

T.C.
SİNOP ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DİSİPLİNLERARASI KUANTUM SİSTEMLERİ MODELLEME
ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HETEROHALKALI İKİ AZOMETİN BİLEŞİĞİNİN MOLEKÜLER VE ELEKTRONİK
YAPILARININ DENEYSEL VE KUANTUM KİMYASAL HESAPLAMALI
YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ

YAZAR
BERKAY ÇETİN

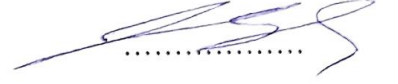
DANIŞMAN
DOÇ. DR. BAŞAK KOŞAR KIRCA

SİNOP – 2019

TEZ KABUL

Berkay ÇETİN tarafından hazırlanan “Heterohalkalı İki Azometin Bileşiğinin Moleküler ve Elektronik Yapılarının Deneysel ve Kuantum Kimyasal Hesaplamalı Yöntemlerle İncelenmesi” başlıklı bu çalışma, 21.06.2019 tarihinde yapılan savunma sınavı sonucunda başarılı bulunarak, jürimiz tarafından **YÜKSEK LİSANS tezi** olarak kabul edilmiştir.


Başkan Prof. Dr. Cem Cüneyt ERSANLI
Sinop Üniversitesi / Fen-Edebiyat Fakültesi



Üye Doç. Dr. Başak KOŞAR KIRCA
Sinop Üniversitesi / Eğitim Fakültesi



Üye Doç. Dr. Gökhan KAŞTAŞ
Samsun Üniversitesi / Havacılık ve Uzay Bilimleri Fakültesi



ETİK BEYANI

Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında; tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu, tez çalışmasında yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı, bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu, bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Berkay ÇETİN

İÇİNDEKİLER

Sayfa

İÇİNDEKİLER	i
SEMBOLLER VE KISALTMALAR LİSTESİ	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ	vi
ÇİZELGELER LİSTESİ	viii
ÖZET	x
ABSTRACT	xi
TEŞEKKÜR	xii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	4
2.1. X-Işınları Kırınımı ve Bragg Yasası	4
2.2. Bragg Yansıma Şiddetini Etkileyen Faktörler	6
2.3. Kristal Yapı Çözümünde Faz Sorunu ve Direkt Yöntemler	8
2.4. Kristal Yapı Arıtımında En Küçük Kareler Yöntemleri.....	9
2.5. Spektroskopik Yöntemler	11
2.5.1. Kırmızı-Altı (Infrared, IR) Spektroskopisi	12
2.5.2. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektroskopisi	13
2.6. Kuramsal Yöntemlerle Moleküler Modelleme	14
2.6.1. Schrödinger Denklemi	15
2.6.2. Born-Oppenheimer Yaklaşımı	16
2.6.3. Hartree-Fock Yöntemi	16
2.6.4. Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı (YFK).....	17
2.6.4.1. B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı	19
2.7. Baz Setleri ve Tanımlamaları	20
2.7.1. Slater Tip Orbitaller (STO).....	20
2.7.2. Gaussian Tip Orbitaller (GTO).....	21
2.7.3. Minimal Baz Setleri	21
2.7.4. Bölünmüş Değerlik (Split Valans) Baz Setleri	22
2.7.5. Kutuplanmış Baz Setleri	22

2.7.6. Yaygın (Difüze) Baz Setleri	22
2.8. Enerjiden Hesaplanan Özellikler ve Yük Dağılımı Hesaplamaları	23
2.8.1. Geometri Optimizasyonu	23
2.8.2. Mulliken Popülasyon Analizi	24
2.8.3. Dipol Moment	24
2.8.4. Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP)	25
2.8.5. Moleküler Orbital ve HOMO, LUMO Kavramları	25
2.8.6. Doğrusal Olmayan Optik (NLO) Özellikler	27
2.8.7. Doğal Bağ Orbital (NBO) Analizi	29
3. MATERYAL ve YÖNTEM	30
3.1. Kristallerin Sentezlenmesi	30
3.2. Schiff Bazı Bileşiklerinin Genel Özellikleri	30
3.3. X-Işını Kırınımı Çalışmaları	31
3.4. Spektroskopik Karakterizasyon	32
3.4.1. FT-IR Ölçüm Çalışmaları	32
3.4.2. NMR Ölçüm Çalışmaları	32
3.5. Teorik Hesaplama Yöntemleri	32
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	34
4.1. (E)-3-metoksi-2-[(3-metilpiridin-2-ilimino)metil]fenol (I) Bileşiği.....	34
4.1.1. (I) Tek Kristalinin Kimyasal Diyagramı ve Sentezi	34
4.1.2. (I) Bileşiğinin X-Işımları Kırınımı Yapı Analizi	34
4.1.3. (I) Bileşiğine Ait IR Çalışmaları.....	45
4.1.4. (I) Bileşiğine Ait NMR Çalışmaları.....	48
4.1.5. (I) Bileşiğine Ait Sınır Orbitalleri.....	52
4.1.6. (I) Bileşiğine Ait Yük Dağılım Çalışmaları.....	53
4.1.7. (I) Bileşiğine Ait Doğrusal Olmayan Optik (NLO) Özellikleri.....	56
4.1.8. (I) Bileşiğine Ait Doğal Bağ Orbital (NBO) Analizi.....	57
4.2. (E)-3-metoksi-2-[(4-metilpiridin-2-ilimino)metil]fenol (II) Bileşiği	58
4.2.1. (II) Tek Kristalinin Kimyasal Diyagramı ve Sentezi.....	58
4.2.2. (II) Bileşiğinin X-Işımları Kırınımı Yapı Analizi.....	59
4.2.3. (II) Bileşiğine Ait IR Çalışmaları	69
4.2.4. (II) Bileşiğine Ait NMR Çalışmaları	72

4.2.5. (II) Bileşimine Ait Sınır Orbitaleri	77
4.2.6. (II) Bileşimine Ait Yük Dağılım Çalışmaları	78
4.2.7. (II) Bileşimine Ait Doğrusal Olmayan Optik (NLO) Özellikleri	81
4.2.8. (II) Bileşimine Ait Doğal Bağ Orbital (NBO) Analizi	82
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	84
5.1. Moleküler Geometrilere Ait Çalışmalar	84
5.2. Spektroskopik Karakterizasyon Çalışmaları.....	85
5.3. Kuramsal Çalışmalar.....	85
5.4. Öneriler	86
KAYNAKLAR	87
ÖZGEÇMİŞ	96

SEMBOLLER VE KISALTMALAR LİSTESİ

SEMBOLLER

NaCl	: Sodyum Klorür
KBr	: Potasyum Bromür
KI	: Potasyum İyodür
KCl	: Potasyum Klorür
λ	: Dalga boyu
F(hkl)	: Kristal yapı faktörü
$\rho(\vec{r})$: Elektron yoğunluğu fonksiyonu
D	: Hata değeri
R	: Güvenirlilik faktörü
R_w	: Ağırlıklı güvenirlilik faktörü
S	: Yerleştirme faktörü
Ψ	: Dalga fonksiyonu
\hat{H}	: Hamiltonyen işlemcisi
$\vec{\mu}$: Dipol moment vektörü
I	: İyonizasyon enerjisi
A	: Elektron ilgisi
χ	: Elektronegatiflik
η	: Kimyasal sertlik
$\bar{\alpha}$: Ortalama doğrusal polarizebilite
$\Delta\alpha$: Polarizebilite anizotropisi
β	: Hiperpolarizebilite
$E^{(2)}$: Stabilizasyon enerjisi

KISALTMALAR

IR	: Infrared
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
UV	: Ultraviyole
YFK	: Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı
B3LYP	: Becke, 3-parameter, Lee-Yang-Parr
HOMO	: En yüksek enerji düzeyinde işgal edilen moleküler orbital
LUMO	: En düşük enerji düzeyinde işgal edilmemiş moleküler orbital
NLO	: Doğrusal olmayan optik
NBO	: Doğal bağ orbitali
MEP	: Moleküler elektrostatik potansiyel
MM	: Moleküler mekanik
KM	: Kuantum mekanik
HF	: Hartree-Fock
GTO	: Gaussian tip orbitaller
STO	: Slater tipi orbital
İG	: İlkel Gaussian
RMSE	: Hata kareleri ortalamasının karekökü

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1.	X-ışınlarının kristalin paralel düzlemlerinden yansımaları.....	5
Şekil 2.2.	Moleküler modellemede kullanılan yöntemler.....	14
Şekil 2.3.	Dipol moment vektörü.....	25
Şekil 2.4.	HOMO ve LUMO sınır orbitalleri.....	26
Şekil 3.1.	Schiff bazlarının oluşum mekanizması.....	30
Şekil 3.2.	(a) <i>Enol-imin</i> , (b) <i>keto-amin</i> ve (c) <i>zwitteriyonik</i> tautomerik formları.....	31
Şekil 4.1.	(I) Bileşiğinin açık kimyasal diyagramı.....	34
Şekil 4.2.	(I) Bileşiğinin %30 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş ORTEP-III diyagramı (Kesikli çizgiler molekül içi hidrojen bağıını temsil etmektedir.).....	35
Şekil 4.3.	(I) Bileşiğinin birim hücre istiflenmesi.....	36
Şekil 4.4.	(I) Bileşiğinin geometri optimizasyonu sonucunda elde edilen geometri....	39
Şekil 4.5.	(I) Bileşiğinin X-ışınları kırınımı sonucunda ulaşılan geometrisi (yeşil) ile B3LYP/6-31G(d,p) düzeyinde elde edilen (kırmızı) geometrilerin üst üste örtüşmesini gösteren çizim.....	43
Şekil 4.6.	(I) Bileşiğinin deneysel ve kuramsal hesaplamaları sonucu ulaşılan bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açalarına ait korelasyon grafikleri.....	44
Şekil 4.7.	(I) Bileşiğine ait IR spektrumu.....	45
Şekil 4.8.	(I) Bileşiğine ait IR titreşim bantları için deneysel ve teorik değerler arasındaki korelasyon grafiği.....	47
Şekil 4.9.	(I) Bileşiğine ait (a) ¹ H-NMR ve (b) ¹³ C-NMR spektrumları.....	49
Şekil 4.10.	(I) Bileşiğine ait ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR kimyasal kayma değerleri için deneysel ve teorik veriler arasındaki korelasyon grafikleri.....	51
Şekil 4.11.	(I) Bileşiğinin HOMO-1, HOMO, LUMO ve LUMO+1' e ait moleküler yörünge yüzeyleri ve enerji seviyeleri.....	52
Şekil 4.12.	(I) Bileşiğine ait Mulliken kısmi yükleri.....	54
Şekil 4.13.	(I) Bileşiğinin moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) görünümü (au)....	55
Şekil 4.14.	(II) Bileşiğinin açık kimyasal diyagramı.....	58
Şekil 4.15.	(II) Bileşiğinin %30 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş ORTEP-III diyagramı (Kesikli çizgiler molekül içi hidrojen bağıını temsil etmektedir.).....	59

- Şekil 4.16.** (II) Bileşiğinin birim hücre istiflenmesi (Kesikli çizgiler moleküller arası hidrojen bağıını temsil etmektedir.).....60
- Şekil 4.17.** (II) Bileşiğinin geometri optimizasyonu sonucunda elde edilen geometri...63
- Şekil 4.18.** (II) Bileşiğinin X-ışınları kırınımı sonucunda ulaşılan geometrisi (yeşil) ile B3LYP/6-31G(d,p) düzeyinde elde edilen (kırmızı) geometrilerin üst üste örtüşmesini gösteren çizim.....67
- Şekil 4.19.** (II) Bileşiğinin deneysel ve kuramsal hesaplamaları sonucu ulaşılan bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açılarına ait korelasyon grafikleri.....68
- Şekil 4.20.** (II) Bileşiğine ait IR spektrumu.....69
- Şekil 4.21.** (II) Bileşiğine ait IR titreşim bantları için deneysel ve teorik değerler arasındaki korelasyon grafiği.....72
- Şekil 4.22.** (II) Bileşiğine ait (a) ^1H -NMR ve (b) ^{13}C -NMR spektrumları.....73
- Şekil 4.23.** (II) Bileşiğine ait ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri için deneysel ve teorik veriler arasındaki korelasyon grafikleri.....76
- Şekil 4.24.** (II) Bileşiğinin HOMO-1, HOMO, LUMO ve LUMO+1' e ait moleküler yörünge yüzeyleri ve enerji seviyeleri.....77
- Şekil 4.25.** (II) Bileşiğine ait Mulliken kısmi yükleri.....79
- Şekil 4.26.** (II) Bileşiğinin moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) görünümü (au)...80

ÇİZELGELER LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1.	KM hesaplamalarda kullanılan baz setleri.....	23
Çizelge 4.1.	(I) Bileşiği için hidrojen bağlanma geometrisi (Å, °).....	36
Çizelge 4.2.	(I) Bileşiği için kristal parametreleri ve arıtım verileri.....	37
Çizelge 4.3.	(I) Bileşiğindeki atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik yer değiştirme değerleri (Å ²).....	37
Çizelge 4.4.	(I) Bileşiğine ait deneysel ve hesaplanan olarak elde edilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).....	39
Çizelge 4.5.	(I) Bileşiğine ait deneysel ve hesaplanan olarak elde edilmiş bazı titreşim frekansları (cm ⁻¹).....	46
Çizelge 4.6.	(I) Molekülüne ait deneysel ve hesaplanan olarak elde edilen ¹ H-NMR kimyasal kayma değerleri.....	50
Çizelge 4.7.	(I) Bileşiğine ait deneysel ve hesaplanan olarak elde edilen ¹³ C-NMR kimyasal kayma değerleri.....	50
Çizelge 4.8.	(I) Bileşiğine ait elektronik yapı parametreleri.....	53
Çizelge 4.9.	(I) Bileşiğine ait Mulliken yükleri (a.u.).....	53
Çizelge 4.10.	(I) Bileşiğine ait hesaplanan dipol moment (D), kutuplanabilirlik (Å ³) ve hiperkutuplanabilirlik bileşenleri(a.u.).....	56
Çizelge 4.11.	(I) Bileşiğine ait hesaplanan toplam dipol moment, ortalama doğrusal kutuplanabilirlik, kutuplanabilirlik anizotropisi ve hiper kutuplanabilirlik değerleri.....	57
Çizelge 4.12.	(I) Bileşiğine ait seçilen ikinci dereceden pertürbasyon enerjilerinin delokalizasyonu.....	58
Çizelge 4.13.	(II) Bileşiği için hidrojen bağlanma geometrisi (Å, °).....	61
Çizelge 4.14.	(II) Bileşiği için kristal parametreleri ve arıtım verileri.....	61
Çizelge 4.15.	(II) Bileşiğindeki atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik yer değiştirme değerleri (Å ²).....	62
Çizelge 4.16.	(II) Bileşiğine ait deneysel ve teorik olarak elde edilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).....	64
Çizelge 4.17.	(II) Bileşiğine ait deneysel ve teorik olarak elde edilmiş bazı titreşim frekansları (cm ⁻¹).....	70

Çizelge 4.18.	(II) Molekülüne ait deneysel ve hesaplanan olarak elde edilen $^1\text{H-NMR}$ kimyasal kayma değerleri.....	74
Çizelge 4.19.	(II) Bileşiğine ait deneysel ve hesaplanan olarak elde edilen $^{13}\text{C-NMR}$ kimyasal kayma değerleri.....	75
Çizelge 4.20.	(II) Bileşiğine ait elektronik yapı parametreleri.....	78
Çizelge 4.21.	(II) Bileşiğine ait Mulliken yükleri (a.u.).....	78
Çizelge 4.22.	(II) Bileşiğine ait hesaplanan dipol moment (D), kutuplanabilirlik (Å^3) ve hiper kutuplanabilirlik bileşenleri (a.u.).....	81
Çizelge 4.23.	(II) Bileşiğine ait hesaplanan toplam dipol moment, ortalama doğrusal kutuplanabilirlik, kutuplanabilirlik anizotropisi ve hiper kutuplanabilirlik değerleri.....	82
Çizelge 4.24.	(II) Bileşiğine ait seçilen ikinci dereceden pertürbasyon enerjilerinin delokalizasyonu.....	83

ÖZET

HETEROHALKALI İKİ AZOMETİN BİLEŞİĞİNİN MOLEKÜLER VE ELEKTRONİK YAPILARININ DENEYSEL VE KUANTUM KİMYASAL HESAPLAMALI YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ

Bu tez çalışmasında, Schiff bazı olan (*E*)-3-metoksi-2-[(3-metilpiridin-2-ilimino)metil]fenol (I) ve (*E*)-3-metoksi-2-[(4-metilpiridin-2-ilimino)metil]fenol (II) organik moleküllerinin, yapısal ve elektronik özellikleri tek kristal X-ışınları kırınımı, IR, NMR ve kuramsal hesaplama yöntemleri kullanılarak incelenmiştir.

Moleküllerin kristal yapıları direkt yöntemler ile SHELXS-13 programı kullanılarak belirlenmiş, atomik parametrelerin arıtılması ise en küçük kareler yöntemi ile SHELXL-13 programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Moleküllerin tautomerik formları, geometrik yapı parametreleri (bağ uzunlukları, bağ açıları, torsiyon açıları), molekül içi ve moleküller arası etkileşimleri hakkında bilgiler elde edilmiştir.

Kuramsal hesaplamalarda Gaussian 03W ve GaussView 4.1.2 paket programları kullanılarak, Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı (YFK) yöntemi ile kristallerin moleküler geometrileri, IR ve NMR spektrumları teorik olarak belirlenmiştir. Ayrıca YFK kapsamında moleküllerin toplam enerji değerleri, dipol momentleri, Mulliken yükleri, moleküler elektrostatik potansiyelleri (MEP), sınır orbitalleri (HOMO ve LUMO), kimyasal parametreler, doğrusal olmayan optik (NLO) özellikleri ve doğal bağ orbital (NBO) analizleri B3LYP/6-31G(d,p) düzeyinde gerçekleştirilen hesaplamalar ile elde edilmiştir. Kuramsal hesaplamalar ile deneysel verilerin uyum içerisinde olduğu belirlenmiştir. Böylece deneysel sonuçlar kuramsal hesaplamalar ile desteklenmiş ve deneysel yöntemlerle elde edilen sonuçlara yeni bilgiler eklenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Schiff Bazı, X-ışınları Kırınımı, IR, NMR, Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı

ABSTRACT

EXPERIMENTAL AND QUANTUM CHEMICAL COMPUTATIONAL INVESTIGATIONS ON MOLECULAR AND ELECTRONIC STRUCTURES OF TWO NOVEL HETEROCYCLIC AZOMETIN COMPOUNDS

In this thesis, structural and electronic properties of (*E*)-3-methoxy-2-[(3-methylpyridin-2-ylimino)methyl]phenol (I) and (*E*)-3-methoxy-2-[(4-methylpyridin-2-ylimino)methyl]phenol (II) organic molecules of Schiff base were investigated using single crystal X-ray diffraction, IR, NMR and theoretical calculation methods.

The crystal structures of the molecules were determined by using SHELXS-13 program with direct methods and the atomic parameters were treated with SHELXL-13 program with the least squares method. Tautomeric forms, geometric structure parameters (bond lengths, bond angles, torsion angles), intramolecular and intermolecular interactions of molecules were obtained.

In theoretical calculations, the molecular geometries of crystals, IR and NMR spectra were determined by using Density Functional Theory (DFT) method using Gaussian 03W and GaussView 4.1.2 package programs. Beside these, the total energies, dipole moments, molecular electrostatic potentials (MEP), frontier orbitals (HOMO and LUMO), chemical parameters, non-linear optical (NLO) properties and natural bond orbital (NBO) analyses of the molecules were investigated with the level of B3LYP/6-31G(d,p). The results showed that the experimental and theoretical findings are in a good agreement. Finally, both the experimental results were supported and the new datum about the molecules were attained.

Keywords: Schiff Base, X-Ray Diffraction, IR, NMR, Density Functional Theory

TEŞEKKÜR

Lisans ve Yüksek Lisans eğitimim sırasında güler yüzünü ve samimiyetini hiçbir zaman benden esirgemeyen, kendimi geliştirmem ve yeni çalışma konularına yönelmem için bana cesaret veren, eğitim sürecim içerisinde karşılaştığım zorlukları aşmamda desteğini hiçbir zaman esirgemeyerek bana değerli fikirleriyle yol gösteren ve öğrencisi olmaktan her zaman kıvanç duyduğum çok değerli danışman hocam, Sayın **Doç. Dr. Başak KOŞAR KIRCA**' ya sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca değerli fikirlerini ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyerek, bu süreçte bana destek olan kıymetli dostlarım **Aykut ÖNAL**' a ve **Sefa SAYIN**' a teşekkür ederim.

Yaşamımın ilk anından bu yana beni hiçbir konuda yalnız bırakmayarak, bana her zaman güvenen ve destek olan sevgili annem **Türkan ÇETİN**' e, fikirlerime olan desteği ve varlığı ile huzur veren sevgili babam **Haydar ÇETİN**' e ve hayatımdaki en değerli dostum ve karşılaştığım zorlukları aşmamdaki büyük destekçim olan sevgili ağabeyim **Serbay ÇETİN**' e teşekkürü bir borç bilirim.

“Bu çalışma, Sinop Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinatörlüğü' nün EĞTF 1901 13 02 numaralı projesi ile desteklenmiştir.”

Berkay ÇETİN

1. GİRİŞ

Maddenin temel yapısını oluşturan atomların ve moleküllerin davranış şekilleri, geçmiş zamanlardan günümüze araştırmacıların ilgi odağında yer almaktadır. Temel birimleri meydana getiren atom ve molekül gruplarının, üç boyutlu uzayda belirli bir düzen içerisinde dizilimlerinin kendini tekrar etmesi sonucu oluşan yapılar, kristal yapı olarak tanımlanır. Maddenin kristal yapı formu ile ilgilenen bilim dalına ise “Kristalografi Bilimi” adı verilir. Kristalografi çok geniş bir kapsama sahip olup özellikle kristal yapıda bulunan katıların atomik düzeyde aydınlatılması, sınıflandırılması ve yorumlanması ile ilgilenir. Buna ek olarak, maddenin atomik düzeyde fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesinin fizik, kimya, moleküler biyoloji, mineraloji gibi bilim dallarının temel hedefleri arasında olmasından dolayı, bu bilim dalları arası araştırmalar yapılmasında disiplinlerarası bir rol üstlenir (Koşar, 2008).

Günümüzde maddenin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesi ve karakterizasyonu, atomik ölçekte yapısının aydınlatılması ile yapılmaktadır. Bir kristal yapıdaki maddenin özelliklerinin belirlenmesi için literatürde kabul gören çeşitli deneysel ve teorik hesaplama yöntemleriyle yapılan farklı çalışmalar mevcuttur (Baul ve ark., 2009; Koşar ve Albayrak, 2011; Tyagi ve ark., 2015; Shanty ve ark., 2017). Bunlar arasında deneysel olarak kristal yapıları maddelerin aydınlatılmasında yaygın olarak kullanılan X-ışınları kırınımı yöntemi yer alırken, teorik hesaplamalarda ise kuantum kimyasal hesaplamalı yöntemler yer almaktadır.

X-ışınları kırınımı yöntemi, kristal yapıları analiz edebilmek için kullanılmakta olup, güvenilirliği kabul gören bir yöntemdir (Tanak ve ark., 2010; Chithiraikumar ve Neelakantan, 2016). Kristal yapılarına ait parametreleri tahribatsız olarak gerçekleştirilen analiz ile sağlayabilmekte olan bu yöntem ile araştırılan kristal yapılara ait birim hücrenin boyutları, birim hücrede yer alan atomların konumu, atom ve moleküller arası bağ uzunlukları, oluşan bağların açıları, düzlemler arasındaki açılar ve atomların titreşim özellikleri yüksek bir geçerlilikle tespit edilebilmektedir. Bu parametreler ışığında, araştırılan bileşiğin kristal yapısı genel olarak ortaya çıkarılmış olur.

Maddenin kristal yapısının aydınlatılmasında ve doğrulanması çalışmalarında spektroskopik tekniklerden de yararlanılmaktadır. Bu kapsamda yaygın olarak kullanılan teknikler arasında, Kırmızı-Altı (infrared, IR) ve Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) spektroskopileri yer almaktadır (Koşar ve ark., 2012; Pir ve ark., 2012; Temel ve ark., 2015). Bir bileşiğin IR spektrumunda bulunan pik şiddetleri ve piklerin spektrumda yer aldığı konum ve frekans

değerleri, bileşikteki fonksiyonel gruplar hakkında bilgiler vermektedir. NMR spektrometresi ile elde edilen spektrumlarda ise bileşik içerisinde yer alan hidrojen ile karbon atomlarına ait olan kimyasal kayma verileri yapı hakkında bilgiler vermektedir. Kimyasal olarak sentezleme sonucu öngörülen moleküler geometriyi doğrulamada, titreşim frekansları ve kimyasal kayma parametreleri kullanılmaktadır.

Deneysel yöntemlerle yapı parametreleri elde edilmiş bir molekülün, çalışmalardan elde edilen dataları kullanmak kaydı ile çalışma sonuçlarının desteklenmesinde veya deneysel çalışmalarla ulaşılması güç olan parametrelerin elde edilmesinde hesaplamalı kimya, moleküle özgü olan parametrelerini tanımlar. Hesaplamalı kimyasal yöntemler, moleküler modelleme olarak da adlandırılır. Moleküler modelleme temelinde fizik yasalarına dayalı olarak bir moleküle ait olan özelliklerin bilgisayar yardımı ile hesaplanmasıdır. Temelde kullanılmakta olan yöntemler matematiksel ifadelerle tanımlanmış olsa da, bir moleküle analitik olarak uygulanması çok güç ve uzun süreler gerektirdiğinden farklı bilgisayar program kodu tasarımları geliştirilmiştir. Bu alandaki gelişmeler bilgisayar teknolojisi alanındaki gelişmeler ile paralel doğrultuda ilerlemektedir. Bunun nedeni, moleküler modelleme ile yapılan hesaplamaların tamamının bilgisayar aracılığıyla gerçekleştirilmesidir.

Moleküler modellemede enerji ifadesini elde etmek için kullanılan farklı yaklaşımlar mevcuttur. Bunlardan birisi olan Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı (YFK), temelde Schrödinger denklemine dayalı olarak, sistemin sahip olduğu enerjisinin elektron yoğunluğundan ileri gelmekte olduğunu esas almaktadır. YFK üzerine yapılmış olan ilk modern çalışmalar Hohenberg-Kohn ve ardından da Kohn-Sham tarafından gerçekleştirilmiştir (Kohn ve Sham, 1965). Bu çalışmaların sağlamış olduğu çözümlerdeki pratiklik ve doğruluk, teorik yaklaşımlar içerisinde yer almakta olan YFK' ye ilginin artmasına neden olmuştur (Martin, 2004).

Bu tez çalışması kapsamında incelenen (*E*)-3-metoksi-2-[(3-metilpiridin-2-ilimino)metil]fenol (I) ve (*E*)-3-metoksi-2-[(4-metilpiridin-2-ilimino)metil]fenol (II) adlı heterohalkalı azometin bileşiklerinin moleküler ve elektronik yapılarının ortaya çıkarılıp literatüre kazandırılması amaçlanmıştır. Tez kapsamında incelenen bileşiklerin hem teknolojik aygıtların üretimi hem de ilaç tasarımı alanlarında kullanımına yönelik amaca uygun yeni özelliklerin elde edilmesi hedeflenmiştir. Bu kapsamda (I) ve (II) bileşikleri ile yapılan deneysel çalışmalarda, tek kristal X-ışını kırınımı, IR ve NMR spektroskopisi yöntemleri kullanılarak yapılar aydınlatılmıştır. Deneysel bulguları desteklemek amacıyla

Gaussian 03W (Frisch ve ark., 2004) ve GaussView 4.1.2 (Dennington ve ark., 2007) paket programları kullanılarak, kuramsal hesaplamalar YFK/B3LYP yöntemi ile 6-31G(d,p) baz seti seçilerek bileşiklerin moleküler yapıları, IR ve NMR spektrumları elde edilmiş ve deneysel çalışmalardan elde edilen bulgular ile kıyaslaması yapılmıştır. Kuramsal hesaplamalar neticesinde ulaşılan optimize moleküler geometriler kullanılarak moleküllere ait sınır orbitallerinin (HOMO-1, HOMO, LUMO ve LUMO+1) diyagramları, yük dağılım çalışmaları kapsamında Mulliken yük dağılımları ve moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) yüzeyleri, doğrusal olmayan optik (NLO) özellikleri ve doğal bağ orbital (NBO) analizlerine ait hesaplamalar gerçekleştirilerek elde edilen sonuçlar ayrıntılı bir şekilde tartışılmış ve değerlendirilmiştir.



2. GENEL BİLGİLER

2.1. X-Işınlari Kırınımı ve Bragg Yasası

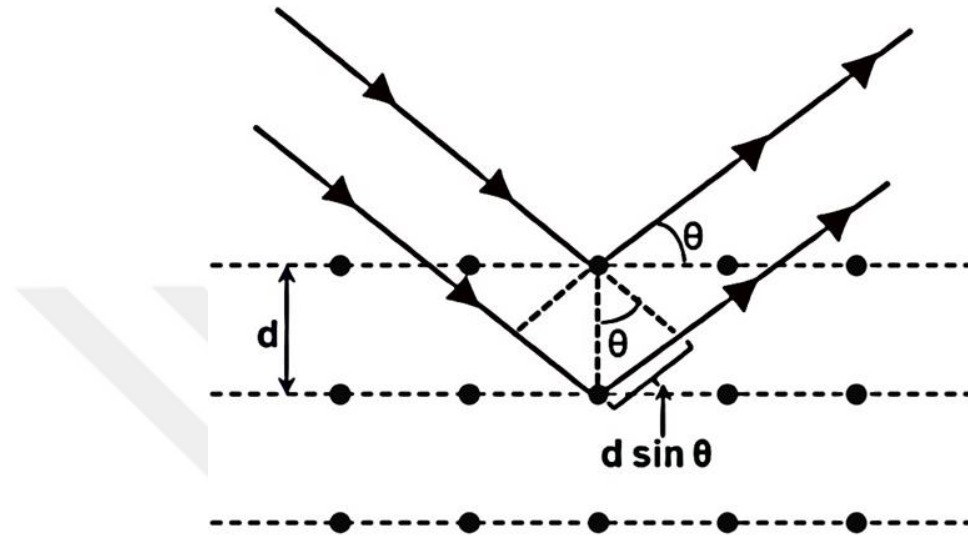
Elektromanyetik spektrumda yüksek enerjili bölgede yer alan X-ışınları, 1895 senesinde Alman asıllı bilim insanı Wilhelm Conrad Röntgen tarafından keşfedilmiş ve bu keşfi sayesinde Röntgen 1901 yılında fizik dalında ilk Nobel Ödülü' ne layık görülmüştür (Anonim, 2019). Keşfedildiği dönemde bu ışınlarının yapısı tam anlamı ile açıklanamadığından bilinmeyen anlamında "X-ışınları" olarak adlandırılmıştır. X-ışınları, yüksek hızlara ulaştırılan elektronların metal bir hedef üzerine yönlendirilmesiyle, ivmeli hareketleri sonucunda hızlarındaki ani azalma ile oluşurlar. Elektromanyetik spektrumda, dalga boyları 10^{-1} - 10^2 Å aralığına denk gelmekte olup, ultraviyole (UV) ışınlar ile gamma ışınları arasındaki bölgeye tekabül eden bu elektromanyetik dalgalar X-ışınları olarak tanımlanır. Elektromanyetik dalgaların genel özelliği olarak X-ışınları da hem dalga özelliği hem de parçacık özelliği gösterirler. Bu ışınlar, molekül yapıların ve kristallerin analizi, endüstriyel alanda ürün kusurlarının tespiti, tıp alanında araştırmalar ve tedavi yöntemleri gibi farklı kullanım alanlarına sahiptir.

X-ışınlarının Kristalografi alanında kullanımının temelleri, Sommerfeld tarafından X-ışınlarının dalga boyunu ölçmesi ile oluşmaya başlamıştır. Bundan birkaç yıl sonra Max von Laue tarafından 1912 yılında yapmış olduğu çalışmada, kırınım için normal örgülü kristallerin kullanılabileceğini önermiştir. Ardından Röntgen' in öğrencileri olan Knipping ve Friedrich tarafından bu deney başarıyla gerçekleştirildi. 1913 yılına gelindiğinde ilk defa W. L. Bragg ve M. von Laue tarafından, NaCl, KBr, KI ve KCl yapılarını belirlemek için X-ışını kırınım örnekleri olarak kullanmışlardır (Giacovazzo ve ark., 1992). X-ışını kırınımı deneyi neticesinde elde edilen kırınım lekelerinin şiddetlerini ve konumlarını W. L. Bragg, kristal yapı düzlemleriyle bağdaştırarak kristalin atomik kompozisyonuyla ilgili detaylı bilgilere ulaşılabileceğini ortaya koymuştur (Bragg, 1914). İlerleyen yıllarda benzer şekilde X-ışınlarının elektromanyetik doğasının anlaşılmasıyla, elektromanyetik dalgaların kristal yapılarının aydınlatılmasındaki üstünlükleri benimsenmiştir.

Kristalografi alanında X-ışınlarının dalga özelliği göstermesinden yararlanır. Dalga boylarının, atomlar arası mesafeler ile karşılaştırılabilir büyüklüğe sahip olması, tahribatsız ölçüme elverişli oluşu, örgü noktaları ile düzlemleri arasındaki uzaklıklar belirlenerek maddenin yapısına yönelik bilgilere ulaşılabilir. Bir kristal veya bir molekül yapısı X-ışınına maruz kaldığında, bu ışınlar örgü noktasında bulunan atomlarca saçılmaya uğrarlar. Bu

saçılmalar sonucunda yapıcı ve yıkıcı girişimler meydana gelir. Yapıcı girişim sonucu X-ışınları birbirini güçlendirir ve numuneye ait X-ışınları analiz sonucu bu girişimlerin oluşturduğu kırınım deseniyle tespit edilir.

W. L. Bragg, kristal örgü düzlemlerindeki yansımaları kırınım olarak tanımlamıştır. Bu X-ışınlarının kristal yüzeyindeki yansıması Şekil 2.1' de yer almaktadır.



Şekil 2.1. X-ışınlarının kristalin paralel düzlemlerinden yansıması

Ayrıca yapıcı girişim şartını ifade eden matematiksel ifade türetmiştir. Bu ifade, yapıcı kırınım şartını vermekte olan ve Bragg Yasası olarak ifade edilen,

$$2d_{(hkl)} \sin \theta_{(hkl)} = n\lambda \quad (2.1)$$

eşitliğiyle gösterilir (Cullity ve Stock, 2001). Bu eşitlikte;

d : birbirine paralel olan kırınım düzlemlerinin arasındaki uzaklık,

θ : düzlemlerle gelen ışınların arasındaki açı,

n : yansımanın hangi düzlemler arasında gerçekleştiğini ifade eden tamsayı değeri,

λ : gönderilen X-ışınlarının dalga boyu,

(hkl) : düzlemlerin Miller indislerini ifade etmektedir.

Bragg yasası bağıntısından görüleceği üzere, $\sin \theta$ değerinin 1' den büyük olamayacağı için

$$\frac{n\lambda}{2d} \leq 1 \text{ olmalıdır ve kırınım şartı ise } \lambda \leq 2d \text{ olarak bulunur.}$$

2.2. Bragg Yansıma Şiddetini Etkileyen Faktörler

Kristal yapılar, atomların üç boyutlu olarak periyodik dizilimleri sonucu oluşurlar. Bu periyodik dizilim sonucunda, X-ışınları belirli doğrultularda saçılmaya uğrarlar. Kristal yapının temelini oluşturan birim hücrelerdir. Bu birim hücrelerinin tekrarlanması sonucunda oluşan kristal yapıda, birim hücrede gerçekleşen saçılma tüm kristal yapıdaki saçılımı temsil etmektedir. Kristal yapıların analizinde, saçılmaya uğrayan ışınların şiddetlerinin değerlendirilmesine dayalı olarak yapılan analiz yöntemi, X-ışınları kırınımı yöntemi olarak bilinir. Bu yöntemeye dayalı olarak gerçekleştirilen kristal yapının analizinde, çok sayıdaki Bragg yansımasına maruz kalan ışınların şiddet ölçümleri göz önünde bulundurulur. Ölçüm sonunda ulaşılan Bragg yansıma şiddetleri, içerisinde birden fazla parametreyi barındırır. Bu X-ışınları şiddet verileri; kristal yapının boyutlarına, fiziksel ve kimyasal niteliklerine, verilerin elde edildiği deneysel yöntemlere dayalı olarak fiziksel ve geometrik özellikler ile bağlantılıdır. X-ışınları kırınımı yöntemi ile yapı analizinde, ölçülen Bragg şiddetleri $I(hkl)$ ile yapı faktörünün $F(hkl)$ ilişkisinin tespit edilmesi başlangıç koşulu olarak ifade edilir (Cullity ve Stock, 2001). Yapı faktörü ifadesi, birim hücrede bulunan tüm elektronlardan saçılan dalga genliği ile bir elektrondan saçılan dalga genliğinin birbirine oranı ile ifade edilir. Bir kristalden saçılan dalgaların şiddeti ile yapı faktörlerinin genliğinin karesi arasında $I(hkl) \propto |F(hkl)|^2$ şeklinde bir doğru orantı vardır (James, 1962). Bu ifadeyi eşitlik haline getirebilmek için şiddet verilerini yapı faktörüne tam olarak entegre eden bağıntı,

$$I(hkl) = L \cdot p \cdot A \cdot T \cdot K |F(hkl)|^2 \quad (2.2)$$

şeklinde olacaktır. $|F(hkl)|^2$ dışında kalan parametreler burada, geometrik ve fiziksel düzeltme çarpanıdır. Yapı çözümünde, deneysel olarak ölçümü yapılan Bragg şiddetlerinin kullanılması için ifade edilen bu faktörler ile düzeltilmesi gereklidir (Stout ve Jensen, 1989).

Skala Faktörü Düzeltmesi: Ölçümü gerçekleştirilen şiddet değerleriyle yapılan hesaplamalar neticesinde elde edilen şiddet değerlerini, belirli bir skalaya getirmek için uygulanmaktadır. Ölçülen şiddet, $I_{(ölçülen)}$, hesaplama sonucu ulaşılan şiddet, $I_{(hesaplanan)}$ ve skala faktörü ise K ile ifade edilecek olursa,

$$I_{(ölçülen)} = K \cdot I_{(hesaplanan)} \quad (2.3)$$

$$|F_{(ölçülen)}|^2 = K \cdot |F_{(hesaplanan)}|^2 \quad (2.4)$$

bağıntısı ile ifade edilir (Stout ve Jensen, 1989).

Lorentz Faktörü Düzeltmesi: Lorentz faktörü geometrik bir faktördür. Verilerin toplanması esnasında her bir (hkl) düzleminin yansıma konumunda kalma sürelerinin birbirlerine eşit olmayışından dolayı, şiddet değerleri farklılıklar göstermektedir. Şiddet değerlerinde gözlenen farklılıkların ortadan kaldırılması için Lorentz faktörü düzeltmesi uygulanır (Azaroff, 1969; Giacovazzo ve ark., 1992). $2\theta_{(hkl)}$ açısı cinsinden bu düzeltme,

$$L = (\sin 2\theta_{(hkl)})^{-1} \quad (2.5)$$

bağıntısı ile ifade edilir.

Kutuplanma Faktörü Düzeltmesi: Doğrudan kristal yapıya gönderilen X-ışınları kutuplanmamış X-ışınlarıdır. Işınlara etkileşime girdiği maddenin titreşen elektronları aracılığıyla kısmen kutuplanırlar. Elektronlar ile bu etkileşim sonucu kutuplanan ışınlar, Bragg yansıma şiddetlerinin azalmasına neden olurlar. Bu etkiyi ortadan kaldırmak için kutuplanma faktörü düzeltmesi uygulanmaktadır. Bu faktör, Bragg yansıma açısı θ olmak üzere matematiksel olarak,

$$p = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \quad (2.6)$$

şeklinde ifade edilir (Mckie ve Mckie, 1986).

Sıcaklık Faktörü Düzeltmesi: Sıcaklık faktörü, fiziksel düzeltme faktörleri arasında yer alır. Kristal yapıyı meydana getiren atomlar, denge pozisyonları etrafında termal titreşim hareketi sergilerler. Bu titreşim hareketinin büyüklüğü sıcaklığa, atomun kütlesine, atomu tutan bağlara ve başka diğer kuvvetler ile bağlantılıdır. Termal titreşim hareketleri, kartezyen koordinat sisteminde her yöne doğru gerçekleşir. Bu nedenden dolayı atomlar elipsoidal olarak gözlemlenirler. Ama bu durum bütün atomlar için aynı değildir, başka yönlerde ve büyüklüklerde gerçekleşebilir. Bu titreşimlerin şiddet üzerine etkileri ise, sıcaklık faktörü ile düzeltilir (Jeffrey, 1971).

Soğurma Faktörü Düzeltmesi: X-ışınları kristal malzemeye gönderildiğinde ışınların bir kısmı soğrulmaya uğrarken, soğrulmaya uğramayan kısmı ise kristal malzemeden doğrudan geçer. Bu nedenle başlangıç şiddeti I_0 olan X-ışınları demeti, x kalınlığına sahip bir kristal malzemeye gönderildiğinde demet şiddetinde azalma meydana gelir. Bu azalmanın temel nedeni ise soğrulma ve saçılma olaylarıdır. Soğrulmaya uğrayan X-ışınları enerjilerini kristal materyaline termal enerji olarak aktarır. Bu düzeltme parametresi, kristal malzemeye

gönderilen X-ışınları şiddeti ile kristal malzemeden geçen X-ışınları şiddetinin oranını ifade eder. X-ışını demetinin soğrulma miktarı Lambert Beer Yasası olarak da bilinen,

$$I = I_0 \exp(-\mu x) \quad (2.7)$$

eşitliği ile ifade edilir. Eşitlikte yer alan I_0 , başlangıçtaki X-ışınlarının şiddeti, I ise kristal malzemeden geçen X-ışınları şiddetini ve μ çizgisel soğurma katsayısını temsil eder. Bragg yansıma şiddetlerine soğurma düzeltmesinin uygulanıp uygulanmayacağına, kristal malzemenin çizgisel soğurma katsayısı değerine bakılarak karar verilebilir.

2.3. Kristal Yapı Çözümünde Faz Sorunu ve Direkt Yöntemler

Bir kristal yapının çözümünde, birim hücre yapısına ait parametrelerin, atomik koordinatların, atomlar arasındaki bağ uzunlukları ile açıların ve titreşim boyutlarının tespit edilmesine dayalı bir süreç izlenir. Genel olarak bu özelliklere ulaşabilmek adına, birim hücreyi oluşturan atomların elektron yoğunluğu dağılımları tespit edilmelidir (Woolfson, 1997). Kristal yapıyı meydana getiren atomlar birbirini tekrar eden sıralı bir dizilim özelliği gösterdiklerinden, atomların konumlarını temsil eden elektron yoğunlukları da periyodik bir fonksiyon olan Fourier serileri ile gösterilebilir. Böylelikle üç boyutlu olarak elektron yoğunluğu $\rho(x, y, z)$,

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F(hkl) \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \quad (2.8)$$

eşitliği ile ifade edilir. Burada yapı faktörü

$$F(hkl) = |F(hkl)| \exp(i\varphi_{hkl}) = |F(hkl)| [\cos(\varphi_{hkl}) + i \sin(\varphi_{hkl})] \quad (2.9)$$

terimi, eşitlik 2.8' de işleme alınır ve $F(hkl) = |F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})|$ olduğunu ifade eden Friedel kanunu dikkate alınırsa elektron yoğunluğu için,

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \left\{ \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} |F(hkl)| \cos[2\pi(hx + ky + lz - \varphi_{hkl})] \right\} \quad (2.10)$$

eşitliği elde edilir (Koşar, 2008). Burada yer alan V ifadesi, birim hücrenin hacmini temsil eder.

Kristal yapının elektron yoğunluğu haritasına ulaşmak için öncelikle, ilgili kristal yapıya ait yapı faktörüne ve faz açısına ulaşılması gerekmektedir. Eşitlik 2.9' da yer alan yapı faktörü

genliği, ölçümler sonucu deneysel olarak doğrudan elde edilebilirken, faz açısı değerlerine (φ_{hkl}) doğrudan ulaşılabilmesi sorunu, kristalografide faz problemi olarak ifade edilir (Rhodes, 2000). Bu faz probleminin ortadan kaldırılması için Direkt yöntemlerin ve Patterson yönteminin kullanımı çözüm için en yaygın olan yöntemler arasında yer alır.

1948 yılında Harker ve Kasper, yaptıkları çalışmayla kristal yapı faktörleriyle faz bilgisi arasında mutlak bir bağıntının bulunduğunu ve faz bilgisinin direkt olarak kristal yapı faktörlerinden elde edilebileceğini göstermişlerdir (Harker ve Kasper, 1948). Bu önemli buluşun ardından geliştirilen ve yapı faktörlerinin fazını, gözlenen yapı faktörü genliklerinden analitik olarak bulmaya çalışan yöntemlere direkt yöntemler denilir. Elektron yoğunluğu fonksiyonun aşağıdaki özellikleri göz önüne alınarak direkt yöntemler ile çözüm gerçekleştirilir (Şen, 2015).

- i. Elektron yoğunluğu fonksiyonunun uzayda herhangi bir x, y, z noktasında bulunma olasılığı sonlu olup, sıfır olabilir fakat negatif olamaz,
- ii. Elektron yoğunluğu atomik merkez civarında maksimum olup yaklaşık küresel simetrik olması ve diğer bölgelerde ise sıfıra yakın değerler alabilmesi,

varsayımlarına dayanır.

2.4. Kristal Yapı Arıtımında En Küçük Kareler Yöntemleri

Kristal yapı çeşitli yöntemlerle çözümlenip, yapıyı meydana getiren atomların birim hücredeki konumları yaklaşık olarak tespit edildikten sonra koordinatların ve sıcaklık faktörünün en iyi değerlerinin hesaplanarak, hataların en aza indirilmesi işlemlerinin tamamı yapı arıtımı olarak ifade edilir (Giacovazzo ve ark., 1992). Deneysel olarak ölçülen şiddetlerden ulaşılan yapı faktörleri ile atomik koordinatlardan ulaşılan yapı faktörlerinin uyumunun artırılması yani aralarındaki farkın en düşük seviyeye getirilmesi gerekir. Bu işlem sonucu kristal yapıdaki; yapı çözümünü esnasında tespit edilemeyen atomlar ve hidrojen atomlarının yerleri belirlenir. Yapı arıtımında da farklı yöntemler kullanılmakta olup, en çok kullanılan yöntemler arasında fark Fourier sentezi ve en küçük kareler yöntemleri yer alır.

En küçük kareler yönteminin temelinde, atomik parametrelerin hassasiyetini yükseltmek için, deneysel ve hesaplanan yapı faktörlerinin arasındaki farkı ifade eden bir fonksiyon oluşturarak bu ifadeyi en küçük yapan değerlere ulaşmak amaçlanır. Yapı arıtımı esnasında sıcaklık ve mutlak skala faktörleri ile atomik parametrelerde ufak değışiklikler uygulanarak,

hesaplanan ve ölçülen yapı faktörü değerleri birbirleriyle uyumlu hale getirilmeye çalışılır. Bu yöntem ile,

$$D = \sum_{hkl} [|F_{ölç}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)|]^2 \quad (2.11)$$

eşitliğinin en küçük değerler almasına uğraşılır. Burada D hata değeridir ve bu değer in sıfıra yaklaştırılması sonucu kristal yapı parametrelerinin en iyi değerlerine ulaşılır. Yansıma şiddet verilerinin tamamı benzer hassasiyette elde edilemediğinden dolayı, ölçümdeki hassasiyet oranına göre ölçülen şiddetler, $W(hkl)$ ağırlık çarpanıyla çarpılır. Sonuç olarak ise hata değeri,

$$D = \sum_{hkl} W(hkl) [|F_{ölç}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)|]^2 \quad (2.12)$$

fonksiyonu halini alır (Giacovazzo ve ark., 1992).

Arıtım işlemlerinin ardından ise çözülen yapıya gerçekleştirilen yaklaşımın ne kadar doğru olduğunu ve bu yaklaşımın duyarlılığını belirlemek için çeşitli kıstaslar mevcuttur. Bu kıstaslar:

Güvenirlilik Çarpanı (R): Ölçümler ve hesaplamalar neticesinde ulaşılan yapı faktörlerinin birbirleriyle olan uyumluluklarını ifade eden en önemli faktörlerden birisidir.

$$R = \frac{\sum_{hkl} W [|F_{ölç}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)|]^2}{\sum_{hkl} W |F_{ölç}(hkl)|} \quad (2.13)$$

Güvenirlilik çarpanı değerinin sıfır ve sıfıra yakın değerler alması ölçülen ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki uyumun kalitesini göstermektedir. Arıtımda yapıda herhangi bir uyumsuzluk olmadığı sürece genel olarak bu çarpana ait değerin 0.07' den küçük olması istenilmektedir.

Ağırlıklı Güvenirlilik Çarpanı (R_W): Yapının doğruluğunun bir ölçütü olan bu çarpan değeri

$$R_W = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} W [|F_{ölç}(hkl)|^2 - |F_{hes}(hkl)|^2]^2}{\sum_{hkl} W [|F_{ölç}(hkl)|^2]^2}} \quad (2.14)$$

şeklinde ifade edilir. Temel olarak hedeflenen, hata değeri yüksek olan yansımaların arıtım esnasında nadir olarak kullanılması sonucunda gerçekte var olan yapıya iyi bir yakınlığın sağlanmasıdır.

Yerleştirme Çarpanı (S): Doğruluk derecesinin bir diğer ölçüğü ise yerleştirme çarpanı olarak bilinir. Bu çarpan,

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} W \left[|F_{ölç}(hkl)|^2 - |F_{hes}(hkl)|^2 \right]^2}{(n - p)}} \quad (2.15)$$

olarak ifade edilmektedir. Eşitlikte yer alan n arıtım esnasında kullanılan yansıma sayılarını temsil ederken, p ise arıtımı gerçekleştirilen toplam parametre sayısını ifade eder. Arıtım neticesinde bu değerin, bir veya bire yakın değerler alması istenilir. Bir değerinden sapma göstermesi durumunda ise yapıda uyumsuzluk olduğu öngörülebilir.

Çözümlemesi gerçekleştirilen yapının arıtım neticesinde doğruluğunun farklı bir kıstası da elektron yoğunluğu haritasındaki artık yüklere ait değerlerin küçük olmasıdır. Koordinat, bağ uzunluğu ve açı değerlerinde sırasıyla 0.001 \AA , 0.01 \AA ve 1° den daha düşük standart sapma değerleri, yapının daha duyarlı bir şekilde çözümlendiğinin bir ölçütüdür (Müller, 2006).

2.5. Spektroskopik Yöntemler

Spektroskopi, elektromanyetik dalgaların incelenmek istenilen materyalle etkileşime girmesi sonucu, materyalin özelliklerini analiz eden bir bilim dalı olarak ifade edilebilir. Bir başka deyişle, incelenen materyaldeki atom veya moleküllerin, farklı enerji düzeyleri arasındaki geçişleri sırasında soğurulan ya da yayımlanan elektromanyetik ışınların ölçülmesi ve yorumlanmasına yönelik analitik tekniklerin genel bir adı olarak tanımlanabilir. Spektroskopinin, yapılmak istenilen araştırmanın içeriğine ve analiz edilen materyalin yapısına göre farklı türleri ve teknikleri mevcuttur.

Spektroskopik çalışmaların temelinde, analizi gerçekleştirilmek istenilen materyali uyaracak bir enerji aktarılır ve sonrasında materyalin bu uyarıcıya karşı verdiği tepkiler ölçülerek malzemenin davranışına göre analizi gerçekleştirilir. Analiz için kullanılan uyarıcı etki, gerçekleştirilen çalışmanın amacına göre değişiklik göstermekle birlikte, kristalografi alanındaki çalışmalarda tahribatsız analiz olanağı sağlamasından dolayı yaygın olarak elektromanyetik dalgalar kullanılarak yapıların aydınlatılması sağlanmaktadır. Bu kapsamda

tez çalışmasında kullanılan kırmızı-altı (Infrared, IR) ve nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi tekniklerine kısaca yer verilmiştir.

2.5.1. Kırmızı-Altı (Infrared, IR) Spektroskopisi

Kırmızı altı (IR) ışınması, bir diğer deyişle titreşimsel spektroskopisi, elektromanyetik spektrumdaki görünür bölge ile mikrodalga bölgelerinin arasında yer almaktadır. Bu bölgedeki ışınların sahip olduğu dalga boyu 0,78-1000 μm , yaygın olarak kullanılan dalga sayısı birimiyle ($1/\text{dalga boyu} = 1/\lambda$) ifade edildiğinde ise 12800-10 cm^{-1} aralığında yer alan ışınlardır. IR ışınları genel olarak üç bölgeye ayrılmaktadır. Bu bölgeler; 4000-14000 cm^{-1} bölgesine yakın IR bölgesi, 400-4000 cm^{-1} bölgesine orta IR bölgesi ve 10-400 cm^{-1} bölgesi de uzak IR bölgesi olarak ifade edilir. Yapı analizi araştırmalarda yaygın olarak 400-4000 cm^{-1} orta IR bölgesi kullanılmaktadır (Ermış ve ark., 2018; Kırca ve ark., 2018).

IR spektroskopisi kullanılarak, organik bileşikler ve metal kompleksler gibi birçok materyalin moleküler yapı analizi gerçekleştirilebilir. IR spektroskopisi sonucunda iki türlü bilgi elde edilmektedir (Ersöz, 2010):

- i. Bileşiklerin yapılarındaki fonksiyonel gruplar tespit edilebilir. Bunun için molekülün IR spektrumu analiz edilirken, güvenilirliği yüksek olan soğurma bantları ele alınarak molekül yapıda bulunması olası fonksiyonel grupların varlığı ya da yokluğu hakkında fikir edinilebilir.
- ii. Tüm materyallerin kendisine has bir spektruma sahip olmasından yararlanılarak (optik izomerler hariç), IR spektrumları ile iki molekülün birbiriyle aynı veya farklı olduğu hakkında bilgi edinilebilir. Bunun için bilinen ve bilinmeyen materyallerin IR spektrumları karşılaştırılarak karar verilebilir.

IR ışınlarının sahip olduğu enerji, moleküler yapıda elektronik uyarılmaya ve de atomik bağların kırılmasına sebebiyet verecek kadar yüksek olmadığından dolayı, temel olarak moleküllerin titreşim ve dönme enerji düzeylerini uyarılmaktadır. IR ışınlarının molekül tarafından soğurulması sonucu titreşim ve dönme enerji düzeylerindeki uyarılmalar; moleküler geometriye, bağ yapısını oluşturan atomların büyüklüğü ve de bağ kuvvetlerine göre çeşitlilik sergiler (Ersöz, 2010). IR çalışmalarında elde edilen spektrumların analizinde, fonksiyonel gruplara ait titreşim (gerilme titreşimleri ve eğilme titreşimleri) ve dönme enerji seviyelerine dair yorumlamalar yapılmaktadır.

2.5.2. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektroskopisi

NMR spektroskopisi, moleküler yapıdaki atomların elektromanyetik ışımının belli bir bölgesini soğurması olaylarının gözlenmesi prensibine dayanmaktadır. NMR fenomeninin varlığı ilk olarak, 1936' da Hollandalı bir fizikçi Gorter tarafından öngörülmüş, daha sonra ise 1946 yılında Bloch ve Purcell adlı iki bilim insanı tarafından NMR' ın varlığı deneysel olarak keşfedilmiş ve bu çalışmalarından dolayı 1952 yılında Nobel Fizik Ödülü' ne layık görülmüşlerdir (Steinberg ve Cohen, 1984). İlerleyen yıllarda Fourier dönüşümü (FT) NMR spektroskopisinin gelişmesiyle, fizik ve kimya alanındaki araştırmacılar bu tekniğin önemini benimsemişler ve farklı birçok araştırmada kullanımını yaygınlaştırmıştır. Günümüzde organik kimyada moleküllerinin yapılarının belirlenmesinde ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektroskopilerinin kullanımı oldukça yaygındır.

Temel olarak NMR, atom çekirdeklerine ait manyetik özelliklere bağlı bir fiziksel olgu olarak da ifade edilebilir. NMR tekniği, bir manyetik çekirdeği incelemede, dışardan kuvvetli bir manyetik alan uygulamak suretiyle çekirdeğin manyetik momentinin aynı doğrultuda saptasını sağlar. Ardından bu momentlerin yönlenmesi bir elektromanyetik dalga vasıtasıyla bozulur. Kuvvetli manyetik alan uygulanması sonucu yönlendirilmiş olan çekirdeğin momentinin bulunabileceği iki enerji düzeyi söz konusudur. Birincisi uygulanan manyetik alan ile benzer yöne sahip düşük enerjili bir seviyeyken, ikincisi ise manyetik alana ters yönelim de yüksek enerjili bir seviyedir. Bu iki düzey arasında belirlenen enerji farkına karşılık gelen bir frekansa sahip foton soğurulduğunda, moment anlık olarak sapma gösterir ve sapma gösterilen frekansta bir rezonans gözlenir (Ersöz, 2010). Gözlenen bu rezonans etkisi, NMR spektroskopisinde ve NMR görüntülemede kullanılır.

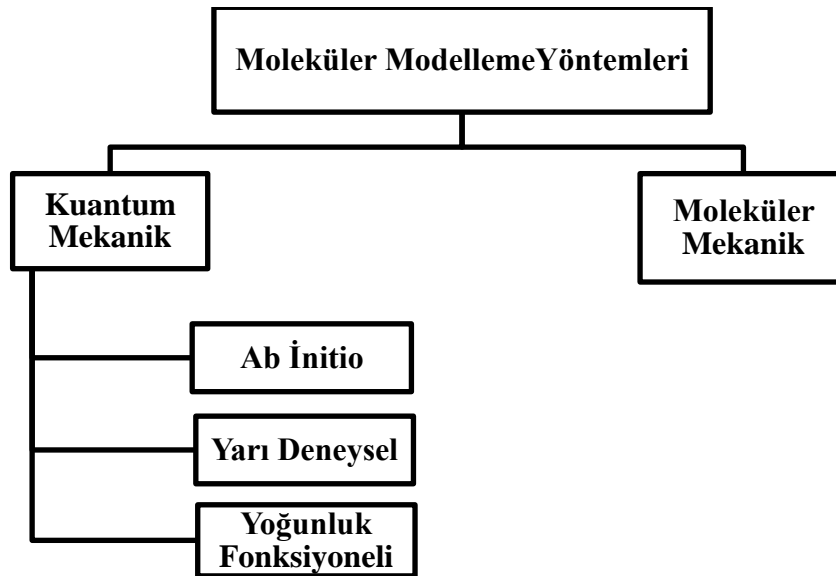
NMR spektroskopisi tekniği ile elde edilen spektrumların analizi sonucunda temel olarak dört farklı bilgiye ulaşılabilir (Erdik, 2007):

- i. Spektrumdaki piklerin sayısı, molekül içerisinde kaç farklı türe sahip çekirdek bulunduğunu belirtir.
- ii. Spektrumdaki pik konumları, çekirdeğin kimyasal çevresini (manyetik alandaki etkilenmesini belirleyen bağlar ve atomlar) ve çekirdeğin türünü belirtir.
- iii. Spektrumdaki piklerin bağlı alanları, her tür çekirdeğin bağlı sayısını ifade eder.
- iv. Spektrumdaki piklerin yarıлма durumları ise, hangi çekirdeklerin birbirlerinden etkilendiğini belirtir.

2.6. Kuramsal Yöntemlerle Moleküler Modelleme

Moleküler modelleme temel olarak, bir moleküler yapıya ait özelliklerin ve enerjisinin belirlenmesi için fizik yasalarına dayalı kullanılan hesaplama metodudur ve hesaplamalı kimya olarak da ifade edilmektedir (Deveci, 2013). Modelleme çalışmalarında kullanılan farklı yöntemler olmakla birlikte, günümüzde gelişen bilgisayar teknolojisiyle, yöntemlerdeki matematiksel ifadelerin çözümlenmesinde paket programlardan yararlanılmaktadır. Böylece analitik olarak çözümlenmesi güç olan veya çözümlenemeyen durumlarda belirli yaklaşımlar ile hesaplamalar kısa sürelerde yapılabilmektedir. Moleküler modellemenin amacı, deneysel olarak elde edilen sonuçları desteklemek veya başlangıçtaki deneysel aşaması uzun zaman ve yüksek maliyet gerektiren çalışmalardan önce ulaşılacak sonuçların tahmin edilmesini sağlamaktır.

Modellemede kullanılan yöntemleri, enerji ifadesine ulaşmak amacıyla kullandıkları farklı yaklaşımlar ile çıkış noktalarına göre, Moleküler mekanik (MM) ve Kuantum mekanik (KM) yöntemler olarak iki geniş grupta sınıflandırmak mümkündür. MM yöntemler temelinde klasik fizik yasalarını kullanarak moleküler yapının ve özelliklerinin hesaplanmasını sağlarken, KM yöntemler ise elektronik yapı hesaplamalarında kuantum mekaniği yasalarını kullanmaktadır. Moleküler modellemede kullanılan temel yöntemler Şekil 2.2' de şematik olarak yer almaktadır.



Şekil 2.2. Moleküler modellemede kullanılan yöntemler

MM yöntemler, atomların birer küreye benzetildiği, bu kürelerin ise yay olarak betimlenen kimyasal bağlarla birbirine bağlanarak molekül yapısını oluşturduğu varsayımıyla

hesaplamalarda klasik fizik yasalarını temel alır. Bu yöntemde, yaylar arasındaki uzaklık ve açı değerleriyle beraber, yayları germek ve bükme için gereken enerji biliniyor ise tüm molekül enerjisi hesaplanabilir (Karabulut, 2011). Bu yöntem ile diğer hesaplamalı kimya yöntemlerine nazaran daha hızlı hesaplama yapılabilirken, elektronik yapıya bağlı özellikler hesaplanamaz.

KM yöntemlerde, moleküler yapı ve özelliklerinin belirlenmesinde Schrödinger dalga fonksiyonu denkleminin çözümü başlangıç noktasıdır. Çok elektrona sahip bir atom veya sistem için bu denklemin tam bir çözümü günümüzde mümkün olmadığından matematiksel yaklaşımlar uygulanarak çözümlenmeler yapılır. KM yöntemleriyle bir sistem için gerçekleştirilen hesaplamalarda, sistemdeki tüm elektronlar dikkate alınarak Schrödinger denklemi yaklaşık yöntemler kullanılarak çözümlenebilir. Yarı deneysel, ab-initio ve yoğunluk fonksiyoneli kuramı (YFK) hesaplamaları Schrödinger denklemine dayalı yöntemlerdir. Yarı deneysel ve ab-initio yöntemleri bir dalga fonksiyonu hesaplarken, YFK hesaplamaları doğrudan elektron yoğunluğu fonksiyonunu elde etmeyi amaçlar ve sistemin özelliklerini oluşturan tüm parametrelere, elektron yoğunluğu fonksiyonu ile ulaşılabileceği mantığına dayalıdır (Koşar, 2008).

2.6.1. Schrödinger Denklemi

Atom veya moleküler bir yapının enerjisini ve diğer fiziksel parametreleri KM yöntemlerle belirlemek için o sistemi temsil eden Schrödinger denkleminin çözülmesi gerekir. Schrödinger eşitliği,

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.16)$$

$$\hat{H} = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right\} = \hat{T} + \hat{V} \quad (2.17)$$

şeklinde ifade edilir. Eşitlikteki, \hat{T} ve \hat{V} ifadeleri sırasıyla toplam kinetik enerji ve toplam potansiyel enerji işlemcilerine ait terimlerdir. ∇^2 ise Laplasyen işlemcisi olup,

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (2.18)$$

ile ifade edilir. Çok elektronlu bir sisteme ait Hamiltonyen işlemcisi, elektronların ve çekirdeklerin arasındaki etkileşimler göz önünde bulundurulduğunda,

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{e^2 Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{e^2 Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.19)$$

şeklinde ifade edilebilir. Eşitlikte yer alan i ve j sisteme ait elektronları, A ve B çekirdekleri temsil etmektedir. Arıca elektronlar arasındaki mesafe r_{ij} ile ve çekirdekler arasındaki mesafe ise R_{AB} ile ifade edilmektedir.

Çok elektronlu bir sistemi temsil eden Schrödinger eşitliğinin tam olarak çözümü şu an için mümkün değildir. Bu nedenle eşitliğin çözümüne ulaşmak için belirli yaklaşımlar uygulanır. Bu yaklaşımlardan birisi Born ve Oppenheimer tarafından 1927 yılında öne sürülmüş olan Born-Oppenheimer yaklaşımı olup, bu yaklaşımda elektronların ve çekirdeklerin hareketleri ayrı ayrı incelenmektedir (Born ve Oppenheimer, 1927).

2.6.2. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Çok elektronlu sistemler için Schrödinger denkleminin analitik çözümünün mümkün olmayışından dolayı, bu sorunun çözümü için Born-Oppenheimer yaklaşımı uygulanarak hesaplamalar yapılabilir. Born-Oppenheimer yaklaşımı uygulanarak gerçekleştirilen hesaplamalarda, sistemin mevcut enerji değerine yaklaşık olarak ulaşılabilir. Bu yaklaşımın temelini elektron ve çekirdeğin arasındaki kütle farkı oluşturur. Çekirdeğin kütlelerinin elektronun kütlelerine oranla çok yüksek olmasından dolayı (yaklaşık olarak durgun kütleler arasındaki fark 1836 kattır) çekirdek hareketi, elektronun hareketinden çok daha yavaştır. Bu nedenle çekirdeğin hareketi, elektron hareketinin yanında ihmal edilebilir (Born ve Oppenheimer, 1927). Dolayısıyla Eşitlik 2.19' da yer alan çekirdeklerin kinetik enerjilerini temsil eden terim sıfıra, çekirdekler arası itici kuvvetleri ifade eden terim ise bir sabite eşit olur. Bundan dolayı elektronların hareketlerini sabit konumdaki çekirdeğin etrafında gerçekleşiyormuş gibi düşünmek mümkündür. Eşitlik 2.19' da yer alan çok elektronlu sistemin toplam Hamiltonyen ifadesi, Eşitlik 2.20' de verilen elektronik Hamiltonyen ifadesine indirgenmiş olur.

$$\hat{H}_{elek} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} = \hat{T} + \hat{V}_{çek-elek} + \hat{V}_{elek-elek} \quad (2.20)$$

2.6.3. Hartree-Fock Yöntemi

Birden fazla elektrona sahip bir sistemi temsil eden Schrödinger eşitliğinin çözümü için bir diğer yaklaşım Hartree-Fock (HF) yöntemidir. Hartee tarafından 1928 yılında öne sürülen

bu yöntem, sistemi temsil eden dalga fonksiyonu N tane elektronun her biri için tek elektron dalga fonksiyonlarının çarpımı olacak şekilde, Eşitlik 2.21'deki gibi ifade edilmektedir (Hartree, 1928; Levine, 2000).

$$\Psi(1,2, \dots, N) = \phi_1(1)\phi_2(2)\phi_3(3) \dots \phi_N(N) \quad (2.21)$$

HF yaklaşımı, atomlardaki elektronların hareketini birbirinden bağımsız olarak kabul etmekte ve her bir elektronun diğer elektronların ortalama alanıyla etkileşim içerisinde olduğunu varsaymaktadır. Halbuki bu ifade tam olarak doğru değildir. Bunun nedeni, Coulomb kuvvetinin etkisi ile moleküler yapı içerisinde bulunan elektronların birbiriyle etkileşim halinde olmasıdır. Buna ek olarak, bu fonksiyon parçacık indislerinin değiş-tokuşunda antisimetrik özelliğini barındırmamaktadır. Oysa ki çok elektron dalga fonksiyonu, komşu indislerin değiş-tokuşuna ve Pauli dışarlama ilkesine göre de antisimetrik olmalıdır. Bu nedenle HF yaklaşımı sadece tek elektronlu atomlarda çok kullanışlıdır (Yüksektepe, 2009).

HF yaklaşımı 1930 yılında Fock ve Slater tarafından, elektron değiş-tokuşunda antisimetrik özelliği kapsayacak şekilde geliştirmişlerdir (Fock, 1930). HF yaklaşımında toplam dalga fonksiyonunu Slater determinantı temsil eder. N tane elektrona sahip bir sistem için bu determinant Eşitlik 2.22' deki gibi ifade edilir.

$$\Psi(1,2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \dots & \phi_N(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \dots & \phi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(N) & \phi_2(N) & \dots & \phi_N(N) \end{vmatrix} \quad (2.22)$$

Bu yaklaşımın temel avantajları, tek elektron dalga fonksiyonu içeren Eşitlik 2.22' deki gibi bir Slater determinantının kullanılıyor olması, varyasyonel olması ve toplam enerji değerini minimize eden bir deneme dalga fonksiyonu kullanması olarak ifade edilebilir. HF yönteminin dezavantajı, elektronlar arasındaki korelasyonun tamamını göz önüne almamasıdır. Bu nedenle yaygın olarak elektron sistemlerinin tanımlanmasında, dalga fonksiyonları yerine elektron yoğunluk fonksiyoları kullanılarak yapılmaktadır (Yüksektepe, 2009). Bu eksikliği YFK tamamlamaktadır.

2.6.4. Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı (YFK)

YFK, atom ve moleküler yapıların elektronik özelliklerini incelemek amacıyla geliştirilmiş bir yöntemdir. Bu yöntem, moleküler yapıdaki bir sistemin enerji değerini elektron

yoğunluğunun bir fonksiyonu şeklinde tanımlar. YFK yöntemi, elektron yoğunluğu ile ilişkili bir varyasyon denkleminin çözümlenme aşamalarını kapsamaktadır. Bu yöntem ile sistemdeki bütün elektronlara ait etkileşimler dikkate alınarak değiş-tokuş ve korelasyon etkileri de hesaplamaya dahil edilir (Baerends ve Gritsenko, 1997). YFK yönteminin temelleri 1964 yılında Hohenberg ve Kohn tarafından ileri sürülen kuramlara dayanmakta olup, bu iki kuram:

- i. Kuantum mekaniksel bir sistemin her bir gözlenebilir özelliğinin prensip olarak taban durumu yoğunluğunun bir fonksiyoneli olarak yazılabileceğini,
- ii. Taban durumu yoğunluğunun prensip olarak sadece yoğunluğu içeren varyasyon yöntemini kullanarak hesaplanabileceğini,

ifade eder (Hohenberg ve Kohn, 1964). Bu kapsamda elektron yoğunluğu,

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.23)$$

ile verilir.

1965 yılında Kohn ve Sham yayınladıkları bir çalışmada, elektronik enerji ifadesinin birkaç parçaya bölünebileceğini göstermişlerdir (Kohn ve Sham, 1965). Elektronik enerji,

$$E = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (2.24)$$

eşitliği ile ifade edilmiştir. Buradaki terimler, E^T ; elektronların hareketlerinden ileri gelen kinetik enerji ifadesi, E^V ; çekirdek-çekirdek arasındaki itmeyi ve çekirdek-elektron arasındaki çekimi temsil eden potansiyel enerji ifadesi, E^J ; elektron-elektron itme ifadesi ve E^{XC} ; değiş-tokuş korelasyon ifadesi ve arda kalan elektron-elektron etkileşimlerini içeren terimdir. Çekirdek-çekirdek arasındaki itme terimi dışında kalan bütün terimler elektron yoğunluğu ρ ' nun birer fonksiyonudur. Buradaki E^J terimi,

$$E^J = \frac{1}{2} \iint \rho(\vec{r}_1) (\nabla r_{12})^{-1} \rho(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.25)$$

ile ifade edilir.

$E^T + E^V + E^J$ terimleri yük dağılımlarının klasik enerji ifadelerine denk gelmektedir. E^{XC} ifadesiyse arda kalan terimdir. Değiş-tokuş enerji terimi dalga fonksiyonunun

antisimetrikliği sebebiyle oluşmakta olup, spin yoğunluğu ve gradyentlerini barındıran bir integral olarak,

$$E^{XC}[\rho] = \int f \left[\rho_{\alpha}(\vec{r}), \rho_{\beta}(\vec{r}), \vec{\nabla}_{\rho_{\alpha}}(\vec{r}), \vec{\nabla}_{\rho_{\beta}}(\vec{r}) \right] d^3\vec{r} \quad (2.26)$$

eşitliğiyle verilir. Buradaki, ρ_{α} ; α spin yoğunluğunu, ρ_{β} ; β spin yoğunluğunun ve ρ ise toplam elektron yoğunluğunu temsil eder. YFK hesaplamalarındaki E^{XC} teriminin nasıl elde edileceği tam olarak bilinmemektedir. Bu terim bilindiği zaman sistemin enerjisine ve özelliklerine ulaşılabilmektedir. Hohenberg-Kohn teoremi, E ' nin buna dayalı olarak da E^{XC} , nin elektron yoğunluğunun fonksiyonelleri olduğunu ifade etmesine rağmen, E^{XC} teriminin tam analitik ifadesi bilinmemektedir. Bu nedenle E^{XC} terimi için yaklaşımlar yapılarak fonksiyoneller türetilmektedir.

2.6.4.1. B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı

Sistemin enerjisini dalga fonksiyonu şeklinde ifade eden HF yöntemiyle, değiş-tokuş enerjisi için iyi sonuçlara ulaşılamadığı gibi korelasyon enerjileri de hesaplanamamaktadır. Buna rağmen HF yöntemiyle, kinetik enerjiye ait uygun ifadeler türetilir. YFK yöntemindeyse, korelasyon enerjisine ait terimler uyumlu bir şekilde hesaplanmakta ve değiş-tokuş enerji terimi için iyi sonuçlar elde edilebilir, lakin kinetik enerji için iyi bir sonuç elde edilemez. Bu özelliklerinden dolayı saf modelleri kullanmak yerine, HF ve YFK modellerinin her ikisinde de yer alan enerji ifadelerinin, toplam elektronik enerji ifadesinde birlikte kullanılması neticesinde, karma modeller türetilmiştir (Hertwig ve Koch, 1997). Bu karma modellerle, toplam enerji değer, bağ uzunluğu değerleri ve iyonizasyon enerji değerleri gibi benzer parametreler saf modellere kıyasla gerçeğe daha yakın sonuçlarda hesaplanabilmektedir.

Karma modellerde enerji terimleri farklı şekillerde bir araya getirilerek, yeni enerji ifadelerine ulaşılabılır. Becke (1993) yapmış olduğu bir çalışmada, değiş-tokuş ve korelasyon enerjisini bir araya getirerek aşağıdaki karma modeli oluşturmuştur.

$$E_{KARMA}^{XC} = C_{HF}E_{HF}^X + C_{YFK}E_{YFK}^{XC} \quad (2.27)$$

Bu eşitlikteki C ' ler sabittirler. Becke' nin ileri sürmüş olduğu karma modeller BLYP ve B3LYP fonksiyonelleridir. Bu karma modellerden, hesaplamalarda en uyumlu sonuca ulaşmamızı sağlayanlardan biri Becke tipi üç parametrelili Lee-Yang-Parr modeli olarak ifade edilen B3LYP karma modelidir. B3LYP karma fonksiyoneli korelasyon ve değiş-tokuş

fonksiyoneli ile birlikte HF düzeltmelerini de barındıran YFK hesaplamalarını ifade etmektedir (Becke, 1993a; Becke, 1993b). Bu modele göre moleküler sistemin toplam elektronik enerjisi,

$$E_{B3LYP} = E^T + E^V + E^J + E_{B3LYP}^{XC} \quad (2.28)$$

eşitliğiyle ifade edilir.

2.7. Baz Setleri ve Tanımlamaları

KM hesaplamalarının amacı moleküler sistemin özelliklerini matematiksel olarak ifade etmektir. Bu özellikler arasında moleküler orbitaller büyük önem taşımaktadır. Bu orbitallere yaklaşımlar için baz setleri kullanılır. Baz setleri temel olarak, bir moleküler sistem içerisindeki atomik orbitalleri temsil etmek için yararlanılan matematiksel fonksiyonların birer kombinasyonu olarak ifade edilirler (Cramer, 2004).

KM hesaplamalarında gerçeğe yakın sonuçlar elde edebilmek için atomik orbital baz setinin bazı özellikleri barındırması gerekir. Bu özellikler (Pulay ve ark., 1979):

- i. Dalga fonksiyonelinin kimyasal olarak gerçeğe yakın sonuçlarda hesaplanabilmesi için baz setinin tam olması gerekir.
- ii. Baz setinin, çekirdekte ve dış bölgelerde doğru davranış sergilemesi gerekir.
- iii. Büyük moleküler yapılara da uygulanabilmesi adına çok fazla sayıda baz fonksiyonu olmamalı ve kolaylıkla integral hesabı yapılabilir olması gerekir.

KM hesaplamalarında seçilen yöntem kadar baz setinin de seçimi büyük önem taşır. Yapılan hesaplamaların doğruluk ve güvenilirlik düzeyi yüksek ölçüde seçilen baz setine bağlıdır. KM hesaplamalarında yaygın olarak kullanılan baz setleri, Slater tip orbitaller (STO) ve Gaussian tip orbitaller (GTO) olarak bilinir.

2.7.1. Slater Tip Orbitaller (STO)

STO, atom ve küçük molekül yapılarının hesaplamaları için yaygın olarak kullanıma sahip olmalarından dolayı HF hesaplamalarında da genellikle tercih edilmektedirler. STO, küresel koordinat sisteminde,

$$\Psi(\alpha, n, l; r, \theta, \phi) = N r^{n-1} e^{-\alpha r} Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad (2.29)$$

eşitliği ile ifade edilir. Bu eşitlikte yer alan parametrelerin ifadeleri: N katsayı terimini, n baş kuantum sayısı terimini, l orbital açısal momentum kuantum sayısı terimini, m orbital manyetik kuantum sayısı terimini ve α perdeleme sabitine ait terimdir. $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ ise küresel harmonikleri ifade etmektedir. STO' lar, orbitalleri iyi bir biçimde tanımlamasına rağmen çok atomlu moleküler yapılardaki integral hesaplamalarında ortaya çıkan güçlükler nedeniyle kullanımı zor ve zaman alıcıdır (Cramer, 2004). Bu nedenle GTO' lar tercih edilmektedirler.

2.7.2. Gaussian Tip Orbitaller (GTO)

KM hesaplamalarda karşılaşılan temel sorun çok merkezli moleküler integrallerin hesaplanmasıdır. Bu sorunun çözümlenmesi için 1950' de S. F. Boys tarafından GTO' lar tanımlanmıştır (Boys, 1950). Kartezyen koordinatlarda GTO,

$$\Psi(x, y, z; \alpha, i, j, k) = Nx^i y^j z^k e^{-\alpha r^2} \quad (2.30)$$

biçiminde verilmektedir. Bu eşitlikteki ifadeler, $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$ ve i, j, k ise pozitif tamsayılardır. Orbital tiplerini i, j, k tamsayılarının toplamı belirlemektedir. $i + j + k$ ifadesinin değeri 0 ise kullanılan Gauss fonksiyonu s-tipi, 1 ise Gauss fonksiyonu p-tipi, 2 ise Gauss fonksiyonu d-tipi ve 3 ise Gauss fonksiyonu f-tipi olarak ifade edilmektedir. GTO, çok merkezli integral hesaplamalarında büyük kolaylıklar getirmesine rağmen STO' ya kıyasla moleküler yapıyı iyi tanımlayamamaktadır. GTO, atomik çekirdeklerdeki orbitalleri zayıf bir şekilde temsil ettiğinden dolayı STO' lardan elde edilenlerle kıyaslanabilir bir doğruluk seviyesine ulaşabilmesi adına, daha geniş baz seti kullanımına gereksinim duyulur. Hesaplamalarda hem STO' lar kadar doğru hem de GTO' lar kadar kolay sonuçlara ulaşmayı sağlayan baz setlerine ihtiyaç duyulmasından dolayı, GTO' nun doğrusal bileşimlerinden yararlanılarak STO kadar iyi sonuçlar veren fonksiyonların kullanımı mevcuttur (Hinchliffe, 1987). Kullanılan bu baz setleri;

- i. Minimal baz setleri,
- ii. Bölünmüş değerlik (split valans) baz setleri,
- iii. Kutuplanmış baz setleri,
- iv. Yaygın (difüze) baz setleridir.

2.7.3. Minimal Baz Setleri

GTO' ların çizgisel bileşimini kullanarak, STO tipi fonksiyonların elde edilmesine dayalı olarak oluşan fonksiyonlar minimal baz setleridir. Minimal baz setleri STO-NG ile

gösterilmektedir. Bu gösterimdeki N ifadesi, çizgisel bileşimde kullanılacak GTO sayı değerini temsil eder. Üç ilkel Gaussian (İG) kullanılarak bir STO oluşturulabilir. Yaygın kullanıma sahip olan setler ise STO-3G ve STO-6G' dir.

2.7.4. Bölünmüş Değerlik (Split Valans) Baz Setleri

Bu baz seti, iç kabuk elektronlarını ve değerlik elektronlarını birbirinden ayrı ayrı tarif etmek için geliştirilmiştir. Bölünmüş değerlik baz setleri k-nlmG şeklinde gösterilir. Bu gösterimde yer alan k ifadesi, iç kabuk orbitallerini tanımlamak amacıyla kaç adet İG kullanıldığını temsil eder. Bir diğer ifade olan nlm ise değerlik kabuğundaki orbitallerin kaç fonksiyon ile ifade edildiği ve bu fonksiyonlar tanımlamada kullanılan İG sayısını ifade eder. nl ikili bölünmüş değerlik, nlm ise üçlü bölünmüş değerlik şeklinde isimlendirilir. Örnek olarak yaygın kullanıma sahip 6-31G baz setinde; iç kabuk orbitalleri 6 adet İG fonksiyonundan meydana gelirken, değerlik orbitallerinin iç kısmı 3 adet İG fonksiyonunu, dış kısmı ise 1 adet İG baz fonksiyonunu belirtmektedir.

2.7.5. Kutuplanmış Baz Setleri

Bir molekülde, bağ oluşumu sürecinde orbitallerin yakın atomlar tarafından kutuplanması söz konusudur. Kutuplanma etkilerini hesaba dahil etmek için bu setler, orbitallere olması gerekenden daha fazla açısal momentum ilave ederek onların biçimlerini değiştirirler. Örnek olarak yaygın kullanıma sahip olanları 6-31G(d) ve 6-31G(d,p) şeklindedir. Kutuplanmış baz setleri; C atomlarına d fonksiyonlarını, geçiş metallerine f fonksiyonlarını ve bazıları ise H atomlarıysa p fonksiyonunu dahil ederler.

2.7.6. Yaygın (Difüze) Baz Setleri

Yaygın baz setlerinde, daha büyük biçime sahip s ve p tipi orbitaller tercih edilir. Bu setler '+' şeklinde gösterilirler. Bu baz setleri, elektron yoğunluğu çekirdekte çok uzak olan sistemlerde ve çiftlenmemiş elektrona sahip moleküllerde kullanılmaktadır. Örnek olarak yaygın kullanıma sahip olanları (6-31+G) ve (6-31++G) şeklindedir. Baz setinin sonuna '+' sembolü eklendiğinde bütün ağır atomlara, '++' sembolü eklenmişse hidrojen atomlarına da bu fonksiyonun uygulandığı belirtilir (Atkins ve Friedman, 2005).

KM hesaplamalarında, baz seti seçiminde elde edilmek istenen sonuç göz önünde bulundurularak karar verilir. Kusursuz bir baz seti reel olarak, Schrödinger denkleminin net bir çözümünü sağlayacaktır. Sonuç olarak, KM yöntemlerle yapılan hesaplamalarda

kullanımı mümkün olan baz setleri Çizelge 2.1’ de listelenmiştir (Yüksektepe, 2009; Robert ve Shawn (2007)’ den).

Çizelge 2.1. KM hesaplamalarda kullanılan baz setleri

Baz Setinin Adı	Baz Setinin Tanımı
STO-3G	Minimal baz setidir. Büyük sistemler üzerinde daha çok nitel sonuçlar için kullanılır.
3-21G ve 6-31G	İkili split valans baz setidir. Valans bölgedeki fonksiyonların 2 seti orbitalerin daha doğru tarifini gösterir.
6-31G* veya 6-31G (d)	Polarize olmuş split valans baz setidir. Ağır atomlara polarizasyon fonksiyonunu ekler; genellikle orta büyüklükteki sistemler için kullanılır.
6-31G** veya 6-31G (d, p)	Çift polarize split valans baz seti olup, hidrojenlere de polarizasyon fonksiyonunu ekler. Enerji hesaplamalarında kesin doğru sonuçlar için kullanılır.
6-31+G* veya 6-31+G (d)	Difüze polarize olmuş split valans baz setidir. Uyarılmış durum, anyonlar için önemlidir.
6-31+G** veya 6-31+G (d, p)	Difüze çift polarize olmuş split valans baz setidir.
6-311+G** veya 6-311+G (d, p)	Üçlü split valans baz setidir. Baz setine ekstra valans elektronlarını dahil eder.

2.8. Enerjiden Hesaplanan Özellikler ve Yük Dağılımı Hesaplamaları

2.8.1. Geometri Optimizasyonu

Bir fonksiyona ait kararlı noktaların belirlenmesi için gerçekleştirilen hesaplamalar genel olarak optimizasyon şeklinde ifade edilir. Fonksiyonun birinci türevinin sıfıra eşit olduğu noktalar ise o fonksiyonun kararlı noktalarını verir. Bundan yola çıkarak geometri optimizasyonu, bir moleküler yapıya ait en kararlı geometrik yapının bulunması hedeflenir. Bu aşama ise enerjinin atomik koordinatlara göre birinci türevinin alınmasıyla gerçekleştirilir. Bu işlem sürdürülürken moleküler yapıya ait birbirinden farklı kararlı geometrik yapılara ulaşılabilir. Geometri optimizasyonun amacı, kararlı noktaları belirleyerek hangisinin en kararlı olduğunu tespit etmektir (Jensen, 2007).

2.8.2. Mulliken Popülasyon Analizi

Bir sistemin sahip olduğu elektron yoğunluğunun çekirdekler tarafından paylaşımı popülasyon analiz yöntemleriyle belirlenir. Böylece sistemdeki çekirdekler üzerindeki atomik yük değerleri ayrı ayrı hesaplanabilir. Atomik yükler KM hesaplamalarla kesin olarak ifade edilemediğinden, bu işlem için geliştirilen yöntemler belirli sınırlar çerçevesinde rastgelelik içerirler (Akbal, 2013). Bu yöntemlerden birisi de yaygın kullanıma sahip olan Mulliken popülasyon analizi yöntemidir. Bir A atomunun elektron sayısı, atoma yerleşmiş olan atomik orbitallerin katkılarının toplamıyla elde edilir. Mulliken popülasyon analizi yöntemi; orbitallerden gelen katkıları iki atom arasında, atom tipi ve elektronegatiflik gibi nicelikler göz önüne alınmaksızın eşit olarak paylaşılacağı varsayımına dayanmaktadır (Mulliken, 1955; Jensen, 2007). Buna göre bir A atomu için Mulliken elektron popülasyon katkısı,

$$N_A = \sum_{a=1}^M P_{aa} + \sum_{a=1}^M \sum_{b=a+1}^M P_{ab} S_{ab} \quad (2.31)$$

ifadesi ile verilir. Eşitlikte yer alan M orbital sayısını, P_{ab} yoğunluk matrisini ve S_{ab} ise örtüşme matrisini temsil eder. Bu durumda A atomundaki brüt yük, çekirdek ve elektron katkıları da göz önünde bulundurularak $Q_A = Z_A - N_A$ şeklinde ifade edilir. Burada Z_A , atoma ait çekirdek yükünü ifade eder.

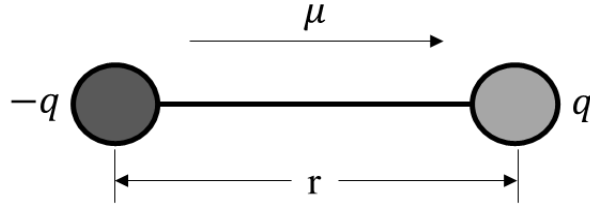
Mulliken popülasyon analiziyle bir moleküle ait kimyasal tepkimelerdeki öncü rol üstlenen kısımları, elektron yoğunluk dağılımı ve moleküler elektrostatik potansiyeli (MEP) ile ilgili önbilgilere ulaşılabilir.

2.8.3. Dipol Moment

Dipol moment, elektrikçe kutuplu haldeki moleküllerin kutupları arasındaki elektrik yükünü ifade etmek için kullanılan vektörel bir büyüklük olup, genellikle Debye (D) birimi ile verilir. Dipol moment, en temel elektrik momenti olarak bilinir. Birbirine r kadar mesafede yer alan $+q$ ve $-q$ iki elektrik yükünün meydana getirdiği dipol moment,

$$\vec{\mu} = q\vec{r} \quad (2.32)$$

eşitliği ile verilir. Dipol moment vektörünün yönü ise Şekil 2.3' de yer aldığı üzere negatif yükten pozitif yüke doğrudur.



Şekil 2.3. Dipol moment vektörü

Dipol moment, moleküler yük dağılımının simetrikliğini belirtir. Ayrıca $q\vec{r}$, bağ momenti olarak tanımlanır ve bir moleküler yapıdaki bağ momentlerinin vektörel toplamı sonucunda dipol momentini elde edilir (Akat, 2012).

2.8.4. Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP)

Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) haritaları, molekül sistemlerinin çevreleri ile olan etkileşimlerini açıklamak amacıyla kullanılan bir yöntemdir. MEP, hidrojen bağı etkileşimlerinin ve reaksiyon mekanizmalarını anlamada önemli bir role sahiptir (Politzer ve ark., 1985; Politzer ve Lane, 1990). MEP fonksiyonu $V(\vec{r})$, molekül üzerindeki yük dağılımını temsil eder ve çekirdek ile elektronların dağılımının katkısını barındırır. Bu ifade,

$$V(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \frac{Z_i}{|\vec{r} - \vec{R}_i|} - \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (2.33)$$

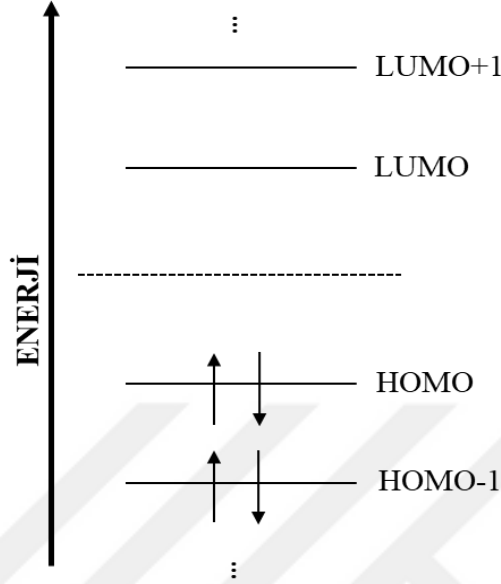
eşitliği ile verilir. Burada \vec{R}_i çekirdek konumunu ve Z_i ise çekirdek yükünü temsil eder.

MEP haritaları veya bir diğer ifadeyle elektrostatik potansiyel yüzeyleri üç boyutlu görsellerdir. Moleküllerin yük dağılımını temsil eden bu görseller ile değişken yük bölgeleri de tespit edilebilir. Bunlardan yola çıkarak yüke bağlı özellikler ile moleküller arası etkileşimler belirlenebilir. MEP haritaları, hesaplanmış elektron yoğunluğu yüzeyinin renklerle kodlanmış bir görseli olup; en negatif potansiyel kırmızı renk ile temsil edilirken, en pozitif potansiyel ise mavi renk ile temsil edilmektedir (Cramer, 2004).

2.8.5. Moleküler Orbital ve HOMO, LUMO Kavramları

Moleküler orbital teorisine göre; moleküller oluşurken atomlar gerekli bağ uzaklığında birbirlerine yaklaştıklarında molekülün oluşumunda yer alan atomik orbitaller karışarak moleküler yapıya ait orbitalleri meydana getirirler. Bu orbitaller moleküldeki elektronların yer alma ihtimalinin yüksek olduğu bölgeler olarak ifade edilebilirler (Avcı, 2009).

Bir molekül içerisinde önem derecesi yüksek olan orbitaller, en yüksek enerji düzeyinde işgal edilen moleküler orbital (HOMO) ve en düşük enerji düzeyinde işgal edilmemiş moleküler orbital (LUMO) şeklinde ifade edilen ve Şekil 2.4’ de yer alan sınır orbitalleridir.



Şekil 2.4. HOMO ve LUMO sınır orbitalleri

Molekülden bir elektron azaltmak ya da molekülde bir elektron artırmak için gerekli olan enerji değerini belirlemek açısından sınır orbitallerinin önem derecesi yüksektir. Bunun nedeni, molekülde elektron eksiltildiğinde ilk HOMO’ dan eksiltilir ve elektron eklendiğindeyse ilk olarak LUMO’ ya eklenir. Bir molekülde HOMO ve LUMO enerji düzeyleri aralığına bakılarak molekülün kimyasal kararlılığı hakkında bilgi edinilebilir ve bu aralık band aralığı olarak ifade edilir (Koşar, 2008). Bir molekülde bu band aralığı değerinin yüksek olması o molekülün kararlı yapıda olduğu ve uyarılması için yüksek enerji değerine ihtiyaç olduğunu ifade ederken, band aralığının düşük olması ise o molekülün uyarılabilmesi için düşük enerji değerlerinin yeterli olacağı anlamına gelmektedir.

Bir molekülde sınır orbitallerine (HOMO ve LUMO) ait enerji değerlerinden yararlanılarak o molekülün elektronik yapı parametrelerinden bazılarını elde etmek mümkündür. Koopmans kuramına göre (Pearson, 1986; Koopmans (1934)’ tan); gaz fazındaki molekülden bir elektronu ayırmak için gereken minimum enerji olan iyonizasyon enerjisi (I) ve gaz fazındaki moleküle bir elektron eklendiği zamanki yükselen enerji miktarını ifade eden elektron ilgisi (A) kavramları,

$$I = -E_{HOMO} \quad (2.34)$$

$$A = -E_{LUMO} \quad (2.35)$$

eşitlikleri ile tanımlanır. Moleküler yapıdaki bir atomun elektronları çekme gücünü ifade eden elektronegatiflik (χ) parametresi ise

$$\chi = \frac{I + A}{2} \quad (2.36)$$

eşitliği ile ifade edilir (Parr ve Pearson, 1983; Mulliken (1934)' den). Moleküler bir yapı içerisindeki yük transferlerinin engellenmesinin bir ölçütü olan kimyasal sertlik (η) parametresi,

$$\eta = \frac{I - A}{2} \quad (2.37)$$

eşitliği ile tanımlanmakta olup, kimyasal sertliği yüksek olan moleküllerde molekül içi yük transferi düşük seviyede veya hiç meydana gelmemektedir (Pearson, 1986). Kimyasal sertlik ifadesinin tersi olan kimyasal yumuşaklık (S) parametresi,

$$S = \frac{1}{\eta} \quad (2.38)$$

ifadesiyle verilir (Yang ve Parr, 1985). Elektronik yapı parametrelerinin hesaplamaları sonucunda yapının kararlılığı hakkında önemli bilgilere ulaşmak mümkündür.

2.8.6. Doğrusal Olmayan Optik (NLO) Özellikler

NLO özelliği taşıyan materyaller son zamanlarda telekomünikasyon, optik hesaplama, optiksel veri depolama ve optik anahtarlama gibi birçok teknolojik alanda potansiyel uygulamalarından dolayı oldukça ilgi çekici bir hal almışlardır (Sajan ve ark., 2006). Organik materyallere ait optik nitelikler kutuplanabilirlik ile tespit edilebilir. Bir atom veya molekülün kutuplanabilirlik ifadesi, çekirdek ve elektronların kararlı durumlarından ne derece kolaylıkla yer değiştirebildiklerinin bir ölçütüdür. Bir atom veya molekülde çekirdekten en uzak konumda bulunan değerlik elektronları, kolayca yer değiştirebilen elektronlardır. Bundan dolayı valans elektronlarının kutuplanabilirliğe önemli derecede katkısı bulunmaktadır (Bosshard ve ark., 1995).

Bir materyale uygulanan dış elektrik alan (\vec{E}) o materyalin NLO özelliklerin belirlenmesini sağlar. Uygulanmakta olan \vec{E} altındaki molekülün kutuplanabilirlik ifadesi,

$$p_i = \mu_i + \varepsilon_o \left(\alpha_{ij}^{(1)} E_j + \beta_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \gamma_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots \right) \quad (2.39)$$

eşitliğiyle ifade edilir. Bu eşitlikte yer alan μ molekülün elektrik dipol momentini, α_{ij} kutuplanabilirlik tensörünü, β_{ijk} ikinci dereceden kutuplanabilirlik veya birinci dereceden hiperkutuplanabilirlik tensörünü ve γ_{ijkl} ikinci hiperkutuplanabilirlik tensörünü temsil etmektedir. Buna ek olarak β ve γ , ikinci ve üçüncü dereceden NLO etkileşiminin moleküler kaynağını oluşturmaktadır (Bosshard ve ark., 1995). Molekülün NLO özelliği birinci dereceden hiperkutuplanabilirliği ile tanımlanır. NLO, ortamın bir özelliği olduğundan boş uzayda bu özellik gözlemlenemez. Bir materyaldeki NLO özellikleri ortaya çıktığı zaman, kırılma indisi ışığın şiddetine bağlıdır ve ışık, ışık ile kontrol edilebilir. Bu nitelikler optik uygulama alanlarına, yukarıda da belirtildiği üzere geniş bir kullanım alanı sağlamaktadır (Bosshard ve ark., 1995). Bir moleküler yapıdaki toplam elektrik dipol momentini,

$$\mu_{tot} = (\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)^{1/2} \quad (2.40)$$

eşitliği ile ifade edilir. NLO özellikleri hesaplanırken ortalama doğrusal kutuplanabilirlik ($\bar{\alpha}$) ve kutuplanabilirlik anizotropisi ($\Delta\alpha$) ifadeleri,

$$\bar{\alpha} = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (2.41)$$

$$\Delta\alpha = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2 + 6\alpha_{xx}^2 \right]^{1/2} \quad (2.42)$$

eşitlikleri ile tanımlanır. Buna ek olarak hiperkutuplanabilirlik (β) ise

$$\beta = \left[(\beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz})^2 + (\beta_{yyy} + \beta_{xxy} + \beta_{yzz})^2 + (\beta_{zzz} + \beta_{xxz} + \beta_{yyz})^2 \right]^{1/2} \quad (2.43)$$

şeklinde ifade edilir (Thanthiriwatte ve De Silva, 2002; Sajan ve ark., 2006).

Organik moleküllerin NLO özelliklerinin kaynağı, delokalize π elektronlarının moleküler yapı içerisindeki hareketleridir. Moleküler yapı içerisinde konjugasyonun artmasıyla, NLO özelliklerinde de bir artış meydana gelmektedir. NLO özelliklerini arttırmanın bir başka yolu ise moleküler yapıya alıcı ve verici gruplarının eklenmesidir. Alıcı ve verici grupları kutuplanabilirlik ve hiperkutuplanabilirlik için önem taşımaktadırlar. Şayet moleküler yapıda yer alan alıcı ve verici grupları yeteri kadar güçlüyse, delokalize π elektron bulutunda bir artış meydana gelir ve bunun neticesinde organik moleküllerin kutuplanabilirlik ve hiperkutuplanabilirlik değerlerinde de bir artış gözlemlenir (Zyss ve Nicoud, 1996).

2.8.7. Doğal Bağ Orbital (NBO) Analizi

NBO analizi, hidrojen bağının ve elektron yoğunluğunun Lewis (verici) tipi dolu orbitaller ve non-Lewis (alıcı) tipi boş orbitaller arasındaki delokalizasyonunu anlamak için yardımcı bir araçtır (Snehalatha ve ark., 2009). Orbitallerinin etkileşiminin stabilizasyonu, etkileşim halindeki orbitallere ait enerji farkı ile orantılıdır. Bundan dolayı etkileşimler güçlü stabilize edici, verici ve alıcı arasında meydana gelir. NBO analizinde, orbitaller arasındaki bu etkileşimi hesaplamada Fock matrisinin ikinci dereceden pertürbasyon analizi kullanılmaktadır (Ravikumar ve ark., 2008). Stabilizasyon enerjisi $E^{(2)}$, i (verici) \rightarrow j (alıcı) delokalizasyonu ile

$$E^{(2)} = q_i \frac{F^2(i,j)}{\epsilon_j - \epsilon_i} \quad (2.44)$$

eşitliğinden hesaplanır. Bu eşitlikte yer alan q_i verici orbitalin doluluğunu, ϵ_j ve ϵ_i yörünge enerjilerini ve $F(i,j)$ ise NBO Fock matrisinin köşegen üzerinde yer almayan elemanlarını temsil etmektedir (Weinhold ve Landis, 2001).

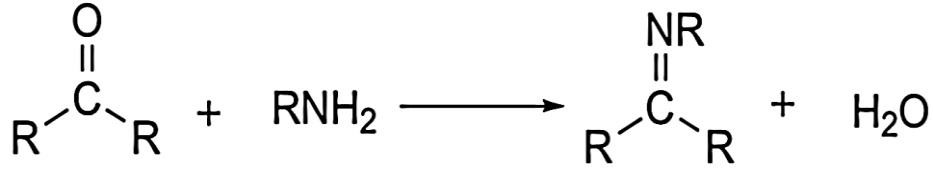
3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Kristallerin Sentezlenmesi

Bu tez çalışması kapsamında incelenen (*E*)-3-metoksi-2-[(3-metilpiridin-2-ilimino)metil]fenol (I) ve (*E*)-3-metoksi-2-[(4-metilpiridin-2-ilimino)metil]fenol (II) Schiff bazı olan kristaller, Sinop Üniversitesi EĞTF 1901 13 02 numaralı sonuçlanmış BAP projesi kapsamında, Doç. Dr. Çiğdem ALBAYRAK KAŞTAŞ tarafından Sinop Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Organik Kimya Laboratuvarında sentezlenmiştir.

3.2. Schiff Bazı Bileşiklerinin Genel Özellikleri

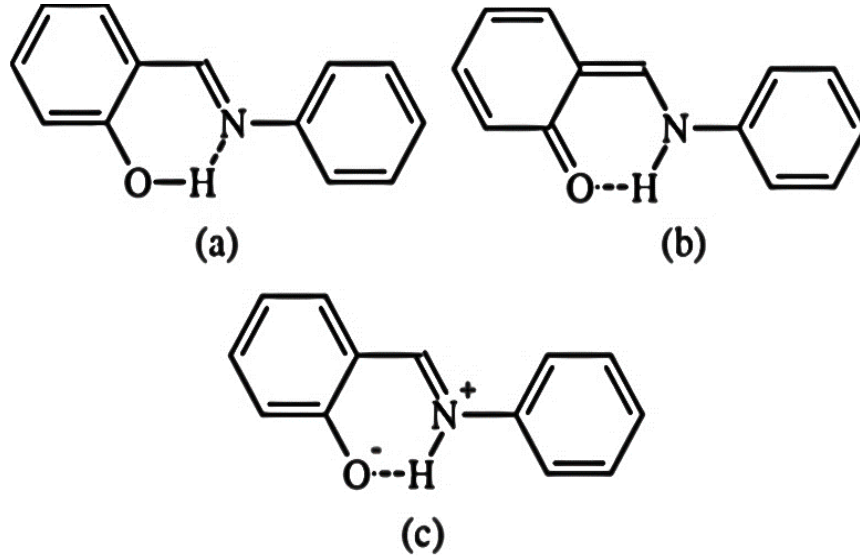
Schiff bazları, 1864 yılında Hugo Schiff tarafından bir amin bileşiği ile aldehitin reaksiyonu sonucunda keşfedilmiş olup, bu reaksiyon mekanizması Şekil 3.1' de yer almaktadır.



Şekil 3.1. Schiff bazlarının oluşum mekanizması

Schiff bazları imin ya da azometin şeklinde de isimlendirilirler. Primer aminlere farklı aldehit veya ketonların bağlanmasıyla farklı özellikler taşıyan, birbirinden farklı Schiff bazı molekülü sentezlenebilmekte ve günümüzde de halen birçok araştırmaya konu olmaktadır (Tan ve ark., 2017; Gondia ve Sharma, 2018; Wang ve ark., 2019).

Schiff bazı moleküllerinin bir alt grubu olan *o*-hidroksi sınıfı, katı halde ve çözücü içerisindeki göstermiş oldukları solvatokromik, fotokromik ve termokromik özelliklerden dolayı araştırmacılar tarafından en yaygın çalışılan bileşik sınıfı olarak bilinmektedir (Koşar ve Albayrak, 2011). *o*-hidroksi Schiff bazları ile yapılan çalışmalarda *enol-imin*, *keto-amin* ve *zwitteriyonik* form olmak üzere yapıların üç farklı tautomerik formda gözlemlenebileceği bilinmektedir ve bu tautomerik yapıların örnek bir kimyasal diyagramı Şekil 3.2' de yer almaktadır.



Şekil 3.2. (a) *Enol-imin*, (b) *keto-amin* ve (c) *zwitteriyonik* tautomerik formları

Schiff bazları oldukça geniş uygulama alanına sahiptir. Biyolojik aktiviteye sahip materyaller olduklarından önemli ilaçların (antibiyotik, antitümör ve antialerjik gibi) sentezlenmesinde başlangıç bileşiği olarak kullanılırlar (Hodnett ve Dunn, 1970; Scovill ve ark., 1982; Mahmoud ve ark., 2016). Koordinasyon kimyasında ligandlar olarak yaygın kullanıma sahiptirler (Wahba ve ark., 2017; Wang ve ark., 2019). Bunların yanı sıra Schiff bazları NLO özellikleri nedeniyle, optik anahtarlar ve optik veri depolama aygıtları gibi farklı moleküler elektronik cihazların tasarımında da önemli rol oynarlar (Muhammad ve ark., 2013; Shi ve ark., 2015).

3.3. X-Işını Kırınımı Çalışmaları

Bu tez çalışması kapsamında Schiff bazı olan (I) ve (II) moleküllerinin incelenmesinde, tek kristal X-ışını yöntemi kullanıldı ve kristal yapılar aydınlatıldı. İncelenen kristal yapılarının X-ışını kırınım verileri Sinop Üniversitesi, Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezi, X-Işınları Laboratuvarı bünyesinde yer alan Bruker D8 Quest difraktometresi ile karakteristik $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) ışınları kullanılarak elde edildi. Moleküllerin yapı çözümünde WinGX (Farrugia, 1999) yazılımı içinde yer alan SHELXS 13 (Sheldrick, 2013; Sheldrick, 2015) programıyla direkt yöntemler uygulanarak çözümlene gerçekleştirildi. Çözümlemesi gerçekleştirilen yapıların arıtım basamağında ise SHELXL 13 (Sheldrick, 2013; Sheldrick, 2015) programı kullanılarak en küçük kareler yönteminden yararlanılarak arıtım işlemi gerçekleştirildi.

Molekül yapılarının çözümünde, $I > 2\sigma(I)$ koşulunu sağlayan yansımalar ele alındı. Öncelikle H atomları dışındaki diğer bütün atomların konumlarının mümkün olduğunca daha hassas

seviyelere gelmesi ve varsa eksik olan atomların tespit edilebilmesi adına, izotropik arıtım uygulandı. Arıtım işlemi neticesinde H atomları haricinde eksik bir atomun bulunmadığı gözlemlendi ve ardından anizotropik arıtım uygulandı. Ardından H1 atomları hariç diğer H atomları için arıtımda, atomun bağ oluşturduğu atom üstüne bindirilerek bu bağ yaptığı atom ile birlikte hareket etmesini modelleyen riding model kullanılarak, aromatik hidrojen atomlarına ait C-H bağının uzunluğu 0,93 Å değerine ve metil hidrojen atomlarına ait C-H bağının uzunluk değeri 0,96 Å olacak şekilde sabitlendi. *Orto*- konumundaki O atomlarına bağlı olan H1 atomları ise özel durumları sebebiyle elektron yoğunluk haritası kullanılarak konumlandırıldı.

Yapıların çözümlenmesi ve arıtımlarının gerçekleştirilmesinin ardından ulaşılan sonuçlar ORTEP-3 (Farrugia, 1997) ve Mercury (Macrae ve ark., 2006) programları kullanılarak görselleştirildi.

3.4. Spektroskopik Karakterizasyon

3.4.1. FT-IR Ölçüm Çalışmaları

Bu tez çalışması kapsamında incelenen moleküllerin IR çalışmaları Ondokuz Mayıs Üniversitesi Kimya Bölümünde yer alan Bruker Vertex 80V FT-IR Spektrometresi ile KBr diskler kullanılarak, 4000-400 cm^{-1} aralığında spektrumlar elde edildi.

3.4.2. NMR Ölçüm Çalışmaları

İncelenen moleküllerin ^1H - ve ^{13}C -NMR spektrumları dötero kloroform (CDCl_3) çözücüsü kullanılarak Giresun Üniversitesi, Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi, NMR Laboratuvarında yer alan Bruker Avance III 400 MHz NMR Spektrometresi ile kaydedildi.

3.5. Teorik Hesaplama Yöntemleri

Tez çalışması kapsamında deneysel olarak analiz edilen moleküllerin hem deneysel verilerini desteklemek hem de kıyaslama yapmak için teorik hesaplamalar kısmında, Gaussian 03W (Frisch ve ark., 2004) ve GaussView 4.1.2 (Dennington ve ark., 2007) paket programları ve bu programlar içerisinde yer alan YFK yöntemi kullanıldı. Gerçekleştirilen YFK hesaplamalarında, Becke' nin üç-parametrelili değiş-tokuş (Becke, 1988), Lee, Yang ve Parr' ın korelasyon ifadelerini (Lee ve ark., 1988) bulunduran hibrit değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli olan B3LYP fonksiyoneli ve 6-31G(d,p) baz seti kullanıldı.

Teorik hesaplamalar kısmında, başlangıç geometrisi olarak X-ışınları kırınım verilerinden ulaşılan kesirsel koordinatlar kullanıldı. İncelenen bileşiklerin optimizasyonu sonucunda ulaşılan geometrilerden yararlanılarak bağ uzunlukları, bağ açıları, torsiyon açıları gibi yapısal özelliklerin yanı sıra, moleküllerin toplam enerji değerleri, IR spektrumları, NMR spektrumları, sınır orbitalleri (HOMO-1, HOMO, LUMO ve LUMO+1), Mulliken yük değerleri, moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyleri (MEP), doğrusal olmayan optik (NLO) özellikleri ve doğal bağ orbital (NBO) analizleri gibi kristallere ait parametreler hesaplandı.

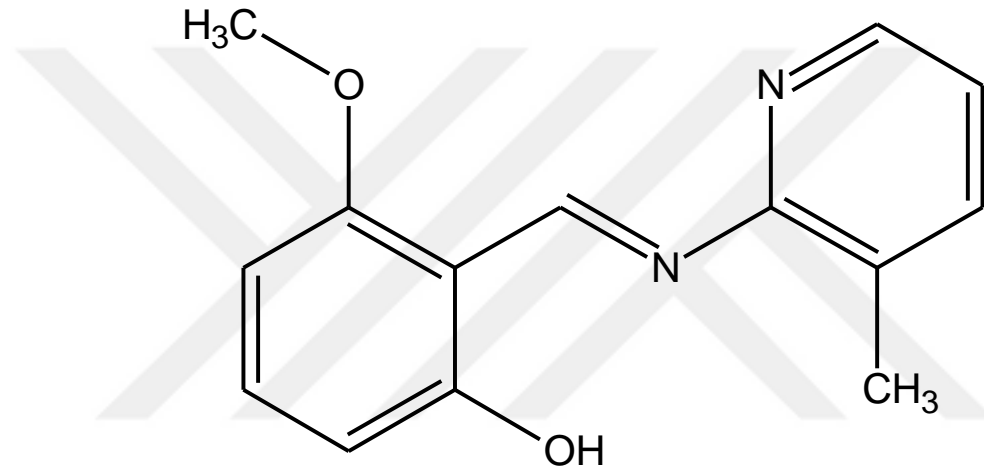


4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu kısımda, incelenen kristallerin kimyasal diyagramları ve sentezi, molekül yapıları, IR ve NMR spektroskopik karakterizasyonları, sınır orbitalleri (HOMO-1, HOMO, LUMO ve LUMO+1) diyagramları, Mulliken atomik yükleri, moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritaları, doğrusal olmayan optik (NLO) özellikleri ve doğal bağ orbital (NBO) analizi ele alınmıştır.

4.1. (E)-3-metoksi-2-[(3-metilpiridin-2-ilimino)metil]fenol (I) Bileşiği

4.1.1. (I) Tek Kristalinin Kimyasal Diyagramı ve Sentezi



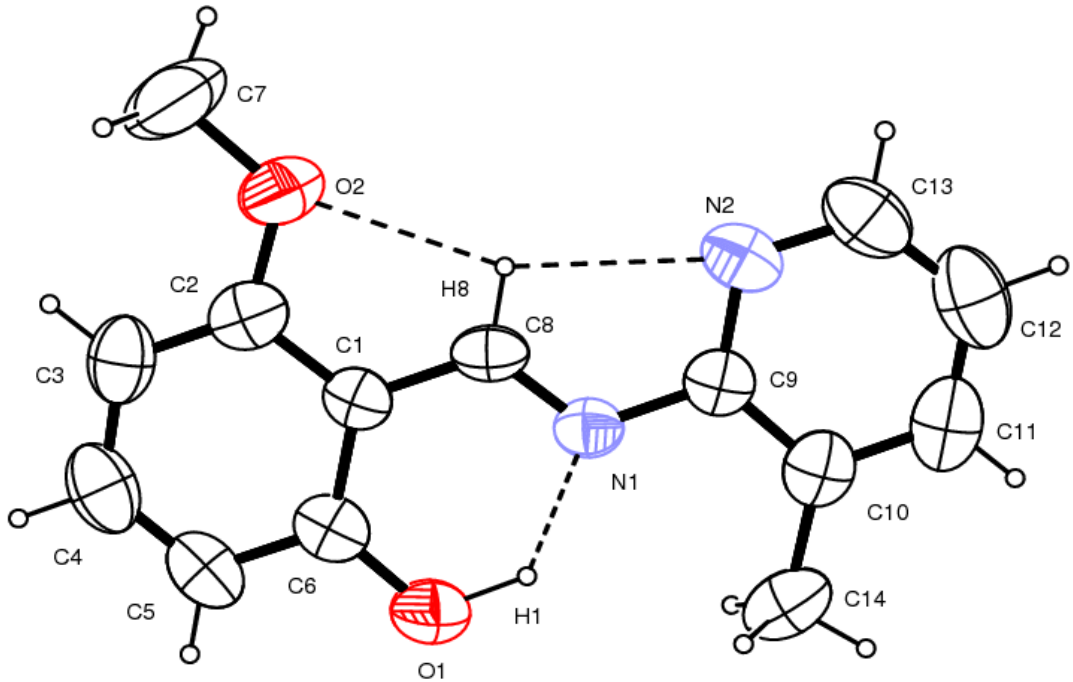
Şekil 4.1. (I) Bileşiğinin açık kimyasal diyagramı

(I) Bileşiğinin açık kimyasal diyagramı Şekil 4.1’ de yer almaktadır. Bileşiğin sentezlenmesi için 20 ml etanol içerisinde çözünen 0.35 g, 2.30 mmol 2-hidroksi-6-metoksi benzaldehit üzerine yine 20 ml etanol içinde çözünen 0.25 g, 2.30 mmol 2-amino-4-metilpiridin eklenerek geri soğutucu altında kaynatıldı. Kristaller etanolün yavaşça uçurulmasıyla elde edildi (verim: %52, erime noktası: 126-128 °C).

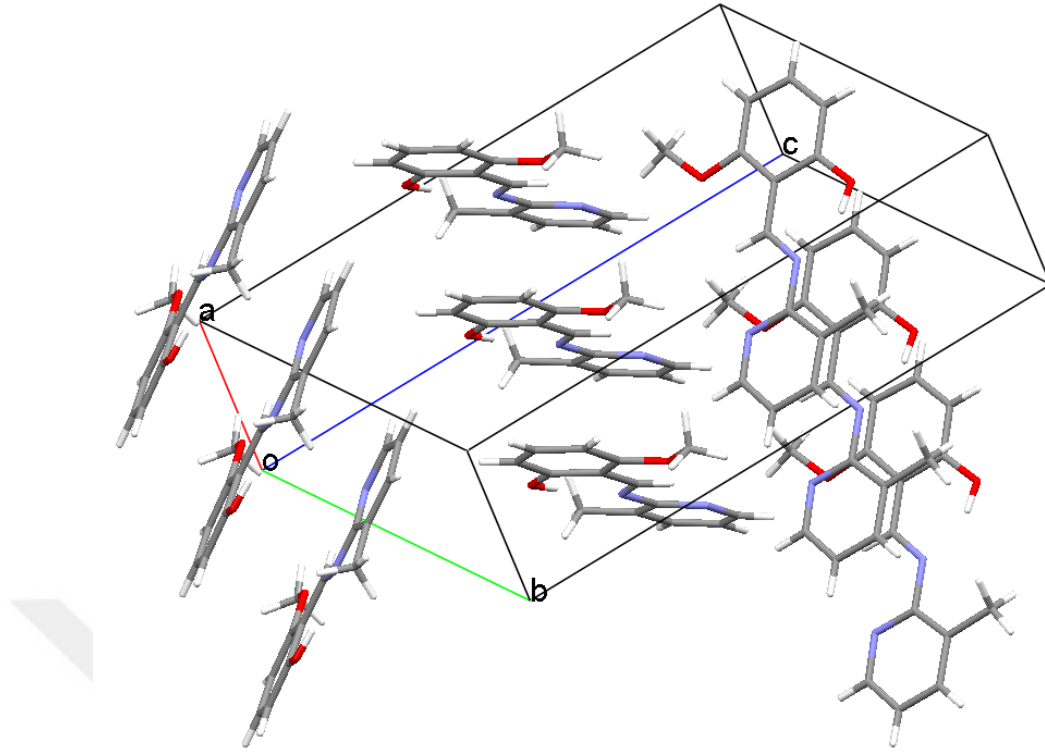
4.1.2. (I) Bileşiğinin X-Işınları Kırınımı Yapı Analizi

(I) Bileşiğinin moleküler yapısını göstermekte olan çizim Şekil 4.2’ de yer alırken, Şekil 4.3’ de moleküller arasındaki bağlanma şekillerinin yer aldığı paketleme çizimi, Çizelge 4.1’ de hidrojen bağlanma geometrisine ait parametreler, Çizelge 4.2’ de kristal parametreleri ve arıtım verileri, atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik yer değiştirme değerleri Çizelge 4.3’ de yer almaktadır.

(I) Bileşiğinin X-ışınları kırınımı analizi sonucu ortorombik yapıda olup, $P2_12_12_1$ uzay grubunda kristallendiği tespit edilmiştir. *o*-hidroksi Schiff bazları ile yapılan çalışmalarda *enol-imin* (Tanak ve ark., 2010), *keto-amin* (Koşar ve Albayrak, 2011) ve *zwitteriyonik* (Baul ve ark., 2009) form olmak üzere yapıların üç farklı tautomerik formda gözlemlenebileceği bilinmektedir. Bu olası tautomerik formlar, azot ve oksijen atomları arasında oluşan molekül içi hidrojen bağında yer alan hidrojen atomuna ait konuma göre farklılık gösterir. *Enol-imin* (benzenoid) tautomerik formunda $O-H \cdots N$, *keto-amin* (kinoid) tautomerik formunda $N-H \cdots O$ ve *zwitteriyonik* tautomerik formunda ise $N^+-H \cdots O^-$ molekül içi hidrojen bağları yer almaktadır. *Enol-imin* tautomerik formunda moleküldeki C6–O1 bağı tek bağ özelliği sergilerken, C8=N1 bağı ise çift bağ özelliği sergiler. *Keto-amin* tautomerik formunda moleküldeki C6=O1 bağı çift bağ özelliği sergilerken, C8–N1 bağı ise tek bağ özelliği sergiler. Molekül içerisindeki molekül içi hidrojen bağında ($O-H \cdots N$) bulunan hidrojen atomuna ait konum ve belirtilen önemli bağ uzunluklarının da (C6–O1, C8–N1, C1–C8 ve C1–C6) molekülün *enol-imin* tautomerik formunu benimsediğini destekler niteliktedir.



Şekil 4.2. (I) Bileşiğinin %30 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş ORTEP-III diyagramı (Kesikli çizgiler molekül içi hidrojen bağını temsil etmektedir.)



Şekil 4.3. (I) Bileşiğinin birim hücre istiflenmesi

Molekül yaklaşık düzlemsel özelliğe sahip olmakla birlikte piridin ve fenol halkaları arasındaki dihedral açı değeri 4.33° dir. Piridin halkasında yer alan N2-C9 ve N2-C13 bağlarına ait uzunluk değerleri sırasıyla $1.346(3)$ Å ve $1.325(3)$ Å olup literatürde sırasıyla $1.342(3)$ ve $1.338(3)$ Å olarak yer alan değerler ile uyum içerisindedir (Li, 2007). Bileşiğin içerisinde çift bağ karakteri sergileyen N1=C8 bağına ait uzunluk değeri $1.279(2)$ Å olup literatürde yer alan benzer moleküllere ait $1.2712(19)$ Å ve $1.276(4)$ Å değerleri ile kıyaslandığında uyum içerisinde olduğu görülmektedir (Albayrak ve ark., 2010; Koşar ve ark., 2012).

Şekil 4.2’ deki moleküler yapıda yer alan O – H...N tipi molekül içi hidrojen bağı S(6) halka motifi yapısını, C – H...N ve C – H...O tipi molekül içi hidrojen bağları ise S(5) halka motifi yapısını oluşturmaktadır.

Çizelge 4.1. (I) Bileşiği için hidrojen bağlanma geometrisi (Å, °)

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
O1-H1...N1	1.06 (2)	1.72 (2)	2.548 (2)	132 (2)
C8-H8...O2	0.93	2.39	2.709 (3)	100
C8-H8...N2	0.93	2.39	2.736 (3)	102

Çizelge 4.2. (I) Bileşiği için kristal parametreleri ve arıtım verileri

Kimyasal formül	$C_{14}H_{14}N_2O_2$
Formül ağırlığı	242.27
Kristal Sistemi	<i>Ortorombik</i>
Uzay grubu	$P2_12_12_1$
Birim hücre parametreleri	$a=6.6269(3) \text{ \AA}$ $b=10.0110(6) \text{ \AA}$ $c=18.7112(10) \text{ \AA}$ $\alpha=90^\circ$ $\beta=90^\circ$ $\gamma=90^\circ$
Hacim	$1241.34(11) \text{ \AA}^3$
Z	4
Yoğunluk	1.296 mg/m^3
$\lambda(\text{\AA})$	MoK α , 0.71073
Ölçülen yansıma	21300
Bağımsız yansıma	3086
Yansıma $I > 2\sigma(I)$	1724
Parametre	167
$\theta_{max}, \theta_{min}$	28.29, 3.57
$h; k; l$	-6, 5; -20, 20; -22, 22
$\Delta\rho_{max}, \Delta\rho_{min}$	0.12, -0.12
R	0.0499
wR	0.1108
S	1.001

Çizelge 4.3. (I) Bileşiğindeki atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik yer değiştirme değerleri (\AA^2)

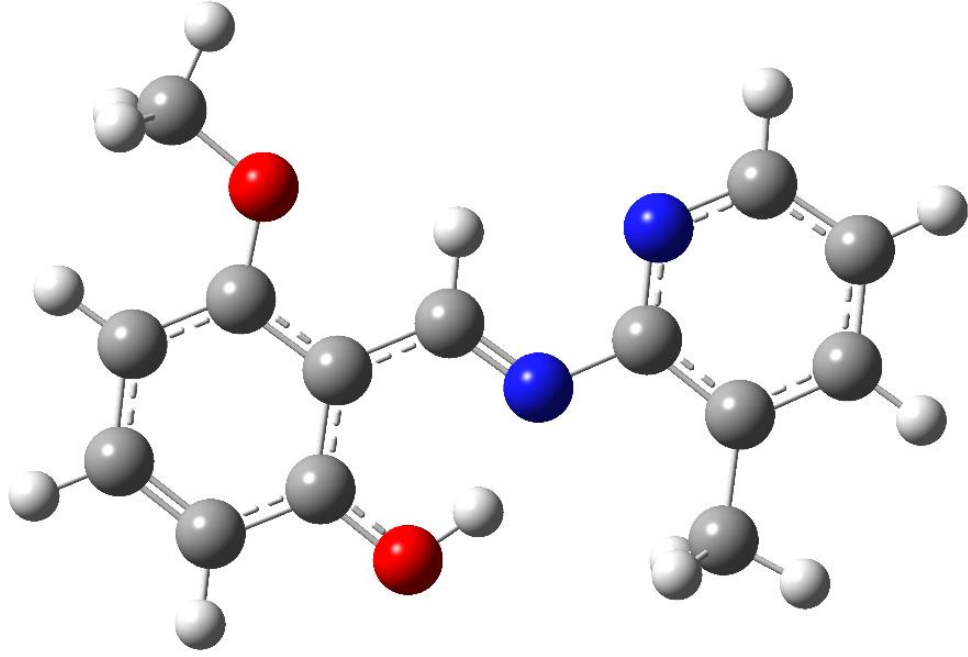
Atom	x	y	z	U_{eq}/U_{iso}
C1	0.8061(5)	0.58772(13)	0.32701(11)	0.0426(5)
C2	0.9440(5)	0.66862(15)	0.33380(13)	0.0542(6)
C3	1.1518(5)	0.69308(16)	0.28173(15)	0.0642(7)
C4	1.2213(5)	0.63658(18)	0.22125(15)	0.0688(7)
C5	1.0931(5)	0.55839(17)	0.21271(14)	0.0609(6)
C6	0.8857(5)	0.53318(14)	0.26402(12)	0.0504(6)
C7	0.9854(10)	0.80053(19)	0.4063(2)	0.1195(15)
C8	0.5942(4)	0.56113(14)	0.38161(11)	0.0452(5)
C9	0.2660(5)	0.46104(14)	0.43093(12)	0.0462(6)

C10	0.1546(5)	0.37757(16)	0.42329(13)	0.0552(6)
C11	-0.0467(5)	0.35212(18)	0.47699(17)	0.0700(8)
C12	-0.1303(6)	0.4093(2)	0.53489(17)	0.0803(9)
C13	-0.0092(6)	0.4907(2)	0.53770(14)	0.0696(8)
C14	0.2513(6)	0.31827(15)	0.35841(16)	0.0735(8)
N1	0.4710(4)	0.48724(12)	0.37632(9)	0.0454(4)
N2	0.1864(4)	0.51692(12)	0.48762(11)	0.0578(5)
O1	0.7611(4)	0.45501(10)	0.25373(9)	0.0651(5)
O2	0.8514(4)	0.71811(10)	0.39480(10)	0.0758(6)
H1	0.6544	0.4453	0.2905	0.098
H3	12.434	0.7463	0.2871	0.077
H4	13.598	0.6529	0.1856	0.083
H5	11.456	0.5216	0.1719	0.073
H7A	0.8807	0.8339	0.4439	0.179
H7B	11.735	0.7915	0.4253	0.179
H7C	0.9922	0.8315	0.3575	0.179
H8	0.5446	0.5987	0.4221	0.054
H11	-0.1255	0.2967	0.4742	0.084
H12	-0.2661	0.3931	0.5714	0.096
H13	-0.0675	0.5291	0.5766	0.083
H14A	0.4499	0.3082	0.3633	0.110
H14B	0.2128	0.3450	0.3087	0.110
H14C	0.1527	0.2638	0.3618	0.110

(I) Bileşiminin kuramsal çalışmalarında başlangıç geometrisi olarak X-ışınları kırınım deneyi sonucu ulaşılan kesirsel koordinatlar kullanıldı. Bileşimin minimum enerjili konformasyonu, YFK/B3LYP yöntemi ile 6-31G(d,p) baz seti kullanılarak geometri optimizasyonu sonucunda elde edildi.

Ulaşılan minimum enerjiye sahip geometri Şekil 4.4' de, bu geometri üzerinden seçilen bazı bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları ile X-ışınları kırınımı deneyinden ulaşılan veriler kıyaslamalı olarak Çizelge 4.4' de yer almaktadır.

Optimize geometrideki moleküle ait toplam enerji ve dipol moment değerleri sırası ile -503196.1741 kcal/mol ve 1.8634 Debye değerlerinde hesaplanmıştır.



Şekil 4.4. (I) Bileşiğinin geometri optimizasyonu sonucunda elde edilen geometri

Bir modellemenin, performansını değerlendirmek için hesaplanan hata kareleri ortalamasının karekökü (RMSE) istatistiksel bir parametre olup, bu değer in sıfır veya sıfıra yakın değerlerde olması modellemenin doğruluğu hakkında bilgi verdiği söylenebilir. (I) Molekülünde yer alan bağ uzunlukları ve bağ açıları için hesaplanan RMSE değerleri sırasıyla, 0,0985 Å ve 1,356° olarak elde edilmiştir. Ayrıca torsiyon açıları incelendiğinde deneysel ve kuramsal hesaplamalar sonucu elde edilen veriler arasındaki en büyük farklılığın C8-N1-C9-C10 torsiyon açısında meydana geldiği gözlenmiştir.

Çizelge 4.4. (I) Bileşiğine ait deneysel ve hesaplanan olarak elde edilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

Geometrik Parametreler	Deneysel	Hesaplanan [B3LYP]
		6-31G(d,p)
Bağ uzunlukları (Å)		
O1-C6	1.349(3)	1.33512
O1-H1	0.820	1.00902
O2-C2	1.361(3)	1.36155
O2-C7	1.429(3)	1.42060
N1-C8	1.279(2)	1.30225
N1-C9	1.406(3)	1.40640

(Devamı arkada)

N2-C13	1.325(3)	1.33364
N2-C9	1.346(3)	1.34032
C9-C10	1.392(3)	1.41516
C8-C1	1.430(3)	1.44088
C8-H8	0.930	1.08938
C1-C2	1.408(3)	1.42495
C1-C6	1.413(3)	1.42661
C2-C3	1.380(3)	1.39155
C10-C11	1.380(3)	1.39546
C10-C14	1.504(3)	1.50638
C6-C5	1.373(3)	1.40445
C3-C4	1.387(3)	1.40356
C3-H3	0.930	1.08186
C13-C12	1.375(4)	1.39398
C13-H13	0.930	1.08873
C5-C4	1.353(3)	1.38493
C5-H5	0.930	1.08388
C4-H4	0.930	1.08646
C11-C12	1.379(4)	1.39424
C11-H11	0.930	1.08706
C12-H12	0.930	1.08500
C14-H14B	0.960	1.09517
C14-H14C	0.960	1.09341
C14-H14A	0.960	1.09516
C7-H7B	0.960	1.09058
C7-H7A	0.960	1.09663
C7-H7C	0.960	1.09666

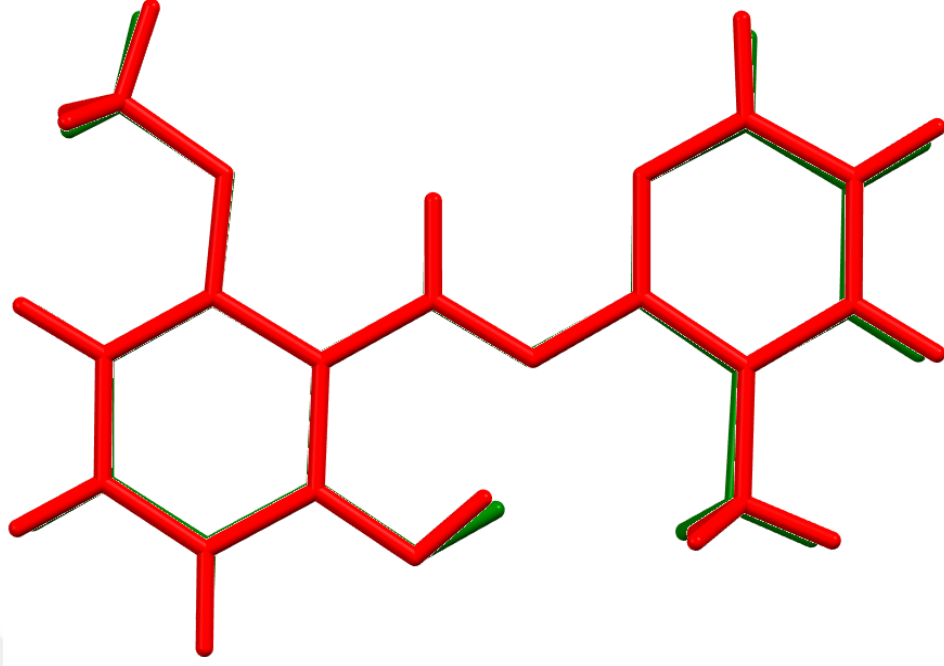
Bağ açıları (°)

C6-O1-H1	109.5	106.539
C2-O2-C7	117.0(2)	118.681
C8-N1-C9	121.56(17)	120.253
C13-N2-C9	117.8(2)	118.580
N2-C9-C10	123.1(2)	123.208

N2-C9-N1	119.22(19)	119.452
C10-C9-N1	117.66(19)	117.340
N1-C8-C1	121.92(19)	121.006
N1-C8-H8	119.0	120.406
C1-C8-H8	119.0	118.588
C2-C1-C6	117.4(2)	118.493
C2-C1-C8	121.68(19)	120.463
C6-C1-C8	120.9(2)	121.045
O2-C2-C3	124.9(2)	123.936
O2-C2-C1	113.8(2)	115.231
C3-C2-C1	121.3(2)	120.833
C11-C10-C9	117.5(2)	116.707
C11-C10-C14	121.9(2)	121.757
C9-C10-C14	120.6(2)	121.536
O1-C6-C5	118.8(2)	118.764
O1-C6-C1	120.5(2)	121.001
C5-C6-C1	120.6(2)	120.234
C2-C3-C4	118.6(2)	118.992
C2-C3-H3	120.7	121.260
C4-C3-H3	120.7	119.748
N2-C13-C12	123.2(3)	123.178
N2-C13-H13	118.4	116.198
C12-C13-H13	118.4	120.624
C4-C5-C6	120.3(2)	119.371
C4-C5-H5	119.9	122.019
C6-C5-H5	119.9	118.610
C5-C4-C3	121.8(2)	122.077
C5-C4-H4	119.1	119.278
C3-C4-H4	119.1	118.645
C12-C11-C10	119.6(3)	120.399
C12-C11-H11	120.2	120.275
C10-C11-H11	120.2	119.326
C13-C12-C11	118.8(3)	117.928
C13-C12-H12	120.6	120.687

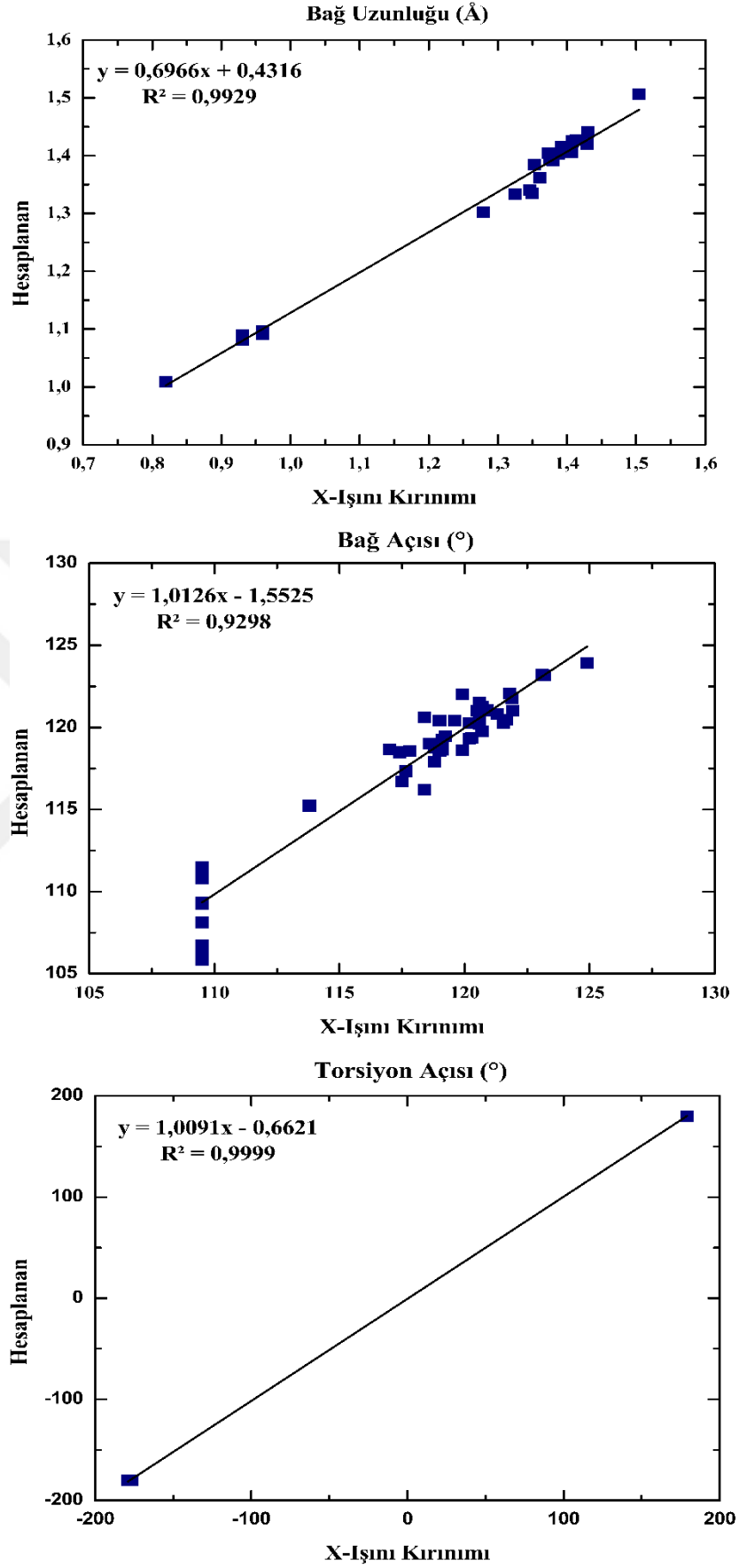
C11-C12-H12	120.6	121.385
C10-C14-H14B	109.5	110.785
C10-C14-H14C	109.5	111.448
H14B-C14-H14C	109.5	108.124
C10-C14-H14A	109.5	111.451
H14B-C14-H14A	109.5	106.728
H14C-C14-H14A	109.5	106.728
O2-C7-H7B	109.5	105.859
O2-C7-H7A	109.5	111.467
H7B-C7-H7A	109.5	109.360
O2-C7-H7C	109.5	111.469
H7B-C7-H7C	109.5	109.362
H7A-C7-H7C	109.5	109.246
Torsiyon açıları (°)		
C2-C1-C8-N1	-179.0(2)	-179.985
C1-C8-N1-C9	179.0(2)	179.979
C8-N1-C9-C10	-176.4(2)	179.988

X-ışınları kırınımı ile deneysel olarak elde edilen geometri ile teorik hesaplamalar sonucu ulaşılan geometrilerin birbiri ile kıyaslanmasında bilinen en iyi yöntemlerden birisi geometrileri üst üste gelecek şekilde konumlandırmaktır. Deneysel ve teorik olarak B3LYP/6-31G(d,p) düzeyinde elde edilen geometrilerin üst üste örtüşmesini gösteren çizim Şekil 4.5' de yer almaktadır. Şekilden de gözlemleneceği üzere deneysel ve teorik olarak hesaplanan yapılara ait geometriler, küçük farklılıklar olmasına rağmen uyum içerisindedir. Geometriler arasındaki küçük farklılıkların temelindeyse; (I) bileşiğinin deneysel verileri katı formda ve yapı içerisindeki diğer moleküller ile etkileşim halinde olan bir molekülden elde edilirken, teorik hesaplamalarda ise gaz formuna sahip ve yalıtılmış tek bir molekül olarak hesaplamaların yapılması yer almaktadır.



Şekil 4.5. (I) Bileşiğinin X-ışınları kırınımı sonucunda ulaşılan geometrisi (yeşil) ile B3LYP/6-31G(d,p) düzeyinde elde edilen (kırmızı) geometrilerin üst üste örtüşmesini gösteren çizim

Korelasyon grafiklerine ait hesaplamalarda lineer korelasyon parametresi “ R^2 ” ile ifade edilmekte olup, bu parametrenin bir veya bire yakın değerlerde olmasının korelasyonda kullanılan veriler arasındaki uyumun kalitesi hakkında bilgi verdiği söylenebilir. Bu nedenle, X-ışını kırınımı ile deneysel ve teorik olarak hesaplamalar sonucu ulaşılan veriler arasındaki uyumu belirlemek için bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açılarına ait korelasyon grafikleri oluşturulmuş olup, oluşturulan bu grafikler Şekil 4.6’ da yer almaktadır. (I) bileşiğine ait korelasyon değerleri sırasıyla; bağ uzunlukları için 0.9929, bağ açıları için 0.9298 ve torsiyon açıları için 0.9999 değerine sahip olduğu belirlenmiştir. Ulaşılan bu değerler neticesinde deneysel ve teorik olarak hesaplanan geometrik parametrelerin birbiriyle uyum içerisinde olduğu gözlenmiştir.



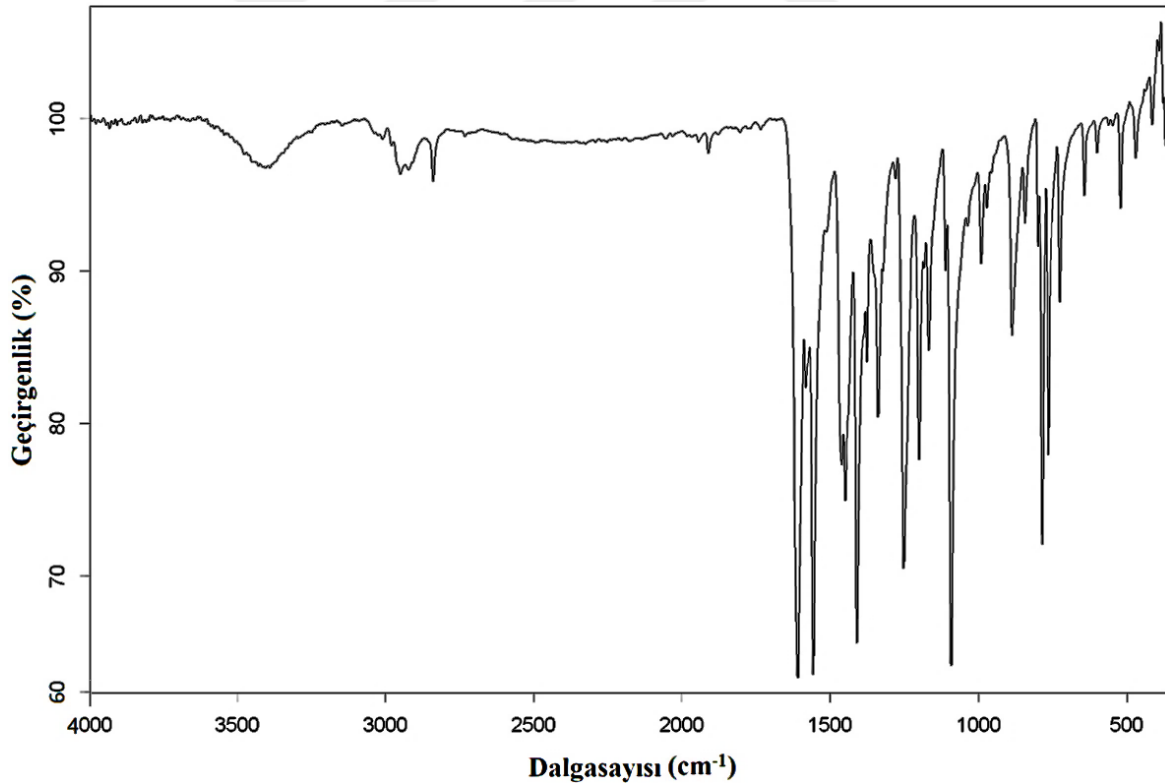
Şekil 4.6. (I) Bileşiğinin deneysel ve kuramsal hesaplamaları sonucu ulaşılan bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açılara ait korelasyon grafikleri

4.1.3. (I) Bileşiğine Ait IR Çalışmaları

Bu bölümde, (I) bileşiğine ait deneysel ve kuramsal olarak hesaplanan IR spektrumlarıyla gerçekleştirilen çalışmalar yer almaktadır. Deneysel olarak elde edilen sonuçlar ile kıyaslama yapabilmek adına gerçekleştirilen kuramsal hesaplamalara ait veriler B3LYP/6-31G(d,p) yöntemiyle elde edilmiştir. Kuramsal olarak elde edilen titreşim frekansları literatürde yer alan 0.9627 skala çarpanı ile ölçeklendirilmiştir (Merrick ve ark., 2007).

(I) Bileşiğine ait deneysel olarak elde edilen IR spektrumu Şekil 4.7' de yer almaktadır. Ayrıca deneysel ve kuramsal hesaplamalar sonucu ulaşılmış olan bazı titreşim frekansları kıyaslamalı olarak Çizelge 4.5' de yer almaktadır.

(I) Bileşiğinin IR spektrumunda azometin C=N gerilmesine ait karakteristik pik değeri 1609 cm^{-1} de tespit edilmiştir. Bu titreşim değerinin, literatürde yer alan benzer çalışmalardaki değerler ile kıyaslandığında uyum içerisinde olduğu görülmüştür (Koşar ve Albayrak, 2011; Chithiraikumar ve Neelakantan, 2016).



Şekil 4.7. (I) Bileşiğine ait IR spektrumu

Fenol ve piridin halkalarında bulunan aromatik C-H gerilme titreşimi IR spektrumunda 3388 cm^{-1} de kaydedilmiştir. Bileşikteki aromatik C-H eğilme titreşimi $1092-991\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlemlenirken, aromatik C-H düzlem dışı eğilme frekansı ise $887-844\text{ cm}^{-1}$ aralığında belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar literatürdeki değer ile kıyaslandığında kayda değer bir

farklılığın olmadığı, sadece aromatik C-H gerilme frekansının literatürdeki değerden bir miktar saptığı belirlenmiştir (Temel ve ark., 2015).

Metoksi grubunda bulunan asimetrik ve simetrik C-H gerilme titreşimlerine ait bantlar sırasıyla 2949 cm^{-1} ve 2839 cm^{-1} değerlerinde tespit edilmiştir. Metil grubuna ait C-H eğilme titreşim frekansı ise 1409-1376 cm^{-1} aralığında gözlemlenmiştir. Sonuçların literatürdeki değerler ile uyum sağladığı gözlemlenmiştir (Sundaraganesan ve ark., 2007).

Genel olarak aromatik bileşiklerde CC gerilme titreşim bandı 1430-1650 cm^{-1} bölgesinde gözlemlenir (Krishnakumar ve ark., 2009). Deneysel olarak elde edilen verilerde aromatik CC gerilme titreşim bandı 1582-1449 cm^{-1} aralığında kaydedilmiştir.

Deneysel olarak elde edilen verilerde C-O gerilme titreşim bandı 1253 cm^{-1} 'de kaydedilmiştir. Bu sonuç literatürdeki C-O gerilme titreşim bandı 1200-1650 cm^{-1} aralığı ile uyum içerisindedir (Alpaslan ve ark., 2011).

Literatürdeki çalışmalarda genellikle O-H gerilme ve O-H eğilme titreşimine ait bant aralıkları sırasıyla 2500-3500 cm^{-1} ile 1400-1600 cm^{-1} aralığında yer almaktadır (Albayrak ve ark., 2010; Koşar ve Albayrak, 2011; Koşar ve ark., 2012; Chithiraikumar ve Neelakantan, 2016). (I) Molekülüne ait IR spektrumunda O-H gerilmesine ait titreşim değeri 2000-2500 cm^{-1} aralığında kaydedilirken, O-H eğilme titreşimi ise 1339 cm^{-1} 'de belirlenmiştir. O-H gerilmesine ait titreşim değerinin, O1 ve N1 atomları arasındaki molekül içi güçlü hidrojen bağı oluşumundan dolayı spektrumda 2000-2500 cm^{-1} aralığına kaydığı öngörülmektedir (Koşar ve Albayrak, 2011).

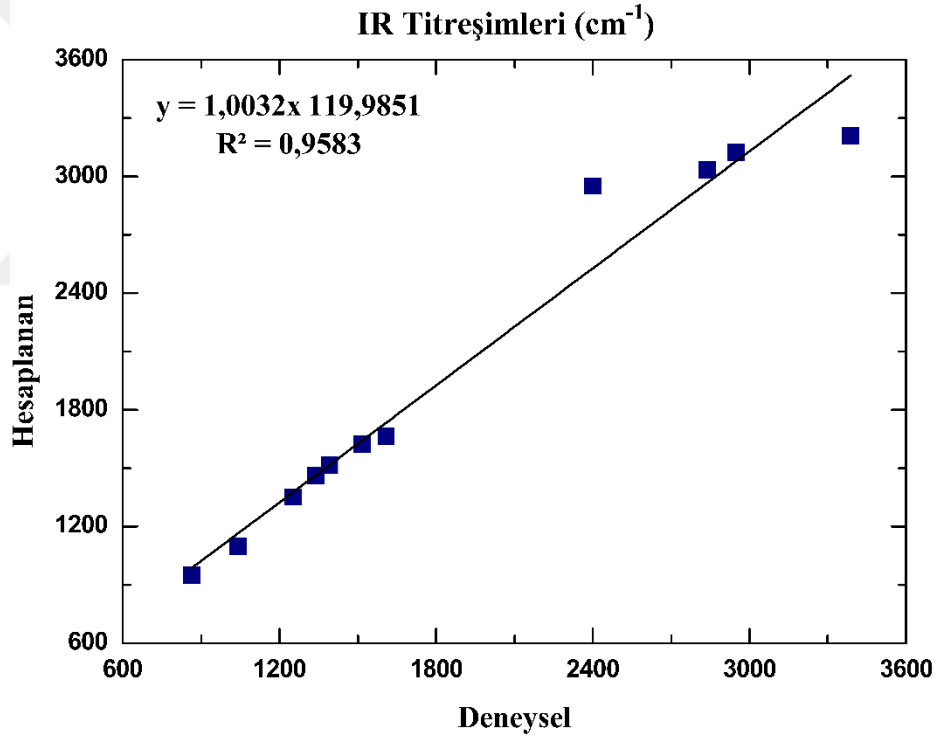
Çizelge 4.5. (I) Bileşiğine ait deneysel ve hesaplanan olarak elde edilmiş bazı titreşim frekansları (cm^{-1})

Titreşimler	Deneysel	Hesaplanan [B3LYP/6-31G(d,p)]
C=N gerilme	1609	1662
Aromatik CH gerilme	3388	3238-3180
Asimetrik CH ₃ gerilme	2949	3154-3089
Simetrik CH ₃ gerilme	2839	3046-3023
OH gerilme	2500-2000	2950
Aromatik CC gerilme	1582-1449	1622
CH ₃ eğilme	1409-1376	1518-1516

(Devamı arkada)

OH eğilme	1339	1460
CO gerilme	1253	1353
Aromatik CH eğilme	1092-991	1098-1095
Aromatik CH düzlem dışı eğilme	887-844	922-981

Genel olarak IR spektrumuna bakıldığında C=N, C-O ve O-H titreşimlerinin yer alması, (I) bileşiğinin *enol-imin* tautomerik formunu benimsediğini desteklemektedir. Deneysel veriler ile kuramsal olarak hesaplanan değerler arasındaki bazı farklılıkların ise (I) bileşiğine ait deneysel veriler katı formda ve yapı içerisindeki diğer moleküller ile etkileşim halinde olan bir molekülden elde edilirken, kuramsal hesaplamalarda ise gaz formunda ve yalıtılmış tek bir molekül olarak hesaplamaların gerçekleştirilmesinden kaynaklandığı öngörülmektedir.



Şekil 4.8. (I) Bileşiğine ait IR titreşim bantları için deneysel ve teorik değerler arasındaki korelasyon grafiği

IR titreşim bantlarına ait, teorik olarak hesaplamalar sonucu elde edilen veriler ile deneysel olarak ulaşılan veriler arasındaki uyumu belirlemek için oluşturulan korelasyon grafiği Şekil 4.8' de yer almaktadır. Lineer korelasyon parametresine ait değer 0.9583 olarak elde edilmiştir. Bu değer göz önüne alındığında, elde edilen teorik verilerin deneysel sonuçlar ile uyum içerisinde olduğu gözlenmiştir.

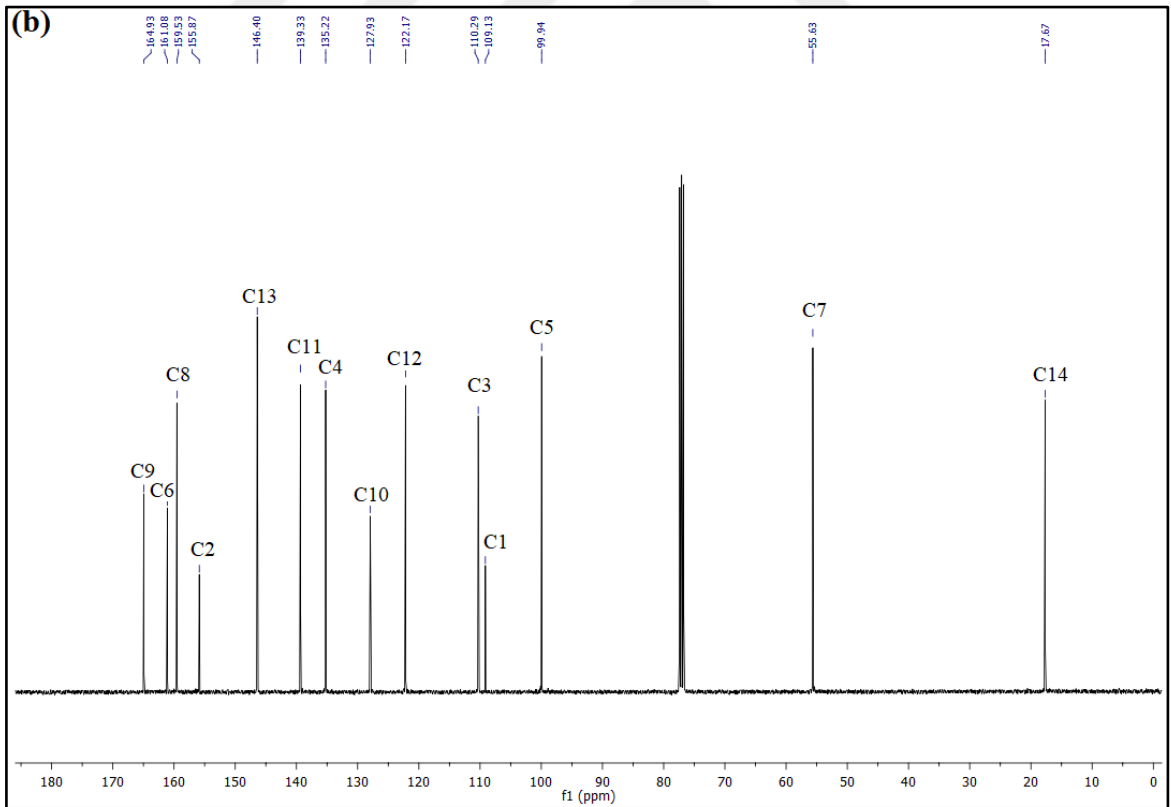
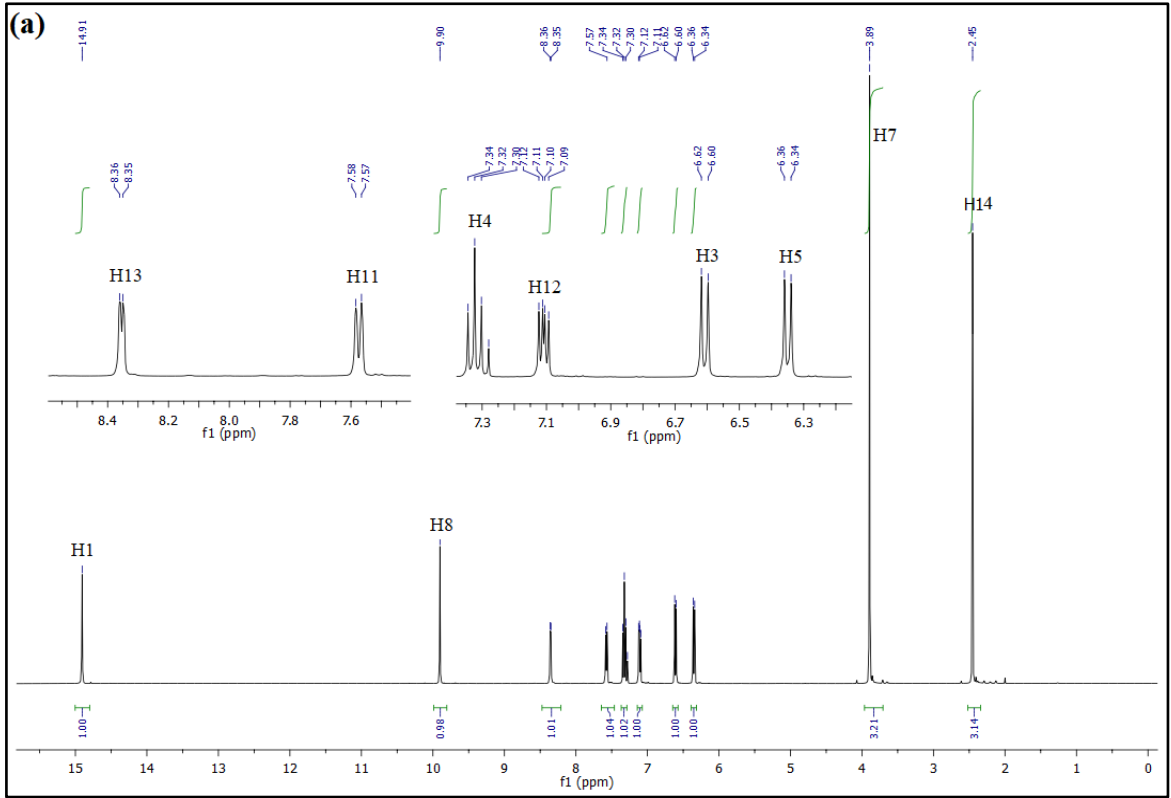
4.1.4. (I) Bileşiğine Ait NMR Çalışmaları

Bu bölümde, (I) bileşiğine ait deneysel ve kuramsal olarak $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumlarıyla gerçekleştirilen çalışmalar yer almaktadır. Kuramsal hesaplamalar sonucu ulaşılan kimyasal kayma verileri B3LYP/6-31G(d, p) yöntemiyle elde edilmiştir.

(I) Bileşiğine ait deneysel olarak elde edilen $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları Şekil 4.9' da yer almaktadır. Deneysel ve kuramsal hesaplamalar sonucu ulaşılmış olan $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ kimyasal kayma değerleri sırasıyla Çizelge 4.6 ve Çizelge 4.7' de kıyaslamalı olarak yer almaktadır.

(I) bileşiğine ait olan $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde, fenol halkasında *meta*-konumunda bulunan H3 ile H5 protonları sırasıyla 6.608 ppm ve 6.350 ppm değerinde gözlemlenirken, *para*- konumundaki H4 protonu ise 7.323 ppm değerinde kaydedilmiştir. Metoksi grubunda bulunan H7 protonuna ait pik 3.892 ppm değerinde kaydedilirken, piridin halkasına bağlı metil grubundaki H14 protonunun piki 2.377 ppm' de singlet olarak gözlenmiştir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda yer alan 7.575 ppm, 7.108 ppm ve 8.355 ppm pik değerlerine sahip dubletlerin sıralısıyla piridin halkasındaki H11, H12 ve H13 protonlarına ait oldu gözlenmiştir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda, 9.901 ppm değerindeki pikin singlet olarak CH=N imin grubunda yer alan H8 protonunu temsil ettiği kaydedilmiştir.

(I) bileşiğine ait olan $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu incelendiğinde ise, fenol halkasında *orto*-konumunda yer alan C2 ve C6 karbon atomlarına ait pik değerleri düşük alan şiddetinde sırasıyla 155.867 ppm ve 161.080 ppm' de, *meta*- konumunda bulunmakta olan C3 ve C5 atomları 110.293 ppm ve 99.936 ppm değerlerinde ve *para*- konumundaki C4 atomunun rezonans değeri 135.218 ppm' de gözlenmiştir. Yine $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda, C9, C10, C11, C12 ve C13 karbon atomlarına ait pik değerleri 164.931 ppm ile 122.171 ppm aralığında gözlenmiştir. Spektrumdaki 159.522 ppm değerindeki pikin azometin grubundaki C8 karbon atomuna ait olduğu kaydedilmiştir. Sonuçların literatürdeki değerler ile uyum sağladığı gözlemlenmiştir (Ermiş ve ark., 2018). Ayrıca metoksi grubundaki C7 ve metil grubundaki C14 karbon atomları beklenildiği üzere yüksek alan şiddetinde, sırayla 55.632 ppm ve 17.667 ppm değerlerinde olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.9. (I) Bileşiğine ait (a) ^1H -NMR ve (b) ^{13}C -NMR spektrumları

Çizelge 4.6. (I) Molekülüne ait deneysel ve hesaplanan olarak elde edilen ¹H-NMR kimyasal kayma değerleri

Proton	Deneysel			Hesaplanan
	Kimyasal Kayma (ppm)	Çokluk	Bağlanma Sabiti	[B3LYP/6-31G(d,p)] Kimyasal Kayma (ppm)
H1	14.950	s	-	15.04
H3	6.608	d	³ J=8.4 Hz	6.87
H4	7.323	t	³ J=8.4 Hz	7.80
H5	6.350	d	³ J=8.4 Hz	6.66
H7	3.892	s	-	3.91
H8	9.901	s	-	10.68
H11	7.575	d	³ J=7.6 Hz	8.08
H12	7.108	dd	³ J=5.6 Hz, ³ J=7.6 Hz	7.58
H13	8.355	d	³ J=5.6 Hz	8.81
H14	2.377	s	-	2.40

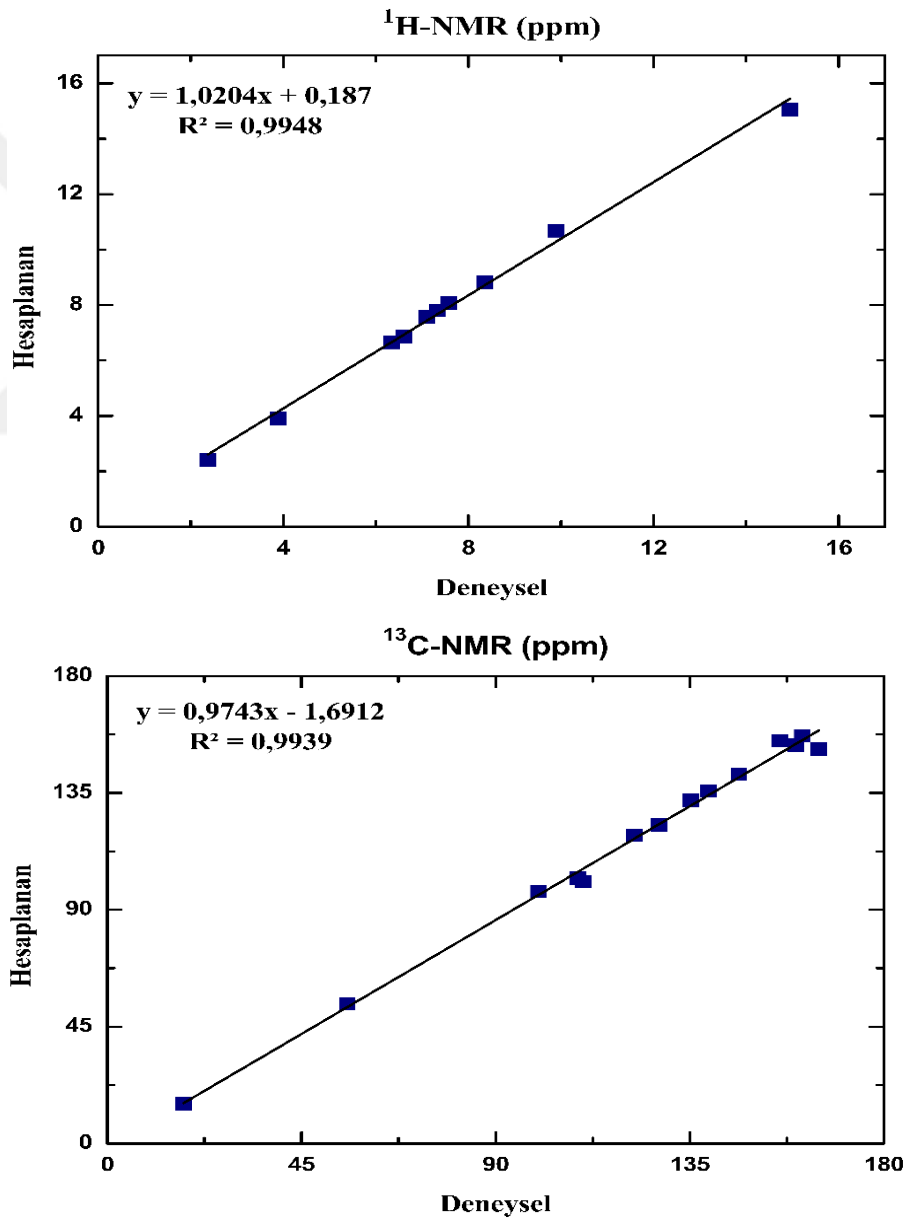
Çizelge 4.7. (I) Bileşiğine ait deneysel ve hesaplanan olarak elde edilen ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri

Çekirdek	Deneysel	Hesaplanan
	Kimyasal Kayma (ppm)	[B3LYP/6-31G(d,p)] Kimyasal Kayma (ppm)
C1	109.129	102.12
C2	155.867	155.04
C3	110.293	100.77
C4	135.218	132.21
C5	99.936	97.05
C6	161.080	156.90
C7	55.632	53.76
C8	159.522	153.40
C9	164.931	151.85
C10	127.924	122.65
C11	139.328	135.79
C12	122.171	118.63

(Devamı arkada)

C13	146.399	142.21
C14	17.667	15.28

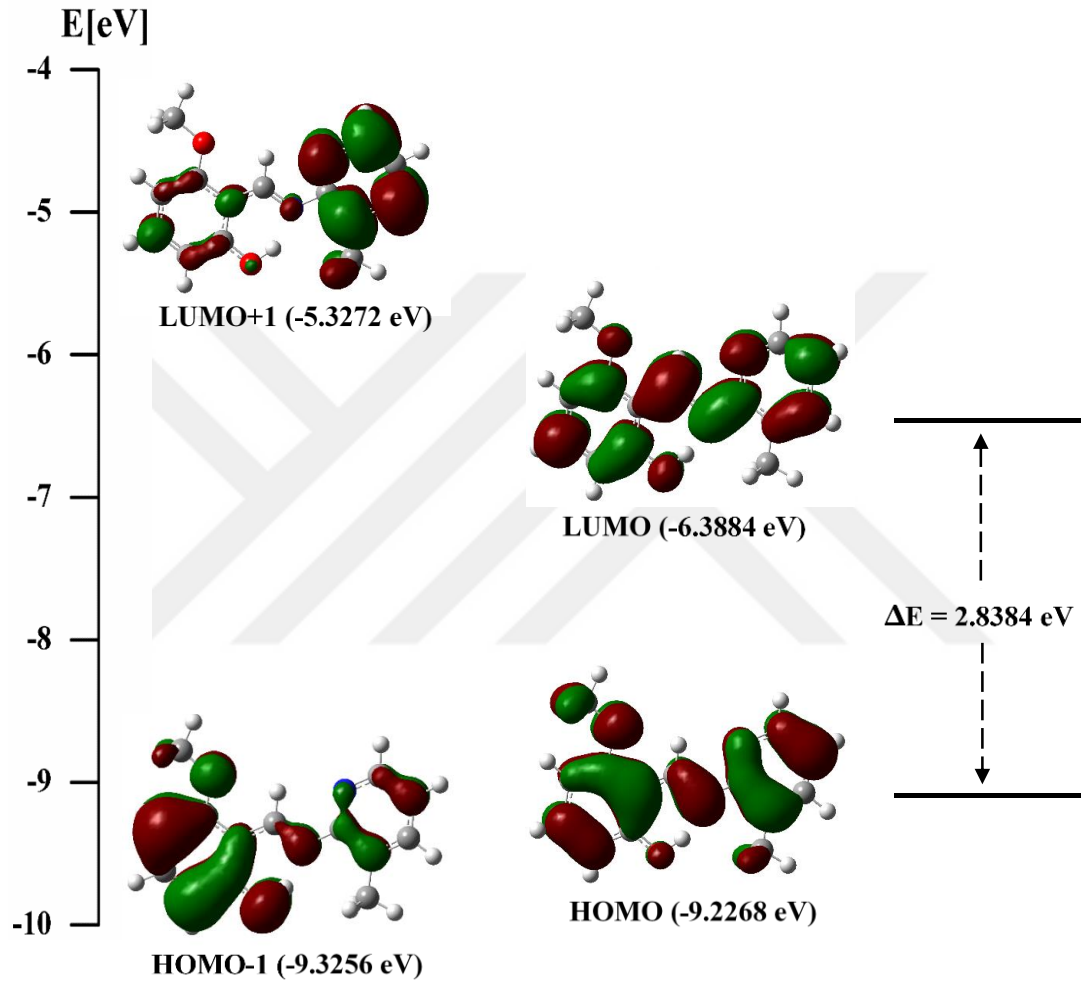
$^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ kimyasal kayma değerlerine ait, teorik olarak hesaplamalar sonucu elde edilen veriler ile deneysel olarak ulaşılan veriler arasındaki uyumu belirlemek için oluşturulan korelasyon grafikleri Şekil 4.10' da yer almaktadır. $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ kimyasal kayma değerlerine ait, lineer korelasyon parametresi değerleri sırasıyla, 0.9948 ve 0.9939 olarak elde edilmiştir. Bu değerler göz önüne alındığında, hesaplamalar sonucu elde edilen teorik verilerin deneysel sonuçlar ile uyum içerisinde olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.10. (I) Bileşiğine ait $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ kimyasal kayma değerleri için deneysel ve teorik veriler arasındaki korelasyon grafikleri

4.1.5. (I) Bileşiğine Ait Sınır Orbitaleri

(I) Bileşiğinde yer alan sınır orbitalerine (HOMO: En yüksek enerji düzeyinde işgal edilen moleküler orbital ve LUMO: En düşük enerji düzeyinde işgal edilmemiş moleküler orbital) ait moleküler yörünge yüzeyleri ve enerji seviyeleri Şekil 4.11’ de yer almaktadır. Bileşiğin yapısında elektronlarca işgal edilmiş 64 moleküler orbital bulunmaktadır.



Şekil 4.11. (I) Bileşiğinin HOMO-1, HOMO, LUMO ve LUMO+1’ e ait moleküler yörünge yüzeyleri ve enerji seviyeleri

HOMO ve LUMO enerjileri taban durumunda B3LYP/6-31G(d,p) yöntemi kullanılarak sırasıyla, -9.2268 eV ve -6.3884 eV değerlerinde hesaplanmıştır. İki düzey arasındaki enerji farkı olarak ifade edilen ΔE değeri ise 2,8384 eV olarak belirlenmiştir. Bileşiğe ait kimyasal sertlik ve yumuşaklık değerleri sırasıyla, 1.4192 eV ve 0.7046 eV olarak hesaplanmıştır. Şekil 4.11’ den de gözlenebileceği gibi LUMO+1 orbitalinin piridin halkası üzerinde genel olarak, fenol halkası üzerinde ise kısmen delokalize olduğu, LUMO, HOMO ve HOMO-1 orbitalerinin ise genel olarak molekül üzerinde delokalize olduğu görülmektedir. Ayrıca (I)

bileşimine ait olan HOMO ve LUMO enerji değerlerinden faydalanılarak hesaplanan bazı elektronik yapı parametreleri Çizelge 4.8’ de yer almaktadır.

Çizelge 4.8. (I) Bileşimine ait elektronik yapı parametreleri

E_{LUMO+1} (eV)	-5.3272
E_{LUMO} (eV)	-6.3884
E_{HOMO} (eV)	-9.2268
E_{HOMO-1} (eV)	-9.3256
ΔE (eV)	2,8384
Elektron İlgisi (A), (eV)	6.3884
İyonizasyon Potansiyeli (I), (eV)	9.2268
Elektronegatiflik (X), (eV)	7.8076
Kimyasal Sertlik (η), (eV)	1.4192
Kimyasal Yumuşaklık (S), (eV)	0.7046

4.1.6. (I) Bileşimine Ait Yük Dağılım Çalışmaları

Bu kısımda, (I) bileşimine ait Mulliken yük dağılımları ve moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyleri üzerine çalışmalara yer verilmiştir. Kuramsal hesaplamalar sonucu ulaşılan veriler B3LYP/6-31G(d, p) yöntemiyle elde edilmiştir. Hesaplanan Mulliken yüklerine ait veriler Çizelge 4.9’ da listelenmiş olarak yer alırken, bu yük değerlerine karşılık gelen grafik ise Şekil 4.12’ de yer almaktadır.

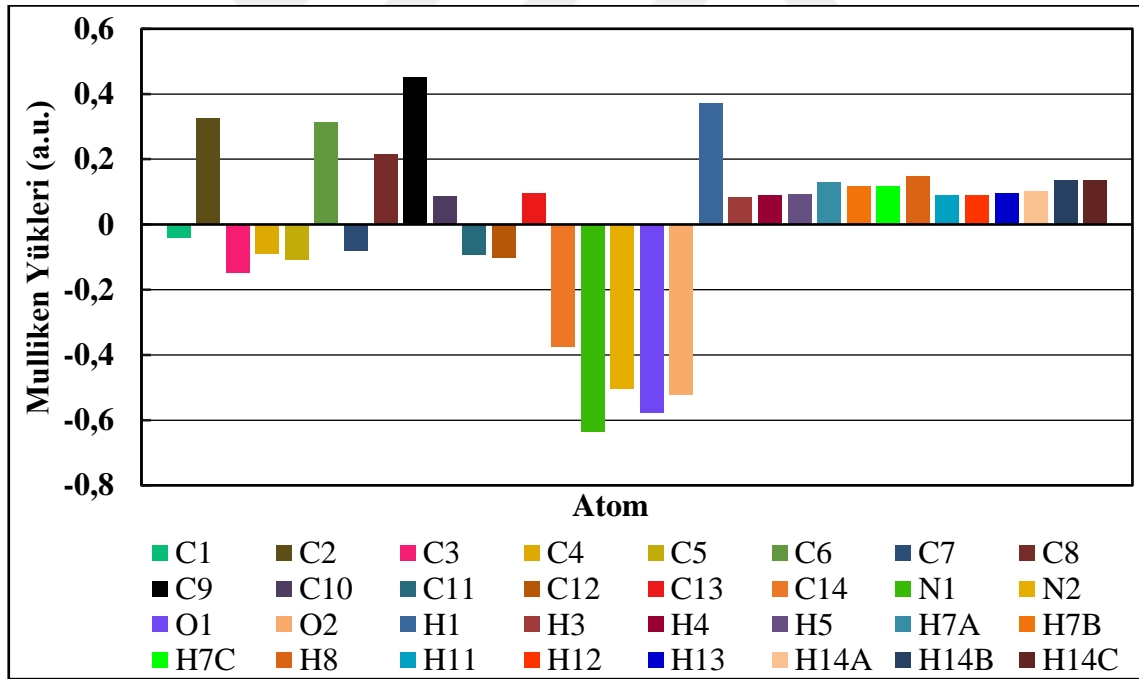
Çizelge 4.9. (I) Bileşimine ait Mulliken yükleri (a.u.)

Atom	B3LYP/6-31G(d,p)	Atom	B3LYP/6-31G(d,p)
C1	-0.041	O1	-0.579
C2	0.326	O2	-0.523
C3	-0.150	H1	0.371
C4	-0.091	H3	0.084
C5	-0.109	H4	0.091
C6	0.314	H5	0.093
C7	-0.080	H7A	0.129
C8	0.214	H7B	0.117
C9	0.453	H7C	0.117

(Devamı arkada)

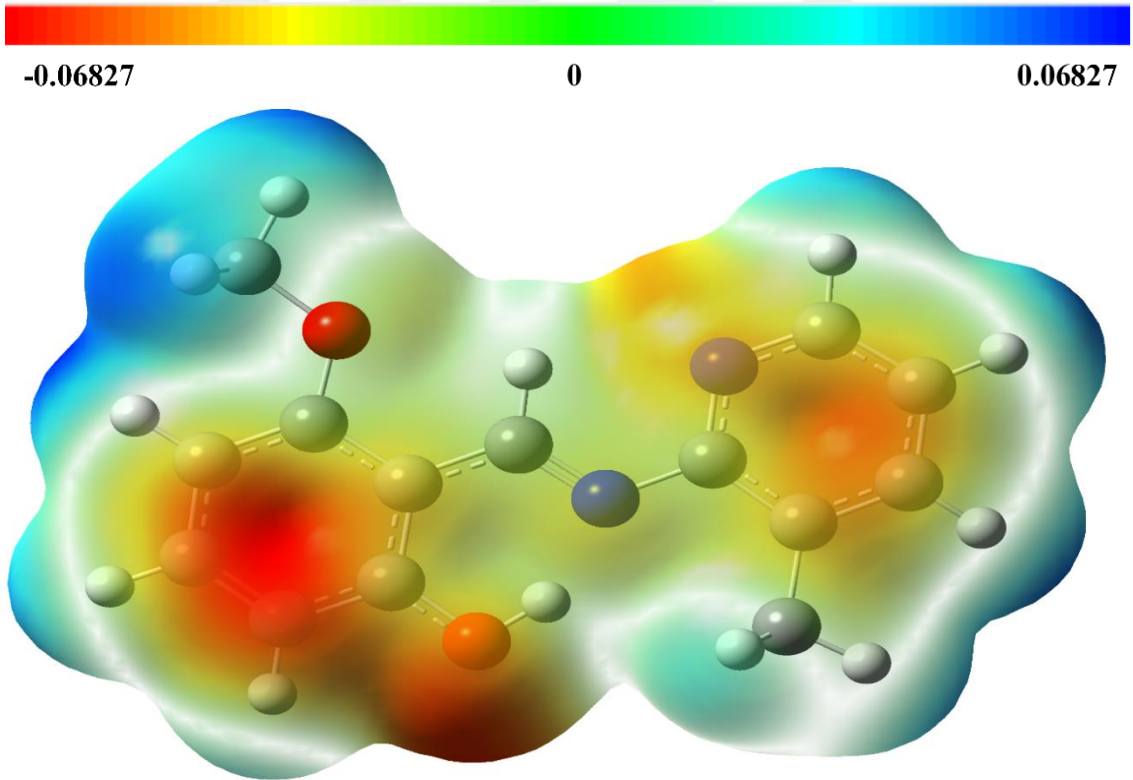
C10	0.087	H8	0.147
C11	-0.093	H11	0.090
C12	-0.103	H12	0.090
C13	0.097	H13	0.095
C14	-0.375	H14A	0.103
N1	-0.637	H14B	0.135
N2	-0.505	H14C	0.135

Mulliken popülasyon analiz sonuçlarına bakıldığında, bileşik içerisinde yer alan hidrojen atomlarının tamamı pozitif yüklüdür. Bileşikteki en negatif yükler N1, O1, O2 ve N2 atomları üzerinde yer almakta olup bu değerler sırasıyla, -0.637 a.u, -0.579 a.u, -0.523 a.u ve -0.505 a.u olarak hesaplanmıştır. Bileşikteki en pozitif yükler ise C9, H1, C2 ve C6 atomları üzerinde sırasıyla, 0.453 a.u, 0.371 a.u, 0.326 a.u ve 0.314 a.u değerlerinde olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.12. (I) Bileşiğine ait Mulliken kısmi yükleri

(I) Bileşğine ait olan moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) görünümü Şekil 4.13’ de yer almaktadır. Şekilde yer alan renk skalasında kırmızı renk ile temsil edilen kısımlar molekülün en negatif bölgesini temsil ederken, mavi renk ile temsil edilen kısımlar ise molekülün en pozitif bölgesini temsil etmektedir. MEP eş yüzey görünümü incelendiğinde en negatif bölgenin molekülün fenol halkası üzerine yerleştiği ve -0.0682 a.u. değerinde olduğu gözlenmiştir. Molekül üzerindeki diğer negatif bölgelerin ise OH grubunun alt kısmına, heterosiklik halkanın üzerine ve bu halkada bulunan N2 atomu üzerine yerleştiği belirlenmiş olup MEP değerlerinin ise sırasıyla -0.0622 a.u., -0.0543 a.u. ve -0.0487 a.u. olduğu gözlenmiştir. Molekülün pozitif yük yoğunluk bölgeleri incelendiğinde ise en pozitif bölgenin metoksi grubu civarında yerleştiği ve 0.0682 a.u. değerinde olduğu belirlenmiştir. Diğer pozitif bölgelerin ise aromatik hidrojenler etrafında yerleştiği gözlenmiş olup, MEP değeri ise 0.0527 a.u. olarak gözlenmiştir. Genel olarak (I) bileşğinin MEP haritasına bakıldığında, negatif potansiyele sahip bölgelerin elektronegatif atomların üzerine yerleştiği gözlemlenirken, pozitif potansiyele sahip bölgelerin ise hidrojen atomları üzerine yerleştiği söylenebilir.



Şekil 4.13. (I) Bileşğinin moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) görünümü (a.u.)

4.1.7. (I) Bileşimine Ait Doğrusal Olmayan Optik (NLO) Özellikleri

Doğrusal olmayan optik özelliklere sahip moleküllerin telekomünikasyon, sinyal işleme ve optik bağlantı malzemeleri gibi birçok uygulama alanına sahip olmasından dolayı kuantum kimyası temelli araştırmaları büyük önem taşımaktadır (Sajan ve ark., 2006). Bu kapsamda, (I) bileşimine ait doğrusal olmayan optik özelliklerin belirlenmesi için B3LYP/6-31G(d,p) düzeyinde hesaplamalar sonucu elde edilen parametreler Çizelge 4.10 ve Çizelge 4.11' de yer almaktadır.

(I) Bileşimine ait doğrusal olmayan optik özelliklerin analizi sonucunda kutuplanabilirlik ve hiperkutuplanabilirlik değerleri sırasıyla 28.3727 \AA^3 ve $5.8833 \times 10^{-30} \text{ cm}^5 \text{ e.s.u.}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Bu parametrelerin kıyaslanmasında, yüksek optik özellik sergilemesinden dolayı molekül yapılarının NLO parametrelerinin analiz çalışmalarında referans malzemelerden biri olan üre kullanılmış olup, üreye ait kutuplanabilirlik ve hiperkutuplanabilirlik değerleri sırasıyla 3.8312 \AA^3 ve $3.7289 \times 10^{-31} \text{ cm}^5 \text{ e.s.u.}^{-1}$ olarak literatürde yer almaktadır (Sun ve ark., 2009). Buna göre (I) bileşiği ile üreye ait veriler kıyaslandığında bileşiğin kutuplanabilirliğinin 7.4 kat fazla, hiperkutuplanabilirliğinin ise 15.8 kat fazla olduğu belirlenmiştir. Bu kapsamda (I) bileşiğinin hem düşük enerji aralığına hem de yüksek kutuplanabilirlik değerlerine sahip olması nedeniyle NLO materyallerinin tasarımında kullanılmaya aday olabileceği öngörülmektedir.

Çizelge 4.10. (I) Bileşimine ait hesaplanan dipol moment (D), kutuplanabilirlik (\AA^3) ve hiperkutuplanabilirlik bileşenleri (a.u.)

μ_x	-0.1508074	β_{xxx}	530.4614026
μ_y	0.7174596	β_{xxy}	297.7888944
μ_z	0.0004999	β_{xyy}	131.973467
		β_{yyy}	-5.2087056
α_{xx}	311.8897371	β_{xxz}	-0.1325262
α_{xy}	13.691368	β_{xyz}	-0.7749932
α_{yy}	194.1761333	β_{yyz}	1.1864266
α_{xz}	0.0146292	β_{xzz}	-49.7878238
α_{yz}	-0.0108455	β_{yzz}	4.7665897
α_{zz}	68.3402787	β_{zzz}	-0.9971174

Çizelge 4.11. (I) Bileşiğine ait hesaplanan toplam dipol moment, ortalama doğrusal kutuplanabilirlik, kutuplanabilirlik anizotropisi ve hiperkutuplanabilirlik değerleri

Toplam Dipol Moment (μ_{tot}), (D)	0.7331
Ortalama Doğrusal Kutuplanabilirlik ($\bar{\alpha}$), (\AA^3)	28.3727
Kutuplanabilirlik Anizotropisi ($\Delta\alpha$), (\AA^3)	85.8518
Hiperkutuplanabilirlik (β), ($\text{cm}^5\text{e. s. u.}^{-1}$)	5.8833×10^{-30}

4.1.8. (I) Bileşiğine Ait Doğal Bağ Orbital (NBO) Analizi

NBO analizi, hidrojen bağının anlaşılmasında ve elektron yoğunluğunun Lewis (verici) tipi dolu orbitaller ve non-Lewis (alıcı) tipi boş orbitaller arasındaki delokalizasyonunu anlamak için yardımcı bir araçtır (Snehalatha ve ark., 2009). Orbitallerinin etkileşiminin stabilizasyonu, etkileşim halindeki orbitallere ait enerji farkı ile orantılıdır. Bundan dolayı güçlü stabilize edici etkileşimler verici ve alıcı arasında meydana gelir. NBO analizinde, orbitaller arasındaki bu etkileşimi hesaplamada Fock matrisinin ikinci dereceden pertürbasyon analizi kullanılmaktadır (Ravikumar ve ark., 2008).

(I) Bileşiğine ait elektron delokalizasyonunu belirlemek için NBO analizi, B3LYP/6-31G(d,p) düzeyinde hesaplanmış ve Fock matrisinin ikinci dereceden pertürbasyon analizi sonucu elde edilen stabilizasyon enerjilerinden 10 kcal/mol değerinin üzerindeki veriler Çizelge 4.12' de listelenmiştir. Bu veriler ışığında Fock matrisinin ikinci dereceden pertürbasyon analizi, (I) bileşiğinin güçlü molekül içi etkileşimler sergilediğini göstermektedir. Bu etkileşimler genellikle sistemin kararlılığında önemli rol oynayan, molekül içi yük aktarımına neden olan aromatik halkalardaki $\pi(\text{C-C})$ ve $\pi^*(\text{C-C})$ bağ orbitalleri arasındaki orbital üst üste binmesiyle oluşmaktadır.

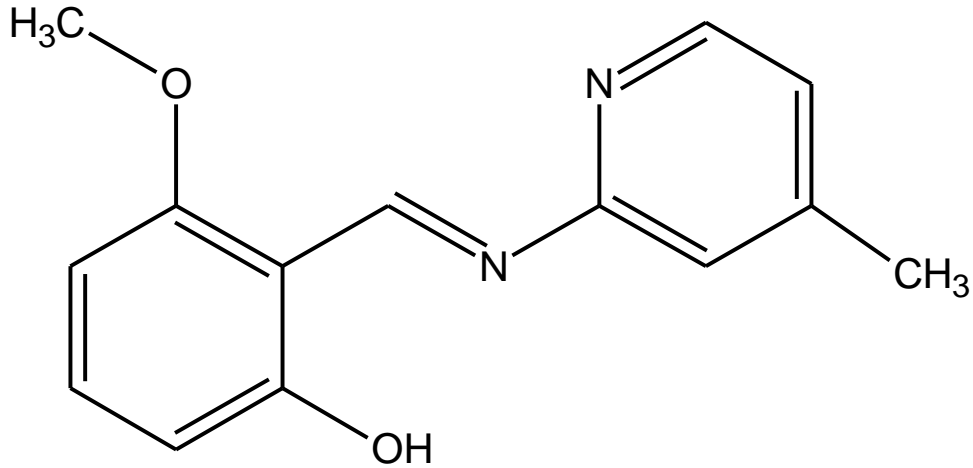
(I) Bileşiğinin en güçlü molekül içi hiperkonjugasyon etkileşimleri incelendiğinde, piridin halkasında yer alan $\pi(\text{N2-C9}) \rightarrow \pi^*(\text{C13-C12})$ geçişi gözlenmiş olup, delokalizasyon enerjisi ise 26.80 kcal/mol olarak hesaplanmıştır. Bir başka en güçlü molekül içi hiperkonjugasyon etkileşmesi ise $n(\text{O1}) \rightarrow \pi^*(\text{C1-C6})$ geçişi olarak belirlenmiş ve delokalizasyon enerjisi ise 42.04 kcal/mol değerinde hesaplanmıştır.

Çizelge 4.12. (I) Bileşiğine ait seçilen ikinci dereceden pertürbasyon enerjilerinin delokalizasyonu

Verici (i)	Alıcı (j)	$E^{(2)}$ (kcal/mol)	$\epsilon_j - \epsilon_i$ (a.u.)	F(i,j) (a.u.)
BD(2) N1-C8	BD*(2) N2-C9	18.32	0.33	0.076
BD(2) N2-C9	BD*(2) C10-C11	12.45	0.33	0.057
BD(2) N2-C9	BD*(2) C13-C12	26.80	0.32	0.083
BD(2) C1-C6	BD*(2) N1-C8	26.39	0.26	0.077
BD(2) C1-C6	BD*(2) C2-C3	26.52	0.27	0.076
BD(2) C1-C6	BD*(2) C5-C4	12.52	0.28	0.054
BD(2) C2-C3	BD*(2) C1-C6	11.67	0.28	0.053
BD(2) C2-C3	BD*(2) C5-C4	23.91	0.30	0.076
BD(2) C10-C11	BD*(2) N2-C9	26.61	0.26	0.076
BD(2) C10-C11	BD*(2) C13-C12	18.22	0.28	0.064
BD(2) C13-C12	BD*(2) N2-C9	16.44	0.27	0.060
BD(2) C13-C12	BD*(2) C10-C11	21.33	0.29	0.071
BD(2) C5-C4	BD*(2) C1-C6	25.05	0.27	0.077
BD(2) C5-C4	BD*(2) C2-C3	13.56	0.28	0.056
LP(2) O1	BD*(2) C1-C6	42.04	0.32	0.110
LP(2) O2	BD*(2) C2-C3	32.60	0.34	0.100
LP(1) N2	BD*(1) C9-C10	10.82	0.88	0.088

4.2. (E)-3-metoksi-2-[(4-metilpiridin-2-ilimino)metil]fenol (II) Bileşiği

4.2.1. (II) Tek Kristalinin Kimyasal Diyagramı ve Sentezi

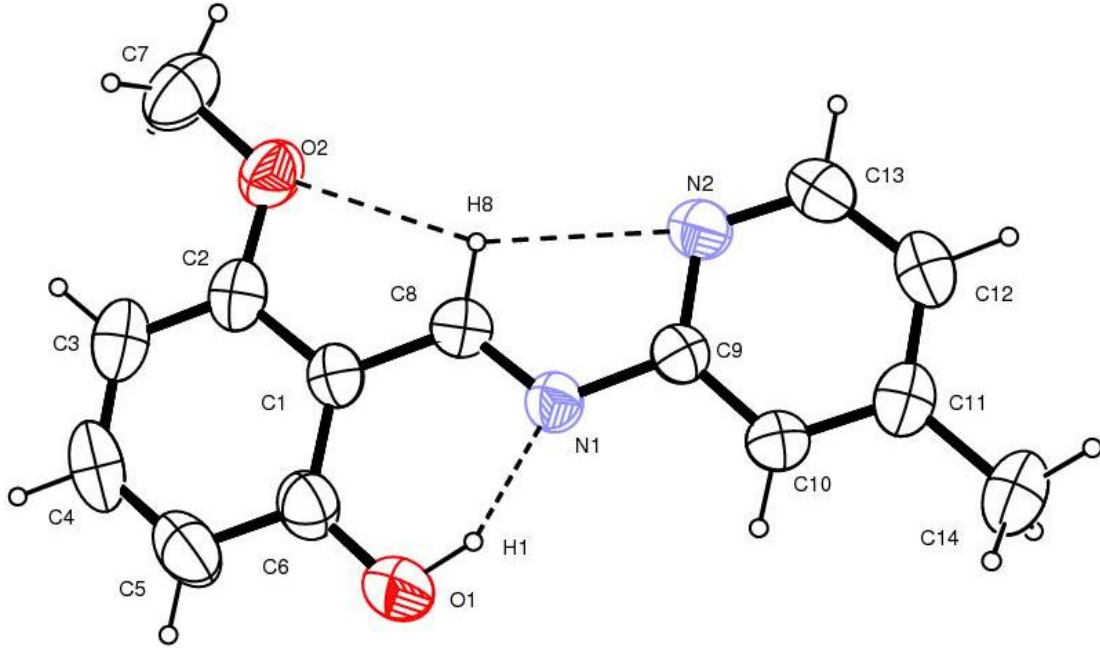


Şekil 4.14. (II) Bileşiğinin açık kimyasal diyagramı

(II) Bileşiminin açık kimyasal diyagramı şekil 4.14' de yer almaktadır. Bileşimin sentezlenmesi için 20 ml etanol içerisinde çözünen 0.32 g, 2.11 mmol 2-hidroksi-6- metoksi benzaldehit üzerine yine 20 ml etanol içinde çözülen 0.23 g, 2.11 mmol 2-amino-3- metilpiridin eklenerek geri soğutucu altında kaynatıldı. Kristaller etanolün yavaşça uçurulmasıyla elde edildi (Verim: %65, Erime Noktası: 105-108 °C).

4.2.2. (II) Bileşiminin X-Işınları Kırınımı Yapı Analizi

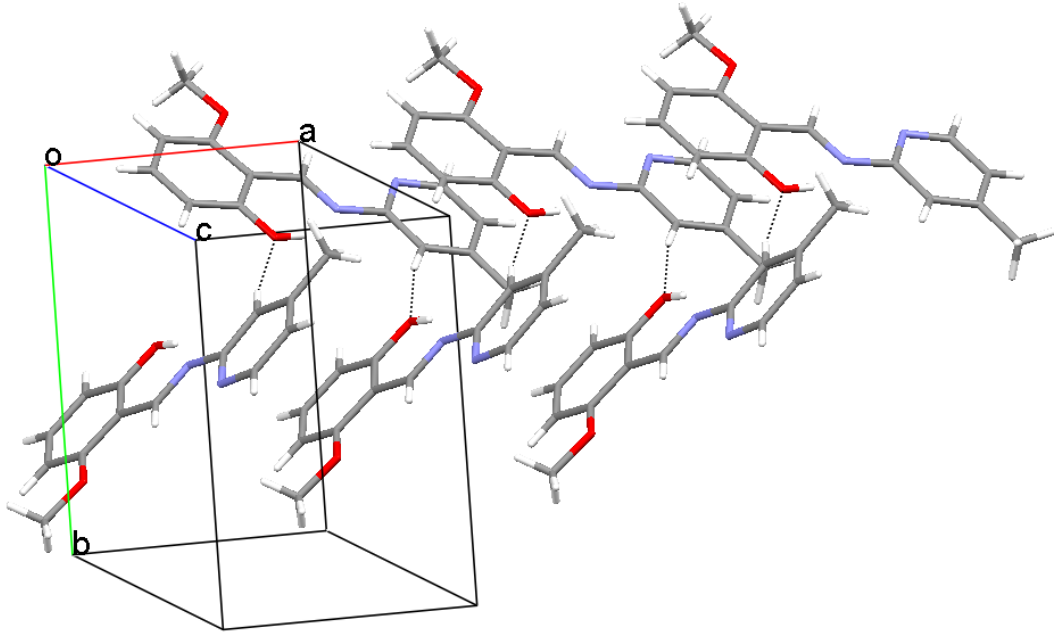
(II) bileşiğine ait moleküler yapıyı göstermekte olan çizim Şekil 4.15' de yer alırken, Şekil 4.16' da moleküller arasındaki bağlanma şekillerinin yer aldığı paketleme çizimi, Çizelge 4.13' de hidrojen bağlanma geometrisine ait parametreler, Çizelge 4.14' de kristal parametreleri ve arıtım verileri, atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik yer değiştirme değerleri Çizelge 4.15' de yer almaktadır.



Şekil 4.15. (II) Bileşiminin %30 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş ORTEP-III diyagramı (Kesikli çizgiler molekül içi hidrojen bağımlı temsil etmektedir.)

(II) Bileşiminin X-ışınları kırınımı analizi sonucu ortorombik yapıda olup, $P2_12_12_1$ uzay grubunda kristallendiği tespit edilmiştir. *o*-hidroksi Schiff bazları ile yapılan çalışmalarda *enol-imin* (Tanak ve ark., 2010), *keto-amin* (Koşar ve Albayrak, 2011) ve *zwitteriyonik* (Baul ve ark., 2009) form olmak üzere yapıların üç farklı tautomerik formda gözlemlenebileceği bilinmektedir. Bu olası tautomerik formlar, azot ve oksijen atomları arasında oluşan molekül içi hidrojen bağında yer alan hidrojen atomuna ait konuma göre farklılık gösterir. *Enol-imin* (benzenoid) tautomerik formunda $O-H \cdots N$, *keto-amin* (kinoid) tautomerik formunda

N–H...O ve *zwitteriyonik* tautomerik formunda ise $N^+–H...O^-$ molekül içi hidrojen bağları yer almaktadır. *Enol-imin* tautomerik formunda moleküldeki C6–O1 bağı tek bağ özelliği sergilerken, C8=N1 bağı ise çift bağ özelliği sergiler. *Keto-amin* tautomerik formunda moleküldeki C6=O1 bağı çift bağ özelliği sergilerken, C8–N1 bağı ise tek bağ özelliği sergiler. Molekül içerisindeki molekül içi hidrojen bağında (O–H...N) bulunan hidrojen atomuna ait konum ve belirtilen önemli bağ uzunluklarının da (C6–O1, C8–N1, C1–C8 ve C1–C6) molekülün *enol-imin* tautomerik formunu benimsediğini destekler niteliktedir.



Şekil 4.16. (II) Bileşiğinin birim hücre istiflenmesi (Kesikli çizgiler moleküller arası hidrojen bağını temsil etmektedir.)

Molekül yaklaşık düzlemsel özelliğe sahip olmakla birlikte piridin ve fenol halkaları arasındaki dihedral açı değeri 3.38° dir. Piridin halkasında yer alan N2–C9 ve N2–C13 bağlarına ait uzunluk değerleri sırasıyla 1.334(3) Å ve 1.332(3) Å olup literatürde sırasıyla 1.342(3) ve 1.338(3) Å olarak yer alan değerler ile uyum içerisinde (Li, 2007). Bileşiğin içerisinde çift bağ karakteri sergileyen N1=C8 bağına ait uzunluk değeri 1.283(2) Å olup literatürde yer alan benzer moleküllere ait 1.2712(19) Å ve 1.276(4) Å değerleri ile kıyaslandığında uyum içerisinde olduğu görülmektedir (Albayrak ve ark., 2010; Koşar ve ark., 2012).

Şekil 4.15' deki moleküler yapıda yer alan O – H...N tipi molekül içi hidrojen bağı S(6) halka motifi yapısını, C – H...N ve C – H...O tipi molekül içi hidrojen bağları ise S(5) halka motifi yapısını oluşturmaktadır. Ayrıca Şekil 4.16' den de görülebileceği üzere

moleküller arası C – H...O tipi hidrojen bağları ile moleküller birbirleriyle bağ yapmaktadır.

Çizelge 4.13. (II) Bileşiği için hidrojen bağlanma geometrisi (Å, °)

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
O1-H1...N1	0.93 (3)	1.70 (3)	2.551 (3)	151 (3)
C8-H8...O2	0.93	2.41	2.729 (3)	100
C8-H8...N2	0.93	2.38	2.725 (3)	102
C10-H10...O1 ⁱ	0.93	2.53	3.447 (3)	169

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

Çizelge 4.14. (II) Bileşiği için kristal parametreleri ve arıtım verileri

Kimyasal formül	$C_{14}H_{14}N_2O_2$
Formül ağırlığı	242.27
Kristal sistemi	<i>Ortorombik</i>
Uzay grubu	$P2_12_12_1$
Birim hücre parametreleri	$a=4.7497(4) \text{ \AA}$ $b=15.3423(15) \text{ \AA}$ $c=17.0566(15) \text{ \AA}$ $\alpha=90^\circ$ $\beta=90^\circ$ $\gamma=90^\circ$
Hacim	$1242.94(19) \text{ \AA}^3$
Z	4
Yoğunluk	1.295 mg/m^3
$\lambda(\text{\AA})$	MoK α , 0.71073
Ölçülen yansıma	16455
Bağımsız yansıma	3060
Yansıma $I > 2\sigma(I)$	2258
Parametre	167
$\theta_{max}, \theta_{min}$	28.27, 3.26
$h; k; l$	-8, 8; -13, 13; -24, 24
$\Delta\rho_{max}, \Delta\rho_{min}$	0.16, -0.14
R	0.045
wR	0.125
S	0.988

Çizelge 4.15. (II) Bileşiğindeki atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik yer değiştirme değerleri (\AA^2)

Atom	x	y	z	$U_{\text{eş}}/U_{\text{iso}}$
C1	-0.0206(3)	0.55500(18)	0.43152(9)	0.0391(4)
C2	-0.1735(3)	0.6519(2)	0.42078(10)	0.0445(4)
C3	-0.3367(3)	0.6593(2)	0.46558(12)	0.0596(6)
C4	-0.3519(4)	0.5694(3)	0.52161(13)	0.0717(7)
C5	-0.2087(4)	0.4743(3)	0.53392(12)	0.0695(7)
C6	-0.0410(3)	0.4660(2)	0.48939(10)	0.0519(5)
C7	-0.2987(4)	0.8285(2)	0.34685(16)	0.0717(7)
C8	0.1494(3)	0.54640(18)	0.38384(9)	0.0390(4)
C9	0.4499(3)	0.44718(17)	0.34379(9)	0.0380(4)
C10	0.5881(3)	0.34612(18)	0.35517(10)	0.0415(4)
C11	0.7497(3)	0.33129(18)	0.30933(11)	0.0457(5)
C12	0.7648(3)	0.4211(2)	0.25357(11)	0.0535(5)
C13	0.6218(3)	0.5198(2)	0.24685(11)	0.0553(5)
C14	0.9020(3)	0.2224(2)	0.32044(14)	0.0649(6)
N1	0.2846(2)	0.45577(15)	0.39163(8)	0.0417(4)
N2	0.4641(3)	0.53473(16)	0.29026(8)	0.0479(4)
O1	0.1003(3)	0.37295(19)	0.50279(9)	0.0744(5)
O2	-0.1439(2)	0.73384(14)	0.36359(8)	0.0559(4)
H1	0.198(5)	0.382(3)	0.4671(18)	0.108(11)
H3	-0.4358	0.7237	0.4585	0.072
H4	-0.4631	0.5740	0.5518	0.086
H5	-0.2231	0.4152	0.5719	0.083
H7A	-0.3126	0.8907	0.3856	0.108
H7B	-0.4242	0.7824	0.3397	0.108
H7C	-0.2632	0.8758	0.3040	0.108
H8	0.1615	0.6077	0.3467	0.047
H10	0.5723	0.2882	0.3936	0.050
H12	0.8703	0.4149	0.2210	0.064

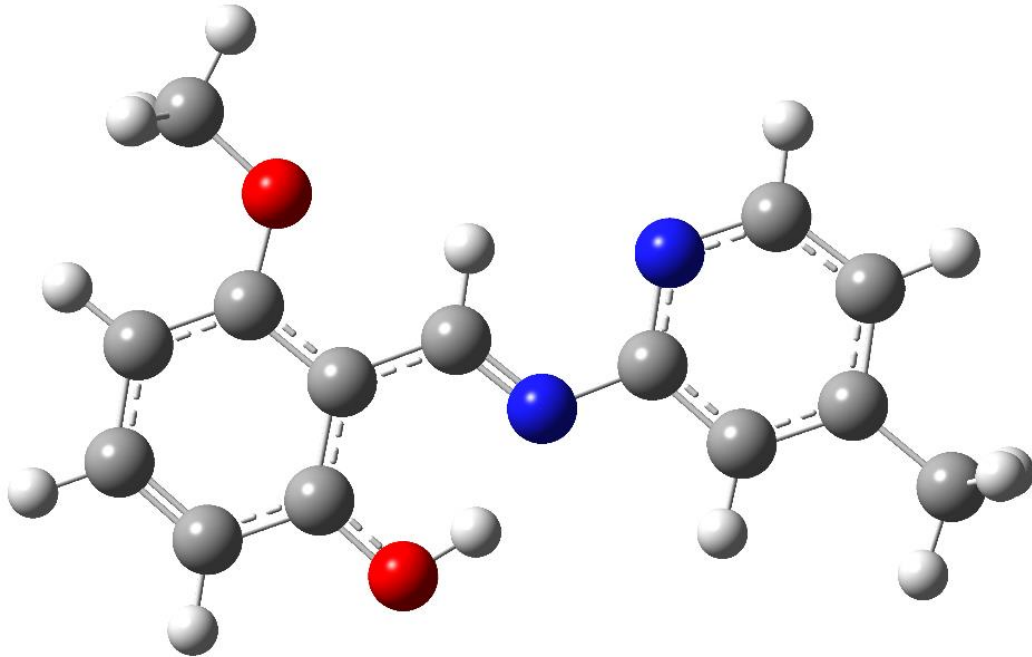
(Devamı arkada)

H13	0.6362	0.5803	0.2095	0.066
H14A	0.9237	0.2096	0.3707	0.097
H14B	0.8529	0.1409	0.2997	0.097
H14C	1.0269	0.2470	0.2980	0.097

(II) bileşiğinin kuramsal çalışmalarında başlangıç geometrisi olarak X-ışınları kırınım deneyi sonucu ulaşılan kesirsel koordinatlar kullanıldı. Bileşiğin minimum enerjili konformasyonu, YFK/B3LYP yöntemi ile 6-31G(d,p) baz seti kullanılarak geometri optimizasyonu sonucunda elde edildi.

Ulaşılan minimum enerjiye sahip geometri Şekil 4.17’ de, bu geometri üzerinden seçilen bazı bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları ile X-ışınları kırınımı deneyinden ulaşılan veriler kıyaslamalı olarak Çizelge 4.16’ da yer almaktadır.

Optimize geometrideki moleküle ait toplam enerji ve dipol moment değerleri sırası ile -503197.3099 kcal/mol ve 1.96342 Debye değerlerinde hesaplanmıştır.



Şekil 4.17. (II) Bileşiğinin geometri optimizasyonu sonucunda elde edilen geometri

Bir modellemenin, performansını değerlendirmek için hesaplanan hata kareleri ortalamasının karekökü (RMSE) istatistiksel bir parametre olup, bu değer in sıfır veya sıfıra yakın değerlerde olmasının modellemenin doğruluğu hakkında bilgi verdiği söylenebilir. (II) Molekülünde yer alan bağ uzunlukları ve bağ açıları için hesaplanan RMSE değerleri

sırasıyla, 0.0936 Å ve 1.136° olarak elde edilmiştir. Ayrıca torsiyon açıları incelendiğinde deneysel ve kuramsal hesaplamalar sonucu elde edilen veriler arasındaki en büyük farklılığın C1-C8-N1-C9 torsiyon açısında meydana geldiği gözlenmiştir.

Çizelge 4.16. (II) Bileşiğine ait deneysel ve teorik olarak elde edilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

Geometrik Parametreler	Deneysel	Hesaplanan [B3LYP]
		6-31G(d,p)
Bağ uzunlukları (Å)		
O2-C2	1.363(2)	1.36181
O2-C7	1.431(2)	1.42037
N1-C8	1.283(2)	1.30167
N1-C9	1.417(2)	1.40660
O1-C6	1.344(3)	1.33499
O1-H1	0.93(3)	1.00710
N2-C13	1.332(3)	1.33576
N2-C9	1.334(2)	1.34087
C1-C6	1.409(3)	1.42631
C1-C2	1.417(3)	1.42477
C1-C8	1.440(3)	1.44139
C9-C10	1.381(2)	1.40411
C11-C10	1.380(3)	1.39402
C11-C12	1.381(3)	1.40225
C11-C14	1.500(3)	1.50806
C10-H10	0.9300	1.08523
C8-H8	0.9300	1.08947
C2-C3	1.370(3)	1.39165
C12-C13	1.375(3)	1.39300
C12-H12	0.9300	1.08606
C13-H13	0.9300	1.08899
C6-C5	1.392(3)	1.40457
C5-C4	1.364(4)	1.38491
C5-H5	0.9300	1.08387

(Devamı arkada)

C3-C4	1.385(4)	1.40343
C3-H3	0.9300	1.08184
C4-H4	0.9300	1.08647
C14-H14B	0.9600	1.09561
C14-H14A	0.9600	1.09560
C14-H14C	0.9600	1.09273
C7-H7B	0.9600	1.09670
C7-H7C	0.9600	1.09670
C7-H7A	0.9600	1.09059

Bağ açıları (°)

C2-O2-C7	117.86(17)	118.685
C8-N1-C9	120.71(15)	119.900
C6-O1-H1	106(2)	106.817
C13-N2-C9	116.05(17)	117.379
C6-C1-C2	118.26(17)	118.493
C6-C1-C8	120.88(17)	121.113
C2-C1-C8	120.85(16)	120.395
N2-C9-C10	123.39(17)	122.663
N2-C9-N1	119.24(15)	120.116
C10-C9-N1	117.36(15)	117.222
C10-C11-C12	117.11(18)	117.145
C10-C11-C14	120.95(19)	121.612
C12-C11-C14	121.94(19)	121.244
C11-C10-C9	119.83(17)	119.820
C11-C10-H10	120.1	121.168
C9-C10-H10	120.1	119.012
N1-C8-C1	121.21(16)	121.130
N1-C8-H8	119.4	120.379
C1-C8-H8	119.4	118.490
O2-C2-C3	124.1(2)	123.901
O2-C2-C1	114.86(16)	115.237
C3-C2-C1	121.0(2)	120.861
C13-C12-C11	119.15(19)	118.965

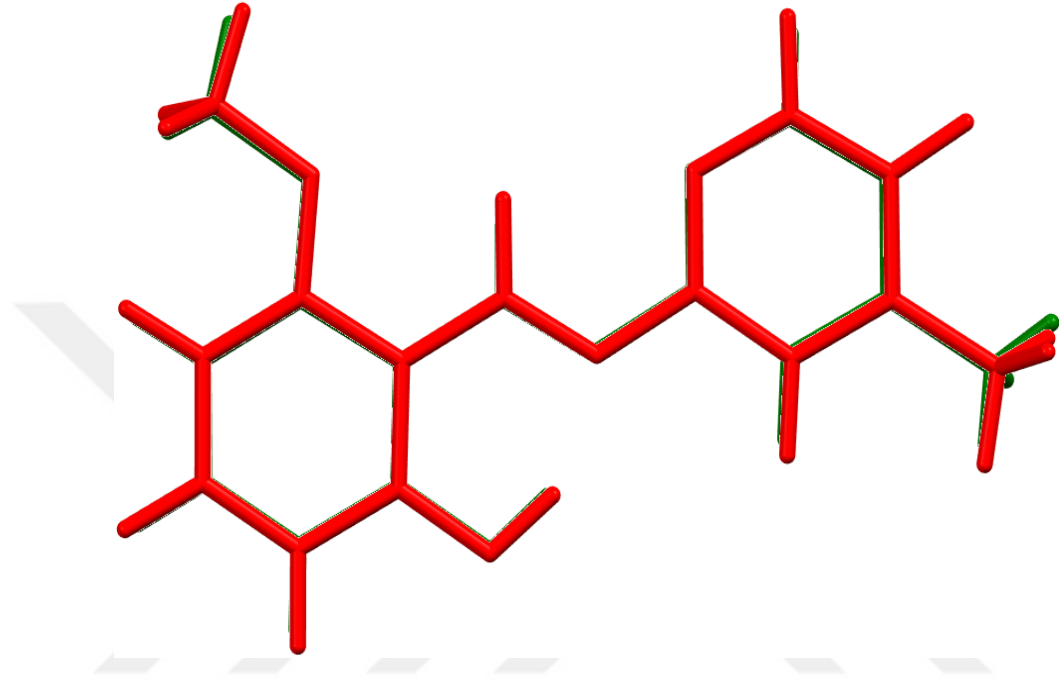
(Devamı arkada)

C13-C12-H12	120.4	120.106
C11-C12-H12	120.4	120.929
N2-C13-C12	124.45(19)	124.029
N2-C13-H13	117.8	115.950
C12-C13-H13	117.8	120.021
O1-C6-C5	119.1(2)	118.644
O1-C6-C1	121.00(18)	121.145
C5-C6-C1	119.9(2)	120.211
C4-C5-C6	119.7(2)	119.401
C4-C5-H5	120.1	122.019
C6-C5-H5	120.1	118.580
C2-C3-C4	119.0(2)	118.971
C2-C3-H3	120.5	121.268
C4-C3-H3	120.5	119.762
C5-C4-C3	122.1(2)	122.063
C5-C4-H4	119.0	119.282
C3-C4-H4	119.0	118.655
C11-C14-H14B	109.5	110.979
C11-C14-H14A	109.5	110.982
H14B-C14-H14A	109.5	107.073
C11-C14-H14C	109.5	111.528
H14B-C14-H14C	109.5	108.049
H14A-C14-H14C	109.5	108.053
O2-C7-H7B	109.5	111.482
O2-C7-H7C	109.5	111.482
H7B-C7-H7C	109.5	109.353
O2-C7-H7A	109.5	105.862
H7B-C7-H7A	109.5	109.231
H7C-C7-H7A	109.5	109.353

Torsiyon açıları (°)

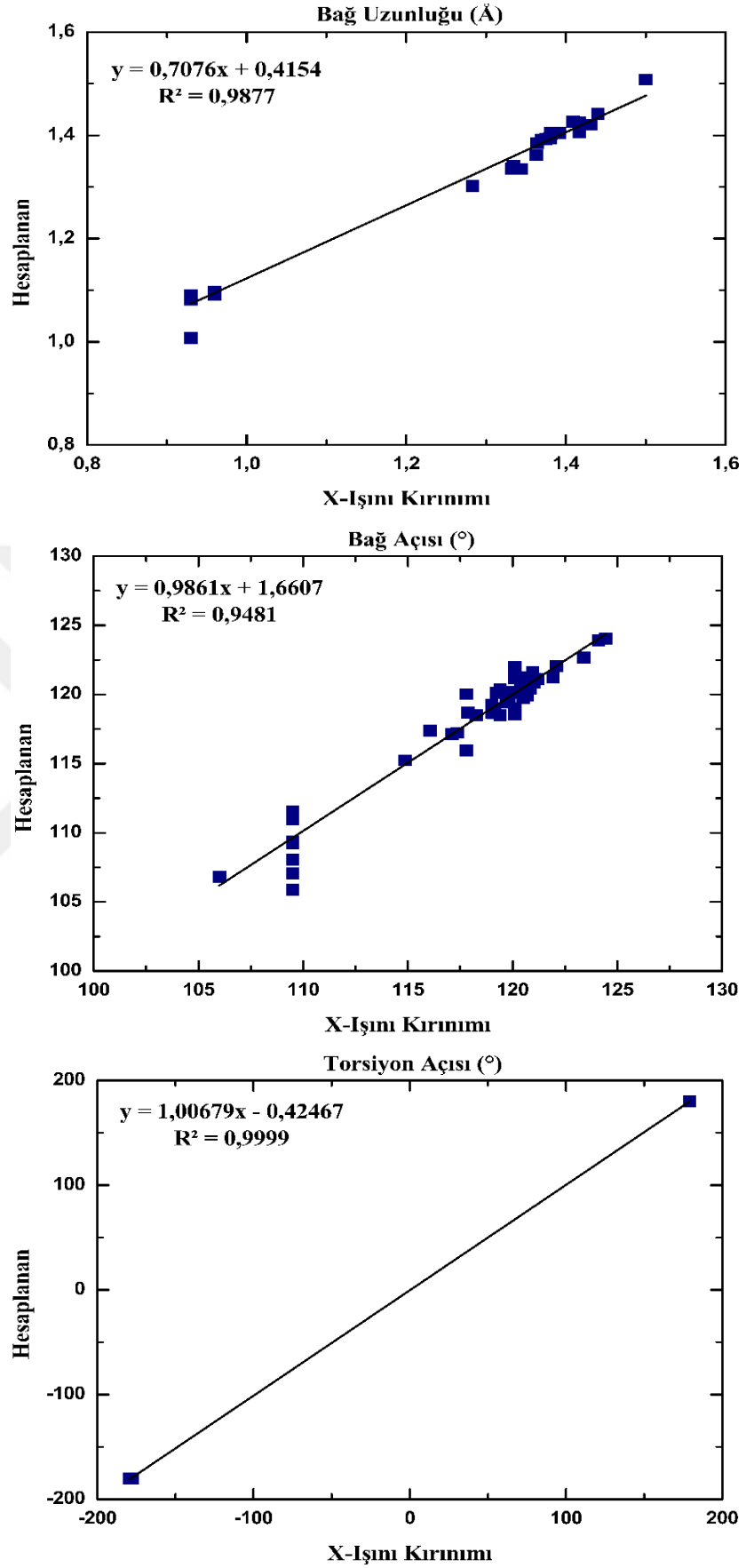
C2-C1-C8-N1	-177.4(2)	-179.999
C1-C8-N1-C9	179.2(2)	-179.997
C8-N1-C9-C10	-179.3(2)	-179.977

X-ışınları kırınımı ile deneysel olarak elde edilen geometri ile teorik hesaplamalar sonucu ulaşılan geometrilerin birbiri ile kıyaslanmasında bilinen en iyi yöntemlerden birisi geometrileri üst üste gelecek şekilde konumlandırmaktır. Deneysel ve teorik olarak B3LYP/6-31G(d,p) düzeyinde elde edilen geometrilerin üst üste örtüşmesini gösteren çizim Şekil 4.18' de yer almaktadır.



Şekil 4.18. (II) Bileşiğinin X-ışınları kırınımı sonucunda ulaşılan geometrisi (yeşil) ile B3LYP/6-31G(d,p) düzeyinde elde edilen (kırmızı) geometrilerin üst üste örtüşmesini gösteren çizim.

Şekilden de gözlemleneceği üzere deneysel ve teorik olarak hesaplanan yapılara ait geometriler, küçük farklılıklar olmasına rağmen uyum içerisindedir. Geometriler arasındaki küçük farklılıkların temelindeyse; (II) bileşiğinin deneysel verileri katı formda ve yapı içerisindeki diğer moleküller ile etkileşim halinde olan bir molekülden elde edilirken, teorik hesaplamalarda ise gaz formuna sahip ve yalıtılmış tek bir molekül olarak hesaplamaların yapılması yer almaktadır.



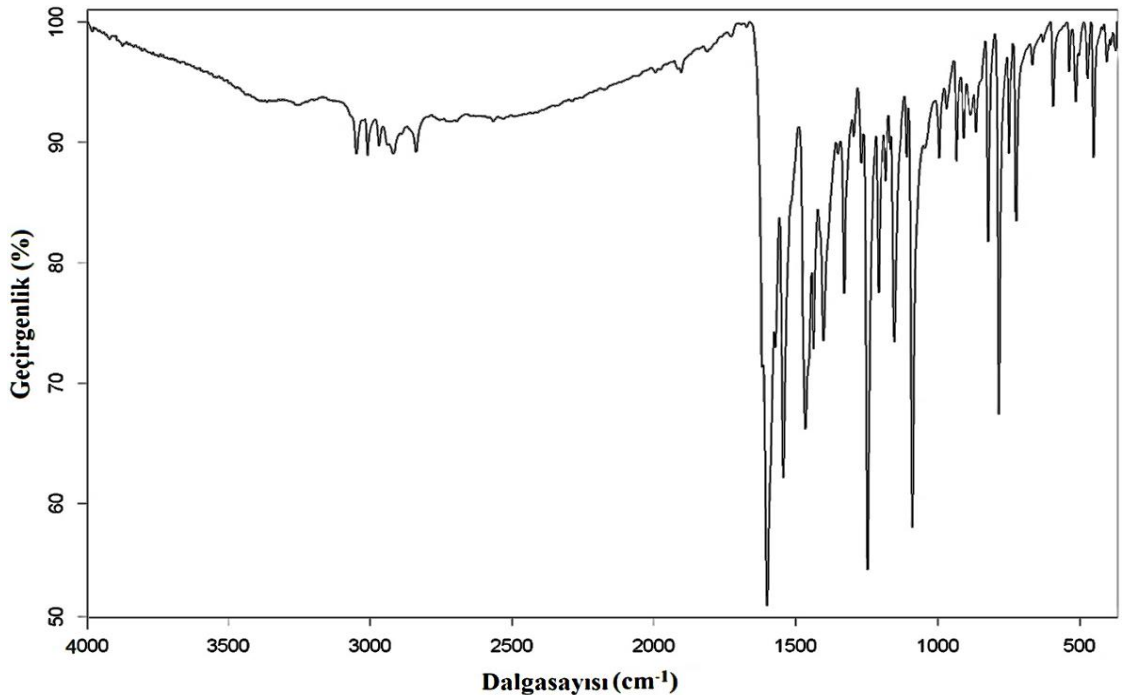
Şekil 4.19. (II) Bileşiğinin deneysel ve kuramsal hesaplamaları sonucu ulaşılan bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açılarına ait korelasyon grafikleri

Korelasyon grafiklerine ait hesaplamalarda lineer korelasyon parametresi “R²” ile ifade edilmekte olup, bu parametrenin bir veya bire yakın değerler de olması korelasyonda kullanılan veriler arasındaki uyumun kalitesi hakkında bilgi verdiği söylenebilir. Bu nedenle, X-ışını kırınımı ile deneysel ve teorik olarak hesaplamalar sonucu ulaşılan veriler arasındaki uyumu belirlemek için bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açılarına ait korelasyon grafikleri oluşturulmuş olup, oluşturulan bu grafikler Şekil 4.19’ da yer almaktadır. (II) bileşiğine ait korelasyon değerleri sırasıyla; bağ uzunlukları için 0.9877, bağ açıları için 0.9481 ve torsiyon açıları için 0.9999 değerine sahip olduğu belirlenmiştir. Ulaşılan bu değerler neticesinde deneysel ve teorik olarak hesaplanan geometrik parametrelerin birbirleriyle uyum içerisinde olduğu gözlenmiştir.

4.2.3. (II) Bileşiğine Ait IR Çalışmaları

Bu bölümde, (II) bileşiğine ait deneysel ve kuramsal olarak hesaplanan IR spektrumlarıyla gerçekleştirilen çalışmalar yer almaktadır. Deneysel olarak elde edilen sonuçlar ile kıyaslama yapabilmek adına gerçekleştirilen kuramsal hesaplamalara ait veriler B3LYP/6-31G(d,p) yöntemiyle elde edilmiştir. Kuramsal olarak elde edilen titreşim frekansları literatürde yer alan 0.9627 skala çarpanı ile ölçeklendirilmiştir (Merrick ve ark., 2007).

(II) Bileşiğine ait deneysel olarak elde edilen IR spektrumu Şekil 4.20’ de yer almaktadır. Ayrıca deneysel ve kuramsal hesaplamalar sonucu ulaşılmış olan bazı titreşim frekansları kıyaslamalı olarak Çizelge 4.17’ de yer almaktadır.



Şekil 4.20. (II) Bileşiğine ait IR spektrumu

(II) Bileşiminin IR spektrumunda azometin C=N gerilmesine ait karakteristik pik değeri 1601 cm^{-1} de tespit edilmiştir. Bu titreşim değerinin, literatürde yer alan benzer çalışmalardaki değerler ile kıyaslandığında uyum içerisinde olduğu görülmüştür (Koşar ve Albayrak, 2011; Chithiraikumar ve Neelakantan, 2016).

Fenol ve piridin halkalarında bulunan aromatik C-H gerilme titreşimi IR spektrumunda 3048 cm^{-1} de kaydedilmiştir. Bileşikteki aromatik C-H eğilme titreşimi 1089-994 cm^{-1} aralığında gözlemlenirken, aromatik C-H düzlem dışı eğilme frekansı ise 866-822 cm^{-1} aralığında belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar literatürdeki değerler ile kıyaslandığında kayda değer bir farklılığın olmadığı gözlenmiştir (Temel ve ark., 2015).

Çizelge 4.17. (II) Bileşiğine ait deneysel ve teorik olarak elde edilmiş bazı titreşim frekansları (cm^{-1})

Titreşimler	Deneysel	Hesaplanan [B3LYP/6-31G(d,p)]
C=N gerilme	1601	1663
Aromatik CH gerilme	3048	3222-3158
Asimetrik CH ₃ gerilme	2919	3154-3134
Simetrik CH ₃ gerilme	2875	3045-3023
OH gerilme	2500	2988
Aromatik CC gerilme	1545-1466	1651-1520
CH ₃ eğilme	1438-1402	1498-1482
OH eğilme	1330	1462
CO gerilme	1269	1353
Aromatik CH eğilme	1089-994	1199-1179
Aromatik CH düzlem dışı eğilme	866-822	980-971

Metoksi grubunda bulunan asimetrik ve simetrik C-H gerilme titreşimlerine ait bantlar sırasıyla 2919 cm^{-1} ve 2875 cm^{-1} değerlerinde tespit edilmiştir. Metil grubuna ait C-H eğilme titreşim frekansı ise 1438-1402 cm^{-1} aralığında gözlemlenmiştir. Sonuçların literatürdeki değerler ile uyum sağladığı gözlemlenmiştir (Sundaraganesan ve ark., 2007).

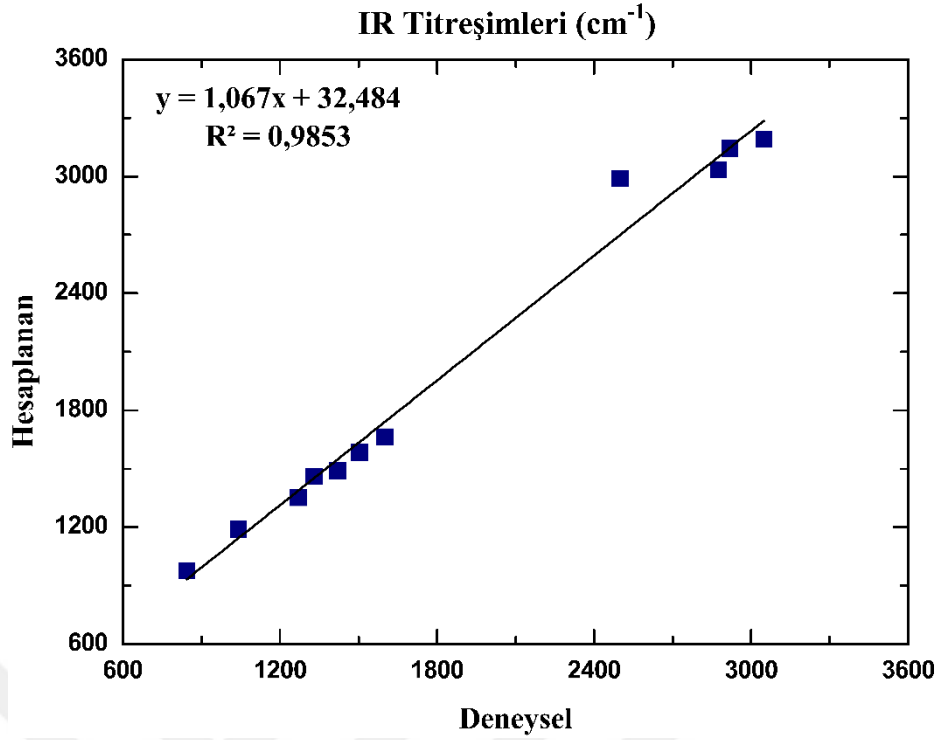
Genel olarak aromatik bileşiklerde CC gerilme titreşim bandı 1430-1650 cm^{-1} bölgesinde gözlemlenir (Krishnakumar ve ark., 2009). Deneysel olarak elde edilen verilerde aromatik CC gerilme titreşim bandı 1545-1466 cm^{-1} aralığında kaydedilmiştir.

Deneysel olarak elde edilen verilerde C-O gerilme titreşim bandı 1269 cm^{-1} ' de kaydedilmiştir. Bu sonuç literatürdeki C-O gerilme titreşim bandı 1200-1650 cm^{-1} aralığı ile uyum içerisindedir (Alpaslan ve ark., 2011).

Literatürdeki çalışmalarda genellikle O-H gerilme ve O-H eğilme titreşimine ait bant aralıkları sırasıyla 2500-3500 cm^{-1} ile 1400-1600 cm^{-1} aralığında yer almaktadır (Albayrak ve ark., 2010; Koşar ve Albayrak, 2011; Koşar ve ark., 2012; Chithiraikumar ve Neelakantan, 2016). (I) molekülüne ait IR spektrumunda O-H gerilmesine ait titreşim değeri 2500 cm^{-1} olarak kaydedilirken, O-H eğilme titreşimi ise 1330 cm^{-1} ' de belirlenmiştir. O-H gerilmesine ait titreşim değerinin, O1 ve N1 atomları arasındaki molekül içi güçlü hidrojen bağı oluşumundan dolayı spektrumda 2500 cm^{-1} değeri civarlarına kaydığı öngörülmektedir (Koşar ve Albayrak, 2011).

Genel olarak IR spektrumuna bakıldığında C=N, C-O ve O-H titreşimlerinin yer alması, (II) bileşiğinin *enol-imin* tautomerik formunu benimsediğini desteklemektedir. Deneysel veriler ile kuramsal olarak hesaplanan değerler arasındaki bazı farklılıkların ise (II) bileşiğine ait deneysel veriler katı formda ve yapı içerisindeki diğer moleküller ile etkileşim halinde olan bir molekülden elde edilirken, kuramsal hesaplamalarda ise gaz formunda ve yalıtılmış tek bir molekül olarak hesaplamaların gerçekleştirilmesinden kaynaklandığı öngörülmektedir.

IR titreşim bantlarına ait, teorik olarak hesaplamalar sonucu elde edilen veriler ile deneysel olarak ulaşılan veriler arasındaki uyumu belirlemek için oluşturulan korelasyon grafiği Şekil 4.21' de yer almaktadır. Lineer korelasyon parametresine ait değer 0.9583 olarak elde edilmiştir. Bu değer göz önüne alındığında, elde edilen teorik verilerin deneysel sonuçlar ile uyum içerisinde olduğu gözlenmiştir.



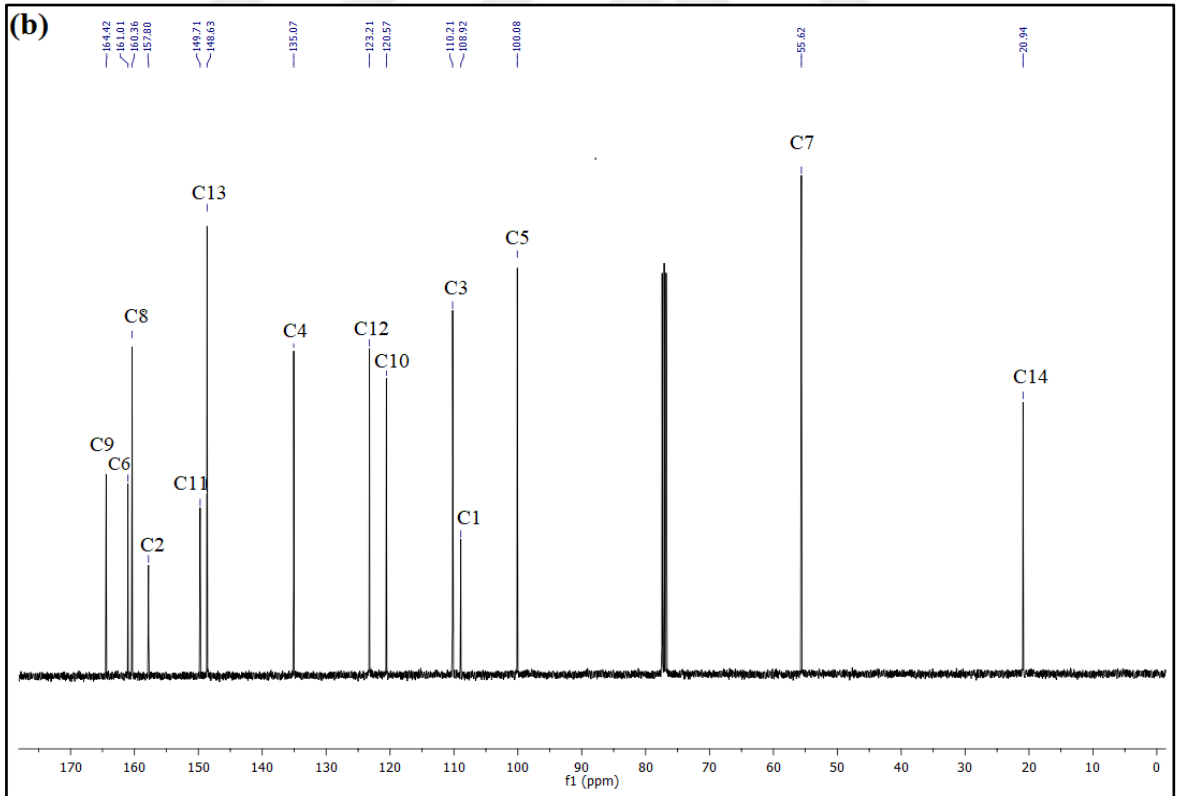
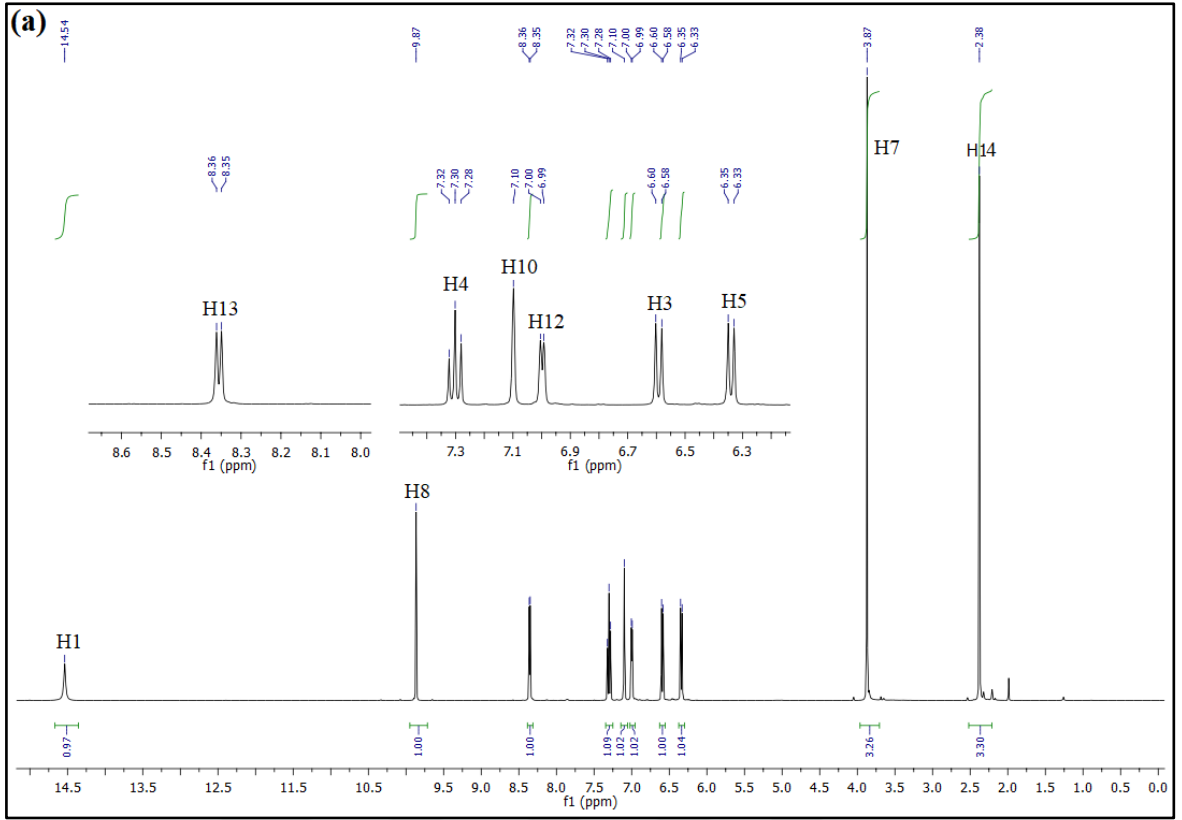
Şekil 4.21. (II) Bileşiğine ait IR titreşim bantları için deneysel ve teorik değerler arasındaki korelasyon grafiği

4.2.4. (II) Bileşiğine Ait NMR Çalışmaları

Bu bölümde, (II) bileşiğine ait deneysel ve kuramsal olarak ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumlarıyla gerçekleştirilen çalışmalar yer almaktadır. Kuramsal hesaplamalar sonucu ulaşılan kimyasal kayma verileri B3LYP/6-31G(d,p) yöntemiyle elde edilmiştir.

(II) Bileşiğine ait deneysel olarak elde edilen ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları Şekil 4.22' de yer almaktadır. Deneysel ve kuramsal hesaplamalar sonucu ulaşılmış olan ¹H-NMR ve ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri sırasıyla Çizelge 4.18 ve Çizelge 4.19' da kıyaslamalı olarak yer almaktadır.

(II) bileşiğine ait olan ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde, fenol halkasında *meta*-konumunda bulunan H3 ile H5 protonları sırasıyla 6.592 ppm ve 6.340 ppm değerinde gözlemlenirken, *para*-konumundaki H4 protonu ise 7.301 ppm değerinde kaydedilmiştir. Metoksi grubunda bulunan H7 protonuna ait pik 3.871 ppm değerinde kaydedilirken, piridin halkasına bağlı metil grubundaki H14 protonunun piki 2.377 ppm' de singlet olarak gözlenmiştir. ¹H-NMR spektrumunda yer alan 7.098 ppm, 6.998 ppm ve 8.355 ppm pik değerlerine sahip singlet ve dubletlerin sırasıyla piridin halkasındaki H10, H12 ve H13 protonlarına ait oldu gözlenmiştir. ¹H-NMR spektrumunda, 9.865 ppm değerindeki pikin singlet olarak CH=N imin grubunda yer alan H8 protonunu temsil ettiği kaydedilmiştir.



Şekil 4.22. (II) Bileşiğine ait (a) $^1\text{H-NMR}$ ve (b) $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları

Çizelge 4.18. (II) Molekülüne ait deneysel ve hesaplanan olarak elde edilen ¹H-NMR kimyasal kayma değerleri

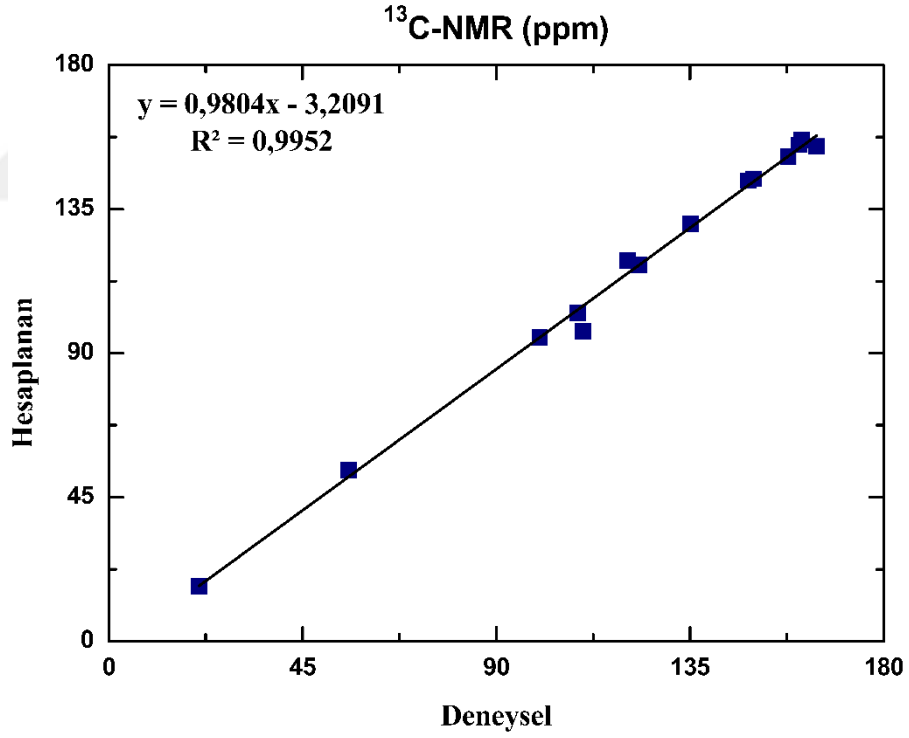
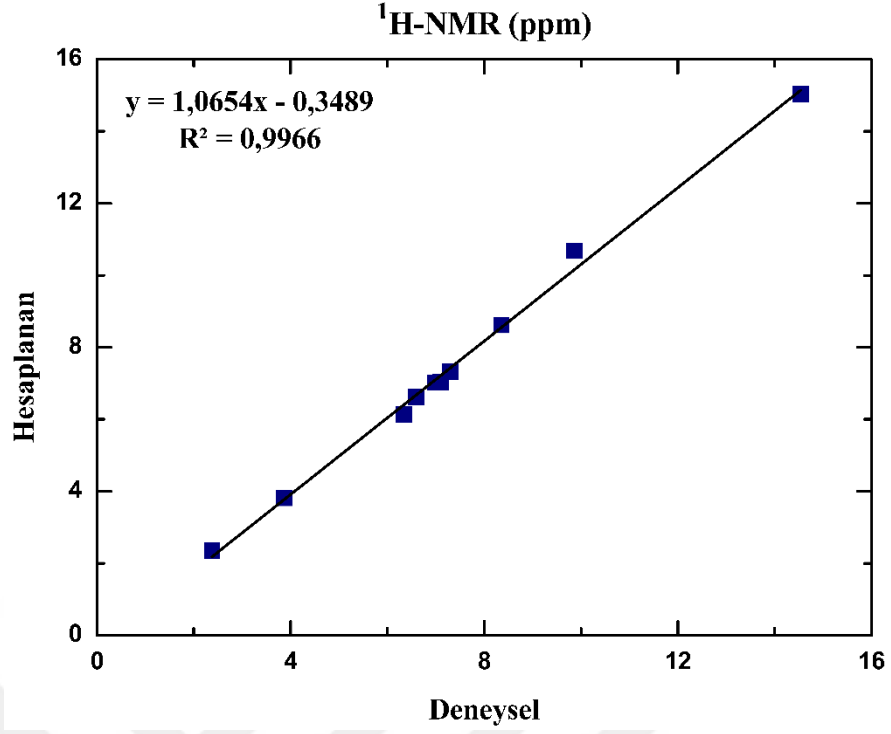
Proton	Deneysel			Hesaplanan
	Kimyasal Kayma (ppm)	Çokluk	Bağlanma Sabiti	[B3LYP/6-31G(d,p)] Kimyasal Kayma (ppm)
H1	14.537	s	-	15.03
H3	6.592	d	³ J=8.4 Hz	6.62
H4	7.301	t	³ J=8.4 Hz	7.33
H5	6.340	d	³ J=8.4 Hz	6.14
H7	3.871	s	-	3.82
H8	9.865	s	-	10.68
H10	7.098	s	-	7.03
H12	6.998	d	³ J=4.8 Hz	7.02
H13	8.355	d	³ J=4.8 Hz	8.62
H14	2.377	s	-	2.35

(II) bileşiğine ait olan ¹³C-NMR spektrumu incelendiğinde ise, fenol halkasında *orto*-konumunda yer alan C2 ve C6 karbon atomlarına ait pik değerleri düşük alan şiddetinde sırasıyla 157.80 ppm ve 161.010 ppm' de, *meta*- konumunda bulunmakta olan C3 ve C5 atomları 110.205 ppm ve 100.083 ppm değerlerinde ve *para*- konumundaki C4 atomunun rezonans değeri 135.070 ppm' de gözlenmiştir. Yine ¹³C-NMR spektrumunda, C9, C10, C11, C12 ve C13 karbon atomlarına ait pik değerleri 164.420 ppm ile 120.566 ppm aralığında gözlenmiştir. Spektrumdaki 160.360 ppm değerindeki pikin azometin grubundaki C8 karbon atomuna ait olduğu kaydedilmiştir. Sonuçların literatürdeki değerler ile uyum sağladığı gözlemlenmiştir (Ermiş ve ark., 2018). Ayrıca metoksi grubundaki C7 ve metil grubundaki C14 karbon atomları beklenildiği üzere yüksek alan şiddetinde, sırayla 55.620 ppm ve 20.936 ppm değerlerinde olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 4.19. (II) Bileşimine ait deneysel ve hesaplanan olarak elde edilen ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri

Çekirdek	Deneysel	Hesaplanan
	Kimyasal Kayma (ppm)	[B3LYP/6-31G(d,p)] Kimyasal Kayma (ppm)
C1	108.917	102.54
C2	157.80	151.36
C3	110.205	96.77
C4	135.070	130.46
C5	100.083	94.93
C6	161.010	156.57
C7	55.620	53.59
C8	160.360	155.08
C9	164.420	154.60
C10	120.566	118.92
C11	149.709	144.49
C12	123.212	117.55
C13	148.629	143.90
C14	20.936	17.29

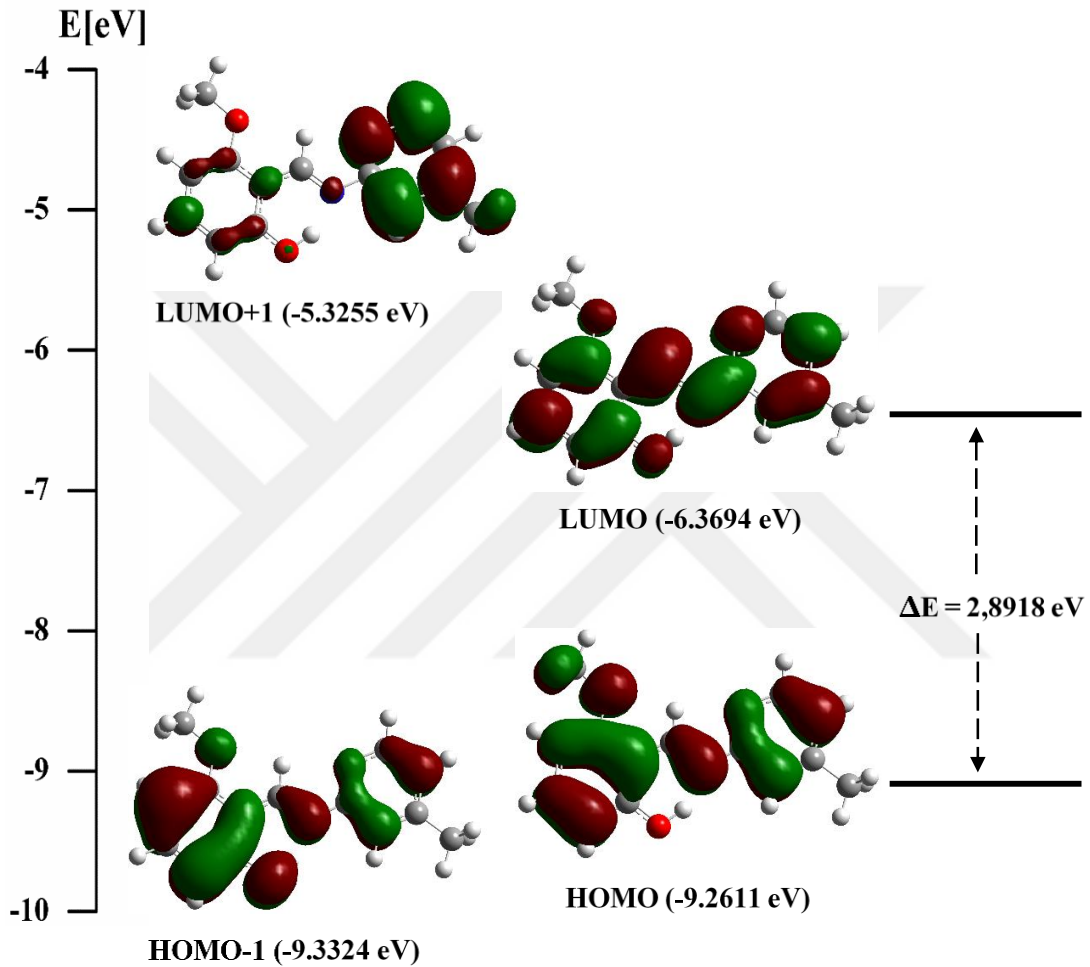
^1H -NMR ve ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerlerine ait, teorik olarak hesaplamalar sonucu elde edilen veriler ile deneysel olarak ulaşılan veriler arasındaki uyumu belirlemek için oluşturulan korelasyon grafikleri Şekil 4.23' de yer almaktadır. ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerlerine ait, lineer korelasyon parametresi değerleri sırasıyla, 0.9966 ve 0.9952 olarak elde edilmiştir. Bu değerler göz önüne alındığında, hesaplamalar sonucu elde edilen teorik verilerin deneysel sonuçlar ile uyum içerisinde olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.23. (II) Bileşiğine ait ¹H-NMR ve ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri için deneysel ve teorik veriler arasındaki korelasyon grafikleri

4.2.5. (II) Bileşiğine Ait Sınır Orbitaleri

(II) Bileşiğinde yer alan sınır orbitalerine (HOMO: En yüksek enerji düzeyinde işgal edilen moleküler orbital ve LUMO: En düşük enerji düzeyinde işgal edilmemiş moleküler orbital) ait moleküler yörünge yüzeyleri ve enerji seviyeleri Şekil 4.24’ de yer almaktadır. Bileşiğin yapısında elektronlarca işgal edilmiş 64 moleküler orbital bulunmaktadır.



Şekil 4.24. (II) Bileşiğinin HOMO-1, HOMO, LUMO ve LUMO+1’ e ait moleküler yörünge yüzeyleri ve enerji seviyeleri

HOMO ve LUMO enerjileri taban durumunda B3LYP/6-31G(d,p) yöntemi kullanılarak sırasıyla, -9.2611 eV ve -6.3694 eV değerlerinde hesaplanmıştır. İki düzey arasındaki enerji farkı olarak ifade edilen ΔE değeri ise 2,8918 eV olarak belirlenmiştir. Bileşiğe ait kimyasal sertlik ve yumuşaklık değerleri sırasıyla, 1.4459 eV ve 0.6916 eV olarak hesaplanmıştır. Şekil 4.24’ den de gözlenebileceği gibi LUMO+1 orbitalinin piridin halkası üzerinde genel olarak, fenol halkası üzerinde ise kısmen delokalize olduğu, LUMO, HOMO ve HOMO-1 orbitalerinin ise genel olarak molekül üzerinde delokalize olduğu görülmektedir. Ayrıca (II)

bileşğine ait olan HOMO ve LUMO enerji değerlerinden faydalanılarak hesaplanan bazı elektronik yapı parametreleri Çizelge 4.20' de yer almaktadır.

Çizelge 4.20. (II) Bileşğine ait elektronik yapı parametreleri

E_{LUMO+1} (eV)	-5.3255
E_{LUMO} (eV)	-6.3694
E_{HOMO} (eV)	-9.2611
E_{HOMO-1} (eV)	-9.3324
ΔE (eV)	2.8918
Elektron İlgisi (A), (eV)	6.3694
İyonizasyon Potansiyeli (I), (eV)	9.2611
Elektronegatiflik (X), (eV)	7.8152
Kimyasal Sertlik (η), (eV)	1.4459
Kimyasal Yumuşaklık (S), (eV)	0.6916

4.2.6. (II) Bileşğine Ait Yük Dağılım Çalışmaları

Bu kısımda, (II) bileşğine ait Mulliken yük dağılımları ve moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyleri üzerine çalışmalara yer verilmiştir. Kuramsal hesaplamalar sonucu ulaşılan veriler B3LYP/6-31G(d, p) yöntemiyle elde edilmiştir. Hesaplanan Mulliken yüklerine ait veriler Çizelge 4.21' de yer alırken, bu yük değerlerine karşılık gelen grafik ise Şekil 4.25' de yer almaktadır.

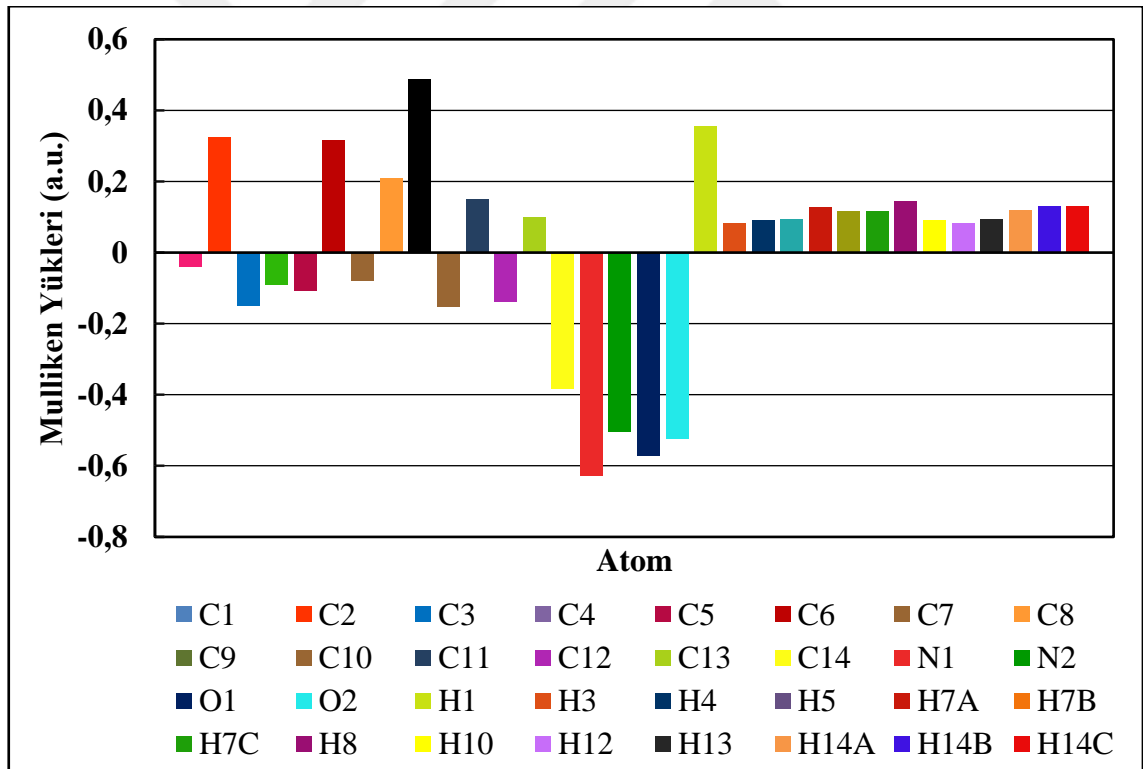
Çizelge 4.21. (II) Bileşğine ait Mulliken yükleri (a.u.)

Atom	B3LYP /6-31G(d,p)	Atom	B3LYP /6-31G(d,p)
C1	-0.039	O1	-0.572
C2	0.325	O2	-0.523
C3	-0.150	H1	0.357
C4	-0.091	H3	0.083
C5	-0.109	H4	0.091
C6	0.317	H5	0.093
C7	-0.080	H7A	0.129
C8	0.211	H7B	0.117
C9	0.487	H7C	0.117
C10	-0.152	H8	0.146

(Devamı arkada)

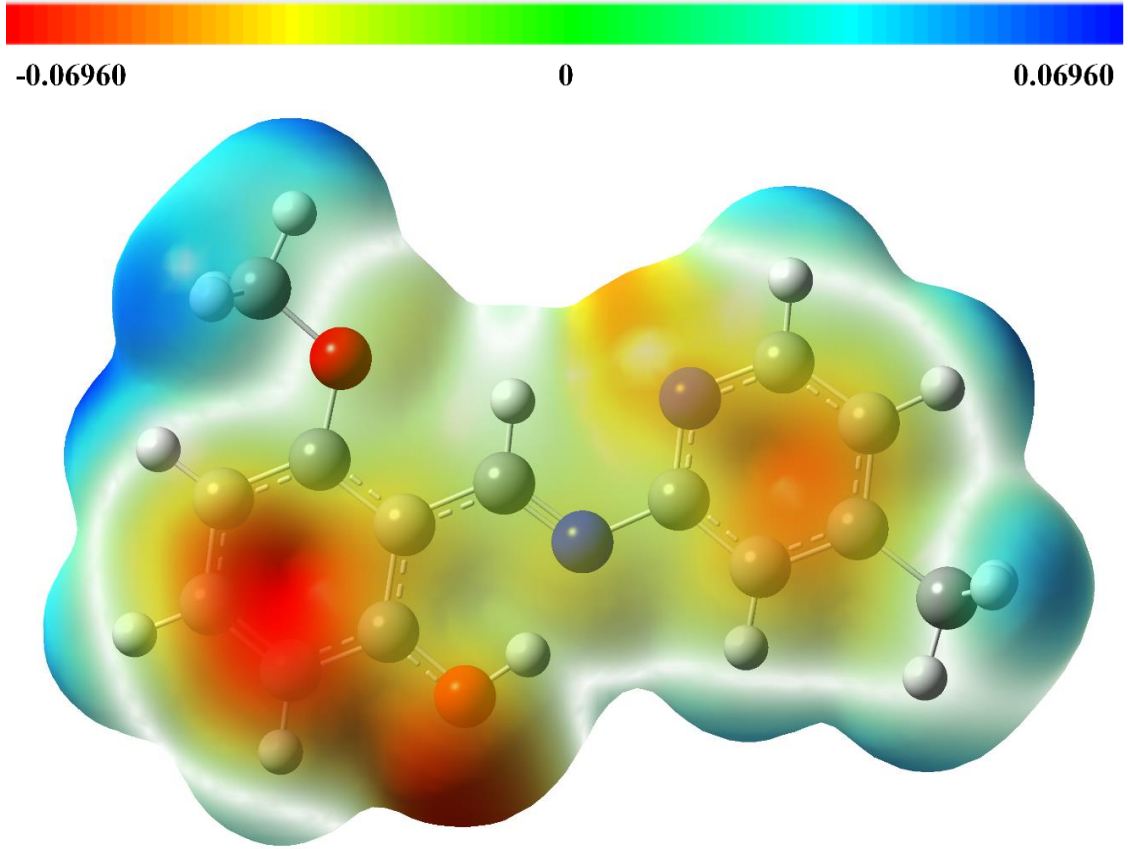
C11	0.151	H10	0.093
C12	-0.138	H12	0.083
C13	0.101	H13	0.095
C14	-0.383	H14A	0.119
N1	-0.628	H14B	0.130
N2	-0.506	H14C	0.130

Mulliken popülasyon analiz sonuçlarına bakıldığında, bileşik içerisinde yer alan hidrojen atomlarının tamamı pozitif yüklüdür. Bileşikteki en negatif yükler N1, O1, O2 ve N2 atomları üzerinde yer almakta olup bu değerler sırasıyla, -0.628 a.u, -0.572 a.u, -0.523 a.u ve -0.506 a.u olarak hesaplanmıştır. Bileşikteki en pozitif yükler ise C9, H1, C2 ve C6 atomları üzerinde sırasıyla, 0.487 a.u, 0.357 a.u, 0.325 a.u ve 0.317 a.u değerlerinde olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.25. (II) Bileşiğine ait Mulliken kısmi yükleri

(II) Bileşimine ait olan moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) görünümü Şekil 4.26' da yer almaktadır. Şekilde yer alan renk skalasında kırmızı renk ile temsil edilen kısımlar molekülün en negatif bölgesini temsil ederken, mavi renk ile temsil edilen kısımlar ise molekülün en pozitif bölgesini temsil etmektedir. MEP eş yüzey görünümü incelendiğinde en negatif bölgenin molekülün fenol halkası üzerine yerleştiği ve -0.0696 a.u. değerinde olduğu gözlenmiştir. Molekül üzerindeki diğer negatif bölgelerin ise OH grubunun alt kısmına, heterosiklik halkanın üzerine ve bu halkada bulunan N2 atomu üzerine yerleştiği belirlenmiş olup MEP değerlerinin ise sırasıyla -0.0652 a.u., -0.0546 a.u. ve -0.0492 a.u. olduğu gözlenmiştir. Molekülün pozitif yük yoğunluk bölgeleri incelendiğinde ise en pozitif bölgenin metoksi grubu civarında yerleştiği ve 0.0696 a.u. değerinde olduğu belirlenmiştir. Diğer pozitif bölgelerin ise aromatik hidrojenler etrafında yerleştiği gözlenmiş olup, MEP değeri ise 0.0514 a.u. olarak gözlenmiştir. Genel olarak (II) bileşiminin MEP haritasına bakıldığında, negatif potansiyele sahip bölgelerin elektronegatif atomların üzerine yerleştiği gözlemlenirken, pozitif potansiyele sahip bölgelerin ise hidrojen atomları üzerine yerleştiği söylenebilir.



Şekil 4.26. (II) Bileşiminin moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) görünümü (a.u.)

4.2.7. (II) Bileşimine Ait Doğrusal Olmayan Optik (NLO) Özellikleri

Doğrusal olmayan optik özelliklere sahip moleküllerin telekomünikasyon, sinyal işleme ve optik bağlantı malzemeleri gibi birçok uygulama alanına sahip olmasından dolayı kuantum kimyası temelli araştırmaları büyük önem taşımaktadır (Sajan ve ark., 2006). Bu kapsamda, (II) bileşimine ait doğrusal olmayan optik özelliklerin belirlenmesi için B3LYP/6-31G(d,p) düzeyinde hesaplamalar sonucu elde edilen parametreler Çizelge 4.22 ve Çizelge 4.23' de yer almaktadır.

(II) Bileşimine ait doğrusal olmayan optik özellikleri analizi sonucunda kutuplanabilirlik ve hiperkutuplanabilirlik değerleri sırasıyla 28.6681 \AA^3 ve $7.7351 \times 10^{-30} \text{ cm}^5/\text{esu}$ olarak hesaplanmıştır. Bu parametrelerin kıyaslanmasında, yüksek optik özellik sergilemesinden dolayı molekül yapılarının NLO parametrelerinin analiz çalışmalarında referans malzemelerden biri olan üre kullanılmış olup, üreye ait kutuplanabilirlik ve hiperkutuplanabilirlik değerleri sırasıyla 3.8312 \AA^3 ve $3.7289 \times 10^{-31} \text{ cm}^5/\text{esu}$ olarak literatürde yer almaktadır (Sun ve ark., 2009). Buna göre (II) bileşiği ile üreye ait veriler kıyaslandığında bileşiğin kutuplanabilirliğinin 7.5 kat fazla, hiperkutuplanabilirliğinin ise 20.7 kat fazla olduğu belirlenmiştir. Bu kapsamda (II) bileşiğinin hem düşük enerji aralığına hem de yüksek kutuplanabilirlik değerlerine sahip olması nedeniyle NLO materyallerinin tasarımında kullanılmaya aday olabileceği öngörülmektedir.

Çizelge 4.22. (II) Bileşimine ait hesaplanan dipol moment (D), kutuplanabilirlik (\AA^3) ve hiperkutuplanabilirlik bileşenleri (a.u.)

μ_x	-0.1010101	β_{xxx}	-748.9369692
μ_y	0.7661845	β_{xxy}	403.7661492
μ_z	0.0002593	β_{xyy}	-66.6838752
		β_{yyy}	-50.2460014
α_{xx}	323.350757	β_{xxz}	-1.0661685
α_{xy}	-10.3515944	β_{xyz}	-1.2121077
α_{yy}	188.0028395	β_{yyz}	-1.274926
α_{xz}	-0.0003566	β_{xzz}	3.6811939
α_{yz}	-0.0042073	β_{yzz}	23.8072654
α_{zz}	69.0327551	β_{zzz}	-0.9227879

Çizelge 4.23. (II) Bileşiğine ait hesaplanan toplam dipol moment, ortalama doğrusal kutuplanabilirlik, kutuplanabilirlik anizotropisi ve hiperkutuplanabilirlik değerleri

Toplam Dipol Moment (μ_{tot}), (D)	0.7728
Ortalama Doğrusal Kutuplanabilirlik ($\bar{\alpha}$), (\AA^3)	28.6681
Kutuplanabilirlik Anizotropisi ($\Delta\alpha$), (\AA^3)	89.0977
Hiperkutuplanabilirlik (β), (cm^5/esu)	7.7351×10^{-30}

4.2.8. (II) Bileşiğine Ait Doğal Bağ Orbital (NBO) Analizi

NBO analizi, hidrojen bağının anlaşılmasında ve elektron yoğunluğunun Lewis (verici) tipi dolu orbitaller ve non-Lewis (alıcı) tipi boş orbitaller arasındaki delokalizasyonunu anlamak için yardımcı bir araçtır (Snehalatha ve ark., 2009). Orbitallerinin etkileşiminin stabilizasyonu, etkileşim halindeki orbitallere ait enerji farkı ile orantılıdır. Bundan dolayı güçlü stabilize edici etkileşimler, verici ve alıcı arasında meydana gelir. NBO analizinde, orbitaller arasındaki bu etkileşimi hesaplamada Fock matrisinin ikinci dereceden pertürbasyon analizi kullanılmaktadır (Ravikumar ve ark., 2008).

(II) Kristaline ait elektron delokalizasyonunu belirlemek için NBO analizi, B3LYP/6-31G(d,p) düzeyinde hesaplanmış ve Fock matrisinin ikinci dereceden pertürbasyon analizi sonucu elde edilen stabilizasyon enerjilerinden 10 kcal/mol değerinin üzerindeki veriler Çizelge 4.24' de listelenmiştir. Bu veriler ışığında Fock matrisinin ikinci dereceden pertürbasyon analizi, (II) bileşiğinin güçlü molekül içi etkileşimler sergilediğini göstermektedir. Bu etkileşimler genellikle sistemin kararlılığında önemli rol oynayan, molekül içi yük aktarımına neden olan aromatik halkalardaki $\pi(\text{C-C})$ ve $\pi^*(\text{C-C})$ bağ orbitalleri arasındaki orbital üst üste binmesiyle oluşmaktadır.

(II) Kristalinin en güçlü molekül içi hiperkonjugasyon etkileşimleri incelendiğinde, piridin halkasında yer alan $\pi(\text{C11-C12}) \rightarrow \pi^*(\text{N2-C13})$ geçişi gözlenmiş olup, delokalizasyon enerjisi ise 31.64 kcal/mol olarak hesaplanmıştır. Bir başka en güçlü molekül içi hiperkonjugasyon etkileşmesi ise $n(\text{O1}) \rightarrow \pi^*(\text{C1-C6})$ geçişi olarak belirlenmiş ve delokalizasyon enerjisi ise 42.11 kcal/mol değerinde hesaplanmıştır.

Çizelge 4.24. (II) Bileşiğine ait seçilen ikinci dereceden pertürbasyon enerjilerinin delokalizasyon

Verici (i)	Alıcı (j)	$E^{(2)}$ (kcal/mol)	$\epsilon_j - \epsilon_i$ (a.u.)	$F(i,j)$ (a.u.)
BD(2) N1-C8	BD*(2) C9-C10	17.04	0.35	0.073
BD(2) N2-C13	BD*(2) C9-C10	26.70	0.32	0.085
BD(2) N2-C13	BD*(2) C11-C12	11.65	0.32	0.056
BD(2) C1-C6	BD*(2) N1-C8	26.18	0.26	0.077
BD(2) C1-C6	BD*(2) C2-C3	26.64	0.27	0.077
BD(2) C1-C6	BD*(2) C5-C4	12.53	0.28	0.054
BD(2) C9-C10	BD*(2) N1-C8	11.77	0.27	0.053
BD(2) C9-C10	BD*(2) N2-C13	16.42	0.26	0.059
BD(2) C9-C10	BD*(2) C11-C12	24.82	0.28	0.076
BD(2) C11-C12	BD*(2) N2-C13	31.64	0.26	0.081
BD(2) C11-C12	BD*(2) C9-C10	17.01	0.28	0.062
BD(2) C2-C3	BD*(2) C1-C6	11.66	0.28	0.053
BD(2) C2-C3	BD*(2) C5-C4	23.92	0.30	0.076
BD(2) C5-C4	BD*(2) C1-C6	25.03	0.27	0.077
BD(2) C5-C4	BD*(2) C2-C3	13.56	0.28	0.056
LP(2) O2	BD*(2) C2-C3	32.53	0.34	0.100
LP(2) O1	BD*(2) C1-C6	42.11	0.32	0.110
LP(1) N2	BD*(1) C9-C10	10.26	0.89	0.087

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışması kapsamında iki adet yeni (*E*)-3-metoksi-2-[(3-metilpiridin-2-ilimino)metil]fenol (I) ve (*E*)-3-metoksi-2-[(4-metilpiridin-2-ilimino)metil]fenol (II) Schiff bazı bileşiklerinin yapısı aydınlatılmıştır. Bu iki bileşiğin yapıları tek kristal X-ışını kırınımı yöntemi, IR ve NMR spektroskopisi yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır. Buna ek olarak, deneysel bulguları desteklemek amacıyla YFK/B3LYP yöntemi ile 6-31G(d,p) baz seti kullanılarak kristallerin moleküler yapıları, IR ve NMR spektrumları elde edilmiş ve deneysel çalışmalardan elde edilen bulgular ile kıyaslaması yapılmıştır. Kuramsal hesaplamalar neticesinde ulaşılan optimize moleküler geometriler kullanılarak moleküllere ait sınır orbitallerinin (HOMO-1, HOMO, LUMO ve LUMO+1) diyagramları, yük dağılım çalışmaları kapsamında Mulliken yük dağılımları ve moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) yüzeyleri, doğrusal olmayan optik (NLO) özellikleri ve doğal bağ orbital (NBO) analizlerine ait hesaplamalar gerçekleştirilmiştir.

5.1. Moleküler Geometrilere Ait Çalışmalar

Sentezi gerçekleştirilen kristal yapıların her ikisi de piridin ve fenol halkası barındıran Schiff bazıdır. X-ışını kırınımı ile ulaşılan, piridin halkasında yer alan azot atomunun etrafındaki C9 ve C13 karbon atomları ile yaptığı bağ uzunluklarının ortalama değerleri sırasıyla 1.340 Å ve 1.328 Å, B3LYP/6-31G(d,p) düzeyinde ise ortalama 1.340 Å ve 1.334 Å değerlerinde hesaplanmıştır. Elde edilen bu sonuçlar literatürdeki benzer çalışmalar ile kıyaslanmış ve birbirleriyle iyi bir uyum yakaladığı gözlenmiştir. Her iki bileşiğinde molekül içi hidrojen bağında yer alan hidrojen atomuna ait konumları ve önemli bağ uzunlukları incelendiğinde, bileşiklerin *enol-imin* tautomerik formunu benimsediği belirlenmiş ve bu literatürdeki veriler ile desteklenmiştir. Ayrıca, deneysel ve kuramsal olarak ulaşılan moleküler geometrilere ait veriler bir bütün olarak da kıyaslanmıştır. Bunun için yöntem olarak, bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları kullanılarak korelasyon değerleri hesaplanmış, böylece her iki kristal yapı için deneysel ve kuramsal hesaplamalara ait verilerin birbiri ile uyum içerisinde olduğu gözlenmiştir. Bir diğer kıyaslama yöntemi olarak ise yine modellemenin performansını değerlendirmek adına, deneysel ve kuramsal hesaplamalar sonucu ulaşılan veriler kullanılarak RMSE değerleri hesaplanmış ve birbirleriyle uyum içerisinde olduğu belirlenmiştir. Genel olarak bakıldığında, incelemiş olduğumuz iki Schiff bazının moleküler geometrilerinin B3LYP/6-31G(d,p) düzeyinde iyi karakterize edildiği sonucuna varılmıştır.

5.2. Spektroskopik Karakterizasyon Çalışmaları

Tez kapsamında incelenen iki moleküler yapı için IR ve NMR spektrumları hem deneysel olarak hem de B3LYP/6-31G(d,p) düzeyinde kuramsal olarak elde edilmiştir.

IR spektrumları üzerine yapılan çalışmalarda deneysel ve kuramsal olarak ulaşılan moleküllerdeki; C=N ve OH gerilme, aromatik CC ve CH gerilme, asimetrik ve simetrik CH₃ gerilme, CH₃ ve OH eğilme, CO gerilme, aromatik CH eğilme ve aromatik CH düzlem dışı eğilme gibi karakteristik titreşim bantları Çizelge 4.17' de listelenmiştir. Deneysel olarak elde edilen titreşim bant değerleri literatürdeki değerler ile kıyaslanmış ve önemli bir farklılığın olmadığı gözlenmiştir. Ayrıca deneysel ve kuramsal hesaplamalar sonucu ulaşılan titreşim frekanslarına ait verilerin birbiri ile olan uyumunu belirlemek için korelasyon değeri hesaplanmış ve verilerin uyum içerisinde olduğu sonucuna varılmıştır.

NMR spektroskopisi yöntemiyle incelenen kristal yapılara ait ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları hem deneysel hem de kuramsal olarak elde edilmiş, ¹H- ve ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri birbiriyle kıyaslamalı olarak listelenmiş ve tartışılmıştır. Deneysel ve kuramsal olarak elde edilen kimyasal kayma verilerine ait korelasyon değerleri hesaplanmış ve aralarında iyi bir uyum olduğu sonucuna varılmıştır.

5.3. Kuramsal Çalışmalar

Tez kapsamında incelenen kristal yapılarına ait sınır orbitallerinin (HOMO-1, HOMO, LUMO ve LUMO+1) moleküler yörünge yüzeyleri ve enerji değerleri hesaplanmıştır. Bileşiklere ait enerji değerlerinden faydalanılarak elektron ilgisi (A), iyonizasyon potansiyeli (I), elektronegatiflik (X), kimyasal sertlik (η) ve kimyasal yumuşaklık (S) gibi elektronik yapı parametrelerine ait değerler hesaplanarak listelenmiş olup, ileride incelenen moleküllerin olası araştırmalarda materyal olarak kullanılıp kullanılmayacağı hakkında bir zemin oluşturması hedeflenmiştir. Ayrıca iki düzey arasındaki enerji farkı olarak ifade edilen ve molekül yapısının kararlılığının değerlendirilmesinde öneme sahip olan ΔE değeri, (I) ve (II) kristalleri içinde hesaplanmış olup bu değerler sırasıyla 2,8384 eV ve 2,8918 eV olarak belirlenmiştir.

İncelenen iki bileşik içinde yük dağılımı çalışmaları kapsamında Mulliken yükleri ve moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) yüzeyleri hesaplanmıştır. Gerçekleştirilen Mulliken yük analizleri sonuçlarının, bileşiklerin molekül yapısında yer alan hidrojen bağlarını doğrulamakta ve deneysel olarak ulaşılan verileri destekler nitelikte olduğu sonucuna varılmıştır. MEP haritalarına bakıldığında ise negatif potansiyele sahip bölgelerin

elektronegatif atomların üzerine yerleştiği gözlemlenirken, pozitif potansiyele sahip bölgelerin ise hidrojen atomları üzerine yerleştiği gözlenmiştir. Bu durum, MEP haritalarının belirli molekül içi ve moleküller arası bağları doğrular niteliğe sahip olduğunu göstermektedir.

Doğrusal olmayan optik (NLO) özelliklere sahip moleküllerin telekomünikasyon, sinyal işleme ve optik bağlantı malzemeleri gibi birçok uygulama alanına sahip olmasından dolayı, tez kapsamında incelenen iki kristalinde dipol moment, kutuplanabilirlik ve hiperkutuplanabilirlik değerleri hesaplanmış ve bu değerlerin yüksek optik özelliğe sahip üre ile kıyaslaması yapılmıştır. İncelenen (I) ve (II) moleküllerine ait hiperkutuplanabilirlik değerlerinin üre materyali ile kıyaslanması sonucunda sırasıyla 15.8 kat ve 20.7 kat daha fazla hiperkutuplanabilirlik değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir. İki bileşiğin hiperkutuplanabilirlik değerleri arasındaki bu kat farkının ise molekül yapılarındaki metil grubunun farklı konumlarda yer alması sonucu sterik etkileşimdeki değişimden kaynaklandığı öngörülmektedir. Bu kapsamda bileşiklerin gelecekteki NLO materyallerinin tasarımında kullanılmaya aday olabileceği öngörülmektedir. Son olarak tez kapsamında incelenen moleküllerin elektron delokalizasyonunu belirlemek için doğal bağ orbital (NBO) analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu analizler neticesinde incelenen bileşiklerin molekül içi güçlü etkileşimler sergilediği ve etkileşimlerin sistemin kararlılığında önemli rol oynayan, molekül içi yük aktarımına neden olan aromatik halkalardaki $\pi(\text{C-C})$ ve $\pi^*(\text{C-C})$ bağ orbitalleri arasındaki orbital üst üste binmesiyle oluştuğu sonucuna varılmıştır.

5.4. Öneriler

Tez çalışması kapsamında deneysel ve kuramsal hesaplamalar ile yapıları aydınlatılan ve bazı özellikleri ayrıntılı olarak analiz edilen heterohalkalı azometin bileşikleriyle gelecekteki deneysel çalışmalarda Raman ve UV spektrumları incelenebilir. Kuramsal olarak da moleküllerin Raman ve UV spektrumları incelenebileceği gibi ayrıca termodinamik davranışları ve farklı çözücü ortamlarındaki davranışları araştırılabilir. İncelenen iki bileşiğin hem düşük enerji aralığına hem de yüksek kutuplanabilirlik değerlerine sahip olması nedeniyle NLO materyallerinin tasarımında kullanılmaya iyi birer aday olabileceği öngörülmektedir. Genel olarak Schiff bazı bileşiklerin biyolojik ve endüstriyel alanlarındaki materyal tasarımında geniş uygulama alanına sahip olmasından dolayı, bu tez çalışması kapsamında incelenen iki bileşiğe ait sonuçların, ileriki çalışmalarda araştırmacılara, yeni materyal tasarımları ve sentezlemeleri aşamalarında faydalı olabileceği öngörülmektedir.

KAYNAKLAR

Akat, E. 2012. Katihal Fiziği Temelleri. 2. Basım. Papatya Yayıncılık, İstanbul, 572 s.

Akbal, T. 2009. Bazı Schiff bazlı bileşiklerin kristal yapılarının deneysel X- ışınları kırınımı yöntemiyle ve teorik olarak incelenmesi. Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun 168 s.

Albayrak, Ç., Koşar, B., Demir, S., Odabaşoğlu, M., and Büyükgüngör, O. 2010. Synthesis, spectroscopic, molecular and computational structure characterizations of (E)-2-ethoxy-6-[(phenylimino)methyl]phenol. *Journal of Molecular Structure*, 963(2-3), 211-218.

Alpaslan, Y. B., Alpaslan, G., Açar, A. A., Iskeleli, N. O. and Öztekin, E. 2011. Experimental and density functional theory studies on (E)-2-[(2-(hydroxymethyl)phenylimino)methyl] benzene-1, 4-diol. *Journal of Molecular Structure*, 995(1-3), 58-65.

Anonim, 2019. www.nobelprize.org/prizes/physics/1901/rontgen/facts/ (Erişim tarihi: 03.05.2018)

Atkins, P. and Friedman, R. 2005. Molecular Quantum Mechanics. Oxford University Press, New York, 573 s.

Avcı, D. 2009. Heteroatom içeren bazı aromatik moleküllerin lineer olmayan optik ve spektroskopik özelliklerinin teorik olarak incelenmesi. Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 204 s.

Azaroff, V. L. 1969. Elements of X-Ray Crystallography. M.C. Graw- Hill Company, New York. 610 s.

Baerends, E.J. and Gritsenko, O.V. 1997. A quantum chemical view of density functional theory. *Journal of Physical Chemistry A*, 101(30), 5383-5403.

Baul, T. S. B., Basu, S., de Vos, D., and Linden, A. 2009. Amino acetate functionalized Schiff base organotin (IV) complexes as anticancer drugs: synthesis, structural characterization, and in vitro cytotoxicity studies. *Investigational New Drugs*, 27(5), 419.

Becke A. D. 1993b. Density functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal Of Chemical Physics*, 98(7), 5648-5652.

- Becke, A. D. 1988. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A*, 38(6), 3098.
- Becke, A. D. 1993a. A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories. *The Journal Of Chemical Physics*, 98(2), 1372-1377.
- Born, M. and Oppenheimer, R. 1927. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, 389(20), 457-484.
- Bosshard, C., Suttur, K., Pretre, P., Flörsheimer, M., Kaatz, P. and Günter, P. 1995. Organic Nonlinear Optical Materials. John Wiley & Sons Ltd., Basel, 256 s.
- Boys, S. F. 1950. Electronic wave functions: I. A general method of calculation for the stationary states of any molecular system. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 200(1063), 542-554.
- Bragg, W. L. 1914. The analysis of crystals by the X-ray spectrometer. *Proceedings of the Royal Society of London: Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 89(613), 468-489.
- Chithiraikumar, S., and Neelakantan, M. A. 2016. Experimental and theoretical investigation of a pyridine containing Schiff base: Hirshfeld analysis of crystal structure, interaction with biomolecules and cytotoxicity. *Journal of Molecular Structure*, 1108, 654-666.
- Cramer, J. C. 2004. Essentials Of Computational Chemistry: Theories And Models. John Wiley & Sons Ltd., Minnesota, 596 s.
- Cullity, B.D. and Stock, S.R. 2001. Elements of X-Ray Diffraction. 3rd Edition. Prentice Hall, New Jersey, 654 s.
- Dennington, R. D. I. I., Keith, T., and Millam, J. 2007. GaussView, Version 4.1. 2. *Semichem Inc.*, Shawnee Mission, KS.
- Deveci, Ö. 2013. Nitro içeren schiff bazlı moleküllerin kristalografik ve kuantum mekaniksel incelenmesi. Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 229 s.
- Erdik, E. 2007. Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler. 4. Baskı. Gazi Kitabevi Tic. Ltd. Şti., Ankara, 531 s.

Ermiş, E., Durmuş, K., Aygüzer, Ö. U., Berber, H., and Güllü, M. 2018. A new 2,2'-oxydianiline derivative symmetrical azomethine compound containing thiophene units: Synthesis, spectroscopic characterization (UV–Vis, FTIR, ¹H and ¹³C NMR) and DFT calculations. *Journal of Molecular Structure*, 1168, 115-126.

Ersöz, A. 2010. Aletli Analiz. Anadolu Üniversitesi Yayınları, Eskişehir, 370 s.

Farrugia, L. J. 1999. WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography. *Journal of Applied Crystallography*, 32(4), 837–838.

Farrugia, L. J., 1997. ORTEP-3 for Windows - a version of ORTEP-III with a Graphical User Interface (GUI). *Journal of Applied Crystallography*, 30(5), 565- 565.

Fock, V. 1930. Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. *Zeitschrift für Physik*, 61(1-2), 126-148.

Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Montgomery, 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. ve 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., and Catti, M. 1992. *Fundamentals of Crystallography*. 2nd Edition. Oxford University Press, New York, 654 s.

Gondia, N. K. and Sharma, S. K. 2018. Spectroscopic characterization and photophysical properties of schiff base metal complex. *Journal of Molecular Structure*, 1171, 619-625.

- Harker, D., and Kasper, J. S. 1948. Phases of Fourier coefficients directly from crystal diffraction data. *Acta Crystallographica*, 1(2), 70-75.
- Hartree, D. R. 1928. The wave mechanics of an atom with non-coulombic central field. *Mathematical Proceedings of The Cambridge Philosophical Society*, 24(89), 111-132.
- Hertwig, R. H. and Koch, W. 1997. On the parameterization of the local correlation functional. What is Becke-3-LYP?. *Chemical Physics Letters*, 268(5-6), 345-351.
- Hinchliffe, A. 1987. Ab-initio Determination of Molecular Properties. CRC Press, Bristol, 176 s.
- Hodnett, E. M. and Dunn, W. J. 1970. Structure-antitumor activity correlation of some Schiff bases. *Journal of Medicinal Chemistry*, 13(4), 768-770.
- Hohenberg P. and Kohn W. 1964. Inhomogeneous electron gas, *Physical Review*, 136(3B), 864-871.
- James, R.W. 1962. The Optical Principles of the Diffraction of X-Rays, The Crystalline State Vol II. G. Bell and Sons LTD, London, 664 s.
- Jeffrey, J.W. 1971. Methods in X-Ray Crystallography. Academic Press, London and New York, 571 s.
- Jensen, F., 2007. Introduction to Computational Chemistry. John Wiley & Sons Ltd., London, 599 s.
- Karabulut, S. 2011. Bazı düz zincirli imitlerin sentezi, imitlerin ve 1,3-dikarbonil bileşiklerinin tautomer oranlarının deneysel ve hesapsal olarak incelenmesi. Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, 135 s.
- Kırca, B. K., Çakmak, Ş., Kütük, H., Odabaşoğlu, M., and Büyükgüngör, O. 2018. Synthesis and characterization of 3-acetoxy-2-methyl-N-(phenyl) benzamide and 3-acetoxy-2-methyl-N-(4-methylphenyl) benzamide. *Journal of Molecular Structure*, 1151, 191-197.
- Kohn, W. and Sham, L. J. 1965. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140(4A), 1133-1138.

- Koşar, B. 2008. 4-metoksi ve 3-hidroksi salisilaldehit türevi bazı schiff bazlarının yapısal özelliklerinin deneysel x-ışını kırınımı ve kuramsal yöntemlerle incelenmesi. Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 117 s.
- Koşar, B., Albayrak, Ç., Ersanlı, C. C., Odabaşoğlu, M., and Büyükgüngör, O. 2012. Molecular structure, spectroscopic investigations, second-order nonlinear optical properties and intramolecular proton transfer of (E)-5-(diethylamino)-2-[(4-propylphenylimino) methyl] phenol: A combined experimental and theoretical study. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 93, 1-9.
- Koşar, B., and Albayrak, C. 2011. Spectroscopic investigations and quantum chemical computational study of (E)-4-methoxy-2-[(p-tolylimino)methyl]phenol. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 78(1), 160-167.
- Krishnakumar, V., Surumbarkuzhali, N. and Muthunatesan, S. 2009. Scaled quantum chemical studies on the vibrational spectra of 4-bromo benzonitrile. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 71(5), 1810-1813.
- Lee, C., Yang, W. and Parr, R. G. 1988. Development of the Colle-Salvetti correlation energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, 37(2), 785-789.
- Levine, I.N. 2000. Quantum Chemistry. 5rd Edition. Prentice Hall, New Jersey, 739 s.
- Li, H. B. 2007. 2-Methoxy-6-[(4-methylpyridin-2-yl)iminomethyl]phenol. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 63(11), o4246-o4246.
- Macrae, C.F., Edgington, P.R., McCabe, P., Pidcock, E., Shields, G.P., Taylor, R., Towler, M. and van de Streek, J. 2006. Mercury: visualization and analysis of crystal structures. *Journal of Applied Crystallography*, 39(3), 453-457.
- Mahmoud, W. H., Deghadi, R. G. and Mohamed, G. G. 2016. Novel Schiff base ligand and its metal complexes with some transition elements. Synthesis, spectroscopic, thermal analysis, antimicrobial and in vitro anticancer activity. *Applied Organometallic Chemistry*, 30(4), 221-230.
- Martin, R.M. 2004. Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods. Cambridge University Press, Cambridge, 650 s.

- Mckie, D. and Mckie, C. 1986. *Essentials of Crystallography*. Blackwell Scientific Publications, Oxford, 437 s.
- Merrick, J. P., Moran, D. and Radom, L. 2007. An evaluation of harmonic vibrational frequency scale factors. *The Journal of Physical Chemistry A*, 111(45), 11683-11700.
- Muhammad, S., Xu, H. L., Zhong, R. L., Su, Z. M., Al-Sehemi, A. G. and Irfan, A. 2013. Quantum chemical design of nonlinear optical materials by sp²-hybridized carbon nanomaterials: issues and opportunities. *Journal of Materials Chemistry C*, 1(35), 5439-5449.
- Mulliken, R. S. 1955. Electronic population analysis on LCAO–MO molecular wave functions. I. *The Journal of Chemical Physics*, 23(10), 1833-1840.
- Müller, P., Herbst-Irmer, R., Spek, A., Schneider, T., and Sawaya, M. 2006. *Crystal Structure Refinement: A Crystallographer's Guide to Shelxl*. Oxford University Press, New York, 213 s.
- Parr, R. G. and Pearson, R. G. 1983. Absolute hardness: companion parameter to absolute electronegativity. *Journal of the American Chemical Society*, 105(26), 7512-7516.
- Pearson, R. G. 1986. Absolute electronegativity and hardness correlated with molecular orbital theory. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 83(22), 8440-8441.
- Pir, H., Günay, N., Avcı, D., and Atalay, Y. 2012. Molecular structure, vibrational spectra, NLO and NBO analysis of bis (8-oxy-1-methylquinolinium) hydroiodide. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 96, 916-924.
- Politzer, P. and Lane, P. 1990. A computational study of some nitrofluoromethanes. *Structural Chemistry*, 1(2-3), 159-164.
- Politzer, P., Laurence, P. R. and Jayasuriya, K. 1985. Molecular electrostatic potentials: an effective tool for the elucidation of biochemical phenomena. *Environmental Health Perspectives*, 61, 191-202.
- Pulay, P., Fogarasi, G., Pang, F. and Boggs, J. E. 1979. Systematic ab initio gradient calculation of molecular geometries, force constants, and dipole moment derivatives. *Journal of the American Chemical Society*, 101(10), 2550-2560.

- Ravikumar, C., Joe, I. H. and Jayakumar, V. S. 2008. Charge transfer interactions and nonlinear optical properties of push-pull chromophore benzaldehyde phenylhydrazone: a vibrational approach. *Chemical Physics Letters*, 460(4-6), 552-558.
- Rhodes, G. 2000. Crystallography Made Crystal Clear: A Guide For Users Of Macromolecular Models. 2nd Edition. Academic Press, California, 269 s.
- Sajan, D., Joe, H., Jayakumar, V. S. and Zaleski, J. 2006. Structural and electronic contributions to hyperpolarizability in methyl p-hydroxy benzoate. *Journal of Molecular Structure*, 785(1-3), 43-53.
- Scovill, J. P., Klayman, D. L. and Franchino, C. F. 1982. 2-Acetylpyridine thiosemicarbazones. 4. Complexes with transition metals as antimalarial and antileukemic agents. *Journal of Medicinal Chemistry*, 25(10), 1261-1264.
- Shanty, A. A., Philip, J. E., Sneha, E. J., Kurup, M. R. P., Balachandran, S., and Mohanan, P. V. 2017. Synthesis, characterization and biological studies of Schiff bases derived from heterocyclic moiety. *Bioorganic chemistry*, 70, 67-73.
- Sheldrick, G. M. 2013. Shelxs-13 and Shelxl-13, Program Suite for the Solution and Refinement of Crystal Structures University of Göttingen, Göttingen.
- Sheldrick, G. M. 2015. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry*, 71(1), 3-8.
- Shi, Y., Lou, A. J. T., He, G. S., Baev, A., Swihart, M. T., Prasad, P. N. and Marks, T. J. 2015. Cooperative coupling of cyanine and tictoid twisted π -systems to amplify organic chromophore cubic nonlinearities. *Journal of the American Chemical Society*, 137(14), 4622-4625.
- Snehalatha, M., Ravikumar, C., Joe, I. H., Sekar, N. and Jayakumar, V. S. 2009. Spectroscopic analysis and DFT calculations of a food additive Carmoisine. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 72(3), 654-662.
- Steinberg, E. P., and Cohen, A. B. 1984. Nuclear Magnetic Resonance Imaging Technology: A Clinical, Industrial, And Policy Analysis. U.S. Government Printing Office, Washington, 156 s.

Stout, G. H. and Jensen, L. H. 1989. X-Ray Structure Determination. John Wiley and Sons Inc., New York, 453 s.

Sun, Y. X., Hao, Q. L., Wei, W. X., Yu, Z. X., Lu, L. D., Wang, X. and Wang, Y. S. 2009. Experimental and density functional studies on 4-(3, 4-dihydroxybenzylideneamino) antipyrine, and 4-(2, 3, 4-trihydroxybenzylideneamino) antipyrine. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 904(1-3), 74-82.

Sundaraganesan, N., Ilakiamani, S. and Joshua, B. D. 2007. FT-Raman and FT-IR spectra, ab initio and density functional studies of 2-amino-4, 5-difluorobenzoic acid. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 67(2), 287-297.

Şen, F. 2015. Siklobütan içeren bazı bileşiklerin kristal, moleküler ve spektroskopik özelliklerinin deneysel ve teorik yöntemlerle incelenmesi. Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 261 s.

Tan, Y. X., Zhang, Z. J., Liu, Y., Yu, J. X., Zhu, X. M., Kuang, D. Z. and Jiang, W. J. 2017. Synthesis, crystal structure and biological activity of the Schiff base organotin (IV) complexes based on salicylaldehyde-o-aminophenol. *Journal of Molecular Structure*, 1149, 874-881.

Tanak, H., Açar, A., and Yavuz, M. 2010. Experimental and quantum chemical calculational studies on 2-[(4-Fluorophenylimino) methyl]-3, 5-dimethoxyphenol. *Journal of molecular modeling*, 16(3), 577-587.

Temel, E., Alaşalvar, C., Gökçe, H., Güder, A., Albayrak, Ç., Alpaslan, Y. B., Alpaslan, G. and Dilek, N. 2015. DFT calculations, spectroscopy and antioxidant activity studies on (E)-2-nitro-4-[(phenylimino) methyl] phenol. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 136, 534-546.

Thanthiriwatte, K. S. and De Silva, K.N. 2002. Non-linear optical properties of novel fluorenyl derivatives-ab initio quantum chemical calculations. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 617(1-3), 169-175.

Tyagi, P., Chandra, S., Saraswat, B. S., and Yadav, D. 2015. Design, spectral characterization, thermal, DFT studies and anticancer cell line activities of Co (II), Ni (II) and Cu (II) complexes of Schiff bases derived from 4-amino-5-(pyridin-4-yl)-4H-1, 2, 4-

triazole-3-thiol. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 145, 155-164.

Yang, W. and Parr, R. G. 1985. Hardness, softness, and the Fukui function in the electronic theory of metals and catalysis. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 82(20), 6723-6726.

Yüksektepe, Ç. 2009. Bazı imidazol, tiyazol ve Schiff bazlı bileşiklerin kristal yapılarının x-ışını ve hesaplamalı yöntemlerle belirlenmesi. Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun 167 s.

Zyss, J. and Nicoud, J.-F. 1996. Status and perspective for molecular nonlinear optics: from crystals to polymers and fundamentals to applications. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 1(4), 533-546.

Wahba, O. A. G., Hassan, A. M., Naser, A. M. and Hanafi, A. M. 2017. Preparation and Spectroscopic Studies of Some Copper and Nickel Schiff Base Complexes and their Applications as Colouring Pigments in Protective Paints Industry. *Egyptian Journal of Chemistry*, 60(1), 25-40.

Wang, L., Hou, Y., Zhong, X., Hu, J., Shi, F. and Mi, H. 2019. Preparation and catalytic performance of alginate-based Schiff Base. *Carbohydrate Polymers*, 208, 42-49.

Weinhold, F. and Landis, C. R. 2001. Natural bond orbitals and extensions of localized bonding concepts. *Chemistry Education Research and Practice*, 2(2), 91-104.

Woolfson, M. M. 1997. An Introduction to X-Ray Crystallography. 2nd Edition. Cambridge University Press, Cambridge, 402 s.

ÖZGEÇMİŞ

1. Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Berkay ÇETİN
Doğum Tarihi : 19.07.1991
Doğum Yeri : ÇORUM
E-posta Adresi : berkaycetin1900@gmail.com



2. Eğitim Bilgileri

Lise : Eti Lisesi, ÇORUM 2005 – 2009
Lisans : Sinop Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Fen Bilgisi Öğretmenliği 2010 – 2015
Lisans : Sinop Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Nükleer Enerji Mühendisliği 2015 – 2019
Yüksek Lisans : Sinop Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Disiplinlerarası Kuantum Sistemleri Modelleme 2016 –

3. Yayınlar ve Çalışmalar

- Proje** “ 4π Gama Yöntemi İle Radyoaktif Referans Malzeme Üretimi”, Yürütülen Kuruluş: Sarayköy Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezi, Destek Alınan Kuruluş: TÜBİTAK BAŞKANLIK (Yurt İçi), Proje no: 1139B411800431, Proje Yürütücüsü, 01 Mayıs 2018, 01 Mayıs 2019.
- Poster Bildiri** M. SEFERİNOĞLU, B. ÇETİN & S. SAYIN, Determination Of Activity Concentration Of Uranium In The Bioleaching Liquor Obtained From Asphaltite By Alpha Spectrometry, Poster Sunumu, XI. International Conference On Nuclear Structure Properties, 12 Eylül 2018, 14 Eylül 2018, 132-132.
- Poster Bildiri** B. ÇETİN, S. SAYIN & T. BAYRAM, Photonuclear Cross Sections Of Some Tl Isotopes By Using Talys Code, Poster Sunumu, X. International Conference On Nuclear Structure Properties, 20 Eylül 2017, 22 Eylül 2017, 103-103.

Poster Bildiri S. SAYIN, B. ÇETİN, T. BAYRAM, T. KORKUT & H. KORKUT,
Predictions Of The Gamma Ray Mass Absorbtion Coefficients Of
Sodium Alginate, Poster Sunumu, Tesnat 2017 - 3rd International
Conference On Theoretical And Experimental Studies In Nuclear
Applications And Technology, 10 Mayıs 2017, 12 Mayıs 2017, 59 - 59.

