edilmiştir ve benzer moleküllerdeki değerler ile uyumludur (Ağar, 2007; Ocak ve ark., 2005; Işık ve ark., 2003). (VII) molekülü C-H...N hidrojen bağı ile kararlı hale gelmiştir. Kristal paketlenmesinde ftalonitril grupları antiparalel konumlarda birim hücrenin *a* eksenin boyunca istiflenerek zayıf bir  $\pi$ - $\pi$  etkileşimi meydana getirmişlerdir.

Kristal yapıları belirlenen moleküllere ait kuramsal hesaplamalar için başlangıç geometrisi olarak X-ışını kırınımından elde edilen koordinatlar kullanıldı. Geometri optimizasyonları AM1, PM3, HF ve YFK yöntemleri kullanılarak yapıldı. Hesaplamalar sonucunda elde edilen geometriler deneysel geometri ile karşılaştırıldığında aralarında iyi bir uyum olduğu gözlenmiştir. Kuramsal yöntemlerden elde edilen geometriler kendi aralarında karşılaştırıldığında, genelde YFK yönteminin bağ parametreleri ve moleküllerin üç boyutlu geometrisini elde etmede diğer yöntemlerden daha başarılı olduğu görülmüştür.

Geometri optimizasyonları sonucunda elde edilen geometrilerin minimum enerjili geometri olup olmadığını bulmak ve moleküllerin minimum enerjili şekillenim araştırması için YFK yöntemi kullanılarak PEY analizi yapılmıştır. Bu çalışmada incelenen moleküllerin PEY analizlerinde düzlemsellikte önemli olan burulma açıları seçilmiştir. PEY analizlerinde seçilen burulma açıları, global enerji minimum değerleri, geometri optimizasyonu ile elde edilen ve X-ışını kırınımından elde edilen açı değerleri karşılaştırmalı olarak Çizelge 5.2.'de verilmiştir.

**Çizelge 5.2.** Schiff baz ve ftalonitril moleküllerinin seçilen burulma açılarına göre global minimum, X-ışını ve optimize açı değerleri

Molekül	Burulma açıları	Global min.	X-ışını	AM1	PM3	HF	YFK
I	T(C8-N1-C9-C14)	140	142.68(13)	152.4	141.1	136.8	144.7
II	T(C8-N1-C9-C11)	180	172.36(13)	-179.9	175.5	179.0	178.9
II	T(N3-N2-C14-C15)	160	160.95(12)	170.2	138.4	153.5	158.9
III	T(C8-N1-C9-C14)	40	5.4(2)	33.5	40.3	46.4	37.6
IV	T(C7-N1-C8-C9)	150	143.94(16)	139.7	148.6	150.8	145.9



**Çizelge 5.2.** (devamı) Schiff baz ve ftalonitril moleküllerinin seçilen burulma açılarına göre global minimum, X-ışını ve optimize açı değerleri

Molekül	Burulma açıları	Global min.	X-ışını	AM1	PM3	HF	YFK
V	T(C9-C8-N2-C7)	110	6.6(2)	113.2	8	0	3.6
VI	T(C14-N1-C5-C4)	10	4.1(13)/1.5(13)	31.1	0	32.1	3.9
VII	T(N11-C1-S1-C7)	-10	-29.1(3)	-2.3	5.0	11.1	-7.7

(I) molekülüne ait potansiyel enerji yüzeyi incelendiğinde  $-140^\circ$ ,  $-70^\circ$ ,  $+70^\circ$  ve  $+140^\circ$  açı değerlerinde molekülün dört minimum enerjili şekillenime sahip olabileceği gözlemlendi. Bu açı değerlerinde molekülün sahip olduğu en kararlı şekillenim (global enerji minimumu)  $+140^\circ$  olarak elde edildi. Seçilen T(C8-N1-C9-C14) burulma açısının X-ışını ve kuramsal çalışmalarından elde edilen açı değerlerinin global enerji minimumuna karşılık geldiği sonucuna varıldı.

(II) molekülü iki benzen ve bir priazol halkasının bileşimiyle oluşan üç halkalı bir moleküldür. Bu molekül için halkaları bir birine bağlayan T(C8-N1-C9-C11) ve T(N3-N2-C14-C15) burulma açıları seçilerek N1-C9 ve N2-C14 bağları etrafındaki dönmeler incelendi. N1-C9 bağı etrafında dönme sonucu  $-90^\circ$  ve  $+90^\circ$ 'de iki maksimum potansiyel engeli gözlemlendi. Bu açı değerleri 2,6 dimetilfenol ve priazol halkalarının dik olduğu en kararsız şekillenimine karşılık gelmektedir. N2-C14 bağı etrafındaki dönmelerde ise  $-140^\circ$  ve  $+40^\circ$ 'de iki maksimum gözlemlendi. Bu açı değerlerinde maksimumların gözlenmesinin nedeni priazol halkasına ait metil grubunun hidrojen atomları ile benzen halkasına ait hidrojen atomlarının sterik etkileşimidir. T(C8-N1-C9-C11) ve T(N3-N2-C14-C15) burulma açıları için global enerji minimumları sırasıyla  $+180^\circ$  ve  $+160^\circ$  olarak elde edildi. Çizelge 5.2. incelenecek olursa hem X-ışını geometrisi hem de kuramsal olarak elde edilen geometrilerin bu açı değerlerinde en kararlı şekillenime sahip olduğu görülebilir.

(III) ve (VII) molekülleri için potansiyel enerji yüzeyleri incelendiğinde, molekül (III) için  $-130^\circ$ ,  $-40^\circ$ ,  $+40^\circ$ ,  $+130^\circ$  açı değerlerinde ve molekül (VII) için  $-170^\circ$ ,  $-10^\circ$ ,  $+60^\circ$  ve  $+150^\circ$  açı değerlerinde dört minimum gözlenmiştir. Molekül (III) ve (VII) için en kararlı şekillenim sırasıyla  $+40^\circ$  ve  $-10^\circ$  olarak belirlenmiştir. Her iki molekülde de seçilen burulma açısı için elde edilen optimize geometriler potansiyel enerji yüzeyi üzerinde global enerji minimumuna karşılık gelmekte iken X-ışını geometrisi optimize

geometrilere biraz farklılık göstermektedir. Bunun nedeni kuramsal sonuçların gaz fazında, deneysel sonuçların ise katı fazda yapılan hesaplamalara dayanmasıdır. Gaz fazında moleküller arası etkileşimler ve kuvvetler göz ardı edildiğinden katı fazdaki geometriden farklı bir geometri elde edilmesine olanak sağlar (Jian, 2005). Bu nedenle deney yoluyla elde edilen moleküler şekillenim ile kuramsal şekillenim arasında bir ilişki kurulmak istenirse, deneysel geometrinin en düşük enerjili şekillenime sahip olmadığı fakat en düşük enerjili şekillenime yakın olduğu söylenebilir.

(IV) ve (VI) moleküllerinin sırasıyla N1-C8 ve N1-C5 bağları etrafında dönmeleri sonucunda elde edilen potansiyel enerji yüzeylerinde  $-90^\circ$  ve  $+90^\circ$  'de simetrik iki potansiyel engeli gözlenmektedir. Bu açı değerlerinde halkalar birbirine dik konumda olup molekülleri en yüksek enerjili şekillenimlerine karşılık gelmektedir. Bu moleküllere ait potansiyel enerji yüzeyleri benzer şekilde dört minimum içermektedir. T(C7-N1-C8-C9) ve T(C14-N1-C5-C4) burulma açıları için en düşük enerjili şekillenimler sırasıyla  $+150^\circ$  ve  $+10^\circ$  olarak elde edildi. Çizelge 5.2. incelenecek olursa hem X-ışını geometrisi hem de kuramsal olarak elde edilen geometrilerin bu açı değerlerinde en kararlı şekillenime sahip olduğu görülebilir.

(V) molekülüne ait potansiyel enerji yüzeyi incelendiğinde ise  $-40^\circ$  ve  $+40^\circ$  'de simetrik iki potansiyel engeli ve  $-110^\circ$ ,  $0^\circ$  ve  $+110^\circ$  'de üç minimum enerji şekillenim gözlenmiştir. Molekülün sahip olduğu en kararlı şekillenim  $110^\circ$  olarak elde edildi. Bu incelenen molekülde, AM1 yönteminden elde edilen geometri dışında diğer deneysel ve kuramsal optimize geometrilerin bir yerel enerji minimumuna karşılık geldiği gözlenmiştir. Moleküler yapının daha kararlı bir şekillenime geçebilmesi için  $\pm 40^\circ$  'de gözlenen yaklaşık 0.25 kcal/mol kadarlık bir potansiyel engelini aşması gerekmektedir.

### 5.1.2. IR Çalışmaları

Bu çalışmada kristal yapısı incelenen Schiff baz ve ftalonitril bileşiklerinin IR spektrumları deneysel ve kuramsal yöntemler kullanılarak elde edilmiş ve elde edilen veriler karşılaştırılmıştır. Deneysel olarak elde edilen IR spektrumları kullanılarak moleküllerin yapısında bulunan fonksiyonel gruplar analiz edilmiş ve X-ışını kırınımından elde edilen kristal yapıları ile karşılaştırılmıştır. X-ışını kırınım çalışmaları, kristal yapısı incelenen Schiff baz bileşiklerinden ilk dördünün (I), (II), (III) ve (IV) enol-imin ve son ikisinin (V) ve (VI) ise keto-amin tautomerik formuna sahip

olduğunu göstermiştir. Schiff baz bileşiklerine ait IR çalışmalarından elde edilen sonuçlar X-ışını kırınımından elde edilen kristal yapıyı desteklemektedir.

Schiff bazlarının IR spektrumları incelendiğinde beş adet karakteristik titreşim pikine rastlanmaktadır. Bunlar O-H, N-H, C=O, C=N ve C-O gerilme titreşimleridir. Moleküle bağlı olarak O-H gerilme titreşimleri  $3549-3010\text{ cm}^{-1}$  değerlerinde gözlenirken N-H gerilme titreşimleri  $3352-3327\text{ cm}^{-1}$  değerlerde gözlenmiştir. C=N gerilme titreşimleri  $1617-1605\text{ cm}^{-1}$ , C-O gerilme titreşimleri  $1344-1152\text{ cm}^{-1}$  ve C=O gerilme titreşimleri ise  $1672-1668\text{ cm}^{-1}$  değerlerinde gözlenmiştir. Aromatik halkaya flor bağlanmasıyla oluşan C-F gerilme titreşimi  $1221\text{ cm}^{-1}$  ve  $\text{CF}_3$  grubunun varlığında C-F gerilme titreşimi  $1167\text{ cm}^{-1}$  olarak belirlenmiştir.

(I), (II), (III) ve (IV) moleküllerinin IR spektrumlarında O-H ve C=N gerilme titreşimlerinin varlığı bu moleküllerin enol-imin formunda olduğunu gösterirken (V) ve (VI) moleküllerinde ise N-H ve C=O gerilme titreşimlerinin varlığı bu moleküllerin keto-amin tautomerik formda bulunduğunu desteklemektedir.

(VII) molekülüne ait IR spektrumu incelendiğinde ise siyano gruplarına ait  $\text{C}\equiv\text{N}$  gerilme titreşimi  $2234\text{ cm}^{-1}$  olarak elde edilmiştir. IR spektrumunda bu titreşimin varlığı X-ışını kırınım verilerinden elde edilen moleküler yapıyı doğrular niteliktedir.

Moleküllerin deneysel IR spektrumları AM1, PM3, HF ve YFK yöntemleri kullanılarak elde edilen IR spektrumları ile karşılaştırıldığında HF ve YFK yöntemlerinin deneysel veriye oldukça yakın sonuçlar verdiği görülmüştür. Bu sonuca göre HF ve YFK yöntemleri kullanılarak bir çok molekül modellenenbilir ve moleküle ait fonksiyonel grupların yerleri genel olarak tahmin edilebilir.

### 5.1.3. UV-VIS Çalışmaları

*o*-Hidroksi grubu içeren Schiff baz bileşiklerinin mümkün enol-imin ve keto-amin tautomerik formlarının varlığı UV-VIS spektroskopik yöntemi ile de belirlenebilmektedir. Bu nedenle tezde yapı ve özellikleri incelenen altı adet Schiff baz bileşiğinin tautomerik formda belirleyici olan imin (C=N) grubuna ait elektronik geçişleri hem deneysel hem de kuramsal yöntemler kullanılarak elde edilmiştir. *o*-Hidroksi Schiff bazlarının UV-VIS spektrumunda  $400\text{ nm}$ 'nin altında meydana gelen elektronik geçişlerin enol-imin ve  $400\text{ nm}$ 'nin üzerinde meydana gelen elektronik

geçişlerin ise keto-amin formuna ait geçişler olduğu bilinmektedir (Ünver ve ark., 2005).

(I), (II), (III) ve (IV) moleküllerinin UV-VIS spektrumları incelendiğinde bu bileşiklerin çözücü içerisinde baskın olarak enol-imin formda, (V) ve (VI) moleküllerinin ise keto-amin formda buldukları gözlenmiştir. Deneysel olarak elde edilen verileri kuramsal yöntemler ile karşılaştırmak için ZB-YFK yöntemi kullanılmıştır. Moleküllere ait deneysel ve kuramsal elektronik geçiş dalga boyları ve molar soğurma katsayısının logaritmik değerleri Çizelge 5.3.'de karşılaştırmalı olarak sunulmuştur.

**Çizelge 5.3.** Schiff baz bileşiklerinin deneysel ve kuramsal olarak elde edilen UV-VIS dalga boyu ve molar soğurma katsayısının logaritma değerleri

Molekül	Deneysel		Hesaplanan	
	$\lambda_{\max}$ (nm)	log $\epsilon$	$\lambda_{\max}$ (nm)	log $\epsilon$
I	337	3.911	352	4.011
II	350	4.680	348	4.267
III	329	3.911	345	4.346
IV	332	4.629	330	4.507
V	406	4.704	374	3.912
VI	410	3.875	421	4.276
VII	332	4.244	340	3.367

Çizelge 5.3. incelendiğinde deneysel ve kuramsal değerler arasında iyi bir uyum olduğu görülmektedir. Kuramsal olarak hesaplanan UV-VIS spektrumlarına göre, her bir molekül için elektronik geçiş en yüksek enerjili dolu moleküler orbital HOMO'dan en düşük enerjili boş orbital LUMO'ya gerçekleşmiştir.

Kuramsal çalışmaları yapılan moleküllere ait sınır orbitalleri incelendiğinde hem HOMO hem de LUMO moleküler orbitallerinin *p* tipi atomik orbitallerden şekillendiği görülmüştür. Moleküllere ait sınır orbital enerjileri ve orbitaller arasındaki enerji farkları Çizelge 5.4.'de karşılaştırmalı olarak listelenmiştir. Çizelge 5.4. incelenecek olursa enol-imin formuna sahip (I), (II), (III) ve (IV) molekülleri ile keto-amin formuna sahip (V) ve (VI) moleküllerine ait orbital enerjilerinin kendi aralarında benzer

değerlerde olduğu görülür. Moleküllere ait HOMO ve LUMO sınır orbitalleri arasındaki enerji farkları ise 3.253-4.327 eV aralığında değişmekte olup bu yüksek enerji farkı moleküllerin kararlı yapıda olduklarını göstermektedir (Tanak ve ark., 2010f).

**Çizelge 5.4.** Schiff baz ve ftalonitril bileşiklerinin HOMO ve LUMO enerjileri (eV)

Molekül	$E_{HOMO}$	$E_{LUMO}$	$\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$
I	-5.878	-1.869	4.009
II	-5.385	-1.438	3.947
III	-5.631	-1.566	4.065
IV	-5.499	-1.385	4.114
V	-5.902	-2.223	3.679
VI	-5.796	-2.543	3.253
VII	-6.525	-2.198	4.327

#### 5.1.4. Yük Dağılımı Çalışmaları

Moleküllere ait Mulliken yük dağılım hesaplamaları ve moleküler elektrostatik potansiyel haritaları incelendiğinde negatif yük ve potansiyellerin elektronegatif atomlar üzerinde yoğunlaştığı görülmüştür. Schiff baz bileşiklerinde en negatif yük molekül içi hidrojen bağında alıcı atomlar üzerinde görülmüştür. Ftalonitril bileşiğinde ise en negatif yük siyano gruplarında bulunan azot atomları üzerinde yoğunlaşmıştır. Schiff baz moleküllerinin moleküler elektrostatik potansiyel haritalarında en negatif bölgeler oksijen atomları üzerinde yoğunlaşırken Ftalonitril bileşiklerinde negatif bölgeler azot atomları üzerinde toplanmıştır. Bu sonuçlardan hareketle hem reaksiyon mekanizmasının elektronegatif atomlar üzerinden olacağını hem de molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarında bu atomların önemli bir rol oynadığını söylemek mümkündür.

Moleküllere ait diğer önemli özelliklerden biri de dipol momentlerdir. Dipol moment vektörel bir niceliktir ve moleküllerdeki kutupluluğun bir ölçüsüdür. Bu çalışmada kuramsal hesaplamaları yapılan yedi moleküle ait dipol moment büyüklüğünün değerleri Çizelge 5.5.'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Hesaplanan

sonuçlar incelendiğinde en büyük dipol moment değerleri (V) ve (VI) molekülleri için elde edilmiştir. Bu moleküllerde elektron çekme gücü yüksek olan nitro gruplarının varlığı molekülde yük yoğunluğunun büyük lde kutuplanmasına yol açmaktadır. Bu nedenle (V) ve (VI) molekülleri en büyük dipol momente sahiptir. Benzer şekilde, (VII) molekülünün yapısında bulunan siyano gruplarının yüksek elektron çekme gücü molekülün kutuplanmasına yol açmış ve büyük dipol moment değeri elde edilmesine neden olmuştur. Diğer moleküllere ait dipol moment değerleri elektronegatif atomların moleküldeki konumlarına bağlı olarak değişim göstermiştir. Genel olarak dipol moment vektörlerinin yönü, elektronegatif atomlardan elektropozitif atomlara doğrudur.

**Çizelge 5.5.** Schiff baz ve ftalonitril bileşiklerinin dipol moment değerleri (Debye)

<b>Molekül</b>	<b>AM1</b>	<b>PM3</b>	<b>HF</b>	<b>YFK</b>
<b>I</b>	4.62	4.58	4.43	3.73
<b>II</b>	2.94	3.41	3.85	4.54
<b>III</b>	1.76	2.15	2.16	1.73
<b>IV</b>	3.39	2.82	4.15	3.81
<b>V</b>	8.96	9.11	9.28	8.91
<b>VI</b>	10.13	10.53	9.67	9.39
<b>VII</b>	6.23	5.55	7.16	8.49

### 5.1.5. Termodinamik zellikler

Schiff baz ve ftalonitril bileşiklerine ait entalpi, entropi ve ısı sığası değerleri kuramsal yöntemler kullanılarak belirlenmiştir. Bu zellikler farklı sıcaklıklarda hesaplanmış ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak korelasyon denklemleri oluşturulmuştur. Entalpi, entropi ve ısı sığası değerlerinin sıcaklık arttığa arttığı grlmştir. Bu çalışmalardan elde edilen sonuçlar literatürde var olan çalışmalarla uyum içersindedir. (Jian, 2004; Sun ve ark., 2009b).

## 5.2. Öneriler

Bu tez çalışmasında deneysel ve kuramsal yöntemler kullanılarak yapı ve özellikleri incelenen Schiff baz ve ftalonitril bileşiklerinin bundan sonra yapılabilecek deneysel çalışmalarında NMR ve Raman spektrumları incelenebilir. Kuramsal çalışmalarda belirlenen özelliklere ek olarak ise moleküllerin optik özellikleri, çözelti fazında ki davranışları ve NMR spektrumları kuramsal yöntemler kullanılarak araştırılabilir.

## 6. KAYNAKLAR

- Ağar, A., 2007. 4-(2,3-Dimethylphenoxy)phthalonitrile. *Acta Cryst.*, E63, o883-o884.
- Alarcon, S.H., Pagani, D., Bacigalupo, J., Olivieri, A.C., 1999. Spectroscopic and semi-empirical MO study of substituent effects on the intramolecular proton transfer in anils of 2-hydroxybenzaldehydes. *J. Mol. Struct.*, 475, 233-240.
- Allen, F.H., Watson, D.G., Brammer, L., Orpen, A.G., Taylor, R., 2004. Typical interatomic distances: organic compounds. *International Tables for Crystallography*, Vol. C, (Editör: E. Prince), 3. baskı, 790-811 s, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
- Arod, F., Pattison, P., Schenk, K.J., Chapuis, G., 2007. Polymorphism in N-Salicylideneaniline Reconsidered. *Crystal Growth & Design*, 7, 1679-1685.
- Baerends, E.J., Gritsenko, O.V., 1997. A Quantum Chemical View of Density Functional Theory. *J. Phys. Chem. A*, 101, 5383-5403.
- Bayrakçeken, F., Sevinç, P.C., 2006. Photophysical properties and photochemical rearrangement of single crystal salicylideneaniline in solution. *Spectrochim. Acta Part A*, 66, 184-187.
- Becke, A.D., 1988. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behaviour. *Phys. Rev. A*, 38, 3098-3100.
- Becke, A.D., 1993a. A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories. *J. Chem. Phys.*, 98, 1372-1377.
- Becke, A.D., 1993b. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.*, 98, 5648-5652.
- Bernstein, J., Davies, R.E., Simoni, L., Chang, N.L., 1995. Patterns in Hydrogen Bonding: Functionality and Graph Set Analysis in Crystals. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 34, 1555-1573.
- Bolboaca, S.D., Jantschi, L., 2008. Modelling the property of compounds from structure: statistical methods for models validation. *Environ. Chem. Lett.*, 6, 175-181.
- Born, M., Oppenheimer, J.R., 1927. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Ann. Phys.*, 84, 457-484.
- Boys, S.F., 1950. Electronic wavefunctions. I. A general method of calculation for stationary states of any molecular system. *Proc. R. Soc. London Ser. A*, 200, 542.



- Böhme, U., Fels, S., 2008. 6-(2-Hydroxyanilinomethylene)-4-nitrocyclohexa-2,4-dien-1-one. *Acta Cryst.*, E64, o178.
- Casida, M.E., Jamorski, C., Casida, K.C., Salahub, D.R., 1998. Molecular excitation energies to high-lying bound states from time-dependent density-functional response theory: Characterization and correction of the time-dependent local density approximation ionization threshold. *J. Chem. Phys.*, 108, 4439-4449.
- Cohen, M.D., Schmidt, G.M.J, J. 1962. Photochromy and thermochromy of anils. *J. Phys. Chem.*, 66, 2442-2445.
- Cullity, B.D., Stock, S.R., 2001. *Elements of X-Ray Diffraction*. 3<sup>rd</sup> Edition, Prentice Hall, 664 s, New Jersey.
- Dennington II, R., Keith, T., Millam, J., 2007. *GaussView*, Version 4.1.2, Semichem, Inc., Shawnee Mission, KS.
- Dewar, M.J.S., Thiel, W., 1977. Ground States of Molecules. 38. The MNDO method. Approximations and Parameters. *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 4899-4907.
- Dewar, M.J.S., Zoebisch, E.G., Healy, E.F., Stewart, J.J.P., 1985. AM1: A New General Purpose Quantum Mechanical Model. *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 3902-3909.
- Dizembowska, T., Jagodzinska, E., Rozwadowski, Z., Kotfica, M., 2001. Solvent effect on intramolecular proton transfer equilibrium in some N-(R-salicylidene)-alkylamines. *J. Mol. Struct.*, 598, 229-234.
- Dudek, G.O., Dudek, E.P., 1966. Spectroscopic Studies of Keto-Enol Equilibria. IX. N-Substituted Anilides. *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 2407-2412.
- Dürr, H., Bouas-Laurent, H., 2003. *Photochromism: Molecules and Systems*. Elsevier, 1044 s, Amsterdam, NL.
- Erdik, E., 1993. *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*. 4. Baskı, Gazi Büro Kitabevi Tic. Ltd. Şti., 531 s, Ankara, TR.
- Farrugia, L.J., 1997. *ORTEP-3 for Windows* a version of *ORTEP-3* with a Graphical User Interface (GUI). *J. Appl. Cryst.*, 30, 565.
- Farrugia, L.J., 1999. *WinGX* suite for small-molecule single-crystal crystallography. *J. Appl. Cryst.*, 32, 837-838.
- Fessenden, R.J., Fessenden, J.S., 1990. *Fundamentals of Organic Chemistry*. Harpercollins College Div., 628 s, California.
- Fleming, I., 1976. *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*. Wiley, 516 s, London.

- Foresman, J.B., Frisch, A.M., 1996. *Exploring Chemistry with electronic structure Methods*. 2<sup>nd</sup> Edition, Gaussian Inc., USA.
- Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Montgomery, Jr., J.A., Vreven, T., Kudin, K.N., Burant, J.C., Millam, J.M., Iyengar, S.S., Tomasi, J., Barone, V., Mennucci, B., Cossi, M., Scalmani, G., Rega, N., Petersson, G.A., Nakatsuji, H., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Klene, M., Li, X., Knox, J.E., Hratchian, H.P., Cross, J.B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R.E., Yazyev, O., Austin, A. J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J.W., Ayala, P.Y., Morokuma, K., Voth, G.A., Salvador, P., Dannenberg, J.J., Zakrzewski, V.G., Dapprich, S., Daniels, A. D., Strain, M.C., Farkas, O., Malick, D.K., Rabuck, A.D., Raghavachari, K., Foresman, J.B., Ortiz, J.V., Cui, Q., Baboul, A.G., Clifford, S., Cioslowski, J., Stefanov, B.B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Martin, R.L., Fox, D.J., Keith, T., Al-Laham, M.A., Peng, C.Y., Nanayakkara, A., Challacombe, M., Gill, P.M.W., Johnson, B., Chen, W., Wong, M.W., Gonzalez, C., Pople, J.A., 2004. *Gaussian 03W*, Revision E.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT.
- Giacovazzo, C., Monaco, H.L., Artioli, G., Viterbo, D., Ferraris, G., Gilli, G., Zanotti, G., Catti, M., 2002. *Fundamentals of Crystallography*. 2<sup>nd</sup> Edition, Oxford University Press, 848 s, Oxford, UK.
- Glidewell, C., Low, J.N., Skakle, M.S.J., Wardell, J.L., 2004. Hydrogen bonding in nitroaniline analogues: 4-nitrobenzaldehyde hydrazone forms hydrogen-bonded sheets of R<sub>4</sub><sup>4</sup>(26) rings. *Acta Cryst.*, C60, o33-o34.
- Griffiths, E.D.J., 1995. *Introduction to Quantum Mechanics*. Prentice Hall, 394 s, Engelwood Cliffs, New Jersey.
- Gündüz, T., 2004. *İnstrumental Analiz*. 7. Baskı, Gazi Kitabevi Tic. Ltd. Şti., 1357 s, Ankara, TR.
- Hadjoudis, E., Vitterakis, M., Maviridis, I. M. 1987. Photochromism and thermochromism of schiff bases in the solid state and in rigid glasses. *Tetrahedron*, 43, 1345-1360.
- Hinchliffe, A. 1987. *Ab-initio Determination of Molecular Properties*. Adam Hilger, 164 s, Bristol, UK.

- Hohenberg, P., Kohn, W., 1964. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev. B*, 136, 864-871.
- Hussein, W., Walker, C.G., Peralta-Inga, Z., Murray, J.S., 2001. Computed electrostatic potentials and average local ionization energies on the molecular surfaces of some tetracyclines. *Int. J. Quant. Chem.*, 82, 160-169.
- Işık, Ş., Köysal, Y., Akdemir, N., Kantar, C., Açar, E., 2003. 4-(2-Indanoxo) phthalonitrile. *Acta Cryst. E59*, o1481-o1482.
- Jeffrey, G.A., 1997. *An Introduction to Hydrogen Bonding*. Oxford University Press, 320 s, Oxford, UK.
- Jensen, F., 2007. *Introduction to Computational Chemistry*. 2<sup>nd</sup> Edition, John Willey & Sons Inc., 599 s, Chichester, UK.
- Jian, F.F., Zhao, 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.
- Jian, F.F., Zhao, P.S., Bai, Z.S., Zhang, L., 2005. Quantum Chemical Calculation Studies on 4-Phenyl-1-(Propan-2-Ylidene)Thiosemicarbazide. *Struc. Chem.*, 16, 635.
- Johnson, B.G., Gill, P.M.W., Pople, J.A., 1992. The performance of a family of density functional methods. *J. Chem. Phys.*, 98, 5612.
- Joshi, H., Kamounah, F.S., Gooijer, C., van der Zwan, G., Antonov, L., 2002. Excited state intramolecular proton transfer in some tautomeric azo dyes and schiff bases containing an intramolecular hydrogen bond. *J. Photochem. and Photobio. A: Chemistry.*, 152, 183-191.
- Kamounah, F.S., Salman, S.R., Mahmoud, A.A.K., 1998. Substitution and Solvent Effect of Some Substituted Hydroxy Schiff Bases. *Spect. Lett.*, 31:1557-1567.
- Kittel, C., 2004. *Introduction to Solid State Physics*. 8<sup>th</sup> Edition, John Willey & Sons, Inc., 704 s, New York, USA.
- Koch, W., Holthausen, M.C., 2001. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. 2<sup>nd</sup> Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH, 293 s, Weinheim, Germany.

- Koşar, B., Büyükgüngör, O., Albayrak, Ç., Odabaşoğlu, M., 2004. 3-Hydroxy-6-[(4-hydroxyphenylamino)methylene]cyclohexa-2,4-dienone and 2-hydroxy-6-[(4-hydroxyphenylamino)-methylene]cyclohexa-2,4-dienone. *Acta Cryst.*, C60, o458-o460.
- Kownacki, K., Mordzinski, A., Wilbrandt, R., Grabowska, A., 1994. Laser-induced absorption and fluorescence studies of photochromic Schiff bases. *Chem. Phys. Lett.*, 227, 270-276.
- Köysal, Y., Işık, Ş., Akdemir, N., Açar, E., McKee, V., 2003. 4-(8-Quinolinoxy) phthalonitrile. *Acta Cryst.*, E59, o1423-o1424.
- Köysal, Y., Işık, Ş., Açar, E., 2007. (E)-4-Bromo-2-[2-(hydroxymethyl) phenylimino-methyl] phenol. *Acta Cryst.*, E63, o4916.
- Layer, R.W., 1963. The Chemistry of Imines. *Chem. Rev.*, 63, 489-510.
- Leach, R.A., 2001. *Molecular Modeling: Principles and Applications*. 2<sup>nd</sup> Edition, Pearson Education Limited, 744 s, England.
- Ledbetter, J.W., 1968. Substituent effects on the tautomerism of Schiff bases. *J. Phys. Chem.* 72, 4111-4115.
- 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.
- Lewars, E., 2003. *Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics*. Kluwer Academic Publishers, 471 s, Dordrecht, NL.
- Leznoff, C.C., Lever, A.B.P., 1993. *Phthalocyanines: Properties & Applications*. Vol. 3., VCH-Publishers Inc., 303 s, Weinheim, New York.
- Marton, K., and Williams, D., 1962. *Methods of Experimental Physics: Molecular Physics*. Vol. 3., Academic Press, 760 s, New York and London, UK.
- Merrick, J.P., Moran, D., Radom, L., 2007. An Evaluation of Harmonic Vibrational Frequency Scale Factors. *J. Phys. Chem. A*, 111, 11683-11700.
- Mulliken, R.S., 1955. Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions. I. *J. Chem. Phys.*, 23, 1833-1840.
- Moser, F. H., Thomas, A. L., 1983. In *The Phthalocyanines*, Vols.1 and 2. Boca Raton, CRC Pres., Florida.

- Moustakali-Mavridis, I., Hadjoudis, E., Mavridis, A., 1978. Crystal and Molecular Structure of Some Thermochromic Schiff Bases. *Acta Cryst.*, B34, 3709-3715.
- Nagy, P., Herzfeld, R., 1998. Study of enol-keto tautomerism of N-(2-Hydroxy-1-naphthylidene)anils. *Spect. Lett.*, 31, 221-232.
- Nardelli, M., 1995. *PARST95* an update to *PARST*: a system of Fortran routines for calculating molecular structure parameters from the results of crystal structure analyses. *J. Appl. Cryst.*, 28, 659.
- Nazır, H., Yıldız, M., Yılmaz, H., Tahir, M.N., Ülkü, D., 2000. Intramolecular hydrogen bonding and tautomerism in Schiff bases. Structure of N-(2-pyridil)-2-oxo-1-naphthylidenemethylamine. *J. Mol. Struc.*, 524, 241-250.
- North, A.C.T., Phillips, D.C., Mathews, F.S., 1968. A semi-empirical method of absorption correction. *Acta Cryst.*, A24, 351-359.
- Ocak, N., Yavuz, M., Işık, Ş., Akdemir, N., Açar, E., Özil, M., 2005. 4,5-Bis(5-isopropyl-2-methylphenoxy)phthalonitrile. *Acta Cryst.*, E61, o37-o39.
- Odabaşoğlu, M., Albayrak, Ç., Büyükgüngör, O., 2006. (Z)-6-[(2-Methoxyphenylamino)methylene]-4-methylcyclohexa-2,4-dien-1(2H)-one monohydrate. *Acta Cryst.*, E62, o1094-o1096.
- Ogawa, K., Harada, J., 2003. Aggregation controlled proton tautomerization in Salicylideneanilines. *J. Mol. Struc.*, 647, 211-216.
- Omar, M.A., 1975. *Elementary Solid State Physics: Principles and Applications*. Adison & Wesley, 670 s, Lowell.
- Özek, A., Büyükgüngör, O., Albayrak, Ç., Odabaşoğlu, M., 2008a. X-ray and computational structural study of (E)-2-(4-chlorophenyliminomethyl)-4-methoxyphenol. *Acta Cryst.*, E64, o11613.
- Özek, A., Büyükgüngör, O., Albayrak, Ç., Odabaşoğlu, M., 2008b. X-ray crystal and computational structural study of (E)-2-[(2-chlorophenyl)iminomethyl]-4-methoxyphenol. *Acta Cryst.*, E64, o1579.
- Özek, A., Büyükgüngör, O., Albayrak, Ç., Odabaşoğlu, M., 2009. (E)-4-Methoxy-2-(o-tolyyliminomethyl)-phenol. *Acta Cryst.*, E65, o791.
- Park, S., Mathur, V. K., Planalp, R.P., 1998. Syntheses, Solubilities and Oxygen Absorption Properties of New Cobalt(II) Schiff Base Complexes. *Polyhedron*, 17, 325-330.

- Peterson, G.A., Al-Laham, M.A., 1991. A complete basis set model chemistry. *J. Chem. Phys.*, 94(9), 6081-6090.
- Politzer, P., Laurence, P.R., Jayasuriya, K., McKinney, J., 1985. Molecular electrostatic potentials: an effective tool for the elucidation of biochemical phenomena. *Environmental Health Perspectives*, 61, 191-202.
- Pople, J.A., Segal, G.A., 1965. Approximate Self-Consistent Molecular Orbital Theory. II. Calculation with Complete Neglect of Differential Overlap. *J. Chem. Phys.*, 43, S136-S149.
- Pople, J.A., Beveridge, D.L., Dobosh, P.A., 1967. Approximate Self-Consistent Molecular Orbital Theory. V. Intermediate Neglect of Differential Overlap. *J. Chem. Phys.*, 47, 2026-2033.
- Roothaan C.C.J., 1951. New Developments in Molecular Orbital Theory. *Rev. Mod. Phys.*, 23, 69-89.
- Runge, E., Gross, E.K.U., 1984. Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems. *Phys. Rev. Lett.*, 52 (12), 997-1000.
- Salman, S.R., Saleh, N.A.I., 1997. Infra-Red Study of Tautomerism in Some Schiff Bases. *Spect. Lett.*, 30, 1289-1300.
- Scrocco, E., Tomasi, J., 1973. *The electrostatic molecular potential as a tool for the interpretation of molecular properties*. Topics in Current Chemistry, Vol. 42, s: 95, Springer Verlag, Berlin.
- Scrocco, E., Tomasi, J., 1979. Electronic Molecular Structure, Reactivity and Intermolecular Forces: An Euristic Interpretation by Means of Electrostatic Molecular Potentials. *Adv. Quant. Chem.*, 11, 115-193.
- Sheldrick, G.M., 1997a. *SHELXS97*, Program for the solution of crystal structures. University of Göttingen, Germany.
- Sheldrick, G.M., 1997b. *SHELXL97*, Program for crystal structure refinement. University of Göttingen, Germany.
- Siebert, F., Hildebrandt, P., 2008. *Vibrational Spectroscopy in Life Science*. Wiley-VCH Verlag GmbH, 305 s, Weinheim, Germany.
- Slater, J.C., 1975. Comparison of TFD and  $X_\alpha$  methods for molecules and solids. *Int. J. Quant. Chem.*, 9, 7-21.
- Spek, A.L., 2008. *PLATON*, A Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht University, Utrecht, NL.

- Stevens, P.J., Devlin, F.J., Chablowski, C.F., Frisch, M.J., 1994. Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields. *J. Phys. Chem.*, 98, 11623-11627.
- Stout, G.H., Jensen, L.H., 1989. *X-Ray Structure Determination: A Practical Guide*. 2<sup>nd</sup> Edition, Wiley-Interscience, 453 s, New York.
- Subashini, A., Hemamalini, M., Muthiah, P.T., Bocelli, G., Cantoni, A., 2009. Synthesis and Crystal Structure of a New Schiff Base 4-[(2-hydroxy-benzylidene)-amino]-N-(5-methyl-isoxazol-3-yl)-benzenesulfonamide. *J. Chem. Cryst.*, 39, 112-116.
- Sun, Y.X., 2006a. 4-(5-Chloro-2-hydroxybenzylideneamino)-1,5-dimethyl-2-phenyl-1H-pyrazol-3(2H)-one. *Acta Cryst.*, E62, o5858.
- Sun, Y.X., Zhang, R., Jin, Q.M., Zhi, X.J., Lu, X.M., 2006b. 4-(2-chloro benzylideneamino)-1,5-dimethyl-2-phenyl-1H-pyrazol-3(2H)-one. *Acta Cryst.*, C62, o467.
- Sun, Y.X., Zhang, R., Ding, D.J., Liu, S., Wang, B.L., Wang, Y.L., Lin, Y.X., 2006c. Experimental and density functional studies on two structurally similar antipyrine derivatives: 4-(2-hydroxy-5-nitrobenzylideneamino)-1,2-dihydro-1,5-dimethyl-2-phenylpyrazol-3-one and 4-(3-bromo-5-chloro-2-hydroxy benzylideneamino)-1,2-dihydro-1,5-dimethyl-2-phenylpyrazol-3-one. *Struct. Chem.*, 17, 655-665.
- Sun, Y.X., Hao, Q.L., Wei, W.X., Yu, Z.X., Lu, L.D., Wang, X., Wang, Y.S., 2009a. Experimental and density functional studies on 4-(3,4-dihydroxybenzylideneamino)antipyrine, and 4-(2,3,4-trihydroxybenzylideneamino)antipyrine. *J. Mol. Struct. Theochem*, 904, 74-82.
- Sun, Y.X., Hao, Q.L., Yu, Z.X., Jiang, W.J., Lu, L.D., Wang, X. 2009b. Experimental and theoretical studies on vibrational spectra of 4-(2-furanylmethylideneamino)antipyrine, 4-benzylideneaminoantipyrine and 4-cinnamylideneaminoantipyrine. *Spectrochim. Acta Part A*, 73, 892-901.
- Şahin, O., Albayrak, Ç., Odabaşoğlu, M., Büyükgüngör, O., 2005. (Z)-3-Hydroxy-6-[(2-methoxyphenylamino)-methylene]cyclohexa-2,4-dienone. *Acta Cryst.*, E61, o2859-o2861.
- Tanak, H., Erşahin, F., Açar, E., Büyükgüngör, O., Yavuz, M., 2008. Crystal Structure of N-2-Methoxyphenyl-2-oxo-5-nitro-1-benzylidenemethylamine. *Analytical Sciences*, 24, 237-238.

- Tanak, H., Erşahin, F., Açar, E., Yavuz, M., Büyükgüngör, O., 2009a. 2-[(2,4-Dimethylphenyl)iminomethyl]-6-methylphenol. *Acta Cryst.*, E65, o2291.
- Tanak, H., Erşahin, F., Köysal, Y., Açar, E., Işık, Ş., Yavuz, M., 2009b. Theoretical modeling and experimental studies on N-n-Decyl-2-oxo-5-nitro-1-benzylidene-methylamine. *J. Mol. Mod.*, 15, 1281-1290.
- Tanak, H., Yavuz, M., Büyükgüngör, O., 2009c. 2-Methyl-6-[2-(trifluoromethyl)phenyliminomethyl]phenol. *Acta Cryst.*, E65, o2949.
- Tanak, H., 2010a. Quantum chemical computational studies on 2-methyl-6-[2-(trifluoromethyl)phenyliminomethyl]phenol. *J. Mol. Struc. Theochem*, 950, 5-12.
- Tanak, H., Açar, A., Yavuz, M., 2010b. Experimental and quantum chemical calculational studies on 2-[(4-Fluorophenylimino)methyl]-3,5-dimethoxy-phenol. *J. Mol. Mod.*, 16, 577-587.
- Tanak, H., Açar, A., Yavuz, M., 2010c. Combined Experimental and Computational Modeling Studies on 4-[(2-Hydroxy-3-methylbenzylidene) amino]-1,5-dimethyl-2-phenyl-1,2-dihydro-3H-pyrazol-3-one. *Int. J. Quant. Chem.*, DOI: 10.1002/qua
- Yavuz, M., Tanak, H., 2010d. Density Functional Modelling Studies on N-2-Methoxyphenyl-2-oxo-5-nitro-1-benzylidenemethylamine. *J. Mol. Struc. Theochem*, DOI: 10.1016/j.theochem.2010.08.035
- Tanak, H., Köysal, Y., Ünver, Y., Yavuz, M., Işık, Ş., Sancak, K., 2010e. An experimental and DFT computational study on 4-(3-(1H-imidazol-1-yl)propyl)-5-methyl-2H-1,2,4-triazol-3(4H)-one monohydrate. *Mol. Phys.*, 108, 127-139.
- Tanak, H., Köysal, Y., Yavuz, M., Büyükgüngör, O., Sancak, K., 2010f. Experimental and DFT computational studies on 5-benzyl-4-(3,4-dimethoxyphenethyl)-2H-1,2,4-triazol-3(4H)-one. *J. Mol. Mod.*, 16, 447-457.
- Temel, E., Albayrak, Ç., Odabaşoğlu, M., Büyükgüngör, O., 2007. (E)-3-[2-(Trifluoromethyl)phenyliminomethyl]-benzene-1,2-diol. *Acta Cryst.*, E63, o374.
- Tunç, T., Sarı, M., Sadıkoğlu, M., Büyükgüngör, O., 2009. Synthesis, Crystal Structure and Spectroscopic Studies of 2-[(E)-[2-Hydroxyphenyl]imino]methyl} Phenol Schiff Base Molecule. *J. Chem. Cryst.*, 39, 672-676.
- Tuttolomondo, M.E., Navarro, A., Ruiz, T.P., Varetto, E.L., Hayes, S.A., Wann, D.A., Robertson, H.E., Rankin, D.W.H., Altabet, A.B., 2007. Gas-Phase Structure, Rotational Barrier, and Vibrational Properties of Methyl Methanethiosulfonate,



- CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>SCH<sub>3</sub>: An Experimental and Computational Study. *J. Phys. Chem. A*, 111, 9952-9960.
- Ünver, H., 2001a. Synthesis and spectroscopic studies in some new Schiff bases. *Spectroscopy Letters*, 34, 783-791.
- Ünver, H., Yıldız, M., Zengin, D.M., Özbey, S., Kendi, E., 2001b. Intramolecular hydrogen bonding and tautomerism in N-(3-pyridil)-2-oxo-1-naphthylidene methylamine. *J. Chem. Cryst.*, 31, 211-216.
- Ünver, H., Yıldız, M., Kiraz, A., Ocak İskeleli, N., Erdönmez, A., Dülger, B., Durlu, T.N., 2005. Spectroscopic studies, antimicrobial activities, and crystal structure of N-[2-hydroxy-1-naphthylidene]3,5-bis(trifluoromethyl)aniline. *J. Chem. Cryst.*, 36, 229-237.
- Ünver, H., Yıldız, M., Ocak, N., Durlu T.N., 2008. Spectroscopic Studies and Crystal Structure of 3-[(2-morpholinoethylimino)methyl]benzene-1,2-diol. *J. Chem. Cryst.*, 38, 103-108.
- Vzorov, A. N., Marzilli, L. G., Compans, R. W., Dixon, D. W., 2003. *Antiviral Res.*, 59, 99-109.
- Williams, D.R., 1972. Metals, ligands, and cancer. *Chem. Rev.*, 72, 203-213.
- Woolfson, M.M., 1997. *An Introduction to X-Ray Crystallography*. 2<sup>nd</sup> Edition, Cambridge University Press, 402 s, Cambridge, UK.
- Yeap, G.Y., Ha, S.T., Ishizawa, N., Suda, K., Boey, P.L., Mahmood, W.A.K., 2003. Synthesis, crystal structure and spectroscopic study of para substituted 2-hydroxy-3-methoxybenzalideneanilines. *J. Mol. Struc.*, 658, 87-99.
- Yıldız, M., Kılıç, Z., Hökelek, T., 1998. Intramolecular hydrogen bonding and tautomerism in Schiff bases. Part I. Structure of 1,8-di[N-2-oxyphenyl-salicylidene]-3,6-dioxaoctane. *J. Mol. Struc.*, 441, 1-10.
- Young, D.C., 2001. *Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems*. John Wiley & Sons, Inc., 370 s, New York, USA.
- Zeller, M., Hunter, A.D., 2004. *p*-Nitrophenyl isocyanide. *Acta Cryst. C*60, o415-o417.
- Zhang, X.F., Jia, D., Song, A., Liu, Q., 2008. 3-(2-Nitrophenoxy)phthalonitrile. *Acta Cryst.*, E64, o356.

**ÖZGEÇMİŞ**

**Adı Soyadı** : Hasan TANAK  
**Doğum Yeri** : Hanau / ALMANYA  
**Doğum Tarihi** : 25/08/1979  
**Medeni Hali** : Evli  
**Bildiği Yabancı Diller** : İngilizce

**Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)**

**Lise** : Yerköy Lisesi, 1993-1996  
**Lisans** : Ondokuz Mayıs Üniversitesi, 1997-2001  
**Yüksek Lisans** : Ondokuz Mayıs Üniversitesi, 2002-2005

**Çalıştığı Kurum ve Yıl** : Samsun Zirve Dershanesi, 2001-2003  
Samsun Birikimtest Dershanesi, 2003-2005  
Ondokuz Mayıs Üniversitesi, 2005-2010

**İletişim Bilgileri**

**E-mail** : htanak@omu.edu.tr  
**Telefon** : 0 505 264 3802