



T.C.
AMASYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**3,5-Dİ-TERT-BUTİL-2-HİDROKSİBENZALDAHİT'DEN TÜRETİLEN BAZI
SCHIFF BAZ VE METAL KOMPLEKSLERİNİN X-IŞINLARI KİRİNİMİ,
SPEKTROSKOPİK VE KUANTUM MEKANİKSEL YÖNTEMLERLE
İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

NIHAL KAN KAYNAR

HAZİRAN

NİHAL KAN KAYNAR	FİZİK ANABİLİM DALI	HAZİRAN 2020
-------------------------	----------------------------	---------------------

**3,5-Dİ-TERT-BUTİL-2-HİDROKSİBENZALDAHİT'DEN TÜRETİLEN BAZI
SCHIFF BAZ VE METAL KOMPLEKSLERİNİN X-IŞINLARI KİRİNİMİ,
SPEKTROSKOPİK VE KUANTUM MEKANİKSEL YÖNTEMLERLE
İNCELENMESİ**

Nihal KAN KAYNAR

**DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI**

Danışman

Prof. Dr. Hasan TANAK

**AMASYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

HAZİRAN 2020

KABUL VE ONAY

Nihal KAN KAYNAR. tarafından hazırlanan “3,5-Di-Tert-Butil-2-Hidroksibenzaldahit’den Türetilen Bazı Schiff Baz ve Metal Komplekslerinin X-Işınları Kırınımı, Spektroskopik ve Kuantum Mekaniksel Yöntemlerle İncelenmesi” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Amasya Üniversitesi Fizik Anabilim Dalında DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Hasan TANAK

Fizik Anabilim Dalı, Amasya Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum.

Başkan: Prof. Dr. Telhat ÖZDOĞAN

BÖTE Anabilim Dalı, Amasya Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum.

Üye: Prof. Dr. Metin YAVUZ

Fizik Anabilim Dalı, Ondokuz Mayıs Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum.

Üye: Prof. Dr. Yavuz KÖYSAL

Elektrik ve Enerji Teknolojisi Bölümü, Ondokuz Mayıs Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum.

Üye: Doç. Dr. Emine ALDIRMAZ

Fizik Anabilim Dalı, Amasya Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum.

Tez Savunma Tarihi: 22/06/2020

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

.....
Doç. Dr. Meryem EVECEN

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Amasya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

(İmza)

Nihal KAN KAYNAR

(Tarih)

3,5-Dİ-TERT-BUTİL-2-HİDROKSİBENZALDAHİT'DEN TÜRETİLEN BAZI SCHIFF
BAZ VE METAL KOMPLEKSLERİNİN X-IŞINLARI KIRINIMI, SPEKTROSKOPİK
VE KUANTUM MEKANİKSEL YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ

(Doktora Tezi)

NİHAL KAN KAYNAR

AMASYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Haziran 2020

ÖZET

Bu tez çalışmasında, dört adet organik ve metal kompleksi Schiff baz bileşikleri Bis{(E)-2,4-di-*tert*-butil-6-((3-asetilfenilimino)metil)fenolato-N,O-}bakır(II), Bis{(E)-2,4-di-*tert*-butil-6-((3-metoksi-5(triflorometil)fenilimino)metil)fenolato-N,O-}bakır(II), (E)-2,4-di-*tert*-butil-6-((3-(triflorometil)benzilimino)metil)fenol ve Bis{(E)-2,4-di-*tert*-butil-6-((3-(triflorometil)benzilimino)metil)fenolatoN,O-}bakır(II) sentezlenmiş ve yapısal özellikleri tek kristal X-ışını kırınımı yöntemiyle incelenmiştir. Spektroskopik özellikleri ise Kırmızı-ötesi (IR) yöntemi kullanılarak incelenmiştir. Kuramsal çalışmalar, Gaussian 09W ve GausView 5.0 paket programları kullanılarak elde edilmiştir. Kuramsal hesaplama yöntemleri olarak Hartree-Fock ve Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı kullanılmıştır. Baz seti olarak LanL2DZ kullanılmıştır. Kuramsal geometriler ve kuramsal titreşim spektrumları hesaplanarak deneysel veriler ile karşılaştırılmıştır. Ayrıca yapılan kuramsal çalışmalar ile bileşiklerin sınır orbitalleri, yük dağılımları, moleküler elektrostatik potansiyel haritaları ve dipol momentleri gibi elektronik özellikleri de araştırılmıştır.

Sayfa Adedi : 129
Anahtar Kelimeler : Hartree-Fock, YFK, X-ışını, Schiff baz, IR.
Danışman : Prof. Dr. Hasan TANAK

INVESTIGATION OF SOME SCHIFF BASE AND METAL COMPLEXES FROM 3,5-DI-TERT-BUTYL-2-HYDROXYBENZALDEHYDE WITH X-RAY DIFFRACTION, SPECTROSCOPIC AND QUANTUM MECHANICAL METHODS

(Ph. D. Thesis)

NIHAL KAN KAYNAR

AMASYA UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE

June 2020

ABSTRACT

In this thesis, four organic and metal-containing Schiff base compounds Bis{(E)-2,4-di-*tert*-butyl-6-((3-acetylphenylimino)methyl)phenolato-N,O-}copper(II), Bis{(E)-2,4-di-*tert*-butyl-6-((3-methoxy-5(trifluoromethyl)phenylimino)methyl)phenolato-N,O-}copper(II), (E)-2,4-di-*tert*-butyl-6-((3-(trifluoromethyl)benzylimino)methyl)phenol and Bis{(E)-2,4-di-*tert*-butyl-6-((3-(trifluoromethyl)benzylimino)methyl)phenolato-N,O-}copper(II) were synthesized and their structural properties were examined by single crystal X-ray diffraction method. The spectroscopic properties were investigated using the Infrared (IR) method. Theoretical studies were obtained by Gaussian 09W and GausView 5.0 programs. Hartree-Fock and Density Functional Theory were used as theoretical calculation methods. LanL2DZ was used as the basis set. Theoretical geometries and theoretical vibration spectra were calculated and compared with experimental data. In addition, with the theoretical studies, electronic properties of the compounds such as frontier orbitals, charge distributions, molecular electrostatic potential maps and dipole moments are also investigated.

PageNumber : 129
KeyWords : Hartree-Fock, DFT, X-ray, Schiff base, IR.
Supervisor : Prof. Dr. Hasan TANAK

ÖN SÖZ VE TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans ve Doktora çalışmalarım boyunca çok değerli yardımlarını gördüğüm, bilgisini, tecrübesini benden esirgemeyen, her türlü soruma büyük bir sabırla cevap veren ve öğrencisi olmaktan gurur duyduğum hocam Sayın Prof. Dr. Hasan TANAK'a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunuyorum. Tez izleme jürisinde bulunan çok değerli hocalarım Sayın Prof. Dr. Telhat ÖZDOĞAN ve Doç. Dr. Emine ALDIRMAZ'a değerli fikirleri ve yol gösterici yaklaşımlarıyla doktora tezime yön verdikleri için teşekkürlerimi sunarım. Kristallerin sentezlenmesinde ve IR verilerinin elde edilmesinde emeği geçen değerli hocam Prof. Dr. Mustafa MACİT'e teşekkür ederim. Tüm hayatım boyunca bana güven veren, her türlü desteği sağlayan canım aileme, varlığıyla hayatıma anlam katan, ilgi ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, sonsuz sabır ve özveriyle yanımda olan biricik eşim Engin KAYNAR'a ve canım oğlum Barlas KAYNAR'a çok teşekkür ediyorum.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
ÖN SÖZ VE TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. X-Işınları ve Özellikleri	3
2.2. Bragg Yasası ve X-ışınları Kırınımı	7
2.3. Kırınım Şiddetine Etki Eden Faktörler	8
2.3.1. Lorentz faktörü (L).....	9
2.3.2. Soğurma faktörü (A)	9
2.3.3. Skala faktörü (K).....	10
2.3.4. Sönüm faktörü (E).....	10
2.3.5. Debye-Waller sıcaklık faktörü (T).....	10
2.3.6. Polarizasyon faktörü (P)	11
2.4. Kristal Yapı Çözümü	12
2.4.1. Elektron yoğunluğu ve faz bilgisi	12
2.5. Kristal Yapı Arıtımı	14
2.5.1. Fark-Fourier yöntemi	14
2.5.2. En Küçük Kareler yöntemi	15
2.5.3. Yapı çözümlemede doğruluk kriterleri	16
2.6. Spektroskopik Yöntemler	17
2.6.1. Kırmızı-altı (IR) spektroskopisi	17
2.6.2. IR ışınlarının soğurulması	18
2.7. Moleküler Modelleme.....	19
2.7.1. Moleküler mekanik yöntemler	20
2.7.2. Kuantum mekaniksel yöntemler	20
2.8. Baz Fonksiyonları	26
2.9. Baz Setleri	26
2.10. Elektronik Özellikler.....	28

	Sayfa
2.10.1. Dipol moment	28
2.10.2. Moleküler elektrostatik potansiyel.....	29
2.10.3. Mulliken atomik yük dağılımı.....	30
2.10.4. Sınır orbitalleri	30
3. MATERYAL YÖNTEM.....	32
3.1. Kristal Sentezi	32
3.2. Schiff Baz Bileşiklerinin Özellikleri.....	32
3.3. Deneysel Ölçüm Sistemleri.....	33
3.3.1. X-Işınlari kırınım ölçümleri ve yapı çözümleme	33
3.3.2. IR ölçümleri	34
3.4. Kuramsal Hesaplama Sistemleri	34
3.4.1. Gaussian 09W programı.....	34
3.4.2. GaussView 5.0 programı.....	35
3.4.3. Kuramsal hesaplama yöntemleri	35
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	36
4.1. Bis{(E)-2,4-di- <i>tert</i> -butil-6-((3-asetilfenilimino)metil)fenolato-N,O}bakır(II) (I) Molekülü	36
4.1.1. Molekül (I)'in sentezi	36
4.1.2. Molekül (I)'in deneysel X-ışını ve kuramsal geometrisi.....	37
4.1.3. Molekül (I)'in yük dağılımı çalışmaları	47
4.1.4. Molekül (I)'in IR çalışmaları	53
4.2. Bis{(E)-2,4-di- <i>tert</i> -butil-6-((3-metoksi-5(triflorometil)fenilimino)metil) fenolato- N, O-}bakır(II) (II) Molekülü.....	56
4.2.1. Molekül (II) 'nin sentezi	56
4.2.2. Molekül (II) 'nin deneysel X-ışını ve kuramsal geometrisi.....	57
4.2.3. Molekül (II) 'nin yük dağılımı çalışmaları	66
4.2.4. Molekül (II) 'nin IR çalışmaları	72
4.3. (E)-2,4-di- <i>tert</i> -butil-6-((3-(triflorometil)benzilimino)metil)fenol (III) Molekülü	76
4.3.1. Molekül (III)'ün sentezi.....	76
4.3.2. Molekül (III)'ün deneysel X-ışını ve kuramsal geometrisi.....	76
4.3.3. Molekül (III)'ün yük dağılımı çalışmaları	86
4.3.4. Molekül (III)'ün IR çalışmaları	91
4.4. Bis{(E)-2,4-di- <i>tert</i> -butil-6-((3-(triflorometil)benzilimino)metil) fenolato-N,O-} bakır(II) (IV) Molekülü	94
4.4.1. Molekül (IV)'ün sentezi	94
4.4.2. Molekül (IV)'ün deneysel X-ışını ve kuramsal geometrisi	95

	Sayfa
4.4.3. Molekül (IV)'ün yük dağılımı çalışmaları.....	106
4.4.4. Molekül (IV)'ün IR çalışmaları	112
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	115
5.1. Sonuçlar	115
5.1.1. X-ışını kırınımı ve kuramsal geometri	115
5.1.2. Yük dağılım çalışmaları	118
5.1.3. IR spektroskopisi çalışmaları	120
5.2.Öneriler	121
KAYNAKLAR	122
ÖZGEÇMİŞ	129

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. IR bölgeleri	17
Çizelge 4.1. Molekül (I)'in hidrojen bağı ayrıntıları ($\text{\AA},^\circ$)	39
Çizelge 4.2. Molekül (I)'e ait veri toplama ve arıtım bilgileri	39
Çizelge 4.3. Molekül (I)'in bazı atomlarına ait kesirsel koordinatlar ve $U_{e\sigma}$ (\AA^2) değerleri	40
Çizelge 4.4. Molekül (I)'in seçilmiş bazı geometrik parametreleri.....	42
Çizelge 4.5. Molekül (I)'in atomlarına ait Mulliken yük dağılımı (e)	47
Çizelge 4.6. Molekül (I) için kimyasal reaktivite parametreleri	52
Çizelge 4.7. Molekül (I)'in deneysel ve kuramsal titreşim modları (cm^{-1})	54
Çizelge 4.8. Molekül (II)'ye ait hidrojen bağı ayrıntıları ($\text{\AA},^\circ$)	58
Çizelge 4.9. Molekül (II)'ye ait veri toplama ve arıtım bilgileri.....	59
Çizelge 4.10. Molekül (II)'nin bazı atomlarına ait kesirsel koordinatlar ve $U_{e\sigma}$ (\AA^2) değerleri.....	59
Çizelge 4.11. Molekül (II)'nin seçilmiş bazı geometrik parametreleri	62
Çizelge 4.12. Molekül (II)'nin atomlarına ait Mulliken yük dağılımı (e)	67
Çizelge 4.13. Molekül (II) için kimyasal reaktivite parametreleri.....	72
Çizelge 4.14. Molekül (II)'nin deneysel ve kuramsal titreşim modları (cm^{-1}).....	73
Çizelge 4.15. Molekül (III)'ün hidrojen bağı ayrıntıları ($\text{\AA},^\circ$).....	79
Çizelge 4.16. Molekül (III)'ün ait veri toplama ve arıtım bilgileri	79
Çizelge 4.17. Molekül (III)'ün bazı atomlarına ait kesirsel koordinatlar ve $U_{e\sigma}$ (\AA^2).....	80
Çizelge 4.18. Molekül (III)'ün seçilmiş bazı geometrik parametreleri	82
Çizelge 4.19. Molekül (III)'ün atomlarına ait Mulliken yük dağılımı (e).....	87
Çizelge 4.20. Molekül (III) için kimyasal reaktivite parametreleri	91
Çizelge 4.21. Molekül (III)'ün deneysel ve kuramsal titreşim modları (cm^{-1}).....	92

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.22. Molekül (IV)'ün hidrojen bağı ayrıntıları (\AA , $^\circ$)	97
Çizelge 4.23. Molekül (IV)'ün veri toplama ve arıtım bilgileri	97
Çizelge 4.24. Molekül (IV)'ün bazı atomlarına ait kesirsel koordinatlar ve U_{eq} (\AA^2) değerleri	98
Çizelge 4.25. Molekül (IV)'ün seçilmiş bazı geometrik parametreleri	101
Çizelge 4.26. Molekül (IV)'ün atomlarına ait Mulliken yük dağılımı (e).....	106
Çizelge 4.27. Molekül (IV)'ün kimyasal reaktivite parametreleri	111
Çizelge 4.28. Molekül (IV)'ün deneysel ve kuramsal titreşim modları (cm^{-1}).....	113
Çizelge 5.1. Molekül (I), (II) ve (IV) 'e ait bazı bağ uzunlukları (\AA)	118
Çizelge 5.2. Moleküllerin dipol moment değerleri (Debye).....	119
Çizelge 5.3. Moleküllerin HOMO-LUMO enerji aralığı ve sertlik değerleri (eV)	120

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. X-ışını tüpü	4
Şekil 2.2. X-ışınları spektrumu	5
Şekil 2.3. Karakteristik X-ışınlarının oluşumu	6
Şekil 2.4. Karakteristik X-ışınları Spektrumu.....	6
Şekil 2.5. Bragg yansıması.....	7
Şekil 2.6. Temel titreşim modları	19
Şekil 2.7. 6-31G baz setinin orbitallerine karşılık gelen GTO'lar	27
Şekil 2.8. HOMO-LUMO enerji diyagramı.....	31
Şekil 4.1. Molekül (I)'in kimyasal diyagramı	36
Şekil 4.2. Molekül (I)'e ait Ortep3 diyagramı. Hidrojen atomları gösterilmemiştir.	37
Şekil 4.3. Molekül (I)'in paketlenme görünümü	38
Şekil 4.4. Molekül (I)'in kuramsal olarak elde edilen geometrileri	41
Şekil 4.5. Molekül (I)'in deneysel ve kuramsal bağ uzunlukları (Å) arasındaki korelasyon grafikleri	45
Şekil 4.6. Molekül (I)'in deneysel ve kuramsal bağ açıları (°) arasındaki korelasyon grafikleri.....	46
Şekil 4.7. Molekül (I)'in atomik yük dağılım gösterimi	48
Şekil 4.8. Molekül (I)'in MEP yüzeyi gösterimi	49
Şekil 4.9. Molekül (I)'in dipol moment vektörü (mavi).....	50
Şekil 4.10. Molekül (I)'in YFK ve HF yöntemleriyle elde edilen sınır orbitalleri	51
Şekil 4.11. Molekül (I)'in IR spektumu	53
Şekil 4.12. Molekül (I)'in deneysel ve kuramsal titreşim frekansları (cm ⁻¹) arasındaki korelasyon grafikleri	55
Şekil 4.13. Molekül (II)'nin kimyasal diyagramı.....	56

Şekil	Sayfa
Şekil 4.14. Molekül (II)'ye ait Ortep3 diyagramı. Hidrojen atomları verilmemiştir.	57
Şekil 4.15. Molekül (II)'nin paketlenme görünümü.....	58
Şekil 4.16. Molekül (II)'nin kuramsal olarak elde edilen geometrileri.....	61
Şekil 4.17. Molekül (II)'nin deneysel ve kuramsal bağ uzunlukları (Å) arasındaki korelasyon grafikleri.....	65
Şekil 4.18. Molekül (II)'nin deneysel ve kuramsal bağ açıları (°) arasındaki korelasyon grafikleri.....	66
Şekil 4.19. Molekül (II)'nin atomik yük dağılım gösterimi.....	68
Şekil 4.20. Molekül (II)'nin MEP yüzeyi gösterimi.....	69
Şekil 4.21. Molekül (II)'nin dipol moment vektörü (mavi).....	70
Şekil 4.22. Molekül (II)'nin YFK ve HF yöntemleriyle elde edilen sınır orbitalleri.....	71
Şekil 4.23. Molekül (II)'nin IR spektumu.....	73
Şekil 4.24. Molekül (II)'nin IR titreşim bandları (cm ⁻¹) için deneysel ve kuramsal değerler arasındaki korelasyon grafikleri.....	74
Şekil 4.25. Molekül (III)'ün kimyasal diyagramı.....	76
Şekil 4.26. Molekül (III)'e ait Ortep3 diyagramı.	77
Şekil 4.27. Molekül (III)'ün paketlenme görünümü.....	78
Şekil 4.28. Molekül (III)'ün kuramsal olarak elde edilen geometrileri.....	81
Şekil 4.29. Molekül (III)'ün deneysel ve kuramsal bağ uzunlukları (Å) arasındaki korelasyon grafikleri.....	85
Şekil 4.30. Molekül (III)'ün deneysel ve kuramsal bağ açıları (°) arasındaki korelasyon grafikleri.....	86
Şekil 4.31. Molekül (III)'ün atomik yük dağılım gösterimi.....	88
Şekil 4.32. Molekül (III)'ün MEP yüzeyi gösterimi.....	89
Şekil 4.33. Molekül (III)'ün dipol moment vektörü (mavi).....	89
Şekil 4.34. Molekül (III)'ün YFK ve HF yöntemleriyle elde edilen sınır orbitalleri.....	90
Şekil 4.35. Molekül (III)'ün IR spektumu.....	91

Şekil	Sayfa
Şekil 4.36. Molekül (III)'ün IR titreşim bandları (cm^{-1}) için deneysel ve kuramsal değerler arasındaki korelasyon grafikleri.....	93
Şekil 4.37. Molekül (IV)'ün kimyasal diyagramı.	94
Şekil 4.38. Molekül (IV)'e ait Ortep3 diyagramı. Hidrojen atomları gösterilmemiştir.	95
Şekil 4.39. Molekül (IV)'ün paketlenme görünümü	96
Şekil 4.40. Molekül (IV)'ün kuramsal olarak elde edilen geometrileri	101
Şekil 4.41. Molekül (IV)'ün deneysel ve kuramsal bağ uzunlukları (Å) arasındaki korelasyon grafikleri	104
Şekil 4.42. Molekül (IV)'ün deneysel ve kuramsal bağ açıları ($^{\circ}$) arasındaki korelasyon grafikleri	105
Şekil 4.43. Molekül (IV)'ün atomik yük dağılım gösterimi.....	107
Şekil 4.44. Molekül (IV)'ün MEP yüzeyi gösterimi	108
Şekil 4.45. Molekül (IV)'ün dipol moment vektörü (mavi).....	109
Şekil 4.46. Molekül (IV)'ün YFK ve HF yöntemleriyle elde edilen sınır orbitalleri.....	110
Şekil 4.47. Molekül (IV)'ün IR spektumu.....	112
Şekil 4.48. Molekül (IV)'ün IR titreşim bandları (cm^{-1}) için deneysel ve kuramsal değerler arasındaki korelasyon grafikleri.....	114

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

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

Simgeler

Açıklama

λ

Dalga boyu

ρ

Elektron yoğunluğu

I

İyonizasyon potansiyeli

A

Elektron ilgisi

S

Kimyasal yumuşaklık

η

Kimyasal sertlik

χ

Elektronegatiflik

Kısaltmalar

Açıklama

HF

Hartree-Fock

KM

Kuantum Mekanik

YFK

Yoğunluk Fonksiyonel Kuramı

MEP

Moleküler Elektrostatik Potansiyel

B3LYP

Becke Üç Parametrelî Karma Modeli

STO

Slater Tipi Orbitaller

GTO

Gaussian Tipi Orbitaller

HOMO

Dolu Olan En Yüksek Enerjili Orbital

LUMO

Boş Olan En Düşük Enerjili Orbital

MM

Moleküler Mekanik

1. GİRİŞ

Kristalografi, bir maddenin yapısını atomik boyutta inceleyen çok kapsamlı bir bilim dalıdır. Maddenin kristal yapısının aydınlatılmasıyla birçok fiziksel ve kimyasal özelliğe paket programlar aracılığı ile ulaşılabilir. X-ışınlarının kristalden kırınımına uğraması sonucu kristalin yapısı ve yapısına ait atomların konumları, bağ uzunlukları, bağ açıları, düzlemler arası açılar, gibi moleküler geometriye ait birçok özellik belirlenebilmektedir. Bir molekülün yapısının belirlenmesinde ve doğrulanmasında spektroskopik yöntemlerden de yararlanılmaktadır. Kırmızı-altı (IR) spektroskopisi moleküllerin yapı belirleme çalışmalarında en yaygın kullanılan yöntemlerden biridir. Bir molekül için IR spektrumu elde edildiğinde, piklerin şiddetleri ve frekans değerleri moleküle ait atom ve atom gruplarıyla ilgili detaylı bilgi edinmemize yardımcı olmaktadır.

Son yıllarda moleküllerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini inceleyebilmek için hesaplamalı yöntemler sıkça kullanılır hale gelmiştir. Moleküler sistemlerin hesaplamalı yöntemler kullanarak bilgisayar ekranında modellenmesi çalışmaları “Moleküler Modelleme” olarak isimlendirilir. Moleküler modelleme çalışmaları laboratuvara girmeden simülasyon yaparak ve hesaplama yöntemleri kullanarak moleküllerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini araştırmamız için bir yol oluşturur. Bu şekilde zaman ve maliyet kayıpları önlenmektedir. Moleküler modelleme çalışmalarıyla bir molekülün geometrik özellikleri, enerjisi, dipol momentleri, her bir atom üzerindeki yük dağılımları, moleküler potansiyel enerji yüzeyi haritaları, reaksiyon mekanizmaları, titreşim frekansları ve sınır orbitalleri gibi çok sayıda özellik belirlenebilmektedir. Hesaplamalar çözücü içerisinde veya gaz fazında; taban durumunda veya uyarılmış haldeki yapı için gerçekleştirilebilir (Foresman ve Frisch, 1996). Moleküler modelleme çalışmalarında en yaygın kullanılan program Gaussian 09W paket programıdır (Frisch ve diğerleri, 2010). Bu program, molekülün özelliklerini hesaplarken fizik yasalarından faydalanır. Bu paket programda kullanılan yöntemler iki ana başlık altında incelenebilir. Bunlar; Kuantum Mekanik (KM) ve Moleküler Mekanik (MM) yöntemlerdir (Foresman ve Frisch, 1996).

Schiff bazları ve Schiff baz metal kompleksleri, tıptan sanayiye kadar birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Schiff bazları yaygın kullanım alanları nedeniyle oldukça ilgi çekicidir ve yeni sentezlerin yapılması için çalışmalar yoğun bir biçimde sürdürülmektedir.

Bu bileşikler boyar madde ve polimer teknolojisinde, uygulamalı tarım alanlarında, suların sertliğinin yok edilmesinde, antioksidan, dezenfektan ve stabilizatör maddelerinin sentezi aşamalarında kullanılmaktadırlar (Vigato ve Tamburini, 2004). Schiff baz bileşikleri ışığa ile etkileşince renk değiştirme (fotokromik) özelliğine sahip bileşikler olup, veri depolama, görüntü sistemleri ve optik anahtarlama gibi aygıtların yapımında da kullanılmaktadır.

Schiff bazları koordinasyon kimyasında geniş uygulama alanına sahip ligandların önemli bir grubunu meydana getirmektedir. Schiff bazları ve Schiff baz metal komplekslerinin günlük yaşamımızdaki önemi her geçen gün artmaktadır. Son yıllarda yapılan araştırmalarda bazı bakır kompleksli bileşiklerin antiülser (Desai, Desai ve Desai, 2001), antifungal, antikanser özelliklerinin var olduğunun bilinmesi bu bileşiklere olan ilgiyi daha da artırmıştır (Antony, Mahony ve Joyce, 1999; Lumme, Elo, Jänne, 1984; Xiao ve diğerleri, 2008). Ayrıca organik ve metal-organik Schiff bazları antimikrobiyal ve antitümör aktiviteleri sebebiyle büyük biyolojik önem taşırlar (Grabarić, Lazarević ve Koprivanac, 1993). Sahip oldukları önemli özellikleri açıklayabilmek için, Schiff bazları ve metal komplekslerinin yapısı, kristalografik, spektroskopik ve kuramsal yöntemlerle ayrıntılı bir şekilde araştırılmaya devam edilmektedir.

Bu tez çalışmasında, dört adet organik ve metal kompleksi Schiff baz bileşikler Bis{(E)-1-(3,5-di-*tert*-butil-2-hidroksibenzilidenamino)fenil)etanon-N,O-}bakır(II), Bis{(E)-2,4-di-*tert*-butil-6-((3-metoksi-5(triflorometil)fenilimino)metil)fenolato-N,O-}bakır(II), (E)-2,4-di-*tert*-butil-6-((3-(triflorometil)benzilimino)metil)fenol ve Bis{(E)-2,4-di-*tert*-butil-6-((3-(triflorometil)benzilimino)metil)fenolatoN,O-}bakır(II) sentezlenmiş, X-ışını kırınım çalışmaları yapılarak her birinin molekül yapısı belirlenmiş ve literatürdeki benzer bileşiklerle kıyaslamaları yapılmıştır. Ayrıca tüm bileşiklerin Kırmızı Ötesi spektroskopisi (IR) çalışmaları da yapılarak, X-ışını yapı analizinden elde edilen sonuçların desteklenmesi sağlanmıştır. Bunlara ilaveten bileşiklerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini daha ayrıntılı araştırabilmek için kuramsal hesaplamalar yapılmıştır. Kuramsal hesaplamalar için Gaussian 09W paket programı kullanılmıştır. Kuramsal hesaplamalar; Hartree-Fock (HF) ve yoğunluk fonksiyoneli kuramı (YFK) yöntemleri kullanılarak yapılmıştır. Baz seti olarak, ağır atom içeren ve metal atomu içeren moleküler yapı hesaplamalarında yaygın olarak kullanılan LanL2DZ seçilmiştir. Moleküllerin optimize geometrileri, titreşim frekansları, dipol momentleri, moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyleri, toplam enerjileri, Mulliken yükleri ve sınır orbitalleri kuramsal olarak elde edilmiştir.

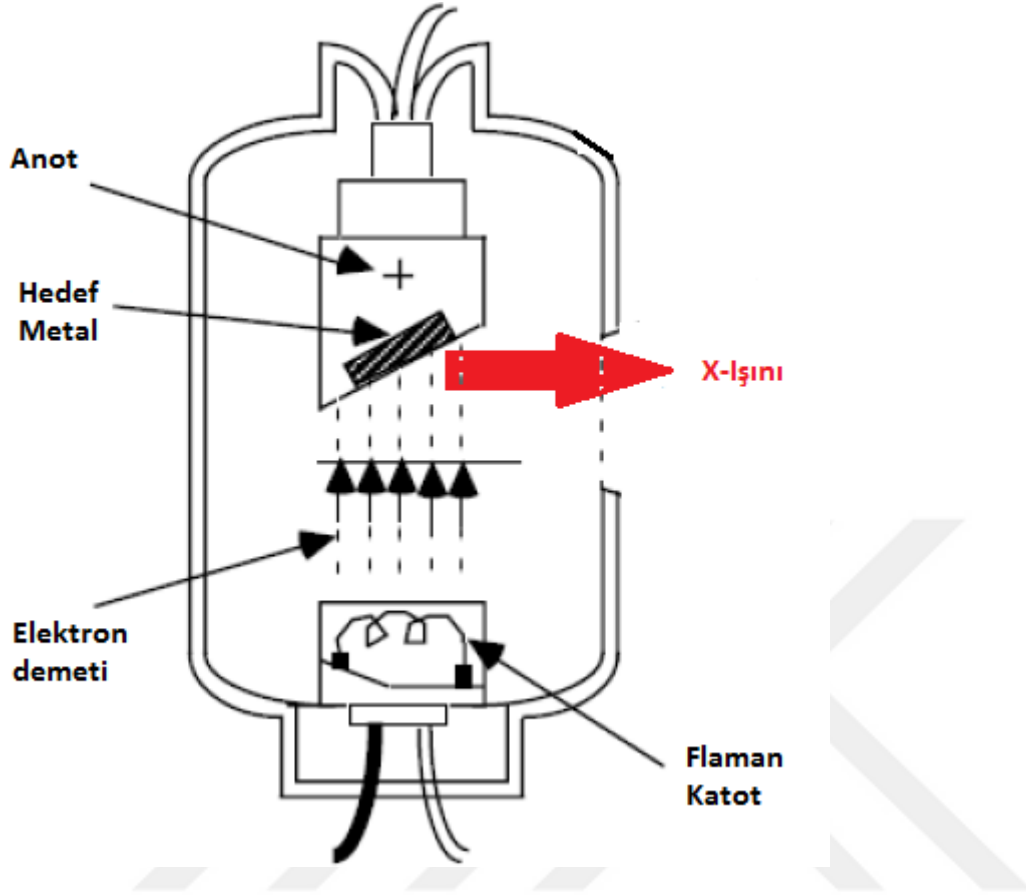
2. GENEL BİLGİLER

2.1. X-Işınları ve Özellikleri

X ışınları, W. C. Röntgen tarafından 19. yüzyılın sonunda keşfedilmiş ve o dönemde tabiatı tam olarak bilinmediği için bilinmeyen anlamına gelen bu ismi almıştır. O yıllarda bir gün Röntgen deney esnasında karton kutuyla kapladığı deşarj tüpünü indüksiyon bobinine bağlayıp tüpün üzerinden yüksek gerilimli elektrik akımı geçirdiğinde, tüpten oldukça uzakta yer alan baryumlu platin siyanür kristallerinin bulunduğu ekranda pırıltılar olduğunu şaşkınlıkla gözlemlemiştir. Bu pırıltıya o zamana kadar hiç karşılaşılmayan bir şeyin sebep olduğunu bulmuştur. Bu bilinmeyen şeye X-ışınları ismini vermiştir. Bu görünmez ışınlar metal parçalarından ve insan vücudundan rahatlıkla geçebilen ışınlardır. Araştırmalarına yoğun bir şekilde devam eden Röntgen bu ışınların fotografik etkisini de bularak el kemiğinin fotoğrafını çekmeyi başarmıştır.

X-ışınları 0,1-100 Å aralığında dalga boylarına sahip, elektromanyetik spektrumda mor ötesi ışınlar ile gama ışınları arasındaki bölgede yer alan elektromanyetik dalgalardır. X-ışınları, görünür ışıktan farklı olarak gözle görünmez fakat fotoğraf plağını ışığın etkilediği şekilde etkileyebilirler. 1912 yılında X-ışınlarının kristallerden difraksiyonu keşfedildi ve bu keşif sayesinde hem X-ışınlarının dalga tabiatında olduğu ispatlandı hem de maddenin iç yapısını araştırmak için yeni bir yöntem geliştirilmiş oldu (Cullity, 1956/1966). Kırınım deneylerinde kullanılan X-ışınlarının dalga boyu yalnızca 0,5-2,5 Å aralığındadır.

X-ışınları, yeterli kinetik enerjiye sahip yüklü parçacıkların (genellikle bu amaç için elektronlar kullanılır) metal hedefe çarptırılarak durdurulması esnasında meydana gelir. Bu amaçla kullanılan X-ışını tüpü elektron kaynağı, yüksek bir hızlandırma gerilimi ve bir metal hedef bulundurmalıdır. İlave olarak elektronların kinetik enerjilerinin büyük kısmı hedefte ısıya dönüştüğünden hedefin aşırı ısınarak erimesini engelleyebilmek için soğutma sistemi de mevcut olmalıdır. X-ışınlarının elde edilmesini gösteren bir vakum tüpü Şekil 2.1.'de verilmiştir. Havası boşaltılmış katot ışınları tüpünün katodundan salınan elektronlar, anot ile katot arasına uygulanan yüksek gerilimin etkisi altında hızlanırlar ve bu sayede yüksek hızlara ulaşırlar. Hızlanan elektronlar metalik hedef anota çarptıklarında, anot hedef, X-ışını kaynağı haline dönüşür. X-ışınları, sürekli ve karakteristik olmak üzere iki grupta incelenir (Cullity, 1956/1966).



Şekil 2.1. X-ışını tüpü

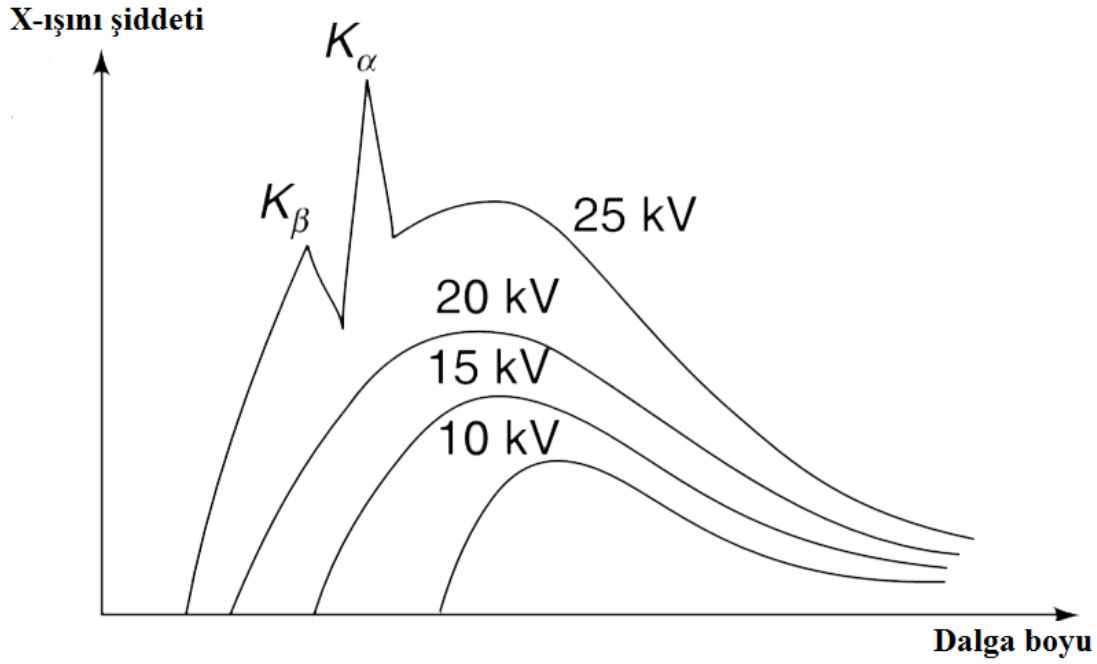
a) Sürekli X-ışınları Spektrumu

X-ışınları, yeterli kinetik enerjiye sahip yüklü parçacığın çabucak hızı azaltığında oluşur. Bu amaç için çoğunlukla elektronlar kullanılır. Radyasyon, bir elektron kaynağı ve iki elektroda sahip bir X-ışını tüpünde oluşur. Elektrodlar arasında oluşan yüksek voltaj, elektronları hızlı bir şekilde anoda ya da hedefe çeker ve elektronlar çok yüksek hızlarla hedefe çarparlar. X-ışınları çarpışma noktasında oluşur. Hedefe çarpan elektronların kinetik enerjilerinin çoğu ısıya yüzde 1'den daha azı da X-ışınlarına dönüşür (Cullity, 1956/1966). X-ışınının enerjisi uygulanan potansiyel farkıyla doğru orantılıdır (Şekil 2.2) Bir çarpışma esnasında durdurulan elektronlar, maksimum enerjili fotonları yani minimum dalga boyuna sahip X-ışınlarını meydana getirirler ve

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

$$\lambda_{min} = \frac{c}{\nu_{max}} = \frac{hc}{eV} \cong \frac{12400}{V} \quad (2.2)$$

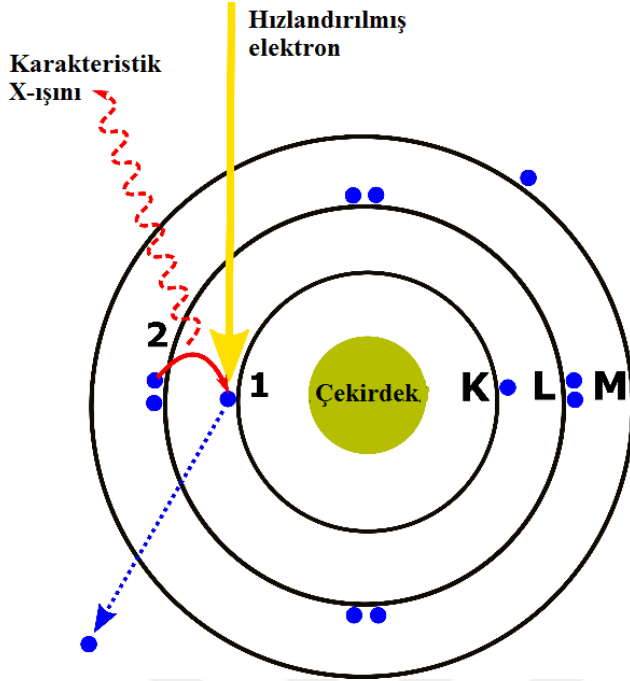
eşitliği ile ifade edilebilirler. Burada, e : elektron yükü, V : tüpe uygulanan potansiyel farkı, h : Planck sabiti ve ν : ışığın frekansını ifade etmektedir. Bu denklem angstrom cinsinden minimum dalga boyu limitini, uygulanan V geriliminin bir fonksiyonu olarak verir.



Şekil 2.2. X-ışınları spektrumu

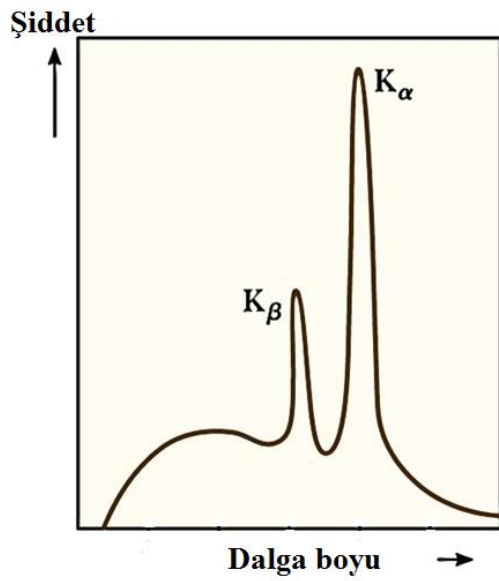
b) Karakteristik X-ışınları Spektrumu

X-ışınları tüpünde yeterince hızlandırılan elektronlar metal hedefin atomlarına kadar ulaşabilirler. Hızlandırılmış elektronlar metal hedefin atomlarının iç yörüngelerinden bir elektron sökerser ve sonra bu sökülen elektron boşluğu üst yörüngelerdeki elektronlar tarafından doldurulursa karakteristik X-ışını elde edilir. Şekil 2.3'de K kabuğundan sökülen bir elektronun oluşturduğu boşluğun L kabuğundaki bir elektronla doldurulmasıyla elde edilen karakteristik X-ışını oluşumu görülmektedir.



Şekil 2.3. Karakteristik X-ışınlarının oluşumu

Şekil 2.3 karakteristik X-ışını oluşumu için temsili bir gösterimdir. Eğer K kabuğundaki boşluk L kabuğundaki elektron ile doldurulursa K_{α} , K kabuğundaki boşluk M kabuğundaki elektron ile doldurulursa, K_{β} karakteristik X-ışını meydana gelir. K_{α} ve K_{β} çizgilerinin spektrum üzerindeki görünümü Şekil 2.4’de verilmiştir.

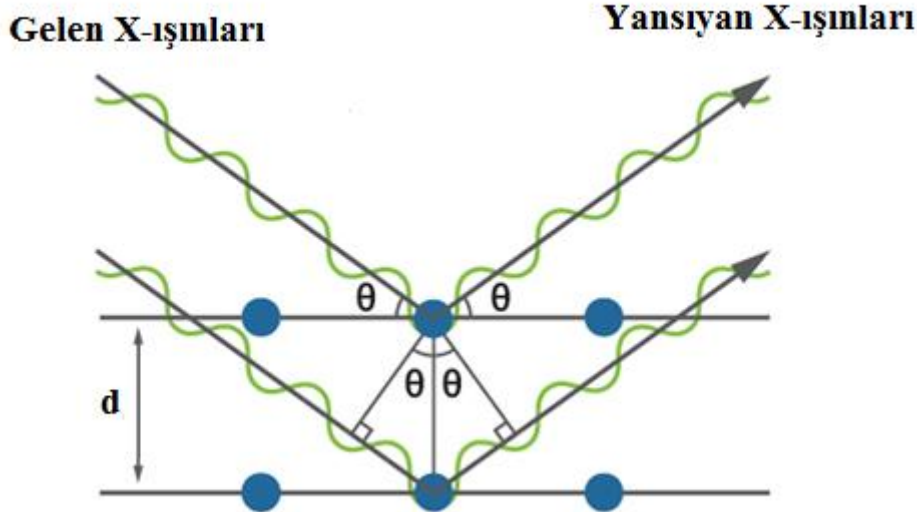


Şekil 2.4. Karakteristik X-ışınları Spektrumu

2.2. Bragg Yasası ve X-ışınları Kırınımı

Katıların kristal yapısı, yapısında yer alan atom, atom gruplarının veya moleküllerin katıya has bir biçimdeki geometrik düzenle bir araya gelmesiyle oluşur. Kristal yapı ve yapı içerisindeki atomların dizilişleri ilk defa X-ışını kırınım desenlerinden yararlanılarak Alman fizikçi Max Von Laue tarafından incelenmiştir. Buna ek olarak iki İngiliz fizikçi W.H. Bragg ve oğlu W.L. Bragg, X-ışınlarının kırınım olayını matematiksel olarak açıklamayı başarmış ve Bragg yasası olarak anılan matematiksel ifadeyi türetmişlerdir.

Tek dalga boylu X-ışınları paralel olan atomik düzlemlere gönderildiğinde, ışınlar yansımaya uğrar (Şekil 2.5). Her paralel düzlem, X-ışının yalnızca küçük bir kısmını yansıtır ve yansıma sadece gelme açısı uygun değerlere sahip olduğunda gerçekleşir. Gelme açısı, X-ışınının dalga boyuna ve kristalin örgü sabitine bağlıdır. Kırınım olayı, kristali paralel atomik düzlemlerden yansıyan ışınlar yapıcı girişim meydana getirdiğinde gerçekleşirler (Omar, 1975). Yapıcı girişim, farklı kaynaklardan gelen dalgaların, belli bir uzaklıktaki ekranda dalga çukurları ve dalga tepeleri üst üste binerek maksimum genlikteki noktalar oluşturmasıdır.



Şekil 2.5. Bragg yansıması

Gelen ışınla yansıyan ışın arasındaki yol farkı $= 2d \sin \theta$ olarak elde edilir. Yapıcı girişimin meydana gelebilmesi için yol farkının dalga boyunun tam katları olması gerekir. Bu şekilde oluşan bağıntıya Bragg yasası denir ve eşitlik (2.3) ile ifade edilir.

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2.3)$$

Burada n : yansımanın mertebesini gösteren 0,1,2,... tamsayı değerleridir. Ayrıca n büyüdükçe, yansıyan ışığın şiddeti azalır, d : kristal düzlemleri arasındaki uzaklık, λ : kullanılan ışığın dalga boyu, θ : gelen ışınla düzlem arasındaki açıdır. $\sin\theta$ matematiksel olarak 1'den küçük değerler alabildiğinden kırınım deneyinde kullanılabilen X-ışının dalga boyu $\lambda \leq 2d$ ile sınırlıdır.

2.3. Kırınım Şiddetine Etki Eden Faktörler

X-ışını kırınımı kullanılarak gerçekleştirilen yapı analizinde, Bragg yansımasının şiddet ölçüm verileri dikkate alınır. Deney sonunda elde edilen Bragg yansıma şiddet verileri kristalin boyutlarına, kimyasal ve fiziksel özelliklerine, verilerin toplandığı deneysel yöntemle ilgili fiziksel ve geometrik özelliklere bağlıdır. Kristal yapı içerisinde Miller indisli düzlemden bir dalga gibi yayılan X-ışınlarının sahip olduğu şiddet $I(hkl)$, yapı faktörünün karesiyle doğru orantılı olarak artıp azalmaktadır. Şiddet ve yapı faktörü arasında,

$$I(hkl) \approx |F(hkl)|^2 \quad (2.4)$$

ile verilen bir ilişki vardır. $I(hkl)$ şiddetlerinde ölçüm geometrisini düzeltmek amacıyla, bazı düzeltmeler yapmak gerekmektedir. Zayıf Bragg yansımalarını ihmal etmek yerine dikkatli bir biçimde ölçüm yapıp, bazı geometrik ve fiziksel düzeltmeleri dikkate almak önemlidir. Bu düzeltmeler yapıldıktan sonra yapı faktörünün mutlak değerini aşağıdaki gibi bir eşitliğe dönüştürmek mümkündür (Glusker ve Trueblood, 2010):

$$I(hkl) = K.L.P.T.A.E. |F(hkl)|^2 \quad (2.5)$$

Eşitlik (2.5)'de verilen parametreler; K : skala faktörü, L : Lorentz faktörü, P : polarizasyon faktörü, A : soğurma faktörü, T : Debye-Waller sıcaklık faktörü ve E : sönüm faktörü olarak verilmektedir.

2.3.1. Lorentz faktörü (L)

Lorentz düzeltme faktörü, difraktometrede kristal için ölçüm yapılırken ters örgü noktalarının yansıma küresinden geçişinde süre ile alakalı geometrik bir düzeltme faktörüdür. Bir ters örgü noktasının Bragg şartını sağlayabilmesi için Ewald küresi üstünde yer alması şarttır. Herhangi (hkl) düzleminin yansıma konumunda kalma zamanı, o düzlemin Bragg açısı (2θ) ile değişir. Kristalin dönmesi sırasında açısal hız sabit olduğu için, farklı ters örgü noktaları yansıma küresini farklı zamanlarda geçmektedir. Yani tüm ters örgü noktalarının yansıma konumunda kalma süreleri birbirlerinden farklıdır. Bunun sonucu olarak, ters örgü noktalarından yansıyan demetlerin şiddet verilerindeki farklılıklar Lorentz faktörü ile düzeltilir (McKie ve McKie, 1992). X-ışını kırınım deneylerinde Lorentz faktörü;

$$L = \frac{1}{\sin 2\theta_{hkl}} \quad (2.6)$$

eşitliği ile verilir (Azaroff, 1968).

2.3.2. Soğurma faktörü (A)

X-ışınları, kristale geldiğinde bir kısmı kristal tarafından soğurulur ve bir kısmı da soğurulmaya maruz kalmadan çıkar. Soğurma miktarı; kristalin kalınlığı τ ile orantılıdır. Yansıyan ışınların şiddeti, kalınlık arttıkça yansıtıcı düzlem de artacağından artar ve kalınlık azaldıkça azalır. Soğurma miktarı; çizgisel soğurma katsayısı olan μ ve τ kristalin kalınlığına bağlı olarak;

$$I = I_0 e^{-\mu\tau} \quad (2.7)$$

eşitliğiyle verilir. Burada; I : Geçen ışın şiddeti, I_0 : Kristale gelen ışın şiddetini ifade eder.

2.3.3. Skala faktörü (K)

Deneysel bağıl yansıma şiddet verileri ile hesap ile belirlenen şiddet verilerini aynı skalaya getirmek için skala faktörü düzeltmesi kullanılır. I_{den} : Deneysel şiddet, I_{hes} : Hesaplanan şiddet ve K: skala faktörü olmak üzere

$$I_{den.} = KI_{hes.} \quad (2.8)$$

veya

$$|F_{den.}|^2 = K|F_{hes.}|^2 \quad (2.9)$$

şeklinde ifade edilebilir (Jensen ve Stout, 1990).

2.3.4. Sönüm faktörü (E)

Kristaldeki düzlemler birbirlerine paraleldir ve kristale gelen X-ışını demeti örgü düzlemlerinden ilkiyle karşılaştığında X-ışınının bir kısmı yansır ve alttaki düzlemlere geçen X-ışının şiddetinde azalma meydana gelir. Bu azalmayı dikkate alarak sönüm faktörü düzeltmesi uygulanır. Gelen X-ışının şiddetindeki bu azalma, genellikle çok kusursuz olan ve düzlemler arası uzaklığın çok az olduğu sistemlerde gözlemlenir. Sönüm faktörü düzeltmesi, çizgisel soğurma katsayısında artmaya neden olduğu için hassas ölçümler dışında dikkate alınmaz.

2.3.5. Debye-Waller sıcaklık faktörü (T)

Yapı faktörü ifadesi hesaplanırken birim hücre içindeki atomlar durgunmuş gibi düşünülür. Aslında atomlar sahip oldukları termal enerjiyle, mutlak sıfırın üzerindeki sıcaklıklarda ve denge konumları çevresinde titreşim hareketi yaparlar. Atomların yaptığı titreşim hareketinin genliği her doğrultuda aynı ise izotropik, farklı ise anizotropiktir. Bu titreşim hareketinin büyüklüğü atomu tutan bağlara, atomun kütlesine ve başka diğer kuvvetlere göre değişir. Termal titreşim hareketleri x, y, z koordinat sisteminde her doğrultuda

gerçekleşmektedir. Bu yüzden atom elipsoidal olarak görünür. Ancak elipsoidal hareketler tüm atomlar için aynı değildir. Farklı yönlerde ve büyüklükler de olabilirler. Termal titreşimin şiddete etkisi sıcaklık faktörü düzeltilmesi dikkate alınarak giderilir (Jeffrey, 1997).

Kristaldeki düzensizlik (Disorder)

Kristaldeki düzensizlik, bir atom veya atom grubunun kristalde iki ya da daha çok konumda bulunması durumunda gözlenir. Yapı arıtımı sonucunda farklı yönelime sahip olan kısımlara yerleşen atomların atomik yer değiştirme parametrelerinin, beklenen değerlerinden daha büyük olması durumunda düzensizlik sorununu gidermek için, büyük bir hacim içerisine konumlandırılmış elektron yoğunluğu, genellikle iki konum arasında paylaşılır (Sheldrick, 2008). Kristaldeki düzensizlik, anizotropik yer değiştirme parametrelerinin en küçük kareler arıtımından elde edilen titreşim elipsoit şekilleriyle, ayrıca yapının arıtımı esnasında oluşan SHELXL.lst dosyasında yer alan atomik ısı titreşim parametreleri de gözden geçirilerek bulunabilir (Glusker, Lewis ve Rossi, 1994).

2.3.6. Polarizasyon faktörü (P)

X-ışınları deneyinden elde edilen X-ışınları kutuplanmamış elektromanyetik dalgalar iken kırınımına uğrayan ve Bragg şartını sağlayan X-ışınları kutuplanmışlardır. Kutuplanan X-ışınların şiddetlerinde bir miktar zayıflama gözlenir. Bu zayıflamanın giderilmesi amacıyla, polarizasyon faktörü düzeltilmesi, Bragg yansıması şiddet verilerine uygulanır. Polarizasyon faktörü

$$P = \left[\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right] \quad (2.10)$$

eşitliği ile ifade edilir. Bu faktör yalnızca θ açısına bağlı olup şiddet ölçme metotlarından bağımsızdır (Buerger, 1960).

2.4. Kristal Yapı Çözümü

2.4.1. Elektron yoğunluğu ve faz bilgisi

X-ışınları kırınımı yöntemi kullanılarak kristal yapıya ait birim hücre parametreleri, molekülün atomik konumlarının yeri, bağ uzunluk ve açıları, burulma açıları ve titreşim parametreleri gibi bilgiler elde edilebilir. Bu bilgilere ulaşabilmenin yolu birim hücrede yer alan atomların elektron yoğunluklarının tespit edilmesine dayanır (Woolfson, 1997). Kristaller, moleküllerin üç boyutlu periyodik tekrarıyla oluşur. Bu nedenle elektron yoğunluğunu temsil eden yoğunluk fonksiyonu da periyodik olmalıdır. Fourier serilerinin periyodik olmasından yararlanılarak, kristaldeki elektron yoğunlukları Fourier serileriyle tanımlanabilir. Kırınım şiddet verilerinden elde edilen yapı faktörlerine Fourier dönüşümü uygulanarak elektron yoğunluğu,

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F(hkl) e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (2.11)$$

ile elde edilir. Bu ifade de V birim hücrenin hacmidir. Yapı faktörü;

$$F(hkl) = |F(hkl)| e^{i\varphi_{hkl}} = |F(hkl)| (\cos\varphi_{hkl} + i\sin\varphi_{hkl}) \quad (2.12)$$

ile ifade edilir. (2.12) denklemi (2.11) denkleminde yerine yazıldığında elektron yoğunluğu fonksiyonu

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \left[\sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} |F(hkl)| \cos 2\pi(hx + ky + lz - \varphi_{hkl}) \right] \quad (2.13)$$

şeklinde elde edilir.

Eşitlik (2.13)' ten görülebileceği üzere, kristalin elektron yoğunluğu haritalarını elde edebilmek için yapı faktörü ve faz açısı bilgilerine ihtiyaç vardır. Kırınım şiddetlerinden yapı faktörlerinin genlikleri bulunabilmektedir, fakat faz açısını deneysel olarak elde etmek mümkün değildir. Kristalografide bu problem, "Faz Problemi" olarak bilinir (Rhodes, 1999).

Bu sorunu gidermek için geliştirilen Patterson yöntemi ve Direkt yöntemler olmak üzere iki temel yöntem vardır (Jensen ve Stout, 1990).

Direkt yöntemi

Direkt yöntemler, faz problemini çözmek için geliştirilmiş bir yöntemdir. Bu yöntem, yapısında ağır atom olmayan bileşiklerin faz değerlerini belirlemek için uygulanan analitik bir yöntemdir. Moleküldeki atomların yerlerini belirlerken elektron yoğunluğu haritalarında yer alan pikleri kullanır. Ölçülen kırınım şiddetleriyle yalnızca yapı faktörünün genlikleri bulunabilir. Bu yüzden üç boyutlu elektron yoğunluğu haritasını elde edebilmek için faz değerlerine de ihtiyaç vardır.

Direkt yöntemlerde, gözlemlenen genlikler kullanılarak doğrudan φ_{hkl} faz açısı elde edilmeye çalışılır. Bir dalgada faz ve genlik birbirlerinden bağımsız niceliklerdir. Direkt yöntemlerle çözüm sürecinde, faz ve genlik arasındaki ilişkiyi kurmak için, elektron yoğunluğunun iki önemli özelliği dikkate alınır:

- i) Elektron yoğunluğu pozitifdir ($\rho \geq 0$).
- ii) Elektron yoğunluğu fonksiyonu atomik konumlarda küresel simetrik pikler şeklinde olup diğer yerlerde yaklaşık sıfırdır (Giacovazzo ve diğerleri, 2002).

Patterson yöntemi

Patterson yöntemi, içinde ağır atom bulunan yapıların çözümünde hala yaygın bir şekilde kullanılan bir yöntemdir. Bileşik içerisinde ağır bir atom veya atom grupları yer alıyorsa bu atomlardan saçılan dalga fazı, diğer atomların fazlarına göre daha baskın olacaktır düşüncesiyle hareket eder. Patterson yönteminde atomlar birer saçıcı olarak düşünülür ve atom koordinatları elde edilemez. Buna karşın atomlar arası mesafeler doğrudan hesaplanabilir. Tek boyutlu uzayda Patterson fonksiyonu,

$$P(u) = \int_0^1 \rho(x)\rho(x + u)dx \quad (2.14)$$

ile verilir. Bu eşitlikteki $\rho(x)$ ve $\rho(x + u)$ sırasıyla x ve $x + u$ konumlarındaki elektron yoğunluğudur. Patterson fonksiyonu, şiddet verilerine sahip olduğundan hesaplanabilmesi için faz bilgisine gereksinim duymaz. Patterson yöntemiyle ağır atomların yeri tespit edildikten sonra un koordinatları bulunduktan sonra ardışık Fark-Fourier hesaplarıyla diğer atomların koordinatları bulunabilir (Jensen ve Stout, 1990).

2.5. Kristal Yapı Arıtımı

X-ışınları kırınım deneyinden elde edilen yapı faktörlerinin elektron yoğunlukları ile oluşturulan model yapının elektron yoğunlukları arasında uyumu sağlayabilmek için hesaplanan yapı modelinin atomik parametrelerinin sistematik olarak değiştirilerek duyarlı hale getirilmesi gerekir. Bu işleme arıtım denir. Arıtım işlemiyle yapı çözümü sırasında tespit edilemeyen atomların ve hidrojen atomlarının yerleri belirlenmiş olur. Bu işlem sayesinde atomların termal titreşim genliklerinin büyüklük ve yönelimleri de bulunur. Kristal yapı arıtımında yaygın olarak kullanılan yöntemler Fark-Fourier ve En Küçük Kareler yöntemidir.

2.5.1. Fark-Fourier yöntemi

Bu yöntemde, üç boyutlu elektron yoğunluğu haritaları meydana getirilerek hesaplanan ve ölçülen elektron yoğunlukları arasındaki fark tespit edilir. Yapılan bu hesaplamalarda kullanılan katsayılar $|F_{hes}(hkl)|$ ve $|F_{ölç}(hkl)|$ arasındaki farktır. Hesaplanan elektron yoğunluğu,

$$\rho_{hes}(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hes}(hkl)| e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (2.15)$$

ile verilirken ölçülen elektron yoğunluğu da

$$\rho_{ölç}(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{ölç}(hkl)| e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (2.16)$$

(2.16) eşitliğiyle verilir. Bu eşitlikler arasındaki fark;

$$\Delta\rho(x, y, z) = (\rho_{ölç}) - (\rho_{hes}) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l [F_{ölç}(hkl) - F_{hes}(hkl)] e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (2.17)$$

şeklindedir. Ölçülen ve hesaplanan elektron yoğunlukları eşit olduğunda $\Delta\rho$ 'un o konumlardaki değeri sıfır olur. Bu durumda fark-Fourier haritasında şiddetli bir pik görülmez. Çözülmüş yapıda tespit edilmeyen bir atom, fark-Fourier haritasında şiddetli bir pike neden olur. Atomlar düzgün konumlandırılmamışsa; gözlenen atomların pozitif pikleri bulunurken, hesaplanan atomların negatif pikleri bulunur. Bu yöntem kullanılarak kristal yapının çözümü daha duyarlı bir şekilde yapılmış olur.

2.5.2. En Küçük Kareler yöntemi

Bu yöntem kullanarak, atomlara ait konumlar ve sıcaklık titreşim parametreleri hassas bir şekilde belirlenebilir. Ayrıca bu yöntemde, atomik parametrelerin hassasiyetini artırmak amacıyla, hesaplanan ve deneysel yapı faktörleri arasındaki farkların mutlak değerlerinin kareleri toplamının minimum olmasına çalışılır.

Kristal yapının bütün atomlarının konumları tespit edildikten sonra,

$$D = \sum_{hkl} [|F_{ölç}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)|]^2 \quad (2.18)$$

(2.18) eşitliği ile verilen parametrenin minimize edilmesine çalışılır. Yapılan toplama işlemi bütün yansımaları kapsar. Saçılma şiddet verilerinin tümü aynı hassasiyette toplanamadığından ölçülen şiddetler, ölçümdeki hassasiyet derecesine bağlı olarak bir ağırlık faktörü (w) ile çarpılır. D fonksiyonu elde edilir.

$$D = \sum_{hkl} w(hkl) [|F_{ölç}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)|]^2 \quad (2.19)$$

2.5.3. Yapı çözümlemede doğruluk kriterleri

Arıtım işleminden sonra model yapının gerçek yapıya uyumunu anlayabilmek için bazı parametrelerin uygun değerlerde olup olmadığı kontrol edilmelidir. Bunlar;

Güvenirlilik Çarpanı (R); Yapı arıtım aşamasından sonra sonucu yorumlamak için kristalograflar ilk olarak R değerine bakarlar. Bu değer hesaplanan ve ölçülen yapı faktörleri arasındaki uyumu gösterir.

$$R = \frac{\sum_{hkl} w \left| |F_{ölç}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)| \right|}{\sum_{hkl} w |F_{ölç}(hkl)|} \quad (2.20)$$

Güvenirlilik çarpanı değerinin 0.07 'den küçük değerler alması istenir. Ancak çözümde hata var ise veya veriler kalitesiz bir şekilde toplanmış ise R değeri istenen değerden büyük olabilir.

Ağırlıklı Güvenirlilik Çarpanı (R_w); Çözümlenen yapının doğru çözümlendiğini gösteren ikinci bir kriterdir. Bu faktör,

$$R_w = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w \left(|F_{ölç}(hkl)|^2 - |F_{hes}(hkl)|^2 \right)^2}{\sum_{hkl} w \left(|F_{ölç}(hkl)|^2 \right)^2}} \quad (2.21)$$

şeklinde verilir. Burada w : ağırlık fonksiyonudur.

Yerleştirme Çarpanı (S); Yapının doğruluğunu ortaya koyan üçüncü kriter ise yerleştirme çarpanıdır.

$$Goof = S = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w \left(|F_{ölç}(hkl)|^2 - |F_{ölç}(hkl)|^2 \right)^2}{n - m}} \quad (2.22)$$

Burada, n : arıtım aşamasında kullanılan toplam yansıma sayısı, m : arıtılan toplam parametre sayısını gösterir. S (Yerleştirme Çarpanı) değerinin arıtım sonrasında 1 olması veya 1'e yaklaşması beklenir. Eğer sonuç 1'den çok büyük veya küçük ise çözümde hata olduğu ve bazı şeylerin düzeltilmesi gerektiği düşünülür.

2.6. Spektroskopik Yöntemler

2.6.1. Kırmızı-altı (IR) spektroskopisi

Kırmızı-altı (IR) ışınlar, dalga boyları 0,78 μm ile 1000 μm arasında olan ve elektromanyetik spektrumda görünür bölge ile mikro dalga bölgesi arasında bulunurlar. IR spektroskopisi, kırmızı-altı bölgede IR ışınlarının madde ile etkileşimini inceler. IR ışınları bir madde üzerine düştüğünde, madde yapısındaki fonksiyonel gruplar titreşim hareketi yaparlar. Bu nedenle IR spektroskopisine titreşim spektroskopisi de denir. Bu spektroskopi kullanılarak maddelerin yapısında bulunan fonksiyonel gruplar analiz edilebilir. Ayrıca katı, sıvı ve gaz fazlarında ölçüm yapılabilmektedir. Kırmızı altı spektrumu, yakın kırmızı altı, orta kırmızı altı ve uzak kırmızı altı olmak üzere üç bölgeye ayrılır (Çizelge 2.1.)

Çizelge 2.1. IR bölgeleri

Bölge	Dalga boyu (μm)	Dalga sayısı (cm^{-1})
Yakın IR	0,78-2,5	12800-4000
Orta IR	2,5-50	4000-200
Uzak IR	50-1000	200-10

i) Yakın infrared bölge: Üst tonların, harmonik veya kombinasyon titreşimlerinin incelendiği bölgedir ($12800-4000 \text{ cm}^{-1}$).

ii) Orta infrared bölge: Moleküllere ait tüm titreşimler bu bölgede gözlenir ve kırmızı-altı bölgesi olarak bilinir ($4000-200 \text{ cm}^{-1}$). Bir IR spektrumu iki farklı bölgeye ayrılabilir. Birinci bölge ($4000-1500 \text{ cm}^{-1}$) karakteristik soğurulmaların gözlendiği "fonksiyonel grup bölgesi", ikinci bölge ise ($1500-600 \text{ cm}^{-1}$) dalga sayısı aralığına sahip "parmak izi bölgesi"dir. Bu bölge bir bütün olarak bileşiğin karakteristiğini belirler. Bu bölge her molekülün kendine

has bölgesi denilebilir. Bu bölgeye bakarak bileşiklerin aynı olup olmadıkları anlaşılabilir (Gündüz, 2012).

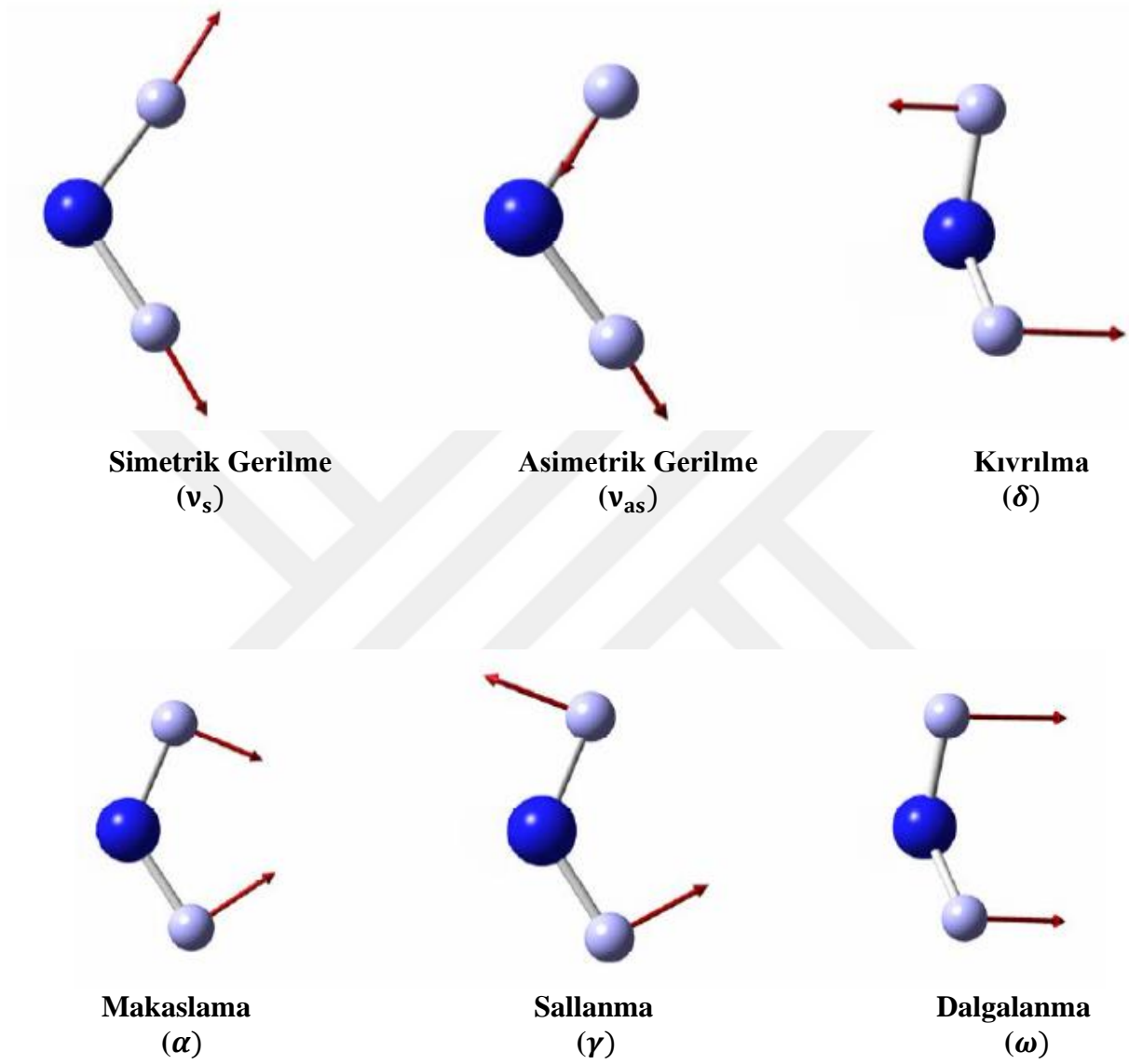
iii) Uzak infrared bölgesi: Örgü titreşimleri ve ağır atom titreşim frekanslarının (metal ligand veya örgü titreşimleri) incelendiği bölgedir. ($200-10 \text{ cm}^{-1}$) (Türker, Hasdemir, Yıldırım, 1994).

IR spektroskopisi moleküllerin veya atomların elektromanyetik ışınla etkileşmesini inceler. Moleküllerin IR ışığını soğurmasıyla, temel titreşim ve dönme enerji düzeylerinde geçişler gözlenir. Gözlenen geçişler molekül geometrisine, atomların kütlelerine, bağların kuvvetli oluşuna bağlıdır. Bu yüzden organik bileşiklerin yapı analizinde Kırmızı-altı spektroskopisinden yararlanır. Bileşiklerin moleküler yapılarının analiz edilmesinde yaygın olarak IR ışınlarından faydalanılır. Bir molekülün IR spektrumları incelenerek yapılarındaki fonksiyonel gruplar hakkında bilgi edinilir. Ayrıca iki molekülün aynı yapıda olup olmadığı konusunda da bilgi edinilebilir (Erdik, 2007; Gündüz, 2012).

2.6.2. IR ışınlarının soğurulması

IR ışınları, enerjileri nedeniyle atomlar arasında titreşim ve dönme hareketi yaptırabilecek enerjiye sahiptirler (Erdik, 2007). Molekül üzerine IR ışınları düştüğünde, gelen ışının frekansı ile sistemin temel titreşim frekansı eşit olduğunda soğurulma olayı gözlemlenir. Dolayısıyla soğurulan ışının enerjisi moleküle aktarılarak sistemin titreşim genliğini artırır. Bu durum titreşimin olduğu bağlarda dipol moment değişimi meydana getirir. Bir titreşimin IR spektrumunda gözlemlenebilmesi için titreşim esnasında dipol momentinin değişime uğraması gerekir. Bu duruma IR aktif denir. Molekül içerisindeki polar bağların titreşimleri IR aktiftir. H_2 , N_2 , O_2 gibi apolar yapıların titreşimleri IR spektrumunda gözlemlenmezler. Molekülün IR ışınlarını soğurup titreşim ve dönme enerji düzeylerine uyarılma durumu, atomların geometrik düzenine, atomların cinsine ve bağ kuvvetlerine bağlı olarak farklılık gösterir (Gündüz, 2012). IR ışınlarını soğuran bir moleküldeki fonksiyonel gruplarda genelde iki tür titreşim hareketi bulunur. Bunlar gerilme ve bükülme titreşimleri olarak adlandırılır. Bükülme titreşimleri ise düzlem içi ve düzlem dışı olarak iki gruba ayrılır (Şekil 2.6.). Şekil 2.6'dan görüleceği üzere, gerilme titreşimleri simetrik ve asimetric olarak iki türdedir. Düzlem içi bükülme titreşimleri, makaslama ve sallanma olarak iki grupta

incelenir. Düzlem dışı bükülme titreşimleri ise dalgalanma ve kıvrılma olarak isimlendirilirler.



Şekil 2.6. Temel titreşim modları

2.7. Moleküler Modelleme

Hızla gelişen teknoloji ve bilim adamlarının üstün çabalarıyla, moleküllerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini kuramsal yöntemler kullanarak bilgisayar ekranında modelleyip araştırma fırsatı bulunmuştur. Bu sayede, deneysel verilerden yararlanılarak veya deney yapmadan model oluşturularak yüksek bütçe ve zaman gerektiren çalışmaların önüne geçilmiş, moleküllerin yapı ve özellikleri matematiksel hesaplamalarla belirlenebilmiştir.

Moleküler Modelleme, fizik yasalarını kullanarak bir molekülün veya moleküler sistemin bilgisayar ortamında kuramsal olarak modellenerek fiziksel ve kimyasal özelliklerinin araştırılması çalışmalarıdır. Moleküler Modelleme, hesaplamalı kimya olarak da isimlendirilebilir. Hesaplamalı kimya, matematiksel yöntemleri kullanarak deneysel ve kuramsal sonuçlar arasında bir köprü oluşturur. Günümüzde gelişen teknolojiye paralel olarak, bu alandaki çalışmaları bilgisayar yardımıyla yapacak birçok yazılım geliştirilmiştir. Bu yazılımlar arasında en güncel ve yaygın kullanılanı Gaussian 09 paket programıdır (Frisch ve diğerleri, 2010). Bu program kullanılarak bir moleküle ait birçok fiziksel ve kimyasal özellik belirlenebilmektedir.

Gaussian 09 programı kullanılarak, bir molekülün en kararlı durumuna karşılık gelen geometrisi, bağ uzunluğu, bağ açısı ve burulma açısı, atomik yükleri, enerjisi, dipol momenti, moleküler elektrostatik potansiyel haritaları, IR, UV, NMR spektrumları, moleküler orbitalleri, tepkime yolları ve mekanizmaları gibi çok sayıda özelliği moleküler modellemeyle hesaplanabilir (Foresman ve Frisch, 1996). Gaussian 09 programı içerisinde iki farklı yöntem kullanılarak hesaplamalar yapılabilir. Bu yöntemler, moleküler mekanik ve kuantum mekanik yöntemlerdir.

2.7.1. Moleküler mekanik yöntemler

Moleküler mekanik (MM) yöntemi klasik fizik yasalarını kullanarak bir molekülün yapı ve enerjisini inceler. Molekül, yaylarla birbirine bağlanmış ve harmonik kuvvetlerin etkisindeki kütlelere benzetilir. Ayrıca bu yöntem yalnızca çekirdekler arasındaki etkileşimleri dikkate alarak hesaplamalar yapar ve molekül sistemindeki elektronları hesaplamaya katmaz. Bu yüzden elektronik yapıyla ilgili özelliklere veya elektronik yapı hakkında bilgilere bu yöntem kullanılarak ulaşılamaz (Mueller, 2001). Ancak, çok büyük molekül ağırlığına sahip protein ve polimer gibi moleküllerin özelliklerini belirlemede oldukça başarılıdır.

2.7.2. Kuantum mekaniksel yöntemler

Kuantum mekaniksel yöntemler (KM), moleküler mekanik yöntemlerden farklı olarak molekülün yapı ve özelliklerini belirlemede klasik fizik yasaları yerine kuantum mekaniği yasalarını kullanır. Ayrıca KM yöntemler atomik orbitallerin doğrusal bileşimiyle oluşan moleküler orbital terimini kullanarak moleküle ait çok sayıda geometrik ve elektronik

özelliği de hesaplar. Bir molekülün enerjisi ve enerjiyle ilişkili diğer özellikleri Schrödinger eşitliğinin çözümlenmesiyle elde edilebilir (Foresman ve Frisch, 1996). Fakat Schrödinger denkleminde tam olarak çözebildiğimiz sistem hidrojen atomudur. Birden fazla elektronu olan sistemlerde Schrödinger eşitliği tam olarak çözülemediği için, farklı yöntemler geliştirilmiştir. Geliştirilen yöntemlerde molekül sistemi için hesaplama yapılırken, gerçek dalga fonksiyonları yerine yaklaşık dalga fonksiyonları kullanılır. KM yöntemler, *ab-initio* ve yarı-deneysel olmak üzere iki başlık altında incelenebilir.

Yarı-deneysel yöntemler

Hesaplamalarda, deney verilerinden elde edilen sabit parametreleri kullanırlar ve çözümleri daha basit bir şekle dönüştürürler. Bu yöntemlerin hesaplama süresi *ab-initio* yöntemlerine göre oldukça kısadır. *ab-initio* yönteminin yetmediği biyolojik ve makro moleküler sistemlerde deney sonucundan elde edilen verilere yakın ve *ab-initio* yöntemlere göre hızlı hesaplamalar yapar.

ab-initio yöntemler

Yarı deneysel ve moleküler mekanik yöntemlerden farklı olarak ihmaller ve deneysel verileri doğrudan kullanmak yerine moleküler integralleri hesaplar (Jensen, 1999). *ab-initio* yöntemler, moleküler sistemin yapı ve özelliklerini belirlerken tüm elektronları dikkate alarak hesaplamalar yaptığından büyük miktarda hafızası olan bilgisayarlara ihtiyaç vardır. O yüzden bu yöntemler, yarı deneysel yöntemlere göre daha çok zaman gerektiren ve yüksek doğrulukta sayısal sonuçlar veren yöntemlerdir (Atkins ve Friedman, 2005; Foresman ve Frisch, 1996).

Moleküler modelleme çalışmalarında yaygın olarak kullanılan *ab-initio* yöntemler yoğunluk fonksiyoneli kuramı (YFK) ve Hartree-Fock (HF) yöntemleridir. Her iki yöntem de moleküler sistemlerin özelliklerini belirlerken deneysel parametreler yerine moleküler integralleri hesaplayan yöntemlerdir. HF yöntemine göre; her bir elektron geride kalan elektronlar ve çekirdeğin oluşturduğu ortalama bir potansiyeli görür. YFK 'dan farklı olarak korelasyon etkileşimi bu yöntemde bulunmaz. YFK yöntemi, HF yönteminden farklı olarak hesaplamaları elektron yoğunluğuna bağlı integrallerin çözümlenmesiyle sağlar. Bu yöntemde HF

yönteminden farklı olarak elektron korelasyon terimi mevcut olup HF yöntemine göre daha hassas sonuçlar sunar (Lewars, 2011).

Hartree-Fock yöntemi

Çok elektronlu sistemlerin elektronik özelliklerini belirleyebilmek için ilk adım Schrödinger denkleminin çözümüdür. Bu amaçla geliştirilen yaklaşık yöntemlerden en bilinen yöntem HF yöntemidir. Bu yöntem, 1928 yılında Hartree tarafından ortaya atılan, çok elektronlu atomların enerji ve elektronik dağılımlarını elde etmede kullanılan yaklaşık bir yöntemdir. Çok elektronlu yapı için Schrödinger denkleminin çözümüne yönelik, Hartree tarafından önerilen bu yaklaşım, sonradan Fock ve Slater tarafından 1930 yılında elektron değiş-tokuşu ilave edilerek geliştirilmiştir. Geliştirilen yeni dalga fonksiyonu, *Slater determinanti* olarak isimlendirilir. Slater determinanti, Pauli dışarlama ilkesini ve dalga fonksiyonunun antisimetriklik özelliğini sağlamaktadır. Slater determinanti, N tane elektrondan oluşan bir sistem için,

$$\psi(1,2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_2(1) & \dots & \varphi_N(1) \\ \varphi_1(2) & \varphi_2(2) & \dots & \varphi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(N) & \varphi_2(N) & \dots & \varphi_N(N) \end{vmatrix} \quad (2.23)$$

şeklindedir. Burada, φ_i spin orbitalleri olarak adlandırılan, tek-elektron fonksiyonlarıdır (Slater, 1931). Bu orbital spin ve uzay fonksiyonlarının çarpımı şeklinde ifade edilir. HF yönteminin temeli varyasyon yöntemine dayanır. Varyasyon yöntemine göre beklenen enerjinin parametreye bağlı değeri,

$$E[\psi] = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} \quad (2.24)$$

şeklindedir. N elektronlu sistemin Hamiltonyen ve deneme fonksiyonu varyasyon denkleminde yazıldığında, eşitlik (2.25) elde edilir.

$$E[\psi] = \sum_{i=1}^N h_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.25)$$

Bu enerji ifadesi üç tane integralden oluşur. Birinci integral,

$$h_{ii} = \int \varphi_i^*(1) \left(-\frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{l=1}^K \frac{Z_l}{r_{il}} \right) \varphi_i(1) d\tau \quad (2.26)$$

bir elektronlu integral olup, kinetik enerji ve elektron-çekirdek etkileşim enerjisinin ortalama değerini gösterir. İkinci integral,

$$J_{ij} = \int \int \varphi_i^*(1) \varphi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_i(1) \varphi_j(2) d\tau \quad (2.27)$$

eşitliğiyle verilen Coulomb integralidir. Coulomb integrali, karşılıklı iki elektronun etkileşim enerjisini tanımlar. Bu integral spin durumlarına bağlı değildir. Son integral ise,

$$K_{ij} = \int \int \varphi_i^*(1) \varphi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_i(2) \varphi_j(1) d\tau \quad (2.28)$$

İle verilen değiş-tokuş integralidir. Bu ifade farklı orbitallerdeki paralel spinli iki elektronun yer değiştirmesi sırasında meydana gelen aralarındaki etkileşimden kaynaklanır. (2.28) eşitliğinin varlığı elektronların özdeşliği ve toplam dalga fonksiyonlarının antisimetrikliğine bağlıdır. (2.25) ile verilen enerji ifadesi değişken parametrelere göre minimize yapılabilirse sistem minimum enerjisine ulaşmış olur.

$$\delta E[\psi] = 0 \quad (2.29)$$

(2.29) eşitliği değişken parametrelere göre minimum enerjinin elde edilmesi anlamını taşır. Bu eşitlikten faydalanılarak,

$$\hat{F} \varphi_i(1) = \varepsilon_i \varphi_i(1) \quad (2.30)$$

Fock eşitliğine ulaşılır. Burada, \hat{F} : Fock işlemcisini ve ε_i : i. orbitalin minimum enerjisini ifade eder. Bu eşitlik bir özdeğer eşitliğidir ve farklı elektronlar için öz uyumlu alan yöntemi (SCF) ile çözülebilir.

Yoğunluk fonksiyoneli kuramı (YFK)

Modern YFK'nın temelleri 1964 yılında W. Kohn ve P. Hohenberg tarafından atılmış olup moleküllerin elektronik yapısını incelemek için geliştirilmiş bir kuramdır. YFK, elektronların etkileştiği sistemi öteki *ab-initio* metotlar gibi onun dalga fonksiyonuyla değil, taban durumu elektron yoğunluğuyla ifade etmektedir. YFK'nın diğer *ab-initio* yöntemlerine göre değiş-tokuş ve korelasyon etkilerini hesaba katarak daha doğru sonuçlar vermesinden dolayı daha üstün olduğu söylenebilir. Ayrıca 1998 yılında YFK'nın kurucusu Walter Kohn, molekül bilimine verdiği katkılardan dolayı kimya alanında Nobel ödülünün sahibi de olmuştur.

Bu kuram moleküler dalga fonksiyonlarını kullanarak denkelemlerini elektron yoğunluğu $\rho(\mathbf{r})$ 'nin bir fonksiyonu olarak ele alır ve elektronik enerjiyi de $\rho(\mathbf{r})$ 'nin bir fonksiyoneli olarak ifade eder (Hohenberg ve Kohn, 1964).

Kohn-Sham formülüne göre temel halin elektronik enerjisi,

$$E[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \varphi_i^*(\mathbf{r}_1) \nabla_1^2 \varphi_i(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 - \sum_{I=1}^M Z_I \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)}{r_{I1}} d\mathbf{r}_1 + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{XC}[\rho] \quad (2.31)$$

(2.31) eşitliğinde olduğu gibidir. $\varphi_i (i = 1, 2, \dots, N)$: tek elektron uzaysal orbitalleri ifade eder. Taban durumuna karşılık gelen elektron yoğunluğu ifadesi,

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.32)$$

ile verilir. (2.31) enerji eşitliğindeki toplam tüm dolu Kohn-Sham orbitalleri üzerini kapsar. ρ 'nun bulunması için orbitallerin elde edilmesi gerekir. (2.31) enerji ifadesinde ilk terim

elektronların kinetik enerji terimi, ikinci terim elektron ile çekirdeğin etkileşim enerjisidir. M , çekirdek sayısıdır. Üçüncü terim, iki yük dağılımı arasındaki Coulomb etkileşimidir. Dördüncü terim ise değiş-tokuş korelasyon enerji terimidir ve yoğunluğun fonksiyonudur. Dördüncü terim, elektronlar arası tüm etkileşimleri kapsamaktadır. (2.31.) ifadesinde E_{XC} terimi bilinmeyen terimdir. Hohenberg-Kohn teoremine göre, E_{XC} elektron yoğunluğunun fonksiyoneliidir. Fakat, E_{XC} terimi için tam bir analitik ifade biçimi belirlenememiştir. Bu nedenle E_{XC} terimi için yaklaşık ifadeler kullanılır. E_{XC} , bulunduğu yapıнын enerjisine ve özelliklerine ulaşılabilir. Değiş-tokuş korelasyon enerji fonksiyoneli için çok sayıda yaklaşım geliştirilmesine rağmen daha doğru fonksiyonların elde edilmesi için araştırmalar halen devam etmektedir. Ama yine de YFK hesaplamalarında yaygın olarak kullanılan fonksiyonellerden biri karma B3LYP fonksiyoneliidir.

Enerjiyi ψ dalga fonksiyonuyla tanımlayan HF metodunda, değiş-tokuş enerjisi güzel sonuçlar vermez ve HF yöntemiyle korelasyon enerjileri hesaplanamaz. Ancak dalga mekaniğine dayanan bu yöntemde kinetik enerji için uygun değerler bulunur. YFK, yönteminde korelasyon enerjisi yaklaşık olarak hesaplanabilir ve değiş-tokuş enerjisi için uygun ifade bulunabilir. Her iki modelinde enerji ifadelerinin, toplam elektronik enerji bağıntısında kullanılmasıyla karma modeller geliştirilmiştir. Karma modeller kullanılarak sistemin elektronik özellikleri yaklaşık olarak elde edilebilmektedir.

Karma modeller, farklı enerji denklemlerinin bir araya getirilmesiyle oluşturulmuştur. Aşağıdaki karma model, Becke, tarafından değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi için geliştirilmiştir.

$$E_{XC}^{KARMA} = c_{HF} E_X^{HF} + c_{DFT} E_{XC}^{DFT} \quad (2.33)$$

(2.33) eşitliğindeki c 'ler sabitlerdir. Literatürde yaygın olarak kullanılan ve hesaplamalarda başarılı sonuçlar sunan B3LYP karma fonksiyoneli aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - a) E_X^{YSY} + a E_X^{HF} + b \Delta E_X^B + (1 - c) E_C^{VWN} + c E_C^{LYP} \quad (2.34)$$

(2.34) eşitliğinde, E_C^{LYP} , Lee, Yang ve Parr korelasyon fonksiyoneli, E_C^{VWN} ; Vosco, Wilk ve Nusair fonksiyoneli, E_X^B ; Becke değiş-tokuş enerji fonksiyoneli, E_X^{HF} ; Khon –

Sham orbitallerine dayanan HF değiş – tokuş enerji fonksiyoneli ve E_X^{YSYY} ; gradyent düzeltmeli olmayan YFK değiş-tokuş fonksiyonelidir. Burada, a , b ve c terimleri parametrelerdir (Cramer, 2004; Lewars, 2011).

2.8. Baz Fonksiyonları

Elektronik yapı hesaplamalarında yaygın olarak iki tip baz fonksiyonu kullanılır. Bunlar Slater tip orbital (STO) ve Gaussian tip orbitallerdir. Slater tip orbital;

$$\phi_{STO} = N_n r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (2.35)$$

şeklinde tanımlanır. STO'lar kk moleküler sistemlerde ve çok elektronlu atomlara ait hesaplamalarda yaygın olarak kullanılırlar ve sorunsuzdurlar (Hinchliffe, 1987). Ancak, büyük moleklere gelince integrallerin çözümü zor ve zaman alıcı olmaya başlar. Karşılaşılan bu sorunu gidermek için S. F. Boys tarafından, 1950 senesinde Gauss tipi orbitaller kullanılmıştır (Boys, 1950).

Gaussian tip orbitaller;

$$\phi_{GTO} = N_{nlm} e^{-\zeta r^2} Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (2.36)$$

biçiminde ifade edilirler. GTO'lar $e^{-\zeta r^2}$ terimini içermelerinden dolayı moleküler integral hesaplamalarında kolaylık sağlamaktadırlar (Hinchliffe, 1987). GTO'lar, moleküler sistemi STO gibi doğru tanımlayamazlar. Ancak, matematiksel işlemleri daha kolay ve kısa sürede yaparlar. Bu orbitallerin doğrusal birleşimleri kullanılarak STO'lar elde edilebilir.

2.9. Baz Setleri

Atomik orbitallerin matematiksel temsili, baz seti olarak tanımlanır. Schrödinger denkleminin çözümünde kullanılan moleküler orbitaller, atomik orbitallerin lineer kombinasyonları olarak ifade edilebilir. Moleküler yapı hesaplamalarının doğruluğu ve güvenirliği büyük lde seçilen baz setine bağlıdır (Hinchliffe, 1987). Seçtiğimiz baz

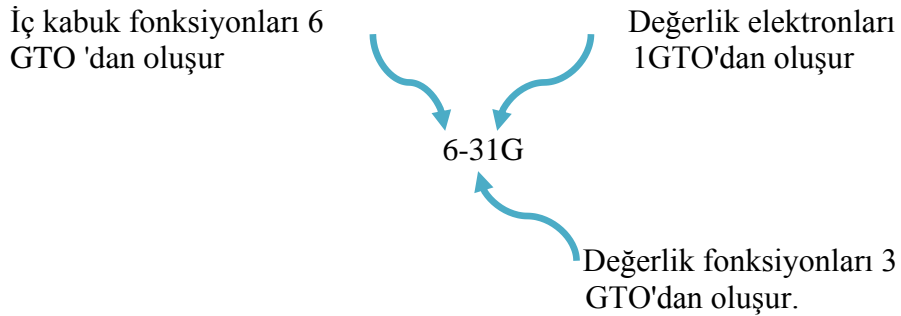
setinin, moleküle ait orbitalleri iyi tanımlaması ve matematiksel hesaplamalarda kolaylık sağlaması gerekir. Büyük baz setlerinin elektronların konumlarına uyguladıkları sınırlandırmalar daha az olacağından, bu baz setleri moleküler orbitalleri daha doğru tanımlarlar.

Minimal baz setleri

Bu baz seti, büyük ve orta ölçekteki moleküler sistemlerde kullanılabilir. GTO'ların doğrusal birleşimiyle elde edilmiş STO türü bir baz setidir. Genel olarak STO – nG ile temsil edilirler. Buradaki, n: bir STO'nun kaç ilkel Gaussian tarafından oluşturulduğunu, STO: Slater tip orbitallerini ifade eder. Yaygın olarak STO – 3G ve STO – 6G olarak kullanımları mevcuttur.

Bölünmüş değerlik baz setleri

Bu baz setleri, orta düzeyde moleküler sistemlerin hesaplamalarında yaygın olarak kullanılır. Güvenilir ve hızlı sonuçlar sunarlar. Bölünmüş değerlik baz setleri, iç kabukta yer alan elektronlarla, değerlik elektronlarını birbirinden bağımsız olarak tanımlar. N-N'N"G şeklinde gösterilirler. En çok kullanılan baz seti 6-31G'dir (Şekil 2.7).



Şekil 2.7. 6-31G baz setinin orbitallerine karşılık gelen GTO'lar

Kutuplanmış baz setleri

Bölünmüş değerlik baz setleri orbitallerin boyutlarının değişimine izin verir ancak şekil değişikliğine izin vermez. Fakat moleküllerde bağ oluşumu esnasında atomik orbitaller diğer komşu atomlar tarafından bozulacaklar yani kutuplanacaklardır. Kutuplanmış baz setleri,

bölünmüş değerlik baz setlerine açısal momentum kuantum sayısı daha yüksek Gaussian fonksiyonlarının eklenmesi ile oluşturulur.

Yaygın (diffuse) baz setleri

Yaygın baz setleri, sonuna + işareti eklenerek gösterilir (Lewine, 1991). Bu baz setleri S ve P tipi fonksiyonların daha genişletilmiş türleridir. Anyon veya ortaklanmamış elektron çifti bulunan sistemlerde, çekirdekten çok uzakta elektron yoğunluğu bulunduğu için diffuse baz setleri kullanılmalıdır. Çoğunlukla 6-31+G ve 6-31++G şeklinde olanları kullanılır. Baz setine sonuna eklenen (+) işareti bütün ağır atomlara, (++) işareti ise H atomlarının da fonksiyona eklendiği anlamına gelir (Leach, 2001).

İkili Zeta, Üçlü Zeta baz setleri

Double Zeta (DZ) ikili baz seti, minimum baz seti fonksiyonlarının iki katına sahip baz setidir. Minimum baz seti fonksiyonları daha da artırılarak, Triple Zeta (TZ) üçlü baz seti ve Quadruple Zeta (QZ) dördü baz seti elde edilmiştir. İkili-zeta baz setlerinde iç kabuk atomik orbitallerine iki STO karşılık gelirken, üçlü-zeta baz setlerine üç STO karşılık gelir. Kutuplanma fonksiyonlarının bir setinin DZ bazına ilave edilmesiyle Double Zeta Plus Kutuplanma (DZP) tipi baz setleri meydana gelir. Kimyasal olarak önemli olan değerlik elektronlarını iyi bir şekilde tanımlayabilmek için moleküler integrallerin çok sayıda baz seti kullanılarak elde edilmesi gerekir. Bunu sağlayabilmek için yalnızca değerlik elektronlarını ele alıp iç yörünge elektronlarını etkin potansiyeli olarak isimlendiren bir fonksiyonla temsil etmek gerekir. Bu durumu sağlayan baz seti, LanL2DZ baz setidir. Bu baz seti ağır atom içeren ve metal atomu içeren moleküler yapı hesaplamalarında yaygın olarak kullanılırlar.

2.10. Elektronik Özellikler

2.10.1. Dipol moment

Dipol moment, yüklü bir sistemdeki negatif ve pozitif elektrik yüklerinin ayrılmasının yani sistemin kutuplanabilirliğinin bir ölçüsüdür. Vektörel bir büyüklük olup

$$\mu = qr \quad (1.15)$$

ile tanımlanır. Dipol momentin birimi Debye (D), ismini bu alandaki ilk araştırmaları yapan bilim adamı Peter J. W. Debye'den almıştır (Coppens, Volkov, Abramov and Koritsanszky, 1999). İki zıt yük arasındaki elektrik dipol momentinin yönü negatif yükten pozitif yüke doğru olup, büyüklüğü ise yüke ve uzaklığa bağlı olarak farklı değerler alır (Fessenden ve Fessenden, 1990). Bir molekülün dipol moment, kısmi negatif yük dağılımından kısmi pozitif yük dağılımının olduğu yönde oluşur. Molekül içinde farklı elektronegatifliğe sahip atomlar arasında meydana gelerek bağda kutuplanmaya sebep olur. Moleküler bir sistemdeki toplam dipol moment, moleküldeki atomlar arası bağlarda meydana gelen dipol moment vektörlerinin toplamıyla oluşur. Eğer molekülün toplam dipol momenti sıfırsa molekül apolardır (Cramer, 2004).

2.10.2. Moleküler elektrostatik potansiyel

Moleküler elektrostatik potansiyel (MEP), moleküldeki yüklerin dağılımı hakkında bilgi sunar. MEP, elektronlar ve çekirdeğin katkılarını içeren bir nicelik olup,

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{I=1}^M \frac{Z_I}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|} - \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (2.37)$$

eşitliğiyle verilir. Eşitlikteki birinci terim çekirdeklerin potansiyelini ifade ederken ikinci terim elektronların potansiyelini ifade eder. Elektrostatik potansiyel haritaları moleküllerin diğer moleküllerle nasıl etkileşeceğini belirlemede kullanılabilir. MEP haritasının molekül yüzeyi üzerinde geleneksel renkli kodlamaları vardır. Örneğin; en negatif bölge koyu kırmızıyla gösterilir ve bu bölgeler elektron yoğunluğunun yüksek olduğu bölgelerdir. En pozitif bölge ise maviyle temsil edilir ve bu bölgelerde elektron yoğunluğunun düşük olduğu bölgelerdir.

Elektrostatik potansiyel haritaları, bir molekülün diğer yüklü moleküllerle etkileşme eğiliminde olan yüklü bölgelerin (reaktif bölgeler) belirlenmesine yardımcı olur (Csizmadia, 1976). Reaktif bölgelerin bulunması, özellikle moleküllerin elektron almaya eğilimli (elektrofilik) olduğu bölge ve elektron vermeye eğilimli (nükleofilik) bölgenin belirlenmesi açısından önemlidir.

2.10.3. Mulliken atomik yük dağılımı

Moleküllerdeki atomların yüklerinin belirlenmesiyle ilgili herhangi bir işlemci bulunmamaktadır (Leach, 2001). Bir atomda konumlanmış bütün atomik orbitallerden gelen katkıların toplamı, o atomdaki elektron sayısını verir. Bu yüzden, farklı atomlar üzerindeki baz fonksiyonlarını içeren bir katkının nasıl bölüşürüleceğini tespit eden yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemlerden biri Mulliken yük analizidir (Mulliken, 1955).

Mulliken yük analizinde, toplam elektriksel yük atomlar arasında eşit olarak paylaşılır. Bu durum yük dağılımının tam doğru olarak elde edilemeyeceği anlamına gelmektedir. Bu analizde, atomik yükler hesaplanırken atomun tipi ve elektronegatiflik gibi fiziksel özellikler dikkate alınmadığı için oldukça kaba sonuçlar elde edilmektedir. Fakat yine de yük analizini tahmin etmede yaygın olarak kullanılır ve reaksiyon mekanizmalarını tahmin etmede yol gösterici bir yöntemdir. Mulliken yük analizi deneysel değerleri tam doğru tahmin edemese de yol gösterici sonuçlar sunar (Grüber ve Buß, 1989).

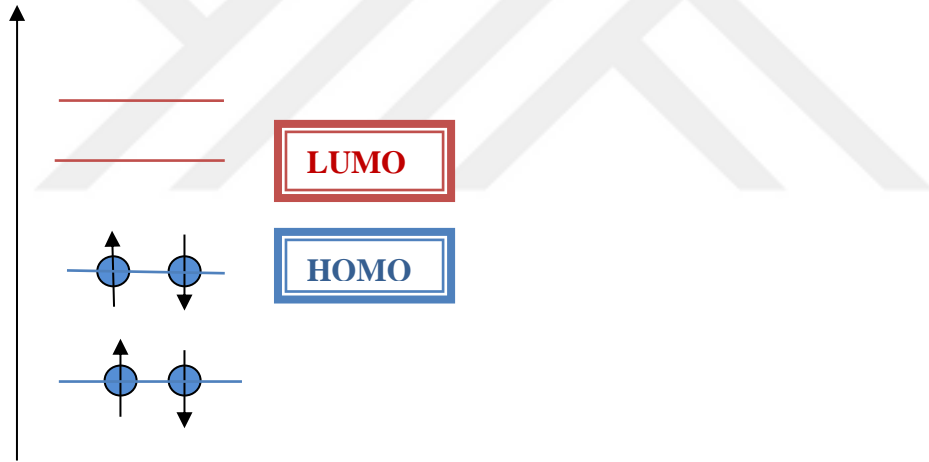
2.10.4. Sınır orbitalleri

Bir molekülde, elektronlar moleküler orbitallere taban enerji düzeyinden başlayarak dizildiğinde, en yüksek enerjili işgal edilmiş moleküler orbitale HOMO ve en düşük enerjili işgal edilmemiş (boş) moleküler orbitale LUMO adı verilir. HOMO ve LUMO orbitallerinin temsili görünümü Şekil 2.8'de verilmiştir.

Bir molekül elektron alıyorsa ilk LUMO'yu doldurur; molekülden elektron sökülüyorsa da bu elektron HOMO'dan sökülür. HOMO ve LUMO enerji aralığı molekülün kararlılığı hakkında bilgi verir. Eğer HOMO-LUMO enerji aralığı büyükse molekül karalıdır denir (Shriver ve Atkins, 1999). Sınır orbitalleri; reaktiflik, kimyasal sertlik ve yumuşaklık, kimyasal reaksiyonların anlaşılması, uyarılmış durumların yorumlanması gibi olaylarda oldukça önemlidir (Fleming, 1976). HOMO – LUMO enerji değerleri kullanılarak elektron ilgisi, iyonizasyon potansiyeli, kimyasal sertlik, kimyasal yumuşaklık ve elektronegatiflik gibi parametreler hesaplanabilmektedir (Fleming, 1976; Fukui, 1982; Pearson, 1986; Pearson, 1989). Bu özelliklerin açıklamaları aşağıda listelenmiştir.

- i) İyonizasyon potansiyeli ($I = -E_{HOMO}$): Bir molekülden bir elektron koparmak için gereken enerji olarak tanımlanır.
- ii) Elektron ilgisi ($A = -E_{LUMO}$): Bir molekülün bir elektron alması için gereken enerji miktarı olarak tanımlanır.
- iii) Elektronegatiflik ($\chi = \frac{I+A}{2}$): Moleküldeki atomların elektron çekme yeteneği ile ilgili bir niceliktir.
- iv) Kimyasal sertlik ($\eta = \frac{I-A}{2}$): Bir molekülün kararlılığının ölçüsü olarak tanımlanır. Eğer sertlik değeri yüksek ise molekül az reaktif ve daha kararlı yapıya sahiptir.
- v) Kimyasal yumuşaklık ($S = \frac{1}{2\eta}$): Bir molekülün yumuşaklık değeri küçük ise sertlik değeri yüksektir.

Enerji



Şekil 2.8. HOMO-LUMO enerji diyagramı

3. MATERYAL YÖNTEM

3.1. Kristal Sentezi

Bu tez çalışmasında, yapısı ve özellikleri incelenen Bis{(E)-2,4-di-*tert*-butil-6-((3-asetilfenilimino)metil)fenolato-N,O-}bakır(II), Bis{(E)-2,4-di-*tert*-butil-6-((3-me-toksi-5(triflorometil)fenilimino)metil)fenolato-N,O-}bakır(II), (E)-2,4-di-*tert*-butil-6-((3-(triflorometil)benzilimino)metil)fenol ve Bis{(E)-2,4-di-*tert*-butil-6-((3-(triflorometil)benzilimino)metil)fenolato-N,O-}bakır(II) Schiff baz kristalleri Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü laboratuvarında Prof. Dr. Mustafa Macit tarafından sentezlenmiştir.

3.2. Schiff Baz Bileşiklerinin Özellikleri

İlk defa H. J. Schiff tarafından sentezlenen ve genel formülü $R_1CH=NR_2$ şeklinde olan Schiff bazları zayıf bazik özellik taşıyan renkli kristal yapılu bileşiklerdir. Bir aldehit ya da ketonun bir primer aminle reaksiyonu sonucu meydana gelen bu bileşikler, kristal yapıda oldukları için erime noktasına da sahiptirler. Esnek ve değişken yapı özellikleri nedeniyle bir çok Schiff baz bileşiği sentezlenmiş ve araştırılmıştır (Raman, Muthuraj, Ravichandran, Kulandaisamy, 2003).

o-hidroksi Schiff baz bileşikleri, yapısal özellikleri nedeniyle iki tür tautomerik forma sahiptir. Bunlar içerdiği molekül içi hidrojen bağlarına bakılarak isimlendirilirler. Molekül içi O-H...N bağı içeren yapı enol-imin formda iken molekül içi N-H...O hidrojen bağı içeren keto-amin formdadır denir. Tautomerik yapının türüne karar verebilmek için en önemli kriter molekül içi hidrojen bağının türüdür. Bunun dışında molekül içerisindeki bazı bağ uzunlukları da belirleyici olarak görev alırlar.

o-hidroksi Schiff baz bileşiklerinin molekül içi hidrojen bağında yer alan hidrojen atomu, ısı veya ışık etkisiyle hidrojen bağında yer alan O ve N atomları arasında transfer olabilir. Hidrojen atomunun yeri ısı etkisiyle değişime uğruyor ise termokromik, ışık etkisiyle değişime uğruyor ise molekül fotokromik özellik gösteriyor denir (Cohen ve Schmidt, 1962; Hadjoudis, Vittorakis ve Moustakali-Mavridis, 1987). Ayrıca, termokromik özellik gösteren

Schiff bazlarının geometrik yapıları düzlemsel iken fotokromik özellik gösterenlerin düzlemsel olmayan bir geometriye sahip olduğu tespit edilmiştir (Cohen ve Schmidt, 1962; Moustakali-Mavridis, Hadjoudis ve Mavridis, 1978). Schiff bazları biyolojik ve kimyasal özelliklerinden dolayı çok geniş çalışma alanlarına sahiptirler.

Schiff bazları ve Schiff baz metal kompleksleri renkli maddeler olmaları nedeniyle boya endüstrisinde yağın olarak kullanılırlar (Serin ve Gök, 1988). Schiff baz metal kompleksleri biyolojik ve farmakolojik öneme sahip bileşiklerdir (Arjmand, Sayeed ve Muddassir, 2011; Khan ve diğerleri, 2011; Mishra, Tiwari, Shukla, Mishra ve Vinod, 2014). Schiff baz bileşikleri ilaç maddesi olarak da kullanılmaktadır (Ramesh ve Sivagamasundari, 2003). Ayrıca Schiff baz bileşikleri polimerizasyon reaksiyonlarında, tekstil endüstrisinde, kozmetikte, ilaç endüstrisinde, antioksidant, dezenfektant ve pestisitlerin üretim aşamasında kullanılmaktadır (Bradshaw, 1992; Clarke, 1970).

Günümüzde bakır kompleksli Schiff baz bileşikleri manyetik malzemelerin yapımında ve tasarımında kullanılır (Erleben ve Schumacher, 2001). Son yıllarda, insan sağlığı ve tedavisi için geliştirilen yöntemler her geçen gün hızla artmaktadır. Bu yüzden biyolojik aktivite gösterebilecek ve ilaç olarak kullanılacak moleküllerin sentezi üzerine yapılan araştırmaların sayısı oldukça fazladır. Bakır kompleksli Schiff baz bileşiklerinin antifungal, antibakteriyel ve antikanser özelliğinin var olduğu bilindikten sonra bu komplekslere olan ilgi daha da artmıştır (Antony, Mahony ve Joys, 1999; Lumme, Elo ve Jänne, 1984; Xiao ve diğerleri, 2008).

3.3. Deneysel Ölçüm Sistemleri

3.3.1. X-Işınları kırınım ölçümleri ve yapı çözümleme

Bu tez çalışmasında incelenen Schiff baz bileşiklerinin kristal yapı analizleri, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü laboratuvarında yer alan Stoe IPDS 2 difraktometresi ve Sinop Üniversitesi, Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan Bruker Apex 2 difraktometresi kullanılarak yapılmıştır.

Kristallerin yapı tayini aşamasında veri toplamak için, uygun boyuttaki kristal, gonyometrenin başlığına konulur. Bu sistemde organik ve organo-metalik kristallerin

üzerine karakteristik $MoK\alpha$ (dalga boyu=0,71073 Å) X-ışını gönderilir ve görüntü tabakasında kırınım deseni meydana getirilir. Burada meydana gelen kırınım deseni He-Ne lazeriyle hassas bir şekilde taranarak veriler foto-çoğaltıcı tüpe yollanır ve elde edilen veriler sayısallaştırılıp bilgisayar sistemine iletilir. Daha sonra görüntü plağı görünür ışıkla silinip yeni poz için hazır duruma getirilir.

Kristallerin yapıları, direkt yöntemler kullanılarak *SHELXS-97* (Sheldrick, 2008) programıyla çözümlenmiştir. Çözüm sırasında hidrojen atomları hariç diğer atomların konumlarını belirlemek için tam matris en küçük kareler yöntemini içinde bulunduran *SHELXL-97* (Sheldrick, 2008) programıyla arıtım yapılarak gerçek yapı tayin edilmiştir.

Gözlenen yansımalarından, $I > 2\sigma(I)$ şartına uyan yansımalar dikkate alınarak yapı çözümüne başlanmıştır. Hidrojen atomu dışında bütün atomların yerlerinin daha doğru belirlenebilmesi ve eksik atomların yerleştirilmesi için izotropik arıtım yapılmıştır. Hidrojen atomu dışındaki diğer bütün atomların yerleri tespit edildikten sonra ise anizotropik arıtım yapılmıştır. Son aşama da yapıda bulunması gereken hidrojen atomları, belirlenen atomlara geometrik olarak bağlanmıştır. Veri toplama koşulları ve arıtım aşamasındaki parametreler tüm kristaller için ayrı ayrı tablolar haline getirilerek diğer bölümde verilmiştir. Moleküler geometrik şekillerin oluşturulmasında Ortep3 (Farrugia, 1997) programı, hesaplama kısmında Platon (Spek, 2001) ve yapı çözümü için WinGX (Farrugia, 1999) programları kullanılmıştır.

3.3.2. IR ölçümleri

Tezde incelenen kristallerin IR ölçümlerinde Bruker Vertex 80V FT-IR spektrometresi kullanılmıştır. Ölçüm için kristaller KBr disk haline getirilmiş ve 400-4000 cm^{-1} aralığında IR spektrumları kaydedilmiştir.

3.4. Kuramsal Hesaplama Sistemleri

3.4.1. Gaussian 09W programı

Bu çalışmada kuramsal hesaplamaları yapmak için Gaussian 09W (Frisch ve diğerleri, 2010) paket programı kullanılmıştır. Bu program kullanılarak moleküllerin en kararlı durumunu temsil eden geometrileri ve geometrik parametreleri elde edilmiştir. Ayrıca moleküler yapıların titreşim frekansları analiz edilmiştir. Moleküler yapıların sınır orbitalleri,

moleküler elektrostatik potansiyel haritaları ve yük dağılımları hesap yoluyla belirlenmiştir (Foresman ve Frisch, 1996).

3.4.2. GaussView 5.0 programı

Gauss View 5.0 (Dennington, Keith ve Millam, 2009), bir arayüz programıdır. Gaussian 09W programında hesapların komutların girilmesinde ve sonuçların görselleştirilmesinde kullanılmaktadır. Bu program sayesinde molekülü gözümüzde canlandırabilir, basit hareketlerle döndürme, çevirme ve yaklaştırma işlemlerini yapabiliriz

3.4.3. Kuramsal hesaplama yöntemleri

Bu tez çalışmada kuramsal hesaplama yöntemleri olarak HF ve YFK yöntemleri kullanılmıştır. YFK yöntemi hesaplamalarında literatürde yaygın olarak kullanılan ve başarılı sonuçlar sunan Becke'nin üç parametrelili değiş tokuş fonksiyoneli ile (Becke, 1993) Lee, Yang ve Parr'ın korelasyon fonksiyoneli içerir B3LYP karma fonksiyoneli kullanılmıştır. Ayrıca hesaplamalarda, özellikle metal komplekslerinde başarılı sonuçlar sunan LanL2DZ (Hay ve Wadt, 1985a, 1985b; Wadt ve Hay, 1985) baz seti kullanılmıştır.

Kuramsal çalışmalarda başlangıç geometrisi olarak X-ışını çalışmalarından elde edilen koordinatlar kullanılarak sağlanmıştır. Moleküller öncelikle HF ve YFK yöntemleriyle optimize edilerek en kararlı geometrileri elde edilmiştir. Elde edilen veriler X-ışınları sonuçlarıyla karşılaştırılmıştır. Sonraki aşama da optimize geometriler kullanılarak titreşim frekans hesapları yapılmıştır. Elde edilen frekans değerlerini deneysel değerlere yaklaştırmak için skala değerleri ile çarpılmıştır. Bu tez çalışmasında hesaplanan titreşim frekansları için kullanılan skala değerleri, HF/ LanL2DZ için 0,89 ve B3LYP/ LanL2DZ için 0,96 şeklindedir (Merrick, Moran ve Radom, 2007). Bunlara ilaveten optimize geometriler kullanılarak her bir molekölün sınır orbitalleri, dipol momentleri, kimyasal sertlik ve yumuşaklık bilgileri ve moleküler elektrostatik potansiyel haritaları kuramsal olarak belirlenmiştir.

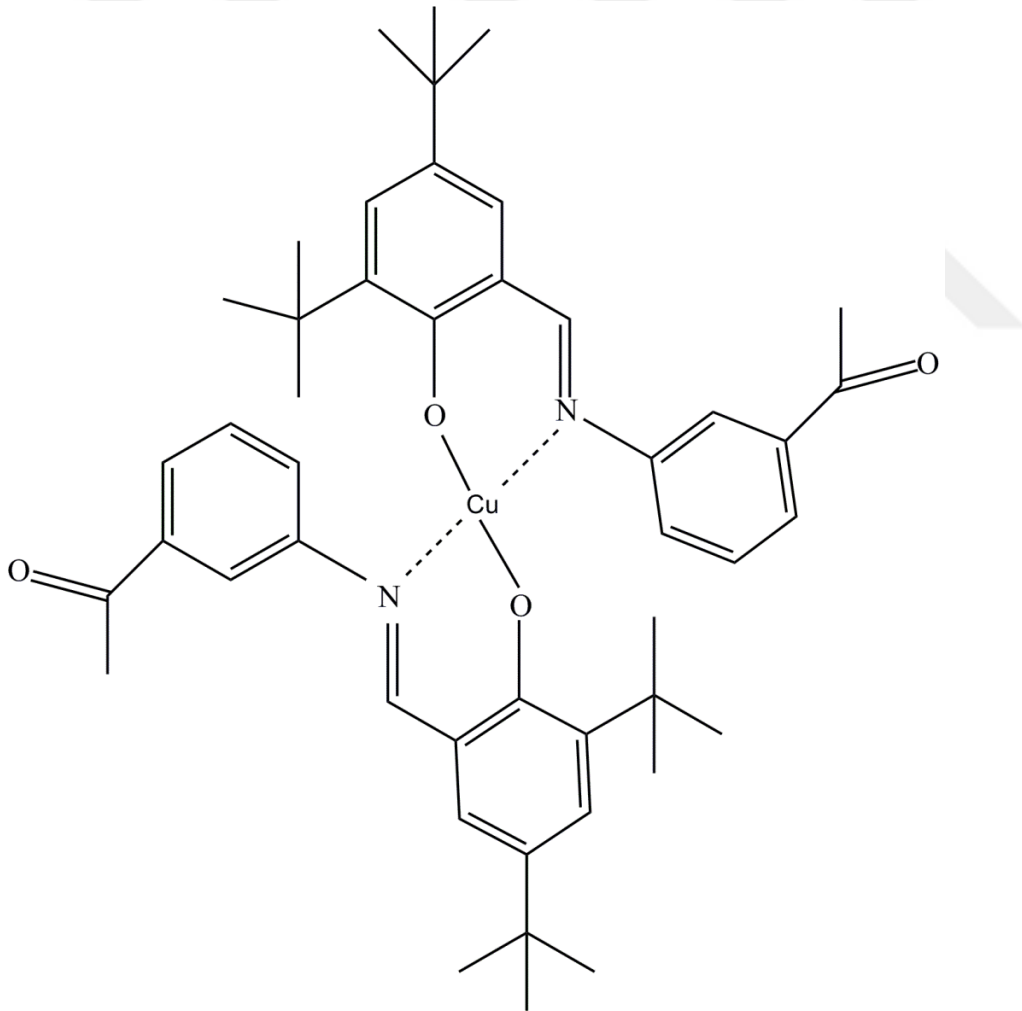
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde sentezlenen kristallerin moleküler yapıları, HOMO ve LUMO şekillenimleri, spektroskopik karakterizasyonu (IR), moleküler elektrostatik potansiyel haritaları, Mulliken kısmi yükleri ve bazı elektronik yapı parametreleri incelenmiştir.

4.1. Bis{(E)-2,4-di-*tert*-butil-6-((3-asetilfenilimino)metil)fenolato-N,O}bakır(II)

(I) Molekülü

4.1.1. Molekül (I)'in sentezi



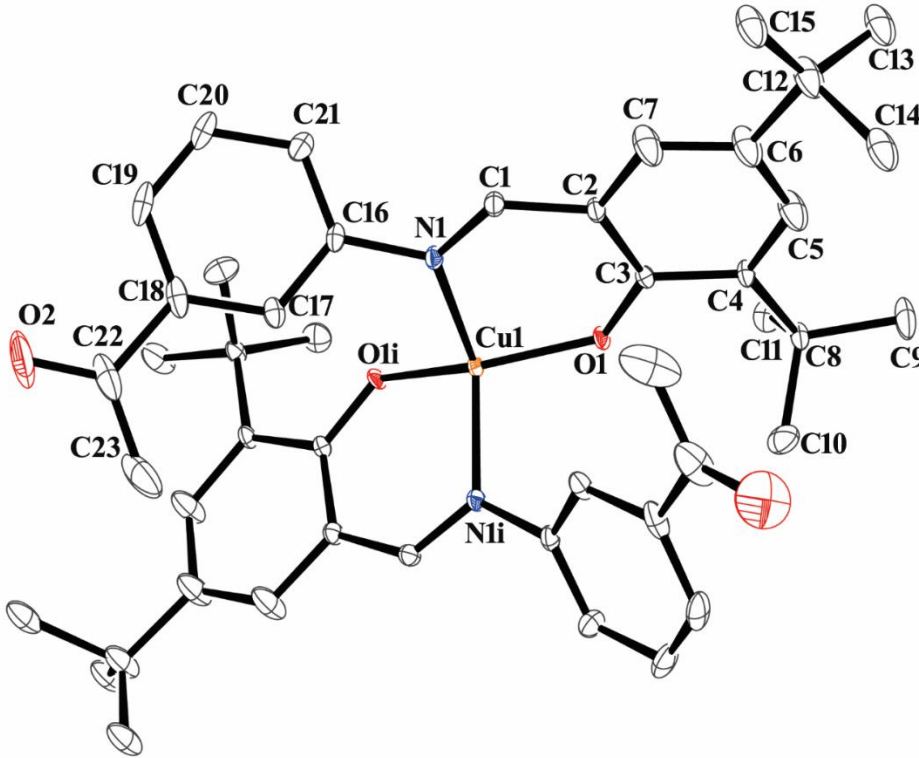
Şekil 4.1. Molekül (I)'in kimyasal diyagramı

30 ml etanolde çözülen 46,8 mg (0,2 mmol) 3,5-di-*tert*-butil-2-hidroksibenzaldehit ve 20 ml etanolde çözülen 27,03 mg (0,2 mmol) 3-asetilanilin karıştırılmış ve karışım geri soğutucu altında 2 saat kaynatılmıştır. Karışımın üzerine 18,16 mg (0,1 mmol) bakır asetatın etanoldeki çözeltisi eklenerek 5 saat kaynatılmaya devam edilmiştir. Reaksiyon sonunda çözelti soğutulmaya bırakılmıştır. X-ışınları için uygun kristaller çözeltinin yavaş bir şekilde uçurulmasıyla elde edilmiştir (verim = %68, erime noktası = 505-507 K). (I) bileşiğinin kimyasal diyagramı Şekil 4.1’de verilmiştir.

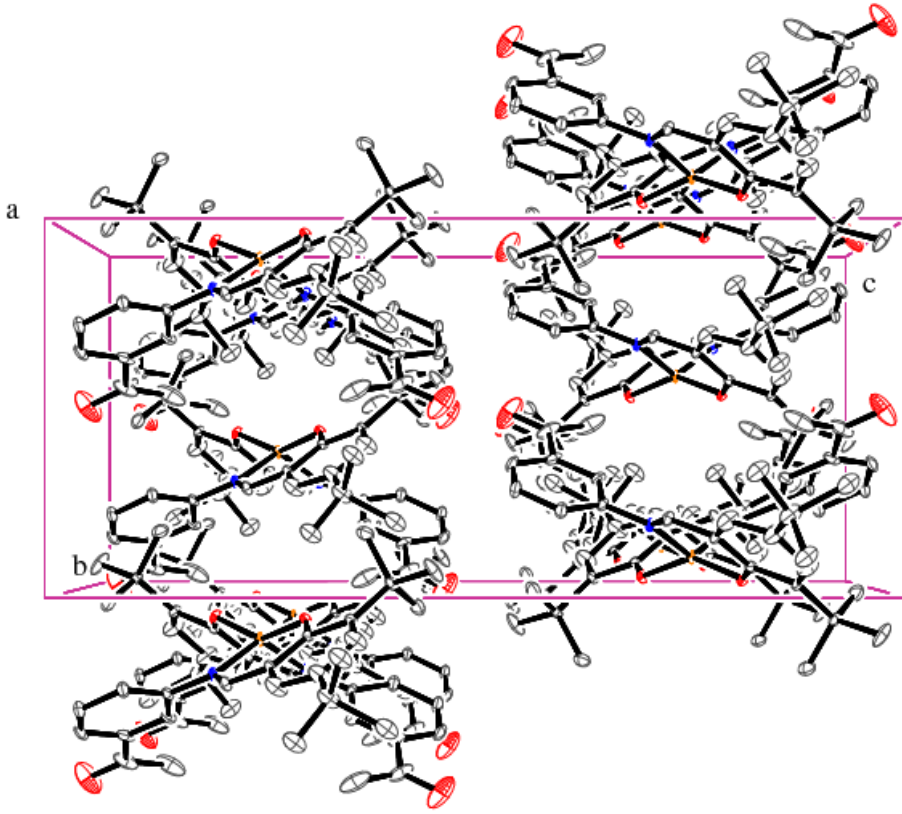
4.1.2. Molekül (I)'in deneysel X-ışını ve kuramsal geometrisi

Molekül (I)'in X-ışınları yapı analizi sonucunda elde edilen %20 olasılıklı elipsoitlerle çizdirilmiş deneysel Ortep3 gösterimi

Şekil 4.2’de verilmiştir. Kristal yapıda gözlemlenen hidrojen bağı geometrileri Çizelge 4.1’de, molekülün birim hücre içerisinde düzenlenimi gösteren paket diyagramı Şekil 4.3’te, molekülün X-ışınları yapı analizi sonucunda elde edilen kristal parametreleri, veri toplama ve arıtım bilgileri Çizelge 4.2’de, bazı atomlara ait koordinatlar ve titreşim parametreleri Çizelge 4.3’te verilmiştir.



Şekil 4.2. Molekül (I)'e ait Ortep3 diyagramı. Hidrojen atomları gösterilmemiştir.



Şekil 4.3. Molekül (I)'in paketlenme görünümü

Molekül (I), C2/c uzay grubuna sahip olup monoklinik yapıdadır. Molekül (I), bir bakır iyonunun iki Schiff baz ligandıyla O ve N atomlarından koordinasyonu ile oluşmuştur. Cu(II) atomu etrafındaki koordinasyon düzleminde N1-Cu1-O1i ve N1-Cu1-O1 açıları sırasıyla $100,8(12)^\circ$ ve $94,15(12)^\circ$ olarak elde edilmiştir (Simetri kodu (i): $-x+1, y, -z+1/2$). Koordinasyon düzleminde Cu1-O1 ve Cu1-N1 bağ uzunlukları sırasıyla $1,872(2) \text{ \AA}$ ve $1,983(3) \text{ \AA}$ olarak elde edilmiştir. Ayrıca literatürde Cu-N arasındaki bağ uzunlukları $1,970-2,010 \text{ \AA}$ arasında değerler alırken, Cu-O bağ uzunluklarının $1,870-1,920 \text{ \AA}$ arasında değerler aldığı tespit edilmiştir (Chen, Liu, Liu, Han ve Li, 2012; Elerman, Elmalı ve Özbey, 1998; Ünver, 2002; Ünver ve Durlu, 2001). Dolayısıyla molekül (I)'in Cu-O ve Cu-N bağ uzunlukları normal sınırlar içerisindedir. Ayrıca bu bağ uzunlukları literatürdeki benzer moleküllerdeki bağ uzunlukları ile uyum içindedir (Kani, Ohba, Ishikawa, Sakamoto ve Nishida, 1998; Lo, Yao, Liao, Wang ve Lu, 1997; Ünver, 2002). Molekül düzlemsel olmayıp (C2-C7) ve (C16-C21) aromatik halkalarının oluşturduğu düzlemler arasındaki dihedral açı $50,92^\circ$ olarak belirlenmiştir. Ayrıca (C16-C21) düzlemi ile (Cu1-O1-C3-C2-C1-N1) düzlemi arasındaki dihedral açı $44,39^\circ$ olarak belirlenmiştir.

Molekül (I) kristal yapıda molekül içi C-H...O hidrojen bağları ile karalı hale gelmiştir. Ayrıca moleküller arası C-H... π hidrojen bağları gözlemlenmiş olup hidrojen bağ parametreleri Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Molekül (I)'in hidrojen bağı ayrıntıları (Å,°)

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
C10—H10B...O1	0,96	2,37	3,000(5)	123
C11—H11C...O1	0,96	2,35	2,989(6)	124
C15—H15A...Cg1 ⁱ	0,96	2,93	3,4573	115
C17—H17...Cg1 ⁱⁱ	0,93	2,68	3,3286	128

Simetri kodu:(i): 1/2-x,-1/2-y,1/2-z, (ii):-x, y, y,1/2. Cg1:(Cu1-O1-C3-C2-C1-N1)

Çizelge 4.2. Molekül (I)'e ait veri toplama ve arıtım bilgileri

Moleküler Formül	C ₄₆ H ₅₆ Cu ₁ N ₂ O ₄
Formül Ağırlığı	764,47 akb
Sıcaklık	296 K
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	C2/c
a; b;c	17,7748(14); 10,2293(7); 23,2379(15) Å
α; β; γ	90°;93,087 (4)°; 90°
V	4219,1 (5) Å ³
Yoğunluk	1,204 Mg m ⁻³
X-ışını türü; Dalga boyu	Mo K α ; $\lambda = 0,71073$ Å
Z	4
Soğurma Katsayısı (μ)	0,56 mm ⁻¹
θ_{\min}; θ_{\max}	2,9°; 26,5°
Ölçülen Yansıma	69087
Bağımsız Yansıma	4353
Gözlenen yansıma sayısı ($I > 2\sigma(I)$)	3966
Parametre Sayısı	211
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0,113
$wR(F^2)$	0,287
S	1,12
R_{int}	0,065

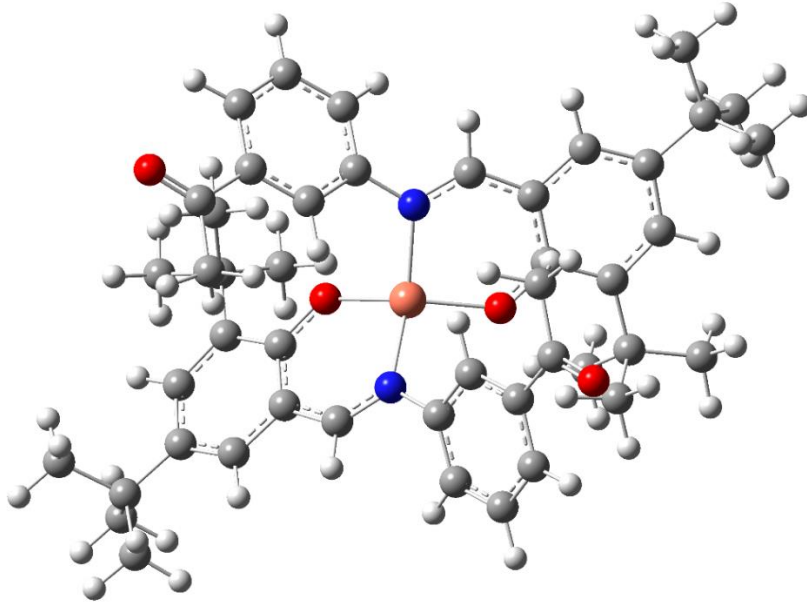
Çizelge 4.3. Molekül (I)'in bazı atomlarına ait kesirsel koordinatlar ve $U_{e\zeta}$ (\AA^2) değerleri

Atom	x	y	z	$U_{e\zeta}$
C1	0,3572 (3)	0,7118 (6)	0,2826 (2)	0,0282 (12)
C2	0,3194 (3)	0,6666 (6)	0,2306 (2)	0,0266 (11)
C3	0,3549 (3)	0,5881 (5)	0,1891 (2)	0,0221 (10)
C4	0,3100 (3)	0,5465 (5)	0,1394 (2)	0,0259 (11)
C5	0,2367 (4)	0,5928 (8)	0,1327 (4)	0,0609 (9)
C6	0,2027 (4)	0,6761 (9)	0,1714 (4)	0,0609 (9)
C7	0,2441 (4)	0,7081 (9)	0,2205 (4)	0,0609 (9)
C8	0,3427 (3)	0,4542 (6)	0,0951 (2)	0,0288 (12)
C9	0,2840 (4)	0,4178 (10)	0,0471 (4)	0,064 (3)
C10	0,4096 (5)	0,5171 (8)	0,0669 (3)	0,0512 (18)
C11	0,3683 (4)	0,3268 (7)	0,1252 (3)	0,0475 (17)
C12	0,1220 (4)	0,7256 (9)	0,1584 (4)	0,0609 (9)
C13	0,0712 (4)	0,6236 (8)	0,1447 (4)	0,0609 (9)
C14	0,1219 (4)	0,8012 (9)	0,0961 (4)	0,0609 (9)
C15	1,000 (4)	0,8319 (9)	0,1950 (4)	0,0609 (9)
C16	0,4527 (3)	0,7471 (5)	0,3544 (2)	0,0278 (12)
C17	0,5203 (3)	0,8149 (6)	0,3577 (3)	0,0315 (12)
C18	0,5472 (4)	0,8672 (6)	0,4095 (3)	0,0436 (17)
C19	0,5049 (5)	0,8526 (7)	0,4581 (3)	0,051 (2)
C20	0,4389 (5)	0,7870 (8)	0,4547 (3)	0,0508 (18)
C21	0,4120 (4)	0,7322 (7)	0,4027 (3)	0,0385 (14)
C22	0,6197 (5)	0,9432 (9)	0,4147 (5)	0,070 (3)
C23	0,6641 (5)	0,9609 (11)	0,3643 (6)	0,098 (4)
Cu1	0,5000	0,60813 (9)	0,2500	0,0217 (3)
N1	0,4274 (2)	0,6946 (4)	0,29976 (18)	0,0243 (9)
O1	0,42584 (19)	0,5543 (4)	0,19483 (15)	0,0245 (8)
O2	0,6393 (5)	0,9909 (11)	0,4606 (4)	0,133 (4)

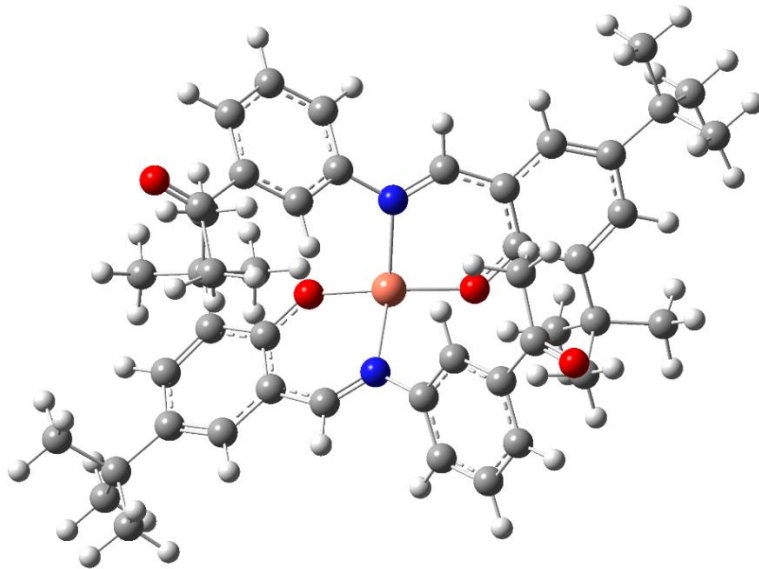
$$U_{e\zeta} = \left(\frac{1}{3}\right) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i a_j a_i^* a_j^*, a: \text{anizotropik titreşim matris elemanı}$$

Molekül (I)'in kuramsal hesaplamalarında başlangıç geometrisi için X-ışınları kırınımından elde edilen atomik koordinatlar kullanılmıştır. Sistemin geometri optimizasyonları HF ve

YFK/B3LYP yöntemleri kullanılarak LanL2DZ baz setiyle elde edilmiştir. Geometri optimizasyonları sonucunda elde edilen moleküler yapılar ve toplam elektronik enerji değerleri Şekil 4.4'de verilmiştir. Deneysel ve kuramsal çalışmalar sonucunda elde edilen bağ uzunlukları, bağ açıları ve burulma açıları karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.4'de verilmiştir.



YFK Toplam Enerji: -2392,955 a.b.



HF Toplam Enerji: -2377,416 a.b.

Şekil 4.4. Molekül (I)'in kuramsal olarak elde edilen geometrileri

Çizelge 4.4. Molekül (I)'in seçilmiş bazı geometrik parametreleri

Parametre	Deneysel	HF	YFK
Bağ uzunlukları (Å)			
Cu1-O1	1,871 (3)	1,891	1,927
Cu1-N1	1,986 (4)	2,090	2,009
O1-C3	1,307 (6)	1,319	1,334
N1-C1	1,301 (7)	1,298	1,325
N1-C16	1,429 (6)	1,434	1,436
C3-C2	1,427 (7)	1,414	1,441
C3-C4	1,433 (7)	1,435	1,449
Cu1-O1ⁱ	1,871 (3)	1,891	1,927
O2-C22	1,208 (11)	1,227	1,254
C2-C7	1,411 (9)	1,421	1,432
C2-C1	1,429 (7)	1,443	1,435
C4-C5	1,386 (8)	1,380	1,396
C4-C8	1,534 (7)	1,544	1,547
C7-C6	1,365 (11)	1,370	1,386
C8-C10	1,530 (9)	1,549	1,556
Cu1-N1ⁱ	1,986 (4)	2,090	2,009
C8-C9	1,533 (8)	1,547	1,551
C8-C11	1,537 (9)	1,550	1,558
C5-C6	1,398 (11)	1,422	1,430
C17-C18	1,379 (8)	1,393	1,408
C21-C20	1,393 (9)	1,395	1,407
C6-C12	1,537 (9)	1,539	1,544
C18-C22	1,503 (11)	1,498	1,503
KOK		0,043	0,033
Bağ açıları (°)			
O1-Cu1-O1ⁱ	145,8 (2)	148,74	142,70
O1-Cu1-N1	94,25 (16)	90,23	93,14
O1ⁱ-Cu1-N1	100,8(16)	102,93	98,94
C10-C8-C11ⁱ	109,5 (5)	109,90	109,74

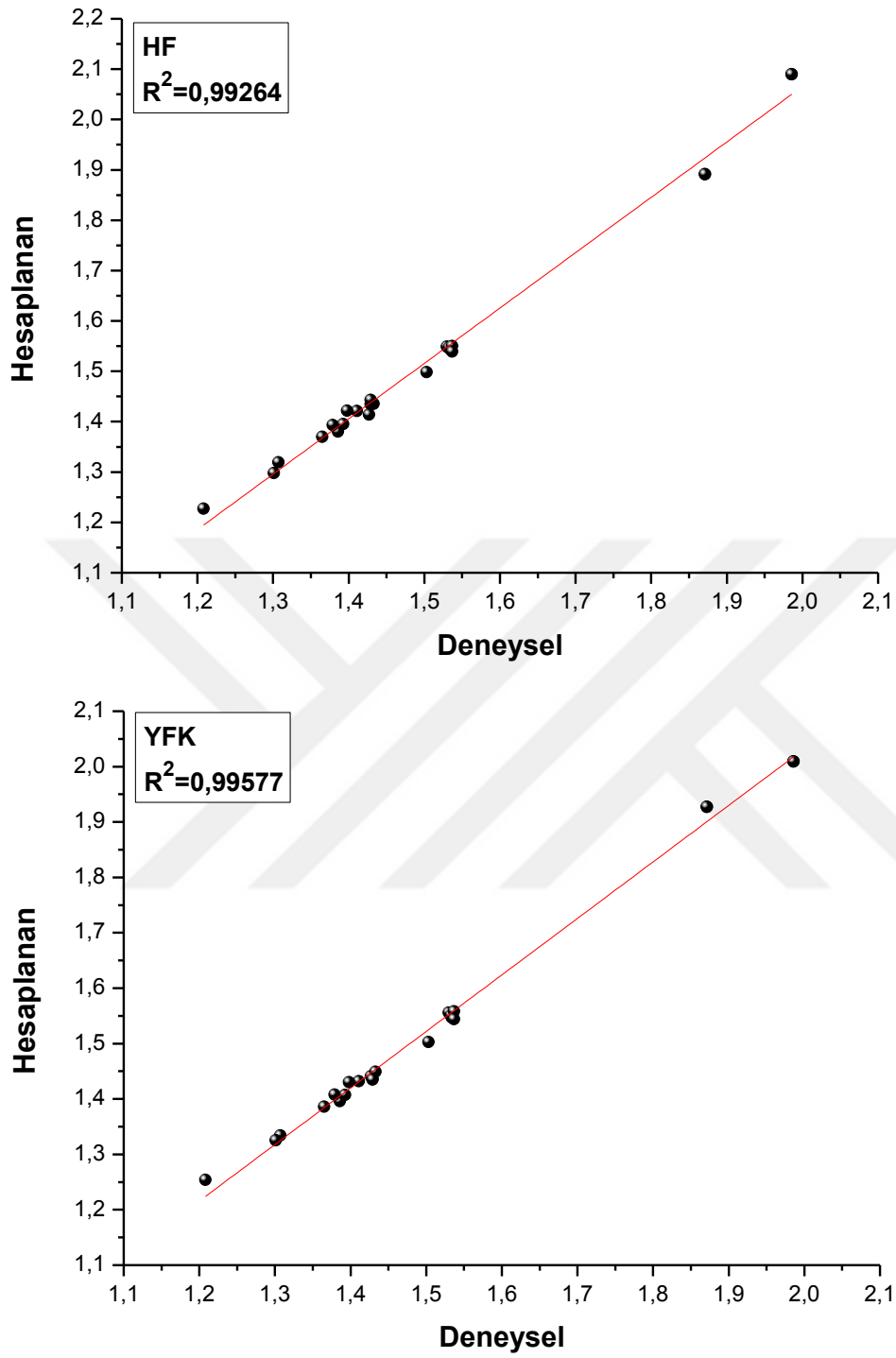
Çizelge 4.4. (devamı) Molekül (I)'in seçilmiş bazı geometrik parametreleri

Parametre	DeneySEL	HF	YFK
C3-O1-Cu1	129,2 (3)	134,46	130,31
C1-N1-C16	118,2 (4)	118,65	118,93
O1-C3-C2	122,7 (4)	120,66	121,45
C16-N1-Cu1	120,1 (3)	119,79	118,83
O1-C3-C4	119,7 (5)	120,70	120,10
C2-C3-C4	117,6 (4)	118,62	118,43
C1-N1-Cu1	121,6 (4)	121,50	122,18
C21-C16-N1	121,9 (5)	121,76	121,94
C17-C16-N1	117,9 (5)	118,89	118,78
C7-C2-C3	120,6 (5)	120,50	120,24
C7-C2-C1	116,2 (5)	116,00	116,10
C3-C2-C1	123,2 (5)	123,48	123,64
N1-C1-C2	128,0 (5)	129,34	128,82
C5-C4-C3	117,9 (5)	117,58	117,74
C5-C4-C8	121,6(5)	121,70	121,42
C3-C4-C8	120,6 (4)	120,70	120,83
C6-C7-C2	122,0 (7)	121,88	121,90
C10-C8-C9	107,8 (6)	107,33	107,54
O1-Cu1-N1ⁱ	100,82 (16)	102,93	98,94
O1ⁱ-Cu1-N1ⁱ	94,25 (16)	90,23	93,14
N1-Cu1-N1ⁱ	127,1 (3)	129,94	141,59
O2-C22-C18	119,1 (10)	120,00	120,29
O2-C22-C23	121,0 (9)	120,19	120,42
KOK		2,69	1,90
Burulma Açılımları (°)			
O1i-Cu1-O1-C3	127,4 (4)	109,96	101,79
N1-Cu1-O1-C3	11,0 (5)	-6,02	-7,42
N1i-Cu1-O1-C3	-118,1 (4)	-137,29	-150,85
O1-Cu1-N1-C1	-9,6 (5)	1,87	2,99
O1i-Cu1-N1-C1	-158,7 (5)	-149,53	-141,61

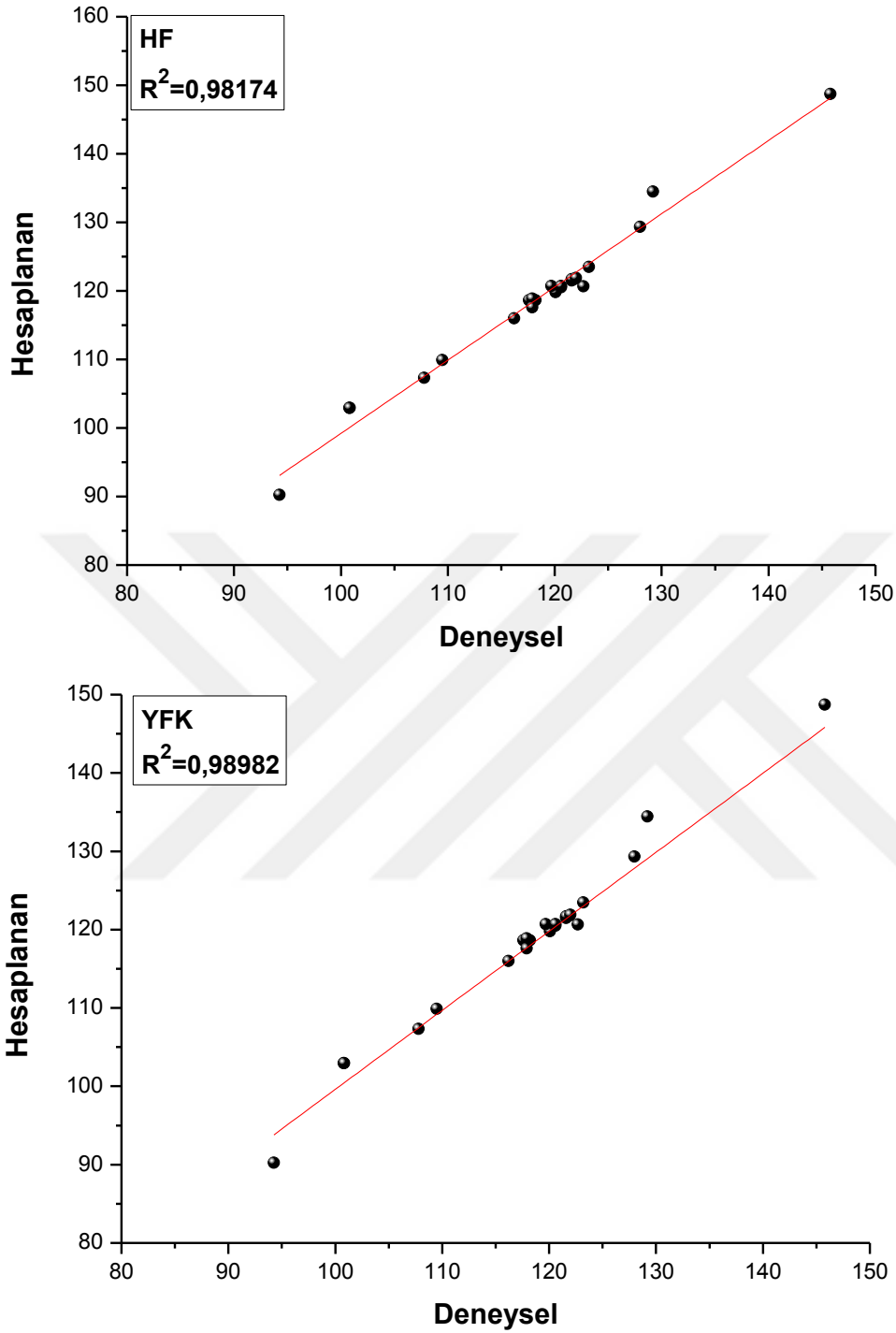
Çizelge 4.4. (devamı) Molekül (I)'in seçilmiş bazı geometrik parametreleri

Parametre	Deneysel	HF	YFK
N1i-Cu1-N1-C1	97,4 (5)	109,05	111,64
O1-Cu1-N1-C16	174,4 (4)	179,65	-179,52
O1i-Cu1-N1-C16	25,2 (4)	28,24	35,88
N1i-Cu1-N1-C16	-78,6 (4)	-73,16	-70,86
Cu1-O1-C3-C2	-6,9 (8)	7,37	8,06
Cu1-O1-C3-C4	172,6 (4)	-172,87	-172,09
C1-N1-C16-C21	45,6 (8)	46,53	39,55
C1-N1-C16-C17	-134,2 (6)	-134,84	-141,49
Cu1-N1-C16-C17	42,0 (6)	47,31	40,93
O1-C3-C2-C7	175,5 (6)	177,79	177,32
C4-C3-C2-C7	-4,1 (9)	-1,95	-2,52
O1-C3-C2-C1	-2,0 (9)	-3,26	-2,64
Cu1-N1-C16-C21	-138,2 (5)	-131,30	-138,00
C16-N1-C1-C2	-178,9 (6)	-177,53	-177,12
Cu1-N1-C1-C2	5,0 (9)	0,26	0,36
C7-C2-C1-N1	-175,1 (7)	178,73	178,46
C3-C2-C1-N1	2,5 (10)	-0,25	-1,56
O1-C3-C4-C5	-175,0 (6)	-177,97	-178,09
C4-C3-C2-C1	178,4 (5)	176,98	177,50

Çizelge 4.4 incelendiğinde hesaplanan bağ parametreleri ile deneysel bağ parametrelerinin uyumlu olduğu görülmüştür. Hesaplanan geometrik parametrelerin deneysel parametreler ile ne kadar uyumlu olduğunu ve hangi yöntemin daha iyi sonuç verdiğini gözlemleyebilmek için hem kare ortalama karekök hata hesabı (KOK) ve hem de korelasyon grafikleri oluşturulmuştur. Bağ uzunluğu ve bağ açıları için elde edilen KOK hata değerleri sırasıyla, HF yöntemi için 0,043 Å ve 2,69° ve YFK yöntemi için 0,033 Å ve 1,90° olarak elde edilmiştir. Kuramsal ve deneysel parametreler arasında oluşturulan korelasyon grafikleri Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.5. Molekül (I)'in deneysel ve kuramsal bağ uzunlukları (Å) arasındaki korelasyon grafikleri



Şekil 4.6. Molekül (I)'in deneysel ve kuramsal bağ açıları ($^{\circ}$) arasındaki korelasyon grafikleri

DeneySEL ve kuramsal sonuçlar korelasyon grafikleri ile karşılaştırıldığında, uyum ne kadar fazla ise çizgisel korelasyon değeri (R^2), 1 değerine o kadar yaklaşır. Şekil 4.5 ve Şekil 4.6 ile verilen bağ uzunlukları ve bağ açıları korelasyon grafiklerinden elde edilen R^2 değerleri HF yöntemi için 0,99264 ve 0,98174 ve YFK yöntemi için 0,99577 ve 0,98982 olarak elde

edilmiştir. KOK değerleri ve R^2 değerlerine göre, YFK yöntemi HF yöntemine göre deneysel veriler ile daha yakın sonuçlar vermiştir.

4.1.3. Molekül (I)'in yük dağılımı çalışmaları

Çalışmanın bu kısmında, molekül (I)'in her bir atom üzerindeki Mulliken yük dağılımı, sınır orbitalleri, moleküler elektrostatik potansiyel haritası ve dipol momenti incelenmiştir. Molekül (I)'in Mulliken atomik yük dağılımları YFK/B3LYP ve HF yöntemleriyle LanL2DZ baz seti kullanılarak elde edilmiş ve Çizelge 4.5'de verilmiştir.

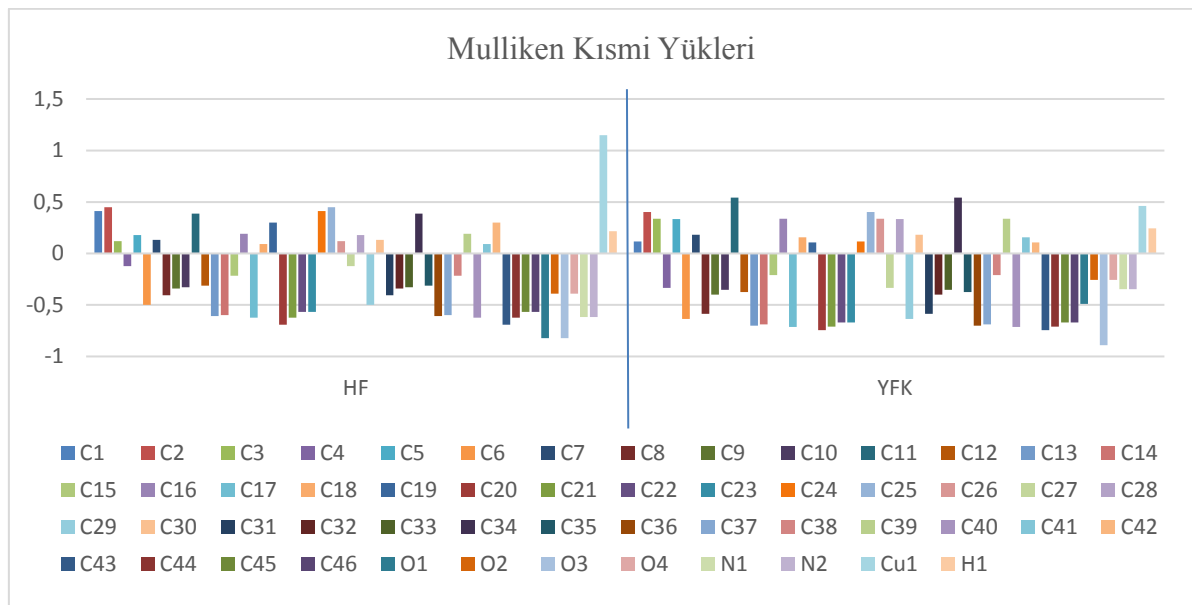
Çizelge 4.5. Molekül (I)'in atomlarına ait Mulliken yük dağılımı (e)

Atom	HF	YFK	Atom	HF	YFK
C1	0,410727	0,115596	C19	0,299302	0,106971
C2	0,450058	0,403919	C20	-0,692671	-0,746049
C3	0,120053	0,337228	C21	-0,622815	-0,710264
C4	-0,122672	-0,332955	C22	-0,567809	-0,669469
C5	0,177186	0,334668	C23	-0,568228	-0,669442
C6	-0,500352	-0,636993	C24	0,410726	0,115591
C7	0,131727	0,182910	C25	0,450057	0,403916
C8	-0,405462	-0,586270	C26	0,120052	0,337229
C9	-0,341731	-0,400331	C27	-0,122670	-0,332938
C10	-0,327907	-0,352533	C28	0,177189	0,334658
C11	0,386471	0,543690	C29	-0,500351	-0,636987
C12	-0,313761	-0,374306	C30	0,131726	0,182914
C13	-0,609210	-0,701660	C31	-0,405459	-0,586282
C14	-0,599099	-0,688569	C32	-0,341732	-0,400317
C15	-0,216710	-0,209136	C33	-0,327907	-0,352526
C16	0,192468	0,336811	C34	0,386468	0,543701
C17	-0,624130	-0,712512	C35	-0,313761	-0,374305
C18	0,091730	0,157523	C36	-0,609205	-0,701668

Çizelge 4.5. (devamı) Molekül (I)'in atomlarına ait Mulliken yük dağılımı (e)

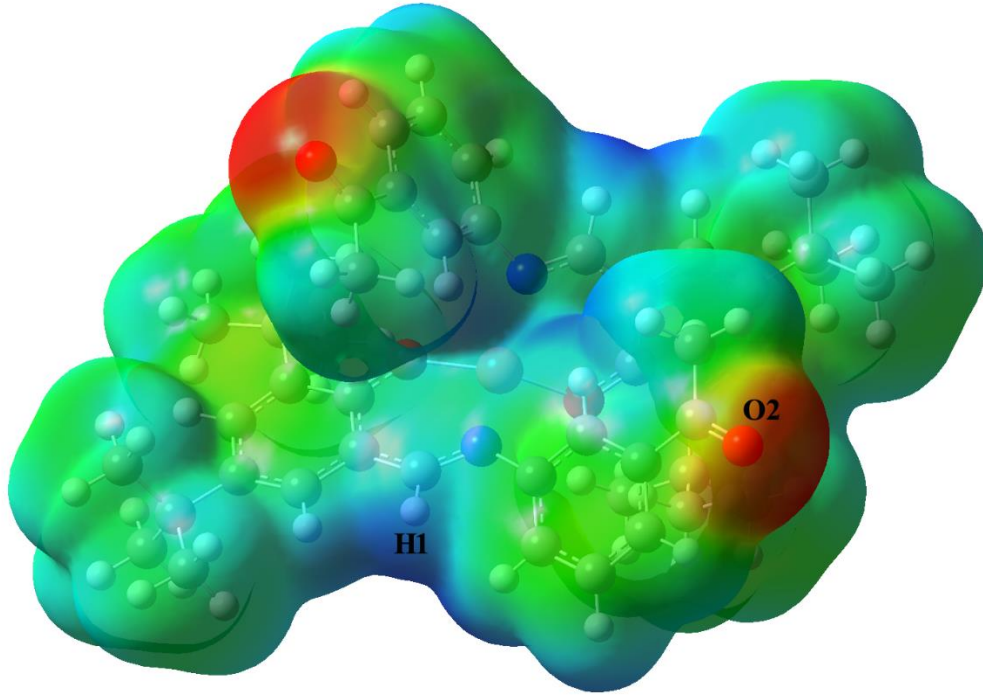
Atom	HF	YFK	Atom	HF	YFK
C37	-0,599106	-0,688565	O4	-0,391581	-0,255505
C38	-0,216711	-0,209137	N1	-0,616055	-0,347336
C39	0,192472	0,336802	N2	-0,616055	-0,347339
C40	-0,624130	-0,712509	Cu1	1,148467	0,461542
C41	0,091729	0,157520	H1	0,215343	0,244155
C42	0,299300	0,106973	H2	0,215053	0,238221
C43	-0,692672	-0,746050	H3	0,220473	0,247645
C44	-0,622815	-0,710264	H4	0,225544	0,249310
C45	-0,567801	-0,669471	H5	0,233914	0,247372
C46	-0,568237	-0,669439	H6	0,273817	0,279295
O1	-0,821357	-0,488944	H7	0,162472	0,185464
O2	-0,391582	-0,255504	H8	0,169483	0,195855
O3	-0,821357	-0,88952	H9	0,233730	0,259413

Çizelge 4.5.'de verilen yük dağılım değerleri incelendiğinde Cu iyonunun en pozitif kısmı yüke sahip olduğu görülmektedir. Cu iyonu ile koordine olan N1 ve O1 atomlarının ise büyük bir negatif yük dağılımına sahip olduğu görülmüştür. Aynı zamanda diğer oksijen atomları da kısmi negatif yüke sahiptir. HF ve YFK yöntemlerinin hemen hemen benzer yük dağılımları verdiği görülebilir. Ayrıca molekülde konumlanan hidrojen atomları pozitif yüklüken bunlara bağlı karbon atomları negatif yüke sahiptir.



Şekil 4.7. Molekül (I)'in atomik yük dağılım gösterimi

Molekül (I)'e ait tüm atomların HF ve YFK yöntemleri için elde edilmiş Mulliken kısmi yüklerini gösteren sütun grafiği Şekil 4.7'de verilmiştir. Moleküldeki yük dağılımlarını gösteren önemli özelliklerden bir diğeri de moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritasıdır. Molekül (I)'in MEP haritası YFK/B3LYP yönteminden elde edilen optimize geometri kullanılarak hesaplanmıştır ve Şekil 4.8'de verilmiştir.



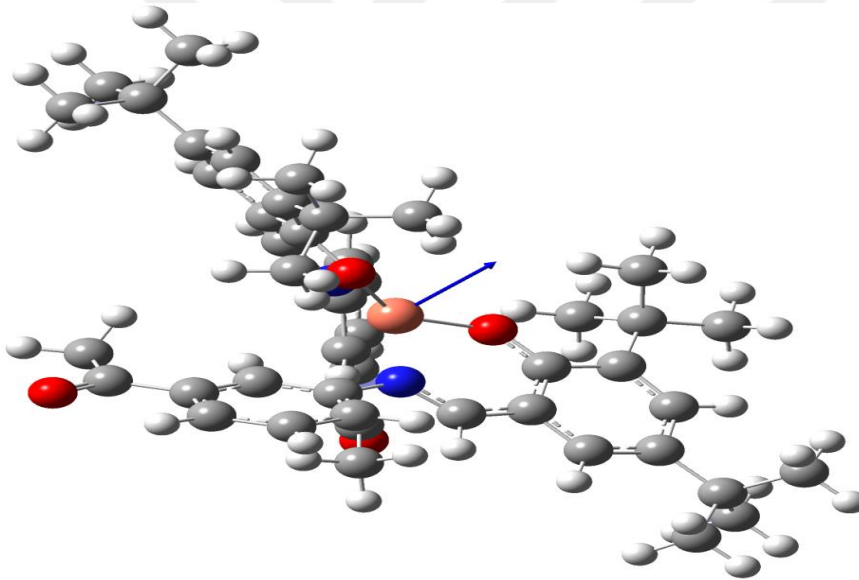
Şekil 4.8. Molekül (I)'in MEP yüzeyi gösterimi

Şekil 4.8'de elektron yoğunluğuna bağlı olarak oluşturulmuş MEP yüzeyi görülmektedir. Bu yüzeyde pozitif elektrostatik potansiyel değerleri mavi ile verilirken negatif potansiyel bölgeleri sarı ve kırmızıyla verilir. Sarıdan kırmızıya gidildikçe negatif değerlerin büyüklüğü artar. Yani kırmızı bölge en negatif bölgeyi temsil etmektedir (Solomons ve Fryhle, 1999).

Şekil 4.8 incelendiğinde, negatif MEP değerlerinin oksijen atomları üzerinde olduğu görülebilir. MEP haritası üzerinde en negatif potansiyel O2 atomu üzerinde belirlenmiş olup MEP değeri (atomik birimler cinsinden) $-0,067$ a.b.'dir. Bu sonuca göre, O2 atomunun bulunduğu bölge elektrofilik reaksiyona girme açısından en uygun bölgedir. Elektrofiller, artı yüklü olan veya elektronca fakir olan atom gruplarıdır. Dolayısıyla kısmi pozitif yüklü bir elektrofil molekül üzerindeki negatif bölgeden reaksiyon gerçekleştirebilir. MEP haritası üzerinde pozitif potansiyel bölgeleri hidrojen atomları üzerinde görülmüştür. En

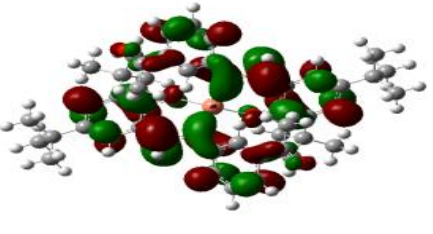
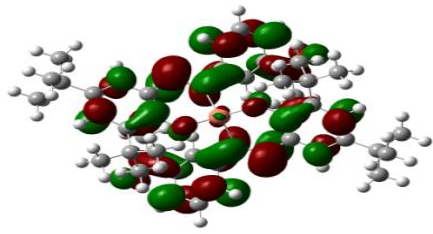
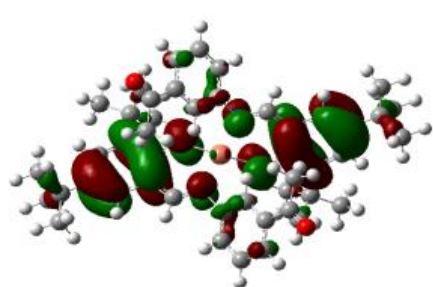
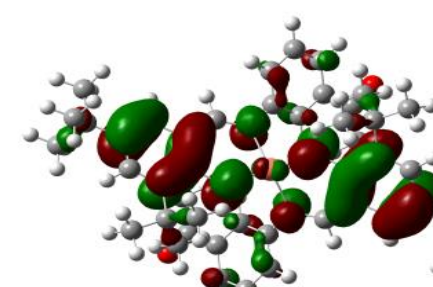
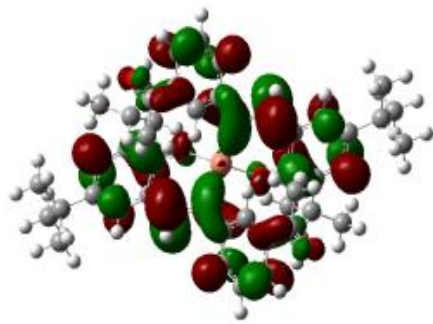
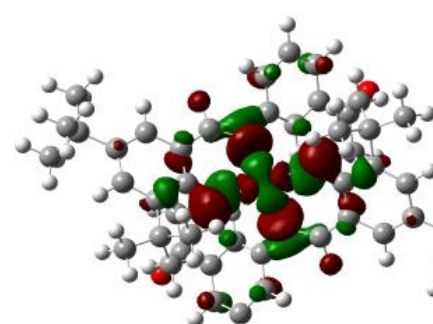
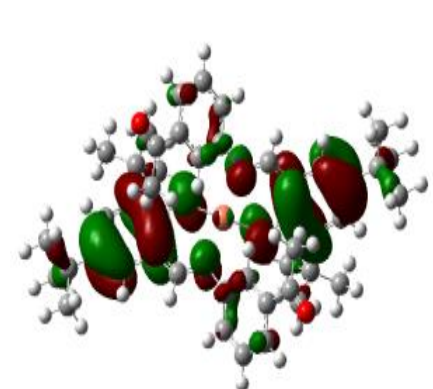
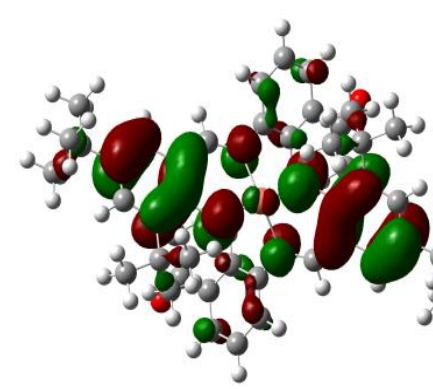
pozitif MEP değeri, C1 atomuna bağlı H1 atomu üzerinde olup MEP değeri +0,044 a.b. olarak elde edilmiştir. Bu bölge ise nükleofilik reaksiyona girme açısından en uygun bölgedir (Tanak, 2010). Elektrostatik potansiyel haritasından elde edilen bilgiler Mulliken analizinden elde edilen bilgilerle uyum içindedir.

Moleküle ait diğer önemli özelliklerden biri de dipol momentlerdir. Molekül içerisinde elektronegatiflikleri farklı olan atomlardan daha elektronegatif olan atomlar elektronları kendilerine çekerek molekül içerisinde kutuplanmaya neden olurlar. Dipol moment, bir molekülün kutupluluğunun ölçüsüdür. Molekül (I)'in HF ve YFK yöntemleri kullanılarak hesaplanan toplam dipol momentinin büyüklüğünün değerleri sırasıyla 2,01 ve 2,54 Debye olarak elde edilmiştir. Molekül (I)'in dipol momentinin temsili bir gösterimi Şekil 4.9'da verilmiştir.



Şekil 4.9. Molekül (I)'in dipol moment vektörü (mavi)

Çalışmanın bu kısmında, molekül (I)'in sınır orbitalleri belirlenmiştir. Sınır orbitalleri kimyasal reaksiyonların anlaşılması, moleküle ait elektrik ve optik özellikler ve UV-vis spektroskopisinde önemli rol oynarlar. Moleküle ait sınır orbitalleri, HF ve YFK yöntemleri kullanılarak elde edilen optimize geometrilerden elde edilmiştir ve Şekil 4.10'da verilmiştir. HOMO ve LUMO enerji değerleri yardımıyla molekül (I) için elektron ilgisi (A), iyonizasyon potansiyeli (I), HOMO ve LUMO arasındaki enerji aralığı (ΔE), kimyasal sertlik (η), kimyasal yumuşaklık (S) ve elektronegatiflik (χ) parametreleri elde edilmiş ve Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Enerji Seviyeleri	HF	YFK
α - LUMO		
α - HOMO		
β - LUMO		
β - HOMO		

Şekil 4.10. Molekül (I)'in YFK ve HF yöntemleriyle elde edilen sınır orbitalleri

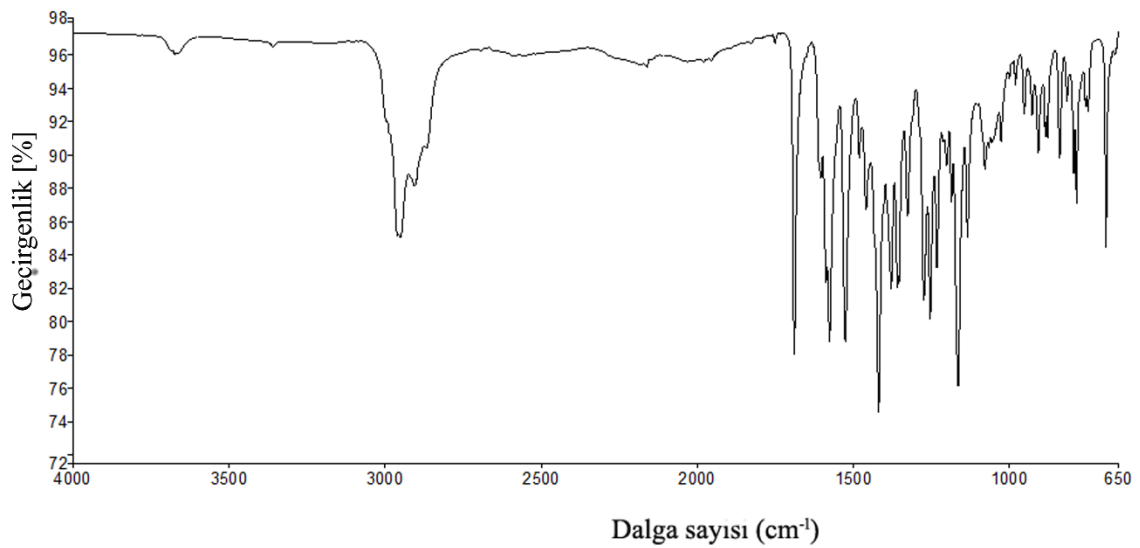
Çizelge 4.6. Molekül (I) için kimyasal reaktivite parametreleri

Parametreler	HF	YFK
E_{α} LUMO (eV)	1,350	-2,248
E_{α} HOMO (eV)	-7,768	-5,565
$\Delta E_{\alpha} = E_{\alpha}$ LUMO – E_{α} HOMO	9,118	3,317
α -İyonizasyon Potansiyeli, I (eV)	7,768	5,565
α -Elektron İlgisi, A (eV)	-1,350	2,248
α -Elektronegatiflik, χ (eV)	3,209	3,906
α -Kimyasal Yumuşaklık, S (eV ⁻¹)	0,109	0,301
α -Kimyasal Sertlik, η (eV)	4,559	1,658
E_{β} LUMO (eV)	+1,375	-3,220
E_{β} HOMO (eV)	-7,753	-5,482
$\Delta E_{\beta} = E_{\beta}$ LUMO – E_{β} HOMO	9,128	2,262
β -İyonizasyon Potansiyeli, I (eV)	7,753	5,482
β - Elektron İlgisi, A (eV)	-1,375	3,220
β - Elektronegatiflik, χ (eV)	3,189	4,351
β - Kimyasal Yumuşaklık, S (eV ⁻¹)	0,109	0,442
β - Kimyasal Sertlik, η (eV)	4,564	1,131

Çizelge 4.6'da α (spin yukarı) ve β (spin aşağı) durumları için elde edilen parametreler listelenmiştir. Her iki durumda da HF yöntemiyle elde edilen enerji aralığı (ΔE) ve sertlik değerleri YFK yöntemiyle elde edilen değerlerden daha büyüktür. Bir molekülün ΔE enerji aralığı ne kadar büyük olursa kimyasal sertlik değeri de o kadar büyük olur. Dolayısıyla sertlik değeri büyüdükçe molekül daha kararlı ve daha az reaktif olur (Tanak, Ağar ve Büyükgüngör, 2013). Sert moleküllerin büyük bir ΔE değeri varken, yumuşak moleküllerin küçük bir ΔE değeri vardır. Yumuşak moleküller alıcıya daha kolay elektron verebildikleri için sert moleküllere göre daha reaktiftirler (Toprak, Tanak, Macit, Dege ve Orbay, 2018).

4.1.4. Molekül (I)'in IR çalışmaları

Molekül (I)'e ait deneysel IR spektrumu Şekil 4.11'de verilmiştir. Molekülün deneysel IR çalışmasına ek olarak kuramsal olarak da IR analizi HF ve YFK yöntemleri kullanılarak yapılmıştır. Kuramsal ve deneysel IR frekans değerleri ve titreşim türleri analiz edilerek Çizelge 4.7'de verilmiştir.



Şekil 4.11. Molekül (I)'in IR spektumu

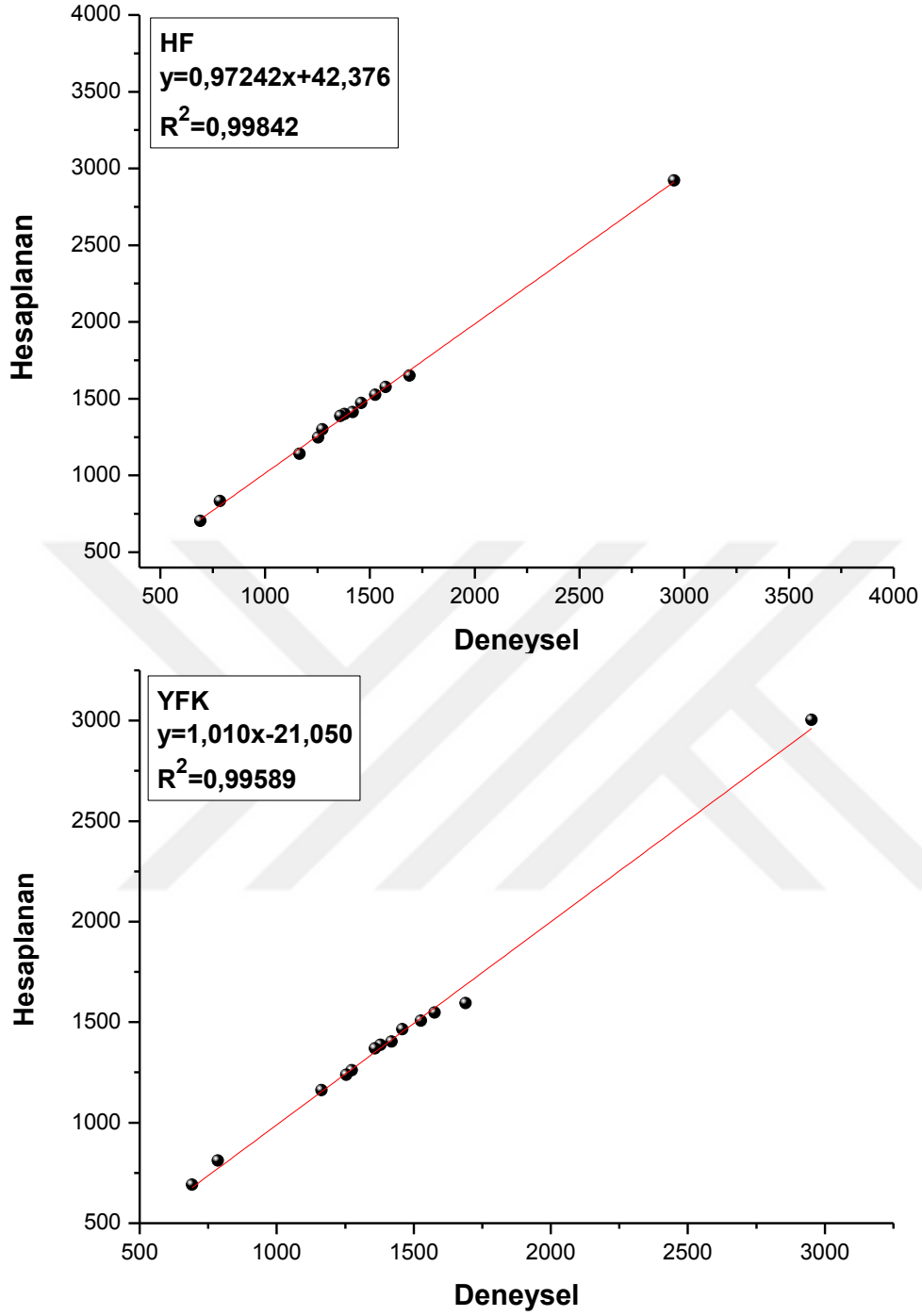
Moleküle ait titreşim frekansları deneysel ve kuramsal olarak elde edilmiştir. Kuramsal hesaplamalar HF ve YFK yöntemleriyle elde edilmiş ve deneysel sonuçlar ile karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.7'de verilmiştir. molekül (I)'de yer alan *tert*-butil gruplarına ait C-H₃ asimetric gerilme titreşimleri 2952 cm⁻¹'de elde edilmiştir. Aromatik halkalara ait C=C gerilme titreşimleri 1576 ve 1526 cm⁻¹ olarak belirlenmiştir. Karbonil C=O grubuna ait titreşim 1689 cm⁻¹'de gözlenmiştir. C-O tek bağ titreşimleri 1274 ve 1254 cm⁻¹'de gözlenmiştir. IR çalışmalarından elde edilen veriler X-ışınları yapısını desteklemektedir. Ayrıca elde edilen bu titreşim değerleri literatürdeki benzer yapıdaki titreşim değerleriyle uyum içindedir (Alpaşlan, Macit, Özdemir ve Gökçe, 2019).

Kuramsal olarak elde edilen titreşim frekans değerleri ile deneysel değerleri karşılaştırmak için korelasyon grafikleri oluşturulmuş ve Şekil 4.12'de verilmiştir. Şekil 4.12 ile verilen korelasyon grafiklerinden elde edilen çizgisel korelasyon R² değerleri HF yöntemi için

0,99842 ve YFK/B3LYP yöntemi için 0,99589 olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre, HF yönteminin YFK yöntemine göre IR spektrumunu belirlemede daha başarılı olduğu anlaşılmaktadır.

Çizelge 4.7. Molekül (I)'in deneysel ve kuramsal titreşim modları (cm^{-1})

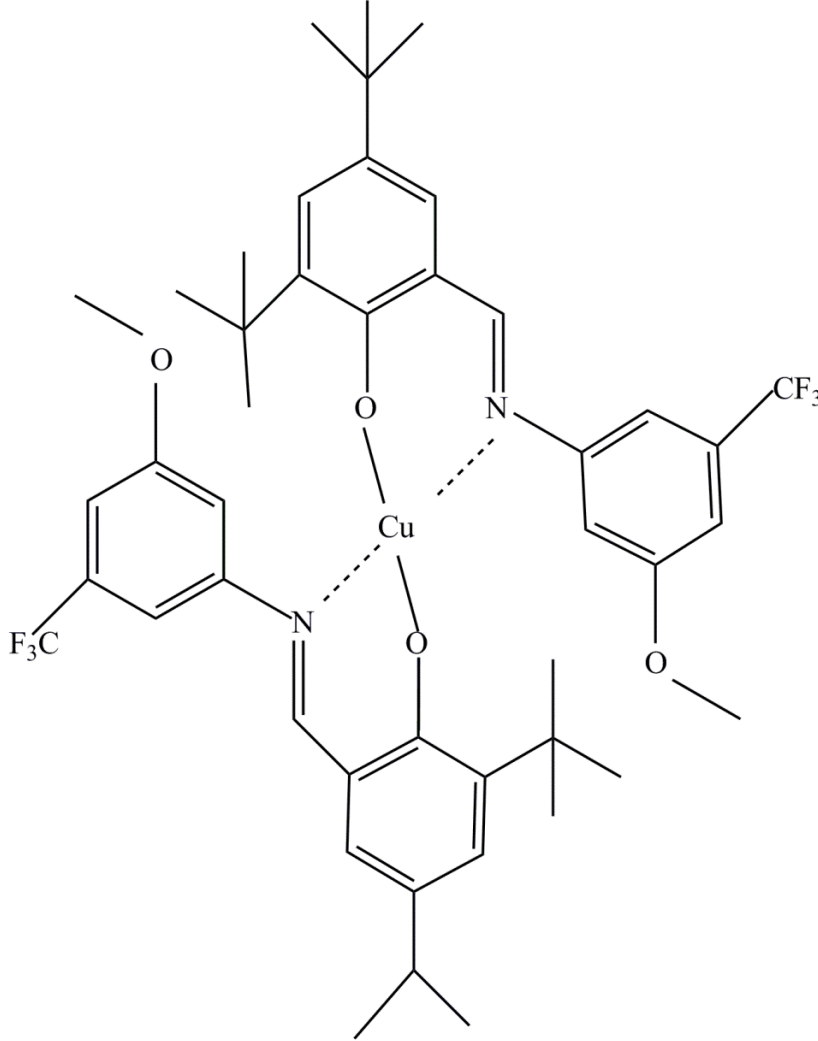
Titreşimler	Deneysel	HF	YFK
ν (C-H ₃) as	2952	2921	3004
ν (C-H ₃) s	-	2849	2916
ν (C=O)	1689	1650	1594
ν (C=N) + ν (C=C)	1576	1577	1548
ν (C=C)	1526	1524	1507
α (C-H ₃)	1459	1472	1464
ω (C-H ₃) + γ (C-H)	1419	1413	1403
ω (C-H ₃)	1379	1399	1387
ω (C-H ₃) + γ (C-H)	1359	1386	1369
ν (C-O) + ν (C-C) + γ (C-H)	1274	1300	1261
ν (C-O) + ν (C-C) + ω (C-H ₃)	1254	1247	1238
γ (C-H)	1164	1141	1162
ω (C-H)	785	834	812
ω (C-H)	691	703	691
ν (Cu-O)	-	535	520
ν (Cu-N)	-	498	494
v, gerilme; γ , sallanma; α , makaslama; ω , dalgalanma; s, simetrik; as, asimetrik			



Şekil 4.12. Molekül (I)'in deneysel ve kuramsal titreşim frekansları (cm^{-1}) arasındaki korelasyon grafikleri

4.2. Bis{(E)-2,4-di-*tert*-butil-6-((3-metoksi-5(triflorometil)fenilimino)metil)fenolato-N, O}bakır(II) (II) Molekülü

4.2.1. Molekül (II) 'nin sentezi

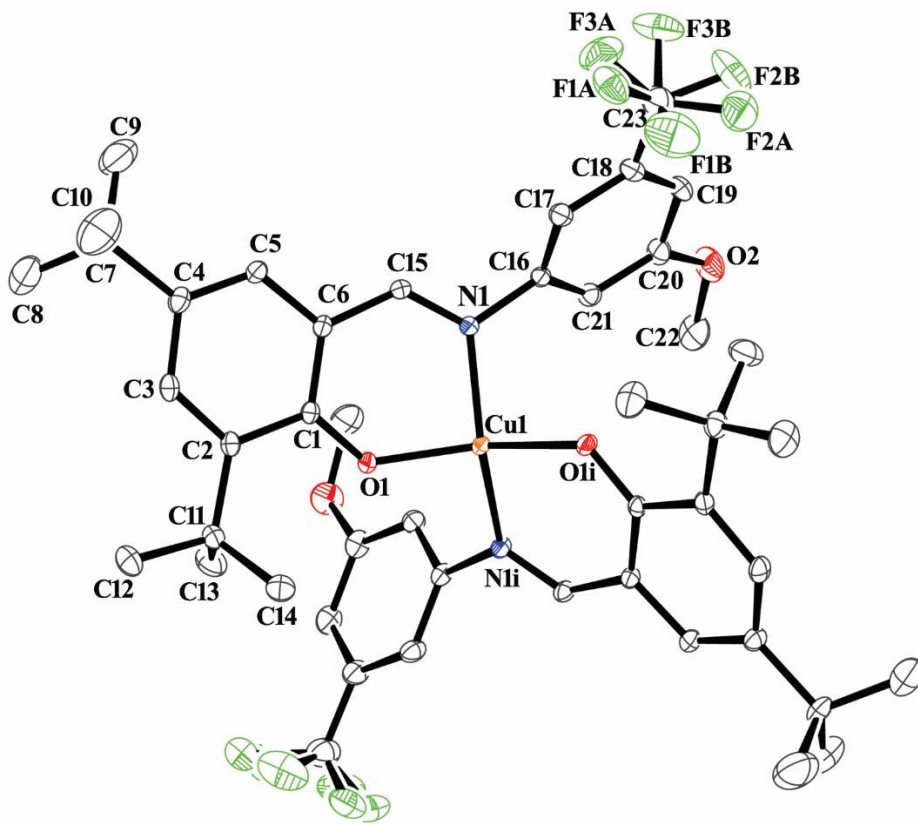


Şekil 4.13. Molekül (II)'nin kimyasal diyagramı.

30 ml etanolde çözülen 46,8 mg (0,2 mmol) 3,5-di-*tert*-butil-2-hidroksibenzaldehit ve 20 ml etanolde çözülen 38,24 mg (0,2 mmol) 3-metoksi-5-(triflorometil)anilin karıştırılmış ve karışım geri soğutucu altında 2 saat kaynatılmıştır. Karışımın üzerine 18,16 mg (0,1 mmol) bakır asetatın etanol deki çözeltisi eklenerek 4 saat kaynatılmaya devam edilmiştir. Reaksiyon sonrasında çözelti soğutulmaya bırakılmıştır. X-ışınları analizi için gerekli kristaller çözeltinin yavaş bir şekilde uçurulmasıyla elde edilmiştir. (verim = %68, erime noktası = 510-512K). (II) bileşiğinin kimyasal diyagramı Şekil 4.13'de verilmiştir.

4.2.2. Molekül (II) 'nin deneysel X-ışını ve kuramsal geometrisi

Molekül (II)'nin X-ışınları yapı analizi sonucunda elde edilen %20 olasılıklı elipsoidlerle çizdirilmiş deneysel Ortep3 gösterimi Şekil 4.14'de verilmiştir. Kristal yapıda gözlemlenen hidrojen bağı geometrileri Çizelge 4.8'de, molekülün birim hücre içerisinde düzenlenimi gösteren paket diyagramı Şekil 4.15'de, molekülün X-ışınları yapı analizi sonucunda elde edilen kristal parametreleri, veri toplama ve arıtım bilgileri Çizelge 4.16'da, bazı atomlara ait koordinatlar ve titreşim parametreleri Çizelge 4.10'da verilmiştir.



Şekil 4.14. Molekül (II)'ye ait Ortep3 diyagramı. Hidrojen atomları verilmemiştir.

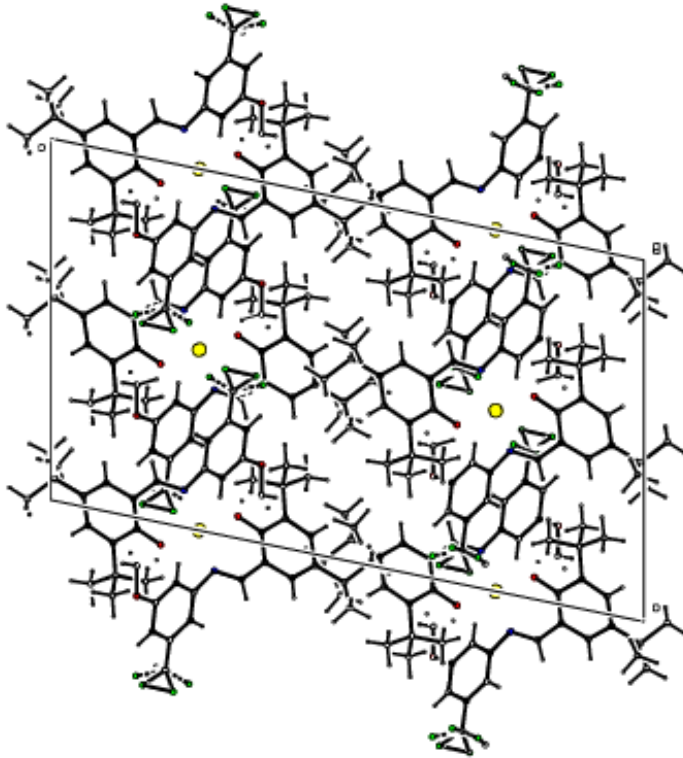
(II) Bileşiği $C2/c$ uzay grubunda kristallenmiştir ve monoklinik yapıdadır. (II) Bileşiği bir bakır iyonunun iki Schiff baz ligantıyla O ve N atomlarından koordinasyonu ile oluşmuştur. Bakır atomu etrafındaki koordinasyon düzleminde N1-Cu1-O1 ve N1-Cu1-O1i açıları sırasıyla $92,79(15)^\circ$ ve $93,55(15)^\circ$ olarak elde edilmiştir (Simetri kodu (i): $-x+1, y, -z+1/2$). Koordinasyon düzleminde Cu1-O1 ve Cu1-N1 bağı uzunlukları sırasıyla $1,883(3) \text{ \AA}$ ve $1,965(4) \text{ \AA}$ olarak elde edilmiştir. Bu bağ uzunluk ve açıları literatürde daha önce yer alan benzer moleküllerle uyum içerisindedir (Chen ve diğerleri, 2012; Elerman ve diğerleri, 1998;

Ünver, 2002; Ünver ve Durlu, 2001). Molekül (I) iki adet CF_3 grubu içermektedir. CF_3 grupları dönme disorder yapısına sahiptir. F1A/F2A/F3A atomlarının yerleşim değeri 0,434 (10) iken F1B/F2B/F3B atomlarının yerleşim değeri 0,566 (10) olarak elde edilmiştir. Ayrıca molekül düzlemsel olmayıp (C1-C6) ve (C16-C21) aromatik halkalarının oluşturduğu düzlemler arasındaki dihedral açı $44,8(3)^\circ$ olarak belirlenmiştir. Molekül (II)'nin kristal yapısında, molekül içi C-H...O hidrojen bağları gözlemlenmiştir. Bu etkileşimlere ek olarak moleküller arası C-H... π etkileşimleri gözlemlenmiştir.

Çizelge 4.8. Molekül (II)'ye ait hidrojen bağı ayrıntıları ($\text{\AA},^\circ$)

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
C13—H13B...O1	0,96	2,55	3,138(8)	120
C14—H14B...O1	0,96	2,19	2,850(6)	125
C13—H13B...Cg6 ⁱ	0,96	2,76	3,6196	149

Simetri kodu (i): $-x, y, 1/2-z$ Cg6: (C16-C21) halkası



Şekil 4.15. Molekül (II) 'nin paketlenme görünümü

Çizelge 4.9. Molekül (II)'ye ait veri toplama ve arıtım bilgileri

Moleküler Formül	C ₄₆ H ₅₆ Cu ₁ F ₆ N ₂ O ₄
Formül Ağırlığı	70,12 akb
Sıcaklık	276 K
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	C2/c
a; b;c	16,0826 (16); 10,6593 (16); 26,872 (3)Å
α; β; γ	90°; 101,621 (7)°; 90°
V	4512,2 (10) Å ³
Yoğunluk	1,290 Mg m ⁻³
X-ışını türü; Dalga boyu	Mo Kα; λ = 0,71073 Å
Z	50
Soğurma Katsayısı (μ)	0,55 mm ⁻¹
θ_{min}; θ_{max}	2,9°; 25,1°
Ölçülen Yansım	92899
Bağımsız Yansım	4002
Gözlenen yansım sayısı (I>2σ(I))	3773
Parametre Sayısı	298
R[F² > 2σ(F²)]	0,084
wR(F²)	0,185
S	1,24
R_{int}	0,064

Çizelge 4.10. Molekül (II)'nin bazı atomlarına ait kesirsel koordinatlar ve U_{es} (Å²) değerleri

Atom	x	y	z	U_{es}
C1	0,5310 (3)	0,6382 (4)	0,35512 (17)	0,0262 (10)
C2	0,5823 (3)	0,7088 (5)	0,39537 (18)	0,0310 (11)
C3	0,5495 (3)	0,7325 (5)	0,43792 (19)	0,0373 (12)
C4	0,4695 (3)	0,6912 (5)	0,4455 (2)	0,0385 (12)
C5	0,4209 (3)	0,6273 (5)	0,40652 (18)	0,0347 (12)
C6	0,4489 (3)	0,6019 (5)	0,36082 (17)	0,0296 (11)

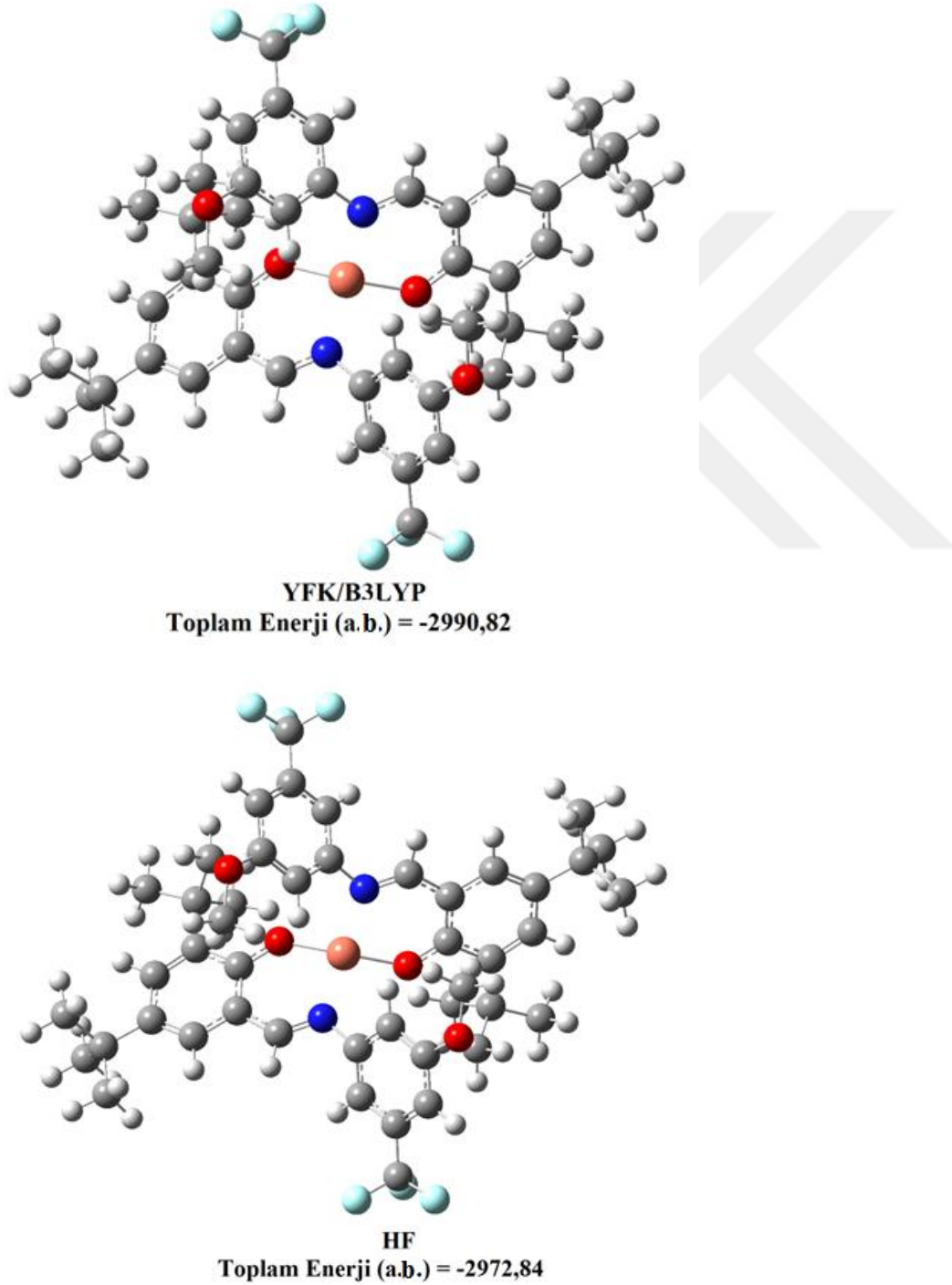
Çizelge 4.10. (devamı) Molekül (II)'nin bazı atomlarına ait kesirsel koordinatlar ve U_{es} (\AA^2) değerleri

Atom	x	y	z	U_{es}
C7	0,4388 (4)	0,7241 (7)	0,4943 (2)	0,0517 (16)
C8	0,5106 (6)	0,7195 (11)	0,5398 (3)	0,102 (3)
C9	0,3723 (7)	0,6345 (10)	0,5043 (4)	0,106 (3)
C10	0,4026 (8)	0,8534 (11)	0,4892 (4)	0,119 (4)
C11	0,6716 (3)	0,7515 (6)	0,3913 (2)	0,0404 (13)
C12	0,7091 (5)	0,8454 (7)	0,4331 (3)	0,0634 (19)
C13	0,7294 (4)	0,6372 (7)	0,3968 (3)	0,0636 (19)
C14	0,6717 (5)	0,8180 (7)	0,3404 (2)	0,065 (2)
C15	0,3887 (3)	0,5453 (5)	0,32122 (18)	0,0310 (11)
C16	0,3263 (3)	0,4712 (5)	0,24061 (18)	0,0313 (11)
C17	0,2465 (3)	0,5223 (6)	0,2353 (2)	0,0448 (14)
C18	0,1805 (4)	0,4701 (6)	0,2003 (2)	0,0491 (15)
C19	0,1941 (4)	0,3705 (6)	0,1709 (2)	0,0506 (16)
C20	0,2757 (4)	0,3200 (5)	0,1762 (2)	0,0440 (14)
C21	0,3413 (3)	0,3719 (5)	0,2112 (2)	0,0375 (12)
C22	0,3671 (5)	0,1830 (8)	0,1446 (3)	0,076 (2)
C23	0,0946 (5)	0,5228 (9)	0,1932 (3)	0,077 (2)
N1	0,3971 (2)	0,5239 (4)	0,27538 (15)	0,0298 (9)
O1	0,5609 (2)	0,6088 (4)	0,31523 (12)	0,0351 (8)
O2	0,2832 (3)	0,2230 (5)	0,14496 (19)	0,0711 (14)
F1A	0,0836 (8)	0,6207 (14)	0,2200 (7)	0,080 (4)
F1B	0,0962 (8)	0,6556 (15)	0,1769 (8)	0,150 (5)
F2A	0,0617 (10)	0,5568 (19)	0,1434 (5)	0,096 (4)
F2B	0,0405 (7)	0,4876 (14)	0,1549 (6)	0,115 (4)
F3A	0,0698 (10)	0,5568 (19)	0,2325 (6)	0,104 (6)
F3B	0,0389 (5)	0,4354 (13)	0,2060 (5)	0,123 (4)
Cu1	0,5000	0,56611 (9)	0,2500	0,0282 (3)

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

Molekül (II)'nin kuramsal hesaplamaları için başlangıç koordinatları X-ışınları verilerinden alınmıştır. İlk olarak optimizasyon hesaplamaları yapılmıştır. Hesaplamalarda HF ve YFK yöntemleri ve LanL2DZ baz seti kullanılmıştır. Elde edilen kuramsal geometriler Şekil

4.16’da verilmiştir. X-ışınlarından elde edilen bağ uzunlukları, bağ açıları ve burulma açıları kuramsal sonuçlar ile karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.11’de verilmiştir. Çizelge 4.11 incelendiğinde deneysel değerler ile kuramsal sonuçlar arasında ufak farklılıklar olmasına karşın genel uyumun sağlandığı gözlemlenmiştir. Farklılıkların nedeni, deneysel geometrinin katı fazda kuramsal sonuçların ise gaz fazında olmasıdır.



Şekil 4.16. Molekül (II)'nin kuramsal olarak elde edilen geometrileri

Çizelge 4.11. Molekül (II)'nin seçilmiş bazı geometrik parametreleri

Parametre	DeneySEL	HF	YFK
Bağ uzunlukları (Å)			
C1-O1	1,298 (6)	1,318	1,333
C1-C6	1,414 (7)	1,415	1,442
C1-C2	1,435 (7)	1,436	1,449
C2-C3	1,376 (7)	1,380	1,396
F1B-C23	1,484 (18)	1,375	1,406
F1A-C23	1,301 (15)	1,375	1,406
F2A-C23	1,387 (16)	1,379	1,415
F2B-C23	1,264 (13)	1,379	1,415
F3B-C23	1,383 (14)	1,366	1,399
F3A-C23	1,254 (16)	1,366	1,399
C7-C10	1,492 (12)	1,550	1,557
C7-C9	1,498 (11)	1,544	1,549
C15-N1	1,286 (6)	1,301	1,327
Cu1-O1	1,883 (3)	1,890	1,925
Cu1-O1ⁱ	1,883 (3)	1,890	1,925
Cu1-N1	1,965 (4)	2,089	2,010
Cu1-N1ⁱ	1,965 (4)	2,089	2,010
C17-C18	1,385 (8)	1,398	1,409
C22-O2	1,417 (9)	1,437	1,459
C7-C8	1,504 (10)	1,550	1,557
C2-C11	1,531 (7)	1,544	1,548
C16-N1	1,434 (6)	1,430	1,434
C20-O2	1,352 (7)	1,370	1,389
KOK		0,09	0,06
Bağ açıları (°)			
O1-C1-C6	122,2 (4)	120,62	121,41
O1-C1-C2	119,8 (4)	120,74	120,10
C6-C1-C2	118,0 (4)	118,63	118,48
C3-C2-C1	117,7 (5)	117,52	117,65
C3-C2-C11	121,8 (5)	121,71	121,45

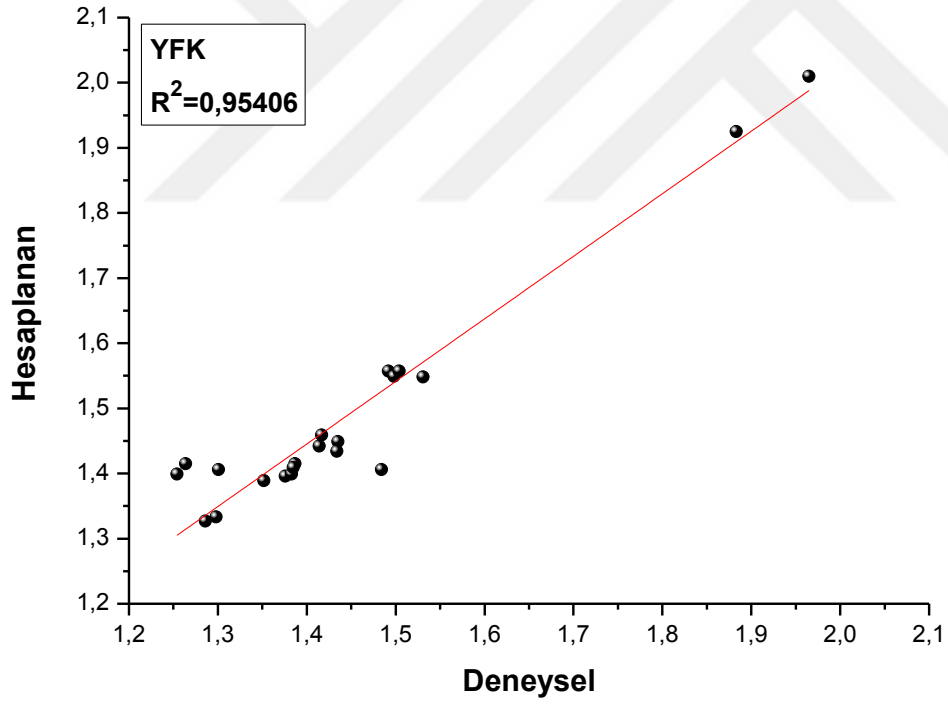
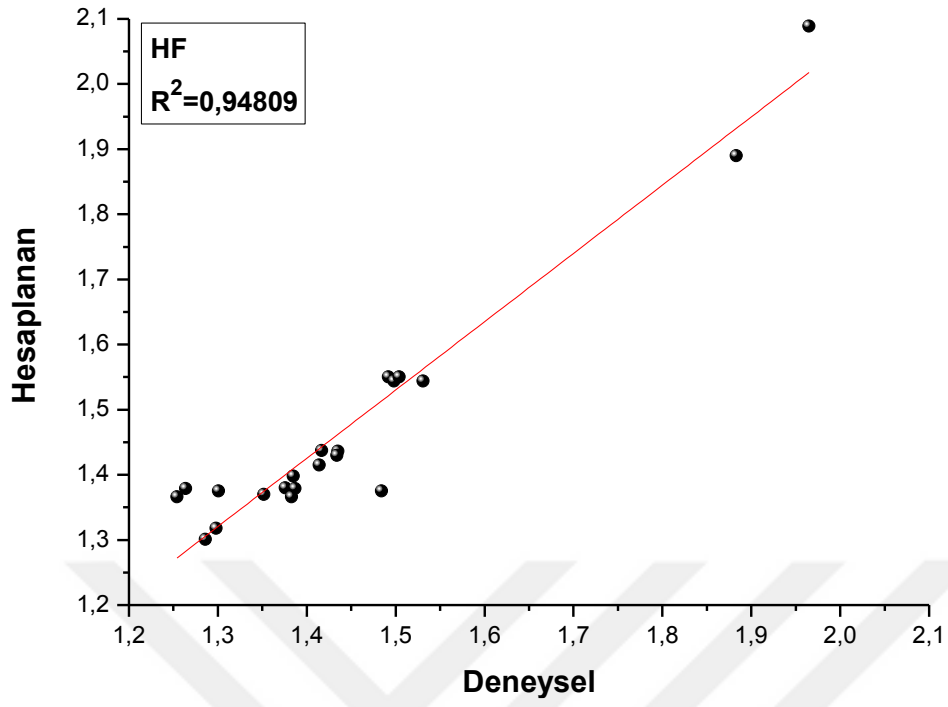
Çizelge 4.11. (devamı) Molekül (II)'nin seçilmiş bazı geometrik parametreleri

Parametre	Deneysel	HF	YFK
O1-Cu1-O1ⁱ	152,0 (2)	149,70	143,07
O1-Cu1-N1	92,79 (15)	90,10	93,07
O1ⁱ-Cu1-N1	93,55 (15)	102,55	98,98
O1-Cu1-N1ⁱ	93,55 (15)	102,55	98,98
O1ⁱ-Cu1-N1ⁱ	92,79 (15)	90,10	93,07
N1-Cu1-N1ⁱ	153,5 (3)	130,40	141,29
C15-N1-C16	118,1 (4)	118,66	118,85
C15-N1-Cu1	123,4 (3)	121,57	122,20
C16-N1-Cu1	118,5 (3)	119,69	118,86
C1-O1-Cu1	128,1 (3)	134,58	130,51
C20-O2-C22	116,0 (5)	121,65	118,95
F3B-C23-F2A	106,0 (11)	106,38	105,84
F3A-C23-C18	116,9 (10)	112,48	112,44
C13-C11-C2	108,5 (5)	110,24	110,04
C13-C11-C12	108,0 (5)	107,32	107,58
C2-C11-C12	112,2 (5)	112,07	112,23
C1-C6-C5	120,6 (4)	120,51	120,24
C1-C6-C15	123,1 (4)	123,47	123,63
C5-C6-C15	116,3 (4)	116,00	116,11
C2-C11-C14	111,6 (5)	109,98	109,68
C18-C23-F1B	109,4 (8)	112,48	112,69
KOK		4,27	3,61
Burulma Açılımları (°)			
C21-C16-N1-Cu1	49,4 (6)	48,11	42,01
C17-C16-N1-Cu1	-127,8 (5))	-130,85	-137,12
O1-Cu1-N1-C15	8,2 (4)	2,75	2,89
O1ⁱ-Cu1-N1-C15	-144,6 (4)	-149,49	-142,09
N1ⁱ-Cu1-N1-C15	111,9 (4))	109,43	111,39
C4-C5-C6-C3-	0,6 (8)	0,53	0,40
O1ⁱ-Cu1-N1-C16	32,8 (4)	27,52	34,77
N1ⁱ-Cu1-N1-C16	-70,7 (3)	-73,54	-71,74

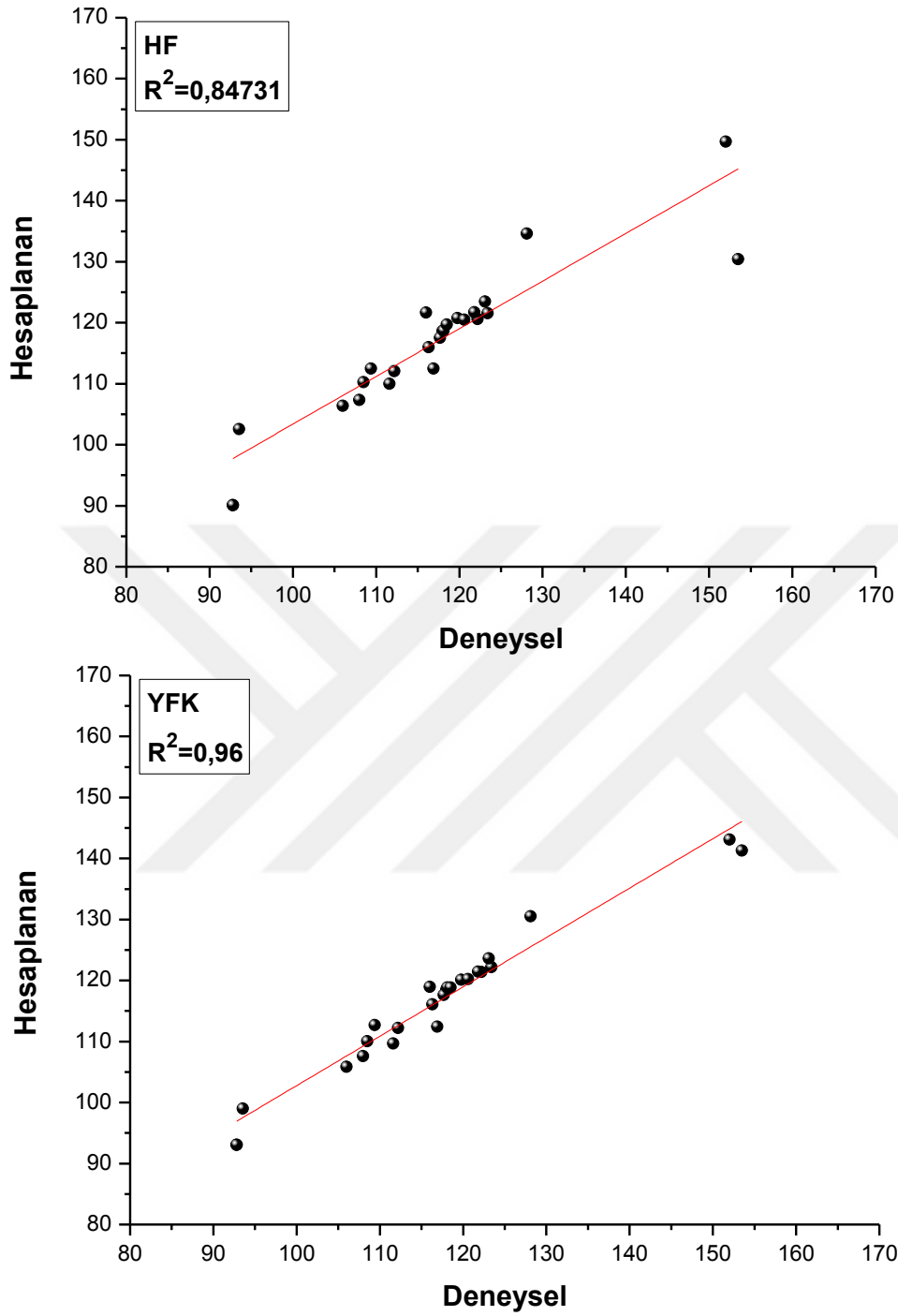
Çizelge 4.11. (devamı) Molekül (II)'nin seçilmiş bazı geometrik parametreleri

Parametre	Deneysel	HF	YFK
C6-C1-C2-C11	-179,6 (5)	-177,75	-177,08
C2-C1-O1-Cu1	-158,2 (3)	-172,28	-172,48
O1ⁱ-Cu1-O1-C1	83,1 (4)	108,82	102,5
N1-Cu1-O1-C1	-19,9 (4)	-6,90	-6,82
C6-C1-C2-C3	2,5 (7)	1,64	1,87
O1-C1-C2-C11	0,9 (7)	2,48	2,93
C19-C20-O2-C22	171,1 (6)	172,90	176,07
C21-C20-O2-C22	-8,0 (9)	-7,35	-3,96
C7-C4-C5-C6	177,4 (5)	179,91	179,51
C18-C19-C20-O2	-179,0 (6)	-179,32	-178,88
C18-C19-C20-C21	0,1 (9)	0,92	1,14
C17-C16-C21-C20	-1,1 (8)	-0,79	-0,82
N1-C16-C21-C20	-178,3 (5)	-179,78	-179,97
O2-C20-C21-C16	179,4 (5)	179,90	179,56
C19-C18-C23-F1B	-118,7 (11)	-123,73	-139,74
O1-C1-C2-C3	-176,9 (5)	-178,10	-178,09

Deneysel ve kuramsal sonuçların karşılaştırmaları için KOK hata hesabı ve korelasyon grafikleri oluşturulmuştur. Bağ uzunluğu ve bağ açıları için hesaplanan KOK değerleri sırasıyla, HF için 0,09 Å ve 4,27° ve YFK için 0,06 Å ve 3,61° elde edilmiştir. Bağ uzunluklarında ve bağ açıları için en düşük KOK değeri YFK yöntemiyle elde edilmiştir. Kuramsal ve deneysel değerler arasında oluşturulan korelasyon grafikleri Şekil 4.17 ve Şekil 4.18’de verilmiştir. Korelasyon grafikleri için elde edilen R² korelasyon uyum değerleri bağ uzunluğu ve bağ açıları için sırasıyla HF yöntemi için 0,94809 ve 0,84731 ve YFK yöntemi için 0,95406 ve 0,96 olarak elde edilmiştir. Korelasyon uyum değerlerine göre YFK yöntemi HF yönteminden daha iyi sonuçlar sunmuştur.



Şekil 4.17. Molekül (II)'nin deneysel ve kuramsal bağ uzunlukları (Å) arasındaki korelasyon grafikleri



Şekil 4.18. Molekül (II)'nin deneysel ve kuramsal bağ açıları (°) arasındaki korelasyon grafikleri

4.2.3. Molekül (II) 'nin yük dağılımı çalışmaları

Molekül (II) deki Mulliken atomik yük dağılımları YFK/B3LYP ve HF yöntemleriyle elde edilmiş ve Çizelge 4.12'de verilmiştir

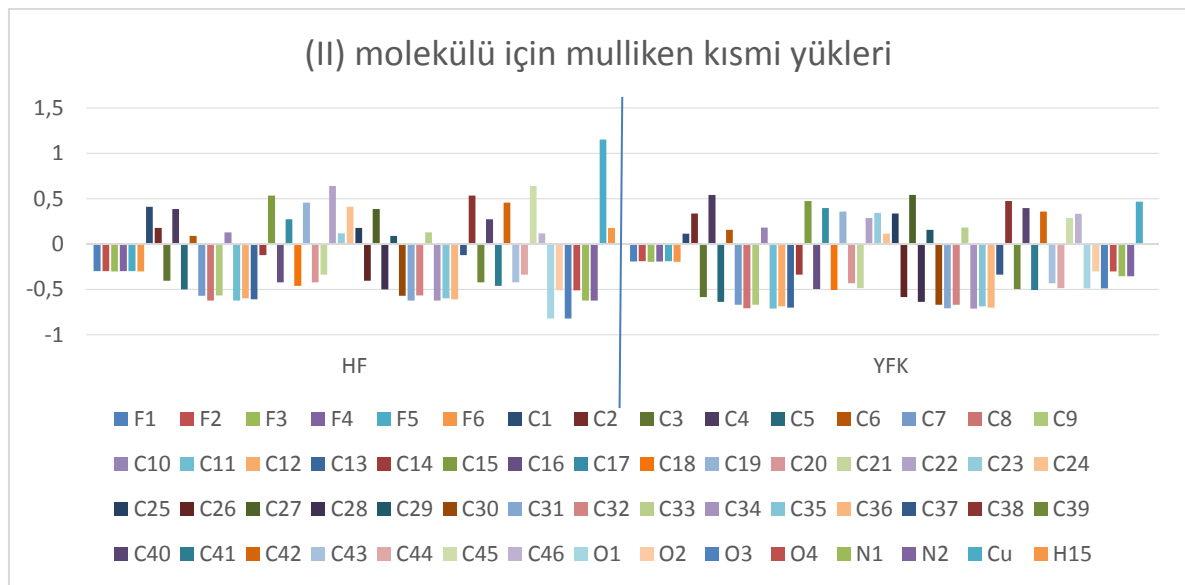
Çizelge 4.12’de verilen yük dağılımları incelendiğinde Cu iyonunun en pozitif kısmi yüke sahip olduğu görülmektedir. Cu iyonu ile koordine olan N1 ve O1 atomlarıyla, flor atomlarının da büyük bir negatif yük dağılımına sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca diğer oksijen atomları da kısmi negatif yüke sahiptir. Ayrıca molekülde yer alan bütün hidrojen atomları pozitif yüklüken, hidrojen atomlarına bağlı karbon atomları negatif yüklüdür. Çizelge 4.12’ye bakıldığında HF ve YFK yöntemlerinin hemen hemen benzer yük dağılımları verdiği söylenebilir. Molekül (II)'ye ait tüm atomların HF ve YFK yöntemleri için elde edilmiş Mulliken kısmi yüklerine karşılık gelen grafik gösterimi Şekil 4.19’de verilmiştir.

Çizelge 4.12. Molekül (II)'nin atomlarına ait Mulliken yük dağılımı (e)

Atom	HF	YFK	Atom	HF	YFK
F1	-0,297928	-0,193979	C14	-0,123841	-0,335744
F2	-0,297821	-0,189667	C15	0,533093	0,472682
F3	-0,302602	-0,195952	C16	-0,421224	-0,496459
F4	-0,297928	-0,193977	C17	0,273444	0,395486
F5	-0,297821	-0,189665	C18	-0,460062	-0,507720
F6	-0,302602	-0,195955	C19	0,457910	0,359099
C1	0,409541	0,114999	C20	-0,420765	-0,432349
C2	0,177517	0,335365	C21	-0,336639	-0,486922
C3	-0,403029	-0,584652	C22	0,638284	0,285936
C4	0,385167	0,541889	C23	0,116819	0,34455
C5	-0,498879	-0,635846	C24	0,409541	0,114996
C6	0,090857	0,156612	C25	0,177518	0,335364
C7	-0,568494	-0,670399	C26	-0,403029	-0,584651
C8	-0,621609	-0,708604	C27	0,385166	0,541889
C9	-0,567351	-0,667858	C28	-0,498879	-0,635845
C10	0,129470	0,180694	C29	0,090857	0,156612
C11	-0,623624	-0,711668	C30	-0,568494	-0,670400
C12	-0,598176	-0,688135	C31	-0,621609	-0,708604
C13	-0,607767	-0,699668	C32	-0,567350	-0,667858

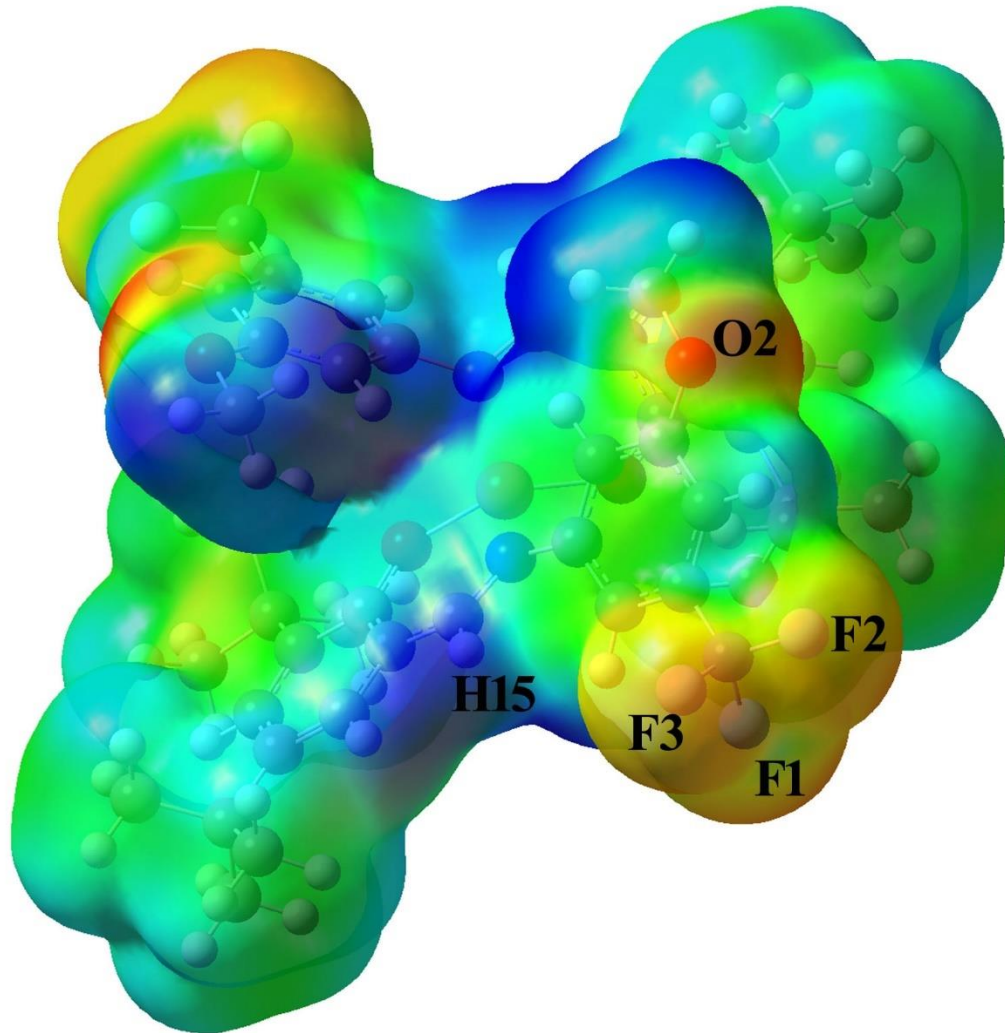
Çizelge 4.12. (devamı) Molekül (II)'nin atomlarına ait Mulliken yük dağılımı (e)

Atom	HF	YFK	Atom	HF	YFK
C33	0,129469	0,180694	N1	-0,624421	-0,353194
C34	-0,623623	-0,711667	N2	-0,624420	-0,353195
C35	-0,598180	-0,688132	Cu	1,150981	0,468528
C36	-0,607765	-0,699667	H1	0,222146	0,249254
C37	-0,123841	-0,335743	H2	0,217613	0,241256
C38	0,533092	0,472683	H3	0,172515	0,202633
C39	-0,421223	-0,496429	H4	0,178326	0,203628
C40	0,273445	0,395493	H5	0,172957	0,195148
C41	-0,460063	-0,507759	H6	0,188684	0,206029
C42	0,457911	0,359103	H7	0,172199	0,197144
C43	-0,420765	-0,432348	H8	0,176576	0,199832
C44	-0,336639	-0,486922	H9	0,171030	0,201601
C45	0,638284	0,285933	H10	0,171933	0,194170
C46	0,116819	0,334455	H11	0,183446	0,207868
O1	-0,819582	-0,487761	H12	0,172232	0,196269
O2	-0,509501	-0,302189	H13	0,190212	0,207864
O3	-0,819582	-0,487761	H14	0,170881	0,194561
O4	-0,509501	-0,302189	H15	0,169855	0,190222



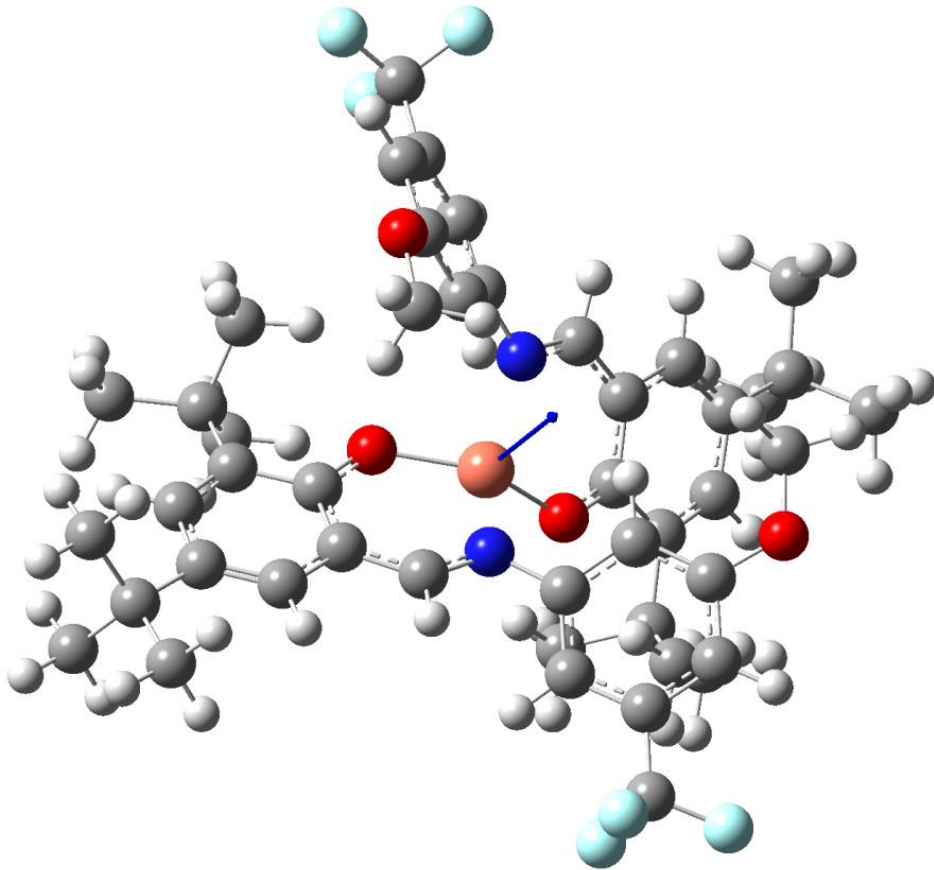
Şekil 4.19. Molekül (II)'nin atomik yük dağılım gösterimi

Molekül (II)'ye ait MEP haritasını elde edebilmek için YFK/B3LYP yönteminden elde edilen optimize geometri kullanılmıştır. Elde edilen MEP haritası Şekil 4.20'de verilmiştir. MEP haritası incelendiğinde negatif (kırmızı) bölgeler oksijen atomları ve flor atomları üzerinde gözlemlenmiştir. MEP haritasında en negatif potansiyel bölgesi O2 atomu üzerinde gözlemlenmiştir. Negatif MEP değerleri, O2 için -0,037 a.b., F3 için -0,031 a.b., F1 için -0,030 a.b. ve F2 için -0,028 a.b. olarak elde edilmiştir. Pozitif bölgeler ise hidrojen atomları üzerine yerleşmiştir. MEP haritası üzerinde en pozitif bölge ise C15 atomuna bağlı H15 atomu üzerinde görülmüştür ve MEP değeri +0,045 a.b. olarak elde edilmiştir.



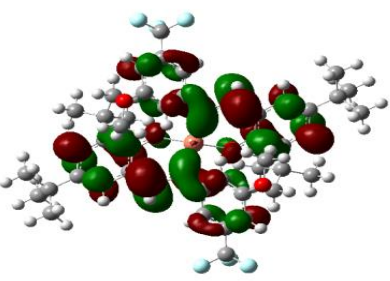
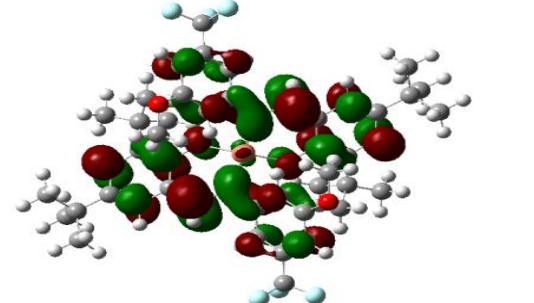
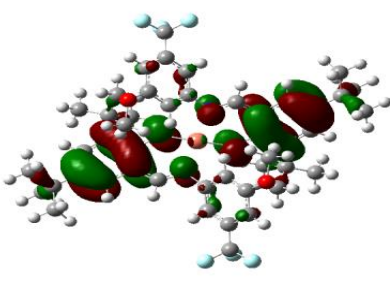
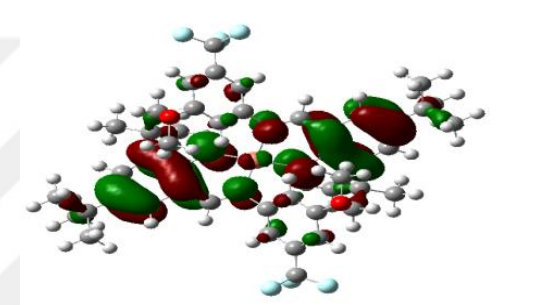
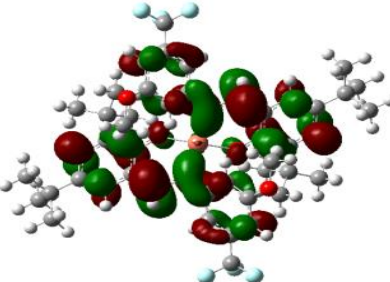
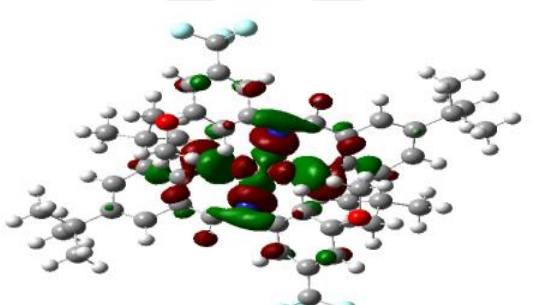
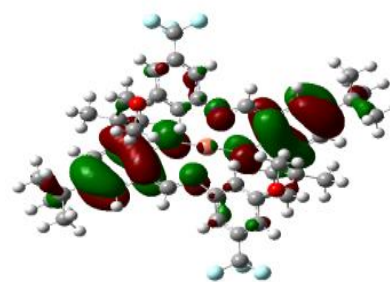
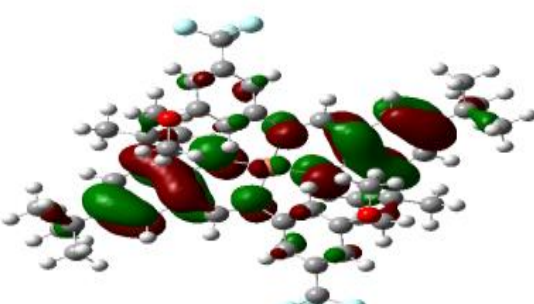
Şekil 4.20. Molekül (II)'nin MEP yüzeyi gösterimi

Molekül (II)'nin HF ve YFK yöntemleri kullanılarak hesaplanan toplam dipol momentinin büyüklüğünün değerleri sırasıyla 2,21 ve 2,78 Debye olarak elde edilmiştir. Molekül (II)'nin dipol momentinin temsili bir gösterimi Şekil 4.21'de verilmiştir.



Şekil 4.21. Molekül (II)'nin dipol moment vektörü (mavi)

Çalışmanın bu kısmında, Molekül (II)'nin sınır orbitalleri belirlenmiştir. Molekül (II)'ye ait sınır orbitalleri, HF ve YFK yöntemleri kullanılarak elde edilen optimize geometriler kullanılarak belirlenmiştir ve Şekil 4.22'de verilmiştir. HOMO ve LUMO enerji değerleri yardımıyla Molekül (II) için elektron ilgisi (A), iyonizasyon potansiyeli (I), HOMO ve LUMO arasındaki enerji aralığı (ΔE), kimyasal sertlik (η), kimyasal yumuşaklık (S) ve elektronegatiflik (χ) parametreleri elde edilmiş ve Çizelge 4.13'de verilmiştir.

Enerji Seviyeleri	HF	YFK
α - LUMO		
α - HOMO		
β - LUMO		
β - HOMO		

Şekil 4.22. Molekül (II)'nin YFK ve HF yöntemleriyle elde edilen sınır orbitalleri

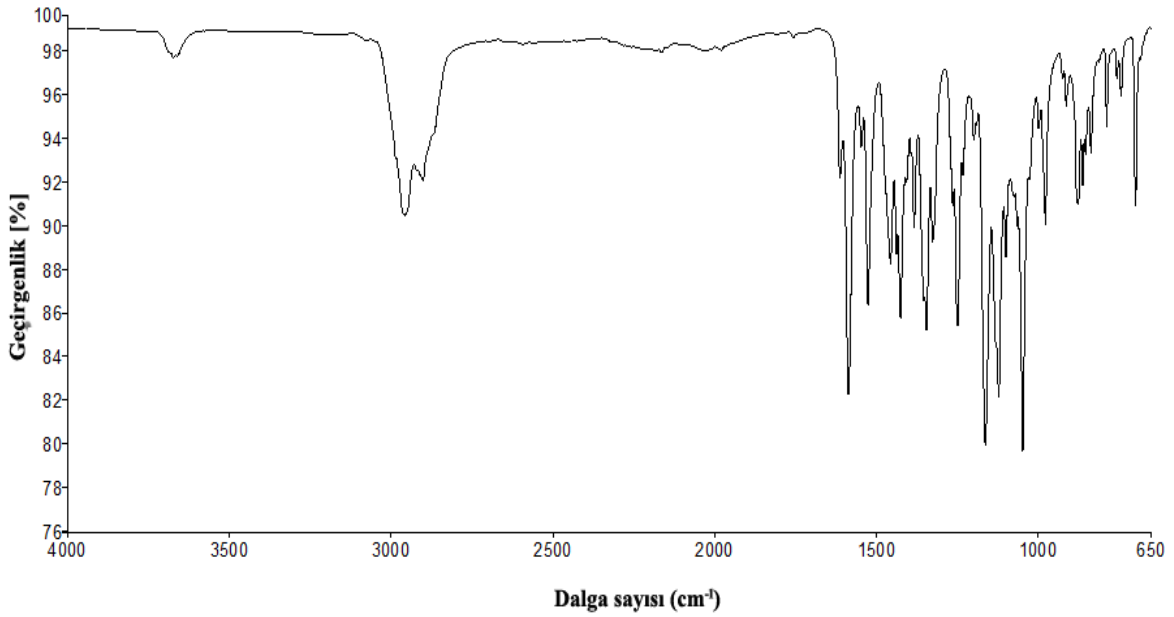
Çizelge 4.13. Molekül (II) için kimyasal reaktivite parametreleri

Parametreler	HF	YFK
E_{α} LUMO(eV)	1,156	-2,367
E_{α} HOMO(eV)	-7,933	-5,722
$\Delta E_{\alpha} = E_{\alpha}$ LUMO – E_{α} HOMO	9,089	3,355
α -İyonizasyon Potansiyeli, I (eV)	7,933	5,722
α -Elektron İlgisi, A (eV)	-1,156	2,367
α -Elektronegatiflik, χ (eV)	3,388	4,044
α -Kimyasal Yumuşaklık, S (eV ⁻¹)	0,110	0,298
α -Kimyasal Sertlik, η (eV)	4,544	1,677
E_{β} LUMO(eV)	+1,182	-3,389
E_{β} HOMO(eV)	-7,918	-5,640
$\Delta E_{\beta} = E_{\beta}$ LUMO – E_{β} HOMO	9,1	2,251
β -İyonizasyon Potansiyeli, I (eV)	7,918	5,640
β - Elektron İlgisi, A (eV)	-1,182	3,389
β - Elektronegatiflik, χ (eV)	3,368	4,514
β - Kimyasal Yumuşaklık, S (eV ⁻¹)	0,109	0,444
β - Kimyasal Sertlik, η (eV)	4,55	1,125

Kimyasal sertlik ve kimyasal yumuşaklık, incelenilen molekülün reaktivitesini ve kararlılığını belirleyebilmek için önemli iki kavramdır. Kimyasal sertlik değeri fazla olan molekülde $\Delta E(\text{LUMO} - \text{HOMO})$ enerji aralığı büyüktür ve molekül daha karardır. Kimyasal sertlik değeri az olan molekülde ise bu enerji aralığı küçüktür. Kimyasal sertlik değeri az olan molekül fazla olana göre daha kolay elektron verebildiği için daha reaktiftir (Toy, Tanak ve Şenöz, 2015). Çizelge 4.13 incelendiğinde HF yöntemiyle elde edilen enerji aralığı ve sertlik değerleri YFK yöntemiyle elde edilen değerlerden daha büyüktür.

4.2.4. Molekül (II) 'nin IR çalışmaları

Molekülüne (II)'ye ait deneysel IR spektrumu Şekil 4.23'de verilmiştir. Ayrıca moleküle ait frekans hesapları da HF ve YFK yöntemleri kullanılarak elde edilmiş ve deneysel değerler ile karşılaştırmaları Çizelge 4.14'de verilmiştir.



Şekil 4.23. Molekül (II)'nin IR spektumu

Molekül (II)'nin IR spektrumunda C-H₃ asimetrik gerilme titreşimi 2959 cm⁻¹'de gözlenmiştir. C=N gerilme titreşimi 1586 cm⁻¹ olarak belirlenmiştir. Aromatik halkalara ait C=C gerilme titreşimi 1586 ve 1526 cm⁻¹ olarak belirlenmiştir. C-O tek bağ titreşimi 1326 cm⁻¹'de gözlenmiştir. Ayrıca C-H₃ dalgalanma titreşimi 1456 cm⁻¹, C-H sallanma titreşimi 1326 cm⁻¹'de gözlemlenmiştir. C-F₃ asimetrik ve simetrik gerilme titreşimleri 1048 cm⁻¹ ve 977 cm⁻¹'de kaydedilmiştir. Elde edilen veriler X-ışınları sonuçlarını desteklemektedir. Elde edilen titreşim verileri literatürdeki benzer titreşim değerleriyle uyum içindedir (Macit ve Alpaslan, 2014).

Çizelge 4.14. Molekül (II)'nin deneysel ve kuramsal titreşim modları (cm⁻¹)

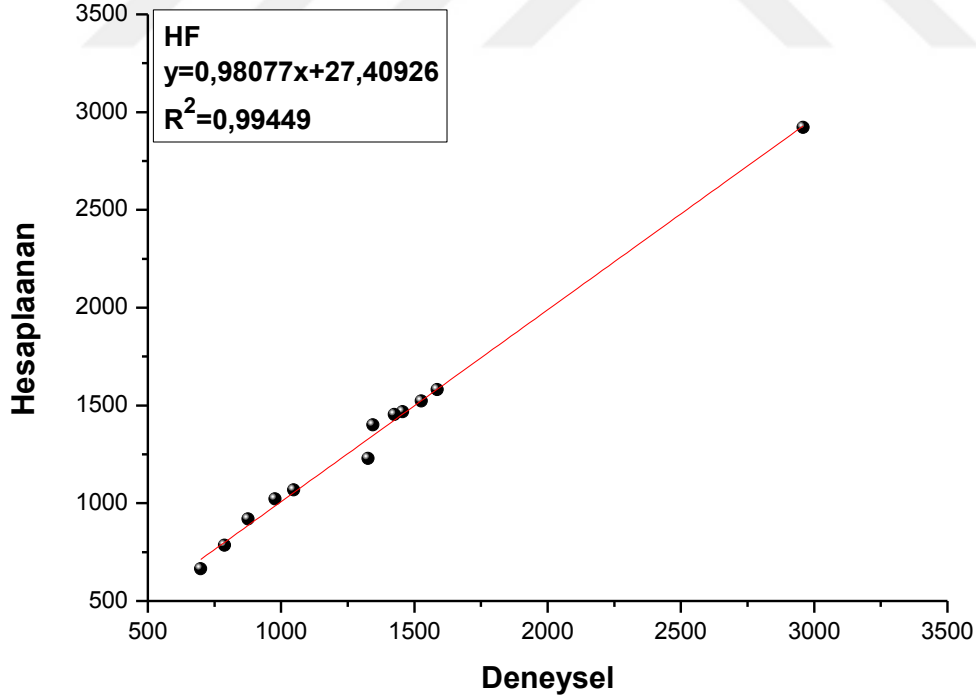
Titreşimler	Deneysel	HF	YFK
v (C-H₃) as	2959	2922	3006
v (C-H₃) s	-	2865	2913
v (C=N) + v (C=C)	1586	1581	1551
v (C=C)	1526	1522	1506
ω (C-H₃)	1456	1467	1465
v (C=C)	1425	1454	1441
v (C-N) + v (C=C)	1345	1400	1354
v (C-O) + γ (C-H)	1326	1228	1303

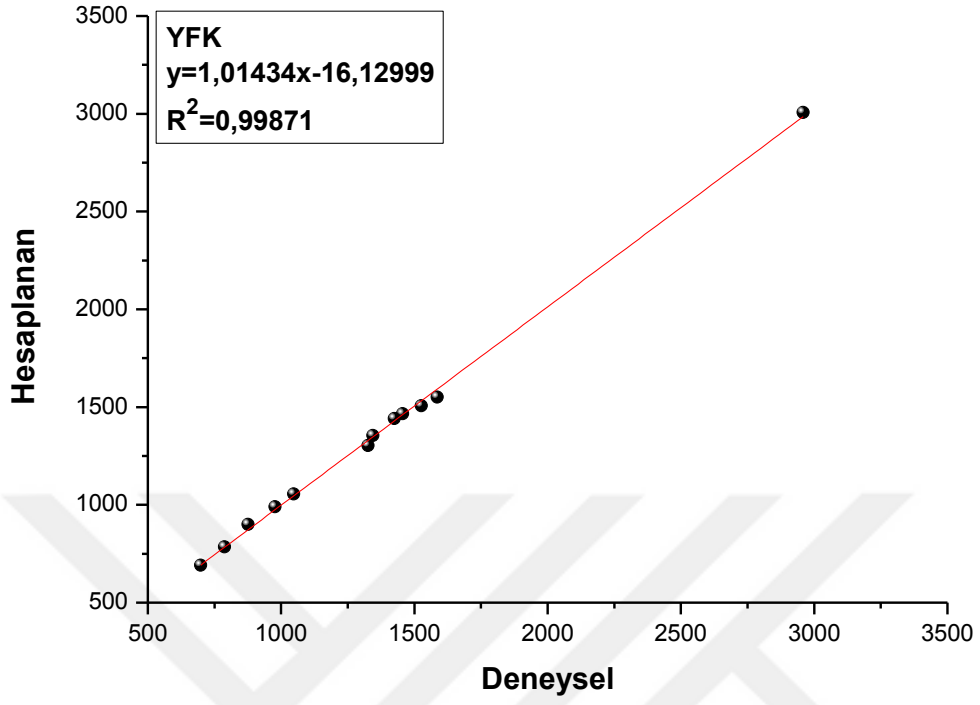
Çizelge 4.14. (devamı) Molekül (II)'nin deneysel ve kuramsal titreşim modları (cm^{-1})

Titreşimler	Deneysel	HF	YFK
ν (C-F ₃) as	1048	1068	1056
ν (C-F ₃) s	977	1021	990
ω (C-H)	876	919	899
ω (C-H ₃)	788	784	784
ω (C-H)	698	665	691

ν , gerilme; γ , sallanma; ω , dalgalanma; s, simetrik; as, asimetric

Şekil 4.24'de deneysel ve kuramsal sonuçları karşılaştırmak için oluşturulan korelasyon grafikleri verilmiştir. Bu grafiklerden elde edilen korelasyon uyum değerleri sırasıyla HF için 0,99449 ve YFK/B3LYP yöntemi için 0,99871'dir. Bu verilere göre, YFK yöntemi HF yöntemine göre deneysel değerlere daha yakın sonuçlar sunmaktadır.

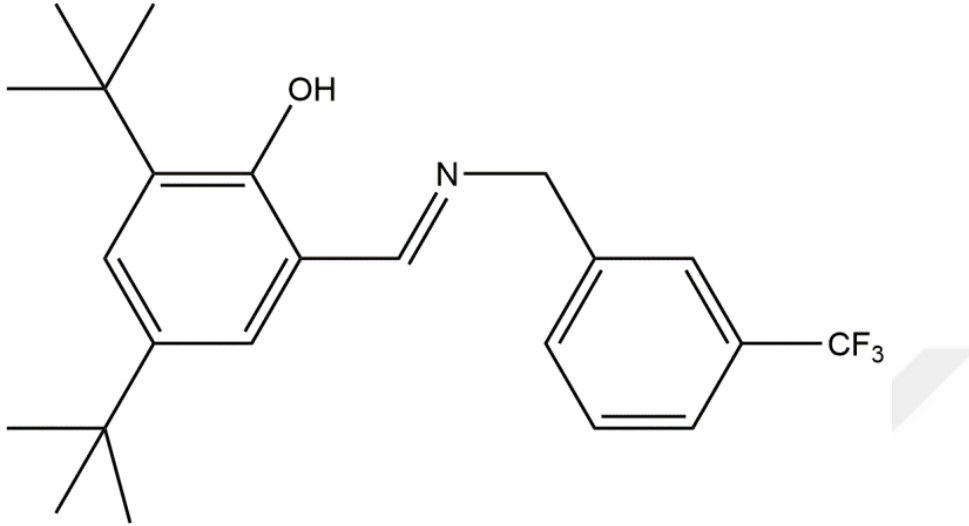
Şekil 4.24. Molekül (II)'nin IR titreşim bandları (cm^{-1}) için deneysel ve kuramsal değerler arasındaki korelasyon grafikleri



Şekil 4.24. (devamı) Molekül (II)'nin IR titreşim bandları (cm⁻¹) için deneysel ve kuramsal değerler arasındaki korelasyon grafikleri

4.3. (E)-2,4-di-*tert*-butil-6-((3-(triflorometil)benzilimino)metil)fenol (III) Molekülü

4.3.1. Molekül (III)'ün sentezi

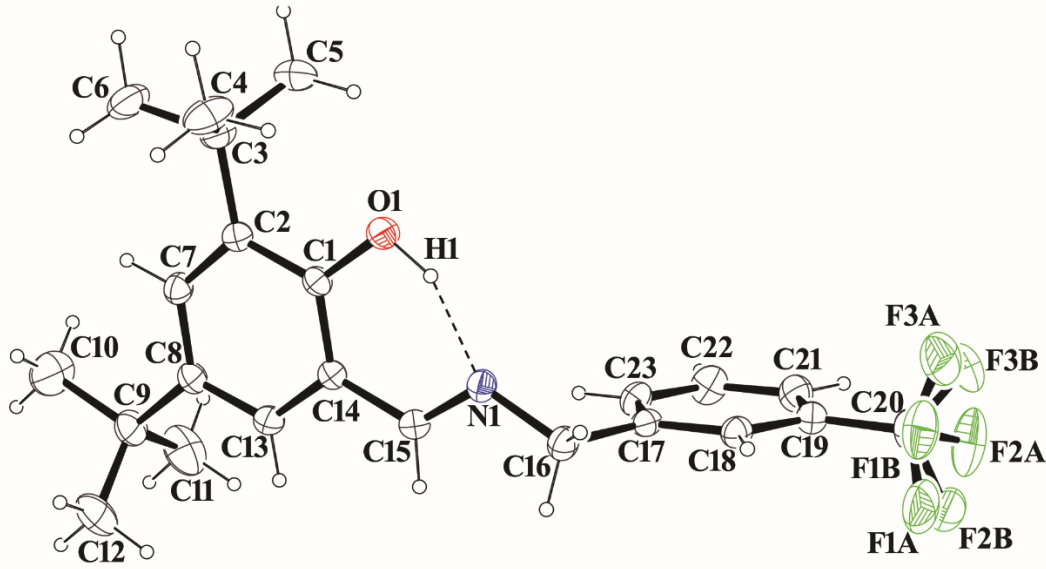


Şekil 4.25. Molekül (III)'ün kimyasal diyagramı.

30 ml etanolde çözülen 46,8 mg (0,2 mmol) 3,5-di-*tert*-butill-2-hidroksibenzaldehit ile 20 ml etanolde çözülen 35,03 mg (0,2 mmol) 3-(triflorometil)benzilamin karıştırılarak geri soğutucu altında 4 saat kaynatılmıştır. Reaksiyon sonrasında çözelti soğumaya bırakılmıştır. Kristal etil alkol çözeltisinin yavaş bir şekilde uçurulmasıyla elde edilmiştir (verim = %78, erime noktası = 401-403K). Molekül (III)'ün kimyasal diyagramı Şekil 4.25'de verilmiştir.

4.3.2. Molekül (III)'ün deneysel X-ışını ve kuramsal geometrisi

Molekül (III)'ün %20 olasılıklı elipsoitlerle çizilmiş deneysel Ortep3 diyagramı Şekil 4.26'da verilmiştir. (III) bileşiğine ait hidrojen bağ geometrisi Çizelge 4.15'de ve birim hücre içerisinde paketlenme şekillerini gösteren paketlenme diyagramı Şekil 4.27'de verilmiştir. X-ışınları yapı analizinden elde edilen parametreler, veri toplama ve arıtım bilgileri Çizelge 4.16'da verilmiştir. Ayrıca, bazı atomlara ait konum ve izotropik titreşim parametreleri Çizelge 4.17'de verilmiştir.

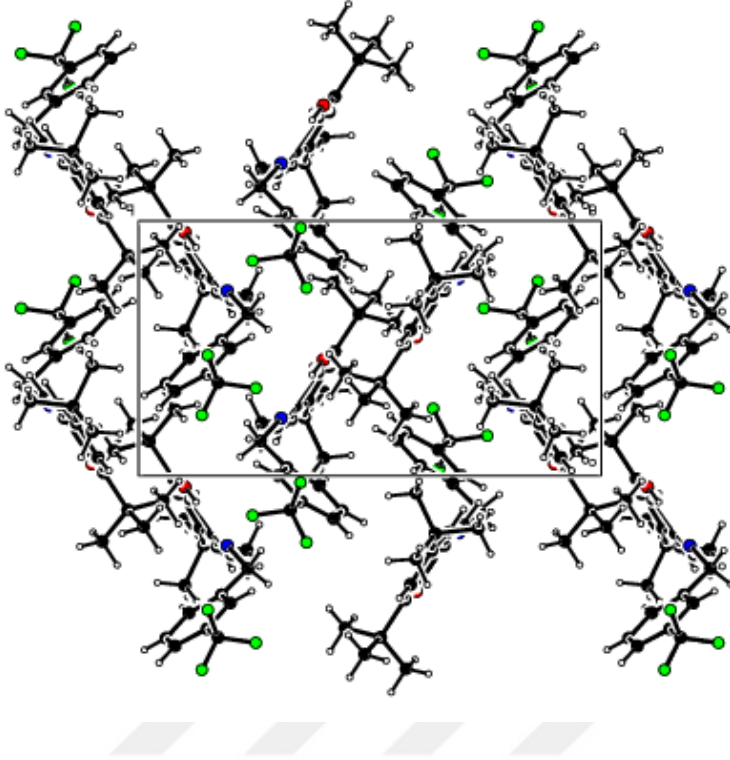


Şekil 4.26. Molekül (III)'e ait Ortep3 diyagramı.

Molekül (III), P21/c uzay grubunda monoklinik sistemde kristallenmiştir. Birim hücre içerisinde molekül sayısı $Z=4$ olarak belirlenmiştir. Molekül (III)'de CF_3 grubuna ait flor atomları iki bölgeyi 0,798(6) ve 0,202(6) bulunma olasılıklarıyla işgal ederek disorder yapı oluşturmuştur.

orto-hidroksi Schiff bazlarında gözlenen tautomerik form, oksijen ve azot atomu arasında yer alan molekül içi hidrojen bağındaki hidrojen atomunun yerine göre farklılık göstermektedir. (III) Bileşiği katı halde O1-H1...N1 molekül içi hidrojen bağına sahip olup enol-imin tautomerik formuna sahiptir. Molekülün sahip olduğu bu enol-imin tautomerik formuna, molekülün içerdiği molekül içi hidrojen bağındaki (O-H...N) hidrojen atomunun konumundan ve bazı önemli bağ uzunluklarından (C1-O1, C15=N1, C14-C15 ve C1-C14) ulaşılmıştır. Bu bağ uzunlukları benzer enol-imin formdaki yapılarda karşılık gelen bağ uzunlukları ile de uyum içerisinde (Tanak, 2014; Özek, Büyükgüngör, Albayrak ve Odabaşoğlu, 2008). Molekül (III)'de C1-O1 bağ uzunluğu tek bağ karakter özellik gösterirken C15=N1 bağ uzunluğu çift bağ karakter özellik göstermektedir. Çift bağ karakteri şeklinde olan C15=N1 [1,273 (2) Å] ve tek bağ karakteri şeklinde olan C1-O1 [1,356 (3) Å] bağ uzunlukları ise molekülün enol-imin formunu desteklemektedir. O1-H1...N1 molekül içi hidrojen bağı S(6) halka motifi meydana getirir (Bernstein, Davis,

Shimoni ve Chang, 1995). Ayrıca molekülün kristal yapısı C-H... π bağlarıyla dengelenmiştir.



Şekil 4.27. Molekül (III)'ün paketlenme görünümü

orto-hidroksi Schiff bazları, N ve O atomları aralarında kuvvetli molekül içi hidrojen bağları meydana getirirler. Bileşikteki bu molekül içi hidrojen bağı (O1-H1...N1), hidroksi O atomundan imin N atomuna, proton transferine izin verir. Molekül içindeki bu proton transferi, fotokromik bileşiklerde ışıkla, termokromik bileşiklerde ise ısıyla meydana gelir. Bileşikteki ısı ve ışık etkisi yok olduğunda, proton geri döner ve bileşik ilk rengini alır. Fotokromik Schiff bazları genelde açık renkli, termokromik Schiff bazları ise koyu renklidir (Cohen ve Schmidt, 1962). Ayrıca, fotokromizm özellik sergileyen Schiff bazları düzlemsel değildir ve gevşek bir şekilde istiflenmişlerdir, termokromizm özellik sergileyenler ise düzlemseldir ve sıkı bir şekilde istiflenmişlerdir (Hadjoudis, Vittorakis ve Moustakali-Mavridis, 1987).

Molekül (III)'de A(C1/C2/C7/C8/C13/C14) halkası ile B(C17-C23) halkasının düzlemleri arasındaki açı $85,51(10)^\circ$ olarak belirlenmiştir. Molekül (III) düzlemsel olmayıp fotokromik özellik gösterebileceği sonucuna varılmıştır.

Çizelge 4.15. Molekül (III)'ün hidrojen bağı ayrıntıları (Å,°)

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
O1-H1...N1	0,82	1,85	2,588(2)	150
C16-H16B...Cg2 ⁱ	0,96	2,77	3,7050	162
C21-H21...Cg1 ⁱⁱ	0,93	2,85	3,631 (3)	143

Simetri kodu: (i) $x, -y-1/2, z-1/2$; (ii) $-x+1, -y+1, -z$. Cg1:(C1/C2/C7/C8/C13/C14 halkası) ve Cg2:(C17-C23 halkası)

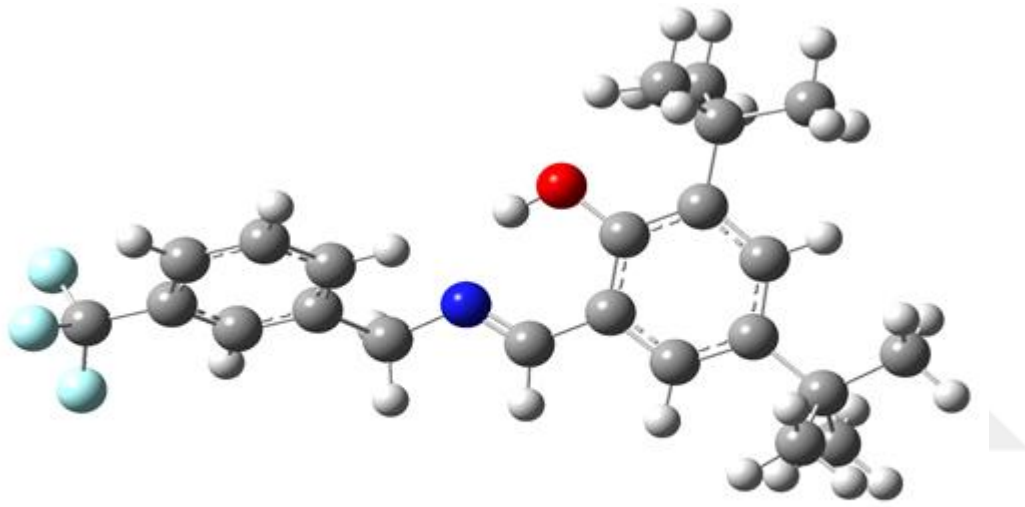
Çizelge 4.16. Molekül (III)'ün ait veri toplama ve arıtım bilgileri

Moleküler Formül	C ₂₃ H ₂₈ F ₃ NO
Formül Ağırlığı	391,46 akb
Sıcaklık	296 K
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	P 21/c
a; b; c	15,6783 (10); 15,7880 (14); 8,7054 (5) Å
α; β; γ	90°; 91,217 (5)°; 90°
V	2154,4 (3) Å ³
Yoğunluk	1,207 Mg m ⁻³
X-ışını türü; Dalga boyu	Mo Kα; λ = 0,71073 Å
Z	4
Soğurma Katsayısı (μ)	0,09 mm ⁻¹
θ_{min}; θ_{max}	2,6°; 27,6°
Ölçülen Yansımalar	24168
Bağımsız Yansımalar	4981
Gözlenen yansımalar sayısı (I > 2σ(I))	2875
Parametre Sayısı	288
R [F² > 2σ(F²)]	0,060
wR(F²)	0,149
S	1,01
R_{int}	0,062

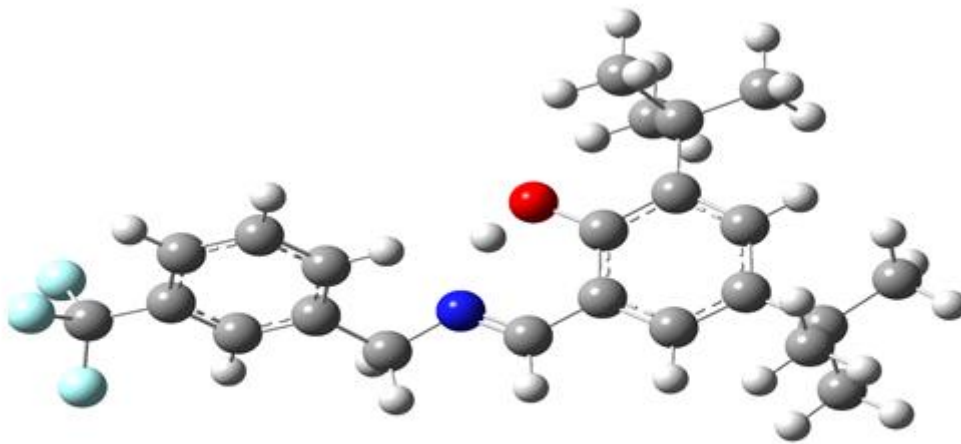
Çizelge 4.17. Molekül (III)'ün bazı atomlarına ait kesirsel koordinatlar ve U_{eq} (\AA^2) değerleri

Atom	x	y	z	U_{eq}
C1	0,34415 (11)	0,61228 (12)	0,5935 (2)	0,0440 (4)
C2	0,27563 (12)	0,57557 (12)	0,5121 (2)	0,0473 (5)
C3	0,28918 (14)	0,52312 (15)	0,3652 (2)	0,0603 (6)
C4	0,3291 (2)	0,57867 (19)	0,2417 (3)	0,0899 (9)
C5	0,34662 (19)	0,44672 (17)	0,4019 (3)	0,0865 (8)
C6	0,20507 (18)	0,4890 (2)	0,2986 (3)	0,0921 (9)
C7	0,19492 (12)	0,58786 (13)	0,5719 (2)	0,0519 (5)
C8	0,17838 (12)	0,63326 (13)	0,7048 (2)	0,0538 (5)
C9	0,08889 (13)	0,64130 (16)	0,7727 (3)	0,0679 (6)
C10	0,02115 (17)	0,5997 (3)	0,6718 (5)	0,1311 (15)
C11	0,0905 (2)	0,5999 (3)	0,9306 (4)	0,1113 (12)
C12	0,06544 (18)	0,7341 (2)	0,7915 (4)	0,1007 (10)
C13	0,24757 (12)	0,67030 (14)	0,7790 (2)	0,0549 (5)
C14	0,32997 (11)	0,66083 (12)	0,7260 (2)	0,0462 (4)
C15	0,0012 (12)	0,70133 (13)	0,8100 (2)	0,0511 (5)
C16	0,54324 (13)	0,73662 (13)	0,8642 (3)	0,0546 (5)
C17	0,59484 (12)	0,67922 (12)	0,9685 (2)	0,0455 (4)
C18	0,67935 (12)	0,69801 (13)	1,0007 (2)	0,0508 (5)
C19	0,72737 (13)	0,64836 (15)	1,1013 (3)	0,0581 (5)
C20	0,81795 (16)	0,67190 (2)	1,1356 (4)	0,0817 (7)
C21	0,69153 (16)	0,57852 (15)	1,1692 (3)	0,0683 (6)
C22	0,60726 (16)	0,55961 (15)	1,1381 (3)	0,0705 (7)
C23	0,55955 (14)	0,60917 (14)	1,0392 (2)	0,0570 (5)
F1A	0,82814 (19)	0,75359 (18)	1,1567 (8)	0,1411 (18)
F1B	0,8508 (6)	0,7247 (11)	1,0361 (15)	0,108 (4)
F2A	0,8487 (2)	0,6370 (4)	1,2627 (5)	0,1490 (18)
F2B	0,8299 (5)	0,7104 (13)	1,2657 (14)	0,112 (4)
F3A	0,86847 (16)	0,6498 (4)	1,0275 (5)	0,1430 (18)
F3B	0,8690 (5)	0,6084 (6)	1,1400 (2)	0,119 (4)
O1	0,42475 (8)	0,60033 (10)	0,54531 (17)	0,0585 (4)
N1	0,47794 (10)	0,69179 (11)	0,77476 (19)	0,0517 (4)

Molekül (III) için kuramsal hesaplamalar HF ve YFK yöntemleriyle ve LanL2DZ baz seti kullanılarak elde edilmiştir. Hesaplamalar için başlangıç geometrisi oluşturmak için X-ışınlarından elde edilen kesirsel koordinatlar kullanılmıştır. Öncelikle moleküle ait optimizasyon hesaplamaları gerçekleştirilmiştir. Geometri optimizasyon hesaplamalarından elde edilen geometriler ve toplam elektronik enerji değerleri Şekil 4.28’de verilmiştir. Deneysel ve kuramsal çalışmalardan elde edilen bağ uzunlukları, bağ açıları ve burulma açıları Çizelge 4.18’de karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



HF
Toplam Enerji (a.b.) = -1314,61



YFK/B3LYP
Toplam Enerji (a.b.) = -1322,69

Şekil 4.28. Molekül (III)'ün kuramsal olarak elde edilen geometrileri

Çizelge 4.18. Molekül (III)'ün seçilmiş bazı geometrik parametreleri

Parametre	DeneySEL	HF	YFK
Bağ uzunlukları (Å)			
F1A-C20	1,313 (4)	1,373	1,405
F2A-C20	1,318 (4)	1,371	1,403
F3A-C20	1,290 (4)	1,380	1,414
F1B-C20	1,315 (6)	1,373	1,405
F2B-C20	1,296 (6)	1,371	1,403
F3B-C20	1,282 (6)	1,380	1,414
O1-C1	1,353 (2)	1,369	1,376
C9-C10	1,514 (4)	1,544	1,549
C9-C12	1,521 (4)	1,550	1,557
C9-C11	1,522 (4)	1,550	1,557
N1-C15	1,273 (2)	1,275	1,308
N1-C16	1,457 (3)	1,458	1,467
C1-C2	1,400 (3)	1,405	1,422
C1-C14	1,406 (3)	1,405	1,431
C2-C7	1,392 (3)	1,398	1,409
C2-C3	1,542 (3)	1,545	1,547
C3-C6	1,527 (3)	1,546	1,550
C3-C4	1,532 (3)	1,550	1,558
C3-C5	1,535 (4)	1,550	1,558
C13-C14	1,389 (3)	1,398	1,414
C14-C15	1,456 (3)	1,470	1,457
C19-C20	1,492 (3)	1,497	1,498
C21-C22	1,376 (3)	1,390	1,404
KOK		0,040	0,058
Bağ açıları (°)			
C15-N1-C16	118,68 (18)	121,30	120,83
O1-C1-C2	119,78 (16)	119,32	120,63
O1-C1-C14	119,69 (17)	120,03	119,16
C2-C1-C14	120,53 (16)	120,64	120,19
C7-C2-C1	116,53 (17)	116,91	116,87

Çizelge 4.18. (devamı) Molekül (III)'ün seçilmiş bazı geometrik parametreleri

Parametre	Deneysel	HF	YFK
C7-C2-C3	121,83 (18)	121,67	121,92
C1-C2-C3	121,64 (17)	121,41	121,19
C6-C3-C4	107,4 (2)	107,36	107,72
C6-C3-C5	107,4 (2)	107,35	107,73
C4-C3-C5	110,4 (2)	109,89	109,62
C6-C3-C2	111,79 (18)	112,02	112,24
C4-C3-C2	109,89 (19)	110,04	109,72
C5-C3-C2	109,85 (19)	110,07	109,72
C13-C14-C1	119,70 (18)	119,74	120,04
C13-C14-C15	118,93 (17)	118,18	119,73
C1-C14-C15	121,37 (16)	122,07	120,21
N1-C15-C14	122,99 (18)	123,96	121,96
N1-C16-C17	113,09 (16)	112,69	112,67
F3B-C20-F2B	105,2 (10)	105,64	105,47
F3A-C20-F1A	107,1 (4)	105,56	105,38
F3B-C20-F1B	105,2 (10)	105,56	105,38
C12-C9-C8	110,2 (2)	109,66	109,56
C11-C9-C8	108,3 (2)	109,67	109,44
KOK		0,80	0,81
Burulma Açılımları (°)			
O1-C1-C2-C7	177,57 (18)	179,91	179,77
C14-C1-C2-C7	-1,8 (3)	-0,03	-0,18
O1-C1-C2-C3	-1,5 (3)	-0,13	-0,17
C14-C1-C2-C3	179,09 (19)	179,91	179,86
C7-C2-C3-C6	0,3 (3)	-0,08	0,19
C7-C2-C3-C4	119,4 (2)	119,27	119,93
C1-C2-C3-C4	-61,6 (3)	-60,67	-60,11
C7-C2-C3-C5	-118,9 (2)	-119,45	-119,56
C2-C1-C14-C15	-178,40 (18)	-179,97	-179,75
C16-N1-C15-C14	178,67 (18)	178,61	178,34
C13-C14-C15-N1	175,7 (2)	179,45	179,87

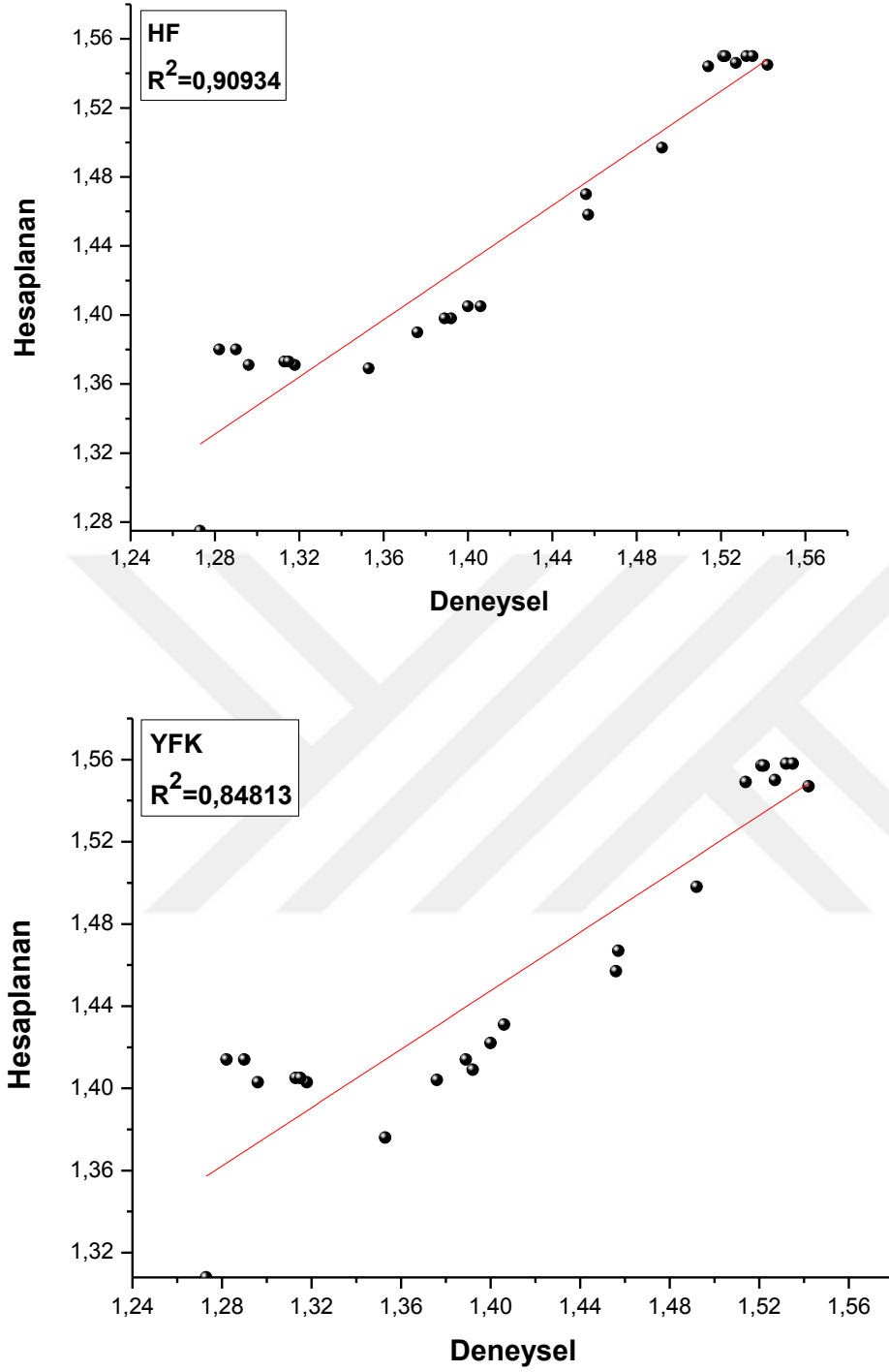
Çizelge 4.18. (devamı) Molekül (III)'ün seçilmiş bazı geometrik parametreleri

Parametre	Deneysel	HF	YFK
C1-C14-C15-N1	-3,9 (3)	-0,59	-0,14
N1-C16-C17-C23	-34,4 (3)	-11,59	-26,47
C21-C19-C20-F3A	101,8 (4)	88,61	88,98
C18-C19-C20-F3A	-78,5 (4)	-89,32	-88,54
O1-C1-C14-C13	-177,44 (18)	-179,97	-179,73
C2-C1-C14-C13	1,9 (3)	-0,02	0,22
O1-C1-C14-C15	2,2 (3)	0,07	0,28

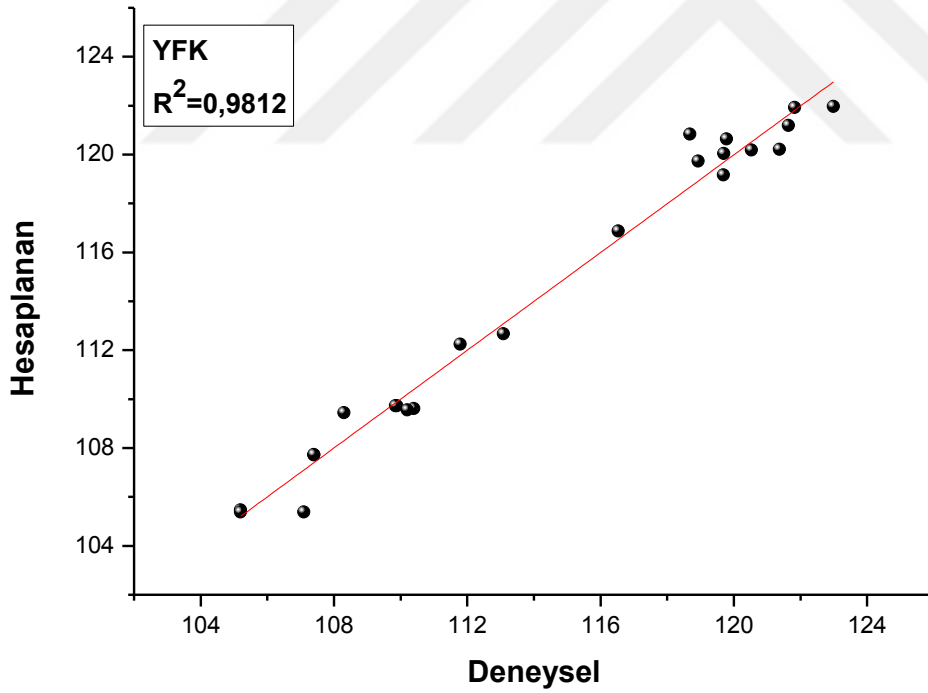
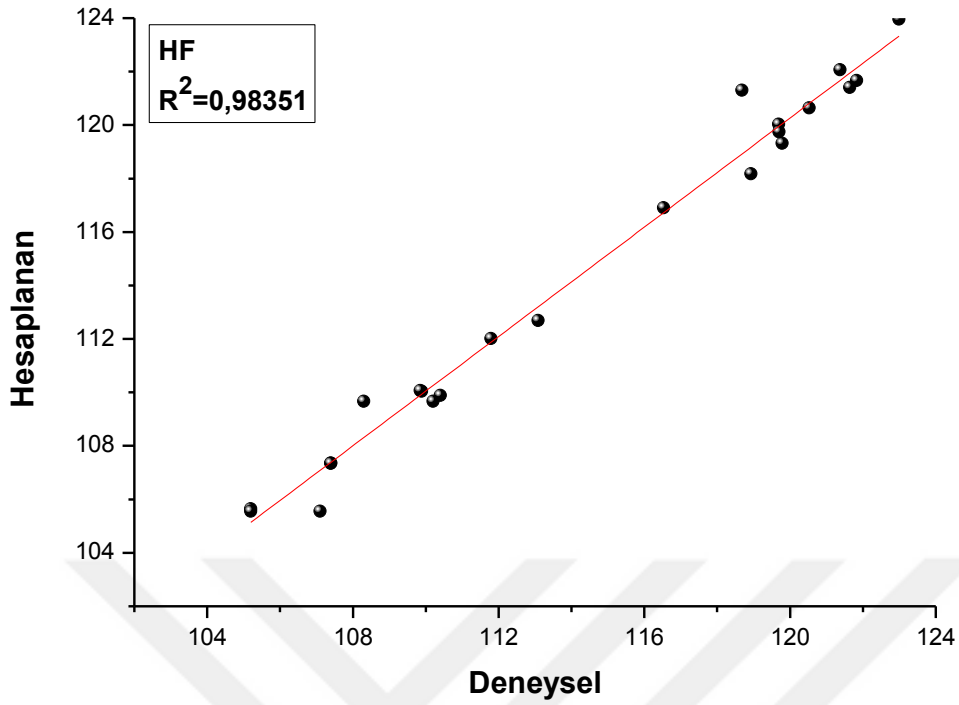
Çizelge 4.18 incelendiğinde, hesaplanan bağ açıları ve bağ uzunluklarının deneysel değerlerden bir miktar farklı olduğu görülmektedir. Bunun nedeni, deneysel geometri katı fazda bulunur iken kuramsal hesaplamalar gaz fazında meydana gelmektedir. Katı halde moleküler yapılar, karşılıklı olarak hidrojen bağı ile bağlanır ve bu etkileşimler yapıların atomik verilerinde etkili olmaktadır (Pérez-César, Soriano-García, Toscano, ve Gómez-Lara, 1986). Kuramsal hesaplamalarla deneysel sonuçlar karşılaştırıldığında bağ açılarındaki en büyük farklılıkların tautomerizmin gözlemlendiği bağda meydana geldiği görülmektedir.

Hesaplanan veriler ile deneysel verileri karşılaştırmak için KOK hata hesabı yapılmıştır. Bağ uzunlukları ve bağ açıları için elde edilen KOK değerleri sırasıyla, HF için 0,040 Å ve 0,80° ve YFK için 0,58 Å ve 0,81° olarak elde edilmiştir. Bağ uzunlukları ve bağ açıları için en düşük KOK değerleri HF yöntemi için elde edilmiştir. Hesaplanan geometrik parametrelerin deneysel verilerle karşılaştırıp, doğruluk derecesini anlayabilmenin diğer bir yolu da korelasyon grafiklerinden yararlanmaktır. Kuramsal ve deneysel değerler arasında oluşturulan korelasyon grafikleri Şekil 4.29 ve Şekil 4.30'da verilmiştir.

(III) Kristaline ait deneysel ve kuramsal olarak elde edilmiş geometrik parametrelerin korelasyon uyum değerleri YFK ve HF yöntemleri için sırasıyla bağ uzunluklarında 0,84813 ve 0,90934 ve bağ açılarındaki 0,9812 ve 0,98351 olarak elde edilmiştir. Elde edilen KOK hata hesabı ve korelasyon uyum değerlerine göre, HF yöntemi YFK yöntemine göre deneysel değerlerle daha uyumlu olduğu görülmüştür.



Şekil 4.29. Molekül (III)'ün deneysel ve kuramsal bağ uzunlukları (Å) arasındaki korelasyon grafikleri



Şekil 4.30. Molekül (III)'ün deneysel ve kuramsal bağ açıları (°) arasındaki korelasyon grafikleri

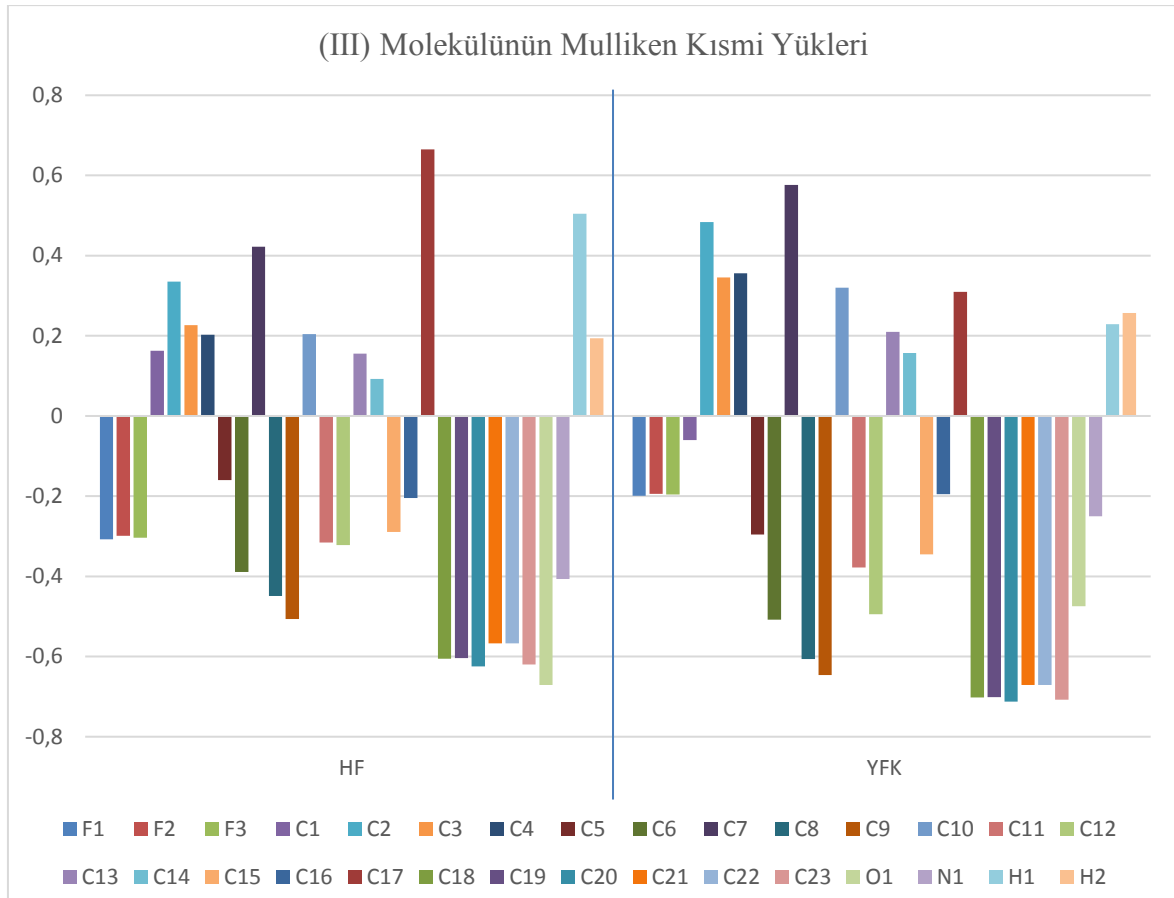
4.3.3. Molekül (III)'ün yük dağılımı çalışmaları

Molekül (III)'e ait Mulliken atomik yük dağılımları HF ve YFK yöntemleri kullanılarak hesaplanmış ve Çizelge 4.19'da verilmiştir. Çizelge 4.19'da verilen yük dağılımları

incelendiğinde en negatif yüklerin elektronegatif özellik gösteren flor, azot ve oksijen atomları üzerinde olduğu görülmektedir. Moleküldeki fonksiyonel gruplar ve molekül içi etkileşimler yük dağılımında etkilidir. Ayrıca bileşikte bulunan tüm hidrojen atomları pozitif yüke sahipken bunlara bağlı olan karbon atomları ise negatif yüke sahiptir. (III) Molekülünün tüm atomlarının YFK ve HF yöntemleriyle bulunmuş Mulliken kısmi yüklerini anlatan diyagramı Şekil 4.31’de verilmiştir.

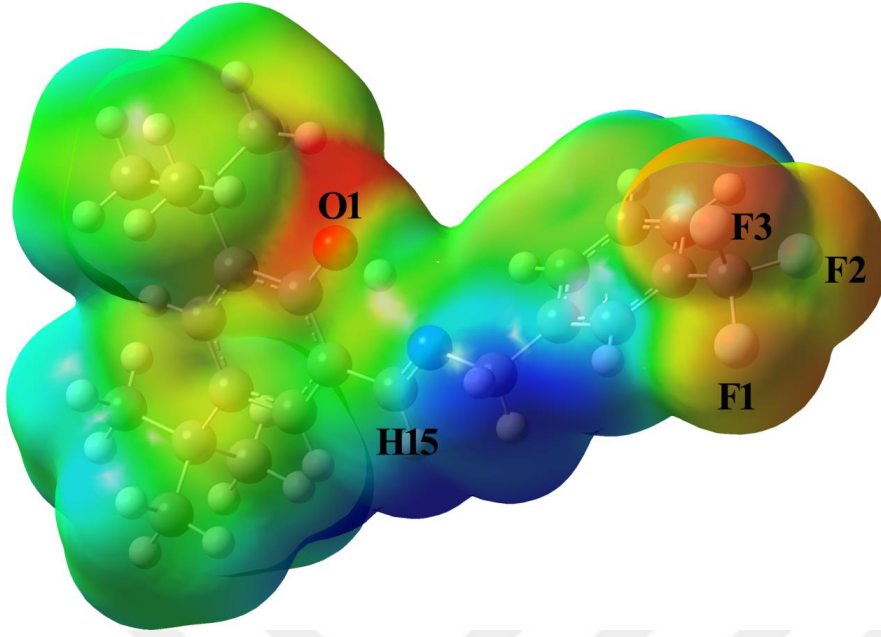
Çizelge 4.19. Molekül (III)'ün atomlarına ait Mulliken yük dağılımı (e)

Atom	HF	YFK	Atom	HF	YFK
F1	-0,307257	-0,198797	C14	0,092418	0,157428
F2	-0,299201	-0,194307	C15	-0,289056	-0,345495
F3	-0,303328	-0,195444	C16	-0,204720	-0,195146
C1	0,162762	-0,059966	C17	0,664890	0,309442
C2	0,335029	0,483643	C18	-0,605651	-0,702280
C3	0,226399	0,345580	C19	-0,604148	-0,701060
C4	0,203042	0,355994	C20	-0,624409	-0,712057
C5	-0,160095	-0,295681	C21	-0,567114	-0,670951
C6	-0,389259	-0,507766	C22	-0,567228	-0,671024
C7	0,422215	0,576393	C23	-0,619469	-0,707746
C8	-0,448942	-0,606413	H1	0,504801	0,419977
C9	-0,506371	-0,645812	H2	0,193498	0,229089
C10	0,204049	0,320198	H3	0,238027	0,257275
C11	-0,315787	-0,377804	H4	0,239400	0,267972
C12	-0,321867	-0,494534	H5	0,203895	0,224551
C13	0,155411	0,209436	H6	0,256711	0,258200
H7	0,167967	0,195964	H17	0,173023	0,196642
H8	0,213883	0,232385	H18	0,188387	0,205299
H9	0,247970	0,260495	H19	0,172528	0,195792
H10	0,223877	0,232894	H20	0,166637	0,196970
H11	0,238469	0,258634	H21	0,184703	0,208424
H12	0,164321	0,189044	H22	0,171821	0,193434
H13	0,162867	0,186165	H23	0,166773	0,197580
H14	0,239222	0,259556	H24	0,171906	0,193588
H15	0,162286	0,185456	O1	-0,671025	-0,474736
H16	0,165007	0,190008	N1	-0,406489	-0,250107



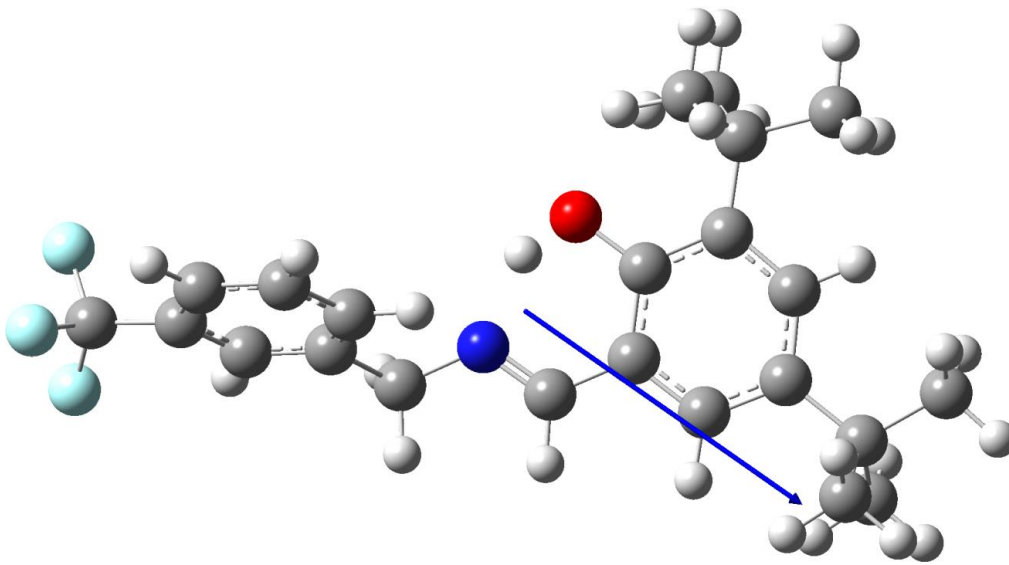
Şekil 4.31. Molekül (III)'ün atomik yük dağılım gösterimi

Kuramsal hesaplamalar sonucunda ortaya çıkarılan elektron yoğunluk haritaları sayesinde moleküllerin olası bağlanma noktaları belirlenebilmektedir. Molekül (III)'e ait MEP haritası YFK/B3LYP yönteminden elde edilen optimize geometri kullanılarak hesaplanmıştır ve Şekil 4.32'de verilmiştir. MEP haritası incelendiğinde negatif (kırmızı) bölgeler oksijen atomları ve flor atomları üzerinde belirlenmiştir. Kırmızı bölgeler MEP değeri O1 atomu için -0,049 a.b., F2 atomu için -0,032 a.b., F3 atomu için -0,035 a.b., F1 atomu için -0,035 a.b.'dir. Bu sonuca göre, O ve F atomlarının bulunduğu bölgeler elektrofilik reaksiyona girme açısından en uygun bölgelerdir. Pozitif bölgeler ise hidrojen atomları üzerine yerleşmiştir. MEP haritası üzerinde en pozitif bölge ise C15 atomuna bağlı H15 atomu üzerinde görülmüştür ve MEP değeri 0,048 a.b. olarak elde edilmiştir. Elektrostatik potansiyel haritasından elde edilen bilgiler Mulliken analizinden elde edilen bilgilerle uyum içindedir.



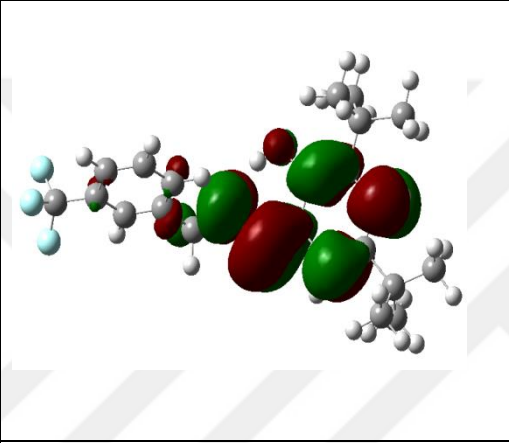
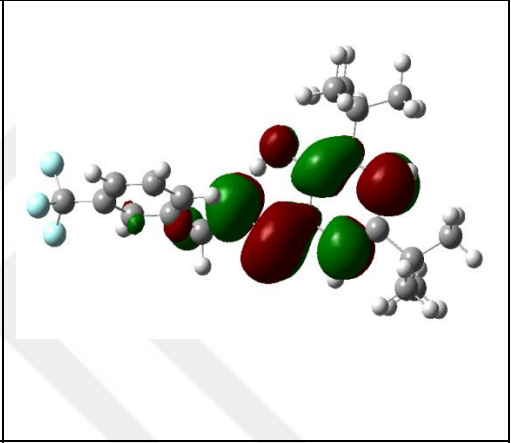
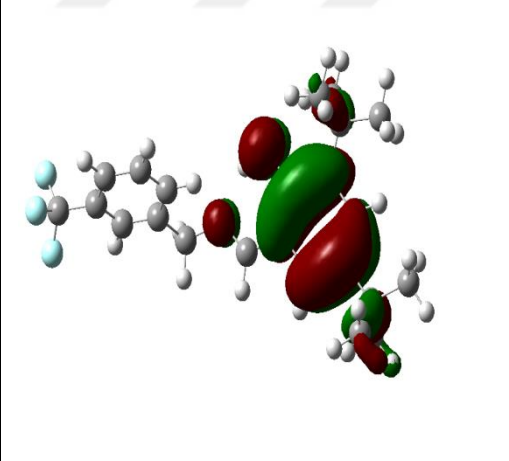
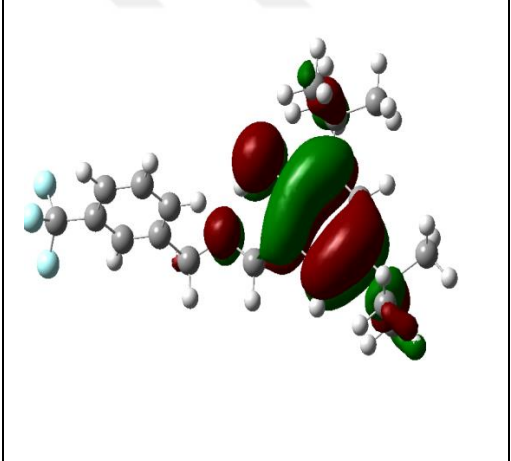
Şekil 4.32. Molekül (III)'ün MEP yüzeyi gösterimi

Molekül (III) de HF ve YFK yöntemleri kullanılarak hesaplanan toplam dipol momentinin büyüklüğünün değerleri sırasıyla 5,42 ve 5,64 Debye olarak elde edilmiştir. Molekül (III)'ün dipol momentinin temsili bir gösterimi Şekil 4.33'de verilmiştir. Toplam dipol momentin yönü, kısmi negatif olan azot ve oksijen atomlarından kısmi pozitif olan hidrojen atomlarının bulunduğu tarafa doğrudur.



Şekil 4.33. Molekül (III)'ün dipol moment vektörü (mavi)

Moleküle ait başka bir önemli özellik ise sınır orbitallerinin belirlenmesidir. Moleküle ait sınır orbitalleri, HF ve YFK yöntemleri kullanılarak belirlenmiştir. Moleküle ait sınır orbital görünüşleri Şekil 4.34’de verilmiştir. Ayrıca HOMO ve LUMO enerji değerleri, iyonizasyon potansiyeli (I), elektron ilgisi (A), kimyasal sertlik (η), kimyasal yumuşaklık (S) ve elektronegatiflik (χ) gibi elektronik yapı parametreleri hesaplanmış ve Çizelge 4.20’de verilmiştir.

Enerji Seviyeleri	HF	YFK
LUMO		
HOMO		

Şekil 4.34. Molekül (III)'ün YFK ve HF yöntemleriyle elde edilen sınır orbitalleri

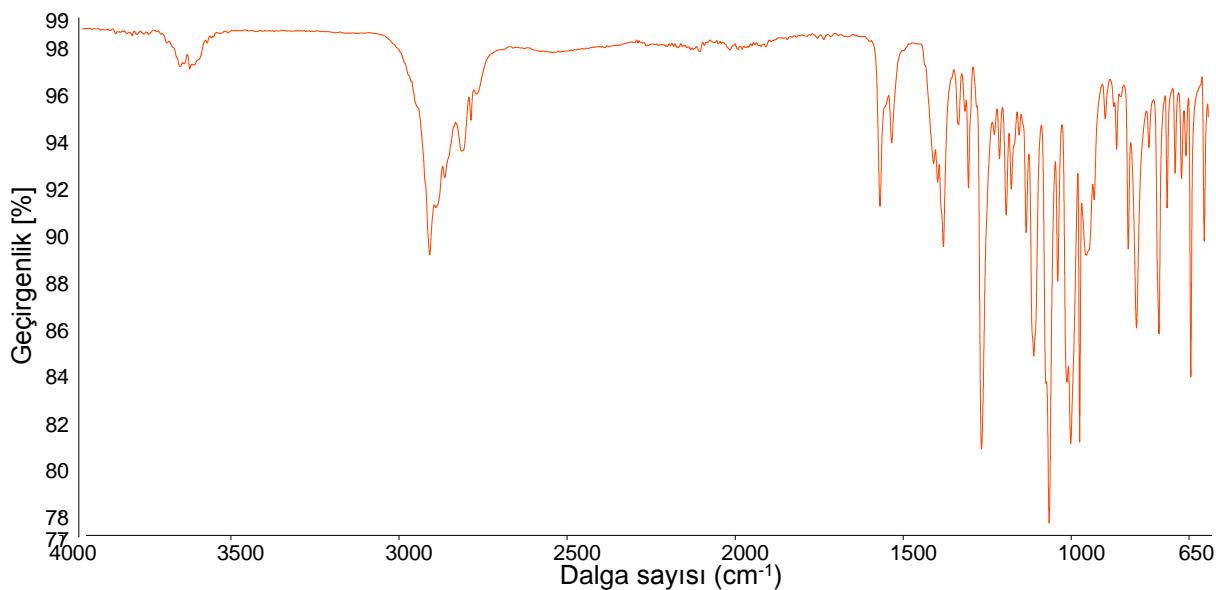
HOMO-LUMO orbitalleri arasındaki enerji farkının belirlenmesi, moleküler kararlılığı ve reaktiviteyi ölçmek için önemlidir (Toprak ve diğerleri, 2018). Çizelge 4.20 incelendiğinde HF yöntemiyle elde edilen enerji aralığının YFK yöntemiyle elde edilenden daha büyük olduğu görülmektedir. Dolayısıyla kimyasal sertlik değeri de HF yönteminde daha büyük olarak elde edilmiştir. Elde edilen parametreler literatürdeki diğer organik Schiff baz bileşikleriyle de uyum içindedir (Tanak, 2014).

Çizelge 4.20. Molekül (III) için kimyasal reaktivite parametreleri

Parametreler	HF	YFK
E_{HOMO} (eV)	-8,373	-5,912
E_{LUMO} (eV)	2,046	-1,807
$\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$	10,419	4,105
İyonizasyon Potansiyeli, I (eV)	8,373	5,912
Elektron İlgisi, A (eV)	-2,046	1,807
Elektronegatiflik, χ (eV)	3,163	3,859
Kimyasal Yumuşaklık, S (eV ⁻¹)	0,095	0,243
Kimyasal Sertlik, η (eV)	5,209	2,052

4.3.4. Molekül (III)'ün IR çalışmaları

Molekül (III)'e ait IR spektrumu Şekil 4.35'de verilmiştir. Moleküle ait titreşim frekansları deneysel ve kuramsal olarak elde edilmiştir. Kuramsal hesaplamalar HF ve YFK yöntemleriyle elde edilmiş ve deneysel sonuçlar ile karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.21'de verilmiştir.

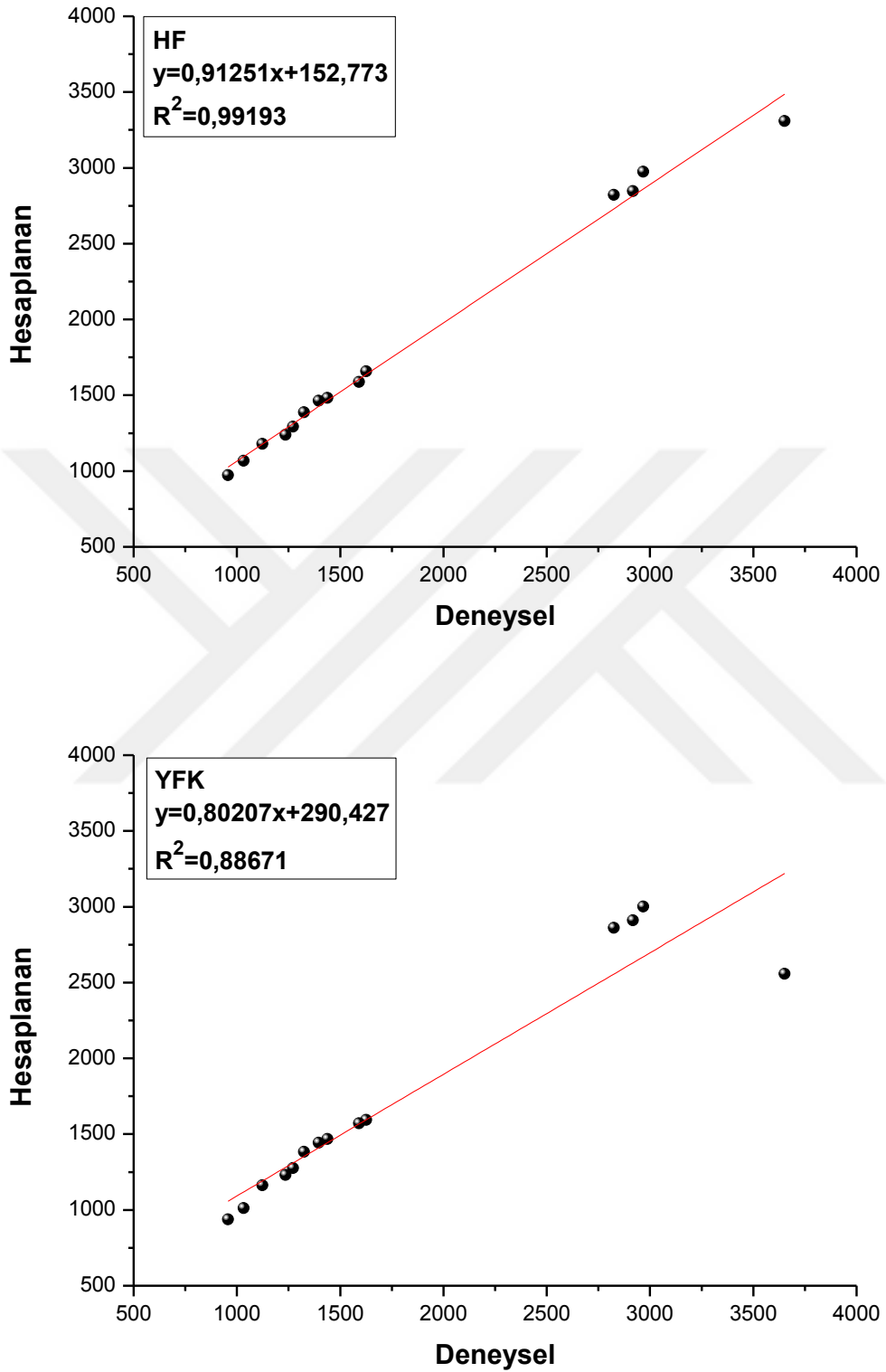


Şekil 4.35. Molekül (III)'ün IR spektumu

Şekil 4.35 incelendiğinde, O-H gerilme titreşimi 3652 cm^{-1} 'de zayıf ve yayvan bir titreşim olarak ortaya çıkmıştır. İmin grubuna ait C=N gerilme titreşimi ve aromatik halkalara ait C=C gerilme titreşimleri 1592 cm^{-1} ve 1627 cm^{-1} de gözlenmiştir. C-O gerilme titreşimi ise 1236 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Molekül (III)'ün IR spektrumunda O-H, C=N ve C-O titreşimlerinin varlığı bu molekülün enol-imin tautomerik formda olduğunu desteklemektedir. C-H₃ asimetrik gerilme titreşimi 2967 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Ayrıca moleküle ait C-H₃ ve C-H₂ makaslama titreşimleri sırayla 1438 cm^{-1} ve 1396 cm^{-1} , C-H sallanma titreşimi 1124 cm^{-1} , 1033 cm^{-1} ve C-H kıvrılma titreşimi de 957 cm^{-1} kaydedilmiştir. Elde edilen veriler deneysel yapıyı ve X-ışınları sonuçlarını desteklemektedir. Ayrıca elde edilen bu titreşim değerleri benzer enol-imin yapıdaki titreşim değerleriyle uyum içindedir (Kaynar ve diğerleri, 2018). Deneysel ve kuramsal sonuçları karşılaştırmak için korelasyon grafikleri oluşturulmuş ve Şekil 4.36'da sunulmuştur. Korelasyon uyum değeri HF için 0,99193 ve YFK/B3LYP için 0,88671 olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre, HF yöntemi YFK yöntemine göre daha iyi sonuç vermiştir.

Çizelge 4.21. Molekül (III)'ün deneysel ve kuramsal titreşim modları (cm^{-1})

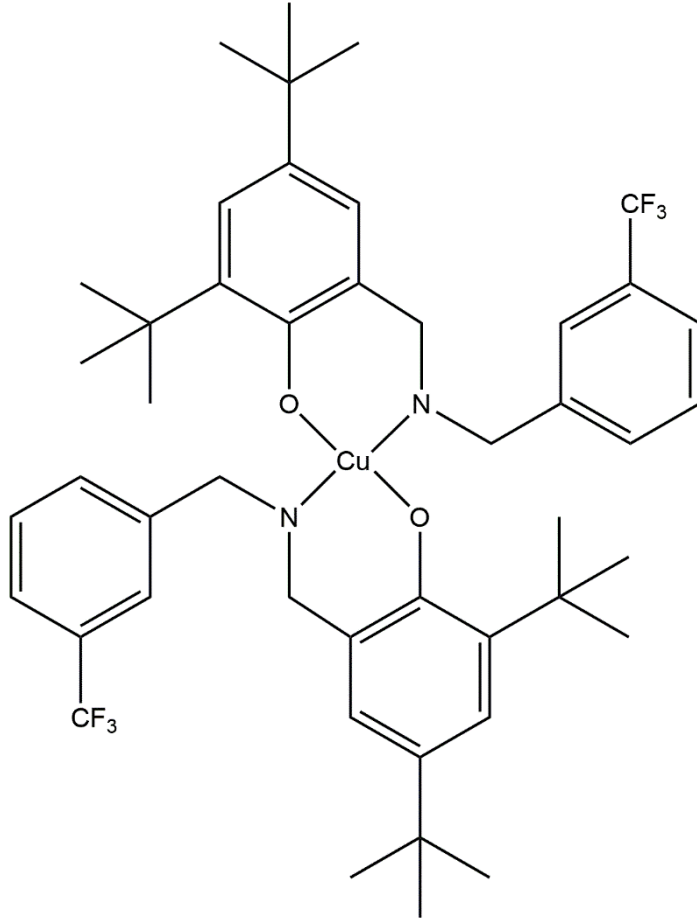
Titreşimler	Deneysel	HF	YFK
ν (O-H)	3652	3308	2557
ν (C-H)	-	3008	3057
ν (C-H ₃) as	2967	2975	3002
ν (C-H ₃) s	2918	2847	2911
ν (C-H ₂) s	2825	2821	2861
ν (C=N) + ν (C=C) + γ (O-H)	1627	1658	1593
ν (C=N) + ν (C=C) + γ (O-H)	1592	1587	1571
α (C-H ₃)	1438	1483	1468
α (C-H ₂)	1396	1464	1443
ω (C-H ₃)	1325	1388	1384
ν (C-C)	1272	1293	1276
ν (C-O) + δ (C-H ₂)	1236	1238	1231
ω (C-H ₃)	1124	1179	1163
ν (C-F ₃) as + ω (C-H ₃)	1033	1068	1011
δ (C-H ₃) + ω (C-H)	957	973	937
ν , gerilme; α , makaslama; δ , kıvrılma; γ , sallanma; ω , dalgalanma; s, simetrik; as, asimetrik			



Şekil 4.36. Molekül (III)'ün IR titreşim bandları (cm⁻¹) için deneysel ve kuramsal değerler arasındaki korelasyon grafikleri

4.4. Bis{(E)-2,4-di-*tert*-butil-6-((3-(triflorometil)benzilimino)metil)fenolato-N,O-} bakır(II) (IV) Molekülü

4.4.1. Molekül (IV)'ün sentezi

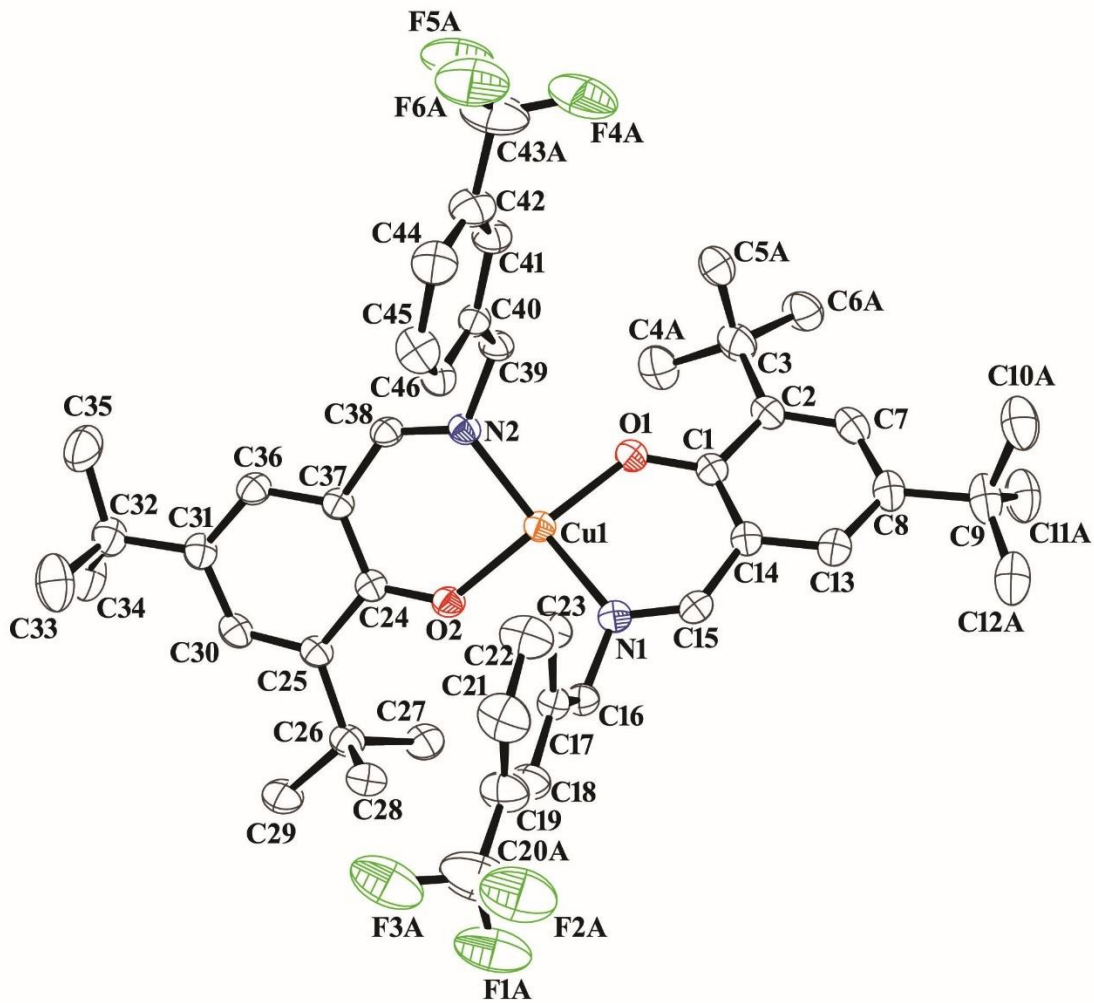


Şekil 4.37. Molekül (IV)'ün kimyasal diyagramı.

78,29 mg (0,2 mmol) (*E*)-2,4-di-*tert*-butil-6-((3-(triflorometil)benzilimino)metil)fenol ve 18,16 mg (0,1 mmol) bakır asetat 50 ml etanolde çözülerek hazırlanan karışım geri soğutucu altında 4 saat kaynatılmış ve reaksiyon sonunda çözelti soğutulmaya bırakılmıştır. X-ışınları analizi için uygun kristaller çözeltinin yavaş bir şekilde uçurulmasıyla elde edilmiştir. (verim=%71, erime noktası=443-445 K). (IV) bileşiğinin kimyasal diyagramı Şekil 4.37'de verilmiştir.

4.4.2. Molekül (IV)'ün deneysel X-ışını ve kuramsal geometrisi

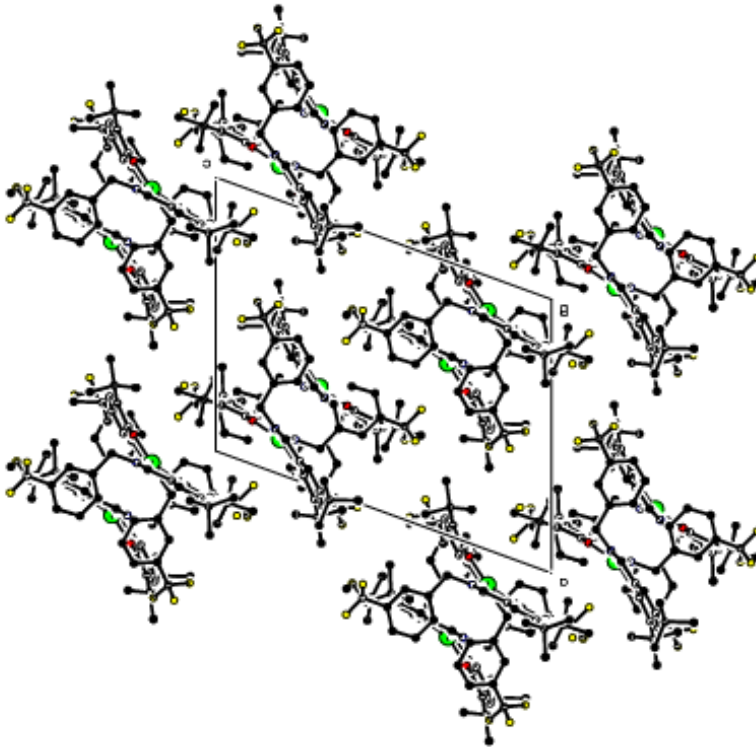
Molekül (IV)'ün %20 olasılıkla çizilen deneysel Ortep3 diyagramı Şekil 4.38'de verilmiştir. Molekül (IV)'ün hidrojen bağ geometrileri Çizelge 4.22'de ve birim hücre içerisindeki paketlenme diyagramı Şekil 4.39'da verilmiştir. X-ışınları yapı analizinden elde edilen parametreler, veri toplama ve arıtım bilgileri Çizelge 4.23'de verilmiştir. Ayrıca bazı atomlara ait konum ve izotropik titreşim parametreleri Çizelge 4.24'de verilmiştir.



Şekil 4.38. Molekül (IV)'e ait Ortep3 diyagramı. Hidrojen atomları gösterilmemiştir.

Molekül (IV), monoklinik sistemde $P2_1/n$ uzay grubunda kristallenmiştir. Birim hücre içerisinde molekül sayısı $Z=4$ olarak belirlenmiştir. Molekül (IV)'ü bir bakır iyonunun iki Schiff baz ligantıyla O ve N atomlarının koordinasyonu ile oluşmuştur. Bakır atomu etrafındaki koordinasyon kare düzlem yapıda olup kare düzlemden ufak sapma mevcuttur.

O2–Cu1–O1, N1–Cu1–N2, O2–Cu1–N1 ve O1–Cu1–N1 bağ açıları sırasıyla 157,59 (13)°, 156,64 (13)°, 92,93° ve 92,65° olarak elde edilmiştir ve bu bağ açıları literatürdeki benzer moleküllerdeki bağ açıları ile uyum içindedir (B. L. Liu, Wang, Q. X. Liu ve Tao, 2012). Koordinasyon düzleminde Cu1–O1 ve Cu1–O2 bağ uzunlukları sırasıyla 1,914(3) Å ve 1,912(3) Å ve Cu1–N1 ve Cu1–N2 bağ uzunlukları sırasıyla 1,958(4) Å ve 1,961(3) Å olarak elde edilmiştir. Cu–O ve Cu–N bağ uzunlukları, literatürde çalışılmış Bis{(E)-1-[(2-phenoxyphenylimino)methyl]naphthalene-2-ol}chloroform}bakır(II) kompleksiyle verilen değerler ile uyumludur (Macit ve Alpaslan, 2014). A(C17–C23), B(C1–C2–C7–C8–C13–C14) ve C(Cu1–O1–N1–C1–C14–C15) halkalarının oluşturduğu düzlemler arasındaki dihedral açılar 83,41° (A/C) ve 7,50° (B/C) olarak elde edilmiştir. Molekülde CF₃ gruplarında, C2 ve C8 atomlarına bağlı *tert*-butil gruplarında disorder gözlemlenmiştir. Disorder içeren atomların listesi yerleşim parametreleri ile birlikte Çizelge 4.24’de verilmiştir. Şekil 4.38’de moleküldeki disorder içeren grupların baskın yerleşimleri dikkate alınarak molekülün şekli verilmiştir. (IV) Bileşiğinde molekül içi C–H...O hidrojen bağları gözlemlenmiş olup hidrojen bağlarına ait parametreler Çizelge 4.22’de verilmiştir. Molekülün kristal paketlenmesinde bu etkileşimlere ek olarak ayrıca C–H... π etkileşimi de önemli rol oynamıştır.



Şekil 4.39. Molekül (IV)'ün paketlenme görünümü

Çizelge 4.22. Molekül (IV)'ün hidrojen bağı ayrıntıları (Å,°)

D–H...A	D–H	H...A	D...A	D–H...A
C4–H4A3...O1	0,96	2,00	2,6999	128
C27–H27C...O2	0,96	2,32	2,9386	121
C28–H28A...O2	0,96	2,52	3,1414	122
C39–H39B...O1	0,97	2,30	2,9452	124
C33–H33C...Cg3 ⁱ	0,96	2,93	3,8940	178

Simetri kodu: (i): 1/2–x, –1/2+y, 1/2–z, Cg3: (C1–C2– C7– C8– C13– C14) halkası.

Çizelge 4.23. Molekül (IV)'ün veri toplama ve arıtım bilgileri

Moleküler Formül	C ₄₆ H ₅₄ Cu ₁ F ₆ N ₂ O ₂
Formül Ağırlığı	844,45 akb
Sıcaklık	296 K
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	<i>P2₁/n</i>
a; b; c	14,9618 (4); 16,6379 (5); 19,4970 (6) Å
α; β; γ	90°; 110,001 (2)°; 90°
V	4560,7 (2) Å ³
Yoğunluk	1,230 Mg m ⁻³
X–ışını türü; Dalga boyu	Mo Kα; λ = 0,71073 Å
Z	4
Soğurma Katsayısı (μ)	0,54 mm ⁻¹
θ_{min}; θ_{max}	1,5°; 27,6°
Ölçülen Yansım	73669
Bağımsız Yansım	10538
Gözlenen yansım sayısı (I > 2σ(I))	5716
Parametre Sayısı	662
R[F² > 2σ(F²)]	0,078
wR(F²)	0,210
S	0,99
R_{int}	0,064

Çizelge 4.24. Molekül (IV)'ün bazı atomlarına ait kesirsel koordinatlar ve U_{eq} (Å^2) değerleri

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}	Yerleşim parametresi
Cu1	0,62897 (3)	0,42917 (3)	0,69093 (2)	0,05685 (18)	
F1A	1,0169 (10)	0,6491 (11)	0,5784 (6)	0,222 (6)	0,529 (14)
F2A	1,1187 (8)	0,6599 (10)	0,6859 (7)	0,218 (6)	0,529 (14)
F3A	1,1004 (10)	0,5483 (8)	0,6244 (9)	0,216 (6)	0,529 (14)
F4A	0,8020 (9)	0,3038 (8)	1,0938 (4)	0,193 (5)	0,580 (13)
F5A	0,7916 (8)	0,1798 (7)	1,0624 (5)	0,191 (5)	0,580 (13)
F6A	0,9247 (7)	0,2343 (10)	1,1122 (4)	0,194 (5)	0,580 (13)
F1B	1,0210 (10)	0,5774 (10)	0,5657 (7)	0,187 (6)	0,471 (14)
F2B	1,0237 (10)	0,6923 (7)	0,6152 (8)	0,187 (6)	0,471 (14)
F3B	1,1322 (6)	0,6051 (11)	0,6618 (9)	0,197 (6)	0,471 (14)
F4B	0,7796 (9)	0,2286 (11)	1,0806 (6)	0,169 (6)	0,420 (13)
F5B	0,9109 (10)	0,1750 (8)	1,0822 (6)	0,176 (5)	0,420 (13)
F6B	0,9060 (12)	0,2986 (9)	1,1154 (3)	0,176 (6)	0,420 (13)
O1	0,5495 (2)	0,46041 (19)	0,74519 (16)	0,0690 (7)	
O2	0,6603 (2)	0,39187 (18)	0,60918 (13)	0,0641 (7)	
N1	0,6608 (2)	0,5407 (2)	0,67698 (17)	0,0600 (8)	
N2	0,6476 (2)	0,3222 (2)	0,73585 (16)	0,0593 (8)	
C1	0,5278 (3)	0,5322 (3)	0,7616 (2)	0,0595 (10)	
C2	0,4552 (3)	0,5416 (3)	0,7940 (2)	0,0677 (11)	
C3	0,3946 (4)	0,4712 (4)	0,8026 (4)	0,1002 (14)	
C4A	0,3747 (17)	0,4112 (10)	0,7382 (9)	0,105 (3)	0,50 (4)
C5A	0,4516 (9)	0,4267 (9)	0,8753 (8)	0,104 (3)	0,50 (4)
C6A	0,3033 (11)	0,4990 (5)	0,8140 (15)	0,106 (3)	0,50 (4)
C4B	0,3392 (16)	0,4336 (12)	0,7267 (6)	0,108 (3)	0,50 (4)
C5B	0,4612 (7)	0,4113 (9)	0,8592 (11)	0,109 (3)	0,50 (4)
C6B	0,3146 (12)	0,4982 (6)	0,8295 (15)	0,107 (3)	0,50 (4)
C7	0,4428 (3)	0,6181 (3)	0,8168 (2)	0,0764 (13)	
C8	0,4924 (3)	0,6871 (3)	0,8098 (3)	0,0767 (13)	
C9	0,4728 (5)	0,7689 (4)	0,8383 (3)	0,1111 (16)	
C10A	0,5082 (12)	0,7649 (7)	0,9235 (5)	0,127 (3)	0,660 (17)

Çizelge 4.24. (devamı) Molekül (IV)'ün bazı atomlarına ait kesirsel koordinatlar ve U_{eq} (\AA^2) değerleri

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}	Yerleşim parametresi
C11A	0,3655 (6)	0,7869 (7)	0,8074 (8)	0,126 (3)	0,660 (17)
C12A	0,5345 (9)	0,8359 (5)	0,8226 (8)	0,122 (3)	0,660 (17)
C10B	0,451 (2)	0,7545 (8)	0,9100 (10)	0,122 (3)	0,340 (17)
C11B	0,3940 (18)	0,8126 (10)	0,7772 (9)	0,121 (4)	0,340 (17)
C12B	0,5602 (10)	0,8246 (8)	0,8574 (16)	0,118 (4)	0,340 (17)
C13	0,5568 (3)	0,6769 (3)	0,7755 (2)	0,0710 (12)	
C14	0,5740 (3)	0,6017 (3)	0,7501 (2)	0,0607 (10)	
C15	0,6350 (3)	0,6005 (3)	0,7080 (2)	0,0614 (10)	
C16	0,7186 (3)	0,5616 (3)	0,6322 (2)	0,0653 (10)	
C17	0,8246 (3)	0,5564 (3)	0,6727 (2)	0,0620 (10)	
C18	0,8859 (3)	0,5828 (3)	0,6394 (3)	0,0839 (14)	
C19	0,9833 (4)	0,5826 (4)	0,6745 (4)	0,1046 (19)	
C20A	1,0528 (11)	0,6091 (11)	0,6418 (9)	0,206 (6)	0,529 (14)
C20B	1,0395 (11)	0,6127 (11)	0,6316 (9)	0,181 (6)	0,471 (14)
C21	1,0193 (4)	0,5552 (5)	0,7445 (4)	0,118 (2)	
C22	0,9608 (4)	0,5275 (5)	0,7786 (3)	0,111 (2)	
C23	0,8628 (3)	0,5279 (3)	0,7432 (3)	0,0790 (13)	
C24	0,6674 (3)	0,3186 (3)	0,58816 (19)	0,0574 (10)	
C25	0,6758 (3)	0,3034 (3)	0,51746 (19)	0,0611 (10)	
C26	0,6732 (3)	0,3722 (3)	0,4649 (2)	0,0712 (12)	
C27	0,5824 (4)	0,4233 (3)	0,4515 (2)	0,0868 (14)	
C28	0,7635 (4)	0,4241 (3)	0,4960 (3)	0,0843 (14)	
C29	0,6705 (5)	0,3413 (4)	0,3893 (2)	0,1000 (18)	
C30	0,6891 (3)	0,2253 (3)	0,5011 (2)	0,0688 (12)	
C31	0,6926 (3)	0,1573 (3)	0,5447 (2)	0,0710 (12)	
C32	0,7121 (4)	0,0739 (3)	0,5217 (3)	0,0859 (14)	
C33	0,8150 (5)	0,0728 (5)	0,5185 (4)	0,135 (3)	
C34	0,6466 (5)	0,0545 (4)	0,4463 (3)	0,121 (2)	
C35	0,7154 (7)	0,0102 (4)	0,5767 (4)	0,142 (3)	
C36	0,6798 (3)	0,1727 (3)	0,6101 (2)	0,0680 (11)	

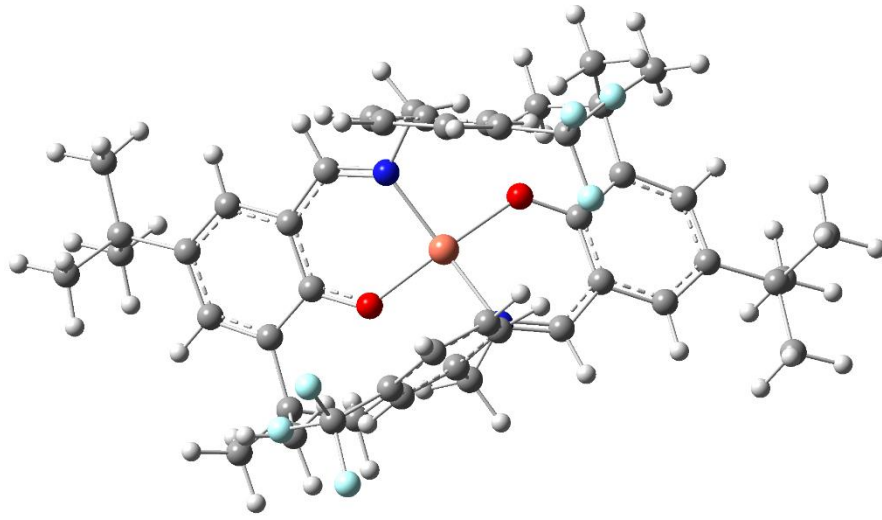
Çizelge 4.24. (devamı) Molekül (IV)'ün bazı atomlarına ait kesirsel koordinatlar ve $U_{eş}$ (Å^2) değerleri

Atom	x	y	z	$U_{eş}$	Yerleşim parametresi
C37	0,6664 (3)	0,2510 (3)	0,6320 (2)	0,0591 (10)	
C38	0,6576 (3)	0,2582 (3)	0,7030 (2)	0,0607 (10)	
C39	0,6471 (3)	0,3109 (3)	0,8105 (2)	0,0667 (11)	
C40	0,7462 (3)	0,3014 (3)	0,8667 (2)	0,0622 (10)	
C41	0,7534 (4)	0,2799 (3)	0,9364 (2)	0,0777 (13)	
C42	0,8418 (4)	0,2700 (4)	0,9897 (3)	0,0964 (17)	
C43A	0,8413 (11)	0,2472 (10)	1,0627 (5)	0,176 (5)	0,580 (13)
C43B	0,8575 (13)	0,2429 (11)	1,0649 (5)	0,159 (5)	0,420 (13)
C44	0,9227 (4)	0,2811 (4)	0,9741 (3)	0,0990 (17)	
C45	0,9170 (4)	0,3040 (4)	0,9049 (3)	0,0961 (17)	
C46	0,8280 (3)	0,3138 (3)	0,8510 (2)	0,0707 (11)	

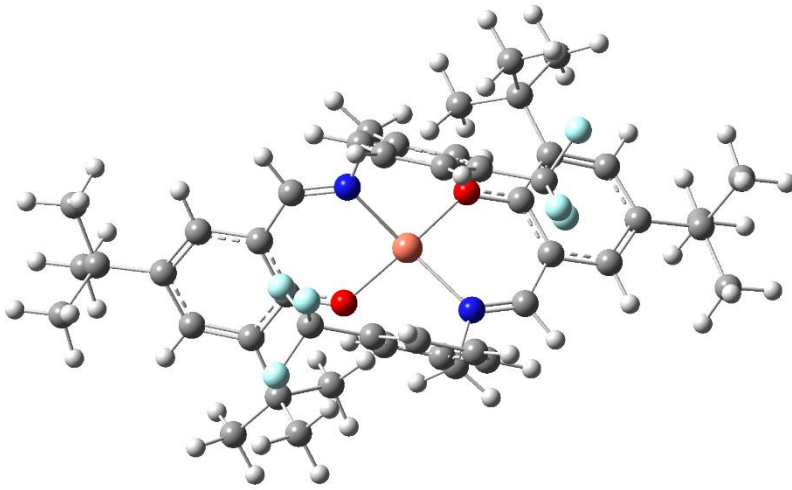
$$U_{eş} = \left(\frac{1}{3}\right) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i a_j a_i^* a_j^*, a: \text{ anizotropik titreşim matris elemanı}$$

X-ışını kırınımından elde edilen kesirsel koordinatlar, yapının kuramsal hesaplamaları yapılırken başlangıç geometrisini oluşturmada kullanılmıştır. Molekül (IV)'ün geometri optimizasyonunda, en optimum durumunu gösteren geometriyi bulmak için YFK / B3LYP ve HF metotları ile hesaplama yapılmıştır. Hesaplamalarda, LanL2DZ baz seti kullanılmıştır. Geometri optimizasyonu ile elde edilen geometriler Şekil 4.40'da gösterilmiştir. Kuramsal hesaplamalardan bulunan burulma açıları, bağ açıları ve bağ uzunlukları Çizelge 4.25'deki deney sonuçlarıyla karşılaştırılmalı olarak verilmiştir.

Hesaplanan geometrik parametrelerin deneysel verilerle uyum karşılaştırması için KOK hata hesabı yapılmıştır. Bağ uzunluğu ve bağ açıları için hesaplanan KOK değerleri sırasıyla, HF için 0,053 Å ve 2,10° ve YFK için 0,041Å ve 31,76° elde edilmiştir. Bağ uzunlukları ve bağ açıları için en düşük KOK değeri YFK yöntemiyle hesaplanmıştır. Hesaplanan geometrik parametrelerin deneysel verilerle karşılaştırıp, doğruluk derecesini anlayabilmenin diğer bir yolu da korelasyon grafiklerinden yararlanmaktır. Kuramsal ve deneysel değerler arasında oluşturulan korelasyon grafikleri Şekil 4.41 ve Şekil 4.42'de verilmiştir.



YFK Toplam enerji: -2840,42 a.b.



HF Toplam enerji: -2823,20 a.b.

Şekil 4.40. Molekül (IV)'ün kuramsal olarak elde edilen geometrileri

Çizelge 4.25. Molekül (IV)'ün seçilmiş bazı geometrik parametreleri

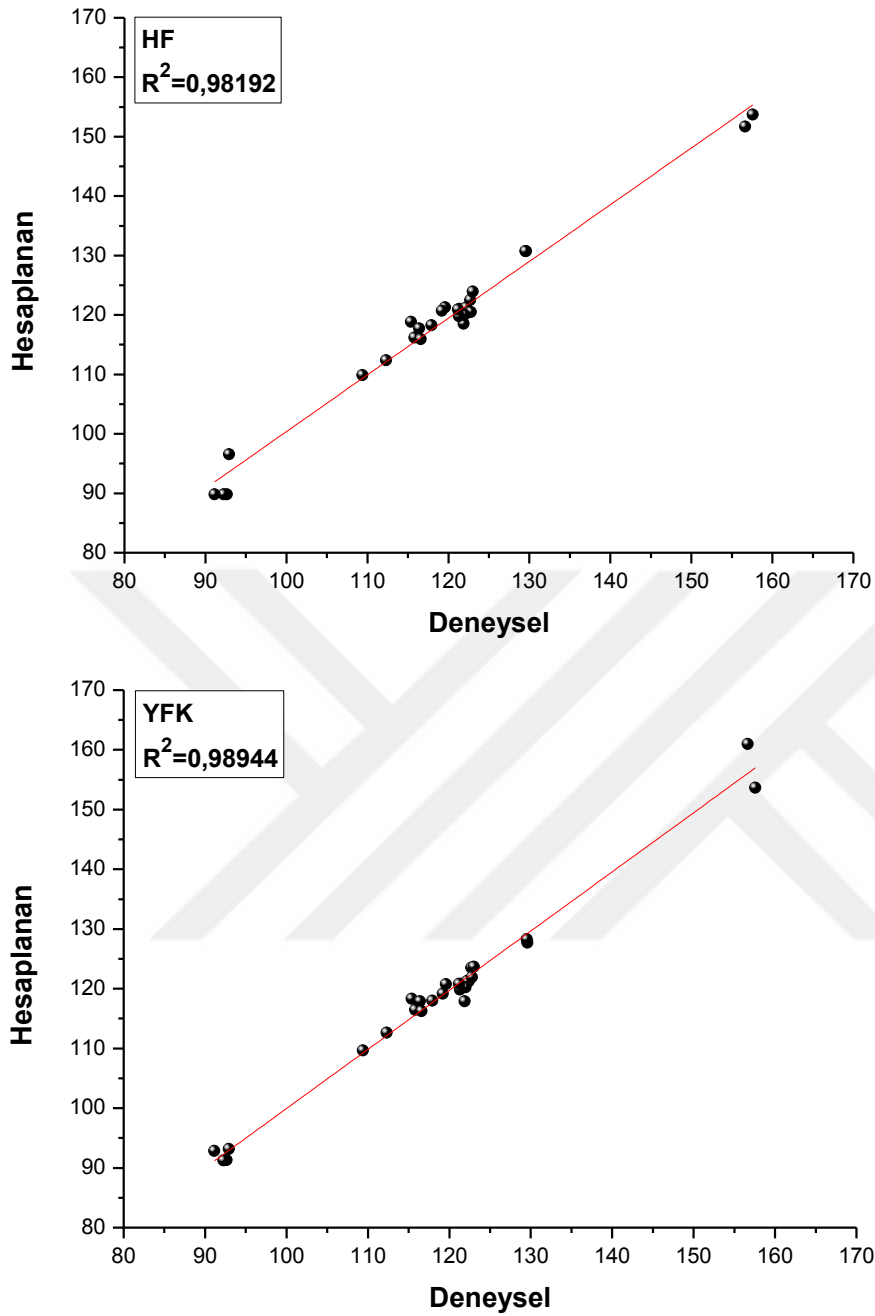
Parametre	Deneysel	HF	YFK
Bağ uzunlukları (Å)			
Cu1–O2	1,912 (3)	1,928	1,962
Cu1–O1	1,914 (3)	1,928	1,968
Cu1–N1	1,958 (4)	2,047	1,983
Cu1–N2	1,961 (3)	2,047	1,983
F1A–C20A	1,344 (16)	1,378	1,404
F1B–C20B	1,352 (16)	1,378	1,404

Çizelge 4.25. (devamı) Molekül (IV)'ün seçilmiş bazı geometrik parametreleri

Parametre	DeneySEL	HF	YFK
F2A-C20A	1,359 (16)	1,375	1,415
F2B-C20B	1,364 (16)	1,375	1,415
F3A-C20A	1,347 (16)	1,373	1,405
F3B-C20B	1,315 (15)	1,373	1,405
F4A-C43A	1,358 (15)	1,375	1,423
F4B-C43B	1,324 (16)	1,375	1,423
F5A-C43A	1,345 (15)	1,378	1,402
F5B-C43B	1,357 (16)	1,378	1,402
F6A-C43A	1,309 (14)	1,373	1,402
F6B-C43B	1,366 (16)	1,373	1,402
O1-C1	1,307 (5)	1,330	1,344
O2-C24	1,302 (5)	1,330	1,342
N1-C15	1,289 (6)	1,288	1,315
N1-C16	1,465 (5)	1,478	1,479
N2-C38	1,277 (5)	1,288	1,314
N2-C39	1,471 (5)	1,478	1,485
C1-C14	1,404 (6)	1,411	1,437
KOK		0,053	0,041
Bağ açıları (°)			
O2-Cu1-O1	157,59 (13)	153,70	153,67
O2-Cu1-N1	92,93 (14)	96,56	93,18
O1-Cu1-N1	92,65 (14)	89,81	91,31
O2-Cu1-N2	92,27 (13)	89,81	91,25
O1-Cu1-N2	91,15 (14)	89,81	92,85
C13-C8-C7	115,8 (4)	116,20	116,48
C13-C8-C9	123,0 (5)	123,96	123,66
C7-C8-C9	121,3 (5)	119,82	119,84
C13-C14-C1	121,2 (4)	120,91	120,81
C13-C14-C15	116,6 (4)	115,95	116,24
C8-C9-C11A	109,4 (5)	109,85	109,65

Çizelge 4.25. (devamı) Molekül (IV)'ün seçilmiş bazı geometrik parametreleri

Parametre	Deneysel	HF	YFK
N1–Cu1–N2	156,64 (13)	151,70	161,00
C1–O1–Cu1	129,6 (3)	130,75	127,72
C24–O2–Cu1	129,5 (3)	130,75	128,27
C15–N1–C16	115,4 (4)	118,85	118,34
C15–N1–Cu1	122,7 (3)	122,51	123,49
C16–N1–Cu1	121,9 (3)	118,51	117,88
O1–C1–C14	122,4 (4)	120,44	121,25
O1–C1–C2	119,6 (4)	121,28	120,74
C14–C1–C2	117,9 (4)	118,26	117,99
C7–C2–C1	116,4 (4)	117,73	117,88
C7–C2–C3	121,4 (4)	121,03	120,83
C1–C2–C3	122,2 (4)	121,22	121,28
C2–C3–C6A	112,3 (6)	112,37	112,61
C18–C17–C16	119,2 (4)	120,70	119,18
C23–C17–C16	122,8 (4)	120,49	121,90
C17–C18–C19	122,0 (5)	120,01	120,24
KOK		2,10	1,76
Burulma Açılımları (°)			
Cu1–O1–C1–C14	-10,4 (5)	-22,35	-21,43
Cu1–O1–C1–C2	170,9 (3)	158,02	158,85
O1–C1–C2–C7	173,5 (4)	178,59	178,43
C14–C1–C2–C7	-5,3 (5)	-1,04	-1,28
O1–C1–C2–C3	-6,8 (6)	-0,93	-141
C14–C1–C2–C3	174,4 (4)	179,42	178,86
C7–C2–C3–C6A	18,7 (13)	5,02	4,73
O1–C1–C14–C15	11,7 (6)	2,60	2,29
C15–N1–C16–C17	93,8 (4)	112,88	108,16
C16–N1–C15–C14	175,0 (4)	178,49	179,21
Cu1–N1–C15–C14	-6,9 (6)	2,39	5,33
C13–C14–C15–N1	-178,3 (4)	-172,73	-174,21
C1–C14–C15–N1	-2,7 (6)	6,84	5,87
Cu1–N1–C16–C17	-84,3 (4)	-70,84	-77,60



Şekil 4.42. Molekül (IV)'ün deneysel ve kuramsal bağ açıları ($^{\circ}$) arasındaki korelasyon grafikleri

Molekül (IV)'e ait deneysel ve kuramsal olarak elde edilmiş geometrik parametreler için korelasyon değerleri YFK ve HF yöntemleri için sırasıyla bağ uzunlukları için 0,99137 ve 0,99129, bağ açıları için 0,98944 ve 0,98192'dir. Hesaplanan bu korelasyon ilişkisinden bağ uzunlukları ve bağ açıları için YFK/B3LYP yönteminin HF yöntemine göre deneysel değerlerle daha uyumlu olduğu görülmektedir.

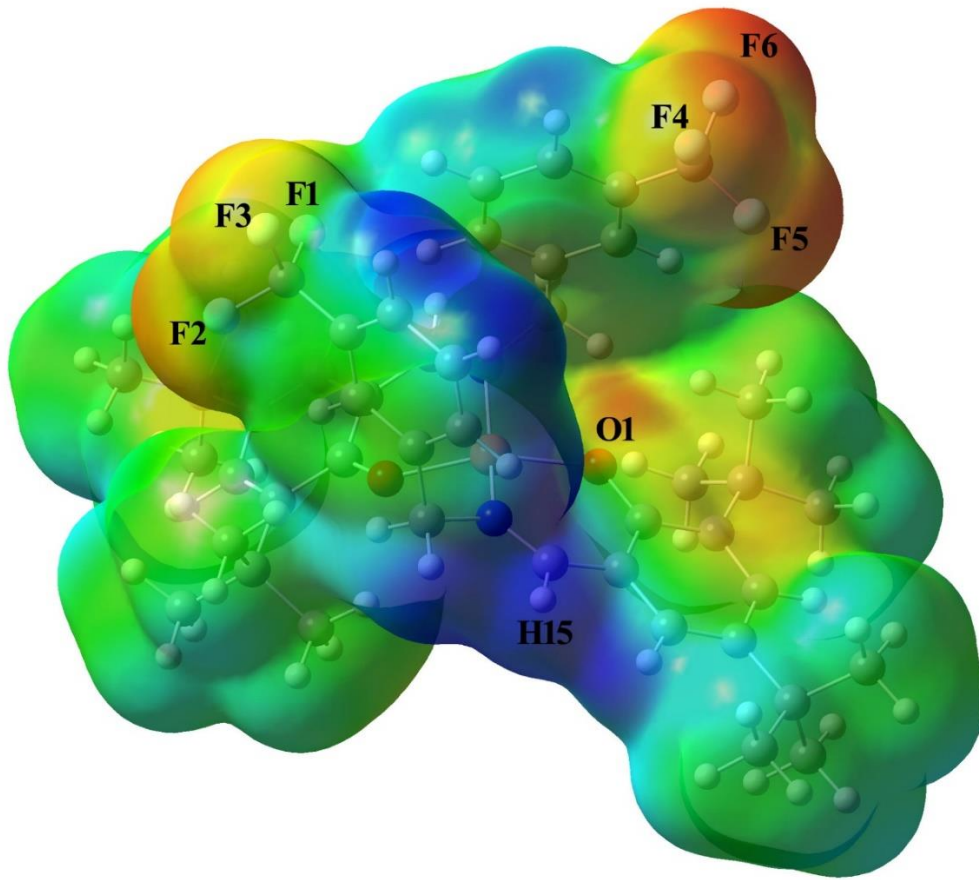
4.4.3. Molekül (IV)'ün yük dağılımı çalışmaları

Çalışmanın bu bölümünde, Molekül (IV)'ün yük dağılımı hakkında bilgi elde edebilmek için, molekülünün her bir atom üzerindeki Mulliken yük dağılımı, sınır orbitalleri, moleküler elektrostatik potansiyel haritası ve dipol momentini araştırılmıştır. Molekül (IV)'e ait Mulliken yük dağılımları YFK/B3LYP ve HF yöntemleriyle LanL2DZ baz seti kullanılarak elde edilmiş ve Çizelge 4.26'da verilmiştir. Çizelge 4.26'da verilen yük dağılımları incelendiğinde Cu iyonunun en pozitif kısmi yüke sahip olduğu görülmektedir. Negatif yüklerin ise Cu iyonu ile koordine olan elektronegatif oksijen ve azot atomlarıyla flor atomu üzerinde yoğunlaştığı görülmektedir. Ayrıca diğer oksijen atomlarının da kısmi negatif yük dağılımına sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca bileşikte bulunan bütün hidrojen atomları pozitif yüke sahipken bunlara bağlı olan karbon atomları ise negatif yüke sahiptir. Molekül (IV)'ünde atomlara ait Mulliken kısmi yüklerinin sütun diyagramı Şekil 4.43'de verilmiştir.

Çizelge 4.26. Molekül (IV)'ün atomlarına ait Mulliken yük dağılımı (e)

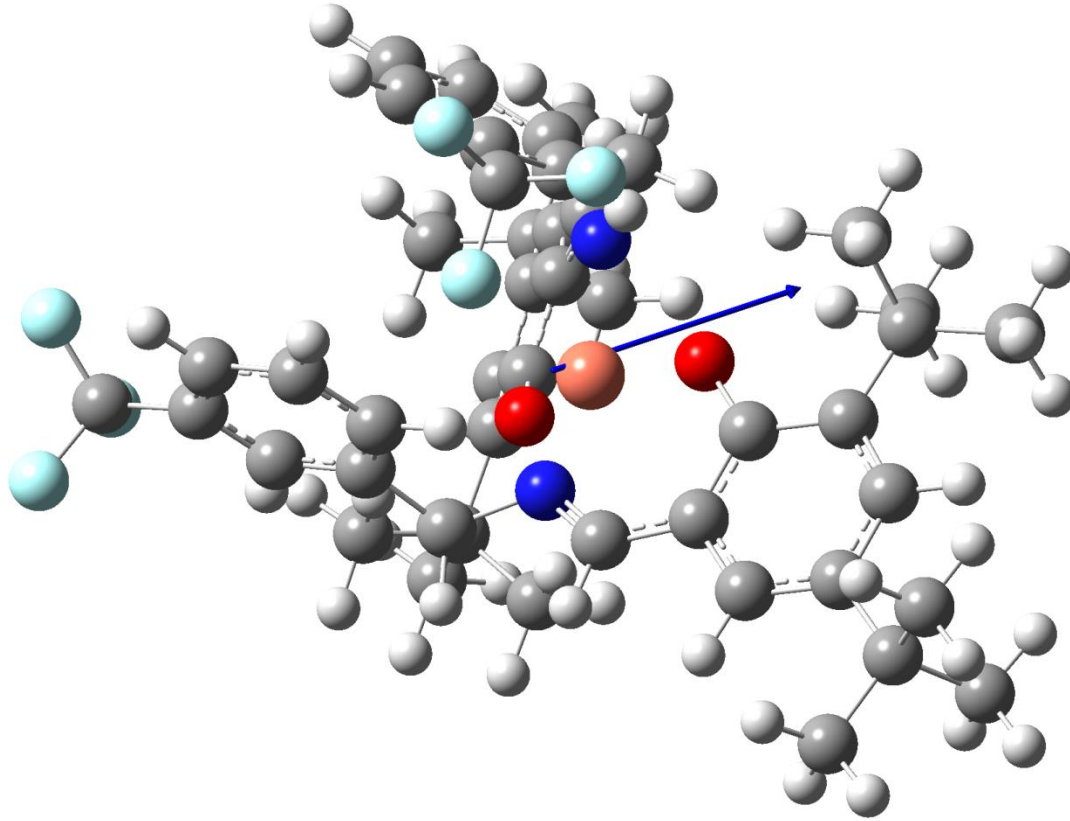
Atom	HF	YFK	Atom	HF	YFK
F1	-0,308032	-0,195784	C8	-0,374048	-0,519913
F2	-0,311285	-0,198027	C9	-0,410333	-0,589703
F3	-0,298129	-0,189183	C10	0,181082	0,334857
F4	-0,307964	-0,206400	C11	0,146878	0,344397
F5	-0,311297	-0,192742	C12	0,392780	0,547742
F6	-0,298103	-0,196447	C13	-0,056044	-0,256013
C1	0,378770	0,092556	C14	0,181086	0,342831
C2	0,378757	0,074716	C15	-0,496779	-0,639399
C3	0,146901	0,344299	C16	-0,410338	-0,589909
C4	-0,312540	-0,371934	C17	0,389897	0,515764
C5	-0,056051	-0,268778	C18	-0,312494	-0,358746
C6	-0,496784	-0,636030	C19	0,132910	0,179785
C7	0,389888	0,544006	C20	0,392784	0,550470
C21	-0,374067	-0,495241	C37	0,213678	0,324004
C22	-0,602526	-0,696879	C38	-0,568915	-0,670288
C23	-0,360561	-0,478709	C39	-0,612294	-0,701491
C24	-0,228640	-0,196836	C40	-0,624297	-0,710906

Molekül (IV)'ün yük dağılımını ve tepkime mekanizmasını daha iyi görebilmek için MEP haritası hesaplanmıştır. Gaussview programından yararlanılarak çizdirilen Molekül (IV)'e ait MEP haritası YFK/B3LYP yönteminden elde edilen optimize geometri kullanılarak hesaplanmıştır ve Şekil 4.44'de verilmiştir. Şekil 4.44 ile verilen MEP haritası incelendiğinde negatif (kırmızı) bölgeler oksijen atomları ve flor atomları üzerinde belirlenmiştir. MEP değerleri, F6 atomu için $-0,032$ a.b., F5 atomu için $-0,036$ a.b., F4 atomu için $-0,033$ a.b., F1 atomu için $-0,029$ a.b., F2 atomu için $-0,028$ a.b., F3 atomu için $-0,027$ a.b., O1 atomu için $-0,033$ a.b., O2 atomu için $-0,011$ a.b. olarak elde edilmiştir. Pozitif bölgeler ise hidrojen atomları üzerine yerleşmiştir. MEP haritası üzerinde en pozitif bölge ise C15 atomuna bağlı H15 atomu üzerinde görülmüştür ve MEP değeri $+0,048$ a.b. olarak elde edilmiştir. Elektrostatik potansiyel haritasından elde edilen bilgiler Mulliken analizinden elde edilen bilgilerle uyum içindedir.





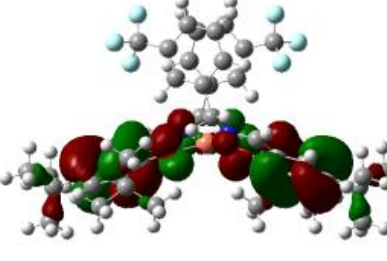


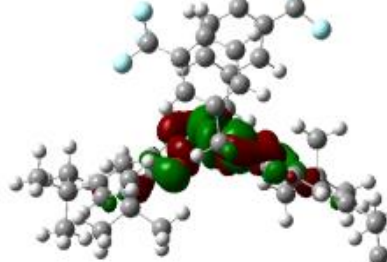
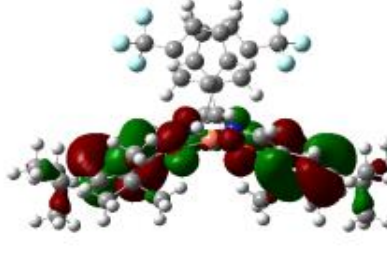
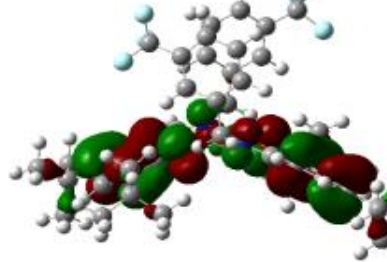
Şekil 4.44. Molekül (IV)'ün MEP yüzeyi gösterimi

Moleküle ait diğer önemli özelliklerden biri de dipol momentlerdir. Dipol moment, bir molekülün kutupluluğunun ölçüsüdür. Molekül (IV)'ün HF ve YFK yöntemleri kullanılarak hesaplanan toplam dipol momentinin büyüklüğünün değerleri sırasıyla 0,50 ve 4,03 Debye olarak elde edilmiştir. Molekül (IV)'ün dipol momentinin temsili bir gösterimi Şekil 4.45'de verilmiştir.



Şekil 4.45. Molekül (IV)'ün dipol moment vektörü (mavi)

Moleküle ait sınır orbitalleri HF ve YFK yönteminden elde edilen optimize geometri kullanılarak belirlenmiştir. Molekül için elde edilen sınır orbitalleri Şekil 4.46'da verilmiştir. Ayrıca Molekül (IV) için iyonizasyon potansiyeli (I), elektron ilgisi (A), kimyasal sertlik (η), kimyasal yumuşaklık (S) ve elektronegatiflik (χ) gibi elektronik yapı parametreleri HOMO ve LUMO enerjileri kullanılarak elde edilmiş ve Çizelge 4.27'de verilmiştir.

Enerji Seviyeleri	HF	YFK
α – LUMO		
α – HOMO		
β – LUMO		
β – HOMO		

Şekil 4.46. Molekül (IV)'ün YFK ve HF yöntemleriyle elde edilen sınır orbitalleri

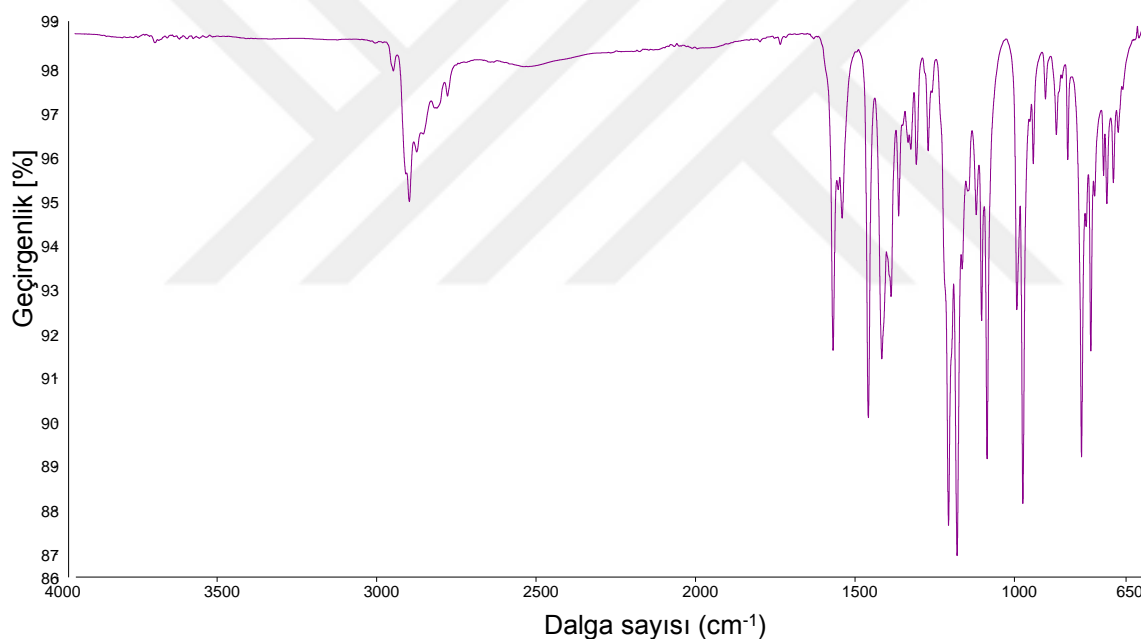
Çizelge 4.27. Molekül (IV)'ün kimyasal reaktivite parametreleri

Parametreler	HF	YFK
E_{α} LUMO(eV)	1,989	-1,844
E_{α} HOMO(eV)	-7,600	-5,470
$\Delta E_{\alpha} = E_{\alpha}$ LUMO – E_{α} HOMO	9,589	3,626
α –İyonizasyon Potansiyeli, I (eV)	7,600	5,470
α –Elektron İlgisi, A (eV)	-1,989	1,844
α –Elektronegatiflik, χ (eV)	2,805	3,657
α –Kimyasal Yumuşaklık, S (eV ⁻¹)	0,104	0,275
α –Kimyasal Sertlik, η (eV)	4,794	1,813
E_{β} LUMO(eV)	1,969	-2,929
E_{β} HOMO(eV)	-7,589	-5,409
$\Delta E_{\beta} = E_{\beta}$ LUMO – E_{β} HOMO	9,558	2,48
β –İyonizasyon Potansiyeli, I (eV)	7,589	5,409
β – Elektron İlgisi, A (eV)	-1,969	2,929
β – Elektronegatiflik, χ (eV)	2,81	4,169
β – Kimyasal Yumuşaklık, S (eV ⁻¹)	0,104	0,403
β – Kimyasal Sertlik, η (eV)	4,779	1,24

Molekülün kararlılığını ve reaktivitesini ölçmek için, kimyasal sertlik ve yumuşaklık gibi özellikler önemlidir (Toy, Tanak ve Şenöz, 2015). Büyük HOMO–LUMO enerji aralığına sahip sert moleküller, küçük enerji aralığına sahip yumuşak moleküllerden daha kararlı ve daha az reaktiftir (Tanak, Alaman Ağar ve Büyükgüngör, 2013) Çizelge 4.27. incelendiğinde HF yöntemiyle elde edilen enerji aralığı ve sertlik değerleri YFK yöntemiyle elde edilen değerlerden daha büyüktür. Hesaplanan HOMO–LUMO enerji aralığı değerleri literatürdeki diğer bakır kompleksli diğer Schiff baz bileşikleriyle karşılaştırıldığında, hesaplanan değerlerin bis[(E)-1-((3-chloro-4-methylphenylimino)methyl)naphthalen-2-olate-N,O]copper(II) (ΔE_{α} : 3,526 eV, ΔE_{β} : 2,818 eV) molekülünden daha büyük olduğu görülmüştür. Bu sonuca göre Molekül (IV), bis[(E)-1-((3-chloro-4-methylphenylimino)methyl)naphthalen-2-olate-N,O]copper(II) molekülünden daha kararlı ve daha reaktiftir (Toprak ve diğerleri, 2018).

4.4.4. Molekül (IV)'ün IR çalışmaları

Molekül (IV)'e ait IR spektrumu Şekil 4.47'de verilmiştir. Moleküle ait titreşim frekansları deneysel ve kuramsal olarak elde edilmiştir. Kuramsal hesaplamalar, HF ve YFK yöntemleriyle elde edilmiş ve deneysel sonuçlar ile karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.28'de verilmiştir. C–H₃ asimetrik gerilme titreşimi 2958 cm⁻¹, 2922 cm⁻¹ ve 2865 cm⁻¹'de gözlenmiştir. Literatürdeki benzer titreşim değerleriyle uyum içindedir (Macit, Tanak, Orbay ve Özdemir, 2017). Aromatik halkalara ait C=C gerilme titreşimi 1616 cm⁻¹ ve 1549 cm⁻¹ olarak belirlenmiştir. C=N gerilme titreşimi 1616 cm⁻¹ 'de gözlemlenirken C–O tek bağ titreşimi 1272 cm⁻¹'de gözlenmiştir. Elde edilen veriler X-ışınları sonuçlarını desteklemektedir.

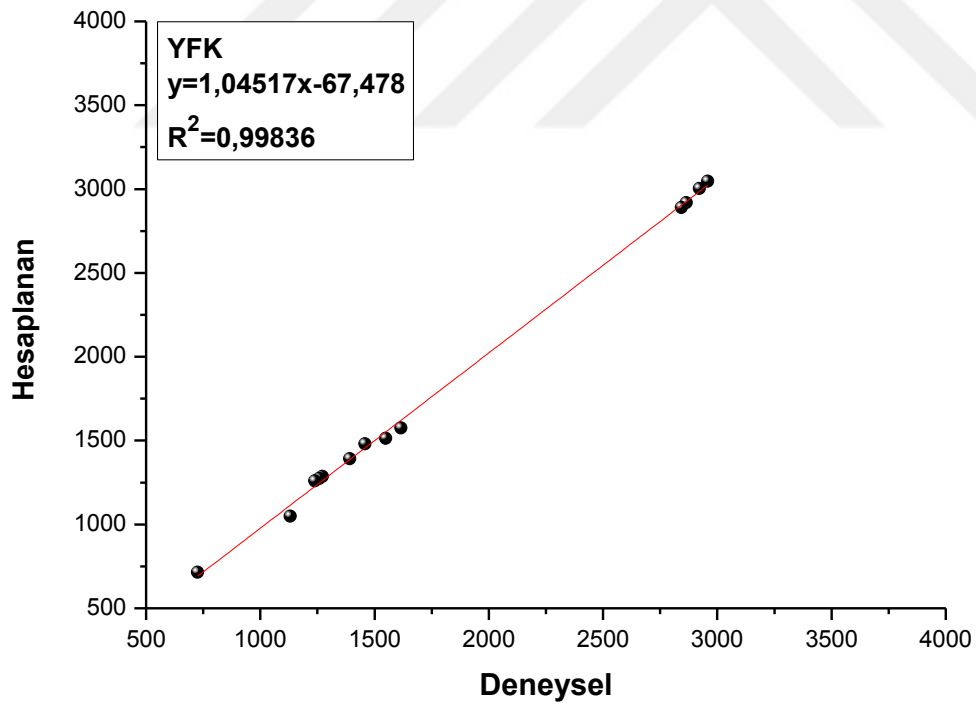
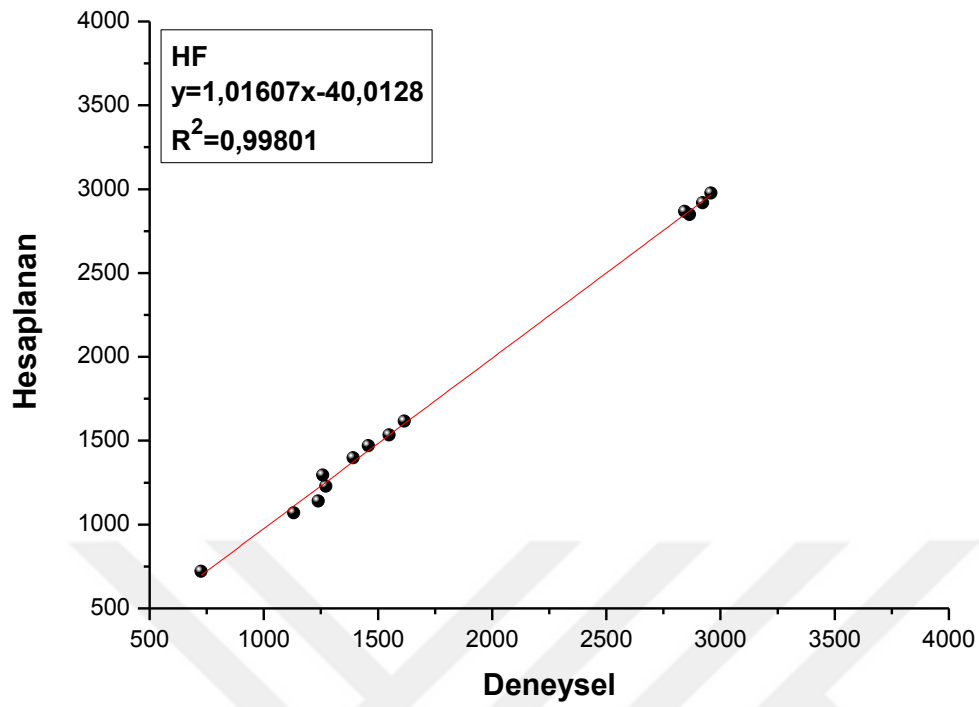


Şekil 4.47. Molekül (IV)'ün IR spektrumu

Kuramsal olarak elde edilen titreşim frekansları ile deneysel değerleri karşılaştırmak için kuramsal ve deneysel değerler arasında korelasyon grafikleri oluşturulmuştur. Oluşturulan korelasyon grafikleri Şekil 4.48'de verilmiştir. Korelasyon grafikleri incelendiğinde korelasyon uyum değerleri HF için 0,99801 ve YFK/B3LYP için 0,99836 olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre, YFK yönteminin HF yöntemine göre daha iyi sonuçlar verdiği sonucuna varılmıştır.

Çizelge 4.28. Molekül (IV)'ün deneysel ve kuramsal titreşim modları (cm^{-1})

Titreşimler	Deneysel	HF	YFK
$\nu(\text{C-H})$	–	3068	3108
$\nu(\text{C-H}_3)$ as	2958	2976	3047
$\nu(\text{C-H}_3)$ as	2922	2919	3003
$\nu(\text{C-H}_3)$ s	2865	2848	2918
$\nu(\text{C-H}_2)$ s	2844	2867	2889
$\nu(\text{C=N}) + \nu(\text{C=C})$	1616	1617	1581
$\nu(\text{C=C})$	1549	1534	1513
$\alpha(\text{C-H}_3) + \gamma(\text{C-H})$	1458	1470	1480
$\omega(\text{C-H}_3) + \gamma(\text{C-H})$	1391	1397	1391
$\nu(\text{C-O}) + \gamma(\text{C-H})$	1272	1229	1287
$\nu(\text{C-C})$	1258	1294	1274
$\omega(\text{C-H})$	1238	1140	1259
$\nu(\text{C-F}_3)$ as	1131	1069	1048
$\delta(\text{C-H})$	726	721	715
v, gerilme; α , makaslama; γ , sallanma; δ , kıvrılma, ω , dalgalanma; s, simetrik; as, asimetrik			



Şekil 4.48. Molekül (IV)'ün IR titreşim bandları (cm⁻¹) için deneysel ve kuramsal değerler arasındaki korelasyon grafikleri

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Bu tez çalışmasında, dört adet organik ve bakır içeren metal kompleksi sentezlenmiş ve yapıları X-ışınları kırınımı ve IR spektroskopik yöntemleri ile aydınlatılmıştır. HF ve YFK yöntemleri kullanılarak, moleküllere ait kuramsal hesaplamalar yapılmıştır. Yapılan kuramsal hesaplamalar ile moleküllerin en kararlı haline karşılık gelen optimize geometrileri ve toplam elektronik enerjileri belirlenmiştir. Optimize yapıların bağ uzunlukları, bağ açıları ve burulma açıları X-ışınlarından elde edilen deneysel veriler ile karşılaştırılmıştır. Ayrıca, optimize geometrik yapılar kullanılarak moleküllere ait IR spektrumları da kuramsal olarak araştırılmıştır. Elde edilen titreşim frekans verileri deneysel IR verileri ile karşılaştırılmıştır. Deneysel verilerle kuramsal sonuçları karşılaştırmadaki temel amaç, hem yeni sentezlenen bileşiklerin özelliklerini incelemek hem de kuramsal hesaplamalarda aynı baz setinde kullanılan yöntemlerin hangisinin daha başarılı olduğunu araştırmaktır. Bunlara ilaveten, sentezlenen bileşiklere ait Mulliken yük dağılımları, moleküler elektrostatik potansiyel haritaları, sınır orbitalleri (HOMO-LUMO) ve dipol momentleri kuramsal yöntemler kullanılarak incelenmiştir.

5.1.1. X-ışını kırınımı ve kuramsal geometri

Schiff bazları biyolojik ve kimyasal özelliklerinden dolayı çok geniş çalışma alanlarına sahiptirler. Metal kompleksli Schiff bazları biyolojik ve farmakolojik alanlardaki kullanımlarından dolayı dikkate değer bir öneme sahiptir. Ayrıca bakır kompleksli Schiff baz bileşiklerinin antifungal, antibakteriyel ve antikanser özelliğinin var olduğu bilindikten sonra bu bileşiklere ilgi daha da artırmıştır.

Bu çalışmada üç adet bakır metal kompleksi Schiff baz molekülü ve bir adet organik Schiff baz molekülü sentezlenmiştir. (I), (II) ve (IV) molekülleri bakır kompleksli Schiff baz bileşiğidir. Molekül (III) ise organik Schiff baz bileşiğidir. Moleküllerin tüm bağ parametreleri ve birim hücredeki şekillenimleri X-ışınları kırınım tekniği ile aydınlatılmıştır.

Molekül (I), C₂/c uzay grubunda monoklinik sistemde kristallenmiştir. Birim hücre içerisindeki molekül sayısı Z=4 olarak bulunmuştur. (I) Bileşiği bir bakır iyonunun iki Schiff

baz ligantıyla O ve N atomlarından koordinasyonu oluşturmuştur. Cu(II) atomu etrafındaki koordinasyon düzleminde N1-Cu1-O1i ve N1-Cu1-O1 açıları sırasıyla $100,8(12)^\circ$ ve $94,15(12)^\circ$ olarak elde edilmiştir (Simetri kodu (i): $-x+1, y, -z+1/2$). Koordinasyon düzleminde Cu1-O1 ve Cu1-N1 bağ uzunlukları sırasıyla $1,872(2) \text{ \AA}$ ve $1,983(3) \text{ \AA}$ olarak elde edilmiştir. Molekül düzlemsel olmayıp (C2-C7) ve (C16-C21) aromatik halkalarının oluşturduğu düzlemler arasındaki dihedral açı $50,92^\circ$ olarak belirlenmiştir. Ayrıca A(C16-C21) ve B(Cu1-O1-C3-C2-C1-N1) olmak üzere bu halkaların oluşturduğu düzlemler arasındaki dihedral açı ise $44,39^\circ$ (A/B)'dir. Ayrıca molekülün kristal yapısı C-H...O ve C-H... π bağlarıyla dengelenmiştir.

Molekül (II), C2/c uzay grubunda monoklinik sistemde kristallenmiştir. (II) bileşiği bir bakır iyonunun iki Schiff baz ligantıyla O ve N atomlarından koordinasyonu oluşturmuştur. Cu(II) atomu etrafındaki koordinasyon düzleminde N1-Cu1-O1 ve N1-Cu1-O1i açıları sırasıyla $92,79(15)^\circ$ ve $93,55(15)^\circ$ olarak elde edilmiştir (Simetri kodu (i): $-x+1, y, -z+1/2$). Koordinasyon düzleminde Cu1-O1 ve Cu1-N1 bağ uzunlukları sırasıyla $1,883(3) \text{ \AA}$ ve $1,965(4) \text{ \AA}$ olarak elde edilmiştir. Molekül iki triflorometil grubuna sahiptir ve bu gruplarda rotasyonel disorder gözlemlenmiştir. Ayrıca molekül düzlemsel olmayıp (C1-C6) ve (C16-C21) aromatik halkalarının oluşturduğu düzlemler arasındaki dihedral açı $44,8(3)^\circ$ olarak belirlenmiştir. Molekülün kristal yapısı C-H...O ve C-H... π hidrojen bağları ile kararlı durumdadır.

Molekül (III), P21/c uzay grubunda monoklinik sistemde kristallenmiştir. Birim hücre içerisindeki molekül sayısı $Z=4$ olarak bulunmuştur. (III) bileşiği katı halde enol-imin tautomerik formuna sahiptir. Molekül (III)'de CF_3 grubuna ait flor atomları iki bölgeyi $0,798(6)$ ve $0,202(6)$ bulunma olasılıklarıyla işgal ederek disorder yapı oluşturmuştur. O1-H1...N1 molekül içi hidrojen bağı S(6) halka motifi meydana getirmiştir. (Bernstein, Davis, Shimoni ve Chang, 1995). Ayrıca molekülün kristal yapısı C-H... π bağlarıyla dengelenmiştir.

orto-hidroksi Schiff bazlarında gözlenen tautomerik form, oksijen ve azot atomu arasında yer alan molekül içi hidrojen bağındaki hidrojen atomunun yerine göre farklılık göstermektedir. O1-H1...N1 molekül içi hidrojen bağına sahip olan molekül enol-imin tautomerik formuna sahiptir. Molekülün sahip olduğu bu enol-imin tautomerik formuna, molekülün içerdiği molekül içi hidrojen bağındaki (O-H...N) hidrojen atomunun

konumundan ve bazı önemli bağ uzunluklarından (C1-O1, C15-N1, C14-C15 ve C1-C14) ulaşılmıştır. Molekül (III)'de C1-O1 bağ uzunluğu tek bağ karakter özellik gösterirken C15=N1 bağ uzunluğu çift bağ karakter özellik göstermektedir. Çift bağ karakteri şeklinde olan C15=N1 [1,273 (2) Å] ve tek bağ karakteri şeklinde olan C1-O1 [1,356 (3) Å] bağ uzunlukları ise molekülün enol-imin formunu desteklemektedir. Molekül (III)'de A(C1/C2/C7/C8/C13/C14) halkası ile B(C17-C23) halkasının düzlemleri arasındaki açı 85,51(10)° olarak belirlenmiştir. Molekül (III)'ü düzlemsel olmayıp fotokromik özellik gösterebileceği sonucuna varılmıştır.

Molekül (IV), monoklinik sistemde $P2_1/n$ uzay grubunda kristallenmiştir. Molekül (IV) bir bakır iyonunun iki Schiff baz ligantıyla O ve N atomlarının koordinasyonu ile oluşmuştur. Cu(II) atomu etrafındaki koordinasyon kare düzlem yapıda olup bir miktar sapma mevcuttur. O2-Cu1-O1, N1-Cu1-N2, O2-Cu1-N1 ve O1-Cu1-N1 açıları sırasıyla 157,59(13)°, 156,64(13)°, 92,93(14)° ve 92,65(14)° olarak elde edilmiştir. Koordinasyon düzleminde Cu1-O1 ve Cu1-O2 bağ uzunlukları sırasıyla 1,914(3) Å ve 1,912(3) Å ve Cu1-N1 ve Cu1-N2 bağ uzunlukları sırasıyla 1,958(4) Å ve 1,961(3) Å olarak elde edilmiştir. A(C17-C23), B(C1-C2-C7-C8-C13-C14) ve C(Cu1-O1-N1-C1-C14-C15) halkalarının oluşturduğu düzlemler arasındaki dihedral açılar 83,41° (A/C) ve 7,50° (B/C) olarak elde edilmiştir. Molekülde CF₃ gruplarında, C2 ve C8 atomlarına bağlı *tert*-butil gruplarında disorder gözlemlenmiştir.

Moleküller (I), (II) ve (IV), bir bakır atomu etrafında O ve N atomlarından Schiff baz ligantlarının koordinasyonu ile oluşmuştur. Üç molekülde de koordinasyon düzleminde ortak Cu-O, Cu-N, C=N ve C-O bağları bulunmaktadır. Çizelge 5.1'de moleküllerin sahip oldukları bu ortak bağ uzunlukları deneysel ve kuramsal sonuçlarla karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Çizelge 5.1'de verilen deneysel bağ uzunlukları karşılaştırıldığında üç molekül için de benzer değerlerin elde edildiği görülmüştür. Elde edilen veriler birbirleri ile uyum içerisindedir. Aynı zamanda moleküllerin bağ uzunluk değerleri literatürdeki benzer moleküller ile de uyum içerisindedir (B. L. Liu, Wang, Q. X. Liu ve Tao, 2012; Macit ve Alpaslan, 2014). Çizelge 5.1 incelendiğinde deneysel ve kuramsal değerlerin birbirlerine yakın olduğu görülmektedir. Kuramsal hesaplamalarda HF ve YFK yöntemleri kullanılmıştır. Moleküllerin korelasyon uyum değeri sonuçları değerlendirildiğinde YFK yönteminden elde edilen sonuçların HF yöntemine göre daha başarılı olduğu sonucuna

ulaşmıştır. Molekül (III) için yapılan kuramsal hesaplamalarda ise HF yöntemi YFK yöntemine göre bağ parametrelerini elde etmede daha iyi sonuçlar vermiştir.

Çizelge 5.1. Molekül (I), (II) ve (IV) 'e ait bazı bağ uzunlukları (Å)

Bağ uzunluğu	Deneysel	HF	YFK
Molekül (I)			
Cu1-O1	1,871 (3)	1,891	1,927
Cu1-N1	1,986 (4)	2,090	2,009
C1=N1	1,301 (7)	1,298	1,325
C3-O1	1,307 (6)	1,319	1,334
Molekül (II)			
Cu-O1	1,883 (3)	1,890	1,925
Cu-N1	1,965 (4)	2,089	2,010
C15=N1	1,286 (6)	1,301	1,327
C1-O1	1,298 (6)	1,318	1,333
Molekül (IV)			
Cu1-O1	1,914 (3)	1,928	1,968
Cu1-N1	1,958 (4)	2,047	1,983
C15=N1	1,289 (6)	1,288	1,315
C1-O1	1,307 (5)	1,330	1,344

5.1.2. Yük dağılım çalışmaları

Molekül (I), (II), (III) ve (IV)'ün Mulliken yük dağılımları, sınır orbitalleri ve MEP haritaları kuramsal olarak belirlenmiştir.

Molekül (I), (II) ve (IV)'e ait yük dağılımları incelendiğinde Cu iyonunun en pozitif kısmi yüke sahip olduğu görülmüştür. Cu iyonu ile koordine olan elektronegatif oksijen ve azot atomlarının negatif elektrikle yüklendiği gözlemlenmiştir. Tüm hidrojen atomlarının pozitif yükle yüklendiği ve bunlara bağlı karbonların negatif elektrisel yüke sahip olduğu belirlenmiştir. Molekül (III)'de ise elektronegatif oksijen ve flor atomların negatif yüklü olduğu ve hidrojen atomlarının pozitif yüklü olduğu elde edilmiştir.

Molekül (I), (II), (III) ve (IV)'ün MEP haritaları incelendiğinde, kırmızı bölgeler elektrostatik potansiyelin negatif olduğu bölgeleri temsil ederken mavi renkli bölgeler elektrostatik potansiyelin pozitif olduğu bölgeleri temsil etmektedir. Kırmızı bölgeler muhtemel elektrofilik reaksiyon bölgelerini gösterirken mavi bölgeler muhtemel nükleofilik reaksiyon bölgelerini göstermektedir. Moleküller üzerinde negatif MEP değerleri elektronegatif oksijen ve flor atomları üzerinde gözlemlenirken pozitif bölgeler hidrojen atomları üzerinde gözlemlenmiştir. MEP haritaları, moleküllerin başka moleküllerle muhtemel reaksiyona girebileceği bölgeleri belirlemede önemli bilgiler sunmuştur.

Moleküllerin yük dağılımıyla ilgili diğer özelliklerden biri de dipol momenttir. Dipol moment kavramı moleküldeki kutupluluğun bir ölçüsü olarak tanımlanır. Dipol moment vektörünün yönü kısmi negatif atomlardan kısmi pozitif atomlara doğrudur. Bu tezde kuramsal hesaplamaları yapılan dört bileşiğin dipol moment değerleri Çizelge 5.2'de verilmiştir. Çizelge 5.2'den görülebileceği üzere YFK yöntemi HF yöntemine göre daha büyük sonuçlar sunmuştur. Dört molekülün dipol moment değerleri de sıfırdan farklı olup kutuplu özelliğe sahiptirler.

Çizelge 5.2. Moleküllerin dipol moment değerleri (Debye)

Molekül	HF	YFK
I	2,01	2,54
II	2,21	2,78
III	5,42	5,64
IV	0,50	4,03

Molekül (I), (II), (III) ve (IV)'ün, HOMO-LUMO enerjileri kullanılarak iyonizasyon potansiyeli, elektron ilgisi, elektronegatiflik, kimyasal yumuşaklık ve kimyasal sertlik gibi elektronik yapı parametreleri hesaplanmıştır. Moleküllerin HOMO ve LUMO orbitalleri arasındaki enerji farkı ve moleküllerin kimyasal sertlik değerleri karşılaştırmalı şekilde Çizelge 5.3'te verilmiştir. Moleküllerin HOMO-LUMO enerji farkı ve kimyasal sertlik değeri büyüdükçe molekülün kararlılığı artarken reaktifliği azalır (Tanak, 2014). Bu bilgidan hareket ile moleküllerin HOMO-LUMO band aralığı ve sertlik değerleri karşılaştırıldığında en büyük HOMO-LUMO enerji ve aralığına sahip bileşik (III)'tür. Metal kompleksleri

arasında ise en büyük HOMO-LUMO aralığı ve sertlik değerine sahip molekül (IV)'dür. Bu sonuçlara göre (III) ve (IV) molekülleri diğerlerinden daha kararlı ve daha az reaktiftir.

Çizelge 5.3. Moleküllerin HOMO-LUMO enerji aralığı ve sertlik değerleri (eV)

Molekül	HF				YFK			
	ΔE		η		ΔE		η	
	ΔE_{α}	ΔE_{β}	η_{α}	η_{β}	ΔE_{α}	ΔE_{β}	η_{α}	η_{β}
I	9,118	9,128	4,559	4,564	3,317	2,262	1,658	1,131
II	9,089	9,100	4,544	4,550	3,355	2,251	1,677	1,125
IV	9,589	9,558	4,794	4,779	3,626	2,480	1,813	1,240
III	10,419		5,209		4,105		2,052	

5.1.3. IR spektroskopisi çalışmaları

Moleküllere ait IR spektroskopik çalışmalar deneysel ve kuramsal yöntemler kullanılarak analiz edilmiştir. IR spektrumundan elde edilen sonuçlar X-ışınları kırınımı deneyinden elde edilen sonuçları desteklemektedir. Yapılan kuramsal çalışmalar yardımıyla moleküllere ait fonksiyonel grupların ayrıntılı olarak titreşim modları analiz edilmiştir. Moleküller yapıları itibariyle ortak gruplar içermektedir. (I), (II) ve (IV) moleküllerinde asimetrik C-H₃ gerilme titreşim bandları 2952-2959 cm⁻¹, simetrik C-H₃ gerilme titreşim bandı 2865 cm⁻¹, C=N titreşim bandları 1576-1616 cm⁻¹ aralığında, C=C gerilme titreşim bandları 1526-1616 cm⁻¹, C-H sallanma titreşim bandları 1164-1458 cm⁻¹, C-H₃ dalgalanma titreşim bandları 1254-1456 cm⁻¹ ve C-O gerilme titreşim bandları 1254-1326 cm⁻¹ aralığında gözlemlenmiştir.

Molekül (III)'de O-H gerilme titreşimi 3652 cm⁻¹'de gözlenmiştir. C=N gerilme titreşimi 1592-1627 cm⁻¹ değerleri arasında, C-O gerilme titreşimi 1236 cm⁻¹'de gözlenmiştir. Molekül (III)'ün IR spektrumunda O-H ve C=N gerilme titreşimlerinin varlığı bu molekülünün enol-imin tautomerik formda bulunduğunu desteklemektedir.

Moleküllerin deneysel IR spektrumları, HF ve YFK yöntemlerinden elde edilen titreşim frekansları ile karşılaştırıldığında her iki yöntemin de deneysel değerler ile uyumlu sonuçlar verdiği gözlemlenmiştir. Yine de hangi yöntemin daha iyi sonuç verdiği korelasyon uyum

değerleriyle değerlendirilmiştir. Metal kompleksleri için hesaplamalarda YFK iyi sonuç verirken organik olan Molekül (III)'de HF yöntemi daha iyi sonuçlar vermiştir.

5.2. Öneriler

Tezde incelenilen dört molekül için ileride UV-Vis, NMR ve Raman spektrumları ele alınabilir. Ayrıca farklı kuramsal hesaplama yöntemleri kullanılarak deneysel veriler ile karşılaştırma çalışmaları yapılabilir. Moleküllere ait termodinamik ve optiksel özellikler üzerine araştırma yapılabilir. Sentezlenen tek kristallere farklı gruplar ilave edilerek farklı moleküller oluşturulabilir ve bu yeni bileşiklerin özellikleri araştırılarak literatüre katkı sağlanabilir.

KAYNAKLAR

- Alpaslan, G., Macit, M., Özdemir, N. and Gökce, H. (2019). Synthesis, spectroscopic properties and DFT studies of copper(II) complex of (E)-1-((2,4-dichlorophenylimino)methyl)naphthalen-2-ol. *Inorganica Chimica Acta*, 484, 297–304.
- Antony, F. M., Mahony, R. S. and Joyce, M. W. (1999). Schiff base complexes of copper(II). *Croatica Chemica Acta*, 72(2–3), 685–703.
- Arjmand, F., Sayeed, F. and Muddassir, M. (2011). Synthesis of new chiral heterocyclic Schiff base modulated Cu(II)/Zn(II) complexes: Their comparative binding studies with CT-DNA, mononucleotides and cleavage activity. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, B103, 166.
- Atkins, P. and Friedman, R. (2005). *Molecular Quantum Mechanics*. Oxford University Press.
- Azaroff, L. V. (1968). *Elements of X-Ray Crystallography*. McGraw-Hill Companies.
- Becke, A. D. (1993). Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, 98, 5648–5652.
- Bernstein, J., Davis, R. E., Shimon, L. and Chang, N. -L. (1995). Patterns in Hydrogen Bonding: Functionality and Graph Set Analysis in Crystals. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 34, 1555–1573.
- Boys, S. F. (1950). A General Method of Calculation for the Stationary States of Any Molecular System. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 200(1063), 542–554.
- Bradshaw, L. J. (1992). *Laboratory of microbiology, 4. edition*. Saunders College Publishing.
- Buerger, M. J. (1960). *Crystal Structure Analysis*. John Wiley and Sons.
- Chen, S. L., Liu, Z., Liu, J., Han, G. C. and Li, Y. H. (2012). Synthesis, characterization, crystal structure and theoretical approach of Cu(II) complex with 4-((Z)-[(2-hydroxybenzoyl)hydrazono]methyl)benzoic acid. *Journal of Molecular Structure*, 1014, 110–118.
- Clarke, E. G. C. (1970). Isolation and Identification of Drugs in Pharmaceuticals. Body Fluids, and Post-mortem Material. *Journal of Medicinal Chemistry*, 13(2), 338–338.
- Cohen, M. D. and Schmidt, G. M. J. (1962). Photochromy and thermochromy of anils. *Journal of Physical Chemistry*, 66, 2442–2446.

- Coppens, P., Volkov, A., Abramov, Y. and Koritsanszky, T. (1999). On the errors in molecular dipole moments derived from accurate diffraction data. *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography*, 55(5), 965–967.
- Cramer, C. J. (2004). *Essentials of Computational Chemistry Theories and Models* Second Edition. In *John Wiley & Sons Ltd.*
- Csizmadia, I. G. (1976). *Theory and Practice of MO Calculations on Organic Molecules*. Elsevier.
- Cullity, B. D. (1966). *X-Işınlarının Difraksiyonu*. A. Sümer (çev.). İstanbul: İstanbul Teknik Üniversitesi Yayınları.
- Dennington, R., Keith, T. and Millam, J. (2009). GaussView, Version 5. In *Semichem Industry Numbering Committee*.
- Desai, S., Desai, P. and Desai, K. (2001). Synthesis of some Schiff bases, thiazolidones, and azetidinones derived from 2,6-diaminobenzo[1,2-d:4,5-d']bisthiazole and their anticancer Activities. *Heterocyclic Communications*, 7, 83–90.
- Elerman, Y., Elmali, A. and Özbey, S. (1998). Bis[N-(2-bromo-4-methylphenyl)naphthaldiminato]copper(II). *Acta Crystallographica Section C*, C(54), 1072–1074.
- Erdik, E. (2007). *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*. Gazi Büro Kitabevi Tic. Ltd. Şti.
- Erxleben, A. and Schumacher, D. (2001). Magnesium versus zinc coordination to multidentate Schiff base ligands. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 3039–3046.
- Farrugia, L. J. (1997). ORTEP-3 for windows - A version of ORTEP-III with a graphical user interface (GUI). *Journal of Applied Crystallography*, 30(5), 565–565.
- Farrugia, L. J. (1999). WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography. *Journal of Applied Crystallography*, 32, 837–838.
- Fessenden, R. J. and Fessenden, J. S. (1990). *Organik Kimya*. Günes Kitabevi Ltd.
- Fleming, I. (1976). *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*. John Wiley u. Sons LTD.
- Foresman, J. and Frisch, A. (1996). Exploring chemistry with electronic structure methods, 1996. In *Gaussian Inc, Pittsburgh, PA*.
- Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H. P., Izmaylov, A. F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J. L., Hada, M. and Fox, D. J. (2010). Gaussian09 Revision D.01, Gaussian Inc. Wallingford CT. In *Gaussian 09 Revision C.01*.

- Fukui, K. (1982). Role of frontier orbitals in chemical reactions. *Science*, 218, 747–754.
- Giacovazzo, C., Monaco, H. ., Artioli, G., Viterbo, D., Ferraris, G., Gilli, G., Zanotti, G. and Catti, M. (2002). *Fundamentals of Crystallography*. Oxford University Press.
- Glusker, J. P., Lewis, M. and Rossi, M. (1994). *Crystal Structure Analysis for Chemists and Biologists*. Wiley-VCH.
- Glusker, J. P. and Trueblood, K. N. (2010). *Crystal Structure Analysis A Primer Third Edition*. Oxford University Press.
- Grabarić, Z., Lazarević, Z. and Koprivanac, N. (1993). Simultaneous first-derivative spectrophotometric determination of nickel and manganese complexes with 2-(2-pyridylmethylenamino)phenol. *Analytical Letters*, 26, 2455–2471.
- Grüber, C. and Buß, V. (1989). Quantum-mechanically calculated properties for the development of quantitative structure-activity relationships (QSAR'S). pK_A-values of phenols and aromatic and aliphatic carboxylic acids. *Chemosphere*, 19, 1595–1609.
- Gündüz, T. (2012). *İnstrümental Analiz*. Gazi Kitabevi Tic. Ltd. Şti.
- Hadjoudis, E., Vittorakis, M. and Moustakali-Mavridis, I. (1987). Photochromism and thermochromism of schiff bases in the solid state and in rigid glasses. *Tetrahedron*, 43, 1345–1360.
- Hay, P. J. and Wadt, W. R. (1985a). Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitale. *The Journal of Chemical Physics*, 82(1), 299–310.
- Hay, P. J. and Wadt, W. R. (1985b). Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg. *The Journal of Chemical Physics*, 82(1), 270–283.
- Hinchliffe, A. (1987). *Ab Initio Determination of Molecular Properties*. Taylor and Francis.
- Hohenberg, P. and Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136, 864–871.
- Jeffrey, G. A. (1997). *An Introduction to Hydrogen Bonding*. Oxford University Press.
- Jensen, F. (1999). *Introduction to Computational Chemistry*. John Wiley & Sons Ltd.
- Jensen, L and Stout, G. (1990). X-Ray Structure Determination: A Practical Guide, Second Edition. In *Wiley-Interscience Publication*.
- Kani, Y., Ohba, S., Ishikawa, T., Sakamoto, M. and Nishida, Y. (1998). {2-[2-(Salicylideneaminomethyl) phenylimino-methyl] phenolato (2-)-N, N', O, O'} copper (II). *Acta Crystallographica Section C*, 54, 191–193.

- Kaynar, N. K., Yavuz, M., Tanak, H., Şahin, S., Büyükgüngör, O. and Açar, E. (2018). Crystal Structure of 2-((E)-(5-Bromo-2-hydroxybenzylidene)hydrazono)-1,2-diphenylethanone. *Crystallography Reports*, 63(3), 379–382.
- Khan, N. U. H., Pandya, N., Prathap, K. J., Kureshy, R. I., Abdi, S. H. R., Mishra, S. and Bajaj, H. C. (2011). Chiral discrimination asserted by enantiomers of Ni (II), Cu (II) and Zn (II) Schiff base complexes in DNA binding, antioxidant and antibacterial activities. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, A81, 199.
- Leach, A. R. (2001). *Molecular modelling: Principles and Applications (2nd Edition)*. England: Pearson Education Limited.
- Lewars, E. G. (2011). Computational chemistry: Introduction to the theory and applications of molecular and quantum mechanics. In *Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics*. Kluwer Academic Publishers.
- Lewine, I. N. (1991). *Quantum Chemistry*. Prentice-Hall.
- Liu, B. L., Wang, Y. X., Liu, Q. 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 Fur Naturforschung - Section B Journal of Chemical Sciences*, 67, 192–196.
- Lo, J., Yao, H., Liao, F., Wang, S. and Lu, T. (1997). (E)-2-Acetyl-pyrazine 4-nitro-phenyl-hydrazone. *Acta Crystallographica Section C*, 53, 848–850.
- Lumme, P., Elo, H. and Jänne, J. (1984). Antitumor activity and metal complexes of the first transition series. Trans-bis(salicylaldoximato)copper(II) and related copper(II) complexes, a novel group of potential antitumor agents. *Inorganica Chimica Acta*, 92, 241–251.
- Macit, M. ve Alpaslan, G. (2014). Crystal structure, spectroscopic properties and DFT studies on copper (II) complex of bis{(E)-1-[(2-phenoxyphenylimino)methyl]naphthalene-2-ol}chloroform solvate. In *Journal of Molecular Structure* (Vol. 1072, Issue 1, pp. 277–283).
- Macit, M., Tanak, H., Orbay, M. and Özdemir, N. (2017). Synthesis, crystal structure, spectroscopic characterization and DFT studies of bis[(1Z,2E)-N-(2,6-diethylphenyl)-N'-hydroxy-2-(hydroxyimino)acetimidamido]nickel(II). *Inorganica Chimica Acta*, 459, 36–44.
- McKie, D. and McKie, C. (1992). *Essentials of Crystallography*. Blackwell Scientific Publications.
- Merrick, J. ., Moran, D. and Radom, L. (2007). An evaluation of harmonic vibrational frequency scale factors. *Journal of Physical Chemistry A*, 111, 11683–11700.

- Mishra, M., Tiwari, K., Shukla, S., Mishra, R. and Vinod P. (2014). Synthesis, structural investigation, DNA and protein binding study of some 3d-metal complexes with N'-(phenyl-pyridin-2-yl-methylene)-thiophene-2-carboxylic acid hydrazide. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 132, 452.
- Moustakali-Mavridis, I., Hadjoudis, E. and Mavridis, A. (1978). Crystal and molecular structure of some thermochromic Schiff bases. *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, B34, 3709–3715.
- Mueller, M. (2001). *Fundamentals of Quantum Chemistry: Molecular Spectroscopy and Modern Electronic Structure Computations*. Kluwer Academic/Plenum Publishers.
- Mulliken, R. S. (1955). Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions. I. *The Journal of Chemical Physics*, 23(10), 1833–1840.
- Omar, M. A. (1975). *Elementary Solid State Physics: Principles and Applications*. Addison-Wesley series in solid state sciences.
- Özdoğan, T., Kara, M., Gümüş, S. ve Orbay, M. (2005). *Modern Fizik*. Pegem A Yayıncılık.
- Özek, A., Büyükgüngör, O., Albayrak, Ç. and Odabaşoğlu, M. (2008). X-ray crystal and computational structural study of (E)-2-[(2-chloro-phenyl)-iminometh-yl]-4-methoxy-phenol. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 64, 1579–1580.
- Pearson, R. (1986). Absolute electronegativity and hardness correlated with molecular orbital theory. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 83(22), 8440–8441.
- Pearson, R. G. (1989). Absolute Electronegativity and Hardness: Applications to Organic Chemistry. *Journal of Organic Chemistry*, 54(6), 1423–1440.
- Pérez-César, 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 salicylaldehyde ethylene sulfonic acid complex of Cu(II). *Journal of Crystallographic and Spectroscopic Research*, 16, 147–157.
- Raman, N., Muthuraj, V., Ravichandran, S. and Kulandaisamy, A. (2003). Synthesis, characterisation and electrochemical behaviour of Cu(II), Co(II), Ni(II) and Zn(II) complexes derived from acetylacetone and p-anisidine and their antimicrobial activity. *Proceedings of the Indian Academy of Sciences: Chemical Sciences*, 115(3), 161–167.
- Ramesh, R. and Sivagamasundari, M. (2003). Synthesis, spectral, and antifungal activity of Ru(II) mixed-ligand complexes. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 33, 899–910.
- Rhodes, G. (1999). *Crystallography made crystal clear: A guide for users of macromolecular models*. Academic Press.

- Serin, S. ve Gök, Y. (1988). Hidroksi Schiff bazı metal komplekslerinin tekstil boyamacılığında kullanılabilirliğinin incelenmesi. *Doğa*, 12, 325–331.
- Sheldrick, G. M. (2008). A short history of SHELX. *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography*, 64(1), 112–122.
- Shriver, D. and Atkins, P. (1999). *Inorganic Chemistry*. Oxford University Press.
- Slater, J. C. (1931). Molecular energy levels and valence bonds. *Physical Review*, 38(6), 1109–1144.
- Solomons, T. W. G. and Fryhle, C. B. (1999). *Organic Chemistry*. Wiley.
- Spek, A. L. (2001). *PLATON, a multipurpose crystallographic tool*. Utrecht University.
- Tanak, H. (2010). Quantum chemical computational studies on 2-methyl-6-[2-(trifluoromethyl)phenyliminomethyl]phenol. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 950, 5–12.
- 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(11), 1553–1565.
- Tanak, H., Alaman Açar, A. and Büyükgüngör, O. (2013). Combined experimental and DFT computational studies on (E)-1-(5-nitrothiophen-2-yl)-N-[4-(trifluoromethyl)phenyl]methanimine. *Journal of Molecular Structure*, 1048, 41–50.
- 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). In *Journal of Molecular Structure* (Vol. 1174, pp. 184–191).
- Toy, M., Tanak, H. and Şenöz, H. (2015). Identification of structural and spectral properties of synthesized 3-(p-isopropylphenyl)-5-(o,m,p-nitrophenyl)-1-phenylformazans: A combined experimental and DFT study. *Dyes and Pigments*, 113, 510–521.
- Türker, R., Hasdemir, E. and Yıldırım, Y. (1994). *Enstrümental Analiz Laboratuvarı*. Gazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi.
- Ünver, H. (2002). Crystal structure and spectroscopic studies of bis [N-(2-iodo)-naphthaldiminato] copper (II). *Journal of Molecular Structure*, 641, 35–40.
- Ünver, H. and Durlu, T. N. (2001). Synthesis and crystal structure of bis[2-[N-(2-chlorophenyl) formimidayl]-1-naphtholato]-(6Cl)copper(II). *Journal of Chemical Crystallography*, 31, 479.
- Vigato, P. A. and Tamburini, S. (2004). The challenge of cyclic and acyclic schiff bases and related derivatives. *Coordination Chemistry Reviews*, 248, 1717–2128.
- Wadt, W. R. and Hay, P. J. (1985). Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for main group elements Na to Bi. *The Journal of Chemical Physics*, 82(1), 284–298.

Woolfson, M. M. (1997). *An Introduction to X-Ray Crystallography*. Cambridge University Press.

Xiao, Y., Bi, C., Fan, Y., Cui, C., Zhang, X. and Dou, Q. (2008). L-glutamine Schiff base copper complex as a proteasome inhibitor and an apoptosis inducer in human cancer cells. *International Journal of Oncology*, 33, 1073–1079.



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı-Soyadı : Nihal KAN KAYNAR
 Uyuğu : Türkiye Cumhuriyeti
 Doğum tarihi ve yeri : 06.01.1984 İNEBOLU
 Medeni hali : Evli
 e-posta : nihal_kan84@windowslive.com



Eğitim Derecesi	Okul/Program	Mezuniyet Yılı
Lisans	Ondokuzmayıs Üniversitesi	2008
Yüksek Lisans	Ondokuzmayıs Üniversitesi	2015

Yabancı Dili

İngilizce

Bilimsel Faaliyetler (Yayınlar, Bildiriler, Katıldığı Projeler)

1. Kan Kaynar, N., Tanak, H., Macit, M. and Özdemir, N. (2020) Crystal structure and DFT computational studies of (E)-2,4-di-tert-butyl-6-[[3-(trifluoromethyl)benzyl]iminomethyl]phenol. *Acta Cryst, E76*, 732-735. <https://doi.org/10.1107/S205698902000537X>