



GİRESUN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

4-METOKSİFENOL GRUBU İÇEREN BAZI SCHIFF BAZI
BİLEŞİKLERİNİN KRİSTAL YAPI VE MOLEKÜLER ÖZELLİKLERİNİN
BELİRLENMESİ

ÇAĞLAYAN EMİROĞLU

OCAK 2014

GİRESUN ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

4-METOKSİFENOL GRUBU İÇEREN BAZI SCHIFF BAZI BİLEŞİKLERİNİN
KRİSTAL YAPI VE MOLEKÜLER ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

ÇAĞLAYAN EMİROĞLU

OCAK 2014

Fen Bilimleri Enstitü Müdürünün onayı.

...../...../.....

Doç. Dr. Kültigin ÇAVUŞOĞLU

Müdür

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

Doç. Dr. Birol ERTUĞRAL

Anabilim Dalı Başkanı

Bu tezi okuduğumu ve Yüksek Lisans tezi olarak bütün gerekliliklerini yerine getirdiğini onaylarım.

Doç. Dr. M. Serkan SOYLU

Danışman

Jüri Üyeleri

.....

.....

.....

.....

ÖZET

4-METOKSİFENOL GRUBU İÇEREN BAZI SCHIFF BAZI BİLEŞİKLERİNİN KRİSTAL YAPI VE MOLEKÜLER ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

EMİROĞLU, Çağlayan

Giresun Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. M. Serkan SOYLU

OCAK 2014, 102 sayfa

Bu tez çalışmasında o-hidroksi Schiff bazlarından türetilen, $C_{15}H_{13}BrFNO_2$ ve $C_{30}H_{24}I_2N_2O_4$ organik moleküllerinin, tek kristal X-ışını yapı çözümleri ve kuramsal hesaplama yöntemi ile elde edilen bazı özellikleri incelenmiştir.

İncelenen kristaller, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Organik Kimya Laboratuvarında sentezlenmiştir. Bu kristallerin X-ışını kırınım verileri Oxford Xcalibur difraktometresi ile elde edilmiştir. Toplanan şiddet verilerinin analizi sonucunda, kristallerin geometrik parametreleri ile molekül içi ve moleküller arası etkileşimleri hakkında bilgi edinilmiştir.

Kuramsal çalışmalarda Gaussian 03W ve GaussView 4.1.2 paket programları kullanılmıştır. Moleküllerin geometri optimizasyonu yoğunluk fonksiyonel kuramı yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Ayrıca moleküllerin titreşim frekansları ve moleküler elektrostatik potansiyelleri hesaplama yoluyla elde edilmiştir. Elde edilen teorik sonuçlar deneysel sonuçlarla desteklenmiş ve ayrıntılı bir şekilde tartışılmıştır.

Anahtar Kelimeler : X-ışınları Kırınımı, Schiff Bazı, Moleküler Modelleme, Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı.

ABSTRACT

DETERMINATION OF THE CRYSTAL STRUCTURE AND MOLECULAR PROPERTIES OF SOME SCHIFF BASE COMPOUNDS CONTAINING 4-METHOXYPHENOL GROUP

EMİROĞLU, Çağlayan

University of Giresun

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Physics, Master Thesis

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. M. Serkan SOYLU

JANUARY 2014, 102 pages

In this study, we investigated X-ray single crystal structure solutions and some properties obtained from the theoretical calculations, of $C_{15}H_{13}BrFNO_2$ and $C_{30}H_{24}I_2N_2O_4$ organic Schiff base molecules.

These crystals were synthesized in the Organic Chemistry Laboratory of Chemical Department, Faculty of Art and Science, Ondokuz Mayıs University. For the specified crystals, the intensity data collected on Oxford Xcalibur diffractometer. The consequence of structure solutions, geometric parameters and intramolecular and intermolecular interactions of crystals were interpreted. The theoretical calculations were performed with Gaussian 03W and GaussView 4.1.2 programs. First, in order to determine most stable geometries for each molecules, the geometry optimization was performed with Density Functional Theory. In addition, in this study, some properties of molecules such as vibrational frequencies, molecular electrostatic potential surface, which are not obtained from X-ray single crystal structure solution, were calculated.

Keywords: X-Ray Diffraction, Schiff Base, Molecular Modelling, Density Functional Theory.

TEŞEKKÜR

Lisansüstü çalışmalarım boyunca her zaman bana destek olan, tecrübe ve düşüncelerini benden esirgemeyen, kendimi geliştirmem konusunda bana cesaret veren, bilgisiyle yoluma ışık tutan çok değerli hocam Sayın Doç. Dr. M. Serkan SOYLU'ya sonsuz teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Bana her zaman güvenen ve destek olan, çok değerli aileme ve yakın arkadaşlarıma en derin teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	I
ABSTRACT	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER	IV
TABLolar DİZİNİ	VII
TABLO	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VIII
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	X
1. GİRİŞ	1
1.1 Schiff Bazlarının Genel Özellikleri	3
1.1.1. Schiff Bazlarının Termokromik ve Fotokromik Etkileri	4
1.1.2. Schiff Bazlarının Biyolojik Aktiviteleri ve Kullanım Alanları	5
1.2. Kristal Yapılar	6
1.2.1. Kristal Sistemleri ve Bravais Örgüleri.....	9
1.2.2. Kristallerde Simetri.....	13
1.2.3. Kristal Düzlemleri ve Miller İndisleri	19
1.2.4. X-Işınları ve X-Işınları Kırınımı.....	21
1.2.4.1. X-Işınlının Oluşumu ve Özellikleri	21
1.2.4.2. Sürekli ve Karakteristik Spektrum	23
1.2.4.2.1. Sürekli X-ışınları	23
1.2.4.2.2. Karakteristik X-ışınları	24
1.2.4.3. X-ışınlarının Kırınımı (Bragg Yasası)	27
1.2.5. X-ışınlarının Birim Hücrede Saçılması	32
1.2.5.1. Yansıma Şiddetini Etkileyen Faktörler	34
1.2.6. Tek Kristal Difraktometreleri	37
1.2.6.1. Oxford Xcalibur Mova Difraktometresi.....	37
1.2.7. Kristal Yapı Analizi	40
1.2.7.1. Kristal Yapı Çözümü	41
1.2.7.1.1. Direk Yöntemler	43
1.2.7.2. Kristal Yapı Arıtımı	44
1.2.7.2.1. Fark Fourier Sentezi	45

1.2.7.2.2. En Küçük Kareler Yöntemi	46
1.2.7.2.3. Yapının Doğruluk Kriterleri	47
1.2.8. Spektroskopik Yöntemler	48
1.2.8.1. Kızıl Ötesi Spektroskopisi	48
1.2.9. Kuantum Mekaniksel Yöntemlerle Moleküler Modelleme	51
1.2.9.1. Kuantum Mekaniksel Hareket Denklemi: Schrödinger Denklemi	52
1.2.9.2. Born-Oppenheimer Yaklaşımı	53
1.2.9.3. Dalga Fonksiyonu Yaklaşımları.....	55
1.2.9.3.1. Hartree Fock Yaklaşımı.....	55
1.2.9.3.2. Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı	57
1.2.9.4. Enerjiden Hesaplanan Özellikler.....	58
1.2.9.4.1. Potansiyel Enerji Yüzeyi	58
1.2.9.4.2. Geometri Optimizasyonu.....	59
1.2.9.5. Moleküler Elektrostatik Potansiyel	59
2. MATERYAL VE METOT	60
2.1. Kristallerin Sentezlenmesi.....	60
2.2. Ölçüm Sistemleri	60
2.2.1. Oxford Xcalibur Mova Difraktometresi	60
2.2.2. X-ışını Kırınım Sistemleri ve Yapı Çözümleme Yöntemleri	60
2.2.3. IR Ölçümleri	60
2.3. Teorik Hesaplamalarda Kullanılan Yöntemler.....	61
2.3.1. Gaussian 03W Programı	61
2.3.2. Çalışılan Moleküllerin Teorik Hesaplamaları.....	61
3. ARAŞTIRMA BULGULARI	63
3.1. 2-[(5-brom-4-flor-2-metilfenilimin)metil]-4-metoksifenol C ₁₅ H ₁₃ BrFNO ₂ (I) Kristalinin Sentezi	63
3.1.1. 2-[(5-brom-4-flor-2-metilfenilimin)metil]-4- metoksifenol C ₁₅ H ₁₃ BrFNO ₂ (I) Kristalinin X-ışını Kırınımı Çalışmaları	63
3.1.2. 2-[(5-brom-4-flor-2-metilfenilimin)metil]-4-metoksifenol C ₁₅ H ₁₃ BrFNO ₂ (I) Kristalinin HF ve YFK Çalışmaları	68
3.1.3. 2-[(5-brom-4-flor-2-metilfenilimin)metil]-4-metoksifenol C ₁₅ H ₁₃ BrFNO ₂ (I) Kristalinin IR Çalışmaları.....	72
3.2. 2-[(3-iyot-4-metilfenilimin)metil]-4-metoksifenol C ₃₀ H ₂₄ I ₂ N ₂ O ₄ (II) Kristalinin Sentezi	74

3.2.1. 2-[(3-iyot-4-metilfenilimin)metil]-4-methoksifenol C ₃₀ H ₂₄ I ₂ N ₂ O ₄ (II) Kristalinin X-ışını Kırınımı Çalışmaları	74
3.2.2. 2-[(3-iyot-4-metilfenilimin)metil]-4-methoksifenol C ₃₀ H ₂₄ I ₂ N ₂ O ₄ (II) Kristalinin HF ve YFK Çalışmaları	79
3.2.3. 2-[(3-iyot-4-metilfenilimin)metil]-4-methoksifenol C ₃₀ H ₂₄ I ₂ N ₂ O ₄ (II) Kristalinin IR Çalışmaları	84
4. TARTIŞMA VE SONUÇ	87
4.1. X-ışını Kırınımı Çalışmaları	87
4.2. IR Çalışmaları	88
4.3. Kuramsal Hesaplamalar	89
5. ÖNERİLER	91
KAYNAKLAR	92
ÖZGEÇMİŞ	102

TABLolar DİZİNİ

TABLO

1.1 Kristal sistemleri ve Bravais örgüleri.....	12
3.1 C ₁₅ H ₁₃ BrFNO ₂ (I) bileşiğine ait kırınım ve yapı artım verileri	65
3.2 C ₁₅ H ₁₃ BrFNO ₂ (I) bileşiğinin hidrojen bağı geometrisine ait ayrıntıları (Å,°)...	68
3.3 C ₁₅ H ₁₃ BrFNO ₂ (I) bileşiğinin deneysel ve hesaplanan seçilmiş bazı bağ uzunlukları (Å).....	69
3.4 C ₁₅ H ₁₃ BrFNO ₂ (I) bileşiğinin deneysel ve hesaplanan seçilmiş bağ ve burulma açıları (°)	70
3.5 C ₁₅ H ₁₃ BrFNO ₂ (I) kristalinin bazı teorik ve deneysel titreşim frekansları (cm ⁻¹)	73
3.6 C ₃₀ H ₂₄ I ₂ N ₂ O ₄ (II) bileşiğine ait kırınım ve yapı artım verileri.....	76
3.7 C ₃₀ H ₂₄ I ₂ N ₂ O ₄ (II) bileşiğinin hidrojen bağı geometrisine ait ayrıntıları (Å,°).....	78
3.8 C ₃₀ H ₂₄ I ₂ N ₂ O ₄ (II) bileşiğinin π (halka) etkileşimine ait ayrıntılar (Å,°)	79
3.9 C ₃₀ H ₂₄ I ₂ N ₂ O ₄ (II) bileşiğinin deneysel ve hesaplanan seçilmiş bazı bağ uzunlukları (Å).....	80
3.10 C ₃₀ H ₂₄ I ₂ N ₂ O ₄ (II) bileşiğinin deneysel ve hesaplanan seçilmiş bağ ve burulma açıları (°)	81
3.11 C ₁₅ H ₁₃ BrFNO ₂ (II) kristalinin bazı teorik ve deneysel titreşim frekansları (cm ⁻¹)	86
4.1 (I) ve (II) moleküllerine ait bazı bağ uzunlukları.....	87
4.2 Moleküllerin bazı titreşim frekansları	89
4.3 Moleküllere ait parametrelerin KOK değerleri	89

ŞEKİLLER DİZİNİ

ŞEKİL

1.1 Schiff bazı tepkimesi.....	3
1.2 o-hidroksi Schiff bazlarının tautometrik durumları	4
1.3 İki-boyutlu bir kristal	7
1.4 Nokta örgü.....	9
1.5 Birim hücre	9
1.6 Birim hücreler	10
1.7 Eşdeğer olan ve eşdeğer olmayan örgü noktaları.....	11
1.8 Bravais Örgüleri	13
1.9 Öteleme simetrisi	14
1.10 Bir üçlü eksen etrafında dönme simetrisi.....	15
1.11 a) m düzleminde yansıma, b) ardı ardına yansımalar	15
1.12 a) Simetri merkezi (o), b) Simetri merkezi+öteleme	16
1.13 Birli, ikili ve üçlü inversiyon merkezleri	16
1.14 Bir örgü noktasının yansıması ve ötelemesi.....	17
1.15 Kayma düzlemi	17
1.16 Vida eksenleri	18
1.17 P düzleminin Miller indisleri (326) dır	19
1.18 Kübik kristallerdeki bazı önemli düzlemler ve bu düzlemlerin Miller indisleri	20
1.19 Elektromanyetik spektrum	21
1.20 X-ışını tüpü	22
1.21 Hızlandırıcı gerilime bağlı olarak elde edilen sürekli X-ışını spektrumu	24
1.22 Sürekli X-ışını spektrumu oluşumu	24

1.23 Karakteristik X-ışını spektrumu.....	25
1.24 Karakteristik X-ışını spektrumu oluşumu	26
1.25 Bragg kırınımı	28
1.26 Ewald küresi.....	30
1.27 Ewald küresi ve ters örgü noktalarının temsili şekli	32
1.28 Oxford Xcalibur Mova difraktometresinin geometrisi	39
1.29 Oxford Xcalibur Mova Difraktometresi	40
1.30 X-ışını kırınımı yönteminde kullanılan aşamalar.....	41
1.31 Temel titreşim türleri.....	51
3.1 2-[(5-brom-4-flor-2-metilfenilimin)metil]-4-metoksifenol bileşiğinin şematik gösterimi.....	63
3.2 C ₁₅ H ₁₃ BrFNO ₂ (I) kristalinin %50 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş Olex 2 diyagramı (Kesikli çizgiler molekül içi hidrojen bağı temsil etmektedir.).....	66
3.3 C ₁₅ H ₁₃ BrFNO ₂ (I) kristalinin moleküller arası hidrojen bağı geometrisi (\$:1/2+x,1-y,z)	67
3.4 C ₁₅ H ₁₃ BrFNO ₂ (I) molekülünün MEP haritası	72
3.5 C ₁₅ H ₁₃ BrFNO ₂ (I) kristalinin IR spektrumu	72
3.6 2-[(3-iyot-4-metilfenilimin)metil]-4-metoksifenol bileşiğinin şematik gösterimi.....	74
3.7 C ₃₀ H ₂₄ I ₂ N ₂ O ₄ (II) kristalinin %50 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş Olex 2 diyagramı (Kesikli çizgiler molekül içi hidrojen bağı temsil etmektedir).....	77
3.8 C ₃₀ H ₂₄ I ₂ N ₂ O ₄ (II) bileşiğinin π (halka) etkileşimi	78
3.9 C ₁₅ H ₁₃ N ₁ O ₃ Br ₂ (II) molekülünün MEP haritası	84
3.10 C ₁₅ H ₁₃ N ₁ O ₃ Br ₂ (II) kristalinin IR spektrumu	84

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$	Birim hücre parametreleri
V	Birim hücre hacmi (\AA^3)
$\rho(xyz)$	Birim hacimdeki elektron sayısı veya herhangi bir x, y, z noktasındaki elektron yoğunluğu
Z	Birim hücredeki asimetric birimdeki molekül sayısı
θ	X-ışınları Bragg gelme ve yansıma açısı
h, k, l	Miller indisleri
ϕ	Yapı faktörünün fazı
A	Soğurma faktörü
K	Skala faktörü
L	Lorentz faktörü
P	Kutuplanma faktörü
T	Sıcaklık faktörü
E	Sönüm faktörü
$T_{\min, \max}$	Minimum veya maksimum geçirgenlik
μ	Çizgisel soğurma katsayısı (mm^{-1})
f	Atomik saçılma faktörü
$F(hkl)$	Yapı faktörü
R	Güvenirlilik faktörü
wR	Ağırlıklı güvenirlilik faktörü
S	Yerleştirme faktörü

R_{int}	Toplanan verilerin kalitesini gösteren bir indis
Ψ	Dalga fonksiyonu
\hat{H}	Hamiltonian işlemcisi
E	Hamiltonian işlemcisi özdeğeri
\hat{J}	Coulomb işlemcisi
\hat{K}	Değiş tokuş işlemcisi
$\hat{\mu}$	Dipol moment işlemcisi
V_{NN}	Sabit çekirdek potansiyeli

KISALTMALAR

HF	Hartree Fock
HF-ÖUA	Hartree Fock-Öz uyumlu alan
YFK	Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı
PEY	Potansiyel enerji yüzeyi
KOK	Kare ortalama karekök
MEP	Moleküler Elektrostatik Potansiyel
SWL	En kısa dalga boyu sınırı
e.n	Erime noktası
IR	Kızılötesi
UV	Morötesi
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
a.b	Atomik birim

1. GİRİŞ

Kristalografi, kristal yapıya sahip malzemelerin yapısının moleküler düzeyde aydınlatılmasına yönelik olarak geliştirilmiş bir disiplindir. Kristalleşmiş maddelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri, kristal ve moleküler yapı ile yakından ilişkili olduğundan, kristal yapı tayini büyük önem taşımaktadır. Bundan dolayı araştırmacılar pek çok deneysel yöntem geliştirmişlerdir. Bu deneysel yöntemlerden biri de, tek kristal X-ışını kırınımı yöntemidir.

X-ışınlarının kristal düzlemleri tarafından kırınıma uğradığı ilk olarak 1912 yılında Alman fizikçi Max Von Laue tarafından bulunmuştur. Bu çalışmada X-ışınlarının dalga karakterli olduğu ve kristalde X-ışınlarının kırınıma uğradığı gözlenmiştir. Bu buluş kristal yapı tayini için çok kullanışlı bir yöntemin ortaya çıkmasını da beraberinde getirmiştir.

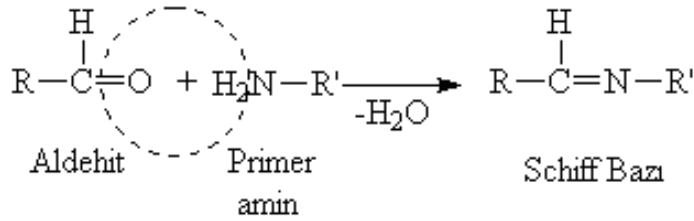
Kristal yapının belirlenmesinde en etkili yöntem, X-ışınları kırınım teknikleridir. Genel olarak X-ışınları kırınımı ile yapı araştırmalarında izlenen yol, kırınım desenlerinde mevcut Bragg yasalarının, açısal dağılımını ve şiddetlerinin ölçülmesini içerir. Bu şekilde elde edilen verilere çeşitli analitik metotlar uygulanarak, moleküldeki atomların bağ uzunlukları, bağ açıları, dihedral açılar, düzlemler arası açılar, atomlar arası uzaklıklar, atomların konumları gibi bir çok geometrik parametreler belirlenebilmektedir. Kırınım yöntemi ile toplanan veriler ışığı altında, sırasıyla önce yapı çözümü ardından yapının arıtımı ile gerekli bilgiler elde edilmektedir. Diğer taraftan moleküllerin başka özelliklerini belirlemek için yine farklı spektroskopik teknikler (IR, UV, NMR gibi) kullanılmaktadır. Son yıllarda bu spektroskopik yöntemlerin desteklenmesi ve moleküllere ait farklı özelliklerin belirlenmesi için kuantum mekaniksel yöntemlerden faydalanılması araştırmacıların ilgilendikleri konular arasında yer almaktadır. Bilindiği üzere kuantum mekaniği atomlara ve moleküllere uygulanmaktadır. Son zamanlarda çok kullanışlı bilgisayar programlarının geliştirilmesiyle birlikte çok elektronlu atomların ve moleküllerin enerji ve konformasyonlarının hesaplanmasıyla ilgili sorunlar minimize edilmiştir.

Bu yüksek lisans tez çalışmasında, $C_{15}H_{13}BrFNO_2$ (I) ve $C_{30}H_{24}I_2N_2O_4$ (II) Schiff bazı organik bileşikleri deneysel ve kuramsal olarak incelenmiştir. Deneysel

olarak tek kristal X-ışını kırınım tekniği ve IR spektroskopisi kullanılmıştır. Tek kristal X-ışını kırınım tekniği ile moleküllerin geometrik parametreleri (bağ uzunlukları, bağ açıları ve burulma açıları) ve molekül içi ve moleküller arası etkileşimleri belirlenmiştir. IR spektroskopisi kullanılarak moleküllere ait bazı karakteristik titreşim frekansları belirlenmiştir. Deneysel olarak elde ettiğimiz bilgilere ek olarak, moleküllerin moleküler enerjilerinin minimum olduğu optimize geometriler, moleküllerin titreşim frekansları ve moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritaları, Gaussian 03W programı kullanılarak elde edilmiştir.

1.1 Schiff Bazlarının Genel Özellikleri

Yapılan çalışmada incelenen bileşikler, Schiff bazı içermektedir. Schiff bazları ilk kez Alman kimyager Hugo Schiff tarafından elde edilmiştir. Schiff bazlarının genel formülü $RCH = NR'$ şeklinde olup aldehit ve ketonların primer aminlerle ($R-NH_2$) kondenzasyonları sonucunda oluşmaktadır [1]. Bu işlem Şekil 1.1'de verilmiştir.



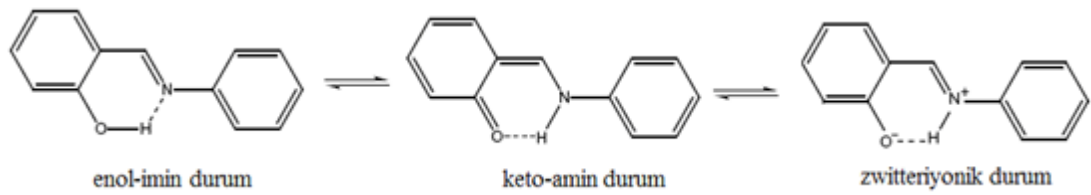
Şekil 1.1 Schiff bazı tepkimesi

Schiff bazlarına azometinler veya iminler de denilmektedir [2]. En yaygın adlandırma alkiliden amin şeklindeki adlandırmadır. Schiff bazları genellikle türetildikleri aldehit ya da ketonun adına -imin eki eklenerek veya -aldimin ve -ketimin son ekleri kullanılarak adlandırılırlar [3].

Schiff bazları sahip oldukları biyolojik ve kimyasal özelliklerinden dolayı oldukça ilgi çekicidir. Birçok Schiff bazı antibakteriyel, antikanser ve antioksidan özelliğe sahiptir ve bunlardan dolayı birçok önemli ilaç maddesinin sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanılmıştır [4,5]. Ayrıca Schiff bazlarının metal bağlama yeteneğinden dolayı koordinasyon kimyasında ligand olarak oldukça geniş bir kullanımı vardır [2].

Schiff bazlarının yapısını detaylı bir şekilde açıklamak için çok sayıda spektroskopik ve kristalografik çalışma yapılmıştır. Özellikle molekül içi hidrojen bağı meydana getiren ve farklı tautomerik yapılarla sahip olabilen o-hidroksi Schiff bazları ilgi çekmektedir. o-hidroksi Schiff bazlar genellikle iki mümkün tautomerik durumda gözlenirler. Bu iki olası tautomerik durum, oksijen ve azot atomu arasında meydana gelen molekül içi hidrojen bağındaki hidrojen atomunun konumuna göre değişir. OH durumu enol-imin (benzenoid) olarak adlandırılırken, NH durumu keto-amin (kinoid) ile zwitteriyonik olarak adlandırılan iki farklı durumda bulunabilir

(Şekil 1.2). Bu iki yapının birbirlerine göre farkı yalnızca çift bağın ve hidrojeninin yerleridir [6]. Gaz fazında NH durumu daha kararsızken, kristal yapıda moleküller arası etkileşimler ve hidrojen bağları ile NH durumunun kararlılığı sağlanır. o-hidroksi Schiff bazlarının çoğu, kristallerde OH durumunda bulunurlar ve NH durumuna göre daha kararlı oldukları kabul edilir [7]. Zwitteriyonik durumda bulunan o-hidroksi Schiff bazları molekül içi iyonik bir hidrojen bağına sahiptirler ($N^+ - H \dots O^-$) ve doğal keto-amin durumundan, $N^+ - H$ bağı uzunluğuna bakılarak kolayca ayırt edilebilirler. $N^+ - H$ bağı uzunluğu, doğal keto-amin durumunda ki $N - H$ bağı uzunluğundan (0,87 Å) daha uzundur [8,9,10].



Şekil 1.2 o-hidroksi Schiff bazlarının tautometrik durumları

1.1.1. Schiff Bazlarının Termokromik ve Fotokromik Etkileri

Schiff bazları, hidroksi O atomundan imine N atomuna proton transferiyle fotokromik ve termokromik karakteristikleriyle de sınıflandırılabilir. Fotokromizm, bir molekülün ışıkla renkli başka bir moleküle dönüşmesidir. Termokromizm ise bir bileşiğin ısı etkisinde renkli başka bir moleküle dönüşmesidir. Her iki özellik de tersinirdir. Schiff bazlarının fotokromizm ve termokromizm göstermesinin tek nedeni proton transferi değildir. Kristal ve moleküler yapının bu özelliklerine etkisi büyüktür.

Termokromizm gösteren Schiff bazları düzlemsel bir yapıya sahiptir ve sıkı bir biçimde istiflenirlerken, fotokromizm gösteren bileşikler düzlemsel olmayıp daha gevşek bir biçimde istiflenmişlerdir [11,12,13]. Termokromik türler cis-keto durum ile meydana gelirken fotokromik türler trans-keto durumla oluşmaktadır. Cis-trans dönüşümü termokromik moleküllerin düzlemsel olarak paketlenmelerinden dolayı mümkün değil iken fotokromik olanlarda bu dönüşüm kolaylıkla sağlanmaktadır. Bir

Schiff bazının fotokromizm gösterebilmesi için iki molekül arasındaki uzaklığın en az 3.5 Å olması gerekir ve bu uzaklık moleküler dönmeyi sağlamaktadır [12,14].

1.1.2. Schiff Bazlarının Biyolojik Aktiviteleri ve Kullanım Alanları

Schiff bazları biyolojik aktivitelerinden dolayı kimyanın çeşitli alanları ve biyokimya açısından önemlidir. Schiff bazlarının en ilgi çekici biyolojik aktiviteleri aminoasit sentezindeki rolleridir. α -Amino asitlerin ($RCH(NH_2)COOH$) sentezinde önemli ara bileşiklerdir. α -Amino asitler, organizmada proteinlerin sentezinde kullanılır [15]. Ayrıca Schiff bazların fotokromizm özelliğine sahip olmaları radyasyon şiddetini kontrol etme ve ölçme, görüntü sistemleri ve optik bilgisayarlar gibi değişik alanlarda kullanılmalarına yol açmıştır [16].

Genelde renksiz katılar olmalarına rağmen bazıları renklidir. Bu özelliklerinden yararlanılarak boya endüstrisinde kullanılabilirler (fenilen mavisi ve naftol mavisi gibi). Bunun dışında elektronik gösteri sistemleri içinde sıvı kristal olarak, kauçuk hızlandırıcı ve kimyasal aracı olarak da kullanılabilirler. Schiff bazları ayrıca mantar öldürücü ve böcek öldürücü ilaçların bileşiminde de bulunabilirler [16]. Schiff bazları birçok önemli bileşiğin hazırlanmasında ara üründür [17]. Ayrıca parfüm ve ilaç endüstrisinde de oldukça fazla kullanılırlar.

Polisiloksan ve PVC'nin stabilizasyonu için di salisiliden propilen diamin kullanılmaktadır. Aynı zamanda bu Schiff bazının nikel şelatının termoplastik reçineler için ışık stabilizatörü olarak kullanılmasının uygun olduğu bilinmektedir. [18].

1.2. Kristal Yapılar

Bir katı, dışarıdan bakıldığında düzgün şekilli ve sürekli bir cisim olarak görülür. Bazı katıların dış görünüşlerinin oldukça düzenli olması ilk önce mineralleri araştıran jeologlar tarafından fark edilmiştir. Dış görünüşlerinin düzenli oluşu, bunların özdeş yapı taşları olarak seçilebilecek birimlerin düzenli tekrarı sonucu oluştuklarının düşünülmesine yol açmıştır. Deneyler de, bazı katıların atomların veya atom gruplarının oluşturduğu temel birimlerin düzenli tekrarı sonucu elde edilebileceğini göstermektedir. Bu temel birimler katının içinde rast gele dağılmış değildirler ve birbirlerine göre oldukça düzenli konumda bulunurlar.

Atom veya atom gruplarının böyle bir düzen içinde bulunduğu katı cisme kristal denir. Bir başka deyişle; kristal, atomların veya atom gruplarının üç boyutlu uzaydaki periyodik bir dizilişidir.

Atomların yerleşiminin geometrisine bağlı olarak değişen birçok kristal yapı tipi vardır. Katının fiziksel özellikleri kristalin yapı tipine de bağlı olduğundan, bu yapıların bilinmesi bilim adamları kadar mühendisleri de ilgilendirmektedir.

Bazı katılardaki atomlar rastgele yerleşmiş olabilirler, yani, bu katılar kristal yapıya sahip değildirler. Bunlara amorf cisimler denir. Cam, plastik, odun, ... gibi maddeler buna örnek olarak gösterilebilir.

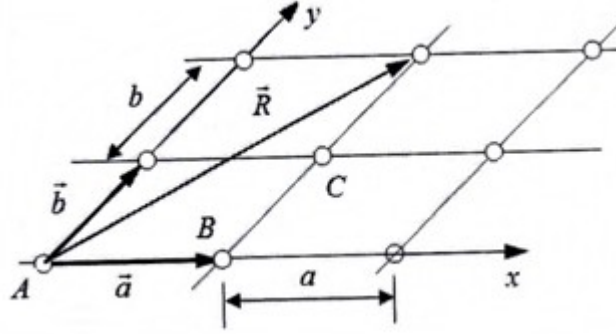
İdeal bir kristal, özdeş yapı birimlerinin uzayda sonsuz tekrarı ile elde edilir. Bakır, demir, gümüş, alüminyum ve alkali metaller gibi en basit kristallerde, yapı birimi bir tek atomdur. Yapı birimi, inorganik kristallerde 100 ve protein kristallerinde 10000 atomun üstüne çıkar.

İki-boyutlu bir kristal Şekil 1.3'de gösterilmektedir. Bu şekilde, x-ekseni üzerinde en yakın komşu iki atom arasındaki uzaklık a ve y-ekseni üzerinde en yakın komşu iki atom arasındaki uzaklık b 'dir. İki-boyutlu uzaydaki böyle bir kristal, periyodikliğini x- ve y- doğrultularının her ikisinde birden $-\infty$ dan $+\infty$ a kadar sürdürür.

Şekil 1.3'de verilen iki-boyutlu kristaldeki A, B, C, ... konumları eşdeğerdir. Bu konumlardan herhangi birine yerleşecek bir gözlemciye kristal kesin olarak aynı

görünür. Bu durum, kristalin öteleme simetrisine sahip olduğunu söyleyerek de ifade edilebilir. Eğer kristal herhangi iki atomu birleştiren bir \vec{R} vektörü kadar ötelenirse, o yine ötelenmeden önceki ile tam olarak aynı yapıya sahip olur. Bir başka deyişle, kristal böyle bir öteleme altında değişmez kalır.

Şekil 1.3'de verilen iki-boyutlu kristaller, tabakalar halinde üst üste yerleştirilerek üç-boyutlu bir kristal yapı elde edilir. Şekil 1.3'de içi boş yuvarlaklar atomların yerlerini göstermektedir.



Şekil 1.3 İki-boyutlu bir kristal

Gerçek hayatta büyük ve kusursuz kristal bulmak hemen hemen imkansızdır, yani, ideal-kusursuz- kristal bulunamaz. Kristallerin kusurlu olmasına sebep olan önemli birkaç örnek durum aşağıda sıralanmaktadır:

- Ne kadar büyük olursa olsun, gerçek bir kristal sonuçta yine de sonlu bir büyüklüğe sahip olmak zorundadır. Bu yüzden, üç-boyutlu uzaydaki bir kristalin yüzeyi bir kusur olarak değerlendirilir. Kristalin yüzeyinde periyodiklik sona erer. Yüzeye yakın atomlar, derindekilerden farklı bir çevre içindedirler. Bunun sonucu olarak da farklı davranırlar.
- Gerçek kristallerin içinde az da olsa her zaman yabancı atomların bulunması mükemmellikten sapmaya bir başka örnektir.
- İdeal kristallerdeki atomların denge konumlarında hareketsiz oldukları kabul edilmektedir. Halbuki termal titreşimlerin, sıcaklığa bağlı olarak, atomlara denge konumları civarında küçük hareketler yaptırdığı bilinmektedir.

- Kristallerde farklı yoğunluklarda olmakla beraber, her zaman; nokta, çizgi veya düzlem kusurları veya bu kusurların birçoğu bir arada bulunabilir.

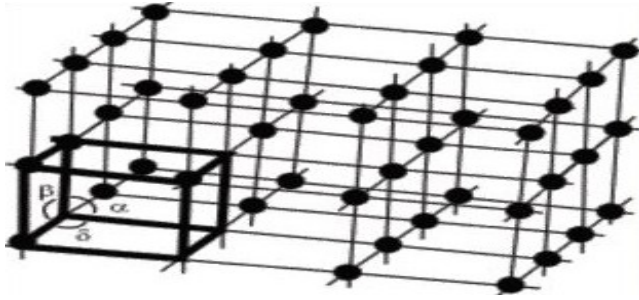
İdeal kristallerin fiziksel özelliklerinin araştırılması veya bu özelliklerin matematiksel olarak ifade edilmesi kolaydır. Bunun yanında, katılardaki ilginç ve teknolojik uygulaması olan olayların birçoğu, yukarıda sıralanan veya daha başka kristal kusurları sayesinde meydana gelmektedir. Gerçek katıların esneklik, elektriksel, optik, akustik, elektromanyetik ve mekanik özellikleri katıdaki kristal kusurlarına sıkı sıkıya bağlıdır. Bu yüzden, kristal kusurları bilim adamlarının ve mühendislerin işlerini zorlaştırmasına rağmen, birçok durumda aranan özellikler olmaktadır.

Kristalografide, kristali oluşturan atomlardan kaynaklanan olaylardan ziyade kristalin geometrik özellikleri ile ilgilenilir. Bu yüzden her atom, o atomun merkezine yerleştirilen geometrik bir nokta ile temsil edilir. Böylece kristalinkiyle aynı geometrik özelliklere sahip olan noktaların bir deseni elde edilir. Bu geometrik desene kristal örgü veya sadece örgü denir.

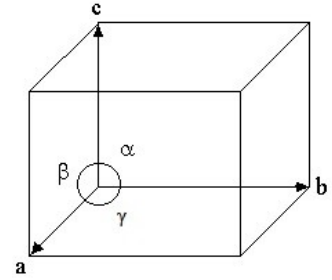
İdeal bir kristal, kristal örgü noktalarına yerleştirilen özdeş atomlar veya atom grupları tarafından oluşturulur [19].

Kristaller üzerinde düşünürken genellikle kristali oluşturan atomların bir tür iskelet veya çatı üzerine kurulu sanal noktalar takımından oluştuğunu söylemek daha doğru olur. Her takımdaki düzlemler birbirine paralel ve eşit aralıklı olmak üzere, uzayın üç takım düzlemlerle bölündüğünü düşünelim. Uzayın bu şekilde bölünmesiyle büyüklük, şekil ve kendi komşusuna nazaran yönelme bakımından birbiriyle aynı hücreler takımı üretilir. Her hücre bir paralel yüzevidir, çünkü karşılıklı yüzeyler paraleldir ve her yüzey bir paralel kenardır. Uzayı bölen düzlemler birbirlerini bir doğrular takımı boyunca keserler (Şekil 1.4) ve bu doğrular da tekrar birbirlerini yukarıda bahsettiğimiz noktalarda keserler. Bu şekilde meydana gelmiş bir noktalar takımının önemli bir özeliği vardır. Bu noktalar bir nokta örgü teşkil ederler ve bu örgü uzayda her noktası aynı civara sahip noktalar dizisi olarak tanımlanır. Bir kristalin simetrik, fiziksel ve kimyasal özelliklerini taşıyacak şekilde bölünebilecek en küçük parçasına birim hücre denir. Örgünün bütün hücreleri aynı olduğuna göre,

bunlardan herhangi birini, mesela Şekil 1.4'deki kalın çizgilerle belirtilmiş olanı birim hücre olarak seçebiliriz (Şekil 1.5)[20].



Şekil 1.4 Nokta örgü



Şekil 1.5 Birim hücre

Bir birim hücrenin büyüklüğü ve şekli orijin olarak alınan köşeden itibaren çizilen \vec{a} , \vec{b} ve \vec{c} vektörleriyle ve aralarındaki açı (α , β , γ) ile de ifade edilebilir. Bu uzunluklar ve açılar birim hücrenin örgü sabitleri veya örgü parametreleridir. \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} vektörleri yalnız birim hücreyi değil, bu vektörlerin ötelenmelerinin belirttiği bütün nokta örgüyü tarif eder. Başka şekilde söylersek, örgü içindeki bütün noktalar takımı, orijin olarak alınan örgü noktalarından \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} vektörlerinin tekrarlanan ötelenmeleriyle elde edilebilirler [20].

1.2.1. Kristal Sistemleri ve Bravais Örgüleri

Kristal örgüdeki atomların yerlerini belirlemek için, özdeş örgü noktalarından biri koordinat başlangıcı olarak seçilir. Sonra, seçilen koordinat başlangıcından çıkan, üçü aynı düzlem içinde olmayan farklı doğrultular üzerinde bulunan ve koordinat başlangıcına komşu olan üç örgü noktasına giden \vec{a} , \vec{b} ve \vec{c} örgü öteleme vektörleri seçilir. Bu vektörler kullanılarak basit kristaldeki herhangi bir örgü noktasının yer

$$\vec{R} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c} \quad (1.1)$$

yer vektörü ile gösterilir. Burada u , v ve w tamsayı değerler alır.

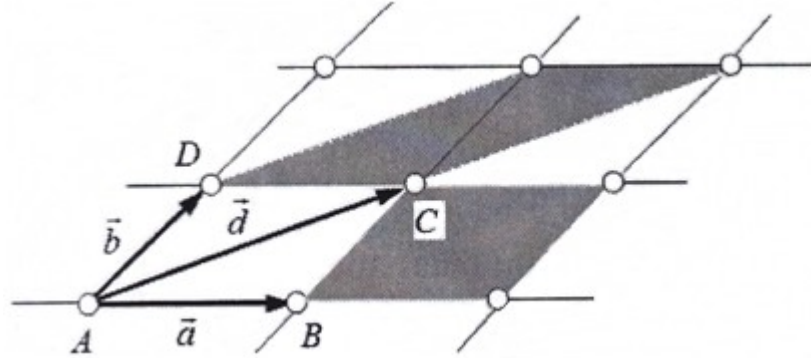
Basit kristal yapılarda her örgü noktasında bir atom bulunur. Bu atomların yerleri (1.1) eşitliği ile verilen yer vektörü yardımıyla belirlenir.

Basit olmayan kristal örgülerde; kristal örgü noktalarına, basit kristallerdekinin aksine, bir atom yerine birden çok atom (atom grubu) yerleşir. Örgü noktasına yerleşen bu atom grubuna temel birim veya baz denir. Her kristal örgü noktasına yerleştirilen bu temel birimler; yerleşme, yönelme ve ağırlık oranları bakımından özdeşlerdir.

Yukarıda (1.1) eşitliği ile verilen $\vec{R} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$ yer vektöründeki \vec{a} , \vec{b} ve \vec{c} örgü öteleme vektörlerinin seçimi değişik şekillerde yapılabilir, yani, bu seçim tek değildir. Fakat yapılacak seçimin, örgünün simetrisini en açık şekilde göstermesi arzu edilir.

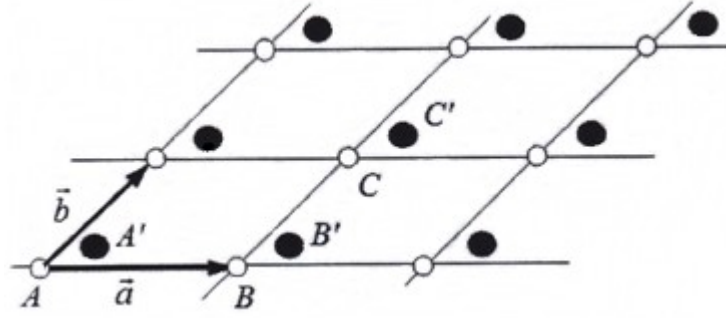
Buraya kadar anlatılanlardan, kristal örgülerin Bravais ve Bravais olmayan örgüler olmak üzere iki sınıfa ayrılacağı anlaşılmaktadır:

1. Bravais örgüde bütün örgü noktaları eşdeğerdir ve bunun sonucu olarak da kristaldeki bütün atomların aynı cins olması gerekir (Şekil 1.6).



Şekil 1.6 Birim hücreler

2. Bravais olmayan örgüde ise örgü noktalarının bazılarının kendi aralarında eşdeğer bazıları da yine kendi aralarında eşdeğerdir. Yani, bu örgüdeki bütün örgü noktaları birbirine eşdeğer değildir (Şekil 1.7).



Şekil 1.7 Eşdeğer olan ve eşdeğer olmayan örgü noktaları

Şekil 1.7'deki A, B, C, \dots örgü noktaları eşdeğer noktalardır. Aynı şekilde A', B', C', \dots örgü noktaları da kendi aralarında eşdeğer olan noktalardır. Fakat A ile A' noktası ve B ile B' noktası ... gibi noktalar eşdeğer değildirler. A dan A' örgü noktasına giden bir öteleme altında örgü değişmez kalmaz. Bu durum A ve A' örgü noktalarındaki atomlar ister aynı cins (iki H atomu) ister farklı cins (H ve Cl) olsun hep aynıdır [19].

\vec{a}, \vec{b} ve \vec{c} örgü öteleme vektörleri ile belirlenen öteleme simetrilerine sahip üç-boyutlu bir kristal örgü aynı zamanda bir-, iki-, üç-, dört- veya altı-kat dönme ekseninden birine veya bunların bir kaçına sahip olabilir. Böylece \vec{a}, \vec{b} ve \vec{c} örgü öteleme vektörlerinin sahip olduğu öteleme simetrisi (simetrileri) ve kristal örgünün sahip olduğu dönme simetrisi (simetrileri) birlikte değerlendirilerek, üç-boyutlu uzayda sadece yedi kristal sistemi elde edilebilir. Bunlar; triklinik, monoklinik, ortorombik, tetragonal, kübik, trigonal (rombohedral) ve hekzagonal kristal sistemleridir. Bu kristal sistemlerinin her birinde sadece birim hücrelerin köşelerinde örgü noktaları bulunur.

Yukarıda ifade edilen yedi kristal sisteminin her birinde sadece birim hücrelerin köşelerinde örgü noktalarının bulunduğu kabul edilmektedir ve bu şekilde elde edilen örgüye basit örgü denir. Basit örgü, aynı zamanda ilkel örgü özelliklerini de taşır.

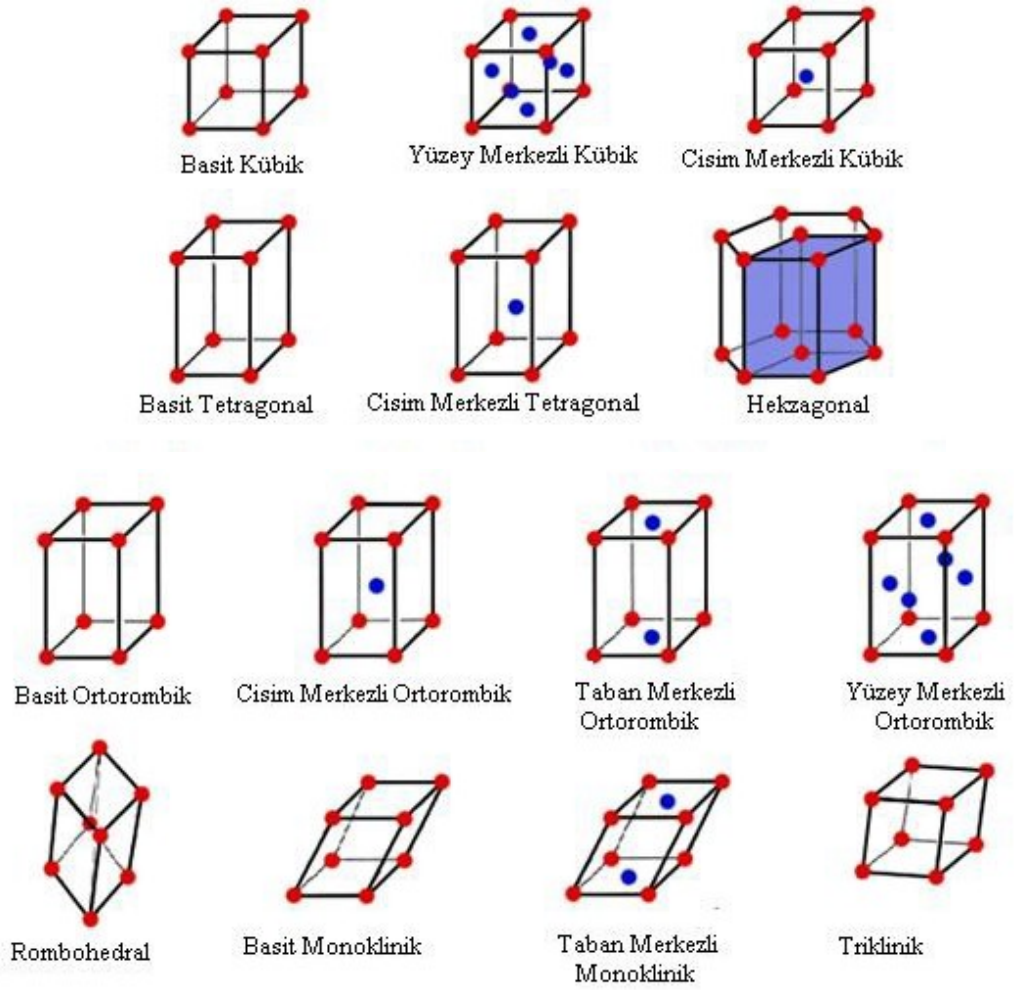
Basit örgülere ilave olarak, yedi kristal sistemindeki birim hücrelerin bazılarının cisim merkezinde, bazılarının yüzey merkezlerinde veya taban merkezlerinde de örgü noktası bulunabilir. Bu, kristal sisteminin sahip olduğu simetri özelliklerini değiştirmez. Sonuçta, on dört Bravais örgü elde edilir [19].

Yedi kristal sistemlerinin birim hücrelerinin çeşitli simetri işlemleri sonucu kendini tekrar etmesi ile elde edilen örgülerin, Fransız Kristalograf Bravais 1848' de mümkün on dört nokta örgüden ibaret olduğunu ve daha fazla olamayacağını ispatlamıştır [20]. Bu yedi kristal sistemleri ve on dört Bravais örgüleri Tablo 1.1'de sıralanmıştır.

Tablo 1.1 Kristal sistemleri ve Bravais örgüleri

Sistem	Eksen Uzunlukları ve Açıları	Bravais Örgüsü	Örgü sembolü
Kübik	Eksenleri üçü de birbirine eşittir Açılar 90° ye eşittir $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Basit Cisim - merkezli Yüzey - merkezli	P I F
Tetragonal	Eksenlerden ikisi birbirine eşittir Açılar 90° ye eşittir $a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Basit Cisim - merkezli	P I
Ortorombik	Eksenleri üçü de birbirine eşit değildir Açılar 90° 'ye eşittir $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Basit Cisim - merkezli Taban - merkezli Yüzey - merkezli	P I C F
Rombohedral	Eksenlerin hepsi birbirine eşittir Açıların hepsi birbirine eşittir $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	Basit	P
Hekzagonal	Eksenlerin ikisi birbirine eşittir Açıların ikisi 90° , üçüncüsü 120° 'dir $a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	Basit	P
Monoklinik	Eksenleri üçü de birbirine eşit değildir Eksenlerden ikisi birbirine eşit ve 90° 'dir $a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	Basit Taban - merkezli	P C
Triklinik	Eksenlerin üçü de birbirinden farklıdır Açıların üçü de birbirinden ve 90° 'den farklıdır $a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	Basit	P

Bravais örgüleri birim hücrenin kenar uzunlukları, bu kenarlar arasındaki açılar ve birim hücre içinde atomların konumlanmalarına {basit (P), cisim merkezli (I), yüz merkezli (F), taban merkezli (C)} göre çeşitlenir [21]. On dört Bravais örgü Şekil 1.8 de gösterilmiştir.



Şekil 1.8 Bravais Örgüleri

1.2.2. Kristallerde Simetri

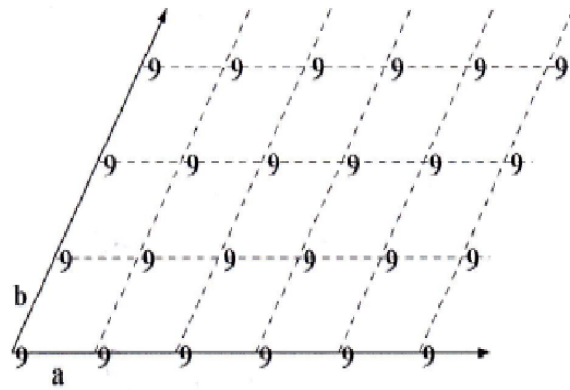
Bravais örgüleri ve onların üzerine inşa edilmiş olan kristaller farklı simetri özellikleri sunarlar. Bir cisim veya yapının simetrik olduğunu söyleyebilmemiz için bunları oluşturan kısımların, cisme bazı işlemler uygulandığında, kendisiyle çakışacak şekilde karşılık gelmesi gerekir. Bu işlemlere simetri işlemleri denir. Bir noktayı (atom veya molekül) kendisi ile çakıştıran simetri öğelerinin oluşturduğu gruba nokta grubu denir. Öteleme dışındaki simetri öğeleri nokta grubunu oluşturur. Toplam 32 nokta grubu (kristal sınıfı) vardır. Nokta grupları da uzay gruplarına ayrılır. Bir atom veya molekülü eşlenik noktalara taşıyan simetri öğelerinin oluşturduğu gruba uzay grubu denir. Nokta grubu ile öteleme simetri işleminin bileşimi uzay grubunu oluşturur. Toplam 230 çeşit uzay grubu vardır [22]. Doğada

bulunan tüm kristal yapıları maddeler, mutlaka bu 230 uzay grubundan birinde kristalleşirler.

Kristal yapıları uygulanabilecek ve 230 uzay grubunun türetilmesinde kullanılan 5 temel ve 2 karışık olmak üzere toplam 7 simetri işleminden bahsedilebilir.

1. Öteleme simetrisi (translation)
2. Dönme simetrisi (rotation)
3. Yansıma simetrisi (mirror)
4. Noktaya göre simetri (inversiyon)
5. Dönme+noktaya göre simetri (rotoinversiyon)
6. Yansıma+öteleme/kayma simetrisi (glide)
7. Dönme+öteleme/vida simetrisi (screw)

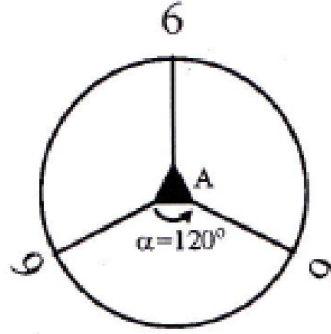
- Öteleme Simetrisi : Bir kristal, bir vektörün tamsayı katlarıncaya ötelenirse değişmez kalabilir. Tanımı gereğince bütün kristaller ötelenme simetrisine sahiptir. Bir şeklin bir doğrultuda bir \vec{t}_1 vektörü kadar ötelenmesi işlemidir. Bir şekil uzayda değişik doğrultulardaki \vec{t}_1, \vec{t}_2 ve \vec{t}_3 vektörleri ile tekrarlanarak uzayı doldurulabilir.



Şekil 1.9 Öteleme simetrisi

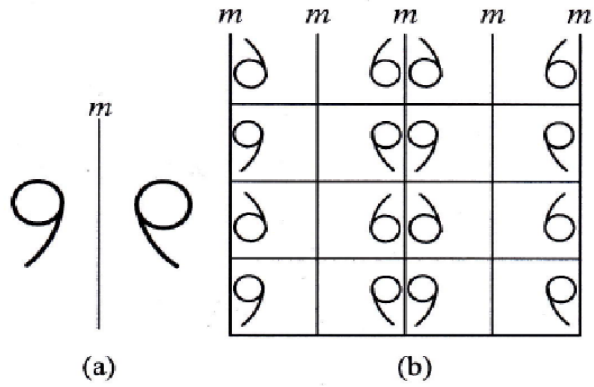
- Dönme Simetrisi : Bir şeklin bir eksen etrafında bir α açısı kadar dönmesi ile o şeklin simetrikleri elde edilir. α açısı n bir tamsayı olmak üzere $n\alpha = 360^\circ$ bağıntısına uymak zorundadır. Ancak bu koşulla aynı şekle α dönmesi n kere uygulanınca o şekil ilk konuma gelir. Genel olarak döndürme eksenleri n=1, 2,

3, 4 veya 6 dönümlü olur. $n = 5$ ve $n > 6$ olma durumunda bu simetrilere sahip olan birim hücrelerin uzayı boşluklar bırakmadan doldurması mümkün değildir. Şekil 1.10'da yapı birimi kağıt düzlemine dik üçlü dönme eksenini etrafında 120° dönmelerle tekrarlanmasını görüyoruz.



Şekil 1.10 Bir üçlü eksen etrafında dönme simetrisi

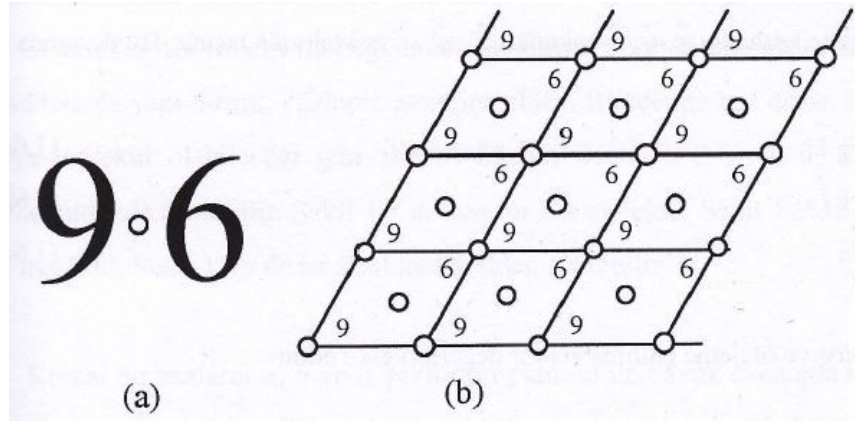
- Yansıma Simetrisi : Bir m düzlemine göre simetri alma işlemidir. Kristalin bir, iki veya üç simetri düzlemi bulunabilir. Şekil 1.11a da m simetri düzleminin işlevi, Şekil 1.11b'de ise temel şekli radarda çoğalttığı görülmektedir. Simetri düzlemleri m (mirror) harfi ile gösterilir.



Şekil 1.11 a) m düzleminde yansıma, **b)** ardı ardına yansımalar

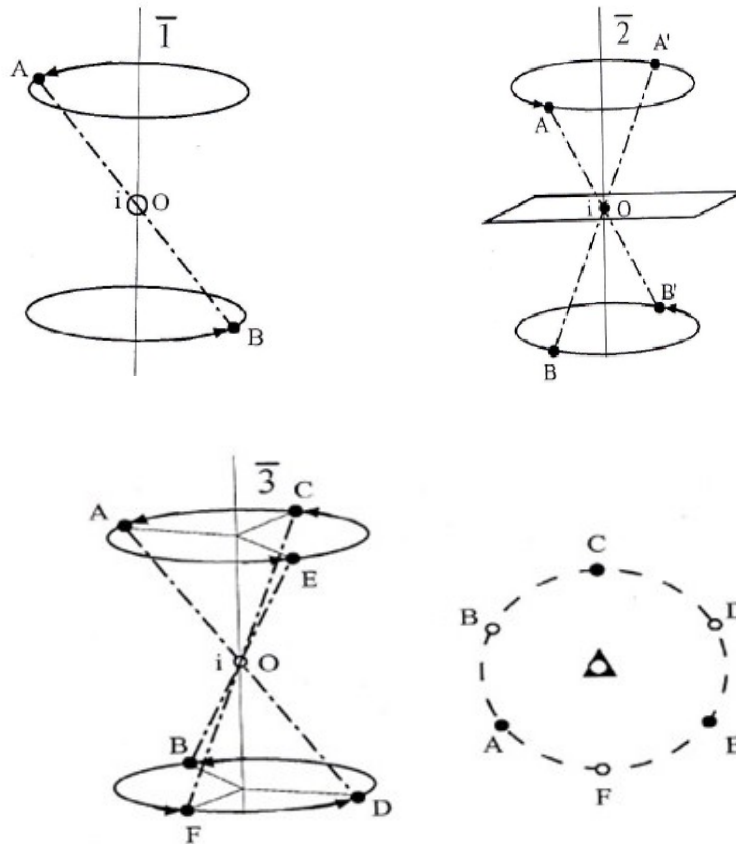
- Noktaya Göre Simetri : Cisimlerin bir simetri merkezine göre simetrisinin alınması ile gerçekleşen simetri işlemidir. Şekil 1.12a'da simetri merkezinin işlevi, Şekil 1.12b'de ise ötelemeler ile simetri merkezinin ortaklaşa, bir bazın düzlemde tekrarlamaları görülmektedir. Simetri merkezi i , C veya E ile gösterilir. Bazlar (atom, atom grupları veya moleküller) birbirine simetri

merkezi ile bağılı iseler kusursuz olarak büyümüş bir makro kristalin yüzleri de birbirine simetri merkezi ile bağılıdır.



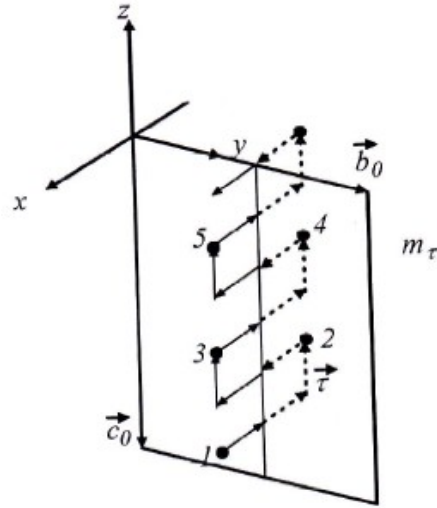
Şekil 1.12 a) Simetri merkezi (o), b) Simetri merkezi+öteleme

- Dönme+Noktaya Göre Simetri : İşlem bir örgü noktasını eksen etrafında döndürür ve sonra inversiyon işlemi uygulanır. Şekil 1.13’de ikili inversiyon merkezinin ayna simetrisi ile özdeş olduğu görülmektedir ($\bar{2} = m$).

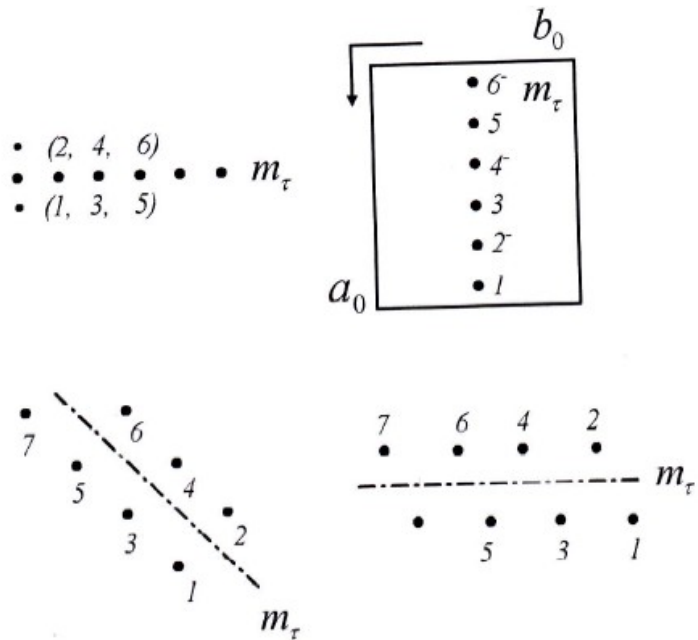


Şekil 1.13 Birli, ikili ve üçlü inversiyon merkezleri

- Yansıma+Öteleme/Kayma Simetrisi: Cismin bir m düzlem aynasında yansıdıktan sonra öteleme hareketi ile oluşan simetri işlemidir. Sonra yine ilk bulunduğu tarafa yansıyarak öteleme işlemine devam eder. Şekil 1.14’de bir düzleme göre bir örgü noktasının yansıması ve ötelemesi görülmektedir.

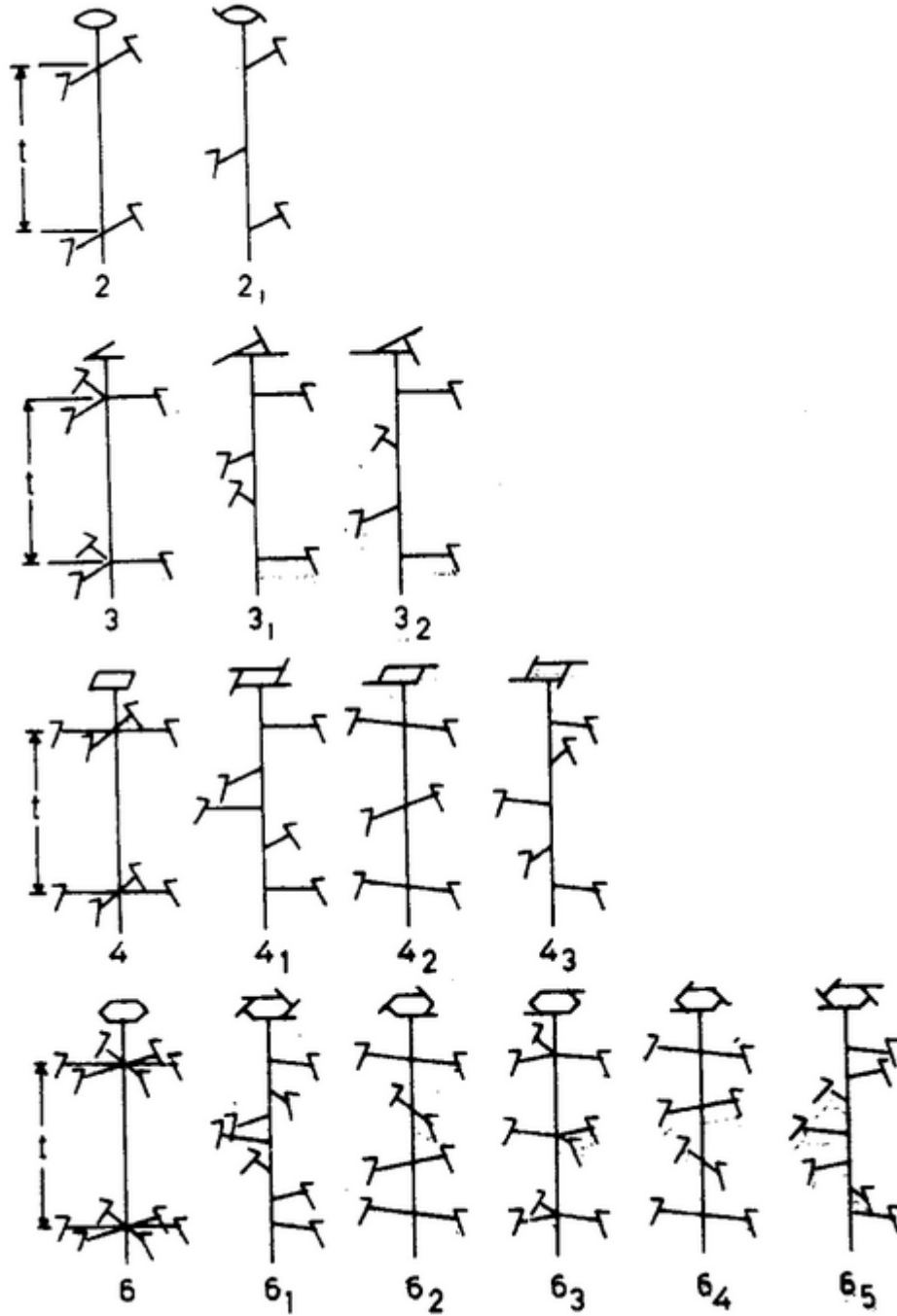


Şekil 1.14 Bir örgü noktasının yansıması ve ötelemesi



Şekil 1.15 Kayma düzlemi

- Dönme+Öteleme/Vida Simetrisi : Cismin bir eksen etrafında önce dönme sonra eksene paralel olarak ötelenmesi ile oluşan simetri işlemidir. Bu simetri işlemi bir vidanın adımları boyunca ilerlemeye benzer. Dönme ve bu dönme eksenine paralel olan öteleme işlemini içerir. 1, 2, 3, 4 ve 6 katlı dönü eksenlerine paralel uygun ötelemeler ile 11 yeni simetri işlemi elde edilir [20,23,24].



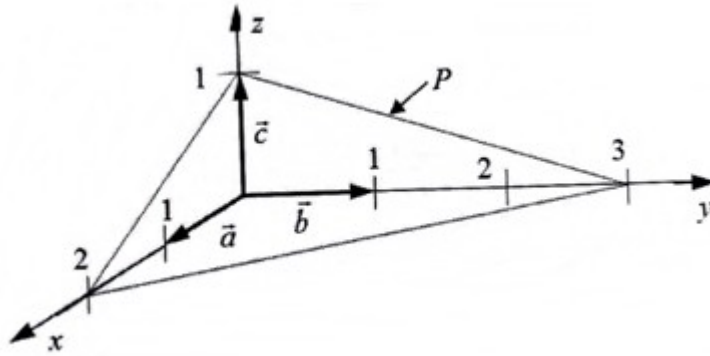
Şekil 1.16 Vida eksenleri

1.2.3. Kristal Düzlemleri ve Miller İndisleri

Kristal düzlemlerini temsil etmek için, adı geçen düzlemin kristal eksenlerini kestiği noktaların koordinat başlangıcına olan uzaklıklarından yararlanılabilir. Fakat bu durumda, kristal eksenlerine paralel önemli bazı düzlemlerin kristal eksenlerini sonsuzda kesmesi yüzünden, güçlüklerle karşılaşılır. Sonsuz büyüklüklerle her zaman işlem yapılamaması, bu gösterimin biraz değiştirilmesi gerektiğini göstermektedir. Bunun için, verilen bir düzlemin kristal eksenlerini kestiği noktaların koordinat başlangıcına olan uzaklıklarını kullanmak yerine, bu uzaklıkların terslerinden türetilen büyüklükler kullanılarak Miller indisleri tanımlanır [19].

Miller indisleri, düzlemin eksenleri kestiği noktaların orijine olan kesirsel mesafelerinin tersidir. Örneğin; bir düzlemin Miller indisleri (hkl) ise düzlem, eksenleri $1/h$, $1/k$, $1/l$ kesirsel mesafelerde keser.

Miller indisleri daima kesirden kurtarılır. Eğer bir düzlem, verilen bir eksene paralel ise bu eksen üzerindeki kesirsel kesim uzunluğu, sonsuz ve karşılık gelen Miller indisleri ise sıfır alınır. Eğer bir düzlem bir ekseni negatif tarafta keserse bu eksene karşılık gelen indis negatiftir ve indisin üzerine bir çizgi konularak yazılır. Örneğin $(2\bar{1}0)$ gibi [21].



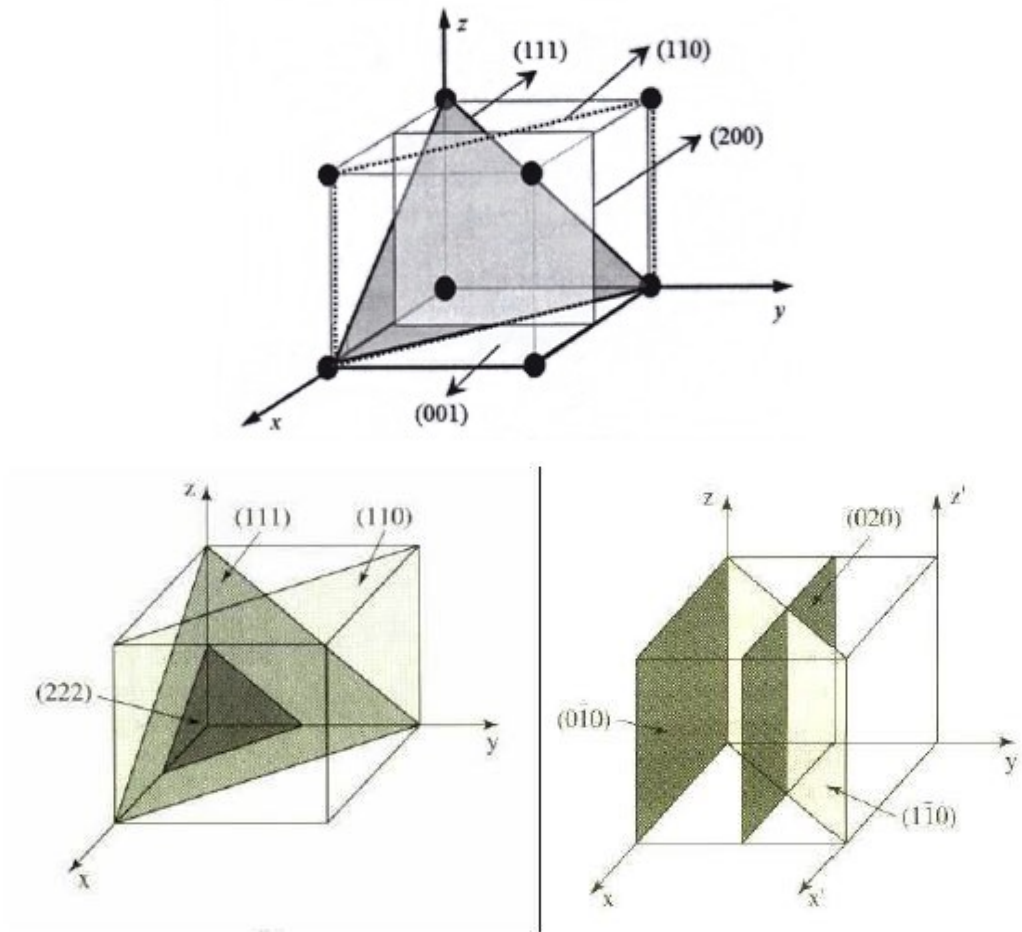
Şekil 1.17 P düzleminin Miller indisleri (326) dır

Herhangi bir kristal için, Şekil 1.17’de gösterilen P düzleminin Miller indislerini tayin ederken takip edilmesi gereken işlemler aşağıda sıralanmaktadır. Buna göre:

- Kristal örgüde seçilen birim hücre ilkel birim hücre olsun veya olmasın, P düzleminin \vec{a} , \vec{b} ve \vec{c} örgü öteleme vektörlerine paralel olarak seçilen kristal

eksenlerini kestiği noktaların yerleri, sırasıyla; a , b ve c örgü sabitleri cinsinden ifade edilir ve bunlar sırasıyla x , y ve z ile gösterilir. Bu durumda x , y ve z sırasıyla a , b ve c 'nin belirli bir katıdır.

- x/a , y/b ve z/c oranları oluşturulur.
- x/a , y/b ve z/c oranlarının tersleri alınır, yani; a/x , b/y ve c/z oranları elde edilir.
- a/x , b/y ve c/z oranlarının ortak çarpanı araştırılır. Böyle bir ortak çarpan bulunabilirse, oranlar bu ortak çarpanla çarpılarak en küçük tamsayılar grubu elde edilir.
- Bu tamsayılar grubu, P düzleminin Miller indisleridir. Anılan P düzlemi, Miller indisleri cinsinden, (hkl) gösterimi ile temsil edilir [19].

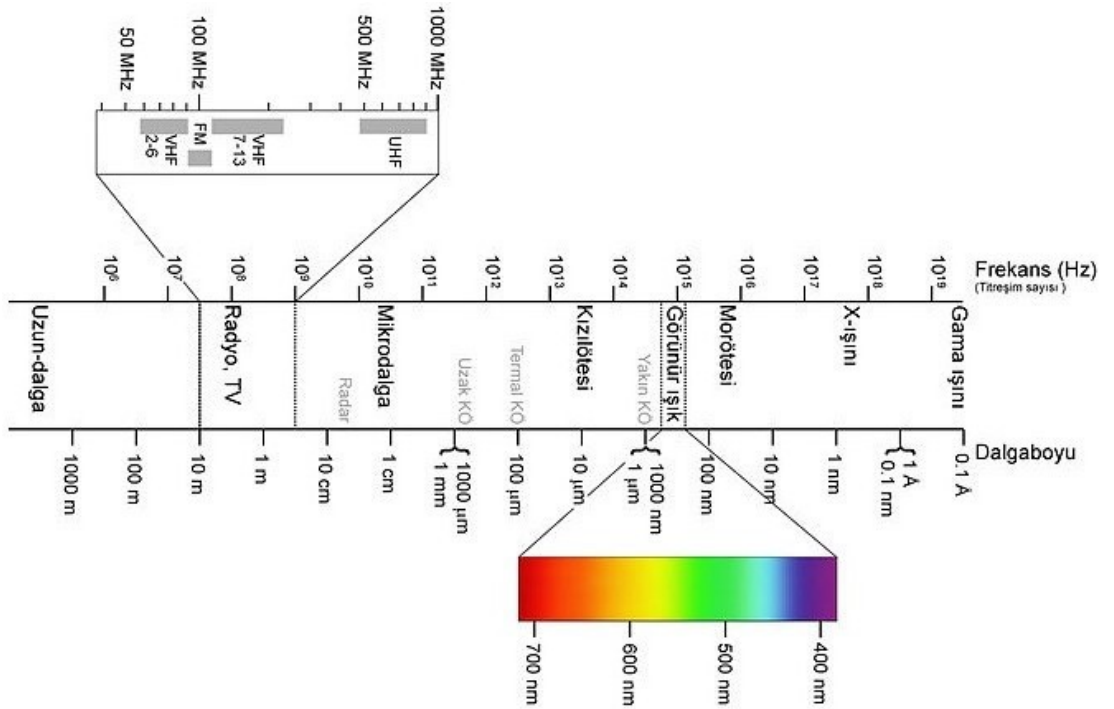


Şekil 1.18 Kübik kristallerdeki bazı önemli düzlemler ve bu düzlemlerin Miller indisleri

1.2.4. X-Işınları ve X-Işınları Kırınımı

1.2.4.1. X-Işınlarının Oluşumu ve Özellikleri

X-ışınları 1895 yılında Alman fizikçi Wilhelm Roentgen tarafından keşfedilmiş ve o zaman için özellikleri bilinmediğinden bu isim verilmiştir. Adi ışıktan farklı olarak, bu ışınlar görünmez cinstendir, fakat gözle görülen ışınlarda olduğu gibi doğru çizgiler boyunca enlemesine titreşime sahip olup, fotoğraf plağını ışığın etkilediği şekilde etkilemektedir. Diğer taraftan, çok fazla nüfuz edicidir, oldukça kalın metal parçaları ve diğer saydam olmayan maddeler içinden kolayca geçebilmektedir. X-ışını kaynağı tarafından yayınlanan elektromanyetik dalga boylarının gözün hassas olduğu dalga boylarından farkı, dalga boyunun daha kısa, dolayısıyla frekansı ve enerjisinin yüksek olmasıdır [25].



Şekil 1.19 Elektromanyetik spektrum

X-ışınlarının dalga boyu $0,1 \text{ \AA} < \lambda < 100 \text{ \AA}$ aralığındadır ve γ -ışınları ile ultraviyole (morötesi) bölge arasında kalırlar. X-ışınları, az girici yani yumuşak (dalga boyu büyük) ve çok girici yani sert (dalga boyu küçük) olmak üzere iki gruba ayrılabilir [20]. Kristalografide yumuşak X-ışınları kullanılmaktadır.

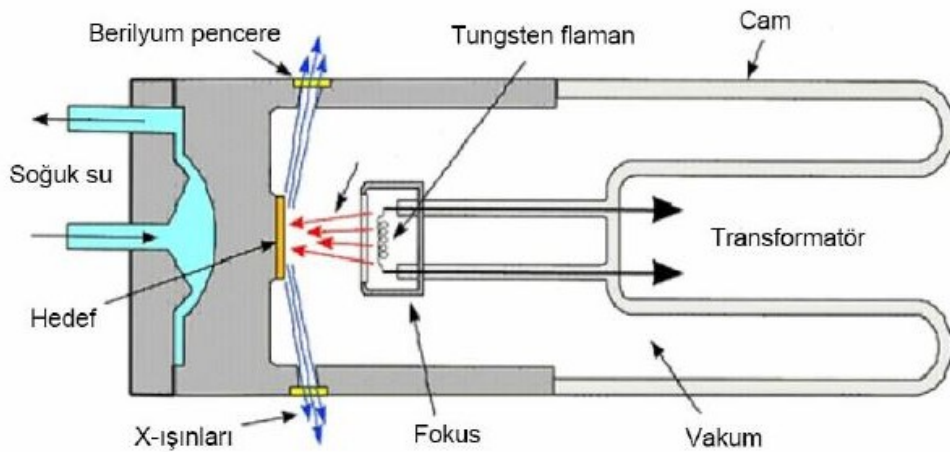
Havası boşaltılmış katot ışınları tüpünün katodu tarafından salınan elektronlar, anot ile katot arasına uygulanan yüksek gerilimin etkisi altında ivmeli bir hareket yaparlar ve böylece yüksek hızlara ulaşırlar. Bu hızlı elektronlar metal anoda çarptıklarında, anot hedef X-ışını kaynağı haline gelir. Bu sırada elektronların sahip olduğu enerjinin sadece yüzde iki kadarı X-ışınlarına dönüşür ve geriye kalan enerji hedefte ısıya çevrilir [19].

X-ışını, hızlandırılmış elektronların, ağır atom çekirdekleri yanından geçerken yavaşlayarak enerjisinin önemli bir kısmını X-ışımına dönüştürmesi ile oluşur.

X-ışınlarının elde edilmesini aşağıdaki gibi gruplandırabilir:

- Bir metal hedefe (Cu,Mo,Fe,Cr, ...) yüksek enerjili elektronların çarptırılması,
- İkincil X-ışını floresansı için bir maddenin birincil X-ışımına maruz bırakılması,
- X-ışınları emisyonu oluşturan bir radyoaktif kaynağın kullanılması,
- Bir sinkrotron radyoaktif kaynağın kullanılması [20].

X-ışınlarının elde edilmesinde kullanılan X-ışını tüpü aşağıda Şekil 1.20'de gösterilmiştir.



Şekil 1.20 X-ışını tüpü

X-ışını tüpünün pencere kısmı, X-ışınını soğurmeyen saydam bir malzemeden olmalıdır. X-ışınını soğurmeyen malzeme atom numarası düşük bir malzemedir. Ayrıca bu işlenebilir bir malzeme olmalıdır. Bunun için Berilyum çok iyi bir malzemedir. Bu nedenle X-ışını tüpünün pencere kısmı Berilyum malzeme ile korunur [20].

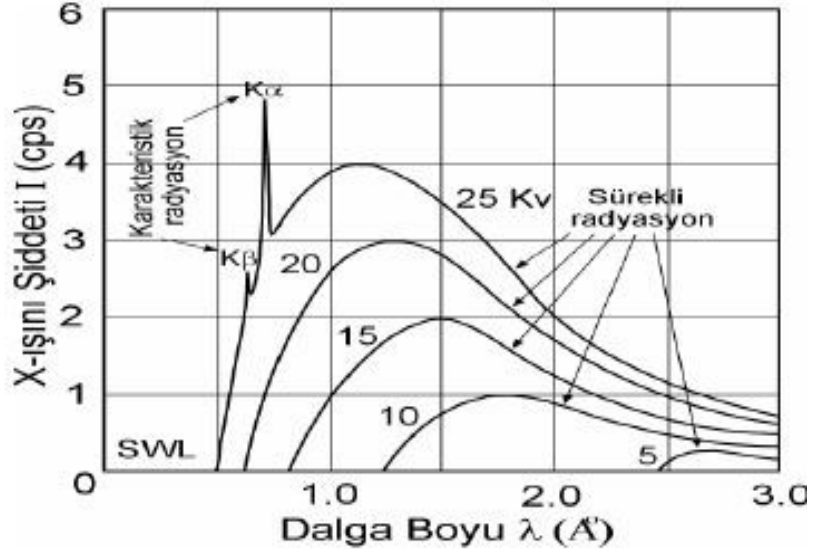
Katot ışınları tüpünde, hızlı elektronlar metal hedefe çarptıklarında; hedef tarafından yavaşlatılırlar ve bu yavaşlama sırasında sürekli spektruma sahip X-ışınları yayılır.

X-ışını tüpü yeteri kadar yüksek gerilim altında çalıştırıldığında, yüksek hızlara sahip elektronlar hedef metaldeki atomların iç yörünge elektronlarını da uyarırlar. Uyarılan bu elektronlar eski durumlarına geri dönerken, sürekli spektruma ilave olarak keskin çizgili X-ışınları (karakteristik spektrum) salınır [19].

1.2.4.2. Sürekli ve Karakteristik Spektrum

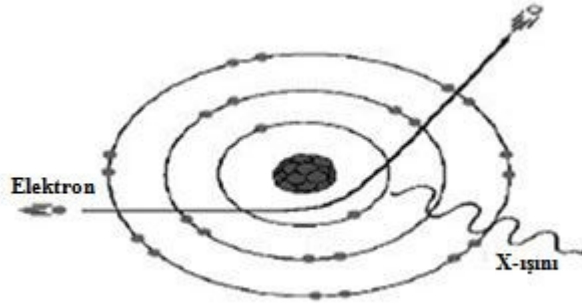
1.2.4.2.1. Sürekli X-ışınları

Bu spektrumda şiddet, en kısa dalga boyu sınırı SWL (Shortest Wave Limit) denilen belirli bir minimum dalga boyuna çıkıncaya kadar sıfırdır. Sürekli spektrum, bu sınırdan keskin olarak başlar ve hemen bir maksimuma artar (yaklaşık 1.5 katına kadar) ve sonra dalga boyu arttığında şiddeti yavaşça azalır. Şekil 1.21’de görüldüğü üzere aşağıdaki sonuçlara varılabilir; X-ışınlarının şiddeti dalga boyunun bir fonksiyonu olup, uzun dalga boylarında azalmaktadır. Anot-katot gerilimi arttıkça, maksimum şiddetli dalga boyunun değeri küçülmekte, buna karşın minimum şiddetli dalga boyunun değeri büyümektedir. Diğer bir ifadeyle, gerilim ve SWL ters orantılıdır.



Şekil 1.21 Hızlandırıcı gerilime bağlı olarak elde edilen sürekli X-ışını spektrumu

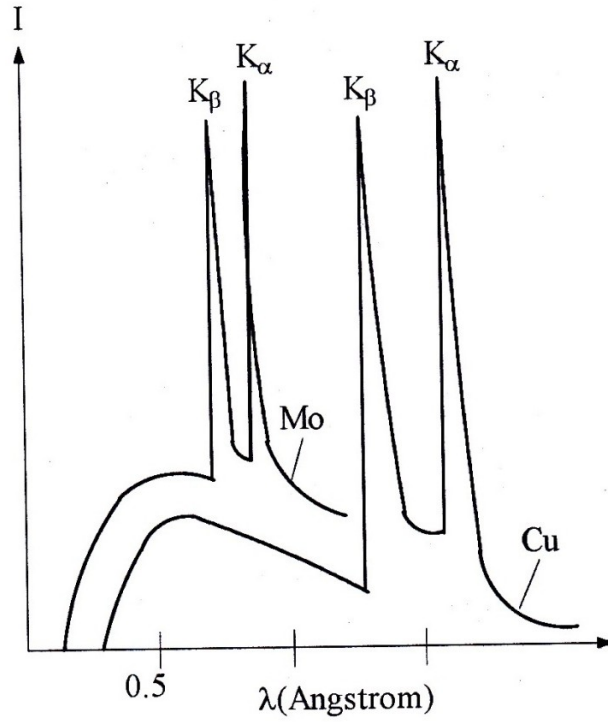
Sürekli spektrumların oluşum mekanizmasını daha iyi anlayabilmek için çok ince anotlar üzerinde (100 \AA) deneyler yapılır. Bu şartlar altında X-ışınları yayımına sebep olan elektronların hızları yaklaşık olarak aynıdır. Belirli bir hızla gelen elektronun atomların etrafındaki elektron bulutu tarafından ani frenlenmesi sürekli spektrumu oluşturur [26].



Şekil 1.22 Sürekli X-ışını spektrumu oluşumu

1.2.4.2.2. Karakteristik X-ışınları

Bu spektrumdaki dalga boyları, ışınımları yayımlayan anoda özgüdür. Bu çizgiler atomların karakteristik emisyon çizgileridir. Aslında sürekli ve kesikli spektrum birlikte bulunur (Şekil 1.23). Sürekli spektrum üzerinde belirli dalga boylarında ani bir şiddet artması görülür.



Şekil 1.23 Karakteristik X-ışını spektrumu

Bu emisyon çizgilerinin yayınlanması anot atomlarının elektronların bombardımanına maruz kalmaları dolayısıyla E_0 temel enerji durumundan E_1 enerjili uyarılmış atom haline gelmesi ve bu son durumda kalamayan atomun temel duruma dönmek için serbest bıraktığı enerjinin foton halinde yayınlanmasıdır ($E_0 - E_1 = h\nu$). Atomun, E_0 temel enerji durumundan E_1 uyarılmış durumuna geçişi, elektron demetine ait elektronların çarpması sonucu atomun bir iç elektronunu sonsuza yollamasıyla olur. Bu kararsız halde kalamayan atomda dış elektronlar bir süre sonra iç katlara doğru düşerler. Yukarıdaki elektron hareketleri neticesi atom çeşitli dalga boylarında elektromanyetik yayım yapar. Bir atomda K, L, M, N gibi elektronik katlar mevcuttur. K seviyesindeki bir elektron L katından geliyorsa K_α , M katından geliyorsa K_β , N katından geliyorsa K_γ spektrumu yayınlanır (Şekil 1.24) [27].



Şekil 1.24 Karakteristik X-ışını spektrumu oluşumu

Kırınım olayında kullanılacak olan ışınlar olabildiğince tek renkli yani tek dalga boylu olmalıdır. K_{α} çizgileri bu gereksinimi yerine getirir fakat K_{β} çizgilerinin de ona eşlik etmeleri durumu sıkıntı vericidir. Filtreleme adı verilen işlem sayesinde K_{α} dan çok az kayıp vererek K_{β} çizgilerinden kurtulmak mümkündür. Z atom numaralı bir elementin K_{β} çizgilerini filtrelemek için $Z-1$ atom numaralı element kullanılır. Tek dalga boylu X-ışınları elde etmenin bir diğer yolu da kristal bir monokromatör kullanmaktır. Bu durumda X-ışınları tüpünden gelen demet uygun bir maddenin tek kristalinden kırınımına uğrattılır. X-ışını kırınımı olayının doğası gereği, verilen kristal yerleşiminden dalga boyunun çok sınırlı bir bandı ortaya çıkar ve sonuç olarak kırılan demet neredeyse tek renkli hale gelir.

Kırınım verisi toplarken kullanılacak ışımının seçimi bir çok etkene dayanır.

- Bakır K_{α} 'sı ($\text{Cu } K_{\alpha}$) organik moleküllerin incelenmesinde uzun zamandır kullanılan bir ışımadır ve fotografik olarak kaydedilen kırınım verileri için hala en kullanışlı olanıdır.
- Bir başka ışımaya seçimi ise Molibden K_{α} ($\text{Mo } K_{\alpha}$) dır. Bu, oldukça girişken (içe işleyen) bir ışımadır ve fotografik film yöntemine uyarlanması mümkün olduğu gibi, genellikle difraktometrelerde kullanılan ışımaya türüdür [28].
- Protein kristalografisinde ise atom numaraları daha büyük olan Fransiyum ve Rutenyum gibi elementlerden elde edilen X-ışınları kullanılır [28].

Kısaca, kristali incelerken kullanılacak olan X-ışınının seçimi uygulanan metoda, kullanılan detektöre ve incelenen kristalin birim hücre boyutlarına bağlı olarak yapılır.

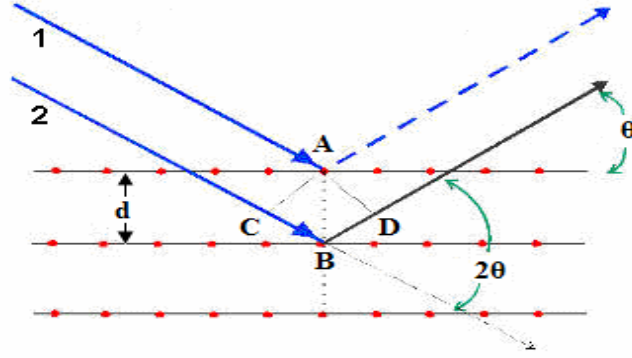
X-ışınlarının kristallerden kırınımını 1912 yılında Alman fizikçi Max Von Laue tarafından bulunmuştur. Bu çalışmada X-ışınlarının dalga karakterli olduğu gözlenmiş ve kristallerin X-ışınlarını kırınımına uğrattığı görülmüştür. Bu çalışmaların devamında iki İngiliz fizikçi W.H. Bragg ve oğlu W.L. Bragg, kırınım olayının gerçekleşebilmesi için gerekli koşulları sağlayan ve Bragg Kanunu olarak bilinen matematiksel bir ifade türetmişlerdir [28].

1.2.4.3. X-ışınlarının Kırınımı (Bragg Yasası)

Kırınım olayı, uyumlu saçılma olayının bir sonucu olup, Bragg Yasası ile kolayca açıklanabilir. Kristale çarpan tek dalga boylu X-ışını demeti düşünelim. Kırınımın gerçekleşebilmesi için gelen ışın demetinin belirli bir açı ile gelmesi gerekir. Bu açı ile gelmeyen ışınlar atomlardan rastgele saçılırlar.

Bragg, belirli θ açıları ile gelen X-ışınlarının kristaldeki düzlemlerden yansımaya uğradığını ve bunun basit bir formül ile tanımlanabileceğini söylemiştir. Uyumlu tipte kırınım her atomdaki elektronlar tarafından bütün doğrultularda saçılırlar. Farklı doğrultularda saçılmış ışınlar, çeşitli miktarlarda zıt fazlı olup birbirlerini yok ederler, fakat sadece aynı fazda saçılmış ışınların şiddetleri yüksek olur. Bunun nedeni, girişimin bu doğrultuda giden bütün ışınlar için meydana gelmesi ve bundan farklı doğrultularda kristalden çıkan ışınlar için meydana gelmemesidir [29].

Bu nedenle, üst düzeyin atomları tarafından saçılan ışın ile ikinci düzeyin atomları tarafından saçılan ışın tam olarak aynı fazlıdır. Kristal düzlemlerinden bir θ açısı ile çıkan ışınlar doğrultusunda, girişim kuvvetli ve bütün diğer doğrultularda zayıf olacaktır. Bunun için, θ açısının ve λ dalga boyunun Bragg Yasasına uyması gerekir.



Şekil 1.25 Bragg kırınımı

Her iki dalganın aynı fazda olma koşulunu yerine getirmek için $CB+BD$ 'nin dalga boyunun tam katlarına eşit olması gerekir. Burada aynı fazda olma koşulu,

$$|CB|+|BD| = 2d\sin\theta = n\lambda \quad (1.2)$$

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (1.3)$$

şeklinindedir. Denklem (1.3) Bragg eşitliğidir. $\sin\theta$, 1 den büyük olamayacağından kırınım deneyinde kullanılan X-ışınlarının dalga boyu ($\sin\theta \leq 1$) ;

$$n\lambda \leq 2d \quad (1.4)$$

ile sınırlıdır. Bu durum gelen ışığın kristalde kırınımına uğrama sebebini açıklar. Burada, n bir tamsayı ve d düzlemler arası uzaysal mesafedir. İki ışının birbirini kuvvetlendirmesinin nedeni; aşağıdaki ışının yukarıdakinden tam n dalga boyu daha uzun olan bir yol almasıdır. Eklenmiş yol uzunluğu $2d\sin\theta$ olur. Bundan dolayı, aşağıdaki ışının dalgaları yukarıdakilerden n tam dalga boyu geridedir ve pikler, bir diğerini pekiştirerek ve kırınımına uğramış kuvvetli bir demet oluşturarak birbirlerine eklenirler. Diğer doğrultularda saçılmış dalgalar, çeşitli miktarlarda zıt fazlı olup bir diğerini yok ederler. Binlerce böyle atom düzlemleri bu süreçte yer aldıklarından, yok etme tam anlamıyla gerçekleşir. X-ışınları kırınımında bilinen bir dalga boyu kullanılır. Sonra kuvvetli yansımanın olduğu θ değerlerinin ölçülmesi ile d saptanabilir. d değerlerinin ve yansıma şiddetlerinin yeterli sayıda tayini, saçan numunenin tanımlanmasına ve onun kristal yapısının saptanmasına götürür [30].

Kristalin ardı ardına iki (hkl) düzleminden saçılan ışınların girişim meydana getirmesi için iki koşula uymaları gerekir:

- Ancak yansıma kanununa uyan doğrultularda girişim olabilir.
- Ardı ardına iki tabakadan gelen saçılmış ışınların maksimum genlikli girişim meydana getirebilmeleri için bunların yol farklarının demetin dalga boyunun tam katı olması gerekir.

O halde (hkl) düzlemlerinin n . mertebeden kırınım saçağı ile düzlemlerinin birinci mertebeden kırınım saçağı aynı şeylerdir. Örneğin (120) düzleminin verdiği 3. mertebeden kırınım saçağı, (360) düzleminin 1. mertebeden kırınım saçağı ile aynı şeylerdir. Bu nedenle Bragg bağıntısı;

$$2d_{hkl} \sin\theta_{hkl} = \lambda \quad (1.5)$$

şeklinde ifade edilebilir. Bu bağıntıyı,

$$\sin\theta_{hkl} = \frac{\lambda}{2d_{hkl}} = \frac{1/d_{hkl}}{2/\lambda} = \frac{G_{hkl}}{2\frac{1}{\lambda}} \quad (1.6)$$

şekline dönüştürebiliriz. Formüldeki G , ters örgüde (hkl) düzlemine ait noktanın başlangıca olan uzaklığını ifade etmektedir. Kristallografide kristal yapıya eşlik eden iki örgüden bahsedilebilir. Bunlardan birisi gerçek uzay ve diğeri ters uzaydır.

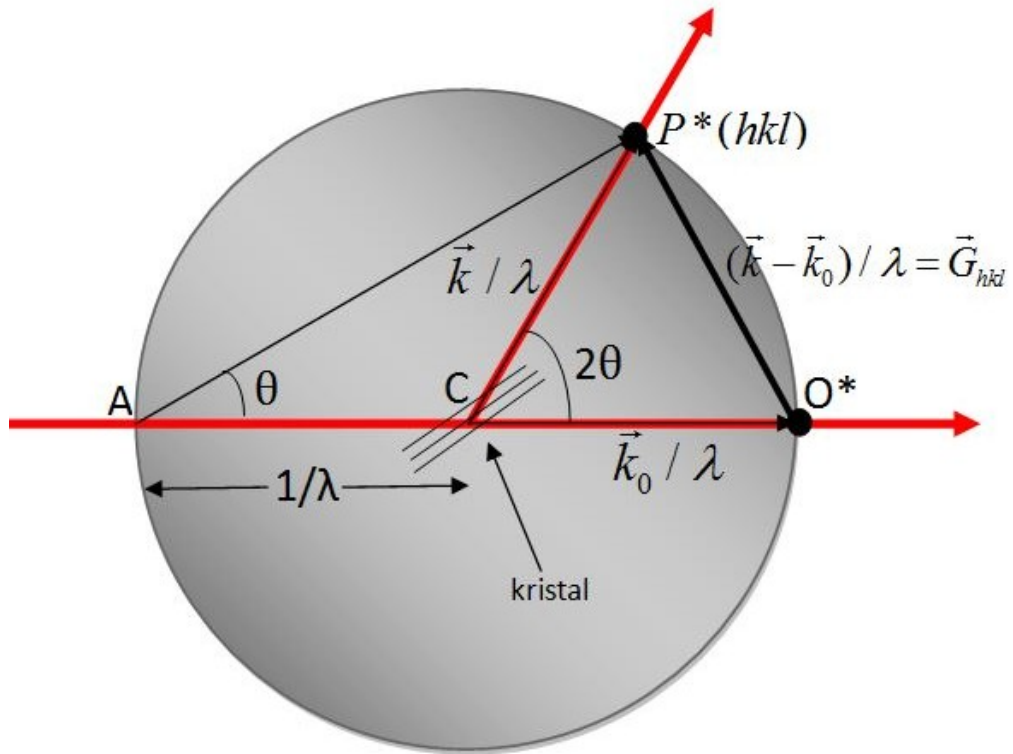
Gerçek uzayda örgü noktalarına atom yada moleküller yerleşmiştir. Kristalin mikroskop altındaki görüntüsü, onun kristal örgüsünü verir. Kristalin kırınım deseni ise onun ters örgüsünün bir görüntüsüdür. Gerçek uzaydaki her bir kristal düzlemine ters uzayda bir ters örgü noktası karşılık gelir ve ters örgü noktaları ile düzlemler arası mesafe arasında

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{|G|} \quad (1.7)$$

ile tanımlanan bir eşitlik vardır.

Yukarıda 1.6 ile tanımlanan eşitlik geometrik olarak yarıçapı $1/\lambda$ olan ve Ewald küresi olarak adlandırılan bir geometrik yorum yardımı ile açıklanabilir [20].

Bragg yasası Ewald küresi olarak tanımlanan geometrik bir çizim yardımı ile dalga boyuna bağlanabilir. Ewald küresi merkezine kristalin yerleştirildiği kabul edilen ve yarıçapı gelen ışının dalga boyuna $1/\lambda$ ile eşit olan hayali bir küredir. Merkeze yerleşen kristal X-ışınına maruz bırakıldığında ve herhangi bir eksen etrafında döndürüldüğünde o kristalin (hkl) düzlemleri ile ilişkili olan ters örgü noktaları da döner. Ters örgü noktalarının Ewald küresinin yüzeyini kestiği noktalarda kırınım şartı sağlanır.



Şekil 1.26 Ewald küresi

Çizilen kürede AOP üçgeni bize denklem (1.6)'yı doğrular. Gelen X-ışınlarının dalga boyu λ , gelen ve kırınıma uğrayan demetler sırasıyla \vec{k}_0 ve \vec{k} birim vektörleriyle temsil edilsin. $(\vec{k} - \vec{k}_0)/\lambda$ vektörünü ters örgünün bir vektörü olarak ifade ederek kırınımın ters örgü ile olan bağıntısını bulabiliriz.

$$(\vec{k} - \vec{k}_0)/\lambda = \vec{G}_{hkl} = hb_1 + kb_2 + lb_3 \quad (1.8)$$

Kırınımın gerçekleşmesi için bu denklemin sağlanması gerekmektedir. Şekil 1.26'da gösterilmiş olduğu gibi $(\vec{k} - \vec{k}_0)$ vektörü, gelen demet \vec{k}_0 ile kırınım demeti

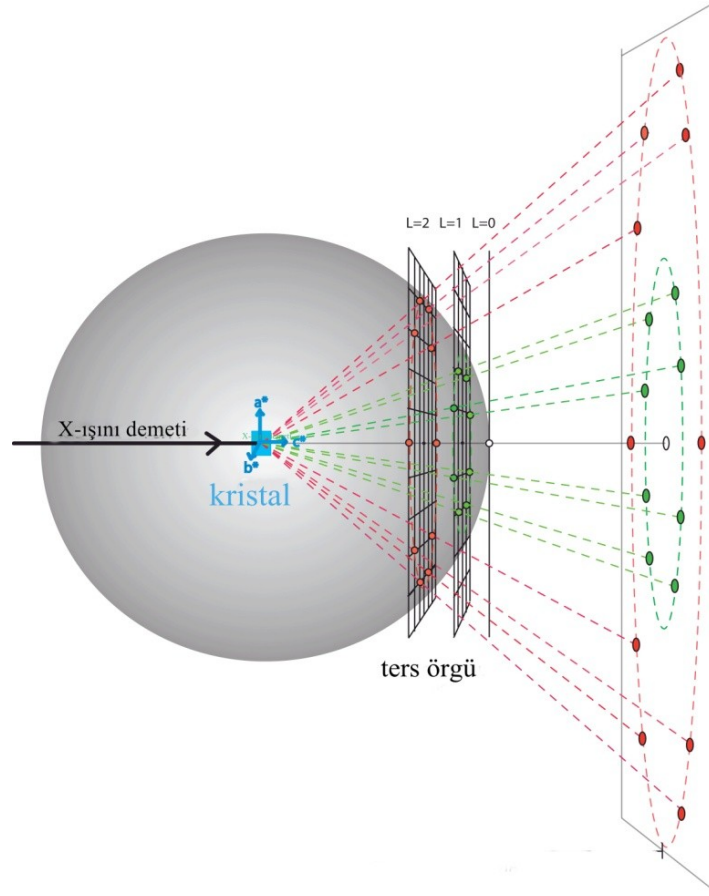
\vec{k} arasındaki açıyı ortalar. Bu nedenle k kırınım demeti $(\vec{k} - \vec{k}_0)$ 'a dik olan bir düzlem takımından yansımış gibi düşünülebilir. Bu düzlemlerle \vec{k} (veya \vec{k}_0) arasındaki açı θ olsun. Bu takdirde mademki \vec{k} ve \vec{k}_0 birim vektörlerdir, o zaman aşağıdaki eşitlikler elde edilir.

$$(\vec{k} - \vec{k}_0) = 2 \sin \theta \quad (1.9)$$

$$2 \sin \theta / \lambda = (\vec{k} - \vec{k}_0) / \lambda = 1 / d \quad (1.10)$$

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (1.11)$$

denklem (1.11) ile ifade edilmiş olan kırınım şartları grafik olarak Şekil 1.26'da gösterilmiş olan "Ewald küresi" ile temsil edilebilir. \vec{k}_0 / λ vektörü gelen demete paralel ve uzunluğu $1/\lambda$ olarak çizilmiştir. Bu vektörün son noktası olan O, ters örgünün orijini olarak alınmıştır. (hkl) düzlemlerinden kırınım şartı ters örgünün hkl noktasının kürenin yüzeyi üzerinde olmasıdır ve kırınım demet vektörü \vec{k} / λ 'nın doğrultusu C'yi P'ye birleştirerek bulunur. Bu şart gerçekleşince \overline{OP} vektörü hem \vec{G}_{hkl} hem de $(\vec{k} - \vec{k}_0) / \lambda$ vektörlerine eşittir [20].



Şekil 1.27 Ewald küresi ve ters örgü noktalarının temsili şekli

1.2.5. X-ışınlarının Birim Hücreden Saçılması

Kristalin birim hücresi tarafından saçılan dalga, birim hücre içinde bulunan atomların saçtığı dalgalardan oluşur. X-ışınlarının kesirsel koordinatları x_j , y_j ve z_j ($j=1,2,3,\dots,N$) olan N atomdan Bragg yansımalarını gerçekleştirerek oluşturdukları dalgaların üst üste binmesi sonucunda elde edilen toplam dalga, denklem (1.12) gibi olacaktır. Yapı faktörü ifadesi genlik ve faz bileşenleri cinsinden ise denklem (1.13) ile verilmektedir.

$$F = f_1 e^{i\phi_1} + f_2 e^{i\phi_2} \dots f_N e^{i\phi_N} = \sum_{j=1}^N f_j e^{i\phi_j} \quad (1.12)$$

$$F = |F| e^{i\phi} \quad (1.13)$$

Burada $|F|$ dalganın genliği A ve B sırasıyla gerçel ve sanal bileşenler olmak üzere;

$$|F| = (A^2 + B^2)^{1/2} \quad (1.14)$$

şeklinde yazılır. Burada;

$$A = \sum_{j=1}^N f_j \cos \phi_j \quad (1.15)$$

$$B = \sum_{j=1}^N f_j \sin \phi_j \quad (1.16)$$

ϕ faz açısı olup, $\tan \phi = B / A$ 'ya eşit olur.

Bragg yansımaya uğrayan x_j, y_j ve z_j kesirsel koordinatlara sahip olan j . atomun saçmış olduğu dalgaların toplam yol farkı δ_j ile gösterilecek olursa;

$$\delta_j = \lambda(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (1.17)$$

şeklinde elde edilir [37]. Bu yol farkından kaynaklanan faz farkı ise;

$$\phi_j = (2\pi / \lambda)\delta_j \quad (1.18)$$

ya da,

$$\phi_j = 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (1.19)$$

şeklinde ifade edilir. Buna göre yapı faktörü ;

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (1.20)$$

bağıntısı ile gösterilir.

Yapı faktörü, birim hücredeki tüm atomlardan saçılan dalga genliğinin bir elektrondan saçılan dalga genliğine oranı olarak tanımlanır. Bu ifadede ki f_j ise atomik saçılma faktörüdür ve birim hücredeki j . atomun saçılma gücüdür. Bu faktör atomun cinsine, ışının saçılma doğrultusuna, atomun sıcaklık titreşimine ve X-ışının dalga boyuna bağlıdır.

N atomlu bir birim hücrede, bu atomların her biri ve dolayısıyla çevresindeki elektron bulutu, birer saçıcı merkez oluşturur. $\rho(x, y, z)$; x, y, z

noktasındaki elektron yoğunluğu olmak üzere, yapı faktörü denklem (1.21) ile ifade edilir [39].

$$F(hkl) = \int_v \rho(x, y, z) e^{2\pi i(hx+ky+lz)} dV \quad (1.21)$$

1.2.5.1. Yansıma Şiddetini Etkileyen Faktörler

Birim hücreden saçılan dalganın şiddeti ile yapı faktörünün karesi arasında bir doğru orantı söz konusudur. Bu orantıyı, eşitliğe dönüştürmek için deneysel şartlara bağımlı olan, bir takım geometrik ve fiziksel faktörleri göz önüne almak gerekir. Bu faktörler, Lorentz (L) , kutuplanma (P), sıcaklık (T), skala (K), soğurma (A) ve sönüm (E) faktörleridir [31]. Şiddet ifadesi yapı faktörünün karesi ile orantılıdır.

$$I(hkl) \approx |F(hkl)|^2 \quad (1.22)$$

Birim hücrede N atom bulunan bir kristalde (hkl) indisli düzlemden yansıyan X-ışını şiddeti ile yapı faktörü arasındaki bağıntı;

$$I_{hkl} = K.L.P.T.A.E. |F(hkl)|^2 \quad (1.23)$$

I_{hkl} : Ölçülen düzeltilmemiş şiddet

K : Skala Faktörü

L : Lorentz Faktörü

P : Kutuplanma (polarizasyon) Faktörü

T : Sıcaklık Faktörü

A : Soğurma Faktörü

E : Sönüm Faktörü

Deneysel olarak ölçülen I_{hkl} şiddetlerinden yararlanarak $|F(hkl)|$ yapı faktörü genliklerini bulurken bu faktörlerden her biri için şiddet üzerinde uygun düzeltmelerin yapılması gerekir. Kırınım demetlerinin şiddetleri, atomların birim hücredeki konumlarının değişmesi ile değişir ancak tamamen sıfıra düşmez.

- Bu faktör kullanılarak hesaplanan ve ölçülen şiddetler aynı skalaya getirilir. Hesaplanan ve ölçülen skala oranına skala faktörü (K) denilmektedir.

$$(|F_{hes}|^2 = K |F_{ölç}|^2) \quad (1.24)$$

- Deneysel çalışmalarda, kristalin dönme hareketi süresince açılma hızı sabit olduğundan, farklı ters örgü noktaları yansıma küresini farklı sürelerde geçer. Yani, yansıma konumunda kalma süresi bütün ters örgü noktaları için aynı değildir. Bu düzeltme Lorentz faktörü (L) ile yapılır [32].

$$(L = \frac{1}{\sin 2\theta_{hkl}}) \quad (1.25)$$

- Bilindiği gibi kristal üzerine düşürülen X-ışını ile yansıyan ışın arasında en belirgin fark, ışığın kutuplanmasıdır. Işının, üzerine düştüğü maddenin titreşen elektronları ışığı asimetric olarak yayar. Kutuplanmamış ışın, yayılma doğrultusuna dik bütün yönlerde titreşim doğrultusuna sahiptir. Kutuplanmamış X-ışınları kristalden kırınımına uğrayıp Bragg saçılması yaptıktan sonra kutuplanırlar, kutuplanmış bu ışınların şiddetlerinde ise bir azalma görülür. Işının kısmen kutuplanması, şiddetinde bir azalmaya yol açacaktır. Bir elektron tarafından saçılan X-ışınlarının r uzaklıktaki şiddetleri Thomson tarafından;

$$I = I_0 \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \left[\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right] \quad (1.26)$$

olarak verilmektedir. Denklemdaki $(1 + \cos^2 2\theta)/2$ ifadesi kutuplanma faktörü olarak verilmektedir. Bu çarpan ile yapılan düzeltme de kutuplanma faktörü (P) kullanılır [33].

- Soğurma faktörü, incelenen kristalin kalınlığı ile doğrudan ilgilidir. X-ışını demetinin kristal üzerine gönderildiği doğru boyunca, demet bir miktar soğurulacaktır. Dolayısıyla kristal içinden geçtiği yol arttıkça, soğurulma da artacaktır ($I = I_0 e^{-\mu x}$). I , X-ışını demetinin kristal içinden geçtikten

sonraki şiddeti; I_0 , gelen demetin şiddetidir. Organik kristaller hafif element içerdiklerinden, soğurma düzeltmesi küçük olur. Fakat küresel olmayan kristaller (plaka v.b.) ve metal atomu içeren kristallerde soğurma düzeltmesi veri kalitesini etkileyen bir faktördür. Bu şekilde verilerdeki soğurma etkisini soğurma faktörü (A) ile düzeltilmektedir. Sayısal ve yarı-ampirik düzeltmeler olmak üzere iki tür soğurma düzeltmesi vardır. Bu iki yoldan en iyisinin sayısal düzeltme olduğu bilinmektedir. Bu yolda gerekli olan tek şey kristalin boyutlarının belirlenmesidir. Diğer yollardan biri olan yarı-ampirik düzeltmelerde, farklı gonyometre şartlarında toplanmış özel yansımalara ihtiyaç vardır [34].

- Isıl etkilenme sonucunda, kristali oluşturan atomlar titreşim hareketi yaparlar. Bu titreşim hareketi üç boyutlu olup, bir elipsoid hacim içinde gerçekleşir. Bu elipsoidler her atom için özdeş değildir. Farklı büyüklükte ve farklı yönelimlerde olabilirler. Atom, titreşim genliği her doğrultuda aynı büyüklükte ise izotropik, farklı genliklerde olduğunda ise anizotropik olarak tanımlanır. Isısal titreşimin, şiddet ölçümlerine etkisi sıcaklık faktörü (T) ile düzeltilebilir. Titreşim hareketinin genliği sıcaklığa, atomun kütlesine, atomu tutan bağlara ve başka diğer kuvvetlere bağlıdır. Isısal hareket, elektron bulutunun daha geniş bir hacme yayılmasına neden olur. Bundan dolayı da gerçek atomun saçılma gücü hızlı bir şekilde azalır. Saçılma gücünün değişimi, $e^{-B\sin^2\theta/\lambda^2}$ ifadesiyle verilir. Buradaki B atomik titreşimin kare ortalamasına bağlı olan $B = 8\pi^2 \langle u^2 \rangle$ terimidir. B izotropik sıcaklık faktörü, $\langle u^2 \rangle$ atomik titreşimlerin ortalama değeridir. u sıcaklığın bir fonksiyonu olarak atomların kırınım oluşturdukları kristal düzleme dik doğrultudaki yer değiştirme genliğidir. u titreşim genliği Angstrom birimi ile verilmektedir [35].
- Kristalde alttaki örgü düzlemlere gelen ışınların şiddetinde üst düzlemlerde meydana gelen küçük yansımalarından ötürü bir azalma meydana gelecektir. Bu şiddetteki azalmayı düzeltmek için sönüm faktörü (E) kullanılır. Şiddetteki bu sönüm etkisi çok hassas ölçümler dışında ihmal edilir.

1.2.6. Tek Kristal Difraktometreleri

Bragg şiddetlerini yani kırınım verilerini toplamak için kullanılan cihazlardan birisi tek kristal difraktometresidir. Günümüzde bu cihaz, küçük molekül yapılarını çözmek için gerekli olan kırınım verilerini toplamasının yanı sıra makro moleküler kristalografide de kullanılır. Bu cihazın en önemli avantajı güvenilir ve hassas ölçüm yapmasıdır. Bir tek kristal difraktometresi bir X-ışınları kaynağı, detektör, numuneyi tutan ve yönlendiren bir gonyometre ve bu cihazların bağlı olduğu kristalin konumlarını ayarlayan aynı zamanda verileri toplayan bir bilgisayardan oluşur [23].

1.2.6.1. Oxford Xcalibur Mova Difraktometresi

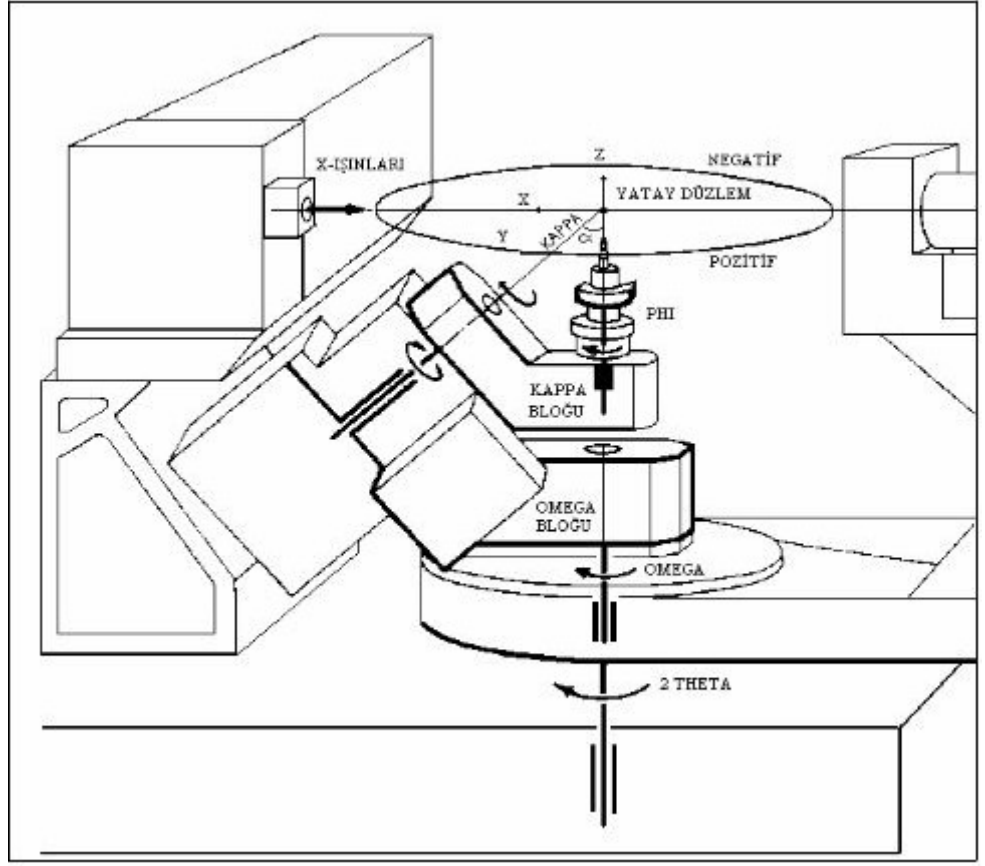
Kristallerin fiziksel ve kimyasal özellikleri kristal ve moleküler yapı ile yakından ilişkili olmasından ötürü, kristal yapı tayini büyük önem taşımaktadır. Maddenin tanımlanması ve karakterizasyonu, atomik düzeyde yapısının belirlenmesi ile yapılmaktadır. Kristal yapıların belirlenmesinde en etkili yöntem X-ışınları kırınım teknikleridir. Kristaller üzerinden elde edilen kırınımın toplanması difraktometreler sayesinde olmaktadır. Difraktometreler, teknolojinin ilerlemesi ile her geçen gün değişmekte ve daha hızlı bilgiler edinilmesine yardımcı olmaktadır.

Oxford Xcalibur Mova difraktometresinin en önemli kısmı kapa (κ) gonyometresidir. Gonyometre difraktometrenin merkezinde kristali tutan gonyometre başlığını taşır. Şekil 1.28'de görüldüğü gibi kapa gonyometresi üç rotasyon eksenini taşıyan üç parçanın kombinasyonundan meydana gelmiştir. Bütün eksenler difraktometrenin merkezinde kesişir. κ bloğu tarafından desteklenen gonyometre başlığı φ ekseninin üzerinde bulunur. Rotasyon açısı ' φ açısı' olarak adlandırılır. κ bloğu ω bloğu üzerinde bulunan κ eksenini civarında dönebilir. ω bloğu ise difraktometrenin tabanı üzerinde bulunan ω eksenini civarında dönebilir. ω eksenini ve κ eksenini arasındaki açı $\alpha = 50^\circ$ 'dir. κ eksenini ve φ eksenini arasındaki açı da 50° 'dir. Difraktometrenin merkezinden geçen ve ω eksenine dik düzlem 'yatay düzlem' olarak adlandırılır. Difraksiyona uğramış X-ışınlarının şiddeti ve konumu bu düzlemde kaydedilir.

Primary ışınlar bu düzlemde bulunur ve gonyometrenin merkezine doğru odaklanır. Gonyometrenin merkezinden X-ışınları kaynağına doğru yönelen vektör kartezyen koordinat sisteminde x-ekseni olarak kullanılır. z-ekseni ω ekseni boyunca yukarı doğru yönelmiştir ve y-ekseni de sağ el kuralına göre yerleştirilir.

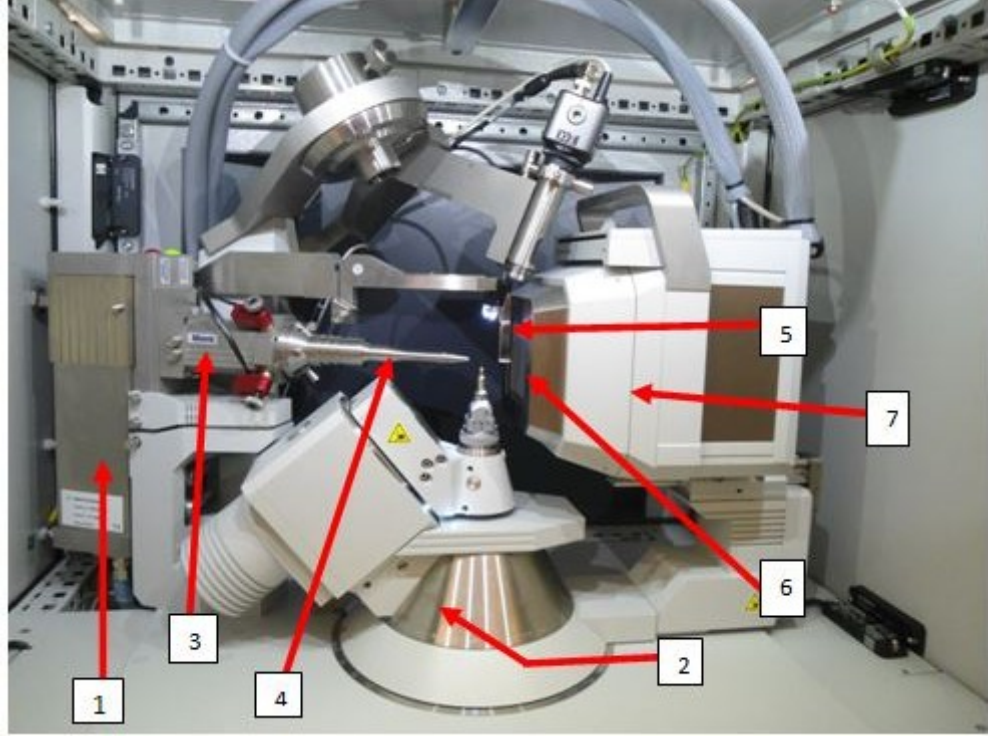
Difraktometre, gonyometreye ilaveten dedektörün desteklediği bir 2θ ekseni içerir. 2θ ekseni ω eksenine çakışmıştır. Bu geometri dedektörün yatay düzlemde gonyometre etrafında R yarıçaplı bir yay çizmesini mümkün kılar. R minimum 173 mm'dir ve standart bir difraktometrede 368 mm'ye kadar genişletilebilir.

κ ekseninin sıfır pozisyonu, difraktometrenin geometri terimlerinde ω ve 2θ ile belirlenir. φ ve ω ekseninin kesiştiği yerde $\kappa=0$ olarak tanımlanır. ω dönmesinde başlangıç noktası $\omega=0$ olarak tanımlanır. Bu noktada κ bloğu +x-yönüne ters yöndedir ve κ , x ve z'den geçen düzlemde bulunur. $\varphi=0$ için keyfi bir tanımlama kullanılır. Burada $\kappa=0$ ve $\omega=0$ olmalıdır. x-eksenine paralel olan gonyometre başlığının tepesindeki anahtarın olduğu yer ise φ dönmesinde başlangıçtır. Gonyometrede φ , κ ve ω eksenleri 10 mikrondan daha küçük bir yarıçaplı küre içerisinde kesişirler [36].



Şekil 1.28 Oxford Xcalibur Mova difraktometresinin geometrisi

Oxford Xcalibur Mova difraktometresi X-ışını kırınım özelliklerine bağlı olarak tek ve toz kristal yapısına sahip malzemelerin yapılarının aydınlatılması amacı ile kullanılmaktadır. Seçilen örnek organik, inorganik veya organo-metalik özellikte olabilir. Xcalibur difraktometresi ile maksimum birim hücre parametresi 100 Å boyutuna kadar olan örneklerin verileri toplanabilir. Aynı zamanda sistemde iki ışın kaynağı (Mo ve Cu) kullanılabilen, düşük ve yüksek sıcaklık deneyleri de yapılabilmektedir. Aşağıda Şekil 1.29’da Oxford Xcalibur Mova difraktometresi görülmektedir.



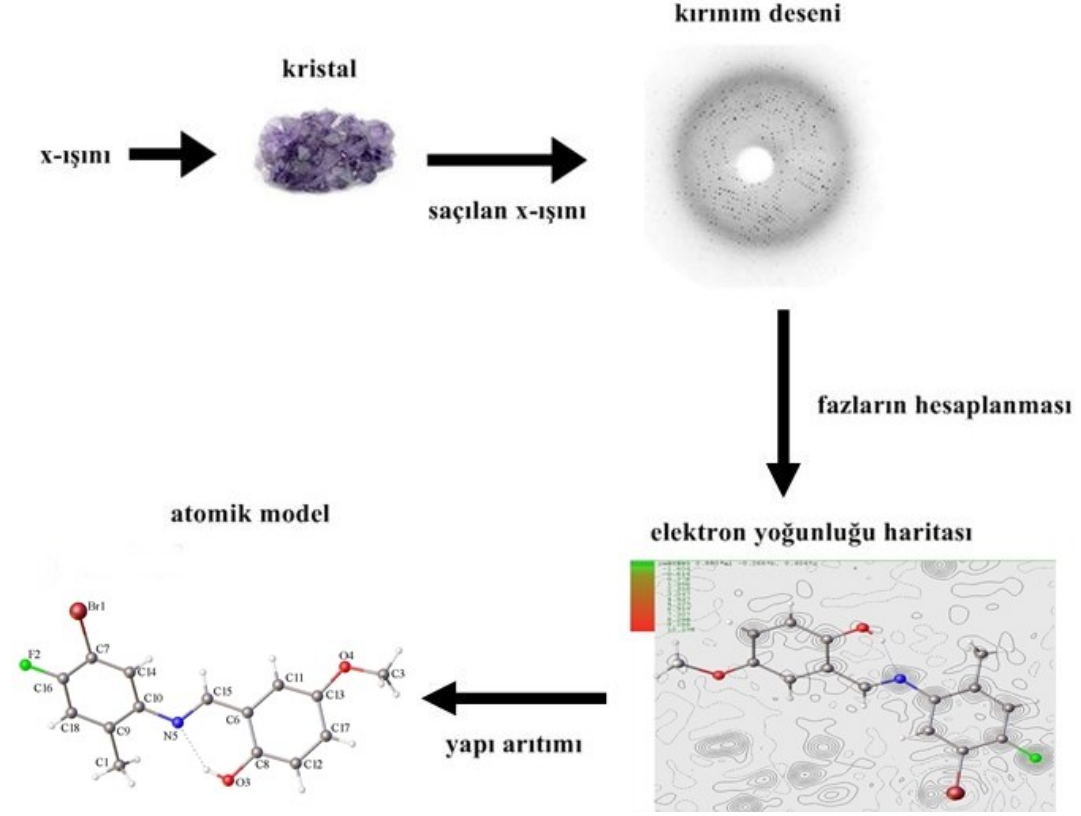
Şekil 1.29 Oxford Xcalibur Mova Difraktometresi

- | | | |
|----------------------------------|----------------------|------------------|
| 1-) X-ışın tüpü | 4-) Kolimatör | 7-) CCD Detektör |
| 2-) 4-eksenli kappa gonyometresi | 5-) Işın durdurucu | |
| 3-) X-ışını kapayıcı | 6-) Berilyum pencere | |

1.2.7. Kristal Yapı Analizi

Örnek kristalden X-ışını kırınımı verileri toplanıp şiddet verilerine gerekli düzeltme işlemleri yapıldıktan sonra kristal yapı analizi yapılır.

Kristal yapı analizi, kristal yapının çözülmesi ve arıtılması şeklinde iki aşamada incelenebilir. Her iki aşama bilgisayar programları aracılığıyla gerçekleştirilir. Yapının çözülmesi aşamasında amaç birim hücre içerisindeki elektron yoğunluğu dağılımını bulmaktır. Zira kristalde atomlar yüksek elektron yoğunluğuna sahip konumlardadır. Kristalden veri toplama sonucu elde edilen iki boyutlu kırınım deseni Fourier dönüşümü yöntemiyle üç boyutlu elektron yoğunluğu haritasına dönüştürülür. Elektron yoğunluğu bütün birim hücre üzerinden hesaplanarak bir harita elde edilir. Haritada uygun maksimumlar dikkate alınır ve bir dizi sistematik işlemlerin sonunda atomik yapı elde edilir (Şekil 1.30) [19].



Şekil 1.30 X-ışını kırınımı yönteminde kullanılan aşamalar

1.2.7.1. Kristal Yapı Çözümü

Kristal yapı çözümünde temel amaç, birim hücre içerisindeki atomların konumlarını tayin etmektir. Bu durumda karşılaşılan en büyük sorun ise faz sorunu olarak bilinen, deneysel olarak saçılan X-ışınları arasındaki faz farkının ölçülememesidir [37].

Periyodik bir fonksiyon, Fourier serisi ile gösterilebileceğinden bir kristal içindeki üç boyutlu periyodik elektron yoğunluğu da, üç boyutlu bir Fourier serisi ile gösterilebilir [38].

Bu durumda elektron yoğunluğu dağılımı fonksiyonu: $\vec{r} = \vec{r}(x, y, z)$ olduğuna göre

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{h,k,l} F_{hkl} e^{\{-2\pi i(hx+ky+lz)\}} \quad (1.27)$$

şeklinde yazılabilir. Burada;

- x, y, z : atomlara ait oransal koordinatlar,
- F_{hkl} : yapı çarpanı,
- V : birim hücrenin hacmi

Yapı çarpanı kompleks bir fonksiyon olduğundan;

$$F_{hkl} = |F_{hkl}| e^{i\phi_{hkl}} \quad (1.28)$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada ϕ_{hkl} , kristalde kırınımına uğrayan X-ışınları arasındaki faz farkını temsil eder. Bu durumda elektron yoğunluğu dağılımı fonksiyonu

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{h,k,l} F_{hkl} e^{\{-2\pi i(hx+ky+lz)+i\phi_{hkl}\}} \quad (1.29)$$

olur. Bu fonksiyonun maksimum olduğu yerler bize atomların koordinatlarını verir.

$\rho(\vec{r})$ elektron yoğunluğunu, Fourier serisinin bileşenleri cinsinden gösterebilmek için F_{hkl} ve ϕ_{hkl} değerlerinin bilinmesi gerekmektedir. Ancak eldeki veriler, örnek elektron yoğunluğu hesaplanabilir. Oysa X-ışını kırınımı yöntemi ile deneysel olarak sadece I_{hkl} şiddet değerleri ve dolayısı ile de F_{hkl} değerleri elde edilir. (1.29) eşitliğinden elektron yoğunluğu değerlerinin hesaplanabilmesi için ϕ_{hkl} faz bilgisine de ihtiyaç vardır.

Deneysel yöntemlerle ölçülemeyen bu faz değerlerinin, bazı yollardan türetilmeleri gerekmektedir. Kristalografide bu, faz sorunu olarak bilinir.

Eğer yapı çarpanlarının genlikleri gibi fazları da deneysel olarak elde edilebilseydi, yapı ne kadar karmaşık olursa olsun kristal yapı analizi çok basit olacaktı.

Bu sorunun çözümünü temel alan;

- Direkt yöntemler,
- Ağır atom modeli ve
- Patterson fonksiyonları

gibi yöntemler geliştirilmiştir. Bunlardan en sık kullanılanı direkt yöntemlerdir. Bu yöntemde şiddet verilerinden direkt olarak matematiksel yollarla ϕ_{hkl} fazları hesaplanmaya çalışılır. Bilgisayar programları aracılığıyla fazların hesabı yapılarak elektron yoğunluğu haritası çıkarılır, yani yapı çözülür. Bu şekilde atomların birçoğunun birim hücre içindeki konumları yaklaşık olarak belirlenir ve bir örnek yapı oluşturulur [19].

Bu tez çalışmasına konu olan kristal yapıların çözümünde direkt yöntemler kullanılmıştır. Direkt yöntemler, yayınlanmış yapılarda %80-90 oranında kullanılmıştır [39].

1.2.7.1.1. Direkt Yöntemler

Direkt yöntemler, yapısında ağır atom bulunmayan kristallerde faz sorunun çözmek için kullanılan analitik bir yöntemdir. Atomların konumları bulunurken elektron yoğunluğu haritalarındaki piklerden faydalanılır. Ölçülen kırınım şiddetlerinden sadece yapı çarpanlarının genlikleri hesaplanabildiğinden üç boyutlu elektron yoğunluğu haritasını elde etmek için fazların da bilinmesi gerekmektedir. Direkt yöntemler, faz probleminin çözümünde yapı faktörlerinin fazını, gözlenen yapı faktörleri genliklerinden matematiksel bağıntılar yolu ile doğrudan bulmaya çalışan yöntemlerdir. Bu yöntemle çözüm yapılırken elektron yoğunluğu fonksiyonun şu iki özelliği dikkate alınmalıdır.

- Elektron yoğunluğu fonksiyonu her zaman pozitifdir, sıfır olabilir ama negatif olamaz ($\rho \geq 0$).

- Elektron yoğunluğu haritalarında atomlar bulunduğu konumlarda birbirinden ayrı küresel ve simetrik pikler verir, atomların olmadığı yerlerde ise pikler gözlenmez.

Simetri merkezli kristal yapılarda, kristal yapı faktörlerinin faz açısı 0° veya 180° olacağından, faz açısını belirlemek daha kolaydır. Bu nedenle kristal yapı faktörü, $F_h = |F_h| \cos\Phi$ ile verildiğinden, F_h ya $|F_h|$ ya da $-|F_h|$ değerine sahip olacaktır. Yapı için N tane yansıma gözlenmiş ise elektron yoğunluğu haritası sayısı $2N$ tane olacaktır. Simetri merkezine sahip olmayan yapılarda ise durum çok daha karmaşık olacaktır. Çünkü kristal yapı faktörlerinin faz açısında herhangi bir sınırlama yoktur. Bununla birlikte faz belirlemede, eşitsizlikler ve işaret belirleme yöntemleri oldukça isabetli sonuçların ortaya çıkmasına katkıda bulunmuştur.

Faz problemini çözmeye karşılaşılan zorluklardan birisi de, simetri elemanları ve hücrenin tüm içeriğine göre birim hücrenin orijini tam olarak belirlemektir. Orijinin keyfi olarak kaydırılması yapı genliklerini etkilemez, fakat fazları değiştirebilir. Sonuç olarak fazların seçimi orijinin seçimine sıkı sıkıya bağlıdır. Hücre orijinlerinin keyfi olarak tahsis edilmesine aldırmadan değişmeyen belirli faz bileşimleri vardır ve bunlar “yapı değişmezleri” olarak adlandırılır. Ayrıca aynı simetri karakteristiklerine sahip olan alternatif orijinler arasında kaymalarla değişmeyen belirli faz bileşimleri vardır ve bunlar da “yapı yarı değişmezleri” olarak adlandırılırlar. Yapı yarı değişmezlerinin en büyük özelliği bir ya da daha çok eşdeğer simetrik faz çiftlerinin eklenmesiyle bir yapı değişmezine dönüşebilmesidir [23].

Direkt yöntemlerin dayandığı fiziksel düşünce, elektron yoğunluğunun birbirinden ayrı, küresel şekle sahip atomlardan oluştuğu varsayımı ve birim hücredeki elektron yoğunluğunun hiçbir zaman eksi olamayacağı gerçeğidir.

1.2.7.2. Kristal Yapı Arıtımı

Elde edilen örnek yapı ile gerçek yapının birbiri ile uyumu, çalışmanın doğruluğunu gösterir. Bu uyumun sağlanabilmesi için atomik parametreler sistematik bir şekilde değiştirilerek, elde edilen sonuçların gerçek değerlere

yaklaştırılması yoluna gidilir. Yapı çözümünde arıtma aşaması olarak bilinen bu aşamada, fark Fourier yöntemi ve en küçük kareler yöntemi gibi iki yöntem kullanılmaktadır.

Yapı çözümünde doğrudan bulunamayan, hidrojen atomları gibi hafif atomların konumlarını belirlemede ΔF , Fark Fourier Sentezi oldukça etkin bir yöntemdir. Bu yöntemde gerçek yapı ile örnek yapıya ait elektron yoğunluğu haritaları arasındaki fark incelenir [19].

1.2.7.2.1. Fark Fourier Sentezi

Elektron yoğunluğu haritaları, atomik konumlara karşılık gelen piklerden oluşur. Bu piklerin şiddetleri, pikler arasındaki uzaklıklar ve açılar bir kristal modeli meydana getirir. Modelde atom doğru yerde değilse, elektron yoğunluğu haritasında buna karşı gelen pik normalden daha düşük olacaktır. Yüksek şiddetli pikler, elektron sayısı daha çok olması sebebiyle, büyük atom numaralı ağır atomlara karşılık gelir. Diğer taraftan atom doğru konumda değil ancak yakınında ise, karşı gelen pik doğru konuma kaydırılabilir.

Fark Fourier sentezinde, yapı arıtımında ölçülen ve hesaplanan elektron yoğunlukları arasındaki fark incelenir. Ölçülen yapı faktörleri ile yapılan Fourier sentezinde elektron yoğunluğu denklem (1.30) ile tanımlanırken,

$$\rho_{ölç}(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{ölç}(hkl) \exp(-2\pi i(hx + ky + lz)) \quad (1.30)$$

hesaplanan yapı faktörü ile yapılan Fourier sentezinde elektron yoğunluğu denklem (1.31) ile tanımlanır.

$$\rho_{hes}(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hes}(hkl) \exp(-2\pi i(hx + ky + lz)) \quad (1.31)$$

Bu iki elektron yoğunluğu arasındaki fark ise denklem (1.32) şeklinde yazılabilir.

$$\Delta\rho(x, y, z) = (\rho_{ölç}) - (\rho_{hes}) = \left[|F_{ölç}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)| \right] \exp(-2\pi i(hx + ky + lz)) \quad (1.32)$$

Yapı çözümü sonunda örnek yapıda eksik kalan her hangi bir atom var ise, hesaplanan elektron yoğunluğu haritasında o atomun konumuna karşılık gelen yoğunluk sıfır olurken, ölçülen elektron yoğunluğundan dolayı elde edilen fark Fourier haritasında o konumda belirgin bir pik gözlenecektir. Fark Fourier sentezi ile yapıda bulunmayan atomlarla birlikte atomik parametreler de arıtılarak çözüm işleminin daha duyarlı hale getirilmesi sağlanır [40].

1.2.7.2.2. En Küçük Kareler Yöntemi

En küçük kareler yöntemi ölçülen kırınım şiddetlerinin, hesaplanan kırınım şiddetlerine uydurulmasını kapsar. Bu yöntem kullanılarak, atomların konumlarını ve sıcaklık titreşim tensörlerini daha duyarlı ölçmek mümkündür. Moleküler yapıdaki bütün atomların konumları belirlendikten sonra,

$$Q = \sum_{hkl} \left[|F_{ölç}(hkl)| - |KF_{hes}(hkl)| \right]^2 \quad (1.33)$$

fonksiyonun minimizasyonu ile yapı parametrelerinin en iyi değerleri bulunur. Bragg yansıma şiddet verileri toplanırken bütün yansımalar aynı şiddette olmadığı için eşit duyarlılıkta ölçülemeyecektir. Bu sebeple ölçülen şiddetler, ölçümdeki duyarlılık derecesine göre $w(hkl)$ ile gösterilen ağırlık faktörü ile çarpılır [41]. $w(hkl)$ ağırlık faktörünün her Bragg yansıması için alacağı değer farklıdır. Bu değerler kullanılarak toplama işlemi bütün yansımalar üzerinden yapılır ve denklem (1.34)'de ki gibi ifade edilebilir [42].

$$Q = \sum_{hkl} \left\{ w(hkl) \left[|F_{ölç}(hkl)| - |KF_{hes}(hkl)| \right]^2 \right\} \quad (1.34)$$

Yapı faktörlerini kırınım şiddetlerinden elde ederken kareköklü terimlerden bazılarının negatif çıkması gibi nedenlerden dolayı, en küçük kareler yönteminde deneysel ve hesaplanan yapı faktörleri arasında farkın karesinin $\left[|F_{ölç}| - |F_{hes}| \right]^2$ yerine yapı faktörlerinin karelerinin arasındaki farkın karesi de $\left[|F_{ölç}|^2 - |F_{hes}|^2 \right]^2$ alınabilir.

$$Q = \sum_{hkl} \left\{ w(hkl) \left[\left| F_{ölç}^2(hkl) \right| - \left| KF_{hes}^2(hkl) \right| \right]^2 \right\} \quad (1.35)$$

Burada K skala faktörüdür. Denklem (1.35) minimize edilerek yapı parametrelerinin en iyi değerleri bulunur.

1.2.7.2.3. Yapının Doğruluk Kriterleri

Arıtım aşamasında örnek modelin gerçek yapıya uygunluğunun belirlenmesi için bazı faktörler vardır. Bunlar güvenilirlik faktörü, ağırlıklı güvenilirlik faktörü ve yerleştirme faktörü olarak tanımlanır.

Deneyisel verilerle, hesaplanan veriler arasındaki uyumu gösteren faktör, güvenilirlik faktörüdür {R; (reliability)}. Doğru bir model yapı için R'nin minimum değer alması beklenir. R değeri ne kadar küçükse, yapı o kadar doğru çözülmüş demektir. Arıtım başlangıcında yüksek değerlerde olan R, arıtım sonunda 0.06'dan küçük olmalıdır. Eğer arıtım sonunda R değeri büyük çıkıyorsa, bu yapıda bir uyumsuzluk olması veya veri kalitesinin kötü olması ile ilgilidir. Güvenirlik faktörü R, SHELXL yazılımında R_1 terimi ile temsil edilir ve denklem (1.36) ile tanımlanır.

$$R = \frac{\sum \left| |F_{ölç}| - |F_{hes}| \right|}{\sum |F_{ölç}|} \quad (1.36)$$

Yapıların arıtım aşamasında doğruluğunu test etmek için bir de ağırlıklı güvenilirlik faktörü tanımlanır. W_{hkl} ağırlık fonksiyonu olup, $W_{hkl} = 1$ için tüm yansımalar eşit ağırlıkta alınır. Ağırlıklı güvenilirlik faktörü, güvenilirlik faktöründen daha büyük değerler alabilir fakat doğru bir model yapı için güvenilirlik faktörünün iki katından büyük olmamalıdır. Ağırlıklı R-faktörü, SHELXL yazılımında wR_2 terimi ile temsil edilir ve denklem (1.37) ile tanımlanır.

$$wR = \sqrt{\frac{\sum w(|F_{ölç}|^2 - |F_{hes}|^2)^2}{\sum (w|F_{ölç}|^2)^2}} \quad (1.37)$$

Doğruluk derecesini belirlemede kullanılan bir diğer kriter ise yerleştirme faktörüdür ve S ile gösterilir. n arıtımda kullanılan yansıma sayısı, p arıtılan toplam parametre sayısı olmak üzere, (n-p) serbestlik derecesini ifade eder. Yerleştirme faktörü, SHELXL yazılımında GooF ve S ile gösterilir ve denklem (1.38) ile tanımlanır. Eğer yapıda herhangi bir uyumsuzluk yoksa S değeri 1 veya 1'e yakın olmalıdır [23].

$$S = \sqrt{\frac{\sum (|F_{ölç}|^2 - |F_{hes}|^2)}{(n-p)}} \quad (1.38)$$

Sonuç olarak tek kristal yapı analizi;

- kristalin içindeki atomların koordinatları,
- sıcaklık etkisiyle oluşan örgü titreşimleri,
- elektron yoğunluğu dağılımları,
- örgü parametreleri,
- bağ uzunlukları ve bağ açıları,
- atomlar arası burulma (torsiyon) açıları,
- atomik düzlemler ve atomların düzlemlere olan uzaklığı,
- düzlemler arası açılar ve
- varsa hidrojen bağları

'na ait bazı bilgilerin elde edilmesini sağlar [19].

1.2.8. Spektroskopik Yöntemler

1.2.8.1. Kızıl Ötesi Spektroskopisi

Kırmızı ötesi ışınması (IR), elektromanyetik spektrumda görünür bölge ile mikrodalga bölgeleri arasında yer alır. Bu bölgede yer alan ışınlar dalga boyu 0.8-500 μm , dalga sayısı birimiyle ifade edildiğinde ise 12500-20 cm^{-1} aralığında bulunan ışınlardır. 0.8-2.5 μm bölgesine yakın IR, 2.5-25 μm bölgesine orta IR ve 25-500 μm bölgesine ise uzak IR bölgesi denir. Organik maddelerin IR ile yapı analizlerinde uzak ve yakın IR bölgeleri çok fazla bilgi elde edilemediğinden tercih

edilmezler. Bilimsel araştırmalarda daha çok 4000-400 cm⁻¹ aralığı kullanılır. IR spektroskopisi fonksiyonel gruplar hakkında en fazla bilgi edinilebilen spektroskopi olması nedeniyle “fonksiyonel grup spektroskopisi” olarak da isimlendirilir. Moleküllerde, her fonksiyonel grup belli bir titreşim değerine sahiptir. IR spektrumlarında karakteristik absorpsiyonların gözleendiği 4000-1500 cm⁻¹ bölgesine fonksiyonel grup bölgesi denir.

IR spektrumlarında 1500-400 cm⁻¹ bölgesi molekülün tüm gruplarının (iskelet) titreşimini içerir. Bu bölgeye parmak izi bölgesi denir. Bu bölge her molekül için farklıdır ve moleküllerin aynı olup olmadıkları bu bölgeye bakılarak anlaşılabilir. Organik bileşiklerin yapılarının analizinde IR spektroskopisinin kullanımı oldukça yaygındır. Bu spektroskopi kullanılarak iki tür bilgi elde edilir.

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

Bir molekülün ν frekanslı bir IR ışınını soğurabilmesi için dipol momentinin değişmesi gerekir. Bir molekül üzerine düşen ışının elektrik alan bileşeninin frekansı, molekülde var olan bir titreşim hareketinin frekansına eşit olursa ışın soğurulur. Soğurulan ışın enerjisini moleküle verir ve titreşimin genliği büyür. Bu durum molekülün dipol momentinin değişmesini sağlar. IR ışınını soğuran moleküllere IR aktif moleküller denir. Titreşim hareketi esnasında net dipol momentinde bir değişme olmayan N₂, O₂, Cl₂ gibi moleküller IR absorpsiyonu yapamazlar. Bunlara IR aktif olmayan moleküller denir. Böyle moleküllerin sayısı sınırlıdır.

Bir molekülün IR aktif olabilmesi için gerekli şart,

$$\bar{\mu}_{mn} = \int \psi_m^* \hat{\mu} \psi_n d\tau \neq 0 \quad (1.39)$$

eşitliğinin sağlanmasıdır. Burada $\bar{\mu}_{mn}$ geçiş momenti, ψ_n ve ψ_m üst ve alt titreşim dalga fonksiyonları ve $\hat{\mu}$ dipol moment işlemcisidir.

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

Moleküllerde titreşimi açıklamak için üç atomlu basit bir sistemi göz önüne alalım (Şekil 1.31). Titreşme hareketi iki türdür:

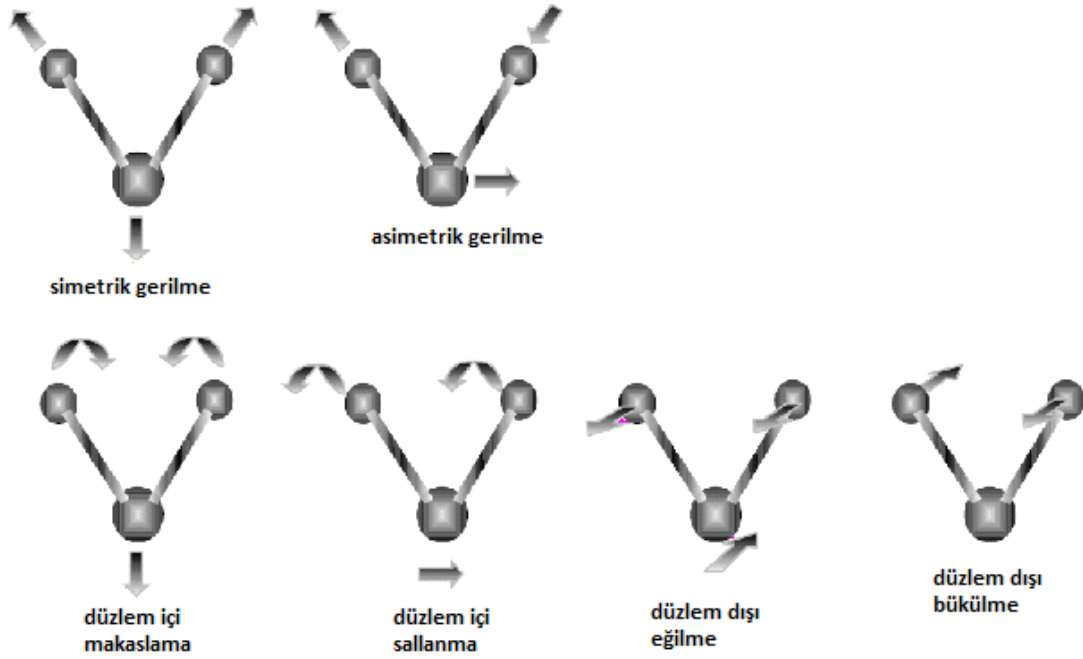
- i. Gerilme titreşimi
- ii. Bükülme titreşimi

Gerilme titreşimi ile bağ eksenini doğrultusunda uzama ve kısalma hareketi anlaşılır. Eğer bağlar eş zamanlı olarak uzuyor veya kısalıyorsa simetrik gerilme, bağların bir veya bir kaçını uzarken diğerleri kısalıyorsa asimetrik gerilme titreşimi olarak adlandırılır.

Bükülme titreşimi ise bağ açılarındaki değişim ve atom gruplarının molekül içindeki hareketlerinden oluşur. Bükülme hareketleri,

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

olmak üzere iki grupta toplanabilir. Düzlem içi bükülmeleri makaslama ve sallanma, düzlem dışı bükülmeleri ise dalgalanma ve kıvrılma titreşimleridir (Şekil 1.31).



Şekil 1.31 Temel titreşim türleri

Molekülün bütün atomlarının aynı frekans ve aynı fazda basit harmonik hareket yaptıkları titreşimlere temel titreşimler veya normal modlar denir. N atomlu bir molekül için $3N$ serbestlik derecesinden bahsedilir. Lineer olmayan bir molekülün 3 eksen boyunca öteleme ve 3 eksen etrafında dönme serbestlik dereceleri vardır. Bu molekülün titreşim serbestlik dereceleri sayısı ise $3N-6$ 'dır. Molekülün lineer olması halinde ise titreşim serbestlik dereceleri sayısı $3N-5$ 'dir [43].

1.2.9. Kuantum Mekaniksel Yöntemlerle Moleküler Modelleme

Hesaplamalı kimya olarak da bilinen moleküler modelleme, moleküllerin üç boyutlu yapılarını ve özelliklerini bulmak ve göstermek için kullanılan, güçlü bilgisayarlarla yapılan yöntemlerdir. Bu yöntemleri kullanarak, gelişen bilgisayar teknolojisiyle birlikte birçok alanda kullanılabilecek moleküllerin elde edilmesi daha hızlı ve daha ekonomik olarak sağlanabilmektedir. Moleküler modelleme yöntemleri moleküler mekanik ve kuantum mekaniksel yöntemler olarak iki temel başlık altında toplanabilir. Atomlar arasındaki etkileşimleri klasik fizik ile açıklayan moleküler mekanik yöntemleri daha çok makro moleküllere uygulanır.

Kuantum mekaniksel yöntemler *ab initio*, Yarı Deneysel Yöntemler ve Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı olarak üçe ayrılırlar. *ab initio* latince başlangıçtan

itibaren anlamına gelir ve deneysel parametreleri kullanmaz. ab initio yönteminde Hartree-Fock Öz Uyumlu Alan (HF-ÖUA) hesaplamaları kullanılır. HF-ÖUA hesaplamalarında elektron-elektron etkileşmeleri için ortalama bir potansiyel temel alınır. Bu yöntemde korelasyon enerjisi dikkate alınmaz. Yoğunluk Fonksiyonel Kuramı (YFK) ise moleküler sistemlerin enerjisini elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak hesaplar. Elektron korelasyonunu dikkate alması nedeniyle moleküler hesaplamalarda oldukça iyi sonuçlar elde edilmesini sağlar.

Yarı deneysel yöntemlerde ab initio yöntemi gibidir fakat bazı hesaplamalarda belirli matematiksel ifadeler ihmal edilir ve hesaplamalarda deneysel verilerden elde edilmiş parametreler kullanılır. Bu sebeple hesaplamalar, ab initio yöntemine göre daha hızlı gerçekleşmektedir [44].

1.2.9.1. Kuantum Mekaniksel Hareket Denklemi: Schrödinger Denklemi

Kuantum mekaniğinin gelişimiyle birlikte bilim dünyası yeni bir çağ atlamıştır. Kuantum mekaniği kullanılarak, moleküle ait enerji ve diğer parametreler, Schrödinger denkleminin yaklaşıklıklar kullanılarak çözülmesiyle elde edilir [45].

Kuantum kuramının doğduğu 1926 yılında karşılaşılan en büyük zorluk iki elektron integrallerinin hesaplanmasındaki güçlüklerdi. Bu güçlükler ancak yıllar sonra bilgisayarlardaki gelişme ve hesaplamalarda üstel (exponansiyel) yörüngemsilerin (ETOs) kullanılmasıyla aşıldı. Bu nedenle 1926-1965 yılları arasında birçok kabullenme ve basitleştirme kullanılmıştır [46].

Kuantum mekaniksel yöntemler moleküler yörüngemsileri, atomik yörüngemsilerin doğrusal bileşimleri olarak ifade ederler ve çeşitli seküler determinantlar kurarlar. Bu determinantlar çözülerek dalga fonksiyonları belirlenir [47].

Kuantum mekaniksel hesaplamalarda ilk önce sistemin Hamiltonian işlemcisi yazılır ve Schrödinger denklemi kurulur. Kuantum mekaniğinde çoğu yaklaşımın amacı, V potansiyeli etkisinde, t anında r konumundaki m kütleli parçacığın hareketini tanımlayan zamana bağlı veya zamandan bağımsız Schrödinger denklemini çözmektir.

Eğer potansiyel enerji, yalnızca konumun bir fonksiyonu ise, zamandan bağımsız Schrödinger denklemi, denklem (1.40) ile verilir.

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v(\vec{r}) \right\} \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (1.40)$$

Burada ψ , parçacığı temsil eden bir dalga fonksiyonudur ve hiçbir fiziksel anlamı yoktur. Dalga fonksiyonu, sistemleri tanımlar ve sistemin koordinatlarına ve zamana bağlı bir fonksiyondur [48]. Schrödinger denklemi, koordinata göre ikinci dereceden, zamana göre ise birinci dereceden türevi içermektedir. Potansiyel enerji zamana göre değişmediğinde, dalga fonksiyonu koordinatlara ve zamana bağlı olan iki ayrı fonksiyonun çarpımı olarak yazılabilir. Potansiyel enerjinin zamandan bağımsız olduğu durumlarda, genel dalga fonksiyonu denklem (1.41) ile verildiği gibidir.

$$\psi_{genel} = \psi(r, \theta, \phi) e^{\frac{i}{\hbar} Et} \quad (1.41)$$

Hesaplamalarda asıl önemli olan nokta, zamandan bağımsız olan olaylardır. Schrödinger denkleminin özdeğerleri değişik durağan hallere karşılık gelir [49]. Schrödinger denkleminin en genel hali denklem (1.42) ile verilmektedir.

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (1.42)$$

Burada \hat{H} , Hamiltonian işlemcisi olarak adlandırılır ve sistemin toplam enerji işlemcisidir. E , sabit bir değer olup Hamiltonian işlemcisinin özdeğeridir. Dalga fonksiyonu ise Hamiltonian işlemcisinin öz fonksiyonudur [50].

$$\hat{H} = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v \right\} = \hat{T} + \hat{V} \quad (1.43)$$

1.2.9.2. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Kuantum mekaniği kullanılarak moleküllerin yapısı açıklanmaya çalışılırken, molekülü oluşturan atomların enerjileri ayrı ayrı hesaplanır ve daha sonra molekülün enerjisi bulunur. Molekülün enerjisi, atomların enerjilerinin toplamından küçükse

molekül dayanıklıdır. İki enerji arasındaki fark bağ enerji değeridir. Fakat en basit molekül için bile Schrödinger denkleminin çözümü oldukça zordur ve bu nedenle moleküler denklemlerin yazılışında Born-Oppenheimer ve başka yaklaşımlar kullanılır [48].

Born-Oppenheimer yaklaşıma göre; elektronik ve çekirdek hareketleri birbirinden ayrılmıştır. Bu şekilde ayrı ayrı değerlendirme, iki hareket üzerinde bağımsız bir çalışma olanağı sağlayacağından çözümü kolaylaştırır [51]. Bu yaklaşımın temelinde, elektronun kütlesi çekirdek kütlesinden çok küçük olması sebebi ile çekirdek hareketi elektron hareketi yanında ihmal edilir ve toplam dalga fonksiyonu elektronik dalga fonksiyonu olarak verilir [52]. Bir moleküle ait toplam dalga fonksiyonu;

$$\psi = \psi_N \psi_e \quad (1.44)$$

şeklinindedir. ψ_N , çekirdek; ψ_e ise elektronik dalga fonksiyonudur. Çekirdeğin hareketinin elektronların hareketi yanında ihmal edilmesinden dolayı, toplam dalga fonksiyonunu sadece elektronlardan kaynaklanan dalga fonksiyonu olarak alınmasında herhangi bir sakınca yoktur [52] Schrödinger denklemi,

$$(H_e + V_{NN})\psi_e(r, R) = E_e\psi_e(r, R) \quad (1.45)$$

ile verilir. Bu ifade; V_{NN} verilen bir çekirdek düzeni için sabit çekirdek potansiyeli, r elektronik konum, R çekirdek konumu ve ψ_e elektronik dalga fonksiyonudur. V_{NN} 'nin sabit kabul edilmesi nedeniyle, Schrödinger denkleminde V_{NN} dahil edilmeksizin çözüm yapılabilir. Bu durumda elde edilecek olan özdeğer, elektronlar ve onların birbirleriyle ve çekirdekle olan etkileşiminden kaynaklı olması sebebi ile elektronik enerji elde edilir ve daha sonra da V_{NN} 'nin buna eklenmesi ile birlikte moleküle ait toplam enerji bulunabilir. Born-Oppenheimer yaklaşımı birçok sistem için doğru sonuçlar vermektedir ve bir yaklaşım olmasından ötürü küçük hatalar getirmekte ama bu hatalar kabul edilebilir sınırlar içinde kalmaktadır [53].

1.2.9.3. Dalga Fonksiyonu Yaklaşımları

1.2.9.3.1. Hartree Fock Yaklaşımı

ab initio yöntemlerinin ve yarı-deneysel kuantum mekaniksel yöntemlerin çoğunun başlangıç noktası, Hartree-Fock (HF) kuramıdır. Bazı geçiş yapılarının ve kararlı moleküllerin yapılarını ve titreşim frekanslarını hesaplamada oldukça iyidir.

HF kuramının dayandığı yaklaşım, moleküldeki bir elektronun, diğer elektronların ve çekirdeklerin etkilerinden doğan enerjinin ortalaması kadar potansiyel enerjili küresel bir alan içerisinde hareket ettiğidir. Bu yaklaşım kullanılarak Schrödinger denklemi sadece bu elektron ve ortalama potansiyel enerji için çözülür.

HF yöntemi, temel olarak varyasyon yaklaşıklık yöntemini kullanarak sistemin enerjisinin kararlı haldeki değerinin bulunmasını amaçlamaktadır. Varyasyon ilkesine göre sistemin Hamiltonian'ın ortalaması;

$$E = \frac{\int \psi^* H \psi d\vec{r}}{\int \psi^* \psi d\vec{r}} \quad (1.46)$$

ile verilir. Burada ψ keyfi seçilen deneme dalga fonksiyonudur. Buna göre, kullanılan deneme fonksiyonlarından oluşan enerji fonksiyonlarının değeri, sistemin taban durumuna ait enerjisinden (E_0) küçük olamaz ($E \geq E_0$ olmalı). Bu yüzden sistemin taban durum dalga fonksiyonlarını bulmak için enerji minimize edilmelidir. Bunu yapmak için denklem (1.47) ile verilen değişim yöntemi eşitliğini çözmek gerekir.

$$\delta \int \psi^* (\hat{H} - E) \psi d\tau = 0 \quad (1.47)$$

HF kuramının en önemli problemi, moleküler bir sistem içindeki özellikle karşıt spinli elektronlar arasındaki korelasyonları tanımlamada yetersiz oluşudur. Elektron korelasyonu, elektronların birbiriyle etkileşmesinden gelen enerji katkıları olarak tanımlanır. HF dalga fonksiyonu, elektron korelasyonunu antisimetri nedeniyle kısmen göz önüne alır. Öz uyumlu alan yönteminde (ÖUAY) elektronların,

diğer elektronların ortalama bir potansiyeli içinde hareket ettiği kabul edilir ve bir elektronun anlık konumu bir komşu elektronun varlığından etkilenmez. Gerçekte HF enerjisi, en düşük enerji ya da en doğru enerji değildir. Diğer bir ifadeyle HF yaklaşımı etkileşmeyen elektron yörüngemsilerine karşı gelen dalga fonksiyonlarını temsil etmek için kullanılan bir yaklaşımdır [54]. Sistemin dalga fonksiyonu, antisimetri özelliğini sağlayacak şekilde seçilir. Elektronlardan oluşan sistemin dalga fonksiyonu, Pauli dışarlama ilkesine göre, sistemdeki iki elektronun yer değiştirmesi altında,

$$\psi(\dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots) = -\psi(\dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots) \quad (1.48)$$

antisimetrik olmalıdır. Bu şartı sağlayan dalga fonksiyonu Slater determinantı ile verilir [55]. HF yöntemine göre, Slater determinantı kapalı kabuklu ve N elektronlu bir sistemi tanımlayan dalga fonksiyonudur [56]. Slater determinantı denklem (1.49) ile tanımlanır.

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_1(\vec{r}_2) & \dots & \psi_1(\vec{r}_N) \\ \psi_2(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \psi_2(\vec{r}_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_N(\vec{r}_1) & \psi_N(\vec{r}_2) & \dots & \psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (1.49)$$

Determinantı oluşturan her bir dalga fonksiyonu elemanı, Slater yörüngemsisi olarak isimlendirilir ve bir-elektronlu moleküler spin yörüngemsileridir. Her bir Slater yörüngemsisi, uzaysal ve spin fonksiyonlarının çarpımından oluşur.

Born-Openheimer yaklaşımı sonucunda, çok elektronlu moleküller için Hamiltonian işlemcisi denklem (1.50), bir ve iki-elektronlu terimler cinsinden denklem (1.51) ile tanımlanır.

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\mu=1}^M \frac{Z_{\mu}}{r_{i\mu}} \right) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.50)$$

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.51)$$

M çekirdek sayısı ve Z_{μ} çekirdek yükü olmak üzere, denklem (1.50)'de ilk terim, elektronun kinetik ve çekirdekle etkileşim enerji işlemcilerinin toplamı, son

terim ise elektronların karşılıklı etkileşim enerji işlemcilerini temsil eder [57]. Denklem (1.46) ile verilen varyasyon yaklaşıklık yöntemine göre, sistemin enerjisi;

$$E = 2 \sum_{i=1}^n h_i + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (1.52)$$

şeklinde ifade edilir. Burada $n=N/2$ olup, moleküler yörüngemsi sayısını gösterir

HF yaklaşımının avantajı, tek-elektron dalga fonksiyonunu içeren bir Slater determinantı, değişim ilkesini toplam enerjiyi minimize eden bir deneme dalga fonksiyonunu kullanmasıdır [58]. Fakat HF yöntemi elektronlar arasındaki korelasyonu göz önüne almaz. Ayrıca değiş-tokuş terimi yerel olmadığından HF eşitliğinin çözümü oldukça zordur ve hesaplanması da yoğunluk fonksiyonel kuramına göre oldukça uzundur.

1.2.9.3.2. Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı

Yukarıda tanımlanan ab-initio yaklaşımı tamamıyla konfigürasyon durum fonksiyonlarını kurarken kullanılacak olan spin-orbitalleri elde etmek için HF denklemlerinin ilk kez çözüldüğü HF yaklaşımı ile başlar. Bu yöntemler günümüzde birçok bilim insanı tarafından kullanılır. Ancak bu metotlar özellikle çok atomlu moleküller üzerinde büyük temel setli kesin hesaplamaları yapmayı zorlaştıran sınırlamalara sahiptir. HF yönteminin bir alternatifi yoğunluk fonksiyonel kuramı (YFK)'dır. YFK elektron yoğunluğu kavramı ile başlar ve karşılıklı elektron etkileşimini hesaba katar. Bu durum YFK'nın popüleritesinin artmasını sağlamıştır.

YFK'nın dayandığı temel fikir, elektronik bir sistemde enerjinin elektron yoğunluğu ρ cinsinden yazılabileceğidir. n elektronlu bir sistem için $\rho(r)$ uzayda belirli bir r noktasındaki toplam elektron yoğunluğunu ifade etmektedir. E elektronik enerjisi, elektron yoğunluğunun bir fonksiyoneli ve $E[\rho]$ olarak gösterilir. Burada verilen bir $\rho(r)$ fonksiyonu için bir tek enerji vardır.

W. Kohn ve L.J. Sham tarafından, n elektronlu bir sistemde E taban durum elektronik enerjisi, denklem (1.53) şeklinde aşağıdaki gibi verilmiştir.

$$E[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \int \psi_i(r_1) \nabla_1^2 \psi_i(r_1) dr_1 - \sum_{I=1}^N \frac{Z_I}{r_{1I}} \rho(r_1) dr_1 + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{XC}[\rho] \quad (1.53)$$

Burada $\psi_i (i=1,2,\dots,n)$ tek elektron uzaysal orbitalleridir ve Kohn-Sham orbitalleri olarak bilinir. Taban durum elektron yoğunluğu, denklem (1.54) ile verilir.

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^n |\psi_i(r)|^2 \quad (1.54)$$

Bu ifadede toplam tüm doldurulmuş dolu Kohn-Sham (KS) orbitalleri üzerinden alınmaktadır. Bu orbitaller hesaplandıktan sonra ρ bulunabilir.

Denklem (1.53)'ün sağ tarafındaki ilk terim elektronların kinetik enerjisini, ikinci terim ise elektron-çekirdek çekimini temsil etmektedir ve toplam, I indisli ve Z_I atom numaralı N tane çekirdek üzerinden alınmaktadır. Üçüncü terim r_1 ve r_2 'deki toplam yük dağılımı (toplam tüm KS orbitalleri üzerinden alınmaktadır) arasındaki Coulomb etkileşimidir. Son terim ise, sistemin değiş-tokuş korelasyon enerjisidir [59].

1.2.9.4. Enerjiden Hesaplanan Özellikler

1.2.9.4.1. Potansiyel Enerji Yüzeyi

Bir molekülün enerjisi, moleküldeki bağ uzunlukları, bağ açıları ve burulma açıları gibi serbestlik derecelerinin bir fonksiyonudur. Moleküle ait bu parametrelerin değiştirilmesi ile molekülün farklı şekillenimleri elde edilebilir. Bu parametrelere göre molekülün enerjisinin değişimini veren yüzeye Potansiyel Enerji Yüzeyi (PEY) denir. Başka bir deyişle, PEY, bütün mümkün atomik düzenlenişler üzerinden atomların potansiyel enerjisi yoluyla belirlenen çok boyutlu bir yüzeydir [60].

Bir molekül için PEY bilinirse, denge durumundaki geometriye karşılık gelen minimum enerjili noktalar bulunabilir.

1.2.9.4.2. Geometri Optimizasyonu

Bir fonksiyonun kararlı noktalarını bulma işlemine optimizasyon denir. PEY üzerindeki minimum enerjili noktayı ve moleküler koordinatları bulma işlemine ise geometri optimizasyonu denir. Geometri optimizasyonu başlangıç geometrisinden başlayarak optimizasyon süresi boyunca PEY’i tarar ve bir minimum bulmaya çalışır. Enerjinin minimum olduğu değere karşılık gelen geometri optimum geometridir [61].

1.2.9.5. Moleküler Elektrostatik Potansiyel

Moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) $V(r)$, birim pozitif yük ile sistemin moleküler yük dağılımı arasındaki etkileşim enerjisini tanımlar. Bir molekül için MEP fonksiyonu, sadece elektronik dağılımı gösteren elektron yoğunluğu fonksiyonun aksine hem çekirdek hem de elektronik dağılımdan gelen katkıların toplamından oluşur ve denklem (1.55) ile ifade edilir.

$$V(r) = \sum_A^M \frac{Z_A}{|R_A - r|} - \int \frac{\rho(r')}{|r' - r|} dr' \quad (1.55)$$

Burada R_A , çekirdek konumunu, Z_A çekirdeğin yükü olmak üzere, ilk terim çekirdeklerin katkısını ve ikinci terim elektronlardan gelen katkıyı ifade eder.

Bir molekülün elektrostatik potansiyeli, moleküller arası etkileşimlerin ve kimyasal reaksiyonların belirlenmesinde önemli bir katkıya sahiptir [62].

2. MATERYAL VE METOT

2.1. Kristallerin Sentezlenmesi

Bu tez çalışmasında incelenen $C_{15}H_{13}BrFNO_2$ (I) , $C_{30}H_{24}I_2N_2O_4$ (II) Schiff bazı kristalleri Samsun Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Laboratuvarında sentezlenmiştir.

2.2. Ölçüm Sistemleri

2.2.1. Oxford Xcalibur Mova Difraktometresi

Bu sistem, tek kristal yapısındaki maddelerin yapı aydınlatılmasında kullanılmaktadır. Oxford Xcalibur Mova Difraktometresi 4 eksenli Euler gonyometresine sahiptir. Kullanılan X-ışını kaynağı MoK_{α} ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) kaynaktır. [63].

2.2.2. X-ışını Kırınım Sistemleri ve Yapı Çözümleme Yöntemleri

Bu tez çalışmasında incelenen moleküllerin X-ışını kırınımı verileri Oxford Xcalibur Mova difraktometresi ile MoK_{α} ışını kullanılarak toplanmıştır. Birim hücre parametreleri Crysalis PRO RED yazılımı kullanılarak belirlenmiştir. Toplanan şiddetlere, Crysalis PRO RED yazılımıyla multi-scan yöntemi kullanılarak soğurma düzeltmesi yapılmıştır [64]. Kristal yapı çözümü ve arıtımı işlemleri için Olex 1.2 [65] paket programı içerisinde bulunan SHELXS 97 [66] programı ile SHELXL 97 [66] programları kullanılmıştır. Yapı arıtım işlemi bittikten sonra, moleküler çizimler ve analizler için OLEX 2 [65], PLATON [67] ve WinGX [68] programları kullanılmıştır.

2.2.3. IR Ölçümleri

Kristallerin IR ölçümleri Samsun Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan Perkin-Elmer FT-IR spektrometresi

kullanılarak yapılmıştır. Sentezlenen katı formdaki kristaller ezilerek toz haline getirilmiş ve KBr ile disk haline getirilerek 400-4000 cm^{-1} aralığında FT-IR spektrumları kaydedilmiştir.

2.3. Teorik Hesaplamalarda Kullanılan Yöntemler

2.3.1. Gaussian 03W Programı

Gaussian 03W [69] paket programı, bir molekül ile ilgili olan moleküler geometri, kuvvet alanları, IR şiddetleri gibi değerleri kuantum mekaniksel olarak hesaplamaya yarayan bir programdır. Gaussian 03W programı ile yarı-deneysel ve ab initio hesaplamaları yapılır.

Gaussian 03W programına dahil edilmiş olan GaussView 4.1.2 [70] programı ise, bir molekülün üç-boyutlu tasarımını yaparak molekülün özelliklerinin görsel olarak tanımlanmasını ve bu değerler üzerinde değişiklik yapılabilmesini sağlayan bir grafik ara yüzdür. GaussView 4.1.2, hesaplamaları yapılacak olan molekülün giriş dosyasını oluşturur. Molekülün hesaplamalarının yapılması için Gaussian 03W programına gönderir ve çıkış verilerini grafiksel olarak verir. Moleküler yörüngemsilerin şeklini, elektron yoğunluk yüzeylerini, elektrostatik potansiyel yüzeylerini ve titreşim frekanslarına karşılık gelen infrared spektrumlarını verir [71].

2.3.2. Çalışılan Moleküllerin Teorik Hesaplamaları

Bu tez çalışmasında incelenen moleküllerin kuramsal hesaplamaları, HF ve YFK yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yapılan YFK hesaplamalarında Becke'nin üç-parametrelili değiş-tokuş fonksiyoneli ve Lee, Yang ve Parr'ın korelasyon fonksiyonelinin birleşimi olan ve yaygın olarak kullanılan B3LYP [72] karma fonksiyoneli kullanılmıştır. Hesaplamaların başlangıcında bazı baz setleri kullanılarak sisteme ait geometrik parametreler ve enerji değerleri elde edilmiştir. $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{BrFNO}_2$ (I) yapısı için 6-31G(d,p) baz setinden elde edilen geometrinin deneysel geometriyle iyi bir uyuma sahip olması sebebiyle hesaplamalarda 6-31G(d,p) baz setinin kullanımına karar verilmiştir. $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{I}_2\text{N}_2\text{O}_4$ (II) yapısı için ise

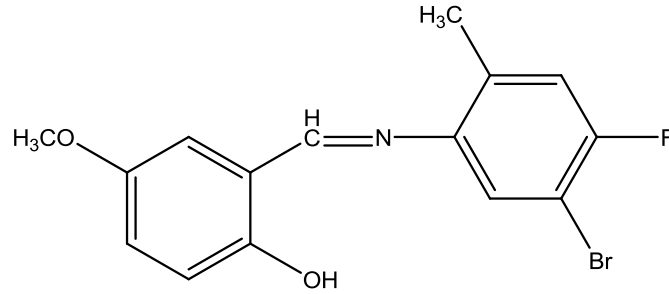
3-21G baz setinden elde edilen geometrinin deneysel geometriyle iyi bir uyuma sahip olması sebebiyle hesaplamalarda 3-21G baz seti kullanılmıştır.

Kuramsal hesaplamalarda başlangıç geometrisi olarak X-ışını kırınım verilerinden elde edilen kesirsel koordinatlar kullanılmıştır. Moleküllere ait geometri optimizasyonları ve IR spektrumları HF ve YFK yöntemleri kullanılarak elde edilmiştir. Moleküllere ait moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyleri ise YFK yöntemi kullanılarak elde edilmiştir.

Kuramsal yöntemler kullanılarak hesaplanan titreşim frekansları genelde bir skala faktörü ile çarpılır. Bu işlemle birlikte hesaplanan değerlerin deneysel değerlere daha fazla yaklaştırılması sağlanır. Bu tez çalışmasında hesaplanan titreşim frekansları için kullanılan skala değerleri HF/6-31G(d,p) için 0.8992 ve B3LYP/6-31G(d,p) için ise 0.9627 olarak alınmıştır [73].

3. ARAŞTIRMA BULGULARI

3.1. 2-[(5-brom-4-flor-2-metilfenilimin)metil]-4-metoksifenol $C_{15}H_{13}BrFNO_2$ (I) Kristalinin Sentezi



Şekil 3.1 2-[(5-brom-4-flor-2-metilfenilimin)metil]-4-metoksifenol bileşiğinin şematik gösterimi

15.22 mg, 0.1 mmol 2-hidroksi-5-metoksibenzaldehit bileşiği 20 ml etanol içerisinde çözülmüştür. Üzerine 20.41 mg, 0.1 mmol 20 ml etanolde çözülmüş olan 5-brom-4-flor-2-metilfenilimin bileşiği ilave edilmiştir. Karışım 5 saat geri soğutucu altında karıştırılmıştır. X-ışını analizi için 2-[(5-brom-4-flor-2-metilfenilimin)metil]-4-metoksifenol bileşiğinin tek kristalleri bir etanol çözeltisinde yavaş buharlaştırma yöntemiyle elde edilmiştir. (verim: %76, e.n: 133-135 C°)

3.1.1. 2-[(5-brom-4-flor-2-metilfenilimin)metil]-4- metoksifenol $C_{15}H_{13}BrFNO_2$ (I) Kristalinin X-ışını Kırınımı Çalışmaları

0.3 mm x 0.15 mm x 0.1 mm boyutlu, turuncu renkli $C_{15}H_{13}BrFNO_2$ (I) bileşiğinin X-ışını kırınımı verileri Oxford Xcalibur difraktometresi ile MoK_{α} ışını kullanılarak oda sıcaklığında toplanmıştır. Ölçülen şiddet verilerine göre, $C_{15}H_{13}BrFNO_2$ bileşiğinin kristal sisteminin ortorombik uzay grubunun da $Pca2_1$ olduğu belirlenmiştir. $3.3^{\circ} < 26.4^{\circ}$ aralığında 8297 yansıma toplanmış ve bunların 2742 tanesinin bağımsız olduğu gözlenmiştir. $I > 2\sigma(I)$ şartını sağlayan 2446 yansıma gözlenmiştir. Birim hücre parametreleri CrysAlis PRO RED yazılımı kullanılarak belirlenmiştir. Toplanan şiddetlere, CrysAlis PRO RED yazılımıyla multi-scan yöntemi kullanılarak soğurma düzeltmesi yapılmıştır [64]. SHELXS 97

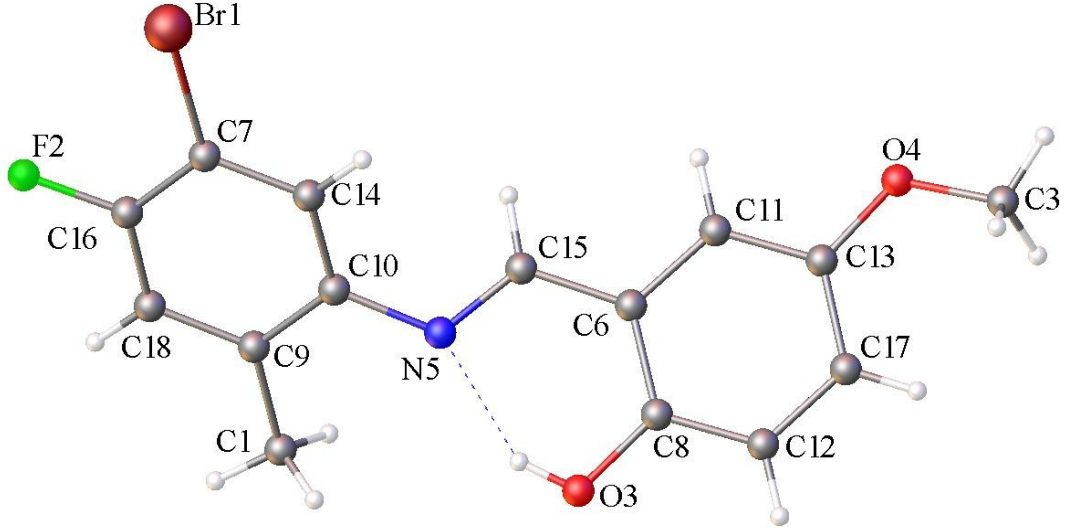
programı ile direkt yöntemler kullanılarak, hidrojen atomları dışındaki atomların konumları bulunup, yapının kabaca çözümü sağlanmıştır. Daha sonra SHELXL 97 programı ile yapı arıtımı gerçekleştirilmiştir. Atomların konumlarının gerçek yapı modeline yakınlaştırılması ve eksik atom varsa konumlarının belirlenmesi için arıtımın ilk aşaması izotropik olarak yapılmıştır. Arıtım sonucunda hidrojen atomları dışında eksik atom olmadığı görülmüş ve anizotropik arıtım yapılmıştır. Yapı çözümünde gözlenemeyen hidrojen atomları fark Fourier sentezinden elde edilmiş ve izotropik olarak arıtılmıştır. Arıtımda kullanılan 2446 yansımaya karşılık saptanan parametre sayısı 184'dür. Arıtım sonucunda $R=0.0414$ olarak bulunmuştur.

Hidrojen atomları geometrik olarak yerleştirilirken C-H bağ uzunlukları 0.93\AA , metil C-H₃ bağ uzunlukları 0.96\AA olarak sabitlenmiştir.

C₁₅H₁₃BrFNO₂ (I) kristalinin %50 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş Olex 2 diyagramı Şekil 3.2'de, moleküller arası bağlanma şekillerini gösteren paketlenme çizimi Şekil 3.2'de, kristal parametreleri, veri toplama ve arıtım bilgileri Tablo 3.1'de, hidrojen bağlarına ait geometrik parametreler Tablo 3.2'de verilmiştir.

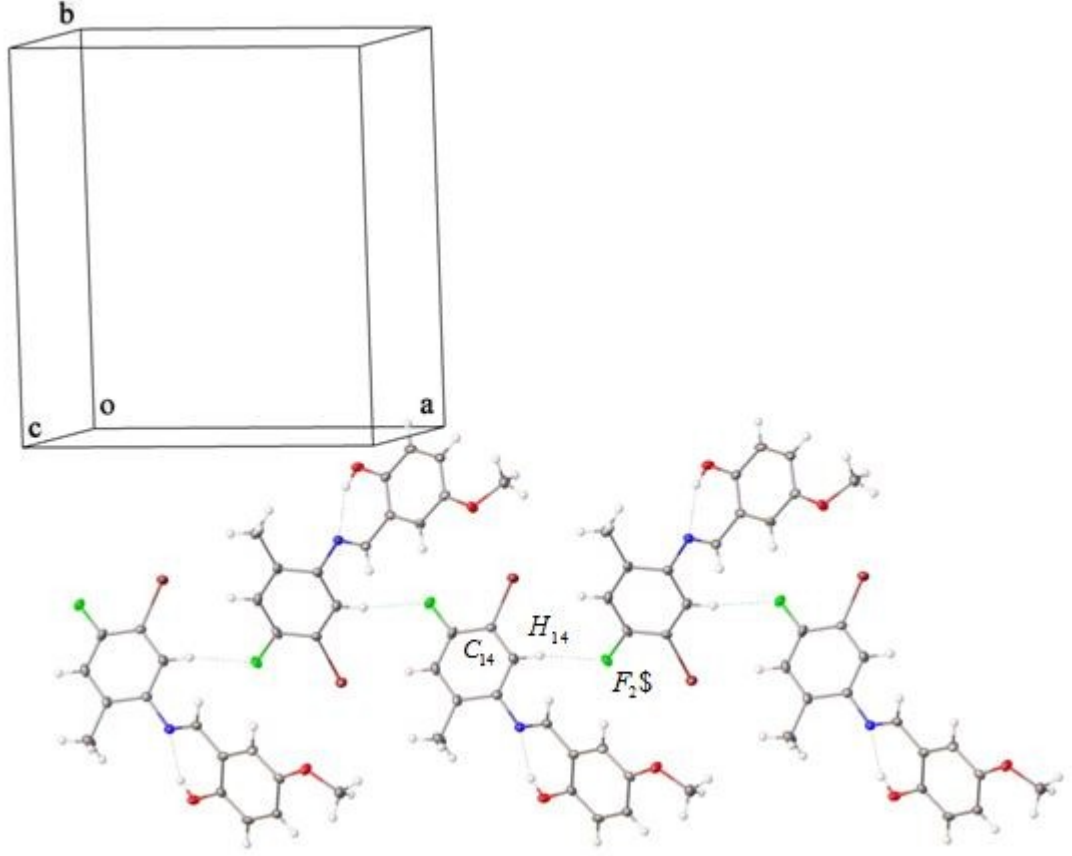
Tablo 3.1 C₁₅H₁₃BrFNO₂ (I) bileşiğine ait kırınım ve yapı arıtım verileri

Kristal Data	
Kimyasal Formül	C ₁₅ H ₁₃ BrFNO ₂
Formül Ağırlığı (akb)	338.17
Renk / Şekil	turuncu / prizma
Kristal sistemi	Ortorombik
Uzay Grubu	<i>Pca</i> 2 ₁
Birim hücre parametreleri [<i>a, b, c</i> (Å); α, β, γ (°)]	<i>a</i> =12.908 (5), <i>b</i> =13.918(5), <i>c</i> =7.563(3) ; $\alpha = 90.00$, $\beta = 90.00$, $\gamma = 90.00$
Birim hücrenin hacmi (Å ³)	<i>V</i> =1358.7 (9)
Birim hücredeki molekül sayısı	<i>Z</i> =4
Hesaplanan yoğunluk (mg.mm ⁻³)	<i>D_x</i> =1.653
<i>F</i> ₀₀₀	680
Soğurma Katsayısı (mm ⁻¹)	μ =3.040
Kristal boyutları (mm)	0.3x0.15x0.1
Data Toplama	
Kırınım metre	Oxford Xcalibur Mova
Soğurma düzeltmesi	Multi - scan
Kırınım toplama yöntemi	<i>w</i> ve ϕ taraması
Toplam yansıma sayısı	8297
Bağımsız yansıma sayısı	2742
Gözlenen yansıma sayısı (<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>))	2446
$\theta_{\min} - \theta_{\max}$ aralığı (°)	3.3–26.4°
<i>T</i> _{min} / <i>T</i> _{maks}	0.387 / 0.647
<i>R</i> _{int}	0.0414
Arıtım	184
<i>W_r</i> (<i>I</i> ≥2 σ (<i>I</i>))	0.0616
<i>S</i>	1.061
<i>R</i> (<i>I</i> ≥2 σ (<i>I</i>))	0.0312



Şekil 3.2 $C_{15}H_{13}BrFNO_2$ (I) kristalinin %50 olasılıklı ısısal elipsoidlerle çizilmiş Olex 2 diyagramı (Kesikli çizgiler molekül içi hidrojen bağıını temsil etmektedir.)

$C_{15}H_{13}BrFNO_2$ (I) molekülü $Pca2_1$ uzay grubunda ortorombik sistemde kristalleşmiştir. Moleküldeki iki halka arasındaki dihedral açı $43.25(12)^\circ$ olup molekülün düzlemsel olmadığı görülmüştür. Molekül $O-H\cdots N$ tipi güçlü molekül içi hidrojen bağıının (Şekil 3.2) yanı sıra zayıf $C-H\cdots F^i$ moleküller arası hidrojen bağı bulunmaktadır (Şekil 3.3). $C-H\cdots F^i$ moleküller arası hidrojen bağı C(11) zincirini oluşturmaktadır ve Şekil 3.3’de gösterilmiştir.



Şekil 3.3 $C_{15}H_{13}BrFNO_2$ (I) kristalinin moleküller arası hidrojen bağ geometrisi ($\$: 1/2+x, 1-y, z$)

Moleküle ait seçilmiş bağ uzunlukları Tablo 3.3’de verilmiştir. Tablo 3.3’de görüldüğü gibi, C8–O3 ve C15–N5 bağı sırasıyla [1.359 (4) Å] ve [1.286 (4) Å] olarak verilmiştir. Bu bağlar molekül içi proton transferinden en çok etkilenen bağlardır. X-ışını sonuçlarından elde edilen bu bağ uzunluklarının değerlerine bakıldığında C8–O3 tek bağ ve C15=N5 çift bağ karakterine sahip olduğu gözlenmektedir. Bu değerler molekül yapısının enol–imin formunda olduğunu göstermektedir. Bu yapıdaki C–O bağ uzunluğu, Literatürdeki benzer enol-imin olarak gösterilen yapılarla karşılaştırıldığında {1.3542 (16) Å [74]; 1.3509 (15) Å [75]} C–N bağ uzunluğu literatürle {1.293 (17) Å [74]; 1.2757 (15) Å [75]} uyum içerisindedir.

Tablo 3.2 C₁₅H₁₃BrFNO₂ (I) bileşiğinin hidrojen bağı geometrisine ait ayrıntıları (Å, °)

D-H...A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A °
O3-H3...N5	0.82	1.90	2.630 (4)	147
C14-H14...F2 ¹	0.93	2.52	3.415(5)	162

Simetri kodu(i): 1/2+x,1-y,z

3.1.2. 2-[(5-brom-4-flor-2-metilfenilimin)metil]-4-metoksifenol C₁₅H₁₃BrFNO₂ (I) Kristalinin HF ve YFK Çalışmaları

C₁₅H₁₃BrFNO₂ (I) molekülü için teorik hesaplamalarda başlangıç geometrisi olarak X-ışınlarından elde edilen koordinatlar kullanılmıştır. Moleküle ait geometri optimizasyonları HF ve YFK/B3LYP yöntemleri ve 6-31G(d,p) baz setinde gerçekleştirilmiştir. Molekül için hesaplanan geometrik parametreler (bağ uzunlukları, bağ ve burulma açıları) sırasıyla Tablo 3.3 ve Tablo 3.4'de deneysel değerleriyle birlikte verilmiştir. Hesaplanan geometrik parametrelerin X-ışını sonuçlarıyla uyumunu karşılaştırmak için kare ortalama karekökü (KOK) değerleri bulunmuştur. Bu değerler göz önüne alındığında, bağ uzunlukları için en düşük KOK değeri 0.011 Å YFK yöntemi ile, bağ açıları için en düşük KOK değeri 0.80° YFK yöntemi ile elde edilmiştir. Tablo 3.3 ve Tablo 3.4'de görüldüğü gibi deneysel ve teorik değerler arasında küçük sapmalar mevcuttur. Bunun sebebi hesaplamaların tek bir molekül üzerinden ve gaz fazında yapılırken, deneysel sonuçların katı ve moleküller arası etkileşimlerin varlığında alınmasından kaynaklanmaktadır.

Tablo 3.3 C₁₅H₁₃BrFNO₂ (I) bileşiminin deneysel ve hesaplanan seçilmiş bazı bağ uzunlukları (Å)

Bağ uzunlukları	X-ışını (Å)	HF (Å)	YFK (Å)
Br1 - C7	1.890 (3)	1.8869	1.9005
C7 - C16	1.376(4)	1.3735	1.391
F2 - C16	1.363(4)	1.3231	1.343
C8 - C12	1.376(5)	1.385	1.3986
O3 - C8	1.359 (4)	1.337	1.3452
C9 - C10	1.408(5)	1.4019	1.4149
O4 - C13	1.371(4)	1.3549	1.3702
C9 - C18	1.385(5)	1.3826	1.3952
O4 - C1	1.430(4)	1.3979	1.4175
C9 - C19	1.509(5)	1.5082	1.5072
N5 - C10	1.418(4)	1.4096	1.4069
C10 - C14	1.392(5)	1.3854	1.4034
N5 - C15	1.286(4)	1.2619	1.2935
C11 - C13	1.383(5)	1.3804	1.3908
C6 - C8	1.412(5)	1.4025	1.4233
C12 - C17	1.389(5)	1.3834	1.3923
C6 - C11	1.400(5)	1.3926	1.4059
C13 - C17	1.399(5)	1.3892	1.4053
C6 - C15	1.444(5)	1.4671	1.4493
C16 - C18	1.373(5)	1.3814	1.3906
C7 - C14	1.384(5)	1.3857	1.391
KOK		0.015 Å	0.011 Å

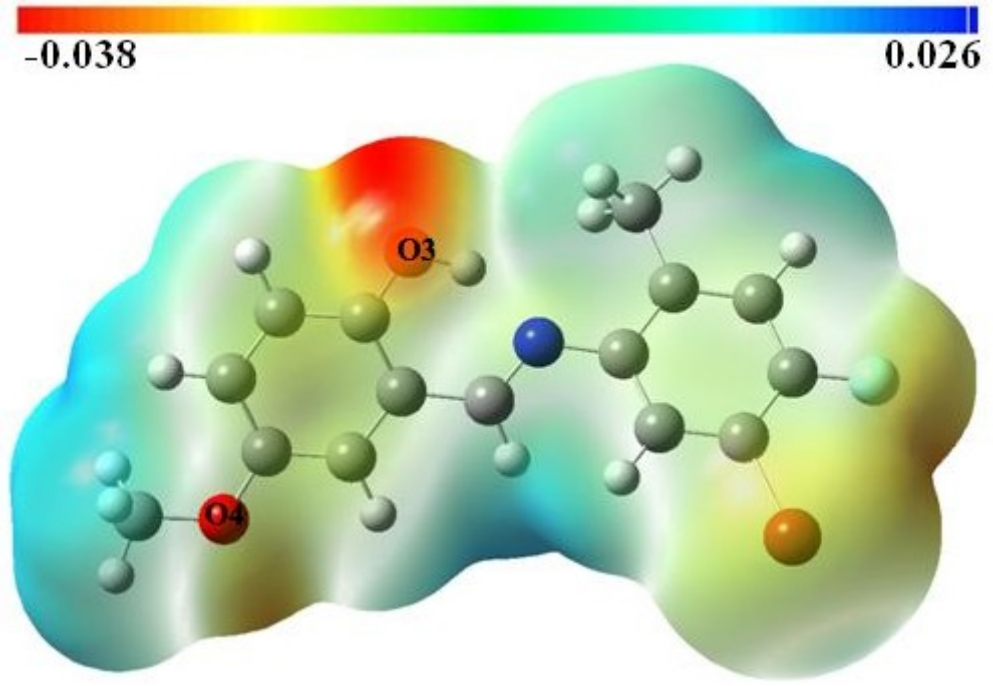
Tablo 3.4 C₁₅H₁₃BrFNO₂ (I) bileşiğinin deneysel ve hesaplanan seçilmiş bağ ve burulma açıları (°)

Bağ ve burulma açıları	X-ışını (°)	HF(°)	YFK(°)
C13 - O4 - C1	117.2(3)	119.48	118.0708
C14 - C10 - N5	120.7(3)	121.4901	121.8103
C15 - N5 - C10	119.2(3)	120.2516	121.147
C14 - C10 - C9	120.6(3)	120.0805	120.0002
C8 - C6 - C15	122.5(3)	122.6645	121.2712
C13 - C11 - C6	121.5(3)	121.6645	121.259
C11 - C6 - C8	118.6(3)	119.3664	119.432
C8 - C12 - C17	121.2(3)	121.25	121.0253
C11 - C6 - C15	118.9(3)	117.969	119.2968
O4 - C13 - C11	116.5(3)	116.3675	116.2194
C14 - C7 - Br1	121.0(3)	120.4048	120.7699
O4 - C13 - C17	124.4(3)	125.0324	124.7994
C16 - C7 - Br1	120.5(3)	120.5819	119.9991
C11 - C13 - C17	119.0(3)	118.6001	118.9812
C16 - C7 - C14	118.5(3)	119.0108	119.2265
C7 - C14 - C10	120.2(3)	120.7168	120.6489
O3 - C8 - C6	121.0(3)	123.2436	122.1866
N5 - C15 - C6	122.0(3)	123.5465	122.4255
O3 - C8 - C12	119.3(3)	118.0553	119.06
F2 - C16 - C7	119.3(3)	120.4495	120.1975
C12 - C8 - C6	119.7(3)	118.7011	118.7533
F2 - C16 - C18	118.3(3)	118.6853	119.1305
C10 - C9 - C19	120.8(3)	120.8461	120.8701
C18 - C16 - C7	122.4(3)	120.8631	120.668
C18 - C9 - C10	118.2(3)	118.4028	118.3561
C12 - C17 - C13	119.9(3)	120.4178	120.5491
C18 - C9 - C19	121.0(3)	120.7475	120.7688
C16 - C18 - C9	120.1(3)	120.9032	121.0774

Tablo 3.4 (devam)

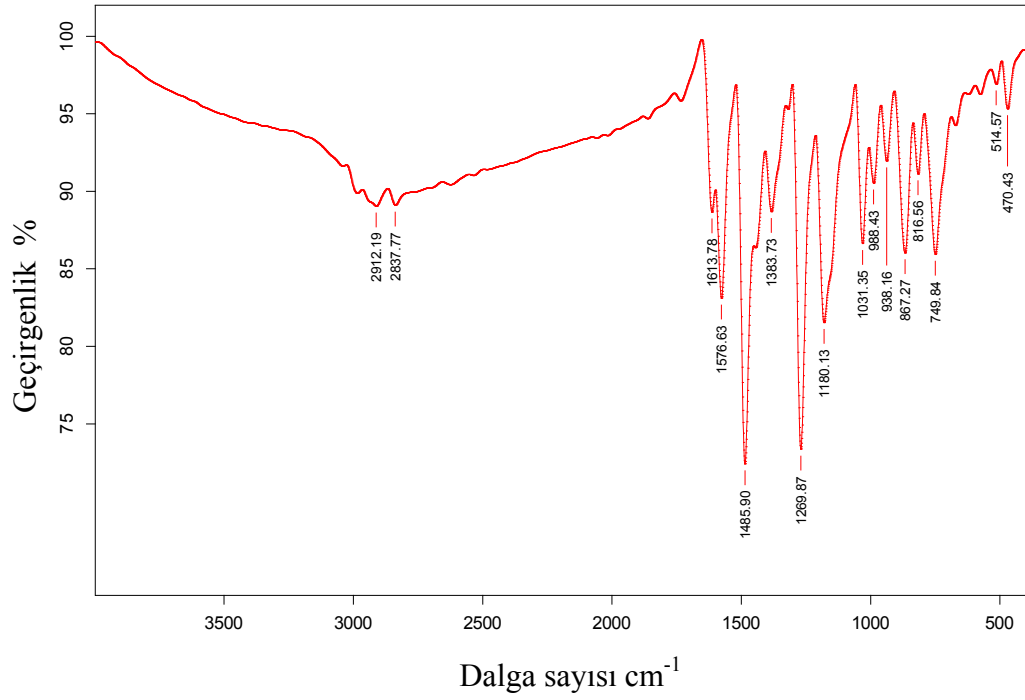
Bağ ve burulma açıları	X-ışını (°)	HF(°)	YFK(°)
C9 - C10 - N5	118.6(3)	118.3794	118.1469
KOK		0.9293°	0.8000°
N5-C10-C14-C7	-178.3 (3)	-178.9166	-179.0769
C8-C6-C15-N5	0.6 (5)	-0.98	-0.2081
C10-N5-C15-C6	174.3 (3)	178.1152	176.7705
C11-C6-C15-N5	-178.2 (3)	179.0736	179.7199
C15-N5-C10-C9	140.4 (3)	135.8319	145.21
C15-N5-C10-C14	-42.9 (5)	-46.7397	-37.1656
C18-C9-C10-N5	177.8 (3)	179.2624	179.4621
C19-C9-C10-N5	-2.3 (5)	-1.4186	-1.3513

$C_{15}H_{13}BrFNO_2$ (I) molekülü için YFK/6-31G(d,p) hesaplamaları sonucu elde edilen optimize geometri üzerinden çizilen MEP haritası Şekil 3.4 de verilmiştir. Bir moleküle ait MEP haritası, moleküldeki atomlar üzerine dağılmış olan yüklerin, pozitif bir nokta yük ile etkileşimini tanımlamaktadır. Gaussian programı, MEP haritalarını oluştururken hayali bir pozitif yükü, molekül etrafında hareket ettirerek, molekül üzerindeki itme ve çekme durumlarını renklerle tanımlar. Çekme etkisi moleküldeki elektron yoğunluğunun fazla olduğu bölgeyi ve itme etkisi elektron yoğunluğunun az olduğu bölgeyi tanımlar. Şekil 3.4 incelendiğinde moleküldeki negatif bölgeler O3 ve O4 atomları üzerinde olup MEP değerleri sırasıyla 0.038 a.b. , ve 0.024 a.b. olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlara göre en negatif bölge olan O3 atomu reaksiyona girme bakımından en uygun bölgedir. Diğer taraftan moleküldeki en pozitif bölge O4 atomuna bağlı metil grubunun üzerindedir ve MEP değeri 0.026 a.b. olarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.4 $C_{15}H_{13}BrFNO_2$ (I) molekülünün MEP haritası

3.1.3. 2-[(5-brom-4-flor-2-metilfenilimin)metil]-4-metoksifenol $C_{15}H_{13}BrFNO_2$ (I) Kristalinin IR Çalışmaları



Şekil 3.5 $C_{15}H_{13}BrFNO_2$ (I) kristalinin IR spektrumu

$C_{15}H_{13}BrFNO_2$ (I) kristalinin IR spektrumu Şekil 3.5’de ve bazı seçilmiş titreşim frekans değerleri teorik değerleriyle birlikte Tablo 3.5’de verilmiştir. Moleküle ait IR spektrumu incelendiğinde O-H titreşim modu 3110 cm^{-1} ’de gözlenmiştir. Bu mod YFK yöntemi ile 3131 cm^{-1} ’de, HF yönteminde ise 3982 cm^{-1} ’de hesaplanmıştır. Aromatik halkalardaki C-H simetrik gerilme titreşimi YFK yöntemi ile $3104\text{-}3077\text{ cm}^{-1}$ aralığında, HF yönteminde ise $3204\text{-}3050\text{ cm}^{-1}$ ’de teorik olarak hesaplanmıştır. Bu moda ait deneysel IR verisi $3050\text{-}3080\text{ cm}^{-1}$ aralığındadır. CH_3 simetrik titreşimi 2810 cm^{-1} ’de gözlenmiştir. CH_3 simetrik titreşimi YFK yöntemi ile 2897 cm^{-1} , HF yöntemi ile 2854 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. Bu gruba ait antisimetrik titreşim modu deneysel olarak 2912 cm^{-1} ’de gözlenmiş olup bu mod YFK yöntemi ile 2955 cm^{-1} , HF yöntemi ile 2911 cm^{-1} ’de hesaplanmıştır. C=N ve aromatik halka C=C titreşim gerilmeleri çakışık olarak YFK yöntemiyle $1612\text{-}1629\text{ cm}^{-1}$ ’de, HF yöntemiyle 1697 cm^{-1} ’de hesaplanmıştır. Deneysel olarak bu değer $1613\text{-}1625\text{ cm}^{-1}$ olarak elde edilmiştir. C-O titreşim gerilmesi 1031 cm^{-1} olarak gözlenmiştir. Bu mod YFK yöntemiyle 1042 cm^{-1} , HF yöntemiyle 1170 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. C-O, C=N ve O-H titreşim modları yapının hangi formda olduğunu belirlemede kolaylık sağlayabilir. Literatürde benzer enol-imin formdaki bileşikler için titreşim modları {C-N= 1622 cm^{-1} , O-H= 3401 cm^{-1} , C-O= 1325 cm^{-1} [76]; C-N= 1624 cm^{-1} , O-H= $3347\text{-}3478\text{ cm}^{-1}$, C-O= 1216 cm^{-1} [77]} olarak belirtilmiştir. Bu yapıdaki C-O, O-H ve C=N titreşim modlarının literatür değerleriyle uyumu yapının enol-imin formda olduğunu desteklemektedir.

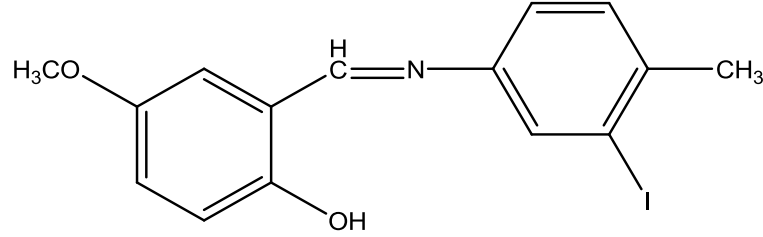
Tablo 3.5 $C_{15}H_{13}BrFNO_2$ (I) kristalinin bazı teorik ve deneysel titreşim frekansları (cm^{-1})

Titreşimler	Deneysel (cm^{-1})	HF (cm^{-1})*	YFK (cm^{-1})**
$\nu(O-H)$	3450	3580	3131
$\nu_{aromatik}(C-H)_s$	3050-3080	3204-3050	3077-3104
$\nu(C-H_3)_{as}$	2912	2911	2955
$\nu(C-H_3)_s$	2810	2854	2897
$\nu(C=N)_+ \nu(C=C)$	1613-1625	1697	1612-1629
$\nu(C-O)$	1031	1170	1042

ν : gerilme, as: asimetrik, s: simetrik; skala faktörü *: 0,8992, **: 0,9627 [73]

3.2. 2-[(3-iyot-4-metilfenilimin)metil]-4-methoksifenol $C_{30}H_{24}I_2N_2O_4$ (II)

Kristalinin Sentezi



Şekil 3.6 2-[(3-iyot-4-metilfenilimin)metil]-4-metoksifenol bileşiğinin şematik gösterimi

15.22mg, 0.1mmol 2-hidroksi-5-metoksibenzaldehit bileşiği 20 ml etanol içerisinde çözülmüştür. Üzerine 23.31 mg, 0.1 mmol 20 ml etanolde çözülmüş olan 3-iyot-4-metilfenilimin bileşiği ilave edilmiştir. Karışım 4 saat geri soğutucu altında karıştırılmıştır. X-ışını analizi için 2-[(3-iyot-4-metilfenilimin)metil]-4-metoksifenol bileşiğinin tek kristalleri bir etanol çözeltisinde yavaş buharlaştırma yöntemiyle elde edilmiştir. (verim: %74, e.n: 113-115 C°)

3.2.1. 2-[(3-iyot-4-metilfenilimin)metil]-4-methoksifenol $C_{30}H_{24}I_2N_2O_4$ (II)

Kristalinin X-ışını Kırınımı Çalışmaları

0.3mm x 0.15mm x 0.1mm boyutlu, turuncu renkli $C_{30}H_{24}I_2N_2O_4$ (II) bileşiğinin X-ışını kırınımı verileri Oxford Xcalibur difraktometresi ile MoK_{α} ışını kullanılarak oda sıcaklığında toplanmıştır. Ölçülen şiddet verilerine göre, $C_{30}H_{24}I_2N_2O_4$ (II) bileşiğinin kristal sisteminin monoklinik uzay grubunun da $P2_1/c$ olduğu belirlenmiştir. $3.5^{\circ} < 25.0^{\circ}$ aralığında 9928 yansıma toplanmış ve bunların 5015 tanesinin bağımsız olduğu gözlenmiştir. $I > 2\sigma(I)$ şartını sağlayan 3302 yansıma gözlenmiştir. Birim hücre parametreleri Crysalis PRO RED yazılımı kullanılarak belirlenmiştir. Toplanan şiddetlere, Crysalis PRO RED yazılımıyla multi-scan yöntemi kullanılarak soğurma düzeltmesi yapılmıştır [64]. SHELXS 97 programı ile direkt yöntemler kullanılarak, hidrojen atomları dışındaki atomların konumları bulunup, yapının kabaca çözümü sağlanmıştır. Daha sonra SHELXL 97 programı ile yapı arıtımı gerçekleştirilmiştir. Atomların konumlarının gerçek yapı

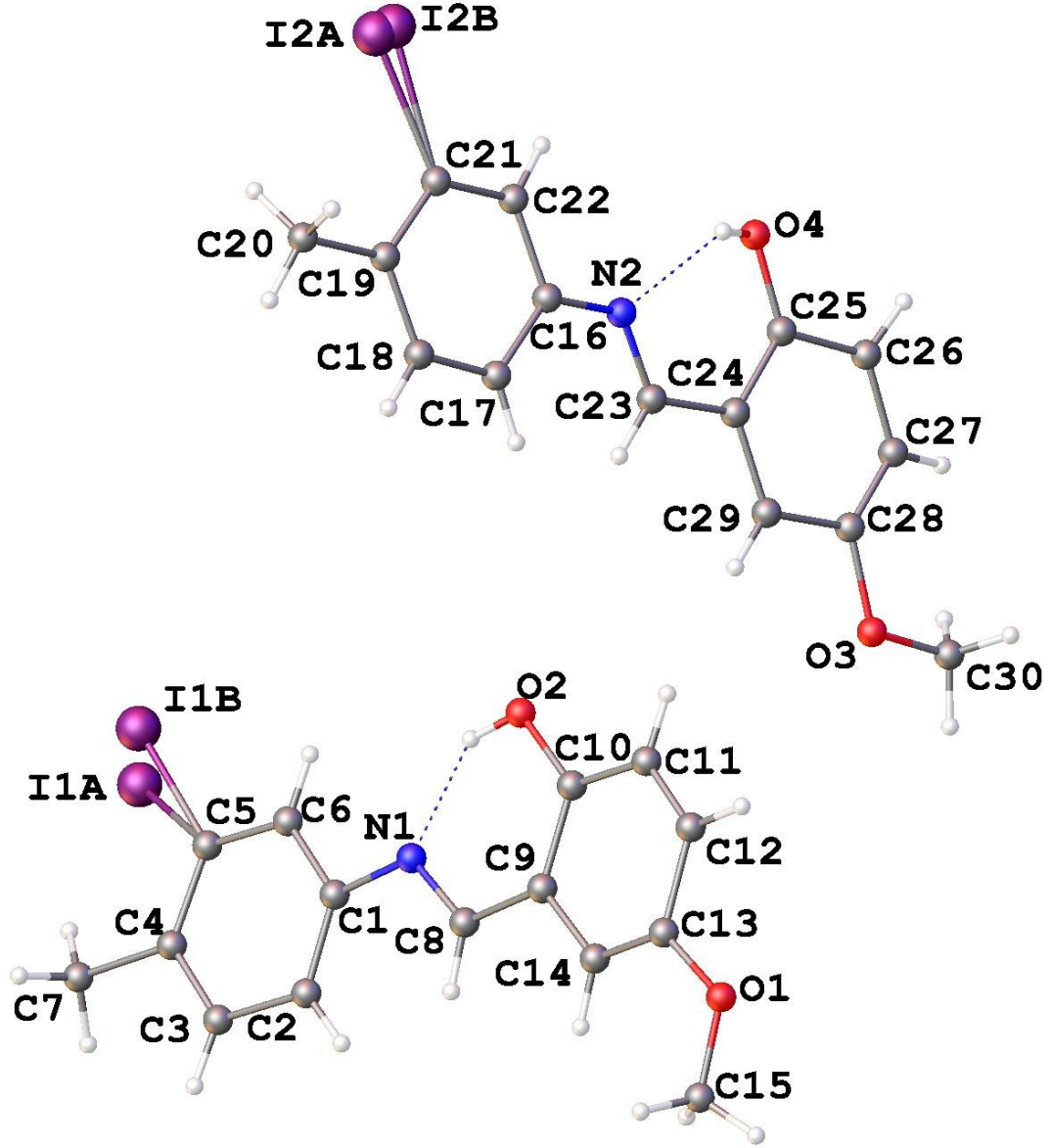
modeline yakınlaştırılması ve eksik atom varsa konumlarının belirlenmesi için arıtımın ilk aşaması izotropik olarak yapılmıştır. Arıtım sonucunda hidrojen atomları dışında eksik atom olmadığı görülmüş ve anizotropik arıtım yapılmıştır. Yapı çözümünde gözlenemeyen hidrojen atomları fark Fourier sentezinden elde edilmiş ve izotropik olarak arıtılmıştır. Arıtımda kullanılan 3302 yansımaya karşılık saptanan parametre sayısı 369'dur. Arıtım sonucunda $R=0.0565$ olarak bulunmuştur.

Hidrojen atomları geometrik olarak yerleştirilirken C-H bağ uzunlukları 0.93\AA , metil C-H₃ bağ uzunlukları 0.96\AA olarak sabitlenmiştir. İncelenen moleküllerin İyot atomları yerleşimsel olarak disorder özelliği göstermiştir. Arıtım işlemi sırasında bu atomlara disorder prosedürü uygulanmış olup yerleşim oranları %6-%94'dür.

$C_{30}H_{24}I_2N_2O_4$ (II) kristalinin %50 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş Olex 2 diyagramı Şekil 3.7'de, moleküller arası bağlanma şekillerini gösteren paketlenme çizimi Şekil 3.7'de, kristal parametreleri, veri toplama ve arıtım bilgileri Tablo 3.6'da, hidrojen bağlarına ait geometrik parametreler Tablo 3.7'de verilmiştir.

Tablo 3.6 C₃₀H₂₄I₂N₂O₄ (II) bileşiğine ait kırınım ve yapı arıtım verileri

Kristal Data	
Kimyasal Formül	C ₃₀ H ₂₄ I ₂ N ₂ O ₄
Formül Ağırlığı (akb)	730.31
Renk / Şekil	turuncu / prizma
Kristal sistemi	monoclinic
Uzay Grubu	<i>P2₁ / c</i>
Birim hücre parametreleri [<i>a, b, c</i> (Å); <i>α, β, γ</i> (°)]	<i>a</i> =23.1352(19), <i>b</i> =4.6374(3), <i>c</i> =27.7524(18) ; <i>α</i> = 90.00 , <i>β</i> = 107.023(8), <i>γ</i> = 90.00
Birim hücrenin hacmi (Å ³)	<i>V</i> =2847.0 (4)
Birim hücredeki molekül sayısı	<i>Z</i> =4
Hesaplanan yoğunluk (mg.mm ⁻³)	<i>D_x</i> =1.704
<i>F</i> ₀₀₀	1424
Soğurma Katsayısı (mm ⁻¹)	<i>μ</i> =2.246
Kristal boyutları (mm)	0.3x0.15x0.1
Data Toplama	
Kırınım metre	Oxford Xcalibur Mova
Soğurma düzeltmesi	Multi - scan
Kırınım toplama yöntemi	<i>w</i> ve <i>φ</i> taraması
Toplam yansıma sayısı	9928
Bağımsız yansıma sayısı	5015
Gözlenen yansıma sayısı (<i>I</i> >2σ(<i>I</i>))	3302
<i>θ</i> _{min} – <i>θ</i> _{maks} aralığı (°)	3.5–25.0°
<i>T</i> _{min} / <i>T</i> _{maks}	0.5522 / 0.8066
<i>R</i> _{int}	0.0565
Arıtım	369
<i>W</i> _r (<i>I</i> ≥2σ(<i>I</i>))	0.3312
<i>S</i>	1.087
<i>R</i> (<i>I</i> ≥2σ(<i>I</i>))	0.1215

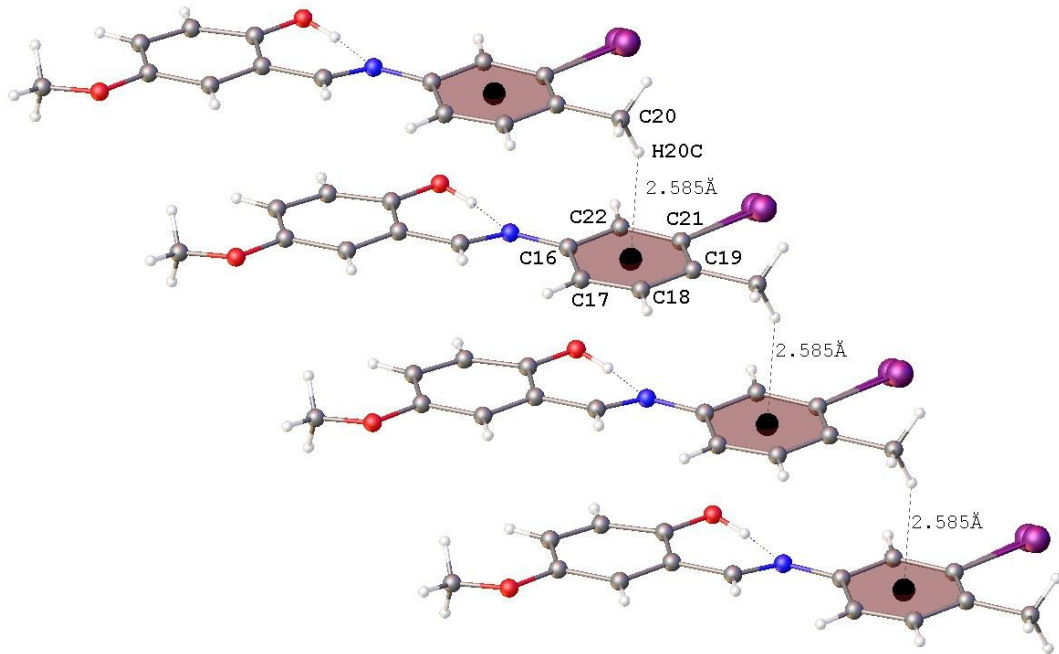


Şekil 3.7 $C_{30}H_{24}I_2N_2O_4$ (II) kristalinin %50 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş Olex 2 diyagramı (Kesikli çizgiler molekül içi hidrojen bağıını temsil etmektedir)

$C_{30}H_{24}I_2N_2O_4$ (II) molekülü $P2_1/c$ uzay grubunda monoklinik sistemde kristalleşmiştir. Asimetrik birimde bulunan yapıda moleküller hemen hemen düzlemsel olup moleküllerden birisinde iki halka arasındaki dihedral açı $3.0(7)^\circ$, diğer moleküldeki iki halka arasındaki dihedral açı $1.9(8)^\circ$ olarak elde edilmiştir. Molekül $O-H \cdots N$ tipi güçlü molekül içi hidrojen bağına sahiptir. İncelenen yapıda tablo 3.7’de verilen molekül içi hidrojen bağları dışında moleküller arasında bir hidrojen bağına yapılan analizler sonucunda rastlanılmamıştır. Ancak kristal paketlenmesi için moleküller arasında parametreleri tablo 3.8’de verilen $C-H \cdots \pi$

[(Halka Merkezi): C16-C17-C18-C19-C21-C22] etkileşiminin olduğu görülmüştür ve moleküller bu etkileşim yardımı ile polimerik olarak dizilmiştir (Şekil 3.8).

Molekülün sahip olduğu O–H···N tipi hidrojen bağı molekülün enol-imin formunu benimsediğini göstermektedir. C₃₀H₂₄I₂N₂O₄ (II) yapısındaki bir molekül için C8–N1 ve C10–O2 bağı uzunlukları sırasıyla 1.34(3) Å ve 1.42(2) Å ; diğer molekül için N2–C23 ve C25–O4 bağı uzunlukları sırasıyla 1.26(3) Å ve 1.34(3) Å olarak belirlenmiştir (Tablo 3.9). Bu bağı uzunlukları literatürdeki benzer enol-imin formdaki schiff bazlarıyla uyum içerisindedir ve bu uyum yapının enol-imin formda olduğunu desteklemektedir {C–O = 1.331(5) Å; C–N = 1.285(5) Å [78]}, {C–O = 1.351(3) Å; C–N = 1.271(3) Å [79]}



Şekil 3.8 C₃₀H₂₄I₂N₂O₄ (II) bileşiğinin π (halka) etkileşimi

Tablo 3.7 C₃₀H₂₄I₂N₂O₄ (II) bileşiğinin hidrojen bağı geometrisine ait ayrıntıları (Å, °)

D–H···A	D–H (Å)	H···A (Å)	D···A (Å)	D–H···A °
O2–H2A···N1	0.82	1.88	2.61 (3)	147
O4–H4···N2	0.85	1.98	2.65 (3)	139

Tablo 3.8 $C_{30}H_{24}I_2N_2O_4$ (II) bileşiğinin π (halka) etkileşimine ait ayrıntılar ($\text{Å},^\circ$)

C-H... π	C-H (Å)	H... π (Å)	C... π (Å)	C-H... π A $^\circ$
C20-H20C... π	0.96	2.58	3.461	152

**3.2.2. 2-[(3-iyot-4-metilfenilimin)metil]-4-metoksifenol $C_{30}H_{24}I_2N_2O_4$ (II)
Kristalinin HF ve YFK Çalışmaları**

$C_{30}H_{24}I_2N_2O_4$ (II) molekülü için teorik hesaplamalarda başlangıç geometrisi olarak X-ışınlarından elde edilen koordinatlar kullanılmıştır. Moleküle ait geometri optimizasyonları HF ve YFK/B3LYP yöntemleri ve 3-21G baz setinde gerçekleştirilmiştir. Molekül için hesaplanan geometrik parametreler (bağ uzunlukları, bağ ve burulma açıları) sırasıyla tablo 3.9 ve tablo 3.10'da deneysel değerleriyle birlikte verilmiştir. Hesaplanan geometrik parametrelerin X-ışını sonuçlarıyla uyumunu karşılaştırmak için kare ortalama karekökü (KOK) değerleri bulunmuştur. Bu değerler göz önüne alındığında, bağ uzunlukları için en düşük KOK değeri 1.05132 Å HF yöntemi ile bağ açıları için en düşük KOK değeri 1.020° HF yöntemi ile elde edilmiştir. Tablo 3.9 ve tablo 3.10'da görüldüğü gibi deneysel ve teorik değerler arasında küçük sapmalar mevcuttur. Bunun sebebi hesaplamaların tek bir molekül üzerinden ve gaz fazında yapılırken, deneysel sonuçların katı ve moleküller arası etkileşimlerin varlığında alınmasından kaynaklanmaktadır.

Tablo 3.9 C₃₀H₂₄I₂N₂O₄ (II) bileşiğinin deneysel ve hesaplanan seçilmiş bazı bağ uzunlukları (Å)

Bağ uzunlukları	X-ışını (Å)	HF (Å)	YFK (Å)
C2 - C1	1.36 (3)	-	-
C5 - C6	1.41 (3)	-	-
C2 - C3	1.49 (3)	-	-
C5 - C4	1.40 (3)	-	-
O2 - C10	1.42 (2)	-	-
C5 - IIA	2.08 (2)	-	-
C5 - IIB	2.08 (2)	-	-
C9 - C8	1.46 (3)	-	-
C9 - C14	1.39 (3)	-	-
C9 - C10	1.42 (3)	-	-
O1 - C15	1.36 (3)	-	-
C13 - C14	1.31 (3)	-	-
C3 - C4	1.38 (3)	-	-
C13 - O1	1.37 (3)	-	-
C10 - C11	1.33 (3)	-	-
C13 - C12	1.43 (3)	-	-
C11 - C12	1.29 (3)	-	-
C1 - N1	1.40 (3)	-	-
C1 - C6	1.38 (3)	-	-
N1 - C8	1.34 (3)	-	-
C4 - C7	1.54 (3)	-	-
O4 - C25	1.34 (3)	1.3793	1.3411
C29 - C24	1.41 (3)	1.3922	1.4168
C29 - C28	1.45 (3)	1.3886	1.4002
C25 - C24	1.39 (3)	1.4085	1.4635
C25 - C26	1.44 (3)	1.3985	1.4372
C22 - C21	1.42 (3)	1.3889	1.4009
C22 - C16	1.40 (3)	1.3946	1.4163

Tablo 3.9 (devam)

Bağ uzunlukları	X-ışını (Å)	HF (Å)	YFK (Å)
N2 - C23	1.26 (3)	1.2848	1.3505
N2 - C16	1.37 (3)	1.4568	1.4272
C23 - C24	1.45 (3)	1.489	1.4319
C18 - C17	1.37 (3)	1.3838	1.3958
C18 - C19	1.38 (3)	1.3915	1.4103
C17 - C16	1.43 (3)	1.3912	1.4152
C27 - C26	1.37 (3)	1.3796	1.3824
C27 - C28	1.31 (3)	1.3985	1.4344
C19 - C21	1.37 (3)	1.4028	1.4184
C19 - C20	1.49 (3)	1.5267	1.5141
C21 - I2A	2.13 (2)	2.0933	2.0895
C21 - I2B	2.13 (2)	-	-
O3 - C28	1.43 (3)	1.4046	1.4069
O3 - C30	1.29 (3)	1.432	1.4594
KOK		0.05132	0.05982

Tablo 3.10 C₃₀H₂₄I₂N₂O₄ (II) bileşiğinin deneysel ve hesaplanan seçilmiş bağ ve burulma açıları (°)

Bağ ve burulma açıları	X-ışını (°)	HF(°)	YFK(°)
C1- C2 - C3	119.2 (19)	-	-
C11 - C10 - O2	122.8 (19)	-	-
C14 - C9 - C8	119.9 (19)	-	-
C11 - C10 - C9	119.1 (19)	-	-
C14 - C9 - C10	117.2 (19)	-	-
C12 - C11 - C10	122 (2)	-	-
C10 - C9 - C8	122.9 (19)	-	-
C14 - C13 - O1	126.3 (19)	-	-
C14 - C13 - C12	116 (2)	-	-
O1 - C13 - C12	116.7 (18)	-	-

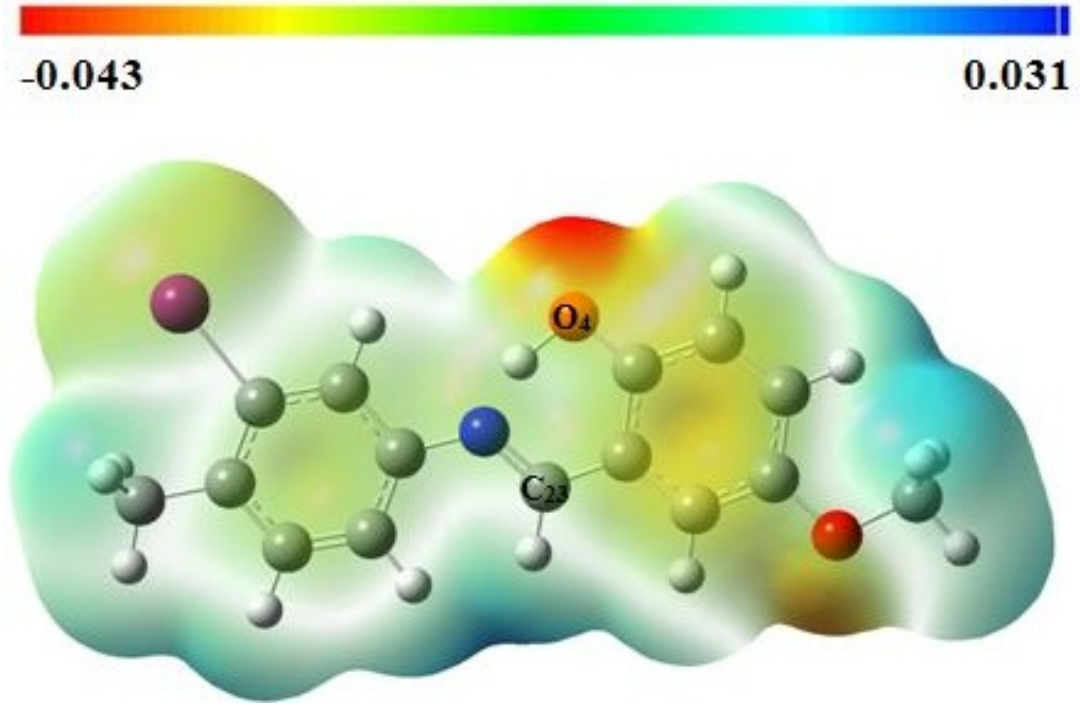
Tablo 3.10 (devam)

Bağ ve burulma açıları	X-ışını (°)	HF(°)	YFK(°)
C2 - C1 - N1	125.3 (19)	-	-
C2 - C1 - C6	120 (2)	-	-
C6 - C1 - N1	114.5 (18)	-	-
C11 - C12 - C13	122 (2)	-	-
C8 - N1 - C1	120.1 (18)	-	-
N1 - C8 - C9	122.4 (19)	-	-
C6 - C5 - IIA	137.8 (17)	-	-
C5 - C4 - C7	124.1 (19)	-	-
C4 - C5 - C6	120.5 (19)	-	-
C3 - C4 - C5	119.1 (19)	-	-
C4 - C5 - IIA	99.3 (16)	-	-
C3 - C4 - C7	116.7 (18)	-	-
C13 - C14 - C9	123 (2)	-	-
C15 - O1 - C13	118 (2)	-	-
C4 - C3 - C2	119.5 (19)	-	-
C1 - C6 - C5	121.4 (19)	-	-
O2 - C10 - C9	118.1 (18)	-	-
O4 - C25 - C24	123 (2)	123.5409	122.0828
C24 - C25 - C26	117 (2)	118.5377	117.2407
C16 - C22 - C21	119.5 (19)	121.0418	120.6459
C17 - C18 - C19	122.4 (19)	121.9578	122.1613
C28 - C27 - C26	120 (2)	120.2832	121.2271
C25 - C24 - C29	121 (2)	119.4596	120.1878
C18 - C19 - C20	120.2 (18)	119.5697	120.6855
C21 - C19 - C20	123.5 (18)	122.1895	121.4438
C22 - C21 - I2A	122 (3)	-	-
C19 - C21 - I2A	114 (3)	-	-
C19 - C21 - I2B	121.4 (15)	121.4583	120.3832
I2A - C21 - I2B	8 (3)	-	-

Tablo 3.10 (devam)

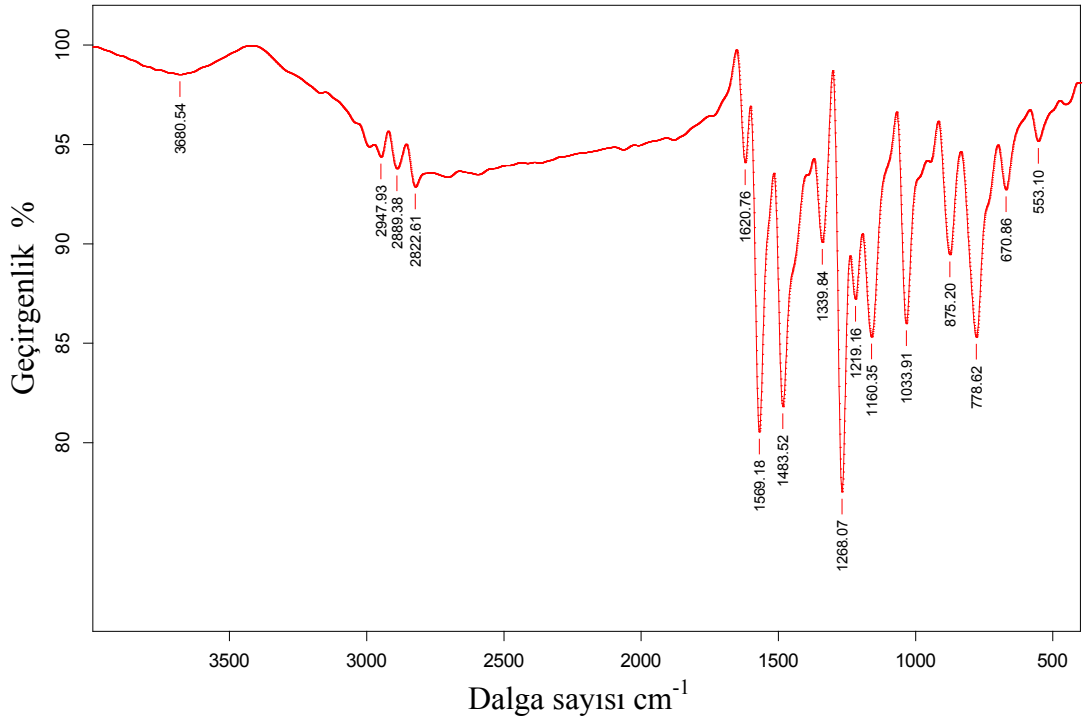
Bağ ve burulma açıları	X-ışını (°)	HF(°)	YFK(°)
C27 - C26 - C25	122 (2)	121.388	121.2713
C27 - C28 - O3	125 (2)	126.26	125.1168
N2 - C16 - C22	118.0 (18)	117.1379	116.3217
KOK		1.020	1.052
C2 - C1 - N1 - C8	1 (3)	-	-
C1 - N1 - C8 - C9	-177.4 (19)	-	-
N1 - C1 - C6 - C5	-178.4 (18)	-	-
C14 - C9 - C8 - N1	180 (2)	-	-
C3 - C2 - C1 - N1	175.8 (19)	-	-
C6 - C1 - N1 - C8	-178.0 (19)	-	-
C10 - C9 - C8 - N1	-4 (3)	-	-
N2 - C23 - C24 - C29	175 (2)	-179.8002	179.9984
N2 - C23 - C24 - C25	-6 (3)	0.1446	-0.0022
C23 - N2 - C16 - C22	-174 (2)	-145.596	-179.967
C23 - N2 - C16 - C17	3 (4)	36.9587	0.0386
C18 - C17 - C16 - N2	-177 (2)	178.2693	179.9969
C21 - C22 - C16 - N2	180 (2)	-178.9516	-179.9967
C16 - N2 - C23 - C24	-176 (2)	-179.572	-180.0037

$C_{15}H_{13}N_1O_3Br_2$ (II) molekülü için YFK/3-21G hesaplamaları sonucu elde edilen optimize geometri üzerinden çizilen MEP haritası şekil 3.9'da verilmiştir. Şekil 3.9 İncelendiğinde moleküldeki en negatif bölge O4 atomu üzerinde olup MEP değeri 0.043 a.b. olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlara göre en negatif bölge olan O4 atomu reaksiyona girme bakımından en uygun bölgedir. Diğer taraftan moleküldeki en pozitif bölge C23 atomuna bağlı hidrojen atomu üzerindedir ve MEP değerleri 0.031 a.b. olarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.9 $C_{15}H_{13}N_1O_3Br_2$ (II) molekülünün MEP haritası

3.2.3. 2-[(3-iyot-4-metilfenilimin)metil]-4-metoksifenol $C_{30}H_{24}I_2N_2O_4$ (II) Kristalinin IR Çalışmaları



Şekil 3.10 $C_{15}H_{13}N_1O_3Br_2$ (II) kristalinin IR spektrumu

$C_{15}H_{13}BrFNO_2$ (II) kristalinin IR spektrumu şekil 3.10'da görülmektedir. Aynı moleküle ait YFK ve HF yöntemleri kullanılarak bulunan teorik hesaplama sonuçları ve bazı seçilmiş titreşim frekans değerleri deneysel değerleriyle birlikte tablo 3.11'de verilmiştir. Moleküle ait IR spektrumu incelendiğinde O-H titreşim modu 3150 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Bu mod HF yöntemi ile 3213 cm^{-1} 'de hesaplanmıştır. Aynı titreşim moduna ait frekans değeri YFK yöntemi ile uygun değer ataması yapılamamıştır. Bu durumun sebebi, YFK yöntemi ile moleküler geometri optimize edilir iken elde edilen sonucun enol-imin ve keto-amin formu arasında elde edilmiş olmasındandır. Geometri optimizasyonu sonucunda OH ve NH formu arasında elde edilen geometri sebebi ile frekans değeri deneysel veriden oldukça sapmıştır.

Aromatik halkalara ait C-H simetrik gerilme titreşimi YFK yöntemi ile $3333\text{-}3323\text{ cm}^{-1}$ aralığında HF yöntemi ile $3067\text{-}3038\text{ cm}^{-1}$ aralığında teorik olarak hesaplanmıştır. Bu moda ait deneysel IR verisi $3040\text{-}3070\text{ cm}^{-1}$ aralığındadır. CH_3 simetrik titreşimi $2942\text{-}2889\text{ cm}^{-1}$ değerlerindedir. CH_3 simetrik titreşimi HF yöntemi ile $2946\text{-}2882\text{ cm}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Bu mod YFK yöntemi ile 3100 cm^{-1} değerinde elde edilmiştir. Bu değerinde deneysel veriden oldukça uzak bir değer olduğu söylenebilir. Bu gruba ait antisimetrik titreşim modu ise deneysel olarak 2920 cm^{-1} de gözlenmiş olup bu mod YFK yöntemi ile 3296 cm^{-1} de HF yöntemi ile 2916 cm^{-1} de hesaplanmıştır. C=N titreşim modu HF yöntemi ile 1650 cm^{-1} ve aromatik halka C=C titreşim gerilmeleri 1571 cm^{-1} 'de, YFK yöntemi ile ise bu değerler 1596 cm^{-1} ve 1608 cm^{-1} de hesaplanmıştır. Deneysel olarak bu değerler $1620\text{-}1569\text{ cm}^{-1}$ olarak elde edilmiştir. C-O titreşim gerilmesi 1033 cm^{-1} olarak gözlenmiş olup 1022 cm^{-1} olarak HF de, 1071 cm^{-1} de YFK yöntemi ile hesaplanmıştır. Yapıdaki C-O, O-H ve C=N titreşim modlarının literatür değerleriyle uyumu yapının enol-imin formda olduğunu desteklemektedir. YFK yöntemi ile hesaplanan frekans değerlerinin deneysel değerlerden farklı olduğunun da belirtilmesi bu aşamada gereklidir.

Tablo 3.11 C₁₅H₁₃BrFNO₂ (II) kristalinin bazı teorik ve deneysel titreşim frekansları (cm⁻¹)

Titreşimler	Deneysel (cm ⁻¹)	HF (cm ⁻¹)*	YFK (cm ⁻¹)**
$\nu(O-H)$	3150	3213	-
$\nu_{aromatik}(C-H)_s$	3040-3070	3067 - 3038	3333 - 3323
$\nu(C-H_3)_{as}$	2920	2916	3296
$\nu(C-H_3)_s$	2942-2889	2946-2882	3100
$\nu(C=N)$	1620	1650	1596
$\nu(C=C)$	1569	1571	1608
$\nu(C-O)$	1033	1022	1071

ν : gerilme, as: asimetrik, s: simetrik; skala faktörü *: 0,8992, **: 0,9627 [73]

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez çalışmasında iki adet Schiff bazı molekülünün yapısı X-ışınları kırınımı ve IR spektroskopisi yöntemleriyle aydınlatılmıştır. Moleküllerin deneysel olarak gözlenen geometrik parametreleri ve titreşim frekansı değerleri kuramsal olarak hesaplanan değerlerle karşılaştırılmıştır. Son olarak moleküllerin moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritaları incelenmiştir.

4.1. X-ışını Kırınımı Çalışmaları

Bu tez çalışmasında incelenen iki molekülden (I) $Pca2_1$ uzay grubunda ortorombik sistemde, (II) $P2_1/c$ uzay grubu monoklinik sistemde kristalleşmiştir.

Bilindiği üzere o-hidroksi Schiff bazları keto-enol tautomerizmi göstermektedirler. Enerji düzeyleri birbirine çok yakın ve atomların uygun hareketleriyle birbirine dönüşebilen izomer bileşiklere tautomer bileşikler denir. Çalışılan moleküllerden (I) ve (II) bileşiği enol-imin formda olduğu X-ışını kırınım çalışmaları sonucu belirlenmiştir. Kristalografik çalışmalar sonucunda moleküllerin hangi tautomerik forma sahip olduğu, imin N atomu ve fenolik oksijen atomu arasında meydana gelen molekül içi hidrojen bağındaki hidrojen atomunun konumu ve bu atomları içeren bağ uzunluklarının incelenmesiyle belirlenmiştir.

(I) ve (II) bileşiği enol-imin formunu benimsemiş olup her iki bileşik de O-H...N molekül içi hidrojen bağını meydana getirmiştir. Enol-imin formu gösteren bu yapılarda C=N çift bağ karakteri gösterirken C-O tek bağ karakteri göstermiştir. (I) ve (II) bileşikleri için bu bağ uzunlukları karşılaştırılmalı olarak Tablo 4.1'de gösterilmiştir.

Tablo 4.1 (I) ve (II) moleküllerine ait bazı bağ uzunlukları

Bağ uzunluğu (Å)	Molekül (I)	Molekül (II)
C-O	1.359(4)	1.34 (3)
C=N	1.286 (4)	1.26 (3)

Schiff baz bileşikleri ısı ve ışık etkisinde tautomerizmde yer alan O ve N atomları arasında proton (hidrojen) transferiyle de sınıflandırılırlar. Bu bileşikler ısı veya ışık ile etkileştiklerinde, molekül içersinde π elektron düzenlenişi değişerek fenolik oksijene bağlı proton imin grubuna bağlı azot atomuna transfer olur [80]. Bu olay tersinir olup aynı zamanda bileşiğin renginin de değişmesine neden olur. Proton aktarımı ısı ile gerçekleşirse termokromik, ışık ile gerçekleşirse fotokromik olarak adlandırılırlar. Fotokromik ve termokromik bileşiklerin bu özellikleri, teknolojiye radyasyon şiddeti ölçümünde, optik bilgisayarlar ve görüntü sistemlerinin geliştirilmesinde oldukça önemli bir yere sahiptir. Bunlara ek olarak termokromik ve fotokromik Schiff bazları üzerine yapılan bazı araştırmalar; termokromik özellik gösteren moleküllerin düzlemsel, fotokromik özellik gösterenlerin ise düzlemsel olmadıklarını göstermiştir [81].

Çalışılan iki molekülün düzlemselliği incelendiğinde, (I) bileşiğinin aromatik halkaları arasındaki dihedral açı $43.25(1)^\circ$ olarak belirlenmiş olup molekül düzlemsel değildir. Molekül (II) için aromatik halkalar arasındaki açı ise $1.9(8)^\circ$ olup molekül hemen hemen düzlemseldir. Bu sonuçlara göre (I) molekülü fotokromik özellik gösterirken, (II) molekülü termokromik özellik göstermektedir.

4.2. IR Çalışmaları

Kristal yapısı incelenen Schiff bazı moleküllerinin IR spektrumları deneysel ve kuramsal yöntemler kullanılarak elde edilmiş ve elde edilen veriler karşılaştırılmıştır. Deneysel olarak elde edilen IR spektrumları kullanılarak moleküllerin yapısında bulunan fonksiyonel gruplar analiz edilmiş ve X-ışını kırınımından elde edilen kristal yapıları ile karşılaştırılmıştır. X-ışını kırınım çalışmaları, kristal yapısı incelenen Schiff baz bileşiklerinden (I) ve (II) bileşiklerinin enol-imin tautomerik formuna sahip olduğunu göstermiştir. Schiff baz bileşiklerine ait IR çalışmalarından elde edilen sonuçlar X-ışını kırınımından elde edilen kristal yapıyı desteklemektedir.

Moleküllerin IR spektrumları incelendiğinde, üç karakteristik pik (O-H, C-O ve C=N) göze çarpmaktadır ve her molekül için bu frekans değerleri tablo 4.2'de verilmiştir. (I) ve (II) molekülünde O-H, C-O ve C=N titreşim modlarının varlığı molekülün enol-imin tautomerik formda olduğunu göstermektedir.

Tablo 4.2 Moleküllerin bazı titreşim frekansları

Molekül	O–H (cm ⁻¹)	C–O (cm ⁻¹)	C=N(cm ⁻¹)
I	3450	1031	1625
II	3150	1033	1620

4.3. Kuramsal Hesaplamalar

Moleküllerin kuramsal hesaplarına başlarken, X–ışını sonuçlarından elde edilen koordinatlar kullanılmıştır. Baz seti seçilirken birkaç baz setiyle hesaplamalar yapılmıştır. (I) yapısı için en uyumlu baz setinin 6-31G(d,p) olduğu, (II) yapısı için en uyumlu baz setinin 3-21G olduğu görüldüğü için hesaplamalarda bu baz setleri kullanılmıştır. İlk olarak çalışılan yapılar için YFK/B3LYP ve HF yöntemleri ile (I) yapısı için 6-31G(d,p) ve (II) yapısı için 3-21G baz setleri kullanılarak geometri optimizasyonu yapılmıştır. Her iki yöntem için elde edilen geometrilerin bağ uzunlukları ve bağ açıları KOK (Kare ortalamalarının karekökü) yöntemi kullanılarak X–ışını verileriyle karşılaştırılmıştır. Bu geometrik parametrelerin KOK değerleri Tablo 4.3’de verilmiştir.

Tablo 4.3 Moleküllere ait parametrelerin KOK değerleri

Bağ uzunlukları	YFK	HF
I	0.011(Å)	0.015(Å)
II	0.05982(Å)	0.05132(Å)
Bağ açıları		
I	0.800°	0.9293°
II	1.052°	1.020°

YFK hesaplamaları (I) molekülü için X–ışını sonuçlarını desteklemektedir. Aynı molekül için elde edilen deneysel ve teorik IR sonuçlarıyla uyum içerisindedir.

(II) molekülü için ise optimize geometri ile X ışınları verilerinden elde edilen geometrilerin uyum içerisinde olduğu söylenebilir. Ancak (II) molekülüne ait deneysel ve teorik IR spektrum sonuçlarında önemli farklılıklar bulunmaktadır. Bu farklılığın sebebi (II) molekülünün YFK yöntemi ile elde edilen optimize geometri sonuçlarının enol-imin ve keto-amin formu arasında olmasından kaynaklandığı söylenebilir.

Bütün moleküller için tepkime mekanizmasının daha iyi anlaşılabilmesi için moleküle ait yük dağılımını tanımlayan moleküler elektrostatik potansiyel haritası incelenmiştir. Bir moleküle ait MEP haritası, moleküldeki atomlar üzerine dağılmış olan yüklerin, pozitif bir nokta yük ile etkileşimini tanımlamaktadır. Çekme etkisi moleküldeki elektron yoğunluğunun fazla olduğu bölgeyi ve itme etkisi elektron yoğunluğunun az olduğu bölgeyi betimler. MEP haritasındaki bu yerleşimler molekülün moleküler arası ve metalik bağlanmalara hangi bölgelerden sahip olabileceğini belirtmektedir. MEP haritası molekülün molekül içi ve moleküler arası etkileşimlerini iyi bir şekilde tanımlar [82]. İncelenen moleküllerin moleküler elektrostatik haritalarında en negatif bölgeler oksijen atomları ve en pozitif bölgeler hidrojen atomları üzerinde yoğunlaşmıştır.

5. ÖNERİLER

Bu yüksek lisans tez çalışmasında Schiff bazı tabanlı bazı moleküller X-ışınları kırınımı yöntemi, IR spektroskopisi ve kuramsal yöntemlerle incelenmiştir. Bu çalışmalara ek olarak bu moleküllerin NMR, UV, Raman spektrumları kullanılarak incelenebilir. Ayrıca bu spektroskopik yöntemler kuramsal metotlarla desteklenebilir. Bunlara ek olarak moleküllerin termodinamik özellikleri, Muliken atomik yükleri ve optik özellikleri incelenebilir. Daha hızlı işlemcilerle sahip bilgisayar olanakları da kullanılarak farklı baz setleri ile moleküler hesaplamalar yapılabilir.

Bu moleküllerin metal kompleksleri yapılarak yine bazı spektroskopik özellikleriyle birlikte kuramsal yöntemler kullanılarak karşılaştırma yapılabilir.

KAYNAKLAR

- [1]. Park, S., Mathur, V.K., Planalp, R.P., *Synthesis, Solubilities and Oxygen Absorption Properties of New Cobalt (II) Schiff Base Complexes*, *Polyhedron*, 17(2-3) (1998) 325-330.
- [2]. Calligaris, M., Randaccio, L., 1987. *Comprehensive Coordination Chemistry*. 2. *Cilt*, (Editör: G. Wilkinson), 715-738 s, Pergamon, London.
- [3]. Sylvan E. Forman., 1964. *Synthesis of Oximes: Journal of Organic Chemistry*, 29(11), 3323-3327.
- [4]. Layer, R.W., *The Chemistry of Imines*, *Chemical Reviews*, 63(5) (1963) 489-510.
- [5]. Williams, D.R., *Metals, Ligands and Cancer*. *Chemical Reviews*, 72(3) (1972) 203-213.
- [6]. Krygowski, T.M., Wozniak, K., Anulewicz, R., Pawlak, D., Kolodziejski, W., Grech, E., Szady, A., 1997. Through-resonance assisted ionic hydrogen bonding in 5-nitro-N-salicylideneethylamine. *Journal of Physical Chemistry A*, 101(49), 9399-9404.
- [7]. Ogawa, K., Harada, J., Aggregation controlled proton tautomerization in a salicylideneanilines. *Journal of Molecular Structure*, 647(1-3) (2003) 211-216.
- [8]. Wojciechowski, G., Ratajczak-Sitarz, M., Katrusiak, A., Schilf, W., Przybylski, P., Brzezinski, B., Crystal structure of Schiff base derivative of 2,2y-dihydroxybiphenyl-3-carbaldehyde with n-butylamine. *Journal of Molecular Structure*, 650(1-3) (2003) 191-199.

- [9]. Petek, H., Albayrak, Ç., Odabağoğlu, M., Genel, G., Büyükgüngör, O., The proton transfer process observed in the structure analysis and DFT calculations of (E)-2-ethoxy-6-[(2-methoxyphenylimino)methyl]phenol, *Structural Chemistry*, 21(4) (2010) 681-690.
- [10]. Temel, E., Albayrak, Ç., Odabağoğlu, M., Büyükgüngör, O., Zwitterionic (E)-2-hydroxy-6-[(o-tolyliminio)methyl]phenolate 0.07 -hydrate, *Acta Crystallographica Section E*, 62(10) (2006) o4484-o4486.
- [11]. Cohen, M. D., Schmidt, G. M. J., Flavian, S., 1964. Topochemistry. Part VI. Experiments on Photochromy and Thermochromy of Crystalline Anils of Salicylaldehydes. *Journal of Chemical Society*, 2041-2051.
- [12]. Hadjoudis, E., Vittorakis, M., Moustakali-Mavridis, I., *Photochromism and Thermochromism of Schiff bases in the solid state and in rigid glasses. Tetrahedron*, 43 (1987) 1345-1360.
- [13]. Hadjoudis, E., *Photochromic and thermochromic anils.*, *Mol. Eng.*, 5(4) (1995) 301-337.
- [14]. Hadjoudis, E., M. Mavridis, I., *Photochromism and thermochromism of Schiff bases in the solid state: structural aspects. Chemical Society Reviews*, 33(9) (2004) 579-588.
- [15]. Fessenden, R. J., Fessenden, J.S., Logue, M.W., 2001. *Organik Kimya*. (Çeviri Editörü: Tahsin Uyar), Güneş Kitabevi, 1170 s, Ankara.
- [16]. Garnovskii, A.D., Nivorozhkin, A.L., Minkin, V.I., 1993. Ligand environment and the structure of Schiff base adducts and tetracoordinated metal-chelates. *Coordination Chemistry Reviews*, 126, 1-69.

- [17]. Ferri, C., 1978. *Reaktionen der organischen Synthese*. (Editör: G. Thieme), 974s, Verlag, Stuttgart.
- [18]. Othmer, K., 1938. *Encyclopedia of Chemical Technology*. Wiley-Interscience Pub., 5. Baskı, 2007, 1084s, New York.
- [19]. Dikici, M. 2012. *Katıhal Fiziği*. Seçkin Yayıncılık, Ankara
- [20]. Kabak, M. 2004. *X-ışınları Krsitalografisi*. Bıçaklar Kitabevi, Ankara
- [21]. Gezici, S., *Katıhal Fiziği*, s. 3-18, İstanbul Üniversitesi Yayınları, Gümüssuyu, 1992.
- [22]. Arslan, B., Kazak, C., Kahveci, B., Ağar, E. & Şaşmaz, S. ,(2004). *Acta Cryst. E60*, o578–o579.
- [23]. Giacovazzo, C., Monaco, H. L., Viterbo, D., Scordari, F., Gilli, G., Zanotti, G., Catti, M., 2002. *Fundamentals of Crystallography*. OXFORD UNIVERSITY PRESS, Great Britain
- [24]. Gregory S. Rohrer, *Structure and Bonding in Cristalline Metarials*, Cambridge University Press; 1 edition. July 30, 2001
- [25]. Roentgen, W. C., 1898. *On a New Of Rays*, Ann. Phys. Chem. 64, 1-11
- [26]. Cullity, B.D., 1966. *X-ışınlarının Difraksiyonu*. İTÜ Yayınları, İstanbul.
- [27]. Barrett, C.S., 1984. *X-ışınları Spektrometresi ve Difraksiyonu*

[28]. Omar, M. A., 1975. *Elementary Solid State Physics: Principles and Applications*, Adison & Wesley, Lowell.

[29]. Hook, J. R., Hall, H. E., 1999. *Katıhal Fiziği*, John Willey & Sons. Inc.

[30]. Ataman, G., 1971. *X-ışınlarının Kristallerdeki Kırınımına Giriş. Ders Notları*, Hacettepe Üniversitesi

[31]. Bunn, C.W., 1961. *Chemical Crystallography : An Introduction to optical and X-ray methods*, Clarendon Pres, 509 p., Oxford.

[32]. Azarof, L. V., 1968. *Elements of X-Ray Crystallography*, McGraw-Hill Book Company Inc., New York.

[33]. Morton, K., and Williams, D., 1962. *Methods of Experimental Physics Molecular Physics*, Vol.3. Academic Pres, New York and London, 306-307p.

[34]. North, A.C.T., Phillips, D.C. and Mathews , 1968. F.S. *Acta Cryst.*, A24, 351-359.

[35]. Jeffery, J.W., 1971. “*Methods in X-ray Crystallography*“, Academic Pres, 571 p., London and New York.

[36]. Macromolecular Crystallography Research Resource. <http://www.px.nsls.bnl.gov/kappa.html>. Web adresinden 26 Haziran 2013 tarihinde edinilmiştir.

[37]. Ladd, M. F. C., Palmer, R. A., 1985. *Structure Determination by X-Ray Crystallography*. Plenum Press, 586s, New York.

- [38]. Mellor, J. W., 1955. *Higher Mathematics for Students of Chemistry and Physics*. Dover Pub., 641 s, New York.
- [39]. Stout , G. H., Jensen, L. H., 1989. *X-Ray Structure Determination*. John Wiley and Sons Inc., 453s, New York.
- [40]. Glusker, J. P., Trueblood, K. N., 1972. *Crystal Structure Analysis. A Primer*, Oxford University Press, 192s, New York.
- [41]. Viterbo, D., 2002. *Solution and refinement of crystal structures. Fundamentals of crystallography*. (Editör: C. Giacovazzo), Oxford University Press, 2. Baskı, 413-502 s, New York.
- [42]. Müller, P., 2006. *Crystal structure refinement*. (Editör: P. Müller), Oxford University Press, 7-25s, New York.
- [43]. Tanak, H., Schiff bazı ve nitril içeren bazı moleküllerin enerjilerinin, yapılarının ve elektriksel özelliklerinin deneysel ve kuramsal yöntemlerle incelenmesi, Doktora Tezi, 19 Mayıs Üniversitesi,Samsun, 2010
- [44]. Lewars, E., 2003. *Computational Chemistry*. Kluwer Academic Publishers, 471s, Dordrecht
- [45]. Dewar, M.J.S., Zoebisch, E., Healy, E.F., Stewart, J.J.P., 1985. AM1: A new general purpose quantum mechanical molecular model. *Journal of the American Chemical Society*, 107(13), 3902–3909.
- [46]. Hinchliffe, A., 1987. *Ab initio Determination of Molecular Properties*, Adam Hilger.

[47]. Atkins, P.W., 1998. *Physical Chemistry*. Oxford University Press, 6. Bask1, 1139s, New York.

[48]. Levine, I. N., 1991. *Quantum Chemistry*. Allyn and Bacon, 739s, Boston, MA

[49]. Foresman, J. B., Frisch, E., 1996. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 305 s, USA.

[50]. Hanna, M. W., 1981. *Quantum Mechanics in Chemistry*. Benjamin/Cummings Pub. Co., 3. Bask1, 151s-155s, Massachusetts.

[51]. Born M., Oppenheimer R., 1927. *Zur Quantentheorie der Molekeln*. Annalen der Physik. 389(20), 457-484.

[52]. Roothaan C. C. J., *New developments in molecular orbital theory*. Reviews of Modern Physics, 23(2) (1951) 69-89.

[53]. Leach, A.R., 2001. *Molecular Modelling Principles and Applications*. Pearson Education Limited, 2. Bask1, 744s, Harlow-England.

[54]. Hartree D. R., *The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field*. Part I: Theory and methods. Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 24(1) (1928) 89-110

[55]. Slater J. C., *Note on Hartree's Method*. Physical Review, 35 (1930) 210-211.

[56]. Roothaan, C.C.J., *Self-consistent field theory for open shells of electronic systems*. Reviews of Modern Physics, 32(2) (1960) 179-185.

- [57]. Atkins, P.W., Friedman, R.S., 2005. *Molecular Quantum Mechanics*. Oxford University Press Inc., 588 s, New York.
- [58]. Slater, J.C., *Molecular energy levels and valence bonds*. Physical Review, 38(6) (1931)1109-1144.
- [59]. Hohenberg, P., Kohn, W., 1964. *Inhomogeneous electron gas*. Physical Review, 136(3B), B864-B871.
- [60]. Cramer, C. J., 2004. *Essentials of Computational Chemistry*. John Wiley and Sons, 2. Baskı, 596 s, London
- [61]. Jensen, F., 2007. *Introduction to computational chemistry*. John Wiley and Sons, 2. Baskı, 599 s, London.
- [62]. Politzer, P., Murray, J.S., Concha, M.C., The complementary roles of molecular surface electrostatic potentials and average local ionization energies with respect to electrophilic processes. *International Journal of Quantum Chemistry*, 88(1) (2002) 19-27.
- [63]. *User Manual Xcalibur Series Single Crystal Diffractometers*. September 1, 2003. Version 1.4, Oxford Diffraction Limited 20 Nuffield Way, Abingdon, Oxfordshire. OX14 1RL. UK
- [64]. *Oxford Diffraction* (2009). CrysAlis CCD, CrysAlis RED and CrysAlis PRO. Oxford Diffraction Ltd, Yarnton, England.
- [65]. Dolomanov , O. V., Bourhis, L. J., Gildea, R. J., Howard, J. A. K. ve Puschmann H., "OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program". *J. Appl. Cryst.* 2009, 42, 339-341.

- [66]. Sheldrick, G.M., 1997. SHELXS 97 and SHELXL 97, *Program for Crystal Structure Solution and Refinement*, University of Göttingen: Germany.
- [67]. Spek, A. L., Single-crystal structure validation with the program platon, *Journal of Applied Crystallography*, 36(1) (2003) 7-13.
- [68]. Farrugia, L. J., 1999. WinGX for Windows. *Journal of Applied Crystallography*, 32(4), 837-838.
- [69]. Frisch, M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Rob M.A., Cheeseman J.R., Montgomery Jr J.A., Vreven T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Lui G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill PMW B., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., Pople J.A., 2004. GAUSSIAN 03, Revision E.01, Gaussian Inc., Wallingford CT.
- [70]. Dennington II, R., Keith, T., Millam, J., 2007. GaussView, Version 4.1.2, *Semichem, Inc.*, Shawnee Mission, KS.
- [71]. Foresman, J. B., Frisch, E., 1996. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 305 s, USA.

[72]. Stephens, P.J., Devlin, F.J., Chabalowski, C.F., Frisch, M.J., Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields. *Journal of Physical Chemistry*, 98(45) (1994) 11623-11627.

[73]. Scott, A.P. ve Radom, L., Harmonic Vibrational Frequencies: An Evaluation of Hartree-Fock, Møller-Plesset, Quadratic Configuration Interaction, Density Functional Theory, and Semiempirical Scale Factors, *Journal of Physical Chemistry*, 100 (1996) 16502-16513

[74]. Albayrak, Ç. ve Frank, R., Spectroscopic, molecular structure characterizations and quantum chemical computational studies of (E)-5-(diethylamino)-2-[(2-fluorophenylimino)methyl]phenol, *Journal of Molecular Structure*, 984 (2010) 214-220

[75]. Kosar, B. ve Albayrak, Ç., Spectroscopic investigations and quantum chemical computational study of (E)-4-methoxy-2-[(p-tolylimino)methyl]phenol, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 78 (2011) 160-167

[76]. Yıldız, M., Ünver, H., Erdener, D., Ocak, N., Erdönmez, A. ve Durlu, N.T., Tautomeric properties and crystal structure of N-[2-hydroxy-1-naphthylidene]2,5-dichloroaniline, *Crystal Research and Technology*, 41,6 (2006) 600-606

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

[78]. Ünver, H., Durlu, N.T., Crystal structure and conformational analysis of 1-[N-(2-bromophenyl)]naphthaldimine, *Journal of Molecular Structure*, 655 (2003) 369-374

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

[80]. Ünver, H., Durlu, N.T., Crystal structure and conformational analysis of 1-[N-(2-bromophenyl)]naphthaldimine, *Journal of Molecular Structure*, 655 (2003) 369-374

[81]. Dürr, H., *Angew. Chem. Int. Ed.* 28 (1989) 413.

[82]. Politzer, P., Murray, J.S., Concha, M.C., The complementary roles of molecular surface electrostatic potentials and average local ionization energies with respect to electrophilic processes. *International Journal of Quantum Chemistry*, 88(1) (2002) 19-27.

ÖZGEÇMİŞ

1986 Yılında Giresun'da doğdu. İlk, Orta ve Lise öğrenimini Giresun'da tamamladı. 2005 yılında girdiği Süleyman Demirel Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünden 2010 yılında mezun oldu. Aynı yıl Giresun Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans programına başladı.