



T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

**KETO GRUBU İÇEREN PİRİDAZİN TÜREVİ BAZI
BİLEŞİKLERDEN SENTEZLENMİŞ TEK KRİSTALLERİN
YAPILARININ ÇEŞİTLİ SPEKTROSKOPİK VE HESAPLAMALI
YÖNTEMLERLE AYDINLATILMASI**

Doktora Tezi

Cemile BAYDERE

Danışman
Doç. Dr. Necmi DEGE

SAMSUN
2021

T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI



**KETO GRUBU İÇEREN PİRİDAZİN TÜREVİ BAZI
BİLEŞİKLERDEN SENTEZLENMİŞ TEK KRİSTALLERİN
YAPILARININ ÇEŞİTLİ SPEKTROSKOPİK VE HESAPLAMALI
YÖNTEMLERLE AYDINLATILMASI**

Doktora Tezi

Cemile BAYDERE

Danışman
Doç. Dr. Necmi DEGE

SAMSUN
2021

TEZ KABUL VE ONAYI

Cemile BAYDERE tarafından, Doç. Dr. Necmi DEGE danışmanlığında hazırlanan “Keto Grubu İçeren Piridazin Türevi Bazı Bileşiklerden Sentezlenmiş Tek Kristallerin Yapılarının Çeşitli Spektroskopik ve Hesaplamalı Yöntemlerle Aydınlatılması” başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından 29.07.2021 tarihinde yapılan sınav sonucunda oy birliği ile başarılı bulunarak Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

	Unvanı Adı Soyadı Üniversitesi Ana Bilim/Ana Sanat Dalı	İmza	Sonuç
Başkan (Danışman)	Doç. Dr. Necmi DEGE Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fizik Anabilim Dalı		<input checked="" type="checkbox"/> Kabul <input type="checkbox"/> Ret
Üye	Prof. Dr. Cem Cüneyt ERSANLI Sinop Üniversitesi Fizik Bölümü		<input checked="" type="checkbox"/> Kabul <input type="checkbox"/> Ret
Üye	Prof. Dr. Hasan KOCAOKUTGEN Ondokuz Mayıs Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı		<input checked="" type="checkbox"/> Kabul <input type="checkbox"/> Ret
Üye	Doç. Dr. Şehriman ATALAY Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fizik Anabilim Dalı		<input checked="" type="checkbox"/> Kabul <input type="checkbox"/> Ret
Üye	Dr. Öğr. Üyesi Sevgi KANSIZ Samsun Üniversitesi Fizik Bölümü		<input checked="" type="checkbox"/> Kabul <input type="checkbox"/> Ret

Bu tez, Enstitü Yönetim Kurulunca belirlenen ve yukarıda adları yazılı jüri üyeleri tarafından uygun görülmüştür.

ONAY
... / ... / ...
Prof. Dr. Ali BOLAT
Enstitü Müdürü

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK BEYANI

Hazırladığım doktora tezinin bütün aşamalarında bilimsel etiğe ve akademik kurallara riayet ettiğimi, çalışmada doğrudan veya dolaylı olarak kullandığım her alıntıya kaynak gösterdiğimi ve yararlandığım eserlerin Kaynaklar'da gösterilenlerden oluştuğunu, her unsurun enstitü yazım kılavuzuna uygun yazıldığını ve TÜBİTAK Araştırma ve Yayın Etiği Kurulu Yönetmeliği'nin 3. bölüm 9. maddesinde belirtilen durumlara aykırı davranılmadığını taahhüt ve beyan ederim.

İmza
29/07/2021
Cemile BAYDERE

TEZ ÇALIŞMASI ÖZGÜNLÜK RAPORU BEYANI

Tez Başlığı : Keto Grubu İçeren Piridazin Türevi Bazı Bileşiklerden Sentezlenmiş Tek Kristallerin Yapılarının Çeşitli Spektroskopik ve Hesaplamalı Yöntemlerle Aydınlatılması

Yukarıda başlığı belirtilen tez çalışması için şahsım tarafından 29.07.2021 tarihinde intihal tespit programından alınmış olan özgünlük raporu sonucunda;

Benzerlik oranı : % 24

Tek kaynak oranı : % 3 çıkmıştır.

İmza
29/07/2021
Doç. Dr. Necmi DEGE

ÖZET

KETO GRUBU İÇEREN PİRİDAZİN TÜREVİ BAZI BİLEŞİKLERDEN SENTEZLENMİŞ TEK KRİSTALLERİN YAPILARININ ÇEŞİTLİ SPEKTROSKOPİK VE HESAPLAMALI YÖNTEMLERLE AYDINLATILMASI

Cemile BAYDERE

Ondokuz Mayıs Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

FİZİK ANABİLİM DALI

Doktora, Temmuz/2021

Danışman: Doç. Dr. Necmi DEGE

Bu tez çalışmasında sekiz adet piridazin bileşiği sentezlenmiştir. Sentezlenen kristallerin kırınım verileri Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fizik Bölümü Kristalografi Laboratuvarındaki *STOE IPDS-II* difraktometresi kullanılarak elde edilmiştir. Kristallerin yapı çözümleri, *WinGX* paket programı içindeki *SHELXT-2018/1* yazılımı ile direkt yöntemler kullanılarak belirlenmiştir. Atomik parametreler *SHELXL-2018/3* ile tam matris en küçük kareler yöntemi ve fark Fourier yöntemleri kullanılarak artılmıştır.

Sentezlenmiş sekiz kristalin deneysel ve kuramsal olarak birim hücre paket diyagramları, hidrojen bağı geometrileri, bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları elde edilmiştir. X-ışını kırınımı verilerinden ve YKF/B3LYP/6-311G++(d,p) yöntemi kullanılarak elde edilen bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları değerleri karşılaştırılmıştır. Karşılaştırılan bu deneysel ve kuramsal sonuçların birbirleriyle oldukça uyumlu olduğu görülmüştür.

Crystal Explorer 17.5 programı kullanılarak tüm yapıların Hirshfeld yüzeyi belirlenerek molekül içi, moleküler arası etkileşimler araştırılmış ve parmak izi haritaları elde edilmiştir. Deneysel olarak X-ışını kırınımından ve kuramsal olarak Hirshfeld yüzey analizi çalışmalarından elde edilen molekül içi ve moleküler arası etkileşimler karşılaştırılmıştır. Karşılaştırılan bu değerlerin oldukça uyum içerisinde olduğu görülmüştür.

Ayrıca kristallerin moleküler enerjileri, moleküler elektrostatik potansiyel haritaları ve sınır yörüngemeleri (HOMO, LUMO) YKF/B3LYP/6-311G++(d,p) hesaplama yöntemi kullanılarak kuramsal olarak incelenmiştir. Sentezlenmiş bazı bileşiklerin deneysel ve kuramsal olarak IR spektrumları belirlenmiştir ve bu spektrumların birbirlerine karşı kıyaslanmaları yapılmıştır. Karşılaştırılan deneysel ve kuramsal IR spektrumlarının birbiriyle oldukça uyum içerisinde olduğu görülmüştür. Sentezlenmiş bazı bileşiklerin deneysel ve kuramsal olarak UV-vis spektrumları belirlenmiştir ve bu spektrumların birbirlerine karşı kıyaslanmaları yapılmıştır. Karşılaştırılan deneysel ve kuramsal UV-vis spektrumlarının birbiriyle oldukça uyum içerisinde olduğu görülmüştür. Kuramsal IR ve UV-vis hesaplamaları için YKF/B3LYP/6-311G++(d,p) baz seti seçilmiştir. Son olarak sentezlenmiş bazı kristallerin TGA/DTA analizleri yapılmıştır.

Anahtar Sözcükler: piridazin, X-ışını kırınımı yöntemi, yoğunluk fonksiyoneli kuramı, Hirshfeld yüzey analizi, FT-IR, UV-vis, termal analiz.

ABSTRACT

ILLUMINATION OF THE STRUCTURES OF SINGLE CRYSTALS SYNTHESIZED FROM SOME PYRIDAZINE DERIVATIVE COMPOUNDS CONTAINING THE KETO GROUP BY VARIOUS SPECTROSCOPIC AND COMPUTATIONAL METHODS

Cemile BAYDERE

Ondokuz Mayıs University

Institute of Graduate Studies

Department of Physics

Ph.D., July/2021

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Necmi DEGE

In this thesis study, eight pyridazine compounds have been synthesized. The diffraction data of these synthesized crystals were obtained using *the STOE IPDS-II* diffractometer at the Ondokuz Mayıs University Physics Department Crystallography Laboratory. Structural solutions of crystals were determined using direct methods with *SHELXT-2018/1* software in *WinGX* package program. Atomic parameters were refined with *SHELXL-2018/3* using full matrix least squares method and difference Fourier methods.

Unit cell packet diagrams, hydrogen bond geometries, bond lengths, bond angles and torsion angles of eight synthesized crystals were obtained experimentally and theoretically. The bond lengths, bond angles and torsion angle values obtained from X-ray diffraction data and using the DFT/B3LYP/6-311G++(d,p) method were compared. It has been seen that these experimental and theoretical results compared are quite compatible with each other.

By using the *Crystal Explorer 17.5* program, the Hirshfeld surface of all structures was determined, and intramolecular and intermolecular interactions were investigated and fingerprint maps were obtained. Intramolecular and intermolecular interactions obtained experimentally from X-ray diffraction and theoretically obtained from Hirshfeld surface analysis studies were compared. These compared values has been seen to be in good agreement.

In addition, the molecular energies, molecular electrostatic potential maps and boundary orbitals (HOMO, LUMO) of the crystals were theoretically investigated using the DFT/B3LYP/6-311G++(d,p) calculation method. Experimentally and theoretically IR spectra of some synthesized compounds were determined and these spectra were compared against each other. The experimental and theoretical IR spectra compared has been seen to be in good agreement with each other. Experimentally and theoretically UV-vis spectra of some synthesized compounds were determined and these spectra were compared against each other. The experimental and theoretical UV-vis spectra compared has been seen to be in good agreement with each other. The DFT/B3LYP/6-311G++(d,p) base set was chosen for the theoretical IR and UV-vis calculations. Finally, TGA/DTA analyzes of some synthesized crystals were made.

Keywords: pyridazine, X-ray diffraction method, density functional theory, Hirshfeld surface analysis, FT-IR, UV-vis, thermal analysis.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
İÇİNDEKİLER	v
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE/VEYA KAYNAK ÖZETLERİ	7
2.1. Piridazin	7
2.2. Piridazin Halkasının Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	8
2.3. Spektroskopi ve Elektromanyetik Spektrum	10
2.4. Organik Moleküllerin Infrared Spektroskopisi	12
2.5. Infrared Spektrumunu Yorumlama	14
2.6. Ultraviyole Spektroskopisi	16
2.7. Ultraviyole Spektrumunun Yorumlanması: Konjugasyon Etkisi	17
2.8. X-Işınları ve Elde Edilmesi	18
2.8.1. Sürekli X-Işınları	19
2.8.2. Karakteristik X-Işınları	20
2.8.3. X-Işını Tüpü	22
2.9. Bragg Yasası	23
2.10. Hidrojen Bağı	24
2.10.1. Zayıf Hidrojen Bağı	25
2.10.2. Orta Hidrojen Bağı	25
2.10.3. Orta-Güçlü Hidrojen Bağı	25
2.10.3.1. Yük Destekli Hidrojen Bağı (CAHB)	26
2.10.3.2. Rezonans Destekli Hidrojen Bağı (RAHB)	26
2.10.4. Çok Güçlü Hidrojen Bağı	26
2.11. Hidrojen Bağı Desenleri	28
2.12. Hirshfeld Yüzey Analizi	29
2.13. Hirshfeld Yüzeyinin Özellikleri: Hacim, Yüzey Alanı ve Eğrilik Fonksiyonları	30
2.14. İki Boyutlu Parmakizi Plotları	31
2.15. Yoğunluk Fonksiyonel Kuramı	31
2.15.1. Elektron Yoğunluğu	32
2.15.2. Çift Yoğunluğu	32
2.15.3. Hohenberg ve Kohn Teoremi	33
2.15.4. Kohn ve Sham Yöntemi	36
2.16. Yoğunluk Fonksiyonelleri	39
2.16.1. Becke Değiş Tokuş Enerjisi Fonksiyoneli ve Potansiyeli	39
2.16.2. Lee, Yang ve Parr Korelasyon Enerji Fonksiyoneli ve Potansiyeli	40
2.17. Baz Setleri	41
2.17.1. Baz Setlerinin Sınıflandırılması	42
2.17.2. Pople Tipi Baz Setleri	43

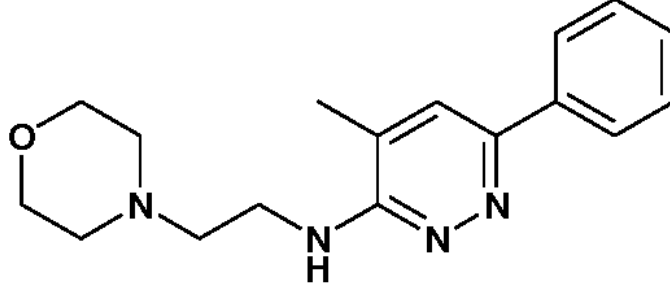
3. MATERYAL VE YÖNTEM	45
3.1. Kullanılan Kimyasallar	45
3.2. Bileşiklerin Sentezlenmesi.....	45
3.2.1. Metil 2-(5-(2,6-diklorobenzil)-6-okso-3-fenilpiridazin-1(6 <i>H</i>)-il) asetat [C ₂₀ H ₁₆ Cl ₂ N ₂ O ₃] Bileşiğinin Sentezi.....	45
3.2.2. Etil 2-(5-(3-klorobenzil)-6-okso-3-fenilpiridazin-1(6 <i>H</i>)-il) asetat [C ₂₁ H ₁₉ ClN ₂ O ₃] Bileşiğinin Sentezi	46
3.2.3. (<i>E</i>)-6-(4-hidroksi-3-metoksistiril)-4,5-dihidropiridazin-3(2 <i>H</i>)-on [C ₁₃ H ₁₄ N ₂ O ₃] Bileşiğinin Sentezi	46
3.2.4. Polimorf 2-(5-benzil-6-okso-3-fenil-1,6-dihidropiridazin-1-il) asetik asit [C ₁₉ H ₁₆ N ₂ O ₃] Bileşiğinin Sentezi.....	47
3.2.5. (<i>E</i>)-6-(4-metilstiril)-4,5-dihidropiridazin-3(2 <i>H</i>)-on [C ₁₃ H ₁₄ N ₂ O] Bileşiğinin Sentezi.....	47
3.2.6. 2-(5-(4-metilbenzil)-6-okso-3-fenilpiridazin-1(6 <i>H</i>)-il) asetik asit [C ₂₀ H ₁₈ N ₂ O ₃] Bileşiğinin Sentezi	48
3.2.7. (<i>E</i>)-etil 2-(5-(4-metilbenzil)-6-okso-3-stirilpiridazin-1(6 <i>H</i>)-il) asetat [C ₂₄ H ₂₄ N ₂ O ₃] Bileşiğinin Sentezi.....	48
3.3. Ölçüm Sistemleri	49
3.3.1. STOE IPDS-II Görüntü Plakası Dedektörü	49
3.3.2. Kristal Yapı Çözümleme Yöntemi.....	50
3.3.3. Kuramsal Hesaplamalar	50
3.3.4. FT-IR Ölçümleri	51
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	52
4.1. X-Işını Kırınım Çalışmaları	52
4.1.1. Metil 2-(5-(2,6-diklorobenzil)-6-okso-3-fenilpiridazin-1(6 <i>H</i>)-il) asetat [C ₂₀ H ₁₆ Cl ₂ N ₂ O ₃] Kristalinin X-ışınları Kırınımı Yöntemi ile Kristal Yapı Tayini.....	52
4.1.2. Etil 2-(5-(3-klorobenzil)-6-okso-3-fenilpiridazin-1(6 <i>H</i>)-il) asetat [C ₂₁ H ₁₉ ClN ₂ O ₃] Kristalinin X-ışınları Kırınımı Yöntemi ile Kristal Yapı Tayini	56
4.1.3. (<i>E</i>)-6-(4-hidroksi-3-metoksistiril)-4,5-dihidropiridazin-3(2 <i>H</i>)-on [C ₁₃ H ₁₄ N ₂ O ₃] Kristalinin X-ışınları Kırınımı Yöntemi ile Kristal Yapı Tayini	61
4.1.4. Polimorf 2-(5-benzil-6-okso-3-fenil-1,6-dihidropiridazin-1-il) asetik asit Kristallerinin [C ₁₉ H ₁₆ N ₂ O ₃] X-ışınları Kırınımı Yöntemi ile Kristal Yapı Tayini.....	65
4.1.5. (<i>E</i>)-6-(4-metilstiril)-4,5-dihidropiridazin-3(2 <i>H</i>)-on [C ₁₃ H ₁₄ N ₂ O] Kristalinin X- ışınları Kırınımı Yöntemi ile Kristal Yapı Tayini.....	73
4.1.6. 2-(5-(4-metilbenzil)-6-okso-3-fenilpiridazin-1(6 <i>H</i>)-il) Asetik Asit [C ₂₀ H ₁₈ N ₂ O ₃] Kristalinin X-ışınları Kırınımı Yöntemi ile Kristal Yapı Tayini	77
4.1.7. (<i>E</i>)-etil 2-(5-(4-metilbenzil)-6-okso-3-stirilpiridazin-1(6 <i>H</i>)-il) Asetat [C ₂₄ H ₂₄ N ₂ O ₃] Kristalinin X-ışınları Kırınımı Yöntemi ile Kristal Yapı Tayini	81
4.2. Hirshfeld Yüzey Analizi Çalışmaları	86
4.2.1. Metil 2-(5-(2,6-diklorobenzil)-6-okso-3-fenilpiridazin-1(6 <i>H</i>)-il) Asetat [C ₂₀ H ₁₆ Cl ₂ N ₂ O ₃] Kristalinin Hirshfeld Yüzey Analizi.....	86
4.2.2. Etil 2-(5-(3-klorobenzil)-6-okso-3-fenilpiridazin-1(6 <i>H</i>)-il) Asetat [C ₂₁ H ₁₉ ClN ₂ O ₃] Kristalinin Hirshfeld Yüzey Analizi	89
4.2.3. (<i>E</i>)-6-(4-hidroksi-3-metoksistiril)-4,5-dihidropiridazin-3(2 <i>H</i>)-on [C ₁₃ H ₁₄ N ₂ O ₃] Kristalinin Hirshfeld Yüzey Analizi	92
4.2.4. Polimorf 2-(5-benzil-6-okso-3-fenil-1,6-dihidropiridazin-1-il) Asetik Asit [C ₁₉ H ₁₆ N ₂ O ₃] Kristallerinin Hirshfeld Yüzey Analizi	94
4.2.5. (<i>E</i>)-6-(4-metilstiril)-4,5-dihidropiridazin-3(2 <i>H</i>)-on [C ₁₃ H ₁₄ N ₂ O] Kristalinin Hirshfeld Yüzey Analizi	98

4.2.6. 2-(5-(4-metilbenzil)-6-okso-3-fenilpiridazin-1(6 <i>H</i>)-il) Asetik Asit [C ₂₀ H ₁₈ N ₂ O ₃] Kristalinin Hirshfeld Yüzey Analizi	100
4.2.7. (<i>E</i>)-etil 2-(5-(4-metilbenzil)-6-okso-3-stirilpiridazin-1(6 <i>H</i>)-il) Asetat [C ₂₄ H ₂₄ N ₂ O ₃] Kristalinin Hirshfeld Yüzey Analizi	102
4.3. Frontier Moleküler Orbital (FMO) ve Moleküler Elektrostatik Potansiyel Çalışmaları	103
4.3.1. Metil 2-(5-(2,6-diklorobenzil)-6-okso-3-fenilpiridazin-1(6 <i>H</i>)-il) Asetat [C ₂₀ H ₁₆ Cl ₂ N ₂ O ₃] Kristalinin Frontier Moleküler Orbital ve Moleküler Elektrostatik Potansiyel Analizleri	103
4.3.2. Etil 2-(5-(3-klorobenzil)-6-okso-3-fenilpiridazin-1(6 <i>H</i>)-il) Asetat [C ₂₁ H ₁₉ ClN ₂ O ₃] Kristalinin Frontier Moleküler Orbital ve Moleküler Elektrostatik Potansiyel Analizi	106
4.3.3. (<i>E</i>)-6-(4-hidroksi-3-metoksistiril)-4,5-dihidropiridazin-3(2 <i>H</i>)-on [C ₁₃ H ₁₄ N ₂ O ₃] Kristalinin Frontier Moleküler Orbital ve Moleküler Elektrostatik Potansiyel Analizi	108
4.3.4. Polimorf 2-(5-benzil-6-okso-3-fenil-1,6-dihidropiridazin-1-il) Asetik Asit [C ₁₉ H ₁₆ N ₂ O ₃] Kristallerinin Frontier Moleküler Orbital ve Moleküler Elektrostatik Potansiyel Analizi	110
4.3.5. (<i>E</i>)-6-(4-metilstiril)-4,5-dihidropiridazin-3(2 <i>H</i>)-on [C ₁₃ H ₁₄ N ₂ O] Kristalinin Frontier Moleküler Orbital ve Moleküler Elektrostatik Potansiyel Analizi.....	113
4.3.6. 2-(5-(4-metilbenzil)-6-okso-3-fenilpiridazin-1(6 <i>H</i>)-il) Asetik Asit [C ₂₀ H ₁₈ N ₂ O ₃] Kristalinin Frontier Moleküler Orbital ve Moleküler Elektrostatik Potansiyel Analizi	115
4.3.7. (<i>E</i>)-etil 2-(5-(4-metilbenzil)-6-okso-3-stirilpiridazin-1(6 <i>H</i>)-il) Asetat [C ₂₄ H ₂₄ N ₂ O ₃] Kristalinin Frontier Moleküler Orbital ve Moleküler Elektrostatik Potansiyel Analizi	117
4.4. IR Çalışmaları	119
4.4.1. (<i>E</i>)-6-(4-metilstiril)-4,5-dihidropiridazin-3(2 <i>H</i>)-on [C ₁₃ H ₁₄ N ₂ O] Kristalinin IR Çalışması.....	119
4.4.1.1. N–H Titreşimleri.....	122
4.4.1.2. C–H Titreşimleri	122
4.4.1.3. Karbonil C=O Titreşimleri.....	123
4.4.1.4. C=N ve N–N Titreşimleri	123
4.4.1.5. C=C and C–C Titreşimleri	123
4.5. UV-vis Çalışmaları	124
4.5.1. (<i>E</i>)-6-(4-metilstiril)-4,5-dihidropiridazin-3(2 <i>H</i>)-on [C ₁₃ H ₁₄ N ₂ O] Kristalinin UV- vis Çalışması	124
4.6. TGA/DTA Termal Analiz Çalışmaları	125
4.6.1. (<i>E</i>)-6-(4-metilstiril)-4,5-dihidropiridazin-3(2 <i>H</i>)-on [C ₁₃ H ₁₄ N ₂ O] Kristalinin TGA/DTA Termal Analiz Çalışması	125
5. SONUÇLAR	126
5.1. X-Işını Kırınımı Çalışmaları	126
5.2. Deneysel ve Teorik Yöntemler ile Yapılan Çalışmalar	128
5.3. Hirshfeld Yüzey Analizi Çalışmaları	128
5.4. Frontier Moleküler Orbital ve Moleküler Elektrostatik Potansiyel Analizi Çalışmaları	131
5.5. IR Çalışmaları	132
5.6. UV-vis Çalışmaları	132
5.7. Öneriler	132

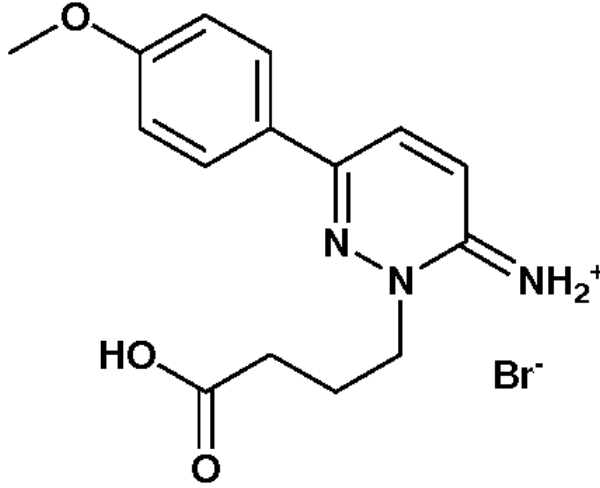
6. KAYNAKLAR	133
ÖZ GEÇMİŞ	136

1. GİRİŞ

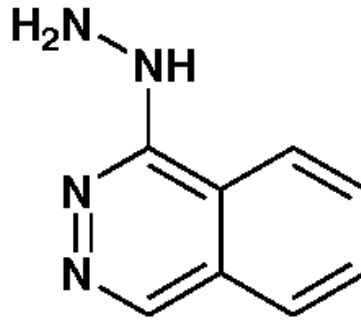
Minaprine (Şekil 1.1), Gabazin (Şekil 1.2) ve Hidralizin (Şekil 1.3) gibi biyolojik olarak aktif bileşiklerin çoğu, tekrarlayan bir yapısal bileşen olarak piridazin içerir.



Şekil 1.1. Minaprin'in yapısı



Şekil 1.2. Gabazin'in yapısı



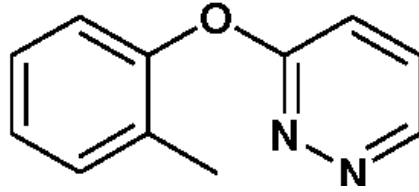
Şekil 1.3. Hidralizin'in yapısı

Piridazinlerin evde kullanımını yoktur, ancak çoğunlukla araştırma ve sanayide karmaşık organik bileşiklerin çoğu için yapı taşı olarak bulunur (Attanasi, vd., 2009). Piridazinler bazı heterosikliklerin sentezinde kullanılırlar. Ayrıca organik kimyada ara

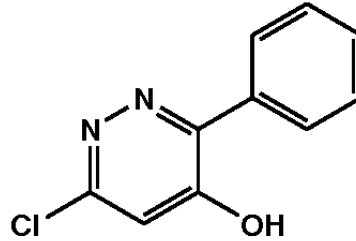
ürün olarak kullanılırlar. 3,6-di(piridin-2-il)piridazinler(DPPs) bakır(I) ve gümüş(I) gibi metal kompleksler için iyi bilinen ligandlardır ve bu iyonlarla farklı özellikler gösterirler. (Hoogenboom, vd., 2006). Fonksiyonel grupların bağlı olduğu piridazinler doğal ürün sentezleri için de yapı taşı olarak kullanılırlar.

Piridazinlerin ayrıca antibakteriyel, antibiyotik, anti-depresan, anti-diyabetik, anti-hipertansif, analjezik, anti-tümör, antiviral, nefrotropik, antiinflamatuvar, anti-viral, anti-kanser, anti-agregasyon, antiepileptik gibi çok yönlü biyolojik aktiviteler sergilediği bilinmektedir (Linn ve Sharkey, 1957).

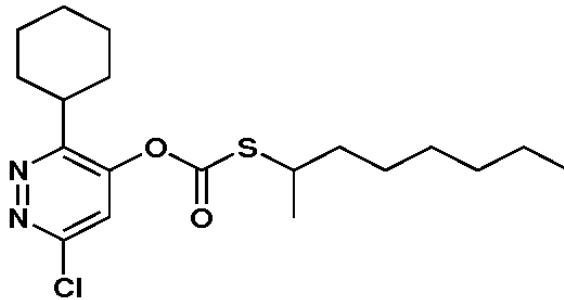
Bu bileşikler ayrıca uykusuzluk dahil uyku bozukluklarının tedavisinde ve sedasyon hipnoz, anestezi, uyku ve kas gevşemesini indüklemek için kullanılır. Piridazin yapısı ayrıca Kredazin (Şekil 1.4), Piridafol (Şekil 1.5) ve Piridat (Şekil 1.6) gibi bir dizi herbisit içinde de bulunur (Han, vd., 2007).



Şekil 1.4. Kredazin'in yapısı



Şekil 1.5. Piridafol'un yapısı



Şekil 1.6. Piridat'ın yapısı

Piridazinler, konjuge sistemlerdeki verimli elektron alıcıları olarak ve bazı yeni koordinasyon komplekslerinin sentezinde ligand olarak da bilinirler. Sübstitüe piridazin esaslı bileşiklerin birçok yönden uygulamaları olmasından dolayı geniş bir şekilde araştırılmıştır. Bu sübstitüe edilmiş bileşikler stearyl-CoA desaturaz inhibisyonu olarak ve siklooksijenaz enzimine, asetilkolin esteraza, inhibitörler olarak aldoz reduktaza karşı kullanılırlar (Ellis, 1987).

Piridazinler, enzimlerin çeşitli düzenleme süreçlerine müdahale eder ve ilaç tasarımında geniş uygulamalar bulur. Benzer şekilde, tarım bilimi onların yüksek biyolojik aktivitelerinden yararlanır ve sübstitüsyon desenleri değiştirilmiş piridazinler güçlü mantar öldürücü özellikleri destekler. Sübstitüe piridazinler arasında 3-aminopiridazin biriminin farmakolojik açıdan ilginç olduğu kanıtlanmıştır. Örneğin Minaprin, şu anda bir antidepresan olarak kullanılan psikotropik bir ilaçtır (Boger, vd., 1984).

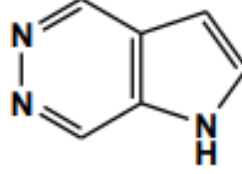
Piridazinler ayrıca *in vitro* anti lösemik aktiviteden sorumlu PIM kinaz inhibitörleri olarak tanımlanır. Bu bileşikler ayrıca bitkiler üzerinde hızlı sistemik bir etkiye sahiptir ve çok düşük konsantrasyonlarda aktiftirler. Piridazin türevlerinden bazıları, fitohormonlar ve bazı bitki büyüme düzenleyicileri ile ilgili kimyasal yapılarına sahiptir. Çeşitli biyokimyasal reaksiyon yolları içeren canlı hücrelerde benzer kimyasal yapılar olur. Bazı yeni sentezlenen piridazin türevleri de yapıları, kararlılıkları ve reaktiviteleri ve yararlı biyolojik özelliklere sahip kararlı bileşikler oluşturma eğilimleri nedeniyle birçok araştırma alanında kullanılmıştır (Wisian-Neilson, vd., 1994).

Piridazinler Alzheimer hastalığını ve Parkinson gibi diğer norodejeneratif hastalıkları hedef alan yeni terapotik maddeler olarak da kullanılabilir. Son çalışmalar, piridazin türevlerinin dermatoz, prostat kanseri ve kuru göz bozukluklarının tedavisinde kullanılabileceğini göstermektedir. Ayrıca, piridazinler kardiyak kontraksiyonu arttırmak için kardiyotonik bileşimlerde aktif bir bileşen olarak kullanılan farmasötik olarak kabul edilebilir asit ilave tuzlarıdır (Wright ve Sigman, 1992).

Ayrıca basit piridazinler, halojen içermeyen yüksek alev geciktirici kapasite gösterir. Bu bileşikler, N-atom donör ligandlarının aksine koordinasyon kimyasında ligandlar olarak da kullanılmıştır; piridazinler kristal mühendisliği perspektifinden iyi

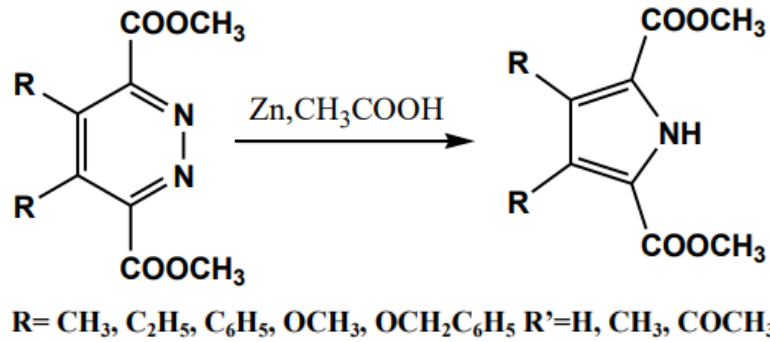
çalışılmamıştır, çünkü bu bileşikler kristal tasarımı için nadiren araştırılmıştır. Piridazinler ayrıca iptiken çerçevelerine, konjuge polimer sensörler, yüksek mekanik performanslı polimerler, gaz absorpsiyonu/depolama ve konak-konuk kimyası ve sıvı kristaller için araştırılan bileşiklere dahil edilmiştir (Zotti, vd., 1995).

İlginç bir şekilde, Boger ve çalışma arkadaşları, piridazinleri asetik asit içinde aktifleştirilmiş çinko çözeltilisine işlerken pirol sentezini bildirdiler (Şekil 1.7).



Şekil 1.7. Bir Herbisit-Pirol Piridazin Yapısı

Bu, yarı iletken polipiroler alanında büyük bir öneme ve yeniliğe sahiptir. Ayrıca piridazinler, Organik Işık Yayan Diyotlar (OLED'ler) ve Organik Fotovoltaik Hücre (OPV'ler) gibi çeşitli gerçek dünya uygulamaları için uygun olan organik ve organometalik polimerler için sentetik modeller ve yapı taşları olarak hizmet eder. Piridazinin bir türevi olan pirolpiridazin (Şekil 1.8), floresan özelliklere sahiptir ve sensörlerde, lazerlerde ve ayrıca kauçuğun vulkanizasyonunda kullanılır.



Şekil 1.8. Boger ve çalışma arkadaşlarının piridazinleri pirollere dönüştürmesi

Bu türevler, CRF'nin aşırı salgılanması gibi çeşitli bozuklukların tedavisinde de kullanılır ve ayrıca anti-proliferatif, anksiyolitik aktivite gösterir. Ayrıca bu bileşikler glokom tedavisinde de kullanılmaktadır (Wisian-Neilson, vd., 1994).

Piridazinler ayrıca elektriği iletme özelliklerine de sahiptir. Bu bileşikler, oda sıcaklığında iyi direnç, düşük yoğunluk gibi özelliklere sahiptir ve ince filmler oluşturmak üzere gerilebilir. Ek olarak, bu iletken polimerler nanopartiküllere dahil

edilebilir. Bu nedenle, bu bileşik, elektronik endüstrileri tarafından paketleme ve yalıtım malzemeleri olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu bileşik sınıfının ya sıfır bant aralığına ya da çok küçük bant aralığına sahip olduğu bulunmuştur (Linn ve Sharkey, 1957).

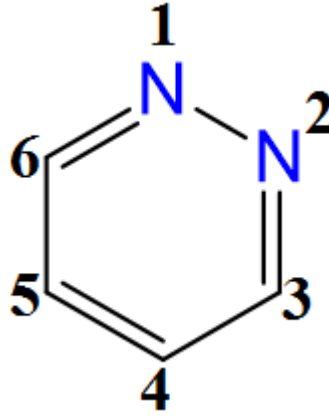
Bu tez çalışmasında piridazin türevi metil 2-(5-(2,6-diklorobenzil)-6-okso-3-fenilpiridazin-1(6*H*)-il) asetat [$C_{20}H_{16}Cl_2N_2O_3$], etil 2-(5-(3-klorobenzil)-6-okso-3-fenilpiridazin-1(6*H*)-il) asetat [$C_{21}H_{19}ClN_2O_3$], (*E*)-6-(4-hidroksi-3-metoksistiril)-4,5-dihidropiridazin-3(2*H*)-on [$C_{13}H_{14}N_2O_3$], polimorf 2-(5-benzil-6-okso-3-fenil-1,6-dihidropiridazin-1-il) asetik asit [$C_{19}H_{16}N_2O_3$], (*E*)-6-(4-metilistiril)-4,5-dihidropiridazin-3(2*H*)-on [$C_{13}H_{14}N_2O$], 2-(5-(4-metilbenzil)-6-okso-3-fenilpiridazin-1(6*H*)-il) asetik asit [$C_{20}H_{18}N_2O_3$] ve (*E*)-etil 2-(5-(4-metilbenzil)-6-okso-3-stirilpiridazin-1(6*H*)-il) asetat [$C_{24}H_{24}N_2O_3$] kristalleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bu kristallerin kristal yapıları tek kristal X-ışını kırınımı yöntemi ile aydınlatılmıştır. Tek kristal X-ışını kırınımı yöntemi ile bu kristallerin birim hücre paket diyagramları, hidrojen bağı geometrileri, bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları deneysel olarak incelenmiştir. Buradan elde ettiğimiz bilgilere ek olarak, molekülleri daha kapsamlı incelemek için moleküler enerjinin minimum olduğu optimize geometriler Gaussian 09W (Frisch, vd., 2009) paket programı içerisinde yer alan Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı (YFK) yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. YFK hesaplamalarında, Becke'nin üç-parametrelili değiş-tokuş fonksiyoneli (Becke, 1993) ile Lee, Yang ve Parr'ın korelasyon fonksiyoneli (Lee, vd., 1988) içeren ve en yaygın kullanıma sahip değiş-tokuş-korelasyon fonksiyonellerinden biri olan B3LYP karma fonksiyoneli kullanılmıştır. Baz seti olarak, iyi bir geometri ve anlamlı enerji değerleri veren 6-311G++(d,p) baz seti seçilmiştir. Deneysel ve kuramsal sonuçların karşılaştırılması için deneysel yapıdan elde edilen geometri ile YFK'dan elde edilen optimize geometri çakışması çizilmiştir. Bu hesaplamalara ek olarak, kristallerin moleküler enerjileri, moleküler elektrostatik potansiyel haritaları ve sınır yörüngemeleri 6-311G++(d,p) hesaplama yöntemi kullanılarak kuramsal olarak incelenmiştir. Ayrıca bazı bileşiklerin deneysel olarak FT-IR spektrumları Perkin-Elmer Pargamon 1000 PC FT-IR spektrometresi ile 400-4000 cm^{-1} aralığında kaydedilmiştir. Kuramsal olarak ise YFK/B3LYP/6-311G++(d,p) hesaplama yöntemi kullanılarak bileşiklerin IR spektrumları elde edilmiştir. Elde edilen bu deneysel ve teorik IR spektrumlarının karşılaştırılmaları yapılmıştır. Bazı kristallerin deneysel UV-

vis spektrumları elde edilmiştir. Elde edilen bu deneysel UV-vis spektrumlarının YFK/B3LYP/6-311G++(d,p) hesaplama yöntemi kullanılarak elde edilen teorik UV-vis spektrumları ile kıyaslanmaları yapılmıştır. Crystal Explorer 17.5 (Turner, vd., 2017) programı kullanılarak tüm yapıların Hirshfeld yüzeyi belirlenerek molekül içi, moleküler arası etkileşimler araştırılmış ve parmak izi haritaları elde edilmiştir. Sentezlenen kristallerin bazılarının TGA/DTA analizleri yapılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Piridazin

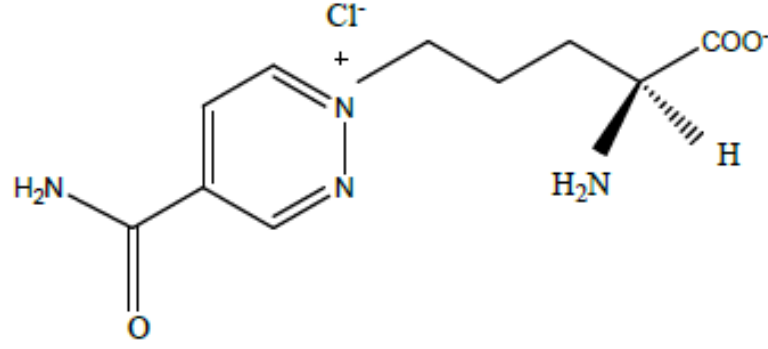
Piridazinler, moleküler formülü $C_4H_4N_2$ olan organik bir bileşiktir. İki bitişik azot atomuna sahip altı üyeli bir halka içerir ve aromatikdir. Üç izomerik diazinden piridazin (1,2-diazin), pirimidin (1,3-diazin) ve pirazin (1,4-diazin)'den biri olan piridazin, halka içi bir hidrazon olarak da kabul edilmektedir (Boulton, vd., 1968; Lenhert ve Castle, 1973).



Şekil 2.1. Piridazin'in molekül şekli

Piridazin yapısı ilk olarak Knorr tarafından bildirilmiş olup süstitüe piridazin 1886 yılında Fischer tarafından ve non-süstitüepiridazinil de 1895 yılında Tauber tarafından ilk defa elde edilmiştir (Lenhert ve Castle, 1973).

1988 yılında, aromatik piridazin yapısına sahip ilk doğal kökenli bileşik olan piridazomisin elde edilmiştir. *Streptomyces violaceoniger* sp. *Griseofuscus*'un kültüründen elde edilen piridazomisin, özellikle *Mucor hiemalis*'e karşı etkili antifungal bir antibiyotik olarak kullanılmaktadır (Grote, vd., 1988).



Şekil 2.2. Piridazomisin'in yapısı

2.2. Piridazin Halkasının Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Piridazin kokusu Piridin'e benzeyen dayanıklı, renksiz ve suda çözünen bir bileşiktir. Piridazin halkasının molekül ağırlığı 80.09 g/mol'dür. Erime noktası -8 °C'dir. Kaynama noktası 207 °C'dir (Pirimidin 123-124 °C; pirazin 118 °C). Piridazin halkasındaki azot atomlarının birbirine yakın olmasından dolayı pirimidin ve piridazine göre farklı kimyasal ve fiziksel özellikler göstermektedir (Mills ve Joule, 2000). Yüksek kaynama noktasına sahip olmasının nedeni yüksek dipol momentini (3.95 D) ile açıklanabilir (Castle, vd., 1973).

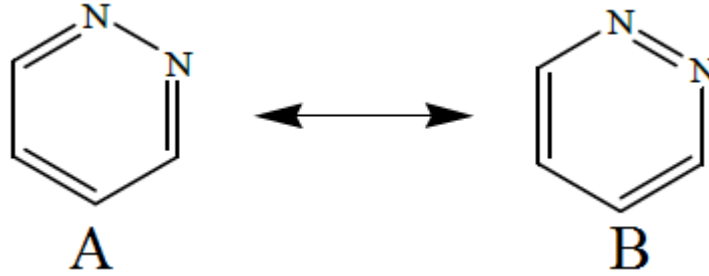
İki azot atomu içeren piridazin halkasının pirimidin halkasının herhangi bir azot atomuna göre daha iyi elektron akseptörü özelliği göstermesi nedeniyle dipol momentini pirimidinden (2.10 D) daha yüksektir. Pirazin ise dipol momente sahip değildir. (Eicher ve Hauptmann, 2003).

Piridazin'in azot atomları üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftleri nedeniyle suyla hidrojen bağı yapabildiği ve bu nedenle sudaki çözünürlüğünün iyi olduğu, alkol ve suyla tamamen karıştığı, benzen ve eterde de çözündüğü ancak ligroin ve siklohegzanda çözünmediği bildirilmiştir. -OH, -SH, NH₂ gibi bağ yapabilen hidrojen atomlarına sahip sübstitüentler piridazin molekülleri arasında moleküller arası hidrojen bağlarına (intramoleküler) neden olarak çözünürlüğü azaltırken, alkil grupları kullanılarak hidrojen atomlarının bloklanmasıyla çözünürlük artırılabilir (Castle, vd., 1973).

Piridazin diazinler arasında en yüksek pKa değerine sahiptir (piridazin pKa 2.33; pirimidin pKa 1.30; pirazin pKa 0.6). Piridinden (pKa 5.33) zayıf fakat pirimidin ve pirazinden kuvvetli bazdır (Boulton, vd., 1968; Castle, vd., 1973). Halkaya katılan sübstitüentlerin konumlarına göre pKa değerleri değişir. pKa değerleri en çok 2-

konumuna bağlı sübstitüentlere duyarlıdır. Daha sonra ise 3- ve 4- sübstitüentlere duyarlıdır (Mills ve Joule, 2000).

Piridazin iki Kekule yapısı bulunan aromatik bir halka sistemidir (Boulton, vd., 1968; Castle, vd., 1973).



Şekil 2.3. Piridazin'in kekule yapısı

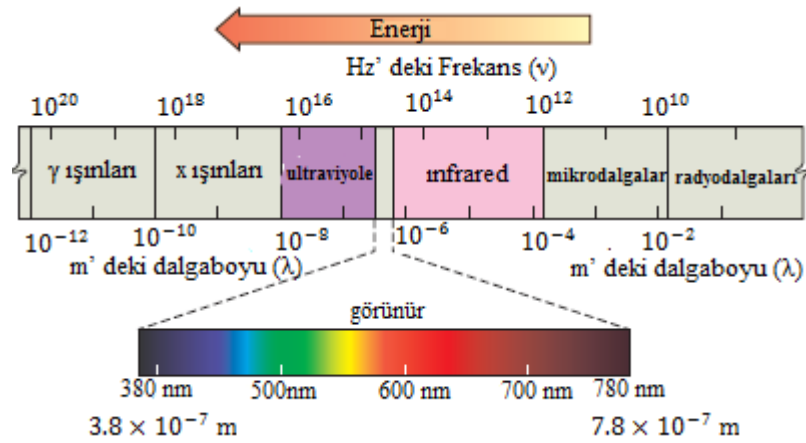
Çeşitli sübstitüe piridazinlerin kristal yapıları X-ışınları kristallografisi ile deneysel olarak incelendiğinde Kekule formlarının eşdeğer olmadığı ve iki azot atomu arasındaki bağın daha çok tek bağ karakterinde olduğu belirlenmiştir. Bundan dolayı A formu daha baskın olarak kabul edilmektedir. Daha dayanıklı form için rezonans enerjisi Davis tarafından 36.8-39.9 kcal/mol olarak hesaplanırken Maccola tarafından 22 kcal/mol olarak saptanmıştır (Castle, vd., 1973).

Piridazin yapısı için konjüstasyon enerjisi, teorik formasyon enerjisi ve deneysel formasyon enerjisi arasındaki farktan hesaplanarak Tjebbes tarafından 12.3 kcal/mol bulunurken, Cox tarafından 10 kcal/mol olarak saptanmıştır. İki kekule formundan birinin rezonans hibrite daha az katkısı olduğunu teorik ve pratik konjüstasyon değerleri arasındaki bu fark göstermektedir (Castle, vd., 1973).

Piridazin'in halka karbonlarının pozitif yapısının bir sonucu olarak nükleofilik sübstitüsyona uğraması ve elektrofilik atağa direnç göstermesi beklenir (Mills ve Joule, 2000). Halka üzerinde elektrofillerin azot atomuna saldırması sonucunda; protonlama, alkilasyon ve oksidasyon tepkimeleri gerçekleşebilmektedir. Karbon atomları üzerinden aromatik sübstitüsyon reaksiyonları yürütmenin zor olduğu fakat bazı durumlarda N-oksidasyonun bu durumu kolaylaştırdığı belirtilmiştir (Eicher ve Hauptmann, 2003).

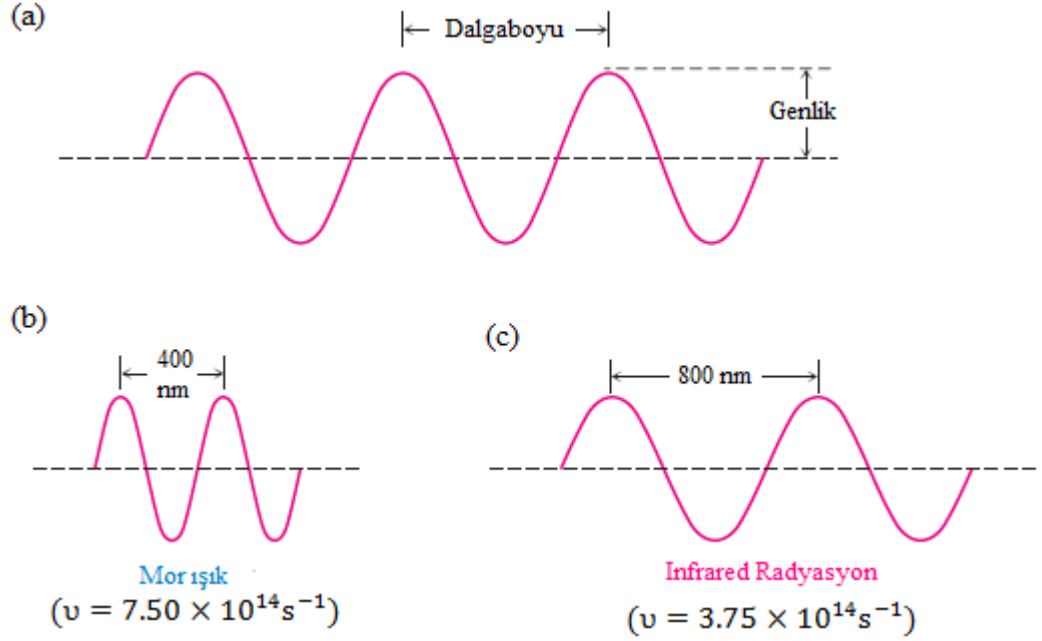
2.3. Spektroskopi ve Elektromanyetik Spektrum

Görünür ışık, X-ışınları, mikrodalgalar, radyo dalgaları vb. hepsi elektromanyetik radyasyonun farklı türleridir. Toplu olarak, onlar Şekil 2.4'de gösterilen elektromanyetik spektrumu oluştururlar. Elektromanyetik spektrum keyfi olarak bölgelere ayrılır, tanıdık görünür bölge tüm spektrumun sadece küçük bir bölümünü oluşturur, dalga boyu 3.8×10^{-7} ila 7.8×10^{-7} m'dir. Görünür bölge infrared ve ultraviyole bölgelerle çevrilidir (McMurry, 2011).



Şekil 2.4. Elektromanyetik spektrum uçtaki düşük frekanslı radyo dalgalarından uçtaki yüksek frekanslı (γ) ışınlarına dalga boyları ve frekansların sürekli bir aralığını kapsar. Bilinen görünür bölge, spektrumun ortasına yakın küçük bir kısmı oluşturur (McMurry, 2011)

Elektromanyetik radyasyonun genellikle ikili davranışa sahip olduğu söylenir. Bazı yönlerden foton adı verilen bir parçacığın özelliklerine sahiptir, diğer taraftan enerji dalgası gibi davranır. Tüm dalgalar gibi elektromanyetik radyasyon bir frekans, bir dalga boyu ve bir genlik ile karakterize edilir (Şekil 2.5).



Şekil 2.5. Elektromanyetik dalgalar bir dalga boyu, bir frekans, bir genlik ile karakterize edilir. (a) Dalga boyu (λ), ardışık iki dalga maksimumu arasındaki mesafedir. Genlik, merkezden ölçülen dalganın yüksekliğidir. (b), (c) Farklı elektromanyetik radyasyon türleri olarak algıladığımız şey, basitçe farklı dalga boylu ve frekanslı dalgalardır (McMurry, 2011)

Dalga boyu, λ (Yunan lambda), bir dalga ile maksimum arasındaki mesafedir. Frekans, ν (Yunanca nu), birim zaman başına sabit bir noktadan geçen ve genellikle saniyenin tersi (s^{-1}) veya Hertz, Hz ($1 \text{ Hz} = 1 \text{ s}^{-1}$) cinsinden verilen dalga sayısıdır. Genlik, orta noktadan tepeye ölçülen bir dalganın yüksekliğidir. Radyant enerji şiddeti, zayıf bir parıltı veya kör edici bir parlama olup olmadığı, dalganın genliğinin karesiyle orantılıdır. Metredeki (m) bir dalganın uzunluğu ile saniyenin tersindeki (s^{-1}) frekansının çarpımı saniye başına metredeki hızını (m/s) verir. Bir boşlukta hareket eden tüm elektromanyetik radyasyonun hızı sabit bir değerdir ışık hızı olarak adlandırılır ve c olarak kısaltılır. Sayısal değeri tam olarak $2.99792458 \times 10^8 \text{ m/s}$ olarak tanımlanır, genellikle $3.00 \times 10^8 \text{ m/s}$ 'ye yuvarlanır.

$$\text{Dalga boyu} \times \text{Frekans} = \text{Hız} \quad (2.1)$$

$$\lambda \text{ (m)} \times \nu \text{ (s}^{-1}\text{)} = c \text{ (m/s)} \quad (2.2)$$

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \text{ veya } \nu = \frac{c}{\lambda} \quad (2.3)$$

Tıpkı maddenin sadece atom adı verilen ayrık birimlerde gelmesi gibi elektromanyetik enerji sadece kuantaya denilen ayrık miktarlarda iletilir. Belirli bir ν

frekansının 1 kuantum enerjisine veya 1 fotona karşılık gelen enerji miktarı ϵ , Planck denklemi ile ifade edilir.

$$\epsilon = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.4)$$

Burada h = Planck sabiti [6.62×10^{-34} (J. s) = 1.58×10^{-34} (cal. s)]

c = Işık hızı (3.00×10^8 m/s)

λ = Dalgaboyu

Planck denklemi, belirli bir fotonun enerjisinin frekansı ile doğrudan değiştiğini, ancak dalga boyuyla ters orantılı olduğunu söyler. Yüksek frekanslar ve kısa dalga boyları gama ışınları gibi yüksek enerjili radyasyona karşılık gelir; düşük frekanslar ve uzun dalga boyları radyo dalgaları gibi düşük enerjili radyasyona karşılık gelir. ϵ ile Avagadro sayısı N_A 'nın çarpımı aynı denklemi daha tanıdık birimlerde verir. Burada E dalga boyu fotonları λ 'nın (bir moldeki) Avagadro sayısının enerjisini temsil eder.

$$E = \frac{N_A hc}{\lambda} = \frac{1.20 \times 10^{-4} \text{ kJ/mol}}{\lambda \text{ (m)}} \text{ veya } \frac{2.86 \times 10^{-5} \text{ kcal/mol}}{\lambda \text{ (m)}} \quad (2.5)$$

Organik bir bileşik elektromanyetik radyasyona maruz kaldığında, belirli dalga boylarındaki enerjiyi soğurur ancak diğer dalga boylarındaki enerjiyi geçirir veya iletir. Eğer organik bir bileşiği birçok dalga boyundaki enerjiyle aydınlatırsak ve hangilerinin soğurulduğunu ve hangilerinin geçirildiğini belirlersek, bileşiğin soğurma spektrumunu belirleyebiliriz. Sonuçlar, geçirilen radyasyon miktarına karşı dalga boyu grafiğinde görüntülenir (McMurry, 2011).

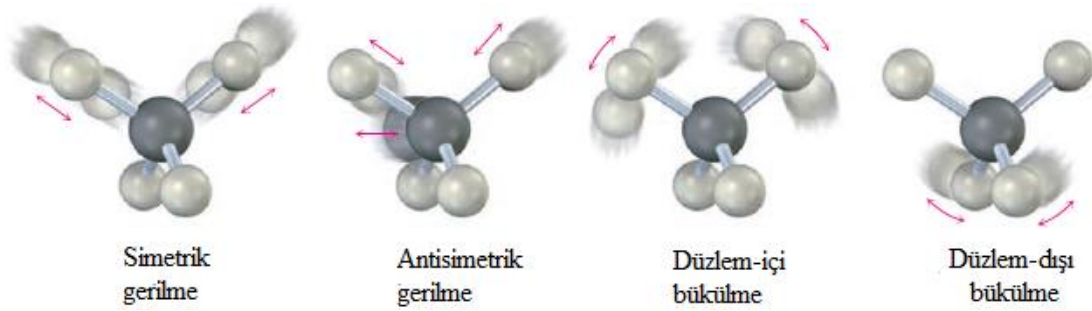
2.4. Organik Moleküllerin Infrared Spektroskopisi

Elektromanyetik spektrumun Infrared (IR) bölgesi, görünür olanın tam üzerinden (7.8×10^{-7} m)'den yaklaşık 10^{-4} m'ye kadar olan aralığı kapsar, ancak organik kimyacılar tarafından sadece 2.5×10^{-6} m'den 2.5×10^{-5} m'ye kadar olan orta kısım kullanılır. IR bölgesi içindeki dalga boyları genellikle mikrometreler ($1 \mu\text{m} = 10^{-6}$ m) olarak verilir ve frekanslar Hertz yerine dalga sayıları olarak verilir. Dalga sayısı ($\bar{\nu}$) santimetredeki dalga boyunun tersidir ve bu nedenle cm^{-1} biriminde ifade edilir.

$$\text{Dalga sayısı : } \bar{\nu} (\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{\lambda (\text{cm})} \quad (2.6)$$

Böylece, yararlı IR bölgesi, 48.0 kJ/mol ila 4.80 kJ/mol (11.5-1.15 kcal/mol) enerjilerine karşılık gelen 4000 ila 400 cm^{-1} arasındadır (McMurry, 2011).

Organik bir molekül niçin IR radyasyonunun bazı dalga boylarını soğurur ama bazılarını soğurmaz? Tüm moleküllerin belirli bir enerjisi vardır ve sürekli hareket halindedir. Bağları gerilir ve bükülür, atomlar ileri geri sallanır ve diğer moleküler titreşimler oluşur. İzinli titreşim türlerinin bazıları Şekil 2.6’da gösterilmiştir.



Şekil 2.6. İzinli titreşim türlerinin bazıları (McMurry, 2011)

Bir molekülün içerdiği enerji miktarı sürekli olarak değişmez ancak kuantizedir. Yani, bir molekül yalnızca belirli enerji seviyelerine karşılık gelen belirli frekanslarda gerilebilir veya bükülebilir. Örneğin bağ gerilmesini ele alalım. Genellikle bağ uzunluklarını sabitmiş gibi konuşmamıza rağmen verilen sayılar aslında ortalamalardır. Aslında, ortalama bağ uzunluğu 110 pm olan tipik bir C–H bağı, gerçekte belirli bir frekansta titreşir sırayla yaya bağlı iki atom varmış gibi gerilir ve bükülür. Molekül elektromanyetik radyasyonla uyarıldığında, radyasyon frekansı titreşimin frekansı ile eşleşiyorsa enerji soğurulur. Bu enerji soğurmanın sonucu, titreşim için artan bir genliktir; başka bir deyişle, iki atomu birleştiren “yay” biraz daha gerilir ve sıkıştırılır. Bir molekül tarafından soğurulan her frekans belirli bir moleküler harekete karşılık geldiği için, bir molekülün IR spektrumunu ölçerek ne tür hareketlere sahip olduğunu bulabiliriz. Ondan sonra bu hareketleri yorumlayarak, molekülde ne tür bağların (fonksiyonel gruplar) bulunduğunu bulabiliriz (McMurry, 2011).

IR spektrumu → Moleküler hareketleri ne? → Fonksiyonel grupları ne?

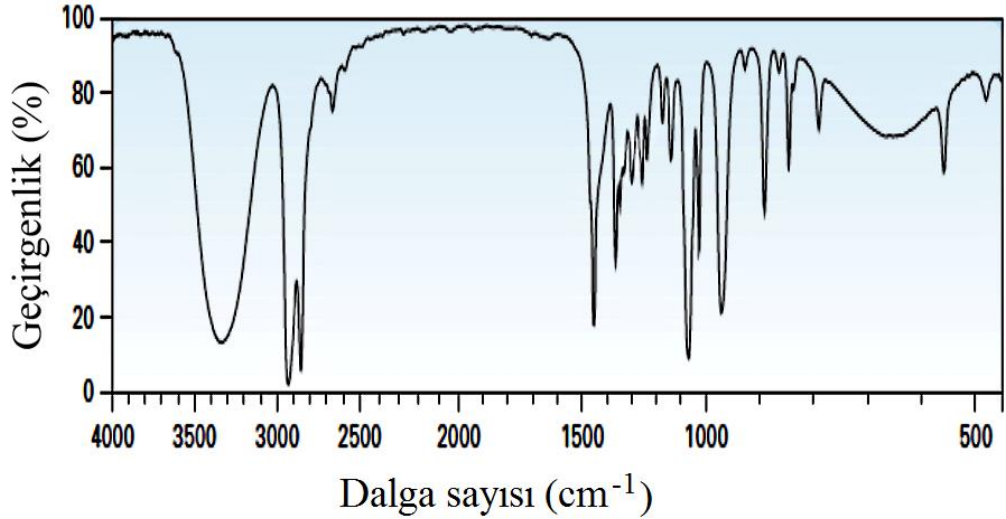
2.5. Infrared Spektrumunu Yorumlama

Bir IR spektrumunun tam yorumu zordur çünkü organik moleküllerin çoğu öylesine büyüktür ki onlar düzinelerce farklı moleküler hareketlere sahiptirler ve böylece düzinelerce soğurmaya sahiptirler. Neyse ki, yararlı bilgiler elde etmek için bir IR spektrumunu tam olarak yorumlamamız gerekmez, çünkü çoğu fonksiyonel grup bir bileşikten diğerine değişmeyen karakteristik IR soğurulmalarına sahiptir. Bir ketonun C=O absorpsiyonu hemen hemen her zaman 1670 ila 1750 cm^{-1} aralığındadır, bir alkolün O-H absorpsiyonu hemen hemen her zaman 3400 ila 3650 cm^{-1} aralığındadır, bir alkenin C=C absorpsiyonu hemen hemen her zaman 1640 ila 1680 aralığındadır, ve benzerleri. Karakteristik fonksiyonel grup absorpsiyonlarının nerede meydana geldiğini öğrenerek, IR spektrumlarından yapısal bilgi almak mümkündür. Tablo 2.1 bazı yaygın fonksiyonel grupların karakteristik IR bantlarını listelemektedir (McMurry, 2011).

Tablo 2.1. Bazı fonksiyonel grupların Karakteristik infrared absorpsiyonları (McMurry, 2011)

Fonksiyonel grup	Absorpsiyon (cm^{-1})	Şiddet	Fonksiyonel grup	Absorpsiyon (cm^{-1})	Şiddet
Alkan			Amin		
C-H	2850-2960	Orta	N-H	3300-3500	Orta
Alken			C-N	1030-1230	Orta
=C-H	3020-3100	Orta	Karbonil bileşiği		
C = C	1640-1680	Orta	C = O	1670-1780	Kuvvetli
Alkin			Aldehit	1725	Kuvvetli
C \equiv H	3300	Kuvvetli	Keton	1715	Kuvvetli
C \equiv C	2100-2260	Orta	Ester	1735	Kuvvetli
Alkil halojenür			Amit	1690	Kuvvetli
C-Cl	600-800	Kuvvetli	Karboksilik asit	1710	Kuvvetli,geniş
C-Br	500-600	Kuvvetli	Karboksilik asit		
Alkol			O-H	2500-3100	Kuvvetli,geniş
O-H	3400-3650	Kuvvetli,geniş	Nitril		
C-O	1050-1150	Kuvvetli	C \equiv N	2210-2260	Orta
Aren			Nitro		
C-H	3030	Zayıf	NO ₂	1540	Kuvvetli
Aromatik halka	1660-2000	Zayıf			
	1450-1600	Orta			

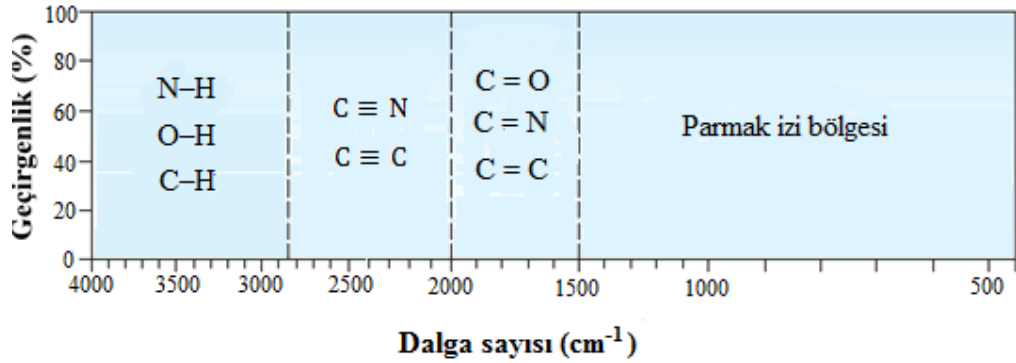
IR spektroskopisinin nasıl kullanılabileceğini görmek için Şekil 2.7'deki sikloheksanol'un spektrumuna bakalım. Sikloheksanol 3300 cm^{-1} de bir karakteristik alkol O-H absorpsiyonu ve 1060 cm^{-1} de bir C-O absorpsiyonu gösterir (McMurry, 2011).



Şekil 2.7. Sikloheksanol'un infrared spektrumu (McMurry, 2011)

Infrared spektroskopi hakkında bir başka nokta: hangi absorpsiyonların bulunmadığını fark ederek bir IR spektrumundan yapısal bilgi elde etmek de mümkündür. Eğer bilinmeyen bir spektrum 3400 cm^{-1} civarında bir absorpsiyona sahip değilse, bilinmeyen bir alkol değildir; spektrumun 1715 cm^{-1} civarında bir absorpsiyonu yoksa, bilinmeyen bir keton değildir; vb. (McMurry, 2011).

Şekil 2.8'de gösterildiği gibi, infrared aralığı 4000 ila 200 cm^{-1} arasında dört parçaya bölmek çeşitli IR absorpsiyonlarının konumlarını hatırlamaya yardımcı olur.



Şekil 2.8. Kızılötesi spektrumun dört bölgesi - hidrojene tek bağlar, üçlü bağlar, çift bağlar ve parmak izi (McMurry, 2011)

- $4000\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$ bölgesi N-H, C-H ve O-H tek bağ gerilme hareketlerinin sebep olduğu absorpsiyonlara karşılık gelir. N-H ve O-H bağları $3300\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ aralığında absorplanır; C-H bağ gerilmesi 3000 cm^{-1} civarında olur.
- $2500\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde üçlü bağ gerilmeleri olur. Hem $\text{C} \equiv \text{N}$ hem de $\text{C} \equiv \text{C}$ bağları burada absorplanır.

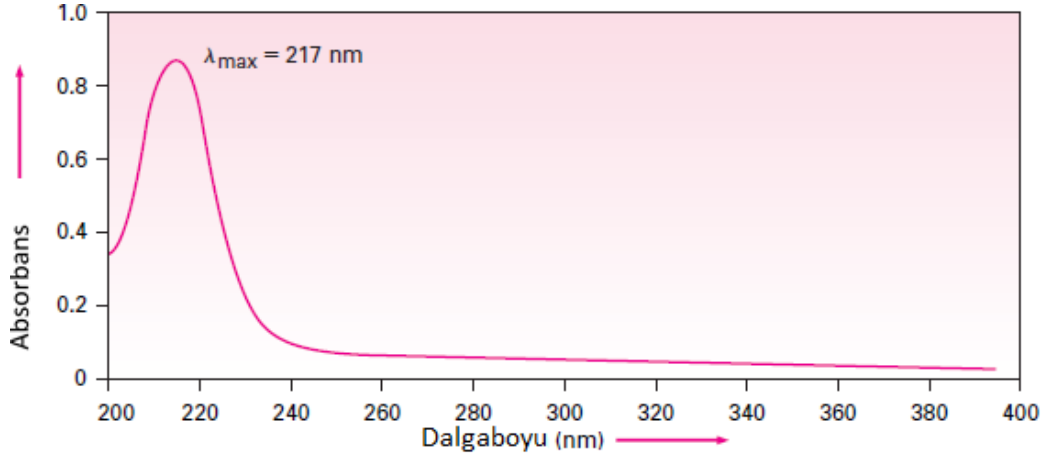
- 2000-1500 cm^{-1} bölgesinde (C=O, C=N ve C=C) absorplanır. Karbonil grupları genellikle 1670-1780 cm^{-1} aralığında absorplanır ve alken gerilmesi normal bir şekilde 1640-1680 cm^{-1} dar aralığında olur.
- 1500 cm^{-1} altındaki bölge IR spektrumunun parmak izi bölgesidir. Burada çeşitli C-C, C-O, C-N ve C-X tek bağ titreşimleri nedeniyle çok sayıda absorpsiyon meydana gelir. Benzersiz bir desen oluşturma, her bir organik bileşiğin bir belirleyici parmak izi olarak hareket eder.

2.6. Ultraviyole Spektroskopisi

Elektromanyetik spektrumun ultraviyole (UV) bölgesi görünür bölgenin sonundaki düşük dalga boyu (4×10^{-7} m)'den X-ışını bölgesinin sonundaki uzun dalga boyu (10^{-8} m) 'ye uzanır. Organik kimyacıların en çok ilgilendiği kısım 2×10^{-7} m – 4×10^{-7} m dar aralığıdır. Bu bölgedeki absorpsiyonlar nanometre (nm) cinsinden ölçülür, burada $1\text{nm} = 10^{-9}$ m = 10^{-7} cm. Böylece, 200-400 nm ultraviyolenin ilgi aralığıdır (McMurry, 2011).

UV radyasyonu kullanıldığında, absorplanan enerji, konjüge bir moleküldeki bir π elektronunun enerji seviyesini arttırmak için gereken miktara karşılık gelir (McMurry, 2011).

Tipik bir UV spektrumu -buta-1, 3-dienin spektrumu Şekil 2.9'da gösterilmiştir. Genellikle birçok tepe noktasına sahip olan IR spektrumlarının aksine, UV spektrumları genellikle oldukça basittir. Çoğunlukla, en üstteki dalga boyuna λ_{max} ile belirtilen, tek bir geniş tepe vardır. Buta-1,3-dien için, $\lambda_{\text{max}} = 217$ nm'dir. Tarihsel nedenlerden ötürü, IR spektrumu genellikle sıfır absorpsiyona karşılık gelen taban çizgisi grafiğin üstünden geçecek şekilde ve bir çukur bir absorpsiyonu gösterecek şekilde görüntülenir aksine UV spektrumu grafiğin altında taban çizgisi ile gösterilir, böylece bir tepe noktası bir absorpsiyonu gösterir (McMurry, 2011).



Şekil 2.9. Buta-1,3-dien'in ultraviyole spektrumu (McMurry, 2011)

Bir numune tarafından absorplanan UV ışığının miktarı numunenin Absorbansı (A) olarak ifade edilir.

$$A = \epsilon \cdot c \cdot l \quad (2.7)$$

eşitliği ile tanımlanır.

Burada $\epsilon = L/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ birimindeki molekülün molar absortivitesidir. Daha yüksek molar absortivite, bileşik tarafından soğurulan daha büyük radyasyon miktarıdır.

$c = \text{mol/L}$ 'deki örnek bir çözeltinin konsantrasyonu

$l = \text{cm}$ 'deki örneğin yol uzunluğu



Özellikle bu denklemin önemli bir kullanımı denklemin $c = A/(\epsilon \cdot l)$ formunda yeniden düzenlenmesinden gelir ki bu A, ϵ ve l bilindiğinde çözültideki bir örneğin konsantrasyonunu ölçmemize neden olur (McMurry, 2011).

2.7. Ultraviyole Spektrumunun Yorumlanması: Konjugasyon Etkisi

Konjuge bir moleküldeki bir π elektronunun enerjisini arttırmak için gerekli radyasyon dalga boyu molekülün π elektron sisteminin doğasına bağlıdır. En önemli faktörlerden biri konjugasyonun derecesidir. Böylece, bilinmeyen bir UV spektrumunu ölçerek, bir molekülde bulunan herhangi bir konjuge π elektron sisteminin doğası hakkında yapısal bilgiyi türetebiliriz. Sonunda anlaşıldı ki konjugasyonun derecesi arttıkça elektronik bir geçiş için gereken enerji azalır. Böylece, buta-1,3-dien $\lambda_{\text{max}} = 217 \text{ nm}$ 'de absorplanır, hekza-1,3,5-trien $\lambda_{\text{max}} = 258 \text{ nm}$ 'de absorplanır ve okta-1,3,5,7-tetraen $\lambda_{\text{max}} = 290 \text{ nm}$ 'de absorplanır (Unutmayın:

daha uzun dalga boyu daha düşük enerji demektir). Dienler ve polienlerin yanı sıra diğer konjuge π elektron sistemleri de ultraviyole absorpsiyon gösterir. But-3-en-2-on gibi konjuge enonlar ve benzen gibi aromatik moleküller de yapı belirlemeye yardımcı olan karakteristik UV absorpsiyonlarına sahiptir. Bazı tipik konjuge moleküllerin UV soğurma maksimumları Tablo 2.2’de verilmektedir (McMurry, 2011).

Tablo 2.2. Bazı konjuge moleküllerin ultraviyole absorpsiyon maksimumları (McMurry, 2011)

Ad	Yapı	λ_{max} (nm)
2-Metilbütan-1,3-dien	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	220
Sikloheksa-1,3-dien		256
Hekza-1,3,5-trien	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	258
Okta-1,3,5,7-tetraen	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	290
Büta-3-en-2-on	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	219
Benzen		203

2.8. X-Işınları ve Elde Edilmesi

X-ışınları, 1895 yılında Alman fizikçi Röntgen tarafından keşfedildi ve o zamanlarda X-ışınlarının doğası bilinmediği için bu adla adlandırıldı. Sıradan ışığın aksine bu ışınlar görünmüyordu fakat doğrusal olarak hareket edip, tıpkı görünür ışık gibi fotoğraf filmine etki ediyordu. Diğer taraftan X-ışınları, ışıktan daha fazla giricilik özelliğine sahipti ve insan vücudu, tahta, çok ince yapılı metal parçaları ve diğer opak objelerden kolayca geçebiliyordu (Cullity, 1978).

1912 yılına kadar X-ışınları hakkında yeterli bilgiye sahip olunamamasına rağmen bu ışınlar Radyografi de kullanılmıştır. X-ışınlarının kristallerden kırınımına uğradığı 1912’de keşfedildi ve X-ışınlarının dalga özelliği kanıtlandı. X-ışınlarının bu özellikleri onların maddenin yapısını aydınlatmak için kullanılmasını sağlamıştır (Cullity, 1978).

Radyografi, başlı başına çok önemli bir araç ve çok geniş bir uygulama alanına sahip olmasına rağmen, 10^{-1} cm mertebesindeki içyapıları çözebilmekle sınırlı kalır.

Diğer taraftan kırınım, 10^{-8} cm mertebesindeki içyapıları dolaylı olarak detaylı bir şekilde ortaya çıkarabilir (Cullity, 1978).

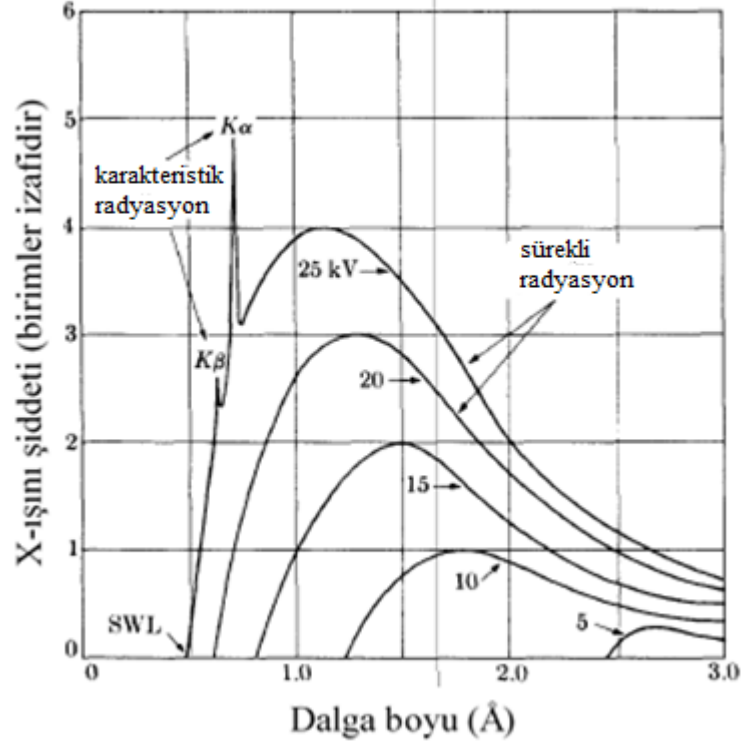
Bugün biliyoruz ki, X-ışınları ışıkla tamamen aynı doğanın elektromanyetik radyasyonudur fakat ışığın dalga boyundan çok daha kısa dalga boyuna sahiptir. X-ışını bölgesindeki ölçüm birimi 10^{-8} cm'ye eşit olan angstrom (Å)'dır ve kırınımında kullanılan X-ışınları yaklaşık 0.5-2.5 Å aralığında dalga boylarına sahipken, görünür ışığın dalga boyu 6000 Å mertebesinde dir. X-ışınları bu nedenle elektromanyetik spektrumunda gama ve ultraviyole ışınları arasındaki bölgeyi işgal eder (Cullity, 1978).

2.8.1. Sürekli X-Işınları

X-ışınları, yüksek hıza sahip elektrik yüklü bir parçacığın kinetik enerjisinin ani bir şekilde azaltılması sonucu oluşur. Bunun için genellikle elektronlar kullanılır. X-ışını üretimi için kullanılan X-ışını tüpünde bir elektron kaynağı ve iki metal elektrot bulunur. Elektrotlara yüksek voltaj uygulanması, elektronların anoda doğru hızlandırılmasını ve çok yüksek hızlarla hedefe çarpmasını sağlar. Bu olay sonucunda elektronların çarptığı noktada X-ışını oluşur ve oluşan bu X-ışınları tüm doğrultularda saçılırlar. Yüğü e olan bir elektron, elektrotlara uygulanan V_a potansiyeli altında hızlandırıldığında kazanacağı kinetik enerji,

$$K = eV_a \frac{1}{2} mV^2 \quad (2.8)$$

denkle mi ile verilir. Burada m , elektronun kütlesi; V , elektronun hızıdır. Bir X-ışını tüpünün elektrotlarına uygulanan voltaj 30000 Volt olduğunda elektronun kazanacağı hız, ışık hızının yaklaşık olarak üçte biri kadardır. Elektronların hedefe çarpması sonucunda elektronun sahip olduğu kinetik enerjinin büyük bir kısmı ısıya, yüzde birinden daha azı ise X-ışınlarına dönüşür.



Şekil 2.10. Uygulanan voltajın bir fonksiyonu olarak Molibden'in X-ışını spektrumu (Cullity, 1978)

Hedeften yayılan ışınlar farklı dalga boylarının bir karışımı olup, dalga boyu ile şiddet arasındaki ilişkinin tüp voltajına bağlı olduğu görülür. Şiddet, belli bir dalga boyunda sıfırdır ve bu değer *kısa-dalga boyu limiti* (λ_{SWL}) olarak adlandırılır. Şiddet, kısa dalga boyu limitinden hızlı bir şekilde maksimum bir değere yükselir ve ondan sonra azalmaya başlar. Şiddet, uzun dalga boylarında ise keskin bir limite sahip değildir. Şekil 2.10'da görüldüğü gibi tüp voltajı yükseltildiği zaman tüm dalga boylarının şiddeti artar ve kısa-dalga boyu limiti ile maksimum şiddetin konumu daha kısa dalga boylarına kayar. Bu şekildeki radyasyonlara; birçok dalga boyuna sahip ışınlardan meydana geldiği için *heterokromatik*, *sürekli* ya da *beyaz radyasyon* adı verilir (Cullity, 1978).

2.8.2. Karakteristik X-Işınları

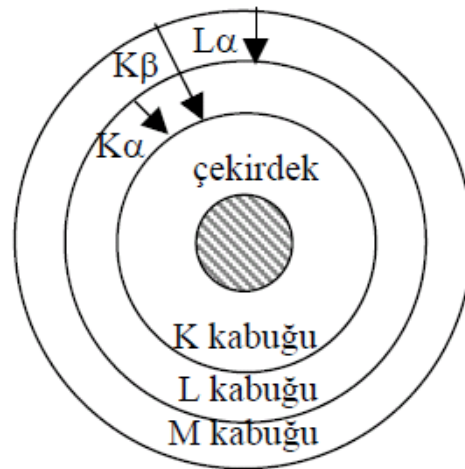
X-ışını tüpündeki voltaj kritik bir değer üzerinde çıktığı zaman hedef metalin karakteristiği olan spektrumlar ortaya çıkar. Bu spektrumlar; sürekli spektrumun üzerine binmiş halde, belli dalga boylarında, keskin, şiddetli maksimumlar şeklindedir. Bu maksimumlar, çok dar olduklarından ve dalga boyları kullanılan hedef metalin karakteristiği olduğundan dolayı *karakteristik çizgiler* olarak adlandırılırlar. Bu çizgiler birkaç set halindedir ve dalga boyunun artışına bağlı olarak K, L, M, vb. olarak adlandırılırlar. Tüm çizgiler birlikte hedef olarak kullanılan metalin karakteristik

spektrumunu oluştururlar. Şekil 2.10'da sürekli spektrumun üzerine binmiş olan karakteristik çizgiler görülmektedir. Normalde X-ışını kırınımında yalnızca K çizgileri kullanışlıdır. Daha uzun dalga boylu çizgiler ise kolayca soğurulmaktadır. Mo hedef için, K çizgileri 0.7 Å, L çizgileri 5 Å civarında ve M çizgileri daha uzun dalga boyuna sahiptir. Daha uzun dalga boylu çizgiler çok kolay soğurulduğu için, sadece K çizgileri X-ışını kırınımında kullanılır. Mo hedef için, normal kırınım çalışmalarında gözlenen, en şiddetli üç çizginin dalga boyu: $\lambda_{K\alpha 1} = 0.709 \text{ Å}$, $\lambda_{K\alpha 2} = 0.714 \text{ Å}$, $\lambda_{K\beta 1} = 0.632 \text{ Å}$ 'dur. Kritik K uyarma gerilimi, yani karakteristik K ışınımının yayınlanması için gereken gerilim 20.01 kV'dur. Kritik gerilimin üzerinde gerilim uygulanması, karakteristik çizgilerinin şiddetini artırır, ancak dalga boyu değişmez. Sürekli spektrum üzerinde ölçülmüş olan herhangi bir karakteristik çizginin şiddeti, tüp akımına ve bu çizgi için uygulanan gerilimin kritik gerilimi geçme miktarına bağlıdır. K çizgisi için bu şiddet yaklaşık olarak;

$$I_{K \text{ çizgisi}} = Bi(V - V_K)^n \quad (2.9)$$

ile verilir. Bu ifade de, B orantı sabiti, V_K , K uyarma gerilimi ve n, yaklaşık değeri 1.5 olan bir sabittir (n gerçekte sabit değildir, V'ye bağlıdır ve 1 ile 2 arasında bir değer alır (Cullity, 1956).

Sürekli spektrum, hedef tarafından elektronların hızlı bir şekilde yavaşlatılması ile oluşturulurken, karakteristik spektrumun kökeni hedef materyalin atomlarına dayanır. Bu olguyu anlamak için, kabukları elektronlarla dolu ve bu elektronların merkezi bir çekirdeği çevrelemiş olduğu atomu düşünmek yeterlidir (Şekil 2.11).



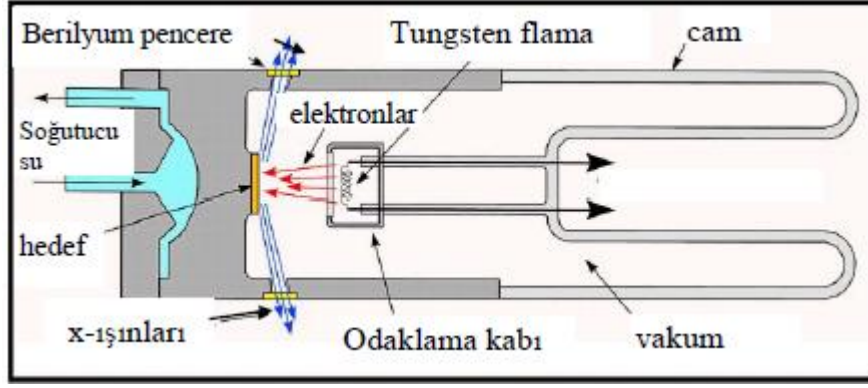
Şekil 2.11. Bir atomdaki elektronik geçişler (Cullity, 1978)

Eğer hedefe gönderilen elektronlardan birisi yeterli kinetik enerjiye sahipse atomun K kabuğundaki elektronlardan birini koparabilir ve geride yüksek enerji durumunda uyarılmış bir atom bırakabilir. Atom çekirdeğine daha uzak kabuklardaki elektronlardan birisi enerji yayımlayarak K kabuğundaki boşluğu doldurur ve atom tekrar normal enerji durumuna döner. Bu olay sonucunda yayımlanan enerji, karakteristik K radyasyonuna karşılık gelen dalga boyuna sahiptir (Cullity, 1978).

K-kabuk boşluğu, dış kabukların herhangi birinden bir elektron ile doldurulabilir, böylece K çizgilerinin bir serisi meydana gelir. Örneğin K kabuğundaki bir boşluğun L veya M kabuğundaki bir elektron tarafından doldurulmasından kaynaklanan $K\alpha$ ve $K\beta$ çizgileri (Cullity, 1978).

2.8.3. X-Işını Tüpü

X-ışınlarının sürekli spektrumu, yüksek hızlı elektronların bir metal hedefe çarptırılması ile oluşur. Bu nedenle, X-ışınlarının üretildiği herhangi bir X-ışını tüpü **a)** elektron kaynağı **b)** yüksek bir hızlandırma gerilimi ve **c)** bir metal hedef içermelidir. Ayrıca, elektronların kinetik enerjilerinin büyük kısmı hedefte ısıya dönüştüğünden, hedefin aşırı ısınma sonucunda erimesini önlemek için, soğutma sistemi bulunmalıdır. Tüm X-ışını tüpleri, toprak potansiyelinde tutulan anot (metal hedef) ve yüksek bir potansiyelde (kırınım çalışmaları için 30.000-50.000 V) tutulan katot olmak üzere iki elektrot içerir. Birbirinden ayrılmış anot ve katot havası boşaltılmış bir camla kapatılmıştır. Katot, eşik enerjisi düşük olduğu için, genellikle bir tungsten flamanıdır. Anot ise istenilen hedef metali içeren su soğutmalı bakır bloktan oluşur. Şekil 2.12'de böyle bir X-ışını tüpünün iç yapısı gösterilmektedir. Flaman 3 amper civarında bir akımla ısıtılır ve buradan yayılan elektronlar, tüp içerisindeki yüksek gerilim nedeniyle, hedefe doğru hızlandırılır. Hızlanan elektronlar hedefe çarpar ve tüm doğrultularda X-ışını yayınlanır. Bu ışınlar, tüp üzerindeki pencerelerden (genellikle berilyumdan yapılmıştır) dışarı çıkar (Cullity, 1978).



Şekil 2.12. X-ışını tüpünün iç yapısı

2.9. Bragg Yasası

İki geometrik gerçek hatırlanmaya değerdir: (1) gelen ışın yansıma düzlemine diktir ve kırınımına uğramış ışınla her zaman aynı düzlemedir. (2) kırınımına uğramış ışın ve geçen ışın arasındaki açı her zaman 2θ 'dır. Bu kırınım açısı olarak bilinir ve genellikle deneysel bir şekilde ölçülen θ açısının yerine bu açıdır.

Daha önce belirtildiği gibi, genel olarak kırınım sadece dalga hareketinin dalga boyu saçılma merkezleri arasındaki tekrar mesafesiyle ancak aynı büyüklük olduğu zaman olur. Bu gereklilik Bragg yasasına uyar. $\sin \theta < 1$ 'i aşmadığından biz

$$\frac{n\lambda}{2d'} = \sin \theta < 1 \quad (2.10)$$

yazabiliriz. Bu nedenle $n\lambda < 2d'$ den daha az olmalıdır. Kırınım için en küçük en değeri $\lambda < 2d'$ 'dir. ($n = 0$ geçen ışınla aynı yönde kırınan ışığa karşılık gelir. O gözlenemez). Bu nedenle, herhangi bir gözlemlenebilir açı 2θ 'daki kırınım koşulu

$$\lambda < 2d' \quad (2.11)$$

dır. Çoğu kristal düzlemi setleri için $d' > 3\text{\AA}$ mertebesindedir veya daha azdır, bu λ 'nın yaklaşık olarak 6\AA 'u aşamayacağı anlamına gelir. Başka bir deyişle, eğer λ çok küçükse, kırınım açıları rahatlıkla ölçülemeyecek kadar küçüktür.

Bragg yasası

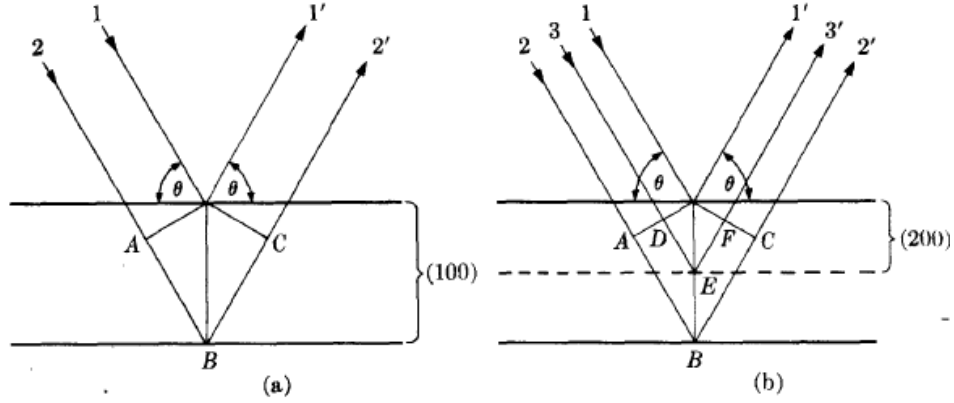
$$\lambda = 2 \frac{d'}{n} \sin \theta \quad (2.12)$$

şeklinde yazılabilir. Şimdi λ 'nın katsayısı 1 olduğu için herhangi bir derecenin yansımalarını gerçek ya da hayali düzlemlerden boşluğun $1/n$ uzaklığında birinci

dereceden bir yansıma olarak düşünebiliriz. Bu gerçek bir kolaylık olarak ortaya çıkar, böylece biz $d = d'/n$ 'i kurarız ve Bragg kanununu

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.13)$$

şeklinde yazarız (Cullity, 1978).



Şekil 2.13. (a) ikinci derece 100 yansımalarının ve (b) birinci derece 200 yansımalarının eşdeğerliliği (Cullity, 1978)

2.10. Hidrojen Bağı

Monopolar kuvvetlerin dışında, H-bağları moleküler kristallerdeki en yüksek enerjili etkileşimlerdir. Moleküllerin paketlenme şeklini, gözlenen paketlemenin hemen hemen kaçınılmaz bir şekilde bu tür bağların maksimum sayıda yapılmasına izin vermesiyle büyük ölçüde etkilerler. Dahası H-bağı kendi başına bağ yapmayan doğadaki en belirgin etkileşim olup; suyun yapısını, proteinlerin katlanmasını ve bazların DNA'da eşlenmesini belirleyen ana faktördür. Bu nedenle, kristal paketi çalışmalarının çoğu, moleküler kristal tarafından verilen, kolayca tekrar üretilen deneysel bir çevrede moleküller arası H-bağını yöneten yasaları anlamaya çalışır (Giacovazzo, vd., 2002).

H-bağı, bir hidrojen atomu iki (veya bazen daha fazla) başka atoma bağlandığında meydana gelir. Bu durum şematik olarak $D-H \cdots A$ olarak gösterilebilir; burada D, H-bağ donörü ve A akseptördür. Daha güçlü hidrojen bağları zorunlu olarak en elektronegatif olanlarla (N, O, F, Cl) ilişkili olmasına rağmen prensipte hidrojenden daha elektronegatif tüm atomlar (C, N, O, F, S, Cl, Se, Br, I) A ve D rolünü oynayabilir (Giacovazzo, vd., 2002).

H-bağları onların topolojilerine ve enerjisine göre zayıftan çok güçlüye doğru gidildikçe molekül içi, moleküller arası ya da çatallı olarak sınıflandırılabilir (Şekil 2.14).

2.10.1. Zayıf Hidrojen Bağı

İki grup bir takım sterik sebepten dolayı doğru yaklaşımı elde edemediğinde, herhangi bir donör ve akseptör çifti atom için gözlemlenebilir. Ana faktör genellikle D-H dipol ile negatif yüklü akseptör arasındaki elektrostatik etkileşimi maksimuma çıkarmak için yaklaşık 160-180° aralığında olması gereken bir D-H \cdots A açısıdır. İyi bir örnek, beş, altı veya yedi üyeli halkaları kapatan molekül içi H-bağlarından gelir; beş üyeli bir halkayı kapatan H-bağı her zaman zayıftır (ve o kadar zayıftır ki, D-H grubunun hidrojeni, mümkün olduğunda, başka bir alıcı ile ikinci bir çatallı hidrojen bağı oluşturur (Şekil 2.14 (g')). Bir H-bağının zayıf olarak sınıflandırılmasının ikinci bir nedeni, H-bağlı ortakların küçük yapısal elektronegatifliklerinden gelir, en klasik durum C-H-A etkileşimlerinininkidir (Giacovazzo, vd., 2002).

2.10.2. Orta Hidrojen Bağı

Orta H bağı; su, alkoller, aminler, amidler ve karboksilik asitlerin tipik bir örneğidir. Geometrisi oldukça iyi tanımlanmıştır: O-H \cdots O grubu doğrusal olma eğilimindedir; D-H mesafesi, H-bağı olmadığında gözlemlenen mesafeye göre önemli ölçüde uzatılmaz; D \cdots A temas mesafesi pratik olarak A ve D'nin van der Waals yarıçaplarının toplamı ile aynıdır, yani serpiştirilen H atomunun van der Waals yarıçapı neredeyse sıfırdır (Giacovazzo, vd., 2002). Termodinamik bir verinin varlığı onun formasyon entalpisinin 2-8 kcal mol⁻¹ aralığında olduğunu göstermiştir. Daha ayrıntılı olarak, o su dimeri için 4-8 kcal mol⁻¹ karbonil, amit, eter, donör olarak fenol ile amin akseptörleri tarafından oluşturulan H-bağları için sırasıyla 4.7, 5.4, 5.8, 8.6 kcalmol⁻¹'dir (Pimentel ve McClellan, 1960).

2.10.3. Orta-Güçlü Hidrojen Bağı

Orta güçlü H-bağının, pozitif ve/veya negatif yüklerin varlığı ile güçlendirilmiş orta H-bağından kaynaklandığı düşünülebilir. Olası bir enerji aralığı 6-20 kcal mol⁻¹'dir. İki farklı durumu ayırt etmek mantıklı görülmektedir: (a) yük destekli ve (b) rezonans destekli H-bağı (Giacovazzo, vd., 2002).

2.10.3.1. Yük Destekli Hidrojen Bağı (CAHB)

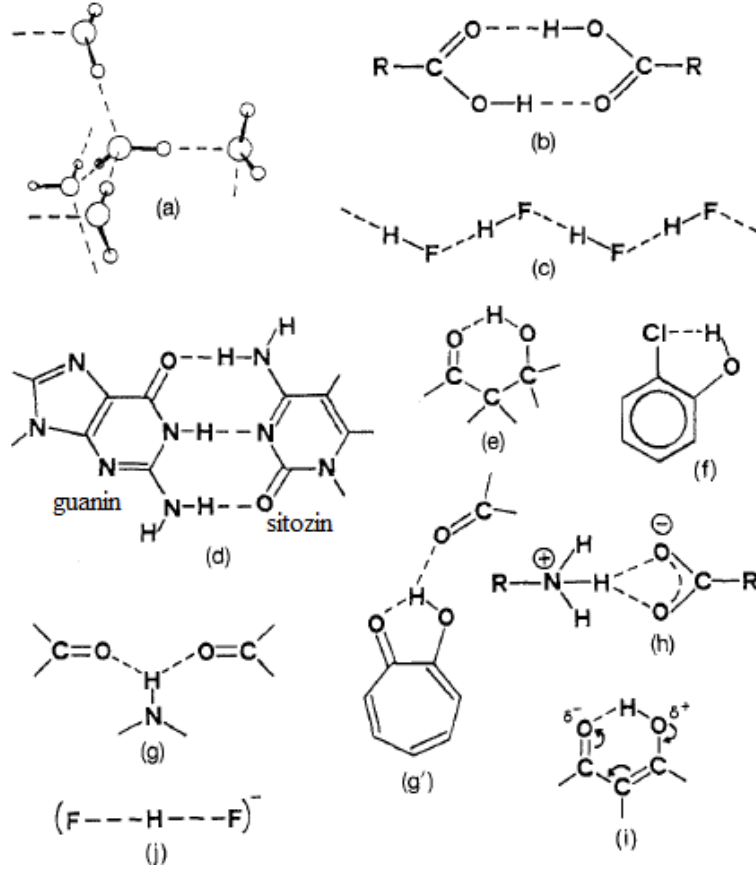
Yük destekli H-bağı (CAHB), verici ve/veya alıcı gruplar üzerindeki net iyonik yüklerden kaynaklanır. Yükün hidrojen bağına güçlendirmedeki etkisi oligopeptidlerin ve aminoasitlerin zincir içi veya terminal gruplarının arasında oluşturulan H-bağları üzerinde toplanan verilerle belgelenmiştir: ortalama N---O kontakt mesafesi $-\text{COO}^- \text{---H}_3\text{N}^+$, $\text{C}=\text{O} \text{---H}_3\text{N}^+$, $-\text{COO}^- \text{---H-N}$ (ve) $\text{C}=\text{O} \text{---H-N}$ (hidrojen bağları için sırasıyla 2.840, 2.908, 2.912 ve 2.929 Å' dur (Gorbitz, 1989).

2.10.3.2. Rezonans Destekli Hidrojen Bağı (RAHB)

Rezonans destekli H-bağı (RAHB), CAHB'ye benzerdir, ancak güçlendirme yüklerinin polar rezonans formundan kaynaklanması ile CAHB'den farklıdır kapsamlı olarak çalışılan tek sistem β -diketoenollerinkidir burada rezonans $\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{OH} \leftrightarrow \text{O}^--\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{OH}^+$ molekül içi $\text{O}-\text{H} \text{---O}$ bağına kuvvetlendirir şöyle ki $\text{O} \text{---O}$ mesafesi 2.417 Å ve hesaplanan hidrojen bağı enerjisi 12.7-19.7 kcal mol⁻¹ (su dimeri değerleri ile karşılaştırılacak değerler: $d_{\text{O} \text{---O}} = 2.74 \text{ Å}$, $-\Delta H = 4.8 \text{ kcal mol}^{-1}$) olabilir farklıdır (Gilli, vd., 1989; Gilli ve Bertolasi, 1990). Bu bileşiklerde, protonun merkezi interoksijen pozisyonuna kayması sonucu $\text{O}-\text{H}$ bağının kayda değer bir uzaması da gözlenir.

2.10.4. Çok Güçlü Hidrojen Bağı

Çok güçlü H-bağının kaçınılmaz olarak iyonlarla ilişkili olduğu görülmektedir. O ilgili $\text{D} \text{---H}$ mesafesinin uzaması, protonun yaklaşık merkezi konumu, $\text{D} \text{---A}$ mesafelerinin kesinlikle van der Waals yarıçapının toplamından daha kısa olması ve gerçek hidrojen bağı ve kovalent bağ arasındaki orta derece bağ enerjileri ile karakterize edilir. $[\text{F}^- \text{---H} \text{---F}^-]$ ya da $[\text{H}_2\text{O} \text{---H} \text{---H}_2\text{O}]^+$ gibi kompleksler 150-250 and 130-150 kcal mol⁻¹ H-bağı entalpilerine sahiptir (Giacovazzo, vd., 2002).



Şekil 2.14. Farklı H-bağ türleri. Suda üç boyutlu ağırlar oluşturan moleküller arası H-bağları (a) karboksilik asitlerdeki dimerler (b) hidroflorik asit içindeki zincirler (c) ve guanin ile DNA'daki sitozin arasındaki bisiklik dimerler (d) altı üyeli halkaları kapatan molekül içi H-bağları (e) bu beş üyeli halkaları kapatanlardan daha güçlüdür (f) Moleküller arası iki çatalı H-bağlarına iki örnek (g, g') Yük destekli H-bağları (CAHB) (h) ve rezonans destekli H-bağları (RAHB) (i) nötr gruplar arasındaki H-bağları olağan H-bağlarından daha güçlüdür. (j) Çok güçlü bir H-bağı, diflorür iyonu örneği (Giacovazzo, vd., 2002)

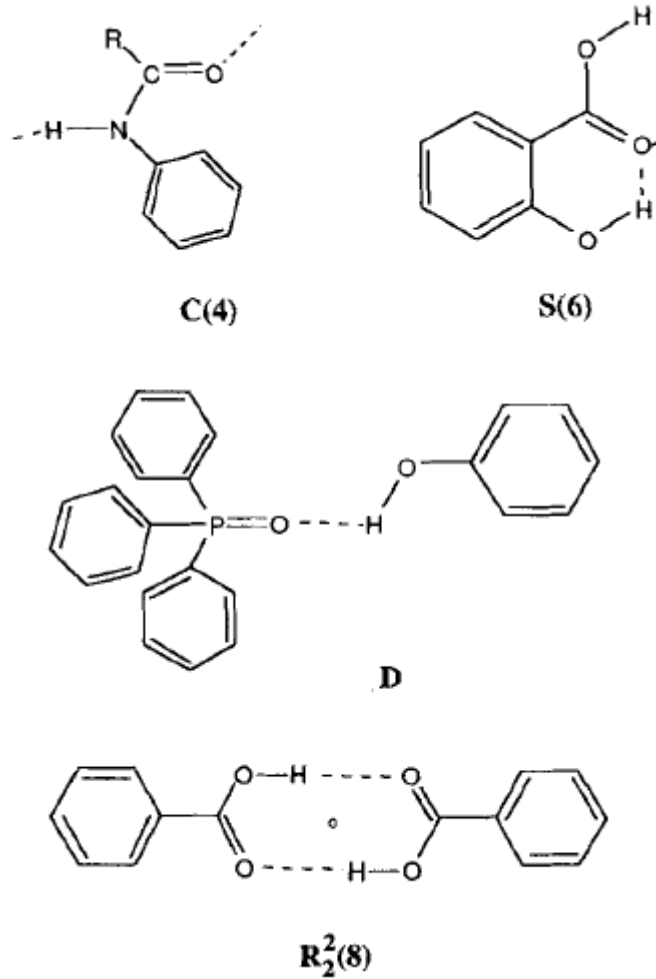
Bu kategorilerin bazı genel özellikleri Jeffrey (1997) tarafından aşağıdaki gibi sınıflandırılmıştır.

Tablo 2.3. Jeffrey (1997)'nin sınıflandırılmasından sonra güçlü, orta ve zayıf hidrojen bağları

	Kuvvetli	Orta	Zayıf
Etkileşim tipi	Kuvvetlice kovalent	Çoğunlukla elektrostatik	Elektrostatik dispersiyon
Bağ uzunlukları [Å]			
H...A	1.2-1.5	1.5-2.2	> 2.2
X-H [Å] mesafesinin uzaması	0.08-0.25	0.02-0.08	< 0.02
H...A' ya karşı X-H	X-H ≈ H...A	X-H < H...A	X-H ≪ H...A
X...A [Å]	2.2-2.5	2.5-3.2	> 3.2
Yönlülük	kuvvetli	orta	zayıf
Bağ açıları [°]	170-180	> 130	> 90
Bağ enerjisi [kkal mol ⁻¹]	15-40	4-15	< 4
Relatif IR kayması Δν _{XH} [cm ⁻¹]	%25	%10-25	< %10
¹ H downfield kayması	14-22	<14	

2.11. Hidrojen Bağı Desenleri

Hidrojen bağı desenlerinin analizine yönelik grafik seti yaklaşımının muhtemelen en dikkat çekici özelliği, karmaşık ağların bile her birinin bir gösterge tarafından belirtilen dört basit desenin kombinasyonlarına indirgenebilmesi gerçeğidir: zincirler (C), halkalar (R), molekül içi hidrojen bağı desenler (S) ve diğer sonlu desenler (D). Bir desenin spesifikasyonu, hidrojen bağı donörlerinin d sayısını belirten bir alt simge (en yaygın durumda kovalent olarak bağlanmış hidrojenler, fakat kesinlikle onlarla sınırlı değildir) ve hidrojen bağı akseptörlerinin a sayısını veren bir üst simge ile arttırılır. Ek olarak desendeki atom sayısı n desenin derecesi olarak adlandırılır ve parantez içinde belirtilir. Grafik set tanımlatıcısı o halde $G_d^a(n)$ olarak verilir, burada G dört muhtemel göstergeden birini temsil eder (Bernstein, vd., 1995). Bazı hidrojen bağı desen örnekleri Şekil 2.15’de verilmiştir.



Şekil 2.15. Bazı hidrojen bağı desen örnekleri (Bernstein, vd., 1995)

2.12. Hirshfeld Yüzey Analizi

Hirshfeld yüzeyi, kristal elektron yoğunluğunu moleküler parçalara bölmek amacıyla bir kristaldeki bir molekülün kapladığı alanı tanımlama girişiminden ortaya çıktı (Spackman ve Byrom, 1997).

F. L. Hirshfeld'den ismini alan Hirshfeld yüzeyi'nin moleküllerdeki atomları tanımlamak için "hissedar bölümlene" şeması bize bir kristaldeki bir molekülü tanımlamak için bir uzantı önerdi. Hirshfeld, bir moleküldeki her atom için bir ağırlık fonksiyonu tanımladı.

$$w_a(r) = \frac{\rho_a^{\text{at}}(r)}{\sum_{i \in \text{molekül}} \rho_i^{\text{at}}(r)} \quad (2.14)$$

burada bireysel $\rho_i^{\text{at}}(r)$ küre biçiminde ortalaması alınmış çeşitli atomların elektron yoğunluklarıdır. Bu şekilde atomik bir parçanın elektron yoğunluğu

$$\rho_a(r) = w_a(r) = \rho^{\text{mol}}(r) \quad (2.15)$$

olarak tanımlanabilir. Burada $\rho^{\text{mol}}(r)$ molekülün elektron yoğunluğudur.

Hirshfeld'in fikrine benzer şekilde, kristal içindeki bir molekül için ağırlık fonksiyonu tanımlanabilir

$$w_A(r) = \frac{\sum_{i \in \text{molekül A}} \rho_i^{\text{at}}(r)}{\sum_{i \in \text{kristal}} \rho_i^{\text{at}}(r)} = \rho_{\text{promolekül}}(r) / \rho_{\text{prokristal}}(r) \quad (2.16)$$

burada pay ilgilenilen moleküldeki (promolekül) atomların toplamıdır ve payda kristal (prokristal) üzerindeki benzer bir toplamdır. Orjinal bölmeye gelince $w_A(r)$, $0 < w_A(r) < 1$ aralığında sürekli bir fonksiyondur. Ağırlıklı elektron yoğunluğu $w_A(r)\rho(r)$ üzerinden entegrasyonla elde edilen moleküler özellikler, Coppens, Moss, Hirshfeld ve diğerleri tarafından bir dizi bileşik için bildirilmiş olmasına rağmen, bildiğimiz kadarıyla moleküler ağırlık fonksiyonu $w_A(r)$ belirli atomik elektron yoğunluğuna ve komşu atomların yakınlık ve kimliğine bağlı olmasına rağmen (başka bir deyişle, karbon, florinden çok daha fazla dağınık bir atomdur), kesin doğası açıkça daha önce araştırılmamıştı. $w_A(r) = 0.5$ eş yüzeyi oldukça özeldir. Bu eş yüzey -Hirshfeld yüzeyi- molekülü sarar ve promolekül elektron yoğunluğunun tüm komşu moleküllerden gelenleri aştığı uzay hacmini tanımlar. Komşu moleküler hacimlerin maksimum yakınlığını garanti eder, ancak

ağırlık fonksiyonunun doğası nedeniyle hacimler asla üst üste gelmez. (Spackman ve Jayatilaka, 2009).

2.13. Hirshfeld Yüzeyinin Özellikleri: Hacim, Yüzey Alanı ve Eğrilik Fonksiyonları

Eğrilik, herhangi bir yüzeyin kendine özgü bir özelliğidir ve yoğunlaştırılmış madde biyolojisi, kimya ve fiziğin birçok alanında önemli bir rol oynadığı gösterilmiştir (Hyde, vd., 1997). Bu amaçla, Koenderink tarafından sunulan iki eğrilik fonksiyonunun olağan ortalamadan ve Gauss eğriliğinden çok daha fazla bilgi taşıdığını bulduk. Üçgenleştirilmiş yüzeylerin her noktasında sayısal olarak hesaplanan iki lokal temel eğrilik, κ_1 ve κ_2 temel alınarak şekil indeksi ve kavislilik Tablo 2.4'e göre hesaplanmıştır. Şekil indeksi, yalnızca bir işaret değişikliği ile farklılık gösteren iki şeklin tamamlayıcı çiftleri temsil ettiği çok kullanışlı bir özelliğe sahiptir ve Hirshfeld yüzeyindeki bu şekil indeksi haritaları sayesinde, iki moleküler yüzeyin birbirine temas ettiğini belirlemek için tamamlayıcı çukurlar (kırmızı) ve tümsekler (mavi) kullanılabilir. Eğrilik, yüzeyin ortalama karekök eğriliğinin bir fonksiyonudur ve eğrilik haritaları tipik olarak koyu mavi kenarlarla (büyük pozitif eğrilik) ayrılmış büyük yeşil bölgeleri (nispeten düz) gösterir (Spackman ve Jayatilaka, 2009).

Tablo 2.4. Hirshfeld yüzeylerinde haritalanan çeşitli mesafe ve eğrilik fonksiyonlarının özeti (Spackman ve Jayatilaka, 2009)

Fonksiyon	Sembol ve Tanımı	Haritalandırma Aralığı
yüzeydeki bir noktadan yüzey dışındaki en yakın çekirdeğe olan mesafe	d_e	kırmızı (kısa mesafeler) yeşilden maviye (uzun mesafeler)
yüzeydeki bir noktadan yüzey içindeki en yakın çekirdeğe olan mesafe	d_i	kırmızı (kısa mesafeler) yeşilden maviye (uzun mesafeler)
Şekil indeksi, S, ilkesel κ_1 ve κ_2 eğrilikleri cinsinden tanımlanan şeklin "hangisi" olduğunun bir ölçüsüdür	$S = \frac{2}{\pi} \arctan\left(\frac{\kappa_1 + \kappa_2}{\kappa_1 - \kappa_2}\right)$	-1.0 (içbükey) 0.0' dan (minimum yüzey) +1.0' e kadar (dışbükey)
Eğrilik, C, ilkesel κ_1 ve κ_2 eğrilikleri cinsinden tanımlanan şeklin " ne kadar " olduğunun bir ölçüsüdür	$C = \frac{2}{\pi} \ln \sqrt{\kappa_1^2 + \kappa_2^2/2}$	4,0 (düz) 0,0' dan (birim küre) 0,4' e kadar (tekil)
atomların d_e , d_i ve vdW yarıçapları cinsinden tanımlanan normalize kontakt mesafesi	$d_{\text{norm}} = \frac{d_i - r_i^{\text{vdW}}}{r_i^{\text{vdW}}} + \frac{d_e - r_e^{\text{vdW}}}{r_e^{\text{vdW}}}$	kırmızı (vdW yarıçaplarının toplamından daha kısa mesafeler) beyazdan maviye kadar (vdW yarıçaplarının toplamından daha uzun mesafeler)

2.14. İki Boyutlu Parmakizi Plotları

Hirshfeld yüzeyinden türetilen bu iki boyutlu parmak izi grafikleri, bir molekül yüzeyi boyunca her bir d_e ve d_i kombinasyonunun frekansının bir özetini sağlar ve böylece sadece hangi etkileşimlerin mevcut olduğunu değil, aynı zamanda bu tür her bir etkileşime karşılık gelen yüzeyin göreceli alanını da belirtir (McKinnon, vd., 2004).

Moleküler Hirshfeld yüzeyi tipik olarak on binlerce bireysel nokta içerir. Bu yüzey noktalarının her biri, molekülün o noktadaki yakın fiziksel ortamı hakkında bilgi içerir; özellikle yüzey üzerindeki her bir nokta iyi tanımlanmış bir (d_i, d_e) çiftine sahiptir. İki boyutlu bir parmak izi grafiği oluşturmak için, d_i ve d_e 'nin herbirinin değeri üçgenin köşelerindeki özellik değerlerinin ortalaması alınarak her bir üçgen yüzeyinin ağırlık merkezinde hesaplanır. $0.0 < d < 3.0 \text{ \AA}$ aralığında her bir (d_i, d_e) çifti için bir veri kutusu oluşturulur ve yüzeydeki her üçgenin alanı o üçgenin ait olduğu bölme eklenir. İki boyutlu parmak izi grafiği, iki boyutlu bir sistem üzerindeki noktaların, o kutunun içerdiği toplam yüzey alanının fraksiyonuna göre renklendirilmesiyle oluşturulur. Boş kutu renksiz bırakılır, sıfır olmayan en küçük katkıya sahip kutular mavi renklidir ve kutuların rengi, toplam yüzey alanına %0.1 veya daha fazla katkı için RGB renk tekerleğinin çevresi boyunca kırmızıya doğru değişir. %0.1 yüzey alanı sınırı 5 a.u.^{-1} ve $0,01 \text{ \AA}$ kutu genişliği ile yürüten küp çözünürlüğü kullanılarak hesaplanmış yüzeyler için en büyük renk kontrastını vermek için seçilir (McKinnon, vd., 2004).

2.15. Yoğunluk Fonksiyonel Kuramı

Elektronlar aslında kuantum mekaniksel spin parçacıklarıdır. Yoğunluk fonksiyonel kuramı (YFK), sistemlerin tüm özelliklerini elektron yoğunluğu $\rho(r)$ ile hesaplamamıza izin verir ki o: $\rho(r) = f(x, y, z)$ şeklinde üç değişkenli bir fonksiyondur. Yoğunluk, dalga fonksiyonunun fonksiyonu olduğu için fonksiyonel olarak adlandırılır. Kavramsal basitlik ve hesaplama verimliliği ile N-parçacıklı kuantum mekaniğinin mükemmel bir formülasyonudur. Bu alandaki en önemli gelişmeler aşağıdakiler gibidir:

1. Thomas-Fermi modelinin tanıtımı (1920)
2. Hohenberg-Kohn, YFK'nın varlığını kanıtlaması (1964)
3. Kohn-Sham (KS) şemasının tanıtımı (1965)

4. Moleküler dinamikte YFK (Car-Parrinello, 1985)
5. Becke ve LYP fonksiyonelleri (1988)
6. Walter Kohn'un YFK'nı tam olarak geliştirdiği için Nobel ödülünü alması (1998) (Ramachandran, vd., 2008).

2.15.1. Elektron Yoğunluğu

Bir dalga fonksiyonunun karesi, aslında, elektron yoğunluğunun doğrudan bir ölçüsüdür. N elektronlarından kaynaklanan toplam elektron yoğunluğu, tüm elektronların spin koordinatları ve biri hariç tüm uzaysal değişkenlerin üzerinden dalga fonksiyonlarının karesinin integralinin N-katı olarak tanımlanabilir:

$$\rho(r) = \int \dots \int |\psi(x_1, x_2, \dots, x_N)|^2 ds_1 dx_2 \dots, dx_N \quad (2.17)$$

burada $\rho(r)$, keyfi spinli bir $d(r)$ hacim elemanı içinde N-elektronlarından herhangi birinin bulunma olasılığıdır. Diğer (N-1) elektronlar, dalga fonksiyonu tarafından verildiği gibi keyfi konumlara ve spine sahip olacaktır. Olasılık yoğunluğu, elektronik olasılık yoğunluğu veya elektronik yoğunluk olarak bilinir. Ancak, elektronlar ayırt edilemez olduğundan, bu konumda herhangi bir elektron bulunma olasılığı, belirli bir elektron için olasılığın sadece N katıdır. Dalga fonksiyonunun aksine, elektron yoğunluğu gözlemlenebilir ve deneysel olarak, örneğin X-ışını kırınımı ile ölçülebilir (Ramachandran, vd., 2008).

2.15.2. Çift Yoğunluğu

Bir çift elektronun bulunma olasılığı çift yoğunluğu olarak bilinir. Eğer spinleri σ_1 ve σ_2 olan iki elektron, elektron 1 ve 2 iki hacim elemanı dr_1 ve dr_2 içinde mevcutsa o halde çift yoğunluğu denklem ile verilir.

$$\rho_2(x_1, x_2) = N(N - 1) \int \dots \int |\psi(x_1, x_2, \dots, x_N)|^2 dx_3, \dots, dx_N \quad (2.18)$$

Diğer tüm elektronlar (belirtilen elektronlar dışında) keyfi konumlara ve spinlere sahip olacaktır. Çift yoğunluğu, elektron korelasyonu ile ilgili tüm bilgileri içerir. Elektron yoğunluğu ve çift yoğunluğu negatif değildir. Çift yoğunluğu koordinatlarda simetriktir ve toplam N (N-1) farklı olmayan çift sayısına normalize edilmiştir. Bu, aynı hacim elemanında her iki elektronun aynı anda bulunmasının bir ölçüsüdür (Ramachandran, vd., 2008).

2.15.3. Hohenberg ve Kohn Teoremi

Hohenberg ve Kohn (HK) teoremlerinde şunları önermektedir:

1. Sabit bir kuantum mekaniksel sistemin her gözlemlenebilirliği (enerji dahil), prensipte tam olarak tek başına taban durum yoğunluğundan hesaplanabilir, yani her gözlemlenebilir, taban durum yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak yazılabilir.

2. Taban durum yoğunluğu, prensipte tam olarak, sadece yoğunluğu içeren varyasyonel yöntem kullanılarak hesaplanabilir. (Orijinal teorem zamandan bağımsız-sabit-taban durumuna atıfta bulunur, ancak uyarılmış durumlara ve zamana bağlı potansiyellere genişletilmektedir).

Bir Born-Oppenheimer yaklaşımı içinde, elektron sisteminin taban durumu, çekirdeklerin konumlarının bir sonucudur. Hamiltoniyende, elektronların kinetik enerjisi ve elektron elektron etkileşimi kendilerini dışarıdan gelen (yani çekirdektek gelen) potansiyel \hat{V}_{ext} 'e göre ayarlar. Aslında, bir sistemde harici potansiyel çalışmaya başladığında, elektron yoğunluğu dahil diğer her şey, sistemin mümkün olan en düşük toplam enerjisini verecek şekilde kendini ayarlar. Dolayısıyla, denklemde gerekli olan tek değişken terim dış potansiyeldir.

HK bu konuda üç ilginç soru ortaya attı. \hat{V}_{ext} , elektron yoğunluğu $\rho(r)$ bilgisinden benzersiz bir şekilde belirlenir mi? Taban durumundaki sistemin $\rho(r)$ yoğunluğundan çekirdeği (çekirdeklerin nerede ve ne olduğunu keşfedin) karakterize edebilir miyiz? $\rho(r)$ ile \hat{V}_{ext} arasında kesin bir haritalandırma var mı? $\rho(r)$ 'den \hat{V}_{ext} 'e haritalandırma sabit içinde doğru olması beklenir, çünkü \hat{H}_{ele} ve $\hat{H}_{ele} + \text{sabit}$ Schrödinger denklemleri tam olarak aynı öz fonksiyonları verir ve enerjiler bu sabitin değeri kadar basitçe yükseltilecektir. Tüm enerji ölçümlerinin, referans çerçevesini oluşturan bazı sabitler dahilinde olduğuna dikkat edin. Bu doğruysa, yoğunluk bilgisi sistem hakkında toplam bilgiyi sağlayabilir. $\rho(r)$ elektron sayısını belirlediğinden, N:

$$N = \int \rho(r) dr \quad (2.19)$$

de ρ , \hat{V}_{ext} 'i belirler, toplam yoğunluk bilgisi, sistemin durumunu tanımlayan dalga fonksiyonu ψ 'ninki kadar iyidir. Onlar bunu bir çelişki ile kanıtladılar:

1. Dejenere olmayan kesin bir taban durum yoğunluğu $\rho(r)$ düşünün (yani, bu taban durum için yalnızca bir dalga fonksiyonu ψ vardır, ancak HK teoremleri dejenere taban durumlar için kolayca genişletilebilir).

2. $\rho(r)$ yoğunluğu için iki olası dış potansiyel olduğunu varsayın: \widehat{V}_{ext} ve $\widehat{V}'_{\text{ext}}$ ki onlar taban durumu için iki farklı dalga fonksiyonu sırasıyla ψ ve ψ' ile iki farklı hamiltonyan \widehat{H}_{ele} ve $\widehat{H}'_{\text{ele}}$ 'ü üretir.

$$E_0 = \langle \psi | H | \psi \rangle \quad (2.20)$$

$$E'_0 = \langle \psi' | H' | \psi' \rangle \quad (2.21)$$

3. Şimdi, Hamiltonian \widehat{H} ile ψ' için enerjinin beklenen değerini ve varyasyon teoremini kullanarak hesaplayalım:

$$E'_0 < \langle \psi' | H | \psi' \rangle = \langle \psi' | H' | \psi' \rangle + \langle \psi' | H - H' | \psi' \rangle \quad (2.22)$$

$$E'_0 = \langle \psi' | H' | \psi' \rangle \quad (2.23)$$

$$\langle \psi' | H - H' | \psi' \rangle = \int \rho(r) [\widehat{V}_{\text{ext}} - \widehat{V}'_{\text{ext}}] dr \quad (2.24)$$

$$E_0 < E'_0 + \int \rho(r) [\widehat{V}_{\text{ext}} - \widehat{V}'_{\text{ext}}] dr \quad (2.25)$$

4. Benzer şekilde, Hamiltoniyen \widehat{H} ile ψ için enerjinin beklenen değerini hesaplayalım:

$$E'_0 < \langle \psi | H' | \psi \rangle = \langle \psi | H | \psi \rangle + \langle \psi | H' - H | \psi \rangle \quad (2.26)$$

$$\langle \psi | H | \psi \rangle = E_0 \quad (2.27)$$

$$\langle \psi | H' - H | \psi \rangle = \int \rho(r) [\widehat{V}_{\text{ext}} - \widehat{V}'_{\text{ext}}] dr \quad (2.28)$$

$$E_0 < E'_0 - \int \rho(r) [\widehat{V}_{\text{ext}} - \widehat{V}'_{\text{ext}}] dr \quad (2.29)$$

5. Eşitlik (2.25) ve (2.29)'dan şunu elde ederiz:

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0 \quad (2.30)$$

ve bir çelişkiye yol açar.

$\rho(r)$, N ve \widehat{V}_{ext} 'i belirlediğinden, elektronlarının kinetik enerjisi T_e ve elektronlar arasındaki etkileşim enerjisi U_{ee} de dahil olmak üzere taban durumun tüm özelliklerini de belirlemelidir, yani, toplam taban durum enerjisi, aşağıdaki bileşenler ile yoğunluğun bir fonksiyonudur:

$$E[\rho] = T_e[\rho] + U_{ee}[\rho] + V_{\text{ext}}[\rho] \quad (2.31)$$

(V_{ext} , harici potansiyele karşılık gelen enerjidir).

$$E[\rho] = V_{\text{ext}}[\rho] + F_{\text{HF}}[\rho] = \int \rho(r) \widehat{V}_{\text{ext}}(r) dr + F_{\text{HF}}[\rho] \quad (2.32)$$

F_{HK} işlevi yalnızca yoğunluğa göre çalışır ve evrenseldir, yani formu söz konusu sisteme bağlı değildir. İkinci HK teoremi, elektron yoğunluğu $\rho(r)^3$ gösterimine varyasyonel uzantı sağlar.

Bir deneme yoğunluğu için $\tilde{\rho}(r)$ öyle ki $\tilde{\rho}(r) \geq 0$ ve bunun için $\int \tilde{\rho}(r) dr = N$:

$$E_0 \leq [E[\tilde{\rho}]] \quad (2.33)$$

burada $E[\tilde{\rho}]$ enerji fonksiyoneldir. Başka bir deyişle, eğer bazı yoğunluklar doğru elektron sayısını N temsil ediyorsa, bu yoğunluktan hesaplanan toplam enerji taban durumun gerçek enerjisinden daha düşük olamaz. Kendimizi yalnızca hem N hem de v temsil edilebilen deneme yoğunluklarıyla sınırladığımızı varsayarsak, her deneme yoğunluğu $\tilde{\rho}$ bir Hamiltonian \hat{H}_{el} 'i tanımladığından, yoğunluk için varyasyonel ilkesi kolayca belirlenir. Hamiltoniyenden, bu Hamiltoniyen tarafından temsil edilen temel durum için karşılık gelen dalga fonksiyonunu $\tilde{\psi}$ türetebiliriz. Dahası, geleneksel varyasyonel ilkeye göre, bu dalga fonksiyonu gerçek sistemin Hamiltoniyeni \hat{H}_{el} için taban durumu olmayacaktır:

$$\langle \tilde{\psi} | H | \tilde{\psi} \rangle = E[\tilde{\rho}] \geq E[\rho_0] \equiv E_0 \quad (2.34)$$

Burada $\rho_0(r)$ reel sistemin gerçek taban durumu yoğunluğudur.

Enerji fonksiyonu için minimum koşulu:

$$\delta E[\rho(r)] = 0 \quad (2.35)$$

Optimize edilmiş yoğunluğun N -temsil edilebilirliği ile sınırlandırılması gerekir. Belirsiz çarpanların Lagrange yöntemi, kısıtlı minimizasyon problemleri için çok uygun bir yaklaşımdır. Bu yöntemde, optimizasyonu kolaylaştırmak için kısıtlamaları değerleri tam olarak sıfır olacak şekilde temsil ederiz. Bu durumda, N temsil edilebilirlik kısıtlaması şu şekilde temsil edilebilir:

$$\text{Sabit} = \int \rho(r) dr - N = 0 \quad (2.36)$$

Bu kısıtlamalar daha sonra belirsiz bir sabitle çarpılır ve aşağıdaki denklemi elde etmek için küçültülmüş bir fonksiyon veya fonksiyona eklenir.

$$E[\rho(r)] - \mu \left[\int \rho(r) dr - N = 0 \right] \quad (2.37)$$

μ henüz belirlenmemiş Lagrange çarpanıdır. İlk türevi sıfır yaparak bu durumu en aza indirir:

$$\delta \left\{ E[\rho(r)] - \mu \left[\int \rho(r) dr - N \right] \right\} = 0 \quad (2.38)$$

Bu diferansiyel denklemi çözmek, bize kısıtlamayı karşılayan bir minimum bulma reçetesi sağlayacaktır. Bizim durumumuzda şunlara yol açar:

$$\delta E[\rho(r)] - \mu \delta \left\{ \int \rho(r) dr \right\} = 0 \quad (2.39)$$

Çünkü μ ve N sabittir. Fonksiyonel diferansiyelin tanımını kullanarak:

$$F[f + \delta f] - F[f] = \delta F = \int \frac{\delta F}{\delta f(x)} \delta f(x) dx \quad (2.40)$$

ve diferansiyel ve integral işaretlerinin birbirinin yerine geçebileceği gerçeğini elde ederiz:

$$\int \frac{\delta E[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \delta \rho(r) dr - \mu \int \delta \rho(r) dr = 0 \quad (2.41)$$

İntegrasyon aynı değişken üzerinde çalıştığından ve aynı sınırlara sahip olduğundan, her iki ifadeyi de aynı integralin altına yazabiliriz:

$$\int \left\{ \frac{\delta E[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} - \mu \right\} \delta \rho(r) dr = 0 \quad (2.42)$$

ki o kısıtlı minimizasyon şartını sağlar ve minimumda Lagrange çarpanının değerini tanımlar. O burada denklem (2.32)'den dış potansiyel vasıtasıyla ifade edilir.

$$\mu = \frac{\delta E[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} = \hat{V}_{\text{ext}}(r) + \frac{\delta F_{\text{HK}}\rho(r)}{\delta \rho(r)} \quad (2.43)$$

YFK, kimyasal potansiyelin kesin bir tanımını verir ve birkaç önemli genel sonuca götürür (Ramachandran, vd., 2008).

2.15.4. Kohn ve Sham Yöntemi

Kohn ve Sham, dalga fonksiyonlarını ve yoğunluk yaklaşımını birleştirmek için ustaca bir yöntem olan KS yöntemini önerdiler. Toplam enerji fonksiyonunu aşağıdaki bölümlere ayırdılar:

$$E[\rho] = T_0[\rho] + \int [\widehat{V}_{\text{ext}}(r) + \widehat{U}_{\text{el}}(r)]\rho(r)dr + E_{\text{xc}}[\rho] \quad (2.44)$$

burada $T_0[\rho]$, gerçek sistemle aynı ρ yoğunluğuna sahip, ancak içinde elektron-elektron etkileşimi olmayan bir sistemdeki elektronların kinetik enerjisidir. Bununla birlikte, elektronlar çekirdeklerle etkileşime girdiğinden etkileşime girmeyen terimi tam olarak doğru değildir.

$$\widehat{U}_{\text{el}}(r) = \int \frac{\rho(r')}{|r' - r|} dr' \quad (2.45)$$

elektronlar arasında saf bir Coulomb (klasik) etkileşimidir. Karşılık gelen enerji için, elektron öz etkileşimini açıkça içerir:

$$\widehat{E}_{\text{el}}[\rho] = \int \int \frac{\rho(r')\rho(r)}{|r' - r|} drdr' \quad (2.46)$$

ve o ρ 'nun kendisiyle etkileşimini temsil eder. $\widehat{V}_{\text{ext}}(r)$ dış potansiyeldir, yani çekirdeklerden etkilenen potansiyeldir:

$$\widehat{V}_{\text{ext}} = \sum_a \frac{-Z_a}{|R_a - r|} \quad (2.47)$$

Son fonksiyonel $E_{\text{xc}}[\rho]$, değiş tokuş korelasyon enerjisi olarak adlandırılır. $E_{\text{xc}}[\rho]$, önceki şartlarda hesaba katılmayan tüm enerji katkılarını içerir, yani:

1. Elektron değiş tokuşu.
2. Etkileşimsiz elektronların hareketlerini ilişkilendirmeleri gerektiğinden elektron korelasyonu. Bununla birlikte, bu korelasyon bileşeninin Lowdin tarafından ab initio yöntemleri için tanımlananla aynı olmadığını lütfen unutmayın.
3. Reel bir sistemin gerçek kinetik enerjisi $T_e[\rho]$ 'yu elde etmek için $T_0[\rho]$ düzeltilmesi gereken kinetik enerjinin bir kısmı.
4. Klasik coulomb potansiyelinin getirdiği öz etkileşim için düzeltme.

Benzer bir şekilde, kimyasal potansiyeli tanımlayan denklemler için yapıldığı gibi (Denklem (2.42) ve (2.43)) varyasyonel prensibi uygulayabiliriz ve elde edebiliriz:

$$\mu = \frac{\delta E[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} = \frac{\delta T[\rho(r)]_0}{\delta \rho(r)} + \widehat{V}_{\text{ext}}(r) + \widehat{U}_{\text{el}}(r) + \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (2.48)$$

Bu basitçe şu şekilde yazılabilir:

$$\mu = \frac{\delta E[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} = \frac{\delta T[\rho(r)]_0}{\delta \rho(r)} + \hat{V}_{\text{eff}}(r) \quad (2.49)$$

Burada, etkileşmeyen elektron kinetik enerjisi hariç tüm terimleri, r 'ye bağlı olarak etkin potansiyel $\hat{V}_{\text{eff}}(r)$ olarak birleştirdik:

$$\hat{V}_{\text{eff}}(r) = \hat{V}_{\text{ext}}(r) + \hat{U}_{\text{el}}(r) + \hat{V}_{\text{xc}}(r) \quad (2.50)$$

Değiş tokuş korelasyon potansiyeli, değiş tokuş korelasyon enerjisinin fonksiyonel bir türevi olarak tanımlandığında:

$$\hat{V}_{\text{xc}}(r) = \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (2.51)$$

Denklem (2.51)'in formu, Denklem (2.52)'de görüldüğü gibi etkileşmeyen parçacıklar için Schrödinger denkleminde bir çözüm ister:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \hat{V}_{\text{eff}}(r) \right] \phi_i^{\text{KS}}(r) = \epsilon_i \phi_i(r)^{\text{KS}} \quad (2.52)$$

Bu denklemden oldukça kolay türetilen KS orbitalleri $\phi_i(r)^{\text{KS}}$, toplam yoğunluğu hesaplamak için hemen kullanılabilir:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\phi_i^{\text{KS}}(r)|^2 \quad (2.53)$$

Yoğunluk denklem (2.44)'deki toplam enerjiyi hesaplamak için kullanılabilir ki onun içindeki $T_0[\rho]$ kinetik enerjisi yoğunluğun kendinden ziyade karşılık gelen orbitallerden hesaplanabilir.

$$T_0[\rho] = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \phi_i^{\text{KS}} | \nabla_i^2 | \phi_i^{\text{KS}} \rangle \quad (2.54)$$

ve toplam enerjinin geri kalanı:

$$\hat{V}_{\text{eff}}(r) = \int \hat{V}_{\text{eff}}(r) \rho(r) dr \quad (2.55)$$

Pratikte toplam enerji, Denklem (2.56)'ya göre yörünge enerjileri ϵ_i kullanılarak ekonomik bir şekilde hesaplanır:

$$E_{\text{el}}[\rho] = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' - \hat{V}_{\text{xc}}(r)\rho(r)dr + E_{\text{xc}}[\rho] \quad (2.56)$$

KS orbitallerinin ($\phi_i(r)^{KS}$ ile verilen) gerçek orbitaller olmadığı ve herhangi bir gerçek fiziksel sisteme karşılık gelmedikleri vurgulanmalıdır. Teori ve hesaplamadaki tek rolleri, kinetik enerji ve yoğunluk arasında uygun bir eşleştirme sağlamaktır. Toplam KS dalga fonksiyonu, tek bir belirleyicidir ve atomlara ayrılan moleküller gibi daha fazla determinantın gerekli olduğu durumları modelleyemez (Ramachandran, vd., 2008).

2.16. Yoğunluk Fonksiyonelleri

Aşağıda, ρ^α ve ρ^β , α , β spin yoğunluklarıdır; toplam ve spin yoğunlukları:

$$\rho = \rho^\alpha + \rho^\beta \quad (2.57)$$

ve

$$\hat{\rho} = \rho^\alpha - \rho^\beta \quad (2.58)$$

Yoğunluğun gradyanları şunlardan geçer:

$$\sigma = \nabla\rho \cdot \nabla\rho, \quad \hat{\sigma} = \nabla\rho \cdot \nabla\hat{\rho}, \quad \hat{\hat{\sigma}} = \nabla\hat{\rho} \cdot \nabla\hat{\rho}, \quad v = \nabla^2\rho, \quad \hat{v} = \nabla^2\hat{\rho} \quad (2.59)$$

Ek olarak, yoğunluğu oluşturan bir dizi (KS) orbital için kinetik enerji yoğunluğu şu yollarla sağlanabilir:

$$\tau = \left(\sum_i^\alpha + \sum_i^\beta \right) |\nabla\phi_i|^2 \quad (2.60)$$

$$\hat{\tau} = \left(\sum_i^\alpha - \sum_i^\beta \right) |\nabla\phi_i|^2 \quad (2.61)$$

Mevcut tüm fonksiyoneller genel biçimdedir:

$$F = [\rho, \hat{\rho}, \sigma, \hat{\sigma}, \hat{\hat{\sigma}}, \tau, \hat{\tau}, v, \hat{v}] = \int d^3r K(\rho, \hat{\rho}, \sigma, \hat{\sigma}, \hat{\hat{\sigma}}, \tau, \hat{\tau}, v, \hat{v}) \quad (2.62)$$

Şimdi, YFK'da kullanılan bazı yaygın değiş tokuş enerjisi, fonksiyonel ve potansiyel terimlerini görelim (Ramachandran, vd., 2008).

2.16.1. Becke Değiş Tokuş Enerjisi Fonksiyoneli ve Potansiyeli

Becke değiş tokuş enerjisi fonksiyoneli ve potansiyeli aşağıdaki denklemlerle verilmiştir (Ramachandran, vd., 2008):

$$E_X^{\text{BEC}}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = E_X^{\text{LSD}}[\rho_\alpha, \rho_\beta] - \sum_{\sigma}^{\alpha, \beta} \int dr \rho_{\sigma} E_X^{\text{NL}} \quad (2.63)$$

$$= E_X^{\text{LSD}}[\rho_\alpha, \rho_\beta] - \sum_{\sigma} \int dr \rho_{\sigma}^{\frac{4}{3}} \frac{bX_{\sigma}^2}{1 + 6bX_{\sigma} \sin h^{-1} X_{\sigma}} \quad (2.64)$$

$$X_{\sigma} = \frac{|\nabla \rho_{\sigma}|}{\rho_{\sigma}^{4/3}} ; b = 0.0042 \quad (2.65)$$

$$v_{X_{\sigma}}^{\text{BEC}} = v_{X_{\sigma}}^{\text{LSD}} + \frac{(\partial \varepsilon_X^{\text{NL}} \rho)}{\partial \rho_{\sigma}} - \sum_i \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{\partial \varepsilon_X^{\text{NL}} \rho}{\partial \rho_{\sigma, x_i}} \right) \quad (2.66)$$

$$v_{X_{\sigma}}^{\text{NL}} = -bF\rho_{\sigma}^{-\frac{4}{3}} \frac{4}{3} \rho_{\sigma}^{\frac{5}{3}} X_{\sigma}^2 - \nabla^2 \rho_{\sigma} \left(1 + F \left(1 - \frac{6bX_{\sigma}^2}{\sqrt{1 + X_{\sigma}^2}} \right) \right) \quad (2.67)$$

$$+ 6bF\nabla \rho_{\sigma} \cdot \nabla X_{\sigma} \{ (1 + 2F) \sin h^{-1} X_{\sigma} \} + \frac{X_{\sigma}}{\sqrt{1 + X_{\sigma}^2}}$$

$$F = \frac{1}{1 + 6bX_{\sigma} \sin h^{-1} X_{\sigma}} \quad (2.68)$$

2.16.2. Lee, Yang ve Parr Korelasyon Enerji Fonksiyoneli ve Potansiyeli

Lee, Yang ve Parr Korelasyon Enerji Fonksiyoneli ve Potansiyeli aşağıdaki denklemlerle verilir (Ramachandran, vd., 2008):

$$E_c^{\text{LYP}}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = -a \int dr \frac{\gamma(r)}{1 + d\rho^{-1/3}} \left\{ \rho + 2b\rho^{-5/3} \left[2^{2/3} C_F \rho_\beta^{8/3} - p t_w + \frac{1}{9} (\rho_\alpha t_w^\alpha + \rho_\beta t_w^\beta) + \frac{1}{18} (\rho_\alpha \nabla^2 \rho_\alpha) \right] \exp(-c\rho^{-1/3}) \right\} \quad (2.69)$$

$$\gamma(r) = 2 \left(1 - \frac{\rho_\alpha^2(r) + \rho_\beta^2(r)}{\rho^2(r)} \right) \quad (2.70)$$

$$I_w(r) = \frac{1}{8} \frac{|\nabla \rho(r)|^2}{\rho(r)} - \frac{1}{8} \nabla^2 \rho \quad (2.71)$$

$$C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} ; \alpha = 0.04918 ; b = 0.132 ; c = 0.2533 ; d = 0.349 \quad (2.72)$$

$$v_{c\sigma}^{\text{LYP}} = -a(F'_2 \rho + F_2) - 2^{5/3} ab C_F \left[G'_2 (\rho_\alpha^{8/3} + \rho_\beta^{8/3}) + \frac{8}{3} G_2 \rho_\beta^{8/3} \right] - \frac{ab}{4} [\rho \nabla^2 G_2 + 4\nabla G_2 \nabla \rho + 4G_2 \nabla^2 \rho + G'_2 (\rho \nabla^2 \rho - |\nabla \rho|^2)] - \frac{ab}{36} [3\rho_\alpha \nabla^2 G_2 + 4\nabla \rho_\alpha \nabla G_2 + 4G_2 \nabla^2 \rho_\alpha + 3G'_2 (\rho_\alpha \nabla^2 \rho_\alpha + \rho_\beta \nabla^2 \rho_\beta)] + G'_2 (|\nabla \rho_\alpha|^2 + |\nabla \rho_\beta|^2) \quad (2.73)$$

$$F_2 = \frac{\gamma(r)}{1 + d\rho^{-1/3}} ; G_2 = F_2(\rho) \rho^{-5/3} \exp(-c\rho^{-1/3}) \quad (2.74)$$

$$F'_2 = \frac{\partial F_2}{\partial \rho_\sigma} ; G'_2 = \frac{\partial G_2}{\partial \rho_\sigma} \quad (2.75)$$

2.17. Baz Setleri

Baz setleri, yaklaşık teorik hesaplama veya modelleme için kullanılan, bir sistemin orbitallerinin matematiksel bir açıklamasıdır. İhtiyacımız olan özelliklere sahip olmak için istiflenebilen veya eklenebilen bir dizi temel işlevsel yapı taşıdır. Matematikte "istifleme" ile, muhtemelen her birini kendi sabitiyle çarptıktan sonra bir şeyler eklemeyi kastediyoruz:

$$\psi = a_1\phi_1 + a_2\phi_2 + \dots + a_k\phi_k \quad (2.76)$$

Burada k baz setinin boyutudur, $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_k$ baz fonksiyonları ve a_1, a_2, \dots, a_k normalizasyon sabitleridir. Slater Tipi Orbitaler (STO'lar) olarak bilinen baz setlerini kullanarak yörüngesel hesaplama ilk kez başvuran John C. Slater'dir. Hidrojen atomu ve diğer tek elektron iyonları için Schrödinger denkleminin çözümü, elektronun çekirdekten uzaklığına ve küresel bir harmoniğe bağlı bir radyal fonksiyonun ürünü olan atomik orbitalleri verir. O, sadece küresel harmoniklerden ve üstel terimden oluşan fonksiyonları kullanabileceğimize dikkat çekti. Slater tipi orbitaller, değerlik bölgesindeki ve ötesindeki elektron yoğunluğunun gerçek durumunu temsil eder, ancak çekirdeğe daha yakın değildir. Atomik orbitaller (AO'lar), atom için Hartree-Fock (HF) denklemlerinin gerçek çözümleridir, yani atomdaki tek bir elektron için dalga fonksiyonlarıdır. Başka hiçbir şey atomik bir yörüngenin fonksiyonu değildir. Dolayısıyla bu fonksiyonlar, daha uygun olan "baz setleri" veya "kısaltmalar" olarak adlandırılır. Daha önce, STO'lar, hidrojen atomunun atomik orbitallerine benzerliklerinden dolayı baz fonksiyonları olarak kullanıldı. Yıllar boyunca, özellikle diatomik moleküller için STO'larla birçok hesaplama yapılmıştır. Slater, doğrusal en küçük kareleri kolayca hesaplanabilen verilere sığdırır. Baz fonksiyonu için genel ifade Eşitlik (2.77)'de verilmiştir.

$$\text{Baz fonksiyonu, } BF = N \times e^{-\alpha r} \quad (2.77)$$

burada N normalizasyon sabiti, α orbital üs ve r angstrom cinsinden yarıçaptır. STO'lar, küresel koordinatlara bağlı olarak fonksiyon tarafından tanımlanır:

$$\phi_1 (\alpha, n, l, m; r, \theta, \phi) = N r^{n-1} e^{-\alpha r} Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad (2.78)$$

R, θ ve ϕ küresel koordinatlarıdır ve $Y_{l,m}$ açısal momentum kısmıdır ("şekli" tanımlayan fonksiyon). N, l ve m sırasıyla baş, açısal momentum ve manyetik kuantum sayılarıdır. Hidrojen benzeri sistemler için denklemi basitleştiren STO denklemi şu şekli alır:

$$STO = \left[\frac{\alpha^3}{\pi} \right]^{0.5} e^{-\alpha r} \quad (2.79)$$

α , Slater orbital katsayısıdır. STO'lar, Eşitlik (2.76) ile temsil edilen özdeğer denkleminin yaklaşık çözümleridir (Ramachandran, vd., 2008).

2.17.1. Baz Setlerinin Sınıflandırılması

Baz setleri genel olarak aşağıdaki türlere ayrılabilir.

1. Minimal (küçük ölçekli baz setleri: STO-3G, STO-4G, STO-6G, STO-3G* (STO-3G'nin polarize bir versiyonudur) (Ramachandran, vd., 2008).

2. Pople baz setleri: 3-21g, 3-21g* -Polarize, 3-21+g -Difüz, 3-21g*-Polarizasyon ve dağılma fonksiyonları ile, 6-31g, 6-31g*, 6-31+g*, 6-31g (3df, 3pd), 6-311g, 6-311g*, 6-311+g* (Ramachandran, vd., 2008).

3. Korelasyon tutarlı baz setleri: Bu temel kümeler, HF sonrası hesaplamalar için kullanılır. Elektronik enerjinin tam baz set limitine yakınsamasını sağlayabilen polarizasyon (ilişkilendirme) fonksiyonlarının kabuklarını (d,f,g,vb.) içerirler. Bunlara örnek olarak cc-pVDZ (korelasyon tutarlı değerlik ikili zeta) cc-pVTZ (korelasyon tutarlı değerlik üçlü zeta) cc-pVQZ (korelasyon tutarlı değerlik dördü zeta), cc-pV5Z (korelasyon tutarlı değerlik beşli zeta), aug-cc- pVDZ (cc-pVDZ'nin artırılmış sürümleri), vb. (Ramachandran, vd., 2008).

4. Diğer bölünmüş-değerlik baz setleri: SV (P), SVP, DZV, TZV, TZVPP veya valans üçlü zeta artı polarizasyon, QZVPP, valans dördü-zeta artı polarizasyon gibi (jenerik isimleri vardır) (Ramachandran, vd., 2008).

5. İkili, üçlü ve dördü zeta baz setleri: Zeta baz setleri olarak adlandırılan hem değerlik orbitalleri hem de iç orbitalleri içeren her bir atomik yörüngeye karşılık gelen çok sayıda baz fonksiyonlarının bulunduğu baz setleridir. En yaygın olanı, D95 baz setidir (Ramachandran, vd., 2008).

6. Düzlem dalgası baz setleri: Lokalize baz setlerine ek olarak, düzlem dalgası baz setleri de kuantum kimyasal simülasyonlarında kullanılabilir. Tipik olarak, belirli

bir hesaplama için seçilen belirli bir kesilme enerjisinin altında, sonlu sayıda düzlem dalga fonksiyonu kullanılır (Ramachandran, vd., 2008).

2.17.2. Pople Tipi Baz Setleri

STO-nG temel setleri: Bunlar, n adet PGTO'dan oluşan Slater tipi orbitallerdir. Bu tip baz seti, periyodik tablonun birçok elementleri için belirlenmiştir. Karbon STO-3G bazının gösterimi $(6s3p) \rightarrow [2s1p]$ şeklindedir (Ramachandran, vd., 2008).

k-nlmG baz setleri: Pople ve iş arkadaşları tarafından tasarlanan ve bölünmüş-değerlik tipinde olan bu baz setleri, çizginin önündeki k, çekirdek orbitalleri temsil etmek için kaç PGTO kullanıldığını gösterir. Tire'den sonraki nlm, hem valans orbitallerinin kaç fonksiyona bölündüğünü hem de gösterimleri için kaç PGTO kullanıldığını gösterir. İki değer (nl) bölünmüş bir değerliği belirtirken, üç değer (nlm) üçlü split valansı gösterir. G'den önceki değerler (Gauss için) s ve p fonksiyonlarını gösterir temelde; polarizasyon fonksiyonları G'den sonra yerleştirilir. Bu tip baz setleri, aynı üssün valans da hem s hem de p fonksiyonları için kullanılmasıyla ilgili daha fazla kısıtlamaya sahiptir. Bu, hesaplama verimliliğini artırır, ancak elbette baz setinin esnekliğini azaltır. (Ramachandran, vd., 2008).

3-21G: Bu, split valans bazıdır ki burada çekirdek orbitalleri üç PGTO'in kontraksiyonu ile, valans orbitallerinin iç kısmı iki PGTO'in kontraksiyonu ile ve valansın dış kısmı bir PGTO ile temsil edilir. Karbon 3-21G bazının gösterimi $(6s3p) \rightarrow [3s2p]$ şeklindedir (Ramachandran, vd., 2008).

6-31G: Bu da split valans bazıdır ki burada çekirdek orbitalleri altı PGTO'in kontraksiyonu ile, valans orbitallerinin iç kısmı üç PGTO'in kontraksiyonu ile ve valansın dış kısmı bir PGTO ile temsil edilir. Karbon 6-31G bazının gösterimi $(10s4p) \rightarrow [3s2p]$ şeklindedir (Ramachandran, vd., 2008).

6-311G: Bu üçlü split valans bazıdır ki burada çekirdek orbitalleri altı PGTO'in kontraksiyonudur ve valans üç, bir ve bir PGTO ile temsil edilen üç fonksiyona bölünür (Ramachandran, vd., 2008).

Bu baz setlerinin her birine difüz ve/veya polarizasyon fonksiyonları eklenebilir. Difüz fonksiyonları normalde s ve p fonksiyonlarıdır ve sonuç olarak G'den önce gider. Onlar + veya ++ ile gösterilirler; birinci + ağır atomlar üzerindeki bir dizi difüz s- ve p- fonksiyonunu gösterirken, ikinci + ise bir difüz s-fonksiyonunun hidrojene de eklendiğini gösterir. Polarizasyon fonksiyonları, ağır atomlar ve hidrojen için ayrı bir

isimle G'den sonra gösterilir. 6-31+G(d), yalnızca ağır atomlar üzerinde bir dizi difüz sp-fonksiyonu ve ağır atomlar üzerinde tek bir d-tipi polarizasyon fonksiyonu ile split valans bazıdır. Bir 6-311++G(2df,2pd) benzer şekilde, ağır atomlar üzerinde ek difüz sp-fonksiyonları, iki d-fonksiyonu ve bir f-fonksiyonu ve hidrojen üzerinde difüz s- ve iki p- ve bir d fonksiyonu ile üçlü split valanstır. Bu tür baz setleri, hidrojen ve ilk sıra elementleri için türetilmiştir ve bazı baz setleri de ikinci ve daha yüksek sıra elementleri için türetilmiştir. Eğer polarizasyon fonksiyonlarının sadece bir seti kullanılırsa * notasyonu cinsinden alternatif bir gösterim de yaygın olarak kullanılmaktadır. 6-31G* temeli 6-31G(d) ile ve 6-31G** 6-31G (d,p) ile aynıdır (Ramachandran, vd., 2008).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasallar

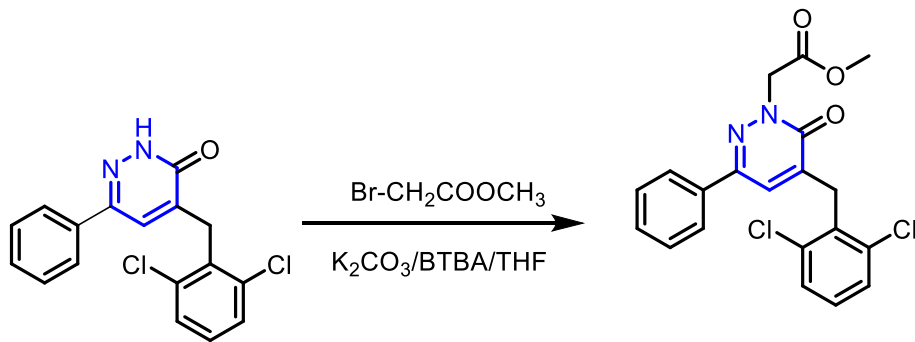
Kimyasal reaktifler Fluka, Sigma ve Aldrich kimyasalları'ndan satın alındı. Reaksiyonlar, Merck'ten 60 F254 silis jel ile alüminyum levhalar kullanılarak TLC ile kontrol edildi. Erime noktaları, bir Tottoli dijital kılcal erime noktası cihazı kullanılarak ölçüldü.

3.2. Bileşiklerin Sentezlenmesi

Tez de incelenen sekiz bileşik Prof. Khalid KARROUCHİ tarafından Mohammed V Üniversitesi Tıp ve Eczacılık Fakültesi Tıbbi Kimya Laboratuvar'ında sentezlenmiştir.

3.2.1. Metil 2-(5-(2,6-diklorobenzil)-6-okso-3-fenilpiridazin-1(6H)-il) asetat [C₂₀H₁₆Cl₂N₂O₃] Bileşiğinin Sentezi

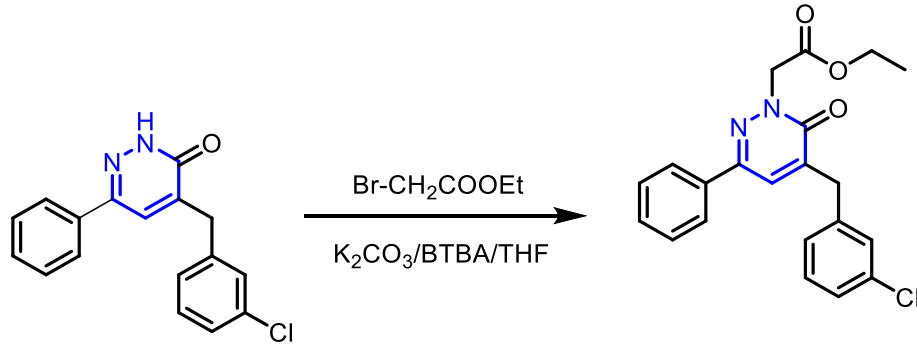
30 ml tetrahidrofuran (THF) içindeki 0.83 g, 2.5 mmol 4-(2,6-diklorobenzil)-6-fenilpiridazin-3(2H)-on çözeltisine 0.50 g, 3.5 mmol potasyum karbonat eklenmiştir. Karışım bir saat geri soğutucu altında tutulmuştur. Soğutulduktan sonra 0.50 g, 3 mmol etil bromoasetat ilave edildi ve karışım sekiz saat geri soğutucu altında tutulmuştur. Katı materyal, süzülerek çıkarıldı ve çözücü, vakum altında buharlaştırılmıştır. Kalan, heksan/etil asetat (4:6 v/v) kullanılarak silika jel kolon kromatografisiyle saflaştırılmıştır. Oda sıcaklığında yavaş buharlaşma, %82 verimle renksiz tek kristallere yol açmıştır (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. C₂₀H₁₆Cl₂N₂O₃ molekülünün kimyasal diyagramı

3.2.2. Etil 2-(5-(3-klorobenzil)-6-okso-3-fenilpiridazin-1(6H)-il) asetat [C₂₁H₁₉ClN₂O₃] Bileşiminin Sentezi

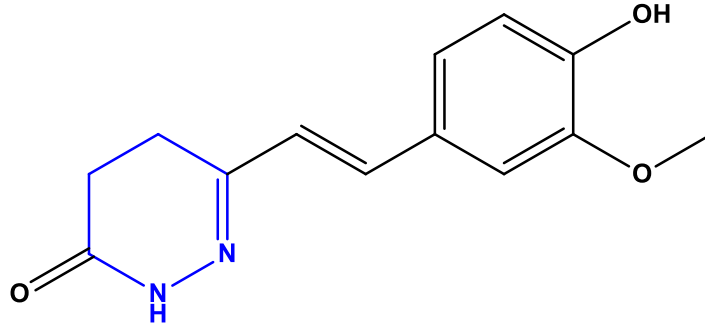
30 ml tetrahidrofuran (THF) içindeki bir 0.99 g 3 mmol 4-(2,6-diklorobenzil)-6-fenilpiridazin-3(2H)-on çözeltisine, 0.5 g, 3.5 mmol potasyum karbonat eklenmiştir. Karışım bir saat geri soğutucu altında tutulmuştur. Soğutulduktan sonra 0.66 g, 4 mmol etil bromoasetat ilave edildi ve karışım sekiz saat geri soğutucu altında tutulmuştur. Katı materyal, süzülerek çıkarıldı ve çözücü, vakum altında buharlaştırılmıştır. Kalan, heksan/etil asetat (4:6 v/v) kullanılarak silika jel kolon kromatografisiyle saflaştırılmıştır. Oda sıcaklığında yavaş buharlaşma, %70 verimle renksiz tek kristallere yol açmıştır (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. C₂₁H₁₉ClN₂O₃ molekülünün kimyasal diyagramı

3.2.3. (E)-6-(4-hidroksi-3-metoksistiril)-4,5-dihidropiridazin-3(2H)-on [C₁₃H₁₄N₂O₃] Bileşiminin Sentezi

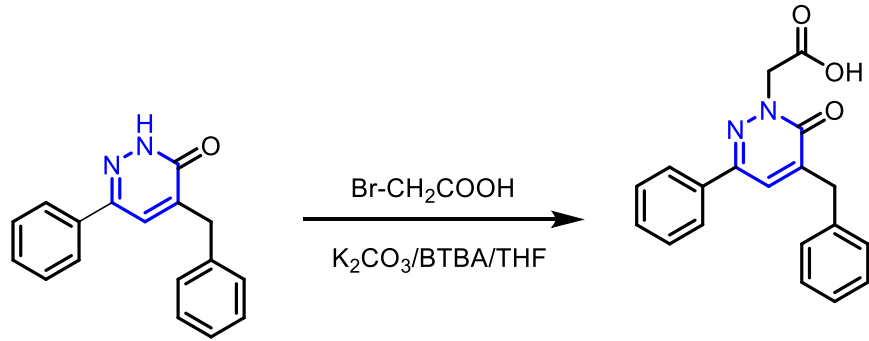
20 ml etanol içindeki bir 0.25 g, 1 mmol 6-(4-hidroksi-3-metoksifenil)-4-oksohekza-5-enoik asit çözeltisine, eşmolar hidrazin hidrat ilave edilmiştir. Karışım, TLC reaksiyonun bittiğini gösterene kadar geri soğutucu altında tutulmuştur. Soğutulduktan sonra, oluşan çökelti süzümüştür, etanol ile yıkanmıştır ve etanolden yeniden kristalleştirilmiştir. Oda sıcaklığında yavaş buharlaşma, tek kristallerin oluşumuna yol açmıştır (Şekil 3.3).



Şekil 3.3. $C_{13}H_{14}N_2O_3$ molekülünün kimyasal diyagramı

3.2.4. Polimorf 2-(5-benzil-6-okso-3-fenil-1,6-dihidropiridazin-1-il)asetik asit [$C_{19}H_{16}N_2O_3$] Bileşiğinin Sentezi

50 ml etanol içindeki bir 3.6 mmol etil 2- (5-benzil-6-okso-3-fenilpiridazin-1 (6H) -il)asetat ve 14.4 mmol 6 N NaOH süspansiyonu, 353 K'de karıştırılmıştır. Bu karışım daha sonra vakumda yoğunlaştırılmıştır, soğuk suyla seyreltilmiştir ve 6N HCl ile asitleştirilmiştir. Nihai ürün, emme süzme yoluyla süzümüştür ve etanol veya metanolden yeniden kristalleştirilmiştir. Polimorf (I)'in tek kristalleri bir etanolik çözeltinin oda sıcaklığında yavaş bir şekilde buharlaştırılmasıyla elde edilmiştir. Polimorf (II)'nin tek kristalleri bir metanolik çözeltinin, oda sıcaklığında yavaş bir şekilde buharlaştırılması ile elde edilmiştir (Şekil 3.4).

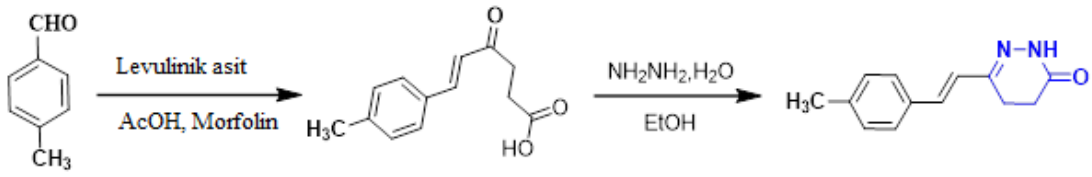


Şekil 3.4. $C_{19}H_{16}N_2O_3$ moleküllerinin kimyasal diyagramı

3.2.5. (E)-6-(4-metilstilil)-4,5-dihidropiridazin-3(2H)-on [$C_{13}H_{14}N_2O$] Bileşiğinin Sentezi

30 ml etanol içindeki bir 0.12 g, 1 mmol 6-fenil-4,5-dihidropiridazin-3 (2H) -on ve 0.15 g, 1mmol 4-metilbenzaldehit çözeltisine %10 0.5g 3.5 mmol sodyum hidroksit eklenmiştir. Çözücü, vakum altında buharlaştırılmıştır; kalan, heksan/etil asetat (7: 3

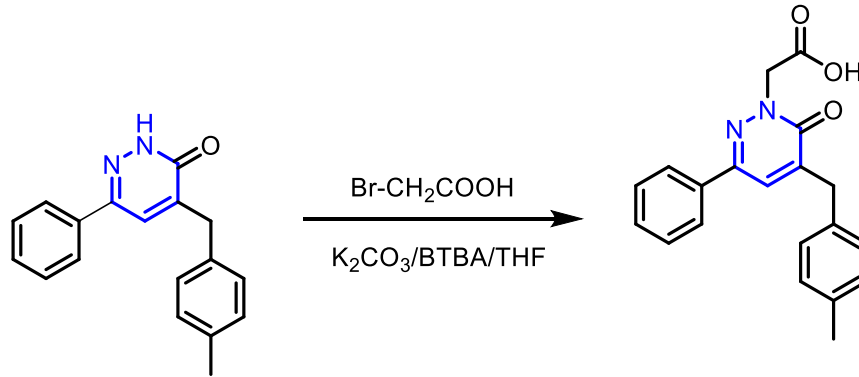
v/v) kullanılarak silis jel kolon kromatografisiyle arıtılmıştır. Oda sıcaklığında yavaş buharlaştırmayla tek kristaller elde edilmiştir (Şekil 3.5).



Şekil 3.5. $C_{13}H_{14}N_2O$ kristalinin sentezi

3.2.6. 2-(5-(4-metilbenzil)-6-okso-3-fenilpiridazin-1(6H)-il) asetik asit [$C_{20}H_{18}N_2O_3$] Bileşiğinin Sentezi

50 ml etanol içindeki bir 3.6 mmol etil 2-[5-(4-metilbenzil)-6-okso-3-fenilpiridazin-1 (6H)-il] asetat ve 14.4 mmol, 6 N NaOH süspansiyonu, 353 K'de dört saat karıştırılmıştır. Karışım daha sonra vakumla konsantre edilmiştir, soğuk ile seyreltilmiştir su ve 6 N HCl ile asitleştirilmiştir. Nihai ürün, emilerek süzümüştür ve etanolden yeniden kristalleştirilmiştir. Çözücünün oda sıcaklığında yavaşça buharlaştırılmasıyla sarı prizmatik kristaller elde edilmiştir (Şekil 3.6).

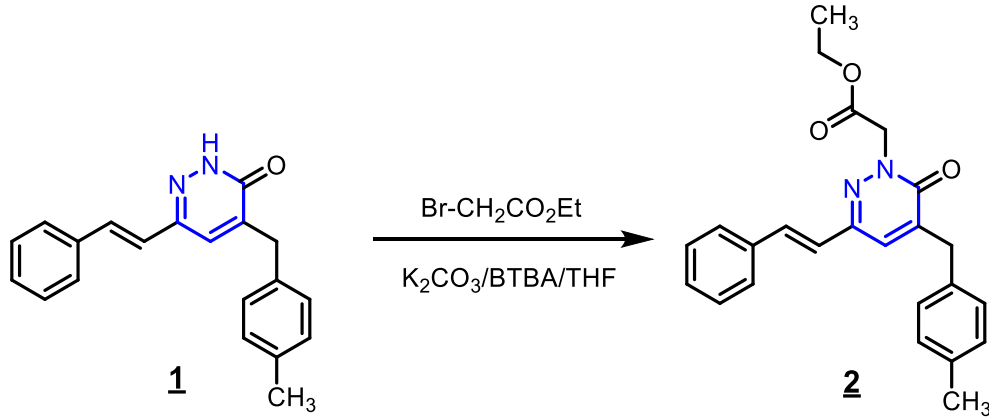


Şekil 3.6. $C_{20}H_{18}N_2O_3$ molekülünün kimyasal diyagramı

3.2.7. (E)-etil 2-(5-(4-metilbenzil)-6-okso-3-stirilpiridazin-1(6H)-il) asetat [$C_{24}H_{24}N_2O_3$] Bileşiğinin Sentezi

20 ml THF içinde bir katalizör olarak 0.9 g, 3 mmol piridazin-3(2H)-on, 1,24 g, 9 mmol K_2CO_3 ve tetra n-butilamonyum bromürden oluşan bir karışım 1 saat geri soğutucu altında tutulmuştur. Soğutulduktan sonra, 053 g, 3.2 mmol etil bromoasetat damla damla ilave edilmiştir ve karışım altı saat geri soğutucu altında tutulmuştur. Tuzların süzülerek çıkarılmasından sonra çözücü, indirgenmiş basınç altında

buharlaştırılmıştır ve kalan, (Etilasetat: Heksan (1:1)) yeni bileşiği verecek şekilde bir silika jel kolon kromatografiyle arıtılmıştır (Şekil 3.7).



Şekil 3.7. C₂₄H₂₄N₂O₃ kristalinin sentezi

3.3. Ölçüm Sistemleri

3.3.1. STOE IPDS-II Görüntü Plakası Dedektörü

Görüntü plakası aslında bir fosfor deposudur. Bu, X-ışını fotonlarının plaka üzerinde gizli bir görüntü ürettiği ve daha sonra 633 nm'de He-Ne lazer üreten bir ışıkla uyarıldığı anlamına gelmektedir. Bu şekilde üretilen ışık 390 nm dalga boyuna sahiptir ve daha önce X-ışını fotonları tarafından vurulan plaka alanlarından saçılır. Bu olay ışıkla uyarılmış lüminesans olarak adlandırılır. X-ışını fotonlarının radyasyon enerjisi, oldukça uzun süreler boyunca fosfor tarafından depolanabilir; ışıkla uyarılan lüminesansın yaklaşık on saat sonra başlangıç değerinin yarısına düştüğü bulunmuştur. Plakayı kaplayan ışıkla uyarılabilir malzeme Ba F Br: Eu²⁺ kristalleridir. Plakaya X-ışını fotonları çarptığında, Eu²⁺ iyonlarının bir kısmı Eu³⁺ iyonlarına iyonlaşır ve serbest kalan elektronlar kristalde tanıtılan F merkezleri olarak adlandırılan Br boşluklarında hapsolür. Bu merkezlerin daha sonra lazer tarafından uyarılması, Eu³⁺ iyonlarına dönen bu elektronları tekrar serbest bırakır ve böylece Eu²⁺ iyonları uyarılır. Bu iyonlardaki bir elektronik geçiş, orijinal X-ışınlarınınki ile orantılı bir şiddette lüminesans üretir. Depolanan fosfor, depolanan bilgiyi lazer vasıtasıyla serbest bırakan ve yayılan radyasyonu toplayan ve radyasyonu bir elektrik sinyaline dönüştüren bir foto-çoğaltıcı tüpe kanaliz eden bir görüntü okuyucu tarafından okunur. Plaka tekrar tekrar kullanılabilir çünkü görünür radyasyona maruz kalmak plakayı ilk durumuna geri getirir. Deteksiyon sisteminin diğer iki ögesi, bir görüntü işlemcisi ve kalıcı bir

kayıt oluşturmak için plaka görüntüsünü fotoğraf filmine basmak için kullanılabilen bir görüntü yazıcıdır (Giacovazzo, vd., 2002).

3.3.2. Kristal Yapı Çözümleme Yöntemi

Bu tez çalışmasında incelenen kristal yapıların hepsinin birim hücre parametreleri X-AREA yazılımı (Stoe ve Cie, 2002) ile belirlendi. Elde edilen şiddet verileri için soğurma düzeltmesi, X-RED (Stoe ve Cie, 2002) yazılımı içindeki integrasyon yöntemi kullanılarak yapıldı. Kristal yapılar, WinGX (Farrugia, 2012) paket programı içindeki SHELXT-2018/1 (Sheldrick, 2015a) yapı çözümleme programı yardımıyla direkt yöntemler kullanılarak çözüldü. Fourier haritasında hidrojen atomu dışındaki tüm ağır atomlara ait şiddetli pikler adlandırılarak, bu atomların konumları belirlendi ve SHELXL-2018/3 (Sheldrick, 2015b) arıtım programı kullanılarak en küçük kareler yöntemi ile arıtım işlemi yapıldı. Arıtım işleminin ilk aşamasında sıcaklık titreşim parametreleri izotropik alındı daha sonra sıcaklık parametrelerini optimize etmek için hidrojen dışındaki atomlara anizotropik arıtım uygulandı. Yapı çözümünde gözlenemeyen hidrojen atomları geometrik olarak, aromatik O—H bağ uzunlukları 0.82 Å, C—H bağ uzunlukları 0.93—0.96 Å ve N—H bağ uzunlukları 0.86 Å olacak şekilde yerleştirildi ve izotropik arıtım işlemi uygulandı. $U_{iso}(H)=1.5U_{eq}(O, C\text{-metil})$ ve diğer H atomları için $1.2U_{eq}(C)$ ile ana atomlara binmelerine izin verildi. Serbest halde bulunan su moleküllerine ait hidrojen atomları fark-Fourier yöntemi ile tespit edildi. Yapının güvenilirlik faktörü uygun değere ulaşıncaya kadar arıtım işlemine devam edildi.

Kristal yapısı aydınlatıldıktan sonra moleküler çizimler için MERCURY (Macrae, 2008) programı, hesaplamalar için ise PLATON (Spek, 2009) programları kullanılmıştır.

3.3.3. Kuramsal Hesaplamalar

Bu tez çalışmasında yapılan kuramsal hesaplamalar için Gaussian 09W paket programı kullanıldı (Frisch, vd., 2009). İncelenen moleküllerin kuramsal hesaplamaları için Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı (YFK) yöntemi kullanıldı. YFK hesaplamalarında, Becke'nin üç-parametrelili değiş-tokuş fonksiyoneli (Becke, 1993) ile Lee, Yang ve Parr'ın korelasyon fonksiyoneli (Lee, vd., 1988) içeren ve en yaygın kullanıma sahip değiş-tokuş-korelasyon fonksiyonellerinden biri olan B3LYP karma

fonksiyoneli kullanıldı. Baz seti olarak, iyi bir geometri ve anlamlı enerji değerleri veren 6-311G++(d,p) baz seti seçildi.

Crystal Explorer 17.5 (Turner, vd., 2017) programı kullanılarak tüm yapıların Hirshfeld yüzeyi belirlenerek molekül içi, moleküler arası etkileşimler araştırılmış ve parmak izi haritaları elde edilmiştir.

3.3.4. FT-IR Ölçümleri

FT-IR spektrumu Perkin-Elmer Pargamon 1000 PC FT-IR spektrometresi ile 400-4000 cm^{-1} aralığında kaydedildi.

Moleküllerin titreşim frekansları elektronik yapı yöntemleri kullanılarak hesaplanırken genellikle hesaplanan frekans değerinin, deneysel sonuçla daha iyi uyum göstermesi için bir skala değeri ile çarpılır. Tez çalışmasında kullanılan YFK/B3LYP/6- 311G++(d,p) baz seti için skala değeri 0.9614 olarak kullanılmıştır.

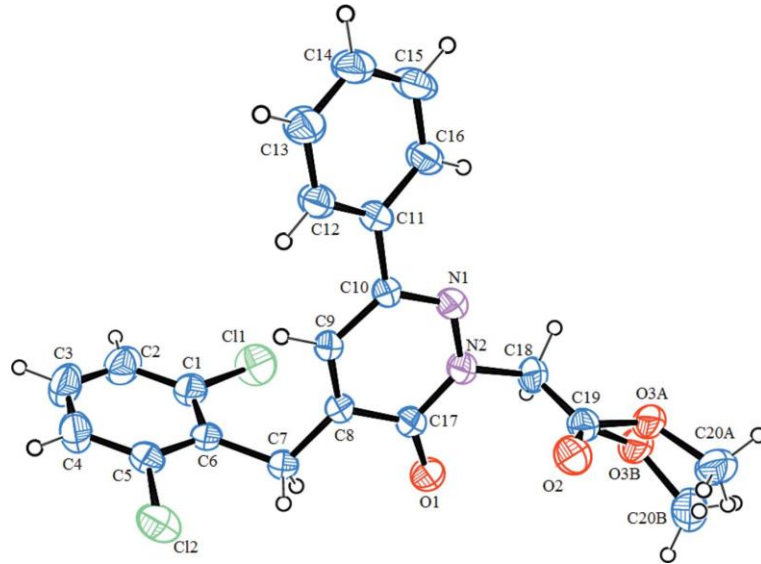
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. X-Işını Kırınım Çalışmaları

Çalışmanın bu bölümünde, sekiz adet piridazin türevi bileşiğin tek kristal yapı analizi X-ışını kırınım tekniği ile yapılmıştır. Bununla birlikte YFK/B3LYP/6-311G++(d,p) baz seti kullanılarak kristallerin teorik geometrik parametreleri belirlendi. Bu kristallere ait detaylı yapı analizi sonuçları ve bu kristallerin moleküler geometrilerinin teorik ve deneysel (X-ışını kırınımı) olarak karşılaştırmaları verilmiştir.

4.1.1. Metil 2-(5-(2,6-diklorobenzil)-6-okso-3-fenilpiridazin-1(6H)-il) asetat [$C_{20}H_{16}Cl_2N_2O_3$] Kristalinin X-ışınları Kırınımı Yöntemi ile Kristal Yapı Tayini

Kristalin moleküler yapı diyagramı Şekil 4.1’de verilmiştir.



Şekil 4.1. $C_{20}H_{16}Cl_2N_2O_3$ kristalinin moleküler yapı diyagramı. Yerleşim elipsoidleri %30 olasılıkla çizilmiştir

$C_{20}H_{16}Cl_2N_2O_3$ tek kristali monoklinik sistemde, $P2_1/c$ uzay grubunda kristallenmiştir. Birim hücre içerisindeki molekül sayısı $Z=4$ olarak bulunmuştur. Birim hücre parametreleri; $a=11.2730$ (13) Å, $b=12.3808$ (9) Å, $c=14.1405$ (15) Å, $\alpha=90^\circ$, $\beta=92.801$ (9)°, $\gamma=90^\circ$ dir. Toplam gözlenen 11539 yansımadan 3489’unun bağımsız yansımalar; 1837’sinin ise $I>2\sigma(I)$ koşulunu sağlayan gözlenen yansımalar olduğu saptanmıştır. 3489 yansıma ve 245 parametre kullanılarak yapılan arıtmalar sonucunda güvenilirlik faktörleri olan $R=0.072$, $wR=0.244$ ve $S=0.95$ olarak elde edilmiştir.

$C_{20}H_{16}Cl_2N_2O_3$ kristaline ait kristal verileri, veri toplama ve arıtım işlemlerine ait bilgiler Tablo 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4.1. $C_{20}H_{16}Cl_2N_2O_3$ kristalinin kristal verileri, veri toplama ve arıtım değerleri

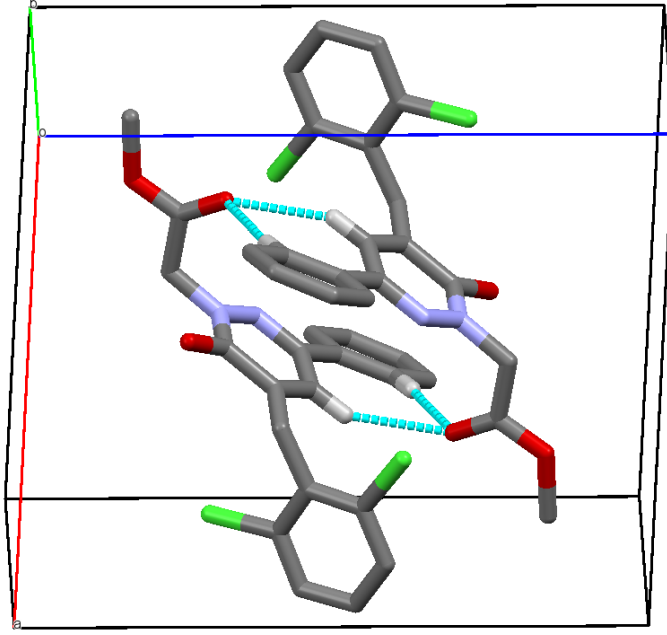
Kristal Verisi	
Kimyasal Formül	$C_{20}H_{16}Cl_2N_2O_3$
Formül Ağırlığı	403.25
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	$P2_1/c$
Sıcaklık (K)	296
a, b, c (Å)	11.2730 (13), 12.3808 (9), 14.1405 (15)
α , β , γ (°)	90°, 92.801 (9)°, 90°
Hacim, V (Å ³)	1971.2 (3)
Z	4
Radyasyon Tipi	MoK α
μ (mm ⁻¹)	0.35
Kristal Boyutu (mm ³)	0.58 × 0.56 × 0.50
Veri Toplama	
Difraktometre	STOE <i>IPDS-II</i>
Apsorbsiyon düzeltmesi	İntegrasyon (<i>X-RED32</i>)
T _{min} , T _{maks}	0.762, 0.832
Toplanan Yansımalar	11539
Bağımsız Yansımalar	3489
Gözlenen Yansımalar ($I > 2\sigma$)	1837
R _{int}	0.073
($\sin \theta/\lambda$) _{max} (Å ⁻¹)	0.596
Arıtım	
Yerleştirme Çarpanı S	0.95
R İndisi [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	0.072
wR (F^2) indisi	0.244
Yansımalar/Parametreler/Sınırlamalar	3489/245/19
$\Delta\rho_{max}$, $\Delta\rho_{min}$ (e Å ⁻³)	0.97–0.29

Molekülün metoksi grubunda disorder tespit edildi. Termal titreşimleri fazla olan metoksi gruplarındaki O3 ve C20 atomları O3A, O3B ve C20A, C20B olarak ikişer parçaya bölünerek isimlendirildi. Bu kristaldeki disorderlı metoksi grubu (O3-C20), 0.626 (11): 0.374 (11) doluluk oranıyla SIMU, DELU, ISOR komutları kullanılarak (SHEL X’te SIMU, DELU ve ISOR komutları; (Sheldrick, 2015b) rafine edildi.

Kristalin moleküler yapısı incelendiğinde, fenil halkası (C11–C16) ve piridazin halkası (N1/N2/C17/C8/C9/C10) arasındaki dihedral açı 21.76 (18)° olarak belirlenmiştir. Benzil grubunun fenil halkası (C1–C6) ve piridazin halkası (N1/N2/C17/C8/C9/C10) arasındaki dihedral açı 79.61 (19)° olarak belirlenmiştir.

Piridazinon karbonil fonksiyonunun O1=C17 bağ uzunluğu 1.230 (5) Å ve piridazin halkasındaki N1—N2 bağ uzunluğu 1.349 (5) Å, her ikisi de ilgili piridazinonlar için bildirilen değerlerle uyumludur (Oubair, vd., 2009).

Kristalin birim hücre paket diyagramı Şekil 4.2’de hidrojen bağı geometrisi ise Tablo 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.2. C₂₀H₁₆Cl₂N₂O₃ kristalinin birim hücre içindeki istiflenmesi. Mavi kesikli çizgiler C—H···O hidrojen bağlarını göstermektedir

Tablo 4.2. C₂₀H₁₆Cl₂N₂O₃ kristalinin hidrojen bağı geometrisi (Å, °)

D—H···A	D—H	H···A	D···A	D—H···A
C9—H9···O2 ⁱ	0.93	2.49	3.330 (6)	150.3
C12—H12···O2 ⁱ	0.93	2.38	3.309 (6)	174.3

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

Kristalin molekül istiflenmesi incelendiğinde, aril grupları ve karbonil O atomları arasında C—H···O etkileşmeleri ile yapının kararlılık kazandığı görülmektedir. Moleküller arası C9—H9···O2 ve C12—H12···O2 hidrojen bağları, b eksenine paralel uzanan zincirler oluşturarak R₂²(16), R₂²(18) motifli halkalar üretir. Bunun yanında C9—H9···O2 ve C12—H12···O2 hidrojen bağları R₁²(7) halka motifi üretir.

C₂₀H₁₆Cl₂N₂O₃ molekülü için yapılan teorik hesaplamalar da yöntem olarak Gaussian 09W paket programı içindeki, 6-311G++(d,p) baz setini kullanan Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı (YFK) kullanılmıştır. Bu yöntemler sonucu elde edilen bağ

uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açılarının değerleri X-ışınları kırınımı ile elde edilen değerlerle karşılaştırılmıştır. $C_{20}H_{16}Cl_2N_2O_3$ kristaline ait seçilmiş bağ uzunlukları, Tablo 4.3'te, bağ açıları Tablo 4.4'te ve seçilmiş torsiyon açıları Tablo 4.5'te karşılaştırılmalı olarak verilmiştir.

Tablo 4.3. $C_{20}H_{16}Cl_2N_2O_3$ kristaline ait deneysel (X-ışını kırınımı) ve teorik (YFK) olarak elde edilmiş seçilmiş bağ uzunlukları

Bağ Uzunlukları (Å)	X-ışını Kırınımı	YFK/B3LYP/6-311G++(d,p)
O1—C17	1.230 (5)	1.22965
N2—N1	1.349 (5)	1.34935
N2—C17	1.385 (6)	1.38473
N2—C18	1.450 (5)	1.44967
N1—C10	1.297 (5)	1.29707
C10—C11	1.486 (6)	1.48645
C8—C7	1.503 (6)	1.50278

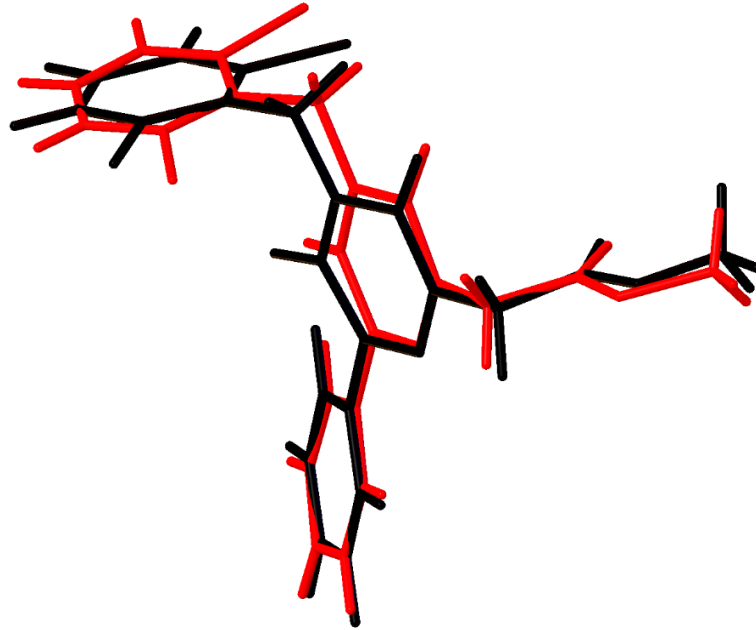
Tablo 4.4. $C_{20}H_{16}Cl_2N_2O_3$ kristaline ait deneysel (X-ışını kırınımı) ve teorik (YFK) olarak elde edilmiş seçilmiş bağ açıları

Bağ Açıları (°)	X-ışını Kırınımı	YFK/B3LYP/6-311G++(d,p)
N1—N2—C17	126.3 (4)	126.29723
N1—N2—C18	114.1 (4)	114.12440
C17—N2—C18	119.5 (4)	119.53151
C10—N1—N2	117.9 (4)	117.93941
N1—C10—C9	121.1 (4)	121.11592
N1—C10—C11	115.7 (4)	115.73090
O1—C17—N2	119.9 (4)	119.88227
O1—C17—C8	125.7 (4)	125.68302
N2—C17—C8	114.4 (4)	114.43416
N2—C18—C19	112.6 (4)	112.57779

Tablo 4.5. $C_{20}H_{16}Cl_2N_2O_3$ kristaline ait deneysel (X-ışını kırınımı) ve teorik (YFK) olarak elde edilmiş seçilmiş torsiyon açıları

Torsiyon Açılı (°)	X-ışını Kırınımı	YFK/B3LYP/6-311G++(d,p)
C17—N2—C18—C19	79.9 (5)	79.868
N2—N1—C10—C11	178.2 (4)	178.146
N1—N2—C17—O1	178.8	-178.799
O1—C17—C8—C7	-2.2	2.201
C18—N2—N1—C10	179.8	-179.768

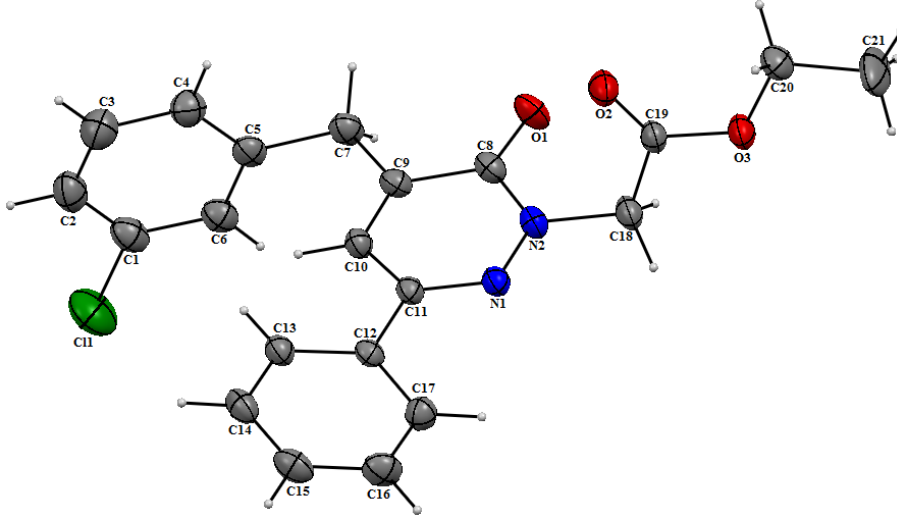
Yapılan çalışmada, molekülün X-ışınları kırınımı yöntemi ile elde edilen, bağ uzunluğu ve bağ açısı değerlerinin, YFK/B3LYP/6-311G++(d,p) yöntemi ile elde edilen bağ uzunluğu ve bağ açısı değerleriyle, birbirlerine ne kadar uyum gösterdiklerini gözleyebilmenin en doğru yolu, her bir yöntem ile elde edilen geometrilerin üst üste bindirilmesi yöntemini kullanmaktır. Bu doğrultuda, $C_{20}H_{16}Cl_2N_2O_3$ molekülü için X-ışınları kırınımı yöntemi ile deneysel olarak belirlenen molekül şekli, teorik YFK/B3LYP/6-311G++(d,p) yöntemi ile hesaplanarak elde edilen molekül şekillerinin üst üste örtüşme profili belirlenmiştir. Şekil 4.3'te görülen üst üste örtüşme hali için hesaplanan kara kök hata hesabı (RMSE) değeri 0.569 Å olarak belirlendi. Bu sonuçlara göre bu molekül için X-ışını kırınımından elde edilen bağ uzunluğu ve bağ açılarının YFK/B3LYP/6-311G++(d,p) yöntemi ile elde edilen bağ uzunluğu ve bağ açılarıyla uyumlu olduğu söylenebilir.



Şekil 4.3. $C_{20}H_{16}Cl_2N_2O_3$ kristalinin deneysel (kırmızı) ve teorik YFK/B3LYP/6-311G++(d,p) (siyah) ile hesaplanan geometrilerinin üst üste çizimi

4.1.2. Etil 2-(5-(3-klorobenzil)-6-okso-3-fenilpiridazin-1(6H)-il) asetat [$C_{21}H_{19}ClN_2O_3$] Kristalinin X-Işınları Kırınımı Yöntemi ile Kristal Yapı Tayini

Kristalin moleküler yapı diyagramı Şekil 4.4'te verilmiştir.



Şekil 4.4. $C_{21}H_{19}ClN_2O_3$ kristalinin moleküler yapı diyagramı. Yerleşim elipsoidleri %30 olasılıkla çizilmiştir

$C_{21}H_{19}ClN_2O_3$ tek kristali triklinik sistemde, $P\bar{1}$ uzay grubunda kristallenmiştir. Birim hücre içerisindeki molekül sayısı $Z=2$ olarak bulunmuştur. Birim hücre parametreleri; $a=8.8410(11)$ Å, $b=10.3043(12)$ Å, $c=11.3610(12)$ Å, $\alpha=94.801(9)^\circ$, $\beta=103.596(9)^\circ$, $\gamma=106.905(9)^\circ$ dir. Toplam gözlenen 9612 yansımadan 3716'sının bağımsız yansımalar; 2058'inin ise $I > 2\sigma(I)$ koşulunu sağlayan gözlenen yansımalar olduğu saptanmıştır. 3716 yansıma ve 245 parametre kullanılarak yapılan arıtmalar sonucunda güvenilirlik faktörleri olan $R=0.047$, $wR=0.127$ ve $S=0.91$ olarak elde edilmiştir.

$C_{21}H_{19}ClN_2O_3$ kristaline ait kristal verileri, veri toplama ve arıtım işlemlerine ait bilgiler Tablo 4.6'da verilmiştir.

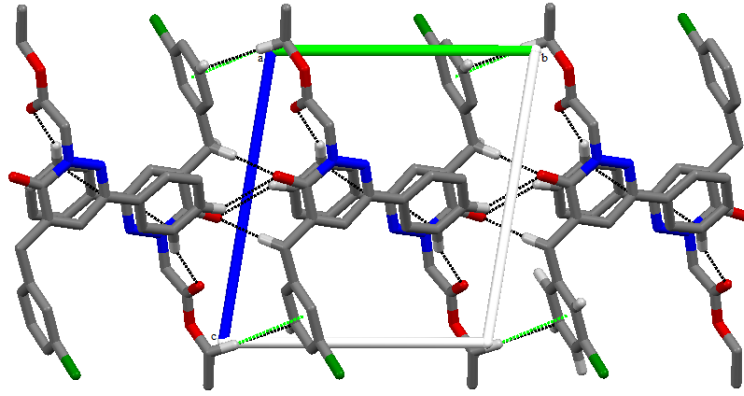
Tablo 4.6. C₂₁H₁₉ClN₂O₃ kristalinin kristal verileri, veri toplama ve arıtım değerleri

Kristal Verisi	
Kimyasal Formül	C ₂₁ H ₁₉ ClN ₂ O ₃
Formül Ağırlığı	382.83
Kristal Sistemi	Triklinik
Uzay Grubu	P $\bar{1}$
Sıcaklık (K)	296
a, b, c (Å)	8.8410 (11), 10.3043 (12), 11.3610 (12)
α , β , γ (°)	94.801 (9), 103.596 (9), 106.905 (9)
Hacim, V (Å ³)	949.6 (2)
Z	2
Radyasyon Tipi	MoK α
μ (mm ⁻¹)	0.23
Kristal Boyutu (mm ³)	0.88 × 0.53 × 0.19
Veri Toplama	
Difraktometre	STOE IPDS-II
Apsorbsiyon düzeltmesi	İntegrasyon (X-RED32)
T _{min} , T _{maks}	0.876, 0.960
Toplanan Yansımalar	9612
Bağımsız Yansımalar	3716
Gözlenen Yansımalar (I>2 σ)	2058
R _{int}	0.031
(sin θ/λ) _{max} (Å ⁻¹)	0.617
Arıtım	
Yerleştirme Çarpanı S	0.91
R İndisi [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	0.047
wR (F ²) indisi	0.127
Yansımalar/Parametreler/Sınırlamalar	3716/245/0
$\Delta\rho_{max}$, $\Delta\rho_{min}$ (e Å ⁻³)	0.26–0.34

Kristalin moleküler yapısı incelendiğinde, benzen halkası (C12–C17) ve piridazin halkası arasındaki dihedral açı 17.416 (12)° olarak belirlenmiştir. Benzen halkası (C1–C6) ve piridazin halkası (C8–C11/N1/N2) arasındaki dihedral açı 88.186 (7)° olarak belirlenmiştir.

Piridazinon karbonil fonksiyonunun O1=C8 bağ uzunluğu 1.230 (3) Å ve piridazin halkasındaki N1—N2 bağ uzunluğu 1.362 (2) Å, her ikisi de ilgili piridazinonlar için bildirilen değerlerle uyumludur (Xu, vd., 2005).

Kristalin birim hücre paket diyagramı Şekil 4.5'te hidrojen bağı geometrisi ise Tablo 4.7'de verilmiştir.



Şekil 4.5. $C_{21}H_{19}ClN_2O_3$ kristalinin birim hücre içindeki istiflenmesi. Siyah kesikli çizgiler C—H...O hidrojen bağlarını göstermektedir. C-H... π etkileşimleri yeşil kesikli çizgiler olarak gösterilmiştir

Tablo 4.7. $C_{21}H_{19}ClN_2O_3$ kristalinin hidrojen bağı geometrisi (Å, °)

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
C14—H14...O2 ⁱ	0.93	2.53	3.416 (3)	160.4
C7—H7B...O1 ⁱⁱ	0.97	2.54	3.485 (3)	164.0
C15—H15...O1 ⁱⁱⁱ	0.93	2.66	3.474 (3)	147.0
C20—H20B...Cg2 ^{iv}	0.97	2.81	3.759 (3)	165.0

Simetri kodları: (i) $-x, -y+1, -z+1$; (ii) $-x+1, -y+2, -z+1$; (iii) $x-1, y-1, z$; (iv) $-x+1, -y, -z+1$.

Kristalin molekül istiflenmesi incelendiğinde, aril veya metilen grupları ve karbonil O atomları arasındaki C—H...O etkileşmeleri, C—H... π etkileşmeleri ve van der Waals kontakları ile yapının kararlılık kazandığı görülmektedir. C15—H15...O1 kontaklarıyla desteklenen C14—H14...O2, C7—H7B...O1 hidrojen bağları c eksenine paralel uzanan zincirler oluşturarak $R_2^2(10)$ ve $R_2^2(24)$ halka motifleri üretir. Bir zayıf C20—H20B...Cg2 ($x + 1, y, z + 1$; Cg2, C1—C6 fenil halkasının merkezidir) kontağı da bu zincir de mevcuttur. Yakın piridazin halkaları [Cg1...Cg1 ($1-x, 1-y, 1-z$)=3.8833 (13) Å, burada Cg1, C8—C11/N1/N2 halkasının merkezidir] arasındaki zayıf aromatik π - π etkileşmeleri a eksenini boyunca üç boyutlu bir ağına oluşumuna yol açmaktadır.

$C_{21}H_{19}ClN_2O_3$ molekülü için yapılan teorik hesaplamalar da yöntem olarak Gaussian 09W paket programı içindeki 6-311G++(d,p) baz setini kullanan Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı (YFK) kullanılmıştır. Bu yöntemler sonucu elde edilen bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açılarının değerleri X-ışınları kırınımı ile elde edilen değerlerle karşılaştırılmıştır. $C_{21}H_{19}ClN_2O_3$ kristaline ait seçilmiş bağ uzunlukları, Tablo 4.8'de, bağ açıları Tablo 4.9'da ve seçilmiş torsiyon açıları Tablo 4.10'da karşılaştırılmalı olarak verilmiştir.

Tablo 4.8. C₂₁H₁₉ClN₂O₃ kristaline ait deneysel (X-ışını kırınımı) ve teorik (YFK) olarak elde edilmiş seçilmiş bağ uzunlukları

Bağ Uzunlukları (Å)	X-ışını Kırınımı	YFK/B3LYP/6-311G++(d,p)
O1—C8	1.230 (3)	1.23047
N2—N1	1.362 (2)	1.36155
N2—C8	1.378 (3)	1.37803
N2—C18	1.450 (3)	1.45016
N1—C11	1.304 (2)	1.30367
C7—C9	1.500 (3)	1.50055
C11—C12	1.487 (3)	1.48739

Tablo 4.9. C₂₁H₁₉ClN₂O₃ kristaline ait deneysel (X-ışını kırınımı) ve teorik (YFK) olarak elde edilmiş seçilmiş bağ açıları

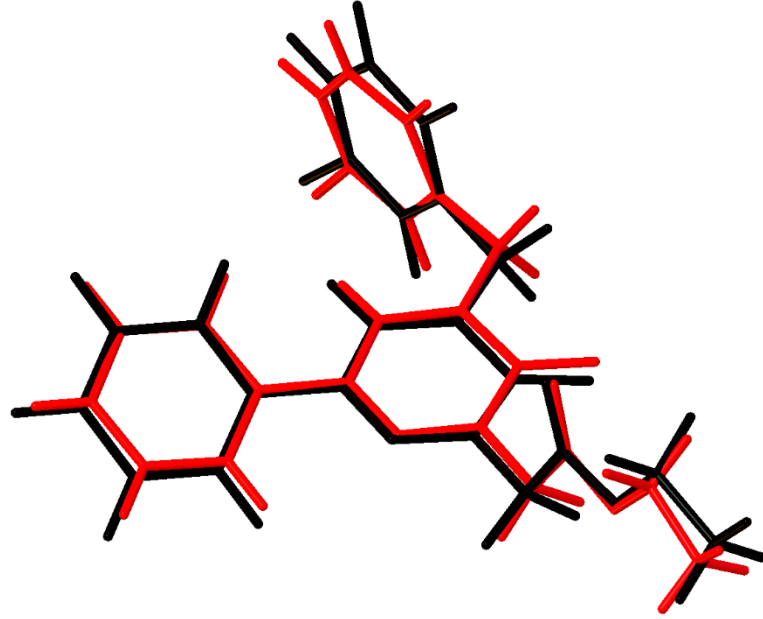
Bağ Açıları (°)	X-ışını Kırınımı	YFK/B3LYP/6-311G++(d,p)
N1—N2—C8	126.86(17)	126.86194
N1—N2—C18	114.58 (19)	114.57433
C8—N2—C18	118.35 (19)	118.35091
C8—N1—N2	126.86 (17)	126.86194
N1—C11—C10	121.6 (2)	121.55751
N1—C11—C12	116.04 (18)	116.04165
O1—C8—N2	120.3 (2)	120.32087
O1—C8—C9	125.2 (2)	125.21170
N2—C8—C9	114.5 (2)	114.45606
N2—C18—C19	112.24 (19)	112.23552

Tablo 4.10. C₂₁H₁₉ClN₂O₃ kristaline ait deneysel (X-ışını kırınımı) ve teorik (YFK) olarak elde edilmiş seçilmiş torsiyon açıları

Torsiyon Açıları (°)	X-ışını Kırınımı	YFK/B3LYP/6-311G++(d,p)
C8—N2—C18—C19	80.5	80.517
N2—N1—C11—C12	-177.9	-177.898
N1—N2—C8—O1	174.0	174.037
O1—C8—C9—C7	2.5	2.550
C18—N2—N1—C11	178.5	178.545

Yapılan çalışmada, molekülün X-ışınları kırınımı yöntemi ile elde edilen, bağ uzunluğu ve bağ açısı değerlerinin, YFK/B3LYP/6-311G++(d,p) yöntemi ile elde edilen bağ uzunluğu ve bağ açısı değerleriyle, birbirlerine ne kadar uyum gösterdiklerini gözleyebilmenin en doğru yolu, her bir yöntem ile elde edilen geometrilerin üst üste bindirilmesi yöntemini kullanmaktır. Bu doğrultuda, C₂₁H₁₉ClN₂O₃ molekülü için X-ışınları kırınımı yöntemi ile deneysel olarak belirlenen

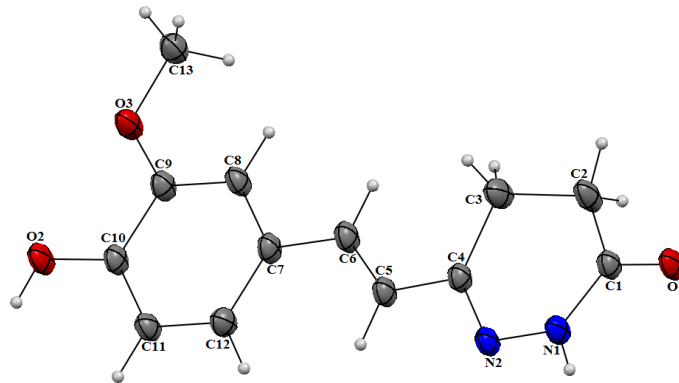
molekül şekli, teorik YFK/B3LYP/6-311G++(d,p) yöntemi ile hesaplanarak elde edilen molekül şekillerinin üst üste örtüşme profili belirlenmiştir. Şekil 4.6’da görülen üst üste örtüşme hali için hesaplanan kara kök hata hesabı (RMSE) değeri 0.313 Å olarak belirlendi. Bu sonuçlara göre bu molekül için X-ışını kırınımından elde edilen bağ uzunluğu ve bağ açılarının YFK/B3LYP/6-311G++(d,p) yöntemi ile elde edilen bağ uzunluğu ve bağ açılarıyla uyumlu olduğu söylenebilir.



Şekil 4.6. $C_{21}H_{19}ClN_2O_3$ kristalinin deneysel (kırmızı) ve teorik YFK/B3LYP/6-311G++(d,p) (siyah) ile hesaplanan geometrilerinin üst üste çizimi

4.1.3. (*E*)-6-(4-hidroksi-3-metoksistiril)-4,5-dihidropiridazin-3(2*H*)-on [$C_{13}H_{14}N_2O_3$] Kristalinin X-Işınları Kırınımı Yöntemi ile Kristal Yapı Tayini

Kristalin moleküler yapı diyagramı Şekil 4.7’de verilmiştir.



Şekil 4.7. $C_{13}H_{14}N_2O_3$ kristalinin moleküler yapı diyagramı. Yerleşim elipsoitleri %30 olasılıkla çizilmiştir

$C_{13}H_{14}N_2O_3$ tek kristalli triklinik sistemde, $P\bar{1}$ uzay grubunda kristallenmiştir. Birim hücre içerisindeki molekül sayısı $Z=2$ olarak bulunmuştur. Birim hücre parametreleri; $a=6.0828$ (9) Å, $b=9.4246$ (13) Å, $c=11.1724$ (16) Å, $\alpha=75.838$ (11)°, $\beta=83.099$ (12)°, $\gamma=84.059$ (11)° dir. Toplam gözlenen 6563 yansımadan 2426'sının bağımsız yansımalar; 1506'sının ise $I>2\sigma(I)$ koşulunu sağlayan gözlenen yansımalar olduğu saptanmıştır. 2426 yansıma ve 165 parametre kullanılarak yapılan arıtmalar sonucunda güvenilirlik faktörleri olan $R=0.056$, $wR=0.147$ ve $S=1.00$ olarak elde edilmiştir.

$C_{13}H_{14}N_2O_3$ kristaline ait kristal verileri, veri toplama ve arıtım işlemlerine ait bilgiler Tablo 4.11'de verilmiştir.

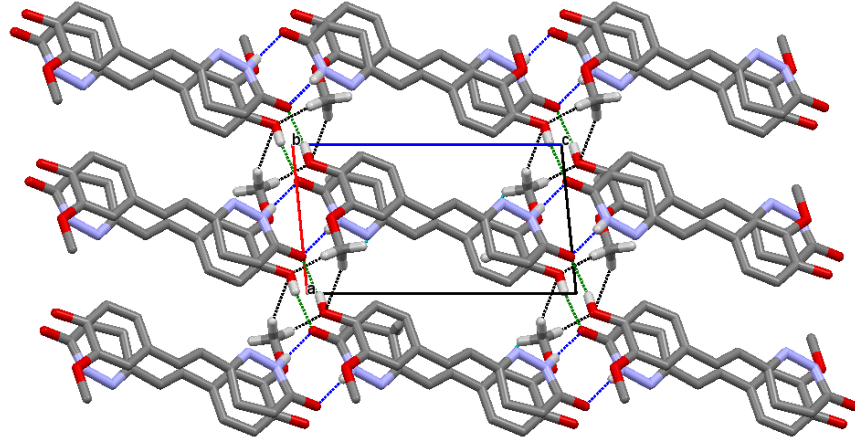
Tablo 4.11. $C_{13}H_{14}N_2O_3$ kristalinin kristal verileri, veri toplama ve arıtım değerleri

Kristal Verisi	
Kimyasal Formül	$C_{13}H_{14}N_2O_3$
Formül Ağırlığı	246.26
Kristal Sistemi	Triklinik
Uzay Grubu	$P\bar{1}$
Sıcaklık (K)	296
a, b, c (Å)	6.0828 (9), 9.4246 (13), 11.1724 (16)
α , β , γ (°)	75.838 (11), 83.099 (12), 84.059 (11)
Hacim, V (Å ³)	614.70 (16)
Z	2
Radyasyon Tipi	MoK α
μ (mm ⁻¹)	0.10
Kristal Boyutu (mm ³)	0.72 × 0.39 × 0.16
Veri Toplama	
Difraktometre	STOE IPDS-II
Apsorbsiyon düzeltmesi	İntegrasyon (X-RED32)
T _{min} , T _{maks}	0.944, 0.989
Toplanan Yansımalar	6563
Bağımsız Yansımalar	2426
Gözlenen Yansımalar ($I>2\sigma$)	1506
R _{int}	0.054
(sin θ/λ) _{max} (Å ⁻¹)	0.617
Arıtım	
Yerleştirme Çarpanı S	1.00
R İndisi [$F^2>2\sigma(F^2)$]	0.056
wR (F^2) indisi	0.147
Yansımalar/Parametreler/Sınırlamalar	2426/165/0
$\Delta\rho_{max}$, $\Delta\rho_{min}$ (e Å ⁻³)	0.17, -0.17

Kristalin moleküler yapısı incelendiğinde, benzen halkası ve dihidropiridazin halkası arasındaki dihedral açı 0.769 (18)° olarak belirlenmiştir.

Piridazinon karbonil fonksiyonunun O1=C1 bağ uzunluğu 1.241 (3) Å ve piridazin halkasındaki N1—N2 bağ uzunluğu 1.387 (2) Å, her ikisi de ilgili piridazinonlar için bildirilen değerlerle uyumludur (Abourichaa, vd., 2003).

Kristalin birim hücre paket diyagramı Şekil 4.8’de hidrojen bağı geometrisi ise Tablo 4.12’de verilmiştir.



Şekil 4.8. C₁₃H₁₄N₂O₃ kristalinin birim hücre içindeki istiflenmesi. C—H···O, N—H···O ve O—H···O hidrojen bağları sırasıyla siyah, mavi ve yeşil kesikli çizgilerle gösterilmiştir

Tablo 4.12. C₁₃H₁₄N₂O₃ kristalinin hidrojen bağı geometrisi (Å, °)

D—H···A	D—H	H···A	D···A	D—H···A
O2—H2···O1 ⁱ	0.82	1.86	2.671 (2)	168
N1—H1···O1 ⁱⁱ	0.86	2.02	2.875 (3)	170
C13—H13A···O2 ⁱⁱⁱ	0.96	2.51	3.465 (3)	172
C13—H13C···O2 ^{iv}	0.96	2.57	3.489 (3)	159

Simetri kodları: (i) x-1, y, z-1; (ii) -x+1, -y+2, -z+2; (iii) -x+1, -y+1, -z; (iv) x+1, y, z.

Kristalde moleküller [100]’e paralel sıralar halinde kümelenir. Fenolik OH grubu ile komşu molekülün karbonil O atomu arasındaki O2—H2···O1ⁱ hidrojen bağları, [101]’e paralel uzanan C(5) zincirleri oluşturur. Benzer şekilde, dihidropiridazin halkasının N—H fonksiyonu ve karbonil O atomu arasındaki O2—H2···O1ⁱⁱ hidrojen bağları, bir R₂²(8) motifli merkeze simetrik konumda olan dimerler oluşturur. Bu iki tür hidrojen bağı, [12 $\bar{1}$]’e paralel katmanların oluşmasına neden olur. Sonunda, moleküller arası R₂⁴(8) motifli C13—H13A···O2ⁱⁱⁱ ve C13—H13C···O2^{iv} hidrojen bağları yoluyla üç boyutlu bir ağ oluşturulur (Şekil 4.8).

C₁₃H₁₄N₂O₃ molekülü için yapılan teorik hesaplamalar da yöntem olarak Gaussian 09W paket programı içindeki, 6-311G++(d,p) baz setini kullanan Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı (YFK) kullanılmıştır. Bu yöntemler sonucu elde edilen bağ

uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açılarının değerleri X-ışınları kırınımı ile elde edilen değerlerle karşılaştırılmıştır. $C_{13}H_{14}N_2O_3$ kristaline ait seçilmiş bağ uzunlukları, Tablo 4.13'te, bağ açıları Tablo 4.14'te ve seçilmiş torsiyon açıları Tablo 4.15'te karşılaştırılmalı olarak verilmiştir.

Tablo 4.13. $C_{13}H_{14}N_2O_3$ kristaline ait deneysel (X-ışını kırınımı) ve teorik (YFK) olarak elde edilmiş seçilmiş bağ uzunlukları

Bağ Uzunlukları (Å)	X-ışını Kırınımı	YFK/B3LYP/6-311G++(d,p)
O1—C1	1.241 (3)	1.24085
N2—N1	1.387 (2)	1.38732
N1—C1	1.331 (3)	1.33093
N2—C4	1.288 (3)	1.28776
C4—C5	1.451 (3)	1.45066

Tablo 4.14. $C_{13}H_{14}N_2O_3$ kristaline ait deneysel (X-ışını kırınımı) ve teorik (YFK) olarak elde edilmiş seçilmiş bağ açıları

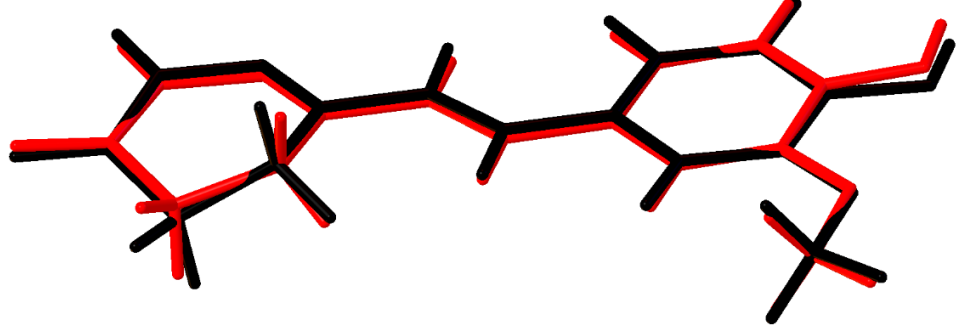
Bağ Açıları (°)	X-ışını Kırınımı	YFK/B3LYP/6-311G++(d,p)
N1—N2—C1	127.3 (2)	127.294
C4—N2—N1	117.42 (18)	117.422
N2—C4—C3	122.97 (19)	122.967
N2—C4—C5	115.5 (2)	115.470
O1—C1—N1	120.4 (2)	120.360
O1—C1—C2	123.3 (2)	123.268
N1—C1—C2	116.36 (19)	116.355

Tablo 4.15. $C_{13}H_{14}N_2O_3$ kristaline ait deneysel (X-ışını kırınımı) ve teorik (YFK) olarak elde edilmiş seçilmiş torsiyon açıları

Torsiyon Açıları (°)	X-ışını Kırınımı	YFK/B3LYP/6-311G++(d,p)
N1—N2—C4—C5	-177.97 (19)	-177.977
N2—N1—C1—O1	-177.3 (2)	-177.342

Yapılan çalışmada, molekülün X-ışınları kırınımı yöntemi ile elde edilen, bağ uzunluğu ve bağ açısı değerlerinin, YFK/B3LYP/6-311G++(d,p) yöntemi ile elde edilen bağ uzunluğu ve bağ açısı değerleriyle, birbirlerine ne kadar uyum gösterdiklerini gözleyebilmenin en doğru yolu, her bir yöntem ile elde edilen geometrilerin üst üste bindirilmesi yöntemini kullanmaktır. Bu doğrultuda, $C_{13}H_{14}N_2O_3$ molekülü için X-ışınları kırınımı yöntemi ile deneysel olarak belirlenen molekül şekli, teorik YFK/B3LYP/6-311G++(d,p) yöntemi ile hesaplanarak elde edilen molekül şekillerinin üst üste örtüşme profili belirlenmiştir. Şekil 4.9'da görülen

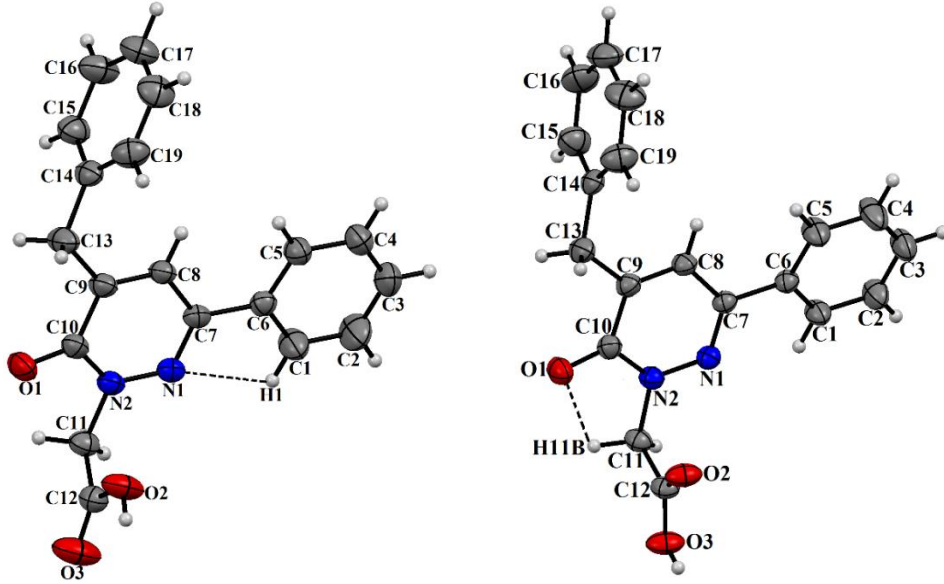
üst üste örtüşme hali için hesaplanan kara kök hata hesabı (RMSE) değeri 0.232 Å olarak belirlendi. Bu sonuçlara göre bu molekül için X-ışını kırınımından elde edilen bağ uzunluğu ve bağ açılarının YFK/B3LYP/6-311G++(d,p) yöntemi ile elde edilen bağ uzunluğu ve bağ açılarıyla uyumlu olduğu söylenebilir.



Şekil 4.9. $C_{13}H_{14}N_2O_3$ kristalinin deneyel (kırmızı) ve teorik YFK/B3LYP/6-311G++(d,p) (siyah) ile hesaplanan geometrilerinin üst üste çizimi

4.1.4. Polimorf 2-(5-benzil-6-okso-3-fenil-1,6-dihidropiridazin-1-il) asetik asit Kristallerinin [$C_{19}H_{16}N_2O_3$] X-Işınları Kırınımı Yöntemi ile Kristal Yapı Tayini

Polimorf (I) ve polimorf (II)'nin moleküler yapısı Şekil 4.10'da verilmiştir.



Şekil 4.10. (I)'in moleküler yapısı (soldaki) ve (II)'nin moleküler yapısı (sağdaki)

Polimorf (I) monoklinik sistemde, $P2_1/n$ uzay grubunda kristallenmiştir. Birim hücre içerisindeki molekül sayısı $Z=4$ olarak bulunmuştur. Birim hücre parametreleri;

$a=10.5500$ (8) Å, $b=9.3679$ (6) Å, $c=16.5606$ (15) Å, $\alpha=90^\circ$, $\beta=93.886(7)^\circ$, $\gamma=90^\circ$ dir. Toplam gözlenen 12987 yansımadan 4603'ünün bağımsız yansımalar; 1989'unun ise $I>2\sigma(I)$ koşulunu sağlayan gözlenen yansımalar olduğu saptanmıştır. 4603 yansıma ve 217 parametre kullanılarak yapılan arıtmalar sonucunda güvenilirlik faktörleri olan $R=0.053$, $wR=0.158$ ve $S=0.89$ olarak elde edilmiştir.

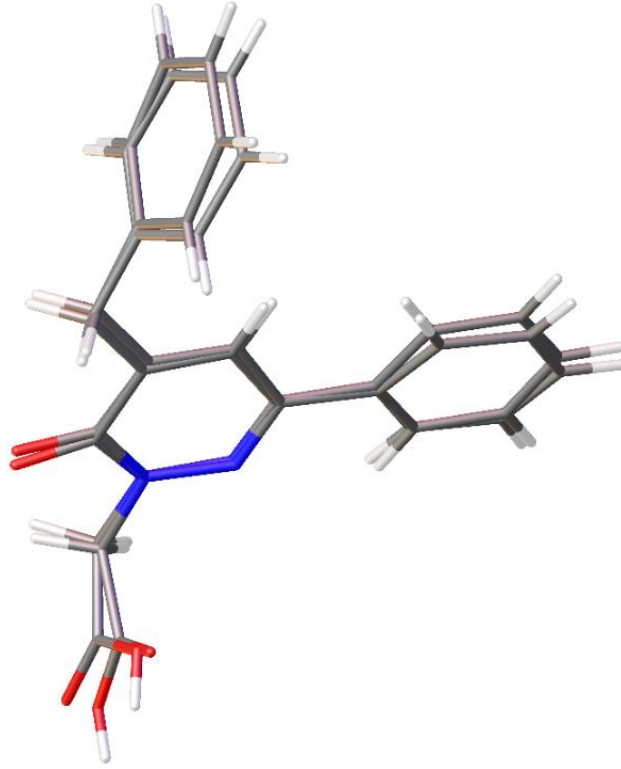
Polimorf (II) ise monoklinik sistemde, $P2_1/c$ uzay grubunda kristallenmiştir. Birim hücre içerisindeki molekül sayısı $Z=4$ olarak bulunmuştur. Birim hücre parametreleri; $a=10.5976$ (6) Å, $b=15.5500$ (7) Å, $c=10.3731$ (7) Å, $\alpha=90^\circ$, $\beta=109.120$ (5)°, $\gamma=90^\circ$ dir. Toplam gözlenen 12114 yansımadan 4562'sinin bağımsız yansımalar; 2560'ının ise $I>2\sigma(I)$ koşulunu sağlayan gözlenen yansımalar olduğu saptanmıştır. 4562 yansıma ve 218 parametre kullanılarak yapılan arıtmalar sonucunda güvenilirlik faktörleri olan $R=0.049$, $wR=0.131$ ve $S=0.98$ olarak elde edilmiştir.

$C_{19}H_{16}N_2O_3$ kristaline ait kristal verileri, veri toplama ve arıtım işlemlerine ait bilgiler Tablo 4.16'da verilmiştir.

Tablo 4.16. C₁₉H₁₆N₂O₃ kristalinin kristal verileri, veri toplama ve arıtım değerleri

	Polimorf (I)	Polimorf (II)
Kristal Verisi		
Kimyasal Formül	C ₁₉ H ₁₆ N ₂ O ₃	C ₁₉ H ₁₆ N ₂ O ₃
Formül Ağırlığı	320.34	320.34
Kristal sistemi	Monoklinik	Monoklinik
Uzay grubu	P2 ₁ /n	P2 ₁ /c
Sıcaklık (K)	296	296
a (Å)	10.5500(8)	10.5976 (6)
b (Å)	9.3679 (6)	15.5500 (7)
c (Å)	16.5606 (15)	10.3731 (7)
β (°)	93.886 (7)	109.120 (5)
V (Å ³)	1632.9 (2)	1615.11 (17)
Z	4	4
Radyasyon Tipi	MoKα	MoKα
μ (mm ⁻¹)	0.09	0.09
Kristal boyutu (mm)	0.58 × 0.43 × 0.34	0.77 × 0.70 × 0.59
Veri Toplama		
Difraktometre	STOE IPDS-II	STOE IPDS-II
Soğurma Düzeltmesi	İntegrasyon	İntegrasyon
T _{min} , T _{max}	0.961, 0.981	0.950, 0.966
Toplanan yansımalar	12987	12114
Bağımsız yansımalar	4603	4562
Gözlenen yansımalar	1989	2560
R _{int}	0.039	0.037
(sin θ/λ) _{max} (Å ⁻¹)	0.698	0.699
Arıtım		
R[F ² >2σ(F ²)], wR(F ²), S	0.053, 0.158, 0.89	0.049, 0.131, 0.98
Yansımalar	4603	4562
Parametreler	217	218
Kısıtlamalar	19	0
Δρ _{max} , Δρ _{min} (e Å ⁻³)	0.35, -0.34	0.21, -0.21

İki molekülün konformasyonlarındaki farklılıklar Şekil 4.11’de gösterilmiştir.



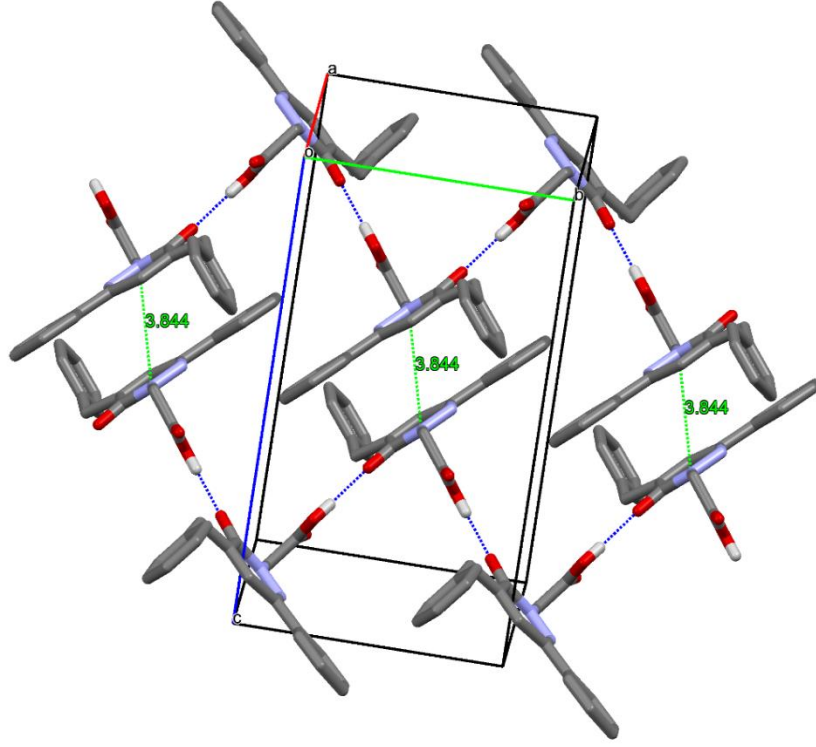
Şekil 4.11. (I) ve (II) moleküllerinin yapısal üst üste çakışma şekli

Polimorf (I) ve (II) arasındaki ana fark, iki molekülde karboksil grubunun tersine çevrilmiş OH fonksiyonu ile ilgilidir. Diğer tüm konformasyonel özellikler iki polimorfun moleküllerinde oldukça benzerdir.

(I)’de, fenil halkası (C1-C6) ve piridazin halkası (N1/N2/C10-C7) $5.92 (2)^\circ$ bir dihedral açı ile yaklaşık olarak düzlemseldir. Benzil grubunun fenil halkası (C14-C19) piridazin halkasına $89.91 (1)^\circ$ dihedral açısı ile diktir. (II)’de karşılık gelen değerler $15.44 (2)^\circ$ ve $89.13 (1)^\circ$ ’dir.

(I) molekülünde, karboksil grubu C atomu ve OH fonksiyonu arasındaki C12–O2 bağ uzunluğu $1.127 (2) \text{ \AA}$ ve karbonil grubunun C12=O3 bağ uzunluğu $1.187 (2) \text{ \AA}$ ’dır. (II)’deki karşılık gelen değerler $1.3057 (16)$ ve $1.2108 (18) \text{ \AA}$ ’dır. İki karboksilik grubun bağ uzunluklarındaki farklılıklar, moleküller arası hidrojen bağlanmalarındaki farklılıklar nedeniyledir.

Polimorf (I)’in birim hücre paket diyagramı Şekil 4.12’de hidrojen bağı geometrisi ise Tablo 4.17’de verilmiştir.



Şekil 4.12. Polimorf (I)'in birim hücre içindeki istiflenmesi. Mavi kesikli çizgiler O—H...O hidrojen bağlarını ve yeşil kesikli çizgiler π — π kontaklarını göstermektedir

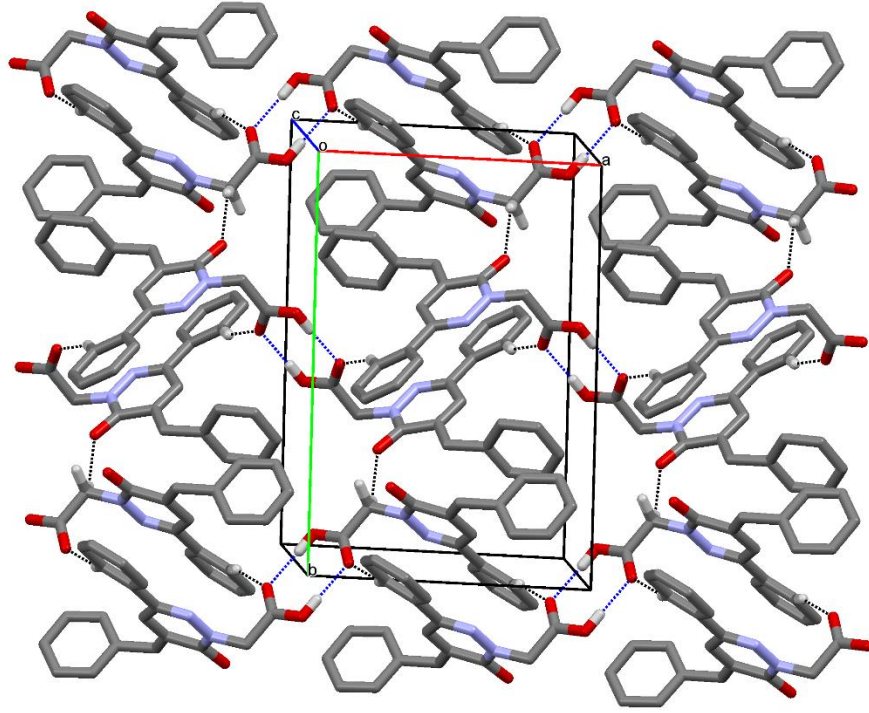
Tablo 4.17. Polimorf (I)' in hidrojen bağı geometrisi (Å, °)

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
O2—H2...O1 ⁱ	0.82	1.82	2.593 (2)	156
C1—H1...N1	0.93	2.47	2.780 (3)	100

Simetri kodu: (i) $-x+\frac{3}{2}, y-\frac{1}{2}, -z+\frac{1}{2}$

(I)'in kristal yapısında moleküller b eksenine doğrultusuna paralel uzanan C(7) zincirleri üreten O2—H2...O1ⁱ hidrojen bağları ile bağlanır. İnvaryona bağlı moleküllerin [Cg1... Cg1 (1-x, 1-y, 1-z)] piridazinon halkaları arasında, merkezden merkeze uzaklık 3.8437 (12) Å olan zayıf bir π — π etkileşimi meydana gelir. (Cg1, N1/N2/C10-C7 halkasının merkezidir).

Polimorf (II)'nin birim hücre paket diyagramı Şekil 4.13'de hidrojen bağı geometrisi ise Tablo 4.18'de verilmiştir.



Şekil 4.13. Polimorf (II)'nin birim hücre içindeki istiflenmesi. Mavi kesikli çizgiler O—H...O hidrojen bağlarını ve siyah kesikli çizgiler C—H...O hidrojen bağlarını göstermektedir

Tablo 4.18. Polimorf (I)'in hidrojen bağı geometrisi (Å, °)

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
C11—H11B...O1	0.97	2.39	2.7325 (19)	100
O2—H3...O3 ⁱ	0.82	1.84	2.6599 (16)	177
C5—H5...O3 ⁱⁱ	0.93	2.40	3.280 (2)	159
C11—H11A...O1 ⁱⁱⁱ	0.97	2.47	3.2814 (19)	141

Simetri kodları: (i) $-x+2, -y+1, -z+1$; (ii) $-x+1, -y+1, -z+1$; (iii) $x, -y + \frac{1}{2}, z - \frac{1}{2}$

(II)'nin kristal yapısında, moleküller komşu moleküllerin karboksilik grupları arasındaki O2—H3...O3ⁱ hidrojen bağları çiftleri ile bağlanır ve bir R₂²(8) halka motifi ile inversiyon dimerleri oluşturur. Dimerler zayıf C5—H5...O3ⁱⁱ ve C11—H11A...O1ⁱⁱⁱ hidrojen bağlarıyla bağlanır, b eksenine yönüne paralel uzanan C(8) zincirleri oluşturur. (II)'nin kristal paketinde N1/N2/C7–C10 (Cg1) ve C14–C19 (Cg3) halkalarının merkezlerini içeren zayıf π - π etkileşimi vardır. Cg1...Cg3 ($x, -y + \frac{1}{2}, z - \frac{1}{2}$) = 4.3830 (12) Å.

C₁₉H₁₆N₂O₃ molekülü için yapılan teorik hesaplamalar da yöntem olarak Gaussian 09W paket programı içindeki, 6-311G++(d,p) baz setini kullanan Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı (YFK) kullanılmıştır. Bu yöntemler sonucu elde edilen bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açılarının değerleri X-ışınları kırınımı ile elde edilen değerlerle karşılaştırılmıştır. C₁₉H₁₆N₂O₃ kristaline ait seçilmiş bağ

uzunlukları, Tablo 4.19’de, bağ açıları Tablo 4.20’de ve seçilmiş torsiyon açıları Tablo 4.21’de karşılaştırılmalı olarak verilmiştir.

Tablo 4.19. $C_{19}H_{16}N_2O_3$ polimorflarına ait deneysel (X-ışını kırınımı) ve teorik (YFK) olarak elde edilmiş seçilmiş bağ uzunlukları

Bağ Uzunlukları (Å)	Polimorf (I)		Polimorf (II)	
	XRD (Å)	YFK (Å)	XRD (Å)	YFK (Å)
O1—C10	1.235 (2)	1.22365	1.2249 (17)	1.22703
N2—N1	1.353 (2)	1.34859	1.3570 (16)	1.34439
N2—C10	1.371 (2)	1.40443	1.3771 (18)	1.40012
N2—C11	1.458 (2)	1.46858	1.4513 (17)	1.45125
N1—C7	1.306 (2)	1.30975	1.3064 (16)	1.30849
C9—C13	1.502 (3)	1.50944	1.502 (2)	1.51014
C7—C6	1.481 (3)	1.48272	1.4813 (19)	1.48497

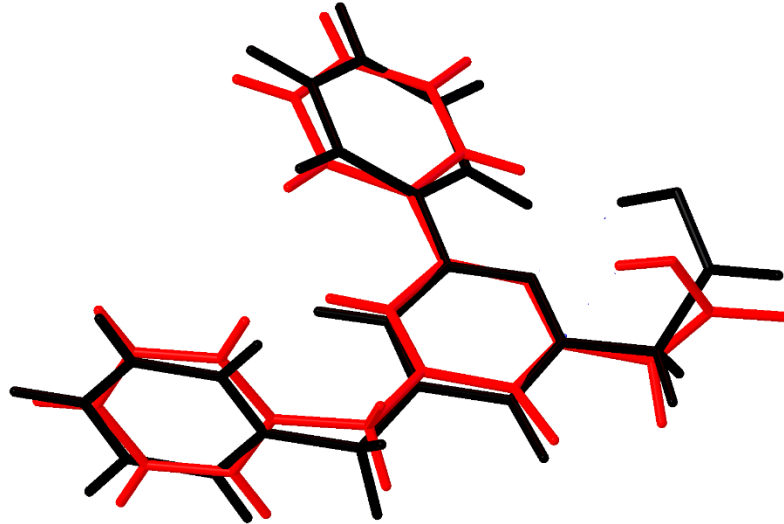
Tablo 4.20. $C_{19}H_{16}N_2O_3$ polimorflarına ait deneysel (X-ışını kırınımı) ve teorik (YFK) olarak elde edilmiş seçilmiş bağ açıları

Bağ Açılı (°)	Polimorf (I)		Polimorf (II)	
	XRD (Å)	YFK (Å)	XRD (Å)	YFK (Å)
N1—N2—C10	126.22 (15)	125.656	126.35 (11)	126.727
N1—N2—C11	114.74 (15)	115.214	113.56 (11)	115.302
C10—N2—C11	119.00 (16)	119.101	119.97 (12)	117.851
C7—N1—N2	117.48 (15)	119.330	117.63 (11)	118.118
N1—C7—C8	121.17 (17)	120.828	121.48 (12)	121.305
N1—C7—C6	116.60 (16)	117.159	115.55 (12)	116.916
O1—C10—N2	119.04 (17)	121.620	120.56 (12)	120.793
O1—C10—C9	125.67 (19)	124.308	124.76 (13)	125.100
N2—C10—C9	115.28 (16)	114.070	114.67 (12)	114.103
N2—C11—C12	114.75 (16)	116.311	111.36 (12)	112.077

Tablo 4.21. $C_{19}H_{16}N_2O_3$ polimorflarına ait deneysel (X-ışını kırınımı) ve teorik (YFK) olarak elde edilmiş seçilmiş torsiyon açıları

Torsiyon Açılı (°)	Polimorf (I)		Polimorf (II)	
	XRD (Å)	YFK (Å)	XRD (Å)	YFK (Å)
C10—N2—C11—C12	111.7	-83.972	-93.8	-93.799
N2—N1—C7—C6	179.2	179.215	-178.5	-178.540
N1—N2—C10—O1	8.1	-174.818	4.9	-176.918
O1—C10—C9—C13	176.1	-4.297	-1.2	-1.213
C11—N2—N1—C7	179.4	179.360	-179.0	-178.959

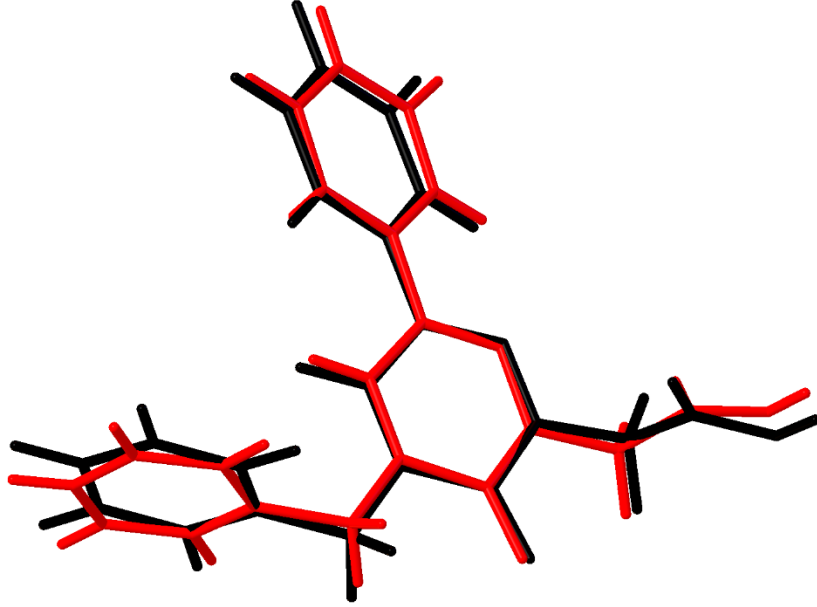
Yapılan çalışmada, Polimorf (I) kristalinin X-ışınları kırınımı yöntemi ile elde edilen, bağ uzunluğu ve bağ açısı değerlerinin, YFK/B3LYP/6-311G++(d,p) yöntemi ile elde edilen bağ uzunluğu ve bağ açısı değerleriyle, birbirlerine ne kadar uyum gösterdiklerini gözleyebilmenin en doğru yolu, her bir yöntem ile elde edilen geometrilerin üst üste bindirilmesi yöntemini kullanmaktır. Bu doğrultuda, Polimorf (I) için X-ışınları kırınımı yöntemi ile deneysel olarak belirlenen molekül şekli, teorik YFK/B3LYP/6-311G++(d,p) yöntemi ile hesaplanarak elde edilen molekül şekillerinin üst üste örtüşme profili belirlenmiştir. Şekil 4.14'te görülen üst üste örtüşme hali için hesaplanan kara kök hata hesabı (RMSE) değeri 0.622 Å olarak belirlendi. Bu sonuçlara göre Polimorf (I) için X-ışını kırınımından elde edilen bağ uzunluğu ve bağ açılarının YFK/B3LYP/6-311G++(d,p) yöntemi ile elde edilen bağ uzunluğu ve bağ açılarıyla uyumlu olduğu söylenebilir.



Şekil 4.14. Polimorf (I) için deneysel (kırmızı) ve teorik YFK/B3LYP/6-311G++(d,p) ile hesaplanan geometrilerinin üst üste çizimi

Yapılan çalışmada, Polimorf (II) kristalinin X-ışınları kırınımı yöntemi ile elde edilen, bağ uzunluğu ve bağ açısı değerlerinin, YFK/B3LYP/6-311G++(d,p) yöntemi ile elde edilen bağ uzunluğu ve bağ açısı değerleriyle, birbirlerine ne kadar uyum gösterdiklerini gözleyebilmenin en doğru yolu, her bir yöntem ile elde edilen geometrilerin üst üste bindirilmesi yöntemini kullanmaktır. Bu doğrultuda, Polimorf (II) için X-ışınları kırınımı yöntemi ile deneysel olarak belirlenen molekül şekli, teorik YFK/B3LYP/6-311G++(d,p) yöntemi ile hesaplanarak elde edilen molekül şekillerinin üst üste örtüşme profili belirlenmiştir. Şekil 4.15'te görülen üst üste örtüşme hali için hesaplanan kara kök hata hesabı (RMSE) değeri 0.367 Å olarak

belirlendi. Bu sonuçlara göre Polimorf (II) için X-ışını kırınımından elde edilen bağ uzunluğu ve bağ açılarının YFK/B3LYP/6-311G++(d,p) yöntemi ile elde edilen bağ uzunluğu ve bağ açılarıyla uyumlu olduğu söylenebilir.

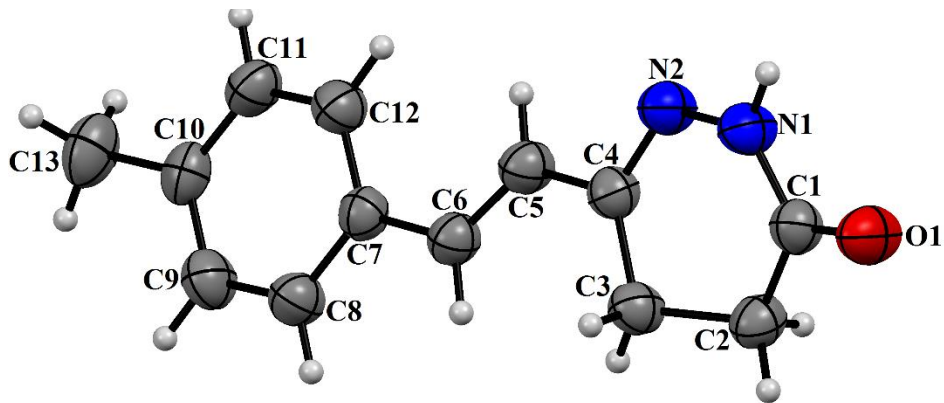


Şekil 4.15. Polimorf (II) için deneysel (kırmızı) ve teorik YFK/B3LYP/6-311G++(d,p) (siyah) ile hesaplanan geometrilerinin üst üste çizimi

4.1.5. (E)-6-(4-metilstilil)-4,5-dihidropiridazin-3(2H)-on [C₁₃H₁₄N₂O]

Kristalinin X-ışınları Kırınımı Yöntemi ile Kristal Yapı Tayini

Kristalin moleküler yapı diyagramı Şekil 4.16'da verilmiştir.



Şekil 4.16. C₁₃H₁₄N₂O kristalinin moleküler yapı diyagramı. Yerleşim elipsoitleri %30 olasılıkla çizilmiştir

C₁₃H₁₄N₂O tek kristali monoklinik sistemde, P2₁/n uzay grubunda kristallenmiştir. Birim hücre içerisindeki molekül sayısı Z=4 olarak bulunmuştur.

Birim hücre parametreleri; $a=7.4873$ (5) Å, $b=13.0255$ (7) Å, $c=12.1238$ (8) Å, $\alpha=90^\circ$, $\beta=107.108$ (5)°, $\gamma=90^\circ$ dir. Toplam gözlenen 7905 yansımadan 2214'ünün bağımsız yansımalar; 1718'inin ise $I>2\sigma(I)$ koşulunu sağlayan gözlenen yansımalar olduğu saptanmıştır. 2214 yansıma ve 147 parametre kullanılarak yapılan arıtmalar sonucunda güvenilirlik faktörleri olan $R=0.043$, $wR=0.114$ ve $S=1.04$ olarak elde edilmiştir.

$C_{13}H_{14}N_2O$ kristaline ait kristal verileri, veri toplama ve arıtım işlemlerine ait bilgiler Tablo 4.22'de verilmiştir.

Tablo 4.22. $C_{13}H_{14}N_2O$ kristalinin kristal verileri, veri toplama ve arıtım değerleri

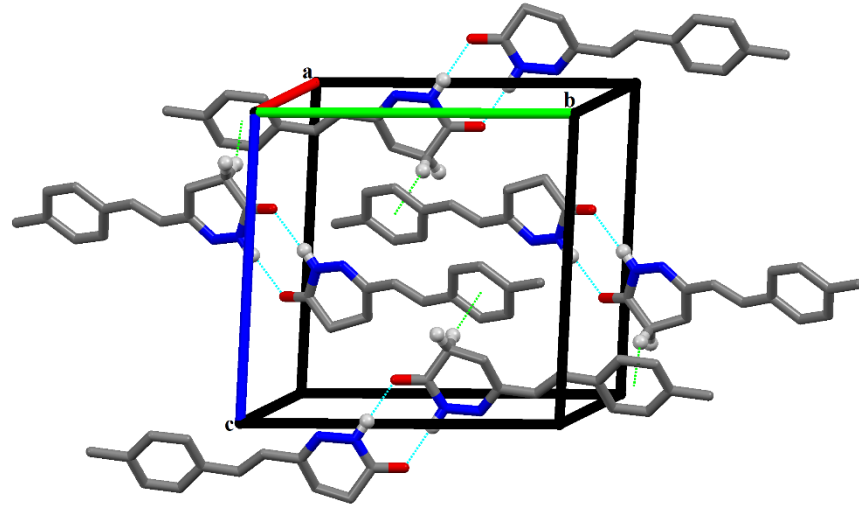
Kristal Verisi	
Kimyasal Formül	$C_{13}H_{14}N_2O$
Formül Ağırlığı	214.26
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	$P2_1/n$
Sıcaklık (K)	296
a, b, c (Å)	7.4873 (5), 13.0255 (7), 12.1238 (8)
α , β , γ (°)	90° , 107.108 (5)°, 90°
Hacim, V (Å ³)	1130.07 (13)
Z	4
Radyasyon Tipi	MoK α
μ (mm ⁻¹)	0.08
Kristal Boyutu (mm ³)	$0.38 \times 0.34 \times 0.31$
Veri Toplama	
Difraktometre	STOE IPDS-II
Apsorbsiyon düzeltmesi	İntegrasyon (X-RED32)
T_{min} , T_{maks}	0.971, 0.990
Toplanan Yansımalar	7905
Bağımsız Yansımalar	2214
Gözlenen Yansımalar ($I>2\sigma$)	1718
R_{int}	0.032
$(\sin \theta/\lambda)_{max}$ (Å ⁻¹)	0.617
Arıtım	
Yerleştirme Çarpanı S	1.04
R İndisi [$F^2>2\sigma(F^2)$]	0.043
wR (F^2) indisi	0.114
Yansımalar/Parametreler/Sınırlamalar	2214/147/0
$\Delta\rho_{max}$, $\Delta\rho_{min}$ (e Å ⁻³)	0.14, -0.14

Kristalin moleküler yapısı incelendiğinde, benzen halkası ve dihidropiridazin halkası arasındaki dihedral açı 12.102 (7)° olarak belirlenmiştir.

Piridazinon karbonil fonksiyonunun O1=C1 bağ uzunluğu 1.2302 (17) Å ve dihidropiridazin halkasındaki N1—N2 bağ uzunluğu 1.3894 (17) Å, her ikisi de ilgili

piridazinonlar için bildirilen değerlerle uyumludur (Abourichaa, vd., 2003; Sekkak, vd., 2011).

Kristalin birim hücre paket diyagramı Şekil 4.17’de hidrojen bağı geometrisi ise Tablo 4.23’de verilmiştir.



Şekil 4.17. C₁₃H₁₄N₂O kristalinin birim hücre içindeki istiflenmesi. Mavi kesikli çizgiler moleküller arası N—H···O hidrojen bağlarını ve yeşil kesikli çizgiler C—H···π etkileşimlerini göstermektedir

Tablo 4.23. C₁₃H₁₄N₂O kristalinin hidrojen bağı geometrisi (Å, °)

D—H···A	D—H	H···A	D···A	D—H···A
N1—H1···O1 ⁱ	0.872 (19)	2.026 (19)	2.8928 (17)	172.6 (16)
C2—H2B···Cg2 ⁱⁱ	0.97	2.72	3.6598 (17)	162.0

Simetri kodları: (i) $-x+1, -y, -z+1$; (ii) $-x+3/2, y+1/2, -z+1/2$

Kristalin molekül istiflenmesi incelendiğinde, aril grupları ve karbonil O atomları arasında N—H···O ve C—H···π etkileşmeleri ile yapının kararlılık kazandığı görülmektedir. Dihidropiridazin halkasının NH fonksiyonu ile karbonil O atomu arasındaki N1—H1···O1 hidrojen bağları, bir R₂²(8) halka motifine sahip dimerler oluşturur. Bu iki tür hidrojen bağı, [200] paralel katmanların oluşmasına neden olur. Kristalde, yakın moleküller C2—H2B···Cg2 ($3/2-x, 1/2 + y, 1/2-z$; Cg2, C7—C12 benzen halkasının merkezidir) etkileşimleri yoluyla [030] boyunca zincirler oluşturarak bağlanır. Dikkate değer $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri gözlenmemiştir.

C₁₃H₁₄N₂O molekülü için yapılan teorik hesaplamalar da yöntem olarak Gaussian 09W paket programı içindeki, 6-311G++(d,p) baz setini kullanan Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı (YFK) kullanılmıştır. Bu yöntemler sonucu elde edilen bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açılarının değerleri X-ışınları kırınımı ile elde

edilen değerlerle karşılaştırılmıştır. $C_{13}H_{14}N_2O$ kristaline ait seçilmiş bağ uzunlukları, Tablo 4.24'te, bağ açıları Tablo 4.25'te ve seçilmiş torsiyon açıları Tablo 4.26'te karşılaştırılmalı olarak verilmiştir.

Tablo 4.24. $C_{13}H_{14}N_2O$ kristaline ait deneysel (X-ışını kırınımı) ve teorik (YFK) olarak elde edilmiş seçilmiş bağ uzunlukları

Bağ Uzunlukları (Å)	X-ışını Kırınımı	YFK/B3LYP/6-311G++(d,p)
O1—C1	1.2302 (17)	1.23019
N2—N1	1.3894 (17)	1.38948
N1—C1	1.3426 (19)	1.34261
N2—C4	1.2871 (18)	1.28715
C4—C5	1.4510 (19)	1.45094

Tablo 4.25. $C_{13}H_{14}N_2O$ kristaline ait deneysel (X-ışını kırınımı) ve teorik (YFK) olarak elde edilmiş seçilmiş bağ açıları

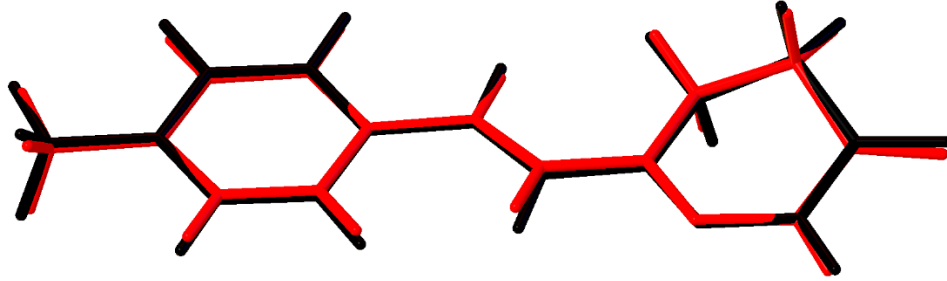
Bağ Açıları (°)	X-ışını Kırınımı	YFK/B3LYP/6-311G++(d,p)
N2—N1—C1	126.85 (12)	126.850
C4—N1—N2	116.67 (12)	116.666
N2—C4—C3	122.39 (13)	122.391
N2—C4—C5	115.23 (13)	115.226
O1—C1—N1	121.36 (14)	121.359
O1—C1—C2	123.74 (13)	123.744
N1—C1—C2	114.89 (13)	114.888

Tablo 4.26. $C_{13}H_{14}N_2O$ kristaline ait deneysel (X-ışını kırınımı) ve teorik (YFK) olarak elde edilmiş seçilmiş torsiyon açıları

Torsiyon Açıları (°)	X-ışını Kırınımı	YFK/B3LYP/6-311G++(d,p)
N1—N2—C4—C5	176.84 (13)	176.838
N2—N1—C1—O1	178.02 (15)	178.021

Yapılan çalışmada, molekülün X-ışınları kırınımı yöntemi ile elde edilen, bağ uzunluğu ve bağ açısı değerlerinin, YFK/B3LYP/6-311G++(d,p) yöntemi ile elde edilen bağ uzunluğu ve bağ açısı değerleriyle, birbirlerine ne kadar uyum gösterdiklerini gözleyebilmenin en doğru yolu, her bir yöntem ile elde edilen geometrilerin üst üste bindirilmesi yöntemini kullanmaktır. Bu doğrultuda, $C_{13}H_{14}N_2O$ molekülü için X-ışınları kırınımı yöntemi ile deneysel olarak belirlenen molekül şekli, teorik YFK/B3LYP/6-311G++(d,p) yöntemi ile hesaplanarak elde edilen molekül şekillerinin üst üste örtüşme profili belirlenmiştir. Şekil 4.18'de görülen üst üste örtüşme hali için hesaplanan kara kök hata hesabı (RMSE) değeri 0.164 Å olarak

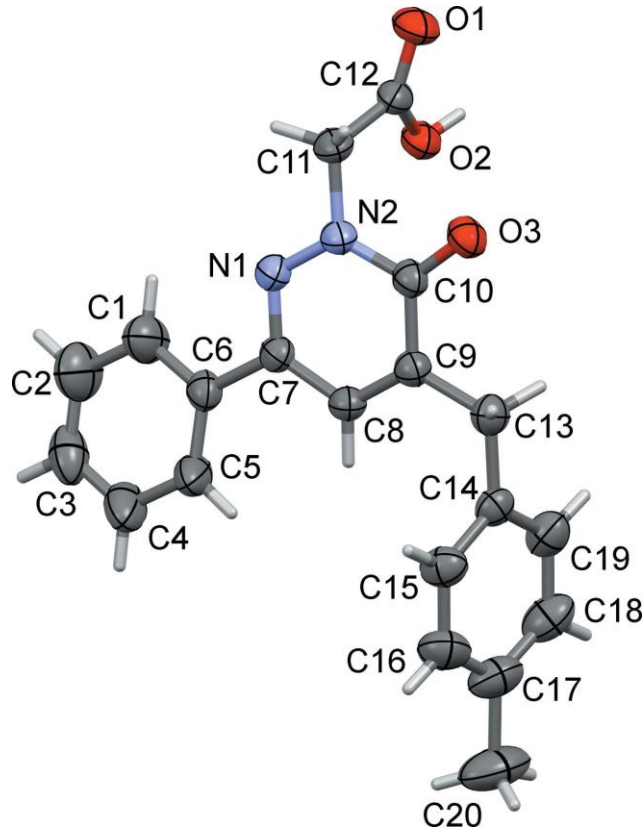
belirlendi. Bu sonuçlara göre bu molekül için X-ışını kırınımından elde edilen bağ uzunluğu ve bağ açılarının YFK/B3LYP/6-311G++(d,p) yöntemi ile elde edilen bağ uzunluğu ve bağ açılarıyla uyumlu olduğu söylenebilir.



Şekil 4.18. $C_{13}H_{14}N_2O$ kristalinin deneysel (kırmızı) ve teorik YFK/B3LYP/6-311G++(d,p) (siyah) ile hesaplanan geometrilerinin üst üste çizimi

4.1.6. 2-(5-(4-metilbenzil)-6-okso-3-fenilpiridazin-1(6H)-il) Asetik Asit [$C_{20}H_{18}N_2O_3$] Kristalinin X-Işınları Kırınımı Yöntemi ile Kristal Yapı Tayini

Kristalin moleküler yapı diyagramı Şekil 4.19’da verilmiştir.



Şekil 4.19. $C_{20}H_{18}N_2O_3$ kristalinin moleküler yapı diyagramı. Yerleşim elipsoidleri %30 olasılıkla çizilmiştir

$C_{20}H_{18}N_2O_3$ tek kristalli triklinik sistemde, $P\bar{1}$ uzay grubunda kristallenmiştir. Birim hücre içerisindeki molekül sayısı $Z=2$ olarak bulunmuştur. Birim hücre parametreleri; $a=8.4213$ (7) Å, $b=9.0739$ (9) Å, $c=12.2238$ (12) Å, $\alpha=106.501$ (8)°, $\beta=92.390$ (8)°, $\gamma=100.750$ (8)° ‘dir. Toplam gözlenen 7687 yansımadan 3387’sinin bağımsız yansımalar; 2159’unun ise $I>2\sigma(I)$ koşulunu sağlayan gözlenen yansımalar olduğu saptanmıştır. 3387 yansıma ve 228 parametre kullanılarak yapılan arıtmalar sonucunda güvenilirlik faktörleri olan $R=0.046$, $wR=0.130$ ve $S=1.01$ olarak elde edilmiştir.

$C_{20}H_{18}N_2O_3$ kristaline ait kristal verileri, veri toplama ve arıtım işlemlerine ait bilgiler Tablo 4.27’de verilmiştir.

Tablo 4.27. $C_{20}H_{18}N_2O_3$ kristalinin kristal verileri, veri toplama ve arıtım değerleri

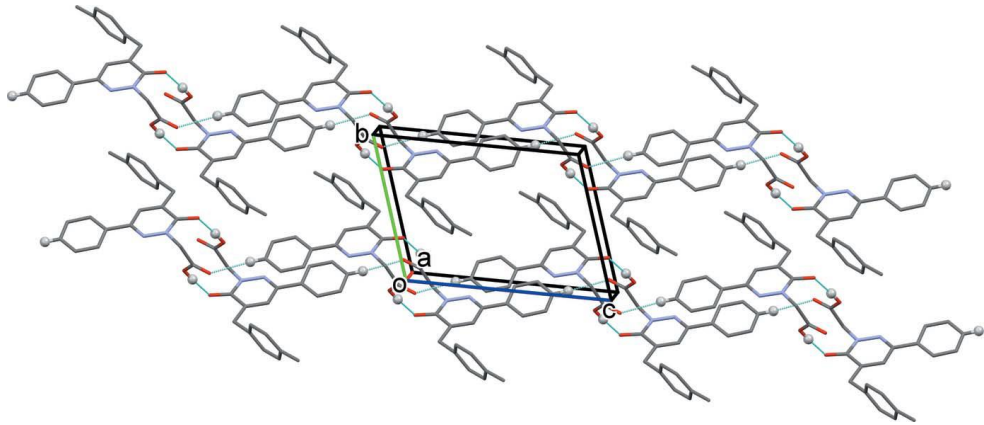
Kristal Verisi	
Kimyasal Formül	$C_{20}H_{18}N_2O_3$
Formül Ağırlığı	334.36
Kristal Sistemi	Triklinik
Uzay Grubu	$P\bar{1}$
Sıcaklık (K)	296
a, b, c (Å)	8.4213 (7), 9.0739 (9), 12.2238 (12)
α , β , γ (°)	106.501 (8), 92.390 (8), 100.750 (8)
Hacim, V (Å ³)	875.43 (15)
Z	2
Radyasyon Tipi	MoK α
μ (mm ⁻¹)	0.09
Kristal Boyutu (mm ³)	0.75 × 0.62 × 0.34
Veri Toplama	
Difraktometre	STOE <i>IPDS-II</i>
Apsorbsiyon düzeltmesi	İntegrasyon (<i>X-RED32</i>)
T_{min} , T_{maks}	0.945, 0.959
Toplanan Yansımalar	7687
Bağımsız Yansımalar	3387
Gözlenen Yansımalar ($I>2\sigma$)	2159
R_{int}	0.029
$(\sin \theta/\lambda)_{max}$ (Å ⁻¹)	0.617
Arıtım	
Yerleştirme Çarpanı S	1.01
R İndisi [$F^2>2\sigma(F^2)$]	0.046
wR (F^2) indisi	0.130
Yansımalar/Parametreler/Sınırlamalar	3387/228/33
$\Delta\rho_{max}$, $\Delta\rho_{min}$ (e Å ⁻³)	0.12, -0.14

Kristalin moleküler yapısı incelendiğinde, Piridazin halkası (C7–C10/N1/N2) ve fenil halkası (C1–C6) arasındaki dihedral açı 10.55 (12)° olarak belirlenmiştir.

Piridazin halkası (C7–C10/N1/N2) ve 4-metilbenzil halkası (C14–C19) arasındaki dihedral açısı $72.97 (10)^\circ$ olarak belirlenmiştir.

Piridazinon karbonil fonksiyonunun O3=C10 bağı uzunluğu $1.2433 (19) \text{ \AA}$ ve piridazin halkasındaki N1—N2 bağı uzunluğu $1.3516 (19) \text{ \AA}$, her ikisi de ilgili piridazinonlar için bildirilen değerlerle uyumludur (Abourichaa, vd., 2003).

Kristalin birim hücre paket diyagramı Şekil 4.20’de hidrojen bağı geometrisi ise Tablo 4.28’de verilmiştir.



Şekil 4.20. C₂₀H₁₈N₂O₃ kristalinin birim hücre içindeki istiflenmesi. Siyah kesikli çizgiler C—H···O hidrojen bağlarını ve mavi kesikli çizgiler O—H···O hidrojen bağlarını göstermektedir

Tablo 4.28. C₂₀H₁₈N₂O₃ kristalinin hidrojen bağı geometrisi (Å, °)

D—H···A	D—H (Å)	H···A (Å)	D···A (Å)	D—H···A (°)
O2—H2···O3 ⁱ	0.82	1.83	2.635 (16)	167
C3—H3···O1 ⁱⁱ	0.93	2.51	3.430 (3)	172

Simetri kodları: (i) -x+1, -y+2, -z; (ii) x, y, z+1

Kristalde, moleküller R₂²(14) halka motifli inversiyon dimerleri oluşturarak O—H···O hidrojen bağı çiftleriyle bağlanmaktadır. Bu dimerler c eksenine doğrultusunda boyunca uzanan şeritler oluşturarak C—H···O hidrojen bağlarıyla bağlanmaktadır.

C₂₀H₁₈N₂O₃ molekülü için yapılan teorik hesaplamalar da yöntem olarak Gaussian 09W paket programı içindeki 6-311G++(d,p) baz setini kullanan Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı (YFK) kullanılmıştır. Bu yöntemler sonucu elde edilen bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açılarının değerleri X-ışınları kırınımı ile elde edilen değerlerle karşılaştırılmıştır. C₂₀H₁₈N₂O₃ kristaline ait seçilmiş bağ uzunlukları Tablo 4.29’da, seçilmiş bağ açıları Tablo 4.30’da ve seçilmiş torsiyon açıları Tablo 4.31’de karşılaştırılmalı olarak verilmiştir.

Tablo 4.29. C₂₀H₁₈N₂O₃ kristaline ait deneysel (X-ışını kırınımı) ve teorik (YFK) olarak elde edilmiş seçilmiş bağ uzunlukları

Bağ Uzunlukları (Å)	X-ışını Kırınımı	YFK/B3LYP/6-311G++(d,p)
O3—C10	1.2433 (19)	1.22729
N2—N1	1.3516 (19)	1.34445
N2—C10	1.370 (2)	1.39999
N2—C11	1.459 (2)	1.45503
N1—C7	1.307 (2)	1.30896
C6—C7	1.482 (2)	1.48494
C9—C13	1.507 (2)	1.51030

Tablo 4.30. C₂₀H₁₈N₂O₃ kristaline ait deneysel (X-ışını kırınımı) ve teorik (YFK) olarak elde edilmiş seçilmiş bağ açıları

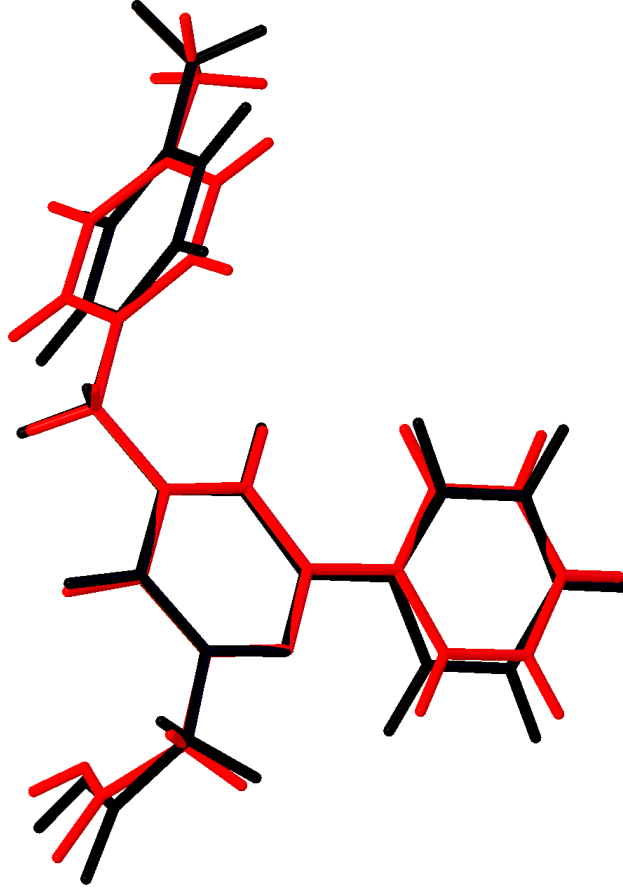
Bağ Açıları (°)	X-ışını Kırınımı	YFK/B3LYP/6-311G++(d,p)
N1—N2—C10	126.14 (14)	126.661
N1—N2—C11	115.10 (15)	115.446
C10—N2—C11	118.61 (14)	117.888
C7—N1—N2	117.30 (14)	118.128
N1—C7—C8	121.32 (15)	121330
N1—C6—C7	115.86 (15)	116.854
O3—C10—N2	119.17 (16)	120.632
O3—C10—C9	124.97 (17)	125.166
N2—C10—C9	115.86 (14)	114.202
N2—C11—C12	113.59 (14)	115.523

Tablo 4.31. C₂₀H₁₈N₂O₃ kristaline ait deneysel (X-ışını kırınımı) ve teorik (YFK) olarak elde edilmiş seçilmiş torsiyon açıları

Torsiyon Açıları (°)	X-ışını Kırınımı	YFK/B3LYP/6-311G++(d,p)
C10—N2—C11—C12	68.2 (2)	80.564
N2—N1—C7—C6	-179.55 (14)	-179.578
N1—N2—C10—O3	177.73 (15)	179.278
O3—C10—C9—C13	0.7 (3)	-0.174
C11—N2—N1—C7	176.75 (15)	179.414

Yapılan çalışmada, molekülün X-ışınları kırınımı yöntemi ile elde edilen, bağ uzunluğu ve bağ açısı değerlerinin, YFK/B3LYP/6-311G++(d,p) yöntemi ile elde edilen bağ uzunluğu ve bağ açısı değerleriyle, birbirlerine ne kadar uyum gösterdiklerini gözleyebilmenin en doğru yolu, her bir yöntem ile elde edilen geometrilerin üst üste bindirilmesi yöntemini kullanmaktır. Bu doğrultuda, C₂₀H₁₈N₂O₃ molekülü için X-ışınları kırınımı yöntemi ile deneysel olarak belirlenen

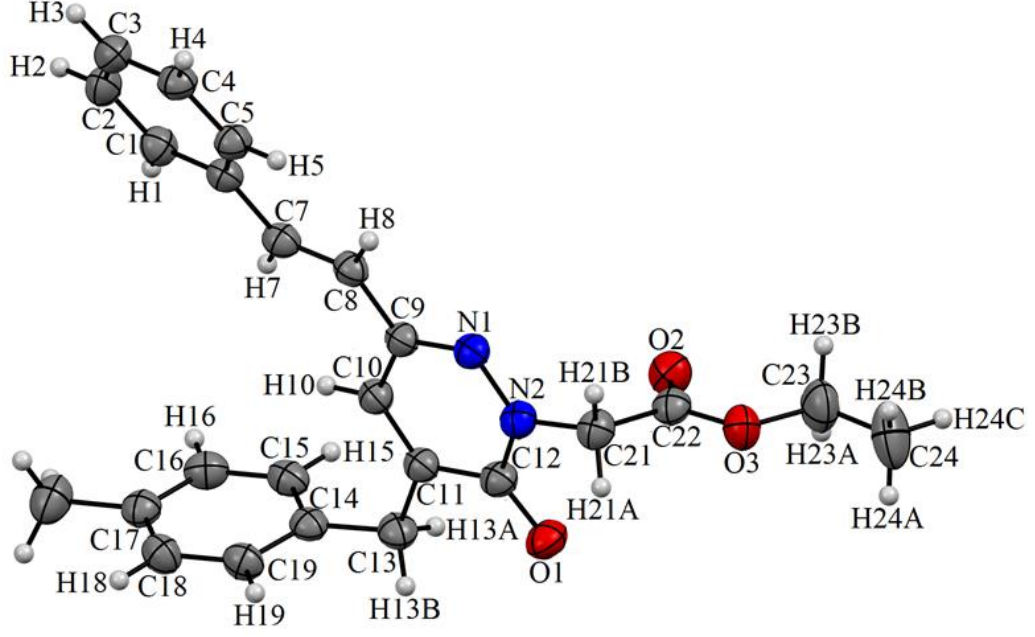
molekül şekli, teorik YFK/B3LYP/6-311G++(d,p) yöntemi ile hesaplanarak elde edilen molekül şekillerinin üst üste örtüşme profili belirlenmiştir. Şekil 4.21’de görülen üst üste örtüşme hali için hesaplanan kara kök hata hesabı (RMSE) değeri 0.413 Å olarak belirlendi. Bu sonuçlara göre bu molekül için X-ışını kırınımından elde edilen bağ uzunluğu ve bağ açılarının YFK/B3LYP/6-311G++(d,p) yöntemi ile elde edilen bağ uzunluğu ve bağ açılarıyla uyumlu olduğu söylenebilir.



Şekil 4.21. $C_{20}H_{18}N_2O_3$ kristalinin deneysel (kırmızı) ve teorik YFK/B3LYP/6-311G++(d,p) (siyah) ile hesaplanan geometrilerinin üst üste çizimi

4.1.7. (*E*)-etil 2-(5-(4-metilbenzil)-6-okso-3-stirilpiridazin-1(6*H*))-il Asetat [$C_{24}H_{24}N_2O_3$] Kristalinin X-Işınları Kırınımı Yöntemi ile Kristal Yapı Tayini

Kristalin moleküler yapı diyagramı Şekil 4.22’de verilmiştir.



Şekil 4.22. $C_{24}H_{24}N_2O_3$ kristalinin moleküler yapı diyagramı. Yerleşim elipsoitleri %30 olasılıkla çizilmiştir

$C_{24}H_{24}N_2O_3$ tek kristali monoklinik sistemde, $P2_1/c$ uzay grubunda kristallenmiştir. Birim hücre içerisindeki molekül sayısı $Z=4$ olarak bulunmuştur. Birim hücre parametreleri; $a=13.8342$ (11) Å, $b=15.2583$ (13) Å, $c=10.6202$ (8) Å, $\alpha=90^\circ$, $\beta=109.334$ (6)°, $\gamma=90^\circ$ dir. Toplam gözlenen 17485 yansımadan 4071'inin bağımsız yansımalar; 2023 ünün ise $I > 2\sigma(I)$ koşulunu sağlayan gözlenen yansımalar olduğu saptanmıştır. 4071 yansıma ve 264 parametre kullanılarak yapılan arıtmalar sonucunda güvenilirlik faktörleri olan $R=0.043$, $wR=0.116$ ve $S=0.88$ olarak elde edilmiştir.

$C_{24}H_{24}N_2O_3$ kristaline ait kristal verileri, veri toplama ve arıtım işlemlerine ait bilgiler Tablo 4.32'de verilmiştir.

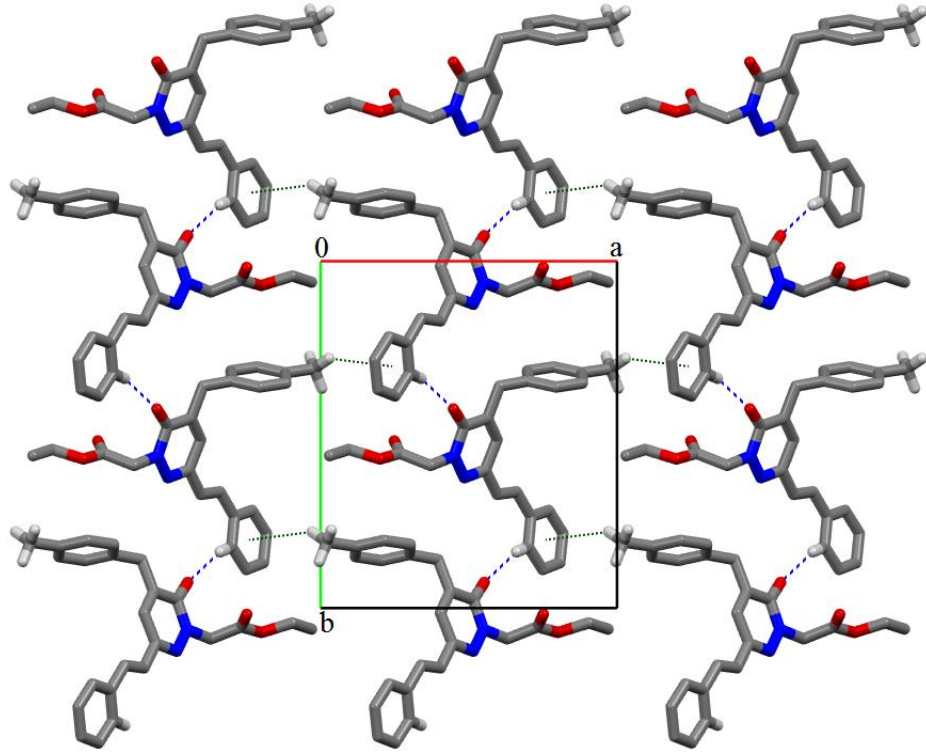
Tablo 4.32. C₂₄H₂₄N₂O₃ kristalinin kristal verileri, veri toplama ve arıtım değerleri

Kristal Verisi	
Kimyasal Formül	C ₂₄ H ₂₄ N ₂ O ₃
Formül Ağırlığı	388.45
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	P2 ₁ /c
Sıcaklık (K)	296
a, b, c (Å)	13.8342 (11), 15.2583 (13), 10.6202 (8)
α, β, γ (°)	90, 109.334 (6), 90
Hacim, V (Å ³)	2115.4 (3)
Z	4
Radyasyon Tipi	MoKα
μ (mm ⁻¹)	0.08
Kristal Boyutu (mm ³)	0.71 × 0.55 × 0.43
Veri Toplama	
Difraktometre	STOE <i>IPDS-II</i>
Apsorbsiyon düzeltmesi	İntegrasyon (<i>X-RED32</i>)
T _{min} , T _{maks}	0.961, 0.986
Toplanan Yansımalar	17485
Bağımsız Yansımalar	4071
Gözlenen Yansımalar (I>2σ)	2023
R _{int}	0.037
(sin θ/λ) _{max} (Å ⁻¹)	0.617
Arıtım	
Yerleştirme Çarpanı S	0.88
R İndisi [<i>F</i> ² >2σ(<i>F</i> ²)]	0.043
wR (<i>F</i> ²) indisi	0.116
Yansımalar/Parametreler/Sınırlamalar	4071/264/0
Δρ _{max} , Δρ _{min} (e Å ⁻³)	0.15, -0.11

Kristalin moleküler yapısı incelendiğinde, fenil halkası (C1–C6) ve piridazin halkası (C9–C12/N1/N2) arasındaki dihedral açı 21.958 (6)° olarak belirlenmiştir. 4–metil benzil halkası (C14–C19) ve piridazin halkası arasındaki dihedral açı 89.770 (6)° olarak belirlenmiştir.

Piridazinon karbonil fonksiyonunun O1=C12 bağ uzunluğu 1.235 (2) Å ve piridazin halkasındaki N1—N2 bağ uzunluğu 1.356 (2) Å, her ikisi de ilgili piridazinonlar için bildirilen değerlerle uyumludur (Abourichaa, vd., 2003).

Kristalin birim hücre paket diyagramı Şekil 4.23'te hidrojen bağı geometrisi ise Tablo 4.33'te verilmiştir.



Şekil 4.23. $C_{24}H_{24}N_2O_3$ kristalinin birim hücre içindeki istiflenmesi. Mavi kesikli çizgiler C—H \cdots O hidrojen bağlarını ve yeşil kesikli çizgiler C—H \cdots π etkileşimlerini göstermektedir

Tablo 4.33. $C_{24}H_{24}N_2O_3$ kristalinin hidrojen bağı geometrisi (Å, °)

D—H \cdots A	D—H (Å)	H \cdots A (Å)	D \cdots A (Å)	D—H \cdots A (°)
C5—H5 \cdots O1 ⁱ	0.93	2.40	3.279 (3)	157.4
C20—H20B \cdots Cg2 ⁱⁱ	0.96	3.135	3.949	143.56

Simetri Kodları: (i) $-x+1, y+1/2, -z+1/2$; (ii) $-x+2, y-1/2, -z+3/2$

Kristal paketinde, moleküller b-ekseni doğrultusuna paralel uzanan C(4) zincirleri üreterek, aril grupları ve karbonil O1 atamları arasındaki C5—H5 \cdots O1ⁱ hidrojen bağlarıyla bağlanmaktadır. Kristal paketinde a-ekseni doğrultusu boyunca yayılan zincirler oluşturmak için yakın molekülleri birbirine bağlayan zayıf C20—H20B \cdots Cg2ⁱⁱ [Cg2, C1—C6 fenil halkasının merkezidir] etkileşimi de mevcuttur.

$C_{24}H_{24}N_2O_3$ molekülü için yapılan teorik hesaplamalar da yöntem olarak Gaussian 09W paket programı içindeki 6-311G++(d,p) baz setini kullanan Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı (YFK) kullanılmıştır. Bu yöntemler sonucu elde edilen bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açılarının değerleri x-ışınları kırınımı ile elde edilen değerlerle karşılaştırılmıştır. $C_{24}H_{24}N_2O_3$ kristaline ait seçilmiş bağ uzunlukları, Tablo 4.34'te, bağ açıları Tablo 4.35'te ve seçilmiş torsiyon açıları Tablo 4.36'da karşılaştırılmalı olarak verilmiştir.

Tablo 4.34. C₂₄H₂₄N₂O₃ kristaline ait deneysel (X-ışını kırınımı) ve teorik (YFK) olarak elde edilmiş seçilmiş bağ uzunlukları

Bağ Uzunlukları (Å)	X-ışını Kırınımı	YFK/B3LYP/6-311G++(d,p)
O1—C12	1.235 (2)	1.23491
N2—N1	1.356 (2)	1.35597
N2—C12	1.378 (2)	1.37769
N2—C21	1.446 (2)	1.44576
N1—C9	1.310 (2)	1.30693
C8—C9	1.452 (3)	1.45203
C11—C13	1.507 (3)	1.50752

Tablo 4.35. C₂₄H₂₄N₂O₃ kristaline ait deneysel (X-ışını kırınımı) ve teorik (YFK) olarak elde edilmiş seçilmiş bağ açıları

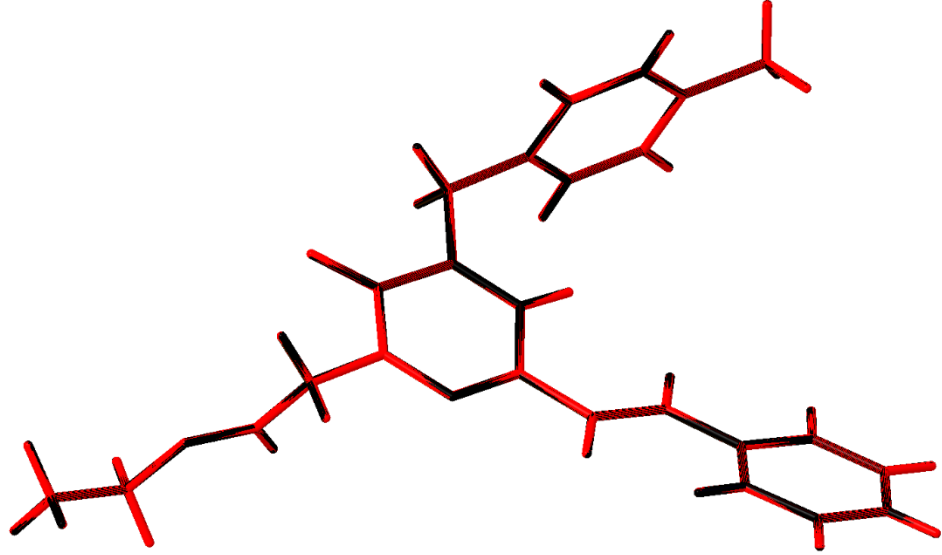
Bağ Açıları (°)	X-ışını Kırınımı	YFK/B3LYP/6-311G++(d,p)
N1—N2—C12	126.45 (17)	126.453
N1—N2—C21	115.22 (16)	115.222
C12—N2—C21	118.33 (17)	118.325
C9—N1—N2	116.96 (15)	116.955
N1—C9—C10	121.46 (17)	121.460
N1—C9—C8	115.14 (17)	115.142
O1—C12—N2	119.5 (2)	119.550
O1—C12—C11	124.9 (2)	124.936
N2—C12—C11	115.51 (19)	115.511
N2—C21—C22	111.89 (18)	111.888

Tablo 4.36. C₂₄H₂₄N₂O₃ kristaline ait deneysel (X-ışını kırınımı) ve teorik (YFK) olarak elde edilmiş seçilmiş torsiyon açıları

Torsiyon Açıları (°)	X-ışını Kırınımı	YFK/B3LYP/6-311G++(d,p)
C12—N2—C21—C22	75.1 (2)	75.100
N2—N1—C9—C8	175.92 (14)	-6.824
N1—N2—C12—O1	-178.47 (18)	-178.475
O1—C12—C11—C13	1.4 (3)	1.424
C21—N2—N1—C9	178.89 (16)	178.895

Yapılan çalışmada, molekülün X-ışınları kırınımı yöntemi ile elde edilen, bağ uzunluğu ve bağ açısı değerlerinin, YFK/B3LYP/6-311G++(d,p) yöntemi ile elde edilen bağ uzunluğu ve bağ açısı değerleriyle, birbirlerine ne kadar uyum gösterdiklerini gözleyebilmenin en doğru yolu, her bir yöntem ile elde edilen geometrilerin üst üste bindirilmesi yöntemini kullanmaktır. Bu doğrultuda, C₂₄H₂₄N₂O₃ molekülü için X-ışınları kırınımı yöntemi ile deneysel olarak belirlenen

molekül şekli, teorik YFK/B3LYP/6-311G++(d,p) yöntemi ile hesaplanarak elde edilen molekül şekillerinin üst üste örtüşme profili belirlenmiştir. Şekil 4.24'te görülen üst üste örtüşme hali için hesaplanan kara kök hata hesabı (RMSE) değeri 0.000 Å olarak belirlendi. Bu sonuçlara göre bu molekül için x-ışını kırınımından elde edilen bağ uzunluğu ve bağ açılarının YFK/B3LYP/6-311G++(d,p) yöntemi ile elde edilen bağ uzunluğu ve bağ açılarıyla çok uyumlu olduğu söylenebilir.

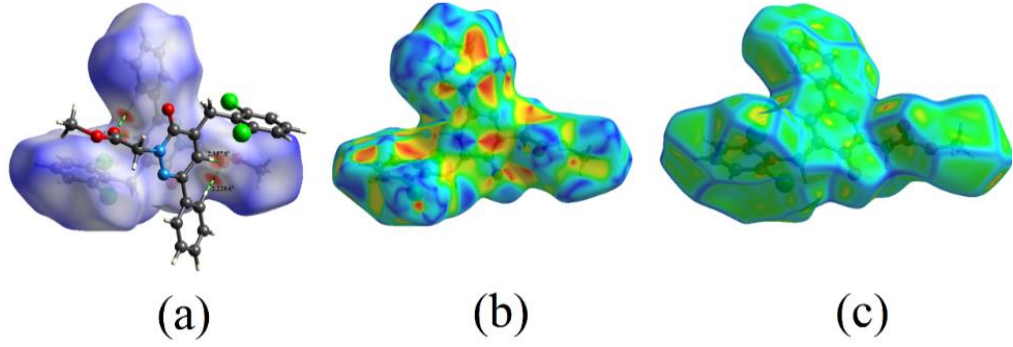


Şekil 4.24. $C_{24}H_{24}N_2O_3$ kristalinin deneysel (kırmızı) ve teorik YFK/B3LYP/6-311G++(d,p) (siyah) ile hesaplanan geometrilerinin üst üste çizimi

4.2. Hirshfeld YüzeY Analizi Çalışmaları

4.2.1. Metil 2-(5-(2,6-diklorobenzil)-6-okso-3-fenilpiridazin-1(6H)-il) Asetat [$C_{20}H_{16}Cl_2N_2O_3$] Kristalinin Hirshfeld YüzeY Analizi

Bu bileşiğin Hirshfeld yüzeyi, -0.2865 (kırmızı) ile 1.5379 (mavi) a.u. arasında sabit bir renk skalası üzerinde çizilmiş, üç boyutlu d_{norm} yüzeyleri ile standart (yüksek) yüzey çözünürlüğü kullanılarak planlanmıştır. Bu molekülün üç boyutlu d_{norm} yüzeyi Şekil 4.25(a)'da gösterilmiştir. YüzeY üzerindeki parlak kırmızı noktalar kısa kontakları, negatif d_{norm} değerlerini sembolize etmektedir ve C—H \cdots O etkileşimlerinin varlığını göstermektedir.

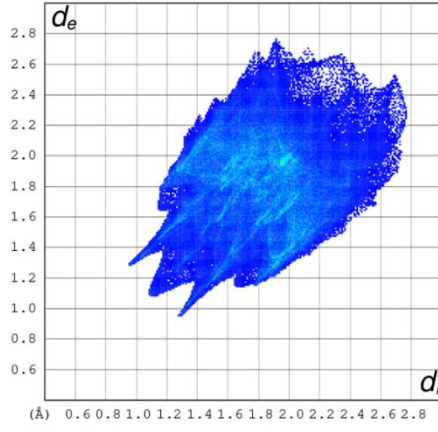


Şekil 4.25. Molekülün (a) d_{norm} (b) Şekil indeksi (c) Kavislilik haritaları

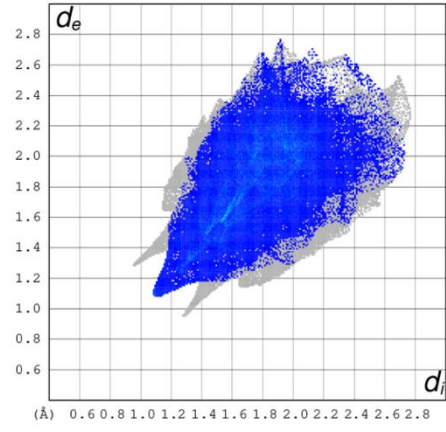
Bu molekülün 1 ila -1 Å aralığında oluşturulan şekil indeksi haritası Şekil 4.25(b)'de gösterilmektedir. Şekil indeksi haritasında bitişik kırmızı ve mavi üçgenlerin varlığı bu molekülde π - π etkileşiminin olduğunu göstergesidir.

Bu molekülün -4.0 ila 4.0 Å aralığında oluşturulan kavislilik haritası Şekil 4.25(c)'de gösterilmektedir. Bu molekülün kavislilik haritasındaki, geniş yeşil bölgeler nispeten düz (yani düzlemsel) bir yüzey alanını gösterirken, mavi bölgeler kavislenme alanlarını göstermektedir.

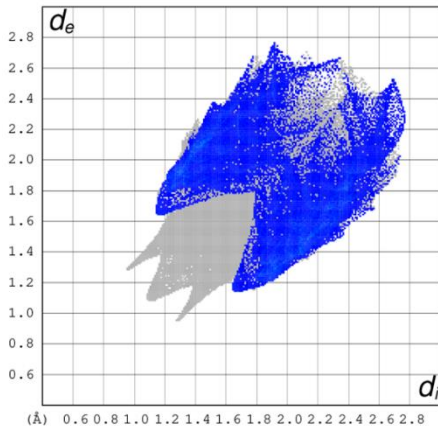
Bütün iki boyutlu parmak izi plotlarını içeren grafik Şekil 4.26(a)'da gösterilmiştir. $H\cdots H$, $H\cdots C/C\cdots H$, $H\cdots O/O\cdots H$, $H\cdots Cl/Cl\cdots H$, $H\cdots N/N\cdots H$ kontaklarının iki boyutlu parmak izi plotları onların Hirshfeld yüzeyine olan relatif katkıları ile birlikte Şekil 4.26(b)-(f)'de gösterilmiştir. En önemli moleküller arası etkileşim, pik merkezi $d_e=d_i=1.10$ Å ile kristal paketine %34.6 katkıda bulunan $H\cdots H$ etkileşimidir (Şekil 4.26(b)). $H\cdots C/C\cdots H$ kontakları Hirshfeld yüzeyine %21.6 katkı sağlar. Parmak izi grafiğinde $d_e+d_i\sim 2.83$ Å'da uç çiftleri olan iki çift karakteristik kanat mevcuttur (Şekil 4.26(c)). Moleküller arası $C-H\cdots O$ hidrojen bağından doğan $H\cdots O/O\cdots H$ kontakları Hirshfeld yüzeyine %16.4 katkı sağlar ve $d_e+d_i\sim 2.23$ Å bölgesinde bir çift keskin sivri uç ile temsil edilmektedir (Şekil 4.26(d)). Diğer kontakların Hirshfeld yüzeyine katkısı $H\cdots Cl/Cl\cdots H$ (%17.1) ve $H\cdots N/N\cdots H$ (%3.2)'dir (Şekil 4.26(e)-(f)).



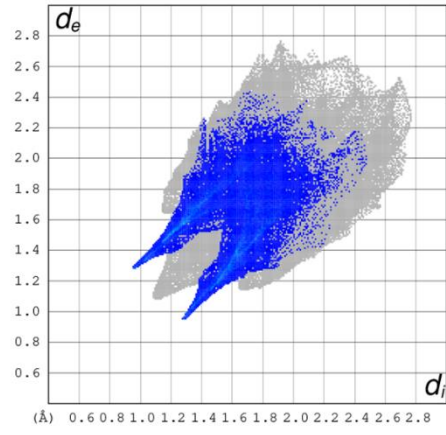
(a)



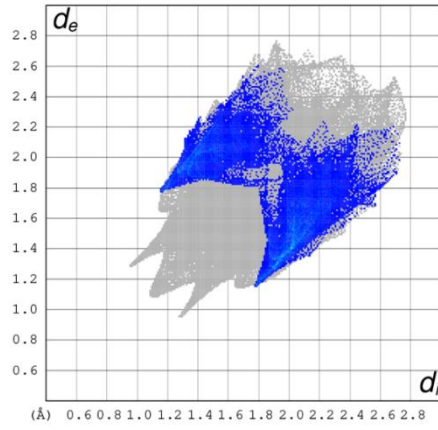
(b)



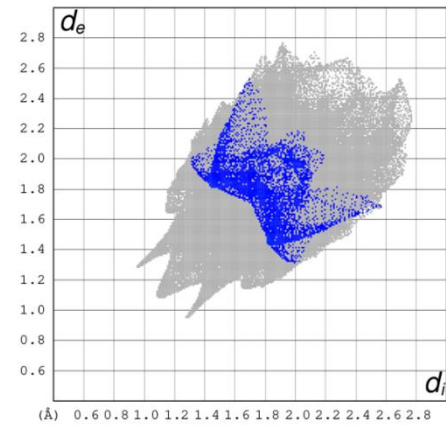
(c)



(d)



(e)

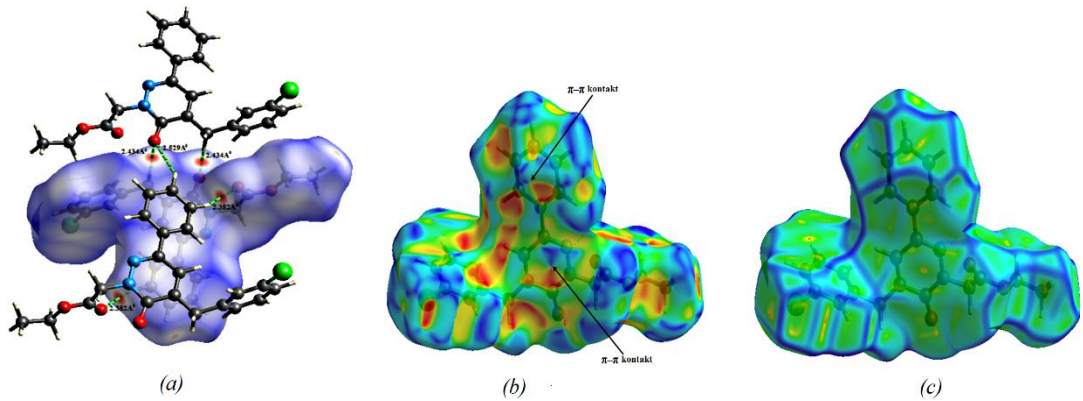


(f)

Şekil 4.26. (a) Tümü (b) $H\cdots H$, (c) $H\cdots C/C\cdots H$, (d) $H\cdots O/O\cdots H$, (e) $H\cdots Cl/Cl\cdots H$ ve (f) $H\cdots N/N\cdots H$ etkileşimlerinin iki boyutlu parmak izi plotları

4.2.2. Etil 2-(5-(3-klorobenzil)-6-okso-3-fenilpiridazin-1(6H)-il) Asetat [C₂₁H₁₉ClN₂O₃] Kristalinin Hirshfeld Yüzey Analizi

Bu bileşiğin Hirshfeld yüzeyi, -0.1647 (kırmızı) ile 1.1730 (mavi) a.u. arasında sabit bir renk skalası üzerinde çizilmiş, üç boyutlu d_{norm} yüzeyleri ile standart (yüksek) yüzey çözünürlüğü kullanılarak planlanmıştır. Bu molekülün üç boyutlu d_{norm} yüzeyi Şekil 4.27(a)'da gösterilmiştir. Yüzey üzerindeki parlak kırmızı noktalar kısa kontakları, negatif d_{norm} değerlerini sembolize etmektedir ve C—H \cdots O etkileşimlerinin varlığını göstermektedir.



Şekil 4.27. Molekülün (a) d_{norm} (b) Şekil indeksi (c) Kavislilik haritaları

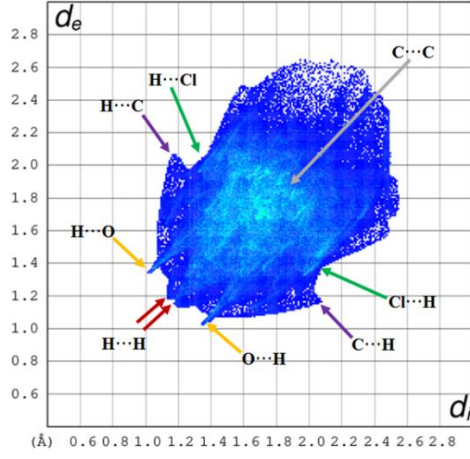
Bu molekülün 1 ila -1 Å aralığında oluşturulan şekil indeksi haritası Şekil 4.27(b)'de gösterilmektedir. Şekil indeksi haritasında bitişik kırmızı ve mavi üçgenlerin varlığı bu molekülde π - π etkileşiminin olduğunu göstermektedir.

Bu molekülün -4.0 ila 4.0 Å aralığında oluşturulan kavislilik haritası Şekil 4.27(c)'de gösterilmektedir. Bu molekülün kavislilik haritasındaki, geniş yeşil bölgeler nispeten düz (yani düzlemsel) bir yüzey alanını gösterirken, mavi bölgeler kavislenme alanlarını göstermektedir.

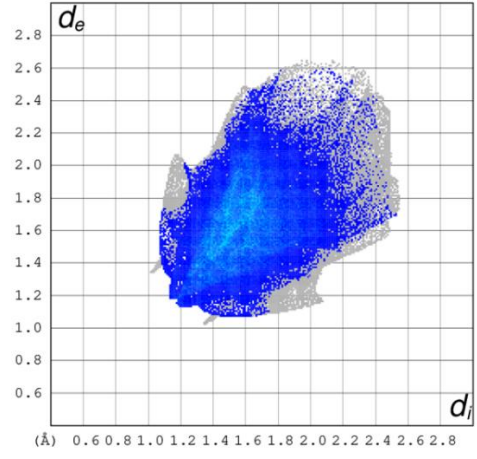
Bütün iki boyutlu parmak izi plotlarını içeren grafik Şekil 4.28(a)'da gösterilmiştir. H \cdots H, H \cdots C/C \cdots H, H \cdots O/O \cdots H, H \cdots Cl/Cl \cdots H, C \cdots C kontaklarının iki boyutlu parmak izi plotları onların Hirshfeld yüzeyine olan relatif katkıları ile birlikte Şekil 4.28(b)-(f)'de gösterilmiştir. En önemli moleküller arası etkileşim, pik merkezi $d_e=d_i=1.18$ Å ile kristal paketine %44.5 katkıda bulunan H \cdots H etkileşimidir (Şekil 4.28(b)). H \cdots C/C \cdots H kontakları Hirshfeld yüzeyine %18.5 katkı sağlar. Parmak izi grafiğinde $d_e+d_i\sim 2.8$ Å'da uç çiftleri olan iki çift karakteristik kanat mevcuttur (Şekil 4.28(c)). Moleküller arası C—H \cdots O hidrojen bağından doğan

$H\cdots O/O\cdots H$ kontakları Hirshfeld yüzeyine %15.6 katkı sağlar ve $d_e+d_i\sim 2.35$ Å bölgesinde bir çift keskin sivri uç ile temsil edilmektedir (Şekil 4.28(d)). $C\cdots C$ kontakları π - π etkileşiminin bir ölçüsüdür ve Hirshfeld yüzeyine %2.8 katkı sağlar. Bu kontaklar $d_e+d_i\sim 3.3$ Å ok şekilli bir dağılım olarak görülmektedir (Şekil 4.28(e)).

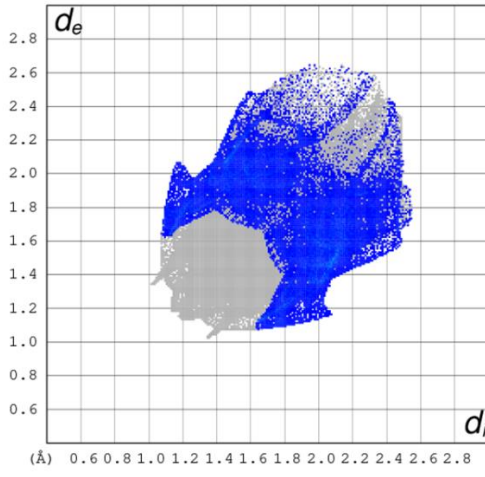
Diğer kontakın Hirshfeld yüzeyine katkısı $H\cdots Cl/Cl\cdots H$ (%10.6)'dır (Şekil 4.28(f)).



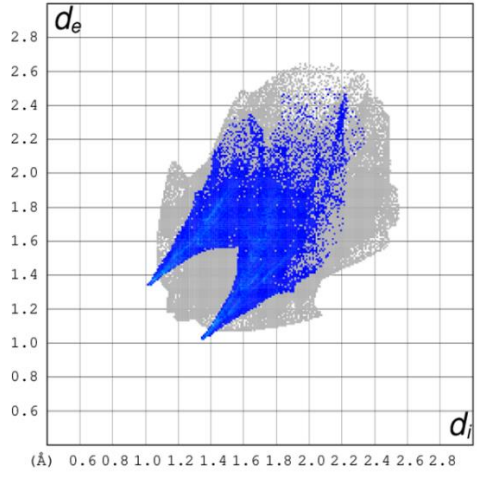
(a)



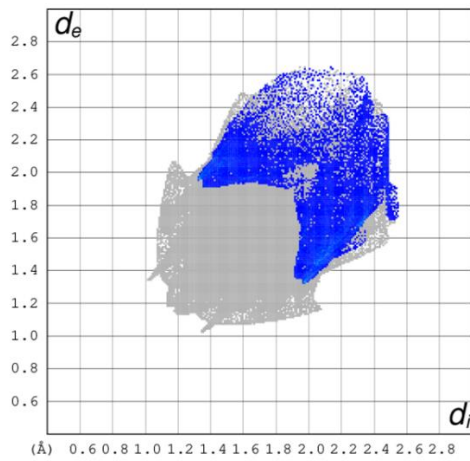
(b)



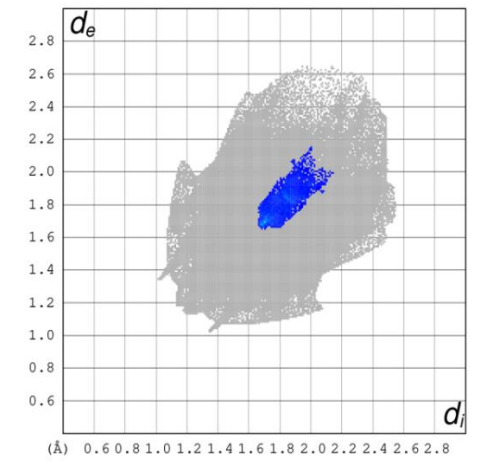
(c)



(d)



(e)

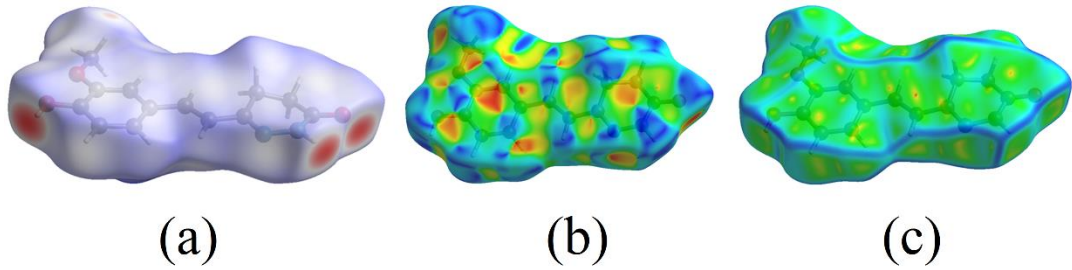


(f)

Şekil 4.28. (a) Tümü (b) $H\cdots H$, (c) $H\cdots C/C\cdots H$, (d) $H\cdots O/O\cdots H$, (e) $H\cdots Cl/Cl\cdots H$ ve (f) $C\cdots C$ etkileşimlerinin iki boyutlu parmak izi plotları

4.2.3. (E)-6-(4-hidroksi-3-metoksistiril)-4,5-dihidropiridazin-3(2H)-on [C₁₃H₁₄N₂O₃] Kristalinin Hirshfeld Yüzey Analizi

Bu bileşiğin Hirshfeld yüzeyi, -0.7021 (kırmızı) ile 2.2382 (mavi) a.u arasında sabit bir renk skalası üzerinde çizilmiş, üç boyutlu d_{norm} yüzeyleri ile standart (yüksek) yüzey çözünürlüğü kullanılarak planlanmıştır. Bu molekülün üç boyutlu d_{norm} yüzeyi Şekil 4.29(a)'da gösterilmiştir. Yüzey üzerindeki parlak kırmızı noktalar kısa kontakları, negatif d_{norm} değerlerini sembolize etmektedir ve O—H···O, C—H···O N—H···O etkileşimlerinin varlığını göstermektedir.



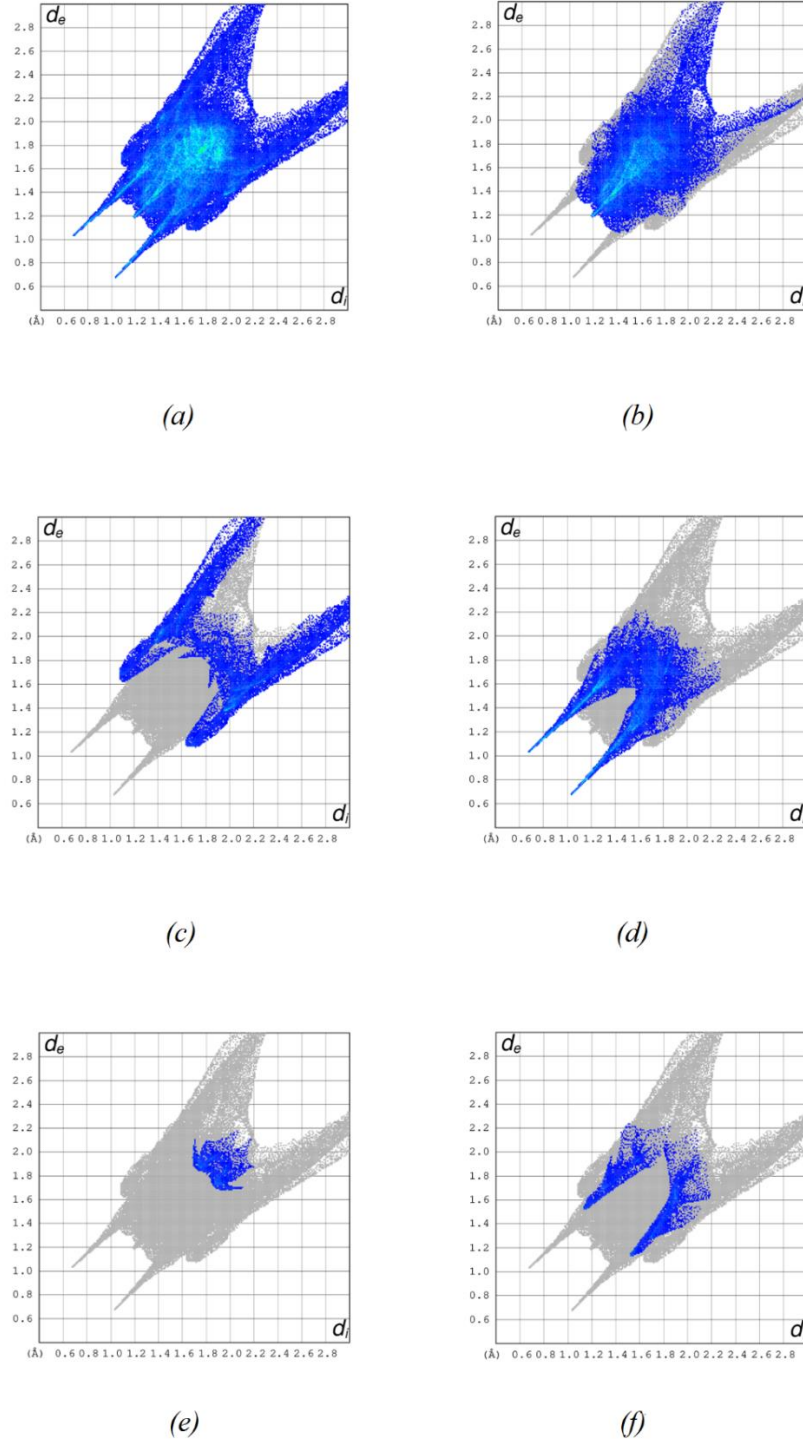
Şekil 4.29. Molekülün (a) d_{norm} (b) Şekil indeksi (c) Kavislilik haritaları

Bu molekülün 1 ila -1 Å aralığında oluşturulan şekil indeksi haritası Şekil 4.29(b)'de gösterilmektedir. Şekil indeksi haritasında bitişik kırmızı ve mavi üçgenlerin varlığı bu molekülde π - π etkileşiminin olduğunu göstermektedir.

Bu molekülün -4.0 ila 4.0 Å aralığında oluşturulan kavislilik haritası Şekil 4.29(c)'de gösterilmektedir. Bu molekülün kavislilik haritasındaki, geniş yeşil bölgeler nispeten düz (yani düzlemsel) bir yüzey alanını gösterirken, mavi bölgeler kavislenme alanlarını göstermektedir.

Bütün iki boyutlu parmak izi plotlarını içeren grafik Şekil 4.30(a)'da gösterilmiştir. H···H, H···C/C···H, H···O/O···H, C···N/N···C, H···N/N···H kontaklarının iki boyutlu parmak izi plotları onların Hirshfeld yüzeyine olan relatif katkıları ile birlikte Şekil 4.30(b)-(f)'de gösterilmiştir. En önemli moleküller arası etkileşim, pik merkezi $d_e=d_i=1.18$ Å ile kristal paketine %43.3 katkıda bulunan H···H etkileşimidir (Şekil 4.30(b)). H···C/C···H kontakları Hirshfeld yüzeyine %19.3 katkı sağlar. Parmak izi grafiğinde $d_e+d_i\sim 2.72$ Å'da uç çiftleri olan iki çift karakteristik kanat mevcuttur (Şekil 4.30(c)). Moleküller arası C—H···O hidrojen bağından doğan

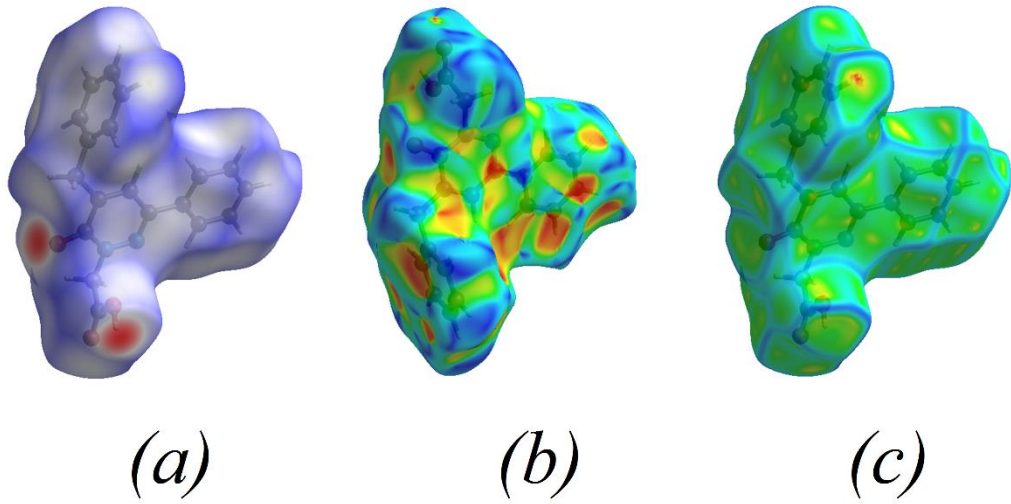
H \cdots O/O \cdots H kontakları Hirshfeld yüzeyine %22.6 katkı sağlar ve $d_e+d_i \sim 2.70$ Å bölgesinde bir çift keskin sivri uç ile temsil edilmektedir (Şekil 4.30(d)). Diğer kontakların Hirshfeld yüzeyine katkısı C \cdots N/N \cdots C (%3.0) ve H \cdots N/N \cdots H (%5.8)'dir (Şekil 4.30(e)-(f)).



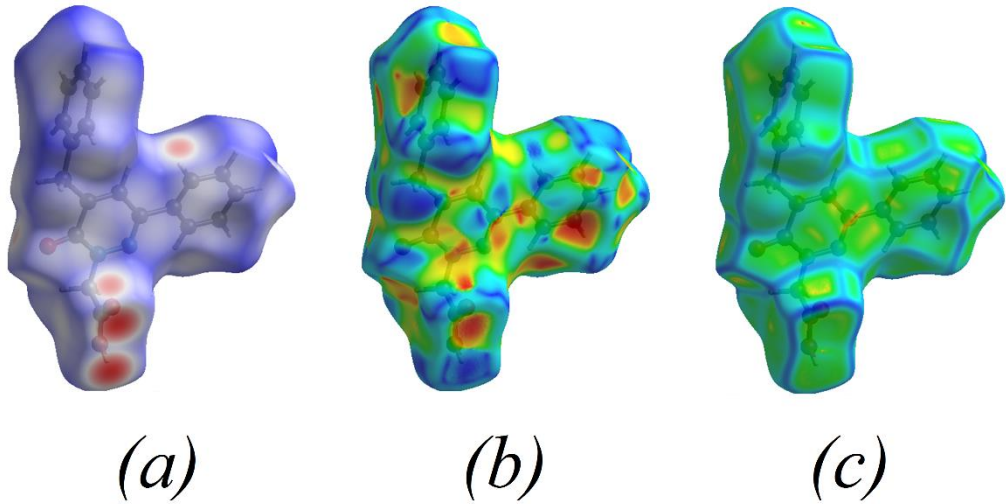
Şekil 4.30. (a) Tümü (b) H \cdots H, (c) H \cdots C/C \cdots H, (d) H \cdots O/O \cdots H, (e) C \cdots N/N \cdots C ve (f) H \cdots N/N \cdots H etkileşimlerinin iki boyutlu parmak izi plotları

4.2.4. Polimorf 2-(5-benzil-6-okso-3-fenil-1,6-dihidropiridazin-1-il) Asetik Asit [C₁₉H₁₆N₂O₃] Kristallerinin Hirshfeld YüzeY Analizi

Polimorf (I) için -0.7266 (kırmızı) 1.4843 (mavi) a.u arasında ve polimorf (II) için -0.7232 (kırmızı) 1.3047 (mavi) a.u. arasında sabit bir renk skalası üzerinde çizilmiş, üç boyutlu d_{norm} yüzeyleri ile bir standart (yüksek) yüzey çözünürlüğü kullanılmıştır. Hirshfeld yüzeyi üzerindeki parlak kırmızı noktalar (I) (Şekil 4.31(a)) ve (II) (Şekil 4.32(a)) için komşu moleküller ile O—H···O etkileşimlerinin varlığını gösterir.



Şekil 4.31. Polimorf (I) için a) d_{norm} , b) şekil indeksi, c) kavislilik haritaları

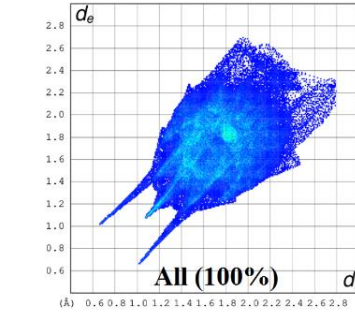


Şekil 4.32. Polimorf (II) için a) d_{norm} , b) şekil indeksi, c) kavislilik haritaları

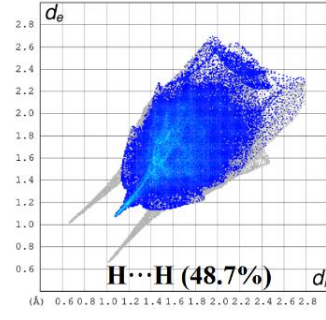
Şekil indeksi haritasında kırmızı ve mavi üçgenlerin varlığı π - π etkileşiminin olduğunu göstergesidir (polimorf (I) için Şekil 4.31(b) ve polimorf (II) için 4.32(b)).

Kavislilik haritasındaki, geniş yeşil bölgeler nispeten düz (yani düzlemsel) bir yüzey alanını gösterirken, mavi bölgeler kavislenme alanlarını göstermektedir (polimorf (I) için Şekil 4.31(c) ve polimorf (II) için Şekil 4.32(c)).

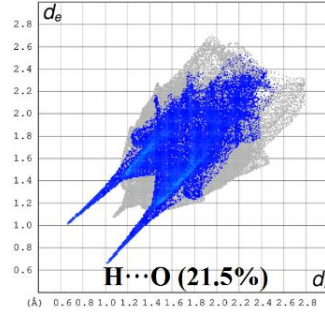
Tüm iki boyutlu parmak izi grafikleri, Polimorf (I) ve (II) için Şekil 4.33(a) ve 4.34(a)'da gösterilmiştir. $H\cdots H$, $H\cdots O$, $C\cdots H$, $C\cdots C$, $C\cdots N$, $N\cdots H$ ve $C\cdots O$ etkileşimleri Polimorf (I) için Şekil 4.33(b)'de gösterilmiştir. $H\cdots H$, $C\cdots H$, $H\cdots O$, $N\cdots H$, $C\cdots C$ ve $C\cdots O$ etkileşimleri Polimorf (II) için Şekil 4.34(b)-(g)'de gösterilmiştir. Her iki kristal de $H\cdots H$ etkileşimi tüm Hirshfeld yüzeylerine en büyük katkıyı yapmaktadır. ((I) için %48.7 ve (II) için %43.6). $H\cdots O$ kontakları da yüksek yüzdeleri katkıları ((I) için %21.5 ve (II) için %21.9) hesaba katar ve de $d_e+d_i\sim 1.7$ Å'da bir çift kanatla gösterilir [(I) için Şekil 4.33(c) ve (II) için 4.34(c)]. $C\cdots H$ kontakları (I)'de %19.2 ve (II)'de %22.5 yüzde katkıları ile parmak izi plotunda (I)'de $d_e+d_i\sim 2.9$ Å ve (II)'de $d_e+d_i\sim 3.0$ Å bölgesinde iki ayrı sivri uç olarak görülmektedir. (Şekil 4.33(d) ve 4.34(d)). $C\cdots C$ kontakları (I) ve (II)'nin her ikisi için Hirshfeld yüzeyine %4.2 katkı sağlayarak π - π etkileşimlerinin varlığını göstermektedir. Ek olarak (II)'de $N\cdots H$ (%5.0) ve $C\cdots O$ (%2.8) kontakları ve (I)'de $N\cdots H$ (%1.8) $C\cdots O$ (%1.7) kontakları vardır. Ayrıca (I)'de $C\cdots N$ (%2.9) etkileşimi mevcutken (II)'de $C\cdots N$ etkileşimi bulunmamaktadır.



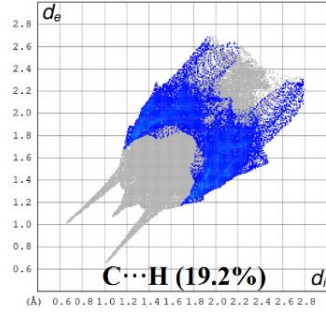
(a)



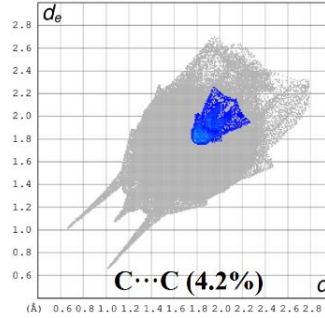
(b)



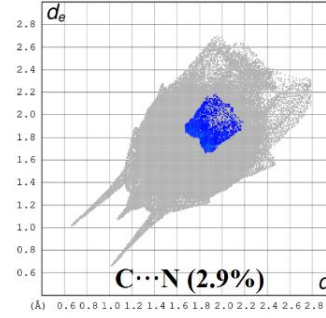
(c)



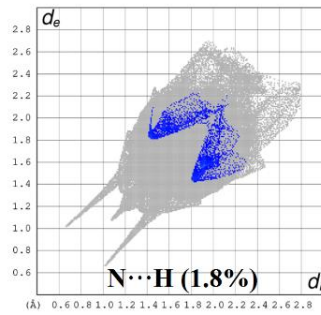
(d)



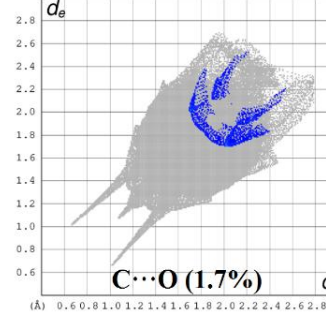
(e)



(f)

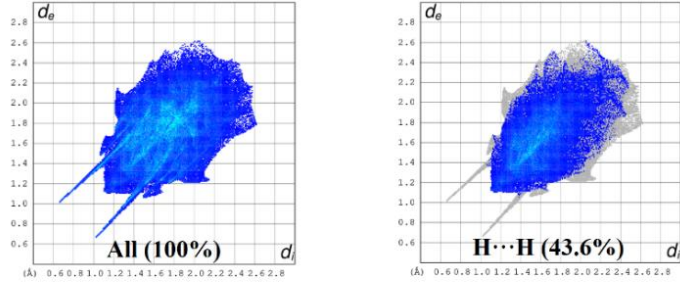


(g)



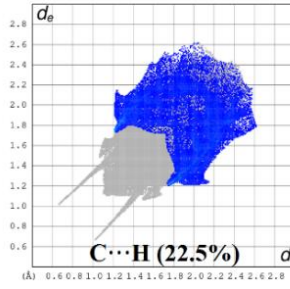
(h)

Şekil 4.33. Polimorf (I) için (a) Tümü (b) H...H, (c) H...O, (d) C...H, (e) C...C, (f) C...N, (g) N...H ve (h) C...O etkileşimlerinin iki boyutlu parmak izi plotları



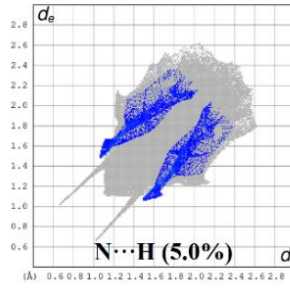
(a)

(b)



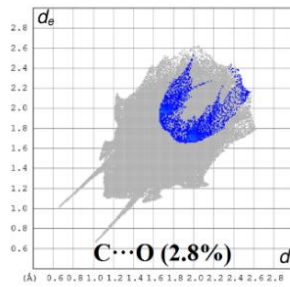
(c)

(d)



(e)

(f)



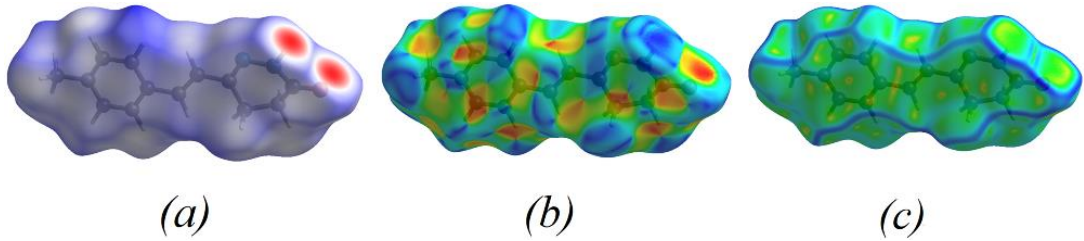
(g)

Şekil 4.34. Polimorf (II) için (a) Tümü, (b) H...H, (c) C...H, (d) H...O, (e) N...H, (f) C...C ve (g) C...O etkileşimlerinin iki boyutlu parmak izi plotları

4.2.5. (E)-6-(4-metilstilril)-4,5-dihidropiridazin-3(2H)-on [C₁₃H₁₄N₂O]

Kristalinin Hirshfeld Yüzey Analizi

Bu bileşiğin Hirshfeld yüzeyi, -0.5573 (kırmızı) ile 1.3718 (mavi) a.u arasında sabit bir renk skalası üzerinde çizilmiş, üç boyutlu d_{norm} yüzeyleri ile standart (yüksek) yüzey çözünürlüğü kullanılarak planlanmıştır. Bu molekülün üç boyutlu d_{norm} yüzeyi Şekil 4.35(a)'da gösterilmiştir. Yüzey üzerindeki parlak kırmızı noktalar kısa kontakları, negatif d_{norm} değerlerini sembolize etmektedir ve N—H \cdots O etkileşimlerinin varlığını göstermektedir.

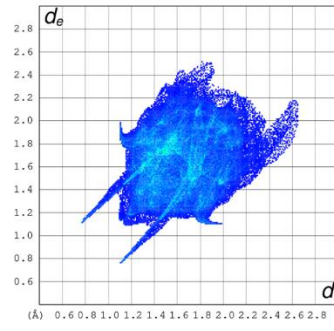


Şekil 4.35. Molekülün (a) d_{norm} (b) Şekil indeksi (c) Kavislilik haritaları

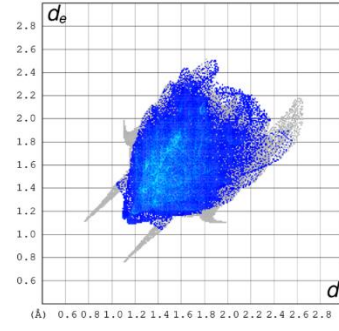
Bu molekülün 1 ila -1 Å aralığında oluşturulan şekil indeksi haritası Şekil 4.35(b)'de gösterilmektedir. Şekil indeksi haritasında bitişik kırmızı ve mavi üçgenlerin olmayışı bu molekülde π - π etkileşiminin olmadığını göstergesidir.

Bu molekülün -4.0 ila 4.0 Å aralığında oluşturulan kavislilik haritası Şekil 4.35(c)'de gösterilmektedir. Bu molekülün kavislilik haritasındaki, geniş yeşil bölgeler nispeten düz (yani düzlemsel) bir yüzey alanını gösterirken, mavi bölgeler kavislenme alanlarını göstermektedir.

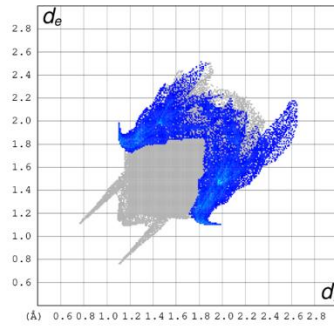
Bütün iki boyutlu parmak izi plotlarını içeren grafik Şekil 4.36(a)'da gösterilmiştir. H \cdots H, H \cdots C/C \cdots H, H \cdots O/O \cdots H, H \cdots N/N \cdots H, C \cdots N/N \cdots C, C \cdots C kontaklarının iki boyutlu parmak izi plotları onların Hirshfeld yüzeyine olan relatif katkıları ile birlikte Şekil 4.36(b)-(g)'de gösterilmiştir. En önemli moleküller arası etkileşim, pik merkezi $d_e=d_i=1.15$ Å ile kristal paketine %52.5 katkıda bulunan H \cdots H etkileşimidir (Şekil 4.36(b)). Moleküller arası N—H \cdots O hidrojen bağından doğan H \cdots O/O \cdots H kontakları Hirshfeld yüzeyine %14.6 katkı sağlar ve $d_e+d_i\sim 1.85$ Å bölgesinde bir çift keskin sivri uç ile temsil edilmektedir (Şekil 4.36(d)). Diğer kontakların Hirshfeld yüzeyine katkısı H \cdots C/C \cdots H (%19.7), H \cdots N/N \cdots H (%8.3), C \cdots N/N \cdots C (%2.5), C \cdots C (%2.5)'dir.



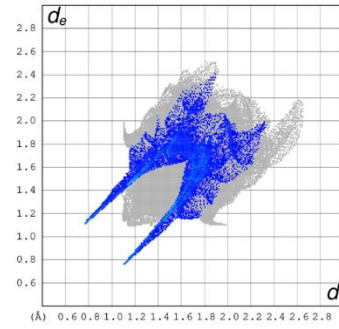
(a)



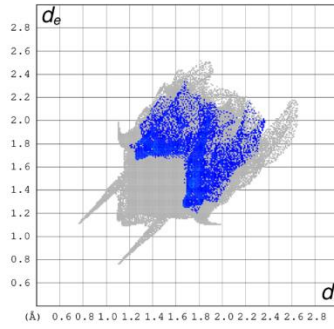
(b)



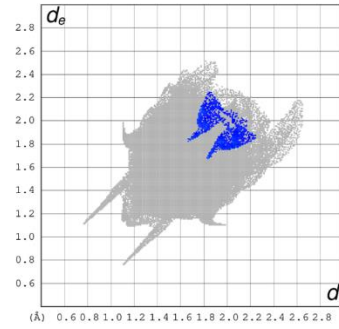
(c)



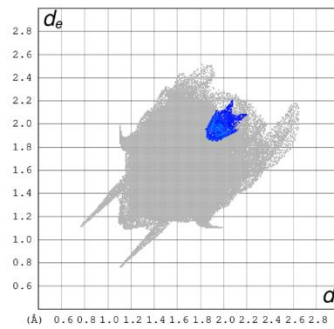
(d)



(e)



(f)

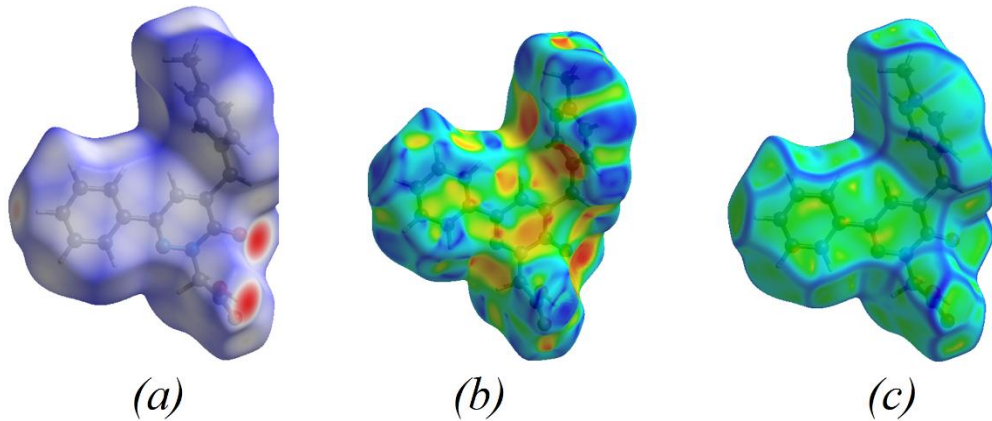


(g)

Şekil 4.36. (a) Tümü (b) H...H, (c) H...C/C...H, (d) H...O/O...H, (e) H...N/N...H, (f) C...N/N...C ve (g) C...C etkileşimlerinin iki boyutlu parmak izi plotları

4.2.6. 2-(5-(4-metilbenzil)-6-okso-3-fenilpiridazin-1(6H)-il) Asetik Asit [C₂₀H₁₈N₂O₃] Kristalinin Hirshfeld YüzeY Analizi

Bu bileşimin Hirshfeld yüzeyi, -0.7290 (kırmızı) ile 1.4764 (mavi) a.u. arasında sabit bir renk skalası üzerinde çizilmiş, üç boyutlu d_{norm} yüzeyleri ile standart (yüksek) yüzey çözünürlüğü kullanılarak planlanmıştır. Bu molekülün üç boyutlu d_{norm} yüzeyi Şekil 4.37(a)'da gösterilmiştir. Yüzey üzerindeki parlak kırmızı noktalar kısa kontakları, negatif d_{norm} değerlerini sembolize etmektedir ve O—H···O, C—H···O ve C—H···N etkileşimlerinin varlığını göstermektedir.



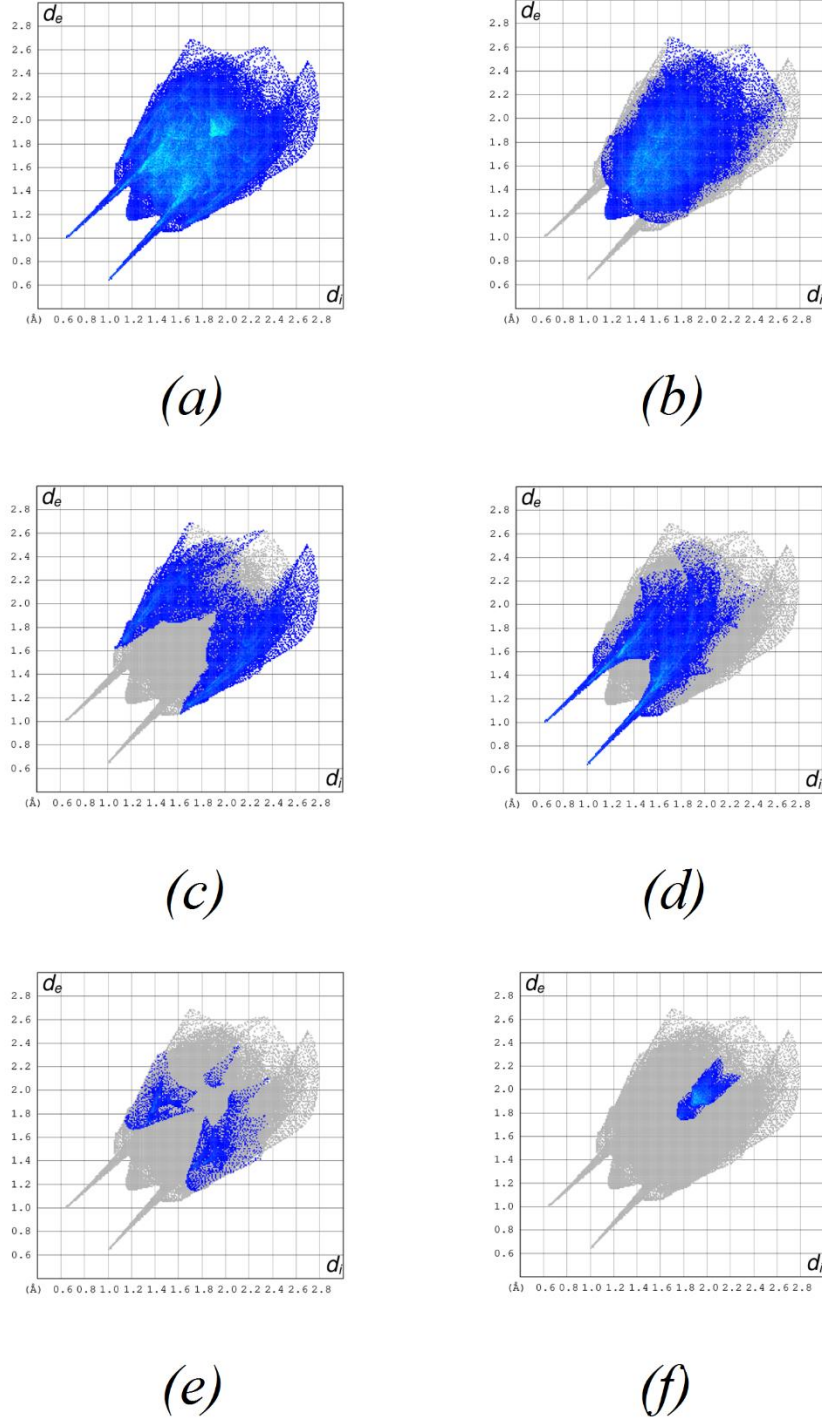
Şekil 4.37. Molekülün (a) d_{norm} (b) Şekil indeksi (c) Kavislilik haritaları

Bu molekülün 1 ila -1 Å aralığında oluşturulan şekil indeksi haritası Şekil 4.37(b)'de gösterilmektedir. Şekil indeksi haritasında bitişik kırmızı ve mavi üçgenlerin yokluğu bu molekülde π - π etkileşiminin olmadığını göstermektedir.

Bu molekülün -4.0 ila 4.0 Å aralığında oluşturulan kavislilik haritası Şekil 4.37(c)'de gösterilmektedir. Bu molekülün kavislilik haritasındaki, geniş yeşil bölgeler nispeten düz (yani düzlemsel) bir yüzey alanını gösterirken, mavi bölgeler kavislenme alanlarını göstermektedir.

Bütün iki boyutlu parmak izi plotlarını içeren grafik Şekil 4.38(a)'da gösterilmiştir. H···H, H···C/C···H, H···O/O···H, H···N/N···H, C···C kontaklarının iki boyutlu parmak izi plotları onların Hirshfeld yüzeyine olan relatif katkıları ile birlikte Şekil 4.38(b)-(f)'de gösterilmiştir. En önemli moleküller arası etkileşim, kristal paketine %48.4 katkıda bulunan H···H etkileşimidir (Şekil 4.38(b)). H···C/C···H kontakları Hirshfeld yüzeyine %20.4 katkı sağlar. Parmak izi grafiğinde $d_e+d_i \sim 2.70$ Å'da uç çiftleri olan iki çift karakteristik kanat mevcuttur (Şekil 4.38(c)).

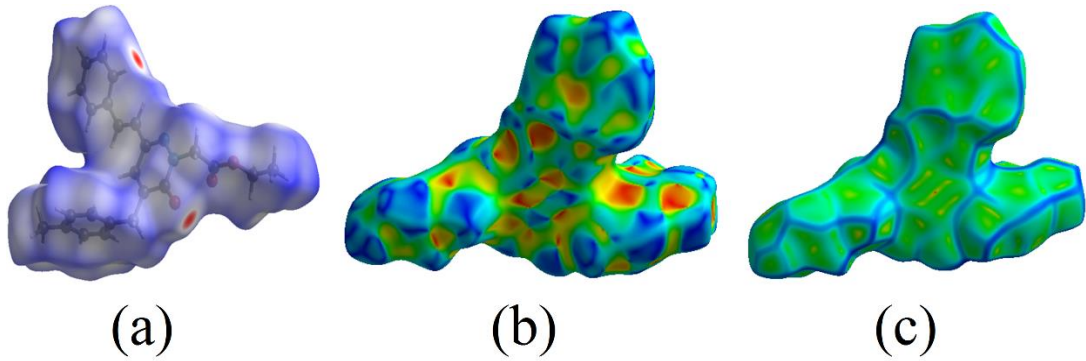
Moleküller arası C—H···O hidrojen bağından doğan H···O/O···H kontakları Hirshfeld yüzeyine %21.8 katkı sağlar ve $d_e+d_i \sim 1.64$ Å bölgesinde bir çift keskin sivri uç ile temsil edilmektedir (Şekil 4.38(d)). Diğer kontakların Hirshfeld yüzeyine katkısı H···N/N···H (%4.1) ve C···C (%4.0)'dır (Şekil 4.38(e)-(f)).



Şekil 4.38. (a) Tümü (b) H···H, (c) H···C/C···H, (d) H···O/O···H, (e) H···N/N···H ve (f) C···C etkileşimlerinin iki boyutlu parmak izi plotları

4.2.7. (*E*)-etil 2-(5-(4-metilbenzil)-6-okso-3-stirilpiridazin-1(6*H*)-il Asetat [C₂₄H₂₄N₂O₃] Kristalinin Hirshfeld YüzeY Analizi

Bu bileşimin Hirshfeld yüzeyi, -0.2608 (kırmızı) ile 1.5108 (mavi) a.u arasında sabit bir renk skalası üzerinde çizilmiş, üç boyutlu d_{norm} yüzeyleri ile standart (yüksek) yüzey çözünürlüğü kullanılarak planlanmıştır. Bu molekülün üç boyutlu d_{norm} yüzeyi Şekil 4.39(a)'da gösterilmiştir. Yüzey üzerindeki parlak kırmızı noktalar kısa kontakları, negatif d_{norm} değerlerini sembolize etmektedir ve C—H...O etkileşimlerinin varlığını göstermektedir.



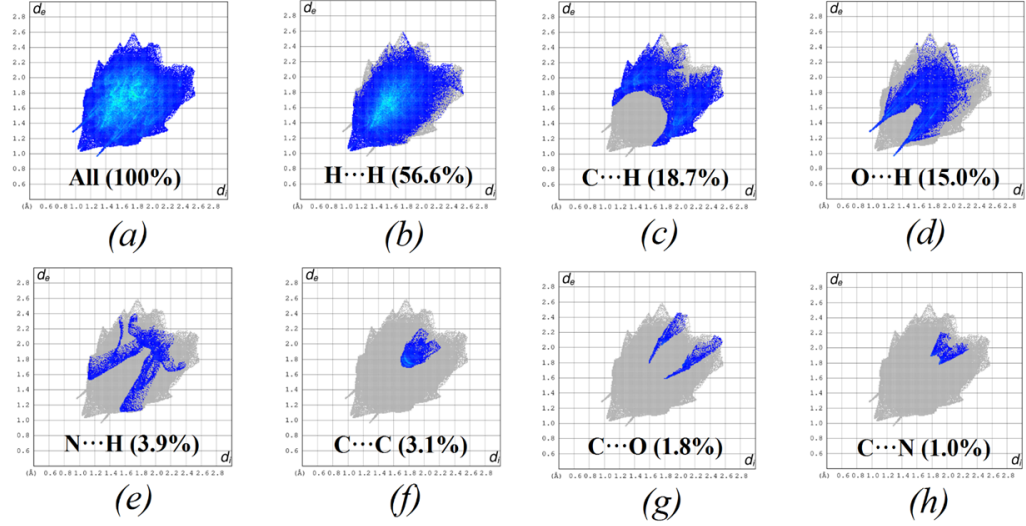
Şekil 4.39. Molekülün (a) d_{norm} (b) Şekil indeksi (c) Kavislilik haritaları

Bu molekülün 1 ila -1 Å aralığında oluşturulan şekil indeksi haritası Şekil 4.39(b)'de gösterilmektedir. Şekil indeksi haritasında bitişik kırmızı ve mavi üçgenlerin varlığı bu molekülde π - π etkileşiminin mevcudiyetinin göstergesidir.

Bu molekülün -4.0 ila 4.0 Å aralığında oluşturulan kavislilik haritası Şekil 4.39(c)'de gösterilmektedir. Bu molekülün kavislilik haritasındaki, geniş yeşil bölgeler nispeten düz (yani düzlemsel) bir yüzey alanını gösterirken, mavi bölgeler kavislenme alanlarını göstermektedir.

Bütün iki boyutlu parmak izi plotlarını içeren grafik Şekil 4.40(a)'da gösterilmiştir. H...H, H...C/C...H, H...O/O...H, H...N/N...H, C...C, C...O/O...C, C...N/N...C kontaklarının iki boyutlu parmak izi plotları onların Hirshfeld yüzeyine olan relatif katkıları ile birlikte Şekil 4.40(b)-(h)'da gösterilmiştir. En önemli moleküller arası etkileşim, kristal paketine %56.6 katkıda bulunan H...H etkileşimidir (Şekil 4.40(b)). H...C/C...H kontakları Hirshfeld yüzeyine %18.7 katkı sağlar. Parmak izi grafiğinde $d_e+d_i \sim 2.72$ Å'da uç çiftleri olan iki çift karakteristik kanat mevcuttur (Şekil 4.40(c)). Moleküller arası C—H...O hidrojen bağından doğan

H···O/O···H kontakları Hirshfeld yüzeyine %15.0 katkı sağlar ve $d_e+d_i \sim 2.24$ Å bölgesinde bir çift keskin sivri uç ile temsil edilmektedir (Şekil 4.40(d)). C···C kontakları π - π etkileşiminin bir ölçüsüdür ve Hirshfeld yüzeyine %3.1 katkı sağlar. Diğer kontakların Hirshfeld yüzeyine katkısı H···N/N···H (%3.9), C···O/O···C (%1.8) C···N/N···C (%1.0)'dır (Şekil 4.40(e)-(h)).



Şekil 4.40. (a) Tümü (b) H···H, (c) H···C/C···H, (d) H···O/O···H, (e) H···N/N···H, (f) C···C, (g) C···O/O···C ve (h) C···N/N···C etkileşimlerinin iki boyutlu parmak izi plotları

4.3. Frontier Moleküler Orbital (FMO) ve Moleküler Elektrostatik Potansiyel Çalışmaları

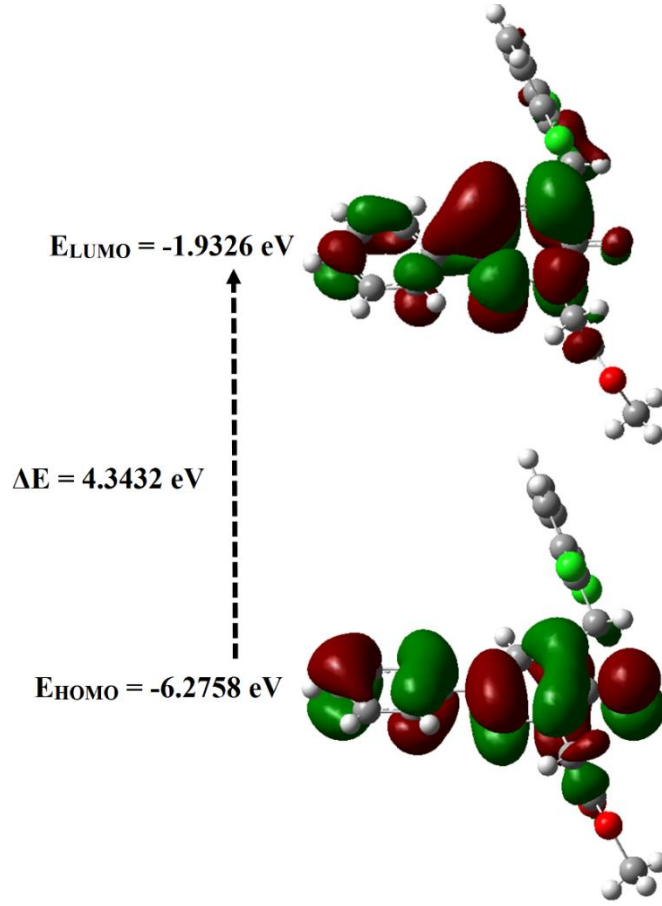
4.3.1. Metil 2-(5-(2,6-diklorobenzil)-6-okso-3-fenilpiridazin-1(6H)-il) Asetat [C₂₀H₁₆Cl₂N₂O₃] Kristalinin Frontier Moleküler Orbital ve Moleküler Elektrostatik Potansiyel Analizleri

Bir molekülün sınır orbitalleri molekülün elektronik ve optik özelliklerinin belirlenmesinde önemli rol oynar. Sınır orbitalleri incelenerek diğer moleküllerle reaksiyona girme basamakları belirlenebilir. LUMO (en düşük enerjili boş moleküler orbital) enerjisi bir molekülün elektron alma kabiliyetini gösterirken, HOMO (en yüksek enerjili dolu moleküler orbital) enerjisi, elektron verme kabiliyetiyle ilişkilidir. ΔE , bir molekülün reaktifliğinin fonksiyonu olup önemli bir parametredir. Sertlik, molekülün polarize olma kabiliyetinin, yumuşaklık ise elektron alma kabiliyetinin bir ölçüsüdür. Sertlik ve yumuşaklık, bir molekülün reaktif davranışı hakkında önemli bilgi verir. Bu nedenle düşük enerji aralığına sahip bir molekül, daha kolay polarize olabilen ve genellikle yüksek bir kimyasal tepkime veren düşük kinetik kararlılık

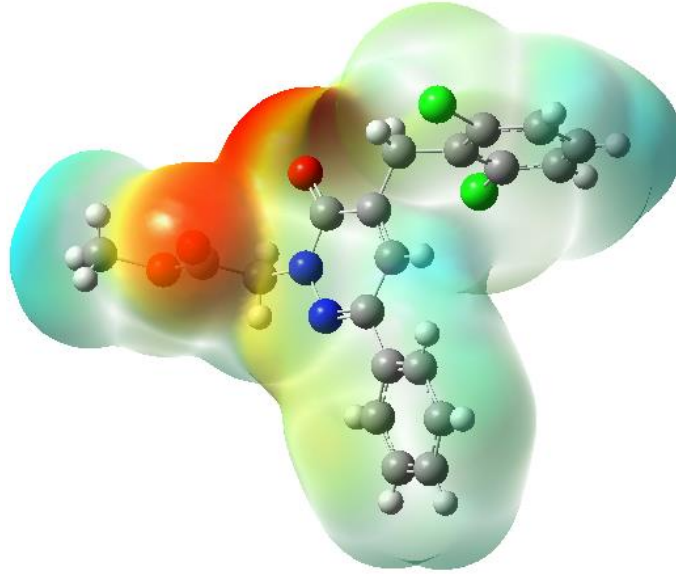
yumuşak bir molekül olarak adlandırılırken, bunun tersi özelliklere sahip molekül ise sert bir molekül olarak adlandırılır. Elektronegatiflik, bir molekülün elektron çekme eğilimini gösteren dolayısıyla molekülün kimyasal aktifliğinin verimliliği açısından önemli bir parametredir. İyonlaşma enerjisi, atomların ve moleküllerin kimyasal tepkimelerinin temel bir tanımlayıcısıdır. Yüksek iyonlaşma enerjisi, yüksek kararlılığı veya kimyasal durgunluğu gösterirken, küçük iyonizasyon enerjisi moleküllerin yüksek reaktifliğini gösterir. Elektrofilisite indeks, bir molekülün elektron kabul etme eğilimini gösteren önemli bir parametredir. Frontier moleküler orbital enerjileri kullanılarak hesaplanan İyonlaşma Potansiyeli (IP), Elektron İlgisi (EA), Kimyasal Potansiyel (μ), Elektronegatiflik (χ), Global Sertlik (η), Global Yumuşaklık (σ), Global Elektrofilisite İndeks (ω) değerleri Tablo 4.36’da verilmiştir. HOMO’dan LUMO’ya elektron geçişi enerji seviyeleri Şekil 4.41’de gösterilmiştir. HOMO-LUMO enerji farkından molekülün sert veya yumuşak olup olmadığını görebiliriz. Yumuşak moleküller sert moleküllerden daha fazla polarize edilebilir çünkü onlar uyarılma için daha az enerjiye ihtiyaç duyarlar. Bu nedenle Tablo 4.37’den bu molekül 4.3432 eV HOMO-LUMO enerji farkıyla bir sert materyal olarak sınıflandırılabilir.

Tablo 4.37. Hesaplanan frontier moleküler orbital enerjileri (eV)

FMO	Enerji
E_{HOMO}	-6.2758
E_{LUMO}	-1.9326
Enerji farkı (ΔE)	4.3432
İyonlaşma Potansiyeli (IP)	6.2758
Elektron İlgisi (EA)	1.9326
Kimyasal Potansiyel (μ)	-4.1042
Elektronegatiflik (χ)	4.1042
Global Sertlik (η)	2.1716
Global Yumuşaklık (σ)	0.2302
Global Elektrofilisite İndeks (ω)	3.8784



Şekil 4.41. $C_{20}H_{16}Cl_2N_2O_3$ molekülünün frontier moleküler orbital enerji seviyeleri



Şekil 4.42. $C_{20}H_{16}Cl_2N_2O_3$ molekülü için teorik elektrostatik potansiyel yüzeyi

Şekil 4.42’de gösterilen moleküler elektrostatik potansiyel haritası YFK/B3LYP/6-311G++(d,p) teori seviyesinde hesaplanmıştır. Kırmızı ve mavi renkli bölgeler sırasıyla nükleofil ve elektrofil bölgelerini gösterir. 2-(5-(4-metilbenzil)-6-

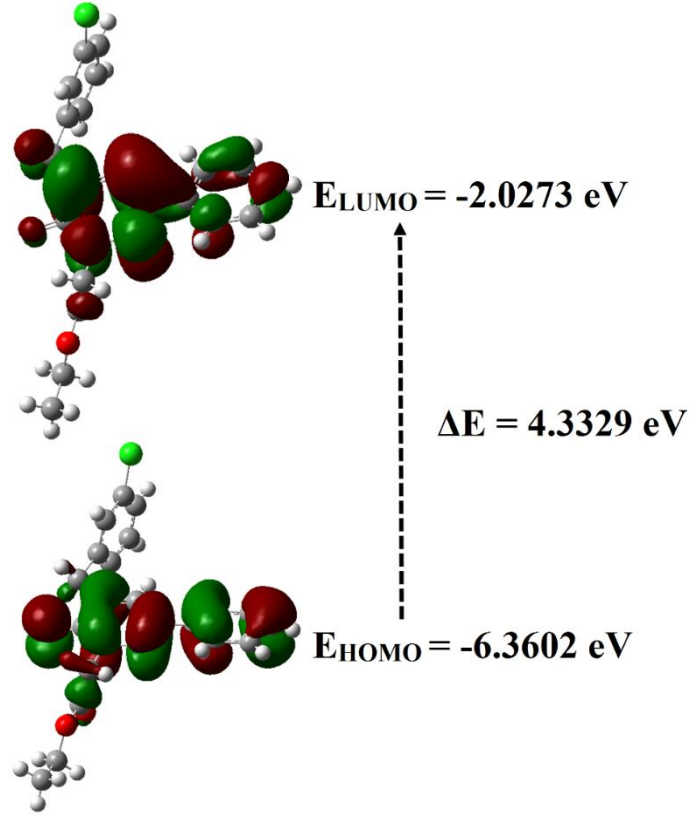
okso-3-fenilpiridazin-1(6H)-il) asetik asit kristalinde kırmızı bölgeler karbonil grubunda yoğunlaşmıştır. Bu kırmızı bölgeler en negatif potansiyele ve en güçlü itme bölgesine sahiptir. Karbonil oksijen atomları çevresinde görülen kırmızı bölge elektron yoğunluğunun bu bölgelerde molekülün tamamına göre fazla olduğunu yani molekülün bu bölge üzerinden kimyasal reaksiyonlara katılmasının daha olası olduğunu belirtmektedir. X-ışını kırınımı çalışmasında molekülün karbonil oksijeni üzerinden hidrojen bağı yaparak yapının istiflenmesine katkıda bulunması elektrostatik potansiyel haitasından elde edilen sonuçla uyum içerisindedir. Karbon atomları çevresindeki açık mavi bölgeler ise bu atomlara bağlı pozitif yüklü hidrojen atomlarının varlığını göstermektedir.

4.3.2. Etil 2-(5-(3-klorobenzil)-6-okso-3-fenilpiridazin-1(6H)-il) Asetat [C₂₁H₁₉ClN₂O₃] Kristalinin Frontier Moleküler Orbital ve Moleküler Elektrostatik Potansiyel Analizi

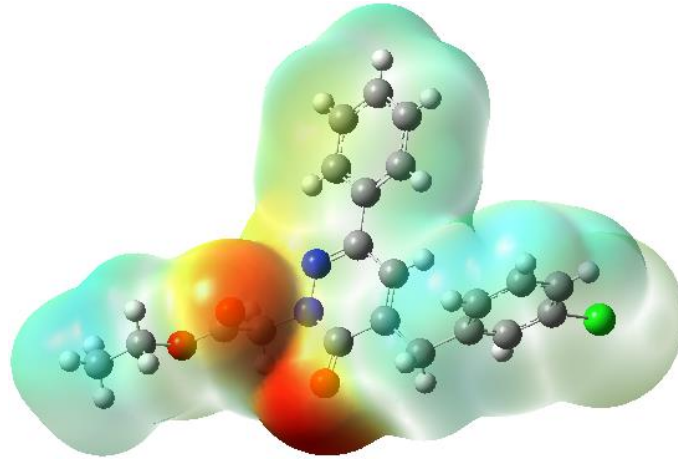
Etil 2-(5-(3-klorobenzil)-6-okso-3-fenilpiridazin-1(6H)-il) asetat molekülünün frontier moleküler orbital enerjileri kullanılarak hesaplanan İyonlaşma Potansiyeli (IP), Elektron İlgisi (EA), Kimyasal Potansiyel (μ), Elektronegatiflik (χ), Global Sertlik (η), Global Yumuşaklık (σ), Global Elektrofiliti İndeks (ω) değerleri Tablo 4.37’de verilmiştir. HOMO’dan LUMO’ya elektron geçişi enerji seviyeleri Şekil 4.43’de gösterilmiştir. HOMO-LUMO enerji farkından molekülün sert veya yumuşak olup olmadığını görebiliriz. Yumuşak moleküller sert moleküllerden daha fazla polarize edilebilir çünkü onlar uyarılma için daha az enerjiye ihtiyaç duyarlar. Bu nedenle Tablo 4.38’den bu molekül 4.3329 eV HOMO-LUMO enerji farkıyla bir sert materyal olarak sınıflandırılabilir.

Tablo 4.38. Hesaplanan frontier moleküler orbital enerjileri (eV)

FMO	Enerji
E _{HOMO}	-6.3602
E _{LUMO}	-2.0273
Enerji farkı (ΔE)	4.3329
İyonlaşma Potansiyeli (IP)	6.3602
Elektron İlgisi (EA)	2.0273
Kimyasal Potansiyel (μ)	-4.1938
Elektronegatiflik (χ)	4.1938
Global Sertlik (η)	2.1665
Global Yumuşaklık (σ)	0.2308
Global Elektrofiliti İndeks (ω)	4.0591



Şekil 4.43. $C_{21}H_{19}ClN_2O_3$ molekülünün frontier moleküler orbital enerji seviyeleri



Şekil 4.44. $C_{21}H_{19}ClN_2O_3$ molekülü için teorik elektrostatik potansiyel yüzeyi

Şekil 4.44'de gösterilen moleküler elektrostatik potansiyel haritası YFK/B3LYP/6-311G++(d,p) teori seviyesinde hesaplanmıştır. Kırmızı ve mavi renkli bölgeler sırasıyla nükleofil ve elektrofil bölgelerini gösterir. Bu molekülde kırmızı bölgeler karbonil grubunda yoğunlaşmıştır. Bu kırmızı bölgeler en negatif potansiyele ve en güçlü itme bölgesine sahiptir. Karbonil oksijen atomları çevresinde görülen kırmızı bölge elektron yoğunluğunun bu bölgelerde molekülün tamamına göre fazla

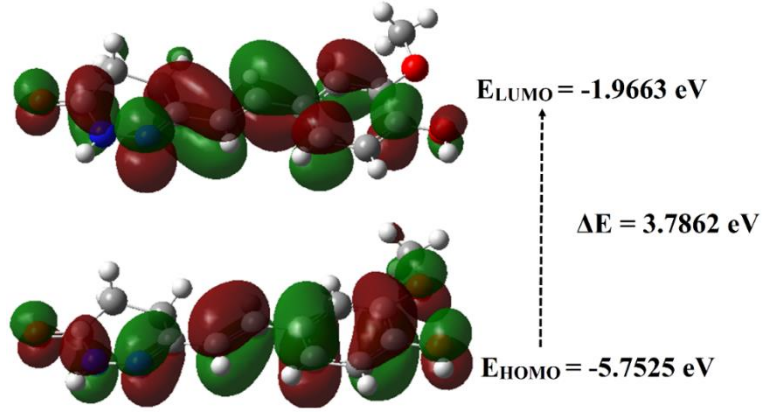
olduğunu yani molekülün bu bölge üzerinden kimyasal reaksiyonlara katılmasının daha olası olduğunu belirtmektedir. X-ışını kırınımı çalışmasında molekülün karbonil oksijeni üzerinden hidrojen bağı yaparak yapının istiflenmesine katkıda bulunması elektrostatik potansiyel haitasından elde edilen sonuçla uyum içerisindedir. Karbon atomları çevresindeki açık mavi bölgeler ise bu atomlara bağlı pozitif yüklü hidrojen atomlarının varlığını göstermektedir.

4.3.3. (E)-6-(4-hidroksi-3-metoksistiril)-4,5-dihidropiridazin-3(2H)-on [C₁₃H₁₄N₂O₃] Kristalinin Frontier Moleküler Orbital ve Moleküler Elektrostatik Potansiyel Analizi

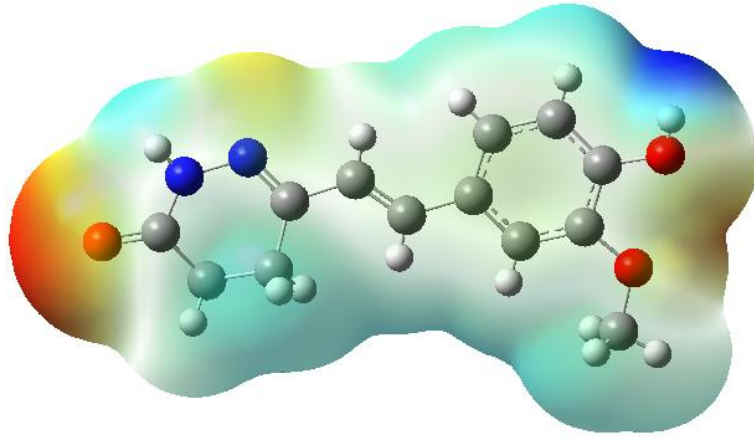
(E)-6-(4-hidroksi-3-metoksistiril)-4,5-dihidropiridazin-3(2H)-on molekülünün frontier moleküler orbital enerjileri kullanılarak hesaplanan İyonlaşma Potansiyeli (IP), Elektron İlgisi (EA), Kimyasal Potansiyel (μ), Elektronegatiflik (χ), Global Sertlik (η), Global Yumuşaklık (σ), Global Elektrofiliti İndeks (ω) değerleri Tablo 4.38’de verilmiştir. HOMO’dan LUMO’ya elektron geçişi enerji seviyeleri Şekil 4.45’de gösterilmiştir. HOMO-LUMO enerji farkından molekülün sert veya yumuşak olup olmadığını görebiliriz. Yumuşak moleküller sert moleküllerden daha fazla polarize edilebilir çünkü onlar uyarılma için daha az enerjiye ihtiyaç duyarlar. Bu nedenle Tablo 4.39’den bu molekül 3.7862 eV HOMO-LUMO enerji farkıyla bir sert materyal olarak sınıflandırılabilir.

Tablo 4.39. Hesaplanan frontier moleküler orbital enerjileri (eV)

FMO	Enerji
E _{HOMO}	-5.7525
E _{LUMO}	-1.9663
Enerji farkı (ΔE)	3.7862
İyonlaşma Potansiyeli (IP)	5.7525
Elektron İlgisi (EA)	1.9663
Kimyasal Potansiyel (μ)	-3.8594
Elektronegatiflik (χ)	3.8594
Global Sertlik (η)	1.8931
Global Yumuşaklık (σ)	0.2641
Global Elektrofiliti İndeks (ω)	3.9340



Şekil 4.45. $C_{13}H_{14}N_2O_3$ molekülünün frontier moleküler orbital enerji seviyeleri



Şekil 4.46. $C_{13}H_{14}N_2O_3$ molekülü için teorik elektrostatik potansiyel yüzeyi

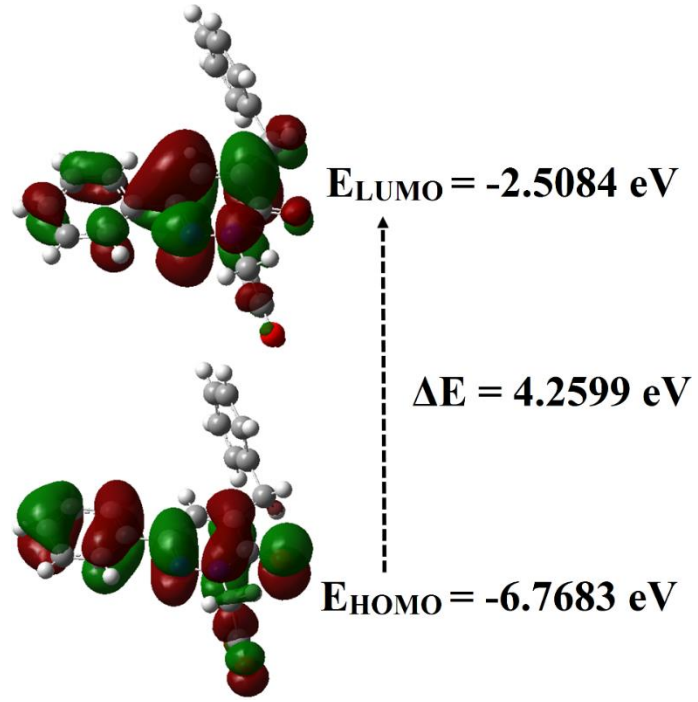
Şekil 4.46'da gösterilen moleküler elektrostatik potansiyel haritası YFK/B3LYP/6-311G++(d,p) teori seviyesinde hesaplanmıştır. Kırmızı ve mavi renkli bölgeler sırasıyla nükleofil ve elektrofil bölgelerini gösterir. Bu molekülde kırmızı bölgeler karbonil grubunda yoğunlaşmıştır. Bu kırmızı bölgeler en negatif potansiyele ve en güçlü itme bölgesine sahiptir. Karbonil oksijen atomları çevresinde görülen kırmızı bölge elektron yoğunluğunun bu bölgelerde molekülün tamamına göre fazla olduğunu yani molekülün bu bölge üzerinden kimyasal reaksiyonlara katılmasının daha olası olduğunu belirtmektedir. X-ışını kırınımı çalışmasında molekülün karbonil oksijeni üzerinden hidrojen bağı yaparak yapının istiflenmesine katkıda bulunması elektrostatik potansiyel haritasından elde edilen sonuçla uyum içerisindedir. Karbon atomları çevresindeki açık mavi bölgeler ise bu atomlara bağlı pozitif yüklü hidrojen atomlarının varlığını göstermektedir.

4.3.4. Polimorf 2-(5-benzil-6-okso-3-fenil-1,6-dihidropiridazin-1-il) Asetik Asit [C₁₉H₁₆N₂O₃] Kristallerinin Frontier Moleküler Orbital ve Moleküler Elektrostatik Potansiyel Analizi

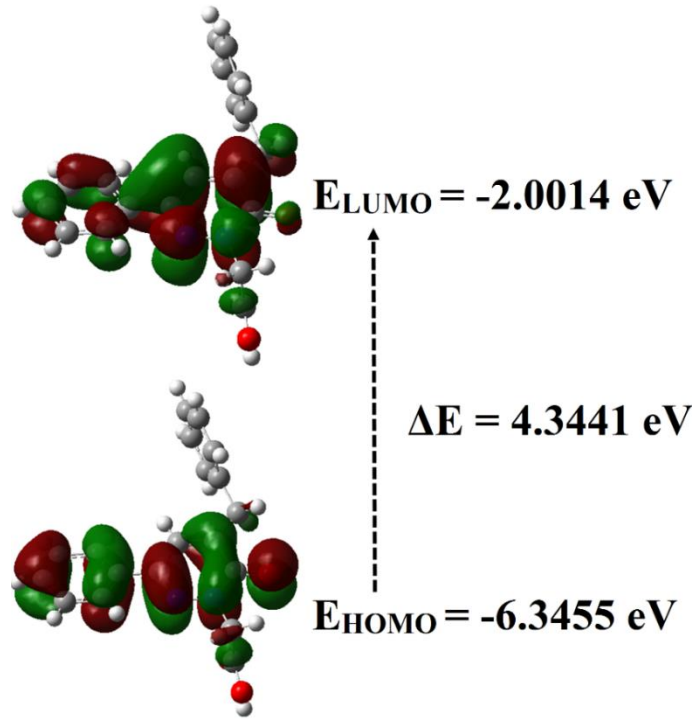
Polimorf (I) ve ve (II) için frontier moleküler orbital enerjileri kullanılarak hesaplanan İyonlaşma Potansiyeli (IP), Elektron İlgisi (EA), Kimyasal Potansiyel (μ), Elektronegatiflik (χ), Global Sertlik (η), Global Yumuşaklık (σ), Global Elektrofiliti İndeks (ω) değerleri Tablo 4.39’da verilmiştir. HOMO’dan LUMO’ya elektron geçişi enerji seviyeleri polimorf (I) için Şekil 4.47’de ve polimorf (II) için Şekil 4.48’de gösterilmiştir. HOMO-LUMO enerji farkından molekülün sert veya yumuşak olup olmadığını görebiliriz. Yumuşak moleküller sert moleküllerden daha fazla polarize edilebilir çünkü onlar uyarılma için daha az enerjiye ihtiyaç duyarlar. Bu nedenle Tablo 4.40’dan polimorf (I) 4.2599 eV ve polimorf (II) 4.3441 eV (HOMO-LUMO) enerji farklarıyla sert materyaller olarak sınıflandırılabilirler.

Tablo 4.40. Polimorf (I) ve Polimorf (II) için hesaplanan frontier moleküler orbital enerjileri (eV)

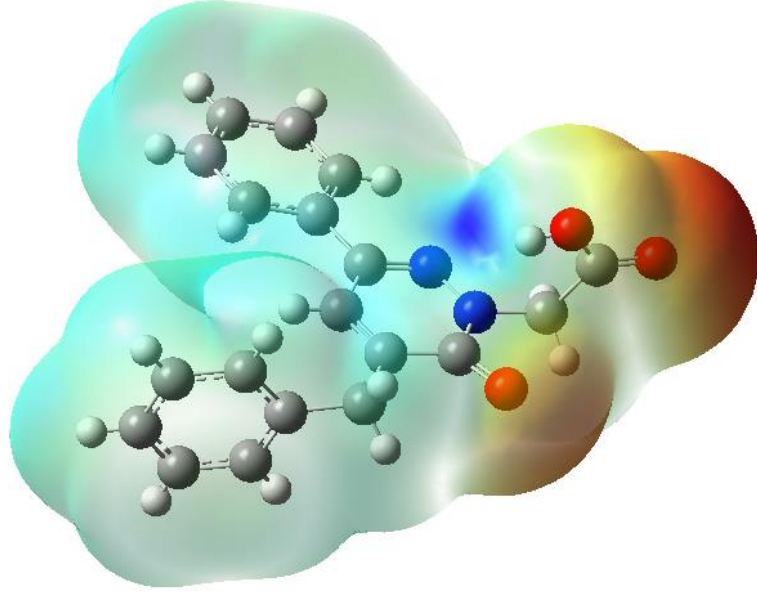
FMO	Enerji	
	Polimorf (I)	Polimorf (II)
E _{HOMO}	-6.7683	-6.3455
E _{LUMO}	-2.5084	-2.0014
Enerji farkı (ΔE)	4.2599	4.3441
İyonlaşma Potansiyeli (IP)	6.7683	6.3455
Elektron İlgisi (EA)	2.5084	2.0014
Kimyasal Potansiyel (μ)	-4.6384	-4.1735
Elektronegatiflik (χ)	4.6384	4.1735
Global Sertlik (η)	2.1300	2.1721
Global Yumuşaklık (σ)	0.2347	0.2302
Global Elektrofiliti İndeks (ω)	5.0504	4.0095



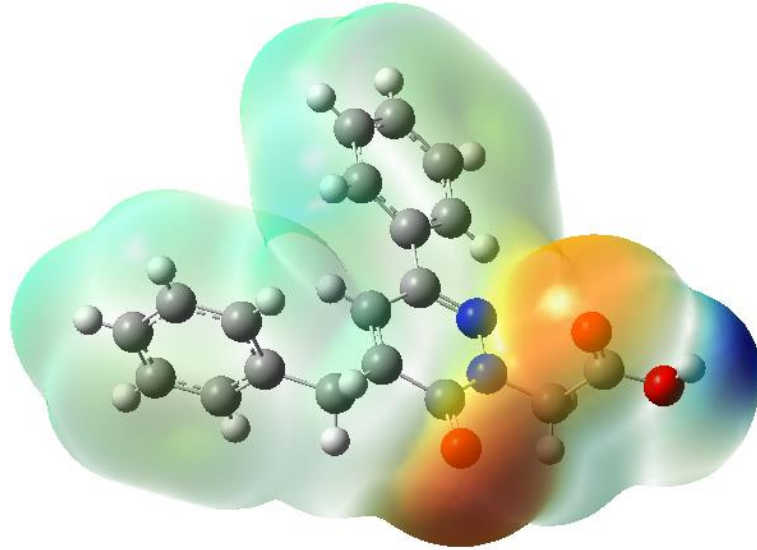
Şekil 4.47. Polimorf (I) için frontier moleküler orbital enerji seviyeleri



Şekil 4.48. Polimorf (II) için frontier moleküler orbital enerji seviyeleri



Şekil 4.49. Polimorf (I) için teorik elektrostatik potansiyel yüzeyi



Şekil 4.50. Polimorf (II) için teorik elektrostatik potansiyel yüzeyi

Şekil 4.49’da ve Şekil 4.50’de gösterilen moleküler elektrostatik potansiyel haritaları YFK/B3LYP/6-311G++(d,p) teori seviyelerinde hesaplanmışlardır. Haritalardaki kırmızı ve mavi renkli bölgeler sırasıyla nükleofil ve elektrofil bölgelerini gösterir. polimorf (I) ve (II)’de kırmızı bölgeler karbonil grubunda yoğunlaşmıştır. Bu kırmızı bölgeler en negatif potansiyele ve en güçlü itme bölgesine sahiptirler. polimorf (I) ve polimorf (II) için karbonil oksijen atomları çevresinde görülen kırmızı bölgeler elektron yoğunluğunun bu bölgelerde moleküllerin tamamına göre fazla olduğunu yani moleküllerin bu bölgeler üzerinden kimyasal reaksiyonlara katılmasının daha olası olduğunu belirtmektedir. X-ışını kırınımı çalışmalarında

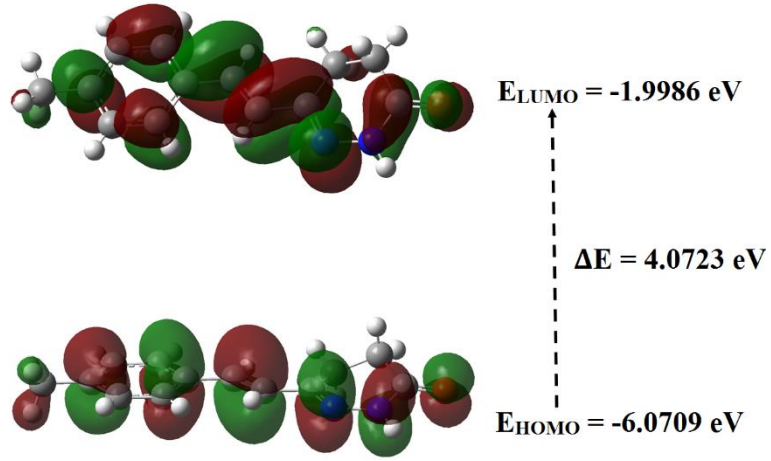
polimorf (I) ve (II)'nin karbonil oksijeni üzerinden hidrojen bağları yaparak yapıların istiflenmesine katkıda bulunmaları polimorf (I) ve (II)'nin elektrostatik potansiyel haritalarından elde edilen sonuçlarla uyum içerisinde. Polimorf (I) ve (II) için karbon atomları çevresindeki açık mavi bölgeler ise bu atomlara bağlı pozitif yüklü hidrojen atomlarının varlığını göstermektedir.

4.3.5. (E)-6-(4-metilstiril)-4,5-dihidropiridazin-3(2H)-on [C₁₃H₁₄N₂O] Kristalinin Frontier Moleküler Orbital ve Moleküler Elektrostatik Potansiyel Analizi

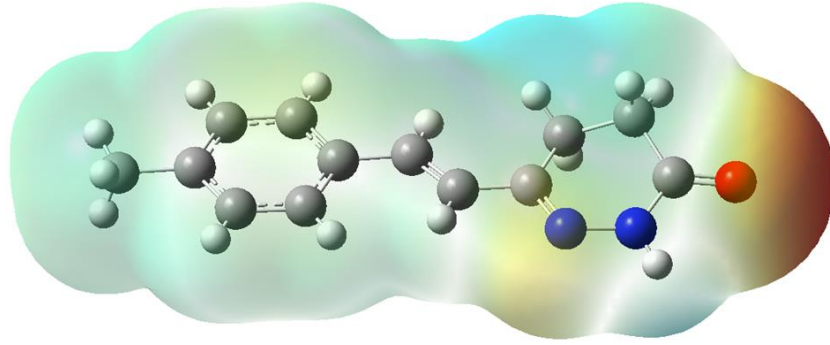
(E)-6-(4-metilstiril)-4,5-dihidropiridazin-3(2H)-on molekülünün frontier moleküler orbital enerjileri kullanılarak hesaplanan İyonlaşma Potansiyeli (IP), Elektron İlgisi (EA), Kimyasal Potansiyel (μ), Elektronegatiflik (χ), Global Sertlik (η), Global Yumuşaklık (σ), Global Elektrofiliti İndeks (ω) değerleri Tablo 4.40'da verilmiştir. HOMO'dan LUMO'ya elektron geçişi enerji seviyeleri Şekil 4.51'de gösterilmiştir. HOMO-LUMO enerji farkından molekülün sert veya yumuşak olup olmadığını görebiliriz. Yumuşak moleküller sert moleküllerden daha fazla polarize edilebilir çünkü onlar uyarılma için daha az enerjiye ihtiyaç duyarlar. Bu nedenle Tablo 4.41'den bu molekül 4.3585 eV HOMO-LUMO enerji farkıyla bir sert materyal olarak sınıflandırılabilir.

Tablo 4.41. Hesaplanan frontier moleküler orbital enerjileri (eV)

FMO	Enerji
E_{HOMO}	-6.0709
E_{LUMO}	-1.9986
Enerji farkı (ΔE)	4.0723
İyonlaşma Potansiyeli (IP)	6.0709
Elektron İlgisi (EA)	1.9986
Kimyasal Potansiyel (μ)	-4.0347
Elektronegatiflik (χ)	4.0347
Global Sertlik (η)	2.0361
Global Yumuşaklık (σ)	0.4911
Global Elektrofiliti İndeks (ω)	3.9975



Şekil 4.51. $C_{13}H_{14}N_2O$ molekülünün frontier moleküler orbital enerji seviyeleri



Şekil 4.52. $C_{13}H_{14}N_2O$ molekülü için teorik elektrostatik potansiyel yüzeyi

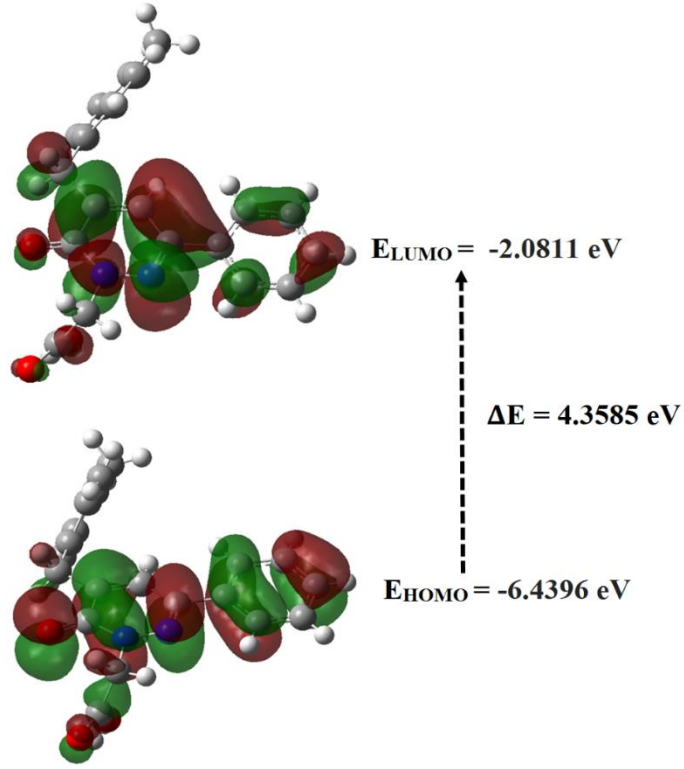
Şekil 4.52’de gösterilen moleküler elektrostatik potansiyel haritası YFK/B3LYP/6-311G++(d,p) teori seviyesinde hesaplanmıştır. Kırmızı ve mavi renkli bölgeler sırasıyla nükleofil ve elektrofil bölgelerini gösterir. Bu molekülde kırmızı bölgeler karbonil grubunda yoğunlaşmıştır. Bu kırmızı bölgeler en negatif potansiyele ve en güçlü itme bölgesine sahiptir. Karbonil oksijen atomları çevresinde görülen kırmızı bölge elektron yoğunluğunun bu bölgelerde molekülün tamamına göre fazla olduğunu yani molekülün bu bölge üzerinden kimyasal reaksiyonlara katılmasının daha olası olduğunu belirtmektedir. X-ışını kırınımı çalışmasında molekülün karbonil oksijeni üzerinden hidrojen bağı yaparak yapının istiflenmesine katkıda bulunması elektrostatik potansiyel haritasından elde edilen sonuçla uyum içerisindedir. Karbon atomları çevresindeki açık mavi bölgeler ise bu atomlara bağlı pozitif yüklü hidrojen atomlarının varlığını göstermektedir.

4.3.6. 2-(5-(4-metilbenzil)-6-okso-3-fenilpiridazin-1(6H)-il) Asetik Asit [C₂₀H₁₈N₂O₃] Kristalinin Frontier Moleküler Orbital ve Moleküler Elektrostatik Potansiyel Analizi

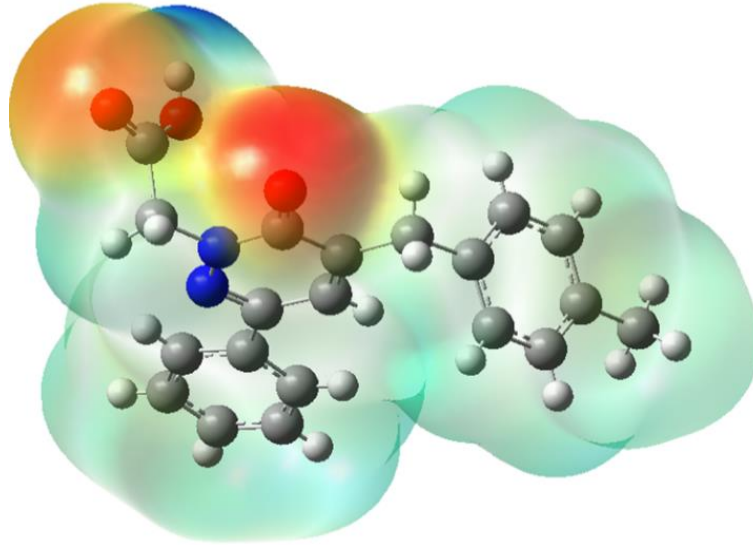
2-(5-(4-metilbenzil)-6-okso-3-fenilpiridazin-1(6H)-il) asetik asit molekülünün frontier moleküler orbital enerjileri kullanılarak hesaplanan İyonlaşma Potansiyeli (IP), Elektron İlgisi (EA), Kimyasal Potansiyel (μ), Elektronegatiflik (χ), Global Sertlik (η), Global Yumuşaklık (σ), Global Elektrofiliti İndeks (ω) değerleri Tablo 4.41’de verilmiştir. HOMO’dan LUMO’ya elektron geçişi enerji seviyeleri Şekil 4.53’de gösterilmiştir. HOMO-LUMO enerji farkından molekülün sert veya yumuşak olup olmadığını görebiliriz. Yumuşak moleküller sert moleküllerden daha fazla polarize edilebilir çünkü onlar uyarılma için daha az enerjiye ihtiyaç duyarlar. Bu nedenle Tablo 4.42’den bu molekül 4.3585 eV HOMO-LUMO enerji farkıyla bir sert materyal olarak sınıflandırılabilir.

Tablo 4.42. Hesaplanan frontier moleküler orbital enerjileri (eV)

FMO	Enerji
E _{HOMO}	-6.4396
E _{LUMO}	-2.0811
Enerji farkı (ΔE)	4.3585
İyonlaşma Potansiyeli (IP)	6.4396
Elektron İlgisi (EA)	2.0811
Kimyasal Potansiyel (μ)	-4.2604
Elektronegatiflik (χ)	4.2604
Global Sertlik (η)	2.1792
Global Yumuşaklık (σ)	0.4589
Global Elektrofiliti İndeks (ω)	4.1646



Şekil 4.53. $C_{20}H_{18}N_2O_3$ molekülünün frontier moleküler orbital enerji seviyeleri



Şekil 4.54. $C_{20}H_{18}N_2O_3$ molekülü için teorik elektrostatik potansiyel yüzeyi

Şekil 4.54’de gösterilen moleküler elektrostatik potansiyel haritası YFK/B3LYP/6-311G++(d,p) teori seviyesinde hesaplanmıştır. Kırmızı ve mavi renkli bölgeler sırasıyla nükleofil ve elektrofil bölgelerini gösterir. 2-(5-(4-metilbenzil)-6-okso-3-fenilpiridazin-1(6*H*)-il) asetik asit kristalinde kırmızı bölgeler karbonil grubunda yoğunlaşmıştır. Bu kırmızı bölgeler en negatif potansiyele ve en güçlü itme bölgesine sahiptir. Karbonil oksijen atomları çevresinde görülen kırmızı bölge

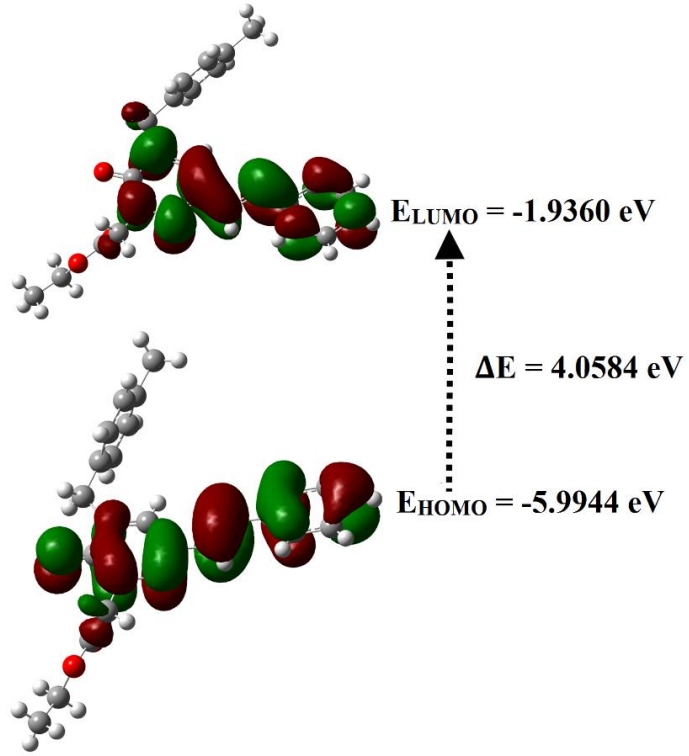
elektron yoğunluğunun bu bölgelerde molekülün tamamına göre fazla olduğunu yani molekülün bu bölge üzerinden kimyasal reaksiyonlara katılmasının daha olası olduğunu belirtmektedir. X-ışını kırınımı çalışmasında molekülün karbonil oksijeni üzerinden hidrojen bağı yaparak yapının istiflenmesine katkıda bulunması elektrostatik potansiyel haitasından elde edilen sonuçla uyum içerisindedir. Karbon atomları çevresindeki açık mavi bölgeler ise bu atomlara bağlı pozitif yüklü hidrojen atomlarının varlığını göstermektedir.

4.3.7. (*E*)-etil 2-(5-(4-metilbenzil)-6-okso-3-stirilpiridazin-1(6*H*)-il Asetat [$C_{24}H_{24}N_2O_3$] Kristalinin Frontier Moleküler Orbital ve Moleküler Elektrostatik Potansiyel Analizi

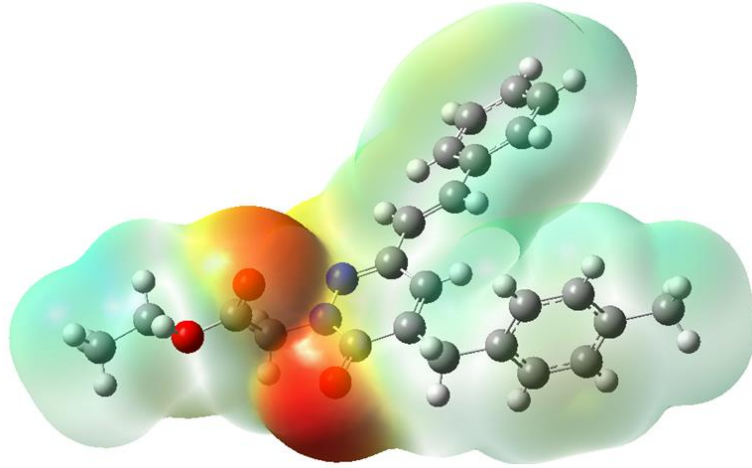
(*E*)-etil 2-(5-(4-metilbenzil)-6-okso-3-stirilpiridazin-1(6*H*)-il asetat molekülünün frontier moleküler orbital enerjileri kullanılarak hesaplanan İyonlaşma Potansiyeli (IP), Elektron İlgisi (EA), Kimyasal Potansiyel (μ), Elektronegatiflik (χ), Global Sertlik (η), Global Yumuşaklık (σ), Global Elektrofiliti İndeks (ω) değerleri Tablo 4.42’de verilmiştir. HOMO’dan LUMO’ya elektron geçişi enerji seviyeleri Şekil 4.55’de gösterilmiştir. HOMO-LUMO enerji farkından molekülün sert veya yumuşak olup olmadığını görebiliriz. Yumuşak moleküller sert moleküllerden daha fazla polarize edilebilir çünkü onlar uyarılma için daha az enerjiye ihtiyaç duyarlar. Bu nedenle Tablo 4.43’den bu molekül 4.0584 eV (HOMO-LUMO) enerji farkıyla bir sert materyal olarak sınıflandırılabilir.

Tablo 4.43. Hesaplanan frontier moleküler orbital enerjileri (eV)

FMO	Enerji
E_{HOMO}	-5.9944
E_{LUMO}	-1.9360
Enerji farkı (ΔE)	4.0584
İyonlaşma Potansiyeli (IP)	5.9944
Elektron İlgisi (EA)	1.9360
Kimyasal Potansiyel (μ)	-3.9652
Elektronegatiflik (χ)	3.9652
Global Sertlik (η)	2.0293
Global Yumuşaklık (σ)	0.2464
Global Elektrofiliti İndeks (ω)	3.8741



Şekil 4.55. $C_{24}H_{24}N_2O_3$ molekülünün frontier moleküler orbital enerji seviyeleri



Şekil 4.56. $C_{24}H_{24}N_2O_3$ molekülü için teorik elektrostatik potansiyel yüzeyi

Şekil 4.56'da gösterilen moleküler elektrostatik potansiyel haritası YFK/B3LYP/6-311G++(d,p) teori seviyesinde hesaplanmıştır. Kırmızı ve mavi renkli bölgeler sırasıyla nükleofil ve elektrofil bölgelerini gösterir. (*E*)-etil 2-(5-(4-metilbenzil)-6-okso-3-stirilpiridazin-1(6*H*)-il asetat kristalinde kırmızı bölgeler karbonil grubunda yoğunlaşmıştır. Bu kırmızı bölgeler en negatif potansiyele ve en güçlü itme bölgesine sahiptir. Karbonil oksijen atomları çevresinde görülen kırmızı

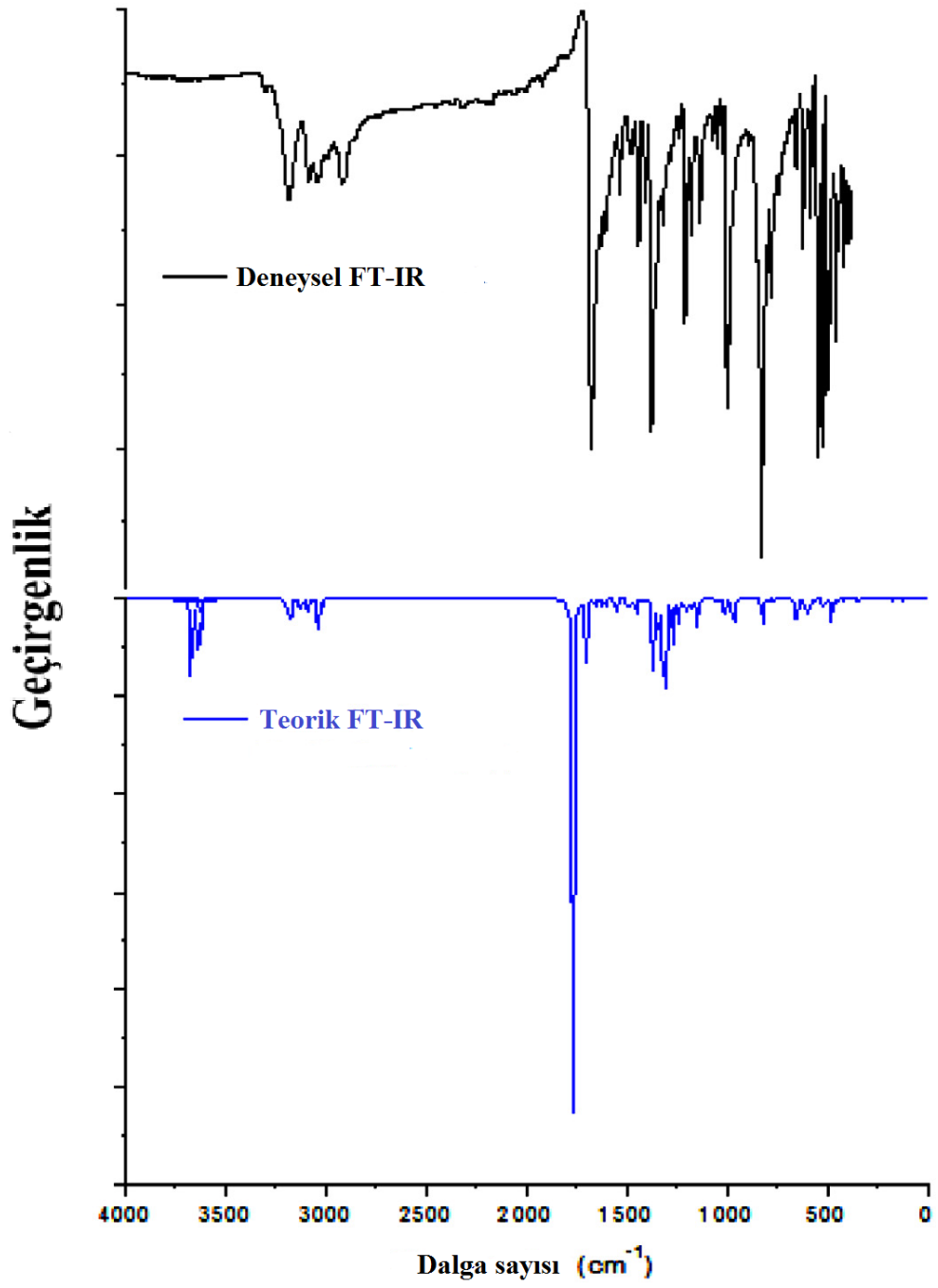
bölge elektron yoğunluğunun bu bölgelerde molekülün tamamına göre fazla olduğunu yani molekülün bu bölge üzerinden kimyasal reaksiyonlara katılmasının daha olası olduğunu belirtmektedir. X-ışını kırınımı çalışmasında molekülün karbonil oksijeni üzerinden hidrojen bağı yaparak yapının istiflenmesine katkıda bulunması elektrostatik potansiyel haitasından elde edilen sonuçla uyum içerisindedir. Karbon atomları çevresindeki açık mavi bölgeler ise bu atomlara bağlı pozitif yüklü hidrojen atomlarının varlığını göstermektedir.

4.4. IR Çalışmaları

4.4.1. (E)-6-(4-metilstiril)-4,5-dihidropiridazin-3(2H)-on [C₁₃H₁₄N₂O]

Kristalinin IR Çalışması

Bu molekülün deneysel ve teorik FT-IR spektrumları Şekil 4.57'de gösterilmiştir. TED vasıtasıyla hesaplanmış tüm titreşim işaretlemeleri ve seçilmiş önemli titreşim frekansları Tablo 4.44'de listelenmiştir.



Şekil 4.57. $C_{13}H_{14}N_2O$ kristali için FT-IR spektrumlarının karşılaştırmalı temsilleri

Tablo 4.44. C₁₃H₁₄N₂O bileşiğinin hesaplanan frekansları, relatif şiddetleri, gözlenen IR frekansları ve seçilmiş işaretlemeler

YFK/B3LYP (cm ⁻¹)		ν _(IR) (cm ⁻¹)	İşaretlemeler, TED (<10%)	YFK/B3LYP (cm ⁻¹)		ν _(IR) (cm ⁻¹)	İşaretlemeler, TED (<10%)
ν _(DFT) (cm ⁻¹)	I _{IR}			ν _(DFT) (cm ⁻¹)	I _{IR}		
3622.4	48.29	3305	vNH (100)	1270.31	70.46	1256	δHCC (16) + δCCN (13)
3198.52	13.14		vCH (11) + vCH (84)	1239.61	44.79		vCC (16)
3190.66	24.04	3184	vCH (42) + vCH (55)	1235.43	4.44		vCC (36)
3177.05	14.22		vCH (45)	1209.23	21.07	1210	δHCC (14) + δHCC (18) + δHCC (21) + δHCC (13)
3173.6	9.84		vCH (45)	1173.19	21.95	1183	δHCC (22) + δHCC (14) + τHCCC (12)
3171.05	16.98		vCH (73)	1148.64	23.71	1153	vNN (23)
3166.97	7.88		vCH (47) + vCH (40)	1142.83	33.39		δHCC (13)
3128.57	7.93		vCH (93)	1061.07	4.81	1107	δHCH (10) + τHCCC (24)
3120.14	18.40		vCH (80)	1040.63	1.79	1041	τCNNC (14) + τCCNC (21)
3097.17	14.13		vCH (93)	1032.39	3.76		δCCC (20)
3087.8	15.52	3083	vCH (52)	1013.2	32.05	1017	τHCCC (24)
3041.57	15.44	3045	vCH (88)	1009.19	5.73		δHCH (12) + τHCCC (30)
3034.08	45.60	2920	vCH (47) + vCH (18) + vCH (35)	1003.8	12.46	995	δCCN (19) + δNNC (18) + τHCCN (11)
3014.41	11.15	2905	vCH (91)	977.26	0.01	973	τHCCC (31)
1764.39	766.68	1653	vOC (82)	967.39	69.67		vCC (15) + δNNC (11)
1699.33	109.48		vCC (40) + δHCC (14)	961.27	1.01	960	τHCCC (17)
1659.45	18.46		vCC (28)	896.56	1.35		δCCN (14) + δCCN (10)
1621.89	13.20	1604	vNC (41) + vCC (40)	886.57	0.25		τNCCC (13)
1604.03	13.83		vCC (18)	842.81	0.23		τHCCC (21) + τHCCC (25) + τHCCC (27)
1549.97	24.99	1582	δHCC (16) + δHCC (17)	821.29	49.61		τHCCC (18) + τHCCC (18) + τHCCC (15)
1498.42	11.02	1509	δHCH (17) + δHCH (17)	795.32	4.13	799	vNC (13) + vCC (32) + δCCN (12)
1490.25	7.27		δHCH (41)	765.04	2.55	750	δCCC (16)
1481.31	9.45		δHCH (74) + δHCH (13)	717.65	1.09	707	τCCCC (14)
1469.57	8.34		δHCH (73)	655.47	1.71	625	δCCC (17) + δCCC (20)
1453.35	13.26	1452	δHNN (54)	607.2	30.98	590	τHNNC (23)
1448.38	14.93		vCC (16) + δHNN (16)	590.5	34.55	550	τHNNC (20) + τHCCN (11) + τCNNC (10)
1420.79	0.06		δHCH (45) + δHCH (25) + δHCH (22)	518.87	14.23	517	δOCN (15) + τCCCC (12)
1400.96	1.57	1379	vCC (15) + δHCC (17)	501.58	9.86	498	δOCN (12) + τCCCC (12)
1369.01	110.41		δHCC (21)	476.88	33.93	470	δCCC (11)
1354.11	2.05	1351	vCC (19) + δHCC (30)	449.92	8.04	457	δOCN (23) + δCCC (17)
1343.97	28.58		vCC (12)	418.1	0.94	424	τCCCC (23) + τCCCC (12)
1338.27	26.92		δHCC (10) + τHCCC (18) + τHCCN (19)	410.94	5.01		δOCN (11) + τHCCN (12)
1308.37	216.41	1291	δHCC (22)				

v; gerilme. δ; kıvrılma. τ; torsiyon titreşimleri

4.4.1.1. N–H Titreşimleri

N–H gerilme titreşimleri genellikle 3500–3000 cm^{-1} bölgesinde görülmektedir. Piridazin-3 (2*H*) -on'daki NH gerilme bandı 3337 cm^{-1} bölgesinde rapor edilmiştir (Bahçeli, vd., 2014; Soliman, vd., 2015). IR spektrumunda bir keskin zayıf şiddetli ν_{NH} absorpsiyon bandı deneysel olarak 3305 cm^{-1} 'de ve teorik olarak 3622 cm^{-1} bölgesinde gözlenmektedir. (Soliman, vd., 2015), piridin-3(2*H*)-on daki N–H düzlem içi ve düzlem dışı deformasyon titreşimlerini 1393 ve 652 cm^{-1} bölgesinde rapor etmişlerdir. Bu çalışma da bu bantlar deneysel olarak 1379 ve 590 cm^{-1} 'de teorik olarak ise 1453 ve 607 cm^{-1} 'de gözlemlenmektedir.

4.4.1.2. C–H Titreşimleri

Aromatik halkaların C–H gerilme titreşimleri aromatik bileşiklerde 3200–3000 cm^{-1} bölgesinde bantlara neden olmaktadır (Mayo, vd., 2004; Nouredine, vd., 2020a; Nouredine, vd., 2020b). Burada, 3198–3166 cm^{-1} aralığındaki hesaplanan gerilme titreşimleri benzen halkasındaki C–H gerilme titreşimlerine katkı sağlamaktadır. 3128, 3097, 3041 ve 3014 cm^{-1} deki skalalanmış sinyaller piridazin-3(2*H*)-on halkasındaki C–H (sp^2 ve sp^3) titreşimlerine katkı sağlamaktadır ve 3120, 3087 ve 3034 cm^{-1} deki sinyaller benzen halkasına bağlı –CH₃ süstitüe grubunun gerilme titreşimlerine katkı sağlamaktadır. Deneysel olarak, 3184–2905 cm^{-1} aralığındaki IR bantlarının serisi, 4-metilbenzil ve piridazin-3 (2*H*) -on halkalarının CH (sp^2 ve sp^3) gerilme modları olarak belirlenmiştir.

Para süstitüe benzende, C–H düzlem içi bükülme veya deformasyon titreşimleri 1400–1000 cm^{-1} bölgesinde gözlenir ve genellikle orta ila zayıf şiddettedir (Mayo, vd., 2004; Nouredine, vd., 2020a; Nouredine, vd., 2020b). Burada, bu bileşikteki C–H düzlem içi bükülme titreşimi nedeniyle bazı bantlar diğer titreşimlerle bir şekilde etkileşime girmekte ve 1414 ile 1041 cm^{-1} arasındaki bölgede gözlenmektedir. YFK hesaplamaları bu modları 1549–1142 cm^{-1} . Düzlem dışı C–H deformasyonları 900–600 cm^{-1} arasında gözlenmektedir (Nouredine, vd., 2020a; Nouredine, vd., 2020b). Genel olarak, para süstitüe benzenler için tipik olan CH düzlem dışı deformasyonları $840 \pm 50 \text{ cm}^{-1}$ bölgesinde gözlenmektedir (Nouredine, vd., 2020a). Mevcut çalışmada bu titreşim modları deneysel olarak 995 ve 700 cm^{-1} arasında ve teorik olarak 1009, 977, 961, 842 ve 821 cm^{-1} arasında gözlenen IR bantlarıyla ilişkilendirilebilir.

4.4.1.3. Karbonil C=O Titreşimleri

Bir infrared spektrumunda C=O gerilme modu genellikle 1800–1600 bölgesinde görülen en şiddetli piklerden biridir (Mayo, vd., 2004). Piridazin-3(2*H*)-on için bu mod (Bahçeli, vd., 2014) tarafından 1674 cm⁻¹'de ve (Soliman, vd., 2015) tarafından 1664 cm⁻¹'de rapor edilmiştir. Bu tez de C=O gerilme modu Piridazin-3(2*H*)-on için deneysel olarak 1653 cm⁻¹'de şiddetli bir banda neden olmaktadır. Teorik olarak bu mod 1764 cm⁻¹'dedir.

4.4.1.4. C=N ve N–N Titreşimleri

Dede vd., 2018) piridazin-3(2*H*)-on için C=N gerilme titreşimlerini 1616 cm⁻¹ de rapor etmişlerdir. Bu tez çalışmasında ise C=N gerilme titreşimleri deneysel olarak 1604 cm⁻¹ değerinde ve teorik olarak 1621 cm⁻¹ değerindedir.

Bromopirazonda N–N gerilme modu 1131 cm⁻¹ de rapor edilmiştir (Gökçe ve Bahçeli, 2014). Bu tez çalışmasında bu bant deneysel olarak 1153 cm⁻¹ ve teorik olarak 1148 cm⁻¹ de gözlemlenmektedir. N–N gerilme titreşimleri için elde edilen bu deneysel ve teorik değerler birbiriyle oldukça uyum içerisindedir.

4.4.1.5. C=C and C–C Titreşimleri

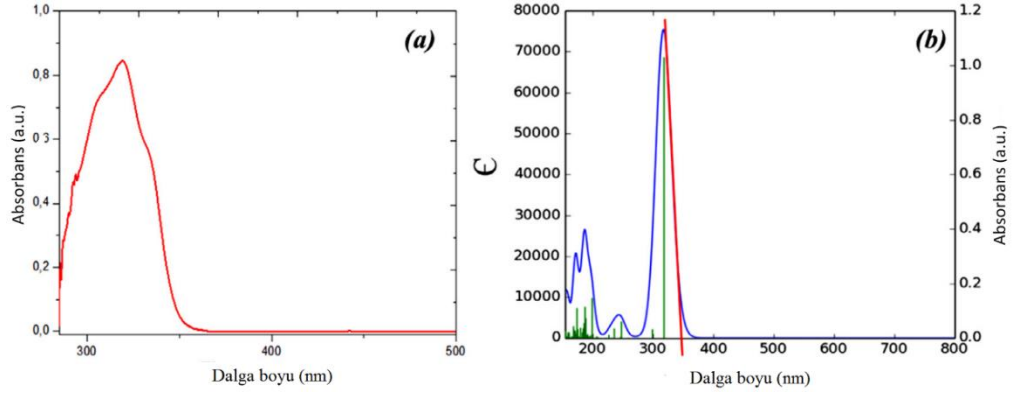
Vinil ve fenil halkasının aromatik C=C gerilme titreşimleri çok önemlidir ve 1650–1200 cm⁻¹ bölgesinde olmaktadır (Noureddine, vd., 2020a; Noureddine, vd., 2020b; Gökçe ve Bahçeli, 2014). Bu tez çalışmasında vinil ve fenil halkasındaki C=C gerilme titreşimleri teorik olarak 1699 ve 1659 cm⁻¹ değerindedir. Bu titreşim modları deneysel olarak ise 1509 ve 1582 cm⁻¹ de gözlemlenmektedir.

C–C düzlem içi ve düzlem dışı bükülme titreşimleri sırasıyla 673 ve 580 cm⁻¹ rapor edilmektedir (El-Mansy, vd., 2017). Bu tez çalışmasında düzlem içi ve düzlem dışı halka deformasyonları 750 ve 470 cm⁻¹ altındaki bölgelerde gözlemlenmiştir.

4.5. UV-vis Çalışmaları

4.5.1. (E)-6-(4-metilstiril)-4,5-dihidropiridazin-3(2H)-on [C₁₃H₁₄N₂O]

Kristalinin UV-vis Çalışması



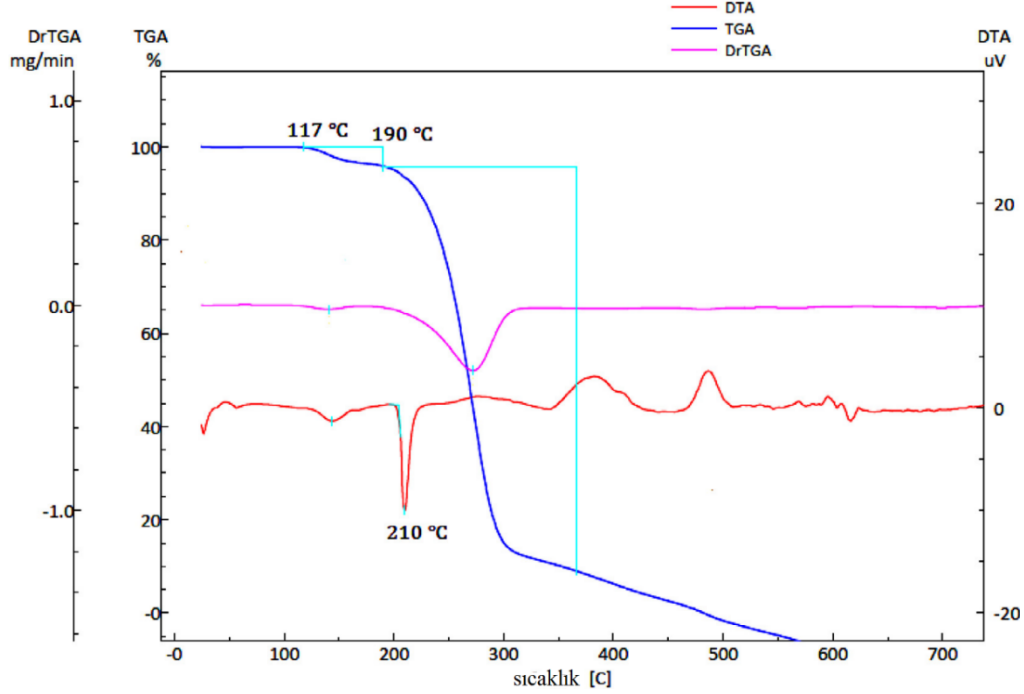
Şekil 4.58. C₁₃H₁₄N₂O kristalinin (a) deneysel ve (b) teorik UV-vis spektrumları

Bu molekülün 25 °C sıcaklıkta 200-500 nm aralığında metanol içindeki deneysel UV-vis soğurma spektrumu kaydedilmiştir ve Şekil 4.58(a)'da gösterilmiştir. Bu molekülün absorpsiyon spektrumu, maksimum $\lambda=324$ nm civarında olan daha uzun bir dalga boyu bandı ile karakterize edilir. Daha uzun dalga boyu bandı, karbonilin (C=O) ilgili moleküler orbitallerinden ve aromatik sistemin konjuge π bağından kaynaklanan $n\rightarrow\pi^*$ elektronik geçişe atfedilir. TD-YFK hesaplamaları, B3LYP/6-311G++(d,p) düzeyinde uyarılma durumları ve soğurma karakteristikleri hakkında bilgi elde etmek için yapılmıştır. Başlık bileşiği için en uzun dalga boyu soğurma maksimumu, Şekil 4.58(b)'de gösterildiği gibi $\lambda=318$ nm UV bölgesinde gözlemlenir. Maksimum soğurma, bu molekülün karbonil grubu (C=O) stiril grubunun konjuge π bağından kaynaklanan $n\rightarrow\pi^*$ geçişlerine işaret etmektedir. Hesaplanan (teorik) elektronik geçiş (318 nm), gözlemlenen (deneysel) elektronik geçiş (324 nm) ile uyum içerisindedir.

4.6. TGA/DTA Termal Analiz Çalışmaları

4.6.1. (E)-6-(4-metilstiril)-4,5-dihidropiridazin-3(2H)-on [C₁₃H₁₄N₂O]

Kristalinin TGA/DTA Termal Analiz Çalışması



Şekil 4.59. C₁₃H₁₄N₂O kristalinin TGA, DrTGA and DTA eğrileri

Örnek materyalin sıcaklığa karşı davranışını incelemek için, bileşiğin 50 ila 700 °C sıcaklık aralığında 10 °C min⁻¹ ısıtma hızı ile diferansiyel termal analizi (DTA) ve termogravimetrik analizi (TGA) çalışılmıştır. Şekil 4.59 bu molekülün TGA, DrTGA ve DTA eğrilerini göstermektedir. Bileşiğin TGA eğrisi, iki aşamalı bozunma gösterir. Bu bileşik 117 °C'ye kadar stabildir ve bundan sonra bozunmaya başlamaktadır. Bozunmanın ilk adımında 117–190 °C sıcaklık aralığında %4,067 oranında ağırlık kaybı meydana gelmektedir. Bozunmanın ikinci adımında 190–366 °C sıcaklık aralığında %86,82 ağırlık kaybı meydana gelmektedir. Bozunma 560 °C civarında tamamlanmaktadır. DTA eğrisinde 210 °C'deki endotermik pik, bu bileşiğin erime noktasını göstermektedir.

5. SONUÇLAR

5.1. X-Işını Kırınımı Çalışmaları

Metil 2-(5-(2,6-diklorobenzil)-6-okso-3-fenilpiridazin-1(6*H*)-il) asetat [C₂₀H₁₆Cl₂N₂O₃] kristalinin molekül istiflenmesi incelendiğinde, aril grupları ve karbonil O atomları arasında moleküller arası C9—H9···O2 ve C12—H12···O2 hidrojen bağlarının b eksenine paralel uzanan zincirler oluşturarak R₂²(16), R₂²(18) halka motifleri ürettiği görülmektedir. Bu kristalin paket yapısında dikkate değer π–π ve C–H···π etkileşimleri görülmemektedir.

Etil 2-(5-(3-klorobenzil)-6-okso-3-fenilpiridazin-1(6*H*)-il) asetat [C₂₁H₁₉ClN₂O₃] kristalinin molekül istiflenmesi incelendiğinde, C15—H15···O1 kontaklarıyla desteklenen C14—H14···O2, C7—H7B···O1 hidrojen bağları c eksenine paralel uzanan zincirler oluşturarak R₂²(10) ve R₂²(24) halka motifleri ürettiği görülmektedir. Bu kristal de a ekseni boyunca üç boyutlu bir ağ oluşturan zayıf aromatik π–π etkileşimleri [Cg1···Cg1 (1-x,1-y,1-z) = 3.8833 (13) Å, burada Cg1, C8–C11/N1/N2 halkasının merkezidir] bulunmaktadır. Ayrıca bir zayıf C–H···π etkileşimleri de [C20—H20B···Cg2 (x + 1, y, z + 1; Cg2, C1–C6 fenil halkasının merkezidir)] bu kristalde mevcuttur.

(*E*)-6-(4-hidroksi-3-metoksistiril)-4,5-dihidropiridazin-3(2*H*)-on [C₁₃H₁₄N₂O₃] Kristalinin molekül istiflenmesi incelendiğinde fenolik OH grubu ile komşu molekülün karbonil O atomu arasındaki O2—H2···O1ⁱ hidrojen bağları, [101]^e paralel uzanan C(5) zincirleri oluşturmaktadır. Benzer şekilde, dihidropiridazin halkasının N—H fonksiyonu ve karbonil O atomu arasındaki O2—H2···O1ⁱⁱ hidrojen bağları, (12 $\bar{1}$)^e paralel uzanan bir R₂²(8) motifli merkeze simetrik konumda olan dimerler oluşturmaktadır. Ayrıca bu kristal paketinde moleküller arası R₂⁴(8) motifli C13—H13A···O2ⁱⁱⁱ ve C13—H13C···O2^{iv} hidrojen bağları yoluyla da üç boyutlu bir ağ oluşturulmaktadır. Bu kristalin paket yapısında dikkate değer π–π ve C–H···π etkileşimleri görülmemektedir.

Polimorf 2-(5-benzil-6-okso-3-fenil-1,6-dihidropiridazin-1-il) asetik asit [C₁₉H₁₆N₂O₃] kristallerinin molekül istiflenmesi incelendiğinde, Polimorf (I)'in kristal yapısında moleküller b ekseni doğrultusuna paralel uzanan C(7) zincirleri üreten O2—H2···O1ⁱ hidrojen bağları ile birbirlerine bağlanmaktadır. Polimorf (I)'de inversiyona bağlı moleküllerin [Cg1··· Cg1 (1- x, 1-y, 1-z)] piridazinon halkaları arasında,

merkezden merkeze uzaklık 3.8437 (12) Å olan zayıf bir π - π etkileşimi meydana gelmektedir. (Cg1, N1/N2/C10-C7 halkasının merkezidir). Polimorf (I) kristalinin paket yapısında dikkate değer C-H \cdots π etkileşimi görülmemektedir.

Polimorf (II)'nin kristal yapısında ise moleküller komşu moleküllerin karboksilik grupları arasındaki O2—H3 \cdots O3ⁱ hidrojen bağları çiftleri ile bağlanmaktadır ve bir R₂²(8) halka motifi ile inversiyon dimerleri oluşturmaktadır. Dimerler zayıf C5—H5 \cdots O3ⁱⁱ ve C11—H11A \cdots O1ⁱⁱⁱ hidrojen bağlarıyla bağlanmaktadır ve b eksenine yönüne paralel uzanan C(8) zincirleri oluşturmaktadır. (II)'nin kristal paketinde N1/N2/C7—C10 (Cg1) ve C14—C19 (Cg3) halkalarının merkezlerini içeren zayıf π - π etkileşimi vardır. Cg1 \cdots Cg3 ($x, -y + \frac{1}{2}, z - \frac{1}{2}$) = 4.3830 (12) Å. Polimorf (II) kristalinin paket yapısında dikkate değer C-H \cdots π etkileşimi görülmemektedir.

(E)-6-(4-metilstiril)-4,5-dihidropiridazin-3(2H)-on [C₁₃H₁₄N₂O] kristalinin molekül istiflenmesi incelendiğinde dihidropiridazin halkasının NH fonksiyonu ile karbonil O atomu arasındaki N1—H1 \cdots O1 hidrojen bağları, bir R₂²(8) halka motifine sahip dimerler oluşturmaktadır. Bu iki tür hidrojen bağı, [200] paralel katmanların oluşmasına neden olmaktadır. Kristalde, yakın moleküller C-H \cdots π etkileşimleri [C2—H2B \cdots Cg2 (3/2-x, 1/2 + y, 1/2-z; Cg2, C7—C12 benzen halkasının merkezidir)] yoluyla [030] boyunca zincirler oluşturarak bağlanmaktadır. Bu kristalin paket yapısında dikkate değer π \cdots π etkileşimleri gözlenmemektedir.

2-(5-(4-metilbenzil)-6-okso-3-fenilpiridazin-1(6H)-il) asetik asit [C₂₀H₁₈N₂O₃] kristalinin molekül istiflenmesi incelendiğinde, kristalde, moleküller R₂²(14) halka motifli inversiyon dimerleri oluşturarak O—H \cdots O hidrojen bağı çiftleriyle bağlanmaktadır. Bu dimerler c eksenine doğrultusu boyunca uzanan şeritler oluşturarak C—H \cdots O hidrojen bağlarıyla bağlanmaktadır. Bu kristalin paket yapısında dikkate değer π - π ve C-H \cdots π etkileşimleri görülmemektedir.

(E)-etil 2-(5-(4-metilbenzil)-6-okso-3-stirilpiridazin-1(6H)-il) asetat [C₂₄H₂₄N₂O₃] kristalinin molekül istiflenmesi incelendiğinde, Kristal paketinde moleküller b-eksenine doğrultusuna paralel uzanan C(4) zincirleri üreterek, aril grupları ve karbonil O1 atamları arasındaki C5—H5 \cdots O1ⁱ hidrojen bağlarıyla bağlanmaktadırlar. Kristal paketinde a-eksenine doğrultusu boyunca yayılan zincirler oluşturmak için yakın molekülleri birbirine bağlayan zayıf C-H \cdots π etkileşimleri

[C20—H20B···Cg2ⁱⁱ (Cg2, C1–C6 fenil halkasının merkezidir)] etkileşimi de mevcuttur. Bu kristalin paket yapısında, kaydadeğer $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri yoktur.

5.2. Deneysel ve Teorik Yöntemler ile Yapılan Çalışmalar

Bu tez çalışmasında X-ışını kırınımı verilerinden elde edilen deneysel bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları değerleri ile YFK hesaplamalarından elde edilen teorik bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları değerleri karşılaştırılmıştır. Karşılaştırılan bu deneysel ve teorik sonuçların birbirleriyle oldukça uyumlu oldukları görülmektedir. Bileşiklerin tüm geometrik değerlerinin deneysel ve teorik sonuçlarının uyumunu görmek için yapılan üst üste örtüşme profilleri incelendiğinde (RMSE=0.000 Å) değeri ile (*E*)-etil 2-(5-(4-metilbenzil)-6-okso-3-stirilpiridazin-1(6*H*)-il asetat [C₂₄H₂₄N₂O₃] bileşiği için YFK yöntemi ile elde edilen sonuçların deneysel olarak elde edilen sonuçlarla tamamen uyumlu olduğu belirlenmiştir. Bu bileşik dışında kalan diğer bileşikler için kara kök hata hesabı (RMSE) değerleri incelendiğinde ise; Metil 2-(5-(2,6-diklorobenzil)-6-okso-3-fenilpiridazin-1(6*H*)-il) asetat [C₂₀H₁₆Cl₂N₂O₃] bileşiği için (RMSE=0.569 Å), Etil 2-(5-(3-klorobenzil)-6-okso-3-fenilpiridazin-1(6*H*)-il) asetat [C₂₁H₁₉ClN₂O₃] bileşiği için (RMSE=0.313 Å), (*E*)-6-(4-hidroksi-3-metoksistiril)-4,5-dihidropiridazin-3(2*H*)-on [C₁₃H₁₄N₂O₃] bileşiği için (RMSE=0.232 Å), polimorf (I) için (RMSE=0.622 Å) ve polimorf (II) için (RMSE=0.367 Å), (*E*)-6-(4-metilstiril)-4,5-dihidropiridazin-3(2*H*)-on [C₁₃H₁₄N₂O] bileşiği için (RMSE=0.164 Å), 2-(5-(4-metilbenzil)-6-okso-3-fenilpiridazin-1(6*H*)-il) asetik asit [C₂₀H₁₈N₂O₃] bileşiği için (RMSE=0.413 Å) olarak hesaplanmıştır. Deneysel ve teorik yapılar arasındaki bu farklılıkların nedeni; teorik olarak yapılan tüm hesaplamaların molekülün yapı içindeki diğer molekül ve atomlarla olan tüm etkileşimlerinin göz ardı edilip molekül gaz fazındaymış gibi diğer gruplardan yalıtılmış olarak ele alınmasından kaynaklanmaktadır. Deneysel olarak ele alınan katı faz da ise moleküller arası etkileşimler ile kristal alanının varlığı molekülleri bir arada tutmaktadır.

5.3. Hirshfeld Yüzey Analizi Çalışmaları

Metil 2-(5-(2,6-diklorobenzil)-6-okso-3-fenilpiridazin-1(6*H*)-il) asetat [C₂₀H₁₆Cl₂N₂O₃] kristali için Hirshfeld yüzey analizi incelendiğinde, yüzey üzerindeki parlak kırmızı noktalar C—H···O etkileşimlerinin varlığını göstermektedir. Bu Hirshfeld yüzey analizi çalışmalarından elde edilen teorik molekül içi ve moleküller

arası etkileşimler ile X-ışını kırınımından elde edilen deneysel molekül içi ve moleküller arası etkileşimlerin tamamen uyum içerisinde oldukları göstermektedir. Bu kristalin teorik olarak hesaplanıp çizdirilen şekil indeksi haritası incelendiğinde, şekil indeksi haritasındaki bitişik kırmızı ve mavi üçgenlerin varlığı bu molekülde π - π etkileşiminin olduğunun göstergesidir. Bu sonuç X-ışını kırınımı verilerinden elde edilen deneysel sonuç ile tamamen uyum içerisinde. Kristalin parmak izi haritası incelendiğinde, moleküller arası etkileşimleri ve parmak izi plotlarına yüzde katkıları $H\cdots H$ (%34.6), $H\cdots C/C\cdots H$ (%21.6), $H\cdots O/O\cdots H$ (%16.4), $H\cdots Cl/Cl\cdots H$ (%17.1), $H\cdots N/N\cdots H$ (%3.2) şeklindedir.

Etil 2-(5-(3-klorobenzil)-6-okso-3-fenilpiridazin-1(6*H*)-il) asetat [$C_{21}H_{19}ClN_2O_3$] kristali için Hirshfeld yüzey analizi incelendiğinde yüzey üzerindeki parlak kırmızı noktalar $C-H\cdots O$ etkileşimlerinin varlığını göstermektedir. Bu Hirshfeld yüzey analizi çalışmalarından elde edilen teorik molekül içi ve moleküller arası etkileşimler ile X-ışını kırınımından elde edilen deneysel molekül içi ve moleküller arası etkileşimlerin tamamen uyum içerisinde oldukları göstermektedir. Bu kristalin teorik olarak hesaplanıp çizdirilen şekil indeksi haritası incelendiğinde, Şekil indeksi haritasında bitişik kırmızı ve mavi üçgenlerin varlığı bu molekülde π - π etkileşiminin olduğunun göstergesidir. Bu sonuç X-ışını kırınımı verilerinden elde edilen deneysel sonuç ile tamamen uyum içerisinde. Kristalin parmak izi haritası incelendiğinde, moleküller arası etkileşimleri ve parmak izi plotlarına yüzde katkıları $H\cdots H$ (%44.5), $H\cdots C/C\cdots H$ (%18.5), $H\cdots O/O\cdots H$ (%15.6), $H\cdots Cl/Cl\cdots H$ (%10.6), $C\cdots C$ (%2.8) şeklindedir.

(*E*)-6-(4-hidroksi-3-metoksistiril)-4,5-dihidropiridazin-3(2*H*)-on [$C_{13}H_{14}N_2O_3$] kristali için Hirshfeld yüzey analizi incelendiğinde, yüzey üzerindeki parlak kırmızı noktalar $O-H\cdots O$, $C-H\cdots O$ $N-H\cdots O$ etkileşimlerinin varlığını göstermektedir. Bu Hirshfeld yüzey analizi çalışmalarından elde edilen teorik molekül içi ve moleküller arası etkileşimler ile X-ışını kırınımından elde edilen deneysel molekül içi ve moleküller arası etkileşimlerin tamamen uyum içerisinde oldukları göstermektedir. Bu kristalin teorik olarak hesaplanıp çizdirilen şekil indeksi haritası incelendiğinde, Şekil indeksi haritasında bitişik kırmızı ve mavi üçgenlerin varlığı bu molekülde π - π etkileşiminin olduğunun göstergesidir. Bu sonuç X-ışını kırınımı verilerinden elde edilen deneysel sonuç ile tamamen uyum içerisinde. Kristalin parmak izi haritası incelendiğinde, moleküller arası etkileşimler ve parmak izi plotlarına yüzde katkıları

H···H (%43.3), H···C/C···H (%19.3), H···O/O···H (%22.6), C···N/N···C (%3.0), H···N/N···H (%5.8) şeklindedir.

Polimorf 2-(5-benzil-6-okso-3-fenil-1,6-dihidropiridazin-1-il) asetik asit [C₁₉H₁₆N₂O₃] kristali için Hirshfeld yüzey analizi incelendiğinde, Hirshfeld yüzeyi üzerindeki parlak kırmızı noktalar polimorf (I) için ve polimorf (II) için komşu moleküller ile O—H···O etkileşimlerinin varlığını göstermektedir. Bu Hirshfeld yüzey analizi çalışmalarından elde edilen teorik molekül içi ve moleküller arası etkileşimler ile X-ışını kırınımından elde edilen deneysel molekül içi ve moleküller arası etkileşimlerin tamamen uyum içerisinde oldukları göstermektedir. Bu kristalin teorik olarak hesaplanıp çizdirilen şekil indeksi haritası incelendiğinde, polimorf (I) ve (II) için Şekil indeksi haritasındaki kırmızı ve mavi üçgenlerin varlığı π - π etkileşiminin olduğunun göstergesidir. Bu sonuç polimorf (I) ve (II) için X-ışını kırınımı verilerinden elde edilen deneysel sonuç ile tamamen uyum içerisindedir. Polimorf (I) için parmak izi haritası incelendiğinde, moleküller arası etkileşimler ve parmak izi plotlarına yüzde katkıları H···H (%48.7), H···O (%21.5), C···H (%19.2), C···C (%4.2), C···N (%2.9), N···H (%1.8) ve C···O (%1.7) şeklindedir. Polimorf (II) için parmak izi haritası incelendiğinde, moleküller arası etkileşimler ve parmak izi plotlarına yüzde katkıları H···H (%43.6), C···H (%21.5), H···O (%21.9), N···H (%5.0), C···C (%4.2) ve C···O (%2.8) şeklindedir.

(E)-6-(4-metilstiril)-4,5-dihidropiridazin-3(2H)-on [C₁₃H₁₄N₂O] kristali için Hirshfeld yüzey analizi incelendiğinde, yüzey üzerindeki parlak kırmızı noktalar N—H···O etkileşimlerinin varlığını göstermektedir. Bu Hirshfeld yüzey analizi çalışmalarından elde edilen teorik molekül içi ve moleküller arası etkileşimler ile X-ışını kırınımından elde edilen deneysel molekül içi ve moleküller arası etkileşimlerin tamamen uyum içerisinde oldukları göstermektedir. Bu kristalin teorik olarak hesaplanıp çizdirilen şekil indeksi haritası incelendiğinde, şekil indeksi haritasında bitişik kırmızı ve mavi üçgenlerin olmayışı bu molekülde π - π etkileşiminin olmadığını göstergesidir. Bu sonuç X-ışını kırınımı verilerinden elde edilen deneysel sonuç ile tamamen uyum içerisindedir. Kristalin parmak izi haritası incelendiğinde, moleküller arası etkileşimler ve parmak izi plotlarına yüzde katkıları H···H (%52.5), H···C/C···H (%19.7), H···O/O···H (%14.6), H···N/N···H (%8.3), C···N/N···C (%2.5), C···C (%2.5) şeklindedir.

2-(5-(4-metilbenzil)-6-okso-3-fenilpiridazin-1(6*H*)-il) asetik asit [C₂₀H₁₈N₂O₃] kristali için Hirshfeld yüzey analizi incelendiğinde, yüzey üzerindeki parlak kırmızı noktalar O—H···O, C—H···O ve C—H···N etkileşimlerinin varlığını göstermektedir. Bu Hirshfeld yüzey analizi çalışmalarından elde edilen teorik molekül içi ve moleküller arası etkileşimler ile X-ışını kırınımından elde edilen deneysel molekül içi ve moleküller arası etkileşimlerin tamamen uyum içerisinde oldukları göstermektedir. Bu kristalin teorik olarak hesaplanıp çizdirilen şekil indeksi haritası incelendiğinde, şekil indeksi haritasında bitişik kırmızı ve mavi üçgenlerin yokluğu bu molekülde π - π etkileşiminin olmadığını göstermektedir. Bu sonuç X-ışını kırınımı verilerinden elde edilen deneysel sonuç ile tamamen uyum içerisinde. Kristalin parmak izi haritası incelendiğinde, moleküller arası etkileşimler ve parmak izi plotlarına yüzde katkıları H···H (%48.4), H···C/C···H (%20.4), H···O/O···H (%21.8), H···N/N···H (%4.1), C···C (%4.0) şeklindedir.

(*E*)-etil 2-(5-(4-metilbenzil)-6-okso-3-stirilpiridazin-1(6*H*)-il Asetat [C₂₄H₂₄N₂O₃] kristali için Hirshfeld yüzey analizi incelendiğinde, yüzey üzerindeki parlak kırmızı noktalar C—H···O etkileşimlerinin varlığını göstermektedir. Bu Hirshfeld yüzey analizi çalışmalarından elde edilen teorik molekül içi ve moleküller arası etkileşimler ile X-ışını kırınımından elde edilen deneysel molekül içi ve moleküller arası etkileşimlerin tamamen uyum içerisinde oldukları göstermektedir. Bu kristalin teorik olarak hesaplanıp çizdirilen şekil indeksi haritası incelendiğinde, şekil indeksi haritasında bitişik kırmızı ve mavi üçgenlerin varlığı bu molekülde π - π etkileşiminin mevcudiyetinin göstergesidir. Bu sonuç X-ışını kırınımı verilerinden elde edilen deneysel sonuç ile tamamen uyum içerisinde. Kristalin parmak izi haritası incelendiğinde, moleküller arası etkileşimler ve parmak izi plotlarına yüzde katkıları H···H (%56.6), H···C/C···H (%18.7), H···O/O···H (%15.0), H···N/N···H (%3.9), C···C (%3.1), C···O/O···C (%1.8), C···N/N···C (%1.0) şeklindedir.

5.4. Frontier Moleküler Orbital ve Moleküler Elektrostatik Potansiyel Analizi Çalışmaları

Bileşiklerin sınır orbital analizleri incelendiğinde, tüm bileşiklerin en yüksek enerjili dolu orbitalleri (HOMO) en düşük enerjili boş orbitalleri (LUMO) arasındaki enerji farkının 3.7862-4.3585 eV aralığında değiştiği ve bu enerji farklarının bileşiklere kararlılık kazandırdığı belirlenmiştir.

Bileşikler için (YFK/B3LYP/6-311G++(d, p)) yöntemiyle elde edilen moleküler elektrostatik potansiyel haritaları incelendiğinde, harita da görülen kimyasal aktif bölgelerin deneysel olarak (X-ışını kırınımı) elde edilen hidrojen bağı etkileşimlerindeki kimyasal aktif bölgelerle tamamen uyumlu olduğu görülmektedir.

5.5. IR Çalışmaları

Sentezlenen bazı bileşikler için deneysel ve teorik IR spektrumları karşılaştırıldığında birbirleriyle oldukça uyum içerisinde oldukları görülmektedir.

5.6. UV-vis Çalışmaları

Sentezlenen bazı kristallerin deneysel UV-vis spektrumları YFK/B3LYP/6-311G++(d,p) hesaplama yöntemi kullanılarak elde edilen teorik UV-vis spektrumları ile kıyaslandığında birbirleriyle uyum içerisinde oldukları görülmektedir.

5.7. Öneriler

İncelenen bileşikler ile ilgili olarak bundan sonra yapılabilecek çalışmalarda bileşiklerin Raman ve NMR spektrumları deneysel ve teorik olarak belirlenip kendi aralarında karşılaştırılabilirler. Ayrıca bu bileşikler için teorik hesaplamalarda kullanılan YFK yöntemi ve seçilen baz setleri dışında farklı yöntemler ve baz setleri kullanılarak hesaplamalar yeniden yapılabilir.

6. KAYNAKLAR

- Abourichaa, S., Benchat, N., Anaflous, A., Melhaoui, A., Ben-Hadda, T., Oussaid, B., El Bali, B. & Bolte, M. (2003). 6-Phenyl-4, 5-dihydropyridazin-3 (2H)-one. *Acta Crystallographica*. E59, o802–o803.
- Attanasi, O. A., Favi, G., Filippone, P., Perrulli, F. R., Santeusanio, S. (2009). A novel and convenient protocol for synthesis of pyridazines. *Organic Letters*. 11 (2), 309–312.
- Bahçeli, S., Gökce, H. (2014). A study on spectroscopic and Quantum chemical calculations of levosimendan. *Indian Journal of Pure and Applied Physics*. 52, 224–235.
- Becke, A. D. (1993). *Journal of Chemical Physics*. 98, 5648–5652.
- Bernstein, J., Davis R. E., Shimon L., Chang N. L. (1995). Patterns in hydrogen bonding: functionality and graph set analysis in crystals. *Angewandte Chemie International Edition in English*. 34(15): 1555-1573.
- Boger, D. L., Coleman, R. S., Panek, J. S., Yohannes, D., Thermal Cycloaddition of Dimethyl 1,2,4,5-Tetrazine-3,6-Dicarboxylate with Electron-Rich Olefins: 1,2-diazine and pyrrole introduction. Synthesis of Octamethylporphin (OMP). *The Journal of Organic Chemistry*. 1984, 49, 4405–4409.
- Boulton A. J., Tisler M., Stanovnik B., Katritzky A. R. (1968). *Advances in Heterocyclic Chemistry*. vol 9. Acedemic Pres, New York.
- Castle, R. N., Weissberger, A., Taylor, E. C. (1973). *The Chemistry of Heterocyclic Compounds*. vol. 28. John Wiley and Sons. New York.
- Cullity, B. D. (1978). *Elements of X-Ray Diffraction* (second edition). Adision Wesley- Pub. Comp., U. S. A., 25-32.
- Coppens, P., Moss, G., and Hansen, N.K. (1980). *In Computing in Crystallography*. ed. Diamond, R., Ramaseshan S. And Venkatesan, K. Indian Academy of Sciences, Bangalore, pp. 16.01-16.18.
- Dede, B., Avci, D., Bahçeli, S. (2018). Study on the 4-ethoxy-2-methyl-5-(4-morpholinyl)-3 (2H)-pyridazinone using FT-IR, 1 H and 13 C NMR, UV-vis spectroscopy, and DFT/HSEH1PBE method. *Canadian Journal of Physics*. 96 (9), 1042–1052.
- Ellis, G. P. (1987). In synthesis of fused heterocycles. *John Wiley and Sons Inc.:* New York, 226–239.
- El-Mansy, M. A. M., El-Bana, M. S., Fouad, S. S. (2017). On the spectroscopic analyses of 3-Hydroxy-1-Phenyl-Pyridazin-6 (2H) one (HPPH): a comparative experimental and computational study. *Spectrochim Acta A*. 176, 99–105.
- Eicher T., Hauptmann S. (2003). *The Chemistry of Heterocycles*. Wiley-VCH, Germany.
- Farrugia, L. J. (2012). WinGX and ORTEP for Windows: an update. *Journal of Applied Crystallography*. 45, 849-854.
- Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., et al. (2009). *GAUSSIAN09*. Gaussian Inc., Wallingford, CT, USA.
- Giacovazzo, C., Monaco, H.L., Viterbo, D., Scordari, F., Gilli, G., Zanotti, G., Catti, M. (2002). *Fundamentals of Crystallography*. Oxford University Press, İtaly.
- Gilli, G., Bellucci, F., Ferretti, V., and Bertolasi, V. (1989). Evidence for resonance-assisted hydrogen bonding from crystal-structure correlations on the enol form of the. beta.-diketone fragment. *Journal of the American Chemical Society*. 111, 3, 1023-1028.
- Gilli, G., and Bertolasi, V. (1990). *In The chemistry of enols* (ed. Z. Rappoport). Wiley, New York. p. 713.

- Gorbitz, C. H. (1989). Hydrogen-bond distances and angles in the structures of amino acids and peptides. *Acta Crystallographica*. B45, 390.
- Gökce, H., Bahçeli, S. (2014). Spectroscopic and quantum chemical studies on bromopyrazone. *Spectrochimica Acta Part A*. 133, 741–751.
- Grote, R., Chen, Y., Zeeck, A., Chen, Z., Zanher, H., Mischnick-Lubbecke, P., König, W. A. (1988). Pyridazomycin, A new Antifungal Antibiotic Produced by *Streptomyces vialaceoniger*. *Journal of Antibiotics*. 41, 595-601.
- Han, T., Zong, Q. S., Chen, C. F. (2007). Complexation of triptycene-based cylindrical macrotricyclic polyether toward diquatery salts: Ion-Controlled binding and release of the guests. *The Journal of Organic Chemistry*. 72, 3108–3111.
- Hirshfeld, F. L., and Hope, H. (1980). An x-ray determination of the charge deformation density in 2-cyanoguanidine. *Acta Crystallographica Section B: Structure Crystallographica Crystal Chemistry*. 36, 406–415.
- Hoogenboom, R., Moore, B. C. and Schubert, U. S. (2006). Microwave- Assisted synthesis of 3,6-Di(pyridin-2-yl)pyridazines: Unexpected Ketone and Aldehyde Cycloadditions. *The Journal of Organic Chemistry*. 71 (13), 4903–4909.
- Hyde, S., Andersson, S., Larsson, K., Blum, Z., Landh, T., Lidin, S., and Ninham, B. W. (1997). *The Language of Shape*. ed. Elsevier, Amsterdam.
- Jeffrey, G. A. (1997). *An Introduction to Hydrogen Bonding*. Oxford University Press, Oxford.
- Lee, C., Yang, W., Parr, R.G. (1988). Development of the Colle–Salvetti correlation energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review*. B, 37(2), 785–789.
- Lenhart A. G, Castle R. N. (1973). Chemistry of heterocyclic compounds: pyridazines. physical properties of pyridazines. *John Wiley & Sons*. 28.
- Linn, W. J., Sharkey, W. H. (1957). Benzoylation of Cyclopentadienyllithium. *Journal of the American Chemical Society*. 79, 4970-4972.
- Mayo, D. W., Miller, F. A., Hannah, R. W. (2004). *Course Notes On the Interpretation of Infrared and Raman spectra*. John Wiley & Sons.
- Macrae, C. F., Bruno, I. J., Chisholm, J. A., Edgington, P. R., McCabe, P., Pidcock, E., Rodriguez-Monge, L., Taylor, R., van de Streek, J. & Wood, P. A. (2008). *Journal of Applied Crystallography*. 41, 466-470.
- McKinnon, J. J., Spackman, M. A., and Mitchell, A. S. (2004). Novel tools for visualizing and exploring intermolecular interactions in molecular crystals. *Acta Crystallographica*. B60, 627-668.
- McMurry, J. (2011). *Fundamentals of Organic Chemistry* (Seventh Edition). Cornell University.
- Mills K., Joule J. A. (2000). *Heterocyclic Chemistry* 4th Edition. Oxford (UK) Blackwell Publishing.
- Moss, G., and Coppens, P. (1980). Space partitioning and the effects of molecular proximity on electrostatic moments of the crystalline formamide molecule. *Chemical Physics Letter*. 75, 298–302.
- Nouredine, O., Gatfaoui, S., Brandan, S. A., Sagaama, A., Marouani, H., Issaoui, N. (2020a). Experimental and DFT studies on the molecular structure, spectroscopic properties, and molecular docking of 4-phenylpiperazine-1-ium dihydrogen phosphate. *Journal of Molecular Structure*. 1207 127762.
- Nouredine, O., Gatfaoui, S., Brandan, S. A., Sagaama, A., Marouani, H., Issaoui, N. (2020b). Experimental and DFT studies on the molecular structure, spectroscopic properties, and

- molecular docking of 4-phenylpiperazine-1-ium dihydrogen phosphate. *Journal of Molecular Structure*. 1207 127762.
- Oubair, A., Daran, J.-C., Fihri, R., Majidi, L. & Azrou, M. (2009). 4-Benzyl-6-p-tolylpyridazin-3(2H)-one. *Acta Crystallographica*. E65, o1350–o1351.
- Pimentel, G. C., and McClellan, A. L. (1960). *The hydrogen bond*. Freeman, San Francisco; Pimentel, G. C., and McClellan, A. L. (1971). *Annual Reviews of Physical Chemistry*. 22, 347.
- Ramachandran, K. I., Deepa, G., Namboori, K. (2008). *Computational Chemistry and Molecular Modeling*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Sekkak, H., Rakib, E. M. & Zouihri, H. (2011). 6-Methyl-2-phenyl-4,5-dihydropyridazin-3(2H)-one. *Acta Crystallographica*. E67, o1709.
- Sheldrick, G. M. (2015a). *Acta Crystallographica*. A71, 3-8.
- Sheldrick, G. M. (2015b). *Acta Crystallographica*. C71, 3-8.
- Soliman, S. M., Albering, J., Abu-Youssef, M. A. (2015). Molecular structure, spectroscopic properties, NLO, HOMO–LUMO and NBO analyses of 6-hydroxy-3 (2H)-pyridazinone. *Spectrochimica Acta Part A*. 136, 1086–1098.
- Spackman, M. A., and Byrom, P. G. (1997). A novel definition of a molecule in a crystal. *Chemical Physics Letter*. 267, 215–220.
- Spackman, M. A., and Jayatilaka, D. (2009). Hirshfeld surface analysis. *CrystEngComm*. 11, 19-32.
- Spek, A. L. (2009). *Acta Crystallographica*, D65, 148-155.
- Stoe & Cie (2002). *X-Area and X-RED32*. Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Germany.
- Turner, M. J., McKinnon, J. J., Wolff, S. K., Grimwood, D. J., Spackman, P. R., Jayatilaka, D. & Spackman, M. A. (2017). CrystalExplorer17. University of Western Australia. <http://hirshfeldsurface.net>.
- Wisian-Neilson, P.; Allcock, H. R.; Wynne, K. J. (1994). *Inorganic and Organometallic Polymers II: Advanced materials and Intermediates*. ACS Symposium Series 572; Division of Polymer Chemistry, Inc.: Denver, CO, pp 442-497.
- Wright, M. E., Sigman, M. S. (1992). Organometallic Nonlinear Optical Polymers. 3. Copolymerization of bridged bis(ferrocenyl) and bis (cyanoacetate) monomers via the Knoevenagel condensation. *Macromolecules*. 25, 6050-6054.
- Xu, H., Song, H.-B., Yao, C.-S., Zhu, Y.-Q., Hu, F.-Z., Zou, X.-M. & Yang, H.-Z. (2005). *Acta Crystallographica*. E61, o1561–o1563.
- Zotti, G., Zecchin S., Shiavon, G. (1995). Conductivity In Redox Modified Conducting Polymers. *Chemistry of Materials*. 7, 2309-2315.

ÖZ GEÇMİŞ

Cemile BAYDERE. Giresun Bulancak Lisesi'ni bitirdikten sonra Giresun Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nden 2011 yılında mezun oldu. 2012 yılında Giresun Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans programına girdi ve bu programı 2014 yılında bitirdi. İyi derecede İngilizce bilmektedir.

İletişim Bilgileri

E-mail : 14210547@stu.omu.edu.tr

Yayınlanmış Çalışmalar

1. Dadou, S., Kansiz, S., Daoui, S., El Kalai, F., Baydere, C., Saddik, R., Karrouchi, K., Dege N., and Benchat, N. (2019). Crystal structures and Hirshfeld surface analyses of 4-benzyl-6-phenyl-4,5-dihydropyridazin-3(2H)-one and methyl 2-[5-(2,6-dichlorobenzyl)-6-oxo-3-phenyl-1,4,5,6-tetrahydropyridazin-1-yl] acetate. *Acta Crystallographica*, E75, 1679–1684.
2. El Kalai, F., Baydere, C., Daoui, S., Saddik, R., Dege, N., Karrouchi K., and Benchat, N. (2019). Crystal structure and Hirshfeld surface analysis of ethyl 2-[5-(3-chlorobenzyl)-6-oxo-3-phenyl-1,6-dihydropyridazin-1-yl] acetate. *Acta Crystallographica*, E75, 892–895.
3. Daoui, S., Baydere, C., El Kalai, F., Saddik, R., Dege, N., Karrouchi K., and Benchat, N. (2019). Crystal structure and Hirshfeld surface analysis of (E)-6-(4-hydroxy-3-methoxystyryl)-4,5-dihydropyridazin-3(2H)-one. *Acta Crystallographica*, E75, 1734–1737.
4. Daoui, S., Baydere, C., Chelfi, T., El Kalai, F., Dege, N., Karrouchi, K., Benchat, N. (2020). Polymorphism of 2-(5-benzyl-6-oxo-3-phenyl-1,6-dihydropyridazin-1-yl) acetic acid with two monoclinic modifications: crystal structures and Hirshfeld surface analyses. *Acta Crystallographica*, E76, 432–437.
5. Daoui, S., Baydere, C., Akman, F., El Kalai, F., Mahi, L., Dege, N., Topcu, Y., Karrouchi, K., Benchat, N. (2021). Synthesis, X-ray crystallography, vibrational spectroscopy, thermal and DFT studies of (E)-6-(4-methylstyryl)-4,5-dihydropyridazin-3(2H)-one. *Journal of Molecular Structure*, 1225, 129180.
6. Daoui, S., Baydere, C., El Kalai, F., Mahi, L., Dege, N., Karrouchi, K., Benchat, N. (2019). Crystal structure, Hirshfeld surface analysis and DFT studies of 2-[5-(4-methylbenzyl)-6-oxo-3-phenyl-1,6-dihydropyridazin-1-yl] acetic acid. *Acta Crystallographica*, E75, 1925–1929.
7. El Kalai, F., Karrouchi, K., Baydere, C., Daoui, S., Allali, M., Dege, N., Benchat, N., Brandán, S. A. (2021). Synthesis, crystal structure, spectroscopic studies, NBO, AIM and SQMFF calculations of new pyridazinone derivative. *Journal of Molecular Structure*, 1223, 129213.

- 8.** Daoui, S., Cinar, E. B., El Kalai, F., Saddik, R., Karrouchi, K., Benchat, N., Baydere, C., and Dege, N. (2019). Crystal structure and Hirshfeld surface analysis of 4-(4-methylbenzyl)-6-phenylpyridazin-3(2H)-one. *Acta Crystallographica*, E75, 1352–1356.
- 9.** Baydere, C., Taşçı, M., Dege, N., Arslan, M., Atalay, Y., and Golenya, I. A. (2019). Crystal structure and Hirshfeld surface analysis of (E)-2-(2,4,6-trimethylbenzylidene)-3,4-dihydronaphthalen-1(2H)-one. *Acta Crystallographica*, E75, 746–750.
- 10.** Bouzian, Y., Baydere, C., Dege, N., Ahabchane, N. H., Mague, J. T., Abudunia, A., and Essassi, E. M. (2021). Crystal structure, Hirshfeld surface analysis, DFT and molecular docking investigation of 2-(2-oxo-1,3-oxazolidin-3-yl)ethyl 2-[2-(2-oxo-1,3-oxazolidin-3-yl)ethoxy]quinoline-4-carboxylate. *Acta Crystallographica*, E77, 28–33.
- 11.** Al-Karawi, A. J. M., OmarAli, A-A. B., Mangelsen, S., Dege, N., Kansız, S., Breuninger, P., Baydere, C., OmarAli, O. B. (2021) An unprecedented formation of new copper (II) complexes as bioactive materials based on copper-catalyzed click reaction. *Polyhedron*. 115084: 11–19.

