



AMASYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI ORGANİK VE METALLİ SCHIFF BAZ BİLEŞİKLERİNİN
DENEYSEL VE HESAPLAMALI YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

ŞENOL TOPRAK

HAZİRAN

ŞENOL TOPRAK

**BAZI ORGANİK VE METALLİ
SCHIFF BAZ BİLEŞİKLERİNİN
DENEYSEL VE HESAPLAMALI
YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ**

HAZİRAN 2019

**BAZI ORGANİK VE METALLİ SCHIFF BAZ BİLEŞİKLERİNİN
DENEYSEL VE HESAPLAMALI YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ**

Şenol TOPRAK

**DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI**

Danışman

Prof. Dr. Hasan TANAK

**AMASYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

HAZİRAN 2019

Doktora Tezi kabul ve onay sayfası

Şenol TOPRAK tarafından hazırlanan "Bazı Organik ve Metalli Schiff Bazı Bileşiklerinin Deneysel ve Hesaplamalı Yöntemlerle İncelenmesi" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Amasya Üniversitesi Fizik Anabilim Dalı'nda DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışmanı Prof. Dr. Hasan TANAK

Fizik Anabilim Dalı, Amasya Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğuna onaylıyorum



Başkanı Prof. Dr. Emre GÖLER

Fizik Anabilim Dalı, Hitit Üniversitesi

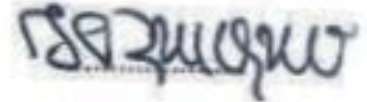
Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğuna onaylıyorum



Üye Prof. Dr. Telhat ÖZDOĞAN

BÖTE Anabilim Dalı, Amasya Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğuna onaylıyorum



Üye : Doç. Dr. Melek GÖLER

Fizik Anabilim Dalı, Hitit Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğuna onaylıyorum



Üye : Doç. Dr. Emine ALDIRMAZ

Fizik Anabilim Dalı, Amasya Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğuna onaylıyorum



Tez Savunma Tarihi: 12.06.2019

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Doktora Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.



Doç. Dr. Meryem EVİÇEN

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Amasya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tez yazım kurallarına göre hazırladığım bu tez çalışmada,

- Tez içinde sunmuş olduğum bilgileri, verileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun alıntı bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tez çalışmamın tamamen özgün olduğumu,

bildirir, aksi takdirde aleyhinde doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullediğimi beyan ederim.



(İmza)

Şenol TOPRAK

(Tarih)

12.06.2019

BAZI ORGANİK VE METALLİ SCHIFF BAZ BİLEŞİKLERİNİN DENEYSEL VE
HESAPLAMALI YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ

(Doktora Tezi)

Şenol TOPRAK

AMASYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Haziran 2019

ÖZET

Bu tez çalışmasında, Bis{1-[[p-fenoksifenilimino]methilenil]-2-naftalenolato-N,O} Bakır, (E)-1-((3-kloro-4-metilfenilimino)metil)naftalen-2-ol Bakır, (E)-1-((3-kloro-4metil-fenilimino)metil)naftalen-2-ol ve (E)-2,4-di-tert-bütil-6-((4-(metoksibenzil-imino)metil)fenol Schiff baz bileşikleri sentezlenmiş ve kristal yapıları X-ışınları kırınımı yöntemi kullanılarak aydınlatılmıştır. Teorik çalışmalarda, Gaussian 09W ve GausView 5.0 hazır paket programları kullanılmıştır. Teorik hesaplama yöntemleri olarak Hartree Fock ve Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı kullanılmıştır. Teorik çalışmalar için LANL2DZ baz seti kullanılmıştır. Moleküllerin enerjileri, dipol momentleri, yük dağılımları, moleküler elektrostatik potansiyeller ve sınır orbitalleri (HOMO ve LUMO) hesaplanarak elde edilmiştir.

Sayfa Adedi : 86
Anahtar Kelimeler : Schiff baz, X-ışınları, HF, YFK
Danışman : Prof. Dr. Hasan TANAK

INVESTIGATION OF SOME ORGANIC AND METAL SCHIFF BASE COMPOUNDS
BY EXPERIMENTAL AND COMPUTATIONAL METHODS

(Ph.D. Thesis)

Şenol TOPRAK

AMASYA UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE

June 2019

ABSTRACT

In this thesis, Bis{1-[[p-phenoxyphenylimino]methylene]-2-naphthalenolato -N,O} Cu, (E)-1-((3-chloro-4)-methylphenylimino)methylnaphthalen-2-ol Cu, (E)-1-((3-chloro-4-methylphenyl imino)methyl)naphthalen-2-ol) and (E)-2,4-di-tert-butyl-6-((4-(methoxy-benzylimino)methyl)phenol Schiff base molecules were synthesized and characterized by X-ray diffraction method. In theoretical studies, Gaussian 09W and GausView 5.0 ready packet programs were executed. The Hartree Fock and Density Functional Theory were used for theoretical calculations. The energies of the molecules, dipole moments, charge distributions, molecular electrostatic potentials and boundary orbitals (HOMO and LUMO) were calculated. Theoretical studies have been selected as the base set of LANL2DZ.

PageNumber : 86
KeyWords : Schiff base, X-ray, HF, YFK.
Supervisor : Prof. Dr. Hasan TANAK

ÖN SÖZ ve TEŞEKKÜR

Tez çalışmam esnasında beni yönlendiren ve bana emek harcayan danışmanım Sayın Prof. Dr. Hasan TANAK'a teşekkürü bir borç bilirim. Ayrıca tez çalışmam boyunca benden desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen çok sevgili aileme teşekkür ederim.



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	vi
ABSTRACT.....	vii
ÖN SÖZ VE TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	5
2.1. X-ışınları.....	5
2.2. X-ışınlarının Madde ile Etkileşmesi ve Bragg Kanunu.....	8
2.3. X-ışınları Kırınımı Yardımıyla Kristal Yapıların Belirlenmesi.....	9
2.4. Bragg Yansıma Şiddetine Etki Eden Faktörler.....	10
2.5. Kristal Yapı Çözüm Yöntemleri.....	12
2.5.1. Faz Sorunu	12
2.5.2. Patterson Yöntemi.....	12
2.5.3. Direkt Yöntemler.....	13
2.6. Kristal Yapı Arıtım Yöntemleri.....	13
2.6.1. Fark-Fourier Sentezi	13
2.6.2. En Küçük Kareler Yöntemi.....	14
2.6.3. Yapının Doğruluk Kriterleri	15
2.7. Molekül Modelleme	16
2.7.1. Schrödinger denklemi	16
2.7.2. Born-Oppenheimer yaklaşımı	17
2.7.3. Hartree-Fock yöntemi	17
2.7.4. Yoğunluk fonksiyoneli kuramı... ..	19
2.8. Baz Setleri.....	21
2.8.1. Slater tip orbitaller.....	22
2.8.2. Gaussian tip orbitaller	22
2.8.3. Minimal baz setleri (STO-NG).....	23

	Sayfa
2.8.4. Bölünmüş değerlik baz setleri.....	23
2.8.5. Polarizasyon baz setleri	23
2.8.6. Yaygın baz setleri.....	24
2.9. Elektronik Özellikler.....	24
2.9.1. Potansiyel enerji yüzeyi.....	24
2.9.2. Geometri optimizasyonu.....	25
2.9.3. Dipol moment	26
2.9.4. Moleküler elektrostatik potansiyel.....	26
2.9.5. Mulliken yük dağılımı.....	27
2.9.6. Sınır orbitalleri	27
3. MATERYAL VE YÖNTEMLER	28
3.1. Kristal Sentezi	28
3.2. Schiff Baz Bileşiklerinin Genel Özellikleri.....	28
3.3. Ölçüm Sistemleri.....	29
3.3.1. X-Işını kırınım sistemi ve yapı çözümleme yöntemi.....	29
3.4. Kuramsal Hesaplamalar.....	29
3.4.1. Gaussian 09W programı.....	29
3.4.2. GaussView 5.0 programı.....	29
3.4.3. Kuramsal hesaplama yöntemleri.....	30
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	31
4.1. <i>Bis</i> {1-[[p-fenoksifenilimino]methilenil]-2-naftalenolato-N,O} Bakır Molekülü.....	31
4.1.1. (I) Kristalinin elde edilişi.....	31
4.1.2. (I) Molekülünün X-ışını kırınımı ve kuramsal geometrisi.....	31
4.1.3. (I) Molekülünün elektronik özellikleri.....	39
4.2. (<i>E</i>)-1-((3-kloro-4-metilfenilimino)metil)naftalen-2-ol Bakır Molekülü.....	44
4.2.1. (II) Kristalinin elde edilişi.....	44
4.2.2. (II) Molekülünün X-ışını kırınımı ve kuramsal geometrisi.....	44
4.2.3. (II) Molekülünün elektronik özellikleri.....	51
4.3. (<i>E</i>)-1-((3-kloro-4-metilfenilimino)metil)naftalen-2-ol Molekülü.....	56

	Sayfa
4.3.1. (II) Kristalinin elde edilişi.....	56
4.3.2. (III) Molekülünün X-ışını kırınımı ve kuramsal geometrisi.....	56
4.3.3. (III) Molekülünün elektronik özellikleri.....	64
4.4. (E) -2,4-di-tert-bütül-6 - ((4- (metoksibenzilimino) metil) fenol Molekülü.....	67
4.4.1. (IV) Kristalinin elde edilişi.....	67
4.4.2. (IV) Molekülünün X-ışını kırınımı ve kuramsal geometrisi.....	67
4.4.3. (IV) Molekülünün elektronik özellikleri.....	74
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	77
5.1. Sonuçlar.....	77
5.1.1. X-ışını kırınımı ve kuramsal geometri.....	77
5.1.2. Elektronik özellikler.....	79
5.2. Öneriler.....	80
KAYNAKLAR.....	81
ÖZGEÇMİŞ.....	86

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Gaussian tipi orbitaller	22
Çizelge 2.2. Bazı atomlara ait polarize baz setleri	23
Çizelge 2.3. Enerjinin birinci ve ikinci türevinin karakterizasyonu	26
Çizelge 4.1. (I) molekülünün hidrojen bağı geometrisi.....	33
Çizelge 4.2. (I) molekülün veri toplama ve arıtım bilgileri.....	34
Çizelge 4.3. (I) kristalinin ağır atomlarının kesirsel koordinatları ve $U_{e\sigma}(\text{Å}^2)$ değerleri.....	34
Çizelge 4.4. (I) molekülünün geometrik parametreleri.....	36
Çizelge 4.5. (I) molekülünün Mulliken yük dağılımı (e)	40
Çizelge 4.6. (II) molekülün hidrojen bağı geometrisi.....	46
Çizelge 4.7. (II) molekülün ait veri toplama ve arıtım bilgileri.....	46
Çizelge 4.8. (II) kristalinin ağır atomlarının kesirsel koordinatları ve $U_{e\sigma}(\text{Å}^2)$ değerleri.....	47
Çizelge 4.9. (II) molekülüne ait bazı geometrik parametreler.....	49
Çizelge 4.10. (II) molekülünün Mulliken yük dağılımı (e)	52
Çizelge 4.11. (III) molekülün hidrojen bağı geometrisi	58
Çizelge 4.12. (III) molekülün ait veri toplama ve arıtım bilgileri.....	59
Çizelge 4.13. (III) kristalinin ağır atomlarının kesirsel koordinatları ve $U_{e\sigma}(\text{Å}^2)$ değerleri.....	59
Çizelge 4.14. (III) molekülüne ait bazı geometrik parametreler.....	62
Çizelge 4.15. (III) molekülünün Mulliken yük dağılımı (e)	64
Çizelge 4.16. (IV) molekülün hidrojen bağı geometrisi	68
Çizelge 4.17. (IV) molekülün ait veri toplama ve arıtım bilgileri.....	69
Çizelge 4.18. (IV) kristalinin ağır atomlarının kesirsel koordinatları ve $U_{e\sigma}(\text{Å}^2)$ değerleri.....	70
Çizelge 4.19. (IV) molekülüne ait bazı geometrik parametreler.....	71
Çizelge 4.20. (IV) molekülünün Mulliken yük dağılımı (e)	74

ŞEKİLLERİN DİZİNİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Bir X-ışını tüpünün temsili gösterimi.....	5
Şekil 2.2. Karakteristik X-ışınlarının isimlendirilmesi.....	7
Şekil 2.3. Molibdene ait X-ışını spektrumu.....	7
Şekil 2.4. X-ışınlarının kristal düzleminden saçılması.....	8
Şekil 2.5. Potansiyel enerji yüzeyi	24
Şekil 2.6. Sınır orbitalleri.....	27
Şekil 3.1. Aldehit ve primer aminlerden Schiff bazı oluşumu.....	28
Şekil 4.1. (I) kristalinin kimyasal diyagramı	31
Şekil 4.2. (I) molekülünün ORTEP-3 diyagramı	32
Şekil 4.3. (I) molekülünün paketlenme yapısı.....	33
Şekil 4.4. (I) molekülünün optimize geometrileri	36
Şekil 4.5. (I) molekülünün deneysel ve hesaplanan geometrilerinin örtüşmesi.....	40
Şekil 4.6. (I) molekülünün Mulliken kısmi yükleri.....	41
Şekil 4.7. (I) molekülünün MEP haritası.....	41
Şekil 4.8. (I) molekülüne ait HOMO ve LUMO görünümü.....	43
Şekil 4.9. (II) molekülünün kimyasal diyagramı.....	44
Şekil 4.10. (II) molekülünün ORTEP-3 diyagramı.....	45
Şekil 4.11. (II) molekülüne ait paketlenme yapısı.....	47
Şekil 4.12. (II) molekülüne ait optimize geometrileri	49
Şekil 4.13. (II) molekülünün deneysel ve hesaplanan geometrilerinin örtüşmesi.....	51
Şekil 4.14. (II) molekülüne Mulliken kısmi yükleri.....	53
Şekil 4.15. (II) molekülüne ait MEP görünümü.....	53
Şekil 4.16. (II) molekülünün sınır orbitalleri.....	55
Şekil 4.17. (III) molekülünün kimyasal diyagramı.....	56
Şekil 4.18. (III) molekülünün ORTEP-3 diyagramı.....	57
Şekil 4.19. (III) molekülünün tautomerik formları.....	57
Şekil 4.20. (III) molekülüne ait paketlenme yapısı.....	58
Şekil 4.21. (III) molekülüne ait optimize geometrileri	61
Şekil 4.22. (III) molekülünün deneysel ve hesaplanan geometrilerinin örtüşmesi.....	62
Şekil 4.23. (III) molekülü için Mulliken kısmi yükleri.....	64

Şekil	Sayfa
Şekil 4.24. (III) molekülüne ait MEP görünümü.....	65
Şekil 4.25. (III) molekülüne ait HOMO ve LUMO görünümü.....	66
Şekil 4.26. (IV) molekülünün kimyasal diyagramı.....	67
Şekil 4.27. (IV) molekülünün ORTEP-3 diyagramı.....	68
Şekil 4.28. (IV) molekülüne ait paketlenme yapısı.....	69
Şekil 4.29. (IV) molekülüne ait optimize geometrileri	71
Şekil 4.30. (IV) molekülünün deneysel ve hesaplanan geometrilerinin örtüşmesi.....	73
Şekil 4.31. (IV) molekülü molekülü için Mulliken kısmi yükleri.....	75
Şekil 4.32. (IV) molekülüne ait MEP görünümü.....	75
Şekil 4.33. (IV) molekülüne ait HOMO ve LUMO görünümü.....	76

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
d	Paralel düzlemler arası uzaklık
λ	Dalga boyu
θ	Açı
ψ	Dalga fonksiyonu
$Y_{l,m}(\theta, \phi)$	Küresel harmonik
P_{ab}	Yoğunluk matrisi
S_{ab}	Örtüşme matrisi
$>C=N-$	İmin grubu

Kısaltmalar	Açıklama
MM	Moleküler Mekanik
KM	Kuantum Mekanik
HF	Hartree-Fock
YFK	Yoğunluk Fonksiyonel Kuramı
STO	Slater Tip Orbitaller
GTO	Gaussian Tip Orbitaller
MEP	Moleküler Elektrostatik Potansiyel
B3LYP	Lee Yang Parr kolerasyon enerjili üç parametrelili Becke karma modeli

1. GİRİŞ

Moleküllerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini incelemek hem zaman alıcı hem de masraflıdır. Bu amaca ulaşabilmek için sayısız deneysel ve teorik yöntem geliştirilmiştir. Bir bileşiğin yapısını ve onu oluşturan atomları belirleyebilecek deneysel yollardan biri de X-ışını kristalografisidir. Kristalografi bilimin bir kolu olarak, atomların ve moleküllerin konumuna bağlı düzenini inceleyen alandır. X-ışınları ile yapı araştırmalarında yüksek doğrulukla, üç boyutlu moleküler şekillenimler ve atomik parametreler belirlenebilir. Moleküler yapının farklı yapısal özelliklerini araştırmak için diğer deneysel metotlar kullanılmalıdır.

Teknolojinin gelişmesi, moleküler yapı araştırmalarına hız kazandırmış olup gereksiz zaman ve maliyet kayıplarını engellemiştir. Moleküler özelliklerin belirlenmesinde birçok bilgisayar programı geliştirilmeye başlanmış, moleküler yapıya ait fiziksel ve kimyasal özelliklerin çoğu laboratuvar çalışmaları yapılmadan elektronik ortamda belirlenebilmiştir. Bilgisayar ile hesaplamalı yöntemler kullanılarak moleküllerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin incelenmesi işlemi "*moleküler modelleme*" olarak adlandırılır. Bilgisayar teknolojisi ile ilgili donanım ve yazılımlardaki gelişmelerle birlikte, biyolojik materyallerin, endüstriyel malzemelerin, elektronik malzemelerin, optik ve veri depolama materyallerinin, hatta birçok fonksiyonel materyalin geliştirilmesi moleküler modelleme ile gerçekleştirilebilmektedir.

Son zamanlarda moleküler modelleme ile ilgili birçok paket program geliştirilmiştir. Genel olarak, en çok tercih edilen program Gaussian 09W paket programıdır [1]. Moleküllerin en kararlı geometrisi, toplam elektronik enerjisi, moleküler orbitaller ve enerjileri, atomik yükler, dipol moment, NMR, FT-IR, ve UV-Vis spektrumları, elektrostatik potansiyel yüzeyler ve tepkime yöntemleri gibi çok fazla özellik Gaussian 09W programı kullanılarak elde edilebilmektedir [2]. Gaussian 09W elektronik yapı programı, yapının özelliklerini matematiğe dayanan işlemlerle hesaplar. Program tarafından kullanılan metotların temeli fizik kanunlarına dayanmaktadır. Bu programda kullanılan metotlar iki başlıkta toplanabilir. Bu metotlar; Kuantum Mekanik (KM) ve Moleküler Mekanik (MM) metotlarıdır [2].

Schiff bazı bileşikleri ilk olarak bir Alman bilim adamı olan Hugo Schiff tarafından sentezlenmiş ve bileşiklere ismini vermiştir. Kararlı ve kolay sentezlenebiliyor olmaları nedeniyle Schiff bazları ilgi duyulan bileşikler arasına girmeyi başarmıştır. Schiff bazlarına olan bu ilgi birçok biyolojik sistemde [3], kimyasal katalizde [4], tıp ve eczacılık alanlarında [5], kimyasal sentezlerde ve yeni teknolojik ekipmanlara uygulanabilir olmaları ile izah edilebilir. Koordine olabilen bileşiklerin, hem endüstride hem de biyolojik sistemlerdeki kullanım alanları günden güne genişlemektedir. Schiff bazları yapısal ve biyolojik özellikleri nedeniyle koordinasyon kimyasında çok geniş kullanım alanı olan ligandlar arasındadır [6]. İlk kez 1933'te Pfeiffer tarafından tanımlanan Schiff baz ve metal komplekslerinin ligand olarak kullanımı her geçen gün artmaktadır [7]. Özellikle Schiff baz metal komplekslerinin anti kanser özelliklerinin keşfedilmesinin ardından, bu komplekslere ilgi bir kat daha artmıştır. Schiff bazları ve komplekslerinin anti kanser aktivitesine sahip olmalarından dolayı, birçok çalışmada çeşitli kanserli hücreler üzerindeki etkileri ve anti kanser ajanları olarak kullanılmalrı araştırılmıştır [8]. Ayrıca organik ve metal-organik Schiff bazları antimikrobiyal ve antitümör aktiviteleri nedeni ile çok büyük bir biyolojik öneme sahiptir [9]. Bu önemli aktivitelerine dayanarak, Schiff baz doğasını detaylı bir biçimde açıklamak için birçok kristalografik, spektroskopik ve kuramsal çalışma gerçekleştirilmiştir [10,11]. Schiff baz bileşiklerinin ve metal komplekslerinin geniş kullanım alanlarını burada altı başlık altında gruptandırabiliriz.

Antibakteriyel özellikleri, bulaşıcı hastalıkların neden olduğu ölüm oranındaki artış antibiyotiklere dirençli olan bakterilerle doğrudan ilgilidir. Yenilikçi ajanlarla zenginleştirilmiş yeni antibakteriyel ajanların ve daha etkin mekanizmalarının geliştirilmesi, acil tıbbi bakım gereksiniminde kendisini göstermektedir [12]. Schiff bazları umut verici antibakteriyel maddeler olarak tanımlanmaktadır. Örneğin, N- (salisiliden) -2-hidroksianilin Mycobacterium tuberculosis'e karşı etkilidir [13].

Antifungal özellikler, genellikle mantar hastalıkları yüzey dokularına bulaşmasıyla sınırlı değildir. Son zamanlarda, var olan ve yaşamı tehdit eden sürekli mantar vakalarıyla karşılaşma sıklığında dikkate değer bir artış olmuştur [14]. Daha etkin mantar karşıtı yapılar araştırılmalı ve geliştirilmelidir ve Schiff bazlarının her biri ilaç sektöründe tedavi sürecinde antifungallar olarak kullanımının umut verdiği düşünülmektedir [15].

Antiviral özellikleri, aşı kullanımı patojenlerin yok edilmesine neden olabilir, örneğin; çiçek hastalığı, çocuk felci, kızamıkçık gibi bilinen virüsler. Viral hastalıklara karşı çalışmanın birçok terapötik (tedavi edici) yolu olmasına rağmen, şu anda mevcut olan antiviral ajanlar, virüslerin yüksek oranda mutasyona uğraması ve yan etki ihtimaline yol açması nedeniyle etkili olamamaktadır. Salisilaldehit 1-amino-3-hidroksiguanidin tosillattan türetilmiş Schiff bazları, yeni antiviral ajanların tasarımı için iyi bir malzemedir [13]. Isatin Schiff baz ligandları antiviral aktivite ile işaretlenmiştir ve bu aslında HIV tedavisinde çok faydalıdır [16]. Ek olarak, bu bileşiklerin antikonvülsan aktiviteye (beyindeki istemsiz kasılmalarda) sahip olduğu ve anti-epileptik ilaçlara dahil edilebileceği de bulunmuştur [17].

Antimalarial özellikleri, sıtma ihmal edildiğinde ciddi sorunlara yol açan bir hastalıktır. İnsan sıtması büyük ölçüde Plasmodium cinsinin dört türünden kaynaklanır (P. falciparum, P. vivax, P. ovale ve P. sıtma). Yeni ilaçlar, aşılardan ve böcek öldürücüler için araştırma bu hastalığın önlenmesi veya tedavisi için bir önceliktir. Schiff bazları anti-malarial ilaçların bir parçası olabilecek ilginç bileşiklerdir. Örneğin, bu tür bir etkiye sahip bileşik Ancistrocladidine'dir [13].

Antikanser özellikleri, bazı Schiff bazları yüksek antitümör aktivitesine sahiptir. Tümör hücrelerinde imin N-hidroksi-N'-aminoguanidin blok ribonükleotit redüktaz türevleri lösemi tedavisinde kullanılırlar [18].

Modern teknolojilerde uygulama, Schiff bazlarının fotokromik ve termokromik özellikleri onları modern teknolojiye uygulanabilir kılar. Schiff bazları, optik bilgisayarlarda, radyasyon yoğunluğunu ölçmek ve kontrol etmek için, görüntüleme sistemlerinde ve ayrıca moleküler bellek deposunda, biyolojik sistemlerde geri dönüşümlü optik hafızalarda ve fotodetektörlerde organik malzemeler olarak kullanılırlar [19, 20].

Fotokromik özelliklerden dolayı, Schiff baz bileşikleri fototabilizatörler, güneş kolektörleri için boyalar, güneş filtreleri gibi davranabilmektedir. Ayrıca optik ses kayıt teknolojisinde de kullanılmaktadırlar [19]. Isıl kararlılığı nedeniyle Schiff bazları gaz kromatografisinde kırtasiye fazı olarak kullanılabilir [21]. Bu bileşiklerin optik nonlineeritesi onları elektronik malzemeler, opto-elektronik (optik anahtarlar) ve fotonik bileşenler olarak kullanmamıza izin vermektedir [22].

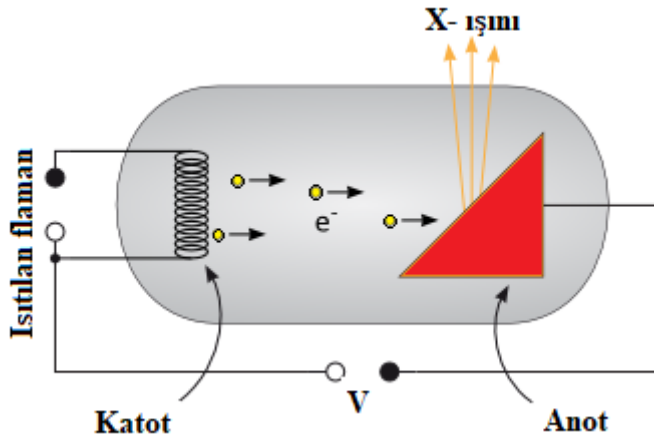
Bu tez çalışmasında, Bis{1-[[p-fenoksifenilimino] methilenil]-2-naftalenolato-N,O}Bakır, (E)-1-((3-kloro-4-metilfenilimino)metil)naftalen-2-ol Bakır, (E)-1-((3-kloro-4-metilfenilimino)metil)naftalen-2-ol ve (E)-2,4-di-tert-bütül-6-((4-(metoksibenzil-imino)metil)fenol tek kristalleri sentezlenmiş ve kristallerin moleküler yapıları X-ışınları kırınımı yöntemiyle belirlenmiştir. Deneysel veriler (torsiyon açıları, bağ uzunluğu ve bağ açıları) literatürde var olan benzer moleküllerin verileri ile kıyaslanmıştır. Teorik hesaplamalar Gaussian 09W paket programı kullanılarak yapılmıştır. Teorik hesaplamalar için Kuantum mekaniksel hesaplama yöntemleri olan yoğunluk fonksiyoneli kuramı (YFK) ve Hartree-Fock (HF) metotları ve LANL2DZ baz seti kullanılmıştır. Hesap yoluyla moleküllerin dipol momentleri, toplam elektronik enerjileri, moleküler elektrostatik potansiyel haritaları, sınır orbitalleri ve Mulliken yükleri bulunmuştur.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. X-ışınları

1895'de W. Conrad Röntgen, Würzburg Üniversitesi'nde "X-ışınları" adını önerdiği yeni bir radyasyon türü keşfetti. X-ışınları elektromanyetik spektrumda, morötesi ile gama ışınları arasındaki bölgede yer alır. Dalga boyları 0,1-100 Å arasındadır. X-ışını kırınımında kullanılan ışınlarının dalga boyu 0,5-2,5 Å aralığındadır.

X-ışını, cam bir tüp içerisinde bulunan vakum ortamında üretilir (Şekil 2.1.). Cam tüp içerisinde bulunan bir flaman (Tungstenden üretilmiş) ısıtıldığında elektron akışı gerçekleşir. Açığa çıkan elektronlar katotta toplanır. Yüksek bir gerilimin uygulanması sayesinde oluşan elektrik alanın yardımıyla hızlanan elektronlar katottan anoda doğru hareket ederler. Hızlanan elektronlar bu sayede hedef anota çarptırılırlar. Hedef anot, yapılan çalışmaya göre krom, bakır, molibden, gümüş, demir gibi metallere seçilebilir.



Şekil 2.1. Bir X-ışını tüpünün temsili gösterimi [23].

X-ışınları iki tipte görülür; karakteristik X-ışınları ve sürekli X-ışınları.

Sürekli (Frenleme) X-ışınları, katottan çıkan ve hızlandırılmış elektronların hedef materyale çarpmaları sonucunda kinetik enerjilerinin tamamını veya bir kısmını kayıp etmeleri sonucunda meydana gelir. Bu sebeple, hedef malzemedan çıkan ve her yöne dağılmış X-ışınlarının farklı dalga boylarına sahiptir. Oluşan X-ışınlarının enerjileri:

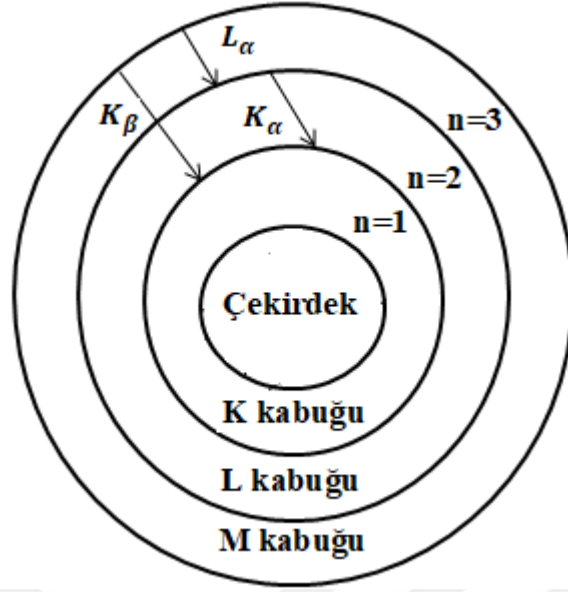
$$eV \cong hv \quad (2.1)$$

ile verilir. Elektronlar hedefe eV değerinde bir enerji ile ulaşırlar. Fakat bu enerjinin hepsiyle foton oluşması imkansızdır. Isı enerjisi ortaya çıkar. Elektronların kinetik enerjilerinin çoğu ısı enerjisine ve arda kalan enerji ise anodu bir X-ışını kaynağı haline getirir. Ortaya çıkan spektruma sürekli spektrum denir. X-ışınlarının enerjisi uygulanan gerilimle doğru orantılıdır. Sürekli X-ışınlarının dalga boyu (λ_{min}) Angstrom olarak; bu eşitlikteki λ_{min} hızlandırılan elektronun hedefe tek bir çarpmasında tüm enerjisini kaybetmesi sonucu yayınlanan maksimum enerjili fotonun dalga boyuna karşılık gelmektedir. Bu dalga boyu;

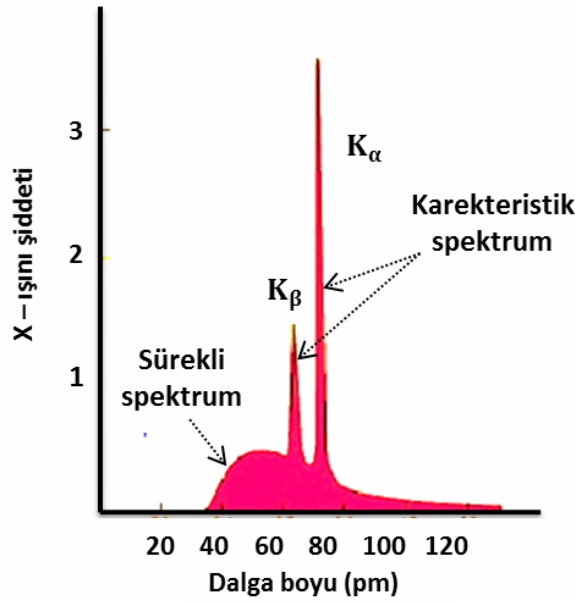
$$\lambda_{min} = \frac{12,4}{E(keV)} \quad (2.2)$$

eşitliği ile ifade edilir [24].

Karakteristik X-ışınları, katottan bombardıman edilen elektronların, metal hedef atomlarının iç kabuklarındaki elektronları uyaracak kadar enerjiye sahip olduğunda iç kabuktaki elektronları üst enerji seviyelerine uyarılırlar. Bunun sonucunda üst seviyeye uyarılan elektronlardan boşalan kabuktaki alanlar, üst kabuk elektronları tarafından tekrar doldurulduğunda iki enerji seviyesi arasındaki fark kadar enerjide foton salar. Salınan fotonlara karakteristik *X-ışınları* adı verilir. K kabuğundan boşalan yer L kabuğundaki elektronlar tarafından işgal edilmesi ile K_{α} , M kabuğundan gelen elektronlar tarafından işgal edilmesi ile K_{β} çizgisi oluşur. Örneğin; Molibden atomunda K_{α} çizgisi K_{β} çizgisinden 5 kat daha şiddetlidir. Bu da K kabuğundaki boşluğun L'den doldurulma ihtimalinin M'den doldurulma ihtimalinden daha yüksek olduğu anlamına gelir. Kabuk gösterimi Şekil 2.2.'de verilmiştir.



Şekil 2.2. Karakteristik X-ışınlarının isimlendirilmesi



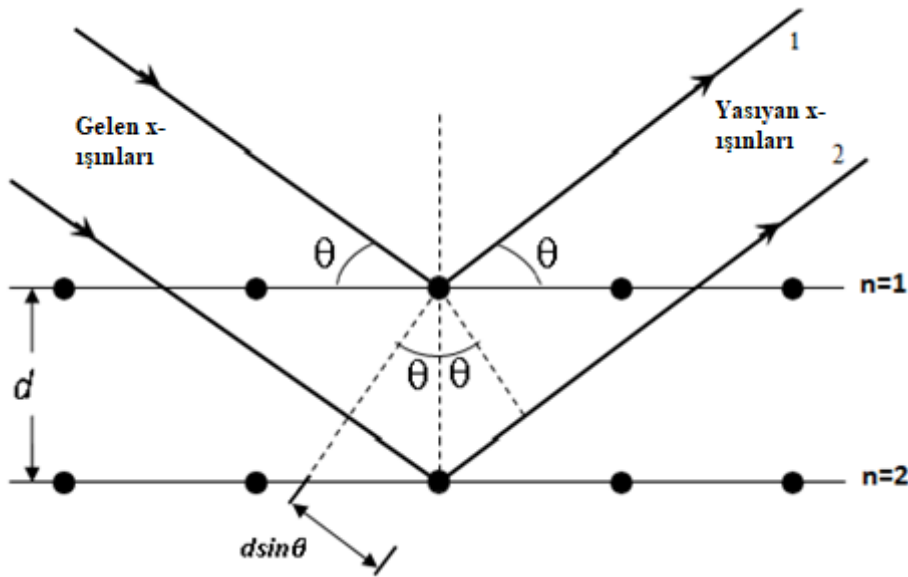
Şekil 2.3. Molibden'e ait X-ışını spektrumu. Uygulanan 35 kV hızlandırma geriliminde Anot (Molibden) hedefte oluşan X-ışınları spektrumudur.

Sürekli spektrum üzerine bindirilmiş şekilde görülen keskin ve dar pikler Molibden hedefin K_{α} ve K_{β} çizgilerini ifade eder (Şekil 2.3.). Çoğunlukla şiddetli K_{α} çizgileri, kırınım çalışmalarında kullanılır [24].

2.2. X-Işınlarnın Madde ile Etkileşmesi ve Bragg Kanunu

Wilhelm Conrad Röntgenin X-ışınını keşfinden sonra, 1912 yılında bu ışınların elektromanyetik dalgalar olduğunu ve kristal yapılar tarafından kırınıma uğratıldığını gösteren Max von Laue'nin çalışması üzerine, 'X-ışını yapı analizi' bir başka önemli uygulama alanı olarak ortaya çıkmıştır.

X-ışını kırınımı deney çalışmaları sürerken, İngiliz vatandaşı fizikçiler Sir William Henry Bragg ve oğul William Lawrence Bragg, kırınım işleminin oluşması için gerekli koşulları içeren bağıntıyı türetmişlerdir. Bragg'ların çalışması sonucunda, X-ışınlarının dalga boylarını belirleyebilecek matematiksel bağıntıyı ortaya koymuşlardır. Buldukları bağıntı, kristallerin iç yapılarının ayrıntılarıyla anlaşılmasını sağlamıştır.



Şekil 2.4. X-ışınlarının kristal düzleminde saçılması

Şekil 2.4.'de kristal düzlemlerinden yansıyan X-ışınları (1) ve (2) ile temsil edilmektedir. X-ışınları bir kristalle temas ettiğinde; o kristalde periyodik bir şekilde sıralanan atomlar tarafından saçılır. Atomların sıralanışı çok sayıda düzlem üzerinde olmakta ve her biri, X-ışınının az bir miktarını yansıtmaktadır. Bu olay yalnızca gelme açısına bağlı belirli değerlerde gerçekleşir. Düzlemlerden gönderilen ışınların birbirine mesafesi tam bir dalga boyunun tam sayı katları olursa girişim yapıcı olur. Yol farkı;

$$Yol\ farkı = 2d\sin\theta \quad (2.3)$$

olarak elde edilir. Bragg Kanunu ise;

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2.4)$$

şeklinde ifade edilir. Burada,

n = tamsayı

d = paralel düzlemler arası uzaklık

θ = X-ışınlarının düzlem ile yaptığı açı

λ = gelen X-ışınının dalga boyu

Bragg eşitliğinde n tamsayı olup, yansımanın derecesini karşılayan terimdir ve yansıyan X-ışınının şiddeti, n arttıkça küçülür. λ kullanılan ışının dalgaboyu olarak bilinen değer ve θ yansıma verisi olarak direk ölçümden elde edilir. d mesafesini elde etmek için Bragg denkleminde yararlanılır. $\sin\theta$, 1'den büyük değer alamayacağından kırınım ölçmesinde yararlanılan ışınların dalga boyu $\lambda \leq 2d$ ile koşullandırılır. Bu nedenle, gözle görülür ışık kırınım deneylerinde kullanılamaz [25].

2.3. X-Işınları Kırınımı Yardımıyla Kristal Yapıların İncelenmesi

Kristal yapı analizi, kristallerin üç boyutlu yapısını belirlemek için en doğru ve en yaygın kullanılan yöntemlerden biridir. Başka hiçbir yöntem, moleküler ve moleküler olmayan yapılar hakkında bu kadar ayrıntılı yapısal bilgi sağlayamaz. Moleküllerin iç koordinatlarına ek olarak, kristaldeki moleküllerin bağıl düzenleri ve moleküller arası etkileşimleri hakkında önemli bilgiler sağlar. Bir kristalin atomik yapısını ve onun özelliklerinin çoğunu açıklamak her zaman araştırma konusu olmuştur.

X-ışını kırınımı ve farklı kırınım yöntemleri (elektron ve nötron kırınımı) ile kristaller hakkında birçok bilgi edinilebilir. Bunlardan bazıları şunlardır:

- Kristal sistemin, uzay grubunun ve örgü parametrelerinin belirlenmesi
- Bağ uzunlukları, bağ açıları ve burulma açıları v.s. geometrik parametrelerin doğru belirlenmesi
- Bir katı içinde moleküllerin, atomların veya iyonların üç boyutlu düzeninin belirlenmesi
- Kristaldeki örgü sabitlerinin belirlenmesi

Kristallerin yapılarını analiz etmede birçok spektroskopik yöntem kullanılır. Fakat kristalin atomik düzeyde yapısını analiz eden en iyi yöntem X-ışınları kırınımı yöntemidir. İdeal bir kristal, aynı yapısal birimlerin sonsuz uzay tekrarıdır. X-ışını kırınımı ile katıların yapı incelemesinde hedeflenen, katılardaki atomların düzenlenişlerine ilişkin ayrıntılı bir görüntü elde etmektir [26]. Birim hücre, a, b, c (Å) ve alfa, beta, gama örgü parametreleri ile ifade edilir ve kristal içindeki bir yapının tanımlanabileceği en küçük birime karşılık gelir. Kristal yapı analiziyle burada bahsedilen parametreler belirlenebilmektedir. Atomlar arasındaki uzaklığın koordinatlardan elde edilmesiyle, bağ açıları ve molekülün karakteristik özellikleri hesaplanabilir [27].

2.4. Bragg Yansıma Şiddetine Etki Eden Faktörler

Üç boyutlu uzayda, aynı yapısal birimlerin sonsuz tekrarı olarak bir düzen içinde tek atom veya atom grupları (özdeş blokların birbiri üzerine yığılması gibi) halinde sıralanmasından ideal kristaller meydana gelir. Bu düşünce, mineral bilimciler tarafından, tüm kristal yüzlerin endeks sayılarının tamsayı olduğunu keşfettikleri 18. Yüzyılın başlarında geliştirilmiştir [28]. Direkt yöntemlerin geliştirilmesinden önce, atomik yapıdaki atomik yapılarla ilgili bilgi, sadece bir kırılma yönteminin kullanılmasıyla, yani bir dalganın periyodik bir yapıdan saçılmasıyla elde edilebilirdi. Atomların sıralanmasındaki periyodiklik X-ışınlarının belirli doğrultularda saçılmasına sebep olur. Kristal örgüdeki en küçük yapı birim hücre olarak tanımlanmaktadır. Kristalde birim hücrenin en küçük yapı taşı olması nedeniyle, ondan saçılan ışınlar tüm kristalden saçılmayı temsil etmektedir. Saçılan ışınların şiddetlerinin yardımıyla kristallerin yapıları çözülebilmektedir. Bragg yasasına göre, yansıma yapan ışınların şiddeti, kristalin farklı düzlemleri arasında yansımaya uğrayan bütün yansımaların şiddetleri toplamı şeklinde açıklanır. Kristal ile ilgili yapı çalışmalarında, yapı faktörü F_{hkl} ile yansımaya uğramış ışınların şiddetleri $I(hkl)$ arasındaki bağıntının hesaplanması önemlidir [29]. Yapı faktörü, birim yapıdaki bütün atomlar tarafından yayılan dalga genliğinin, bir elektron tarafından yayılan dalgaya genliğine oranı olarak bilinir. Saçılan dalganın şiddet ifadesi ile yapı faktörü karesi orantılıdır. Bir kristalden saçılan dalgaların şiddeti $I(hkl)$ ile kristal yapı faktörünün genliğinin karesi F_{hkl}^2 arasında $I(hkl) \propto F_{hkl}^2$ şeklinde bir doğru orantı vardır. Şiddet ifadesini yapı faktörünün genliğinin mutlak karesine tam olarak bağlayan eşitlik,

$$I(hkl) = K.L.P.T.A. |F_{hkl}|^2 \quad (2.5)$$

şeklinde denkleme dönüştürülür [30]. Aşağıda görüldüğü gibi;

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

Bunlardan K, P, T, A fiziksel düzeltme faktörleri iken, L ise geometrik düzeltme faktörüdür. K skala faktörü düzeltilmesi, hesaplanan mutlak şiddet değerlerine skala faktörü (K) uygulanarak ölçülen bağıl şiddete yaklaştırılır. Kristalin ışınlanması süresince, dönme hareketinin açısal hızı sabittir. Bunun aksine farklı ters örgü noktalarının buldukları konumları değişik mesafelerde olduğu için her biri yansıma küresini farklı sürelerde geçer. Bunun sonucunda bütün ters örgü noktalarının yansıma konumunda kalma süreleri aynı olamaz. Bu nedenle Lorentz düzeltme faktörü (L) uygulanır [31]. Kristal üzerine gönderilen X-ışını kutuplanmamış iken kristalden yansıyan X-ışını ise kutuplanmıştır. Bu sonuç X-ışınları etkileşimde bulunduğu kristal tarafından kırınıma uğradıktan sonra yansıma açısına bağlı olarak kutuplaşmasından kaynaklanır. Kutuplaşmaya bağlı ışınların şiddetinde bir miktar azalma olur, bu nedenle kutuplanma faktörü (P) uygulanır [32]. Kristaldeki atomlar buldukları denge konumlarında sürekli titreşirler. Bu titreşimler, üç boyutlu uzayda kartezyen koordinatlarda gerçekleştiğinden atomların formu elipsoidal olarak gözlenir. Tüm atomlar için bu elipsoidal hareketler aynı değildir. Değişik büyüklük değerlerinde ve yönelimlerde olabilir. Termal titreşimlerin etkileri sıcaklık faktörü ile düzeltilir [33]. Soğurulma, test edilen kristalin doğrudan kalınlığına bağlıdır. X-ışınının soğurulma oranı; gelen ışının şiddetine, kristalin içinden geçen ışığın şiddetine, kristalin doğrusal soğurulma katsayısına ve kristalin kalınlığına bağlıdır. X-ışınlarının şiddeti, kristalde kat ettikleri yolun mesafesine bağlı olarak soğurulması da artacaktır. Kristale giren X-ışınları şiddetinin, kristalden çıkan X-ışınları şiddetine oranına bağlı olarak soğurulma faktörü uygulanır [34].

2.5. Kristal Yapı Çözüm Yöntemleri

2.5.1. Faz sorunu

Kristal yapı incelemesinde X-ışını kırınım tekniği kullanılarak atomların atomik yerleşimlerinin belirleyicisi olan elektron yoğunluğunun bulunması gerekir. Katılarda elektron düzenlemesi üç boyutlu tekrarlı bir yapıda bulunduğundan, elektron yoğunluğu fonksiyonu Fourier serileri ile ifade edilmektedir. Fourier dönüşümünün kırınım şiddetlerinden bulunan yapı faktörlerine uygulanması neticesinde elektron yoğunluğu aşağıdaki denklem aracılığıyla bulunur.

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F(hkl) e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (2.6)$$

Genlik ve faz bileşenleri notasyonunda, yapı faktörünü denklem (2.7) ile ifade edebiliriz [35].

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F(hkl)| \cos 2\pi(hx + ky + lz - \phi_{hkl}) \quad (2.7)$$

Denklemden (2.7)'den görülebileceği gibi, kristal yapının elektron yoğunluk haritalarını elde etmek için yapı faktörlerinin faz bilgisi bilinmelidir. Yapı faktörlerinin genliğine, kırınım şiddetlerinden ulaşılabilir, fakat fazların deneysel olarak bulunması olanaksızdır. Bu probleme “faz problemi” denir. Bu sorunu çözmek için, Patterson Yöntemi ve Direkt Yöntemler gibi iki önemli yöntem vardır [31].

2.5.2. Patterson Yöntemi

Patterson, elektron yoğunluk haritasının belirlenmesinde kristal yapı faktörüne ait fazların direk ölçülememesinden kaynaklanan problemi çözmek için, kendi adıyla bilinen bir metot bulmuştur. Bu metot, atomları birer saçıcı olarak varsaydığı için bir kristal yapıdan direkt olarak atomik koordinatları belirleyememektedir. Ancak direkt olarak atomlar arasındaki uzaklıklar bu yöntemle belirlenebilmektedir. Patterson fonksiyonu bir boyutlu uzayda;

$$P(u) = \int_0^1 \rho(x)\rho(x+u) dx \quad (2.8)$$

ile verilir. Bu denklemde $\rho(x)$ ve $\rho(x+u)$, (x) ve $(x+u)$ konumlarındaki elektron yoğunluğunu temsil eder. Patterson fonksiyonunun hesaplanmasında, faz açısına ihtiyaç yoktur, gerekli olan şiddet değerlerini içermektedir. Ağır atomların pozisyonları Patterson sentezi ile belirlendikten sonra, diğer atomların pozisyonları seri oluşturan Fark-Fourier hesaplaması ile belirlenebilir [32].

2.5.3. Direkt Yöntemler

Direkt yöntemler, deneysel yolla elde edilen verilerden yapı faktörlerine ait faz bilgisini matematiksel yolla bulunmasını sağlayan bir yöntemdir. Bu yöntemle yapı çözümlenirken, elektron yoğunluğu fonksiyonu için aşağıdaki fiziğe dayalı iki özellikten faydalanılır:

- a) Elektron yoğunluğu kristal içindeki her noktada pozitiftir [$\rho(\vec{r}) \geq 0$].
- b) Atomun merkezine yakın olan elektron yoğunluğunun maksimum ve yaklaşık küresel olarak simetrik olduğu kabulüne dayanmaktadır [30].

Bu tez çalışmasında fazların bulunması için direkt yöntemler kullanılmıştır.

2.5. Kristal Yapı Arıtım Yöntemleri

Bir kristal incelemesinde, atomların tamamına ait konumlar kabaca belirlendikten sonra, örnek yapı oluşturulur. Konum belirlenmesinden sonra yapının doğruluğunu artırmak için arıtım işlemi yapılır. Atomik parametrelerin en iyi değerleri için, ölçülen şiddetlerden elde edilen yapısal faktörler ile atomik koordinatlardan hesaplanan yapısal faktörler arasındaki farkı en aza indirerek elde edilir.

2.6.1. Fark-Fourier Sentezi

Fark-Fourier yöntemi, deneye dayalı yollardan elde edilen ve hesaplanan elektron yoğunlukları arasındaki farkı bulmaya çalışır. Denklem (2.9) hesaplanan elektron yoğunluğunu ifade eder.

$$\rho_{hes}(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hes} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (2.9)$$

Denklem (2.10) ölçülen elektron yoğunluğunu ifade eder.

$$\rho_{ölç}(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{ölç} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (2.10)$$

Ortaya çıkan örnek yapı ile gerçek yapı tam uyumlu ise, yani örnek yapıya ne kadar yaklaşıldığının bulunması için, (2.9) ile (2.10) denklemleri arasındaki fark gereklidir. Bu fark

$$\Delta\rho(x, y, z) = (\rho_{ölç} - \rho_{hes}) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{ölç}(hkl) - F_{hes}(hkl)| e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (2.11)$$

ile verilir. Ölçülen ve hesaplanan elektron yoğunlukları eşitse, ρ 'nun bu pozisyonlardaki değeri sıfırdır ve Fark-Fourier haritasında hiçbir güçlü pik gözlenmez. Çözömlenen yapı içinde eksik olan bir atom, Fark-Fourier haritasındaki kuvvetli bir pik şeklinde gözlenir. Fark-Fourier yöntemine göre yapıda eksik atomlar vardır ve parametrelerin arıtımı yapılır. Bu işlem, çözümleme sürecini daha hassas hale getirir [27].

2.6.2. En Küçük Kareler Yöntemi

Atomik verilerin hassasiyetini iyileştirmek için, ölçülen ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki farkın karesinin, minimize edilmesini sağlayan yöntemle 'En Küçük Kareler Yöntemi' denir. En küçük kareler yönteminde,

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

ile verilen D fonksiyonunun minimize olmasına çalışılır. Eşitlikte w_{hkl} , ağırlık yapı faktörü ve K skala faktörüdür [21]. Yapı çözümlemesinin devamında arıtımda önerilen örnek yapının, asıl yapıyla olan tutarlılığını belirlemek için kullanılan bazı faktörler vardır.

2.6.3. Yapının Doğruluk Kriterleri

Arıtımda örnek modelin asıl yapıya uyumluluğunu belirleyen faktörler vardır. Bu faktörler sırasıyla, güvenilirlik faktörü, ağırlık faktörü ve yerleştirme faktörü olarak sıralanır. R faktörü, deneylerden edilen ile hesaplanan yapı faktörlerinin birbirine uyumunu gösteren güvenilirlik faktörüdür. R değeri ne kadar küçükse, kristal yapısı o kadar iyidir. Arıtımda R değerleri büyük olabilir, arıtım işleminin bitiminde R değerleri 0,06'nın altında olmalıdır. Arıtım işleminin sonunda R değeri büyükse, bu uygun olmayan bir yapıya veya kötü veri kalitesinin olmasından kaynaklanır. En küçük kareler yönteminde güvenilirlik faktörü,

$$R = \frac{\sum \left| |F_{ölç}| - |F_{hes}| \right|}{\sum |F_{ölç}|} \quad (2.13)$$

ve ağırlıklı güvenilirlik faktörü,

$$wR = \sqrt{\frac{\sum w \left(|F_{ölç}|^2 - |F_{hes}|^2 \right)^2}{\sum (w |F_{ölç}|^2)}} \quad (2.14)$$

şeklinde ifade edilir. Kristal yapıların arıtım esnasında güvenilirliğini ölçmek için bir de ağırlıklı güvenilirlik faktörü hesaplanır ve bunun R değerini biraz aşması gerekir. Diğer bir faktör de yerleştirme faktörüdür. Bu faktör

$$Goof = S = \sqrt{\frac{\sum w \left(|F_{ölç}|^2 - |F_{hes}|^2 \right)^2}{n - m}} \quad (2.15)$$

ile hesaplanır.

Burada; n , arıtımdaki bağımlı olmayan yansıma sayısı, m değeri de arıtılan toplam parametre sayısıdır. $(n-m)$ ifadesi serbestlik derecesi olarak adlandırılır. Bu faktör, SHELLX [36] programında GooF ve S ile temsil edilir. Eğer arıtım neticesinde, geçerli ağırlık fonksiyonu uygulanmışsa ve bütünüyle çözülmüş ise S 'nin bire eşit veya buna yakın olması beklenir. Bir değerinden sapan bir S değeri kristal yapıdaki uyumsuzluğu

gösterir. Artık yük değerlerinin, elektron yoğunluğu haritasında küçük olması, artım neticesinde yapının çözümlenmesinin kesin bir şekilde gerçekleştiğinin başka bir göstergesidir. Koordinatlarda 0,001 Å, bağ uzunluklarında 0,01 Å ve 1°'nin altındaki açılardaki standart sapmalar hassas yapı çözümüne işaret eder [30].

2.7. Molekül Modelleme

Atomik yapıyla ilgili özellikleri bulmak için çıkış noktası Schrödinger eşitliğinin çözümü olacaktır. Schrödinger eşitliğinin eksiksiz çözümü ancak hidrojen ve hidrojenimsi atomlar için mümkündür. Moleküllerde ya da çok elektronlu atomlarda Schrödinger eşitliği matematiksel zorluklar nedeniyle tam olarak çözülemez. Yaklaşımlar kullanılarak çözüm yapılabilmektedir. Burada, molekülerin modellemesinde kullanılan kuantum mekaniksel metotlar ve yaklaşımın temel prensipleri verilmiştir.

2.7.1. Schrödinger denklemi

Kuantum mekaniksel işlemler Schrödinger denklemine dayanmaktadır. Yapılara ait enerji ve çok sayıda özelliğe ulaşabilmek için (2.16) ile verilen Schrödinger denklemi çözülmelidir.

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

Bu denklemde, ψ dalga fonksiyonu, \hat{H} Hamiltonyen işlemcisi ve E enerji özdeğeridir. Bir molekül için yazılan Hamiltonyen,

$$\hat{H} = \hat{T}_c + \hat{T}_e + \hat{V}_{ce} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{cc} \quad (2.17)$$

terimlerini kapsar. Bu terimler;

\hat{V}_{cc} = çekirdekler arası potansiyel enerji işlemcisi

\hat{V}_{ce} = elektronlar ile çekirdek arasındaki potansiyel enerji işlemcisi

\hat{T}_e = elektronların kinetik enerji işlemcisi

\hat{T}_c = çekirdeklerin kinetik enerji işlemcisi

\hat{V}_{ee} = elektronlar arasındaki potansiyel enerji işlemcisi

İle ifade edilir. Molekül için Hamiltonyen eşitliği açık şekilde,

$$\hat{H} = - \sum_{l=1}^K \frac{\nabla_l^2}{2m_k} - \sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{l=1}^K \sum_{i=1}^N \frac{Z_l}{r_{il}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{l=1}^K \sum_{j>l}^K \frac{Z_l Z_j}{r_{lj}} \quad (2.18)$$

yazılabilir. Burada; N elektron sayısını, K çekirdek sayısını ve Z çekirdek yükünü temsil eder.

2.7.2. Born-Oppenheimer yaklaşımı

Moleküllere ait Schrödinger denklemi tam anlamıyla çözülememektedir. Denklemi çözümlenmede bir takım kabullere gereksinim vardır. Bu kabullerden bir tanesi de 1927’li yıllarda yeni uygulanma alanı bulan Born ve Oppenheimer’in birlikte önerdikleri Born-Oppenheimer yaklaşımıdır [37].

Bu kabule göre, elektron ve çekirdeğin hareketi ayrı ayrı düşünülür. Elektronların kütlesi çekirdeğin kütlesinden çok küçüktür (yaklaşık 1836 kez). Bu nedenle, çekirdeğin hareketi elektronun hareketinin yanında çok küçük kaldığından çekirdekleri durgun olarak kabul eder. Bu sebeple yeni ifade tek başına elektronik dalga fonksiyonu ile yazılabilir. Öyle ki (2.19) ile ifade edilen Hamiltonyen,

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{l=1}^K \sum_{i=1}^N \frac{Z_l}{r_{il}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.19)$$

şeklinde yazılır.

2.7.3. Hartree-Fock yöntemi

Hartree-Fock (HF) metodu, çok elektronlu atomların enerji ve elektronik dağılımlarını belirlemede kullanılan yaklaşık bir yöntemdir. Çok elektronlu yapı için Schrödinger denkleminin çözümüne yönelik bir yaklaşım, Hartree tarafından önerilmiş ve daha sonra Fock ve Slater tarafından elektron değiş-tokuşunun eklenmesiyle geliştirilmiştir. Dalga fonksiyonu N elektronlu bir sistem için yazılarak, tek elektrona sahip dalga fonksiyonlarının çarpımlarının toplamları şeklinde yazılarak bir determinanta dönüştürülür.

Bu determinanta, *Slater determinanti* denir. Slater determinanti, N tane elektrondan oluşan bir sistem için,

$$\psi(1,2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_2(1) & \dots & \varphi_N(1) \\ \varphi_1(2) & \varphi_2(2) & \dots & \varphi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(N) & \varphi_2(N) & \dots & \varphi_N(N) \end{vmatrix} \quad (2.20)$$

ile ifade edilir. Determinantın φ_i öğelerine spin orbitali adı verilir. Spin uzayında her bir elektron iki spin dalga fonksiyonu ile tanımlanır. Bu orbital spin ve uzay fonksiyonlarının çarpımı şeklinde ifade edilir. Birinci elektron için dalga fonksiyonu $\varphi_1(1)$ ve ikinci elektron içinde $\varphi_2(2)$ olarak yazmak mümkündür. Bir dalga fonksiyonu iki elektronun koordinat değiştirmesi durumunda antisimetrik olmalıdır. Slater determinanti, bu antisimetrikliği ve Pauli prensibini sağlar.

HF metodu enerjinin minimum olmasına (varyasyon metoduna) dayanmaktadır. Varyasyon metoduna göre, enerjinin beklenen değeri,

$$E[\psi] = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} \quad (2.21)$$

biçimindedir. Hamiltonyen ve dalga fonksiyonu, N tane elektrona sahip sistem için yukarıdaki eşitlikte yazılırsa,

$$E[\psi] = \sum_{i=1}^N h_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.22)$$

bağıntısı bulunur. (2.25) üç integral terimi içerir. Birinci integral,

$$h_{ii} = \int \varphi_i^*(1) \left(-\frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{l=1}^K \frac{Z_l}{r_{il}} \right) \varphi_i(1) d\tau \quad (2.23)$$

biçimindedir. Bu integral bir elektron integrali olarak bilinir. Burada ilk terim elektronun kinetik enerjisini ve ikinci terim ise elektron-çekirdek arası elektrostatik etkileşim enerjisinin terimidir.

İkinci integral,

$$J_{ij} = \int \int \varphi_i^*(1)\varphi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_i(1)\varphi_j(2) d\tau \quad (2.24)$$

J_{ij} Coulomb integrali olarak isimlendirilir. Bu integral elektronlar arasındaki Coulomb etkileşmesini temsil eder.

Üçüncü integral ise,

$$K_{ij} = \int \int \varphi_i^*(1)\varphi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_i(2)\varphi_j(1) d\tau \quad (2.25)$$

şeklinde. K_{ij} değiş-tokuş işlemcisi olarak isimlendirilir. K_{ij} , elektronların özdeşliği ve antisimetrikliğini kapsar. Daha sonra (2.25) varyasyon bağıntısı terimlere bağlı minimize edilir. Minimize işlemi $\delta E[\psi] = 0$ olarak ifade edilir. Bu işlemin neticesinde,

$$\hat{F}\varphi_i(1) = \varepsilon_i\varphi_i(1) \quad (2.26)$$

Fock eşitliğine ulaşılır. Bu bir özdeğer eşitliğidir ve farklı elektronlar için SCF (öz uyumlu alan metodu) ile çözülebilir. Buradaki terimler, \hat{F} Fock işlemcisi, ε_i ise i . orbitalin enerjisidir.

2.7.4. Yoğunluk fonksiyoneli kuramı

Elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak, moleküler yapının enerjisini ifade eden teori, yoğunluk fonksiyonel teorisi (YFK) olarak adlandırılır. Bu metod, elektron yoğunluğuna dayalı bir varyasyon ifadesine bir çözüm aramaktadır. Bir yapıda bulunan elektronların etkileşimlerini göz önüne alan YFK, değiş-tokuş ve kolerasyon etkileşimlerini inceler [28]. Bu fikrin temellerini Hohenberg-Kohn ortaya atmışlardır.

Birinci Hohenberg-Kohn kuramı; her bir durağan gözlemlenebilir kuantum mekaniksel sistem (prensipte olarak) tek başına temel-durumu yoğunluğundan $\rho(\vec{r})$ hesaplanabilir. İkinci Hohenberg-Kohn kuramı; temel-durum yoğunluğu, (tam olarak prensipte) sadece parçacık yoğunluğunu kullanan varyasyonel yöntemlerle hesaplanabilir [38]. Elektron yoğunluğu,

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.27)$$

ile verilir. Kohn ve Sham elektron yoğunluğuna bağlı bir varyasyonel yaklaşımdan yola çıkarak, 1965 yılındaki çalışmalarında elektronik enerji eşitliğinin birkaç kısma bölüneceğini göstermişlerdir [39]. Elektronik enerji ifadesi,

$$E = E_T + E_V + E_J + E_{XC} \quad (2.28)$$

birçok enerjinin toplamı şeklinde ifade edilmiştir. Eşitlik (2.28)'deki değişkenler sırasıyla,

E_T = Elektronların kinetik enerjisi,

E_V = çekirdek ile elektron arasındaki çekimi ve çekirdekler çiftleri arasındaki itme potansiyel enerji ifadesi,

E_J = elektron-elektron itme ifadesi,

E_{XC} = kolerasyon ile değiş-tokuş ifadesi ve elektron-elektron etkileşmelerinin geri kalan bölümüdür.

Her bir elektronun diğerlerine bağlı olmadan hareket ettiği kabul edilirse, bu elektronun diğerleri ile etkileşim enerjisi,

$$E_J = \frac{1}{2} \int \int \rho(\vec{r}_1) (\Delta r_{12})^{-1} \rho(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.29)$$

ile verilir. $E_T + E_V + E_J$ üç enerjinin toplamı klasik enerji terimlerini karşılar ve yük dağılımını ifade eder. E_{XC} terimi ise son terimdir. E_{XC} değiş-tokuş enerji terimi olarak

adlandırılır ve dalga fonksiyonunun antisimetrikliğe sahip olmasından kaynaklanır. Değiş-tokuş enerji terimini, gradyent ve spin yoğunluğunu içeren integraller ile

$$E_{XC}[\rho] = \int f[\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r}), \vec{\nabla}_{\rho_\alpha}(\vec{r}), \vec{\nabla}_{\rho_\beta}(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (2.30)$$

yazılabilir. Burada, α spin yoğunluğunu (ρ_α), β spin yoğunluğunu (ρ_β) ve ρ ise toplam elektron yoğunluğudur. Bu kuramda aranan terim E_{XC} terimidir. Aranan terim bulunduğu yapıya enerjisine ve özelliklerine ulaşılabilir. Yoğunluk fonksiyel kuramı hesaplamalarında değiş-tokuş terimi için yaklaşımlarda bulunmuş ve fonksiyoneller üretilmiştir. Yoğunluk fonksiyel kuramında çoğunlukla yararlanılan fonksiyonel B3LYP hibrit fonksiyoneldir. B3LYP fonksiyoneli,

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_x)E_X^{YSYY} + a_0E_X^{HF} + a_xE_X^{B88} + (1 - a_c)E_C^{VWN} + a_cE_C^{LYP} \quad (2.31)$$

şeklinde ifade edilir [40-43]. Buradaki terimler sırasıyla,

E_X^{YSYY} = YFK değiş-tokuş fonksiyoneli, gradyent düzeltmesiz,

E_X^{HF} = HF değiş-tokuş enerji fonksiyoneli, KS (Khon-Sham) orbitallerini esas alır,

E_{LYP}^C = Lee, Yang ve Parr korelasyon fonksiyoneldir.

E_{VWN}^C = Vosco, Wilk ve Nusair fonksiyoneli,

E_X^{B88} = Becke88 değiş-tokuş enerji fonksiyoneli,

a_0 , a_c ve a_x ise parametrelerdir.

2.8. Baz Setleri

Teorik hesaplamaların hedefi, moleküllerin yapısal özelliklerini matematiksel yolla açıklamaktır. Bu özelliklerden oldukça sık kullanılanlarından biri de moleküler orbitallerdir. Atomları bir araya gelerek molekülleri oluşturmakta ve aynı tür atomları farklı moleküler sistemlerde benzer özelliklere sahip olduklarından moleküler orbitalleri, atom orbitallerinin lineer toplamları olarak tanımlanabilir. Hesaplamalarda sıkça karşılaşılan iki tür baz set vardır. Bunlar, Gaussian tip orbitaller ve Slater tip orbitaller olarak adlandırılır.

2.8.1. Slater tip orbitaller

Küresel koordinatlarda, Slater tip orbitaller (STO),

$$\psi(\alpha, n, l, m; r, \theta, \phi) = Nr^{n-1}e^{-\alpha r}Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad (2.32)$$

şeklinde verilir. Yukarıdaki eşitlikte, N normalleşme katsayı, l orbital açısal momentum kuantum sayısı, n baş kuantum sayısı, m orbital manyetik kuantum sayısı ile α perdeleme sabitidir. $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ ise küresel harmoniklerdir. STO fonksiyonları ile yapılan hesaplamalar iyi sonuçlar vermesine rağmen moleküler integral hesaplamalarında güçlükler neden olabilmektedir.

2.8.2. Gaussian tip orbitaller

Moleküler hesaplamalarda, büyük yapıların integrallerinin çözümü zor ve zaman bakımından uzun sürmektedir. Bu tür zorluklarda Gaussian tipi orbitaller (GTO) kullanılır. Gaussian tipi orbitaller kartezyen koordinatlarda,

$$\psi(\alpha, i, j, k, x, y, z) = Ne^{-\alpha r^2}x^i y^j z^k \quad (2.33)$$

gibi yazılabilir. Burada $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$ dir ve r kartezyen koordinatları temsil eder. i, j, k ise pozitif tamsayılardır. Çizelge 2.1.'de i, j ve k 'nın aldığı değerlere bağlı fonksiyon tipleri verilmiştir.

Çizelge 2.1. Gaussian tipi orbitaller

Fonksiyon Toplamı	Fonksiyon Tipi
$i + j + k = 0$	s-tipi
$i + j + k = 1$	p-tipi
$i + j + k = 2$	d-tipi
$i + j + k = 3$	f-tipi

2.8.3. Minimal baz setleri (STO-NG)

Moleküler modelleme çalışmalarında kullanılan en basit baz seti türüdür. Minimal baz setlerin dayandığı esas, GTO'lerin lineer birleşiminden STO tipi fonksiyonlar oluşturmayı esas alır. Bu durum,

$$\psi^{STO} = \sum_{i=1}^N c_i \varphi_i^{GTO} \quad (2.34)$$

şeklinde gösterilir. En sık kullanılan minimum baz seti, STO-3G'dir.

2.8.4. Bölünmüş değerlik baz setleri

Bölünmüş baz seti atomik orbitalleri dış ve iç kısım olmak üzere ikiye böler. Bölünmüş değerlik baz setleri iç kabukta bulunan elektronlar ile değerlik elektronlarını birbirinden bağımsız tanımlamaktadır. N-N'N"G şeklinde gösterilirler. En çok kullanımı olan baz seti 6-31G'dir. Bu baz setlerinde, iç yörüngelerdeki orbitaller, 6 Gaussian fonksiyonundan, 3 ve 1 ise valans elektronlarının, 3GTO ve 1GTO'nin lineer kombinasyonunu temsil eder.

2.8.5. Polarizasyon baz setleri

Moleküldeki çekirdekler, diğer çekirdeklerin çevresindeki elektron yoğunluğunu değiştirdiğinden kutuplanmalar meydana gelir. Bu nedenle kutuplanma etkilerini dikkate alacak baz setlerine ihtiyaç duyulmuştur. Bu baz setleri, temel fonksiyonlara değerce büyük olan açısal momentum kuantum sayısının eklenmesi ile elde edilir. Polarize baz setleri, 6-31G (d,p) ile 6-31G (d) şeklinde gösterilebilir. Bir takım atomların polarize baz setlerinin gösterimi Çizelge 2.2.'de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Bazı atomlara ait polarize baz setleri

Element	Düzenlenim	Polarize Fonksiyon
H	1s (L = 0)	p (L = 1)
Li-F	1s, 2s, 2p _x , 2p _y , 2p _z (L = 1)	d (L = 2)

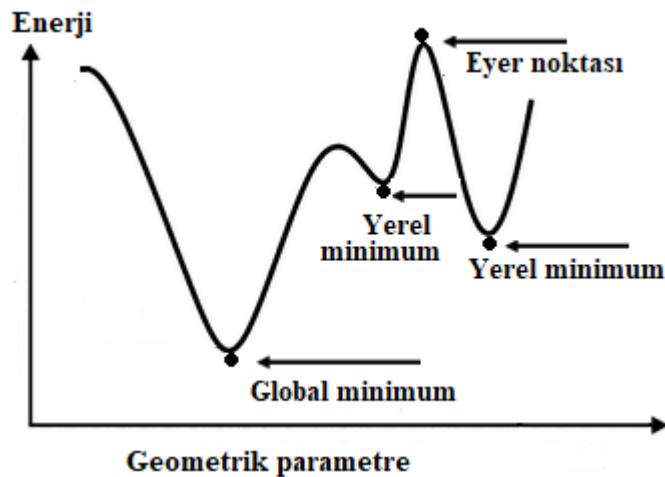
2.8.6. Yaygın baz setleri

Bu baz setleri, s ve p tipi orbitallerin büyük boyutlu olanları ile elde edilir. Çekirdekten çok uzak olan ve çiftlenmemiş elektronu bulunan moleküllerde, orbitallerin uzayda daha büyük alanları doldurmasına izin verir. Genellikle 6-31+G ve 6-31++G şeklinde gösterilirler. Baz setine eklenen (+) bütün ağır atomlara, (++) eklendiğindeyse H atomlarının da fonksiyona eklendiği anlaşılır [44].

2.9. Elektronik Özellikler

2.9.1. Potansiyel enerji yüzeyi

Potansiyel enerji yüzeyi (PEY), bir moleküler sistemin geometrisine bağlı olarak enerjisini atomik koordinatların bir fonksiyonu olarak ifade eden yüzeydir [44]. Bir molekülün geometrik yönelimini veya üç boyutlu yapısını ifade etmede genellikle 'şekillenim' sözcüğü kullanılır. PEY üzerindeki her bir nokta incelenen molekülün farklı bir şekillenimini tanımlar. Molekülün farklı şekillenimlerde bulunması için genellikle bağ uzunluğu, bağ açısı veya burulma açısı değiştirilir [44]. Bir molekülün kararlı durumu PEY üzerinde bir minimuma karşılık gelir. Enerjinin değişken bir parametreye bağlı olarak elde edildiği temsili bir PEY Şekil 2.5'de verilmiştir. Şekil 2.5'e bakılacak olursa, PEY yüzeyinde maksimum ve minimum bölgeler olduğu görülür. PEY üzerinde belirli bir bölge için en düşük enerjili duruma *yemel minimum*, tüm PEY üzerindeki en düşük enerjili bölgeye *global minimum* ve iki minimum arasındaki yol üzerindeki en yüksek enerji bölgesine *eyer noktası* denir [44].



Şekil 2.5. Potansiyel enerji yüzeyi.

2.9.2. Geometri optimizasyonu

Frekans ve enerji hesaplamalarından yararlanarak moleküllerin denge geometrisi elde edilir. Denge geometrisi denildiğinde, molekülün enerjisinin minimize olduğu ve en kararlı yapıda olduğu anlaşılır. Molekülün denge geometrisinin belirlenmesine geometri optimizasyonu denir. Molekülün enerjisi, molekülleri oluşturan atomların denge konumlarındaki değişimlere bağlı olarak farklı değerler alır. Moleküler şekillenimin enerjisiyle olan ilişkisi “Potansiyel Enerji Yüzeyi (PEY)” ile gösterilir. Bu işlem minimum noktaları ve moleküle ait koordinatları bulmak için yapılır. PEY’de bulunan minimum noktalar molekülün dengede yani kararlı olduğu yerleri gösterir. Bu süreç, sisteme ait enerjiyi koordinatlara bağlı olarak değiştirerek bir minimum bulmayı amaçlar. Geometri optimizasyonunda,

$$\vec{g} = \left(\frac{\partial E}{\partial x_1}, \frac{\partial E}{\partial x_2}, \dots, \frac{\partial E}{\partial x_n} \right) \quad (2.35)$$

gradyent vektörü hesaplanır. \vec{g} gradyent vektörünün sıfır olduğu noktalar tespit edilir. Eşitlik (2.35)’de E , molekülün başlangıç enerjisi ve (x_1, x_2, \dots, x_n) atomlara ait koordinatlarıdır. PEY’de hesaplanan gradyent vektörünün sıfıra eşit olduğu yerlere kararlı noktalar adı verilir. \vec{g} gradyent vektörüne ait değer bir minimum noktasında (veya eyer noktası) sıfır olur.

$$\vec{g} = (0, 0, \dots, 0) \quad (2.36)$$

Enerjinin atomik koordinatlara bağlı ikinci türevi kuvvet sabitini verir. Bu sabit değerlerden, bir noktadaki yüzeyin eğriliği bulunarak, bir sonraki aşama belirlenir. Geometri optimizasyonu sürecinde, ikinci dereceden enerji türevi her zaman sıfırdan büyük olmalıdır. Birinci ve ikinci dereceden enerjinin türevlenmesine göre PEY üzerindeki noktaların tanımları Çizelge 2.3’ te listelenmiştir [2].

Çizelge 2.3. Enerjinin birinci ve ikinci türevinin karakterizasyonu

Noktalar	1. Türev	2. Türev
Minimum	Sıfır	Pozitif
Maksimum	Sıfır	Negatif
Eyer noktası	Sıfır	Negatif

2.9.3. Dipol moment

Atomlar, molekülü oluşturmak için bir araya gelirler ve bağları oluştururlar. Çekirdek ve elektronlar moleküllerin öz bileşenlerindedir. Molekül içinde bir yük dağılımı oluşturmak için, çekirdek ve elektronların yüklü durumda olmalarına ihtiyaç vardır. Moleküldeki yük dağılımı polarizasyona yol açabilir. Polarizasyonu elektrik momentiyle tanımlayabiliriz. En basit hali ile kullanılan elektrik momenti, dipol momentidir. Elektronlar ve çekirdeklerin katkısıyla oluşan bir molekülün dipol momentini;

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_{\text{çekirdek}} + \vec{\mu}_{\text{elektron}} \quad (2.37)$$

$$\vec{\mu} = \sum_{I=1}^K Z_I \vec{R}_I + \int \psi^* \left(\sum_{i=1}^N (-\vec{r}_i) \right) \psi d\vec{r} \quad (2.38)$$

bağıntısı ile ifade edilir [44].

2.9.4. Moleküler elektrostatik potansiyel

$V(\vec{r})$, moleküler elektrostatik potansiyel (MEP), moleküldeki yüklerin dağılımı hakkında bilgi verir. MEP, elektronlar ve çekirdeğin katkılarını içeren bir nicelik olup,

$$V(\vec{r}) = \sum_{I=1}^K \frac{Z_I}{|\vec{r} - \vec{R}_I|} - \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (2.39)$$

eşitliği ile verilir. MEP, hidrojen bağı ve reaksiyonların nasıl çalıştığını açıklamada önemli bir rol oynar [44, 45].

2.9.5. Mulliken yük dağılımı

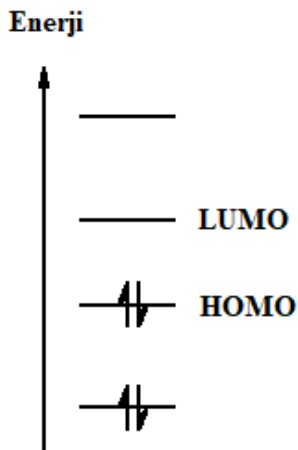
Kuantum mekaniksel metotlarda, yük analizi, her atomdaki yük dağılımının belirlenmesini sağlar. Mulliken yük analizi yöntemi, yük dağılımını belirlemede en yaygın kullanılan yöntemdir. Bir Y atomunun elektron sayısı, atomda bulunan atomik orbitallerin katkılarının toplamıdır. Mulliken analizinde, orbitallerin katkıları iki atom üzerinde eşit olarak paylaştırılmıştır [44]. Bir Y atomunun elektron sayısı,

$$N_Y = \sum_{a=1}^K P_{aa} + \sum_{a=1}^K \sum_{b=a+1}^K P_{ab} S_{ab} \quad (2.40)$$

eşitliği ile verilir. Bu ifadede; P_{ab} yoğunluk matrisi, K orbital sayısı ve S_{ab} perdeleme matrisidir. Çekirdek ve elektronik katkılar şeklinde Y atomunun yükünü, $Q_Y = Z_Y - N_Y$ olarak yazılabilir. Z_Y , Y atomunun çekirdek yüküdür.

2.9.6. Sınır orbitalleri

Elektronlar, temel enerji seviyesinden itibaren moleküler yörüngelere yerleşirler. Bu yerleşimde, en düşük enerjili boş moleküler orbitale LUMO ile en yüksek enerjili dolu moleküler orbitale HOMO adı verilir. Reaksiyonlar LUMO ile HOMO yörüngeleri arasında gerçekleştiği için, bir atomdan elektronları uzaklaştırmak veya elektron eklemede gereken enerjiyi belirlemedeki önemleri büyüktür. Sınır orbitali temsili Şekil 2.6.'de gösterilmiştir.



Şekil 2.6. Sınır orbitalleri

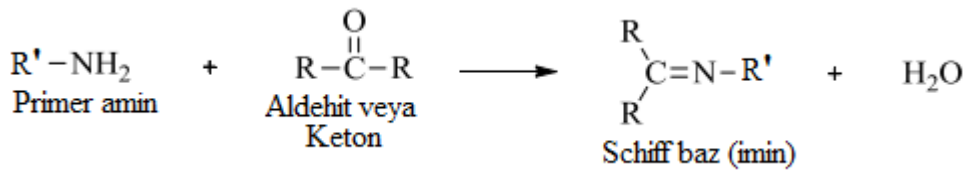
3. MATERYAL VE YÖNTEMLER

3.1. Kristal Sentezi

Bu çalışmada incelenen Bis{1-[[p-fenoksifenilimino]methilenil]-2-naftalenolato-N,O} Bakır, (E)-1-((3-kloro-4-metilfenilimino)metil)naftalen-2-ol Bakır, (E)-1-((3-kloro-4metilfenilimino)metil)naftalen-2-ol) ve (E)-2,4-di-tert-bütül-6-((4-(metoksibenzil- imino)metil)fenol Schiff baz kristalleri Ondokuz Mayıs Üniversitesinin, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya bölümü laboratuvarında sentezlenmiştir.

3.2. Schiff Baz Bileşiklerinin Genel Özellikleri

İlk defa bu bileşikler Alman kimyacı Hugo Schiff tarafından bilim dünyasına kazandırılmıştır. Aldehitlerin ve ketonların elektrofilik karbon atomları, aminler tarafından nükleofilik atak hedefleri olabilir. Bu reaksiyonun sonucu, C = O çiftli bağın bir C = N çiftli bağ ile değiştirildiği bir bileşiktir. Bu bileşik türü bir imin veya Schiff bazı olarak bilinir (Şekil 3.1.).



Şekil 3.1. Aldehit ve primer aminlerden Schiff baz oluşumu

Bir aldehit ya da ketonun reaksiyona girerek Schiff baz oluşturması tersinir bir mekanizmadır. Çoğunlukla asidik veya bazik bir katalizör içinde ısıtılarak gerçekleştirilir. Schiff baz elde edilmesinde mekanizma hızını belirleyen H₂O'nun çıkışıdır. Bundan ötürü mekanizma asitlerin katalizörlüğünde gerçekleşir. Asit konsantrasyonu düşük oranda olmasına dikkat edilmelidir, zira aminler zayıf bazdır [46].

İmin (>C=N-) karbon azot çift bağı içeren yapıda olan Schiff bazları için RCH=NR' gösterimi yazılabilir. Burada R ve R' aromatik veya alifatik bir grup olabilir. (>C=N-) karbon-azot çift bağı aromatik bileşiklerle rezonansa uğrar ve alifatik yapıdan daha stabil hale gelir. Schiff baz bileşiklerin yapısını aydınlatmak için sayısız kristalografik ve spektroskopik inceleme gerçekleştirilmiştir [8-11].

3.3. Ölçüm Sistemleri

3.3.1. X-Işını kırınım sistemi ve yapı çözümleme yöntemi

Bu çalışmadaki, kristal verileri Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fizik bölümünde yer alan STOE IPDS-II tek kristal difraktometresi yardımıyla $MoK\alpha$ ışını uygulamasından elde edilmiştir. Kristallerin, kristal yapıları *SHELXS-97* [36] yapı çözümleme programı kullanılarak direkt metotlarla çözümlenmiştir. Daha sonra hidrojen atomları hariç diğer atomların yerleşimini belirlemek için en küçük kareler yöntemine dayanan *SHELXL-97* [36] programı ile yapı arıtım süreci gerçekleştirilmiştir. Arıtım işleminin ilk aşamasında, atomların pozisyonlarını gerçek yapı modeline yaklaştırmak ve aynı zamanda bir atomun eksikliğinde pozisyonlarını belirlemek için izotropik olarak gerçekleştirilmiştir. Bu işlemlerin sonucunda hidrojen atomlarından başka eksik olan atom bulunmadığı görülmüş ve anizotropik arıtım uygulaması yapılmıştır. Yapısal analizdeki eksik hidrojen atomları Fark-Fourier sentezinden elde edilmiş ve izotropik arıtımı gerçekleştirilmiştir. Kristal yapı çözümlemesi ve arıtım sürecinden sonra molekül şekilleri için *ORTEP-3* [47] ve hesaplama adımı da *PLATON* [48] ve *WinGX* [49] programları kullanılmıştır.

3.4. Kuramsal Hesaplamalar

3.4.1. Gaussian 09W programı

Gaussian *09W*, moleküllerin yapısal özelliklerini araştıran geniş kapsamlı elektronik yapı programlarından birisidir. Gaussian *09W*; Moleküler mekaniği, yarı deneysel ve *ab-initio* yöntemleri kapsayan çeşitli teorik ve baz set seçenekleri ile çok kapsamlı bir programdır.

3.4.2. GaussView 5.0 programı

Bu program, Gaussian *09W* paket programında görsel ara-yüz olarak kullanılan bir programdır. Bu program vasıtasıyla, moleküller görselleştirebilir ve bunları istediğimiz gibi döndürebilir, taşıyabilir, molekülleri değiştirebilir ve Gaussian programında çalışılan bir yapıdan hesaplanan verileri grafiğe aktararak analiz edebilme seçenekleri sunar.

3.4.3. Kuramsal hesaplama yöntemleri

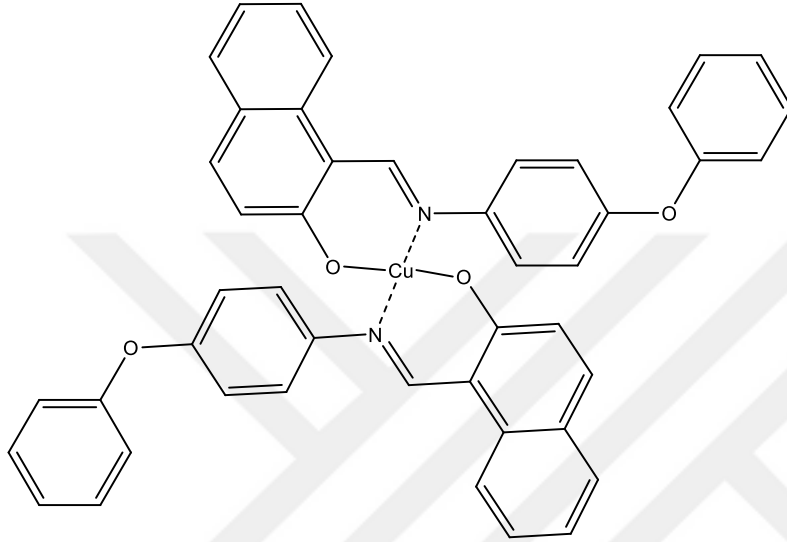
Bu çalışmada incelenen yapıların teorik hesaplamaları YFK ile HF yöntemleri kullanılarak yürütülmüştür. YFK hesaplamalarında, Becke'nin üç parametre değiş-tokuş fonksiyoneli ile Lee, Yang ve Parr'ın korelasyon fonksiyonelinin bir kombinasyonu olan B3LYP karma fonksiyoneli kullanılmıştır. Baz seti olarak LANL2DZ tercih edilmiştir. X-ışını kırınımı verileri, teorik hesaplamalar için atomik koordinatların başlangıç geometrisi olarak kullanılmıştır. Moleküllerin yapılarına ait geometrik optimizasyonlar, dipol momentler ve Mulliken yükleri YFK ve HF metodları yardımıyla elde edilmiştir. YFK metodu ile moleküler elektrostatik potansiyel haritaları (MEP) ve sınır orbitalleri hesaplanmıştır.



4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. (I) Bis{1-[[p-fenoksifenilimino]methilenil]-2-naftalenolato-N,O}Bakır Molekülü

4.1.1. (I) Kristalinin elde edilişi

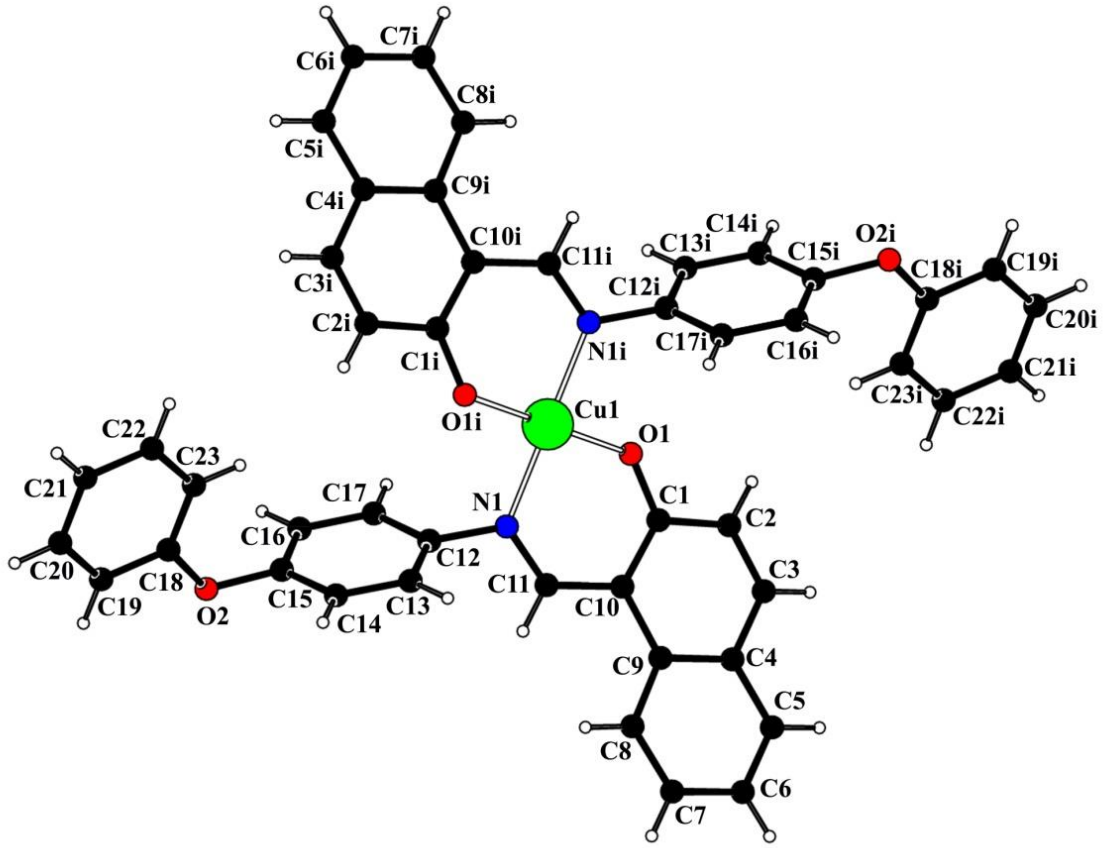


Şekil 4.1. (I) molekülünün kimyasal diyagramı

67,8 mg (0,2 mmol) (E)-1-((4-fenoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol, 30 ml etanolde çözüldü. Üzerine 20 ml etanolde çözülmüş 19,9 mg (0,1 mmol) $\text{Cu}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ilave edilerek geri soğutucu altında 12 saat kaynatıldı. Çöken kısım alındı ve elde edilen katı anhidro dietileter ile yıkanarak kurutuldu. X-ışınları için uygun tek kristaller kloroform-propanol karışımının yavaş bir şekilde uçurulmasıyla elde edildi (verim = %64, erime noktası = 490-492 K). (I) bileşiğin kimyasal diyagramı Şekil 4.1’de gösterilmiştir.

4.1.2. (I) Molekülünün x-ışını kırınımı ve kuramsal geometrisi

(I) molekülün ORTEP-3 diyagramı Şekil 4.2.’de, birim hücre içerisinde paketlenme şekillerini gösteren paketlenme diyagramı Şekil 4.3.’de, hidrojen bağlarının parametreleri Çizelge 4.1.’de, X-ışınları yapı analizinden elde edilen parametreler, veri toplama ve arıtım bilgileri Çizelge 4.2.’de verilmiştir. Ayrıca bazı atomlara ait konum ve izotropik titreşim parametreleri Çizelge 4.3.’de verilmiştir.



Şekil 4.2. (I) molekülünün ORTEP-3 diyagramı

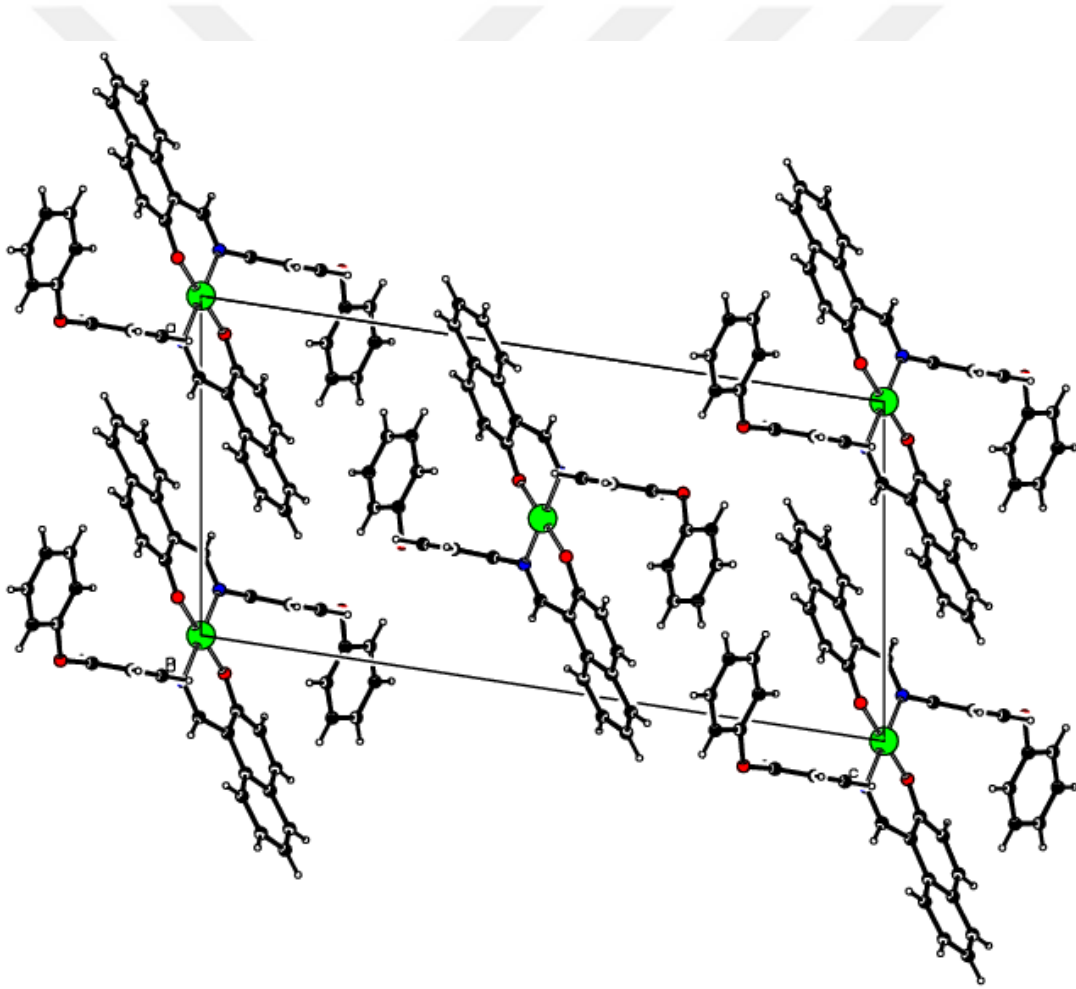
(I) kristali birim hücrede 4 molekül içermektedir. (I) molekülü monoklinik yapıda olup $P21/n$ uzay grubunda kristallenmiştir. (I) molekülü bir bakır iyonunun iki Schiff baz ligantıyla O ve N atomlarından koordinasyonu ile oluşmuştur. Bileşik bakır atomu etrafında inversiyon simetrisine sahiptir. Molekülün tamamı düzlemsel olmayıp aromatik naftalin A (C1-C10), fenil B (C12-C17) ve C(C18-C23) halkalarının oluşturduğu düzlemler arasındaki dihedral açılar sırasıyla $54,74^\circ$ (A/B), $40,49^\circ$ (A/C) ve $85,21^\circ$ (B/C) olarak elde edilmiştir. Cu(II) atomu etrafındaki koordinasyon kare düzlem yapıda olup N1-Cu1-O1i ve N1-Cu1-O1 açıları sırasıyla $90,08(8)^\circ$ ve $89,92(9)^\circ$ olarak elde edilmiştir. Koordinasyon düzleminde Cu1-O1 ve Cu1-N1 bağ uzunlukları sırasıyla $1,887(19)$ ve $1,970(2)$ Å olarak elde edilmiştir. Cu-O ve Cu-N bağ uzunlukları genellikle literatürde çalışılmış Bis [1- (2-naphthyliminometil) -2-naphtholato- κ^2N, O] bakır (II), Bis {1 - [(o-tolil) iminometil]-2-naftolato} bakır (II) ve Bis {1 - [(4-metilfenil) iminometil] -2-naftolato- κ^2N, O } bakır (II) molekülleriyle uyum içindedir [50-52].

(I) molekülünün kristal yapısı C13-H13...O1 moleküller arası hidrojen bağıyla kararlı hale gelmiştir. Bu hidrojen bağına ait parametreler Çizelge 4.1.'de ve moleküle ait bir paketleme diyagramı Şekil 4.3'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. (I) molekülünün hidrojen bağı geometrisi (Å)

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
C13—H13...O1 ⁱⁱ	0,93	2,58	3,269 (4)	131

Simetri kodu: (ii): x, y+1, z



Şekil 4.3. (I) molekülüne ait paketlenme yapısı

Çizelge 4.2. (I) molekülün veri toplama ve arıtım bilgileri

Molekül Formülü	C ₄₆ H ₃₂ CuN ₂ O ₄
Formül Ağırlığı	370,14 akb
Sıcaklık	296 K
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	P 21/n
a; b; c (Å)	11,054 (5); 7,247 (5); 22,470 (5)
α; β; γ (°)	90,000 (5); 98,815 (5); 90,000 (5)
V (Å³)	1778,8 (15)
Yoğunluk (D_x) (Mg m⁻³)	1,382
X-ışını türü, Dalga boyu	Mo Kα, λ = 0,71069 Å
Z	4
Soğurma Katsayısı (μ) (mm⁻¹)	0,66
θ_{maks}; θ_{min} (°)	1,8°, 26°
Ölçülen Yansımaya	10922
Bağımsız Yansımaya	3490
Gözlenen Yansımaya [I > 2σ(I)]	2149
Parametre Sayısı	241
R[F₂ > 2σ(F₂)]; wR(F₂); S	0,042; 0,088; 0,92
R_{int}	0,057

Çizelge 4.3. (I) molekülün bazı atomlarının kesirsel koordinatları ve U_{eş} (Å²) değerleri

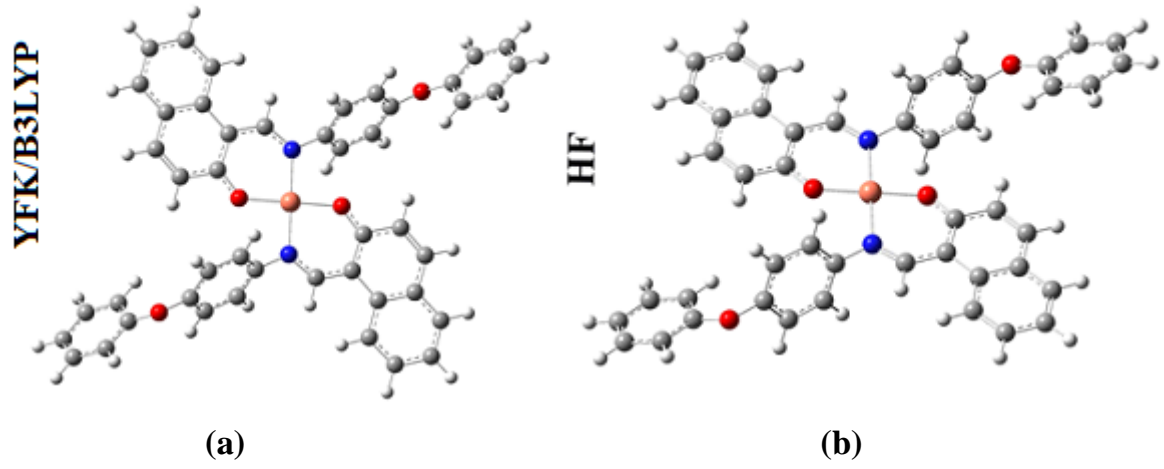
Atom	x	y	z	U_{eş}
Cu1	0,0000	0,0000	0,0000	0,05307 (16)
O1	-0,1016(17)	-0,1654 (2)	0,03442 (9)	0,0637 (5)
N1	-0,1425(2)	0,1591 (3)	-0,02680 (10)	0,0526 (6)
O2	-0,137(19)	0,6936 (3)	-0,20574 (10)	0,0845 (7)
C10	-0,2754 (2)	0,0268 (4)	0,03911 (11)	0,0517 (7)
C12	-0,1371(2)	0,2982 (4)	-0,07223 (13)	0,0529 (7)
C11	-0,2423(2)	0,1565 (4)	-0,00314 (12)	0,0531 (7)
C9	-0,3863 (2)	0,0545 (4)	0,06501 (13)	0,0557 (7)

Çizelge 4.4. (devam) (I) molekülün bazı atomlarının kesirsel koordinatları ve U_{es} (\AA^2) değerleri

Atom	x	y	z	U_{es}
C1	-0,2056 (3)	-0,1343 (4)	0,05233 (12)	0,0565 (7)
C18	-0,0316 (3)	0,7889 (4)	-0,21102 (12)	0,0583 (7)
C14	-0,1339 (3)	0,6141 (4)	-0,10179 (15)	0,0684 (8)
C4	-0,4263 (3)	-0,0877 (5)	0,10085 (13)	0,0632 (8)
C17	-0,1310 (3)	0,2468 (4)	-0,13050 (14)	0,0679 (8)
C3	-0,3575 (3)	-0,2530 (5)	0,10904 (14)	0,0726 (9)
C2	-0,2532 (3)	-0,2763 (4)	0,08617 (14)	0,0686 (8)
C15	-0,1316 (3)	0,5606 (4)	-0,15978 (16)	0,0655 (9)
C8	-0,4548 (3)	0,2183 (4)	0,05974 (14)	0,0668 (8)
C13	-0,1368 (2)	0,4823 (4)	-0,05747 (13)	0,0607 (7)
C19	-0,0448 (3)	0,9424 (4)	-0,24700 (14)	0,0691 (9)
C7	-0,5557 (3)	0,2410 (5)	0,08759 (15)	0,0780 (9)
C23	0,0817 (3)	0,7366 (5)	-0,18341 (14)	0,0732 (9)
C5	-0,5297 (3)	-0,0587 (5)	0,12935 (14)	0,0753 (10)
C22	0,1835 (3)	0,8373 (5)	-0,19181 (15)	0,0798 (10)
C16	-0,1299 (3)	0,3779 (5)	-0,17500 (15)	0,0736 (9)
C21	0,1713 (4)	0,9911 (6)	-0,22717 (16)	0,0883 (10)
C20	0,0570 (4)	1,0434 (5)	-0,25451 (16)	0,0842 (11)
C6	-0,5932 (3)	0,1016 (6)	0,12283 (16)	0,0830 (10)

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

X-ışını deneylerinden elde edilen kesirsel koordinatlar, yapının teorik hesaplamaları yapılırken başlangıç geometrisi için kullanılmıştır. (I) molekülün geometri optimizasyonunda, en optimum durumunu gösteren geometriyi bulmak için YFK / B3LYP ve HF metotları ile hesaplanma yapılmıştır. Hesaplamalarda, LAN2DZ baz seti kullanılmıştır. Geometri optimizasyonu ile elde edilen geometriler Şekil 4.4'de gösterilmiştir. Teorik hesaplamalardan bulunan burulma açıları, bağ açıları ve bağ uzunlukları Çizelge 4.4'deki deney sonuçlarıyla karşılaştırılmıştır.



Şekil 4.4. (I) molekülüne ait optimize geometrileri (a=YFK; b=HF)

Çizelge 4.5. (I) molekülüne ait bazı geometrik parametreler

Parametreler	Deneysel	HF	YFK
Bağ Uzunlukları (Å)			
Cu1—O1 ¹	1,887 (19)	1,901	1,924
Cu1—N1 ¹	1,970 (2)	2,077	2,023
O1—C1	1,294 (3)	1,304	1,323
C1—N1	1,297 (3)	1,305	1,329
C12—N1	1,442 (3)	1,443	1,446
O2—C18	1,383 (3)	1,391	1,411
O2—C15	1,406 (3)	1,394	1,411
C10—C1	1,406 (4)	1,406	1,431
C10—C11	1,423 (4)	1,435	1,431
C10—C9	1,449 (4)	1,459	1,464
C12—C17	1,373 (4)	1,394	1,409
C12—C13	1,375 (4)	1,394	1,409
C8—C9	1,403 (4)	1,422	1,428
C4—C9	1,419 (4)	1,415	1,437

Çizelge 4.4. (devam) (I) molekülüne ait bazı geometrik parametreler

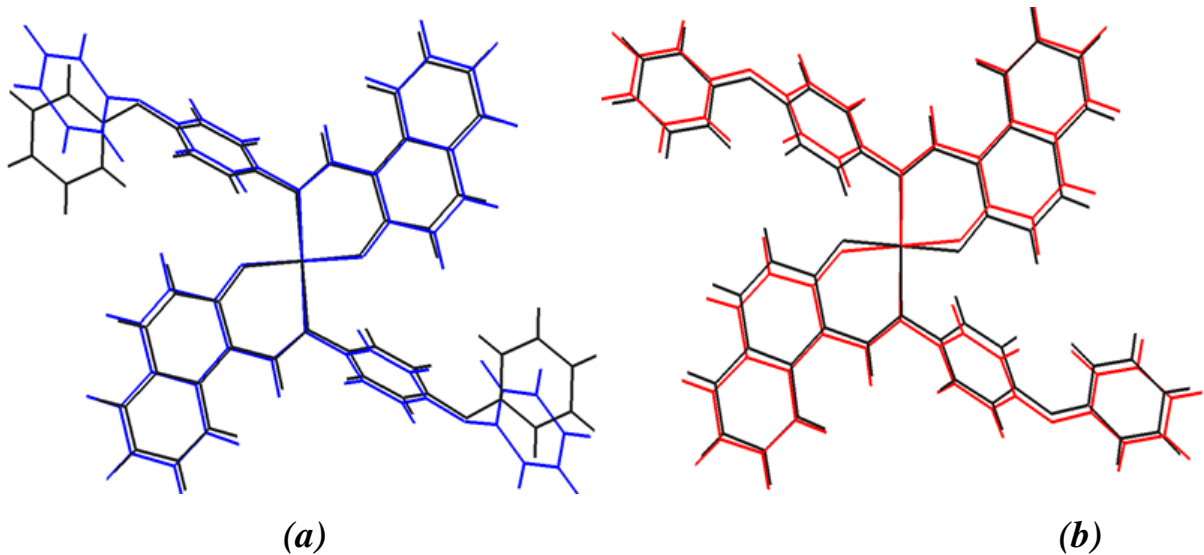
Parametreler	Deneysel	HF	YFK
C18—C23	1,363 (4)	1,392	1,408
C18—C19	1,370 (4)	1,393	1,406
C2—C1	1,427 (4)	1,440	1,444
C14—C15	1,364 (4)	1,387	1,406
C14—C13	1,384 (4)	1,414	1,405
C5—C4	1,409 (4)	1,437	1,423
C4—C3	1,415 (4)	1,353	1,439
C2—C3	1,343 (4)	1,391	1,373
C16—C15	1,369 (5)	1,377	1,406
C8—C7	1,370 (4)	1,390	1,394
C19—C20	1,374 (4)	1,410	1,405
C6—C7	1,385 (5)	1,398	1,419
C23—C22	1,378 (4)	1,374	1,407
C5—C6	1,354 (5)	1,392	1,391
C22—C21	1,364 (5)	1,398	1,408
C21—C20	1,371 (5)	1,410	1,409
KOK		0,025	0,030
Bağ açıları (°)			
O1i—Cu1—O1	180,00 (12)	180,0	179,99
O1—Cu1—N1	89,92 (8)	87,22	89,31
N1i—Cu1—N1	180,00 (10)	180	179,99
C1—O1—Cu1	128,99 (18)	135,77	131,83
C11—N1—C12	115,5 (2)	115,80	116,24
C11—N1—Cu1	123,88 (19)	124,41	124,56
C12—N1—Cu1	120,50 (16)	119,68	118,98
C18—O2—C15	117,3 (2)	122,79	122,16
C1—C10—C11	120,1 (2)	120,21	120,18
C1—C10—C9	120,1 (3)	119,82	119,65
C11—C10—C9	119,7 (2)	119,94	120,08
C17—C12—C13	119,6 (3)	119,53	119,46
C17—C12—N1	119,9 (2)	120,17	119,86
C13—C12—N1	120,4 (2)	120,28	120,66

Çizelge 4.4. (devam) (I) molekülüne ait bazı geometrik parametreler

Parametreler	Deneysel	HF	YFK
Bağ açıları (°)			
C3—C2—C1	121,4 (3)	120,68	120,93
C14—C15—C16	121,1 (3)	120,76	120,70
C14—C15—O2	120,1 (3)	120,30	122,75
C16—C15—O2	118,7 (3)	118,84	116,38
C7—C8—C9	122,0 (3)	121,50	121,57
C14—C13—C12	119,7 (3)	120,47	120,61
C23—C18—O2	123,7 (3)	123,70	123,24
C19—C18—O2	116,2 (3)	115,37	115,64
O1—C1—C10	124,3 (3)	123,09	123,84
O1—C1—C2	117,2 (3)	117,40	116,78
C10—C1—C2	118,4 (2)	119,49	119,36
C13—C14—C15	119,8 (3)	119,30	119,20
C3—C4—C5	121,6 (3)	120,17	120,27
C5—C4—C9	119,6 (3)	120,66	120,44
C3—C4—C9	118,7 (3)	119,15	120,27
C12—C17—C16	120,8 (3)	120,24	120,31
C4—C3—C2	122,2 (3)	121,80	121,66
C4—C5—C6	121,5 (3)	121,14	121,05
C5—C6—C7	119,5 (3)	118,75	119,018
KOK		1,502	1,203
Burulma açıları (°)			
N1i—Cu1—O1—C1	156,4 (2)	-176,70	166,7
N1—Cu1—O1—C1	-23,6 (2)	-176,70	13,3
O1i—Cu1—N1—C11	-158,7 (2)	178,37	-167,7
O1—Cu1—N1—C12	-163,48 (19)	174,61	-173,2
Cu1—N1—C12—C17	68,5 (3)	71,41	66,6
C11—N1—C12—C13	64,8 (3)	67,69	61,1
Cu1—N1—C12—C13	-110,9 (2)	-109,05	-113,7
Cu1—N1—C11—C10	-9,4 (4)	-1,16	-6,7

Çizelge 4.4. ele alındığında, bağ açıları ve bağ uzunluklarının deneysel değerlerden biraz farklı olduğu görülmektedir. Çünkü; deneysel geometri katı fazda bulunur iken, teorik hesaplar gaz fazında gerçekleşmektedir. Katı halde moleküler yapılar, karşılıklı olarak hidrojen bağı ile bağlanır ve bu etkileşimler yapıların atomik verilerinde etkili olmaktadır [53].

X-ışınlarının deney sonuçları ile hesaplanan geometrik parametrelerinin uygunluğunu karşılaştırmak için kare ortalama karekök (KOK) hata hesabı yapılmıştır. Bağ açıları ve bağ uzunlukları için hesaplanan KOK hata değerleri, YFK için $1,203^\circ$ ve $0,030 \text{ \AA}$ ve HF için $1,502^\circ$ ve $0,025 \text{ \AA}$ olarak bulunmuştur. Verilere bakılarak, bağ uzunluklarını elde etmede HF yöntemi daha başarılı iken bağ açılarını elde etmede YFK yöntemi daha başarılıdır. Şekil 4.5.'de X-ışını geometrisi ile hesaplanan geometrilerin örtüşmeleri görülmektedir. Burada a=YFK (mavi) ve b= HF (kırmızı) yöntemleri yardımıyla elde edilen geometriler ile X-ışını geometrisinin (siyah) üst üste örtüşmeleri gösterilmiştir. Deneysel ve teorik geometrilerin örtüşmesi sonucunda, ortaya çıkan KOK değerleri, YFK için $0,696 \text{ \AA}$ ve HF için ise $0,551 \text{ \AA}$ 'dur. Bu sonuçlara göre, HF yöntemiyle elde edilen geometri YFK'dan daha iyi örtüşmüştür.



Şekil 4.5. (I) molekülünün deneysel ve hesaplanan geometrilerinin örtüşmesi [X-ışını geometrisi (siyah) ile a= YFK (mavi) ve b= HF (kırmızı) yöntemleriyle elde edilen] molekülünün deneysel ve hesaplanan geometrilerinin örtüşmesi

4.1.3. (I) Molekülünün elektronik özellikleri

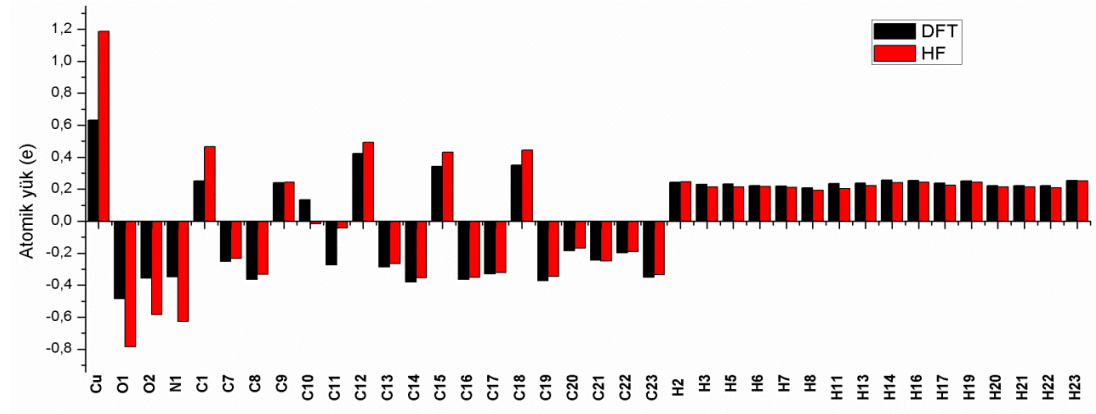
Çalışmanın bu bölümünde (I) molekülünün her bir atom üzerindeki Mulliken yük dağılımı, sınır orbitalleri, moleküler elektrostatik potansiyel haritası ve dipol momenti araştırılmıştır. Moleküle ait Mulliken yük dağılımları YFK/B3LYP ve HF yöntemleriyle LANL2DZ baz seti kullanılarak elde edilmiş ve Çizelge 4.5.'da verilmiştir.

Çizelge 4.6. (I) molekülünün Mulliken yük dağılımı (*e*)

Atomlar	YFK	HF	Atomlar	YFK	HF
Cu	0,632	1,187	C19	-0,372	-0,345
O1	-0,485	-0,785	C20	-0,184	-0,170
O2	-0,355	-0,585	C21	-0,243	-0,249
N1	-0,347	-0,626	C22	-0,198	-0,191
C1	0,253	0,467	C23	-0,352	-0,336
C2	-0,365	-0,393	H2	0,244	0,246
C3	-0,420	-0,318	H3	0,232	0,216
C4	0,422	0,284	H5	0,234	0,216
C5	-0,432	-0,348	H6	0,224	0,217
C6	-0,248	-0,265	H7	0,220	0,212
C7	-0,251	-0,234	H8	0,209	0,193
C8	-0,365	-0,331	H11	0,236	0,204
C9	0,242	0,245	H13	0,239	0,222
C10	0,135	-0,017	H14	0,258	0,242
C11	-0,274	-0,044	H16	0,254	0,243
C12	0,424	0,492	H17	0,238	0,226
C13	-0,287	-0,264	H19	0,251	0,243
C14	-0,380	-0,353	H20	0,223	0,214
C15	0,342	0,431	H21	0,223	0,216
C16	-0,364	-0,352	H22	0,222	0,210
C17	-0,329	-0,322	H23	0,255	0,251
C18	0,352	0,445			

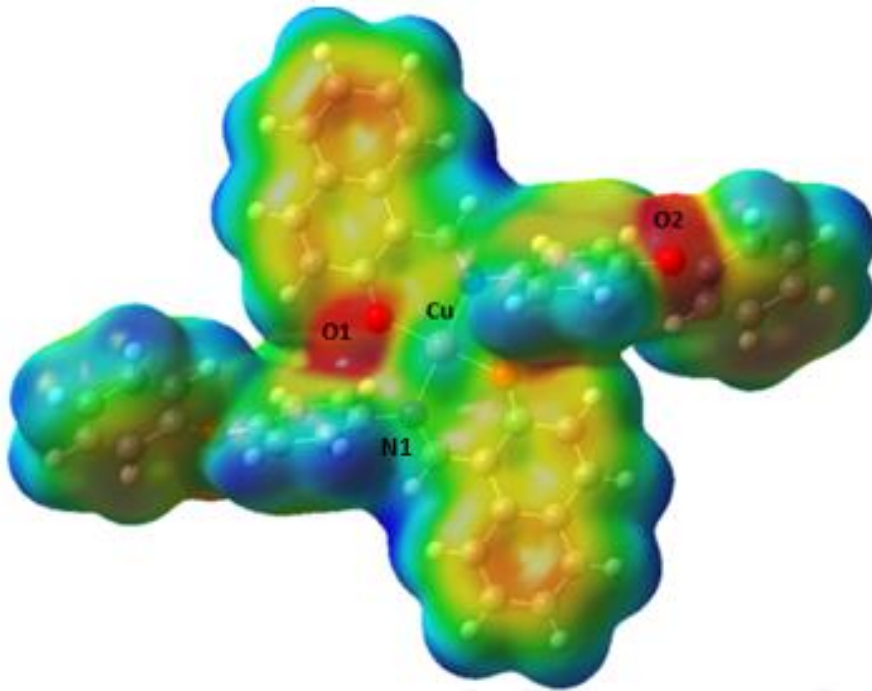
Çizelge 4.5. ile verilen yük dağılımları incelendiğinde Cu iyonunun en pozitif kısmi yüke sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca Cu iyonu ile koordine olan N1 ve O1 atomlarının ise büyük bir negatif yük dağılımına sahip olduğu görülmüştür. Bunun yanında elektronegatif O2 atomu yine kısmi negatif yüke sahiptir. Ayrıca molekülde yer alan tüm hidrojen atomları pozitif yüklü iken bunlara bağlı olan karbon atomları negatif yüke sahiptir. (I)

molekülüne ait tüm atomların HF ve YFK yöntemleri için elde edilmiş Mulliken kısmi yüklerine karşılık gelen grafik gösterimi Şekil 4.6.'da verilmiştir.



Şekil 4.6.(I) molekülünün Mulliken kısmi yükleri

Bir moleküldeki yük dağılımlarını ifade eden diğer bir özellik ise moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritasıdır. (I) molekülünün MEP haritası, YFK/B3LYP yönteminden elde edilen optimize geometri kullanılarak elde edilmiş ve Şekil 4.7.'de verilmiştir.



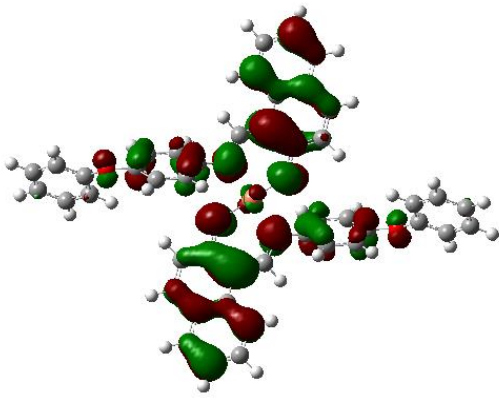
Şekil 4.7. (I) molekülünün MEP haritası

Bir moleküle ait MEP haritası elektron yoğunluğuna bağlıdır. MEP haritası üzerinde kırmızı bölgeler, kısmi negatif bölgeleri temsil ederken mavi bölgeler ise kısmi pozitif bölgeleri temsil etmektedir. Başka bir ifade ile kırmızı bölgeler elektron çokluğu olan bölgeleri ifade ederken mavi bölgeler pozitif yüklerin fazlalığı olan bölgeleri temsil etmektedirler. MEP haritasındaki kırmızı ve mavi bölgeler, molekül üzerindeki hidrojen bağlarını tahmin etmenin yanı sıra elektrofilik ve nükleofilik kimyasal reaksiyonların gerçekleşebileceği bölgeleri temsil ederler [53].

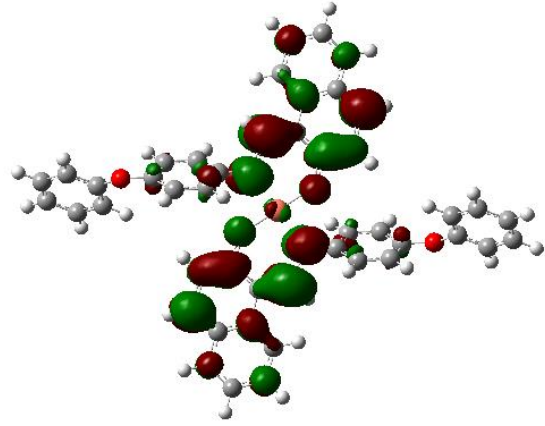
Şekil 4.7.'de, negatif yüklü yerlerin oksijen atomları ve azot atomları üzerinde olduğu görülmektedir. Şekil 4.7.'de verilen MEP haritası incelenecek olursa özellikle kırmızı alanlar O1 ve O2 atomları, sarı alanlar naftalin halkası ve fenil halkaları üzerinde yoğunlaşmıştır. Mavi ile gösterilen kısımlar ise H atomları ve Cu iyonu üzerinde bulunmaktadır. MEP haritası üzerinde en negatif bölge O1 atomu üzerindedir ve MEP değeri $-0,051$ atomik birim (a.b.)'dir. O2 atomunun MEP değerleri ise $-0,046$ a.b. olarak elde edilmiştir. Naftalin halkası üzerinde MEP değeri $-0,024$ a.b., C12-C17 halkası üzerinde $-0,019$ a.b. ve C18-C23 halkası üzerinde $-0,022$ a.b. olarak elde edilmiştir. Bu sonuca göre, O1 ve O2 atomları elektrofilik reaksiyonu bakımından en uygun bölgelerdir. En pozitif bölge ise Cu atomu üzerindeki bölgede görülmüştür ve MEP değeri $+0,632$ a.b. olarak elde edilmiştir. Bu bölge ise nükleofilik reaksiyona girme açısından en uygun bölgedir [53].

(I) molekülünün sınır orbitalleri (HOMO ve LUMO), YFK/B3LYP metoduyla elde edilmiştir ve Şekil 4.8.'de verilmiştir. HOMO, en yüksek enerjili dolu orbital olarak adlandırılır. LUMO ise en düşük enerjili dolu olmayan moleküler orbital olarak isimlendirilir. α -HOMO ve α -LUMO enerjileri sırasıyla $-5,495$ eV ve $-2,001$ eV, β -HOMO ve β -LUMO enerjileri sırasıyla $-5,464$ eV ve $-2,651$ eV olarak elde edilmiştir. HOMO-LUMO arasındaki enerji farkı ise α için $3,494$ eV ve β için $2,813$ eV olarak elde edilmiştir.

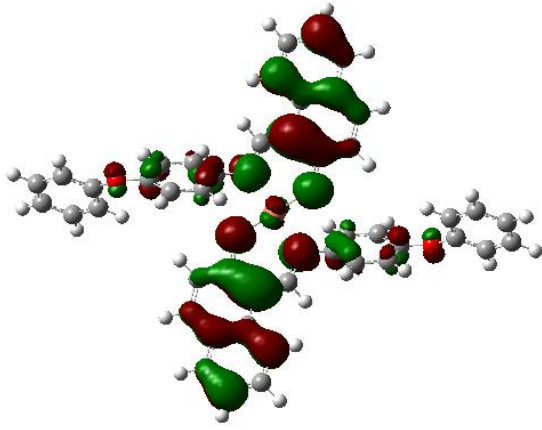
(I) molekülünün toplam elektronik enerjisi ve dipol momenti sırasıyla YFK yöntemi kullanılarak $-2378,466965$ Hartree ve $0,0002$ Debye ve HF yöntemi kullanılarak $-2378,694665$ Hartree ve $0,0002$ Debye olarak elde edilmiştir.



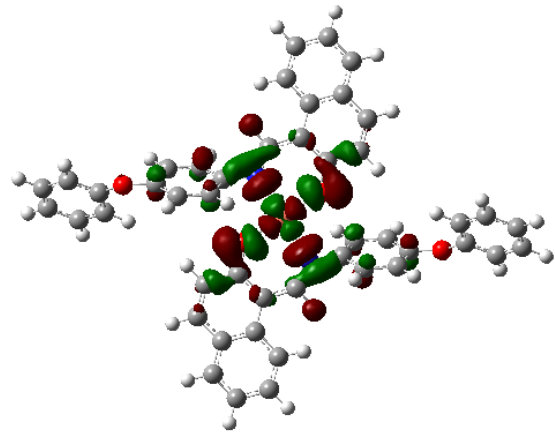
HOMO- α



LUMO- α



HOMO- β

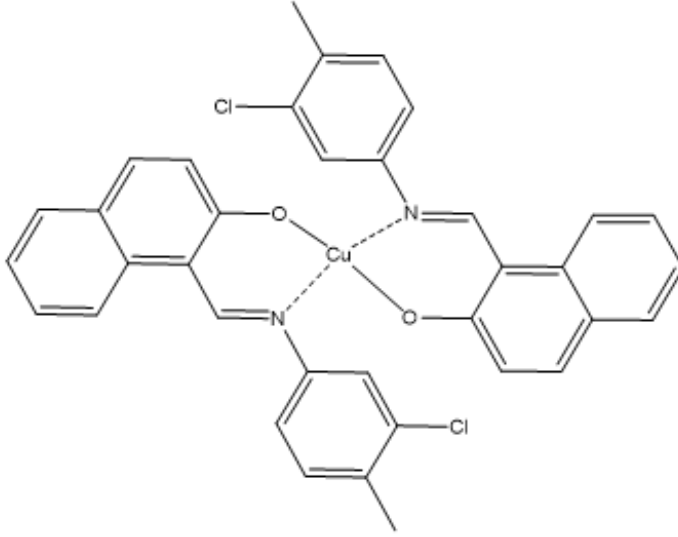


LUMO- β

Şekil 4.8. (I) molekülüne ait HOMO ve LUMO görünümü

4.2. (II) (E)-1-((3-chloro-4-methylphenylimino)methyl)naphthalen-2-ol Bakır Molekülü

4.2.1. (II) Kristalinin elde edilişi

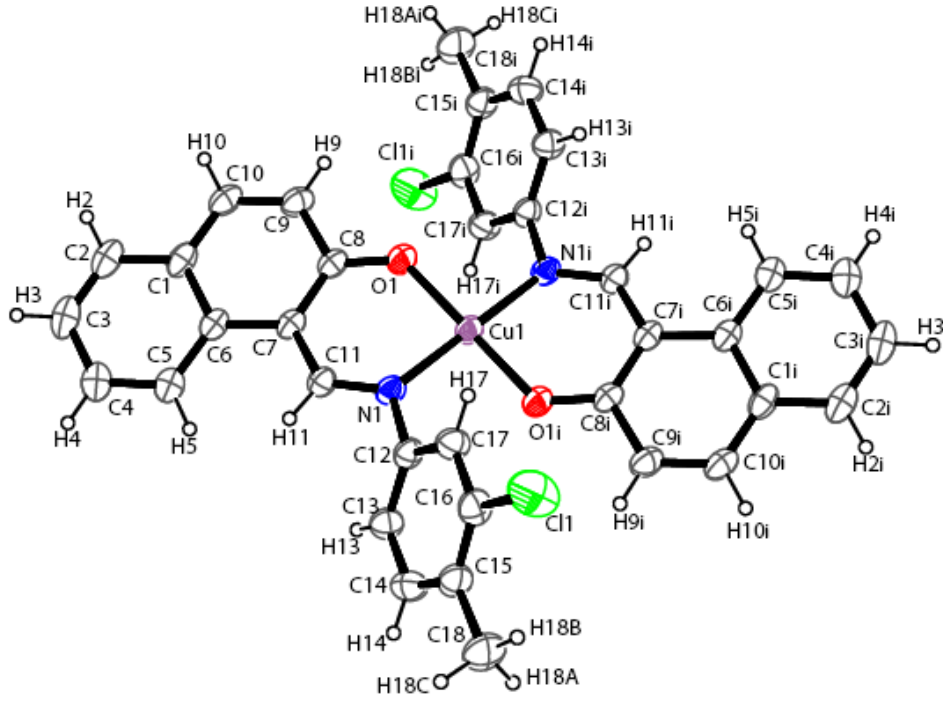


Şekil 4.9. (II) molekülünün kimyasal diyagramı

59,02 mg (0,2 mmol) (E)-1-((3-kloro-4-metilfenilimino)metil)naftalen-2-ol, 30 ml etanolde çözüldü. Üzerine 20 ml etanolde çözülmüş 19,9 mg (0,1 mmol) $\text{Cu}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ilave edilerek geri soğutucu altında 4 saat kaynatıldı. Çöken kısım alındı ve elde edilen katı anhidro dietileter ile yıkanarak kurutuldu. X-ışınları için uygun tek kristaller kloroform-propanol karışımının yavaş bir şekilde uçurulmasıyla elde edildi (verim = %64, erime noktası = 490-492 K). (II) bileşiğinin kimyasal diyagramı Şekil 4.9'da verilmiştir.

4.2.2. (II) Molekülünün x-ışını kırınımı ve kuramsal geometrisi

(II) molekülün deneysel ORTEP-3 diyagramı Şekil 4.10.'da, birim hücrede bağlanma düzenlenimini gösteren paketlenme diyagramı Şekil 4.11.'de, hidrojen bağı parametreleri Çizelge 4.6.'da, moleküle ait kristal parametreleri, veri toplama ve arıtım bilgileri Çizelge 4.7.'de ve bazı atomlara ait konum ve izotropik titreşim parametreleri Çizelge 4.8.'de verilmiştir.



Şekil 4.10. (II) molekülünün ORTEP-3 diyagramı

(II) bileşiği $P21/n$ uzay grubunda olup monoklinik yapıda kristallenmiştir. (II) bileşiği bir bakır iyonunun iki Schiff baz ligantıyla O ve N atomlarından koordinasyonu oluşmuştur. Bileşik bakır atomu etrafında inversiyon simetrisine sahiptir. Cu(II) atomu etrafındaki koordinasyon kare düzlem yapıda olup $O1i-Cu1-N1$ ve $O1-Cu1-N1$ açıları sırasıyla $89,09 (9)^\circ$ ve $90,91 (9)^\circ$ olarak elde edilmiştir ve bu bağ açıları literatürdeki benzer moleküllerdeki bağ açıları ile uyum içindedir [50]. Koordinasyon düzleminde Cu1-O1 ve Cu1-N1 bağ uzunlukları sırasıyla 1,87 (2) ve 1,998 (3) Å olarak elde edilmiştir. Cu-O ve Cu-N bağ uzunlukları, literatürde çalışılmış Nalkylsalicylaldiminato bakır (II) ve Bis {2 - [(2-siyanofenil) iminometil] phenolato} bakır (II) kompleksleriyle uyum içerisindedir [51,52]. Molekülün tamamı düzlemsel olmayıp naftalin A(C1-C10) ve fenil B(C12-C17) oluşturduğu düzlemler arasındaki dihedral açı $49,07(14)^\circ$ (A/B), olarak elde edilmiştir.

(II) molekülü kristal yapıda C-H $\cdots\pi$ hidrojen bağlarıyla kararlı hale gelmiştir. Hidrojen bağlarına ait detaylar Çizelge 4.6.'da verilmiştir.

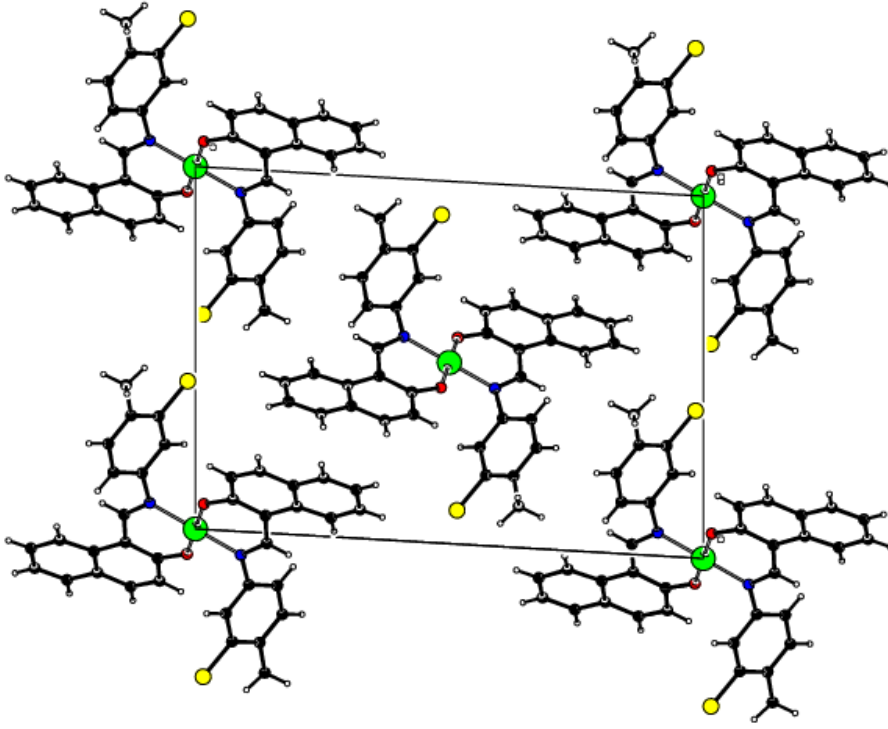
Çizelge 4.7. Hidrojen bağı geometrisi (Å)

D-H···A	D-H	H···A	D···A	D-H···A
C2—H2···Cg(3) ⁱ	0,93	2,84	3,621(4)	142
C13—H13···Cg(3) ⁱⁱ	0,93	3,00	3,890(3)	161

Simetri kodu: (i): 1/2-x,-1/2+y,1/2-z, (ii): x,1+y,z. Cg(3): C1/C6 halkasının sentroididir.

Çizelge 4.8. (II) molekülün ait veri toplama ve arıtım bilgileri

Molekül Formülü	C ₃₆ H ₂₆ Cl ₂ CuN ₂ O ₂
Formül Ağırlığı	653,03 akb
Sıcaklık	293 K
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	P 21/n
a; b; c (Å)	13,73 (8); 5,64 (2); 19,27 (12)
α; β; γ (°)	90; 93,337 (5); 90
V (Å³)	1492,92 (14)
Yoğunluk (D_x) (Mg m⁻³)	1,453
X-ışını türü, Dalga boyu	Mo Kα, λ = 0,71069 Å
Z	2
Soğurma Katsayısı (μ) (mm⁻¹)	0,95
θ_{maks}; θ_{min} (°)	1,8°, 26,5°
Ölçülen Yansım	21423
Bağımsız Yansım	3089
Gözlenen Yansım [I > 2σ(I)]	2374
Parametre Sayısı	196
R[F₂ > 2σ(F₂)]; wR(F₂), S	0,048; 0,137; 1,05
R_{int}	0,057



Şekil 4.11. (II) molekülüne ait paketlenme yapısı

Çizelge 4.9. (II) molekülün bazı atomlarının kesirsel koordinatları ve U_{es} (\AA^2) değerleri

Atom	x	y	z	U_{es}
Cl1	-0,40653 (9)	0,2428 (3)	0,01517 (7)	0,1175 (6)
N1	-0,06422 (17)	-0,0358 (4)	0,08980 (13)	0,0490 (6)
O1	0,07034 (17)	-0,2810 (4)	0,01660 (11)	0,0598 (6)
C11	-0,0284 (2)	-0,1686 (5)	0,14058 (16)	0,0484 (7)
H11	-0,0561	-0,1514	0,1832	0,058*
C12	-0,1455 (2)	0,1098 (6)	0,10517 (16)	0,0489 (7)
C6	0,0778 (2)	-0,4691 (5)	0,20004 (16)	0,0494 (7)
C8	0,0875 (2)	-0,3960 (6)	0,07410 (16)	0,0498 (7)
C1	0,1357 (2)	-0,6758 (6)	0,19309 (18)	0,0545 (8)
H10	0,2071	-0,8713	0,1232	0,072*
C13	-0,1432 (2)	0,2603 (6)	0,16113 (17)	0,0568 (8)
H13	-0,0890	0,2623	0,1924	0,068*

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

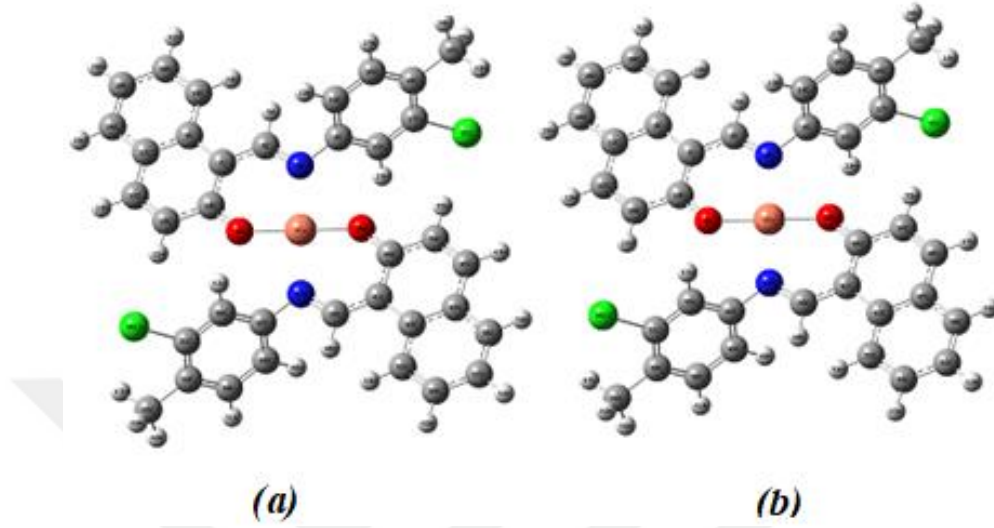
Çizelge 4.10. (devam) (II) molekülün bazı atomlarının kesirsel koordinatları ve $U_{eş}$ (Å^2) değerleri

Atom	x	y	z	$U_{eş}$
C15	-0,3029 (3)	0,4137 (7)	0,1265 (2)	0,0634 (9)
C16	-0,3051 (2)	0,2541 (7)	0,07212 (18)	0,0640 (9)
C5	0,0523 (2)	-0,4068 (7)	0,26694 (18)	0,0600 (8)
Cl1	-0,40653 (9)	0,2428 (3)	0,01517 (7)	0,1175 (6)
N1	-0,06422 (17)	-0,0358 (4)	0,08980 (13)	0,0490 (6)
C9	0,1489 (2)	-0,5993 (6)	0,07068 (19)	0,0590 (8)
H9	0,1751	-0,6388	0,0288	0,071*
C17	-0,2283 (2)	0,1052 (7)	0,06015 (17)	0,0592 (8)
H17	-0,2319	0,0026	0,0223	0,071*
C2	0,1612 (2)	-0,8129 (7)	0,2529 (2)	0,0661 (9)
H2	0,1978	-0,9498	0,2482	0,079*
C14	-0,2214 (3)	0,4096 (7)	0,1714 (2)	0,0661 (9)
H14	-0,2185	0,5098	0,2097	0,079*
C3	0,1337 (3)	-0,7498 (7)	0,3165 (2)	0,0725 (10)
H1	0,227 (3)	0,069 (4)	0,198 (2)	0,097 (10)*
H3	0,1506	-0,8437	0,3549	0,087*
C4	0,0798 (3)	-0,5435 (7)	0,3241 (2)	0,0686 (10)
H4	0,0622	-0,4976	0,3679	0,082*
C18	-0,3857 (3)	0,5847 (10)	0,1366 (3)	0,0953 (15)
H18A	-0,4359	0,5617	0,1004	0,143*
H18B	-0,3619	0,7443	0,1348	0,143*
H18C	-0,4120	0,5567	0,1809	0,143*

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

(II) molekülünün teorik çalışmalarında, başlangıç geometrisi olarak X-ışınlarından elde edilen kesirsel koordinatlar kullanılmıştır. (II) molekülünün en kararlı durumuna karşılık gelen geometrisini elde edebilmek için geometri optimizasyonu HF ve YFK/B3LYP yöntemleri kullanılarak elde edilmiştir. Baz seti olarak LANL2DZ fonksiyonu kullanılmıştır. Geometri optimizasyonu sonucu ulaşılan geometriler Şekil 4.12.'de, teorik

verilerden elde edilen bağ uzunlukları, bağ açıları ve burulma açıları deneysel sonuçlarla karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.9.'da verilmiştir.



Şekil 4.12. (II) molekülünün optimize edilmesinden elde edilen geometriler (a=YFK; b=HF)

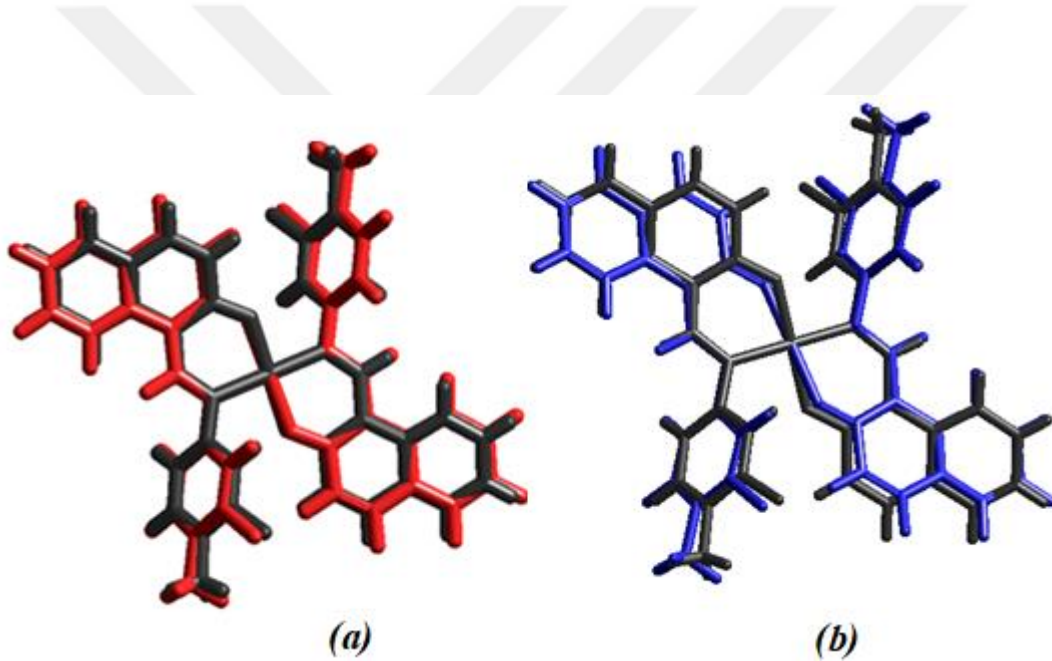
Çizelge 4.11. (II) molekülüne ait bazı geometrik parametreler

Parametreler	Deneysel	YFK	HF
Bağ Uzunlukları (Å)			
O1— Cu1	1,876 (2)	1,922	1,859
N1— Cu1	1,998 (3)	2,021	2,016
C16—C11	1,724 (3)	1,830	1,825
C11—N1	1,306 (4)	1,330	1,301
C12—N1	1,432 (4)	1,444	1,440
C8— O1	1,294 (4)	1,323	1,286
C7— C11	1,420 (4)	1,430	1,418
C8— C7	1,410 (4)	1,432	1,399
C6— C7	1,453 (4)	1,465	1,453
C13—C12	1,372 (5)	1,408	1,383
C17—C12	1,390 (4)	1,407	1,385
KOK		0,031	0,022

Çizelge 4.9.(devam) (II) molekülüne ait bazı geometrik parametreler

Parametreler	Deneysel	YFK	HF
Bağ açıları (°)			
O1i—Cu1—O1	180,00 (19)	180,00	180,000
N1i—Cu1—O1	89,09 (9)	89,34	87,456
N1i—Cu1—O1i	90,91 (9)	90,65	92,543
N1—Cu1—O1	90,91 (9)	90,65	92,543
N1—Cu1—O1i	89,09 (9)	89,34	87,45
N1—Cu1—N1i	180,0 (2)	180,00	180,00
C12—N1—C11	116,1 (3)	116,02	114,67
Cu1—N1—C11	122,7 (2)	124,55	124,52
Cu1—N1—C12	120,68 (19)	119,18	120,69
Cu1—O1—C8	129,6 (2)	131,89	136,24
C7—C11—N1	127,1 (3)	128,56	129,15
C7—C8—O1	124,4 (3)	123,79	122,57
C9—C8—O1	116,3 (3)	116,78	118,69
C11—C16—C11	117,9 (3)	117,35	117,15
C11—C16—C15	119,3 (3)	119,07	119,21
KOK		0,759	1,426
Burulma açıları (°)			
C11-N1-Cu1-O1	20,1 (3)	12,03	6,56
C11-N1-Cu1-O1i	-159,9 (3)	-167,96	-173,43
C12-N1-Cu1-O1	-168,6 (2)	-173,75	-169,49
C12-N1-Cu1-O1i	11,4 (2)	6,24	10,50
C8- O1- Cu1-N1	-17,6 (3)	-13,15	-9,46
C7-C11-N1-C12	176,5 (3)	178,96	175,25
C7-C11-N1-Cu1	-11,7 (4)	-6,66	-1,00
C8- C7-C11-N1	-7,4 (5)	-3,69	-5,94
C6- C7-C11-N1	-179,6 (3)	-178,93	-176,79
C13-C12-N1-C11	52,8 (4)	61,09	59,70
C13-C12-N1-Cu1	-119,1 (3)	-113,60	-116,72
C17-C12-N1-C11	-129,8 (3)	-118,38	-118,88
C17-C12-N1-Cu1	58,2 (4)	66,92	64,69

KOK hata değerleri, X-ışınları deney sonuçları ile hesaplanan geometrik parametrelerin uygunluğunu karşılaştırmak için kullanılmıştır. Bağ açıları ve bağ uzunlukları için hesaplanan KOK hata değerleri, YFK için $0,759^\circ$ ve $0,031 \text{ \AA}$ ve HF için $1,426^\circ$ ve $0,022 \text{ \AA}$ olarak bulunmuştur. Verilere bakılarak, HF yöntemi bağ uzunluklarını elde etmede YFK yönteminden daha başarılı iken bağ açılarını elde etmede YFK yöntemi daha başarılıdır. Şekil 4.13.'de, X-ışınlarından elde edilen geometriyle hesaplamalar sonucunda elde edilen geometrilerin üst üste getirilmiş hali verilmektedir. Örtüşen deneysel ve hesaplamalı geometrik yapılar sonucunda, ortaya çıkan KOK değerleri, YFK için $0,464 \text{ \AA}$ ve HF için $0,723 \text{ \AA}$ 'dur. Sonuç olarak, YFK ile optimize edilmiş yapı, X-ışını moleküler geometrisini HF ile optimize edilmiş yapıdan daha iyi temsil ettiği görülmüştür.



Şekil 4.13. (II) molekülünün deneysel ve hesaplanan geometrilerinin örtüşmesi [X-ışını geometrisi(siyah) ile a= YFK (Kırmızı) ve b= HF(mavi) yöntemleriyle elde edilen] molekülünün hesaplanan ve deneysel geometrilerinin örtüşmesi

4.2.3. (II) Molekülünün elektronik özellikleri

(II) molekülüne ait Mulliken yük dağılımları, MEP haritası, sınır orbitalleri, toplam elektronik enerjiler ve dipol momentler teorik hesaplamalar kullanılarak elde edilmiştir.

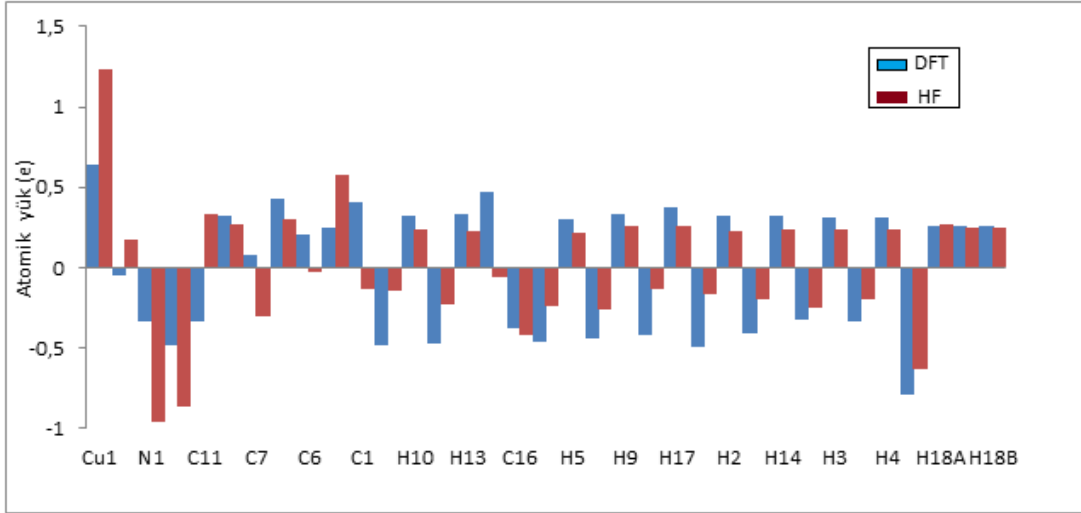
(II) molekülünün Mulliken yük dağılımları HF ve YFK/B3LYP yöntemleriyle LANL2DZ temel seti yardımıyla bulunmuş ve Çizelge 4.10.'da verilmiştir.

Çizelge 4.12. (II) molekülünün Mulliken yük dağılımı (e)

Atomlar	YFK	HF	Atomlar	YFK	HF
Cu1	0,642	1,228	C8	0,249	0,577
Cl2	-0,044	0,178	C1	0,402	-0,130
N1	-0,334	-0,956	C10	-0,483	-0,147
O1	-0,478	-0,865	H10	0,323	0,241
C11	-0,331	0,338	C13	-0,469	-0,231
H11	0,326	0,265	H13	0,331	0,232
C7	0,075	-0,297	C15	0,473	-0,054
C12	0,427	0,306	C16	-0,380	-0,420
C6	0,208	-0,026	C5	-0,461	-0,235
H5	0,300	0,221	C3	-0,326	-0,250
C9	-0,438	-0,259	H3	0,312	0,233
H9	0,336	0,261	C4	-0,329	-0,196
C17	-0,420	-0,136	H4	0,308	0,235
H17	0,372	0,254	C18	-0,793	-0,627
C2	-0,496	-0,161	H18A	0,260	0,267
H2	0,324	0,231	H18C	0,257	0,248
C14	-0,403	-0,197	H18B	0,258	0,247
H14	0,321	0,236			

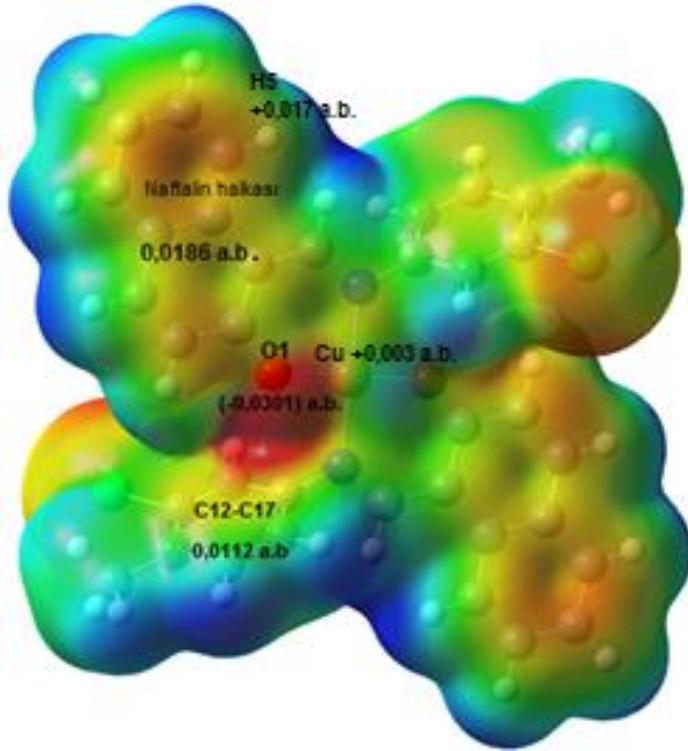
Çizelge 4.10.'da verilen yük dağılımları incelendiğinde Cu iyonunun en pozitif kısmi yüke sahip olduğu görülmektedir. Cu iyonu ile koordine olan N1 ve O1 atomlarının ise büyük bir negatif yük dağılımına sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca molekülde yer alan tüm hidrojen atomları pozitif yüklü iken bunlara bağlı olan karbon atomları negatif yüke sahiptir.

Çizelge 4.10. incelendiğinde HF ve YFK yöntemlerinin hemen hemen benzer yük dağılımları verdiği görülebilir. (II) molekülüne ait tüm atomların YFK ve HF yöntemlerinden bulunmuş Mulliken kısmi yüklerini anlatan diyagram Şekil 4.14.'de görülmektedir.



Şekil 4.14. (II) molekülü için Mulliken kısmi yükleri

(II) molekülüne ait MEP haritası, YFK/B3LYP metodu yardımıyla bulunmuş ve Şekil 4.15.'de görülmektedir.

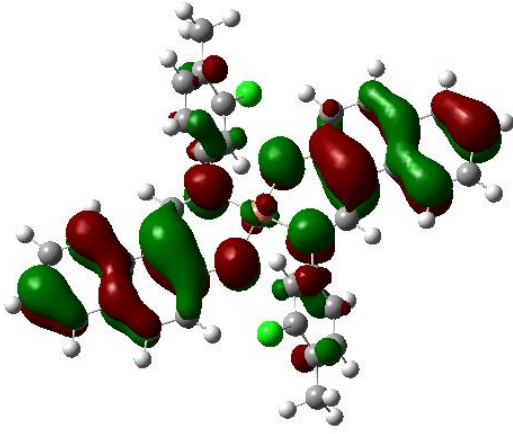


Şekil 4.15. (II) molekülünün MEP haritası

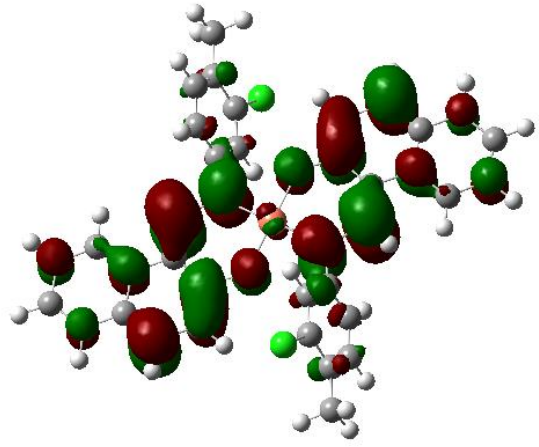
Şekil 4.15. incelendiğinde, MEP haritasında en negatif kısım O1 atomu üzerindedir ve MEP değeri -0,0301 a.b.'dir. Naftalin halkası üzerinde MEP değeri -0,0186 a.b., C12-C17 halkası üzerinde -0,0112 a.b. değeri bulunmuştur. Bu sonuca göre, O1 atomu en kısmi negatif bölgedir. Elektrofiller artı yük içeren ya da elektronegatif atomların elektron sömürmesinden dolayı elektronca fakirleşip kısmi artı yüklü hale gelen moleküllerdir. Bu bölge elektrofilik reaksiyona girme açısından en uygun bölgedir ve ayrıca moleküller arası hidrojen bağlarında olası bağlarda rol oynayabilirler. MEP haritası üzerinde en pozitif bölge ise C5 atomuna bağlı H5 atomu üzerinde görülmüş ve MEP değeri +0,017 a.b. olarak elde edilmiştir. Ayrıca Cu iyonu kısmi pozitif yüklü olup MEP değeri +0,003 a.b. olarak belirlenmiştir.

(II) molekülünün sınır orbitalleri (HOMO ve LUMO) YFK/B3LYP metoduyla elde edilmiştir ve Şekil 4.16.'da verilmiştir. (II) molekülünün α -HOMO ve α -LUMO enerjileri sırasıyla -5,585 eV ve -2,058 eV, β -HOMO ve β -LUMO enerjileri sırasıyla -5,535 eV ve -2,717 eV olarak elde edilmiştir. HOMO-LUMO arasındaki enerji farkı ise α için 3,527 eV ve β için 2,818 eV olarak elde edilmiştir.

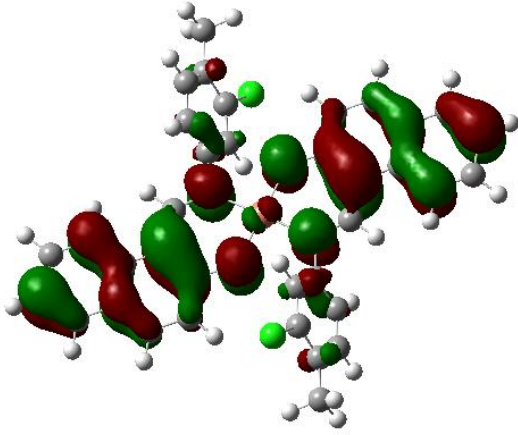
(II) molekülünün toplam elektronik enerjisi ve dipol momentini sırasıyla YFK yöntemi kullanılarak -1873,33326018 Hartree ve 0,000 Debye ve HF yöntemi kullanılarak -1868,69802171 Hartree ve 0,000 Debye olarak elde edilmiştir.



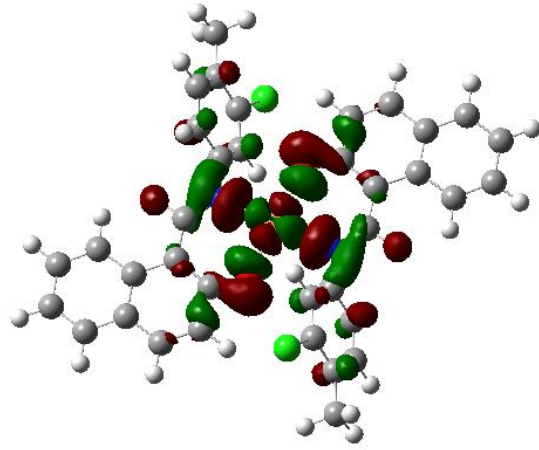
HOMO- α



LUMO- α



HOMO- β



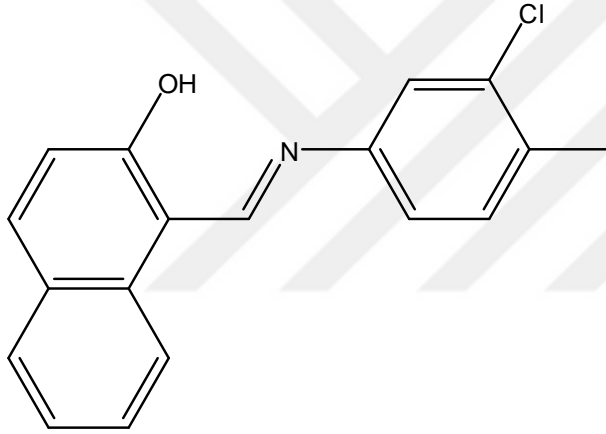
LUMO- β

Şekil 4.16. (II) Molekülünün YKF yöntemiyle elde edilen sınır orbitalleri

4.3. (III) (E)-1-((3-kloro-4 metilfenilimino) metil)naftalen-2-ol) Molekülü

4.3.1. (III) Kristalinin elde edilişi

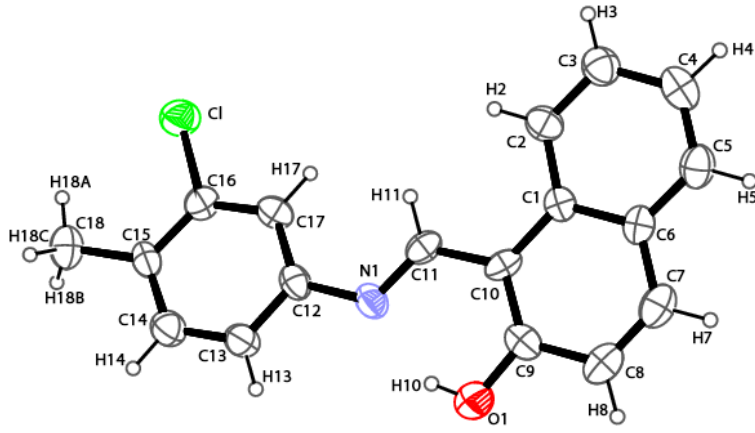
2-hidroksi-1-naftaldehit (17,22 mg, 0,1 mmol) 20 ml etanolde çözüldü. Üzerine 20 ml etanolde çözülmüş 14,16 mg (0,1 mmol) 3-kloro-4-metilanilin ilave edilerek geri soğutucu altında 5 saat kaynatıldı. Reaksiyon sonunda çözelti soğumaya bırakıldı. Çöken kısım alındı. X-ışınları için uygun tek kristaller etil alkol çözeltisinin oda sıcaklığında yavaş bir şekilde uçurulmasıyla elde edildi. (Verim = %82, Erime Noktası (EN) = 379-381 K). (III) bileşiğin kimyasal diyagramı Şekil 4.17' de gösterilmiştir.



Şekil 4.17. (III) molekülünün kimyasal diyagramı

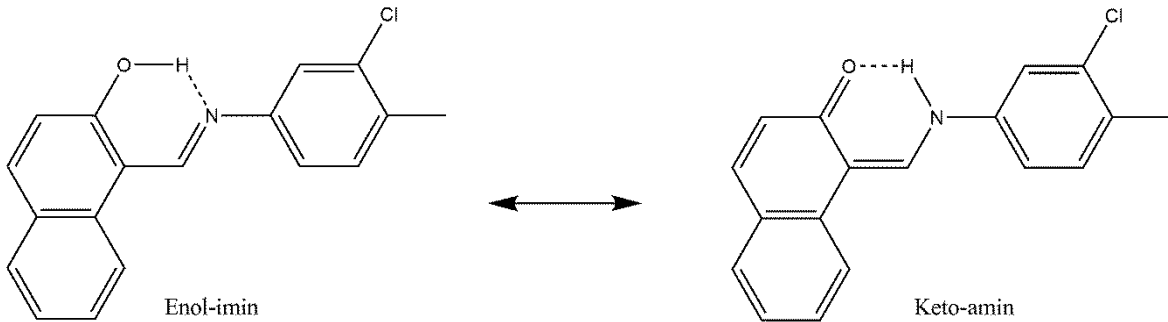
4.3.2. (III) Molekülünün x-ışını kırınımı ve kuramsal geometrisi

(III) molekülün deneysel bir ORTEP-3 diyagramı Şekil 4.18.'de, birim hücrede bağlanmaları gösteren paketlenme gösterimi Şekil 4.20.'de, hidrojen bağı parametreleri Çizelge 4.11.'de, X-ışınları deneysel parametreleri, veri toplama ve arıtım bilgileri Çizelge 4.12.'de ve bazı atomlara ait konum ve izotropik titreşim parametreleri Çizelge 4.13.'de verilmiştir.



Şekil 4.18. (III) molekülünün ORTEP-3 diyagramı.

(III) molekülü P21/n uzay grubunda monoklinik sistemde kristallenmiştir. Molekülün ORTEP-3 paket programı kullanılarak elde edilmiş moleküler çizimi Şekil 4.18’de verilmiştir. Orto-hidroksi Schiff bazları (III molekülü gibi) genelde iki mümkün tautomerik yapıda bulunur. Bunlar molekül içi hidrojen bağlarına göre sınıflandırılırlar. Molekül içi O-H···N hidrojen bağı yapanlara enol-imin, N-H···O tipi molekül içi hidrojen bağı yapanlara keto-amin tautomerik yapıda denir [53]. (III) molekülünün tautomerik yapıları Şekil 4.19.’da verilmiştir. (III) molekülü, enol-imin formunu benimsemiş olup, O-H···N tipi molekül içi hidrojen bağı ile kararlı hale gelmiştir. Tek bağ karakteri gösteren C9–O1 [1,320(9) Å] ve çift bağ karakteri gösteren C11=N1 [1,300(8) Å] bağ uzunlukları molekülün enol-imin formunu benimsediğini desteklemektedir. Bu bağ uzunlukları benzer enol-imin yapısını benimseyen 2-methyl-6-[2-(trifluoromethyl)phenyliminomethyl]phenol molekülüne ait bağ uzunlukları ile uyum içerisindedir [53]. Moleküle ait diğer seçilmiş bağ uzunlukları, bağ açıları ve burulma açıları Çizelge 4.7.’de listelenmiştir.



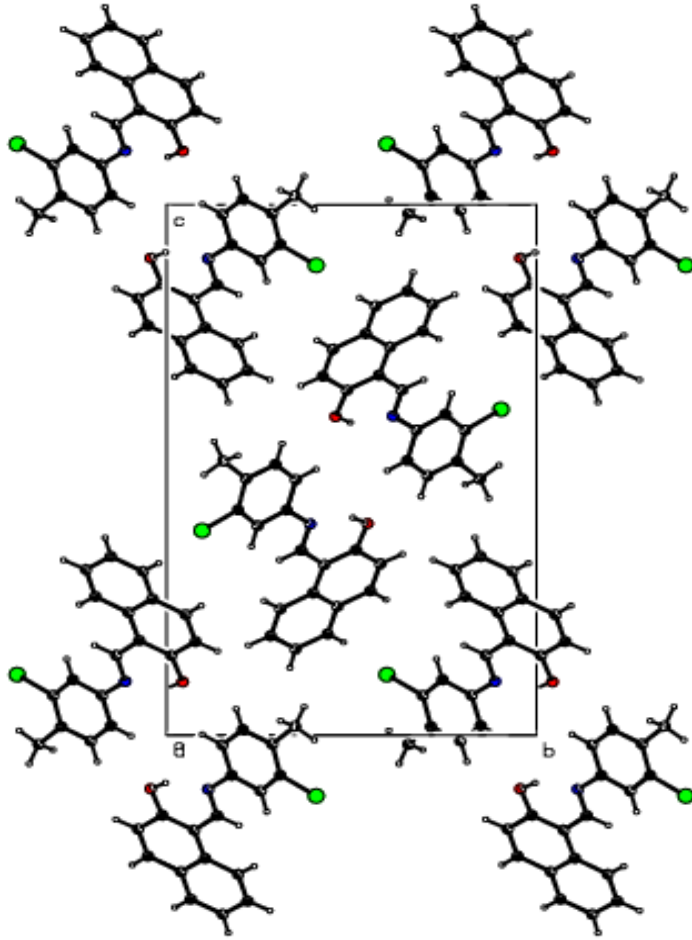
Şekil 4.19. (III) molekülünün tautomerik formları

(III) molekülünde C1/C10 ve C12/C17 aromatik halkalar arasındaki dihedral açı $13,9 (3)^\circ$ olarak belirlenmiştir. (III) molekülü kristal yapıda molekül içi O-H \cdots N hidrojen bağı ile karalı hale gelmiştir. Ayrıca (III) molekülü moleküller arası C-H \cdots π hidrojen bağıyla molekülleri bir arada tutmaktadır. Hidrojen bağlarına ait detaylar Çizelge 4.11.'de verilmiştir.

Çizelge 4.13. (III) molekülün hidrojen bağı geometrisi (Å)

D-H\cdotsA	D-H	H\cdotsA	D\cdotsA	D-H\cdotsA
O1-H1 \cdots N1	0,82	1,81	2,544 (8)	148
C18-H18C \cdots Cg(3) ⁱ	0,96	2,81	3,519(7)	131

Simetri kodu: (i): 1+x,y,z. Cg(3): C12/C17 halkasının sentroididir.



Şekil 4.20. (III) molekülünün ait paketlenme yapısı

Çizelge 4.14. (III) molekülün veri toplama ve arıtım bilgileri

Molekül Formülü	C ₁₈ H ₁₄ ClNO
Formül Ağırlığı	295,75 akb
Sıcaklık	293 K
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	P 21/n
a; b; c (Å)	4,8195(5); 13,8711 (15); 22,000 (2)
α; β; γ (°)	90; 95,802 (8); 90
V (Å³)	1463,2 (3)
Yoğunluk (D_x) (Mg m⁻³)	1,343
X-ışını türü, Dalga boyu	Mo Kα, λ = 0,71069 Å
Z	4
Soğurma Katsayısı (μ) (mm⁻¹)	0,26
θ_{maks}; θ_{min} (°)	1,7°; 25°
Ölçülen Yansım	7990
Bağımsız Yansım	2590
Gözlenen Yansım [I > 2σ(I)]	821
Parametre Sayısı	193
R[F₂ > 2σ(F₂)], wR(F₂), S	0,048; 0,137; 1,05
Rint	0,203

Çizelge 4.15. (III) molekülün bazı atomlarının kesirsel koordinatları ve U_{eş} (Å²) değerleri

Atom	x	y	z	U_{eş}
C1	1,3724 (11)	0,8964 (6)	0,2317 (3)	0,0518 (19)
C2	1,3521 (12)	0,8068 (6)	0,2618 (4)	0,063 (2)
C3	1,5285 (13)	0,7820 (6)	0,3125 (4)	0,072 (3)
C4	1,7329 (14)	0,8480 (7)	0,3370 (4)	0,077 (3)
C5	1,7591 (14)	0,9347 (7)	0,3090 (4)	0,073 (3)

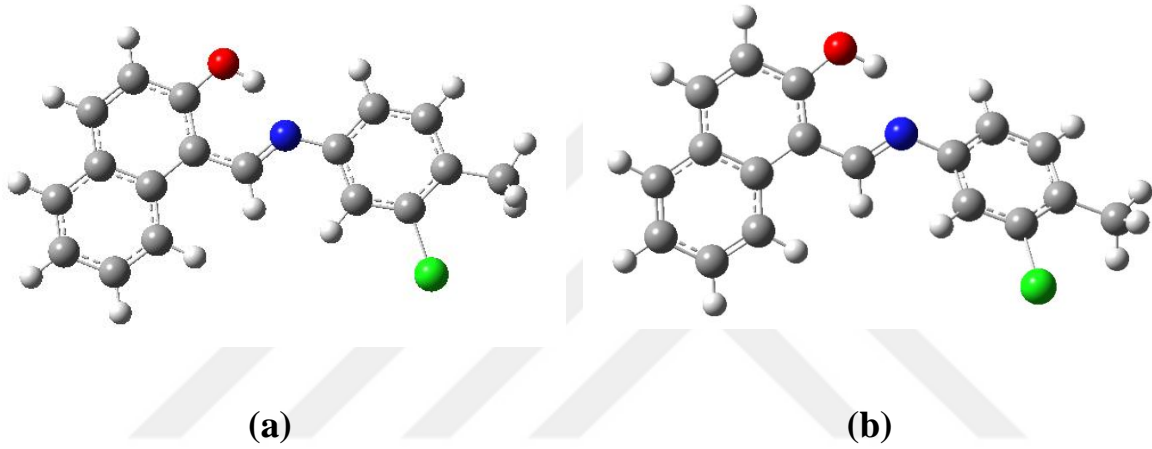
$$U_{eş} = \left(\frac{1}{3}\right) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i a_j a_i^* a_j^*, \quad a: \text{ anizotropik titreşim matris elemanı}$$

Çizelge 4.13. (devam) (III) molekülün bazı atomlarının kesirsel koordinatları ve $U_{eş}$ (Å^2) değerleri

Atom	x	y	z	$U_{eş}$
C6	1,5819 (12)	0,9612 (6)	0,2569 (4)	0,060 (2)
C7	1,6155 (14)	1,0511 (6)	0,2280 (4)	0,073 (3)
C8	1,4536 (15)	1,0779 (6)	0,1765 (4)	0,079 (3)
C9	1,2427 (15)	1,0125 (6)	0,1504 (4)	0,068 (2)
C10	1,1948 (11)	0,9261 (5)	0,1784 (4)	0,053 (2)
C11	0,9728 (12)	0,8634 (5)	0,1516 (4)	0,057 (2)
C12	0,5998 (12)	0,8245 (6)	0,0752 (4)	0,056 (2)
C13	0,4785 (14)	0,8498 (6)	0,0182 (4)	0,070 (2)
C14	0,2643 (14)	0,7948 (6)	-0,0111 (4)	0,072 (2)
C15	0,1614 (12)	0,7151 (6)	0,0158 (4)	0,059 (2)
C16	0,2852 (12)	0,6923 (5)	0,0751 (4)	0,059 (2)
C17	0,4990 (12)	0,7459 (5)	0,1047 (3)	0,057 (2)
C18	-0,0667 (12)	0,6525 (5)	-0,0163 (4)	0,079 (3)
N1	0,8158 (10)	0,8864 (5)	0,1022 (3)	0,0626 (18)
O1	1,0925 (11)	1,0428 (4)	0,1005 (3)	0,0820 (17)
Cl1	0,1582 (3)	0,59568 (16)	0,11427 (12)	0,0857 (7)
H1	0,9890	0,9993	0,0868	0,123*
H2	1,2151	0,7633	0,2468	0,076*
H3	1,5132	0,7218	0,3306	0,086*
H4	1,8487	0,8325	0,3721	0,092*
H5	1,8972	0,9773	0,3247	0,088*
H8	1,4791	1,1375	0,1585	0,095*
H11	0,9423	0,8049	0,1704	0,068*
H13	0,5406	0,9043	-0,0010	0,084*
H14	0,1885	0,8125	-0,0501	0,086*
H17	0,5742	0,7293	0,1439	0,069*
H18A	-0,2121	0,6435	0,0100	0,119*
H18B	0,0096	0,5911	-0,0258	0,119*
H18C	-0,1420	0,6835	-0,0533	0,119*

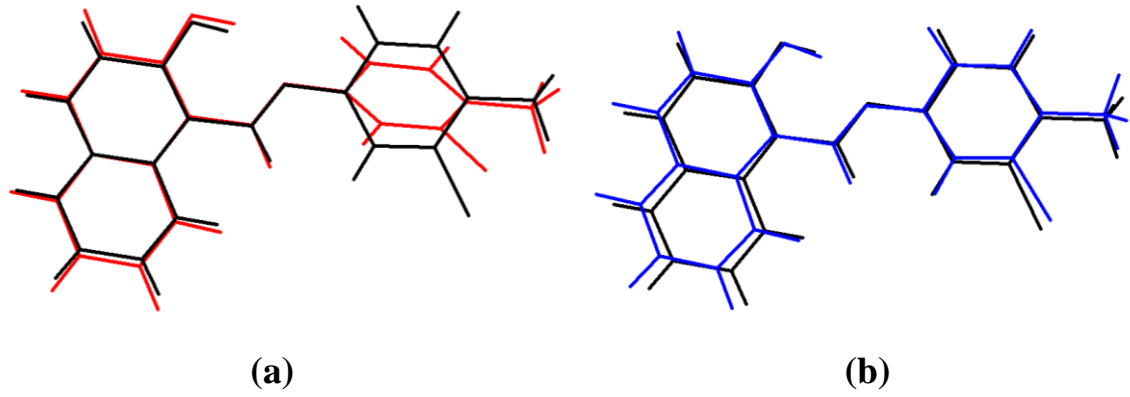
$$U_{eş} = \left(\frac{1}{3}\right) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i a_j a_i^* a_j^*, \quad a: \text{anizotropik titreşim matris elemanı}$$

(III) molekülünün teorik çalışmalarında, başlangıç geometrisi olarak X-ışınlarından elde edilen kesirsel koordinatlar kullanılmıştır. (III) molekülünün en kararlı durumuna karşılık gelen geometrisini elde edebilmek için geometri optimizasyonu HF ve YFK/B3LYP yöntemleri kullanılarak elde edilmiştir. Baz seti olarak LANL2DZ fonksiyonu kullanılmıştır. Geometri optimizasyonundan elde edilen geometriler Şekil 4.21.'de, teorik hesaplamalardan elde edilen bağ uzunlukları, bağ açıları ve burulma açıları deneysel sonuçlarla karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.14.'de verilmiştir.



Şekil 4.21. (III) molekülüne ait optimize geometrileri (a=YFK; b=HF)

Deneysel ve hesaplanan bağ uzunluk ve bağ açılarının karşılaştırılmasında hesaplanan KOK değerleri YFK yönteminde sırasıyla, 0,031 Å ve 0,883° olarak elde edilmiştir. Aynı şekilde bağ uzunluğu ve bağ açıları için hesaplanan KOK değerleri HF yönteminde sırasıyla 0,015 Å ve 0,760° olarak elde edilmiştir. Bağ uzunluğu ve bağ açılarını elde etmede HF yöntemi YFK yönteminden daha iyi sonuçlar vermiştir. Şekil 4.22.'de X-ışını geometrisi ile hesaplanan geometrilerin örtüşmeleri görülmektedir. Deneysel ve teorik olarak elde edilen geometrik yapıların örtüşmelerinden ortaya çıkan KOK değerleri YFK için 0,117 Å ve HF için ise 0,593 Å'dur. Buna göre, YFK optimize yapısının HF optimize yapısına göre X-ışını moleküler geometrisini daha iyi temsil ettiği görülmüştür.



Şekil 4.22. (III) molekülünün deneysel ve hesaplanan geometrilerinin örtüşmesi [X-ışını geometrisi (siyah) ile a=HF (Kırmızı) ve b=YFK (mavi) yöntemleriyle elde edilen] molekülünün deneysel ve hesaplanan geometrilerinin örtüşmesi

Çizelge 4.16. (III) molekülüne ait bazı geometrik parametreler

Parametreler	Deneysel	YFK	HF
Bağ Uzunlukları (Å)			
C1—C2	1,412 (9)	1,429	1,426
C6—C1	1,423 (8)	1,439	1,417
C10—C1	1,434 (9)	1,453	1,448
C3—C2	1,380 (10)	1,392	1,373
C3—C4	1,424 (10)	1,421	1,415
C5—C4	1,368 (10)	1,390	1,370
C6—C7	1,418 (10)	1,436	1,429
C8—C7	1,346 (10)	1,379	1,359
C9—C8	1,442 (10)	1,427	1,421
O1—C9	1,319 (9)	1,358	1,334
N1—C11	1,300 (8)	1,321	1,294
N1—C12	1,435 (8)	1,417	1,405
C11—C16	1,743 (7)	1,830	1,765
KOK		0,031	0,015

Çizelge 4.17. (devam) (III) molekülüne ait bazı geometrik parametreler

Parametreler	Deneysel	YFK	HF
Bağ açıları (°)			
O1—C9—C10	123,6 (8)	121,34	122,56
O1—C9—C8	115,2 (8)	117,76	116,64
N1—C11—C10	122,2 (7)	121,17	122,58
C13—C12—N1	116,1 (8)	117,80	118,54
C17—C12—N1	124,4 (7)	123,47	122,74
C17—C16—C11	117,6 (7)	117,20	117,66
C15—C16—C11	118,9 (6)	119,14	119,53
C11—N1—C12	120,9 (6)	123,63	121,17
KOK		0,883	0,760
Burulma açıları (°)			
C11—C10—C9—O1	1,2 (11)	-0,26	-1,26
C9—C10—C11—N1	-0,5 (10)	0,49	2,42
C1—C10—C11—N1	-177,2 (6)	-179,45	-178,12
N1—C12—C13—C14	-178,3 (6)	-179,45	-179,77
C14—C15—C16—C11	177,4 (5)	178,89	-179,75
C12—N1—C11—C10	179,2 (6)	-177,64	-176,37

4.3.3. (III) Molekülünün elektronik özellikleri

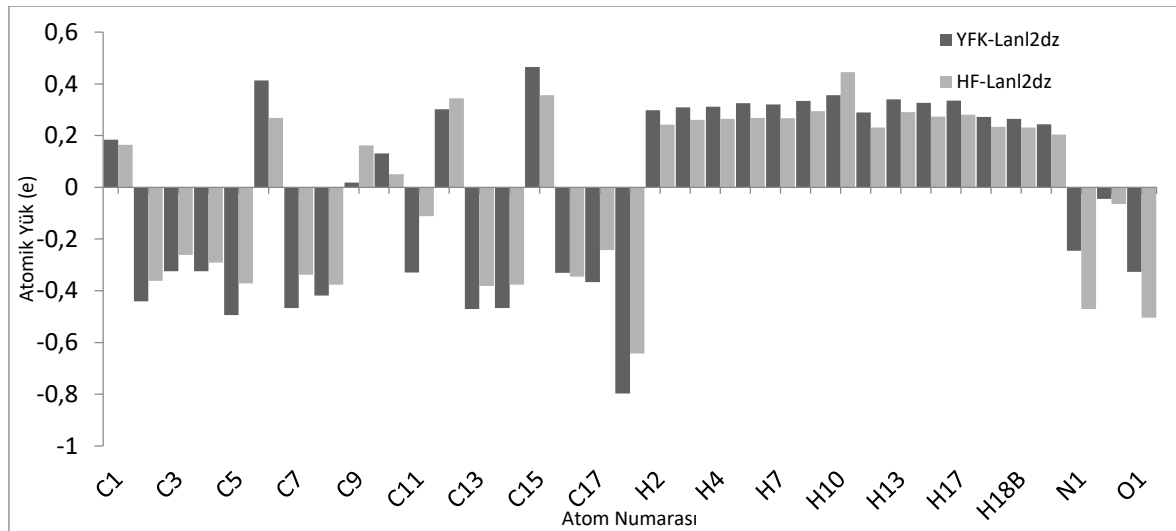
(III) molekülüne ait Mulliken yük dağılımları, sınır orbitalleri, MEP haritası, toplam elektronik enerjisi ve dipol momentleri teorik hesaplamalar kullanılarak elde edilmiştir. (III) moleküle ait Mulliken yük dağılımları YFK/B3LYP ve HF yöntemleriyle LANL2DZ baz seti yardımıyla elde edilmiş ve Çizelge 4.15.'de verilmiştir.

Çizelge 4.15.'de verilen yük dağılımları incelendiğinde C11, N1 ve O1 atomlarının büyük bir negatif yük dağılımına sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca molekülde yer alan tüm hidrojen atomları pozitif yüklü iken bunlara bağlı olan karbon atomları negatif yüke sahiptir.

Çizelge 4.18. (III) molekülünün Mulliken yükleri (e)

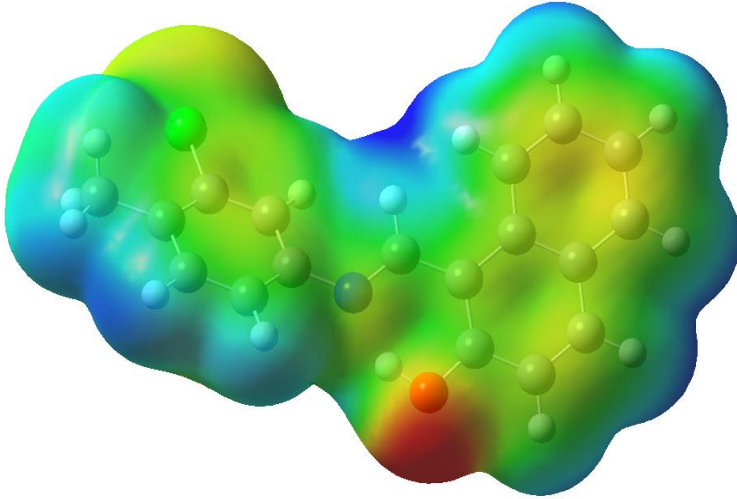
Atomlar	YFK	HF	Atomlar	YFK	HF
C1	0,185	0,164	H2	0,298	0,243
C2	-0,441	-0,362	H3	0,309	0,261
C3	-0,325	-0,261	H4	0,312	0,265
C4	-0,324	-0,291	H5	0,326	0,269
C5	-0,494	-0,372	H7	0,321	0,267
C6	0,414	0,269	H8	0,334	0,294
C7	-0,467	-0,338	H10	0,357	0,446
C8	-0,418	-0,376	H11	0,290	0,232
C9	0,019	0,162	H13	0,341	0,291
C10	0,131	0,051	H14	0,327	0,274
C11	-0,329	-0,112	H17	0,335	0,281
C12	0,302	0,344	H18A	0,272	0,234
C13	-0,471	-0,381	H18B	0,265	0,231
C14	-0,467	-0,376	H18C	0,244	0,204
C15	0,465	0,357	N1	-0,245	-0,471
C16	-0,331	-0,346	Cl1	-0,045	-0,064
C17	-0,367	-0,243	O1	-0,327	-0,504
C18	-0,798	-0,643			

(III) molekülüne ait tüm atomların HF ve YFK yöntemleri için elde edilmiş Mulliken kısmi yüklerine karşılık gelen grafik Şekil 4.23.'de verilmiştir.



Şekil 4.23. (III) molekülü için Mulliken kısmi yükleri

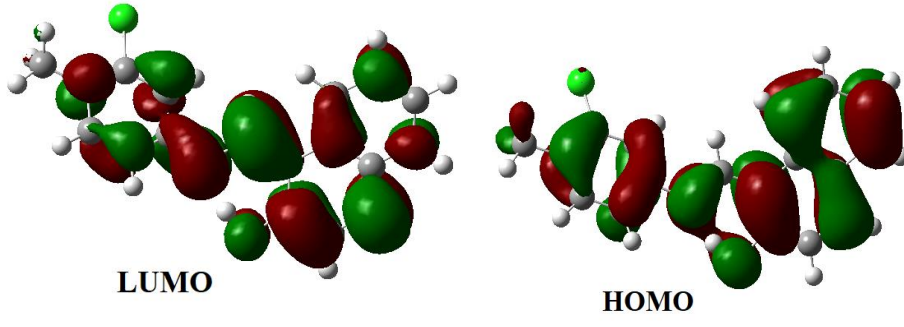
(III) molekülünün MEP haritası, YFK/B3LYP yöntemi kullanılarak elde edilmiş ve Şekil 4.24.'de verilmiştir. Şekil 4.24. ile verilen MEP haritası incelenecek olursa, MEP haritası üzerinde en negatif bölge O1 atomu üzerinde ve MEP değeri -0,044 a.b.'dir. Diğer bir negatif değer de Cl atomu üzerindedir ve değeri -0,014 a.b.'dir. Bu sonuca göre O1 atomu ve Cl atomları elektrofilik reaksiyona girme açısından en uygun bölgelerdir. Pozitif bölgeler ise hidrojen atomları üzerine yerleşmiştir. MEP haritası üzerinde en pozitif bölge ise C11 atomuna bağlı H11 atomu üzerinde görülmüştür ve MEP değeri +0,038 a.b. olarak elde edilmiştir. Elektrostatik potansiyel haritasından elde edilen bilgiler Mulliken analizinden elde edilen bilgilerle uyum içindedir.



Şekil 4.24. (III) molekülünün MEP haritası

YFK yöntemiyle elde edilen, moleküle ait sınır orbitalleri Şekil 4.25.'de verilmiştir. HOMO ve LUMO orbitallerinin enerji değerleri sırasıyla -5,814 eV ve -2,400 eV'dur. HOMO-LUMO orbitalleri arasındaki enerji farkı 3,414 eV'dur.

(III) Molekülünün toplam elektronik enerjisi ve dipol momenti sırasıyla YFK yöntemi kullanılarak -839,157018 Hartree ve 0,8398 Debye ve HF yöntemi kullanılarak -833,57000 Hartree ve 2,0317 Debye olarak elde edilmiştir.



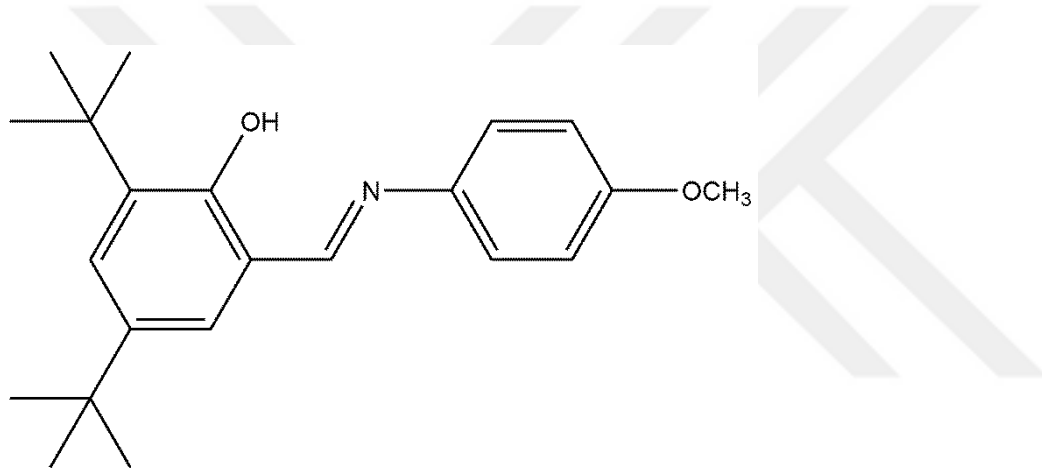
Şekil 4.25. (III) molekülüne ait HOMO ve LUMO görünümü



4.4. (IV) (E)-2,4-di-tert-bütil-6-((4- (metoksibenzilimino)metil)fenol Molekülü

4.4.1. (IV) Molekülünün eldesi

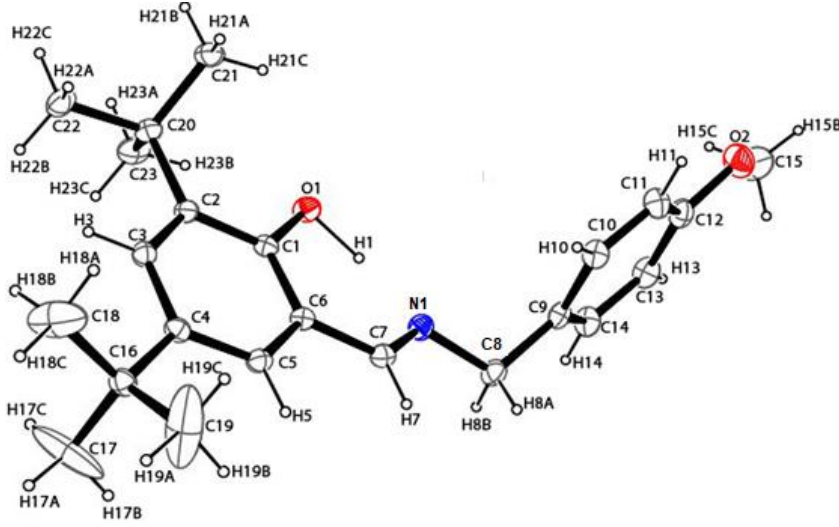
3,5-di-tert-butil-2-hidroksi-benzaldehid 46,8 mg (0,2 mmol) 30 ml etanolde çözüldü. Üzerine 20 ml etanolde çözülmüş 27,44 mg (0,2 mmol) 4-metoksibenzilaminin ilave edilerek geri soğutucu altında 4 saat kaynatıldı. Reaksiyon sonunda çözelti soğumaya bırakıldı. Çöken kısım alındı. X-ışınları için uygun tek kristaller etil alkol çözeltisinin oda sıcaklığında yavaş bir şekilde uçurulmasıyla elde edildi. (Verim = %86, Erime Noktası (EN) = 377-379 K). (III) bileşiğin kimyasal diyagramı Şekil 4.26' de gösterilmiştir.



Şekil 4.26. (IV) molekülünün kimyasal diyagramı

4.4.2. (IV) Molekülünün X-ışını kırınımı ve kuramsal geometrisi

(IV) molekülün deneysel bir ORTEP-3 diyagramı Şekil 4.27.'de, birim hücre içindeki bağlanma şekillerini gösteren paketlenme çizimi Şekil 4.28.'de ve hidrojen bağı geometrisi Çizelge 4.16.'da, X-ışınları deneyi sonucu elde edilen kristal parametreleri, veri toplama ve arıtım bilgileri Çizelge 4.17.'de ve bazı atomlara ait konum ve izotropik titreşim parametreleri Çizelge 4.18.'de verilmiştir.



Şekil 4.27. (IV) molekülünün ORTEP-3 diyagramı.

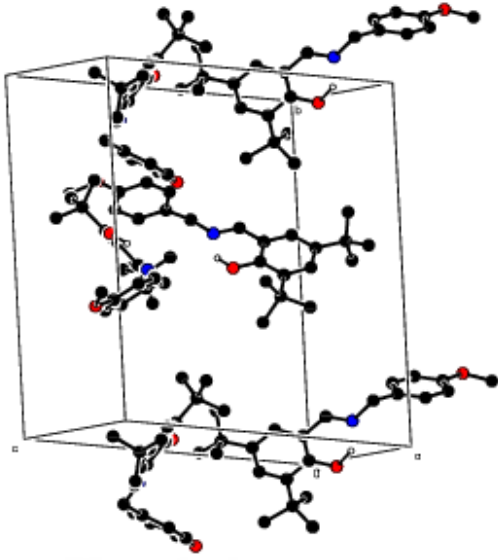
(IV) molekülü P212121 uzay grubunda ortorombik sistemde kristallenmiştir. Molekülün ORTEP-3 paket programı kullanılarak elde edilmiş moleküler çizimi Şekil 4.27’de verilmiştir. (IV) molekülünün X-ışınları kırınımı sonucunda enol-imin formda olduğu gözlemlenmiştir. Tek bağ karakteri gösteren C1–O1 [1,361(3) Å] ve çift bağ karakteri gösteren C7=N1 [1,268(4) Å] bağ uzunlukları molekülün enol-imin formunu benimsediğini desteklemektedir. C1–O1 ve C7=N1 bağ uzunluk değerleri, literatürdeki enol-imin formdaki diğer moleküllerin bağ uzunlukları ile uyum içindedir [54-59]. Moleküler yapı düzlemsel olmayıp, C1/C6 ve C9/C14 aromatik halkaları arasındaki dihedral açı 79,63 (4)° olarak belirlenmiştir. Moleküle ait diğer seçilmiş bağ uzunlukları, bağ açıları ve burulma açıları Çizelge 4.19.’da listelenmiştir.

(IV) molekülü kristal yapıda molekül içi O–H···N hidrojen bağı ile karalı hale gelmiştir. Ayrıca (IV) molekülü moleküller arası C–H··· π hidrojen bağıyla molekülleri bir arada tutmaktadır. Hidrojen bağlarına ait detaylar Çizelge 4.16.’da verilmiştir. Şekil 4.28’de (IV) molekülüne ait paketlenme yapısı görülmektedir.

Çizelge 4.19. (IV) molekülün hidrojen bağı geometrisi (Å)

D–H···A	D–H	H···A	D···A	D–H···A
O1–H1···N1	1,18(4)	1,56(4)	2,615(3)	145(3)
C8–H8A···Cg(1) ⁱ	0,97	2,76	3,680(4)	159

Simetri kodu: (i): 1+x, y, z. Cg(1): C1/C6 halkasının sentroididir.



Şekil 4.28. (IV) molekülüne ait paketlenme yapısı

Çizelge 4.20. (IV) molekülün veri toplama ve arıtım bilgileri

Molekül Formülü	$C_{23}H_{31}NO_2$
Formül Ağırlığı	353,49 akb
Sıcaklık	293 K
Kristal Sistemi	Ortorombik
Uzay Grubu	P 212121
$a; b; c$ (Å)	6,5349(4); 17,0416(12); 19,0775(11)
$\alpha; \beta; \gamma$ (°)	90; 90; 90
V (Å³)	2124,6 (2)
Yoğunluk (D_x) (Mg m⁻³)	1,105
X-ışını türü, Dalga boyu	Mo K α , $\lambda = 0,71069$ Å
Z	4
Soğurma Katsayısı (μ) (mm⁻¹)	0,07
$\theta_{\text{maks}}; \theta_{\text{min}}$ (°)	1,6°; 26,0°
Ölçülen Yansımaya	12158
Bağımsız Yansımaya	4167
Gözlenen Yansımaya [$I > 2\sigma(I)$]	2817
Parametre Sayısı	241
$R[F_2 > 2\sigma(F_2)]; wR(F_2); S$	0,060; 0,172; 1,02
Rint	0,058

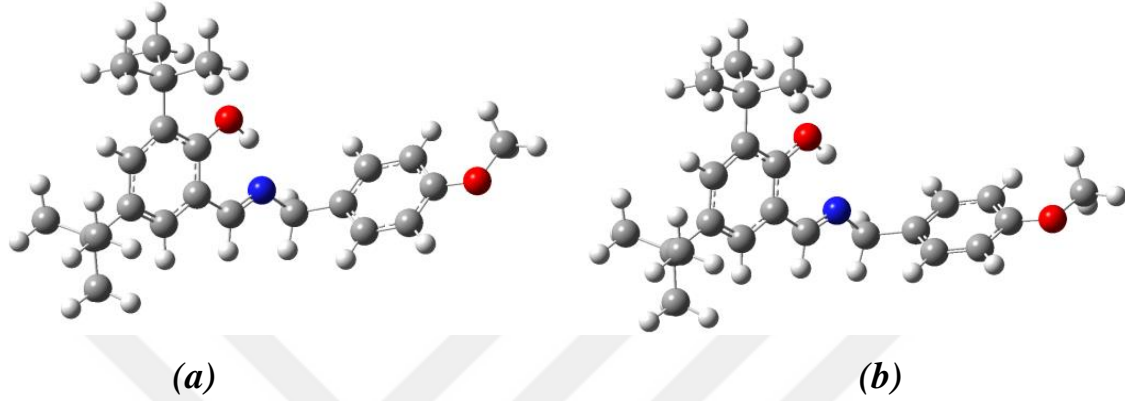
Çizelge 4.21. (IV) molekülün bazı atomlarının kesirsel koordinatları ve $U_{eş}$ (Å^2) değerleri

Atom	x	y	z	$U_{eş}$
C1	0,7457 (4)	0,49231 (16)	0,40616 (13)	0,0545 (6)
C2	0,9183 (4)	0,44851 (16)	0,38624 (14)	0,0575 (6)
C3	1,0081 (5)	0,46887 (15)	0,32323 (13)	0,0593 (7)
C4	0,9423 (4)	0,52943 (15)	0,27946 (13)	0,0580 (7)
C5	0,7746 (4)	0,57135 (15)	0,30161 (14)	0,0595 (7)
C6	0,6750 (4)	0,55361 (15)	0,36423 (13)	0,0556 (6)
C7	0,4945 (5)	0,59910 (17)	0,38286 (15)	0,0628 (7)
C8	0,1988 (5)	0,6324 (2)	0,44649 (18)	0,0749 (9)
C9	0,1678 (4)	0,65452 (17)	0,52146 (17)	0,0653 (7)
C10	-0,0113 (5)	0,6377 (2)	0,5554 (2)	0,0825 (10)
C11	-0,0432 (6)	0,6593 (2)	0,6243 (2)	0,0868 (10)
C12	0,1062 (6)	0,69842 (19)	0,66086 (19)	0,0812 (10)
C13	0,2879 (6)	0,7167 (2)	0,6272 (2)	0,0820 (10)
C14	0,3167 (5)	0,69462 (18)	0,55894 (18)	0,0736 (9)
C15	-0,0780 (9)	0,6952 (4)	0,7679 (3)	0,152 (2)
C16	1,0441 (5)	0,54738 (17)	0,20858 (14)	0,0662 (7)
C17	1,2634 (9)	0,5254 (6)	0,2079 (3)	0,209 (4)
C18	0,9435 (13)	0,5039 (6)	0,1541 (2)	0,276 (6)
C19	1,0343 (19)	0,6290 (3)	0,1918 (4)	0,318 (8)
C20	1,0042 (5)	0,38239 (17)	0,43300 (16)	0,0677 (8)
C21	0,8438 (7)	0,31763 (19)	0,4426 (2)	0,0913 (11)
C22	1,1970 (6)	0,3456 (2)	0,4005 (2)	0,0942 (12)
C23	1,0654 (6)	0,4147 (2)	0,50449 (16)	0,0799 (9)
O1	0,6480 (3)	0,47530 (12)	0,46732 (10)	0,0709 (6)
O2	0,0951 (6)	0,7221 (2)	0,72903 (15)	0,1176 (10)
N1	0,3848 (4)	0,58554 (14)	0,43631 (13)	0,0674 (6)

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

(IV) molekülünün teorik çalışmaları için giriş dosyasının hazırlanmasında X-ışınlarından elde edilen kesirsel koordinatlardan faydalanılmıştır. (IV) molekülü için geometri optimizasyonları HF ve YFK/B3LYP yöntemleri kullanılarak yapılmıştır. Baz seti olarak

LANL2DZ fonksiyonu kullanılmıştır. Geometri optimizasyonundan elde edilen geometriler Şekil 4.29.'da, teorik hesaplamalardan elde edilen bağ uzunlukları, bağ açıları ve burulma açıları ise deneysel sonuçlarla birlikte Çizelge 4.19.'da verilmiştir.



Şekil 4.29. (IV) molekülüne ait optimize geometrileri (a=YFK; b=HF)

Çizelge 4.22. (IV) molekülüne ait bazı geometrik parametreler

Parametreler	Deneysel	YFK	HF
Bağ Uzunlukları (Å)			
O1—C1	1,361 (3)	1,361	1,367
N1—C7	1,268 (4)	1,267	1,275
N1—C8	1,467 (4)	1,467	1,464
C1—C6	1,395 (4)	1,394	1,400
C1—C2	1,405 (4)	1,404	1,412
C3—C2	1,382 (4)	1,381	1,391
C3—C4	1,396 (4)	1,395	1,409
C2—C20	1,543 (4)	1,542	1,545
O2—C12	1,364 (4)	1,363	1,378
O2—C15	1,429 (6)	1,428	1,433
C6—C5	1,394 (4)	1,393	1,404
C6—C7	1,456 (4)	1,455	1,470
C4—C5	1,375 (4)	1,374	1,382
KOK		0,020	0,036

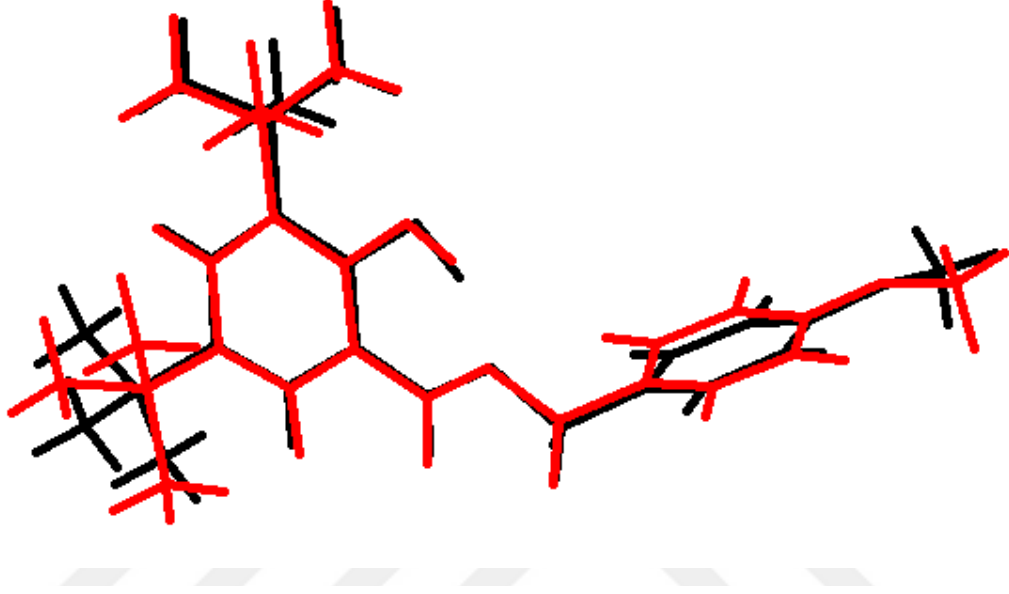
Çizelge 4.19. (devam) (IV) molekülüne ait bazı geometrik parametreler

Parametreler	Deneysel	YFK	HF
Bağ açıları (°)			
C7—N1—C8	118,4 (3)	118,40	121,27
O1—C1—C6	119,7 (2)	119,72	120,31
O1—C1—C2	119,7 (2)	119,68	119,06
C12—O2—C15	116,2 (4)	116,25	121,24
N1—C7—C6	123,9 (3)	123,88	123,80
C4—C5—C6	121,5 (2)	121,53	121,52
N1—C8—C9	112,1 (3)	112,12	112,37
C13—C14—C9	122,0 (3)	121,59	121,06
O2—C12—C11	126,2 (4)	126,19	124,34
O2—C12—C13	114,9 (4)	114,90	115,83
C11—C12—C13	118,9 (3)	118,89	119,81
C12—C11—C10	120,4 (3)	119,81	119,39
C9—C10—C11	121,5 (3)	121,96	121,58
KOK		0,033	1,368
Burulma açıları (°)			
O1—C1—C2—C3	179,5 (2)	179,5	-179,95
O1—C1—C2—C20	-1,5 (4)	-1,52	0,02
O1—C1—C6—C7	-1,8 (4)	-1,84	-0,09
C8—N1—C7—C6	-175,9 (3)	-175,86	-179,05
C5—C6—C7—N1	175,9 (3)	175,88	179,70203
C1—C6—C7—N1	-2,4 (4)	-2,38	-0,27
C7—N1—C8—C9	-139,8 (3)	-139,77	-127,85
C10—C9—C8—N1	-125,7 (3)	-125,69	-140,41
C14—C9—C8—N1	56,0 (4)	55,98	41,57
C15—O2—C12—C11	8,1 (6)	8,04	1,04
C15—O2—C12—C13	-172,0 (4)	-171,95	-178,73
O2—C12—C11—C10	-179,2 (3)	-179,14	-179,97

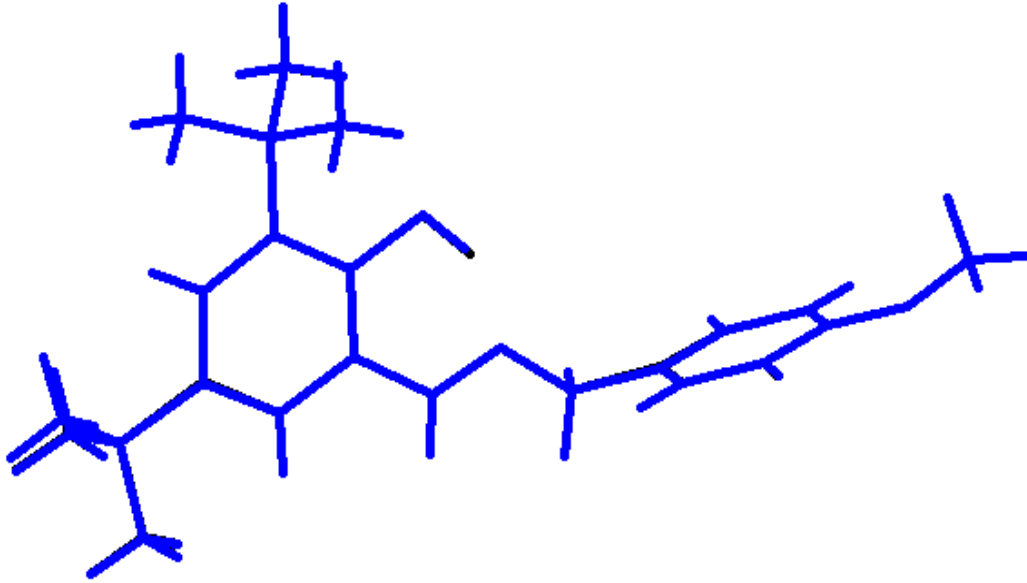
Hesaplama sonuçları ve deneysel sonuçları karşılaştırmak için KOK hata hesabı kullanılmıştır. Bağ uzunluğu ve bağ açıları için hesaplanan KOK değerleri YFK için 0,020 Å ve 0,033° ve HF için sırasıyla 0,036 Å ve 1,368° olarak elde edilmiştir. Şekil 4.30.'da

X-ışını geometrisi ile hesaplanan geometrilerin örtüşmeleri görülmektedir. Deneysel ve teorik geometrilerin örtüşmelerinden ortaya çıkan KOK değerleri YFK için 0,02 Å ve HF için ise 0,62 Å 'dur. Buna göre, YFK optimize yapısının HF optimize yapısına göre X-ışını moleküler geometrisini daha iyi temsil ettiği görülmüştür.

(a)



(b)



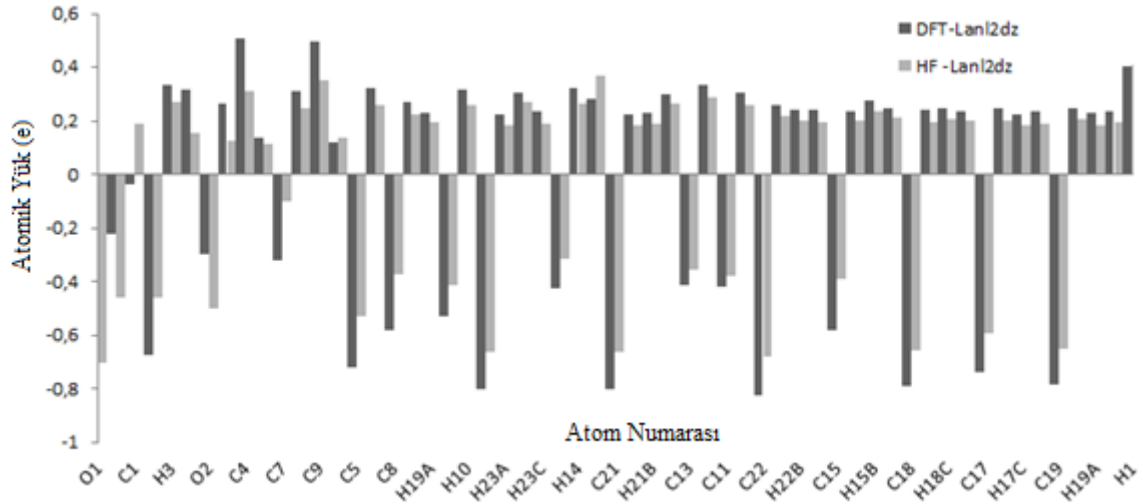
Şekil 4.30. (IV) molekülünün deneysel ve hesaplanan geometrilerinin örtüşmesi [X-ışını geometrisi (siyah) ile a=HF (kırmızı) ve b=YFK (mavi) yöntemleriyle elde edilen] molekülünün deneysel ve hesaplanan geometrilerinin örtüşmesi

4.4.3. (IV) Molekülünün elektronik özellikleri

(IV) molekülüne ait Mulliken yük dağılımları HF ve YFK yöntemleri kullanılarak hesaplanmıştır. Çizelge 4.20.'de verilen yük dağılımları incelendiğinde O1 ve O2 atomlarının büyük bir negatif yük dağılımına sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca molekülde yer alan tüm hidrojen atomları pozitif yüklü iken bunlara bağlı olan karbon atomları negatif yüke sahiptir. (IV) molekülüne ait HF ve YFK yöntemleri kullanılarak hesaplanan Mulliken kısmi yüklerine karşılık gelen grafik Şekil 4.31.'de verilmiştir.

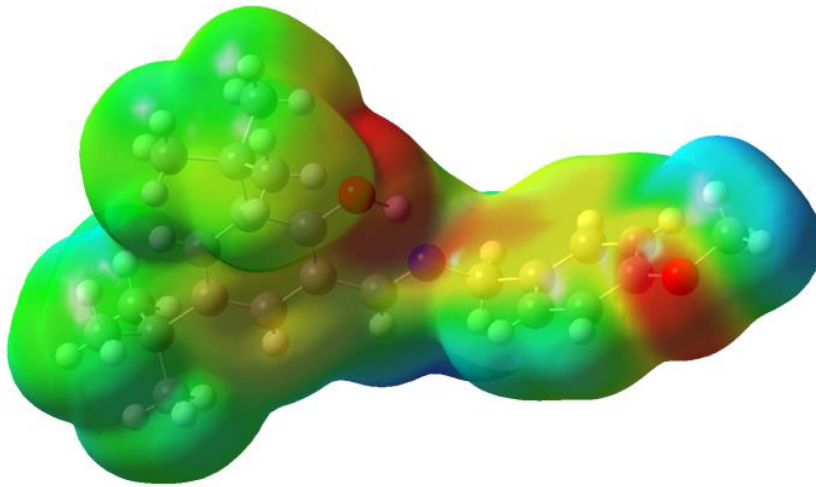
Çizelge 4.23. (IV) molekülüne ait Mulliken yük dağılımı (e)

Atom	YFK	HF	Atom	YFK	HF	Atom	YFK	HF
O1	-0,489	-0,704	H21A	0,225	0,185	C23	-0,803	-0,662
N2	-0,222	-0,46	H21B	0,233	0,19	H23A	0,224	0,184
C1	-0,034	0,189	H21C	0,298	0,266	H23B	0,303	0,271
C3	-0,672	-0,457	C13	-0,415	-0,352	H23C	0,234	0,19
H3	0,333	0,268	H13	0,333	0,288	C14	-0,425	-0,315
C2	0,318	0,156	C11	-0,421	-0,378	H14	0,321	0,265
O2	-0,296	-0,499	H11	0,304	0,259	C12	0,283	0,371
C6	0,266	0,127	C22	-0,821	-0,68	C21	-0,802	-0,661
C4	0,509	0,314	H22A	0,26	0,219	H17C	0,223	0,182
C20	0,14	0,114	H22B	0,241	0,2	H17B	0,235	0,188
C7	-0,319	-0,1	H22C	0,239	0,196	C19	-0,784	-0,652
H12	0,309	0,248	C15	-0,581	-0,389	H19B	0,247	0,205
C9	0,498	0,351	H15A	0,236	0,202	H19A	0,229	0,181
C16	0,119	0,139	H15B	0,279	0,237	H19C	0,236	0,197
C5	-0,72	-0,529	H15C	0,247	0,215	H1	0,402	0,53
H5	0,324	0,261	C18	-0,789	-0,654	C17	-0,739	-0,595
C8	-0,582	-0,374	H18A	0,239	0,193	H17A	0,245	0,2
H18A	0,269	0,225	H18C	0,246	0,205	C10	-0,53	-0,414
H19A	0,23	0,194	H18B	0,238	0,199	H10	0,318	0,26



Şekil 4.31. (IV) molekülünün yöntemleri için Mulliken kısmi yükleri

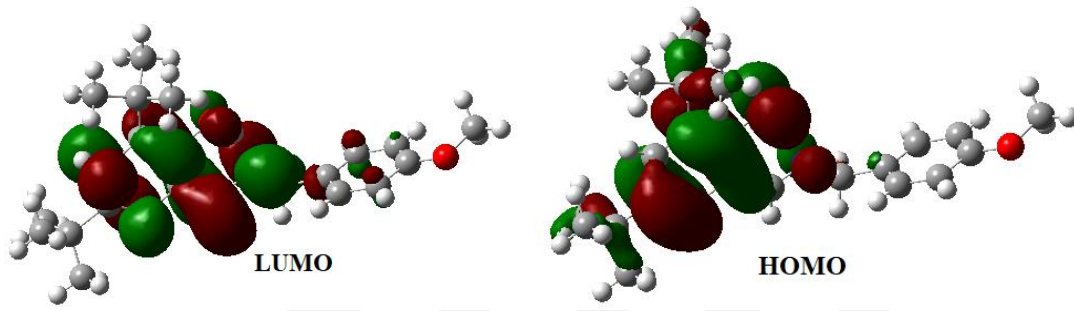
(IV) molekülüne ait MEP haritası YFK/B3LYP yönteminden elde edilen optimize geometri kullanılarak hesaplanmış ve Şekil 4.32’de verilmiştir. Şekil 4.32 ile verilen MEP haritası incelendiğinde negatif (kırmızı) bölgeler N1, O1 ve O2 atomları üzerinde belirlenmiştir. MEP haritası üzerinde en negatif bölgeler O1 ve O2 atomları üzerinde ve MEP değerleri -0,066 ve -0,052 a.b.’dir. N1 atomunun MEP değeri ise -0,039 a.b.’dir. Bu sonuca göre O1 ve O2 atomları elektrofilik reaksiyona girme açısından en uygun bölgelerdir. Pozitif bölgeler ise H atomları üzerine yerleşmiştir. MEP haritası üzerinde en pozitif bölge ise C7 atomuna bağlı H7 atomu üzerinde görülmüştür ve MEP değeri +0,041 a.b. olarak elde edilmiştir.



Şekil 4.32. YFK yöntemine göre çizilen moleküler elektrostatik potansiyel haritası

YFK yöntemiyle elde edilen, moleküle ait sınır orbitalleri Şekil 4.33’de verilmiştir. HOMO ve LUMO orbitallerinin enerji değerleri sırasıyla -5,434 eV ve -1,121 eV’dir. HOMO-LUMO orbitalleri arasındaki enerji farkı 4,3129 eV’dir.

(IV) Molekülünün toplam elektronik enerjisi ve dipol momenti sırasıyla YFK yöntemi kullanılarak -1100,61858213 Hartree ve 1,6687 Debye ve HF yöntemi kullanılarak -1092,86522141 Hartree ve 3,7031 Debye olarak elde edilmiştir.



Şekil 4.33. (IV) molekülüne ait HOMO ve LUMO görünümü

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Bu tez çalışmasında, (I) Bis{1-[[p-fenoksifenilimino]methilenil]-2-naftalenolato-N,O}Bakır, (II) (E)-1-((3-kloro-4-metilfenilimino)metil)naftalen-2-ol Bakır, (III) (E)-1-((3-kloro-4metil-fenilimino)metil)naftalen-2-ol) ve (IV) (E)-2,4-di-tert-bütül-6-((4-(metoksi benzil-imino)metil)fenol moleküllerin kristal yapıları X-ışınları kırınımı yöntemiyle aydınlatılmıştır. Bu moleküllerin teorik çalışmaları Gaussian 09W programı kullanılarak yapılmıştır. Teorik çalışmalarda HF ve YFK yöntemleri kullanılmıştır. İlk aşamada moleküllerin en karalı geometrilerine ulaşmak için optimize yapıları elde edilmiştir. Buradan elde edilen sonuçlar X-ışınları sonuçlarıyla karşılaştırılmıştır. Bunun yanında, moleküllerin Mulliken yük dağılımları, sınır orbitalleri, MEP haritaları ve dipol momentleri teorik yolla tespit edilmiştir.

5.1.1. X-ışını kırınımı ve kuramsal geometri

Schiff baz ligandlarının mükemmel özellikleri göz önüne alındığında, bu ligandların bir dizi kompleksinin bakır (II) ve nikel (II) gibi geçiş metali iyonları kullanarak sentezlenebilmekte ve bu komplekslerin karakteri hakkında doğru yorumlar yapılabilmektedir. Schiff baz ligandlarının yapısında bulunan bazı bakır (II) kompleksleri, antifungal, antibakteriyel ve antikanser özelliklere sahiptir. Bu araştırmada iki Cu(II) metal kompleksi Schiff baz molekülünün yapısı X-ışınları kırınım tekniği ile aydınlatılmıştır. (I) ve (II) moleküllerinin, bağ parametreleri, birim hücredeki şekillenimleri deney verileri kullanılarak bulunmuştur. (III) ve (IV) organik moleküllerinin de aynı şekilde bağ parametreleri, birim hücre şekillenimleri deney verileri kullanılarak bulunmuştur.

(I) ve (II) komplekslerin yapısı, kristalografik olarak yerleştirilmiş bir inversiyon merkezi üzerinde bulunur. İversiyon merkezindeki Cu atomu dört koordinatlıdır. Cu atomuna bağlı iki O ve iki N atomu ile kare düzlemsel bir geometri oluşturmaktadır.

(I) molekülünde, Cu(II) atomu etrafındaki koordinasyon kare düzlem yapıda olup N1-Cu1-O1i ve N1-Cu1-O1 açıları sırasıyla 90,08 (9)° ve 89,92 (9)° olarak elde edilmiştir. Koordinasyon düzleminde Cu1—O1 ve Cu1—N1 bağ uzunlukları sırasıyla 1,887(19) ve

1,970(2) Å olarak elde edilmiştir. Bu bağ uzunlukları literatürdeki benzer moleküllerdeki bağ uzunlukları ile uyum içindedir. Molekülün tamamı düzlemsel olmayıp aromatik naftalin A (C1-C10), fenil B (C12-C17) ve C (C18-C23) halkaların oluşturduğu düzlemler arasındaki dihedral açılar sırasıyla 54,74° (A/B), 40,49° (A/C) ve 85,21° (B/C) olarak elde edilmiştir.

(II) bileşiğinde, bir bakır iyonunun iki Schiff baz ligantıyla O ve N atomlarından koordinasyonu ile oluşmuştur. Bileşik bakır atomu etrafında inversiyon simetrisine sahiptir. Cu(II) atomu etrafındaki koordinasyon kare düzlem yapıda olup O1i—Cu1—N1 ve O1—Cu1—N1 açıları sırasıyla 89,09 (9)° ve 90,91 (9)° olarak elde edilmiştir. Koordinasyon düzleminde Cu1—O1 ve Cu1—N1 bağ uzunlukları sırasıyla 1,876 (2) ve 1,998 (3) Å olarak elde edilmiştir. Bu bağ uzunlukları literatürdeki benzer moleküllerdeki bağ uzunlukları ile uyum içindedir. Molekülün tamamı düzlemsel olmayıp naftalin A (C7-C8), fenil B (C12-C17) oluşturduğu düzlemler arasındaki dihedral açısı 49,07(14)° (A/B), olarak elde edilmiştir.

(III) molekülü, enol-imin formda olup, molekül içi O-H···N tipi hidrojen bağı ile kararlı hale gelmiştir. C9—O1 [1,320(9) Å] bağı tek bağ karakteri gösterirken ve C11=N1 [1,300(8) Å] bağı çift bağ karakteri göstermiştir. Bu bağ uzunlukları molekülün enol-imin formunda olduğunu desteklemektedir. Ayrıca (III) molekülü moleküller arası C-H···π hidrojen bağıyla molekülleri bir arada tutmaktadır.

(IV) molekülünün X-ışınları kırınımı sonucunda enol-imin formda olduğu gözlemlenmiştir. C1—O1 [1,361(3) Å] bağı tek bağ karakteri gösterirken ve C7=N1 [1,268(4) Å] bağı çift bağ karakteri göstermiş olup bu bağ uzunlukları molekülün enol-imin formunu benimsediğini desteklemektedir. C1—O1 ve C7=N1 bağ uzunluk değerleri, literatürdeki enol-imin formdaki diğer moleküllerin bağ uzunlukları ile uyum içindedir [68-73]. Moleküler yapı düzlemsel olmayıp, C1/C6 ve C9/C14 aromatik halkaları arasındaki dihedral açısı 79,63 (4)° olarak belirlenmiştir. (IV) molekülü kristal yapıda molekül içi O-H···N hidrojen bağı ile kararlı hale gelmiştir. Ayrıca (IV) molekülü moleküller arası C-H···π hidrojen bağıyla molekülleri bir arada tutmaktadır.

Moleküllere ait teorik hesaplamalar HF ve YFK yöntemleri kullanılarak elde edilmiştir. Teorik sonuçlar ile deneysel sonuçları karşılaştırmak için KOK hata hesabı kullanılmıştır.

Bu sonuçlara göre, bağ uzunluklarını elde etmede HF yöntemi daha başarılı iken bağ açılarını elde etmede YFK yöntemi daha başarılı sonuçlar vermiştir. Bunun yanı sıra moleküllerin deneysel ve teorik geometrilerinin üst üste örtüşmelerini dikkate aldığımızda (I) molekülünde HF en iyi örtüşmeyi verirken diğer (II), (III) ve (IV) moleküllerinde YFK yöntemi en iyi örtüşmeyi vermiştir. Genel olarak değerlendirildiğinde her iki yöntemin de moleküler hesaplamalarda başarılı olduğu sonucu çıkarılmıştır.

5.1.2. Elektronik özellikler

(I), (II), (III) ve (IV) moleküllerinin Mulliken yük dağılımları, sınır orbitalleri ve MEP haritaları teorik olarak belirlenmiştir.

(I) ve (II) molekülüne ait Mulliken yük dağılımları incelendiğinde Cu iyonunun en pozitif kısmi yüke sahip olduğu görülmektedir. Cu iyonu ile koordine olan N1 ve O1 atomlarının ise büyük bir negatif yük dağılımına sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca molekülde yer alan tüm hidrojen atomları pozitif yüklü iken bunlara bağlı olan karbon atomları negatif yüke sahiptir. (III) molekülüne ait Mulliken yük dağılımları incelendiğinde C11, N1 ve O1 atomlarının büyük bir negatif yük dağılımına sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca molekülde yer alan tüm hidrojen atomları pozitif yüklü iken bunlara bağlı olan karbon atomları negatif yüke sahiptir. (IV) molekülüne ait Mulliken yük dağılımları incelendiğinde O1 ve O2 atomlarının büyük bir negatif yük dağılımına sahip olduğu görülmüştür. Bu sonuçla, moleküller içerisinde elektronegatif oksijen atomlarının negatif kısmi yükle yüklendikleri söylenebilir. Bunun nedeni atomların molekül içindeki bulunduğu konum ve elektronegatiflik etkisi olabilir.

(I), (II), (III) ve (IV) moleküllerinin MEP haritaları incelendiğinde en negatif bölgenin fenolik oksijen atomu üzerine yerleştiği anlaşılmıştır. En pozitif bölgelerin ise hidrojen atomları üzerinde olduğu görülmüştür. Moleküllerdeki negatif ve pozitif bölgeler olası kimyasal reaksiyonların ve hidrojen bağlarının bu noktalardan olabileceğine işaret eder [60].

Sınır orbitalleri diğer bir elektronik özelliklerdendir. HOMO ve LUMO orbitalleri arasındaki enerji farkı molekülün kararlılığının ve reaktifliğinin bir ölçüsü olarak

kullanılabilmektedir. Eğer HOMO-LUMO arası enerji farkı büyük ise molekül kararlı ve daha az reaktiftir [61].

(I) molekülünün α -HOMO ve α -LUMO enerjileri sırasıyla -5,495 eV ve -2,001 eV, β -HOMO ve β -LUMO enerjileri sırasıyla -5,464 eV ve -2,651 eV olarak elde edilmiştir. HOMO-LUMO arasındaki enerji farkı ise α için 3,494 eV ve β için 2,813 eV olarak elde edilmiştir. (II) molekülünün α -HOMO ve α -LUMO enerjileri sırasıyla -5,585 eV ve -2,058 eV, β -HOMO ve β -LUMO enerjileri sırasıyla -5,535 eV ve -2,717 eV olarak elde edilmiştir. HOMO-LUMO arasındaki enerji farkı ise α için 3,527 eV ve β için 2,818 eV olarak elde edilmiştir. (II) molekülünün HOMO-LUMO enerji farkı (I) molekülünden daha büyüktür. Bu nedenle (II) molekülü (I)'den daha kararlı ve daha az reaktiftir.

(III) molekülünün HOMO ve LUMO orbitallerinin enerji değerleri sırasıyla -5,814 eV ve -2,400 eV'dur. HOMO-LUMO orbitalleri arasındaki enerji farkı 3,414 eV'dur. (IV) molekülünün HOMO ve LUMO orbitallerinin enerji değerleri sırasıyla -5,434 eV ve -1,121 eV'dur. HOMO-LUMO orbitalleri arasındaki enerji farkı 4,3129 eV'dur. (IV) molekülünün HOMO-LUMO enerji farkı (III) molekülünden daha büyüktür. Bu nedenle (IV) molekülü (III)'den daha kararlı ve daha az reaktiftir.

Dipol moment kutupluluğun bir ölçüsüdür. (I) ve (II) molekülleri Cu atomuna göre inversiyon simetrisine sahiptir. Dolayısıyla hesaplanan dipol momentler sıfır olarak elde edilmiştir. (III) Molekülünün dipol momentleri YFK ile 0,8398 Debye ve HF yöntemi ile 2,0317 Debye olarak elde edilmiştir. (IV) Molekülünün dipol momentleri YFK ile 1,6687 Debye ve HF ile 3,7031 Debye olarak elde edilmiştir. (IV) molekülünün dipol momentleri (III) molekülünden daha büyüktür ve dolayısıyla (IV) molekülü (III)'den daha fazla kutupluluğa sahiptir.

5.2. Öneriler

İncelenen moleküllerin ileri araştırmalarda IR, UV, NMR ve Raman spektrumları ele alınabilir. Farklı teorik yöntemler ile hesaplamalar yapılabilir.

KAYNAKLAR

1. Sonnenberg, J., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K. and Fukuda, R. (2009). Gaussian 09, Revision C. 01; Gaussian, Inc. Wallingford, CT.
2. Foresman, J. and Frisch, A.M. (1996). Exploring chemistry with electronic structure methods. Gaussian Inc., Pittsburg.
3. Sharaby, C.M., Amine, M.F. and Hamed, A.A. (2017). Synthesis, structure characterization and biological activity of selected metal complexes of sulfonamide Schiff base as a primary ligand and some mixed ligand complexes with glycine as a secondary ligand. *Journal of Molecular Structure*, 1134, 208-216.
4. Redshaw, C. (2017). Use of metal catalysts bearing schiff base macrocycles for the ring opening polymerization (ROP) of cyclic esters. *Catalysts*, 7, 165.
5. Roberts, D.W., Schultz, T.W. and Marie, A. (2017). Api, Skin sensitization QMM for HRIPT NOEL data: aldehyde Schiff-base domain. *Chemical Research in Toxicology*, 30, 1309-1316.
6. DiRisio, R.J., Armstrong J.E., Frank, M.A., Lake, W.R. and McNamara, W. R. (2017). Cobalt Schiff-base complexes for electrocatalytic hydrogen generation. *Dalton Transactions*, 46(31): p. 10418-10425.
7. Pfeiffer, P., Breith, E., Lübbe, E. and Tsumaki, T. (1933). Tricyclische orthokondensierte nebenvale n zringe. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 503, 84-130.
8. Gómez-Ruiz, S., Gallego, B., Kaluđerović, M.R., Kommera, H., Hey-Hawkins, E., Paschke, R. and Klučerović, G. N. (2009). Novel gallium (III) complexes containing phthaloyl derivatives of neutral aminoacids with apoptotic activity in cancer cells. *Journal of Organometallic Chemistry*, 694, 2191-2197.
9. Grabarić, Z., Lazarević, Z. and Koprivanac, N. (1993). Simultaneous first-derivative spectrophotometric determination of nickel and manganese complexes with 2-(2-pyridylmethyleneamino) phenol. *Analytical letters*, 26, 2455-2471.
10. Alarcón, S.H., Pagani, D., Bacigalupo, J. and Olivieri, A.C. (1999). Spectroscopic and semi-empirical MO study of substituent effects on the intramolecular proton transfer in anils of 2-hydroxybenzaldehydes. *Journal of Molecular Structure*, 475, 233-240.

11. Nazır, H., Yıldız, M., Yılmaz, H., Tahir, M.N. and Ülkü, D. (2000). Intramolecular hydrogen bonding and tautomerism in Schiff bases. Structure of N-(2-pyridil)-2-oxo-1-naphthylidenemethylamine. *Journal of Molecular Structure*, 524, 241-250.
12. Rice, L.B. 2006. Unmet medical needs in antibacterial therapy. *Biochemical Pharmacology*, 71, 991-995.
13. Da Silva, C.M., Da Silva D.L., Modolo, L.V., Alves, R.B., de Resende, M.A. and Martins, C.V.B. (2011). Schiff bases: A short review of their antimicrobial activities. *Journal of Advanced Research*, 2, 1-8.
14. Sundriyal, S., Sharma, R.K. and Jain, R. (2006). Current advances in antifungal targets and drug development. *Current Medicinal Chemistry*, 13, 1321-1335.
15. Rehman, W., Baloch, M.K., Muhammad, B., Badshah A. and Khan, K.M. (2004). Characteristic spectral studies and in vitro antifungal activity of some Schiff bases and their organotin (IV) complexes. *Chinese Science Bulletin*, 49, 119-122.
16. Pandeya S.N., Sriram D., Nath, G. and Clercq, E. D. (1999). Synthesis, antibacterial, antifungal and anti-HIV activity of Schiff and Mannich bases of isatin with N-[6-chlorobenzothiazol-2-yl] thiosemicarbazide. *Indian Journal of Pharmaceutical Sciences*, 61, 358-361.
17. Sridhar, S.K., Pandeya, S.N., Stables, J.P. and Ramesh, A. (2002). Anticonvulsant activity of hydrazones, Schiff and Mannich bases of isatin derivatives. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 16, 129-132.
18. Ibrahim, A.M. (1992). Electrical and thermal behaviour of some Schiff bases and their charge transfer complexes with acidic acceptors. *Thermochimica Acta*, 197, 211-217.
19. Tanaka, K., Shimoura, R. and Caira, M.R. (2010). Synthesis, crystal structures and photochromic properties of novel chiral Schiff base macrocycles. *Tetrahedron Letters*, 51, 449-452.
20. Pistolis, G., Gegiou, D. and Hadjoudis, E. (1996). Effect of cyclodextrin complexation on thermochromic Schiff bases. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 93, 179-184.
21. Atta, A.M., Shaker, N. and Maysour, N. (2006). Influence of the molecular structure on the chemical resistivity and thermal stability of cured Schiff base epoxy resins. *Progress in Organic Coatings*, 56, 100-110.

22. Jia, J.-H., Tao, X.M., Li, Y.J. and Sheng, W.J. (2011). Synthesis and third-order optical nonlinearities of ferrocenyl Schiff base. *Chemical Physics Letters*, 514, 114-118.
23. İnternet: Röntgenstrahlung (2019). "Georg-August-Universität Göttingen". URL: <https://lp.uni-goettingen.de/get/text/6639>. Son Erişim Tarihi: [23.04.2019]
24. Özdoğan, T., Kara, M., Gümüş, S. ve Orbay M. (2005). *Modern Fizik*. Ankara: Pegem Akademi Yayıncılık.
25. Dikici, M. (1993). *Katıhal fiziğine giriş*. Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun.
26. Koçak, F. (2015). Tiyoferen içeren Schiff bazı bileşiklerinin kristal ve moleküler yapılarının deneysel ve kuramsal yöntemlerle incelenmesi. Yayımlanmamış Yüksek Lisans Tezi, Amasya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Amasya.
27. Pickworth, J. and Kenneth, N. T. (1972). *Crystal structure analysis: a Primer*, New York:Oxford University Press,
28. Haüy, R. J. (1784). *Essai d'une Théorie sur la Structure des Crystaux, Appliquee a Plusieurs Genres de Substances Crystallisees*. Goué and Née, Paris.
29. Cullity, B. D. and Stock, S. R. (2001). *Elements of X-ray Diffraction* (3rd Edition). New York:Prentice Hall,
30. Giacovazzo, C., C., Monaco, H.L., Viterbo, D., Scordari, F., Gilli, G., Zanotti, G. and Catti M. (2002). *Fundamentals of Crystallography*. New York: Oxford University Press.
31. Stout, G. H. and Jensen L.H. (1989). *X-ray structure determination: a practical guide*. New York: A Wiley-Interscience publication, USA.
32. Monaco, H.L. and Artioli, G. (2002). Experimental methods in X-ray and neutron crystallography. *Fundamentals of Crystallography*, 2, 344-347.
33. Baerends, E.J. and Gritsenko, O.V. (1997). A quantum chemical view of density functional theory. *The Journal of Physical Chemistry A*, 101, 5383-5403.
34. North, A., D.t. Phillips, and F.S. Mathews. (1968). A semi-empirical method of absorption correction. *Acta Crystallographica Section A, Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography*, 24, 351-359.
35. Woolfson, M.M. (1987). Direct methods—from birth to maturity. *Acta Crystallographica Section A, Foundations of Crystallography*, 43, 593-612.
36. Sheldrick, G.M. SHELXS-97 and SHELXL-97.(1997). Program for Crystal Structure Solution and Refinement. University of Göttingen, Germany.

37. Born, M. and Oppenheimer, R. (1927). Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, 389, 457-484.
38. Internet: Gros, C. (2018). Vorlesung von Festkörpertheorie II SS 08. URL: e-mail adresse: itp.uni-frankfurt.de, Son Erişim Tarihi:[18.11.2018].
39. Kohn, W. and Sham, L.J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140, A1133-1138.
40. Lee, C., W. Yang, and Parr, R.G. (1988). Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, 37, 785.
41. Becke, A.D. (1993). A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories. *The Journal of Chemical Physics*, 98, 1372-1377.
42. Becke, A.D. (1993). Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, 98, 5648-5652.
43. Stephens, P.J., Devlin, F.J., Chabalowski C.F. and Frisch M.J. (1994). Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields. *The Journal of Physical Chemistry*, 98, 11623-11627.
44. Leach, A.R. (2001). *Molecular modelling: Principles and Applications* (2nd Edition), England: Pearson Education Limited..
45. Hussein, W., Walker, C.G., Peralta-Inga, Z. and Murray, J.S. (2001). Computed electrostatic potentials and average local ionization energies on the molecular surfaces of some tetracyclines. *International Journal of Quantum Chemistry*, 82, 160-169.
46. Ömerustaoğlu, H. (2017). 5-Pirazolon-Üre Türevli Schiff Bazlarının Sentezi ve Karakterizasyonu. Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi, Ordu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ordu.
47. Farrugia, L.J. (1997). ORTEP-3 for Windows-a version of ORTEP-III with a Graphical User Interface (GUI). *Journal of Applied Crystallography*, 30, 565-565.
48. Spek, A.L. (2001). PLATON, a multipurpose crystallographic tool. Utrecht University, Utrecht, the Netherlands.
49. Farrugia, L.J. (1999). WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography. *Journal of Applied Crystallography*, 32, 837-838.
50. Liu, B.L., Wang, Y.X. and Tao, R.J. (2012). Two New Copper (II) Complexes with the Same NNO Donor Schiff Base Ligand: A Monomer and a Dimer. *Zeitschrift für Naturforschung B*, 67, 192-196.

51. Perez-Cesar, M.C., Soriano-García, M., Toscano, R.A. and Gómez-Lara, J. (1986). Synthesis and characterization of taurine Schiff base derivatives and their Cu (II) complexes: Crystal and molecular structure of 5-NO₂ salicylaldimine ethylene sulfonic acid complex of Cu (II). *Journal of Crystallographic and Spectroscopic Research*, 16, 147-157.
52. Xia, R., Xu, H.-J. and Wang, H. (2008). Bis {2-[(2-cyanophenyl) iminomethyl] phenolato} copper (II). *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 64, m1539-m1539.
53. Tanak, H. (2010). Quantum chemical computational studies on 2-methyl-6-[2-(trifluoromethyl) phenyliminomethyl] phenol. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 950, 5-12.
54. Özek, A., Yüce, S., Albayrak Ç., Odabaşoğlu, M and Büyükgüngör, O. (2004). (1-[4-Nitrophenylamino) methylene] naphthalen-2 (1H)-one. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 60, o826-o827.
55. Temel, E., Albayrak, Ç., Büyükgüngör, O. and Odabaşoğlu, M. (2006). Zwitterionic (E)-2-hydroxy-6-[(o-tolyliminio) methyl] phenolate 0.07-hydrate. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 62, o4484-o4486.
56. Sahin, O., Albayrak, C., Odabaşoğlu, M. and Büyükgüngör, O. (2005). (Z)-3-Hydroxy-6-[(2-methoxyphenylamino) methylene] cyclohexa-2, 4-dienone. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 61, o2859-o2861.
57. Yüce, S., Özek, A., Albayrak, Ç., Odabaşoğlu, M. and Büyükgüngör, O. (2004). A redetermination of 1-{4-[(2-hydroxybenzylidene) amino] phenyl} ethanone. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 60, o718-o719.
58. Şahin, Z. S. and Işık, Ş. (2012). 2-Chloro-4-[(E)-[(4-chlorophenyl) imino] methyl] phenol. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 68, o678
59. Temel, E. , Albayrak, Ç. , Odabaşoğlu M. and Büyükgüngör, O. (2007). (E)-3-[2-(Trifluoromethyl) phenyliminomethyl] benzene-1, 2-diol. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 63, o374-o376.
60. Karaca, F. (2010). Yeni tip asimetric Schiff bazları ve geçiş metal komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu, Yayımlanmamış Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
61. Tanak, H. (2014). Molecular structure, spectroscopic (FT-IR and UV-Vis) and DFT quantum-chemical studies on 2-[(2, 4-Dimethylphenyl) iminomethyl]-6-methylphenol. *Molecular Physics*, 112, 1553-1565.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı-Soyadı : Şenol TOPRAK
Uyruğu : Türkiye Cumhuriyeti
Doğum tarihi ve yeri : 28.05.1968- Salihli
Medeni hali : Evli
e-posta : senol45.toprak@gmail.com



Eğitim Derecesi	Okul/Program	Mezuniyet Yılı
Lisans	Ondokuz Mayıs Üniversitesi	1991
Y.Lisans	Viyana Üniversitesi	1997
İş Deneyimi/Yıl	Çalıştığı Yer	Görevi
1999-2002	Millî Eğitim Bakanlığı	Öğretmen
2002- ...	Amasya Üniversitesi	Öğretim Görevlisi

Yabancı Dili

Almanca

Bilimsel Faaliyetler(Yayınlar, Bildiriler, Katıldığı Projeler)

1. Toprak, Ş., Tanak, H., Macit, M., Dege, N., and Orbay, M. (2018). Experimental and theoretical studies of bis [(E)-1-((3-chloro-4-methylphenylimino) methyl) naphthalen-2-olate-N, O] copper (II). *Journal of Molecular Structure*, 1174, 184-191.