

GİRESUN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

BAZI 3,5-DİKLORO-2-HİDROKSİ-6-METOKSİBENZALDEHİT TÜREVİ
BİLEŞİKLERİN MOLEKÜLER VE KRİSTAL YAPILARININ
BELİRLENMESİ

Pelin KAYA

AĞUSTOS 2015

Fen Bilimleri Enstitü Müdürünün onayı.

Doç. Dr. Kültiğın ÇAVUŞOĞLU

.././..

Müdür

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

Prof. Dr. Birol ERTUĞRAL

Anabilim Dalı Başkanı

Bu tezi okuduğumuzu ve Yüksek Lisans tezi olarak bütün gerekliliklerini yerine getirdiğini onaylarız.

Yrd. Doç. Dr. Arzu ÖZEK YILDIRIM

Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Orhan BÜYÜKGÜNGÖR

Yrd. Doç. Dr. Arzu ÖZEK YILDIRIM

Yrd. Doç. Dr. Canan ALBAY

ÖZET

BAZI 3,5-DİKLORO-2-HİDROKSİ-6-METOKSİBENZALDEHİT TÜREVİ BİLEŞİKLERİN MOLEKÜLER VE KRİSTAL YAPILARININ BELİRLENMESİ

KAYA, Pelin

Giresun Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Arzu ÖZEK YILDIRIM

AĞUSTOS 2015, 62 sayfa

Bu tez çalışmasında, bazı 3,5-Dikloro-2-hidroksi-6-metoksibenzaldehit türevi Schiff bazı olan (E)-2-[(2-klorofenilimino)metil]-4,6-dikloro-3-metoksifenol ve (E)-2-[(2-bromofenilimino)metil]-4,6-dikloro-3-metoksifenol bileşiklerin kristal ve molekül yapıları deneysel ve teorik yöntemlerle belirlenmiştir. Bileşiklerin moleküler geometrileri ve paketlenme etkileşimleri tek kristal X-ışını kırınımı yardımı ile incelenerek, kristal yapıları açığa çıkarılmıştır. Buradan elde edilen veriler kullanılarak hesaplamalı yöntemler yardımı ile elektronik özellikleri ortaya konulmuştur. Sonuç olarak bu bileşiklerin gösterebilecekleri olası biyolojik, kimyasal ve fiziksel özellikler tartışılmıştır.

Anahtar Kelimeler: X-ışını, Schiff Bazı, 6-metoksibenzaldehit, YFT

ABSTRACT

INVESTIGATION OF MOLECULAR AND CRYSTAL STRUCTURES OF SOME 3,5-DICHLORO-2-HYDROXY-6-METHOXYBENZALDEHYDE COMPOUNDS

KAYA, Pelin

Giresun University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Physics, Master Thesis

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Arzu ÖZEK YILDIRIM

AUGUST 2015, 62 pages

In this thesis, crystal and molecular structures of (E)-2-(((2-chlorophenyl)imino) methyl)-4,6-dichloro-3-methoxyphenol and (E)-2-(((2-bromophenyl)imino) methyl)-4,6-dichloro-3-methoxyphenol compounds, which are 3,5-dichloro-2-hydroxy-6-methoxybenzaldehyde derivative Schiff bases, have been determined by the experimental and theoretical methods. Crystal structures of these compounds have been revealed by examining the molecular geometries and the crystal packing effects with the aid of X-ray diffraction method. Electronic properties of compounds were demonstrated with the help of computational methods by using the data preciously obtained from X-ray analysis. As a result, the possible biological, chemical and physical features, these compounds can show, were discussed.

Key Words: X-ray, Schiff Base, 6-methoxybenzaldehyde, DFT

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın tım aşamalarında her turlü bilimsel desteği sağlayan, bilgi birikimi ve deneyimiyle bana yol gostererek katkı sağlayan, eşsiz sevgi ve anlayışıyla her zaman yanımda olup bana cesaret veren, yanımda çalışmaktan onur duyduğum değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Arzu Özek Yıldırım'a ve hayatımda ilminden faydalandığım, insani ve ahlaki değerleri ile örnek aldığım, bana destek olan, sabır ve hoşgörüyle karşılayan tım değerli hocalarıma sevgi ve saygılarımı sunarım. Yine tez çalışmam süresince bilgilerinden yararlandığım ve her zaman yardımda bulunan saygıdeğer hocam Yrd. Doç. Dr. M. Hakkı Yıldırım'a teşekkür ederim.

Beni bu günlere getiren bana inanan, güvenen, büyük emek veren, hiçbir fedakârlığı esirgemeyen, öğretenlerim olarak en iyi şekilde yetiştiren kıymetli annem babam Aysel Kaya ve Hasan Kaya'ya, hep yanımda olup bana güç veren canım ağabeyim Emrah Kaya'ya ve biricik ablam Elif Kaya'ya ve can dostlarıma sonsuz şükranlarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	I
ABSTRACT	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER	IV
TABLolar DİZİNİ	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VII
SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ	IX
1. GİRİŞ	1
1.1. X-Işınları Kırınımı Yöntemi ile Kristal Yapı Analizi	1
1.2. Moleküler Modelleme Yöntemleri	9
1.2.1. Moleküler Mekanik Yöntemler	10
1.2.2. Kuantum Mekanik Yöntemler	10
1.2.2.1. Schrödinger Denklemi	10
1.2.2.2. Born-Oppenheimer Yaklaşımı	11
1.2.2.3. Ab-initio Yöntemi	13
1.2.2.4. Hartree-Fock Öz-Uyumlu Alan Yöntemi.....	14
1.2.2.5. Yarı-Deneysel (Semi-Empirical) Yöntemler	15
1.2.2.6. Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (YFT Yöntemi)	16
1.3. Baz Setleri	19
1.4. Geometrik Optimizasyon.....	24

1.5. Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP)	24
1.6. Dipol Moment	25
1.7. Molekül Orbital Enerjileri	25
1.8. Gaussian 09W ve GaussView 5.0 Yazılımları	26
1.9. Schiff Bazları.....	27
2. MATERYAL VE YÖNTEM	30
2.1. Tek Kristal X-Işınları Kırınımı Yöntemi.....	30
2.2. Kuramsal Yöntemler	30
2.3. C ₁₄ H ₁₀ Cl ₃ NO ₂ Bileşiğinin Elde Edilmesi	31
2.4. C ₁₄ H ₁₀ BrCl ₂ NO ₂ Bileşiğinin Elde Edilmesi	31
3. ARAŞTIRMA BULGULARI	32
3.1. (E)-2-[(2-klorofenilimino)metil]-4,6-dikloro-3-metoksifenol.....	32
3.1.1. Molekül ve Kristal Yapısı.....	32
3.1.2. Kuramsal Yöntemlerle İncelenmesi	36
3.2. (E)-2-[(2-bromofenilimino)metil]-4,6-dikloro-3-metoksifenol.....	42
3.2.1. Molekül ve Kristal Yapısı.....	42
3.2.2. Kuramsal Yöntemlerle İncelenmesi	45
4. TARTIŞMA VE SONUÇ	51
KAYNAKLAR	55
ÖZGEÇMİŞ	62

TABLolar DİZİNİ

TABLO

3.1. C ₁₄ H ₁₀ Cl ₃ NO ₂ molekülü için hidrojen bağlanma geometrisi	34
3.2. C ₁₄ H ₁₀ Cl ₃ NO ₂ molekülünün $\pi - \pi$ etkileşim uzaklığı.....	35
3.3. C ₁₄ H ₁₀ Cl ₃ NO ₂ kristalinin verileri ve arıtım ayrıntıları.....	35
3.4. C ₁₄ H ₁₀ Cl ₃ NO ₂ kristalindeki atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametre değerleri.....	36
3.5. C ₁₄ H ₁₀ Cl ₃ NO ₂ molekülüne ait X-ışınları kırınımı yöntemi ile elde edilen bazı bağ uzunlukları, bağ açıları ve burulma açıları ile hesaplanan değerlerin (YFT) karşılaştırılması.....	37
3.6. C ₁₄ H ₁₀ Cl ₃ NO ₂ molekülüne ait dipol moment değerleri.....	39
3.7. C ₁₄ H ₁₀ BrCl ₂ NO ₂ molekülü için hidrojen bağlanma geometrisi	43
3.8. C ₁₄ H ₁₀ BrCl ₂ NO ₂ molekülünün $\pi - \pi$ etkileşim uzaklığı.....	44
3.9. C ₁₄ H ₁₀ BrCl ₂ NO ₂ kristalinin verileri ve arıtım ayrıntıları.....	44
3.10. C ₁₄ H ₁₀ BrCl ₂ NO ₂ kristalindeki atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametre değerleri.....	45
3.11. C ₁₄ H ₁₀ BrCl ₂ NO ₂ molekülüne ait X-ışınları kırınımı yöntemi ile elde edilen bazı bağ uzunlukları, bağ açıları ve burulma açıları ile hesaplanan değerlerin (YFT) karşılaştırılması.....	46
3.12. C ₁₄ H ₁₀ BrCl ₂ NO ₂ molekülüne ait dipol moment değerleri.....	48
4.1. İncelenen bileşiklere ait özet veriler	52

ŞEKİLLER DİZİNİ

ŞEKİL

1.1. STO- 3G'nin temsili resmi.....	21
1.2. Orbital bükülmesi (bozunması) ve polarizasyon etkisi.....	22
1.3. Baz setleri tanımlanması	23
1.4. Birincil aminlerin tepkimesi	28
1.5. Schiff bazı için enol-imin ve keto-amin formları.....	28
2.1. C ₁₄ H ₁₀ Cl ₃ NO ₂ molekülünün kimyasal diyagramı	31
2.2. C ₁₄ H ₁₀ BrCl ₂ NO ₂ molekülünün kimyasal diyagramı	31
3.1. C ₁₄ H ₁₀ Cl ₃ NO ₂ molekülünün ORTEP III diyagramı.....	32
3.2. C ₁₄ H ₁₀ Cl ₃ NO ₂ molekülündeki moleküller arası C-H···O tipi etkileşimi... ..	33
3.3. C ₁₄ H ₁₀ Cl ₃ NO ₂ molekülündeki $\pi - \pi$ etkileşimi	34
3.4. C ₁₄ H ₁₀ Cl ₃ NO ₂ molekülüne ait X-ışınları (kırmızı) ve YFT (sarı) geometrilerinin üst üste çizimi	38
3.5. C ₁₄ H ₁₀ Cl ₃ NO ₂ molekülüne ait düzlemler arası açı.....	39
3.6. C ₁₄ H ₁₀ Cl ₃ NO ₂ molekülüne ait dipol moment vektörü ve MEP haritası.....	40
3.7. C ₁₄ H ₁₀ Cl ₃ NO ₂ molekülünün HOMO ve LUMO düzenlenimi	41
3.8. C ₁₄ H ₁₀ BrCl ₂ NO ₂ molekülünün ORTEP III diyagramı	42
3.9. C ₁₄ H ₁₀ BrCl ₂ NO ₂ molekülündeki $\pi - \pi$ etkileşimi	43

3.10. C ₁₄ H ₁₀ BrCl ₂ NO ₂ molekülüne ait X-ışınları (mavi) ve YFT (sarı) geometrilerinin üst üste çizimi	47
3.11. C ₁₄ H ₁₀ BrCl ₂ NO ₂ molekülüne ait düzlemler arası açısı.....	48
3.12. C ₁₄ H ₁₀ BrCl ₂ NO ₂ molekülüne ait dipol moment vektörü ve MEP haritası.....	49
3.13. C ₁₄ H ₁₀ BrCl ₂ NO ₂ molekülünün HOMO ve LUMO düzenlenimi	50

SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ

A	Soğurma faktörü
Å	Angstrom
$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$	Birim hücre parametreleri
a.k.b.	Atomik kütle birimi
AO	Atomik orbitaller
B3LYP	Becke'nin Üç Parametrelili Karma Modeli
c_0, c_1, c_2	Deneysel değerlerden elde edilmiş sabitler
Debye	Dipol moment değeri
D_x	Kristalin X-ışını yoğunluğu
eV	Elektronvolt
E	Taneciğin kuantumlanmış veya izin verilmiş enerjisi
E_0	En düşük enerji (molekülün temel durumdaki enerjisi)
E_C	Çekirdek enerjisi
$E_{dönü}$	Dönü enerjisi
E_E	Elektronik enerji
E_J	Coulomb enerjisi
E_T	Kinetik enerji
E_{it}	Titreşim enerjisi
E_{top}	Molekülün toplam enerjisi
E_V	Potansiyel enerji
$E(\rho)$	Elektron yoğunluğuna bağlı enerji
$E_{xc}(\rho)$	YFT yönteminde değiş-tokuş korelasyon enerjisi

E_{xc}^{LDA}	Yerel yoğunluk fonksiyonu yaklaşımı değiş-tokuş korelasyon enerjisi
$E^{Coulomb}$	Elektronlar arasındaki itme enerjisini
$E^{çekirdek}$	Verilen çekirdeğin konumu için çekirdekler arası itici enerji
$E^{değ.-tokuş}$	HF yönteminde spin korelasyonlarını hesaba katan enerji
E^{HF}	HF toplam enerjisi
$E^{iç}$	Çekirdekle tek elektronun etkileşme enerjisini
E^{YFT}	YFT enerjisi
E_{LYP}^C	LYP ilgi enerjisi
E_{VWN3}^C	Vosko-Wilk-Nussair ilgi enerjisi
E_{B88}^X	Becke88 değiş-tokuş enerjisi
E_{LDA}^X	Yerel değiş-tokuş enerjisi
E_{B3LYP}^{XC}	B3LYP değiş-tokuş ilgi enerjisi
E_{B3LYP}	B3LYP enerjisi
E(HOMO)	HOMO enerjisi
E(LUMO)	LUMO enerjisi
E(NRE)	Nükleer itme enerjisi
E(RB3LYP)	RMS enerjisi
$F(hkl)$	Yapı faktörü
$ F(hkl) $	Yapı faktörü genliği
$F_{hes}(hkl)$	Hesaplanan yapı faktörü
$F_{ölç}(hkl)$	Ölçülen (gözlemlenen) yapı faktörü
g	Gram
GTO	Gaussian tipi orbitaller
h, k, l	Miller indisleri
H	Moleküler Hamiltoniyen operatörü

H_{elek}	Moleküler sistem için elektronik Hamiltoniyen
HF	Hartree-Fock
HOMO	En yüksek dolu molekül orbitali
I	Kristalden geçen X-ışınlarının şiddeti (Å)
I_0	Kristale gelen X-ışınlarının şiddeti (Å)
$I(hkl)$	Birim hücreden saçılan dalganın şiddeti
I_{hes}	Hesaplanan şiddet
$I_{ölç}$	Elde edilen şiddet
IR	İnfrared (kızıl ötesi)
IUCR	International Union of Crystallography
K	Skala faktörü
l	Yörünge kuantum sayısı
L	Lorentz faktörü
LUMO	En düşük boş molekül orbitali
LYP	Lee, Yang ve Parr Korelasyon Fonksiyoneli
m	Parçacığın kütlesi
m	Açısal kuantum sayısı
ml	Mililitre
mmol	Milimol
MEP	Moleküler Elektrostatik Potansiyel
MP2	2. derece Moller-Plesset Pertürbasyon Teorisi
MP4	4. derece Moller-Plesset Pertürbasyon Teorisi
n	Baş kuantum sayısı
NMR	Nükleer manyetik rezonans
P	Polarizasyon (kutuplanma) faktörü
QCISD(T)	2. derece Konfigurasyon Etkileşmesi (tekli, ikili, üçlü)
r	Kartezyen koordinatlar
\vec{r}	Elektronlar arasındaki uzaklık

r_i	Optimize koordinatlar
R	Güvenirlilik faktörü
\bar{R}	Çekirdekler arasındaki uzaklık
R_{int}	Toplanan verilerin kalitesini gösteren istatistiksel bir indis
R_w	Ağırlıklı güvenirlilik faktörü
RMS	Ortalama karekök hata hesabı
S	Yerleştirme faktörü
SCF	Öz-Uyumlu Alan Yöntemi (Self-Consistent Field)
STO	Slater tipi orbitallerin
t	Kristal kalınlığı (m)
T	Sıcaklık faktörü
T_{elek}	Elektronların kinetik enerjisi
$T_{çek}$	Çekirdeğin kinetik enerjisi
$U_{eş}$	Eşdeğer izotropik sıcaklık parametre değerleri
V	Potansiyel enerjisi
V_c	Birim hücre hacmi
$V_{çek-çek}$	Çekirdek-çekirdek etkileşme potansiyeli
$V_{çek-elek}$	Çekirdek-elektron etkileşme potansiyeli
$V_{elek-elek}$	Elektron-elektron etkileşme potansiyeli
V_{XC}	Değiş-tokuş korelasyon potansiyel enerjisi
$w, w(hkl)$	Ağırlık faktörü
x, y, z	Kesirsel koordinatları
$Y_l^m(\theta, \varphi)$	Küresel harmonik fonksiyonları
YFT	Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi
Z	Birim hücredeki molekül sayısı
°	Derece
°C	Santigrat derece

ΔE	HOMO ve LUMO enerjileri arasındaki fark
$\Delta\rho(xyz)$	Ölçülen ve hesaplanan elektron yoğunlukları arasındaki fark
\hbar	Planck sabiti
α	Fonksiyonun büyüklüğünü belirleyen sabit
ε_i	Kohn-Sham yörünge enerjisi
ξ	Atom numarasına bağlı Slater tarafından geliştirilen sabit
$\theta_{\min}, \theta_{\max}$	Minimum, maksimum (Bragg) yansıma açısı
μ	Çizgisel soğurma katsayısı (mm^{-1})
$(\mu / \rho)_i$	Moleküldeki atomların kütle soğurma katsayıları
$\vec{\mu}$	Elektrik dipol moment, indirgenmiş kütle
ρ	Elektron olasılık yoğunluğu
ρ_x	Kristal yoğunluğu
$\rho_{hes}(xyz)$	Verilen herhangi bir noktada hesaplanan elektron yoğunluğu
$\rho_{ölç}(xyz)$	Verilen herhangi bir noktada gözlenen elektron yoğunluğu
$\rho(\vec{r})$	Olasılık yoğunluğu
$\rho(x, y, z)$	(x, y, z) noktasındaki kristal yoğunluğu
ψ	Dalga fonksiyonu (hal fonksiyonu)
ψ_0	Temel durum moleküler dalga fonksiyonu
ψ_i	Kohn-Sham yörüngeleri
ϕ_T	Toplam faz
$\phi_T(hkl)$	Bragg yansımalarının bağlı fazları

1. GİRİŞ

Temelde maddenin atomik düzeyde yapısının araştırılması, fiziksel, kimyasal ve biyolojik uygulamaları ile yapılır. Bundan dolayı belirli bir yapı ve düzene sahip olan madde, kristalografinin araştırma alanına girer. X-ışınları kırınımı yöntemi ile yapılan yapı analizi, ölçülen değerlere kapsamlı bazı analitik yöntemlerin uygulanmasıyla, yapısal bilgilerin ortaya çıkarılmasını sağlar. X-ışını kırınım verilerinin yanı sıra kuantum mekaniksel yöntemler de çalışmaları doğrulamanın yanı sıra elde edilen verilerin çeşitliliğini artırır. Çalışmalarda X-ışını kırınım deneylerinde elde edilen sonuçlara ek olarak kuantum mekaniksel yöntemlerle oluşum entalpi, toplam enerji, iyonizasyon enerjisi, elektron ilgisi, titreşim frekansları, elektrostatik potansiyel, dipol moment, her bir atom üzerindeki net yük ve NMR kimyasal kaymaları gibi spektroskopik bilgiler de incelenmektedir (1,2).

Kristalografi, kristal yapıdaki maddelerin fiziksel ve kimyasal yapılarını inceleyen bir bilim dalıdır. Kristal yapının belirlenmesinde yararlanılan en yaygın yöntem olan X-ışınları kırınımı yöntemi ile elde edilen kristalografik verilerin bilimsel çalışmalara çok sayıda katkı sağlamaktadır (3).

1.1. X-İşınları Kırınımı Yöntemi ile Kristal Yapı Analizi

Kristal yapı, 1912 yılında Max von Laue'nun X-ışınlarının kristalde kırınımına uğradığını bulmasından anlaşılmıştır (4). Kristal; atom, molekül veya iyonların uzayda periyodik aralıklarla aynı yönde dizilmeleriyle meydana gelen katıdır. Bu dizilimde oluşan en küçük birim prizma şeklinde olup bunlara birim hücre adı verilir.

Bir kristal üzerine gelen X-ışınları, kristaldeki atomların elektronları tarafından saçılır. Bir atomun, X-ışınını belli bir yönde saçma özelliği atomik saçma faktörü olarak adlandırılır ve bir atomun saçtığı dalga genliğinin, bir elektronun saçtığı dalga genliğine oranıdır (5,6).

Yapı faktörü genliği ise bir birim hücrenin saçtığı dalganın genliğinin, bir elektronun saçtığı dalganın genliğine oranıdır. Yani yapı faktörü, bir birim hücreden saçılan toplam X-ışını dalgasıdır.

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j e^{(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (1.1)$$

Birim hücreden saçılan dalganın şiddeti ile yapı faktörünün karesi arasında doğru orantılı bir ifade vardır.

$$I(hkl) \propto F(hkl)^2 \quad (1.2)$$

Bu orantıyı eşitliğe dönüştürmek için verilerin toplandığı geometrik ve fiziksel faktörler de düşünülerek şiddet eşitliği üzerinde bazı düzeltmeler yapılması gerekir (7).

Bu faktörlerin yardımıyla bulunan şiddet ifadesi;

$$I(hkl) = K.L.P.T.A. |F(hkl)|^2 \quad (1.3)$$

şeklindedir. Şiddet ifadesinde yer alan düzeltme faktörlerini iki grupta incelediğimizde geometrik ve fiziksel düzeltme faktörleri diye başlıklara ayırabiliriz. Geometrik düzeltme faktörü; Lorentz faktörü (L) ve fiziksel düzeltme faktörleri; skala (K), kutuplanma (P), soğurma (A), sıcaklık (T) faktörleridir.

Bilgisayar programları aracılığıyla kırınım cihazında toplanan yansıma verileri, gerekli hesaplamalar ile daha anlaşılır sayısal değerleri içerecek şekilde düzenlenir. Bu düzeltmelerle toplanan verilere ait yansıma koordinatlarının (Miller indisleri) ve bunlara karşı gelen şiddet değerlerini içeren bir liste oluşturulur (8).

Deneysel olarak ölçülen bağıl şiddet ile hesaplanan mutlak şiddeti kıyaslamak için bir skala faktörü ile ikisi aynı skalaya getirilmelidir.

Deneysel olarak elde edilen şiddet; $I_{ölç}$, hesaplanan şiddet; I_{hes} ve skala faktörü; K ile ifade edilirse, şu şekilde yazılır (7).

$$I_{ölç} = K.I_{hes} \quad (1.4)$$

$$|F_{ölç}|^2 = K \cdot |F_{hes}|^2 \quad (1.5)$$

Lorentz faktörü, ters örgü noktalarının yansıma küresinden geçiş süreleriyle ilgili bir düzeltme faktörüdür. Bragg yasasına göre, kırınım deneylerinde kullanılan bir X-ışını için her bir düzlemin yansıma açısı farklı olur. Bu deneylerde kristal bir eksen etrafında dönerken, düzlemlerden saçılan X-ışınlarının şiddetleri hesaplanır. Kristal, gelen ve yansıyan ışınların oluşturduğu düzleme dik bir eksen etrafında dönerken açısal hızı sabit olduğu için, farklı düzlemlerin (ters örgü noktalarının) yansıma koşullarını sağladığı, yani yansıma kürelerinde oldukları süre farklıdır. Çünkü açısal hız sabittir; fakat ters örgü noktalarının, dönme eksenine olan uzaklıkları farklı olduğundan dolayı çizgisel hızları farklıdır. Örneğin; dönme eksenine daha uzak noktalar, yansıma konumundan daha hızlı geçeceği için, yansıma konumunda daha az süre kalırlar ve daha zayıf yansıma oluştururlar. Bu yüzden, her düzlemin yansıma konumunda farklı sürede kalması, saçılan X-ışınları şiddetlerinin gerçek değerinden farklı şekilde ölçülmesine sebep olur. Bunu düzeltmek için, ölçülen şiddetlere ölçüm tekniğine bağlı olarak, Lorentz düzeltmesi uygulanır. Lorentz faktörü (düzeltmesi), difraktometre ile gerçekleştirilen X-ışını kırınım deneylerinde;

$$L = \frac{1}{\sin 2\theta_{hkl}} \quad (1.6)$$

şeklinde tanımlanır (5).

X-ışınları tüpünden direk kristalin üzerine gönderilen ışınlar kutuplanmamış elektromanyetik dalgalardır; oysa X-ışınları maddenin elektronları üzerine düştüğünde elektronlar bu X-ışınlarını polarize olacak bir şekilde yayarlar. Böylece kristalden yansıyan X-ışınları kutuplanmış olmaktadır. X-ışını demetinin kutuplanması olayı Bragg yansıması şiddetlerine etki edecektir. Bu etkiden dolayı Bragg yansıması şiddetlerine kutuplanma faktörü düzeltmesi uygulanır. Thomson tarafından bir elektrondan saçılan X-ışınlarının (r) uzaklıktaki şiddetleri;

$$I = I_0 \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \left[\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right] \quad (1.7)$$

şeklinde ifade edilmiştir. Bu eşitlikteki $(1 + \cos^2 2\theta) / 2$ ifadesi kutuplanma faktörünü ifade eder (9).

Sıcaklık nedeniyle atomlar titreşim hareketinde bulunurlar. Bu termal titreşim hareketleri üç boyutlu kartezyen koordinat sisteminde her doğrultuda meydana gelir. Üç doğrultuda farklı miktarda titreşen atomlar elipsoid şeklindedir. Her atom için termal elipsoidler farklıdır. Bunun nedeni, atomlar her doğrultuda farklı miktarda termal titreşim hareketi yaptığından dolayıdır. Ayrıca atomun elipsoid şeklinin belirlenmesinde atomlar arası bağlar da etkilidir. Sıcaklık faktörü ile şiddet ölçümlerine, termal titreşimin etkisi düzeltilir (10).

t kalınlığındaki bir kristali I_0 şiddetindeki X-ışını demeti geçtiğinde şiddetinde azalma meydana gelir ve I değerine sahiptir. Elektromanyetik enerji soğurma durumunda termal enerji haline gelmektedir. Kristali geçtikten sonraki X-ışınının şiddeti:

$$I = I_0 e^{-\mu t} \quad (1.8)$$

ifadesi ile elde edilir (8). İfadedeki μ çizgisel soğurma katsayısıdır ve moleküldeki atomların kütle soğurma katsayıları $(\mu / \rho)_i$, kristal yoğunluğu (ρ_x) ve her bir atomun moleküldeki ağırlık yüzdeleri biliniyorsa hesaplanabilir (11).

Bir kristal yapı analizindeki amaç, kırınım verilerinden yola çıkarak o yapıya ait elektron yoğunluğu dağılımını, yani bir başka deyişle atomik konumlarını bulmaktır.

Bir birim hücredeki bir (x, y, z) noktasındaki elektron yoğunluğu,

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V_c} \sum_{\text{tüm } hkl} \sum F(hkl) \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \quad (1.9)$$

şeklinde ifade edilir. Bu ifade de V_c birim hücrenin hacmidir. h, k, l indislerine sahip $F(hkl)$ de Bragg yansımasını ifade etmektedir.

Elektron yoğunluğu aşağıdaki şekilde de gösterilebilir.

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V_c} \left\{ |F(000)| + 2 \sum_{h \geq 0, \text{ tüm } k, l} \sum_{F(000) \text{ hariç}} (A \cos \phi + B \sin \phi) \right\} \quad (1.10)$$

Eşitlik (1.10)'u yeniden düzenlersek şu şekilde ifade edilebilir:

$$\rho(xyz) = \frac{|F(000)|}{V_c} + \frac{2}{V_c} \sum_{h \geq 0, \text{tüm } k, l}^{\infty} \sum_{F(000) \text{ hariç}} (|F| \cos(\phi + \phi_T)) \quad (1.11)$$

Bu eşitlikteki, ϕ_T 'lerde farklı yönlerde kırınıma uğramış dalgaların toplam fazıdır. Sonuç olarak eşitlik (1.11)'i aşağıdaki gibi yazabiliriz (8).

$$\rho(xyz) = \frac{|F(000)|}{V_c} + \frac{2}{V_c} \sum_{h \geq 0, \text{tüm } k, l}^{\infty} \sum_{F(000) \text{ hariç}} |F(hkl)| \cos[2\pi(hx + ky + lz) - \phi_T(hkl)] \quad (1.12)$$

Yapıya ait kristal yapı faktörlerinin büyüklükleri $|F(hkl)|$ ve faz açıları $\phi_T(hkl)$ bilinirse bir kristalin elektron yoğunluğu fonksiyonunu belirleyebiliriz.

Yapı faktörü genliği ifadesi $|F(hkl)|$ X-ışınları şiddetlerinden elde edilebilir; fakat faz açıları değerlerini direk bulabilmek mümkün değildir. Deneysel yöntemlerle bulunamayan faz açıları çeşitli yöntemlerle tespit edilmelidir. Bu durum kristalografide 'faz sorunu' olarak tanımlanır (1). Çeşitli yöntemlerle kristal yapıyı çözebilmek mümkündür. Örneğin; Direkt yöntemler ve Patterson yöntemi. Direkt yöntemlerle faz açılarını bulabiliriz. Faz açıları belirli olmadan kristal yapı çözülmesi ise Patterson yöntemi olarak isimlendirilir.

Direkt yöntemler, güçlü Bragg yansımalarının fazları arasındaki olasılık ilişkilerinden Bragg yansımalarına ait fazları türeten bir yöntemdir. Bu ilişkiler şu kabullerden ortaya çıkar: kristal yapı atomlardan oluşmuştur (yani elektron yoğunluk haritasında hepsi bağımsız izole pikler verir) ve elektron yoğunluğu haritanın her yerinde ya pozitifdir ya da sıfırdır, negatif olamaz. Bragg yansımalarının bağıl fazlarının $[\phi_T(hkl)]$ sadece belirli bir kısmı bu koşulları sağlar (8).

Arıtım bir deneme yapısının parametrelerinin gözlenen yapı faktörü genlikleri ile hesaplanan yapı faktörleri genlikleri arasında en iyi uyum sağlanana kadar deneme yapısının iyileştirilmesidir. Arıtım genellikle En Küçük Kareler yöntemi ve Fark Fourier yöntemi ile gerçekleştirilir. Yapı genliklerinin atomik parametrelerle bağıllığı doğrusal olmadığından dolayı bu aşama bir yakınsamaya ulaşana kadar

tekrarlanır. Fiziksel anlamsızlığa düşmekten kaçınmak için başlangıç parametrelerinin iyi bir serisi ile başlamak gerekir (8).

Kristal yapı çözümünde atomların konumlarını belirlemek için Fark Fourier Yöntemi kullanılan yöntemlerden biridir. Bu yöntemde elektron yoğunluğu fark haritaları esas alınır. Hesaplamalar için kullanılan katsayılar $F_{ölç}(hkl)$ ve $F_{hes}(hkl)$ arasındaki farktır (8). O halde verilen herhangi bir noktada gözlenen elektron yoğunluğu;

$$\rho_{ölç}(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F_{ölç}(hkl) e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (1.13)$$

ve verilen herhangi bir noktadaki hesaplanan elektron yoğunluğu;

$$\rho_{hes}(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F_{hes}(hkl) e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (1.14)$$

ise bunlar arasındaki fark;

$$\Delta\rho(xyz) = \rho_{ölç}(xyz) - \rho_{hes}(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} (F_{ölç}(hkl) - F_{hes}(hkl)) e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (1.15)$$

şeklinde ifade edilir.

Eğer ölçülen ve hesaplanan elektron yoğunlukları birbirine eşit ise $\Delta\rho$ 'nun o konumlardaki değerleri sıfırdır ve Fark-Fourier haritasında herhangi bir pik gözlenmez. Çözülen yapıda bulunamayan herhangi bir atom $\Delta\rho(r)$ Fark-Fourier haritasında gözlenebilir (7). Fark-Fourier yöntemiyle yapıda bulunamayan atomların yanı sıra, atomik parametreler de arıtılarak yapıya ait kristalografik parametreler daha duyarlı hale getirilebilir (12).

İyi bir $\Delta\rho(x, y, z)$ sentezi ile hidrojen gibi çok hafif atomların konumları dahi belirlenebilir. Bu atomların konumları yardımı ile eksik faz bilgileri giderilerek En Küçük Kareler yöntemi ile arıtıma geçilebilir (13).

Eğer ölçülen ve hesaplanan elektron yoğunluklarının fazları birbirine eşit ise $\Delta\rho$ 'nun değeri sıfır olacaktır. $\rho_{ölç} - \rho_{hes}$ farkında $\Delta\rho$ 'nun sıfırdan farklı olmasıyla

eğer elektron yoğunluğu hesabına katılmamış atom varsa ortaya çıkacaktır. Yani bu yöntemle, atom konumlarındaki hatalar, sıcaklık parametrelerindeki hatalar ve elektron yoğunluğu hesabına katılmayan atomların koordinatları doğrudan fark-elektron yoğunluğu haritalarından bulunabilir (14).

Elde edilen haritada pozitif bölge varsa, modelimizdeki bu alana yeterli elektron konulmadığını; negatif bölge varsa, modelimizdeki bu alana fazla elektron konulduğunu gösterir. Başka bir ifadeyle negatif bölge varsa buraya konulan atomun, atom numarası büyüktür; sonuç olarak bu bölgede bir çukur meydana gelir. Eğer atom doğru konumda ve düşük atom numarasına sahip ise bu bölgede bir pik meydana gelir. Eğer deneme yapısındaki sıcaklık faktörü düşük ise bu bölgede bir çukur oluşur. Çünkü elektronlar olmaları gerekenden daha küçük bir hacimde sınırlandırıldıkları için çok yüksek yoğunlukta dırlar, yani atom çok fazla konsantre olmuştur. İyi bir arıtım için, arıtım sonunda düz bir fark haritası bulunması gerekir (1). Eğer gerçek yapı ile örnek yapı tamamen uyum içerisinde ise $\Delta\rho(r)$ haritasında hiçbir pik gözlenmez. Fakat atomlar doğru olarak yerleştirilmemiş ise bu haritada pikler gözlenecektir (15).

En Küçük Kareler yöntemi; çok sayıda gözlemin verilen bir eşitliğe en iyi uyuşumunu sağlamak için istatistiksel bir yöntemdir. Bu yöntem uyuşumu sağlayacağımız eşitlikten elde ettiğimiz değerler ile deneysel olarak gözlenen değerler arasındaki farkların kareleri toplamını minimum yapmaya dayanır. Kristal yapısı analizlerinde, $|F(hkl)|$ 'nin değerlerini hesaplamak için atomik koordinatlar ve diğer parametrelerden yararlanır ve bu hesaplanan değerler En Küçük Kareler yöntemi ile deneysel olarak ölçülen uygun yapı faktörlerine uyuşturulabilir (böylece onların sapmalarının kareleri toplamı en aza indirilir). İdeal olarak her parametre için hesaplanan en az on deneysel ölçüm olmalıdır. Benzer şekilde En Küçük Kareler ölçütü bir grup atom aracılığıyla yüzeyin hesabı ve birçok diğer geometrik probleme uygulanabilir.

Fark Fourier ve En Küçük Kareler arıtım yöntemleri sadece yüksek hızlı bilgisayarların ortaya çıkışından bu yana üç boyutlu veri için uygulanabilir olmuştur.

Moleküler yapıdaki tüm atomların konumları belirlendikten sonra,

$$D = \sum_{hkl} \left[|F_{ölç}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)| \right]^2 \quad (1.16)$$

eşitliğinin minimum olması istenir. Bu ifadenin minimum hale getirilmesi ile yapı parametrelerinin en iyi değerleri bulunur. Yansıma şiddet verilerinin tümü aynı hassaslıkla toplanamadığı için ölçülen şiddetler, ölçümdeki hassaslık derecesine göre belirli bir ağırlık faktörü ile çarpılır. Ağırlık faktörü $w(hkl)$, veri işleme sırasında her yansıma için belirlenir. Buradan;

$$D = \sum_{hkl} w(hkl) \left[\left| F_{ölç}(hkl) \right| - \left| F_{hes}(hkl) \right| \right]^2 \quad (1.17)$$

eşitliği yazılır (8).

Yapı arıtım sonucunu değerlendirirken kristalografların ilk olarak baktıkları değer R değeridir. R değeri deneysel ve hesaplanan veriler arasındaki farkı gösterir ve şu şekilde ifade edilir;

$$R = \frac{\sum_{hkl} |F_{ölç} - F_{hes}|}{\sum_{hkl} |F_{ölç}|} \quad (1.18)$$

Hesaplanan yapıda yer alabilecek R ne kadar küçükse gözlenenle farkı o kadar az demektir. R faktörü arıtımın başlangıcında 0,4 ve 0,5 gibi büyük değerler almasına rağmen arıtımın sonunda 0,02-0,06 arasında değerler alması istenir (Yapıda ağır atom varsa R 0,009'a kadar çıkabilir) (16-18).

Ağırlıklı güvenilirlik faktörü şu şekilde ifade edilebilir:

$$R_w = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(\Delta F(hkl))^2}{\sum_{hkl} w |F_{ölç}(hkl)|^2}} \quad (1.19)$$

Bu eşitlik ifadesinde w ağırlık fonksiyonudur. $w=1$ için, bütün yansımalar eşit ağırlıktadır. Yapı çözme işleminde çeşitli ağırlık fonksiyonlarından yararlanılır. Ağırlıklı R faktörü (R_w), güvenilirlik (R) faktöründen çok az büyük bir değer ile ifade edilebilir (16,19).

Eşitlik (1.20)'de gösterilen R_{int} ifadesi X-ışını kırınım şiddet verilerinin iyi kalitede olup olmadığının bir göstergesidir (16).

$$R_{int} = \frac{\sum_{hkl} |F(hkl)^2 - F_{ort}(hkl)^2|}{\sum_{hkl} F(hkl)^2} \quad (1.20)$$

Ölçülen ve hesaplanan genliklerin uyuşumunu veren parametre:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(|F_{ölç}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)|)^2}{serbestlikderecesi}} \quad (1.21)$$

Burada;

serbestlik derecesi = yansıma sayısı - parametre sayısı

şeklinde ifade edilir. En iyi durumda S 'nin değeri 1 veya 1'e yakın değerler almalıdır (7).

Yapı çözümü sonunda atomik parametrelerin hassaslığını araştırırız. Yapının hassas çözümü için, standart sapmalar koordinatlar için 0,001'den, bağ uzunlukları 0,01 Å'dan ve açılar da 1°'den küçük olmalıdır (16).

1.2. Moleküler Modelleme Yöntemleri

Moleküler modelleme, moleküllerin matematiksel modellerinin tahmini ve özelliklerinin yorumlanması için geliştirilen bir yöntemdir. Bu modelleme yöntemlerinde, deneysel verilerin analizi, deney öncesi moleküler bir model oluşturma, deneysel verilerin yetersiz olduğu ve veri alınmadığı durumlarda moleküler yapı analizi, moleküler enerjiler, konformasyon durumları, dipol momentleri, titreşim frekansları ve termodinamik yerlerde bulunma olasılığı gibi özellikler incelenmektedir (20,21).

1.2.1. Moleküler Mekanik Yöntemler

Moleküler mekanik yöntemleri arasında AMBER ve CHARM gibi programları söyleyebiliriz. Bu programlar bir kimyasal sistemdeki atomlar arasındaki etkileşimleri klasik mekanik kuralları ile ifade eder.

Bu yöntemle hesaplamalarda çekirdek etkileşimleri esas alınırken, moleküler sistemdeki elektronlar hesaba katılmaz. Ama elektronların etkileri dolaylı olarak kuvvet alanlarında parametre olarak alınır. Bu nedenle bu yönetime “kuvvet alanı yöntemi” de denir. Bu yöntemdeki programlar hızlı ve ucuz hesaplamayı sağlar. Temel haldeki bir sistemin enerjisini tam olarak hesaplayabilirler. Bu yöntemlerle elektronik yapıya bağlı olan özellikler ya da elektronik yapı hakkında bilgi edinilebilmektedir. Moleküler mekanik modellerde molekülü oluşturan atomlar birer küre ve aralarındaki bağlar ise yay olarak düşünülür, yani kütle-yay sistemi olarak kabul edilir (22).

1.2.2. Kuantum Mekanik Yöntemler

Moleküller, çekirdek ve elektronlardan oluşur. Kuantum kimyası temel alınarak nükleer yükler tarafından uygulanmış elektromanyetik kuvvetin etkisi altında elektronların hareketi ile ilgili bir yöntemdir. Molekülde elektronların ve bundan dolayı yapıların ve moleküllerin reaksiyonlarının hareketini anlamak kuantum mekaniğine dayanır (23).

Moleküler kuantum mekaniğin temel amacı çok elektronlu sistemlerde zamandan bağımsız Schrödinger denklemini ve özellikle de moleküllerin ve atomların elektronik yapı hesaplarını çözmektir. Schrödinger denklemini çözmek için Born-Oppenheimer yaklaşımından yararlanılmaktadır (24).

1.2.2.1. Schrödinger Denklemi

Kuantum mekaniğinde, bir molekülün dalga fonksiyonu ve enerjisi Schrödinger denklemi tarafından verilir.

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + V(x)\psi = E\psi \quad (1.22)$$

Bu ifademizde V potansiyel enerjisi, E taneciğin kuantlaşmış veya izin verilmiş enerjisi, m parçacığın kütlesi ve ψ dalga fonksiyonu (hal fonksiyonu)dur. Burada m ve V bilinmektedir. ψ ve E denklemin çözümünden bulunur. Bu dalga fonksiyonu kütlesi m , toplam enerjisi E ve potansiyel enerjisi V olan bir tanecik içindir.

Moleküler kuantum mekanik daha sistematik bir yolda ilerlemek için, Schrödinger denkleminde yararlanılır ve Schrödinger denkleminde türetilen;

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (1.23)$$

ifadesinde ψ dalga fonksiyonunu, H moleküler hamiltoniyen operatörünü ve E enerjiyi simgelemektedir. E ve ψ denklemin çözümünden elde edilir. ψ tek başına herhangi bir anlam ifade etmemekle beraber $|\psi|^2$ elektronun orbitaldeki durumunu ifade eder. $|\psi|^2$, hidrojen gibi tek elektronlu sistemlerde bulunabilir; fakat iki elektronlu sistem için analitik olarak Schrödinger denklemini çözülemeyiz ve ψ bulunamaz. Bu yüzden çok elektronlu sistemlere bazı yaklaşımlar kullanarak uygulanabilmektedir (25).

1.2.2.2. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Schrödinger denkleminin çözümünü kolaylaştırmak için bazı yaklaşımlara ihtiyaç vardır. Bunun için Born-Oppenheimer yaklaşımı yapılır. Bu yaklaşımın temelinde, elektron ile çekirdeğin kütlelerinin arasındaki büyük fark rol oynamaktadır. Bir çekirdeğin kütlesi, bir elektronun kütlesinden 1836 kat daha büyük olduğunda dolayı bu yaklaşımı yapmak uygundur. Elektronlara göre çekirdek çok yavaş hareket eder ve elektronlar, nükleer konumdaki değişimlere o anda tepki gösterirler. Bu yüzden bir moleküler sistemdeki elektron dağılımı, elektronların hızlarına değil de çekirdeklerin konumuna bağlıdır.

Moleküler sistem için elektronik Hamiltoniyen,

$$H_{elek} = T_{elek}(\vec{r}) + T_{çek}(\vec{R}) + V_{çek-elek}(\vec{R}, \vec{r}) + V_{elek-elek}(\vec{r}) + V_{çek-çek}(\vec{R}) \quad (1.24)$$

şeklinde ifade edilir. Burada ilk iki terim sırasıyla elektron ve çekirdeğin kinetik enerjileri, üçüncü terim çekirdek-elektron etkileşme potansiyeli, dördüncü terim elektron-elektron etkileşme potansiyeli ve son terim ise çekirdek-çekirdek etkileşme potansiyelidir. İlk olarak $T_{çek}$, T_{elek} ' den küçük olduğundan dolayı $T_{çek}(\vec{R})$ ihmal edilebilir. Buradan yola çıkarak elektronik Hamiltoniyen,

$$H_{elek} = T_{elek}(\vec{r}) + V_{çek-elek}(\vec{R}, \vec{r}) + V_{elek-elek}(\vec{r}) + V_{çek-çek}(\vec{R}) \quad (1.25)$$

şeklinde ifade edilir. Temel fiziksel sabitler, atomik birimleri kullandığımız için yok olmuştur. \vec{R} çekirdekler arasındaki uzaklık, \vec{r} elektronlar arasındaki uzaklıktır. \vec{R} sabit bir parametre olduğu için $V_{çek-çek}(\vec{R})$ sabittir. Bu yüzden $V_{çek-çek}(\vec{R})$ ihmal edilir.

$$H_{elek} = T_{elek}(\vec{r}) + V_{çek-elek}(\vec{R}, \vec{r}) + V_{elek-elek}(\vec{r}) \quad (1.26)$$

$$H_e \Phi_e(\vec{r}, \vec{R}) = E_e \Phi_e(\vec{r}, \vec{R}) \quad (1.27)$$

Born-Oppenheimer yaklaşımına göre molekülün toplam enerjisi aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$E = E_E + E_{Ç} \quad (1.28)$$

Molekülün toplam enerjisi elektronik enerji ve çekirdek enerjileri toplamı şeklinde yazılabilir. Molekülün çekirdek enerjisinde öteleme, dönü ve titreşim olarak ifade edilebilir. Öteleme enerjisi kuantize değildir, yani herhangi bir değerde olabilir. Bu yüzden ihmal edilir (26).

$$E_{Ç} = E_{it} + E_{dönü} \quad (1.29)$$

Böylece Born-Oppenheimer yaklaşımına göre molekülün toplam enerjisi,

$$E_{top} = E_{tit} + E_{dönü} + E_E \quad (1.30)$$

şeklinde ifade edilir (27).

1.2.2.3. Ab-initio Yöntemi

Ab-initio latince “başlangıçtan itibaren” anlamına gelmektedir. Schrödinger dalga denkleminin çözümü için kullanılan yöntemlerden biridir. Ab-initio hesaplamalarda elektron ve çekirdeğin yükleri ve kütleleri, ışık hızı, planck sabiti gibi temel sabit değerleri giriş datası olarak kullanılarak işlem yapılır (23,28).

Ab-initio hesaplamalarında yaygın olarak şu yaklaşımlardan yararlanılır; Hartree-Fock Öz-Uyumlu Alan Yöntemi (HF Self Consistent Field-SCF) ve Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (YFT Yöntemi). HF modelinde, elektron-elektron etkileşimleri için ortalama bir potansiyel temel alınır. Bu yaklaşım, molekül frekanslarının hesaplanması ve molekül geometrisinin belirlenmesi için uygundur. YFT modelinde, molekülün dalga fonksiyonu yerine, elektronların olasılık yoğunlukları (ρ) hesaplanır, moleküler özelliklerin tayininde HF yöntemine göre çok daha doğru sonuçlar verir.

Ab-initio hesaplamaları varyasyonel bir hesaplama olduğundan dolayı hesaplanan yaklaşık enerji değeri, gerçek enerji değerine eşit veya gerçek enerji değerinden büyüktür. Ab-initio hesaplamalarının avantajı, geniş çaplı sistemler (küçük sistemler, elektronik geçişler, deneysel verileri olmayan sistemler, yüksek doğruluk gerektiren sistemler) için kullanışlıdır, deneysel sonuçlara dayanmaz, bozulmuş ya da uyarılmış durumları hesaplar. Birçok sistem için yüksek kalitede sonuçlar sağlar. Kullanılan molekül küçüldükçe doğruluk oranı artar. Dezavantajları ise pahalı bir yöntemdir, bilgisayarda çok büyük miktarda hafıza ve hard disk kaplar (29,30).

Ab-initio kelimesi anlamı itibariyle moleküler orbital teorisi prensiplerinin direkt olarak kullanılması anlamına gelir; fakat yine de hesaplamaları kolay yapabilmek için bazı yaklaşımlardan yararlanılır. Buna rağmen yarı-deneysel (semi-empirical) yöntemlerden daha hassas sonuçlar elde edebilir. Ab-initio hesaplamalarıyla güvenilebilir kimyasal hesaplamalar yapılabilmektedir. Ancak bu yöntemler, hesaplamaları zaman açısından çok uzun bir sürede yapmaktadır. Bu yüzden çalışılan moleküller az sayıda atom içermelidir. Ab-initio yöntemi, yarı-

deneysel (semi-empirical) yöntemler gibi hesaplamalarında Born-Oppenheimer yaklaşımını kullanır. Ab-initio hesapları yapabilen bilgisayar programları HF-SCF teorisini kullanarak Schrödinger denklemini çözerler (31).

1.2.2.4. Hartree-Fock Öz-Uyumlu Alan Yöntemi

Hartree-Fock yaklaşımı; elektronların hareketlerinin ayrıştırılmasıdır. Elektron-elektron etkileşimlerinin Schrödinger denkleminde varlığı bu denklemin çözümünü oldukça zorlaştırır. Bundan dolayı HF-SCF yöntemleriyle çözümlenebilmektedir ve böylece $H\psi = E\psi$ denklemindeki dalga fonksiyonları ve enerjilerin değerleri bulunabilmektedir.

Hartree-Fock yaklaşımına göre elektronların hareketleri ayrıştırılarak çok elektronlu dalga fonksiyonları tek elektronlu dalga fonksiyonlarının çarpımlarının toplamı halinde ifade edilir. Elektron-elektron itmesi molekülün bir orbitalindeki elektronun, diğer bütün elektronlarının ortalama oluşturacağı itme potansiyeline göre hesaplanır. Böyle hesaplamalar için Öz-Uyumlu Alan (SCF) yöntemi kullanılır. Bu yöntem orbitalleri döngülerle geliştiren ve minimum enerjili hale getiren hesaplamalardır. Enerjinin minimize edilmesi “varyasyon teoremi” sayesinde olur.

$$E_0 = \frac{\int \psi_0^* H \psi_0 d\tau}{\int \psi_0^* \psi_0 d\tau} \quad (1.31)$$

E_0 = En düşük enerji (molekülün temel durumdaki enerjisi)

ψ_0 = Temel durum moleküler dalga fonksiyonu

Eşitlik (1.31)’de varyasyon teoremine göre ψ_0 yerine herhangi bir başka moleküler dalga fonksiyonu koyarak enerji hesaplanırsa,

$$E_\psi = \frac{\int \psi^* H \psi d\tau}{\int \psi^* \psi} \quad (1.32)$$

şeklinde bulunur. Elde edilen enerji, E_0 'dan mutlaka daha büyük olacaktır. Varyasyon teoremi $E_\psi \geq E_0$ ilişkisine dayanmaktadır. Dalga fonksiyonları tek tek eşitlikte yerine konulduğunda bir enerji bulunur. Buradan anlaşılan denenen ψ , ψ_0 ' a ne kadar yakın ise elde edilen E_ψ de E_0 'ye o kadar yakındır (32).

1.2.2.5. Yarı-Deneysel (Semi-Empirical) Yöntemler

Bu yöntem deneyle teorik fiziğin birleşimine dayalı olduğundan dolayı yarı-deneysel olarak isimlendirilmiştir. İyileştirilmiş algoritmalar ve çok daha hızlı bilgisayarların geliştirilmesi hesaplama süresini inanılmaz derecede hızlandırmaktadır. 1989 yılındaki bilgisayarlar 1959 yılındaki bilgisayarlardan 100000 kat daha hızlıdır ve 2000 yılındaki bilgisayarlarda 1959 yılındaki bilgisayarlardan milyonlarca kat daha hızlıdır. Transistör sayısı entegre devrelerin karmaşıklığını anlamakta en çok kullanılan yöntemdir. Moore Yasası, 1965 yılında tümleşik elektronik devrelere yerleştirilebilecek eleman sayısının 18 ayda bir, iki katına çıkacağını belirtir. 10 yıl sonra bu kural 24 aya çıkmıştır. 1967 yılında bir hesaplama 200 yıl sürerken şimdi ucuz veya düşük maliyetli bir bilgisayarda bile bir saatten daha az sürer. Yarı-deneysel yöntemlerin hala kullanılmasının nedeni ab-initio ve yoğunluk fonksiyonu yönteminden 100-1000 kat daha hızlı olmasından kaynaklanmaktadır (23,33). Çok sayıda elektrondan oluşan moleküler sistemlerin kesin davranışlarını belirlemede hesaplama zorluğu görülür. Bilgisayar hızında, hafızasında ve etkili algoritmaların gelişmesindeki artışa rağmen ab-initio yöntemler birkaç düzine atomdan oluşan moleküllerde hesaplama süresi uzun olduğundan sürekli kullanılamaz. Başka bir ifadeyle, yarı-deneysel yöntemler büyük sistemlerde kullanıldığında yeterince doğru ve hızlıdır. Bundan dolayı yarı-deneysel yöntemler moleküllerin çok geniş bölgesi için deneysel verilere uygun hale getirilmiş ab-initio tekniklerinin yaklaşımlarını kullanarak hesaplama yapar. Yarı-deneysel yöntemler elektron-elektron etkileşmelerine ait iki elektron integrallerini hesaplamazlar. Bu integral ifadeleri için inceleme konusu olan moleküle benzer elektronik yapıdaki moleküllerden, deneysel olarak elde edilen bilgilerden oluşturulmuş parametreleri kullanırlar. Parametrelerin optimizasyonu genelde birkaç nedenden dolayı zor bir iştir. Bunlardan biri doğru deneysel verinin çoğu kez mevcut olmamasıdır. Ayrıca büyük moleküllerin birkaç parametresinin eş zamanlı optimizasyonu çok uzun sürmektedir

(24). Yarı-deneysel modellere örnek verecek olursak; AM1, PM3, PM6, CNDO, INDO, MINDO, MINDO3 vb. (34).

1.2.2.6. Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (YFT Yöntemi)

Enerjinin açık ifadesi, molekül dalga fonksiyonu $\phi(\vec{r})$ 'ye bağlı ise bu ab-initio yöntemi, Hartree-Fock (HF) yöntemi olarak bilinmektedir. HF yöntemi korelasyon, yani elektronlar arasındaki etkileşim enerjilerini dikkate almaz (35).

HF yöntemi yerine kullanılmaya başlanan ve Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (YFT) olarak bilinen bir yöntem daha ilgi çekici olmuştur. YFT yönteminin en büyük üstünlüğü, çok fazla atoma sahip sistemlerde yaygın olarak tercih edilmesidir. YFT yöntemindeki temel düşünce, enerji ifadesinin elektron yoğunluğu ρ 'ya bağlı olmasıdır. Bu yoğunluğa bağlı enerji $E(\rho)$ ile tanımlanır ve toplam enerji ifadesine eklenir. 1964'te temel durumda dejenere olmamış bir molekül için Pierre Hohenberg ve Walter Kohn, dalga fonksiyonunu, temel durum molekül enerjisini ve moleküle ait bütün elektronik özelliklerini, elektron olasılık yoğunluğuna $\rho(x, y, z)$ bağlı olarak hesaplamayı başardılar (36).

YFT yönteminde, elektron korelasyonu etkisini kapsar. Olasılık yoğunluğu,

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i|^2 = \int d\vec{r}_i \psi_i^* \psi_i \quad (1.33)$$

olarak ifade edilir.

HF yönteminde de bir sistemin toplam enerjisi,

$$E^{HF} = E^{iç} + E^{çekirdek} + E^{Coulomb} + E^{değ.-tokuş} \quad (1.34)$$

şeklinde yazılır. Burada, $E^{iç}$ çekirdekle tek elektronun etkileşme enerjisini, $E^{Coulomb}$ elektronlar arasındaki itme enerjisini, $E^{çekirdek}$ verilen çekirdeğin konumu için çekirdekler arası itici enerjii ve $E^{değ.-tokuş}$ ise spin korelasyonlarını hesaba katan enerji ifade etmektedir. YFT yönteminde, $E^{iç}$, $E^{çekirdek}$, $E^{Coulomb}$ enerjileri aynen yer alırken,

$E^{değ.-tokuş}$ yerine elektronun yoğunluk matrisi $\rho(\vec{r})$ 'nin fonksiyonu olarak hesaba katılan $E_{xc}(\rho)$ değiş-tokuş korelasyon enerjisi kullanılır (37).

Buna göre YFT yönteminde enerji ifadesi,

$$E^{YFT} = E^{iç} + E^{çekirdek} + E^{Coulomb} + E_{xc}(\rho) \quad (1.35)$$

şeklinde ifade edilir. Değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi, toplam elektron yoğunluk fonksiyonunun bir integrali olarak bulunmuştur ve bu yerel yoğunluk fonksiyonu yaklaşımı olarak tanımlanır (37,38).

Yerel yoğunluk fonksiyonu yaklaşımı değiş-tokuş korelasyon enerjisi,

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc} \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (1.36)$$

şeklinde gösterilir.

Burada, $\varepsilon_{xc}(\rho)$ terimi, sabit yoğunluklu düzgün bir elektron gazı için her bir elektron başına düşen değiş-tokuş korelasyon enerjisini ifade eder. Bir moleküldeki etkileşmeleri tanımlayan Hamiltoniyen için YFT yöntemi içerisinde yer alan Kohn-Sham eşitliği hesaplamaları için önemlidir. N elektrona sahip bir sistem için Kohn-Sham eşitliği aşağıdaki gibi tanımlanır (37,38).

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{A,1}} + \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{xc}(r_1) \right\} \psi_i(\vec{r}_1) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}_1) \quad (1.37)$$

Buradaki ε_i Kohn-Sham yörünge enerjisi, ψ_i 'ler Kohn-Sham yörüngeleri, V_{xc} ise değiş-tokuş korelasyon potansiyel enerjisidir,

$$V_{xc}[\rho] = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \quad (1.38)$$

şeklinde gösterilir. Eğer E_{XC} bilinirse, V_{XC} hesaplanabilir. Kohn-Sham eşitlikleri Öz-Uyumlu Alan (SCF) biçiminde çözülür (37,38).

B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyonu

Dalga mekaniğine dayanan HF yöntemi korelasyon enerjilerini dikkate almadığından dolayı değiş-tokuş enerjisi için iyi sonuç vermez; fakat kinetik enerji için uygun bir ifade verir. YFT yönteminde ise değiş-tokuş ve korelasyon enerjileri için daha iyi bir ifade verir. Bu nedenle, tam enerji ifadesi için sadece HF ya da sadece YFT yöntemleri yerine, bu yöntemlerin her ikisinin enerji ifadelerinin, toplam elektron enerjisi ifadesinde kullanılmaları sonucu, karma modeller bulunmuştur. Bu modeller, toplam enerji, iyonizasyon enerjileri, bağ uzunlukları gibi birçok büyüklükleri, tek başına bir modelden daha iyi hesaplamaktadır. Bu karma modellerden en sık kullanılan ve iyi sonuç verenlerinden birisi B3LYP olarak bilinen, Lee-Yang-Parr (LYP) korelasyon enerjili 3 parametrelili Becke karma modelidir. Bu karma modelde, çeşitli enerji ifadeleri birleştirilerek yeni bir enerji ifadesi elde edilir. Becke, değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi (E^{XC}) için aşağıdaki karma modeli önermiştir.

$$E_{karma}^{XC} = c_{HF} E_{HF}^X + c_{YFT} E_{YFT}^{XC} \quad (1.39)$$

Burada c 'ler sabitlerdir. Becke'nin önerdiği karma modellerden biri de BLYP'dir. Fakat karma modellerden en iyi sonuç vereni, B3LYP'dir. Bu modelde, değiş-tokuş ilgi enerjisi,

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^X + c_0(E_{HF}^X - E_{LDA}^X) + c_1 \Delta E_{B88}^X + E_{VWN3}^C + c_2(E_{LYP}^C - E_{VWN3}^C) \quad (1.40)$$

şeklinde tanımlanır. Burada c_0 , c_1 ve c_2 katsayıları, deneysel değerlerden elde edilmiş sabitlerdir ve değerleri sırasıyla, 0.2, 0.7 ve 0.8'dir. Buna göre, B3LYP modelinde bir molekülün toplam elektron enerjisi,

$$E_{B3LYP} = E_T + E_V + E_J + E_{B3LYP}^{XC} \quad (1.41)$$

şeklinde ifade edilir (39,40).

1.3. Baz Setleri

Atomik orbitaller (AO) bir atomun Hartree-Fock eşitliklerinin çözümüdür. Atomik orbital “baz fonksiyonu” olarak da tanımlanır. Başka bir ifadeyle bir baz fonksiyonu, bir atomun çekirdeği üzerine merkezlenen atomik orbitaldir. Baz fonksiyonlarının doğrusal birleşimi ile moleküler orbital seti oluşur.

$$\phi = \sum_j c_{ij} \chi_{ij} \quad (1.42)$$

Bütün baz fonksiyonlarının toplamı ise “bir molekül içindeki moleküler orbitallerin matematiksel gösterimidir” (40).

Atomik Hartree-Fock hesaplamalarından iyi bilinen türdeki analitik orbital tipi eşitlik (1.43) ile ifade edilen Slater orbitalidir. Bu orbitaller sadece atomlar ve oldukça küçük moleküller için kullanılabilir (41).

Slater tipi orbitallerin (STO) matematiksel formu,

$$\phi(r, \theta, \varphi; \xi, n, l, m) = \frac{(2\xi)^{n+1/2}}{[(2n)!]^{1/2}} r^{n-1} e^{-\xi r} Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (1.43)$$

ile tanımlanır. Burada n baş kuantum sayısı, m açısallık kuantum sayısı ve l yörünge kuantum sayısıdır. $Y_l^m(\theta, \varphi)$ küresel harmonik fonksiyonlarıdır. ξ , atom numarasına bağlı Slater tarafından geliştirilen bir sabittir. Moleküler orbital hesaplamalarında STO eşitliği çok iyi sonuç verir; fakat integral hesaplamaları çok uzun zaman almaktadır. Bu sorunun üstesinden gelmek için Gaussian tipi orbitaller kullanılmıştır.

Gaussian tipi orbitaller (GTO),

$$\phi(x, y, z; \alpha, n, l, m) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} \left[\frac{(8\alpha)^{n+l+m} n! l! m!}{(2n)!(2l)!(2m)!}\right]^{1/2} x^n y^l z^m e^{-\alpha(x^2+y^2+z^2)} \quad (1.44)$$

$$x^2 + y^2 + z^2 = r^2 \quad (1.45)$$

ile tanımlanır. Burada r , kartezyen koordinatları gösterir. α fonksiyonun büyüklüğünü belirleyen bir sabittir (40). $n+l+m=0$ olduğunda Gaussian tipi fonksiyonuna s-tipi Gaussian orbitali denir. $n+l+m=1$ olduğunda p-tipi Gaussian orbitali denir. $n+l+m=2$ olduğunda ise d-tipi Gaussian orbitali denir.

Hemen hemen bütün modern ab-initio hesaplamaları Gauss tipi orbital (GTO) baz setleri kullanır. Gauss orbitalleri $\exp(-\alpha r^2)$ ile karakterize edilir ve elektron itme integrallerinin kolay hesaplanması nedeniyle büyük bir avantaja sahiptir. Herhangi iki Gaussian'ın çarpımı, merkezi ikisinin merkez doğrultusu boyunca bir noktada olan tek bir Gaussian ile ifade edilir. Bunun anlamı, dört merkezli integralin her zaman iki merkezli integral olarak ifade edilebileceğidir (42).

Moleküler orbital hesaplamalarında en önemli nokta baz setinin seçimidir. Uygun baz seti kullanımı, hesaplamaların başarılı olması açısından büyük önem taşır. İyi bir atomik orbital baz setinin;

- Kolay integre edilebilir olması,
- Baz fonksiyonlarının sayısının fazla olmaması,
- Çekirdekte ve dış bölgelerde doğru genel davranış göstermeleri gerekmektedir; öyle ki molekül, değerlik bölgesinde ve dış bölgede herhangi bir pertürbasyona cevap verilmelidir (41).

Baz fonksiyonlarını iki farklı yolla tanımlayabiliriz: İlki ve en basit olanı, yukarıda da belirtildiği gibi baz fonksiyonlarını atomik orbital olarak düşünmektedir. Bu düşüncenin önemli kusurlara sahip olduğu bilinmesine rağmen, hala popüler olan bölünmüş-değerlik (split-valance) ve çift zeta baz setleri de kullanılır. İkinci yol, baz fonksiyonlarını moleküler orbitallere en büyük esnekliği verecek şekilde modellenmiş matematiksel fonksiyonların seti olarak düşünmektedir. Bunlar “genişletilmiş baz setleri” adını alır. Çünkü moleküler orbitallerdeki baz fonksiyonlarının katsayıları, enerjii en küçük yapmak için varyasyonel fonksiyonlardan seçilir. Atomik orbitaller için önerilen birçok baz seti vardır. Bunlar:

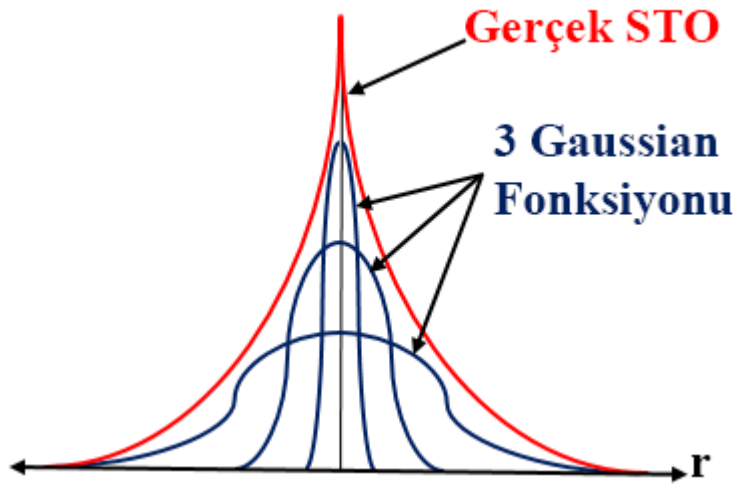
Minimal Baz Setleri

Serbest bir atomu tanımlamak için gerekli olan her bir atomik orbital için bir baz fonksiyonu seçilerek minimal baz setleri oluşturulur (örneğin; H: 1s, C: 1s, 2s, 2p_x,

$2p_y$, $2p_z$). Minimal baz setleri sabit büyüklükte atomik orbitaller kullanır. Çeşitli minimal baz setleri vardır; ancak en yaygın olarak kullanılanı STO-nG baz setleridir. Bunların içinde de STO-3G (43,44) baz seti en çok kullanılanıdır (Şekil 1.1) (45).

STO-nG: Burada n bir tane STO'yu oluşturmak için kullanılan "ilkel Gaussian" sayısıdır. Baz setlerinde 2s ve 2p orbitallerinin her ikisi de aynı üsse sahiptir; ancak katsayıları farklıdır. Bu yöntem ile integraller daha hızlı hesaplanmaktadır.

STO-3G: Her baz fonksiyonu için üç basit Gaussian kullanır; adındaki 3G ile tanımlanır. "STO" ise Slater tipi orbital anlamındadır.



Şekil 1.1. STO- 3G' nin temsili resmi

Bölünmüş-Değerlik (Split-Valance) Baz Setleri

Her değerlik atomik orbitaline iki STO karşılık gelirken, her iç kabuk atomik orbitaline bir STO karşılık gelmektedir (örneğin; H: 1s, 1s', C: 1s, 2s, 2s', 2p_x, 2p_y, 2p_z, 2p_x', 2p_y', 2p_z').

Burada işaretli ve işaretli orbitallerin büyüklükleri birbirinden farklıdır. Bu nedenle hidrojen için bu baz setleri iki tane 1s baz fonksiyonundan meydana gelir. Karbon için tek 1s baz fonksiyonu, iki 2s fonksiyonu ve altı 2p fonksiyonu olmak üzere toplam 9 baz fonksiyonu ile ifade edilir. Böylece metan (CH₄) için toplam baz seti, 17 baz fonksiyonundan meydana gelir. En genel bölünmüş-değerlik baz setlerine örnek verecek olursak;

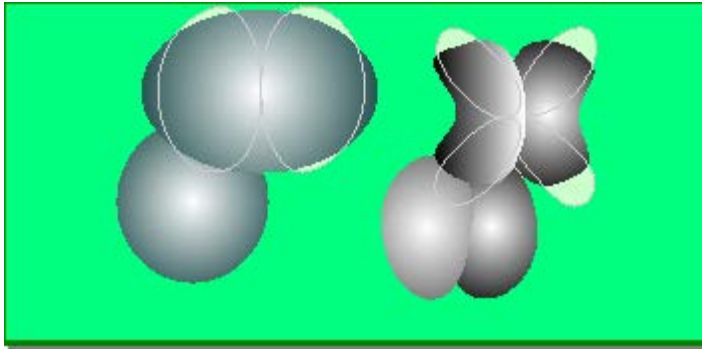
3–21G: Değerlik fonksiyonları, iki GTO'dan oluşan bir baz seti ile bir GTO'dan oluşan baz setine bölünmüştür. İç-kabuk fonksiyonları ise bir baz fonksiyonunu oluşturan üç ilkel GTO'dan oluşur (46,47).

6–31G: İç-kabuk bölünmemiş 6 GTO'dan oluşurken, değerlik orbitalleri 3 GTO ve 1 GTO'nun oluşturduğu bir baz fonksiyonu (orbital) ile tanımlanır (48,49).

6–311G: İç-kabuk orbitalleri altı tane ilkel Gauss fonksiyonundan oluşurken değerlik orbitallerinin her biri üç ilkel Gauss baz fonksiyonuna bölünmüştür (50).

Kutuplanmış (Polarize) Baz Setleri

Bölünmüş değerlik baz setleri orbitallerin büyüklüğünü değiştirirken şeklinin değişmesine izin vermez. Kutuplanmış baz setleri, her atomun tanımlanmasında temel durumu için gerekli olan açısal momentumlu orbitalleri ekleyerek onların şeklini değiştirir. Örneğin; kutuplanmış baz setleri karbon atomlarına d fonksiyonunu, geçiş metallerine f fonksiyonunu ve bazıları da hidrojen atomlarına p fonksiyonlarını eklerler (29).



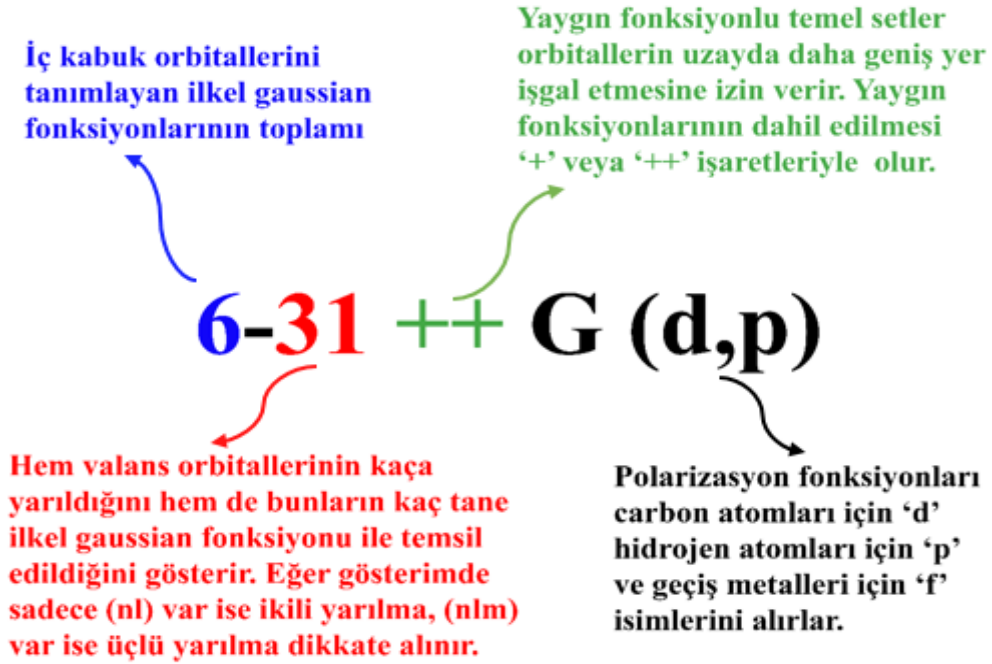
Şekil 1.2. Orbital bükülmesi (bozunması) ve polarizasyon etkisi

6–31G(d): 6–31G baz setinde, d fonksiyonunun ağır atomlara eklenmiş halidir. Bu baz seti orta büyüklükteki sistemlerin hesaplanmalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu baz seti aynı zamanda 6–31G* olarak da adlandırılmaktadır (51).

6–31G(d,p): Burada ağır atomlardaki d fonksiyonuna, hidrojen atomlarının p fonksiyonları da eklenmiştir. Bu kez baz seti 6–31G** olarak da bilinmektedir (52,53).

Yaygın (Diffuse) Baz Setleri

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



Şekil 1.3. Baz setleri tanımlanması

Genelde atomik orbitali daha iyi tanımlamak için çok sayıda temel fonksiyona ihtiyaç duyulur. Örneğin; bir molekül sistemin elektriksel özellikleri (dipol moment, kutuplanabilirlik, vb.) hesaplanırken temel setlere yaygın ve kutuplanmış fonksiyonlar

eklenerek (6-31+G(d), 6-31++G(d), 6-31++G(d, p) ve 6-311++G(d, p), vb.) doğruluğu artırılır. Ancak kullanılan temel fonksiyon sayısı fazlalaştıkça daha fazla hesaplama süresi ve daha fazla bilgisayar hafızası gerekir, bu nedenle yapılacak bir hesaplamada amaçlanan sonuca en uygun temel set seçilmelidir (24,54).

1.4. Geometrik Optimizasyon

Geometrik optimizasyon, bir moleküle ait en kararlı geometrik yapının bulunmasını hedeflemektedir. Geometrik optimizasyon işlemi enerjinin atomik koordinatlara göre birinci türevi alınarak yapılır. Bu işlem yapılırken moleküle ait birden fazla kararlı yapı bulunabilir. Geometri optimizasyonun amacı, kararlı noktaları tespit ederek hangisinin en kararlı olduğunu bulmaktır (54).

Burada fonksiyonun birinci türevinin sıfır olduğu noktalar kararlı noktaları ifade eder ve aşağıdaki gibi gösterilir:

$$\frac{\partial V}{\partial r_i} = 0 \quad (1.46)$$

Eşitlik (1.46) da; V potansiyel enerjisi, r_i ise optimize koordinatları ifade eder.

1.5. Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP)

Elektron dağılımı, moleküllerin elektrostatik potansiyelini etkiler. Elektrostatik potansiyel, moleküler sistemin pozitif nokta yük ile etkileşim enerjisini tanımlar ve bir molekülün reaksiyon bölgelerini bulmak için kullanılır. Örneğin; pozitif olarak yüklü örnekler elektrostatik potansiyelin güçlü bir şekilde negatif olduğu yerlere gitme eğilimi gösterirler (elektrofilik atak). Moleküler elektrostatik potansiyel ayrıca yerel kutupluluk (local polarity) hakkında da bilgi verir (40). Bir elektrostatik potansiyeli, moleküler etkileşimler ve kimyasal reaksiyonlarda güçlü bir etkiye sahiptir. MEP özellikle büyük moleküller için hesaplanabilir; ayrıca moleküler şeklin ve çoğunlukla biyomoleküllerin kutuplanmış bölgeleri arasındaki sterik etkileşimleri ifade etmek için de kullanılır (55).

MEP yerel kutuplanmalar üzerine bilgi sağladığı için özellikle yüzeyleri ve belli uzaysal bölgeleri görüntülemekte oldukça kullanışlıdır. Tipik bir MEP

haritasında geleneksel renkli kodlamalar kullanılır. Örneğin; en negatif bölge koyu kırmızı, en pozitif bölge mavi ve ara değerlerdeki bölgeler de renk spektrumunun diğer kısımları ile temsil edilir. Elektrostatik potansiyeli üç boyutta haritalamak karşılaştırmalı moleküler alan analizinde de kullanılır ve bu süreç moleküler etkileşimler, kimyasal reaksiyonlar gibi konularda bilgi elde edilmesini sağlar. MEP özellikle büyük biyomoleküller için kolayca çizilebilir ve sterik etkileşimleri ifade etmekte kullanılabilir (40).

1.6. Dipol Moment

Moleküle ait geometri özelliklerinin bulunmasında bağ açıları, bağ uzunlukları ve atomik koordinatlar kullanılırken, moleküle ait elektronik dağılımın tanımlanmasında dipol momentlerden yararlanır (56). En basit elektrik momenti olan dipol moment vektörel bir niceliktir. $(\vec{\mu} = q\vec{r})$ ile ifade edilir ve moleküldeki yük dağılımının bir göstergesidir. İki zıt yük arasındaki elektrik dipol momentinin yönü negatif yükten pozitif yüke doğru olup, büyüklük ifadesi yüke ve uzaklığa bağlı olarak değişir (57).

Molekül içinde farklı elektronegatifliğe sahip atomlar arasında meydana gelen ve bağ doğrultusunda bir vektör ile gösterilen dipoller 'bağ dipol momentleri' olarak ifade edilir (58,59).

1.7. Molekül Orbital Enerjileri

En yüksek dolu molekül orbitali (HOMO) ile en düşük boş molekül orbitali (LUMO) enerjileri, en çok bilinen kuantum kimyasal parametrelerdir. Sınır orbitalleri olarak da adlandırılan bu orbitaller, çoğu kimyasal reaksiyonun yürütülmesinde önemli bir rol oynar. HOMO bir elektron verici orbital gibi davranabilmektedir; çünkü elektronları taşıyan en dıştaki (en yüksek enerjili) orbitaldir. LUMO ise bir elektron alıcı orbital olarak rol alabilmektedir; çünkü elektronları alabileceği boşluklara sahip en içteki (en düşük enerjili) orbitaldir. Sınır molekül orbital kuramına göre; bir geçiş halinin oluşması, reaksiyona giren sınır orbitaller (HOMO ve LUMO) arasındaki bir etkileşimden dolayıdır (60). HOMO enerjisi doğrudan iyonlaşma potansiyeliyle ve LUMO enerjisi ise doğrudan elektron ilgisiyle ilişkilidir. HOMO-LUMO bant aralığı, yani HOMO ve LUMO enerjileri arasındaki fark, önemli bir kararlılık indeksidir (61).

Büyük bir HOMO-LUMO boşluğu, kimyasal reaksiyonlarda düşük reaktiflik anlamında olup, molekülün yüksek kararlılığını gösterir (62,63).

1.8. Gaussian 09W ve GaussView 5.0 Yazılımları

Gaussian 09W yazılımı, bir molekülün geometrik parametreleri, IR şiddetleri, kuvvet alanları gibi değerlerini kuantum kimyasal olarak hesaplamaya yarayan bir yazılımdır. Yazılımda, ab-initio yöntemler, moleküler mekanik ve yarı-deneysel yöntemler bulunmaktadır. Bu yöntemler kullanılarak hesaplamalar gerçekleştirilmektedir.

Gaussian 09W yazılımı ile birlikte, bir molekülün 3 boyutlu tasarımı yapılarak molekülün özelliklerinin görsel olarak tanımlanmasına ve bu değerler üzerinde değişiklik yapılabilmesine ve giriş dataları oluşturarak hesaplamaların başlatılmasına imkân veren 'GaussView 5.0' yazılımı da bu yazılıma dahil edilmiştir. GaussView 5.0 yazılımı, Gaussian 09W yazılımında çalışılmış bir molekül için hesaplanmış olan sonuçları görselleştirir ve hesaplamalar sonucu elde edilen dalga sayıları ve kiplerin görselleşmesinde yararlanılan bir yazılımdır.

Yazılım kullanılırken öncelikle bir teori düzeyi belirlemek gerekmektedir. Gaussian 09W yazılımında pek çok teori düzeyi bulunmaktadır. Bunlardan en çok kullanılanları kısaltmaları ile birlikte verilmektedir (64,65).

Kısaltma	Yöntem
HF-SCF	Hartree-Fock Öz Uyumlu Alan Teorisi
B3LYP	Becke tipi 3-parametrelili Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (Lee-Yang-Parr korelasyon modelini kullanır)
MP2	2. derece Moller-Plesset Pertürbasyon Teorisi
MP4	4. derece Moller-Plesset Pertürbasyon Teorisi
QCISD(T)	2. derece Konfigürasyon Etkileşmesi (tekli, ikili, üçlü)

Gaussian 09W yazılımı sayesinde atom ve moleküllerin enerjileri, yapı parametreleri, kuvvet sabitleri, enerjiye bağlı titreşim frekansları, termokimyasal özellikleri, dipol momentleri, elektron ilgisi ve iyonlaşma enerjileri gibi özellikleri hesaplayabiliriz. Bu özellikleri gaz fazında, çözelti içinde ve kristal yapılarında periyodik bağ koşullarını kullanarak hesaplayabiliriz. GaussView 5.0, Gaussian

09W'a göndereceğimiz girdileri hazırlamamıza yardımcı olan ve Gaussian 09W çıktılarını grafiksel olarak incelemek için tasarlanmıştır.

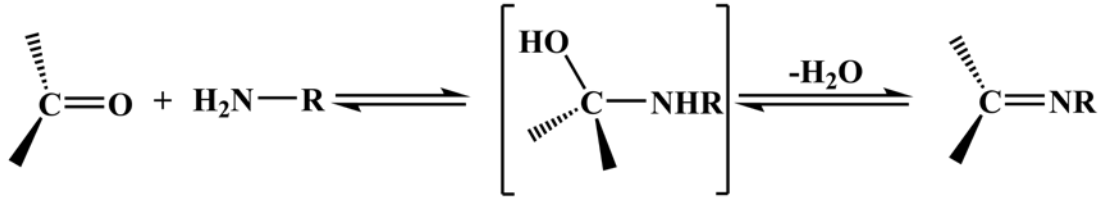
GaussView 5.0, Gaussian 09W yazılımı kullananlara üç ana fayda sağlar. Birincisi; molekülü gözümüzde canlandırmamızda yardımcı olur. GaussView 5.0, büyük molekülleri dahi hızlı bir şekilde tasarlamamızı sağlar. Molekülleri incelerken basit fare hareketleriyle; döndürme, yaklaştırma ve çevirme işlemlerini yapabiliriz. İkincisi; GaussView 5.0, Gaussian 09W yazılımı hesaplamalarının birçok tipinin kurulmasını kolaylaştırır. Optimizasyonlar, yapı geçişi hesaplamaları, periyodik sınır hesaplamaları ve daha başka ileri yöntemlerin kompleks girdilerini hazırlar. Son olarak; GaussView 5.0 grafik tekniklerinin birçok çeşidini kullanan Gaussian 09W sonuçlarını gözden geçirmemizi sağlar. Bu sonuçlar şu şekilde sıralanabilir:

- Moleküler yapının optimize edilmesi
- Moleküler orbitaller, atomik yükler
- Elektrostatik potansiyel enerjisi
- Titreşim frekanslarına karşılık gelen normal modların gösterimi
- IR, Raman, NMR ve diğer Spektrumlar (66).

1.9. Schiff Bazları

Schiff bazları iyi bir azot donör ligandı ($>C=N$) olarak bilinmektedir. Bu ligantlar koordinasyon bileşiğinin oluşumu sırasında metal iyonuna bir veya daha çok elektron çifti vermektedir. Schiff bazlarının oldukça kararlı 4, 5 veya 6 halkalı kompleksler oluşturabilmesi için azometin grubuna mümkün olduğu kadar yakın ve yer değiştirebilir hidrojen atomuna sahip ikinci bir fonksiyonel grubun bulunması gereklidir. Bu grup tercihen hidroksil grubudur (67).

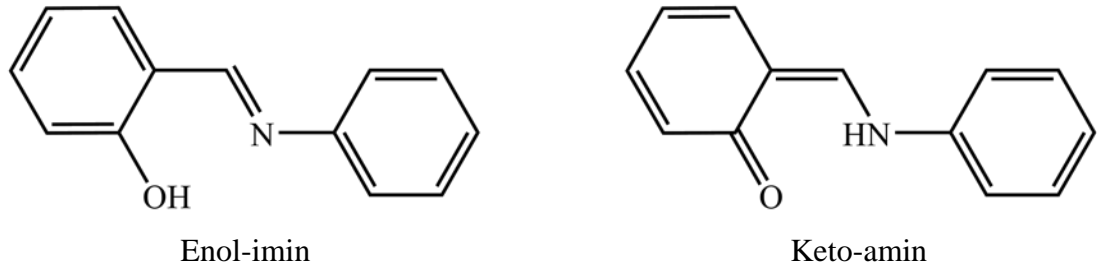
Amonyak, aminler ve diğer benzer bileşikler azot atomunda ortaklanmamış elektron çifti içerirler ve karbonil karbonuna karşı nükleofil olarak davranırlar. Örneğin; birincil aminler şu şekilde tepkimeye girerler:



Şekil 1.4. Birincil aminlerin tepkimesi

İlk oluşan dörtyüzlü katılma ürünü bir yarı asetale benzer; ancak oksijenlerden birisinin yerine NH geçmiştir. Bu katılma ürünleri normalde kararlı değildirler. Su kaybederek karbon-azot arasındaki ikili bağ oluştururlar. Birincil aminlerle olan ürünlere ‘iminler’ adı verilir. İminler, oksijen yerine –NR grubunun geçtiği karbonil bileşiklerine benzerler. Bunlar bazı biyokimyasal tepkimelerde, özellikle pek çok enzimde bulunan amino grubuna karbonil bileşiklerinin bağlanmasında önemli ara üründürler (68).

Schiff bazları, ilk olarak 1869 yılında Alman kimyager Schiff tarafından sentezlenmiştir. Genellikle primer amin ve aldehitlerin bileşimiyle oluşurlar. Yapılan çalışmalar göstermektedir ki, *o*-hidroksi Schiff bazları OH (benzenoid / enol-imin / fenol-imin) ve NH (kinoid / keto-amin) olmak üzere iki formda olmaktadır.



Şekil 1.5. Schiff bazı için enol-imin ve keto-amin formları

o-hidroksi Schiff bazlarında meydana gelen proton transferi bu bileşiklerin fotokromik (fotokromizm) ve termokromik (termokromizm) özelliği göstermesine neden olmaktadır. Fotokromik Schiff bazlarında hidroksil O atomundan imin N atomuna proton transferi ışık etkisi ile meydana gelirken, termokromik Schiff bazlarında ısı etkisi ile gerçekleşir (69). Fakat Schiff bazlarının fotokromik ve termokromik özellik göstermesinin tek nedeni proton transferi değildir. Kristal ve

moleküler yapının bu özelliklerine etkisi de büyüktür. Ayrıca yapılan çalışmalar termokromik özellik gösteren Schiff bazlarının düzlemsel bir yapıya sahip olup, sıkı bir biçimde istiflendiğini, fotokromik özellik gösterenlerin ise düzlemsel olmayıp, daha gevşek bir biçimde istiflendiğini göstermiştir (70,71).

Schiff bazları, önemli biyolojik aktiviteye sahiptir. Schiff bazlarının birçoğu antibakteriyel, anti-kanser, anti-inflamatuar özellikleri nedeniyle tıpta sıklıkla kullanılırlar (72). Buna ilave olarak, koordinasyon kimyasında ligant olarak geniş bir kullanım alanı bulur (73).

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Tek Kristal X-Işınlari Kırınımı Yöntemi

Bu tez çalışmasında kullanılan kristallerin tümü Sinop Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Organik kimya laboratuvarında Doç. Dr. Çiğdem Albayrak Kaştaş tarafından sentezlendi ve kristalendirildi. Yapı çözümünde kullanılan X-ışını kırınım verileri Prof. Dr. Orhan Büyükgüngör tarafından Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fizik Bölümü, X-ışınları laboratuvarında bulunan STOE IPDS II difraktometresi ile MoK α ışınları kullanılarak toplanmıştır.

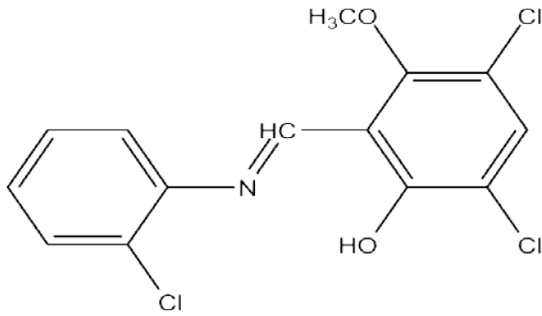
Kristallerin yapı çözümünde SHELXS-2014 (74,75) yazılımı kullanılarak direkt yöntemler uygulanmıştır. Daha sonra çözümde hidrojen haricindeki atomların konumları saptanmıştır. Çözüm aşamasından sonra arıtım aşamasına geçilmiş ve SHELXL-2014 (75-77) yazılımı kullanılmıştır. Arıtımda ilk olarak atomlar için izotropik arıtım yapılmıştır. Bu işlemi yapmamızdaki amaç, atomların konumlarının daha duyarlı hale gelmesi ve eksik atomların belirlenebilmesi amacıyla yapılmıştır. Arıtım sonucunda ise hidrojen haricinde eksik atomların olmadığı görülmüştür. Daha sonra hidrojen atomlarını bulmak için anizotropik arıtım yapılmış ve eksik hidrojen atomları bulunmuştur. Bu aşamalardan sonrada yapı doğrulama yapılmıştır. Arıttımdan elde edilen “.cif “ dosyası IUCR'nin (International Union of Crystallography) checkcif servisi ile kontrol edilmiştir. “.cif “ dosyasında belirlenen eksik veriler doldurulmuştur. ORTEP III (78,79), Mercury 1.4.2 (80), PLUTON (81,82) gibi yazılımlar ile bileşiğin molekül içi ve moleküller arası etkileşimleri, $\pi - \pi$ etkileşimleri şekiller ile görselleştirilmiştir.

2.2. Kuramsal Yöntemler

Gaussian 09W (83) yazılımı ile optimizasyon işlemi gerçekleştirilmiş ve moleküllerin serbest haldeki kararlı durumları bulunmuştur. Bu yazılımda hesaplama yapılırken Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi yönteminden yararlanılmıştır. Hesaplamalar, B3LYP modelinde 6-311G++(d,p) baz seti ile yapılmıştır. Optimizasyon sonuçları kullanılarak; Mercury 1.4.2 (80), GaussView 5.0 (84) yazılımları yardımı ile düzlemler arası açı, dipol moment vektörü, MEP ve HOMO-LUMO gibi özellikleri görselleştirilmiştir.

2.3. C₁₄H₁₀Cl₃NO₂ Bileşiminin Elde Edilmesi

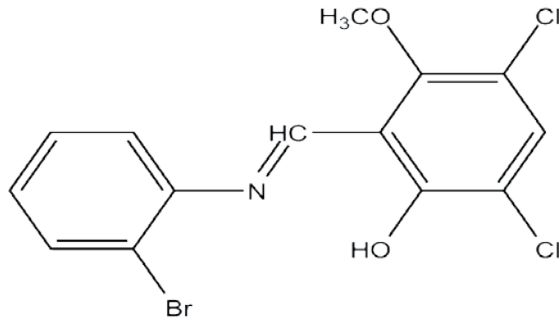
(*E*)-2-[(2-klorofenilimino)metil]-4,6-dikloro-3-metoksifenol molekül, 0.25 g (1.13 mmol) 3,5-dikloro-2-hidroksi-6-metoksibenzaldehit 20 ml etilalkolde çözüldü. Üzerine 20 ml etilalkolde çözülmüş 0,14 g (1.13 mmol) 2-kloranilin ilave edilerek geri soğutucu altında iki saat kaynatıldı. Reaksiyon sonunda çözelti soğumaya bırakıldı. Çöken kısım alındı. X-ışınları için uygun tek kristaller etilalkolünün yavaş bir şekilde uçurulmasıyla elde edildi (verim = %78, erime noktası = 142-144 °C).



Şekil 2.1. C₁₄H₁₀Cl₃NO₂ molekülünün kimyasal diyagramı

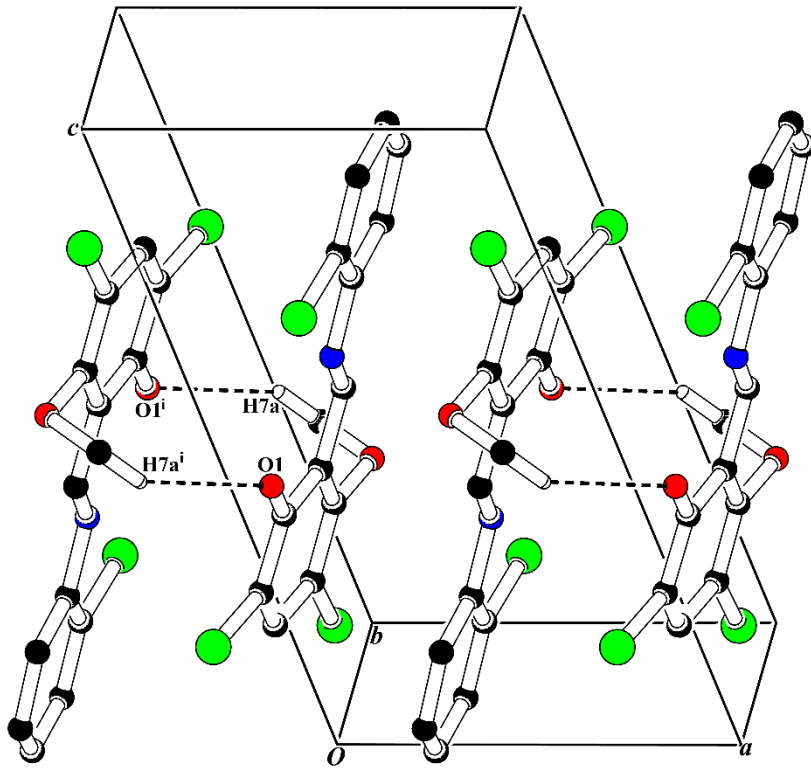
2.4. C₁₄H₁₀BrCl₂NO₂ Bileşiminin Elde Edilmesi

(*E*)-2-[(2-bromofenilimino)metil]-4,6-dikloro-3-metoksifenol molekül, 0.26 g (1.18 mmol) 3,5-dikloro-2-hidroksi-6-metoksibenzaldehit 20 ml etilalkolde çözüldü. Üzerine 20 ml etilalkolde çözülmüş 0,2 g (1.18 mmol) 2-bromoanilin ilave edilerek geri soğutucu altında iki saat kaynatıldı. Reaksiyon sonunda çözelti soğumaya bırakıldı. Çöken kısım alındı. X-ışınları için uygun tek kristaller etilalkolünün yavaş bir şekilde uçurulmasıyla elde edildi (verim = %84, erime noktası = 141-143 °C).

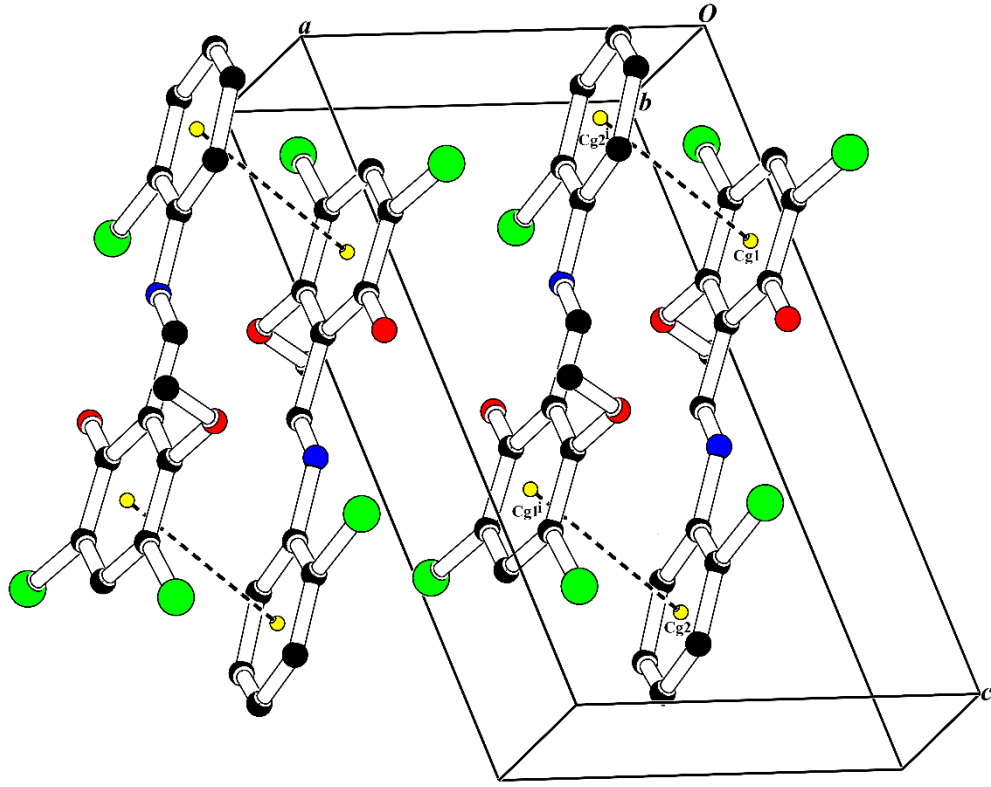


Şekil 2.2. C₁₄H₁₀BrCl₂NO₂ molekülünün kimyasal diyagramı

$C_{14}H_{10}Cl_3NO_2$ molekül yapısında; $O1-H1\cdots N1$ ve $O1-H1\cdots Cl3$ olmak üzere molekül içi hidrojen bağları görülmektedir ve sırasıyla S(6), S(5) halka motifi oluşturmaktadır (Şekil 3.1). Bu bağlara ek olarak $C7-H7a\cdots O1^i$ olmak üzere moleküller arası hidrojen bağı vardır. Şekil 3.2’de $C7-H7a\cdots O1^i$ moleküller arası hidrojen bağı gösterilmiştir. Bu etkileşimin yanı sıra $\pi-\pi$ etkileşimide görülmektedir ve Şekil 3.3’te gösterilmiştir. PLUTON yazılımı yardımı ile moleküller arası hidrojen bağı ve molekülün $\pi-\pi$ etkileşimi Şekil 3.2 ve Şekil 3.3’te görüldüğü gibi görselleştirilmiştir.



Şekil 3.2. $C_{14}H_{10}Cl_3NO_2$ molekülündeki moleküller arası C-H \cdots O tipi etkileşimi. Kesikli çizgiler hidrojen bağlarını göstermektedir. Simetri kodu; i: -x, -y, 1-z.



Şekil 3.3. $C_{14}H_{10}Cl_3NO_2$ molekülündeki $\pi - \pi$ etkileşimi. Kesikli çizgiler $\pi - \pi$ etkileşimlerini göstermektedir.
Simetri kodu; i: $1-x, -y, 1-z$

Bu yapının hidrojen bağına ait uzunluk verileri Tablo 3.1’de, $\pi - \pi$ etkileşim uzaklıkları Tablo 3.2’de, kristalinin verileri ve arıtım ayrıntıları Tablo 3.3’te ve kristalindeki atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametre değerleri Tablo 3.4’te gösterilmiştir.

Tablo 3.1. $C_{14}H_{10}Cl_3NO_2$ molekülü için hidrojen bağlanma geometrisi ($\text{Å}, ^\circ$).

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
O1-H1...N1	0.85(4)	1.77(4)	2.540(3)	150(3)
O1-H1...Cl3	0.85(4)	2.82(4)	3.473(2)	135(3)
C7-H7a...O1 ⁱ	0.97(5)	2.53(5)	3.409(5)	151(4)

Simetri kodu; i: $-x, -y, 1-z$

Tablo 3.2. C₁₄H₁₀Cl₃NO₂ molekülünün $\pi - \pi$ etkileşim uzaklığı (Å). Cg1 ve Cg2 sırasıyla (C1-C6), (C9-C14) halkalarının merkezidir.

Bileşik	Cg...Cg	d _{merkez}	d _{dikey}
(I)	Cg1...Cg2 ⁱ	3.8014(19)	3.4515(11)

Simetri kodu; i: 1-x, -y, 1-z

Tablo 3.3. C₁₄H₁₀Cl₃NO₂ kristalinin verileri ve arıtım ayrıntıları

Moleküler Formül	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₃ NO ₂
Formül Ağırlığı	330.6 akb
Kristal Sistemi	Triklinik
Uzay Grubu	P -1
a	7.3682(7) Å
b	8.7579(7) Å
c	12.4280(11) Å
α	104.397(7) °
β	98.594(7) °
γ	108.481(7) °
V	713.63(33) Å ³
Birim hücredeki molekül sayısı (Z)	2
Kristal rengi ve biçimi	Kırmızı/prizma
Kristal boyutları (mm)	0.050x0.343x0.800
Yoğunluk (D _x)	1.54 Mg m ⁻³
Soğurma Katsayısı (μ)	0.641 mm ⁻¹
X-ışını ve dalgaboyu (Å)	Mo K α , 0.71073
Kırınım Toplama Yöntemi	ω scan
Veri toplama sıcaklığı, T(°K)	296
Kırınım toplanılan cihaz	STOE IPDS 2
θ_{min} , θ_{max}	2.6, 26.9°
Ölçülen Yansımalar	10899
Bağımsız Yansımalar	3019
Gözlenen yansımalar sayısı ($I > 2\sigma(I)$)	1908
Kullanılan yazılımlar	SHELXS-2014, SHELXL-2014, WINGX
Yapı çözümlemesi	Direkt yöntemler
Yapı arıtılması	Tam matris (F ²)'ye göre
Ağırlık fonksiyonu	1/ σ^2 (F ²)
Hidrojen atomlarının yerleştirilmesi	Serbest arıtım
Parametre Sayısı	221
S	0.975
R	0.045
wR	0.090
$\Delta\rho_{mak.}$, $\Delta\rho_{min.}$ (e/Å ³)	0.191, -0.220

Tablo 3.4. C₁₄H₁₀Cl₃NO₂ kristalindeki atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametre değerleri

Atom	x	y	z	U _{es} (Å ²)
C1	0.2253(3)	0.0780(3)	0.4327(2)	0.0427(8)
C2	0.1260(3)	-0.1000(3)	0.3936(2)	0.0458(8)
C3	0.0053(4)	-0.1770(3)	0.2823(2)	0.0517(8)
C4	-0.0131(4)	-0.0838(4)	0.2112(2)	0.0563(10)
C5	0.0881(4)	0.0900(4)	0.2483(2)	0.0537(9)
C6	0.2036(3)	0.1725(3)	0.3586(2)	0.0450(8)
C7	0.1960(6)	0.4442(4)	0.4370(4)	0.0713(14)
C8	0.3476(4)	0.1619(3)	0.5483(2)	0.0463(8)
C9	0.4841(4)	0.1502(3)	0.7299(2)	0.0491(9)
C10	0.5006(4)	0.0401(4)	0.7918(2)	0.0550(9)
C11	0.6126(5)	0.1011(5)	0.9036(3)	0.0687(13)
C12	0.7042(5)	0.2714(5)	0.9562(3)	0.0808(13)
C13	0.6872(5)	0.3822(5)	0.8984(3)	0.0775(11)
C14	0.5795(5)	0.3224(4)	0.7862(3)	0.0662(11)
Cl1	-0.12327(12)	-0.39370(10)	0.23653(7)	0.0774(3)
Cl2	0.07297(13)	0.20342(12)	0.15343(7)	0.0805(3)
Cl3	0.38075(11)	-0.17723(10)	0.72795(7)	0.0686(3)
N1	0.3693(3)	0.0771(3)	0.61550(18)	0.0502(7)
O1	0.1444(3)	-0.1954(3)	0.45887(19)	0.0599(7)
O2	0.3077(2)	0.3438(2)	0.39695(15)	0.0528(6)
H1	0.217(5)	-0.130(4)	0.524(3)	0.085(11)
H4	-0.093(4)	-0.137(4)	0.140(2)	0.058(8)
H7A	0.133(6)	0.403(6)	0.493(4)	0.127(15)
H7B	0.286(5)	0.558(5)	0.466(3)	0.107(13)
H7C	0.090(6)	0.427(5)	0.377(4)	0.107(14)
H8	0.404(3)	0.271(3)	0.566(2)	0.039(6)
H11	0.618(5)	0.023(4)	0.933(3)	0.084(11)
H12	0.786(5)	0.312(4)	1.031(3)	0.088(10)
H13	0.747(5)	0.497(5)	0.936(3)	0.098(12)
H14	0.577(4)	0.400(4)	0.752(3)	0.064(8)

3.1.2. Kuramsal Yöntemlerle İncelenmesi

(E)-2-[(2-klorofenilimino)metil]-4,6-dikloro-3-metoksifenol molekülünün kuramsal yöntemlerle incelenmesinde; Gaussian 09W yazılımı yardımıyla Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT) kullanılarak B3LYP modelinde 6-311G++(d,p) baz seti seçilerek molekülün optimizasyon işlemi gerçekleştirildi. Molekülde seçtiğimiz atomların X-ışını için bağ uzunlukları, bağ açıları, burulma açıları değerleri YFT/B3LYP için GaussView 5.0 yazılımı ile değerleri incelendi. Bunun yanı sıra

molekülün enerji değeri, MEP haritası, dipol momenti, düzlemler arası açı, HOMO-LUMO gibi özellikleri incelenmiştir.

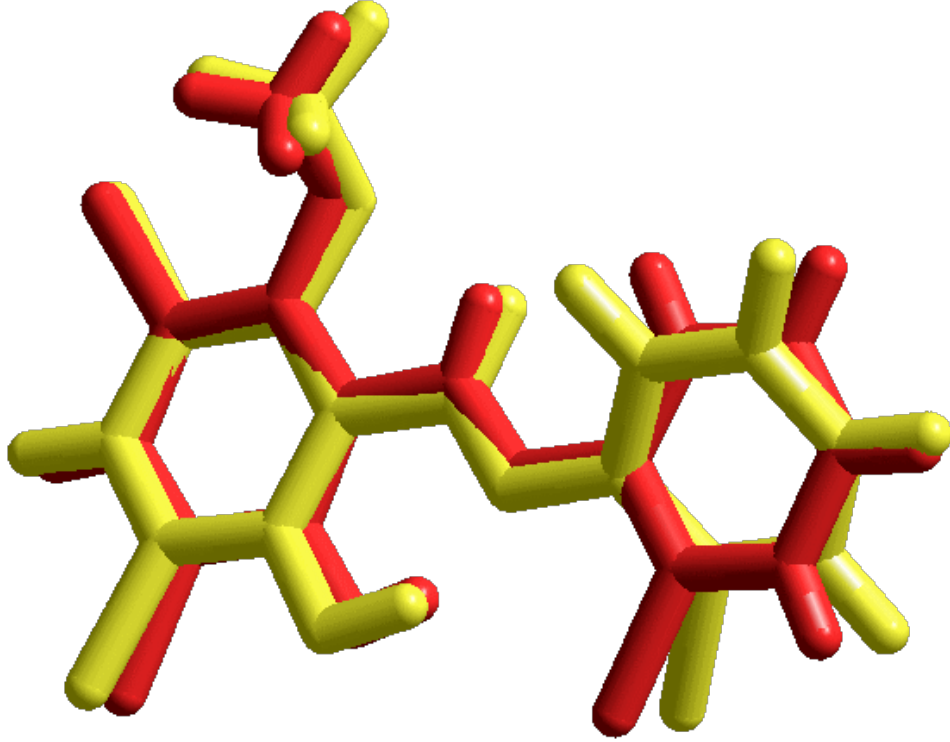
(E)-2-[(2-klorofenilimino)metil]-4,6-dikloro-3-metoksifenol molekülünün deneysel olarak elde edilen X-ışını değerleri ile YFT yönteminde B3LYP modelinde 6-311G++(d,p) baz seti ile elde edilen teorik değerler Tablo 3.5'te gösterilmiştir ve X-ışını ile YFT/B3LYP için elde edilen bağ uzunlukları, bağ açıları, burulma açıları gibi parametreleri incelenmiştir. Bu incelemeler sonucunda X-ışınları ile YFT/B3LYP verileri karşılaştırılmış ve uyum içerisinde olduğu görülmüştür.

Tablo 3.5. C₁₄H₁₀Cl₃NO₂ molekülüne ait X-ışınları kırınımı yöntemi ile elde edilen bazı bağ uzunlukları, bağ açıları ve burulma açıları ile hesaplanan değerlerin (YFT) karşılaştırılması.

	X-ışınları	YFT/B3LYP
Bağ uzunlukları (Å)		
N(1) - C(8)	1.272(3)	1.28893
O(1) - C(2)	1.323(4)	1.32918
C(1) - C(8)	1.444(3)	1.45116
C(1) - C(2)	1.413(4)	1.42196
N(1) - C(9)	1.411(3)	1.40217
Cl(3) - C(10)	1.734(3)	1.75260
O(2) - C(6)	1.368(3)	1.36764
Bağ açıları (°)		
Cl(3) - C(10) - C(9)	119.99(19)	119.882
O(2) - C(6) - C(5)	121.9(2)	121.893
C(6) - C(1) - C(8)	120.4(2)	119.286
C(8) - N(1) - C(9)	124.0(2)	121.034
N(1) - C(9) - C(14)	125.2(3)	122.547
N(1) - C(8) - C(1)	120.8(2)	121.701
C(2) - C(1) - C(8)	120.0(2)	120.589
O(1) - C(2) - C(1)	122.1(2)	122.207
Burulma açıları (°)		
C(14) C(9) N(1) C(8)	3.5(5)	39.249
C(8) C(1) C(2) O(1)	-1.7(4)	1.045
C(5) C(6) O(2) C(7)	84.4(3)	78.679
C(2) C(1) C(8) N(1)	0.9(4)	-2.319
C(10) C(9) N(1) C(8)	-177.4(3)	-144.009
C(6) C(1) C(8) N(1)	-179.4(3)	178.955

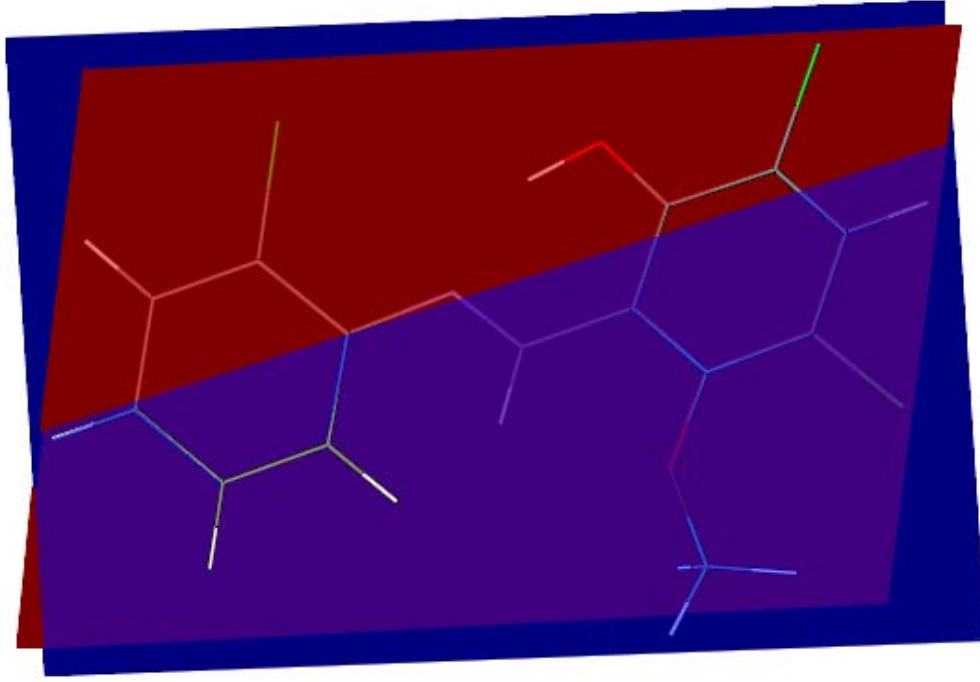
X-ışını ile elde edilen deneysel geometrisi ve YFT/B3LYP ile teorik olarak elde edilen geometrisinin üst üste getirilmesiyle ikisi arasındaki sapma incelendi. Şekil

3.4'te gösterilmiştir. Bu iki geometri arasındaki uyum incelendi ve X-ışını ile elde edilen ve YFT/B3LYP yöntemi ile elde edilen şekillenimlerin uyumlu olduğu görüldü. Ayrıca bu iki şekillenim arasındaki en büyük sapma (RMS – ortalama karekök hata hesabı) 0.4944 Å olarak bulundu.



Şekil 3.4. C₁₄H₁₀Cl₃NO₂ molekülüne ait X-ışınları (kırmızı) ve YFT (sarı) geometrilerinin üst üste çizimi

A(C1-C6) ve B(C9-C14) halkaları arasındaki açı deneysel olarak 5.28(15)^o bulunmuştur. Şekil 3.5'te A(C1-C6) ve B(C9-C14) halkaları seçilerek halkalara ait düzlemler oluşturulmuştur ve bu iki düzlem arasındaki açı 37.72^o olarak elde edilmiştir.

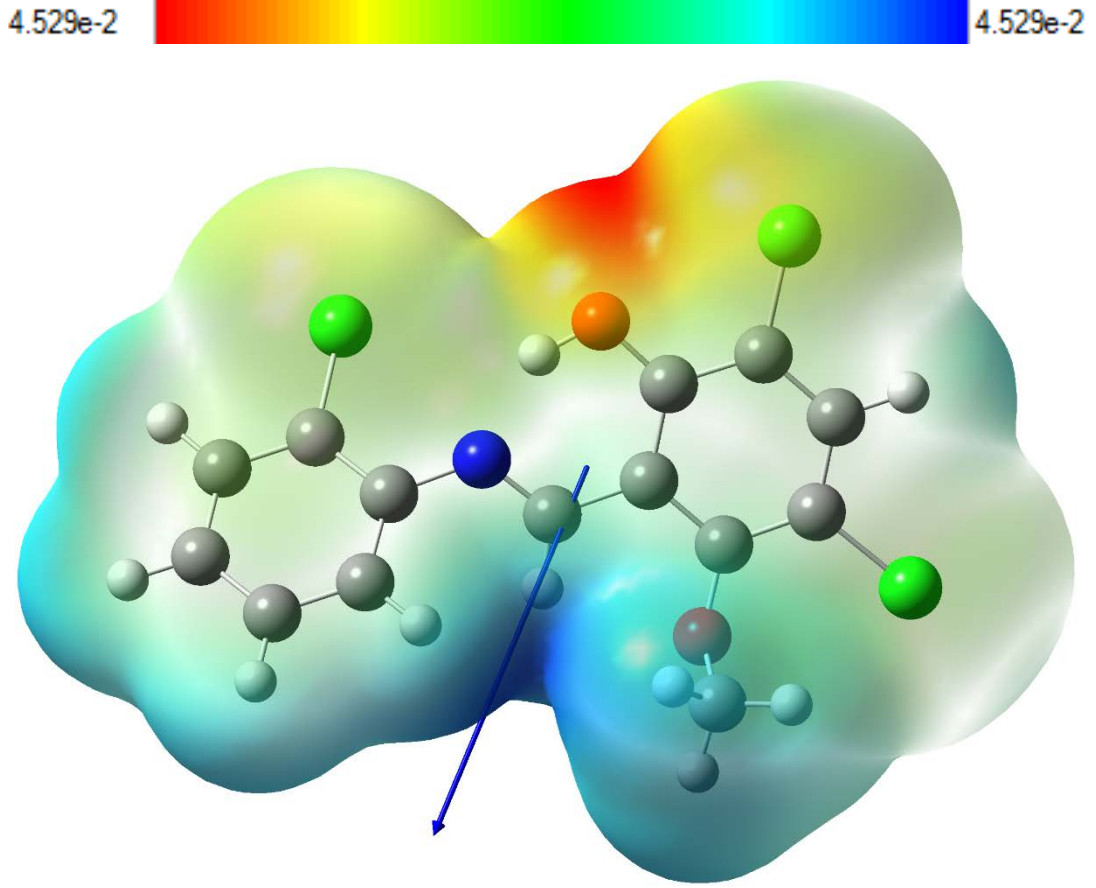


Şekil 3.5. C₁₄H₁₀Cl₃NO₂ molekülüne ait düzlemler arası açı

C₁₄H₁₀Cl₃NO₂ molekülünün YFT/B3LYP hesaplamaları 534 baz fonksiyonu ve 861 Gaussian tipi fonksiyon kullanılarak yapıldı. Molekül YFT/B3LYP yöntemi 6-311G ++(d,p) baz seti ile optimizasyon yapılarak, enerjisi E (RB3LYP) = -57840.7750 eV olarak hesaplandı. Nükleer itme enerjisi ise E (NRE) = 50025.6517 eV bulunmuştur. Ayrıca; bir molekülün kutupluluğunun bir ölçüsü olan dipol moment değerleri de hesaplanmıştır. C₁₄H₁₀Cl₃NO₂ molekülüne ait dipol moment değerleri Tablo 3.6’da verilmiştir. Ayrıca Şekil 3.6’da bu moleküle ait dipol moment vektörü gösterilmektedir.

Tablo 3.6. C₁₄H₁₀Cl₃NO₂ molekülüne ait dipol moment değerleri (Debye)

μ_x	μ_y	μ_z	μ_{toplam}
-1.9372	-4.6601	1.4112	5.2403

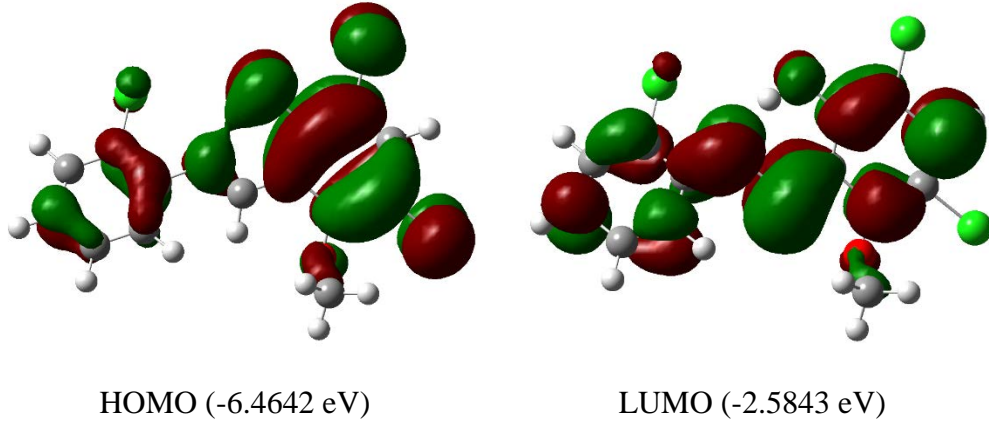


Şekil 3.6. $C_{14}H_{10}Cl_3NO_2$ molekülüne ait dipol moment vektörü ve MEP haritası

Şekil 3.6’da molekülün elektrostatik potansiyel (MEP) haritası YFT hesaplamasından $C_{14}H_{10}Cl_3NO_2$ molekülü için hesaplanmıştır. Bir moleküle ait MEP haritası, moleküldeki atomlar üzerine dağılmış olan yüklerin pozitif bir nokta yükle etkileşimini tanımlamaktadır (85). Bu MEP haritasında kırmızı renk olan kısımlarda yoğunlaşmış elektronegatiflik vardır. Burada çekirdeğe göre elektron yoğunluğu daha fazladır. Ayrıca, bu bölgeler kimyasal reaksiyona yatkındır. Mavi olan bölgelerde pozitif yükler bulunmaktadır. Bu yüzden reaksiyona girmesi bakımında kararsız bölgeleri temsil eder.

Şekil 3.6’da negatif olan azot ve oksijen atomlarında pozitif olan hidrojen atomların olduğu bölgeye doğru yönelen toplam dipol moment vektörü görülmektedir.

Son olarak YFT yöntemi kullanılarak $C_{14}H_{10}Cl_3NO_2$ molekülün HOMO ve LUMO düzenlenimi, yani sınır orbitalleri bulunmuştur ve Şekil 3.7’de bu düzenlenimler gösterilmektedir.

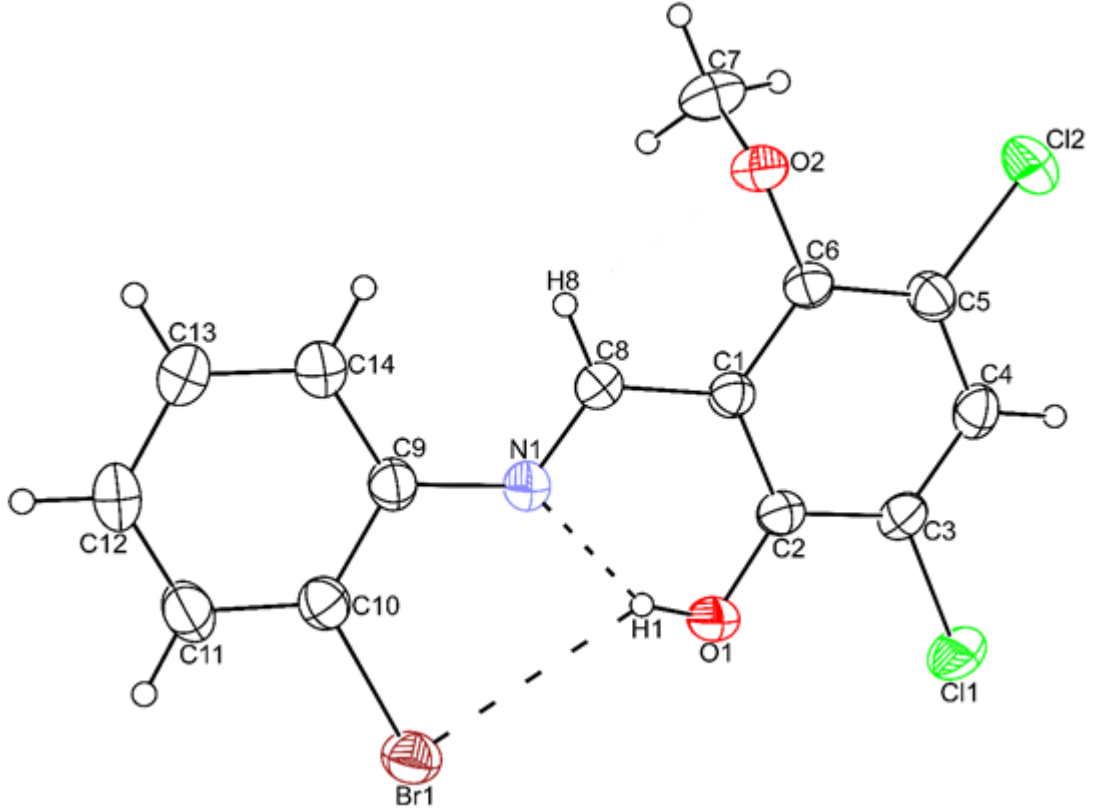


Şekil 3.7. C₁₄H₁₀Cl₃NO₂ molekülünün HOMO ve LUMO düzenlenimi

Sınır orbitallerinde dolu olan en yüksek işgal edilmiş molekül orbital (HOMO) ve boş olan en düşük işgal edilmemiş molekül orbital (LUMO) olarak adlandırılmaktadır. Buna göre YFT/B3LYP yöntemi ile elde edilen HOMO ve LUMO incelendiğinde değerlerinin birbirine uzak olduğu görülmektedir. $E(\text{HOMO}) = -6.4642$ eV ve $E(\text{LUMO}) = -2.5843$ eV olarak hesaplanmış ve aralarındaki fark $\Delta E = -3.8799$ eV bulunmuştur. Bu durumda molekül kararlıdır diyebiliriz (86). Şekil 3.7'den de görüldüğü gibi C₁₄H₁₀Cl₃NO₂ molekülünün HOMO orbitali salisilaldimin üzerine LUMO orbitali ise hem salisilaldimin hem de anilin üzerine yoğunlaşmıştır ve her iki orbitalde *P* orbitallerinden şekillendiği görülmektedir.

3.2. (E)-2-[(2-bromofenilimino)metil]-4,6-dikloro-3-metoksifenol

3.2.1. Molekül ve Kristal Yapısı



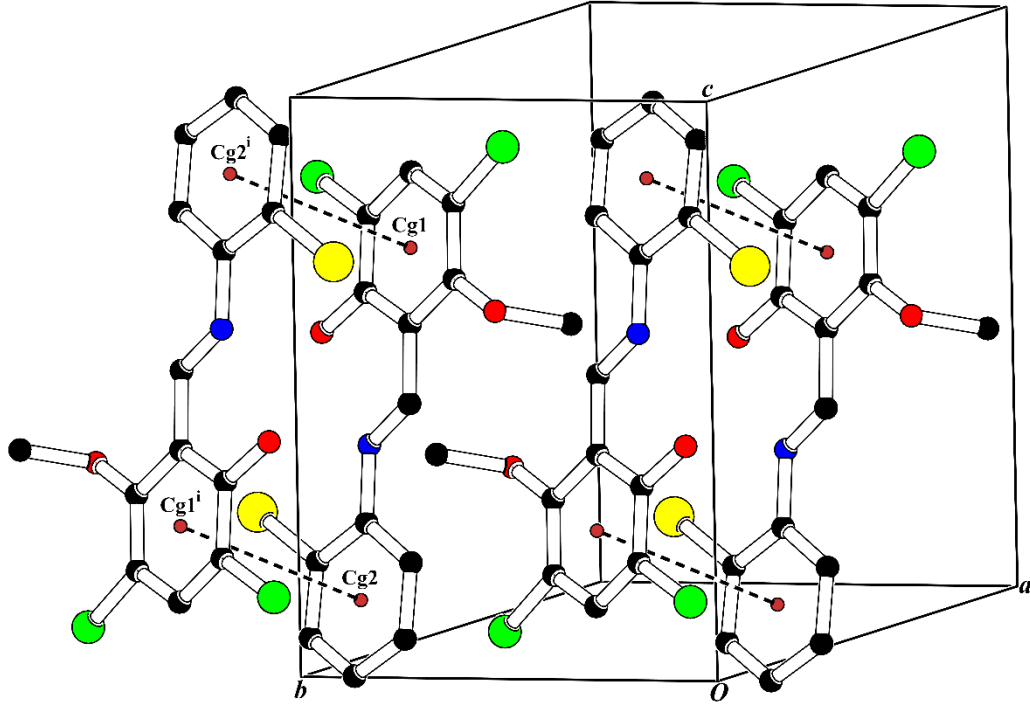
Şekil 3.8. $C_{14}H_{10}BrCl_2NO_2$ molekülünün ORTEP III diyagramı. Kesikli çizgiler molekül içi hidrojen bağına temsil etmektedir.

$C_{14}H_{10}BrCl_2NO_2$ molekülü $O1-H1\cdots N1$ molekül içi hidrojen bağına sahiptir. $C2-O1$ bağ uzunluğu tek bağ özellik gösterir. $C8-N1$ bağ uzunluğu ise çift bağ özellik göstermektedir. Bu yüzden bileşik OH (benzenoid) tautomerik, yani enol-imin yapıdadır.

$C_{14}H_{10}BrCl_2NO_2$ molekülü triklinik P-1 uzay grubunda kristallenmiştir ve yaklaşık olarak düzlemsel yapı göstermektedir. Molekülün iki aromatik halkası A(C1-C6) ve B(C9-C14) arasındaki açı $5.28(15)^\circ$ olarak bulunmuştur. Schiff bazı için bulunan molekülün $5.28(15)^\circ$ lik açı değeri ile molekülün düzlemsel bir yapıda olduğu ve termokromik özellik gösterdiği görülmektedir.

$C_{14}H_{10}BrCl_2NO_2$ molekül yapısında; $O1-H1\cdots N1$ olmak üzere molekül içi hidrojen bağı görülmektedir ve bunun yanı sıra $O1-H1\cdots Br1$ bağı gözlenmektedir ve

sırasıyla S(6), S(5) halka motifi oluşturmaktadır (Şekil 3.8). Ayrıca $\pi-\pi$ etkileşimi de görülmektedir ve Şekil 3.9'da gösterilmiştir. PLUTON yazılımı yardımı ile molekülün $\pi-\pi$ etkileşimi Şekil 3.10'da görüldüğü gibi görselleştirilmiştir.



Şekil 3.9. C₁₄H₁₀BrCl₂NO₂ molekülündeki $\pi-\pi$ etkileşimi. Kesikli çizgiler $\pi-\pi$ etkileşimlerini göstermektedir.
Simetri kodu; i: -x, 2-y, 1-z

Bu yapının hidrojen bağına ait uzunluk verileri Tablo 3.7'de, $\pi-\pi$ etkileşim uzaklıkları Tablo 3.8'de, kristalinin verileri ve arıtım ayrıntıları Tablo 3.9'da ve kristalindeki atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametre değerleri Tablo 3.10'da gösterilmiştir.

Tablo 3.7. C₁₄H₁₀BrCl₂NO₂ molekülü için hidrojen bağlanma geometrisi (Å,°).

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
O1-H1...N1	0.82	1.82	2.552(3)	147.6
O1-H1...Br1	0.82	2.89	3.522(19)	135.8

Simetri kodu; i: x, -1+y, z

Tablo 3.8. C₁₄H₁₀BrCl₂NO₂ molekülünün $\pi - \pi$ etkileşim uzaklığı (Å). Cg1 ve Cg2 sırasıyla (C1-C6), (C9-C14) halkalarının merkezidir.

Bileşik	Cg...Cg	d _{merkez}	d _{dikey}
(I)	Cg1...Cg2 ⁱ	3.8492(18)	-3.4979(12)

Simetri kodu; i: -x, 2-y, 1-z

Tablo 3.9. C₁₄H₁₀BrCl₂NO₂ kristalinin verileri ve arıtım ayrıntıları.

Moleküler Formül	C ₁₄ H ₁₀ BrCl ₂ NO ₂
Formül Ağırlığı	375.04 akb
Kristal Sistemi	Triklinik
Uzay Grubu	P -1
a	7.4518(5) Å
b	8.7567(6) Å
c	12.3789(9) Å
α	104.335(6)°
β	99.079(6)°
γ	107.332(5)°
V	723.28(25) Å ³
Birim hücredeki molekül sayısı (Z)	2
Kristal rengi ve biçimi	Kırmızı/prizma
Kristal boyutları (mm)	0.170x0.407x0.670
Yoğunluk (D _x)	1.72 Mg m ⁻³
Soğurma Katsayısı (μ)	3.210 mm ⁻¹
X-ışını ve dalgaboyu (Å)	Mo K α , 0.71073
Kırınım Toplama Yöntemi	ω scan
Veri toplama sıcaklığı, T(°K)	296
Kırınım toplanılan cihaz	STOE IPDS 2
θ_{min} , θ_{max}	2.6, 27.0°
Ölçülen Yansımalar	9529
Bağımsız Yansımalar	3128
Gözlenen yansımalar sayısı (I > 2 σ (I))	2675
Kullanılan yazılımlar	SHELXS-2014, SHELXL-2014, WINGX
Yapı çözümlemesi	Direkt yöntemler
Yapı arıtılması	Tam matris (F ²)'ye göre
Ağırlık fonksiyonu	1/ σ^2 (F ²)
Hidrojen atomlarının yerleştirilmesi	Sabitlenmiş arıtım
Parametre Sayısı	181
S	1.063
R	0.049
wR	0.085
$\Delta\rho_{mak.}$, $\Delta\rho_{min.}$ (e/Å ³)	0.824, -0.605

Tablo 3.10. C₁₄H₁₀BrCl₂NO₂ kristalindeki atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametre değerleri

Atom	x	y	z	U _{es} (Å ²)
C1	0.2716(3)	0.9192(3)	0.5645(2)	0.0403(7)
C2	0.3700(4)	1.0953(3)	0.6023(2)	0.0437(7)
C3	0.4891(4)	1.1713(3)	0.7141(2)	0.0473(7)
C4	0.5068(4)	1.0793(3)	0.7872(2)	0.0518(8)
C5	0.4065(4)	0.9071(3)	0.7508(2)	0.0480(8)
C6	0.2927(3)	0.8257(3)	0.6395(2)	0.0425(7)
C7	0.3025(5)	0.5551(3)	0.5626(3)	0.0668(10)
C8	0.1494(3)	0.8353(3)	0.4483(2)	0.0436(7)
C9	0.0122(4)	0.8441(3)	0.2649(2)	0.0468(7)
C10	-0.0080(4)	0.9492(3)	0.1999(2)	0.0483(8)
C11	-0.1231(5)	0.8859(4)	0.0880(2)	0.0613(10)
C12	-0.2144(5)	0.7160(4)	0.0385(3)	0.0720(11)
C13	-0.1933(5)	0.6084(4)	0.1000(3)	0.0737(10)
C14	-0.0821(5)	0.6712(4)	0.2125(3)	0.0634(9)
Cl1	0.61678(13)	1.38536(8)	0.75875(7)	0.0720(3)
Cl2	0.41963(13)	0.79560(11)	0.84706(7)	0.0721(3)
Br1	0.12064(5)	1.18443(4)	0.26274(3)	0.06075(11)
N1	0.1286(3)	0.9185(3)	0.37916(17)	0.0466(6)
O1	0.3531(3)	1.1898(2)	0.53520(16)	0.0568(6)
O2	0.1914(3)	0.6562(2)	0.60197(16)	0.0505(6)
H1	0.27948	1.13010	0.47237	0.08514
H4	0.58627	1.13242	0.86150	0.06213
H7A	0.22222	0.43818	0.53777	0.10012
H7B	0.41126	0.57585	0.62430	0.10012
H7C	0.34830	0.58359	0.49938	0.10012
H8	0.08537	0.71926	0.42390	0.05228
H11	-0.13806	0.95877	0.04690	0.07362
H12	-0.29075	0.67296	-0.03678	0.08630
H13	-0.25411	0.49267	0.06561	0.08831
H14	-0.07030	0.59751	0.25353	0.07611

3.2.2. Kuramsal Yöntemlerle İncelenmesi

(E)-2-[(2-bromofenilimino)metil]-4,6-dikloro-3-metoksifenol molekülünün kuramsal yöntemlerle incelenmesinde; Gaussian 09W yazılımı yardımıyla Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT) kullanılarak B3LYP modelinde 6-311G++(d,p) baz seti seçilerek molekülün optimizasyon işlemi gerçekleştirildi. Molekülde seçtiğimiz atomların X-ışını için bağ uzunlukları, bağ açıları, burulma açıları değerleri YFT/B3LYP için GaussView 5.0 yazılımı ile değerleri incelendi. Bunun yanı sıra

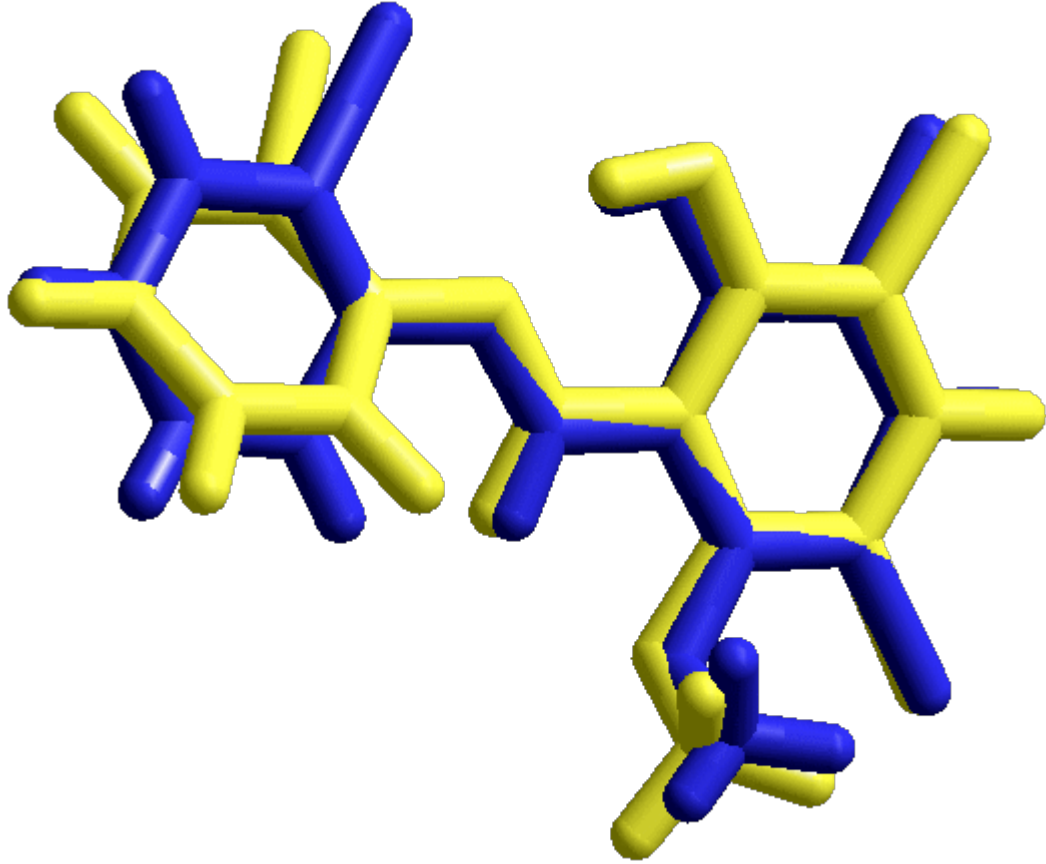
molekülün enerji değeri, MEP haritası, dipol momenti, düzlemler arası açı, HOMO-LUMO gibi özellikleri incelenmiştir.

(E)-2-[(2-bromofenilimino)metil]-4,6-dikloro-3-metoksifenol molekülünün deneysel olarak elde edilen X-ışını değerleri ile YFT yönteminde B3LYP modelinde 6-311G++(d,p) baz seti ile elde edilen teorik değerler Tablo 3.11’de gösterilmiştir ve X-ışını ile YFT/B3LYP için elde edilen bağ uzunlukları, bağ açıları, burulma açıları gibi parametreleri incelenmiştir. Bu incelemeler sonucunda X-ışınları ile YFT/B3LYP verileri karşılaştırılmış ve uyum içerisinde olduğu görülmüştür.

Tablo 3.11. C₁₄H₁₀BrCl₂NO₂ molekülüne ait X-ışınları kırınımı yöntemi ile elde edilen bazı bağ uzunlukları, bağ açıları ve burulma açıları ile hesaplanan değerlerin (YFT) karşılaştırılması.

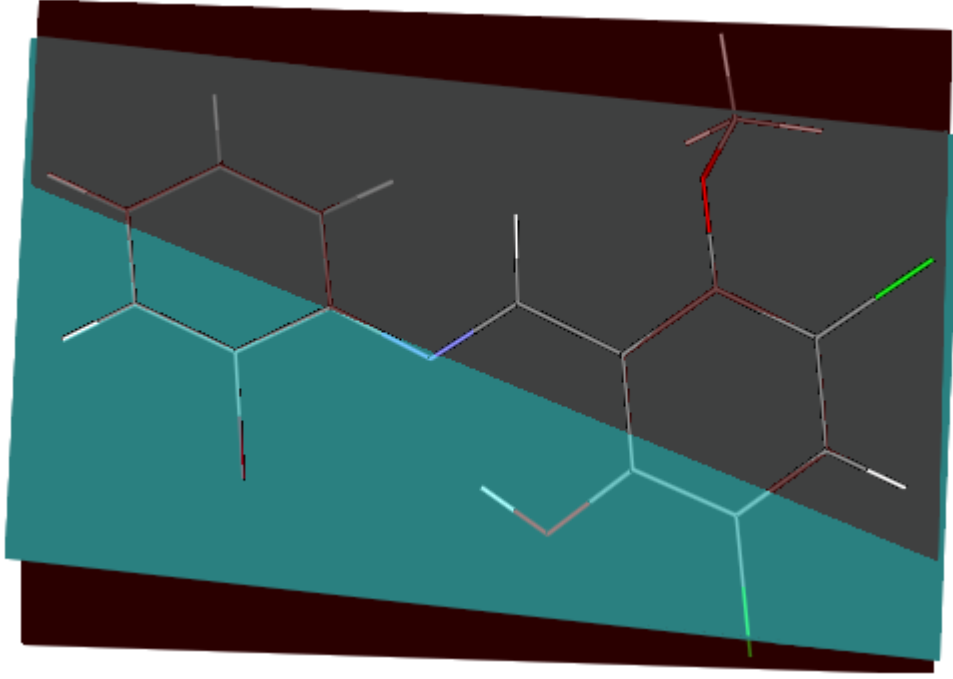
	X-ışınları	YFT/B3LYP
Bağ uzunlukları (Å)		
N(1) - C(8)	1.273(3)	1.28876
O(1) - C(2)	1.327(3)	1.32934
C(1) - C(8)	1.450(3)	1.45200
C(1) - C(2)	1.413(4)	1.42170
N(1) - C(9)	1.413(3)	1.40283
Br(1) - C(10)	1.887(3)	1.91274
O(2) - C(6)	1.367(3)	1.36755
Bağ açıları (°)		
Br(1) - C(10) - C(9)	120.46(18)	120.054
O(2) - C(6) - C(5)	121.5(2)	121.877
C(6) - C(1) - C(8)	120.1(2)	119.249
C(8) - N(1) - C(9)	123.5(2)	120.921
N(1) - C(9) - C(14)	124.1(3)	122.079
N(1) - C(8) - C(1)	120.8(2)	121.770
C(2) - C(1) - C(8)	120.1(2)	120.632
O(1) - C(2) - C(1)	122.2(2)	122.225
Burulma açıları (°)		
C(14) C(9) N(1) C(8)	-4.5(5)	41.166
C(8) C(1) C(2) O(1)	1.0(4)	0.748
C(5) C(6) O(2) C(7)	-84.6(3)	78.764
C(2) C(1) C(8) N(1)	-0.2(4)	-1.861
C(10) C(9) N(1) C(8)	176.3(3)	-142.183
C(6) C(1) C(8) N(1)	179.9(2)	179.140
Cl(1) C(3) C(4) C(5)	-179.1(2)	-179.960

X-ışını ile elde edilen deneysel geometrisi ve YFT/B3LYP ile teorik olarak elde edilen geometrisinin üst üste getirilmesiyle ikisi arasındaki sapma incelendi. Şekil 3.10'de gösterilmiştir. Bu iki geometri arasındaki uyum incelendi ve X-ışını ile elde edilen ve YFT/B3LYP yöntemi ile elde edilen şekillenimlerin uyumlu olduğu görüldü. Ayrıca bu iki şekillenim arasındaki en büyük sapma (RMS – ortalama karekök hata hesabı) 0.5401 Å olarak bulundu.



Şekil 3.10. $C_{14}H_{10}BrCl_2NO_2$ molekülüne ait X-ışınları (mavi) ve YFT (sarı) geometrilerinin üst üste çizimi

A(C1-C6) ve B(C9-C14) halkaları arasındaki açı deneysel olarak $5.28(15)^\circ$ bulunmuştur. Şekil 3.11'de A(C1-C6) ve B(C9-C14) halkaları seçilerek halkalara ait düzlemler oluşturulmuştur ve bu iki düzlem arasındaki açı 40.17° olarak elde edilmiştir.



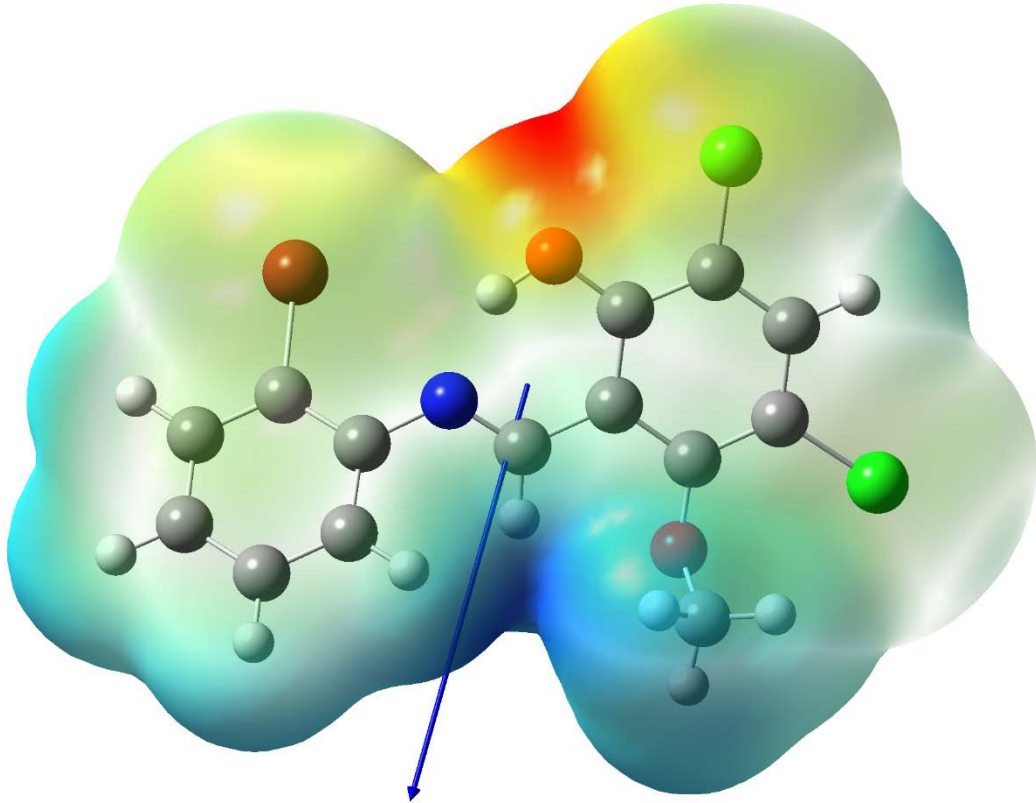
Şekil 3.11. $C_{14}H_{10}BrCl_2NO_2$ molekülüne ait düzlemler arası açı

$C_{14}H_{10}BrCl_2NO_2$ molekülünün YFT/B3LYP hesaplamaları 552 baz fonksiyonu ve 902 Gaussian tipi fonksiyon kullanılarak yapıldı. Molekül YFT/B3LYP yöntemi 6-311G++(d,p) baz seti ile optimizasyon yapılarak, enerjisi E (RB3LYP) = -115364.7554 eV olarak hesaplandı. Nükleer itme enerjisi ise E (NRE) = 57940.8754 eV bulunmuştur. Ayrıca; bir molekülün kutupluluğunun bir ölçüsü olan dipol moment değerleri de hesaplanmıştır. $C_{14}H_{10}BrCl_2NO_2$ molekülüne ait dipol moment değerleri Tablo 3.12’de verilmiştir. Ayrıca Şekil 3.12’te bu moleküle ait dipol moment vektörü gösterilmektedir.

Tablo 3.12. $C_{14}H_{10}BrCl_2NO_2$ molekülüne ait dipol moment değerleri (Debye)

μ_x	μ_y	μ_z	μ_{toplam}
-1.3625	-4.8364	1.1894	5.1635

-4.510e-2  4.510e-2

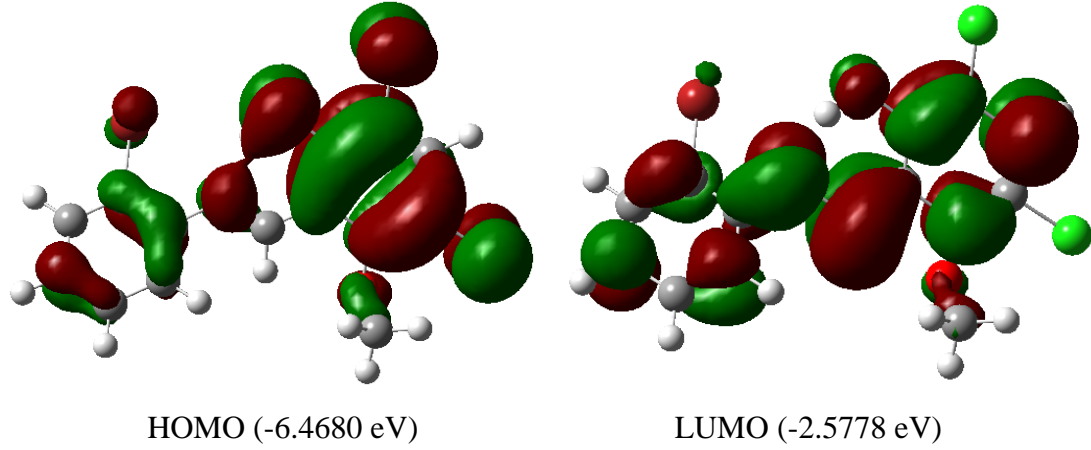


Şekil 3.12. $C_{14}H_{10}BrCl_2NO_2$ molekülüne ait dipol moment vektörü ve MEP haritası

Şekil 3.12’te molekülün elektrostatik potansiyel (MEP) haritası YFT hesaplamasından $C_{14}H_{10}BrCl_2NO_2$ molekülü için hesaplanmıştır. Bir moleküle ait MEP haritası, moleküldeki atomlar üzerine dağılmış olan yüklerin pozitif bir nokta yükü etkileşimini tanımlamaktadır (85). Bu MEP haritasında kırmızı renk olan kısımlarda yoğunlaşmış elektronegatiflik vardır. Burada çekirdeğe göre elektron yoğunluğu daha fazladır. Ayrıca, bu bölgeler kimyasal reaksiyona yatkındır. Mavi olan bölgelerde pozitif yükler bulunmaktadır. Bu yüzden reaksiyona girmesi bakımında kararsız bölgeleri temsil eder.

Şekil 3.12’te negatif olan azot ve oksijen atomlarında pozitif olan hidrojen atomlarının olduğu bölgeye doğru yönelen toplam dipol moment vektörü görülmektedir.

Son olarak YFT yöntemi kullanılarak $C_{14}H_{10}BrCl_2NO_2$ molekülünün HOMO ve LUMO düzenlenimi, yani sınır orbitalleri bulunmuştur ve Şekil 3.13'te bu düzenlenimler gösterilmektedir.



Şekil 3.13. $C_{14}H_{10}BrCl_2NO_2$ molekülünün HOMO ve LUMO düzenlenimi

Sınır orbitallerinde dolu olan en yüksek işgal edilmiş molekül orbital (HOMO) ve boş olan en düşük işgal edilmemiş molekül orbital (LUMO) olarak adlandırılmaktadır. Buna göre YFT/B3LYP yöntemi ile elde edilen HOMO ve LUMO incelendiğinde değerlerinin birbirine uzak olduğu görülmektedir. $E(\text{HOMO}) = -6.4680$ eV ve $E(\text{LUMO}) = -2.5778$ eV olarak hesaplanmış ve aralarındaki fark $\Delta E = -3.8902$ eV bulunmuştur. Bu durumda molekül kararlıdır diyebiliriz (86). Şekil 3.13'ten de görüldüğü gibi $C_{14}H_{10}BrCl_2NO_2$ molekülünün HOMO orbitali salisilaldimin üzerine LUMO orbitali ise hem salisilaldimin hem de anilin üzerine yoğunlaşmıştır ve her iki orbitalde P orbitallerinden şekillendiği görülmektedir.

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Tez çalışmamızda Schiff bazı olan, bazı 3,5-Dikloro-2-hidroksi-6-metoksibenzaldehit türevi bileşiklerin kristal ve molekül yapıları incelendi. Bileşiklerin tek kristal X-ışını kırınımı yardımı ile moleküler geometri ve paketlenme etkileşimleri incelenerek, kristal yapıları ortaya konuldu. Buradan elde edilecek veriler kullanılarak hesaplamalı yöntemler yardımı ile elektronik özellikleri ortaya konuldu.

o-hidroksi Schiff bazları OH (fenol-imin) ve NH (keto-amin) formundadır. *o*-hidroksi Schiff bazlarında meydana gelen proton transferi bu bileşiklerin fotokromizm ve termokromizm özelliği göstermesine neden olmaktadır. Fotokromik Schiff bazlarında hidroksil-O atomundan imin-N atomuna proton transferi ışık etkisi ile meydana gelirken, termokromik Schiff bazlarında ısı etkisi ile gerçekleşir (69). Ancak Schiff bazlarının fotokromizm ve termokromizm göstermesinin tek nedeni proton transferi değildir. Kristal ve moleküler yapının bu özelliklerine etkisi de büyüktür. Ayrıca yapılan çalışmalar termokromizm gösteren Schiff bazlarının düzlemsel bir yapıya sahip olup, sıkı bir biçimde istiflendiğini, fotokromizm gösterenlerin ise düzlemsel olmayıp, daha gevşek bir biçimde istiflendiğini göstermiştir (70,71).

İncelenen $C_{14}H_{10}Cl_3NO_2$ ve $C_{14}H_{10}BrCl_2NO_2$ moleküllerinin ikisinde de *o*-hidroksi Schiff bazlarındaki tautomerik form, yani enol-imin form gözlenmektedir. Bu sonuca, bazı önemli bağ uzunlukları ve konumlarından varıldı. Bu iki molekülde de bazı önemli bağ uzunlukları C8-N1, C2-O1, C1-C2 ve C1-C8 olarak ve O1-H1...N1 molekül içi hidrojen bağındaki hidrojen atomunun konumundan bu moleküllerin form yapısı anlaşıldı. Bu yapılarda C8-N1 çift bağ özellik göstermekte ve C2-O1 ise tek bağ özelliktedir. Bu enol-imin yapılarda O-H...N tipi molekül içi hidrojen bağları gözlenmektedir. $C_{14}H_{10}Cl_3NO_2$ molekülünün yapısında 2.540(3), $C_{14}H_{10}Cl_3NO_2$ molekülünün yapısında ise 2.552(3) olmak üzere O1...N1 arasında güçlü molekül içi hidrojen bağı gözlenmektedir. Ayrıca bu iki molekülde de S(5) ve S(6) halkaları görülmektedir. Moleküllerin geometrisi ile iki molekül incelendiğinde ikisinin de Schiff bazlarının termokromik yapıda olduğunu ve buradan yola çıkarak yaklaşık olarak düzlemsel olduklarını söyleyebiliriz. A(C1-C6) ve B(C9-C14) aromatik halkalarının arasındaki açı incelendiğinde $C_{14}H_{10}Cl_3NO_2$ ve $C_{14}H_{10}BrCl_2NO_2$

molekülleri için açı değeri 5.28(15)^o olarak bulundu. Bu gözlem sonucunda da düzlemsel oldukları ve termokromik özellik gösterdiklerini söyleyebiliriz.

Tablo 4.1. İncelenen bileşiklere ait özet veriler

	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₃ NO ₂	C ₁₄ H ₁₀ BrCl ₂ NO ₂
Kristal Sistemi	Triklinik	Triklinik
Uzay Grubu	P -1	P -1
Aromatik Halkalar Arası açı	5.28(15) ^o	5.28(15) ^o
Düzlemler Arası Açısı	37.72 ^o	40.17 ^o
μ _x	-1.9372	-1.3625
μ _y	-4.6601	-4.8364
μ _z	1.4112	1.1894
μ _{toplam}	5.2403	5.1635
RMS	0.4944 Å	0.5401 Å
E (RB3LYP)	-57840.7750 eV	-115364.7554 eV
E (NRE)	50025.6517 eV	57940.8754 eV
Baz Fonksiyonu	534	552
Gaussian Tipi Fonksiyon	861	902
HOMO	-6.4642 eV	-6.4680 eV
LUMO	-2.5843 eV	-2.5778 eV
ΔE	-3.8799 eV	-3.8902 eV
S	0.975	1.063
R	0.045	0.049
wR	0.090	0.085

Bu iki molekülde O-H...N (C₁₄H₁₀Cl₃NO₂ / O-H...Cl, C₁₄H₁₀BrCl₂NO₂ / O-H...Br) olmak üzere molekül içi hidrojen bağları gözlemlendi. Ayrıca C₁₄H₁₀Cl₃NO₂ molekülünde C-H...O zayıf moleküller arası bağ gözlemlendi. Bu etkileşimlere ek olarak iki molekülde de (C1-C6) ve (C9-C14) halkalarının merkezi Cg1 ve Cg2 olmak üzere π-π etkileşimi de gözlemlendi.

Moleküllerin kuramsal yöntemlerle incelenmesinde; Gaussian 09W yazılımı yardımıyla Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT) kullanılarak B3LYP modelinde 6-311G++(d,p) baz seti seçilerek moleküllerin optimizasyon işlemi gerçekleştirildi. Moleküllerde seçtiğimiz atomların X-ışını için bağ uzunlukları, bağ açıları, burulma açıları değerleri YFT/B3LYP için GaussView 5.0 yazılımı ile değerleri incelendi. Bunun yanı sıra moleküllerin enerji değeri, MEP haritası, dipol momenti, düzlemler arası açı, HOMO-LUMO gibi özellikleri incelendi.

C₁₄H₁₀Cl₃NO₂ ve C₁₄H₁₀BrCl₂NO₂ moleküllerinin deneysel olarak elde edilen X-ışını değerleri ile YFT yönteminde B3LYP modelinde 6-311G++(d,p) baz seti ile

elde edilen teorik değerler incelendi ve X-ışını ile YFT/B3LYP için elde edilen bağ uzunlukları, bağ açıları, burulma açıları gibi parametreleri bakıldı. Bu incelemeler sonucunda X-ışınları ile YFT/B3LYP verileri karşılaştırılmış ve uyum içerisinde olduğu görüldü.

Moleküllerin X-ışını ile elde edilen deneysel geometrisi ve YFT/B3LYP ile teorik olarak elde edilen geometrisinin üst üste getirilmesiyle bu iki geometri arasındaki sapma incelendi. Moleküllerde bu iki geometri arasındaki uyum incelendi. $C_{14}H_{10}Cl_3NO_2$ ve $C_{14}H_{10}BrCl_2NO_2$ moleküllerinin sapma değerleri sırasıyla 0.4944 Å ve 0.5401 Å olarak bulundu. X-ışını ile elde edilen ve YFT/B3LYP yöntemi ile elde edilen şekillenimlerin uyumlu olduğu görüldü.

Ayrıca moleküllerin MEP haritaları ve dipol momentleri oluşturuldu. $C_{14}H_{10}Cl_3NO_2$ ve $C_{14}H_{10}BrCl_2NO_2$ moleküllerinin toplam dipol moment değerleri sırasıyla 5.2403 debye ve 5.1635 debye olarak bulundu. MEP haritalarından moleküllerin oksijen atomlarının diğer atomlara göre daha çok elektronegatif özellik gösterdikleri sonucuna varıldı.

$C_{14}H_{10}Cl_3NO_2$ ve $C_{14}H_{10}BrCl_2NO_2$ molekülleri için YFT/B3LYP yöntemi 6-311G++(d,p) baz seti ile optimizasyon işlemleri yapılarak sırasıyla enerjileri -57840.7750 ve -115364.7554 eV olarak hesaplandı. Nükleer itme enerjileri ise 50025.6517 eV ve 57940.8754 eV olarak bulunmuştur

YFT yöntemi kullanılarak moleküllerin HOMO ve LUMO düzenlenimi, yani sınır orbitalleri bulundu. Sınır orbitallerinde dolu olan en yüksek işgal edilmiş molekül orbital (HOMO) ve boş olan en düşük işgal edilmemiş molekül orbital (LUMO) olmak üzere moleküllerin HOMO orbitali salisilaldimin üzerine LUMO orbitali ise hem salisilaldimin hem de anilin üzerine yoğunlaşmıştır ve her iki orbitalde *P* orbitallerinden şekillendiği görülmektedir. Bu iki molekül içinde HOMO ve LUMO değerlerinin birbirine uzak olduğu görüldü. Buna göre $C_{14}H_{10}Cl_3NO_2$ ve $C_{14}H_{10}BrCl_2NO_2$ moleküllerinin YFT/B3LYP yöntemi ile elde edilen HOMO ve LUMO orbitalleri incelendiğinde HOMO-LUMO değerleri arasındaki farklar sırasıyla -3.8799 eV ve -3.8902 eV bulundu. Bu durumda moleküllerin kararlı olduğu sonucuna varıldı (86).

Son olarak iki molekülün birbirinden tek farkı Cl ve Br atomudur. Genel olarak hesaplanan veriler karşılaştırıldığında $C_{14}H_{10}BrCl_2NO_2$ molekülü için μ_{toplam} , E

(RB3LYP) ve ΔE , $C_{14}H_{10}BrCl_2NO_2$ molekülü için ise düzlemler arası açısı, RMS, E (NRE) değerlerinin daha büyük değerlerde oldukları görüldü.

KAYNAKLAR

1. Giacovazzo, C., Monaco, H.L., Viterbo, D., Scordari, F., Gilli, G., Zanotti G., Catti, M. 1992. *Fundamentals of Crystallography*. Oxford University Press, New York.
2. Nakamoto, K. 1986. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. 4th Edition, Wiley, New York.
3. Senechal, M. 1996. *Quasicrystals and Geometry*. Cambridge University Press, Cambridge.
4. Durlu, T.N. 1992. *Katıhal Fiziğine Giriş*. Set Ofset, pp. 3-5, Ankara.
5. Azaroff, L.V. 1968. *Elements of X-Ray Crystallography*. McGraw-Hill, New York.
6. Kittel, C. 1986. *Introduction to Solid State Physics*. 6th Edition, Wiley, New York.
7. Stout, G.H., Jensen, L.H. 1989. *X-Ray Structure Determination, A Practical Guide*. Second Edition, John Wiley & Sons, New York.
8. Glusker, J.P., Trueblood, K.N. 2010. *Crystal Structure Analysis*, Third Edition, pp. 41-44, 236-258, Oxford University Press, New York.
9. Cullity, B.D. 1966. X-Işınları Difraksiyonu (Çeviri Sümer A.), *Teknik Üniversite Matbaası, Gümüşsuyu* 8: 111-117.
10. Jeffrey, J.W. 1971. *Methods in X-Ray Crystallography*, pp. 115-125, Academic Press, London and New York.
11. Giacovazzo, C. 1992. *Symmetry in Crystals*. Oxford University Press, Oxford.
12. Glusker, J.P., Trueblood, K.N. 1972. *Crystal Structure Analysis - A Primer*. Oxford University Press, New York.
13. Dikici, M. 2012. *Katıhal Fiziği*. Seçkin Yayıncılık, Ankara.
14. Stout, G.H., Jensen, L.H. 1968. *X-Ray Structure Determination – A Practical Guide*. MacMillan, New York.
15. Cochran, W. 1948. The Fourier Method of Crystal Structure Analysis. *Acta Crystallographica* 1 (3): 138-142.
16. Fair, C.K. 1990. *MoIEN, An Interactive Intelligent System for Crystal Structure Analysis*. Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands.
17. Glusker, J.P., Lewis, M., Rossi, M. 1994. *Crystal Structure Analysis for Chemists and Biologists*. VCH Publishers, New York.
18. Vainshtein, B.K. 1981. *Modern Crystallography I*. Springer, Heidelberg, Berlin.

19. Massa, W. 2004. *Crystal Structure Determination*. 2nd. Edition, Springer, Berlin.
20. Hehre W.J., Radom L., Schleyer P.V.R., Pople J.A. 1986. *Ab Initio Molecular Orbital Theory*. Wiley, New York.
21. Ramachandran, K.I., Deepa, G., Namboori, K. 2008. *Computational Chemistry and Molecular Modeling: Principles and Applications*. Springer, Heidelberg, Berlin.
22. Höltje, H.D., Sippl, W., Rognan, D., Folkers, G. 2003. *Molecular Modeling* (2nd Ed.), pp. 18-78, Wiley-VCH.
23. Lewars, E. 2004. *Computational Chemistry: Introduction to The Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics*. Kluwer Academic Publishers, New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow.
24. Atkins, P.W., Friedman, R.S. 1997. *Molecular Quantum Mechanics*. Third Edition, Oxford University Press, New York, USA.
25. Martin, Richard M. 2004. *Electronic Structure, Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom.
26. Whiffen, D.H. 1971. *Spectroscopy*. Second Edition, John Wiley and Sons, New York.
27. Davies, M. 1963. *Infra-red Spectroscopy and Molecular Structure*. University Reader in Chemistry, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, London, New York.
28. King, G.W. 1964. *Spectroscopy and Molecular Structure*. Holt, Rinehart and Winston, New York.
29. Foresman, J.B., Frisch, A.E. 1996. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*. Gaussian Inc., Pittsburgh, PA.
30. Hinchliffe, A. 1998. Modelling Molecular Structures. *Biochemical Education* 26 (1): 35-39.
31. Carey, F.A., Sundberg, R.J. 1984. *Advanced Organic Chemistry, Part A: Structure and Mechanisms*, 2 nd Ed., pp. 179-190, Plenum Press, New York, USA.
32. Erdem, S.S. 2001. Hesapsal Organik Kimya Ders Notları. Marmara Üniversitesi.
33. http://web.eng.fiu.edu/npala/eee6397ex/gordon_moore_1965_article.pdf Web adresinden 2 Temmuz 2015 tarihinde edinilmiştir.
34. http://www.gaussian.com/g_tech/g_ur/k_semiempirical.htm Web adresinden 22 Mayıs 2015 tarihinde edinilmiştir.

35. Löwdin, P.O. 1959. *Correlation Problem in Many-Electronic Quantum Mechanics I. Review of Different Approaches and Discussion of Some Current Ideas*. John Wiley & Sons, New York.
36. Hohenberg, P., Kohn W. 1964. Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review* 136 (3B): B864.
37. Mueller, M.R. 2001. *Fundamentals of Quantum Chemistry-Molecular Spectroscopy and Modern Electronic Structure Computations*, pp. 265, Kluwer Academic Publishers, Hingham, MA, USA.
38. Van-Leeuwen, R. 1994. *Kohn-Sham Potentials in Density Functional Theory*. Vrije Universiteit Amsterdam, The Netherlands.
39. Becke, A.D. 1993. Density-Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange. *Journal of Chemical Physics* 98 (7): 5648.
40. Cramer, J.C. 2004. *Essential of Computational Chemistry: Theories and Models*, 2nd Edition, John Wiley & Sons, USA.
41. Hinchliffe, A. 1987. *Ab Initio Determination of Molecular Properties*, pp. 152, Adam Hilger, Bristol.
42. Hinchliffe, J.R. 1981. *Cell Death in Embryogenesis*. In: *Cell Death in Biology and Pathology* (Bowen I.D. and Lockshin R.A., Eds.), pp. 35, Chapman and Hall, London.
43. Hehre, W.J., Stewart, R.F., Pople, J.A. 1969. Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. I. Use of Gaussian Expansions of Slater-Type Atomic Orbitals. *The Journal of Chemical Physics* 51 (6): 2657-2664.
44. Collins, F.H., Sakai, R.K., Vernick, K.D., Paskewitz, S., Seeley, D.C., Miller, L.H., Collins, W.E., Campbell, C.C., Gwadz, R.W. 1986. Genetic Selection of a Plasmodium-Refractory Strain of The Malaria Vector Anopholes Gambiae. *Science* 234 (4776): 607-610.
45. http://argo.urv.es/~bo/MOLMOD/Mike_Colvin/qc/bs.html Web adresinden 20 Mayıs 2015 tarihinde edinilmiştir.
46. Binkley, J.S., Pople, J.A., Hehre, W.J. 1980. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. 21. Small Split-Valence Basis Sets for First-row Elements. *J. Am. Chem. Soc.* 102: 939-947.
47. Dobbs, K.D., Hehre, W.J. 1987. Molecular Orbital Theory of The Properties of Inorganic and Organometallic Compounds. 6. Extended Basis Sets for Second-row Transition Metals. *Journal of Computational Chemistry* 8 (6): 880-893.

- 48.** Ditchfield, R., Hehre, W.J., Pople, J.A. 1971. Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. IX. An Extended Gaussian-Type Basis for Molecular-Orbital Studies of Organic Molecules. *J. Chem. Phys.* 54: 724-728.
- 49.** Binning Jr., R.C., Curtiss, L.A. 1990. Compact Contracted Basis Sets for Third-row Atoms: Ga–Kr. *Journal of Computational Chemistry* 11 (10): 1206-1216.
- 50.** Özek, A. 2010. 5-Metoksisalisilaldehit Türevi Olan Schiff Bazlarının Yapısal Özelliklerinin Deneysel X-Işını Kırınımı ve Kuramsal Yöntemlerle İncelenmesi. Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Samsun.
- 51.** Petersson, G.A. and Al-Laham, M.A. 1991. A Complete Basis Set Model Chemistry. II. Open-Shell Systems and The Total Energies of The First-row Atoms. *The Journal of Chemical Physics* 94 (9): 6081.
- 52.** Clark, T., Chandrasekhar, J., Spitznagel, G.W. and Schleyer P.V.R. 1983. Efficient Diffuse Function-Augmented Basis Sets for Anion Calculations. III. The 3-21+G Basis Set for First-row Elements, Li-F. *Journal of Computational Chemistry* 4 (3): 294-301.
- 53.** Frisch, M.J., Pople, J.A. and Binkley, J.S. 1984. Self-Consistent Molecular Orbital Methods 25. Supplementary Functions for Gaussian Basis Sets. *The Journal of Chemical Physics* 80 (7): 3265.
- 54.** Jensen, F. 1999. *Introduction to Computational Chemistry*, pp. 440-462, John Wiley & Sons, New York.
- 55.** Stewart, J.J.P. 1990. Semiempirical Molecular Orbital Methods. *In: Reviews in Computational Chemistry* (Lipkowitz, K.B., Boyd, D.B., Eds.), pp. 45-81, VCH Publishers, New York.
- 56.** Enchev, V., Chorbadjiev, S., Jordanov, B. 2002. Comparative Study of The Structure of Rhodanine, Isorhodanine, Thiazolidine-2,4-dione and Thiorhodanine. *Chemistry of Heterocyclic Compounds* 38 (9): 1110-1120.
- 57.** Fessenden, R.J., Fessenden, J.S. 1990. *Organic Chemistry* (4th Edition), pp. 1137, Brooks/Cole, California.
- 58.** Griffiths, D.J. 1999. *Introduction to Electrodynamics*, 3rd Ed., Prentice Hall, New Jersey.
- 59.** Gunnarson, O., Lundqvist B.I., 1976. Exchange and Correlation in Atoms, Molecules and Solids by The Spin-Density-Functional Formalism. *Physical Review B* 13: 4274-4298.

60. Fukui, K. 1975. *Theory of Orientation and Stereoselection*, pp. 420, Springer-Verlag, Berlin.
61. Lewis, D.F.V., Ioannides, C. and Parke, D.V. 1994. Interaction of a Series of Nitriles with The Alcohol-Inducible Isoform of P450: Computer Analysis of Structure-activity Relationships. *Xenobiotica School of Biological Sciences* 24 (5): 401-408.
62. Pearson, R.G. 1989. Absolute Electronegativity and Hardness: Applications to Organic Chemistry. *Journal of Organic Chemistry* 54 (6): 1423-1430.
63. Zhou, Z. and Parr, R.G. 1990. Activation Hardness: New Index for Describing The Orientation of Electrophilic Aromatic Substitution. *Journal of The American Chemical Society* 112 (15): 5720-5724.
64. Frisch, A., Nielsen, A.B., Frisch, M.J. 1998. *Gaussian 98 User's Reference*, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, USA.
65. Frisch, A., Nielsen, A.B., Holder, A.J. 2000. *GaussView User's Reference*, Version 2.0, Gaussian Inc., USA.
66. Frisch, E., Dennington II, R.D., Keith, T.A., Nielsen, B.A., Holder, A.J. 2003. *GaussView Reference*, Gaussian Inc., USA.
67. Patai, S. 1970. *Chemistry of The Carbon-Nitrogen Double Bond*, pp. 238-47, Wiley, New York.
68. Harold, H. 1998. *Organic Chemistry* (Uyar, T., Ed.), 9. Baskı, pp. 326-334, Palme Yayıncılık, Ankara.
69. Hadjoudis, E., Vittorakis, M., Mavridis, I.M. 1987. Photochromism and Thermochromism of Schiff Bases in The Solid State and in Rigid Glasses. *Tetrahedron* 43: 1345-1360.
70. Cohen, M.D., Schmidt, G.M.J., Flavian, S. 1964. Topochemistry. Part VI. Experiments on Photochromy and Thermochromy of Crystalline Anils of Salicylaldehydes. *J. Chem. Soc.* 2041-2051.
71. Moustakali-Mavridis, I., Hadjoudis, E. and Mavridis, A. 1978. Crystal and Molecular Structure of Some Thermochromic Schiff Bases. *Acta Cryst.* B34, 3709-3715.
72. Williams, D.R. 1972. Metals, Ligands and Cancer. *Chemical Reviews* 72 (3): 203-213.

- 73.** Calligaris, M., Nardin, G. and Randaccio, L. 1972. Structural Aspects of Metal-Complexes with Some Tetradentate Schiff-Bases. *Coordination Chemistry Reviews* 7 (4): 385-403.
- 74.** Sheldrick, G.M. 1997. *SHELXS-97, Program for Crystal Structure Determination*. University of Göttingen, Germany.
- 75.** <http://shelx.uni-ac.gwdg.de/SHELX/index.php> Web adresinden 2 Temmuz 2015 tarihinde edinilmiştir.
- 76.** Sheldrick, G.M. 1997. *SHELXL-97, Program for The Refinement of Crystal Structure*. University of Göttingen, Germany.
- 77.** <http://shelx.uni-ac.gwdg.de/SHELX/changes.php> Web adresinden 2 Temmuz 2015 tarihinde edinilmiştir.
- 78.** Burnett M.N. and Johnson C.K. 1996. *ORTEP-III: Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-6895.
- 79.** Farrugia, L.J. 1997. ORTEP-3 for Windows. *J. Appl. Cryst.* 30: 565-565.
- 80.** Mercury 1.4.2. Cambridge Crystallographic Data Centre.
- 81.** Spek, A.L. 1980–2011. *PLATON (C), The Van Der Waals Radii Used in The Analysis C: 1.70, H: 1.2, Cu: 1.4, N: 1.5, O: 1.52*. Utrecht University, The Netherlands.
- 82.** Spek, A.L. 2009. *Acta Cryst.* D65, pp. 148-155.
- 83.** Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G.A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H.P., Izmaylov, A.F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J.L., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Montgomery, J.A, Jr., Peralta, J.E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J.J., Brothers, E., Kudin, K.N., Staroverov, V.N., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J.C., Iyengar, S.S., Tomasi, J., Cossi, M., Rega, N., Millam, J.M., Klene, M., Knox, J.E., 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., Martin, R.L., Morokuma, K., Zakrzewski, V.G., Voth, G.A., Salvador, P., Dannenberg, J.J., Dapprich, S., Daniels, A.D., Farkas, Ö., Foresman, J.B., Ortiz, J.V., Cioslowski, J., Fox, D.J. 2009. *Gaussian 09, Revision D.01*. Gaussian Inc., Wallingford CT.

- 84.** http://www.gaussian.com/g_tech/gv5ref/basics.htm Web adresinden 22 Mayıs 2014 tarihinde edinilmiştir.
- 85.** Luque, F.J., Lopez J.M., Orozco, M. 2000. Perspective on “Electrostatic Interactions of a Solute with a Continuum. A Direct Utilization of Ab Initio Molecular Potentials for The Prevision of Solvent Effects.” *Theoretical Chemistry Accounts* 103 (3-4): 343-345.
- 86.** Roohi, H., Noruoz, A.R., Salemi, S., Sharaki, J. 2008. Theoretical Study of Solvent Effects on The Conformational Preference in CH₂FWH (W=O, S) Using PCM and IPCM Methods. *Journal of Molecular Liquids* 143 (2): 119-124.

ÖZGEÇMİŞ

11.04.1989 tarihinde Giresun'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Yeşilgiresun İlköğretim Okulunda, lise öğrenimini Giresun Lisesinde tamamladı. 2008 yılında girdiği Giresun Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünden 2013 yılında mezun oldu. 2013 yılında Giresun Üniversitesi Fizik Bölümü Katı Hal Anabilim Dalında yüksek lisans öğrenimine başladı.